

**ÖZELLİKLİ İLETKEN POLİMERLER
ÜRETMEK AMACIYLA 3- ve 3,4-
KONUMLARINDAN SÜBSTİTÜE YENİ
TİYOFEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
ve POLİMERLEŞTİRİLMELERİ**

Emel ERMİŞ
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Haziran 2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 061029**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

EMEL ERMİŞ'in "Özellikli İletken Polimerler Üretmek Amacıyla 3- ve 3,4-Konumlarından Sübstitüe Yeni Tiyofen Türevlerinin Sentezi ve Polimerleştirilmeleri" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 07/06/2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yrd. Doç. Dr. HALİL BERBER	
Üye (İkinci Danışman):	Prof. Dr. MUSTAFA GÜLLÜ	
Üye :	Prof. Dr. CEMİL ÖĞRETİR	
Üye :	Prof. Dr. ŞEREF DEMİRAYAK	
Üye :	Prof. Dr. ALAATTİN GÜVEN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ÖZELLİKLİ İLETKEN POLİMERLER ÜRETMEK AMACIYLA 3- ve 3,4-KONUMLARINDAN SÜBSTİTÜE YENİ TİYOFEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve POLİMERLEŞTİRİLMELERİ

Emel ERMİŞ
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER
İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

2010, 204 sayfa

Bu tez çalışmasında, 3,4- konumlarından sübstitüe yeni tiyofen türevleri sentezlemek amacıyla 3,4-dibromtiyofenin çeşitli nükleofillerle aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları üzerine araştırmalar yapıldı. Bu amaçla öncelikle, 3,4-dibromtiyofenin siyano ve alkoksi nükleofilleri ile sübstitüsyon reaksiyonları incelendi ve elde edilen 3,4-disiyanotiyofenin türevlendirme çalışmaları gerçekleştirildi.

Çalışmanın ikinci kısmında, 3,4- konumlarında azot heteroatomu içeren yeni tiyofen türevleri sentezlemek için 3,4-dibromtiyofenin çeşitli primer ve sekonder aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları (S_NAr) araştırıldı. Reaksiyon koşullarının optimizasyonu için, 3,4-dibromtiyofen ile 1-bütilamin arasındaki model reaksiyon üzerine katalizör, baz ve çözücünün etkileri incelendi. Uygun S_NAr koşulları belirlendikten sonra, yöntem 3,4-dibromtiyofenin farklı primer ve sekonder aminlerle reaksiyonlarına uygulandı. Optimal koşullarda elde edilen monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin ürün dağılımı ve verimleri belirlendi. Optimal deney koşullarında 3,4-dibromtiyofenin 1-bütilamin ile sübstitüsyon reaksiyonundan elde edilen 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofenin 1,2-dibrometan ve 1,3-dibrompropan ile halka kapanma reaksiyonları incelendi ve iki yeni tür tiyofen türevi sentezlendi. Bütün tiyofen türevlerinin kimyasal yapıları FTIR, 1H NMR, ^{13}C NMR, GCMS teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Tez çalışmasının son bölümünde ise, sentezlenen monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle polimerleştirilmeleri araştırıldı. Tiyofen türevlerinin elektrokimyasal davranışları, farklı çözücü-elektrolit sistemlerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelendi. Ayrıca, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen bileşiğinin kimyasal polimerizasyon yöntemiyle $RuCl_3$ kullanılarak homopolimeri hazırlandı ve yapı tayini FTIR, 1H NMR teknikleri ile gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: 3,4-Dibromtiyofen, nükleofilik sübstitüsyon, dialkilamino tiyofen, dönüşümlü voltametri, kimyasal polimerizasyon, iletken polimerler

ABSTRACT

Ph.D. Dissertation

SYNTHESIS of 3- and 3,4-SUBSTITUTED SOME NOVEL THIOPHENE DERIVATIVES FOR PRODUCING FUNCTIONAL CONDUCTING POLYMERS and THEIR POLYMERIZATION

Emel ERMİŞ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Halil BERBER

Co-Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

2010, 204 pages

In this thesis, research on aromatic nucleophilic substitution reactions of 3,4-dibromothiophene with various nucleophiles were performed to synthesize new 3,4- substituted thiophene derivatives. For this purpose, substitution reactions of 3,4-dibromothiophene were investigated with cyano and alkoxy nucleophiles and derivatization studies was performed with obtained 3,4-dicyanothiophene.

In the second part of this study, nucleophilic substitution reactions (S_NAr) of 3,4-dibromothiophene with several primary and secondary amines were investigated to synthesize some novel thiophene derivatives containing nitrogen heteroatom at 3,4- positions. For optimization of reaction conditions, catalyst, base and solvent effects were examined on the model reaction between 3,4-dibromothiophene and 1-butylamine. After determining the appropriate reaction conditions, this method was applied to reaction of 3,4-dibromothiophene with different primary and secondary amines. The yields and product distribution of monoalkylaminothiophene and dialkylaminothiophene derivatives under optimized conditions were determined. Ring closure reactions of 3,4-bis(N-butylamino)thiophene with 1,2-dibromoethane and 1,3-dibromopropane were realized and two new type thiophene derivatives have been synthesized accordingly. Characterizations of all thiophene derivatives were performed by FTIR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, GCMS techniques.

In the last part of the thesis, polymerization of synthesized monoalkylaminothiophene and dialkylaminothiophene derivatives were investigated by the electrochemical and chemical methods. Electrochemical behavior of the new thiophene derivatives were examined by cyclic voltammetry (CV) technique in different solvent-electrolyte systems. In addition, homopolymer of 3,4-bis(N-butylamino)thiophene was prepared by chemical polymerization method using $RuCl_3$ as oxidant and its structural characterization was performed by FTIR and 1H NMR techniques.

Keywords: 3,4-Dibromothiophene, nucleophilic substitution, dialkylamino thiophene, cyclic voltammetry, chemical polymerization, conducting polymers

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yapılmasında bana önderlik eden, bilimsel açıdan iyi yetişmem için son derece özverili ve fedakarca davranan değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Mustafa GÜLLÜ'ye yürekten teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Halil BEBER'e çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitesindeki hocalarım Prof.Dr. Şeref DEMİRAYAK ve Prof.Dr. Alaattin GÜVEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına ve Komisyon Yönetimine teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam sırasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığına sonsuz teşekkür ederim. Gerekli analizlerimin yapılmasını sağlayan BİBAM Müdürlüğü'ne teşekkür ederim. Nezaketini eksik etmeden, NMR analizlerimi alan sevgili arkadaşım Güner SAKA'ya çok teşekkür ederim.

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım, Prof.Dr. Mustafa GÜLLÜ araştırma grubu üyelerinden Özlem AKAGÜNDÜZ ve Deniz YİĞİT'e yürekten teşekkür ederim.

Araştırma laboratuvarı III'ün vazgeçilmez hocası sevgili hocam Yrd.Doç.Dr. Deniz HÜR'e; değerli arkadaşlarım Yrd.DoçDr. Yasemin ÇİMEN ve Araş.Gör.Dr. Yasemin SÜZEN'e çok teşekkür ederim. Lisans yıllarımdan bu yana üzerimde emeği olan bütün Kimya Bölümü öğretim üyelerine; desteklerini ve arkadaşlıklarını eksik etmeyen Yrd.Doç.Dr. Filiz YILMAZ ŞİŞMAN, Araş.Gör.Dr. Bilge ERDEM, Araş.Gör. Özer GÖK ve Araş.Gör. S. Funda EKTİ DAL'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana destek olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emel ERMİŞ
Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
EKLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi.....	4
2.2. İletken Polimerlerin Yapısı	5
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	6
2.3.1. Elektrokimyasal polimerizasyon	6
2.3.2. Kimyasal polimerizasyon.....	11
2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	12
2.5. Organik İletken Polimerler.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Madde ve Malzemeler.....	36
3.2. Kullanılan Cihazlar	36
3.3. Yöntem.....	37
3.3.1. Başlangıç maddelerinin sentez yöntemleri.....	38
3.3.2. 3,4-Dibromtiyofenin aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının incelenmesi.....	39
3.3.3. 3,4-Dibromtiyofen türevlerinin halka kapanma reaksiyonlarının denenmesi.....	39
3.3.4. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin polimerleştirilmeleri.....	40

4. ARASTIRMA BULGULARI	44
4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	44
4.1.1. Tetrabromtiyofen (114).....	44
4.1.2. 3,4-Dibromtiyofen (63).....	45
4.1.3. 3,4-Disiyanotiyofen (115).....	46
4.1.4. 3,4-Dimetoksitiyofen (68).....	48
4.1.5. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (116).....	49
4.1.6. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil ester (117).....	50
4.1.7. Tiyofen-3,4-dikarboksimit (118).....	52
4.1.8. Dioksopirrolotiyofen türevleri (119).....	53
4.2. 3,4-Dibromtiyofenin Bazı Primer ve Sekonder Aminlerle Nükleofilik Süstitüsyon Reaksiyonları ve Alkilaminotiyofen Türevlerinin Sentezi.....	54
4.2.1. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (126).....	56
4.2.2. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (128).....	57
4.2.3. 3-(Pirolidin-1-il)tiyofen (129).....	58
4.2.4. 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofen (130).....	58
4.2.5. 3-(Piperidin-1-il)tiyofen (133).....	59
4.2.6. 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofen (135).....	60
4.2.7. 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (136).....	61
4.3. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen Bileşiminin Dihalojenalkanlar ile Halka Kapanma Reaksiyonları.....	62
4.3.1. 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (137).....	63
4.3.2. 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin (138).....	64
4.4. Alkilaminotiyofen Türevlerinin Polimerleştirme Çalışmaları.....	66
4.4.1. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal yöntemle polimerleştirilme çalışmaları.....	66
4.4.1.1. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen monomerinden kimyasal yöntemle elde edilen polimer (139).....	67
4.4.2. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmeleri.....	68

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	69
5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	70
5.2. 3,4-Dibromtiyofenin Farklı Primer ve Sekonder Aminlerle Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonlarının Araştırılması	83
5.3. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin Dihalojenalkanlarla Halka Kapanma Reaksiyonları	114
5.4. Alkilaminotiyofen Türevlerinin Polimerleştirilmeleri	121
5.4.1. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal yöntem ile Polimerleştirilmeleri.....	121
5.4.2. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal polimerizasyon Çalışmaları	125
6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	128
KAYNAKLAR	130
EKLER	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	5
2.2. Poliasetilenin yapısında konjuge çift bağlar	6
2.3. Politiyofen için elektrokimyasal sentetik yol	7
2.4. Politiyofen için elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	8
2.5. Yükseltgeyici polimerizasyon sırasında pirolün potansiyel eşleşme reaksiyonları	10
2.6. Pirolün demir (III) klorür varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyonu	11
2.7. 2,5-Dibromtiyofenin metal katalizörü varlığında kimyasal polimerizasyonu	12
2.8. Elektrokromik arka görüş (dikiz) aynalarında karararma	13
2.9. Elektrokromik cam uygulamaları	14
2.10. Elektrokromik cihazların ticari uygulamaları	14
2.11. Poli(etilendioksitiyofen)'in kimyasal yapısı	16
2.12. EDOT'un sentezi	17
2.13. Bazı aril ve alkilsübstitüe-EDOT türevleri	18
2.14. 3,4-Etilendioksitiyofen metanol (EDTM)'in sentezi	18
2.15. Sülfonatoalkoksi ve alkoksi sübstitüe EDOT türevlerinin sentezi	19
2.16. Bazı EDOT türevlerinin kimyasal yapısı	19
2.17. EDOT analoğu bazı monomerlerin kimyasal yapısı	20
2.18. EDOS monomerinin sentezi	21
2.19. 1,4-Bis[2-(3,4-etilendioksi)tenil]2,5-dialkoksibenzene monomerlerinin sentezi	22
2.20. Poli(3',4'-dibütil-2,2':5',2'-tertiyofen) (DBTT)'nin kimyasal yapısı	23
2.21. PMMT, PEMT ve PBEMT polimerlerinin kimyasal yapıları	24
2.22. 3,4-Etilenditiyatiyofen (EDTT) monomerinin sentezi	25
2.23. 3,4-Etilenditiyatiyofen (EDTT) monomerinin kimyasal polimerizasyonu	25
2.24. Tiyeno[3,4-b]-1,4-okzatiyan sentezi	26

2.25. 3,4-(Dialkiltiyo)tiyofenlerin sentezi.....	27
2.26. İletken malzemeler için birleşmiş-halkalı öncü maddeler	28
2.27. N-Alkilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirollerin genel sentez yöntemi.....	29
2.28. N-Alkilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirollerin sentezi için yapılan ilk çalışmalar	30
2.29. 2-Feniltiyeno[3,4-b]tiyofen (PTT) sentezi	30
2.30. EDOT-akseptör-EDOT türü monomerlerin kimyasal yapıları	31
2.31. 2,5-Di(2-tenil)-3,4-bis(alkilsülfanil)tiyofenlerin sentezi	32
2.32. DBQTh monomerinin sentezi	33
2.33. DBQEd monomerinin sentezi	34
2.34. TBT monomerinin sentezi.....	35
3.1. Dönüşümlü voltametri hücresi	37
3.2. 3,4-Dibromtiyofen sentezi.....	38
3.3. 3,4-Disiyanotiyofen ve 3,4-dimetoksitiyofen sentezi	38
3.4. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit sentezi.....	38
3.5. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi	39
3.6. 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin halka kapanma reaksiyonu.....	40
3.7. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevleri için kimyasal polimerleştirme yöntemi	40
3.8. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevleri için elektrokimyasal polimerleştirme yöntemi	41
3.9. Üçgen dalga formu	41
3.10. Tersinir redoks reaksiyonu için dönüşümlü voltamogram.....	42
4.1. Tiyofenden (10) tetrabromtiyofen (114) sentezi	45
4.2. Tetrabromtiyofenden (114) 3,4-dibromtiyofen (63) sentezi	46
4.3. 3,4-Dibromtiyofenden (63) 3,4-disiyanotiyofen (115) sentezi	47
4.4. 3,4-Dibromtiyofenden (63) 3,4-dimetoksitiyofen (68) sentezi	48
4.5. 3,4-Disiyanotiyofenden (115) tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (116) sentezi	49
4.6. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitden (116) tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (117) sentezi	50

4.7. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitden (116) tiyofen-3,4-dikarboksimit (118) sentezi	52
4.8. Dioksopirrolotiyofen türevlerinin (119) sentezi	53
4.9. 3,4-Dibromtiyofenin (63) aminlerle nükleofilik süstitüsünu için genel reaksiyon	55
4.10. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen (126) sentezi.....	56
4.11. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (128) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (129) sentezi	57
4.12. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (130) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (131) sentezi	58
4.13. 3,4-(Dipiperidin-1-il)tiyofen (132) ve 3-(piperidin-1-il)tiyofen (133) sentezi	59
4.14. 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofen (135) sentezi.....	60
4.15. 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (136) sentezi	61
4.16. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen(126) bileşığının dihalojenalkan bileşikleri ile halka kapanma reaksiyonları için genel reaksiyon.....	63
4.17. 1,4-Dibütü-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (137) sentezi	63
4.18. 1,5-Dibütü-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin (138) sentezi	64
4.19. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal polimerleştirme reaksiyonları için genel reaksiyon.....	66
4.20. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen (126) bileşığının kimyasal yöntemle polimerleştirilme reaksiyonu.....	67
5.1. 3,4-Disyanotiyofenin (115) indirgenme reaksiyonu	76
5.2. Dioksopirrol ve dihidropirrol fonksiyonuna sahip politiyofenler.....	80
5.3. 3,4-Dibromtiyofen (63) ve 1-bütülamın (BuNH ₂) arasındaki model reaksiyon	84
5.4. 3,4-Dibromtiyofenin pirolidin ile aminasyonu için sentetik yol.....	86
5.5. 3,4-Dibromtiyofen (63) ile pirolidinin aminasyon reaksiyonuna ait GCMS kromatogramı.....	87
5.6. Bakır katalizli aminasyon reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	90
5.7. 3,4-Dibromtiyofen ve bütülamın arasındaki reaksiyona ait GCMS	

kromatogramı	92
5.8. 3,4-Dibromtiyofenin (63) bütülin ile optimal koşullardaki aminasyon reaksiyonu	92
5.9. 3,4-Dibromtiyofenin (63) ile morfolin arasındaki reaksiyonunun GCMS kromatogramı	98
5.10. 3,4-Dibromtiyofenin (63) ile 4-(2-aminoetil)morfolin arasındaki reaksiyonunun GCMS kromatogramı	102
5.11. 3,4-Dibromtiyofenin (63) 3,4-dihidroksitiyofen-Cu tuzu (DHT-Cu) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu.....	107
5.12. 3,4-Dibromtiyofenin (63) etan-1,2-ditiyol ve 2-merkaptetan-1-ol nükleofilleri ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu.....	108
5.13. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofenin (126) 1,4-dibrombütan ile halka kapanma reaksiyonuna ait GCMS kromatogramı	117
5.14. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofenin (126) 1,4-dibrombütan ile halka kapanma reaksiyonu.....	118
5.15. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofenin (126) 3,4-dibromtiyofen (63) ile halka kapanma reaksiyonu.....	119
5.16. (a) 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen (126) monomerinin kimyasal polimerizasyonundan elde edilen polimerinin (139) FTIR spektrumu (b)3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen (126) monomerinin FTIR spektrumu .	126
5.17. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofenin (126) kimyasal polimerizasyonundan elde edilen polimerin (139) ¹ H NMR spektrumu.....	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

5.1.	3,4-Dibromtiyofen (63) ile BuNH ₂ arasındaki süstitüsyon (aminasyon) reaksiyonu için yapılan optimizasyon çalışması	85
5.2.	3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar altında reaksiyonu	109
5.3.	3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin dihalojenür bileşikleri ile halka kapanma reaksiyonları	120
5.4.	Dönüşümlü voltametri sonuçları	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	: Asetonitril
AcOH	: Asetik asit
BEMT	: 3-4-Bis(etilmerkaptotiyofen
BFEE	: Bortriflorodietileterat
BuDT	: 3,4-Bütilendioksitiyofen
CV	: Dönüşümlü voltametri
ÇE	: Çalışma elektrodu
DBTT	: 3',4'-Dibütil-2,2':5',2'-tertiyofen
DBQEd	: (2-(2,3-Dihidrobenzo[b][1,4]-dioksin-6-il)-3-(2,3-dihidrobenzo [b][1,4]-dioksin-7-il)-5-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5- il)-8-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]-dioksin-7-il)kinoksalin
DBQTh	: (2-(2,3-Dihidrobenzo[b][1,4]-dioksin-6-il)-3-(2,3-dihidrobenzo [b][1,4]-dioksin-7-il)-5,8-di(tiyofen-2-il)kinoksalin
DCM	: Diklormetan
DMF	: N,N-Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DTP	: N-Alkiltiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol
EDP	: 3,4-Etilendioksipirol
EDOF	: 3,4-Etilendioksifuran
EDOT	: 3,4-Etilendioksitiyofen
EDOS	: 3,4-Etilendioksiselenofen
EDTM	: 3,4-Etilendioksitiyofen metanol
EDTT	: 3,4-Etilenditiatiyofen
EDTS	: 3,4-Etilendioksitiyofen metanol bütansülfonik asit
EMT	: 3-(Etilmerkaptotiyofen
FTIR	: Foruier transform infrared spektroskopisi
GCMS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
G.S.A.K	: Geri soğutucu altında kaynatma
HOMO	: En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
KE	: Karşıt elektrot

LED	: Işıık yayan diyot
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PAC	: Poliasetilen
PAni	: Polianilin
PBEMT	: Poli[3-4-bis(etilmerkaptotiyofen]
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEMT	: Poli(3-etilmerkaptotiyofen
PMMT	: Poli(3-metilmerkaptotiyofen
PPP	: Poli(p-fenilen)
PPy	: Polipirol
ProDOT	: 3,4-Propilendioksitiyofen
PSS	: Poli(stiren sülfonik asit)
PTh	: Politiyofen
PTT	: 2-Feniltiyeno[3,4-b]tiyofen
PTBT	: Poli(2-dodesil-4,7-di(tiyofen-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol)
Py	: Pirol
RE	: Referans elektrot
S _N Ar	: Aromatik nükleofilik süstitüsyon
TBABF ₄	: Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
TBAClO ₄	: Tetrabütülamonyum perklorat
TBT	: 2-Dodesil-4,7-di(tiyofen-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol
Th	: Tiyofen

EKLER DİZİNİ

- EK-1** Tetrabromtiyofenin FTIR spektrumu
EK-2 Tetrabromtiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-3 3,4-Dibromtiyofenin FTIR spektrumu
EK-4 3,4-Dibromtiyofenin ^1H NMR spektrumu
EK-5 3,4-Dibromtiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-5 3,4-Dibromtiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-6 3,4-Dibromtiyofenin GCMS spektrumu
EK-7 3,4-Dimetoksitiyofenin FTIR spektrumu
EK-8 3,4-Dimetoksitiyofenin ^1H NMR spektrumu
EK-9 3,4-Dimetoksitiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-10 3,4-Dimetoksitiyofenin GCMS spektrumu
EK-11 3,4-Disiyanotiyofenin FTIR spektrumu
EK-12 3,4-Disiyanotiyofenin ^1H NMR spektrumu
EK-13 3,4-Disiyanotiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-14 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin FTIR spektrumu
EK-15 3,4-Dikarboksilik asitin ^1H NMR spektrumu
EK-16 3,4-Dikarboksilik asitin ^{13}C NMR spektrumu
EK-17 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterinin FTIR spektrumu
EK-18 3,4-dikarboksilik asit metil esterinin ^1H NMR spektrumu
EK-19 3,4-Dikarboksilik asit metil esterinin ^{13}C NMR spektrumu
EK-20 3,4-Dikarboksilik asit metil esterinin GCMS spektrumu
EK-21 Tiyofen-3,4-dikarboksimitin FTIR spektrumu
EK-22 Tiyofen-3,4-dikarboksimitin ^1H NMR spektrumu
EK-23 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin FTIR spektrumu
EK-24 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin ^1H NMR spektrumu
EK-25 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu
EK-26 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin GCMS spektrumu
EK-27 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofenin FTIR spektrumu
EK-28 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofenin ^1H NMR spektrumu
EK-29 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu

- EK-30** 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu
- EK-31** 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin ¹H NMR spektrumu
- EK-32** 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin ¹³C NMR spektrumu
- EK-33** 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu
- EK-34** 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin FTIR spektrumu
- EK-35** 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin ¹H NMR spektrumu
- EK-36** 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin ¹³C NMR spektrumu
- EK-37** 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu
- EK-38** 3-(Piperidin-1-il)tiyofenin ¹H NMR spektrumu
- EK-39** 3-(Piperidin-1-il)tiyofenin ¹³C NMR spektrumu
- EK-40** 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin FTIR spektrumu
- EK-41** 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin ¹H NMR spektrumu
- EK-42** 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin ¹³C NMR spektrumu
- EK-43** 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin GCMS spektrumu
- EK-44** 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin FTIR spektrumu
- EK-45** 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ¹H NMR spektrumu
- EK-46** 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ¹³C NMR spektrumu
- EK-47** 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin GCMS spektrumu
- EK-48** 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin FTIR spektrumu
- EK-49** 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ¹H NMR spektrumu
- EK-50** 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ¹³C NMR spektrumu
- EK-51** 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin GCMS spektrumu
- EK-52** 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin FTIR spektrumu
- EK-53** 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin ¹H NMR spektrumu
- EK-54** 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin ¹³C NMR spektrumu
- EK-55** 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin GCMS spektrumu
- EK-56** 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin CV voltamogramları
- EK-57** 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

EK-58 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

EK-59 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

EK-60 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin CV voltamogramları

EK-61 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin CV voltamogramları

EK-62 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin CV
voltamogramları

1. GİRİŞ

Polimerler günlük hayatımızda yararlı pek çok uygulama alanına sahip olan ve son yıllarda önemi daha fazla artan malzemelerdir. Selüloz, kauçuk, ipek, proteinler veya nükleik asitler, doğal organik polimerlerin, polietilen, poliester, poliamid gibi malzemeler ise sentetik polimerlerin tipik örnekleridir. Plastik poşetler, araba lastikleri, evlerimizde bulunan polivinilklorür (PVC) kapı ve pencereler polimer yapılardır ve endüstride yaygın bir şekilde üretilmektedir. Plastikler yaygın adıyla bilinen polimerler elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Diğer taraftan, metallerin elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan ve genellikle “sentetik metal” olarak adlandırılan iletken polimerler, yalıtkan özellikteki polimerlerin kolay işlenebilirlik, esneklik, hafiflik gibi özelliklerine sahip olan özel malzemelerdir.

İletken polimerler 1979’lu yıllardan beri bilinen ve bir çok uygulama alanına sahip olan malzemelerdir. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa’nın konjuge polimerlerin keşfini ve geliştirilmesini sağladıkları için 2000 yılında Kimya Nobel ödülünü almalarıyla bu malzemelerin önemi tescil edilmiştir. İletken polimerler elektronik, bilgisayar teknolojisi, sağlık bilimleri alanlarında kullanılabildikleri gibi askeri amaçlarla da kullanılabilmek potansiyeline sahiptirler. Özellikle elektronik endüstrisinin bu malzemelere ilgi göstermesiyle yepyeni bir teknoloji kolu olan organik elektronik ortaya çıkmıştır ve bu teknolojide iletken malzeme olarak kullanılan polimerlerin yapısını karbon esaslı moleküller oluşturduğu için genellikle “organik iletken polimerler” olarak adlandırılmaları yadırganmamıştır.

Organik iletken polimerlerin optik ve elektronik özellikleri ileri teknolojik malzemelerin üretilmesi ve uygulamaları açısından oldukça dikkate değerdir. Bu malzemelerin uygulamaları, bataryalar, süper kapasitörler, sensörler, ışık yayan diyotlar, alan etkili taransistörler ve elektrokromik cihazların kullanımını içermektedir. Bu uygulamalar arasında önemli bir yeri olan elektrokromizmden bir çok alanda yararlanılmaktadır. Örneğin, otomotiv endüstrisinde (dikiz aynaları), mimaride (ışık geçişini isteğe göre düzenleyen akıllı pencere), veya bilgi görüntüleme ve saklamada kullanılabilir. Bu nedenle son yıllarda

elektrokromik cihazlara olan ilgi giderek artmıştır. Elektrokromik cihazlarda farklı renklerde malzemeler yapılabilmesi, malzemenin renginde ve performansında azalma olmadan tekrarlanabilir ve uzun süreli kullanılabilir olması en çok istenen özelliklerdendir. Mevcut inorganik esaslı elektrokromik malzemeler bu özellikleri karşılayamadıkları için organik esaslı elektrokromik özellik gösteren polimerlerin sentezi son derece büyük önem taşımaktadır. Elektrokromik özelliklere sahip yeni iletken polimerlerin üretilmesinin yolu uygun fonksiyonel gruplar içeren yeni monomerlerin sentezidir. Bu nedenle öncelikle, daha basit yapıda olan pirol ve tiyofen esaslı iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Diğer taraftan, anodik ve katodik bölgede renk değiştirmesi gibi özel ve ilginç özelliklere sahip 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) senteziyle monomerler üzerindeki fonksiyonel grupların çeşitliliğinin polimer özellikleri üzerinde yararlı etkilerinin keşfedilmesi sonucu organik kimyacılar farklı sübstitüentler içeren yeni pirol ve tiyofen türevlerinin sentezine yönelmişlerdir. Heteroaromatik polipirol ve politiyofenlerin elektronik ve elektrokimyasal nitelikleri, monomer birimlerinin yeni sübstitüentlerle farklılaştırılması yoluyla değiştirilebilmektedir. Bu polimerler çözünürlük, işlenebilirlik, kararlılık gibi üstün özelliklerinden ve düşük yükseltgenme potansiyellerinden dolayı organik iletken polimerler alanında üzerinde en çok araştırma yapılan en önemli iki sistemdir. Dolayısıyla, özellikle 3- ve 3,4- konumlarında oksijen, kükürt, azot ve benzeri heteroatomları içeren sübstitüentlere sahip yeni tiyofen türevlerinin tasarlanması ve sentezlenmesi önemli bir çalışma konusudur. EDOT'un alternatifi olarak tasarımıyabileceğimiz tiyofenin 3- ve 4- konumunda azot heteroatomu içeren tiyofen türevleri, diğer türevleriyle karşılaştırıldığında literatürde daha az sayıda yer tutmaktadır.

Bu bağlamda bu çalışmada, elektrokromik özellik taşıyan iletken polimer ve kopolimer elde etme olanağı sağlayacak yeni sübstitüe tiyofen monomerlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle tiyofenden tetrabromtiyofen ve tetrabromtiyofenden de 3,4-dibromtiyofen sentezi planlanmaktadır. 3,4-Dibromtiyofen sentezi başarıyla sonuçlanırsa, uygun reaksiyon koşullarında 3,4-dibromtiyofenin siyanür (CN⁻) ve metoksi (MeO⁻) gibi daha basit karbon ve oksijen nükleofilleri nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları

incelenecektir. 3,4-Disiyanotiyofen sentezi başarıyla sonuçlandığı takdirde, ester ve imit gibi fonksiyonel gruplar içeren tiyofen türevlerinin sentezi amaçlanmıştır.

Diğer taraftan, 3,4- konumlarında azot heteroatomu içeren tiyofen türevlerinin literatürde yer alan örnekleri kısıtlı sayıda olduğu için bunlara yeni türevlerin eklenmesi amaçlanmıştır. Bu hedefle, 3,4-dibromtiyofenin çeşitli aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları (S_NAr) araştırılmıştır. Optimal reaksiyon koşulları belirlendikten sonra 3,4-dibromtiyofenin farklı aminlerle reaksiyonundan monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin oluşma koşulları ve sentezi incelenmiştir. Böylelikle iletken polimerler için, azot heteroatomu içeren özellikli gruplara sahip yeni tiyofen türevlerinin sentezi amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında, 3- ve 3,4-alkilaminotiyofen türevlerinden sentezi başarılı bir şekilde tamamlanan yeni türevlerin elektrokimyasal ve kimyasal yükseltgenme sonucunda polimerleştirilmeleri planlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

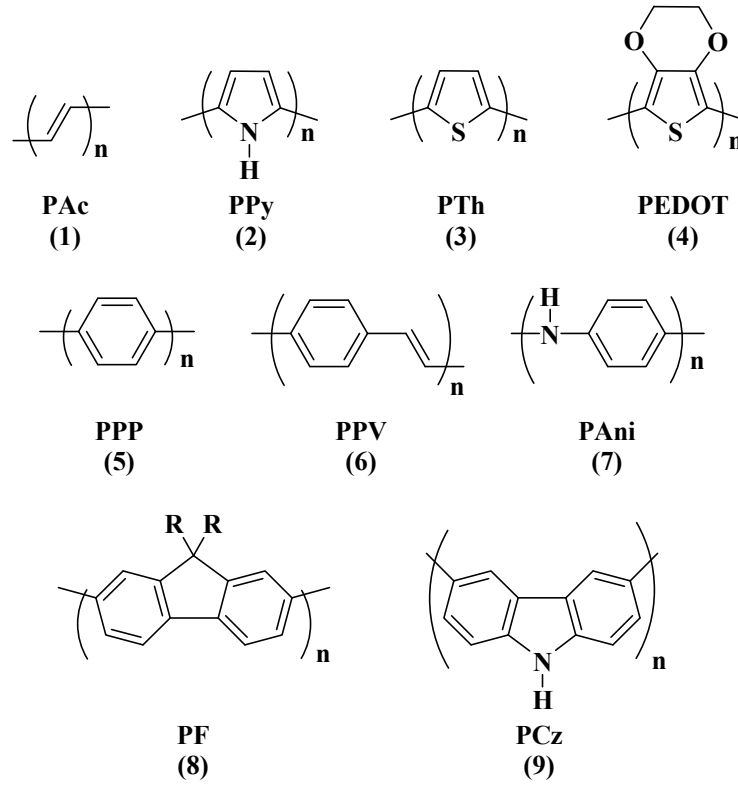
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

İletken polimerler alanında yapılan ilk araştırma, poliasetilen (PAC) üzerine yapılmıştır. PAC siyah toz halinde, iletken olmayan bir polimerdir. Hideki Shirakawa, 1974 yılında Zigler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan gümüş renginde PAC filmler hazırlamıştır. Ardından, 1977 yılında, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid çalışmayı daha da ilerleterek bu filmlerin iyot, klor ve flor buharında yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat arttığını ve dolayısıyla, poliasetilenin neredeyse bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Böylece, polimerlerin genelde yalıtkan oldukları yorumu bu keşifle değişmiş ve Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü'nü almışlardır (Freund ve Deore 2007; Chiang ve ark. 1977; Shirakawa ve ark. 1977; Shirakawa 2001; Heeger 2001; MacDiarmid 2001).

Diğer taraftan, elektriksel iletkenlik gösteren iletken polimerlerin keşfi için MacDiarmid ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, 1973 yılında inorganik iletken bir polimer olan poli(sülfür nitrür) (SN)_x sentezlenmiştir. (SN)_x oldukça yüksek iletkenliğe sahiptir ve oda sıcaklığındaki iletkenliği ($\sim 10^3$ S/cm) bakırın iletkenliğine ($\sim 10^5$ S/cm) çok yakındır (Walatka ve ark. 1973).

Son yıllarda, poliasetileniden daha iyi özelliklere sahip olmaları umulan yeni iletken polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.1). Günümüzde oldukça ilgi çeken bu yeni iletken polimerler sınıfını, polianilinler (PAni), politiyofenler (PTh), polifuranlar (PFu), polipiroller (PPy), poli(p-fenilen)ler (PPP), poli(p-fenilen vinilen)ler (PPV) gibi polimerler oluşturmaktadır (Freund ve Deore 2007). Özellikle ilginç özellikler sergileyen ve elektrokromik cihazların yapımında kullanılan 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) keşfedilmesiyle bu alandaki çalışmalar büyük ivme kazanmış ve pek çok yeni çalışma literatüre kazandırılmıştır. Bu bağlamda, farklı fonksiyonel gruplar içeren yeni monomerlerin sentezi, polimerlerinin hazırlanması ve çeşitli teknolojik

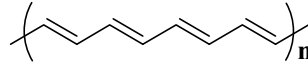
uygulamalarda kullanılması ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.



Şekil 2.1. Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları. (1) poliasetilen (PAC), (2) polipirrol (PPy), (3) politiyofen (PTh), (4) poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), (5) poli(p-fenilen) (PPP), (6) poli(p-fenilen vinilen) (PPV), (7) polianilin (PAni), (8) polifluoren (PF) ve (9) polikarbazol (PCz)

2.2. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı, yapısında bulunan elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler için kullanılmaktadır. Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Organik iletken polimerlerde bu koşulu, monomer yapısında ve zincir boyunca polimer üzerinde bulunan konjuge çift bağlar sağlamaktadır.



Poliasetilen (PAC)
(1)

Şekil 2.2. Poliasetilenin (1) yapısında konjuge çift bağlar

Bundan dolayı, monomerlerin polimer zincirinde korunabilecek aromatik veya konjuge karbon-karbon çift bağları içeren yapıda olmaları gerektiği literatürde verilmektedir (Berets ve Smith 1968).

Ancak, çoğu zaman konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlara sahip polimerlerin iletkenliği katkılama (doping veya doplama) işlemiyle artırılır. Katkılama işleminde polimer yapısına iletkenlik sağlayacak olan elektronlar verilerek yani, indirgenme ile polimer örgüsünde eksi yükler oluşturulur veya polimer yapısından elektronlar kopartılarak yükseltgenme yoluyla artı yükler oluşturulur. Dolayısıyla konjuge çiftli bağlar içeren polimer zincirinde elektronik uyarma sonucunda, bir elektronun artı yüklü bir boşluğa veya merkeze geçmesiyle geldiği yerde de bir artı yüklü boşluk oluşacaktır. Bu şekildeki elektron hareketliliği ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler, yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenir. Diğer taraftan, iletken polimerlerin sentezi için fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyonu, plazma, piroliz ve katı-faz polimerizasyonu gibi yöntemler de kullanılmaktadır (Kumar ve Sharma 1998).

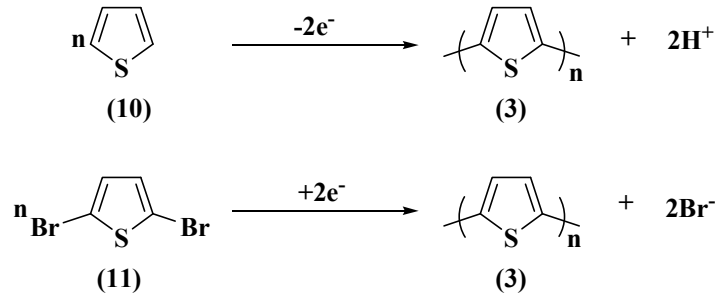
2.3.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon tekniği olarak tanımlanabilir. Bu yöntemde, elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır.

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin yükseltgenmiş veya indirgenmiş şekli olabilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konularak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Lund ve Baizer 1991).

Elektrokimyasal yöntemle polimerleştirme elektrot yüzeylerinde redoks aktif polimer filmleri hazırlamak için sıkça kullanılır.

Poliheterosikliklerin elektrokimyasal sentezi anodik (yükseltgeyici) ya da katodik (indirgeyici) yolla gerçekleştirilebilir (Şekil 2.3).



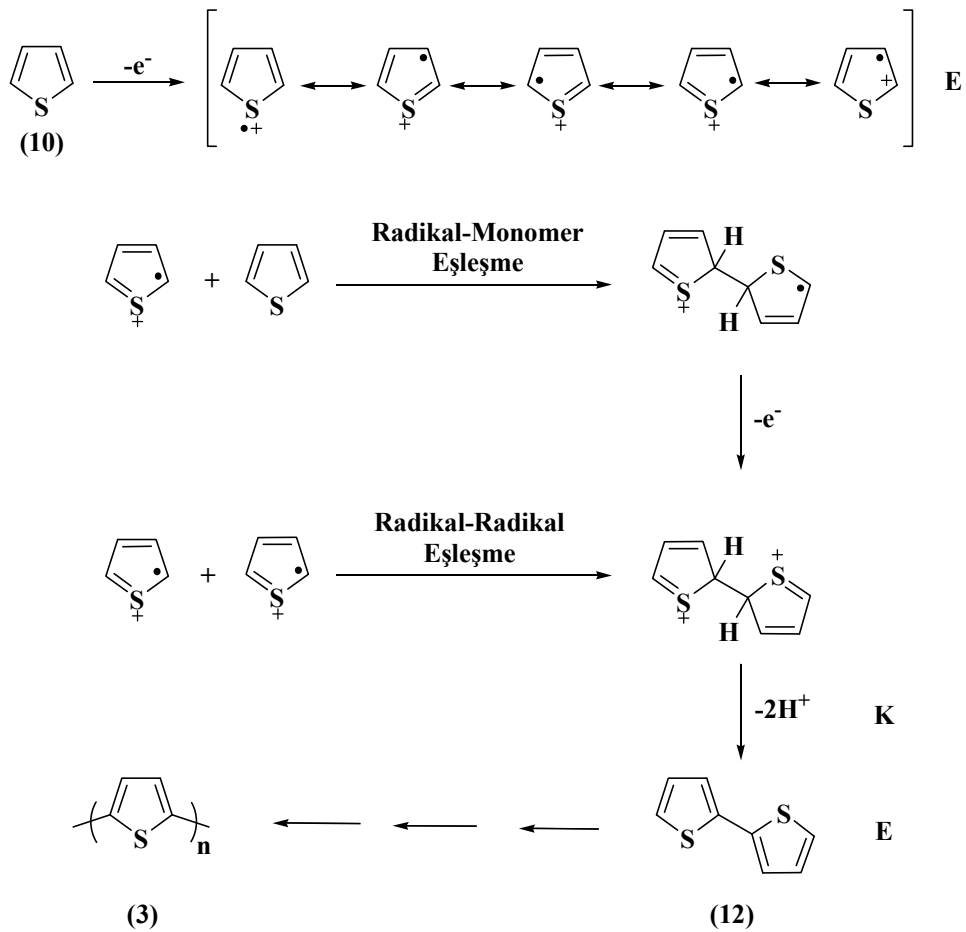
Şekil 2.3. Politiyofen için elektrokimyasal sentetik yöntem

Anodik elektrokimyasal yöntemle hazırlanan polimerler genellikle diğer kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırıldıklarında gelişmiş özellikler gösterirler. Anodik elektropolimerizasyonun avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Roncali 1992; Chan ve Ng 1998).

- i) Yüksek elektrokimyasal aktif ve iletken olan polimer filmi elektrot yüzeyinde kolayca üretilebilir.
- ii) Film inceliği, morfolojisi ve iletkenliği uygulanan potansiyel, polimerleştirme süresi ve elektrokimyasal potansiyel, tarama hızı yoluyla kolaylıkla kontrol edilebilir.
- iii) Polimerizasyon sürecini ve oluşan iletken polimerin özelliklerini elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılarak reaksiyon ortamında (*in-situ* olarak) araştırma imkanı sağlar.

Çözücünün türü, elektrolit sistem, monomer derişimi, monomer seçimi ve elektrotlar, elektrokimyasal polimerizasyon işlemiyle elde edilen iletken polimerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Zotti 1997).

Anodik eşleşme yoluyla heterosiklik bileşiklerin elektropolimerizasyonu için önerilen mekanizma Şekil 2.4’de verilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu, radikal katyon ara ürünler aracılığıyla ilerlediğinden dolayı, elektrolit ve çözücünün nükleofilik karakteri çözücü ve elektrolit seçiminde bazı kısıtlamaları ortaya çıkartır.



Şekil 2.4. Politiyofen için elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

Elektrokimyasal polimerizasyonda ortamdaki iyonik iletkenliği garanti etmek için, kullanılan çözücü yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve destek elektroliti çok iyi çözmelidir. Aynı zamanda, polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi için gerekli olan potansiyellerde çözücü elektroliz olmamalıdır. Bu

nedenle nitriller, yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon=37$ asetonitril için) sahip oldukları ve hem yükseltgenme hem de indirgenme için geniş potansiyel aralığı imkanı sağladıklarından dolayı yaygın olarak tercih edilirler (Zotti 1997).

Destek elektrolitin seçimi nükleofililiği, çözünürlüğü ve iyonlaşma derecesine bağlıdır. Sonuçta elde edilen polimer filmin morfolojisi, kullanılan elektrolitin doğasından önemli ölçüde etkilenir (Reynolds ve ark. 1989). Elektrokimyasal polimerizasyonda destek elektrolit çözeltisi iletkenliği sağlamaktadır (Gurunathan ve ark. 1999). Perklorat (ClO_4^-), tetrafloroborat (BF_4^-) ve hekzaflorofosfat (PF_6^-) tuzları, iletken polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan destek elektrolit çeşitleridir.

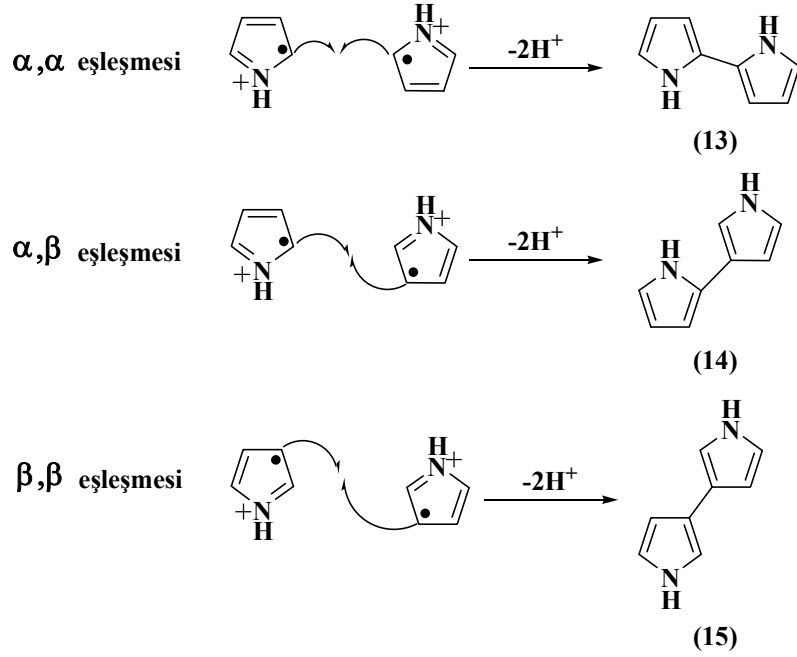
Ortamdaki nükleofiller ile yükseltgenmiş polimer ya da radikal katyonların rekabetçi reaksiyonları, yüksek monomer derişimi (0,1 M veya daha fazla) ile engellenebilir. Monomerin yükseltgenme (oksidasyon) potansiyeli azaldığı zaman, rekabetçi reaksiyonların sayısı azalır, bu durumda etkili polimerizasyon için milimolar derişimler kullanılabilir (Zotti 1997).

İletken polimerlerin sentezinde temel amaç, polimerin işlenebilirliğini, iletkenliğini ve belli çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmak için farklı fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilmiş yeni ve farklı monomer türleri tasarlamaktır (Strenger-Smith 1998). Yapıya yeni sübstitüentlerin eklenmesiyle iletken polimerlerin özellikleri geliştirilebilmektedir.

Tiyofen (Th) ve pirol (Py), ucuz ve kolay bulanabilir oldukları için çeşitli iletken polimerlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan iki monomerdir. Tiyofen ve pirol 3- ve 4- (β) konumlarında sübstitüent içermiyorsa, polimerleşme sırasında hem 2,2' (α,α) hem de 3,3' (β,β) konumlarından eşleşme olabilmektedir. β -konumundan eşleşme, polimer zinciri boyunca konjugasyonu engellediği için polimerizasyon sırasında problem yaratır. β -eşleşmesi, ya β -konumların ya da bir başka monomerin α -konumundan (β,β ve α,β) gerçekleşebilir. Konjugasyondaki kırılma (engellenme) bant aralığında artmaya ve iletkenlikte azalmaya neden olur (Şekil 2.5). Monomeri β -eşleşmesine karşı korumak için, monomerin 3- ve 4-konumları çeşitli gruplarla sübstitüe edilir (Çırpan 2004, Wang 1995).

Elde edilecek polimerin yükseltgenme potansiyeli, bant aralığı ve elektrokromik özellikleri, tiyofen ve pirolün yapısal modifikasyonları ile

ayarlanabilir. Elektron çekici gruplarla süstitüe olmuş tiyofenler, tiyofene göre daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahiptir. Diğer taraftan, tiyofen üzerinde elektron sağlayan grupların bulunması tiyofene göre yükseltgenme potansiyelini azaltır ve kolay polimerleşmeyi sağlar (Kaeriyama 1997).



Şekil 2.5. Yükseltgeyici polimerizasyon sırasında pirolün potansiyel eşleşme reaksiyonları

Polimerlerin işlenebilirliği ve farklı uygulama alanlarında yararlı bir şekilde kullanılabilmesi için organik çözücülerde ve suda çözünebilir olması önemlidir. İletken polimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, uzun alkil zincirlerinin süstitüsüonu ile, sudaki çözünürlükleri ise suda çözünebilen sülfonik asit tuzlarına dönüştürülmesiyle sağlanmaya çalışılmaktadır (Roncali 1987). Örneğin, BAYTRON ticari adıyla üretilen PEDOT suda çözünmeyen bir polimerdir ve PEDOT'un sülfonik asit tuzu içeren türevlerinin hazırlanması ile suda çözünme problemi ortadan kalkmıştır. Diğer taraftan iletken polimerin işlenebilirliği, yan zincir süstitüsüonu ile daha esnek halde olan başka bir monomer ile kopolimerizasyon yapılarak sağlanabilir (Groenendaal ve ark. 2000).

2.3.2. Kimyasal polimerizasyon

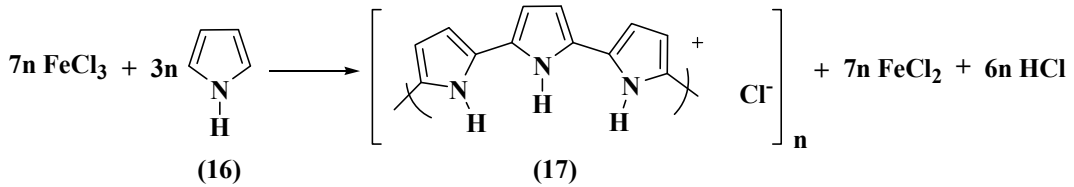
Yükseltgen kimyasal maddelerin kullanıldığı, pahalı ve oldukça yararlı kimyasal polimerizasyon yöntemleri ile organik iletken polimerler hazırlanabilir. Kimyasal polimerizasyon tekniğinde, monomerik parçalar kondenzasyon yoluyla veya yükseltgenme-eşleşme ile polimerleştirilir. Yükseltgen eşleşme, monomerin Friedel Crafts reaksiyon koşulları altında yükseltgenmesi (oksidasyonu) ile gerçekleşir. Bunun yanı sıra, FeCl_3 , RuCl_3 , MoCl_5 gibi Lewis asitleri de kimyasal polimerizasyonda kullanılır (Koeckelberghs ve ark. 2007; Nicolas ve ark. 2007).

Monomerin uygun bir çözücüdeki çözeltisi, bu yükseltgen kimyasal maddelere maruz bırakıldığında, monomerin radikal katyonları meydana gelir. Kimyasal olarak aktif olan bu radikal katyonlar monomer molekülleri ile reaksiyona girerek oligomerleri veya çözünmeyen polimerleri verir (Malinauskas 2001). Bu yöntemle, süstitüe heterosiklik ve diğer aromatik monomerlerin iyi çözünebilir polimerleri sentezlenebilir.

Metalik karakter taşıyan polimerlerin sentezi yaygın olarak iki kimyasal yöntemle gerçekleştirilebilir: (McCullough 1998).

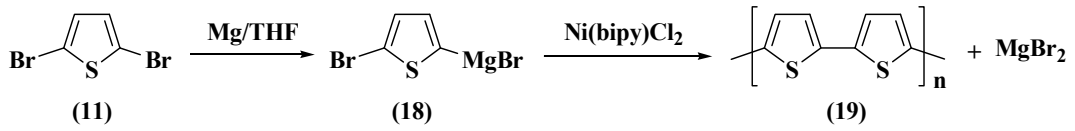
- i) Monomerin demir (III) klorür (FeCl_3) veya başka bir geçiş metali varlığında yükseltgenmesi,
- ii) 2,5-Dihalotiyofenlerin katalitik Grignard eşleşme reaksiyonları.

Yükseltgeme tepkimesi çözeltideki yükseltgen kimyasal madde aracılığıyla sağlanır. Tiyofen ve pirol türevlerinin kimyasal polimerizasyonunda yükseltgen madde olarak çoğunlukla FeCl_3 kullanılır. Şekil 2.6'da pirolün FeCl_3 kullanılarak yapılan kimyasal polimerizasyonu gösterilmiştir (Wallace ve ark. 2003).



Şekil 2.6. Pirolün demir (III) klorür ile kimyasal polimerizasyonu

Politiyofenin kontrollü kimyasal sentezi 2,5-dibromtiyofenin metal-katalizli eşleşme reaksiyonuyla gerçekleştirilebilir (Şekil 2.7). 2,5-Dibromtiyofen tetrahidrofuran (THF) içindeki magnezyum (Mg) ile reaksiyona sokulur ve 2- ya da 5- konumu magnezyumbromür ($-MgBr$) ile süstitüe olur. Mono(2,2'-bipridin)nikel (II) klorür ($Ni(bipy)Cl_2$) gibi bir metal kompleks katalizörü varlığında eşleşme meydana gelir. Böylece kondenzasyon reaksiyonları sonucunda istenilmeyen 2,3' ve 2,4' gibi eşleşmeler olmaksızın politiyofen oluşur (Malinauskas 2001).



Şekil 2.7. 2,5-Dibromtiyofenin metal katalizörü varlığında kimyasal polimerizasyonu

İletken polimerlerin sentezi için kimyasal yöntemler, elektrot sınırlamasının olmaması, düşük maliyet ve hız gibi avantajlara sahiptir. Kimyasal yöntemle polimerizasyonda, polimer nötral formundan daha sert (rijit) olan yükseltgenmiş formda oluşur ve kuvvetli yükseltgenme reaktifleri kullanıldığı için polimerizasyon sırasında fazla yükseltgenme ve parçalanma meydana gelebilir. Diğer taraftan, kullanılan yükseltgen maddelerin pahalı reaktifler olması da yöntemin bir dezavantajıdır.

2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler, eşsiz elektronik, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı bazı teknolojik ve ticari uygulamaları açısından son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler. Bu uygulamaların örnekleri, sensörler, ışık yayan diyotlar [light emitting diode (LED)], güneş pilleri ve alan etkili transistörler, süper kapasitörler, modifiye elektrotlar, yapay kaslar ve elektrokromik cihazlar olarak sayılabilir (McCullough 1998; Roncali 1992).

Bir başka uygulama alanı ise kontrollü ilaç salınımıdır. İlaç salınım sistemi olan nörotransmitterde polipirol filmleri kullanılmıştır. Diğer taraftan, askeri

alandanda kamuflej ve koruyucu tip cihazlarda radar absorblayıcılar olarak kullanılmaktadırlar.

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından birini elektrokromik malzemeler oluşturur. Elektrokromizm, malzemenin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve indirgenmesi yoluyla ışık iletimindeki (geçirgenliği) ve/veya yansıtmadaki gözle görülebilir ve tersinir olan değişim olarak tanımlanır. Renk değişimi genellikle, şeffaf durum ve renkli durum arasında ya da iki farklı renkli durum arasında meydana gelir. Hatta, malzeme ikiden fazla redoks bölgesine sahipse, elektrokromik maddeler birkaç renk sergileyebilir. Organik moleküller arasında iletken polimerler düşük maliyet, gelişmiş mekanik özellikler, UV kararlı yüksek renklenme etkisi, hızlı yanıt verme yeteneği ve polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak bant aralığının ayarlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı, elektrokromizm alanında oldukça büyük öneme sahiptir (Sönmez ve ark. 2003).

Son yıllarda, çeşitli elektrokromik malzemelerin ve özellikle iletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması, sadece bilimsel araştırma açısından değil aynı zamanda ticari olarak da dikkat çekmektedir (Mardalen ve ark. 1993). Farklı elektrokromik madde ve cihazlar otomobil sektöründe dikiz aynaları, sunroof ve güneşlik sistemlerinde, görüntü cihazları, bilgi depolama sistemleri, akıllı pencerelerin ve akıllı camların yapılmasında kullanılmaktadır (Şekil 2.8) (Bamfield 2001).



Şekil 2.8. Elektrokromik arka görüş (dikiz) aynalarında kararma

Ev ve arabaların camları elektrokromik malzemelerle kaplanarak güneşli havalarda camı karartıp, kapalı havalarda rengini açarak ısıtma ve soğutma işlemleri için enerji tasarrufu sağlayan akıllı camlar üretilmektedir.



Şekil 2.9. Elektrokromik cam uygulamaları

Diğer taraftan, elektronik cihazların göstergelerinde, koruma gözlüklerinde ve askeri alanda kamuflaj için kullanılmaktadır [Şekil 2.10 (a,b,c)].



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.10. Elektrokromik cihazların ticari uygulamaları (a) gösterge (b) koruma gözlüğü (c) kamuflaj

2.5. Organik İletken Polimerler

Günümüzde polimer sentez yöntemlerine her gün bir yenisi eklenmektedir ve bu sentez yöntemleri sayesinde literatüre kazandırılmış binlerce polimer

bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda organik iletken polimerlerin farklı teknolojik alanlardaki uygulamalarının gelişmesi nedeniyle, çok sayıda yeni monomer ve polimer sentezlenmiştir ve her gün bunlara yenileri eklenmektedir.

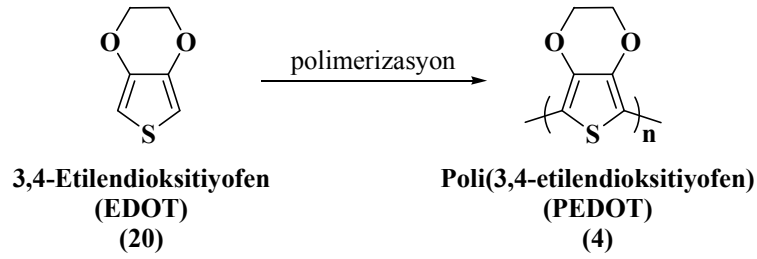
Özellikle organik iletken polimerler üretmek için, politiyofen ve türevleri ilginç elektriksel ve elektronik özellikleri ve nispeten daha iyi çevresel kararlılıklarından dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Wang ve ark. 1995).

İletken polimerlere dayanan plastik elektronik cihazların gelişmesi, akademik düzeyde ve hızla büyüyen yeni elektronik endüstrisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır (Skotheim ve Reynolds 2007). Bunların işlenebilirliğini, çevresel kararlılığını ve elektriksel özelliklerini geliştirmek ve elektronik yapılarını değiştirmek için önemli deneysel ve teorik çalışmalar, bu polimerlerin kimyasal yapılarının modifikasyonuna yönelmiş durumdadır (Wang ve ark. 1995).

Bu polimerlerin en önemli özelliklerinden biri, malzemenin tersinir olarak elektrokimyasal yolla yükseltgendiğinde (elektron kaybı) veya indirgendiğinde (elektron kazanımı) optik özelliklerinde, diğer bir deyişle renginde değişim gözlenmesidir. Bu olgu “elektrokromizm”, elektrokromik özellik gösteren iletken polimerler ise “elektrokromik polimerler” olarak adlandırılır. Elektrokromizm uygulamaları, elektrokromik malzemelerin elektrokromik cihazlarda yapılandırılması ile gerçekleştirilir. Elektrokromik cihazlarda en çok istenen özellikler, farklı renklerde malzemeler yapılabilmesi, malzemenin renginde ve performansında azalma olmaksızın tekrarlanabilir ve uzun süreli kullanılabilir olmasıdır. Mevcut inorganik esaslı elektrokromik malzemeler bu özellikleri karşılayamamaktadır. Diğer taraftan, politiyofen ve polipirol gibi iletken ve elektrokromik özellikteki polimerler önemli avantajlar sağlarlarken, geniş bir renk spektrumu, dayanıklılık, tekrarlanabilirlik konularında halen bazı eksiklikler bulunmaktadır. Bu nedenle polimerlerde yapıyı oluşturan monomer birimlerinin kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi, diğer bir deyişle yeni monomerler ve türevlerinin sentezlenmesi bu problemlerin aşılması için oldukça önemlidir. Özellikle son yıllarda çok fazla çalışılan ve olumlu sonuçlar veren monomerlerden tiyofenin bir çok farklı yeni türevlerinin sentezlenmesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Oldukça yaygın uygulama alanına sahip olan ve elektrokromik

özellikler taşıyan bu monomerlerin sentezi ve polimerlerinin hazırlanması ile ilgili literatürde yer alan bazı önemli çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1980’li yılların sonunda, Almanya’daki Bayer AG araştırma laboratuvarlarında yeni bir politiyofen türevi olan ve yapısı Şekil 2.11’de verilen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) (4) geliştirilmiştir (Jonas 1988; Groenendaal ve ark. 2000).

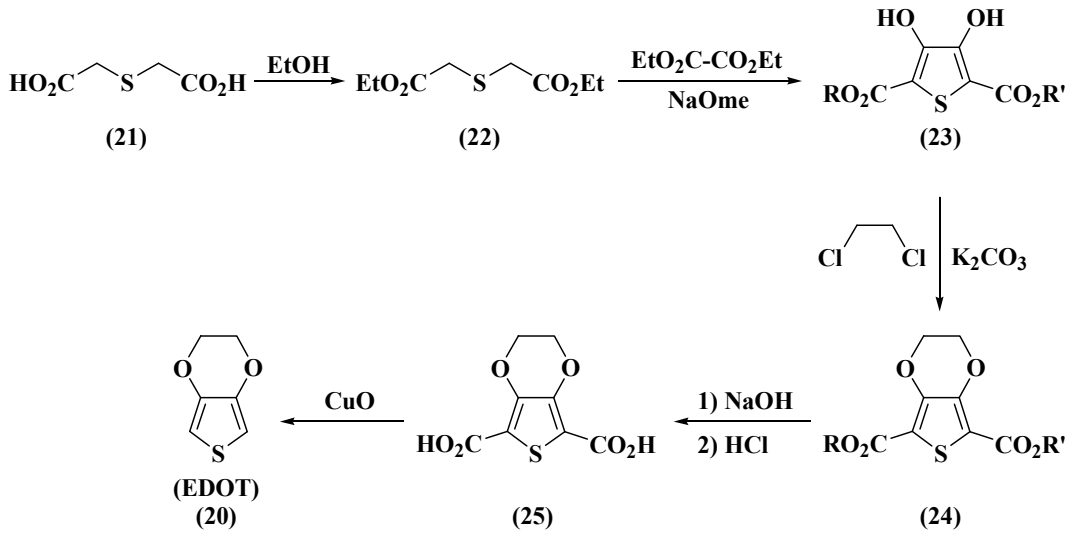


Şekil 2.11. Poli(etilendioksitiyofen)’in kimyasal yapısı

PEDOT (4) veya PEDT olarak kısaltılan bu polimer, istenmeyen α - β ve β - β eşleşmesinin olmadığı çözünür iletken polimer elde etmek için geliştirilmiştir. Standart yükseltgeyici kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanan PEDOT (4), başlangıçta çözünmeyen bir polimerdi ve bazı ilginç özelliklere sahip olduğu belirlenmişti. Yüksek iletkenlik (300 S/cm) gösteren PEDOT’un ince yükseltgenmiş filmlerde neredeyse saydam olduğu ve yükseltgenmiş formunda çok yüksek kararlılık gösterdiği saptanmıştır (Jonas ve Schrader 1991; Groenendaal ve ark. 2000). PEDOT’un (4) çözünürlük problemi, suda çözünen bir polielektrolit olan poli(stirensülfonik asit) (PSS) kullanılarak aşılmıştır. PSS, PEDOT-PSS oluşturmak için polimerizasyon sırasında yük dengeleyici dopant olarak işlev görmüştür. Bu kombinasyon sayesinde PEDOT’un (4), yüksek iletkenlik (10 S/cm), yüksek görünür ışık geçirgenliği ve mükemmel kararlılık gibi özellikleri gözlenmiş ve çözünürlük probleminin üstesinden gelinmiştir (Jonas ve Krafft 1990). PEDOT/PSS filmlerinin 100 °C sıcaklıkta 1000 saatin üzerinde havada (açıkta) ısıtıldığında sadece çok küçük bir iletkenlik değişikliği gözlenmiştir. BAYTRON P ticari ismiyle bilinen bu yeni sistem ile Bayer araştırmacıları birkaç uygulama geliştirmişlerdir. Başlangıçta AGFA fotoğrafik filmlerde bir antistatik kaplama olarak kullanılmasına rağmen,

son yıllarda bazı kapasitörlerde elektrot malzemesi gibi yeni uygulamaları geliştirilmiştir (Groenendaal ve ark. 2000).

PEDOT'un (4) monomer birimi olan EDOT'un (20) sentezlenmesi için birkaç yol olmasına rağmen, Jonas ve arkadaşları tarafından geliştirilen tiyodiglikolik asitten başlayan sentetik strateji, Gogte ve arkadaşları (1967) tarafından rapor edilen 3,4-etilendioksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit sentezine dayanmaktadır. 3,4-Etilendioksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin bakır tuzu kullanılarak dekarboksikasyonu ile EDOT elde edilmiştir (Şekil 2.12) (Jonas ve Krafft 1991; Groenendaal 2000).

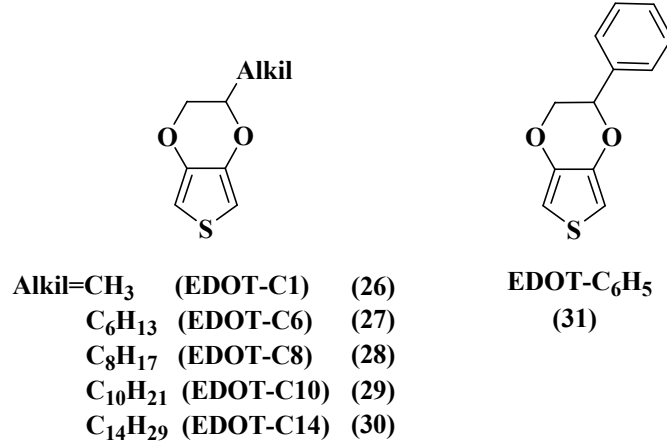


Şekil 2.12. EDOT'un sentezi (R, R' = Me veya Et) (Groenendaal ve ark. 2000)

EDOT (20) havaya ve ışığa maruz kaldıkça kısmen yükseltgenmeye uğradığı için rengi koyulaşır. EDOT (20), Bayer AG tarafından BAYTRON M ticari adı altında yüksek miktarlarda üretilmektedir.

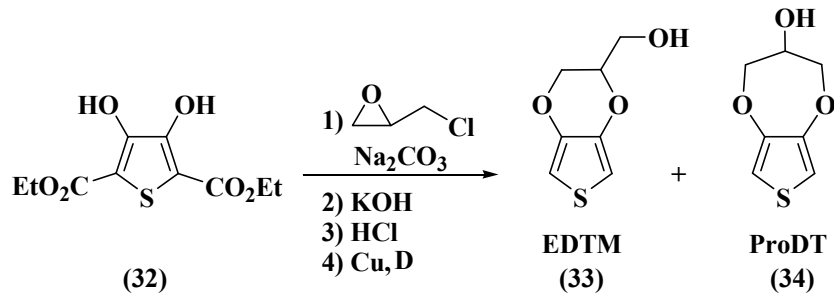
Çeşitli araştırma grupları tarafından EDOT benzeri pek çok yeni monomer sentezlenmiştir. 1992 yılında Heywang ve Jonas EDOT'un (20) alkil süstitüe türevleri olan EDOT-C1, EDOT-C6 ve EDOT-C10'un sentezini rapor etmişlerdir (Heywang ve Jonas 1992). Bu çalışmada, EDOT' un sentezinde kullanılan 1,2-dikloreten yerine 1,2-dibrometanın kullanıldığı beş basamaklı aynı reaksiyonda, Williamson eter basamağında nispeten düşük verimler elde edilmiştir. Ayrıca hidroliz ve dekarboksilasyon basamaklarının verimi, moleküllerin lipofilik

özelliğini arttıran alkil zincir uzunluğunun artışıyla önemli ölçüde azalmaktadır. Bu çalışmayı takiben Reynolds ve arkadaşları, EDOT'un (20) fenil-süstitüe türevi EDOT-C₆H₅'in yanı sıra benzer alkillenmiş EDOT (20) türevlerini (EDOT-C8 ve EDOT-C14) rapor etmişlerdir (Şekil 2.13) (Groenendaal ve ark. 2000).



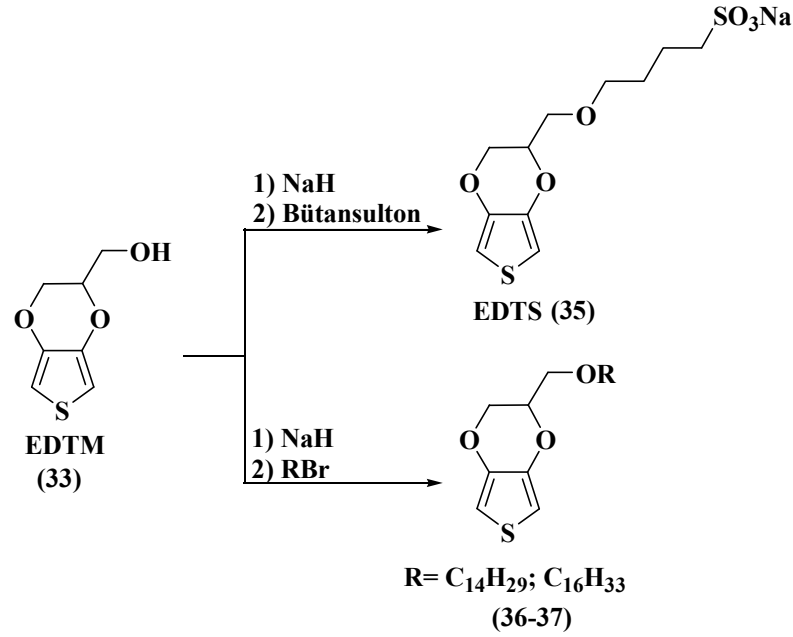
Şekil 2.13. Bazı aril ve alkilsüstitüe-EDOT(20) türevleri (Groenendaal ve ark. 2000)

Bir başka çalışmada, Ng ve arkadaşları (1997) tarafından hidroksimetillenmiş EDOT türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.14'de gösterilen dihidroksitiyofen türeviyle epiklorhidrinin reaksiyonundan hidroksimetillenmiş 3,4-etilendioksitiyofen [3,4-etilendioksitiyofen metanol EDTM (33)] ve hidroksillenmiş-3,4-propilendioksitiyofeni (ProDOT) (34) içeren iki izomerin karışımı elde edilmiştir.



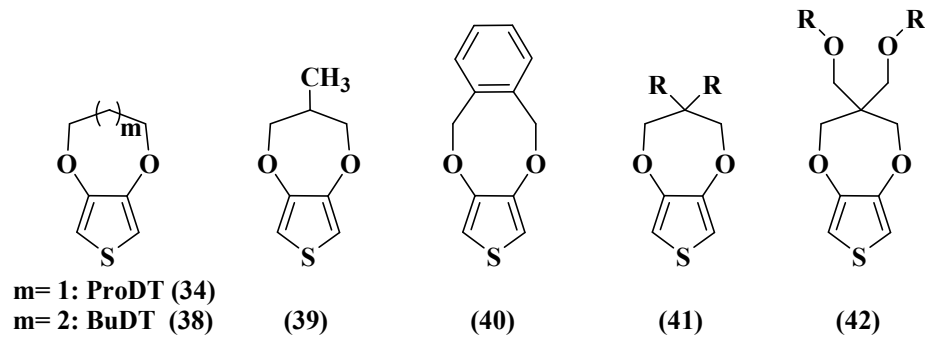
Şekil 2.14. 3,4-Etilendioksitiyofen metanol (EDTM)'in (33) sentezi (Ng ve ark. 1997)

Bu çalışmayı izleyen bir çalışmada, Chevrot ve arkadaşları (1998) tarafından bu iki izomer kromatografik yöntemle birbirinden ayrılmıştır (Lima ve ark. 1998). Daha sonra, 3,4-etilendioksitiyofen metanol (EDTM) (**33**), suda çözünebilen bütansülfonik asidin sodyum tuzuna (EDTS) (**35**) ve alkoksi süstitüe EDOT türevlerine (**36-37**) dönüştürülmüştür (Şekil 2.15) (Stephan ve ark. 1998; Schottland ve ark. 1998).



Şekil 2.15. Sülfonatoalkoksi ve alkoksi süstitüe EDOT türevlerinin sentezi (Lima ve ark. 1998; Stephan ve ark. 1998; Schottland ve ark. 1998).

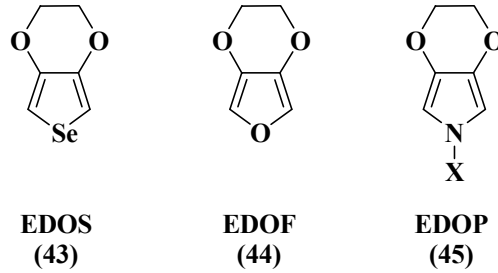
Aynı dönemlerde Reynolds ve arkadaşları tarafından, BuDT (**38**), ProDT-Me (**39**) gibi yeni 3,4-alkilendioksitiyofen türevleri de bildirilmiştir (Şekil 2.16) (Kumar ve ark. 1998; Groenendaal ve ark. 2000).



Şekil 2.16. Bazı EDOT türevlerinin kimyasal yapısı (Groenendaal ve ark. 2000).

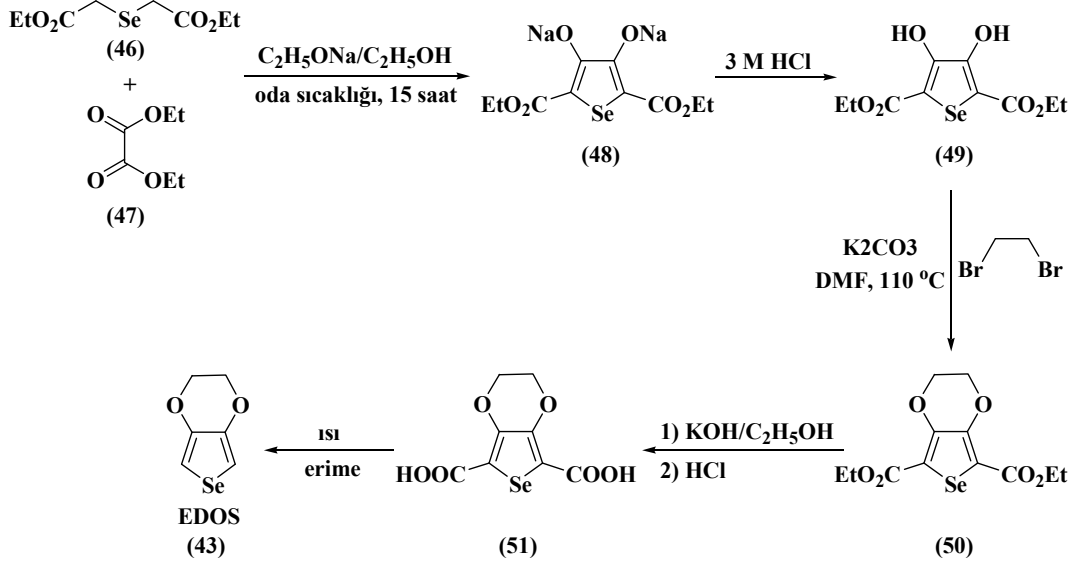
İletken ve elektroaktif polimerlerin hazırlanması için sübstitüe 3,4-alkilendioksitiyofenlerin sayısını arttırmak amacıyla, monomer sentezinde transesterleşme kimyası kullanılmıştır (Welsh ve ark. 1999; Scheib ve Bauerle 1999). Bu yöntem, sterik etkileşimlerin halka kapanması için Williamson eter yöntemini sınırladığı durumlarda türevlerin hazırlanması için oldukça yarar sağlamaktadır. Bu kapsamda, ProDT'in (34) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ve daha kompleks eter zincirleri içeren türevleri hazırlanmıştır (Şekil 2.17) (Groenendaal ve ark. 2000; Welsh ve ark. 1999).

EDOT'un (20) etilen köprüsünün modifikasyonuna ilaveten, tiyofenin pirol, furan ve selenofen gibi diğer heteroaromatik halkalarla yer değiştirdiği türevlerin sentezi de yapılmış ve yayınlanmıştır (Skotheim ve Reynolds 2007).



Şekil 2.17. EDOT analoğu bazı monomerlerin kimyasal yapısı (Skotheim ve Reynolds 2007)

3,4-Etilendioksiselenofen (EDOS) (43) ilk kez Cava ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. EDOS (43) hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir. EDOS'un (43) elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiş ve asetonitril varlığında alınan voltamogramda 1,18 V potansiyelde bir tane tersinir yükseltgenme (oksidasyon) piki gözlenmiştir. Bilindiği gibi EDOT (20) için aynı deneysel koşullarda elde edilen yükseltgenme piki 1,44 V'dur. Kimyasal olarak hazırlanan PEDOT (4) organik çözücülerde çözünmezken, poli(EDOS) organik çözücülerde belli oranda çözünmektedir (Aqad ve ark. 2001).



Şekil 2.18. EDOS (43) monomerinin sentezi (Aqad ve ark. 2001)

3,4-Etilendioksifuran (EDOF) (44) ve poli(EDOF) Takeshi (2002) tarafından sentezlenmiştir. EDOT (20) tarzı başka bir yapı 3,4-etilendioksipirrol (EDOP)'dur (45). Bu bileşik ilk kez Merz ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Merz ve ark. 1995). EDOP aşırı elektron zenginliğinden dolayı havada kolaylıkla oksitlenir. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda argon atmosferi altında saklanmalıdır ve aksi taktirde kısa sürede polimerleşir. Son zamanlarda Reynolds ve arkadaşları EDOP'un (45) daha büyük halka analoglarını rapor etmişlerdir (Thomas ve ark. 2000).

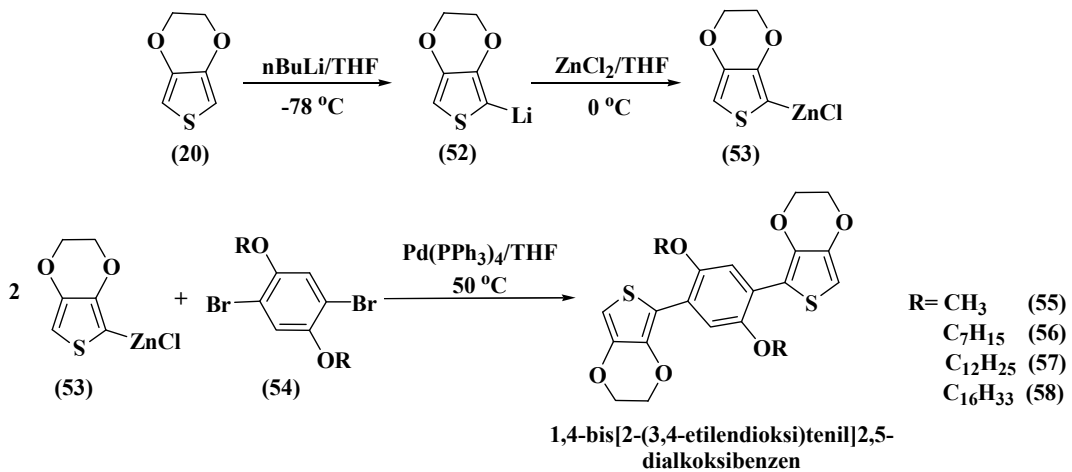
Polialkiltiyofenlerde çözünürlük çok uzun alkil süstituentlerinin yapıya girmesiyle belli oranda azalabilir. Ancak, alkoksi süstituentler çözünürlüğü arttırmasının yanında, değerlik bandı elektronlarının enejisinin yükselmesiyle (en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitalin (HOMO) destabilizasyonu ile) daha düşük band aralığına neden olur. Alkoksi süstituentler ılımlı yükseltgenme koşullarında hem monomerin hem de polimerin yükseltgenme potansiyelini azaltır ve böylece polimerizasyon sırasında daha az yan reaksiyon ve daha kararlı polimerler meydana gelir (Irvin ve Reynolds 1998).

Tiyofen monomerlerinin 3- ve 4- konumlarının süstitüsüyonu polimerizasyon sırasında β -eşleşmesini engeller. Ancak, dialkil süstitüsüyonu konjugasyonun azalmasına ve şiddetli sterik engellemeye neden olur. Alkoksi

sübstitüentlerinden sterik engellemeyi azaltması ve bu nedenle düşük bant aralığı beklenirken, komşu yan zincirler arasındaki itme etkileşimlerinin sonucu olarak, uzun alkoksi sübstitüentlerinin daha düşük iletkenliğe neden olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda 3,4-dialkoksi sübstitüentleri içeren monomerler, tiyofen ile konjugasyona neden olan stabilizasyondan dolayı yükseltgeyici polimerizasyonda daha zayıf reaktivite gösterirler. Bu problemleri elimine etmek için, tiyofenin 3- ve 4- konumlarına bir etilendioksi grubunun eklenmesiyle EDOT (**20**) sentezlenmiştir ve bu yolla sterik etkiler elimine edilmiştir (Irvin ve Reynolds 1998).

Kullanışlı, yüksek iletken ve oldukça kararlı malzemeler için bir yol olarak 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) (**20**) polimerizasyonunun son zamanlarda oldukça ilgi çektiği belirtilmiştir. PEDOT (**4**) 1.6 eV bant aralığı sergiler ve bu da katodik olarak renkli elektrokromik malzeme ve yüksek iletken olarak kullanılmasına izin vermektedir. Polimer zincirinde vinilen grubunun eşlik etmesiyle oluşan polimer daha düşük bant aralığına sahiptir (poli[trans-bis(3,4-etilendioksitenil)vinilen] 1,4 eV) (Irvin ve Reynolds 1998).

Bu nedenle, Irvin ve Reynolds (1998) tarafından rapor edilen bir çalışmada, bir seri poli[1,4-bis[2-(3,4-etilendioksi)tenil]2,5-dialkoksibenzen] türevinin fiziksel ve elektronik özellikleri üzerine alkoksi sübstitüentlerin etkisi rapor edilmiştir (Şekil 2.19).

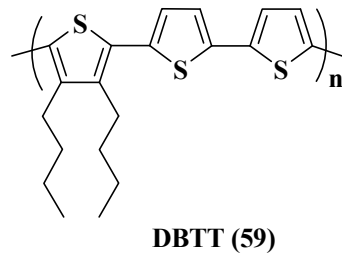


Şekil 2.19. 1,4-Bis[2-(3,4-etilendioksi)tenil]2,5-dialkoksibenzen monomerlerinin sentezi (Irvin ve Reynolds 1998).

Metoksi, heptoksi, dodesiloksi, ve hekzadesiloksi süstitüentleri içeren monomerler Negishi eşleşmesi ile % 42-83 arasında değişen verimlerde elde edilmiştir. Metoksi, heptoksi ve dodesiloksi monomerler elektroaktif filmler oluşturmak için etkili bir şekilde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Monomerlerin yükseltgenme pik potansiyelleri Ag/Ag⁺ elektroda karşı +0.46 V'dan +0,51 V'a değişmektedir. Hekzadesiloksi süstitüe türev daha yüksek yükseltgenme potansiyeli +0,66 V ve oligomerin çözünürlüğünden dolayı daha yavaş film oluşum hızı sergilemiştir.

Düşük yükseltgenme potansiyelleri monomerin kolaylıkla yükseltgendiğinin bir göstergesidir ve elektropolimerizasyonun minimum yan reaksiyonla ilerlediğini gösterir.

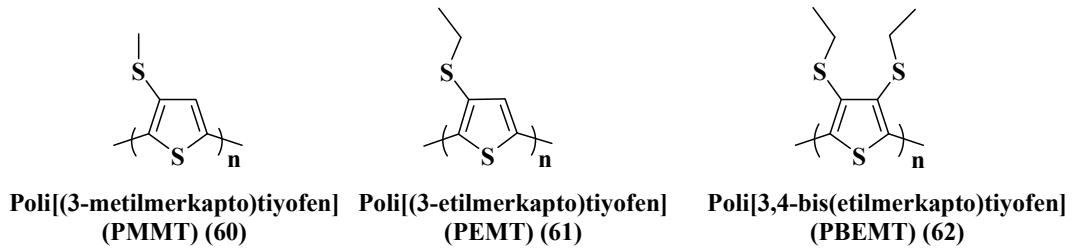
Özel ve ilginç özelliklere sahip EDOT'un (20) keşfinden sonra yeni tiyofen monomerleri ve türevlerinin sentezi üzerine çalışmalara ilgi artmıştır. Literatürde yayınlanan bir başka çalışmada tiyofenin 3-konumuna uzun alkil zincirlerinin süstitüsyonu ile işlenebilir ve yüksek iletken bir seri poli(3-alkiltiyofen) sentezlenmiştir. Poli(3-alkiltiyofen) üzerine yapılan çok sayıda çalışmaya ilaveten, polimerizasyon sırasında monomerlerin α - β' ve β - β' eşleşmesinin olmadığı 3,4-dialkiltiyofen monomerlerinin sentezlenmesi son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu yaklaşım önemli ölçüde bu iki alkil süstitüentinin, polimerin düzlemselliğini bozan büyük sterik engellemesi nedeniyle kısıtlıdır ve konjugasyonun ve elektriksel iletkenliğin azalmasıyla sonuçlanmaktadır. Tiyofenin 3,4-konumları arasındaki halkalaşma sterik engellemeyi önemli ölçüde azaltır. Kanatzidis ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, yeni politiyofen türevi olan poli(3',4'-dibütil-2,2':5',2'-tertiyofen) (DBTT)'lerin (59) sentezi ve özellikleri rapor edilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Poli(3',4'-dibütil-2,2':5',2'-tertiyofen) (DBTT)'nin (59) kimyasal yapısı

Bu yaklaşımla, sterik engel azaltılmış ve çözünür konjuge polimerler üretilmiştir (Wang ve ark. 1995). Poli(DBTT) zincirinde, her bir dibütil sübstitüe tiyofen birimi, sterik engelin azaldığı iki tane sübstitüe olmayan tiyofen birimi ile birbirinden ayrılmıştır. Yan zincirlerin sayısındaki azalma sterik etkilerin minimize edildiği, iki bütil grubunun yer alacağı daha büyük bir alan sağlar ve bu nedenle konjuge polimerin daha çok aynı düzlemde bulunmasına yol açar (Wang ve ark. 1995).

Monosübstitüe politiyofenlere oranla, disübstitüe politiyofenler daha az araştırılmıştır. Wang ve arkadaşları (1995) tarafından yapılan çalışmaya kadar, literatürde merkaptosübstitüe politiyofenlerin çalışmaları üzerine az sayıda rapor vardır. Ayrıca alkil, alkoksi ve karışık alkil, alkoksi disübstitüe poliyofenler de az çalışılmıştır. Poli(3-metilmerkaptotiyofen) (PMMT) (60) hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır ve iletkenlikleri sırayla 10^{-1} ve 10^{-2} S/cm olarak ölçülmüştür. Poli(3-etilmerkaptotiyofen) (PEMT) (61) ve poli[3-4-bis(etilmerkaptotiyofen)] (PBEMT) (62), ilgili 2,5-dihalojen monomerlerin nikel katalizörlüğünde Grignard eşleşme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler hem organik çözücülerde çözünmektedir hem de yükseltgenmiş halde yarı iletkenlik (10^{-3} ve 10^{-7} S/cm) göstermektedir (Wang ve ark. 1995).

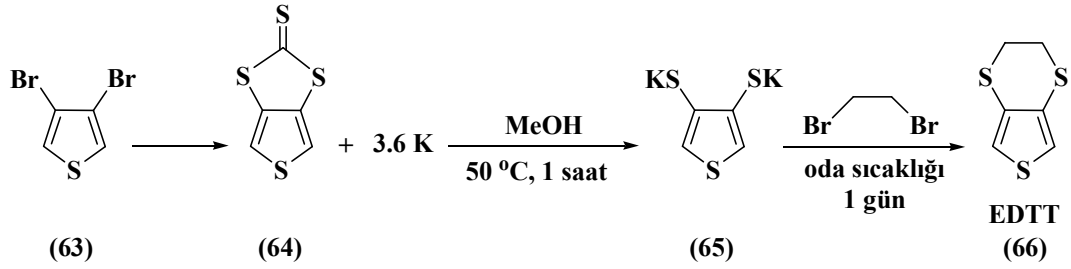


Şekil 2.21. PMMT (60), PEMT (61) ve PBEMT (62) polimerlerinin kimyasal yapıları

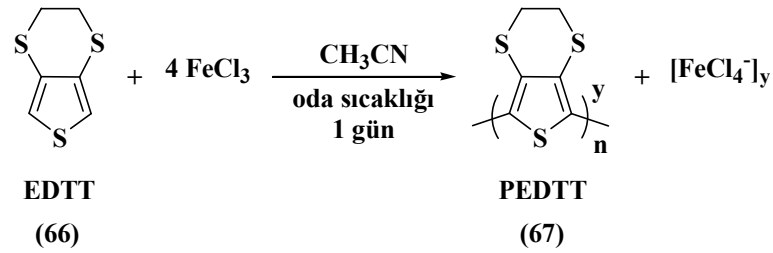
Ancak, hem 3-(etilmerkaptotiyofen) (EMT) hem de 3,4-bis(etilmerkaptotiyofen) (BEMT) monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu başarısız olmuştur (Wang ve ark. 1995).

Wang ve arkadaşlarının 1995 yılında yayınladıkları çalışmada, EDOT (20) monomerine benzer yapı olarak yeni bir monomer olan 3,4-etilenditiyatiyofenin (EDTT) (66) sentezi (Şekil 2.22) bildirilmiştir. Bu yöntem kullanılarak ulaşılan

verimler düşük olmasına rağmen, elektroaktif polimere dönüştürülen etilenditiyo-köprülü tiyofenin tek örneği sentezlenmiştir. Monomer hem kimyasal yöntem (Şekil 2.23) hem de elektrokimyasal yöntem kullanılarak polimerleştirilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda yüksek verimde 3,4-bis(izopropiltiyo)tiyofen sentezi rapor edilmiştir (Wang ve ark. 1995).



Şekil 2.22. 3,4-Etilenditiyatiyofen (EDTT) (66) monomerinin sentezi (Wang ve ark. 1995)

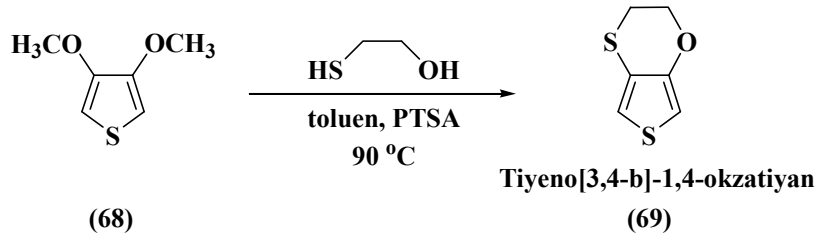


Şekil 2.23. 3,4-Etilenditiyatiyofen (EDTT) monomerinin kimyasal polimerizasyonu (Wang ve ark. 1995)

EDOT'un (20) güçlü elektron sağlayan özelliği ve elektropolimerizasyona yatkınlığı nedeniyle son yıllarda yapılan çalışmaları EDOT (20) ile hibrit konjuge oligomer ve polimerlere yönlendirmiştir. Tiyofen halkasının 3,4-konumlarında bulunan güçlü elektron sağlayan iki alkoksi grubunun varlığının polimerizasyon potansiyelini önemli ölçüde azalttığı daha önce belirtilmişti. Tiyofen serisinde, alkilsülfanil gruplarının alkoksi gruplarından daha güçlü elektron sağlayıcı oldukları bilinmektedir. Bu nedenle, EDOT'un (20) disülfür analogu 3,4-etilenditiyatiyofen (EDTT) (66) EDOT'dan (20) daha düşük (0,18 V daha düşük) yükseltgenme potansiyeli (EDOT (20) için 1,50 V, EDTT (66) için 1,32 V) göstermiştir. Ancak, bu güçlü elektron sağlayan etkiler polimerin elektronik

özelliklerine yansımamıştır ve poli(EDTT)'nin **(67)** poli(EDOT)'dan daha yüksek yükseltgenme potansiyeli ve bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur (Blanchard ve ark. 2002).

Daha sonra, Roncali ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, katalitik miktarda p-toluensülfonik asit (PTSA) varlığında 2-merkaptoetanol ile 3,4-dimetoksitiyofenin transesterleşme reaksiyonuyla, tek basamakta tiyeno[3,4-b]-1,4-okzatiyan **(69)** hazırlanmıştır (Şekil 2.24). Bu deneysel yöntem, 3-süstitüe ve 3,4-disüstitüetiyofenlerin hazırlanması için halihazırda kullanılmaktadır (Blanchard ve ark. 2002).

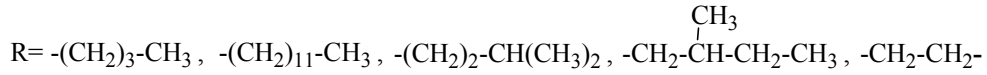
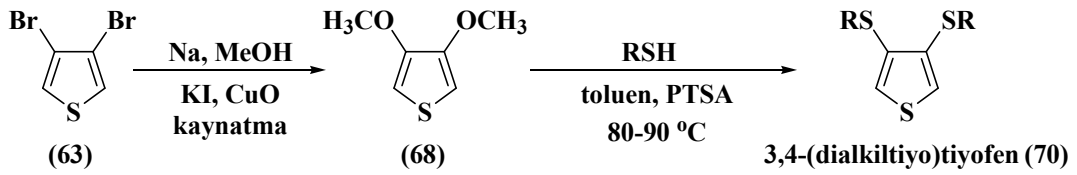


Şekil 2.24. Tiyeno[3,4-b]-1,4-okzatiyan sentezi (Blanchard ve ark. 2002)

Literatürde uygun tiyollerle 3,4-dimetoksitiyofenin asit katalizörlüğünde nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla simetrik süstitüe 3,4-ditiyoetertiyofenlerin sentezlendiği bir başka çalışma daha ilgi çekmektedir. Alkiltiyotiyofenler önceden, halka kapanma reaksiyonları, tiyofenin alkali tuzlarının alkilasyonu veya genellikle dialkil sülfürlerle tenillityum türevlerinin reaksiyonu gibi birkaç yöntemle elde ediliyordu. Kısa alkil zincirlerine sahip 3,4-bis(alkiltiyotiyofenler sentezinde bu reaksiyonların kullanıldığı rapor edilmiştir. Ancak, uzun alkil zincirlerine sahip 3,4-bis(alkiltiyotiyofenin sentezi bildirilmemiştir. Bu çalışmada ise, başlangıç maddesi olarak 3,4-dimetoksitiyofen kullanılarak 3,4-bis(alkiltiyotiyofenlerin sentezlenmesi için genel bir yöntem önerilmiştir. Bu reaksiyon, 3,4-dimetoksitiyofenin çeşitli primer alkollerle 3,4-dialkoksitiyofenleri vermesi için bildirilen sentez yönteminin bir modifikasyonudur (Goldoni ve ark. 1998).

Bu yöntemde öncelikle 3,4-dibromtiyofenden 3,4-dimetoksitiyofen sentezlenmiştir. Daha sonra 3,4-dimetoksitiyofenin uygun tiyoller ile nükleofilik

sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.25). Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve reaksiyon sırasında oluşan metanolün buharlaşmasıyla denge ürünler yönüne kayar. Reaksiyon sırasında tiyollerin uçuculuğundan dolayı kayıpları engellemek ve reaksiyon hızını arttırmak için tiyolün fazlasının kullanılması gerekir. Kullanılan tiyolün ve metanolün kaynama sıcaklıkları arasındaki uygun sıcaklık (reaksiyon için) 80-90 °C'dir (Goldoni ve ark. 1998).



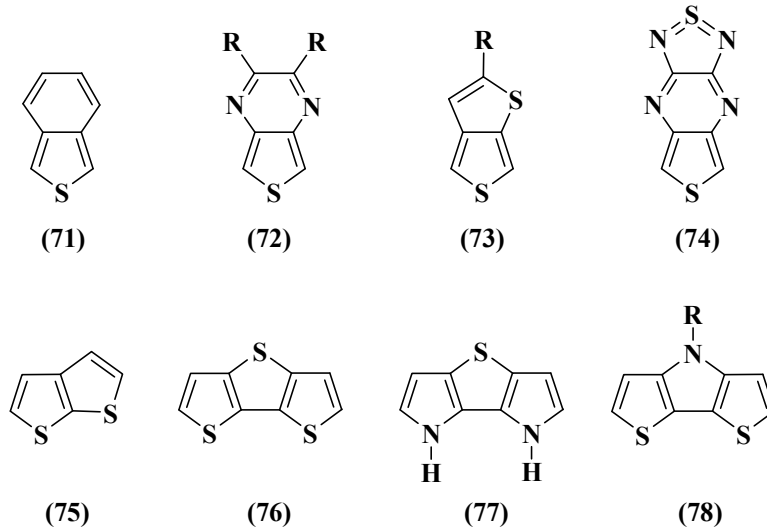
Şekil 2.25. 3,4-(Dialkiltiyo)tiyofenlerin sentezi (Goldoni ve ark. 1998)

Bu yöntemle, 3,4-(dialkiltiyo)tiyofenlerin yanında 3,4-dimetoksitiyofenin etanditiyol ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla 3,4-etilenditiyatiyofen (EDTT) (66) monomeri de sentezlenmiştir (Wang ve ark. 1995). Bilindiği gibi bu monomer (66), Kanatzidis ve grubu tarafından 1995 yılında farklı bir yöntemle sentezlenmiş ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir.

Farklı fonksiyonel gruplarla sentetik modifikasyon olanağı, konjuge polimerlerin etkin uygulamaları için son derece önemlidir. Çözünebilir ve kararlı sistemlerin polimerlerin uygulamaları için gerekli olduğu ve bu polimerlerin arzu edilen özelliklerinin konjugasyonun uzunluğuna bağlı olduğu bilinmektedir. Artan konjugasyon bant aralığını ve yükseltgenme potansiyelini düşürür (Roncali 1997; Pomerantz 1998). Bu yüzden, polimer özelliklerinin böyle etkin bir şekilde kontrol edilebilmesi, daha öncede belirtildiği gibi teknolojik olarak yararlı malzemelerin üretimi için bir anahtardır.

Polimer özelliklerini ayarlamak için bir başka yaklaşım, tekrar eden birimlerde aromatik halkaların birleşmesi-halkalaşmasıdır. Böyle birleşmiş-halkalı

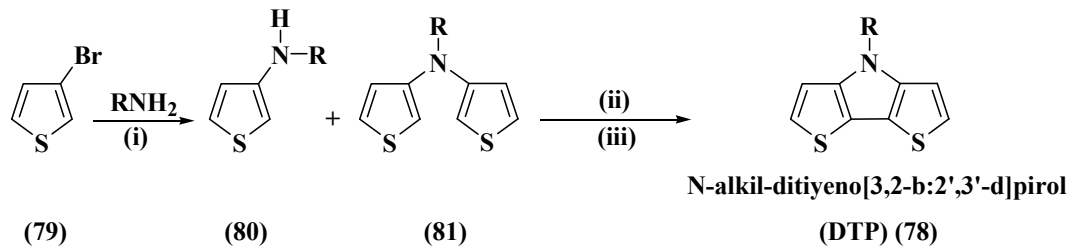
öncü maddelerin kullanımı düşük bant aralığının sağlanmasında ve konjuge polimerlerin üretilmesinde güçlü bir yaklaşımdır. Böyle birleşmiş halka sistemi içeren ilk örnek izotiyanaftendir ve bu polimer politiyofenden yaklaşık olarak 1 eV kadar daha düşük olan 1,0-1,2 eV bant aralığına sahiptir (Roncali 1997; Pomerantz 1998; Wudl ve ark.1984; Kobayashi ve ark. 1985). (Şekil 2.26)'da gösterilen poli(izotiyanaften) (**71**) ve türevleri ile elde edilen sonuçlar, potansiyel öncü maddeler olarak birleşmiş-halka sistemlerine ilgiye yol açmıştır. Özellikle, çeşitli tiyeno[3,4-b]pirazinler (**72**) (Pomerantz ve ark. 1992; Kastner ve ark. 1995), tiyeno[3,4-b]tiyofen (**73**) (Pomerantz ve Gu 1997), [1,2,5]tiyadiazol[3,4-b]tiyeno[3,4-e]pirazin (**74**) (Tanaka ve Yamashita 1997), tiyeno[2,3-b]tiyofen (**75**) (Jow ve ark. 1986; Danieli ve ark. 1986), ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (**76**) (Jow ve ark. 1986; Taliani ve ark. 1989), diprolo[3,2,-b: 2',3'-d]tiyofen (**77**) (Berlin ve ark. 1992) ve ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]piroller (**78**) (Kenning ve ark. 2002; Berlin ve ark. 1992; Pagani 1994) araştırılmıştır (Şekil 2.27).



Şekil 2.26. İletken malzemeler için birleşmiş-halkalı öncü maddeler (Ogawa ve Rasmussen 2003).

Birleşmiş-halka sistemi içeren öncü maddelerin kullanımı, düşük bant aralığına sahip polimerler için mükemmel bir yaklaşım olurken, böyle maddelerin sentezi oldukça zahmetlidir ve özellikle polimer çözünürlüğü için gerekli yan zincirlerin oluşturulması zordur. Literatürde yer alan böyle bir çalışmada, Ogawa ve Rasmussen (2003) tarafından, N-alkil-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirollerin (**78**)

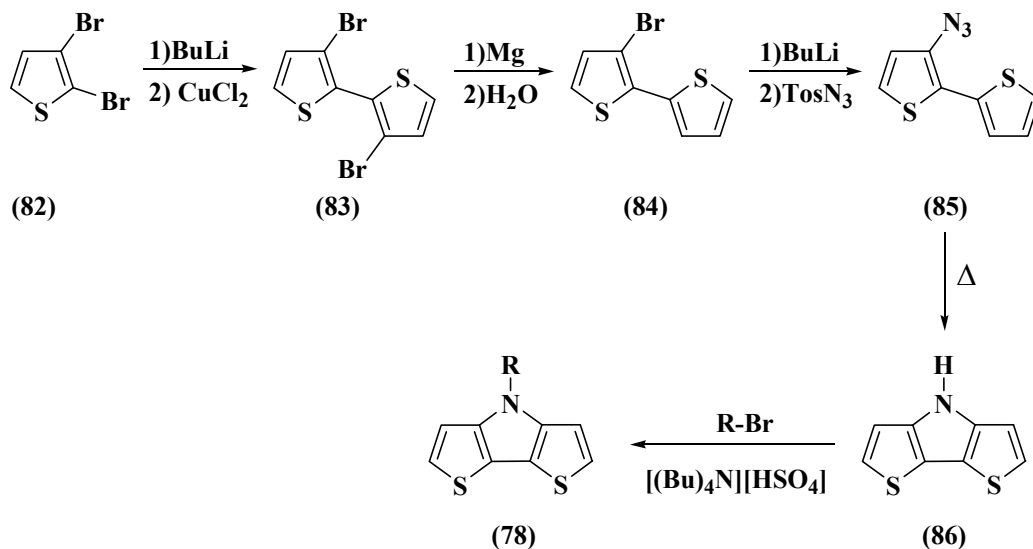
sentezi için hem basit hem de etkili bir yöntem geliştirilmiştir (Ogawa ve Rasmussen 2003). Bu yöntemde, kullanılan N-alkil-N-(3'-tenil)aminotiyofenler, Ogawa ve Rasmussen tarafından (2001) yılında yapılan çalışmada 3-bromtiyofenin aminlerle reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan N-alkilaminotiyofen bileşiği ve N-alkil-N-(3'-tenil)amino tiyofen uygun bir yöntemle birbirinden kolaylıkla ayrılmıştır. Daha sonra aynı çalışma grubunun 2003 yılındaki çalışmalarında, 2001 yılında sentezlenen N-alkil-N-(3'-tenil)amino tiyofenler, 2,2' konumlarından bromlanmış ve daha sonra DMF/Cu varlığında halka oluşumu ile N-alkilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]piroller (DTP) (**78**) sentezlenmiştir (Şekil 2.27) (Ogawa ve Rasmussen 2003).



i. $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{tBu})_3$, NaO^tBu , ksilen; ii. NBS, DMF; iii. Cu
R: C_6H_{13} ; C_8H_{17} ; $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; p- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Ph}$

Şekil 2.27. N-Alkilditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirollerin genel sentez yöntemi (Ogawa ve Rasmussen 2003)

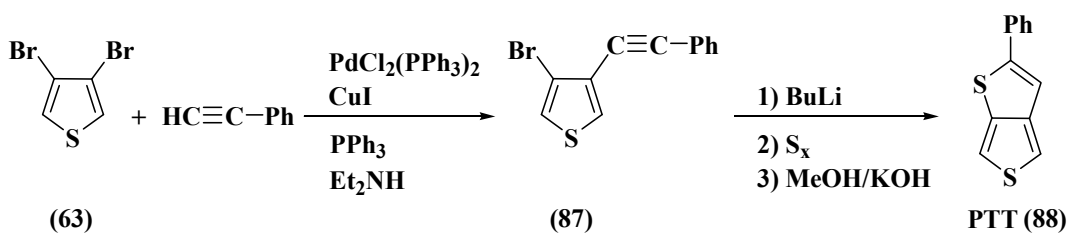
Bu sentetik yöntem çözünabilir poli(DTP)'lerin üretilmesi için gerekli, arzu edilen uzun alkil zincirli öncü maddelerin ve çeşitli N-alkil DTP'lerin (**78**) sentezi için oldukça kullanışlı ve uygulanabilir bir yöntemdir. DTP (**78**) bileşiklerinin sentezi öncelikle Zanirato ve arkadaşları tarafından 1983 yılında rapor edilmiştir (Zanirato ve ark. 1983). Daha sonra Zotti ve arkadaşları bu çalışmayı genişleterek Şekil 2.28'de gösterilen yöntemle N-alkil DTP'lerin (**78**) sentezi gerçekleştirmişlerdir (Berlin ve ark. 1992). Ancak, bu yöntem Ogawa ve Rasmussen (2003)'in yöntemiyle karşılaştırıldığında, reaksiyonun basamak sayısının çok fazla olması ve ticari olarak satılan başlangıç maddesi 2,3-dibromtiyofenin 3-bromtiyofenden üç kat daha pahalı olması gibi dezavantajları olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.28. N-alkil-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirollerin sentezi için yapılan ilk çalışmalar (Berlin ve ark. 1992)

N-alkil DTP bileşiklerinin spektroskopik ve elektronik özellikleri incelendiğinde, pirol yapısının düşük yükseltgenme potansiyeline, tiyofenin ise yüksek konjugasyona katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Ogawa ve Rasmussen 2003).

Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise düşük bant aralığına sahip yeni bir polimer üretmek için, 3,4-dibromtiyofenden 2-feniltiyeno[3,4-b]tiyofen (PTT) (**88**) sentezlenmiştir (Şekil 2.29). PTT (**88**) elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerleştirilmiştir.

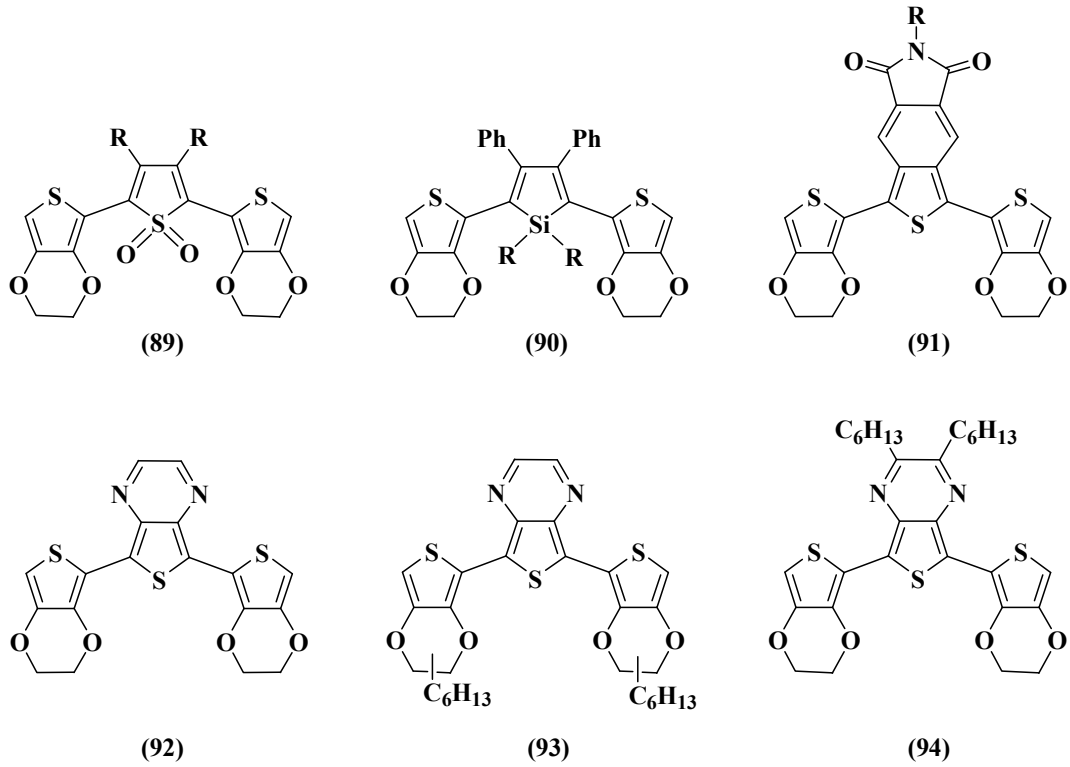


Şekil 2.29. 2-Feniltiyeno[3,4-b]tiyofen (PTT) sentezi (Neef ve ark. 1999)

Bitişik halka sistemi içeren bu tarz monomerlerin sentezi, elde edilecek polimerin elektronik özelliklerini değiştirmesi ve düşük bant aralığına sahip

polimerlerin üretilmesi için oldukça önemlidir. Monomer üzerindeki birleşmiş ikinci aromatik halka ve sübstitüe fenil grubu konjugasyonun artmasını sağlamaktadır (Neef ve ark. 1999).

İki EDOT (**20**) birimi arasında akseptör bir grubun bulunması da son yıllarda yaygın kullanılan bir yaklaşımdır. İlgili polimerlerin bant aralığının büyüklüğü, akseptör grubun hem geometrik hem de elektronik etkisine bağlıdır. Bu nedenle, S,S-dioksit tiyofen halkası güçlü akseptör olmasına rağmen, 2,5-bis(3,4-etilendioksitiyofen)-3,4-dialkiltiyofen-1,1-dioksitten (**89**) elde edilen polimerler, kristalografik ve teorik sonuçlara göre konjuge sistemin bükülmesinden dolayı 1,90 eV yüksek bant aralığı gösterirler (Casado ve ark. 2005).

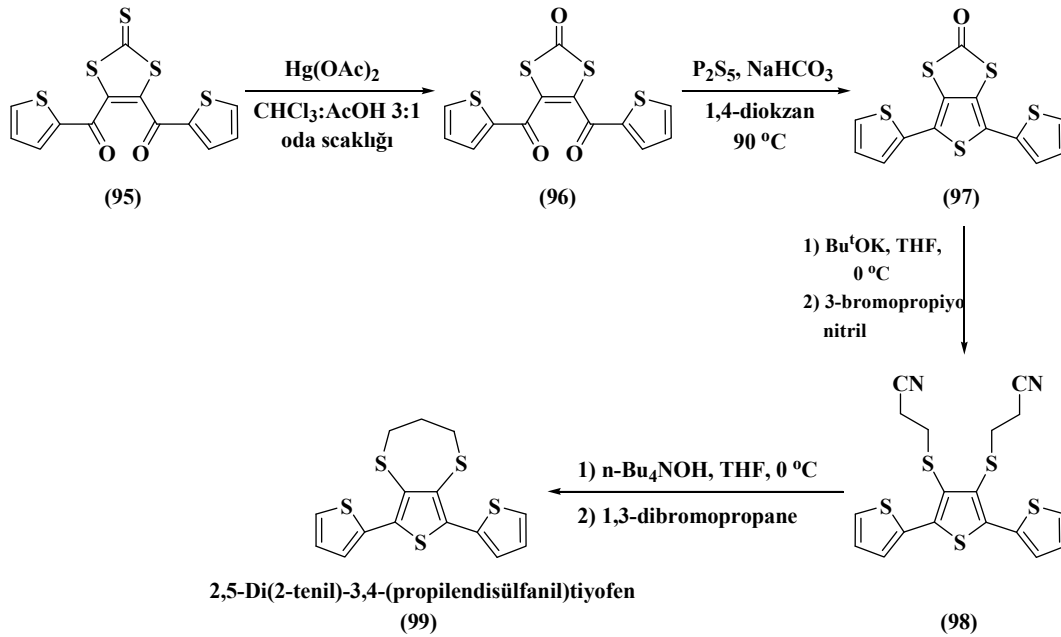


Şekil 2.30. EDOT-akseptör-EDOT türü monomerlerin kimyasal yapıları

2,5-Bis(3,4-etilendioksitiyofen)-3,4-difenilsilolün (**90**) elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer 1,30-1.40 eV bant aralığına sahipken, benzo[c]tiyofen-N-2"-etilhekzil-4,5-dikarboksimit (**91**) akseptör birimi içeren polimer 1,1 eV bant

aralığına sahiptir (Sönmez ve ark. 2003). Akseptör birim olarak tiyeno[3,4-c]-pirazin içeren EDOT türevleri de (92-93-94) sentezlenmiştir (Şekil 2. 31) (Berlin ve ark. 2004; Casado ve ark. 2005).

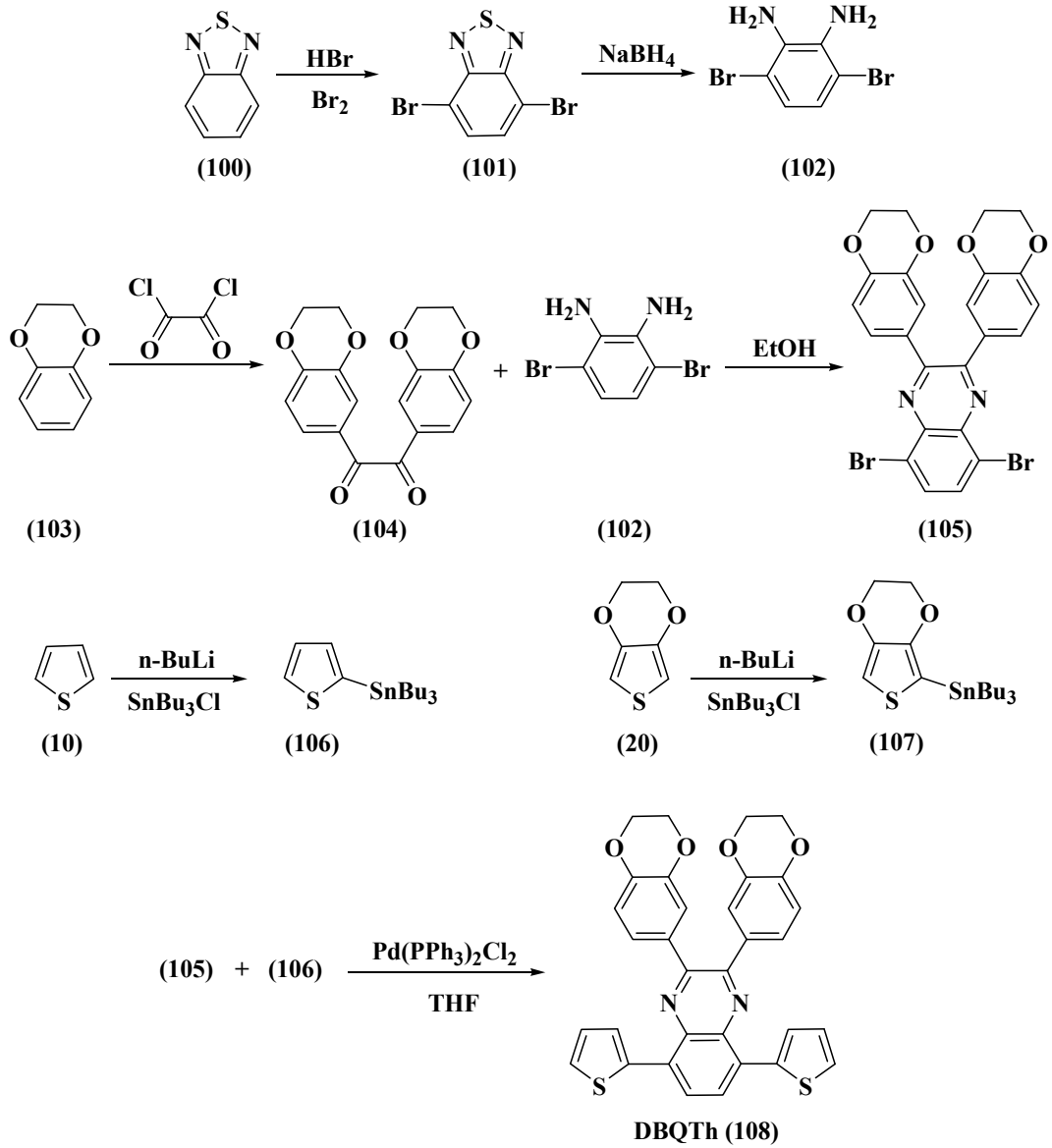
Literatürde yer alan başka bir çalışmada ise bis(tiyoeter) yan grupları içeren 2,5-di(2-tenil)-3,4-bis(tiyoalkil)tiyofenler sentezlenmiştir ve elektrokimyasal polimerizasyon ile polimerleri hazırlanmıştır (Şekil 2.31). Literatürde verilen bilgiye göre, 3-(etilmerkapt)tiyofen (EMT) ve 3,4-bis(etilmerkapt)tiyofen (BEMT) gibi alkilsulfanil tiyofen türevlerinin radikal katyonlarındaki elektron yoğunluğu dağılımının α, α' -eşleşmesi için uygun olmadığı teorik hesaplamalarla gösterilmiştir. Bu nedenle, hem tiyoalkil gruplarının sterik etkisinin azaldığı hem de elektrokimyasal olarak daha kolay polimerleştirilebilen 3',4'-bis(alkilsulfanil)tertiyofenlerin sentezi ve elektrokimyasal polimerizasyonu son yıllarda büyük ilgi çekmektedir (Pozo-Gonzalo ve ark. 2002).



Şekil 2.31. 2,5-Di(2-tenil)-3,4-bis(alkilsulfanil)tiyofenlerin sentezi (Pozo-Gonzalo ve ark. 2002)

Son yıllarda, donör-akseptör-donör gruplardan oluşan polimerlerin elektrokromik özellikleri üzerine donör (elektronca zengin) ve akseptör (elektron yoksunu) grupların etkileri ile ilgili çalışmaların yoğunluk kazandığı daha önce belirtilmişti. Bu bağlamda Toppare ve grubu tarafından (2009) yapılan bir

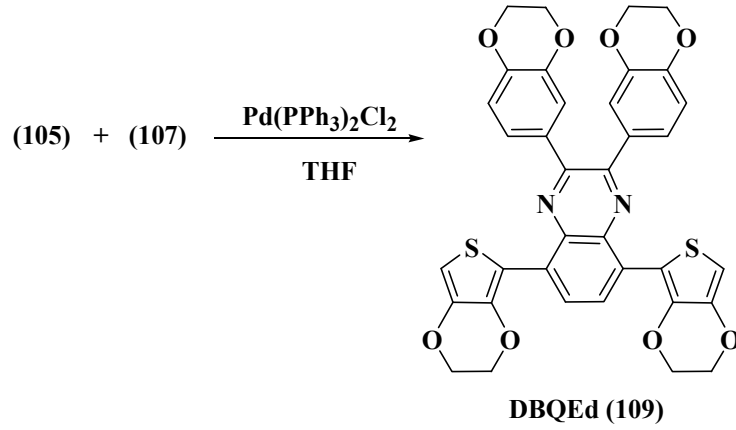
çalışmada, donör heterosiklik yapıların polimerin elektrokromik özelliğine etkisini incelemek amacıyla Stille eşleşme reaksiyonuyla iki yeni monomer sentezlenmiştir (Şekil 2.32 ve 33) (Tarkuç ve ark. 2009).



Şekil 2.32. DBQTh (108) monomerinin sentezi (Tarkuç ve ark. 2009)

Bu monomerlerden birinde donör grup olarak EDOT (**20**) diğerinde ise tiyofen kullanılmıştır. Monomerlerde akseptör grup olarak ise kinoksalin türevi bulunmaktadır. Hem DBQTh (**108**) (2-(2,3-dihidrobenzo[b][1,4]-dioksin-6-il)-3-

(2,3-dihidro-benzo[b][1,4]-dioksin-7-il)-5,8-di(tiyofen-2-il)kinoksalin) hem de DBQEd (109) (2-(2,3-dihidrobenzo[b][1,4]-dioksin-6-il)-3-(2,3-dihidrobenzo[b][1,4]-dioksin-7-il)-5-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-8-(2,3-dihidro-tiyeno[3,4-b][1,4]-dioksin-7-il)kinoksalin)'nin elektrokimyasal olarak aktif olduğu bulunmuştur ve polimerleri hazırlanmıştır.

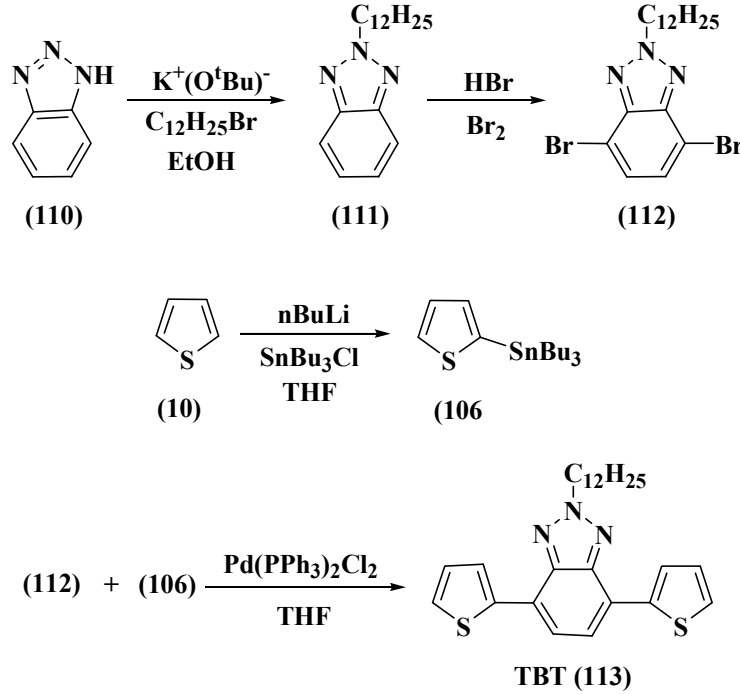


Şekil 2.33. DBQEd (109) monomerinin sentezi (Tarkuç ve ark. 2009)

Bu çalışmada polimerlerin spektrokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri üzerine farklı donör süstitüentlerin etkisi incelenmiştir. Güçlü donör grup EDOT (20) birimi içeren PDBQEd'in aynı kinoksalin akseptör grubuna sahip tenil türevine göre (PDBQTh) daha düşük bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, PDBQEd için donör-akseptör-donör polimer türünden beklenen iki farklı absorpsiyon bandı 423 nm ve 738 nm'de gözlenirken, PDBQTh için 630 nm'de tek absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kolorimetri analizlerinde ise PDBQTh mavi renk gösterirken, PDBQEd ise nötral halde yeşil renk göstermiştir (Tarkuç ve ark. 2009).

Diğer taraftan, yine Toppare ve grubu tarafından 2009 yılında yapılan bir başka çalışmada, benzotriazol grubunun akseptör olarak kullanıldığı yeni bir donör-akseptör-donör polimer olan (PTBT) sentezlenmiştir (Balan ve ark. 2009). Bu elektrokromik özelliğe sahip polimer kırmızı-yeşil-mavi [RGB (Red-Green-Blue)] renk skalasındaki bütün renkleri gösteren ve çözünürlüğü, işlenebilirliği oldukça yüksek olduğu için LED'lerde ve güneş pillerinde kullanılabilecek oldukça önemli bir polimerdir. PTBT, optoelektronik uygulamalar için bütün

özellikleri tek bir polimerde taşımaktadır. Şekil 2.34'de 2-dodesil-4,7-di(tiyofen-2-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (TBT) (**113**) monomerinin sentezi verilmiştir.



Şekil 2.34. TBT (**113**) monomerinin sentezi (Balan ve ark. 2009)

Sonuç olarak literatür değerlendirmesi incelendiğinde, farklı sentez yöntemleri geliştirilerek pek çok yeni tiyofen türevinin sentezlendiği ve polimerlerinin hazırlandığı görülmektedir. Tiyofen birimlerindeki çeşitli sübstitüentlerin, polimerleşme reaksiyonlarında ve polimerlerin özellikleri üzerinde farklı etkileri olduğu kaydedilmiştir. Diğer taraftan, son yıllarda donör-akseptör gruplar içeren yeni tiyofen polimerleri hazırlandığı ve ileri teknolojik malzemelerde kullanıldığı bildirilmiştir. Dolayısıyla, özellikli gruplar içeren ve farklı uygulama alanlarında kullanılacak olan yeni monomerlerin sentezine her geçen gün bir yenisi eklenmektedir. Sentezlenen her bir monomer ve polimer farklı özellikler taşıdığından dolayı yeni monomerlerin ve polimerlerin sentezi sürekli ilgi gören bir konudur.

Bu bağlamda eldeki literatür bilgileri doğrultusunda, ilginç ve farklı özelliklere sahip yeni 3,4-disübstitüetiyofen türevlerinin tasarlanması ve sentezlenmesi konusunda organik kimyacılar büyük görevler düşmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Madde ve Malzemeler

Sentezlerde ve dönüşümlü voltametri deneylerinde kullanılan organik çözücüler (Aldrich marka) ticari olarak satın alınmıştır ve yeniden damıtıldıktan sonra 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir.

Alkilaminotiyofen türevlerinin sentezinde kullanılan 3,4-dibromtiyofen ticari olarak satın alınmamıştır. Bu nedenle, literatürde verilen yönteme göre sentez koşulları iyileştirilerek sentezlenmiştir (Beyazyıldırım ve ark. 2006).

Başlangıç maddelerinin ve alkilaminotiyofen türevlerinin sentezinde kullanılan diğer kimyasal maddelerin (Aldrich, Merck, Fluka marka) bir kısmı ticari olarak satın alınmış, bir kısmı ise Anadolu Üniversitesi Fen fakültesi Kimya Bölümü deposundan temin edilmiştir ve hiçbir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır.

Potasyum karbonat (K_2CO_3), tetrabütil amonyum tetrafloroborat ($TBABF_4$), tetrabütil amonyum perklorat ($TBAClO_4$) havanda öğütülerek toz haline getirildikten sonra 200 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat tutularak nemi uzaklaştırılmış ve vakum altında muhafaza edilmiştir.

Kolon kromatografisi uygulamalarında Fluka 60 F₂₅₄ partikül boyutu 0.063-0.2 mm (70-230 mesh ASTM) olan silikajel kullanıldı.

Sentezlerde kullanılan balon ve soğutucular ile kullanılan diğer cam malzemeler borasilikattan yapılmış ısıya dayanıklı malzemelerdir.

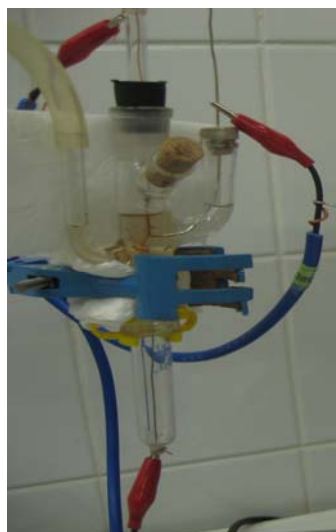
3.2. Kullanılan Cihazlar

Maddelerin erime noktaları Sanyo Gallenkamp erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.

Sentezlenen maddelerin yapı tayinleri için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanıldı. Kırmızı ötesi analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı ile yapıldı. 1H - ^{13}C NMR nükleer manyetik rezonans spektrumları 5 mm PABBO BB-ters eğimli prob ile Bruker 500 MHz Ultrashield Spektrometre

cihazında alındı. ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları dötero-çözücü içindeki tetrametilsilana göre ölçülmüştür. Spektral yarımalar; s, singlet (tekli); d, doublet (ikili); dd, double doublet (ikilinin ikilisi); t, triplet (üçlü); q, quartet (dörtlü); m, multiplet (çoklu); ve br, broad (geniş) olarak verilmiştir. Reaksiyon takibi ve sentezlenen maddelerin kütle analizleri Thermo Finnigan Polaris Q Ion Trap GC (Trace GC ultra)/ MS cihazında yapıldı. Maddelerin element analizi Elementar VARIO EL III element analiz cihazı ile yapıldı.

Elektrokimyasal çalışmalarda dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı ve deneysel çalışmalar VoltaLab PST050 Analitik potantiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, çalışma elektrodu (ÇE) olarak Pt elektrot, referans elektrot (RE) olarak Ag^+/AgCl elektrot ve karşıt elektrot (KE) olarak ise Pt elektrot içeren üçlü elektrot sistemi kullanıldı.



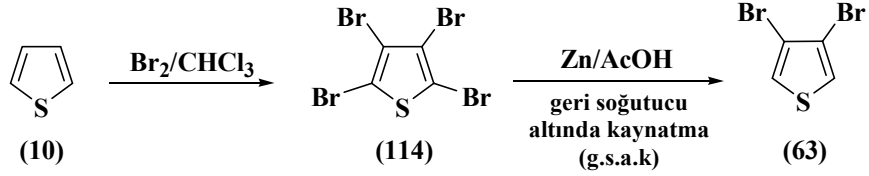
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri hücresi

3.3. Yöntem

Tez çalışması kapsamında planlanan deneyler ve hedeflenen tiyofen türevlerinin eldesinde kullanılacak genel sentez yöntemleri aşağıda kısaca özetlenmektedir.

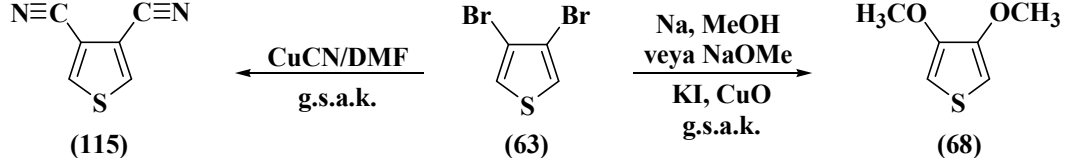
3.3.1. Başlangıç maddelerinin sentez yöntemleri

Bu çalışmada, farklı süstitüentlere sahip yeni tiyofen türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle öncelikle başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan 3,4-dibromtiyofen (**63**) sentezi planlanmıştır.



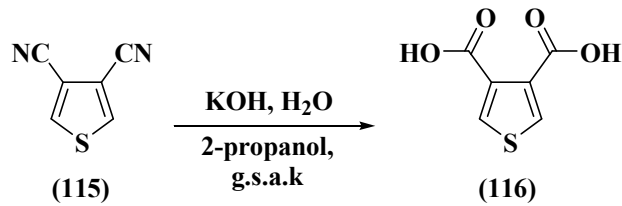
Şekil 3.2. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) sentezi

Daha sonra 3,4-dibromtiyofenin (**63**) basit karbon ve oksijen nükleofilleri ile süstitüsyon reaksiyonları incelenecektir. Böylece uygun koşullarda 3,4-disiyanotiyofen (**115**) ve 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) sentezi gerçekleştirilecektir.



Şekil 3.3. 3,4-Disiyanotiyofen (**115**) ve 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) sentezi

3,4-Disiyanotiyofen (**115**) sentezi başarı ile tamamlanırsa, bileşik bazik reaksiyon koşullarında hidroliz edilerek tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezi gerçekleştirilecektir.

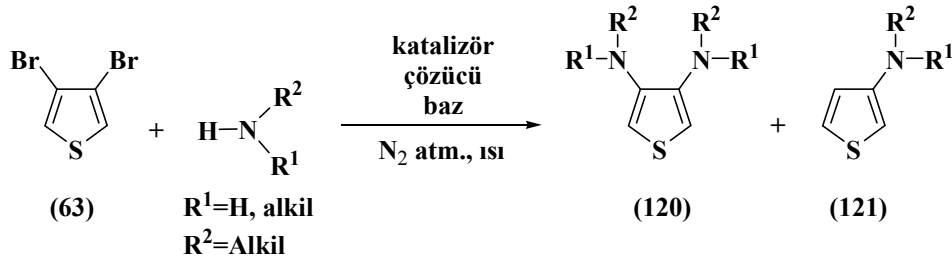


Şekil 3.4. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezi

Çalışmaların ilerleyen kısmında, yukarıda verilen yöntemlerle sentezlenen 3,4-disübstütiyofen bileşiklerinin farklı reaktiflerle türevlendirilmeleri üzerine çalışmalar planlanmaktadır.

3.3.2. 3,4-Dibromtiyofenin aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının incelenmesi

Tez çalışması kapsamında başlangıç maddelerinin sentezi başarıyla tamamlandıktan sonra, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) çeşitli primer ve sekonder aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları (S_NAr) araştırılacaktır. Bu amaçla öncelikle ideal reaksiyon koşullarının belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilecektir. Bir aromatik halojenür bileşiği olan 3,4-dibromtiyofenin (**63**) aminleme reaksiyonu için farklı çözücü, katalizör ve baz içeren sentez yöntemleri denenecektir. Reaksiyon koşullarının ürün dağılımı ve verimi üzerine etkileri incelenecektir. Yüksek verimlerin elde edildiği en ideal deney koşulları belirlendikten sonra, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) farklı aminlerle reaksiyonundan monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin sentezi araştırılacaktır.

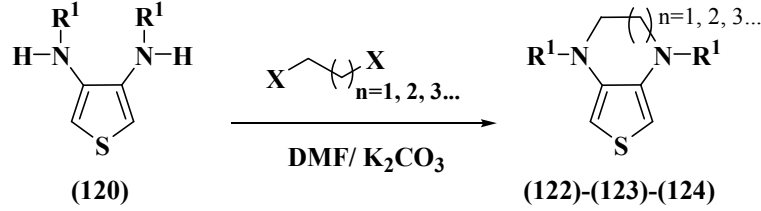


Şekil 3.5. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin (120-121) sentezi

3.3.3. 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin halka kapanma reaksiyonlarının denenmesi

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) primer aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları başarıyla sonuçlanırsa, elde edilecek 3,4-dialkilaminotiyofen (**120**)

türevlerinin farklı dihalojenalkanlar ile halka kapanma reaksiyonları incelenecek ve yeni aminotiyofen türevleri sentezlenecektir.

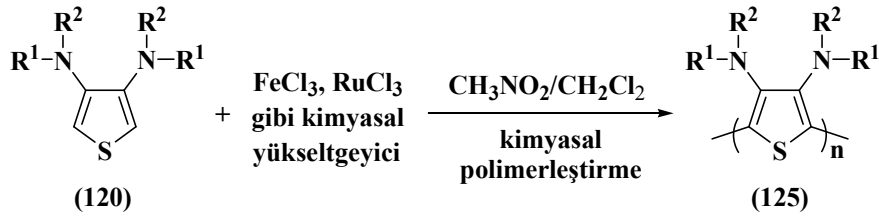


Şekil 3.6. 3,4-Dialkilaminotiyofen (120) türevlerinin halka kapanma reaksiyonu

3.3.4. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevlerinin polimerleştirilmeleri

Tez çalışmasının bu basamağında, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da sentezi önerilen 3- ve 3,4-alkilaminotiyofenler ve türevlerinden sentezi başarılı bir şekilde tamamlanan yeni türevlerin kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme yöntemleri ile polimerleştirilmeleri araştırılacaktır.

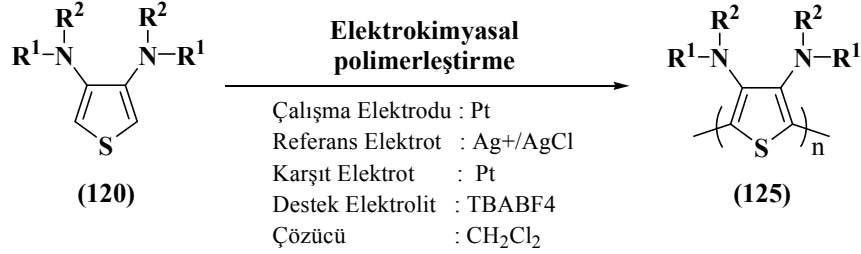
Kimyasal yöntemle polimerleştirme reaksiyonları, diklormetan, kloroform ve nitrometan gibi çözücüler içinde FeCl_3 , RuCl_3 gibi yükseltgeyici kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilecektir.



Şekil 3.7. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevleri için kimyasal polimerleştirme yöntemi

Diğer taraftan, alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal davranışları ve homopolimerizasyon olasılıkları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenecektir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, çalışma elektrodu (ÇE) olarak Pt elektrot, referans elektrot (RE) olarak Ag^+/AgCl elektrot

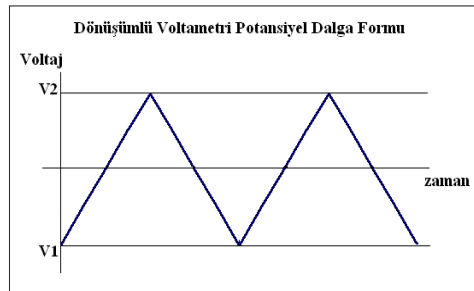
ve karşıtlı elektrot (KE) olarak ise Pt elektrot içeren üçlü elektrot sistemi kullanılacaktır.



Şekil 3.8. 3- ve 3,4-Alkilaminotiyofen türevleri için elektrokimyasal polimerleştirme yöntemi

Dönüşümlü voltametri geniş bir aralıktaki yükseltgenme indirgenme sürecini anlamak için kullanışlı bir yöntemdir. Özellikle iletken polimerlerin sentezleri ve redoks reaksiyonlarının incelenmesi için oldukça yararlıdır (Lund ve Baizer, 1991).

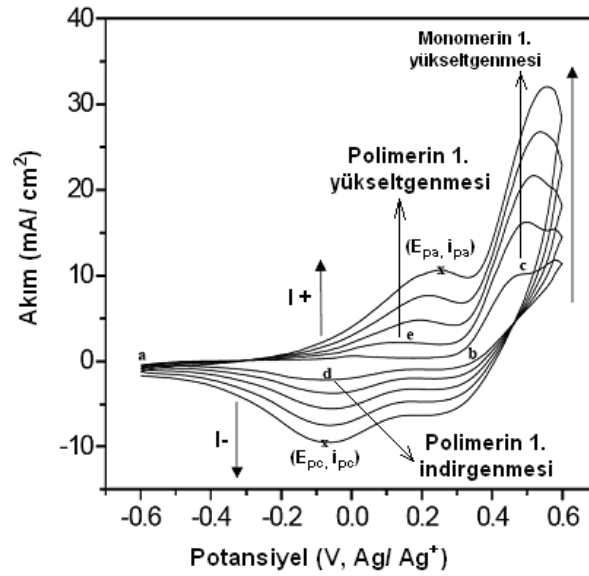
Bu teknikte, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun akım cevabı, Şekil 3.9'daki gibi bir üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır. Potansiyel önce doğrusal olarak değiştirilir, sonra tarama yönü tersine çevrilir ve potansiyel başlangıç değerine getirilir.



Şekil 3.9. Üçgen dalga formu

Akım cevabı potansiyelin fonksiyonu olarak görüntülenir (Şekil 3.10) (Skoog ve ark. 1998). Çalışma elektrodunun yükseltgenme ya da indirgenme gücü uygulanan potansiyel yoluyla kontrol edilebilir. Tipik olarak, anodik bölgedeki tarama sırasında elektronca zengin monomerlerin polimerizasyonu redoks

reaksiyonlarının gerçekleşmediği düşük potansiyellerde başlar (a). (b) potansiyelinde elektrot, monomeri radikal katyona yükseltgemek için yeterli yükseltgeme potansiyeline sahiptir. Elektrot yüzeyinde monomer derişimi sıfıra yaklaşıncaya kadar, anodik akım hızlı bir şekilde artar (b-c), (c) pik akımı oluşur ve elektrot çevresindeki çözeltide monomer azaldığı için daha sonra akım azalır. Monomerin yükseltgenmesi, elektrot civarında oligomerlerin oluşmasını sağlayan kimyasal eşleşmeyi izler.



Şekil 3.10. Tersinir redoks reaksiyonu için dönüşümlü voltamogram

Oligomerler belli bir uzunluğa ulaştığında elektrot yüzeyinde birikmeye başlarlar ve zincirler uzamaya başlar. Çalışma elektrodunda biriken polimerin elektroaktifliği katodik bölgedeki tarama (d) sırasında yükseltgenmiş polimerin indirgenmesiyle ilgili pikin ortaya çıkmasıyla anlaşılmaktadır. İkinci pozitif taramada monomerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşük bir potansiyelde bir başka yükseltgenme piki (e) ortaya çıkar. Bu yükseltgenmeyle meydana gelen nötral polimerden kaynaklanır. Bir başka önemli gerçek, ikinci taramada ve izleyen taramalarda monomerin yükseltgenme pik akımındaki artmadır. Pik akımı elektrot alanı ile doğru orantılıdır ve pik akımındaki bu artma, elektrodosit polimerin daha gözenekli morfolojisinden dolayı çalışma elektrot alanının artmasına dayandırılır (Schwendeman 2002).

Bir polimere ait dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, anodik pik akımı (ipa), katodik pik akımı(ipc), anodik pik potansiyeli (Epa) ve katodik pik potansiyellerinin (Epc) büyüklüğü yanında tarama hızı, (switching) anahtarlama potansiyelleridir. Polimer redoks özellikleri polimerin pik potansiyellerinin büyüklüğü aracılığıyla karakterize edilirken, çalışma elektrodunda sürekli bir polimerin biriktiği polimerin anodik ve katodik pik potansiyellerindeki artış yoluyla gözlenebilir (Schwendeman 2002).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, substrat olarak kullanılan 3,4-dibromtiyofenin (**63**) sentezi ve yapısal analizi yapıldı. Bu amaçla, öncelikle tiyofenin brom (Br_2) ile reaksiyonundan tetrabromtiyofen (**114**) sentezlendi. Daha sonra tetrabromtiyofenin (**114**) çinko/asetik asit ($\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$) kullanılarak indirgenmesiyle 3,4-dibromtiyofen (**63**) elde edildi (Beyazyıldırım ve ark. 2006).

3,4-dibromtiyofen (**63**) sentezi başarıyla tamamlandıktan sonra 3,4-dibromtiyofenin (**3**) siyanür (CN^-) nükleofili ile reaksiyonundan 3,4-disiyanotiyofen (**115**) ve metoksi (MeO^-) nükleofili ile reaksiyonundan ise 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) bileşikleri sentezlendi. Ardından, 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) bazik ortamda hidrolizi ile tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra, tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten (**116**) uygun reaksiyon koşullarında ester (**117**) ve imit (**8**) türevleri hazırlandı. Ayrıca, tiyofen-3,4-dikarboksimit türevinin (**118**) Gabriel sentez yöntemi ile alkillenerek azota bağlı farklı alkil grupları içeren yeni dioksopiroloitiyofen türevlerinin (**119**) sentezi denendi.

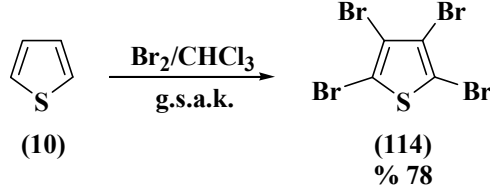
Elde edilen başlangıç maddelerinin kimyasal yapısı erime noktası tayini ve FTIR, ^1H - ^{13}C NMR, GCMS teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Tiyofen türevlerinin deneysel sonuçları ve yapı tayinlerinde kullanılan spektroskopik bilgiler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Tetrabromtiyofen (**114**)

Tetrabromtiyofen (**114**), tiyofenin (**10**) kloroform içinde bromlanmasıyla elde edilmiştir.

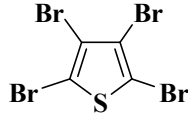
8 mL (8,4 g, 0,1 mol) tiyofenin (**10**) 3 mL kuru kloroformdaki çözeltisi buz banyosunda soğutularak üzerine 22 mL (0,4 mol) brom 2-3 saat boyunca damla damla ilave edildi. Bromun son 6,5 mL'si soğutmaya gerek duymadan eklendi. Daha sonra karışım 3,5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (g.s.a.k). Kaynatma

esnasında mutlaka krem renkli katı ayrılmalıdır. Eğer bu sırada katı oluşmadıysa kaynatmaya devam edilir ve 2-3 mL daha brom ilave edilir.



Şekil 4.1. Tiyofenden (10) tetrabromtiyofen (114) sentezi

Kaynatma sonrasında karışım soğutulduktan sonra 5 mL 2 M NaOH dikkatlice ilave edilip, 30 dk boyunca ısıtılarak şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Karışım büyük bir behere alındı ve oda sıcaklığına soğutuldukça oluşan kristalin kütle süzülüp bol suyla yıkandı. Daha sonra sıcak kloroformdan yeniden kristallendirildi, krem renklidir katı olan tetrabromtiyofen (**114**) kristalleri elde edildi (31 g, verim % 78).

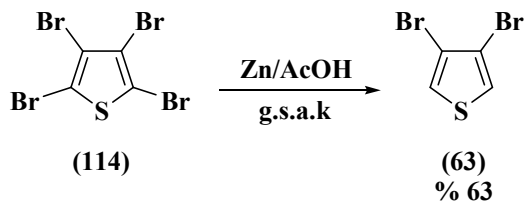


E.n. 116-117 °C. FTIR (KBr, cm^{-1}) 1631, 1484, 1405, 1271, 1008, 856, 733. ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 116,9 (ThC-2); 110,3 (ThC-1).

4.1.2. 3,4-Dibromtiyofen (**63**)

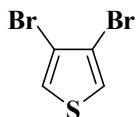
Tetrabromtiyofenin (**114**) Zn/AcOH ortamında indirgenmesi sonucu 3,4-dibromtiyofen (**63**) elde edilmiştir. Genel sentez yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

İki boyunlu bir balona 10 g çinko (Zn) tozu alındı, üzerine 20 mL asetik asit (AcOH) ve 40 mL saf su ilave edildi. Karışım ısıtıldı ve kaynamaya başlayınca 30 g (0,075 mol) tetrabromtiyofen (**114**) spatülle parça parça 1 saat boyunca ilave edildi. Karışım 2 saat daha kaynatıldıktan sonra balona 100 mL daha saf su ilave edildi ve reaksiyon sistemi su buharı damıtmasına çevrildi.



Şekil 4.2. Tetrabromtiyofenden (114) 3,4-dibromtiyofen (63) sentezi

Damıtma sırasında toplama balonunda reaksiyon sırasında oluşan 3-bromtiyofen ve 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile su karışımı elde edildi. Ayrılan destilat ayırma hunisine aktarıldı ve bol eterle ürün eter fazına alındı. Eter fazı önce su sonra doygun sodyum karbonat çözeltisi ile ve ardından tekrar su ile yıkandı. Eter fazı bir gece MgSO_4 'da bekletilerek kurutuldu ve MgSO_4 süzülerek uzaklaştırıldıktan sonra eter uzaklaştırıldı. Elde edilen 3,4-dibromtiyofen (**63**) ve 3-bromtiyofen karışımı vakum damıtması uygulanarak ayrıldı ve 12,1 g (% 63) renksiz bir sıvı olan 3,4-dibromtiyofen (**63**) elde edildi. Damıtma sonrasında elde edilen ikinci ürün olan 3-bromtiyofen uygun bir reaktif şişesinde muhafaza edildi.



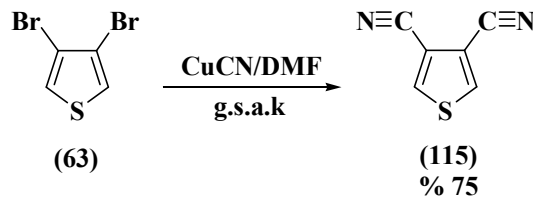
Verim % 68, k.n: 221-223. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3111, 1475, 1393, 1329, 1113, 908, 848, 782. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.68 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 113,40; 125,67. MS (EI) (%)241,95 (M^+ ,100), 163,07 (20), 119,10 (5), 82,14 (25).

4.1.3. 3,4-Disiyanotiyofen (115)

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) yapısal analizleri tamamlandıktan sonra nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını incelemek amacıyla, siyanür (CN^-) nükleofili kullanılarak literatürde önerilen yöntemle 3,4-disiyanotiyofen (**115**) sentezlendi (Macdowell ve Wisowaty 1972). 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) siyanür (CN^-) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu polar aprotik bir çözücü olan DMF

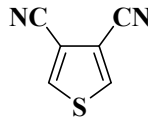
içerisinde gerçekleştirildi. 3,4-Disiyanotiyofen (**115**) eldesi için aşağıda verilen yöntem kullanılmıştır.

3,4-Dibromotiyofen (**63**) (2,42 g, 0,01 mol) ve CuCN (2,60 g, 0,029 mol) kuru dimetilformamitte (25 mL) 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra koyu renkli karışım sulu FeCl₃' ün (10 g) hidroklorik asitteki (1,7 M) çözeltisine döküldü ve 60-70 °C sıcaklıkta 30 dk karıştırmaya devam edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra diklormetan (125 mL) ilave edildi, su fazı ve organik faz ayrıldı.



Şekil 4.3. 3,4-Dibromtiyofenden (**63**) 3,4-disiyanotiyofen (**115**) sentezi

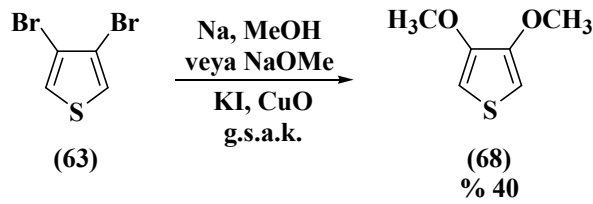
Sulu faz birkaç kez diklormetanla ekstraksiyon yapılarak organik fazlar birleştirildi. Organik faz iki kez hidroklorik asit (6 M) çözeltisi ile sonra su, daha sonra doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi ile ve tekrar su ile yıkandı. Yıkanmış organik faz MgSO₄ ile kurutuldu ve diklormetan uzaklaştırıldı. Oluşan açık sarı renkli katı süblimleştirilerek saflaştırıldı ve (1,00 g, verim % 75) beyaz 3,4-disiyanotiyofen (**115**) kristalleri elde edildi.



E.n. 169-171. FTIR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{Ar-H})$ 3108 $\text{\AA}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2227 ve 2236 $\text{\AA}$. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8,1 (s, 2H), ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 137.05, 113.08, 111.79. Bulunan: C, 54,11; H, 1,310; N, 20,75; S, 23,82, hesaplanan C₆H₂N₂S: C, 53,72; H, 1,50; N, 20,88; S, 23,90.

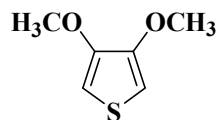
4.1.4. 3,4-Dimetoksitiyofen (68)

3,4-Dimetoksitiyofen (**68**) sentezi için 3,4-dibromtiyofenin (**63**) bir oksijen nükleofili olan metoksi (OCH₃) grubu ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu incelendi. 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) Na/MeOH içerisinde yapılan reaksiyonundan, literatürde de yer alan aşağıdaki genel sentez yöntemi kullanılarak 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) sentezi gerçekleştirildi (Goldoni ve ark. 1998).



Şekil 4.4. 3,4-Dibromtiyofenden (**63**) 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) sentezi

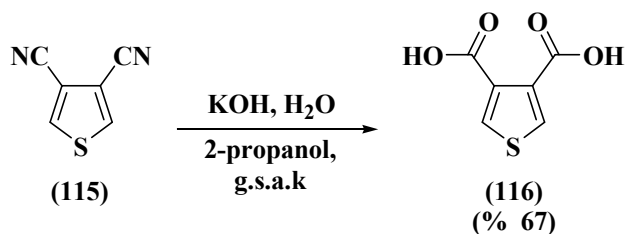
100 mL’lik iki boyunlu bir balona kuru metil alkol (30 mL) alındı yan boyuna bir septum takıldı ve geri soğutucu altında azot atmosferinde buz banyosunda metil alkol soğutuldu. Ardından ince ince kesilmiş Na (1,68 g) parçaları metil alkole parça parça ilave edildi ve ekleme bittikten sonra H₂ gazı çıkışı bitinceye kadar reaksiyon karışımı buz banyosunda karıştırılmaya devam edildi. Gaz çıkışı tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına KI (23 mg) ve CuO (1,04 g) eklendi. 10 mL metil alkolde çözülmüş 3,4-dibromtiyofen (**63**) (3,10 g) bir damlatma hunisi aracılığıyla balonun yan boynundan reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 3,4-dibromtiyofen (**63**) bitinceye kadar geri soğutucu altında 3 gün kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 23 mg KI ilave edilerek 2 gün daha geri soğutucu altında kaynatma yapıldı. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ve GCMS analizi ile belirlendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 50 mL su eklendi. Koyu kırmızı karışım CuO uzaklaştırmak için süzüldü ve su fazına 20 mL dietil eter ile 4 kez ekstraksiyon uygulandı. Eter fazına MgSO₄ eklenerek 1 gece bekletildi. MgSO₄ süzüldükten sonra eter uzaklaştırıldı ve krem renkli bir sıvı olan 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) (0,75 g, verim % 40) elde edildi.



FT-IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{Ar-H})$ 3114 $\text{\AA}$, 3005 o $\text{\AA}$, $\nu(\text{Alifatik C-H})$ 2948 $\text{\AA}$, 2902 o $\text{\AA}$, 2886 o $\text{\AA}$, $\nu(\text{Ar C=C})$ 1573 $\text{\AA}$ ve 1505 $\text{\AA}$, 1462, 1413, $\nu(\text{C-O-C})$ 1211 $\text{\AA}$ ve 1139 $\text{\AA}$, 1035, 1000, 858, 793, $\nu(\text{Ar C-H}_\alpha \text{ düzlem dışı})$ 753, 547. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6,07 (s, 2H), 3,70 (s, 6H) ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 147,71, 96,27, 57,31. MS (EI) (%) 144,0 (M^+ , 100), 129,0 (30), 115,1 (5), 101,1 (15), 86,0 (10), 69,0 (10), 58,0 (10).

4.1.5. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (116)

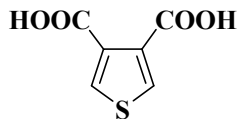
3,4-Disiyanotiyofenin (**115**) 2-propanol içinde potasyum hidroksit kullanılarak hidrolizi sonucunda tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik (**116**) üzerinden farklı türevlendirmelerle yeni tiyofen monomerlerinin üretilmesi hedeflenmiştir. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) aşağıda verilen sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 4.5. 3,4-Disiyanotiyofenden (**115**) tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezi

Tek boyunlu bir balonda potasyum hidroksit (7,62 g, 0,136 mol) yeterince su ile çözüldü ve üzerine 3,4-disiyanotiyofen (**115**) (2,76 g, 0,021 mol) ile 30 mL 2-propanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve bir gece de oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 2-propanolün fazlası damıtıldı. Balonda kalan katı az miktarda su ile çözüldü ve su fazı organik kirlilikleri uzaklaştırmak için iki kez eterle yıkandı. Ekstrakte edilen su fazı buz banyosunda soğutuldu ve derişik hidroklorik asit ile hidroliz edildi. Hidroliz

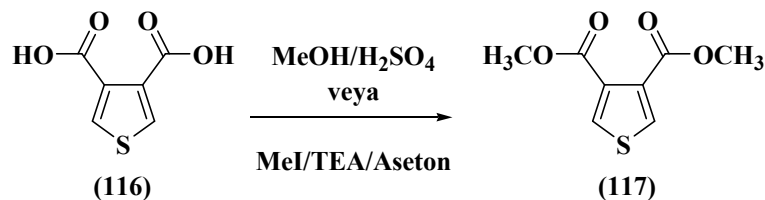
tamamlandıktan sonra beyaz renkli tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) kristalleri çöktü, kristaller süzöldü ve buzlu su ile yıkandıktan sonra havada kurutuldu (2,37 g, verim % 67).



E.n. 227-228°C. FTIR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{COOH})$ 2781-3200 cm^{-1} , $\nu(\text{asit C=O})$ 1692 cm^{-1} . ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 8.17 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 134,00 (aromatik halkadaki C-1 karbonu), 134,17 (aromatik halkadaki C-2 karbonu), 164,92 (COOH). Bulunan: C, 40,66; H, 1,98; S, 18,29; O 39,07; hesaplanan $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S}$: C, 41,86; H, 2,34; S, 18,63; O 37,17.

4.1.6. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (**117**)

Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) iki farklı yöntem kullanılarak tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterine (**117**) dönüştürülmüştür. Birinci yöntemde tiyofen-3,4-dikarboksilik asit aşırı metil alkol içinde H_2SO_4 katalizörlüğünde kaynatılmıştır. İkinci yöntemde ise, kuru aseton içinde trietil amin (TEA) bazı kullanılarak metil iyodür ile ester türevi (**117**) sentezlenmiştir. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (**117**) sentezinde kullanılan iki yöntem sırasıyla aşağıda özetlenmiştir.



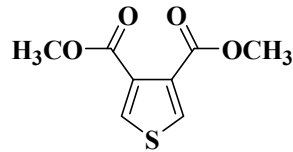
Şekil 4.6. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten (**116**) tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (**117**) sentezi

Yöntem 1:

Tek boyunlu 100 mL'lik bir balona tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) (0,72 g), 20 mL (aşırı) kuru metil alkol ve 3 mL H₂SO₄ eklendi. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ve GCMS analizi ile takip edildi. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) tükendikten sonra metil alkolün fazlası uzaklaştırıldı ve karışıma 25 mL diklormetan eklendi. Diklormetan fazı önce saf su, sonra doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi ile ardından tekrar bol saf su ile yıkandı. Diklormetan fazına MgSO₄ eklendi ve 1 gece bekletildi. MgSO₄ süzildükten sonra diklormetan uzaklaştırıldı ve açık sarı bir katı olan tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (**117**) (0,50 g, verim % 60) elde edildi.

Yöntem 2:

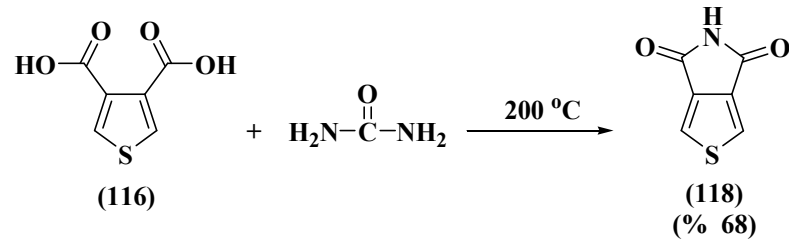
Tek boyunlu 100 mL'lik iki boyunlu bir balona tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) (0,01 mol, 1,72 g), 30 mL asetonda çözöldü ve üzerine 4 mL (0,03 mol) trietilamin (TEA) eklendi. Balonun yan boynundan damlatma hunisi aracılığıyla aseton içinde çözönmüş 2 mL (0,03 mol) metiliyodür (MeI) damla damla oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon ince tabaka ile takip edilerek tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) tükenmesi izlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra trietilamonyumiyodür tuzu süzöldü ve süzöntüden asetonun fazlası uzaklaştırıldı. Geride kalan katıya 40 mL diklormetan ilave edildi. Diklormetan fazı önce saf su, sonra doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi ile ardından tekrar saf su ile yıkandı. Diklormetan fazına MgSO₄ eklendi ve 1 gece bekletildi. MgSO₄ süzöldükten sonra diklormetan uzaklaştırıldı ve açık sarı renkli bir katı olan tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri (**117**) (1,29 g, verim % 65) elde edildi.



E.n. 62-65 °C FTIR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{Ar C-H})$ 3120 ve 3108 oş, $\nu(\text{Alifatik C-H})$ 2955 z, $\nu(\text{C=O})$ 1730 ve 1708 ş, $\nu(\text{Ar C=C})$ 1511 ve 1463 oş, $\nu(\text{C-O-C})$ 1267 ş, 1169, 1124, 1051, 958, $\nu(\text{Aromatik C-H}_\alpha \text{ düzlemdışı})$ 754. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,86 (s, 2H), 3,87 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 163,47, 133,20, 131,86, 52,34. MS (EI) (%) 199,9 (M^+ , 30), 169,0 (100), 139,1 (55), 81,1 (4).

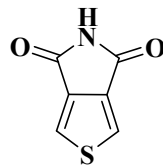
4.1.7. Tiyofen-3,4-dikarboksimit (118)

Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin (**116**) üre ile kuru kuruya ısıtılmasıyla tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) türevi sentezlendi. Tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) sentezi aşağıdaki genel sentez yöntemi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.7. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten (116) tiyofen-3,4-dikarboksimit (118) sentezi

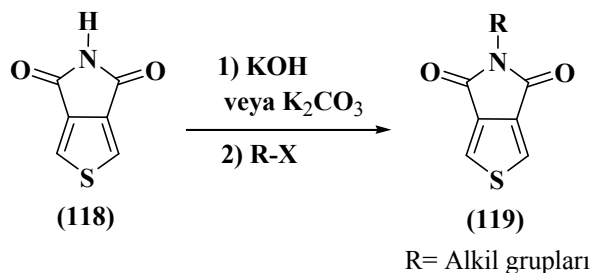
Kuru tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) (0,5 g, $2,9 \times 10^{-3}$ mol) ve kuru üre (0,09 g, $1,45 \times 10^{-3}$ mol) bir havanda iyice öğütülüp uzun boyunlu bir balona alındı. 200 °C sıcaklıkta balondaki katı karışım ağzı açık bir şekilde ısıtıldı. Karışım ısınmaya başlayınca katının kütlesi bir miktar artmaya başladı ve amonyak çıkışı başladığı andan itibaren balonun boyun kısmında beyaz, iğne şeklinde tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) kristalleri oluşmaya başladı. Temiz kristaller balonun çeperlerinden kazınarak alındı (0,30g, verim % 68).



E.n. 294-295°C. FTIR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{NH})$ 3435 z, $\nu(\text{imit C=O})$ 1761 ve 1714 ş. ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 8,26 (s, 2H, Ar-H), 4,21 (s, 1H, NH). Bulunan: C, 47,12; H, 1,385; N, 9,609; S, 20,95; O 20,93, hesaplanan $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$: C, 47,05; H, 1,97; N, 9,15; S, 20,94; O 20,89.

4.1.8. Dioksopirrolotiyofen türevleri (119)

Çalışmanın bu basamağında, tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) türevinin Gabriel sentez yöntemi ile azot üzerinden alkilenerek azota bağlı farklı alkil grupları içeren dioksopirrolotiyofen (**119**) türevlerine dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla uygulanan sentez yöntemi aşağıda özetlenmektedir.



Şekil 4.8. Dioksopirrolotiyofen türevlerinin (119) sentezi

İki boyunlu 100 mL'lik bir balona tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) (5mmol, 0,76 g), K_2CO_3 (10 mmol, 1,40 g) ve 20 mL DMF eklendi ve yarım saat geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra reaksiyon ortamına 10 mL DMF'de çözülmüş 1-bromobütan (20 mmol, 2 mL) damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reaksiyona buzlu su eklendi. Su fazına 20 mL diklormetan ile 3-4 kez ekstraksiyon uygulandı. Diklormetan fazı DMF'nin fazlasını uzaklaştırmak için 3-4 kez 20 mL'lik saf su ile yıkandı. Diklormetan fazına MgSO_4 eklendi ve 1 gece bekletildi. MgSO_4 süzildükten sonra diklormetan uzaklaştırıldı ve koyu kahve renkli yağmsı bir madde elde edildi. Elde edilen yağmsı koyu renkli madde çeşitli ayırma ve saflaştırma işlemlerine tabi tutuldu, fakat saf bir madde izolasyonu gerçekleştirilemedi.

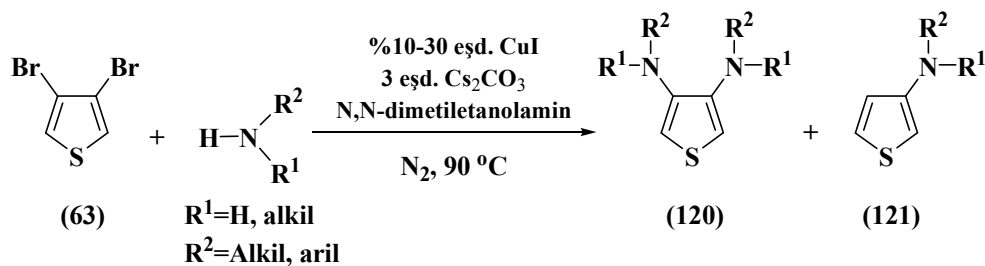
4.2. 3,4-Dibromtiyofenin Primer ve Sekonder Aminlerle Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları ve Alkilaminotiyofen Türevlerinin Sentezi

Tez çalışmasının bu bölümünde, yeni 3- ve 3,4-alkilaminotiyofen türevleri üretmek amacıyla, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) primer ve sekonder aminlerle aromatik nükleofilik sübstitüsyon (S_NAr) reaksiyonları araştırıldı. Bu amaçla öncelikle, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) primer ve sekonder aminlerle reaksiyon koşullarının belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. 3,4-dibromtiyofenin (**63**) aminlerle nükleofilik sübstitüsyonu için yapılan optimizasyon çalışmalarında, Cu, çeşitli Cu (I) ve Cu (II) tuzları katalizör; K_2CO_3 , K_3PO_4 ve Cs_2CO_3 baz; DMF, DMSO, etilenglikol, trietanol amin, 1,4-bütandiol ve N,N-dimetiletanolamin (deanol) çözücü olarak seçilen model reaksiyon üzerinde denenmiştir. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile bütilamin arasındaki reaksiyon model olarak ele alınmıştır. Optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar ve en ideal reaksiyon koşulu Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Optimizasyon çalışmaları sonuçlandırıldıktan sonra, yapılan değerlendirme neticesinde en yüksek verimin elde edildiği optimal deney koşulları uygulanarak yeni alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi planlanmıştır.

3,4-Dibromtiyofen (**63**) başlangıç maddesinin farklı primer ve sekonder aminlerle nükleofilik sübstitüsyonundan yeni alkilaminotiyofen monomerleri sentezlenmiştir. Bütün alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi aynı sentez yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneylerin hepsi 90 °C sıcaklıkta N,N-dimetiletanolamin (deanol) içerisinde CuI katalizörü ve Cs_2CO_3 bazı kullanılarak azot atmosferinde yapılmıştır. Reaksiyonlarda nükleofil olarak bütilamin, pirolidin, morfolin, piperidin, hekzil amin, sikloheksilamin, anilin gibi farklı amin türevleri kullanılmıştır. Reaksiyon takibi GC ve GCMS analizleri ile yapılmış ve reaksiyon süreleri 3,4-dibromtiyofen (**63**) ve beklenen ara ürünün (3-brom-4-aminotiyofen) tükenmesi izlenerek belirlenmiştir.

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) primer ve sekonder aminler ile nükleofilik sübstitüsyonu ile yeni alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi aşağıdaki genel sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



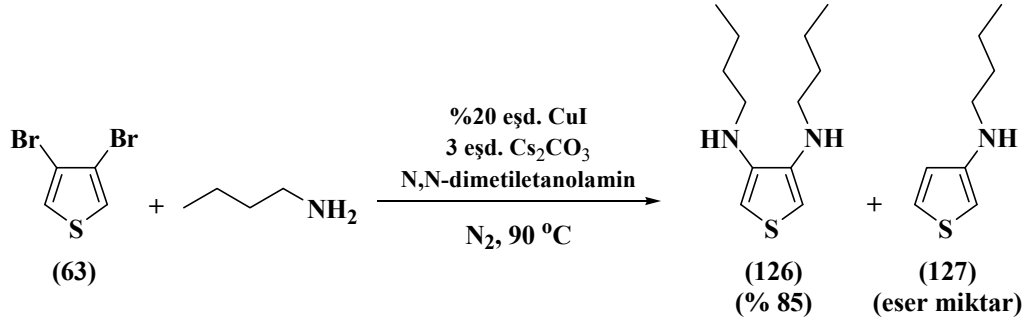
Şekil 4.9. 3,4-Dibromtiyofenin (63) aminlerle nükleofilik süstitüsünu için genel reaksiyon

İki boyunlu 100 mL' lik bir balona 3,4-dibromtiyofen **(63)** (1,11 g, 4,6 mmol), CuI (250 mg, 1,31 mmol) ve Cs₂CO₃ (4,5 g, 13,8 mmol) alındı. Daha sonra aminin aşırısı (yaklaşık 10 mL) ve çözücü olan N,N-dimetiletanolamin (deanol) (20 mL) eklendi. Balonun yan boynuna septum takılarak, reaksiyon karışımı N₂ atmosferi altında 90 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi GCMS analizi ile kontrol edilerek, 3-brom-4-alkilaminotiyofen ara ürünü oluşumu gözlemlendikten sonra reaksiyon ortamına 50 mg CuI (% 10-30 eşdeğer) ve 5-6 mL amin ilave edildi. Reaksiyon karışımına katalizör ve amin ilavesinin ardından, 90 °C sıcaklıkta reaksiyon karışımı karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı yine GCMS analizi ile takip edildi. 3,4-Dibromtiyofen **(63)** ve ara ürünün bittiği anlaşıldıktan sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığındaki karışıma 100 mL saf su ilave edildi. Ortamın pH' ı pH kağıdı ile kontrol edildi ve yeterince bazık olduğu belirlendikten sonra su fazı 50 mL'lik eter ile 5-6 kez ekstrakte edildi. Birleştirilen eter fazlarına MgSO₄ eklendi ve bir gece bekletilip süzüldükten sonra eter uzaklaştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra geri kalan ham ürün, uygun çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Sentezlenen ve izole edilen alkilaminotiyofen türevlerinin deneysel sonuçları ve yapı analizlerine ait spektroskopik verileri sırasıyla aşağıda özetlenmiştir.

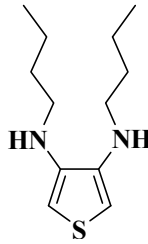
4.2.1. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (126)

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) bütilamin ile optimal reaksiyon şartlarında CuI katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonundan 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) elde edilmiştir.



Şekil 4.10. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (126) sentezi

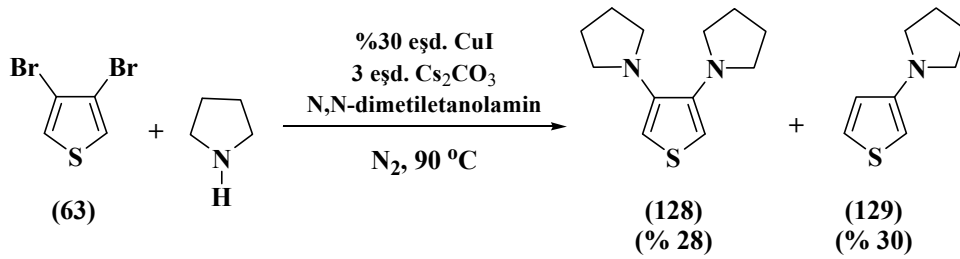
Reaksiyon geri soğutucu altında 90 °C sıcaklıkta 72 saat ısıtıldıktan sonra tamamlandı. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**), (5:1) etilasetat:hekzan karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ürün kahverengi bir sıvıdır (0,94 g) ve havaya maruz kaldığında hızlı bir şekilde koyu kahve rengine dönerek bozunmaktadır.



Verim % 85. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3345, 3106, 2963, 2958, 2872, 1652, 1568, 1505, 1464, 1398, 1378, 1219, 1132, 975, 853, 734. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0,99 (t, $J = 7,35$ Hz, 3H), 1,52-1,43 (m, 2H), 1,69-1,62 (m, 2H), 3,09 (t, 7,10 Hz, 2H), 5,99 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 14,12, 20,49, 31,73, 45,74, 96,34, 140,04. MS (EI) (%) 226,2 (M^+ , 100), 211,3 (5), 193,2 (25), 183,2 (98), 170,2 (15), 150,2 (10), 141,1 (35), 127,2 (45), 125,1 (30), 112,2 (10), 100,1 (18), 67,1 (10).

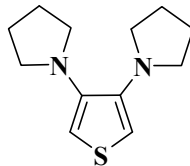
4.2.2. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (128)

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) belirlenen optimize reaksiyon şartları altında pirolidin ile reaksiyonunda hem monosübstitüsyon ürünü 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) hem de disübstitüsyon ürünü 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) meydana gelmiştir.



Şekil 4.11. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (128) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (129) sentezi

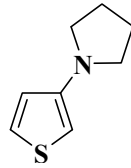
Reaksiyon geri soğutucu altında 90 °C sıcaklıkta 156 saat ısıtıldıktan sonra tamamlanmıştır. 3,4-(Dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) ile 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) (5:1) etilasetat:hekzan karışımı ile yapılan kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayrıldı. Ürün kıvılcık-kahve renkli bir sıvıdır (0,29 g).



Verim % 28. FTIR (KBr, cm⁻¹) 3110, 2963, 2928, 2874, 2808, 1634, 1548, 1471, 1391, 1349, 1271, 1189, 1131, 975, 915, 862, 752. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1,93-1,90 (m, 4H), 3,11-3,08 (t, 4H), 6,27 (s, 1H). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 24,36, 51,04, 102,48, 145,40. MS (EI) (%) 222,1 (M⁺, 100), 194,2 (30), 179,2 (45), 161,2 (20), 151,2 (32), 137,2 (15), 125,1 (7), 110,2 (5). Bulunan C 64,76; H 7,77; N 12,16; S 14,79; hesaplanan C₁₂H₁₈N₂S: C 64,82; H 8,16; N 12,60; S 14,42.

4.2.3. 3-(Pirolidin-1-il)tiyofen (129)

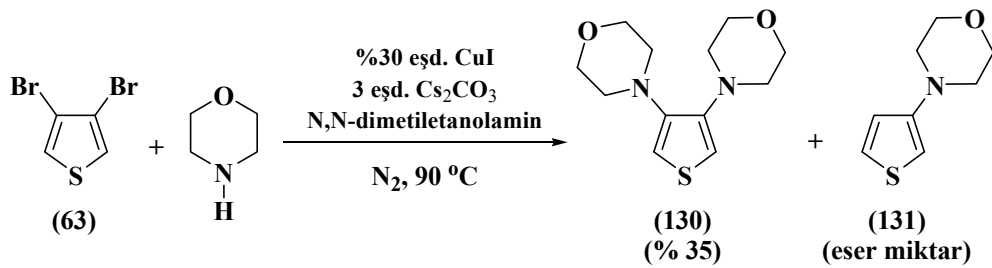
3-(Pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofenden (**128**) (5:1) oranında etilasetat:hekzan karışımıyla kolon kromatografisi yapılarak ayrıldı. Ürün kızıl-kahve renkli bir sıvıdır (0,21 g) ve uzun süre havaya maruz kaldığında bozunmaktadır.



Verim % 30. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3108, 2964, 2873, 2820, 1552, 1471, 1460, 1391, 1349, 1286, 1175, 1140, 1085, 975, 846, 745. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 2,07-2,04 (m, 4H), 3,32 (t, $J = 6,58$ Hz, 4H), 5,88 (dd, $^4J_{\text{Ha-Hb}} = 3,08$, $^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,47$ Hz, 1H), 6,78 (dd, $^3J_{\text{Hc-Hb}} = 5,15$, $^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,47$ Hz, 1H), 7,28 (dd, $^3J_{\text{Hb-Hc}} = 5,15$, $^4J_{\text{Hb-Ha}} = 3,08$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 25,40, 49,90, 93,79, 118,57, 125,09, 149,88. MS (EI) (%) 152,17 (M^+ , 100), 110,16 (30).

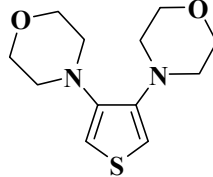
4.2.4. 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofen (130)

3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile morfolin arasındaki reaksiyon 90 °C sıcaklıkta 192 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.



Şekil 4.12. 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofen (130) ve 3-(morfolin-1-il)tiyofen (131) sentezi

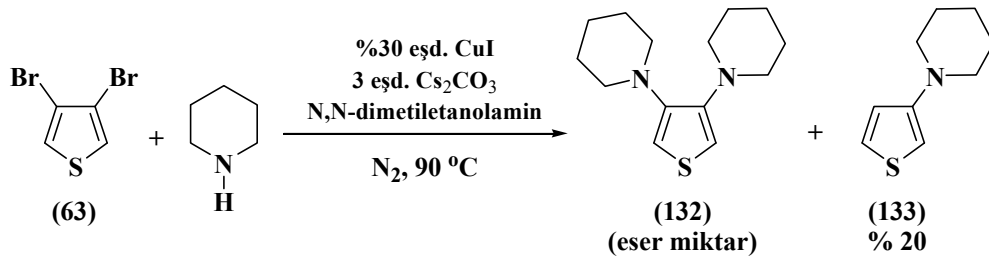
Reaksiyonun GCMS analizinde hem monosüstitüe ürün hem de disüstitüe ürün gözlenmiştir, ancak monosüstitüe ürün 3-morfolin-1-iltiyofen (**131**) izole edilememiştir. 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofen (**130**) (5:1) etilasetat:hekzan çözücü karışımıyla yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ürün krem renkli bir katıdır (0,41 g) ve zamanla rengi koyulaşarak bozunmaya uğramaktadır.



Verim % 35, e.n. 128-134 °C. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3097, 2973, 2950, 2858, 2818, 1547, 1448, 1443, 1385, 1286, 1268, 1204, 1114, 1070, 945, 873, 771. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3,16 (t, 4H), 3,82 (t, $J=4,61$, 4H), 6,4 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50,49, 67,10, 105,45, 119,63, 145,12. MS (EI) (%) 254,2 (M^+ , 100), 223,2 (75), 208,2 (55), 165,1 (20), 151,2 (23), 137,1 (27), 125,1 (7), 110,1 (12). Bulunan C 56,50; H 6,92; N 10,63; O 12,72, S 13,22; hesaplanan $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C 56,67; H 7,13; N 11,01; O 12,58, S 12,61.

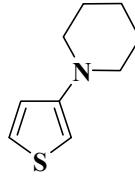
4.2.5. 3-(Piperidin-1-il)tiyofen (**133**)

3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile piperidin arasındaki reaksiyon 90 °C sıcaklıkta 192 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.



Şekil 4.13. 3,4-(Dipiperidin-1-il)tiyofen (**132**) ve 3-(piperidin-1-il)tiyofen (**133**) sentezi

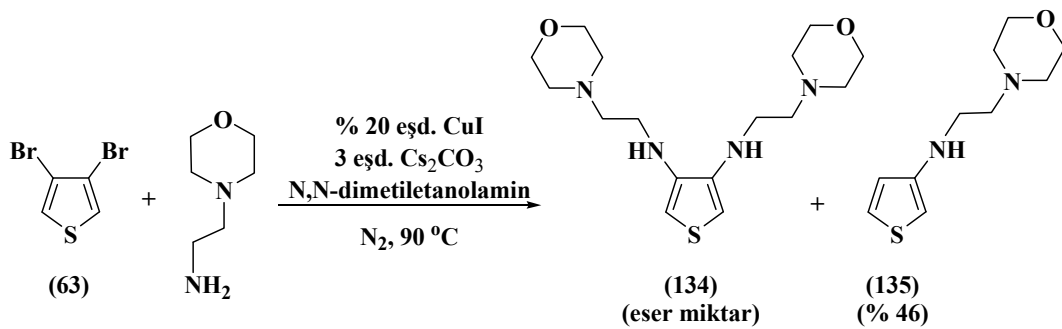
3,4-Dibromtiyofenin (**63**) piperidin ile reaksiyonuna ait GCMS analizi incelendiğinde, monosüstitüe ürünün (**133**) nispeten daha yüksek oranda oluştuğu ve bunun yanında daha az miktarda disüstitüe ürün (**132**) oluştuğu gözlenmiştir. Ancak disüstitüe ürün 3,4-dipirolidin-1-iltiyofen (**132**) izole edilememiştir. 3-Pirolidin-1-iltiyofen (**133**) (1:4) etilasetat:hekzan çözücü karışımıyla yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Ürün açık sarı renkli bir sıvıdır (0,17 g).



Verim % 20. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3112, 2934, 2852, 2804, 1536, 1445, 1385, 1256, 1216, 1124, 1070, 945, 875, 773. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1,59 (m, 2H), 1,73 (m, 4H), 3,08 (t, $J = 5,50$ Hz, 4H), 6,20 (dd, $^4J_{\text{Ha-Hb}} = 3,05$, $^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,50$ Hz, 1H), 6,91 (dd, $^3J_{\text{Hc-Hb}} = 5,22$, $^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,50$ Hz, 1H), 7,24 (dd, $^3J_{\text{Hb-Hc}} = 5,22$, $^4J_{\text{Hb-Ha}} = 3,05$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 25,40, 49,90, 93,79, 118,57, 125,09, 149,88. MS (EI) (%) 167,1 (M^+ , 65), 110,1 (35), 138,1 (20), 152,1 (15), 111,1 (13).

4.2.6. 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofen (135)

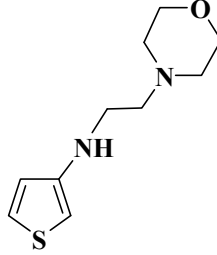
3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile 4-(2-aminoetil)morfolin arasındaki reaksiyon 90 °C sıcaklıkta 144 saat ara ürün tamamıyla tükeninceye kadar sürdürüldü.



Şekil 4.14. 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofen (135) sentezi

Reaksiyondan monosüstitüe ürün olan (2-morfolin-4-il-etil)-tiyofen-3-ilamin (**135**) izole edildi.

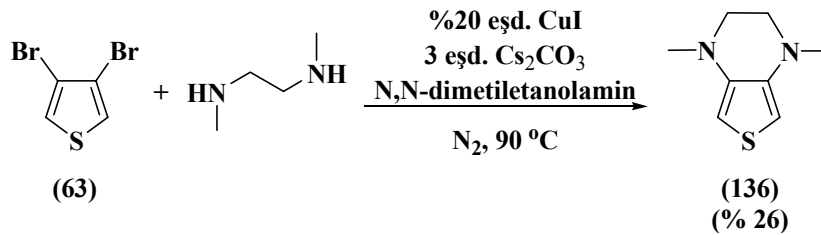
3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin (**135**) saflaştırma işlemi (1:10) hekzan: etil asetat çözücü karışımıyla kolon kromatografisi yöntemiyle yapıldı. Ürün (0.45 g) kıvı-kahve renkli bir sıvıdır.



Verim % 46. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3367, 3102, 3067, 2945, 2936, 2855, 2814, 1679, 1563, 1472, 1357, 1298, 1273, 1118, 1070, 1031, 915, 857, 750, 627. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 2,49 (t, 4H), 2,64 (t, $^3J_{\text{He-Hd}} = 5,84$ Hz, 2H), 3,15 (t, $^3J_{\text{Hd-He}} = 5,84$ Hz, 2H), 3,73 (t, $^3J_{\text{Hg-Hf}} = 4,63$ Hz, 4H), 4,17 (s, yayvan (broad), 1H), 5,96 (dd, $^4J_{\text{Ha-Hb}} = 2,96$, $^3J_{\text{Ha-Hc}} = 1,43$ Hz, 1H), 6,67 (dd, $^3J_{\text{Hc-Hb}} = 5,10$, $^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,43$ Hz, 1H), 7,17 (dd, $^3J_{\text{Hb-Hc}} = 5,10$, $^4J_{\text{Hb-Ha}} = 2,96$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 43,34, 53,77, 58,06, 67,26, 95,47, 122,02, 125,21, 148,82. MS (EI) (%) 212,0 (M^+ , 20), 113,1 (55), 100,1 (100), 85,1 (5), 70,1 (35), 56,2 (10).

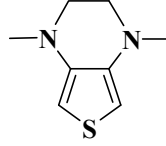
4.2.7. 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**136**)

3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile N,N'-dimetiletilendiaminin süstitüsyon reaksiyonunda halka kapanması sonucunda 1,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**136**) elde edilmiştir.



Şekil 4.15. 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidro-tiyeno[3,4-b]pirazin (**136**) sentezi

1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazini (**136**) saflaştırmak için (1:4) etil asetat: hekzan çözücü karışımıyla kolon kromatografisi uygulandı. Ürün (0,20 g) açık sarı renkli bir sıvıdır.

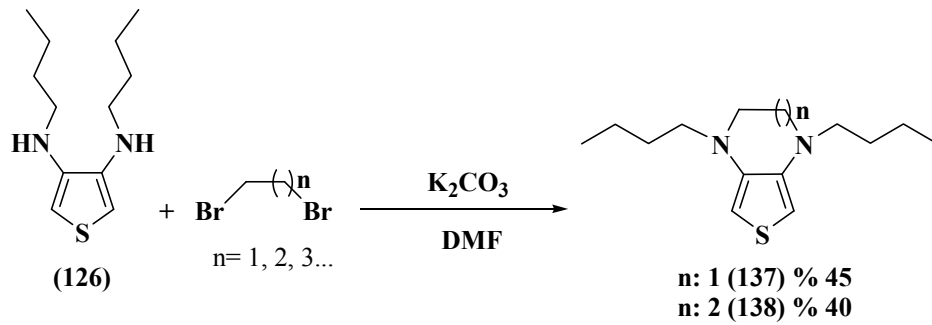


Verim % 26. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3106, 2943, 2852, 2833, 2801, 1583, 1518, 1455, 1411, 1364, 1298, 1239, 1153, 1117, 1005, 918, 842, 728. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 2,85 (s, 3H), 3,22 (s, 2H), 5,82 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 39,95, 50,05, 93,96, 139,21. MS (EI) (%) 168,2 (M^+ , 100), 153,2 (65), 138,2 (20), 124,2 (10), 80,2 (5).

4.3. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen Bileşiğinin Dihalojenalkanlar ile Halka Kapanma Reaksiyonları

Bu tez çalışmasının temel amacının elektrokromik iletken polimerler alanında kullanılabilecek yeni tiyofen monomerleri sentezlemek olduğu 1. bölümde belirtilmişti. Bu nedenle, tiyofenin 3- ve 4- konumunda alkilamin sübstitüentleri içeren yeni bileşikler sentezlenmiştir. Çalışmaların devamında, elde edilen 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin dihalojenalkanlar ile halka kapanma reaksiyonları yardımıyla EDOT'un azot analogu olan yeni bileşiklere türevlendirilmesi incelenmiştir. Böylece, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiği ile 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan, 1,4-dibrombütan, 3,4-dibromtiyofen gibi alifatik ve aromatik dihalojenür bileşikleriyle azot heteroatomu içeren halkalı yeni tiyofen türevlerinin sentezi incelenmiştir.

3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin 1,2-dibrometan ve 1,3-dibrompropan ile DMF içinde K_2CO_3 kullanılarak yapılan reaksiyonundan EDOT'un azot benzeri olan iki tane yeni monomer sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Genel sentez yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

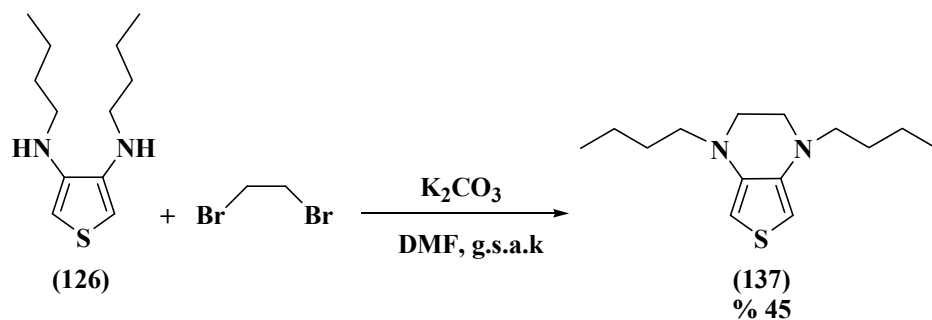


Şekil 4.16. 3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofen(126) bileşiğinin dihalojenalkan bileşikleriyle halka kapanma reaksiyonları için genel reaksiyon

İki boyunlu 100 mL'lik bir balona 3,4-bis(N-bütülamino)tiyofen (**126**) (2,5 g, 11 mmol), dihalojenalkan (11 mmol), kuru K_2CO_3 (4 g, 28,9 mmol) ve kuru N,N-dimetilformamit (DMF) (40 mL) alındı. Reaksiyon karışımı kurutma adaptörü takılmış olan geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi GCMS analizi ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma 50 mL su eklendi ve sulu faz 5-6 kez 30 mL'lik eter ile ekstrakte edildi. Eter fazı, DMF'i uzaklaştırmak için 3-4 kez saf su ile yıkandı. Daha sonra eter fazına MgSO_4 eklenerek bir gece kuruması için bekletilip süzüldü. Ardından eter uzaklaştırıldı ve ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

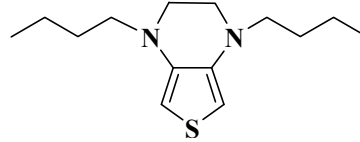
Elde edilen yeni halkalı tiyofen türevlerinin deneysel sonuçları ve kimyasal yapılarının tayini için alınan spektroskopik analizlere ait veriler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.3.1. 1,4-Dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (137)



Şekil 4.17. 1,4-Dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (137) sentezi

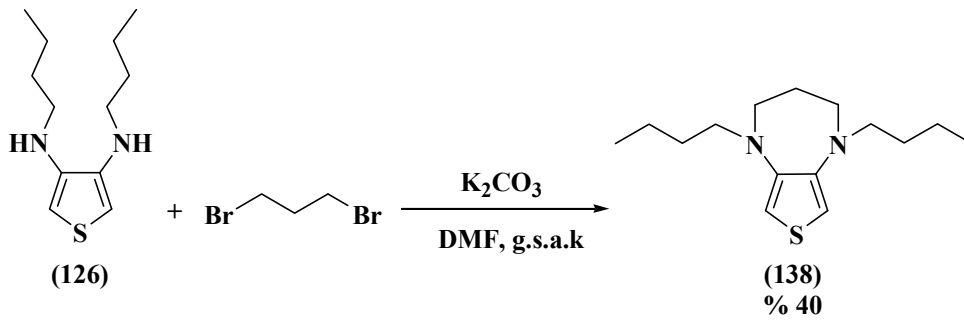
3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) ile 1,2-dibrometan arasındaki reaksiyon 36 saat geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirildi. 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazini (**137**) saflaştırmak amacıyla (1:4) etil asetat: hekzan çözücü karışımıyla kolon kromatografisi yöntemi uygulandı. Elde edilen ürün (1,26 g) kahve renkli sıvı bir maddedir.



Verim % 45. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3106, 2957, 2931, 2865, 1675, 1579, 1516, 1457, 1366, 1279, 1206, 1147, 1112, 846, 722. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1,01 (t, $J = 7,35$ Hz, 3H), 1,47-1,39 (m, 2H), 1,69-1,63 (m, 2H), 3,17 (t, $J = 7,46$ Hz, 2H), 3,25 (s, 2H), 5,77 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 14,07, 20,59, 27,97, 47,23, 52,23, 92,52, 138,23. MS (EI) (%) 252,1 (M^+ , 100), 219,2 (15), 209,1 (90), 167,1 (55), 153,2 (20), 137,1 (10), 126,2 (5).

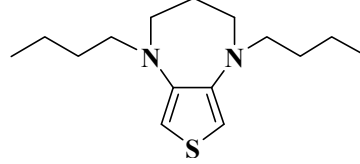
4.3.2. 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin (**138**)

3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) ve 1,3-dibromopropan arasındaki reaksiyon aynı reaksiyon koşullarında 42 saat geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirildi.



Şekil 4.18. 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin (**138**) sentezi

Propilen köprüsü içeren 1,5-dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin (**138**) saflaştırma işlemi (1:3) etil asetat: hekzan çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle yapıldı. 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin (**138**) (1,18 g) kahve renkli bir sıvıdır.



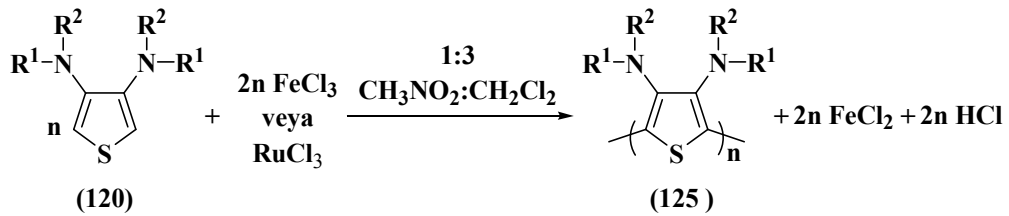
Verim % 40. FTIR (KBr, cm^{-1}) 3105, 2956, 2931, 2871, 1667, 1556, 1489, 1463, 1366, 1295, 1260, 1145, 921, 752, 736. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 0,98 (t, $J = 7,38$ Hz, 3H), 1,37-1,42 (m, 2H), 1,67-1,62 (m, 2H), 1,91-1,86 (m, 2H), 3,10-3,06 (m, 4H (çakışık), 6,12 (s, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 14,12, 20,62, 29,37, 30,00, 51,10, 54,60, 101,14, 146,07. MS (EI) (%) 266,2 (M^+ , 100), 223,2 (90), 190,2 (10), 181,1 (15), 168,1 (30), 153,1 (25), 139,1 (10), 125,1 (5).

4.4. Alkilaminotiyofen Türevlerinin Polimerleştirme Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında, sentezi tamamlanan ve yapı tayinleri gerçekleştirilen bütün alkilaminotiyofen türevlerin polimerlerinin hazırlanması için kimyasal ve elektrokimyasal polimerleştirme olmak üzere iki yöntem kullanılmıştır.

4.4.1. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal yöntemle polimerleştirilme çalışmaları

Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal yöntemle polimerlerinin hazırlanması için iki farklı kimyasal yükseltgen kullanılmıştır. Bütün monomerlerin FeCl_3 (demir (III) klorür) kullanılarak polimerleştirilmeleri incelenmiştir. Ayrıca, sadece 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) monomerinin polimerleştirilmesi RuCl_3 (rutenyum (III) klorür) kullanılarak denenmiştir ve bu yöntemle başarıya ulaşılmıştır. Ancak, FeCl_3 ile monomerlerin polimerleri hazırlanamamıştır.



Şekil 4.19. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal polimerleştirme reaksiyonları için genel reaksiyon

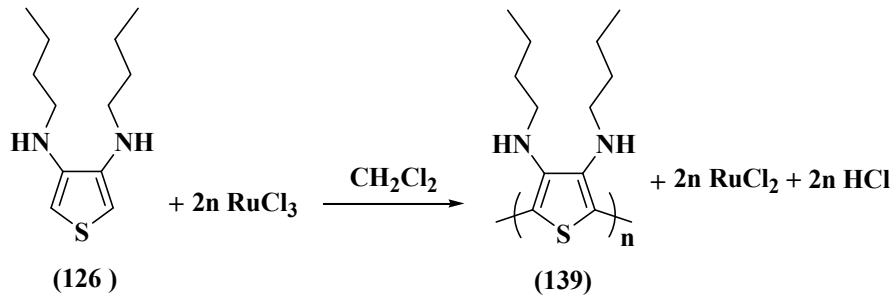
Alkilaminotiyofen monomerlerinin kimyasal yöntemle polimerizasyonu için genel sentez yöntemi aşağıda verilmiştir (Wang ve ark. 1995; Koeckelberghs ve ark. 2007; Nicolas ve ark. 2007).

Monomer (1 mmol) 100 mL'lik iki boyunlu balonda kuru diklormetan (15 mL) ile çözüldü. Demir (III) klorür (2 mmol, 325 mg) kuru nitrometandaki (5 mL) çözeltisi monomer çözeltisine azot atmosferi altında damla damla eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Daha sonra polimerin ayrılması

için reaksiyon ortamına 15 mL metanol ilave edildi. Siyah renkli katı polimer çöktü ve süzülerek ayrıldı. Süzülen katı metanol, kloroform, asetonitril gibi organik çözücülerle birkaç kez yıkandıktan sonra önce oda koşullarında sonra vakum altında kurutuldu.

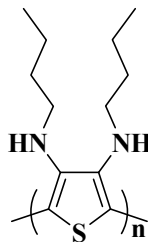
4.4.1.1. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen monomerinden kimyasal yöntemle elde edilen polimer (139)

Alkilaminotiyofen türevlerinin FeCl_3 ile polimerleri hazırlanamadığı için başka bir kimyasal yükseltgen kullanılarak polimerleştirilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin RuCl_3 kullanılarak benzer yöntemle polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin kimyasal yöntemle polimerleştirilme reaksiyonu

Kimyasal polimerizasyon sonucunda siyah-mavi toz halinde bir katı elde edildi. Bu katının, diklormetan, kloroform, asetonitril, metanol ve suda kısmen; dimetilsülfoksitte ise büyük bir kısmının çözündüğü belirlendi.



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) 1,40-0,70 (m, 9 H). FTIR (KBr, cm^{-1}) 3438, 2959, 2932, 2871, 1618, 1463, 576.

4.4.2. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmeleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen monoalkilaminotiyofen ve 3,4-dialkilaminotiyofen monomerlerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri deneyleri aracılığıyla monomerlerin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri ve homopolimerizasyon olasılıkları incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri, oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında üç elektrotlu hücre sistemi kullanılarak yapıldı. Karşıt elektrot olarak platin (Pt), referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag^+/AgCl) ve çalışma elektrodu olarak platin (Pt) elektrot kullanıldı. Dönüşümlü voltametri deneylerinde çözücü olarak diklormetan (DCM), asetonitril (ACN) ve nitrometan (CH_3NO_2) kullanılırken destek elektroliti olarak ise tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF_4) ve tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO_4) ve bortriflorodietileterat (BFEE , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Çözücü-elektrolit sistemi 0.1 M derişimde hazırlandı. Monomerlerin elektrolizi, 50 mg monomer (0,02 M) varlığında 0-2500 mV (çözücünün dayanıklı olduğu potansiyele kadar) potansiyel aralığında 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirildi. Bütün bileşiklerin dönüşümlü voltametri deneylerinde kaydedilen voltamogramları Ekler bölümünde (Ek 56-Ek 62) sırayla verilmektedir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Giriş bölümünde değinildiği üzere, iletken polimerler ileri teknolojik malzemelerin üretilmesinde ve elektronik alanında son yıllarda oldukça dikkat çeken malzemelerdir. Özellikle elektrokromik özellik gösteren iletken polimerler akıllı pencerelerin üretilmesinden güneş pillerine kadar pek çok önemli kullanım alanına sahip olduğundan bu polimerlerin sentezi üzerine ilgi giderek artmaktadır. Faydalı ve ilginç özelliklere sahip yeni iletken polimerlerin üretilmesi, uygun fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin sentezi yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu nedenle, ilginç özelliklere sahip EDOT'a alternatif olabilecek tiyofen ve pirol esaslı farklı süstitüentler içeren heterosiklik monomerlerin üretilmesi ve polimerlerinin hazırlanması hem akademik düzeyde hem de endüstriyel boyutta önemli bir araştırma alanıdır.

Bu nedenle bu tez çalışmasının ilk aşamasında, substrat olarak kullanılan 3,4-dibromtiyofenin (**63**) sentezi gerçekleştirilmiştir. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) sentezinin başarıyla tamamlandıktan sonra 3,4-dibromtiyofenin (**63**) siyanür (CN⁻) nükleofili ile reaksiyonundan 3,4-disiyanotiyofen (**115**) ve metoksi (MeO⁻) nükleofili ile reaksiyonundan ise 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir. Ardından, 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) bazik ortamda hidrolizi ile tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) ve tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten (**116**) ise uygun reaksiyon koşullarında ester (**117**) ve imit (**118**) türevlerinin sentezi başarıyla tamamlanmıştır.

Diğer taraftan bu tez çalışması, özellikli iletken polimerler üretmek için yeni monomerlerin tasarımını ve bu kapsamda tiyofenin 3- ve 3,4- konumunda azot heteroatomu içeren alkilaminotiyofen türevlerinin sentezini de içermektedir. Bu nedenle çalışmaların bu kısmında, 3,4-dibromtiyofenin çeşitli aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları (S_NAr) araştırıldı. Öncelikle 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile 1-bütilamin arasındaki model reaksiyon üzerine katalizör, baz ve çözücü gibi parametrelerin etkisi ayrıntılı bir şekilde incelendi ve genel reaksiyon koşulları için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Uygun süstitüsyon koşulları belirlendikten sonra, yöntem 3,4-dibromtiyofenin (**63**) farklı primer ve sekonder aminlerle reaksiyonlarına uygulandı. Optimize koşullarda elde edilen

monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin ürün dağılımı ve verimleri belirlendi. Daha sonra, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin türevlendirilerek halkalaşma olasılıkları araştırılmış ve EDOT benzeri halkalı bileşiklerin sentezi hedeflenmiştir. Bu amaçla, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan gibi dihalojenür bileşikleriyle halka kapanma reaksiyonları gerçekleştirilerek halkalı yeni tiyofen türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapısal analizleri FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GCMS gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve böylece başarıyla sentezlendikleri kanıtlanmıştır.

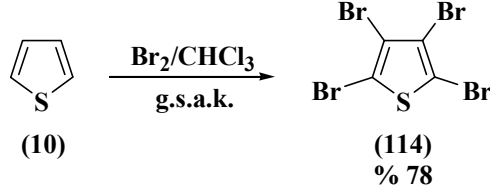
Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise, sentezlenen alkilaminotiyofenlerin ve türevlerinin polimerleştirilmeleri hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle incelenmiştir. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal davranışları ve polimerleştirilme olasılıkları farklı çözücü-elektrolit sistemlerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Diğer taraftan, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin kimyasal polimerizasyon yöntemiyle RuCl₃ kullanılarak polimeri hazırlandı ve yapısal analizi FTIR, ¹H NMR yöntemleriyle gerçekleştirildi.

Yukarıda sırası ile verilen çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar ve sentezlenen ürünlerin spektral analiz verileri aşağıda sırasıyla değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.

5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

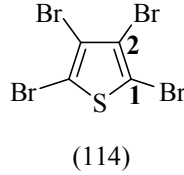
Tez kapsamında, yeni alkilaminotiyofen türevlerinin sentezlenmesi için başlangıç maddesi olarak 3,4-dibromtiyofen (**63**) sentezlendi. Bu amaçla öncelikle literatürde verilen yönteme göre, tiyofenin brom (Br₂) ile kloroform varlığında geri soğutucu altında ısıtılmasıyla tetrabromtiyofen (**114**) sentezlenmiştir. Tetrabromtiyofen (**114**) sentezinde reaksiyon sırasında dibrom, tribrom ve tetrabromtiyofenden oluşan yağimsı bir karışım elde edildi. Bu karışımdan hedeflenen tetrabromtiyofenin izolasyonu çok zordur hatta bazen saf olarak elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle eğer ısıtma sırasında katı oluşmadıysa

reaksiyona 3-4 mL daha brom eklenir ve bir süre sonra oluşan tetrabromtiyofen (**114**) krem renkli kristaller şeklinde elde edilir.



(Reaksiyon 5.1)

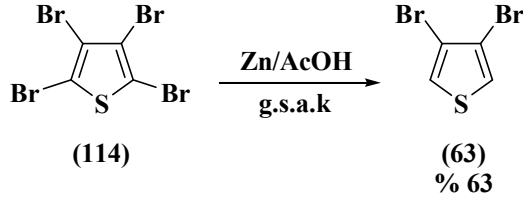
Ham ürün olan tetrabromtiyofen kloroformdan yeniden kristallendirme ile saflaştırılmıştır ve % 78 verimle başarıyla elde edilmiştir. Tetrabromtiyofenin (**114**) erime noktası (116-117 °C) literatürdeki erime noktası (115,5-116 °C) ile uyumludur. Tetrabromtiyofenin (**114**) FTIR spektrumunda (Ek-1) 1484 cm⁻¹ (oş) gözlenen absorpsiyon piki aromatik C=C gerilmesine, 1271 cm⁻¹ (ş) ortaya çıkan pik C-Br gerilmesine aittir.



Tetrabromtiyofenin (**114**) ¹³C NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir. Bileşik (**114**) simetrik yapıya sahip olduğundan dolayı, ¹³C NMR spektrumunda (Ek-2) 2 tane karbon piki bulunmaktadır. 110,3 ppm’de gözlenen pik tiyofen halkası üzerindeki kükürt atomuna komşu olan C-1 karbon atomuna aittir. C-2 numaralı karbon atomu ise spektrumda 116,9 ppm’de gözlenmiştir.

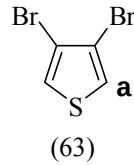
Tetrabromtiyofenin (**114**) sentezi başarılı bir şekilde tamamlandıktan sonra farklı reaksiyon koşullarında 3,4-dibromtiyofenin (**63**) sentezi incelenmiştir. Bu amaçla tetrabromtiyofenin (**114**) 3,4-dibromtiyofene (**63**) indirgenmesi için Zn/H₂O, Zn/HCl ve Zn/CH₃COOH gibi sistemler kullanılmıştır. HCl gibi güçlü bir asit varlığında tetrabromtiyofenin bozunduğu gözlenmiş ve 3,4-dibromtiyofen (**63**) sentezi gerçekleştirilememiştir. Fakat, tetrabromtiyofen (**114**) Zn/AcOH

içerisinde indirgenerek başlangıç maddesi 3,4-dibromtiyofen (**63**) sentezi başarıyla sonuçlanmıştır.

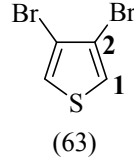


(Reaksiyon 5.2)

Katı tetrabromtiyofen (**114**) Zn/CH₃COOH ortamında ısıtılarak indirgenmesi sağlanmış ve daha sonra reaksiyon düzeneği su buharı damıtmasına dönüştürülmüştür. Böylece reaksiyon sonucunda, sıvı 3-bromtiyofen ve 3,4-dibromtiyofenden (**63**) oluşan ürünler karışımı elde edilmiştir. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ve 3-bromtiyofen vakum damıtması yöntemi kullanılarak birbirinden ayrılmıştır. Vakum damıtmasından toplanan fraksiyonların GCMS analizleri yapılarak saflıkları kontrol edilmiş ve kütle spektrumu ile yapı desteklenmiştir. 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) FTIR spektrumunda (Ek-3) 3111 cm⁻¹'de bulunan pik aromatik C-H gerilmesini, 1475 cm⁻¹'de gözlenen pik aromatik C=C gerilmesini, 1329 cm⁻¹'de yer alan absorpsiyon piki C-Br gerilmesini ve 782 cm⁻¹'de gözlenen pik ise tiyofenin C-H_a düzlemdışı gerilmesini gösteren absorpsiyon pikleridir. 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) ¹H ve ¹³C NMR spektrumları da maddenin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



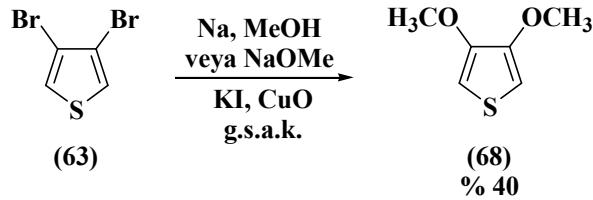
Simetrik yapıdaki 3,4-dibromtiyofen (**63**) için DMSO-d₆ içinde alınan ¹H NMR spektrumunda (Ek-4) aromatik bölgede [δ = 7,68 ppm (s, 1H)] gözlenen tek tür proton sinyali gözlenmiştir.



Diğer taraftan, DMSO-d₆ içinde alınan ¹³C NMR spektrumunda (Ek-5) üzerinde hidrojen bulundurmayan tersiyer C-2 karbonunun 113,40 ppm'de, C-1 karbon atomu ise 125,67 ppm'de yer almaktadır. Ayrıca, bileşik **(63)** için yapılan GCMS analizinde elde edilen kütle spektrumu (Ek-6)'da yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda (Ek-6) molekül kütlesine ait (M⁺, C₄H₂Br₂S, m.k.=241,93) 241,95 (% 100 bağlı bolluk) kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak spektrumda gözlenmektedir. Diğer taraftan, molekül iyon pikinde yer alan izotop piklerinin oranları da 243,95 (% 52) ve 239,95 (% 49) yapıda iki tane Br olduğunu göstermektedir. Spektrumda parçalanma ürünlerine ait kütleler de yapı ile uyum halindedir. Örneğin, 3,4-dibromtiyofenden **(63)** bir tane Br atomunun ayrılmasıyla oluşan parçalanma ürününe (3-bromtiyofen) ait 163,07 kütle değeri spektrumda gözlenmektedir.

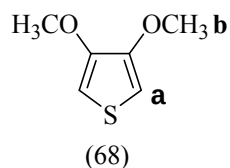
3,4-Dibromtiyofenin **(63)** farklı oksijen, karbon ve azot nükleofilleri ile reaksiyonları literatürde yer almaktadır. Tez kapsamında öncelikle, 3,4-dibromtiyofenin **(63)** bir oksijen nükleofili olan (OCH₃) ve bir karbon nükleofili olan (CN⁻) ile reaksiyonları incelendi ve 3,4-dimetoksitiyofen **(68)** ile 3,4-disiyanotiyofen **(115)** başarıyla sentezlendi.

3,4-Dibromtiyofenin **(63)** Na/MeOH karışımından elde edilen sodyummetoksit ile bakır (II) oksit katalizörlüğünde reaksiyonundan 3,4-dimetoksitiyofen **(68)** sentezlenmiştir.

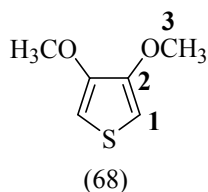


(Reaksiyon 5.3)

3,4-Dimetoksitiyofenin (**68**) FTIR spektrumunda (Ek-7) 3114 (ş), 3005 (oş) cm^{-1} , de gözlenen pik aromatik C-H gerilmesine, 2948 (ş), 2902 (oş), 2886 (oş) cm^{-1} , de yer alan pikler alifatik grupların C-H gerilmesine, 1573 (ş) ve 1505 (ş) cm^{-1} , de bulunan pikler aromatik C=C gerilmesine, 1211 ve 1239 cm^{-1} C-O-C asimetrik gerilmesine ve 753 cm^{-1} , de yer alan pik ise tiyofenin C-H_a düzlemdışı gerilmesine aittir.



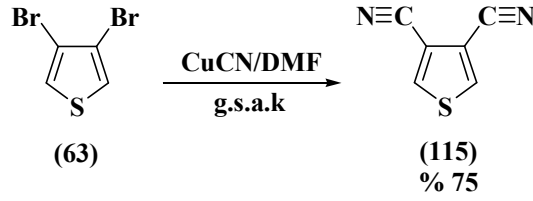
Bileşiğin (**68**) ^1H NMR spektrumunda (Ek-8) 6,7 ppm'de yer alan tekli pik (2H) tiyofen halkası üzerinde 2,5-konumunda bulunan aromatik H_a hidrojenlerine aittir. Metoksi gruplarının elektron sağlayıcı etkisi nedeniyle aromatik H_a protonları 6,7 ppm'de bulunmaktadır. Metoksi grubuna ait olan metil hidrojenleri (H_b, 6H) ise spektrumda 3,70 ppm'de gözlenmektedir.



3,4-Dimetoksitiyofenin (**68**) ^{13}C NMR spektrumu incelenirse (Ek-9), aromatik tiyofen halkasındaki tersiyer C-2 karbonu 147,71 ppm'de, C-1 karbonu 96,27 ppm'de ve metoksi grubuna ait C-3 karbonu ise 57,31 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin (**68**) kütle spektumunda (Ek-10) molekül kütesine ait (M^+ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, m.k.=144,19) 144,00 (% 100 bağlı bolluk) kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak spektrumda gözlenmektedir. Diğer taraftan, molekülden kütesi 15 olan bir CH_3 grubunun ayrılmasıyla oluşan $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^+$ parçalanma ürününe ait 129,0 kütleli pik de spektrumda gözlenmektedir. Yapıdan bir metil grubunun daha ayrılmasıyla oluşan parçalanma $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{S})^+$ ürününe ait 115.1 kütleli pik ve oksijenlerin de ayrılmasıyla meydana gelen parçalanma

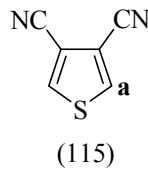
(C₄H₄S)⁺ ürününe ait 86 kütleli piklerin varlığı 3,4-dimetoksitiyofen (**68**) yapısının varlığını göstermektedir.

3,4-Disiyanotiyofen (**115**) sentezinde DMF, DMSO gibi polar aprotik çözücüler varlığında CuCN ile 3,4-dibromtiyofenin (**63**) nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu araştırılmıştır. En uygun deney şartları belirlendikten sonra DMF kullanılarak yapılan reaksiyonda % 75 verimle 3,4-disiyanotiyofen (**115**) sentezlenmiştir.

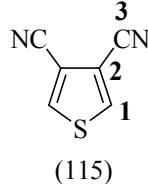


(Reaksiyon 5.4)

Süblimleştirilerek saflaştırılan bileşik (**115**)'in ölçülen erime noktası (169-171 °C) literatürdeki erime noktası (171 °C) ile uyumludur. 3,4-Disiyanotiyofenin (**115**) FTIR spektrumunda (Ek-11) 3108 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesine, 2227 ve 2236 cm⁻¹ (ş) gözlenen absorpsiyon pikleri -C≡N titreşimlerine ve 833 cm⁻¹ tiyofenin C-H_α düzlemdışı gerilmesine aittir.

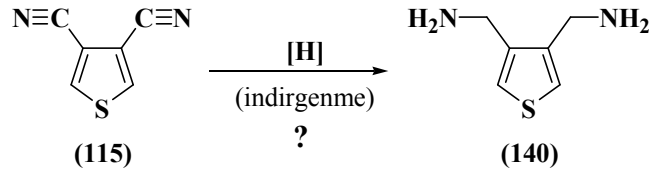


Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda (Ek-12) tiyofen halkası üzerinde 2,5-konumundaki simetrik hidrojenler (H_a) aromatik bölgede 8,1 ppm'de tekli (2H) bir pik olarak yer almaktadır. Diğer taraftan, süstitüe olmayan tiyofen halkasında 2,5-konumundaki protonlar yaklaşık 6,5 ppm'de gözlenirken, 3,4-disiyanotiyofende 2,5-konumundaki hidrojenlere ait pik -C≡N (nitril) gruplarının elektron çekici etkisinden dolayı daha düşük alana kaymaktadır ve 8,1 ppm'de gözlenmektedir.



3,4-Disiyanotiyofenin (**115**) ^{13}C NMR spektrumu değerlendirilirse (Ek-13), 137,05 ppm'de C-1 karbonuna, 113,08 ppm'de C-3 tersiyer karbonuna ve 11,79 ppm'de ise C-2 tersiyer karbonuna ait pikler yer almaktadır. Ayrıca, 4. bölümde ayrıntılı verilen element analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

3,4-Disiyanotiyofen (**115**) sentezi başarı ile tamamlandıktan sonra, bu bileşikteki nitril grubunun uygun indirgeyici maddelerle indirgenmesi planlanmıştır. Bu amaçla, 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) NaBH_4 ve LiAlH_4 kullanılarak THF içinde indirgenmesi denemeleri yapılmıştır.

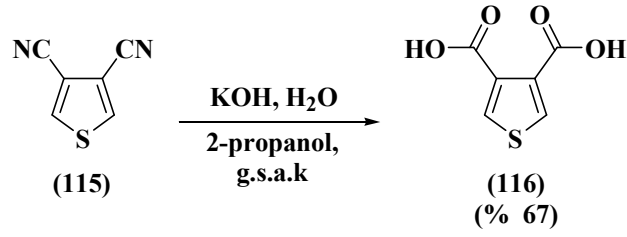


Şekil 5.1. 3,4-Disiyanotiyofenin (**115**) indirgenme reaksiyonu

Fakat indirgenme denemelerinde nitril gruplarından sadece birinin indirgenmesi sağlanabilmiştir, diğer nitril grubu indirgenememiştir. Çalışmalarımızın bu tez çalışmasından sonraki dönemlerinde, 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) indirgenmesi üzerine araştırmalarımız devam edecektir.

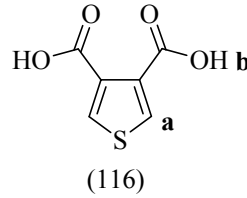
Daha sonra, 3,4-disiyanotiyofenden (**115**) tiyofen-3,4-dikarboksilik asit sentezi (**116**) denemeleri yapılmıştır. İlk aşamada 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) etilenglikol varlığında bazik ortamda hidrolizi denenmiştir. Ancak, etilenglikol içinde ürün izole edilememiştir. Bu nedenle çözücü değişimi yoluna gidilmiş ve 2-propanol içinde bazik ortamda 3,4-disiyanotiyofenin (**115**) hidrolizi ile % 67 verimle tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (**116**) sentezlenmiştir.

Bileşik (**116**)'nın ölçülen erime noktası (227-228 °C) literatürdeki erime noktası (230-231 °C) ile uyumludur.

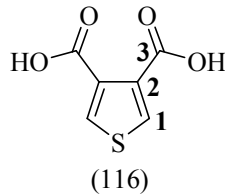


(Reaksiyon 5.5)

Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin FTIR spektrumunda (Ek-14) $2781\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (ş) yayvan absorpsiyon piki hidrojen bağı yapmış -COOH titreşimlerini gösterirken, C=O gerilmelerine ait absorpsiyon piki 1630 ve 1692 cm^{-1} 'de (ş) gözlenmektedir.



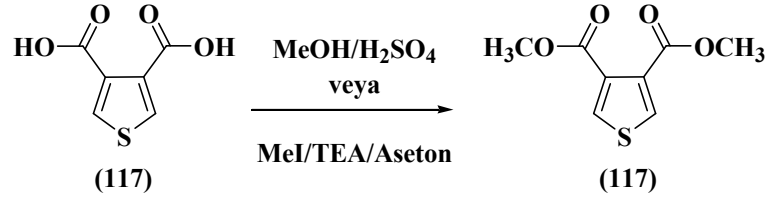
Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Ek-15) incelendiğinde, 3,4-disüstitüe tiyofen halkası üzerindeki 2,5-konumundaki simetrik H_a protonu aromatik bölgede $8,17\text{ ppm}$ 'de gözlenirken, karboksilik asit grubuna ait proton sinyali ise spektrumda gözlenmemektedir.



Ayrıca, tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin (116) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-16) aromatik bölgede üç tane farklı karbon piki sırasıyla; C-3 $164,92\text{ ppm}$, C-1 $134,17\text{ ppm}$ ve C-2 $134,00\text{ ppm}$ 'de yer almaktadır. Ayrıca, elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir.

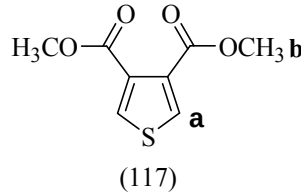
Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin (116) sülfürik asit katalizörlüğünde aşırı metilalkol kullanılarak kaynatılmasıyla veya aseton içinde metiliyodür ve kuvvetli

bazik etkisi olan trietilamin kullanılarak ısıtılmasıyla bir ester türevi olan tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esteri **(117)** başarılı bir şekilde % 60-65'e varan verimde sentezlendi.

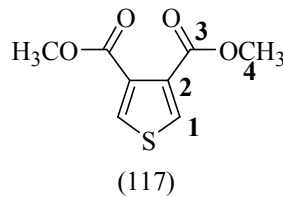


(Reaksiyon 5.6)

3,4-Dikarboksilik asit metil esterinin **(117)** FTIR spektrumunda (Ek-17) 3120 (oş), 3108 (oş) cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesine, 3002 ve 2955 (z) cm^{-1} 'de alifatik grupların C-H gerilmesine, 1730 (ş) ve 1708 (ş) cm^{-1} 'de C=O gerilmesine, 1511 ve 1463 (oş) cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesine, 1267 cm^{-1} 'de C-O-C titreşim gerilmesine ve 754 cm^{-1} 'de ise aromatik halkadaki C-H_a düzlemdışı gerilmesine ait absorpsiyon pikleri gözlenmektedir.

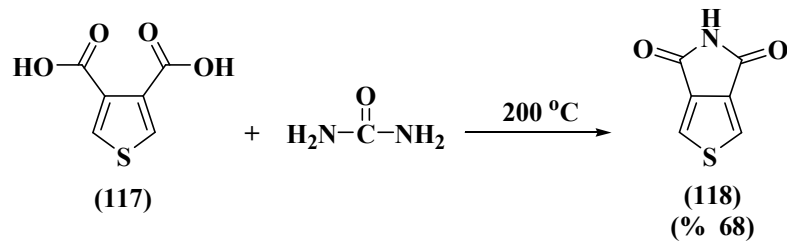


3,4-Dikarboksilik asit metil esterinin **(117)** ^1H NMR spektrumunda (Ek-18) 7,86 ppm'de gözlenen tekli pik (2H) tiyofen halkası üzerinde 2,5-konumunda yer alan aromatik H_a hidrojenlerine aittir ve elektron çekici karbonil grubunun etkisinden dolayı düşük alanda gözlenmektedir. 3,87 ppm'de yer alan tekli pik ise metil hidrojenlerine (H_b, 6H) aittir.



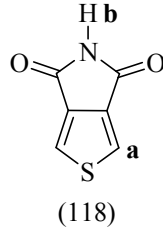
Bileşiğin **(117)** ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Ek-19), ester yapısının karbonil karbonuna ait olan C-3 karbonu 163,47 ppm, aromatik tiyofen halkasındaki tersiyer C-2 karbonu 133,20 ppm’de, C-1 karbonu 131,86 ppm’de ve ester yapısındaki metoksi grubuna ait C-4 karbonu ise 52,34 ppm’de gözlenmektedir. 3,4-Dikarboksilik asit metil esterinin **(117)** kütle spektumunda (Ek-20) molekül kütlesine ait (M^+ , $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$, m.k.=200,21) 199,90 (% 30 bağıllık) kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak spektrumda gözlenmektedir. Diğer taraftan, molekülden kütlesi 30 olan iki adet CH_3 grubunun ayrılmasıyla oluşan $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S})^+$ parçalanma ürününe ait 169,0 (% 100) kütleli pik de spektrumda yer almaktadır. Ayrıca, yapıdan ester yapısındaki iki adet OCH_3 grubunun ayrılmasıyla oluşan 139,1 kütleli parçalanma ürününe $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S})^+$ ait pikin gözlenmesi de 3,4-dikarboksilik asit metil esterinin **(117)** kimyasal yapısını desteklemektedir.

Çalışmanın ilerleyen bölümünde tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin **(116)** tiyofen-3,4-dikarboksimate **(118)** dönüştürülmesi incelenmiştir. Literatürde tiyofen-3,4-dikarboksimate **(118)** eldesi için farklı bir yöntem bildirilmiştir. Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit önce anhidritine dönüştürülmüş ve daha sonra amonyak ile muamele edilerek iki basamakta imite çevrilmiştir (Sice 1954). Bu tez çalışması kapsamında ise, tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten **(116)** bir basamakta imit **(118)** türevi başarıyla sentezlenmiştir.



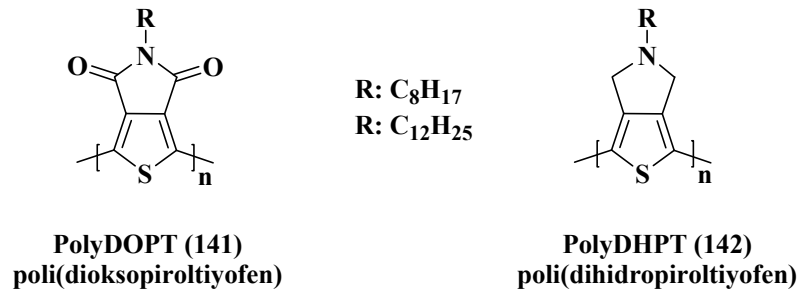
(Reaksiyon 5.7)

Bileşik **(118)**’in FTIR spektrumunda (Ek-21) 3117 cm^{-1} absorpsiyon piki -NH gerilmesine, 1761 ve 1714 cm^{-1} absorpsiyon pikleri imit grubundaki $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ve 1304 cm^{-1} absorpsiyon piki ise $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ gerilmesine aittir.



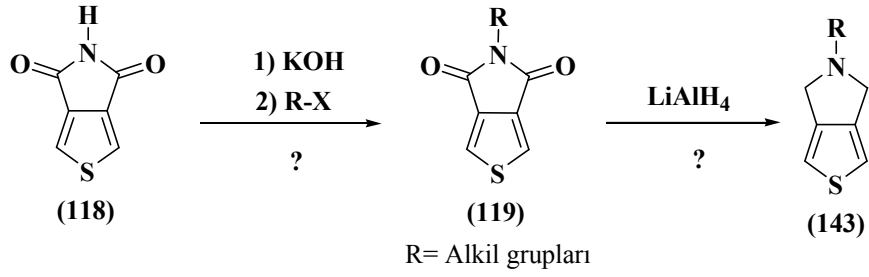
^1H NMR spektrumu (Ek-22) incelendiğinde, aromatik H_a protonu 8,26 ppm (s, 2H)'de, -N-H grubuna ait H_b protonu ise 4,21 ppm (s, 1H)'de gözlenmektedir. Görüldüğü gibi aromatik H_a protonuna ait kimyasal kayma değeri elektron çekici iki karbonil grubunun etkisiyle 8,26 ppm'e kaymıştır. Diğer taraftan, element analiz sonuçları da bileşiğin kimyasal yapısını desteklemektedir.

Tiyofen-3,4-dikarboksimit (**118**) bileşiğinin sentezlenmesindeki amaç, Gabriel sentezi yöntemiyle imit grubunda azot üzerindeki hidrojenin asitliğinden yararlanılarak N-alkiltiyofenkarboksimit türevlerinin elde edilmesidir. Literatürde yer aldığını bildiğimiz bu tür bileşiklere farklı alkil grupları içeren aşağıdaki (Şekil 5.2) monomer ve polimerleri örnek olarak verilebilir (Nielsen ve Bjørnholm 2004).



Şekil 5.2. Dioksopirool ve dihidropirool fonksiyonuna sahip politiyofenler (Nielsen ve Bjørnholm 2004)

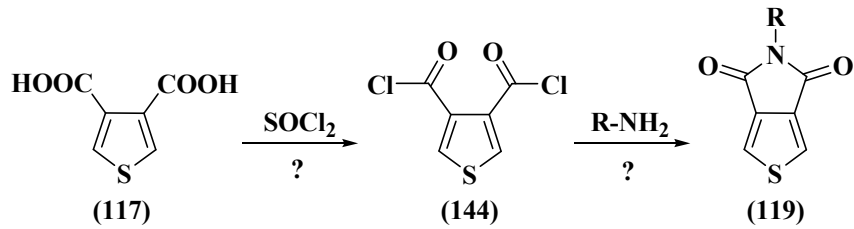
Ayrıca verilen literatürde, bu imit yapısının indirgenmesi ile elde edilen dihidropirool fonksiyonuna sahip politiyofenler de yer almaktadır (Reaksiyon 5.8). Dolayısıyla, bileşik (**118**)'in farklı alkil halojenürlerle Gabriel sentez yöntemiyle azot üzerinden-alkilleme çalışmaları ile bu iki monomer benzeri yeni türevlerin sentezi planlanmıştır.



(Reaksiyon 5.8)

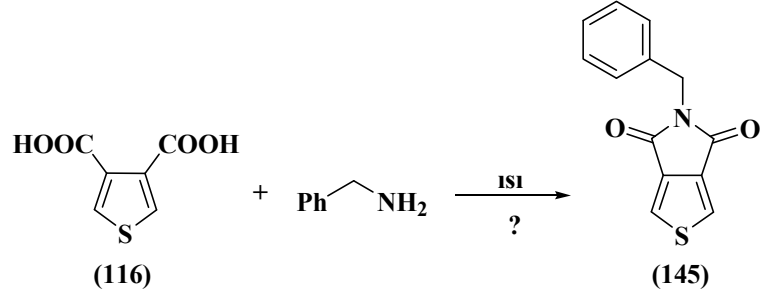
Bu amaçla öncelikle model reaksiyon olarak ftalimitin Gabriel sentezi ile N-alkilftalimit sentezi denenmiştir. Ftalimitin 1-brombütan ile K_2CO_3 varlığında reaksiyonu ile N-bütilftalimit sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün izolasyonu yapıldıktan sonra 1H ve ^{13}C NMR teknikleri ile yapı tayini gerçekleştirilmiştir. Ftalimitin Gabriel sentez yöntemi ile N-alkil türevinin sentezinde olumlu sonuç alınması üzerine aynı yöntem tiyofen-3,4-dikarboksimate (118) uygulanmıştır. Fakat, aynı yöntemle tiyofen-3,4-dikarboksimitin (118) N-alkil türevi hazırlanamamıştır. Tiyofen-3,4-dikarboksimitin (118) reaksiyon koşullarında hidroliz olduğu veya ısıtma etkisiyle bozulduğu düşünülmektedir.

Diğer taraftan, azot üzerinden alkillenmiş tiyofenkarboksimit türevlerinin sentezi için bir başka yöntem olarak tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin (116) asit halojenürüne dönüştürülmesi ve ardından çeşitli alkil aminlerle reaksiyonu planlanmıştır. Ancak, tiyofen-3,4-dikarboksilik asit (116) asit halojenür türevine (144) dönüştürülememiştir.



(Reaksiyon 5.9)

N-alkiltiyofenimit türevleri sentezlemek için üçüncü bir yöntem olarak, tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin yüksek kaynama noktasına sahip bir amin ile ısıtılması yoluna gidilmiştir.



(Reaksiyon 5.10)

Bu amaçla öncelikle ftalikasitin benzilamin ile reaksiyonu denenmiştir. Ftalikasit benzilaminin aşırısı ile geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon 2 gün kaynatıldıktan sonra benzilaminin aşırısı damıtılmıştır. Geriye kalan katı metilalkolde kristallendirilmiştir. Oluşan N-benzilftalimit kristallerinin kimyasal yapısı ^1H ve ^{13}C NMR tekniği ile tayin edilmiştir. Ftalikasitin N-benzilftalimite dönüştürülmesinde başarı elde edilince yöntem tiyofen-3,4-dikarboksilik asite uygulanmıştır. Reaksiyon sonrasında benzilaminin fazlası damıtıldıktan sonra geriye kalan koyu renkli-katranımsı madde metilalkolde kristallendirilmeye çalışılmıştır. Fakat ftalik asit denemesinin aksine, tiyofen-3,4-dikarboksilik asitten elde edilen bu katranımsı maddeden herhangi bir saf ürün izolasyonu yapılamamıştır.

Sonuç olarak, her üç yöntemle de azot üzerinde farklı alkil grupları barındıran tiyofenkarboksimit türevleri sentezinde başarı elde edilememiştir. Çalışmalarımızın tezden sonraki bölümünde, bu bileşiklerin farklı reaksiyon koşullarında sentezlenebilmesi için araştırmalara devam edilecektir.

5.2. 3,4-Dibromtiyofenin Farklı Primer ve Sekonder Aminlerle Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonlarının Araştırılması

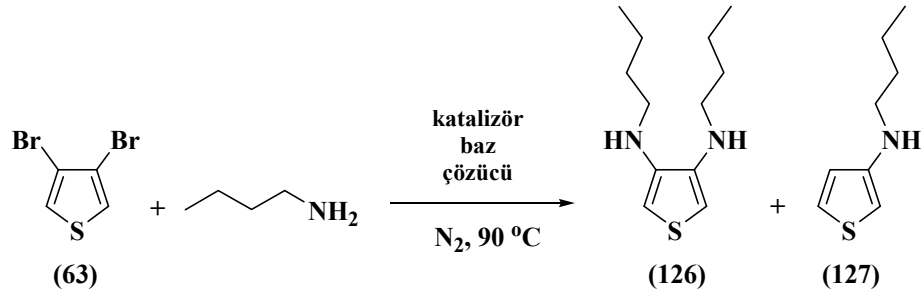
Farklı fonksiyonel gruplar içeren tiyofenler özellikle iletken polimer alanında oldukça gereklidir. Giriş bölümünde tiyofenden sentezlenen iletken polimerlerin teknolojik alandaki önemli kullanım alanlarından bahsedilmişti. Bu nedenle, iletken polimerlerin üretilmesi için monomer adayı olabilecek yeni tiyofen türevlerinin sentezlenmesi son yıllarda oldukça geniş bir araştırma konusu olmaktadır. Fakat, bu uygulamalarda kullanılacak aminotiyofen türevleri için kullanışlı yöntemler sınırlıdır. 3-aminotiyofen ve 3,4-diaminotiyofen bileşikleri Paulmer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Ogawa ve ark. 2001). Ancak, aminotiyofenler oldukça kararsız bileşiklerdir ve izolasyonları zordur (Lu ve Twieg 2005). Havaya, ışığa ve ısıya maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde bozundukları için kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaları oldukça zordur.

Literatürde aromatik halojenür bileşiklerinin aminasyonları için genellikle bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen Ullmann reaksiyonlarına rastlanmaktadır. Diğer taraftan, tiyofenlerin doğrudan aminasyonunun oldukça sınırlı olduğu ve bazı halotiyofenlerin aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları bilinmektedir. Fakat, bu reaksiyonlar elektron yoksunu sistemler için sınırlıdır (Ogawa ve ark. 2001). Halotiyofenlerin ilk Pd katalizli aminasyon reaksiyonları Watanabe ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{tBu})_3$ katalizör sistemi kullanılarak mono- ve dihalotiyofenlerin diarilaminlerle reaksiyonları yapılmıştır (Ogawa ve ark. 2001). Ayrıca, Ogawa (2001) ve arkadaşları tarafından, fonksiyonel poliaminotiyofenler üretmek için, Pd katalizörlüğünde 3-(N-alkil)- ve 3-(N-aril)-aminotiyofenler sentezlenmiştir. Diğer taraftan literatürde yer alan bir çalışmada, 2-bromtiyofen, 3-bromtiyofen ve 2,5-dibromtiyofenlerin, Cu katalizörlüğünde farklı primer ve sekonder aminlerle nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları bulunmaktadır. Bu çalışmada 3,4-dibromtiyofen kullanılmamıştır (Lu ve Twieg 2005).

Literatürde bu çalışmaların dışında, 3,4-dibromtiyofenin farklı primer ve sekonder aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Tiyofen halkasında polimerleşme, 2- ve 5- konumlarından

kolay gerçekleştiği için, 3,4- konumunda sübstitüent içeren fakat 2,5- konumları sübstitüe olmamış tiyofen türevlerinin sentezi iletken polimerler üretilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında 3,4-dibromtiyofenin bazı primer ve sekonder aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları araştırılmış, genel reaksiyon koşulları belirlenmiş ve yeni alkilaminotiyofen türevleri başarıyla sentezlenmiştir.

Reaksiyon koşullarının belirlenmesi çalışmalarında farklı literatür bilgileri değerlendirilerek, öncelikle 3,4-dibromtiyofenin (**63**) 1-bütilamin (BuNH₂) ile aminasyonu için model reaksiyon (şekil 5.3) zerinde deneysel şartlar araştırılmıştır. Reaksiyonlar 90 C sıcaklıkta, azot atmosferi altında sürdürüldü. Reaksiyonların ilerleyişi GCMS analizleri ile takip edildi. Elde edilen ürünler reaksiyon ortamından ekstrakte edilerek izole edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



şekil 5.3. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ve 1-bütilamin (BuNH₂) arasındaki model reaksiyon

Aromatik halojenürlerin azot, karbon ve oksijen nükleofilleri ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları için literatürde pek çok çalışma yer almaktadır. Genellikle pahalı Pd katalizörleri yanında Cu ve CuI gibi daha ucuz olan katalizörler aromatik halojenürlerin doğrudan aminasyonu için kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmalarda etilenglikol, N,N-dimetiletanolamin gibi katalizör için ligand görevi de üstlenen çözücüler kullanılmıştır (Lu ve ark. 2003; Gujadhur ve ark. 2001). Dolayısıyla yapılan bu literatür araştırmalarının ışığında, 3,4-dibromtiyofenin farklı aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu yoluyla aminasyonu için Cu ve çeşitli Cu (I) ve Cu (II) tuzları katalizör; K₂CO₃, K₃PO₄ ve Cs₂CO₃ baz ve DMF, DMSO, etilenglikol, trietanol amin, 1,4-bütandiol ve N,N-dimetiletanolamin çözücü olarak model

reaksiyon üzerinde denenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1’den görüldüğü gibi, 3,4-dibromtiyofen (**63**) ve BuNH₂ arasındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu için, N,N-dimetiletanolaminin (deanol) çözücü ve ligand, CuI’ün katalizör ve ortamın asitliğini nötralleştirmek için kullanılan bazın ise Cs₂CO₃ olarak kullanıldığı reaksiyon, ideal koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, sadece dialkilaminotiyofen türevi elde edilmiş ve % 85 verime ulaşılmıştır (Çizelge 5.1, no 4). Cu:CuI (1:3) katalizör olarak kullanıldığında % 40 verimle 3,4-dialkilaminotiyofen ana ürün olarak, % 25 verimle ise monosüstitüe tiyofen yan ürün olarak elde edilmiştir. Çizelge 5.1’de 2 nolu denemeye ait sonuç incelendiğinde, Cu metali olmaksızın gerçekleştirilen reaksiyonda disüstitüe ürün için verimin % 70’e yükseldiği gözlenmektedir.

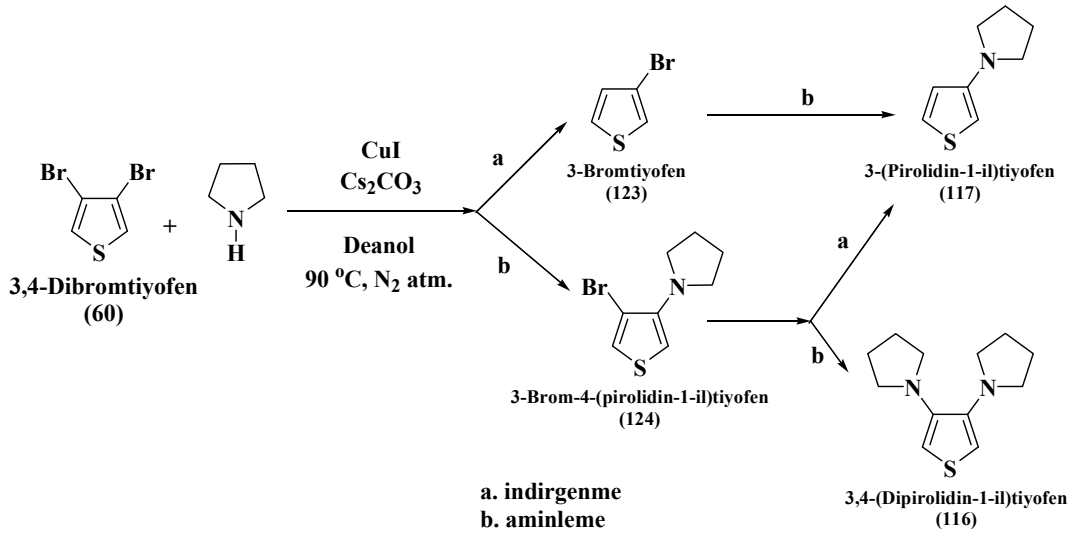
Çizelge 5.1. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile BuNH₂ arasındaki süstitüsyon (aminasyon) reaksiyonu için yapılan optimizasyon çalışması.

No	Katalizör	Çözücü	Baz	Süre (saat)	Verim(%)	
					(126)	(127)
1	Cu:CuI(1:3)	Deanol	K ₃ PO ₄	120	40	25
2	CuI	Deanol	K ₃ PO ₄	96	70	iz ^b
3	CuI	Deanol	K ₂ CO ₃	132	-	80
^a4	CuI	Deanol	Cs₂CO₃	72	85	-
5	CuI	Etilen glikol	Cs ₂ CO ₃	72	60	5
6	CuI	Trietanolamin	Cs ₂ CO ₃	72	5	70
7	CuI	1,4-Bütandiol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b
8	CuCl	Deanol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b
9	CuBr	Deanol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b
10	CuCl ₂	Deanol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b
11	CuBr ₂	Deanol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b
12	Cu(OAc) ₂	Deanol	Cs ₂ CO ₃	72	iz ^b	iz ^b

^a Model reaksiyon için tespit edilen en ideal aminasyon reaksiyon koşulları.

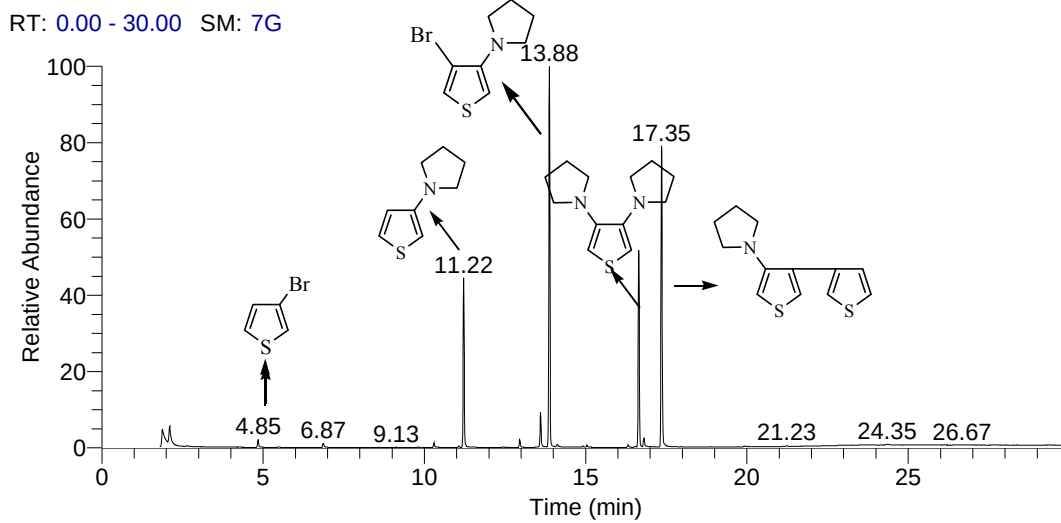
^b GCMS tayininde gözlenen sonuçlar, ürünlerin izolasyonu gerçekleştirilemedi.

Cu'nun katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda (Çizelge 5.1, no 1) dialkilaminotiyofen için verimin daha düşük olmasının ve yan ürün olarak % 25 verimde monoalkilaminotiyofen elde edilmesinin nedeni olarak, Cu'nun 3,4-dibromtiyofen üzerinde dehalojenasyona (indirgenmeye) yol açtığı ve indirgenmeyi kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Lu ve Twieg (2005) tarafından yapılan çalışmalarda, 2,5-dibromtiyofenin piperidin ile Cu+CuI katalizörlüğünde deanol varlığında yapılan reaksiyonu için önerilen mekanizmanın 3,4-dibromtiyofenin aminlerle nükleofilik sübstitüsyonu için de uygulanabilir olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmaya göre, Şekil 5.4'de yer alan 3,4-dibromtiyofen (63) ve pirolidin arasındaki reaksiyon incelendiğinde iki yoldan indirgenme meydana gelerek monosübstitüe tiyofen türevi oluşabilmektedir. Buradan disübstitüsyonun gerçekleştiği aminasyon reaksiyonu ile monosübstitüsyon ürününe yol açan indirgenme reaksiyonunun rekabet halinde olduğu söylenebilir.



Şekil 5.4. 3,4-Dibromtiyofenin pirolidin ile aminasyonu için sentetik yol

Şekil 5.4'de görüldüğü gibi, dihalojenotiyofenin dehalojenasyonu iki yoldan gerçekleşebilir. Bu durumda, hem 3,4-dibromtiyofenin dehalojenasyonu hem de 3-brom-4-alkilaminotiyofen ara ürününün dehalojenasyonu ile 3-bromtiyofen oluşabilir ve iki durumda da oluşacak aminasyon ürünü 3-alkilaminotiyofendir.



Şekil 5.5. 3,4-Dibromtiyofen (63) ile pirolidinin aminasyon reaksiyonuna ait GCMS kromatogramı

Deneyler sırasında yapılan GCMS analizinde yukarıdaki kromatogram elde edilmiştir. Kromatogramdaki bileşenlerin kütleleri incelendiğinde, sırasıyla 3-bromtiyofen, 3-alkilaminotiyofen, 3-brom-4-alkilaminotiyofen ara ürün, 3,4-dialkilaminotiyofen ve eşleşme yan ürününün meydana geldiği gözlenmektedir. Ayrıca reaksiyondan ilerleyen zamanlarda alınan örneğin GCMS analizinde 3-brom-4-alkilaminotiyofen ara ürününün zamanla tükendiği belirlenmiştir. GCMS analizinde ara ürün varlığı gözleendiğinde, reaksiyon ortamına kullanılan aminin ve katalizörün (CuI) fazlası eklendiğinde, rekabet eden reaksiyonlarda ara ürünün aminasyon reaksiyonuna yönlmesi sağlanmıştır ve 3,4-dialkilaminotiyofen ürününün oluşumunda artış gözlenmiştir. Ancak, bu dönüşüm % 100 dialkilaminotiyofen oluşumu için yeterli olmamış ve aynı zamanda monoalkilaminotiyofen ürünü de gözlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde 2,5-dibromtiyofenin piperidin ile reaksiyonu için de gözlenmiştir (Lu ve Twieg 2005). Özellikle 3,4-dibromtiyofenin sterik olarak engelli olan yani, uzun alkil zinciri içeren ve halkalı aminlerle olan reaksiyonlarında dehalojenasyonun daha etkili olduğu söylenebilir.

Reaksiyonda baz olarak potasyum fosfat (K_3PO_4) yerine potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanıldığında, % 80 verimle monoalkilaminotiyofen türevi elde edilirken, dialkilaminotiyofen türevi izole edilememiştir. Diğer taraftan, sezyum

karbonat (Cs_2CO_3) baz olarak kullanıldığında çok daha iyi verimle diaminotiyofen türevi oluşmaktadır (Çizelge 5.1, no 3 ve 4). Dolayısıyla Cs_2CO_3 , bu reaksiyon için seçilen diğer bazlar arasında en etkili olanıdır. Bu durum, Cs_2CO_3 'ın N,N-dimetiletanolamin içerisindeki çözünürlüğünün diğer bazlara (K_2CO_3 ve K_3PO_4) oranla daha iyi olduğundan kaynaklanabilir. Ayrıca, sezyum (Cs) atomu atom yarıçapı büyük olduğundan dolayı karbonatın iyonlaşmasını kolaylaştırarak sezyumkarbonatın daha etkili bir baz olmasını sağlar. Diğer taraftan, Cs_2CO_3 'ın diğer bazlara göre dezavantajı diğer bazlardan daha pahalı bir kimyasal madde olmasıdır.

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) bakır katalizörlüğünde aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu için çeşitli çözücüler araştırılmıştır (Çizelge 5.1, no 4-7). Denenen diğer çözücülere kıyasla deanol kullanıldığında daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Etilen glkol çözücü olarak kullanıldığında dialkilaminotiyofen türevi % 60 verimle elde edilmiştir. Trietanolamin çözücü olduğu durumda ise monoalkilaminotiyofen ürününün yüksek verimde oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu için deanolün seçilen diğer çözücülerden çok daha uygun bir çözücü olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.1, no 4). Bu durum, Şekil 5.6'da önerilen mekanizma üzerinden değerlendirildiğinde, çözücünün aynı zamanda katalizör için iyi bir ligand olması gerektiği düşünülmektedir.

Seçilen model reaksiyon üzerine CuI dışındaki Cu(I) tuzları ve Cu(II) tuzlarının etkisi incelenmiştir (Çizelge 5.1, no 8-12). Reaksiyonlardan alınan örneklerin GCMS analizlerinde çok düşük miktarlarda monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin oluştuğu ve reaksiyon ortamında pek çok farklı yan ürünün bulunduğu gözlenmektedir. Bu yan ürünlerin hedef alkilaminotiyofen türevlerinin parçalanması ve bozunması yoluyla oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyondan ekstraksiyonla ayrılan ham ürüne kolon kromatografisi uygulanmış fakat, yine çok fazla sayıda bileşen içeren karışımlar elde edilmiştir. Dolayısıyla bu reaksiyonlardan beklenen ve GCMS analizinde gözlenen ürünlerin izolasyonu yapılamamıştır.

Diğer taraftan, çalışmaların başlangıcında 3,4-dibromtiyofenin (**63**) aminlerle nükleofilik süstitüsyonu için dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit

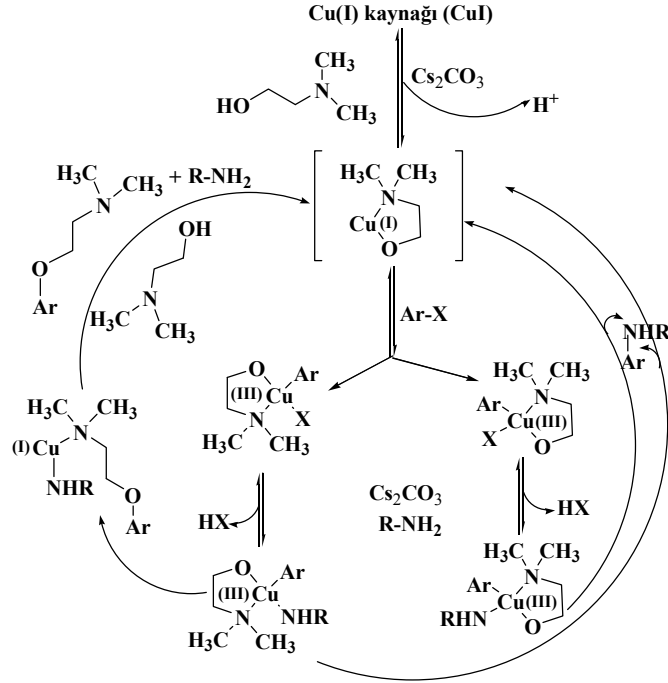
(DMSO) gibi polar aprotik çözücüler denenmiştir. Fakat, bu reaksiyonlarda başarılı olunamamış ve beklenen ürünler elde edilememiştir. Deneyler kullanılan çözücülerin kaynama noktalarında ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirildiğinde, oluşan aminleme ürünlerinin bozunduğu gözlenmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon çok yavaş ilerlediği ve daha yüksek oranda dehalojenasyonun meydana geldiği gözlemlendi. Ayrıca, DMF ve DMSO'nun reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaları zor olduğundan ürünlerin izolasyonu da yapılamamıştır.

Sonuç olarak 3,4-dibromtiyofenin (**63**) 1-bütülin ile reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek verimle dialkilaminotiyofen türevinin elde edildiği ideal reaksiyon koşulları belirlenmiştir. İdeal deney şartlarında çözücünün N,N-dimetiletanolamin, katalizörün CuI ve bazın Cs_2CO_3 olduğu belirlendi.

Bölüm 5.2'de ayrıntılı bir şekilde tartışılan reaksiyon koşullarının belirlenmesinden sonra, 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile farklı primer ve sekonder aminlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları belirlenen bu ideal şartlarda denenmiştir. Bütün deneyler $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri GCMS analizleri yardımıyla ara ürünün tükenmesi gözlenerek belirlenmiştir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra ham ürünler ekstraksiyon işlemiyle elde edilmiş ve kolon kromatografisi yöntemiyle ürünler saflaştırılmıştır. Bütün türevlerin yapı analizi FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR, GCMS gibi analitik teknikler kullanılarak yapılmıştır.

Aromatik halojenürlerin bakır katalizörlüğünde N,N-dimetiletanolamin içinde gerçekleştirilen aminasyon reaksiyonları için literatürde Şekil 5.6'daki mekanizma önerilmiştir (Lu ve Twieg 2005). Benzer şekilde, tez çalışması kapsamında aromatik halojen bileşiği olarak 3,4-dibromtiyofenin kullanıldığı nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları için bu mekanizmadan faydalanılmıştır ve reaksiyonlarda benzer özellikler gözlenmiştir. Mekanizmadan görüldüğü üzere, kullanılan çözücünün aynı zamanda iyi bir ligand olma gerekliliği söz konusudur.

Bu mekanizmada katalitik döngü, Cu(I) N,N-dimetiletanolamin (deanol) kompleksinin oluşumuyla başlar ve mekanizma üç basamak içerir. İlk basamakta, aril halojenürün yükseltgeyici (oksidatif) katılmasıyla N,N-dimetiletanolamin ile koordine Cu (III) türleri oluşur.



Şekil 5.6. Bakır katalizli aminasyon reaksiyonu için önerilen mekanizma (Lu ve Twieg 2005)

Aril halojenürün katılması geometriye bağlı olarak iki şekilde gerçekleşebilir. Katılma, birinde ayrılacak halojen atomu metil gruplarının sterik olarak daha kalabalıklaştırdığı taraftan, diğerinde ise beş üyeli Cu kompleksinin sterik olarak engelsiz olduğu konumdan gerçekleşmektedir. İkinci basamakta, halojen ve amin arasında ligand değişimi meydana gelir. Son basamakta ise indirgeyici eliminasyon final aminasyon ürününe yol açar. Ayrıca, bazı durumlarda Cu ile koordine N,N-dimetiletanolaminin ve aril grubunun aril-indirgeyici eliminasyonu aril-deanol yan ürününün oluşumuna neden olabilir. Ancak biz yaptığımız çalışmalarda bu tür ürünler gözlemlemedik. Aril halojenür bileşiklerin bakır katalizörlüğünde aminasyonu için literatürdeki pek çok çalışmada benzer mekanizmalar önerilmiştir.

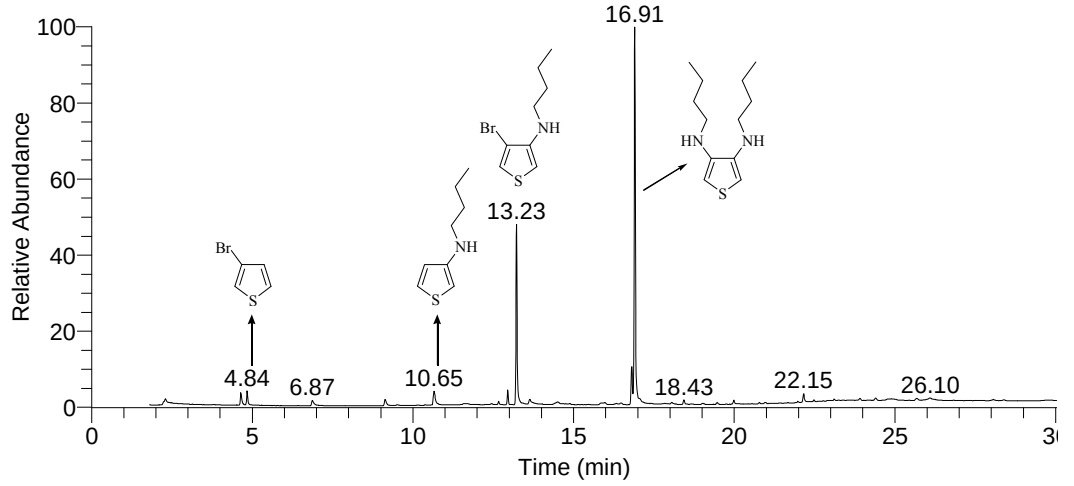
3,4-Dibromtiyofenin CuI katalizörlüğünde deanol varlığında yapılan çeşitli aminlerle gerçekleştirilen süstitüsyon reaksiyonları için de bu mekanizma önerilebilir. Mekanizma incelendiğinde, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) beş üyeli çözücü-Cu (I) kompleksine katılması sırasında oluşacak Cu (III) kompleksinin geometrisi, oluşacak ürünleri ve ürün dağılımlarını etkilemektedir. Eğer Cu (III) kompleksinde halojen atomlarının komplekse katılma yönü sterik engelli taraftan

gerçekleşirse, halojen ile yer değiştirecek aminin komplekse yaklaşması çok zor olacaktır. Hatta halkalı sekonder aminlerin kullanıldığı reaksiyonlarda bu durum daha etkili olacaktır. Bu durumda, Cu (III) kompleksi üzerinden halojenin ayrılması aromatik halkanın dehalojenasyonu ile sonuçlanabilir. Bu nedenle 3,4-dibromtiyofenin (**63**) dehalojenasyonu ile 3-bromtiyofen oluşması söz konusu olabilir. Diğer taraftan, ilk halojen aminle yer değiştirdikten sonra, Cu (III) kompleksinde oluşacak sterik engellemeden dolayı ikinci halojen ayrılarak dehalojenasyon meydana gelebilir. Bu durumda, monosübstitüeaminotiyofen oluşumu söz konusu olacaktır. Hem oluşan Cu (III) kompleksinin sterik olarak engelli olması hem de kullanılan aminin geometrisinden dolayı sterik engel oluşturmaya bağlı olarak disübstitüeaminotiyofen ürünü yanında monosübstitüeaminotiyofen oluşumu da meydana gelmektedir.

3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile aminlerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin deneysel sonuçları ve spektral analizlerine ait veriler sırayla yorumlanmıştır.

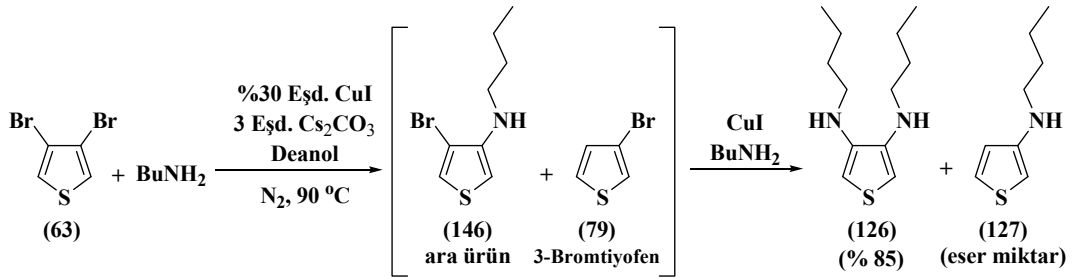
3,4-Dibromtiyofen (**63**) ve 1-bütilamin arasındaki reaksiyonda % 85 verimle 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) izole edilmiştir (Çizelge 5.2, no 1). Reaksiyonun ilerleyişi ve 3,4-dibromtiyofenin tamamının 3-brom-4-(N-bütil)aminotiyofen (**146**) ara ürününe dönüşümü GCMS analizini ile takip edilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan örneğin GCMS analizi dergelendirecek olursak, reaksiyon sırasında 3-bromtiyofen, 3-brom-4-(N-bütilamino)tiyofen, 3-(N-bütilamino)tiyofen ve 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen olduğu gözlenmektedir. Reaksiyon ortamındaki amin derişimi ve CuI miktarı düşükse, 3-brom-4-(N-bütil)aminotiyofen (**146**) ara ürünü ortamdaki bakır ile çökme reaksiyonu vermeye yönlenebilir ve bu durumda, ara ürünün (**126**)'ya dönüşümünü öngören katalitik aminlenme reaksiyonu durabilir. Böylece, ara ürünün dehalojenasyonu gerçekleşerek monosübstitüe 3-(N-bütil)aminotiyofen türevi meydana gelebilir. Reaksiyon ilerlerken reaksiyon balonunda kahverengi çökeleklerin oluşumu bu yorumu doğrulamaktadır.

RT: 0.00 - 30.03 SM: 7G



Şekil 5.7. 3,4-Dibromtiyofen ve bütülamın arasındaki reaksiyona ait GCMS kromatogramı

Fakat, reaksiyon ortamına katalizör ile birlikte amin yüklemesi yapılırsa, ara ürün 1-bütülamın ile katalizör zehirlenmesine neden olan bakır türleri ile vereceği reaksiyondan daha hızlı bir şekilde reaksiyon verecektir ve bu durumda 3,4-dialkilaminotiyofen türevinin 3,4-bis(N-bütülamino)tiyofen miktarı artacaktır.

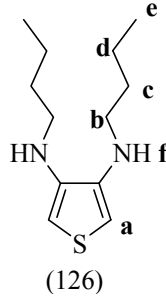


Şekil 5.8. 3,4-Dibromtiyofenin (63) bütülamın ile optimal koşullardaki aminasyon reaksiyonu

Böylece reaksiyon, katalitik aminleme reaksiyon ürünü 3,4-bis(N-bütülamino)tiyofen (**126**) oluşumuna yönlenecektir. Bu nedenle, ara ürün oluşumu gözlemlendikten sonra, reaksiyon ortamına 25 mg (%10 mmol, 2 kez) CuI ve 3 eşdeğer 1-bütülamın eklendi. Bu reaksiyonlarda, daha fazla miktarda amin kullanılmasının indirgenme (dehalojenasyon) reaksiyonunu minimize ettiği düşünülmektedir. Diğer taraftan, 3,4-dialkilaminotiyofenin yüksek verimde oluşmasında, 1-bütülamının sterik olarak çok engelli bir amin olmaması da

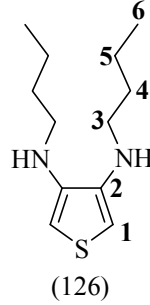
etkilidir. 3,4-Dibromtiyofenden (**63**) elde edilen monoalkilaminotiyofen ve dialkilaminotiyofen türevlerinin düşük verimlerde izole edilmesinin nedeni, kararsız maddeler oldukları için kolon kromatografisi sırasında hızlı bir şekilde bozunmalarıdır. Bu durum, hem primer aminler hem de sekonder aminler kullanılarak oluşan aminotiyofen türevleri için geçerlidir. Fakat, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen zeten yüksek miktarda oluştuğu için iyi verimle izole edilmiştir. Alkilaminotiyofen türevleri çok hızlı bozundukları için oda sıcaklığında muhafaza edilemezler. Uzun süreli depolama için ürünler buzdolabında saklanmalıdır.

3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) yapı analizi FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spetrokopisi ve GCMS teknikleri ile yapılmıştır. Bileşik (**126**)'nın FTIR spektrumunda (Ek-23) 3345 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki sekonder amin yapısının varlığını gösteren $-\text{NH}$ gerilmesine, 3106 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki aromatik C-H gerilmesine ve 2958 ve 2872 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon pikleri alifatik C-H gerilmelerine aittir. tiyofendeki C-H_a düzlemdışı gerilmesi 734 cm^{-1} 'de gözlenirken, aromatik C=C halka gerilmesi 1659 ve 1568 cm^{-1} 'de yer alır.



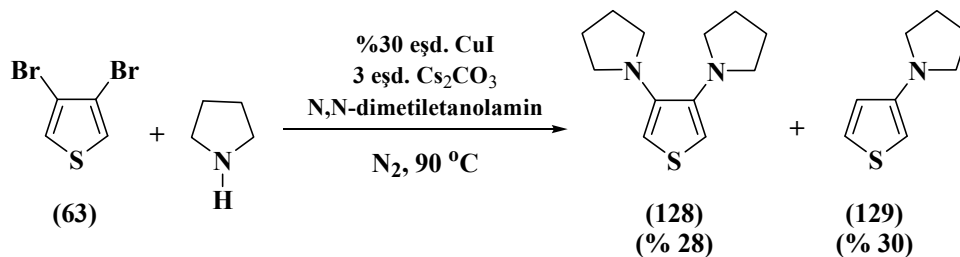
Bileşiğin (**126**) ^1H NMR spektrumu (Ek-24) incelendiğinde, tiyofen halkasındaki aromatik simetrik hidrojen H_a $5,99\text{ ppm}$ 'de (s, 1H) gözlenmektedir. Amin azotuna komşu H_b protonu $3,09\text{ ppm}$ 'de (t, 7,20 Hz, 2H) üçlü pik, H_c protonu $1,69$ - $1,62\text{ ppm}$ 'de (m, 2H) pik çokluğu, H_d protonu $1,52$ - $1,43\text{ ppm}$ 'de (m, 2H) pik çokluğu, metil ($-\text{CH}_3$) grubuna ait H_e protonu ise $0,99\text{ ppm}$ (t, $J = 7,20\text{ Hz}$, 3H)' de üçlü pik şeklinde gözlenmiştir. H_b protonu H_c protonuna komşu olduğundan dolayı, yakın etkileşim dolayısıyla üçe yarılmıştır. H_c protonu ise H_b ve H_d protonlarının yakın etkileşim etkisinden dolayı beşe yarılmış bir pik verir. H_d protonu ise komşu

metilen ($-\text{CH}_2$) (H_c) ve metil ($-\text{CH}_3$) (H_e) gruplarındaki protonlardan dolayı çoklu pik şeklinde yarılmaya gösterir.



Ayrıca, bileşik **(126)**'nın ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-25) aromatik bölgede tersiyer C-2 karbonunun 140,04 ppm'de ve C-1 karbonunun 96,34 ppm'de yer aldığı ve yapıdaki simetriyi temsil ettiği gözlenmektedir. Alifatik gruba ait karbon atomları da sırasıyla C-6, C-5, C-4 ve C-3' ün 14,12, 20,49, 31,73, 45,74 ppm'de yer almaktadır. Bileşiğin kütle spektumunda (Ek-26) molekül kütlelerine ait (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$, m.k.=226,15) 226,14 (% 100 bağıl bolluk) kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak spektrumda gözlenmektedir. Spektrumda yer alan parçalanma ürünlerine ait kütleler de yapı ile uyum halindedir. Yapıdan kütle 15 olan bir metil (CH_3) grubunun ayrılmasıyla oluşan $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S})^+$ kararlı parçalanma ürününe ait olan 211,3 kütlesi, ardından 18 kütlesine karşılık gelen $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ grubunun ayrılmasıyla oluşan $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S})^+$ parçalanma ürününe ait olan 183,2 kütlesi ve kütlesi 30 olan $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ grubunun ayrılmasıyla meydana gelen $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS})^+$ parçalanma ürününe karşılık gelen 150,2 kütlesi molekül yapısını desteklemektedir.

3,4-Dibromtiyofen (**63**) ve bir sekonder amin olan pirolidin arasındaki reaksiyonda % 28 verimle 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) ve % 30 verimle 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) izole edilmiştir (Çizelge 5.2, no 2). 1-Bütülin ile yapılan reaksiyonda olduğu gibi, bu reaksiyon için de 3,4-dibromtiyofenin (**63**) tamamının 3-brom-4-(pirolidin-1-il)tiyofen ara ürününe ve olası ürünler 3,4-dipirolidin-1-iltiyofen (**128**) ile 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) dönüşümü GCMS analizi ile takip edilmiştir (Şekil 5.4). Ara ürün oluşumu gözlemlendikten sonra, reaksiyon ortamına amin ve katalizör (% 10 mmol) eklemesi yapıldı.

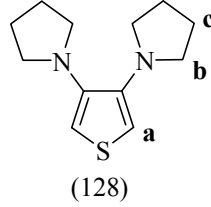


(Reaksiyon 5.11)

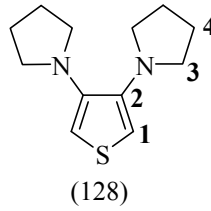
Reaksiyon ilerledikçe ara ürünün miktarında azalma olduğu gözlemlendi. 3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile pirolidin arasındaki reaksiyon, 1-bütülin ile olan reaksiyona oranla oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle ara ürünün tükenmesi ve dialkilaminotiyofen yönünde ilerlemesi için iki-üç kez reaksiyon ortamına amin ve katalizör (% 10 mmol) yüklemesi yapılmıştır. Bu reaksiyonda, halkalı bir sekonder amin olan pirolidin sterik olarak engelli olması nedeniyle Şekil 5.6'daki mekanizma gereği, özellikle ikinci halojenin pirolidin ile yerdeğiştirmesinin zor olduğu düşünülmektedir. Mekanizma incelendiğinde Cu (III) kompleksinin oluşumunda iki geometrik yapının oluşma olasılığı ve halojen atomu ile aminin yerdeğiştirmesinin bu iki yapı üzerinden gerçekleşmesi sözkonusudur. Dolayısıyla, reaksiyon sterik etkilere duyarlıdır ve reaksiyon sonucunda ikinci halojen atomunun dehalojenasyonu ile monoalkilaminotiyofen oluşumu da sözkonusudur. Bu nedenle, reaksiyonda 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) yanında 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) türevi de meydana gelmiştir. Ayrıca, reaksiyonda yan ürün olarak bir eşleşme ürünü meydana gelmiştir. Fakat, bu ürün kolon kromatografisi sırasında izole edilemediği için yapısal analizleri yapılamamıştır. Fakat, yan ürünün GCMS analizinde belirlenen kütlesi değerlendirildiğinde bir eşleşme ürünü olduğu sonucuna varılmıştır. 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) bileşiklerinin kolon kromatografisi ile ayırma sırasında bozunması söz konusu olduğu için ve reaksiyonda bir eşleşme yan ürünü meydana geldiğinden mono ve dialkilaminotiyofen türevlerinin verimleri düşüktür.

3,4-Dipirolidin-1-iltiyofenin (**128**) FTIR spektrumu incelenirse (Ek-27), aromatik C-H gerilmesi 3110 cm⁻¹'de, alifatik grupların C-H gerilmeleri 2963,

2928,2874 ve 2808 cm^{-1} 'de, aromatik C=C gerilmesi 1634 ve 1548 cm^{-1} 'de, C-N-C gerilmesi 1189 ve 1131 cm^{-1} 'de ve aromatik C-H_a düzlemdışı gerilmesi ise 752 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



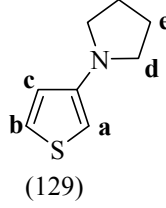
3,4-(Dipirrolidin-1-il)tiyofenin **(128)** ^1H NMR spektrumunda (Ek-28), tiyofen halkasındaki simetrik H_a protonu aromatik bölgede 6,27 ppm'de (s,1H), alkil gruplarına ait hidrojen pikleri ise sırasıyla H_b protonu 3,11-3,08 ppm'de (t, 4H), H_c protonu 1,93-1,90 ppm'de (m, 4H) yer almaktadır. H_b protonu H_c protonuna komşu olduğundan dolayı, yakın etkileşim dolayısıyla üçe yarılmıştır. H_c protonu ise H_b ve diğer komşu H_c protonlarının yakın etkileşim etkisinden dolayı beşe yarılmış bir pik verir.



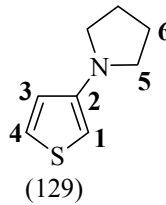
Bileşik **(128)**'in ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-29) aromatik bölgede tersiyer C-2 karbonunun 145,40 ppm'de ve C-1 karbonunun 102,48 ppm'de yer aldığı ve yapıdaki simetriyi temsil ettiği gözlenmektedir. Alkil gruplarına ait C-4 ve C-3 karbonları ise alifatik bölgede sırasıyla 24,36 ppm ve 51,04 ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin (116) kütle spektumunda (Ek-30) molekül kütesine ait olan (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$, m.k.=222,12) 222,1 kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak gözlenmektedir. Spektrumda parçalanma ürünlerine ait kütleler incelendiğinde, disüstitüe pirolidin halkalarından birisinin parçalanmasıyla öncelikle yapıdan 28 kütleli (CH_2CH_2) grubunun ayrılmasına karşılık gelen ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$)⁺ parçalanma ürününe ait 194,2 kütlesi, ardından bir metil grubunun ayrılmasıyla 179,2 kütesine karşılık gelen ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$)⁺ parçalanma ürünü ve bir

28 kütleli bir (CH₂NH) grubun daha ayrılmasıyla oluşan (C₈H₉NS)⁺ parçalanma ürününe karşılık gelen 151,2 kütlesi yapı ile uyum halindedir.

3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin (**129**) ¹H NMR spektrumu (Ek-31) değerlendirildiğinde, aromatik bölgede tiyofen üzerindeki monosüstitüsyonu gösteren kimyasal eşdeğer olmayan 3 farklı proton gözlenmektedir.



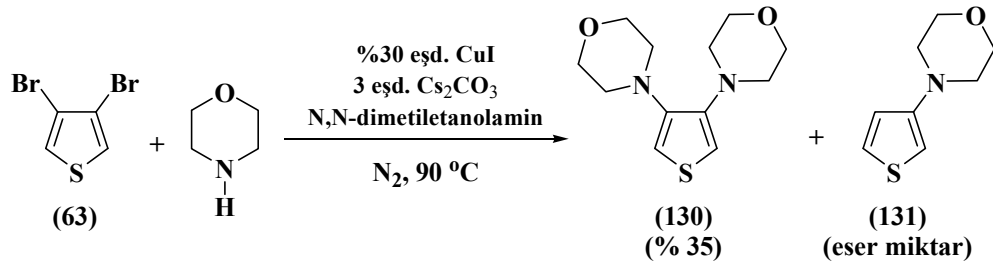
7,28 ppm'de ikilinin ikilisi (dd, ³J_{Hb-Hc}= 5,15, ⁴J_{Hb-Ha}= 3,08 Hz, 1H) şeklinde gözlenen pik H_b protonuna, 6,78 ppm'de (dd, ³J_{Hc-Hb}= 5,15, ⁴J_{Hc-Ha}= 1,47 Hz, 1H) gözlenen ikilinin ikilisi pik H_c protonuna, 5,88 ppm'de (dd, ⁴J_{Ha-Hb}= 3,08, ⁴J_{Ha-Hc}= 1,47 Hz, 1H) gözlenen ikilinin ikilisi pik H_a protonuna aittir. H_b ve H_c protonlarının yakın komşu oldukları, yarımlama sabitleri (sırasıyla 5,15 Hz ve 5,15 Hz) yardımıyla belirlenmiştir. Alifatik bölgedeki H_d protonu 3.32 ppm' de (t, J= 6,58 Hz, 4H) gözlenmektedir ve H_e protonuna komşu olduğu için üçe yarılmıştır. H_e protonu ise spektrumda 2,07-2,04 ppm'de (m, 4H) yer almaktadır ve hem H_d hem de simetriği H_e ile komşu olduğundan çoklu (5'li) yarımlama gözlenmiştir.



Ayrıca, bileşik (**129**)'un ¹³C NMR spektrumunda (Ek-32) tersiyer C-2 karbonunun aromatik bölgede 148,88 ppm'de, C-3 karbonunun 125,09 ppm'de, C-4 karbonunun 118,57 ppm'de ve C-1 karbonunun 93,79 ppm'de yer aldığı görülmektedir. C-5 ve C-6 karbonları ise alifatik bölgede sırasıyla 49,90 ppm ve 25,40 ppm'de gözlenmiştir. Diğer taraftan, bileşiğin (**129**) kütle spektrumunda (Ek-33) molekül kütleline ait olan (M⁺, C₈H₁₁NS, m.k.=153,06) 152,17 kütleli

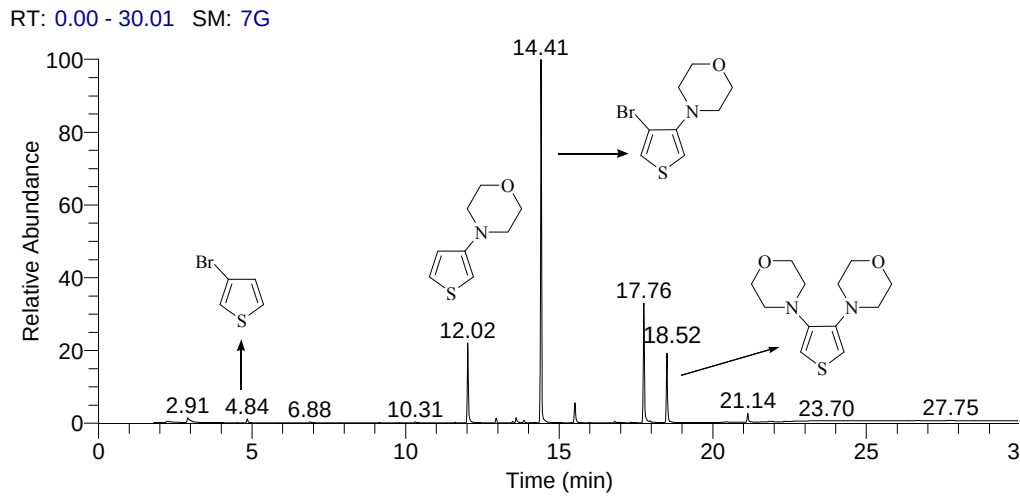
iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak gözlenmesi ve monosübstitüe pirolidin halkasının parçalanmasıyla yapıdan 42 kütleli bir ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) grubunun ayrılmasıyla oluşan $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})^+$ kararlı parçalanma ürününe ait 110,16 kütlelerinin spektrumda yer alması yapıyı desteklemektedir.

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) morfolin ile reaksiyonunda % 35 verimle 3,4-(dimorfolin-1-il)tiyofen (**130**) izole edilmiştir (Çizelge 5.2, no 3). GCMS analizi ile takip edilen reaksiyonda monoalkilaminotiyofen (**131**) oluşumu da gözlenmiştir. Fakat ürün (**131**) çok az miktarda oluştuğundan izole edilememiştir.



(Reaksiyon 5.12)

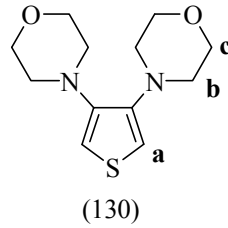
3,4-Dibromtiyofen (**63**) ve morfolin arasındaki reaksiyon da reaksiyon şartları değiştirilmeksizin pirolidin ile yapılan reaksiyonda olduğu gibi yavaş gerçekleşmektedir.



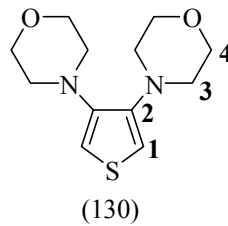
Şekil 5.9. 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) ile morfolin arasındaki reaksiyonunun GCMS kromatogramı

Bu nedenle, ara ürünün tükenmesi ve dialkilaminotiyofen yönünde ilerlemesi için reaksiyon ortamına belli zaman aralıklarında üç kez morfolin (1 eşdeğer mol) ve katalizör (CuI) (% 10 mmol, 2 kez) ilave edildi. 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofen (**130**) kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Reaksiyonda oluştuğu GCMS analizinde gözlenen 3-(morfolin-1-il)tiyofen (**130**) az miktarda oluştuğu için kolon kromatografisi sırasında izole edilememiştir. Diğer taraftan, kromatogramda alıkonma zamanı 17,76'da gözlenen yan ürün izole edilemediği için yapı tayini gerçekleştirilememiştir.

3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin (**130**) FTIR spektrumu (Ek-34) incelenirse, 3097 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2950, 2858 ve 2818 cm^{-1} 'de alifatik grupların C-H gerilmeleri, aromatik C=C gerilmesi 1547 ve 1448 cm^{-1} 'de, 1204 ve 1114 cm^{-1} 'de C-N-C gerilmesi ve aromatik C-H_a düzlemdışı gerilmesi ise 771 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

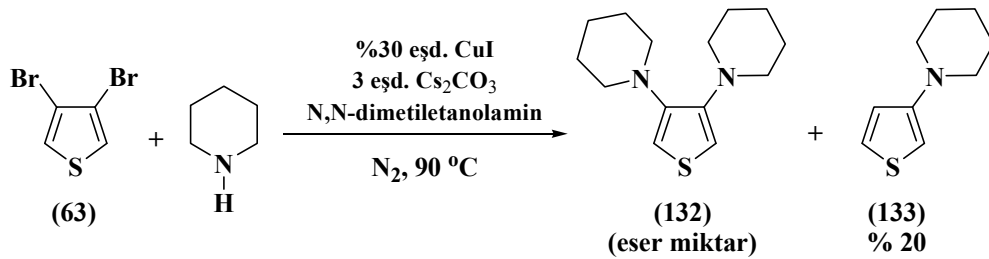


3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin (**130**) ^1H NMR spektrumu (Ek-35) incelendiğinde, tiyofen halkasındaki simetrik H_a protonuna ait pik 6,4 ppm'de (s,1H) gözlenmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip 2 proton grubunun bulunduğu ve sırasıyla oksijene bağlı karbon üzerindeki H_c protonunun 3,82 ppm'de (t, J= 4,61, 4H), azota bağlı karbon üzerindeki H_b protonunun ise 3,16 ppm'de (1H) yer aldığı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda gözlenmektedir. H_b protonu H_c protonu ile komşu olmasına rağmen pikdeki yarıma net olarak gözlenmemiştir. H_c protonu ise komşu H_b protonu tarafından üçe yarılmaktadır.



Ayrıca, 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin (**130**) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-36), aromatik bölgede tersiyer C-2 karbonu 105,45 ppm'de ve C-1 karbonu 119,63 ppm'de yer alırken, alkil gruplarına ait C-4 ve C-3 karbonları sırasıyla alifatik bölgede 67,10 ppm ve 50,49 ppm'de gözlenmektedir. Bileşiğin (**130**) kütle spektrumunda (Ek-37) molekül kütesine ait olan (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, m.k.=254,11) 254,2 kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel pik) olarak gözlenmesi ve parçalanma ürünlerine ait kütlelerin de yapı ile uyum halinde olması yapıyı desteklemektedir. Yapıda disüstitüe olan morfolin halkalarından birinin parçalanması sonucu 30 kütleli $(\text{CH}_2\text{O})^+$ grubunun ayrılmasıyla meydana gelen $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS})^+$ parçalanma ürünü 223,2 kütesine, ardından bir tane (CH_2) grubunun kopmasıyla oluşan $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS})^+$ parçalanma ürünü 208,2 kütesine ve $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})$ grubunun ayrılmasıyla ortaya çıkan parçalanma ürünü $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS})^+$ 165,1 kütesine karşılık gelmektedir. Dolayısıyla, moleküldeki bu parçalanma ürünlerinin varlığının belirlenmesi yapı tayinini desteklemektedir.

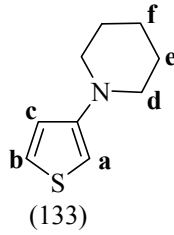
3,4-Dibromtiyofen (**63**) ile piperidin arasındaki aminasyon reaksiyonunda da oldukça yavaş ilerlediği ve hatta tekrar katalizör ilave edilinceye kadar reaksiyonun durma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir.



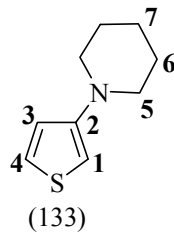
(Reaksiyon 5.13)

Piperidin ile yapılan reaksiyonda GCMS analizi yapılamadığı için reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlenmiştir. Reaksiyon ince tabakadaki görünümüne bağlı olarak sonlandırılmıştır. Fakat bu reaksiyonlarda, ince tabaka kromatografisi GCMS kadar etkin bir reaksiyon takibine olanak sağlamadığı için reaksiyon ara ürün olan 3-brom-4-(piperidin-1-il)tiyofenin tamamı tükenmeden sonlandırılmıştır. Bu durum, ürün izolasyonu için yapılan kolon kromatografisinde elde edilen iki

bileşenin ^1H NMR analizinden anlaşılmıştır. ^1H NMR analizi ile kolon kromatografisinde ayrılan ilk bileşenin 3-(piperidin-1-il)tiyofen (**133**), ikinci bileşenin ise ara ürün olan 3-brom-4-(piperidin-1-il)tiyofen olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu reaksiyonda düşük verimde (% 20) sadece 3-(piperidin-1-il)tiyofen (**133**) izole edilebilmiştir (Çizelge 5.2, no 4)



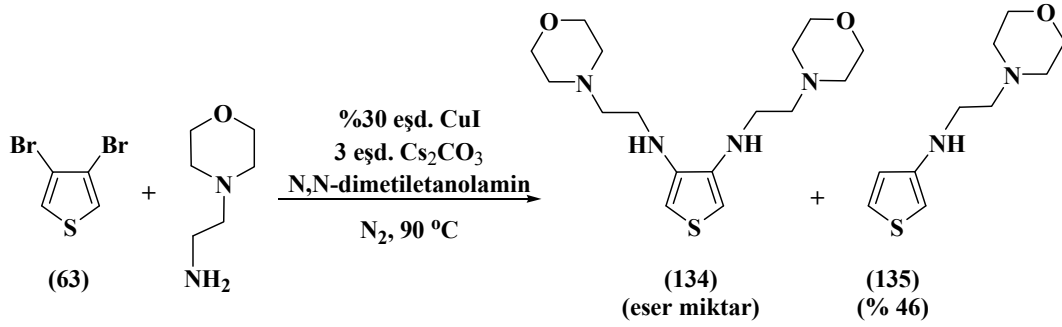
3-(Piperidin-1-il)tiyofenin (**133**) ^1H NMR spektrumu (Ek-38) değerlendirildiğinde, aromatik bölgede tiyofen üzerindeki monosüstitüsüyonu gösteren kimyasal eşdeğer olmayan 3 farklı proton gözlenmektedir. 7,24 ppm'de ikilinin ikilisi (dd, $^3J_{\text{Hb-Hc}} = 5,22$, $^4J_{\text{Hb-Ha}} = 3,05$ Hz, 1H) şeklinde gözlenen pik H_b protonuna, 6,91 ppm'de (dd, $^3J_{\text{Hc-Hb}} = 5,22$, $^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,50$ Hz, 1H) gözlenen ikilinin ikilisi pik H_c protonuna, 6,20 ppm'de (dd, $^4J_{\text{Ha-Hb}} = 3,05$, $^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,50$ Hz, 1H) gözlenen ikilinin ikilisi pik H_a protonuna aittir. H_b ve H_c protonlarının yakın komşu oldukları, yarımlama sabitleri (sırasıyla 5,22 Hz ve 5,22 Hz) yardımıyla belirlenmiştir. Alifatik bölgedeki H_d protonu 3.08 ppm'de (t, $J = 5,46$ Hz, 4H) gözlenmektedir ve H_e protonuna komşu olduğu için üçe yarılmıştır. H_e protonu ise spektrumda 1,73 ppm'de (5'li, 4H) yer alırken, H_f protonu ise 1,59 ppm'de (5'li, 2H) gözlenmektedir.



Ayrıca, 3-(piperidin-1-il)tiyofenin (**133**) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-39) tersiyer C-2 karbonu aromatik bölgede 153,38 ppm'de gözlenirken, C-3 karbonu 125,00

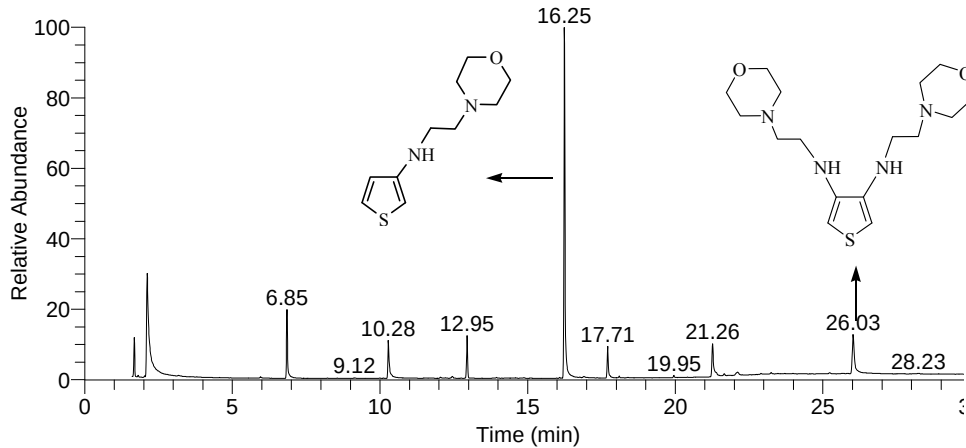
ppm'de, C-4 karbonu 120,57 ppm'de ve C-1 karbonu 100,01 ppm'de yer almaktadır. Alifatik bölgeye ait C-5, C-6 ve C-7 karbonları ise sırasıyla 51,79 ppm, 25,71 ppm ve 24,11 ppm'de gözlenmiştir.

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) 4-(2-aminoetil)morfolin ile reaksiyonunda % 46 verimle 3-(2-(morfolin-4-il)etilaminotiyofen (**135**) izole edilmiştir (Çizelge 5.2, no 5).



GCMS analizi ile takip edilen reaksiyonda, çok az miktarda dialkilaminotiyofen (**134**) ürünü oluştuğu gözlenmiştir, fakat bu ürün izole edilememiştir. GCMS analizinde görüldüğü gibi bileşik (**135**) yüksek oranda oluşmaktadır. 4-(2-aminoetil)morfolin primer bir amin olduğu için disüstitüe ürünün (**134**) daha yüksek miktarda oluşması beklenirdi.

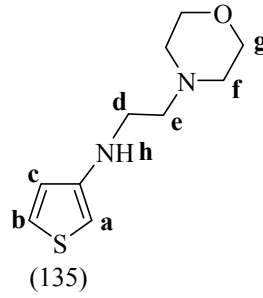
RT: 0.00 - 30.01 SM: 7G



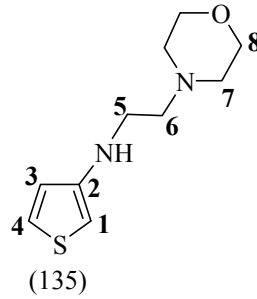
Şekil 5.10. 3,4-Dibromtiyofenin (**63**) ile 4-(2-aminoetil)morfolin arasındaki reaksiyonun GCMS kromatogramı

Bu durum, 4-(2-aminoetil)morfolin bileşiğindeki alkil zinciri ve morfolin halkasının sterik etkisi nedeniyle Cu aracılığı ile aminin aromatik halkaya transferi sırasında oluşan kompleksin kararlılığını azalttığı başka bir ifadeyle, Cu (III) kompleksinin geometriden dolayı sterik engellemeye duyarlı olması nedeniyle aromatik halkadaki halojen ile aminin yer değiştirmesini zorlaştırdığı şeklinde yorumlanabilir.

3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin (**135**) FTIR spektrumunda (Ek-40) 3367 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi, 3102 ve 3067 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2945, 2936, 2855 ve 2814 cm^{-1} 'de alifatik grupların C-H gerilmeleri, aromatik C=C gerilmesi 1563 ve 1472 cm^{-1} 'de, 1298 ve 1273 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmesi, 1118 ve 1070 cm^{-1} 'de C-N-C gerilmesi ve aromatik C-H_a düzlemdışı gerilmesi ise 750 cm^{-1} 'de yer almaktadır.

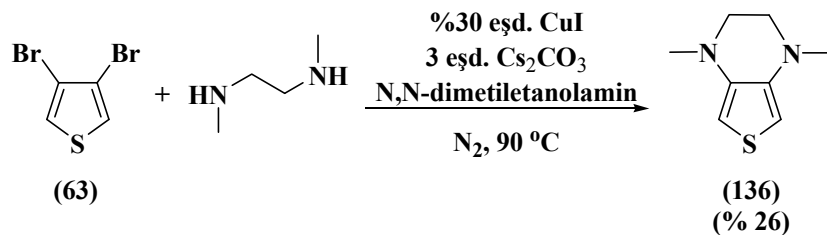


3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin (**135**) ^1H NMR spektrumunda (Ek-41), aromatik tiyofen halkası üzerindeki H_b protonu 7,17 ppm'de gözlenmektedir ve eşleşme sabitinin değerinden (dd, $^3J_{\text{Hb-Hc}} = 5,10$, $^4J_{\text{Hb-Ha}} = 2,96$ Hz, 1H) H_c protonu ile komşu olduğu görülmektedir. Bu nedenle, aynı etkileşim sabitine sahip olan komşu H_c protonu da spektrumda 6,67 ppm (dd, $^3J_{\text{Hc-Hb}} = 5,10$, $^4J_{\text{Hc-Ha}} = 1,43$ Hz, 1H)'de yer almaktadır. 5,96 ppm'deki pik ise H_a (dd, $^4J_{\text{Ha-Hb}} = 2,96$, $^4J_{\text{Ha-Hc}} = 1,43$ Hz, 1H) protonuna aittir. 3,15 ppm (t, $^3J_{\text{Hd-He}} = 5,84$ Hz, 2H) ve 2,64 ppm' de (t, $^3J_{\text{He-Hd}} = 5,84$ Hz, 2H) gözlenen piklerin ise komşu protonlar olan H_d ve H_e protonlarına ait olduğu aynı eşleşme sabitlerine sahip olmalarından anlaşılmaktadır. Oksijen atomuna komşu karbon üzerinde yer alan H_g protonu 3,73 ppm'de (t, $^3J_{\text{Hg-Hf}} = 4,63$ Hz, 4H) yer almaktadır ve H_f protonuna göre daha aşağı alanda gözlenmektedir. Azot atomuna komşu H_f protonunun ise spektrumda 2,49 ppm'de (t, 4H) yer aldığı gözlenmektedir.



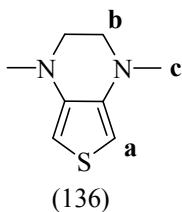
Ayrıca, bileşik **(135)**'in ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-42) aromatik bölgede tersiyer C-2 karbonunun 148,82 ppm'de ve C-1, C-3 ve C-4 karbonlarının ise kimyasal çevrelerine bağlı olarak sırasıyla 95,47, 125,21, 122,02 ppm de yer aldığı gözlenmiştir. Alifatik bölgede bulunan C-8 karbonu 67,26, C-7 karbonu 58,06, C-6 karbonu 53,77 ve C-5 karbonu ise 43,34 ppm'de gözlenmektedir. (2-Morfolin-4-il-etil)-tiyofen-3-ilaminin **(135)** kütle spektumunda (Ek-43) molekül kütesine ait olan (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$, m.k.=212,10) 212,00 kütleli iyon molekül iyon piki olarak gözlenmektedir. Diğer taraftan bileşik **(135)**'in parçalanma ürünlerini değerlendirecek olursak, molekülde sübstitute 4-(2-aminoetil)morfolin yapısındaki etil grubunun parçalanması sonucu molekülde 98,9'luk bir kütle kaybı meydana gelmektedir ve bu kütle kaybı molekülden ($\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}$) grubunun ayrıldığını göstermektedir. MS spektrumunda yer alan 100,1 kütleli (% 100) pik bu parçalanmayı doğrulamaktadır. Geriye kalan ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NS}$) $^+$ parçalanma ürünü spektrumda 113,1 kütesine karşılık gelmektedir. Ardından yapıdan sırasıyla bir (CH_2) grubunun ve (NH) grubunun kopmasıyla spektrumda 85,1 kütesine denk gelen ($\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$) $^+$ parçalanma ürünü oluşmaktadır. Dolayısıyla, parçalanma ürünleri molekül yapısı ile uyum göstermektedir.

EDOT'un azot benzeri halkalı türevini elde etmek amacıyla 3,4-dibromtiyofenin **(63)** N,N'-dimetiletilen-1,2-diamin ile reaksiyonu denenmiştir. Kullanılan diğer aminlerle olduğu gibi aynı reaksiyon koşullarında yapılan reaksiyonda tek ürün olarak % 26 verimle 1,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahidro tiyeno[3,4-b]pirazin **(136)** izole edilmiştir (Çizelge 5.2, no 6).

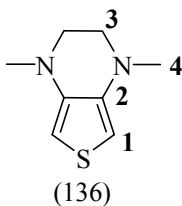


(Reaksiyon 5.15)

1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin (136) ^1H NMR spektrumu (Ek-45) incelendiğinde, aromatik bölgede tek bir pik gözlenmesi 3,4-disüstitüe tiyofen halkasının varlığını göstermektedir.



Dolayısıyla, aromatik bölgede 5,82 ppm' de gözlenen tekli pik H_a protonuna aittir. Spektrumda 3,22 ppm'de (s, 2H) gözlenen pik alifatik H_b protonudur. Metil grubuna ait H_c protonu ise spektrumda 2,85 ppm'de (s, 3H) gözlenmektedir.



Bileşiğin (136) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-46) tersiyer C-2 karbonu aromatik bölgede 139,21 ppm'de ve C-1 karbonu ise 93,96 ppm'de yer almaktadır. C-3 ve C-4 karbonlarının ise kimyasal çevrelerine bağlı olarak sırasıyla, 50,05 ve 39,95 ppm'de yer aldığı gözlenmektedir. Bileşik (136)'nın kütle spektrumunda (Ek-47) molekül kütesine ait olan (M^+ , $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, m.k.=168,26) 168,20 kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel iyon piki) olarak gözlenmektedir. Ayrıca, bileşik (136)'nın kütle spektrumunda yer alan parçalanma ürünlerine ait kütleler

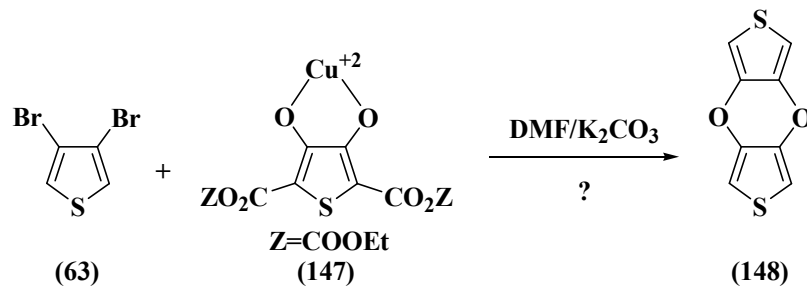
de yapı ile uyum halindedir. Molekülden bir metil (CH_3) grubunun kopması sonucu 15' lik bir kütle kaybı meydana gelir ve spektrumdaki 153,2 kütlesi ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$)⁺ parçalanma ürününe denk gelmektedir. Daha sonra yapıdan bir metil grubunun daha ayrılmasıyla 138,2 kütleli parçalanma ürünü ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$)⁺ ve ardından azot atomunun kopması sonucu 124,2 kütlesine denk olan ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NS}$)⁺ parçalanma ürünü meydana gelmektedir ve molekülün kimyasal yapısını desteklemektedir.

Sonuç olarak, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) optimal deneysel koşullar altında 1-bütülin, pirolidin, morfolin, piperidin, 4-(2-aminoetil)morfolin, N,N'-dimetiletillen-1,2-diamin bileşikleriyle reaksiyonundan yeni alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir ve yapısal analizleri tamamlanmıştır. Çizelge 5.2'de kullanılan aminler, elde edilen ürünler ve reaksiyon parametreleri kısaca özetlenmiştir. Çizelgede yer alan, 1-bütülin, pirolidin, morfolin, piperidin, 4-(2-aminoetil)morfolin ve N,N'-dimetiletillendiaminin kullanıldığı reaksiyonlarda, deneysel bölümde yapısal analizleri verilen alkilaminotiyofen türevleri izole edilebilmiştir (Çizelge 5.2, no 1-6). Literatür bilgilerinden bilindiği gibi aminotiyofen türevleri oldukça kararsız bileşiklerdir ve havaya, ışığa ve ısıya maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde yükseltgenerek bozunmaktadırlar. Bu nedenle ürünlerin izolasyonu sırasında sentezlenen alkilaminotiyofen türevlerinin bozunduğu için ürün verimleri düşüktür. Bu nedenle bu ürünler uzun süreli depolama için buzdolabında muhafaza edilmelidir. Ayrıca, alkilaminotiyofen türevlerinin yüksek sıcaklıklarda da kolaylıkla bozunabildiği bilindiği için bütün reaksiyonlar 90 °C sıcaklıkta sürdürülmüştür. 1-bütülin ile reaksiyon daha kısa sürede (72 saat) tamamlanırken, pirolidin, morfolin gibi sterik olarak engelli olan halkalı aminlerle reaksiyonlar daha uzun sürede (156-192 saat) tamamlanmıştır. N,N'-dimetiletillen-1,2-diamin ile 3,4-dibromtiyofenin (**63**) reaksiyonu ise aynı deneysel şartlarda 96 saatte tamamlanmıştır.

3,4-Dibromtiyofenin (**63**) hekzil amin ile reaksiyonunda GCMS analiz bilgilerine göre beklenen 3,4-dialkilaminotiyofen yerine, iki tiyofen halkasının eşleşme reaksiyonu sonucu eşleşme ürünleri olduğu gözlenmiştir (Çizelge 5.2, no 7). Ancak, bu ürünler izole edilememiştir. Diğer taraftan, 3,4-dibromtiyofenin

(63) anilin ve benzilamin ile reaksiyonlarında GCMS analizleri incelendiğinde 3,4-dibromtiyofenin (63) tükendiği ve olası ürünler olan mono ve dialkilaminotiyofen türevlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Fakat söz konusu ürünler çok az miktarda meydana geldiği için izole edilememiştir (Çizelge 5.2, no 8,9). Reaksiyon karışımının GCMS analizlerinde beklenen tiyofen türevleri yanında kullanılan aminlerden meydana gelen farklı yan ürünlerin oluştuğu da kütüphane taramasından yararlanılarak belirlenmiştir. Benzilamin ve anilin ile optimal reaksiyon koşullarında meydana gelen bu yan ürünlerden dolayı beklenen tiyofen türevlerinin reaksiyon ortamından izolasyonu uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleriyle başarılamamıştır. Reaksiyonlarda aminin aşırısı kullanıldığı için özellikle yüksek kaynama noktasına sahip olan benzilamin ve anilinin kullanıldığı reaksiyonlarda, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde bu aminlerin fazlasının uzaklaştırılmasında da güçlüklerle karşılaşmıştır ve sonuçta ürünlerin izolasyonu yapılamamıştır. Ayrıca, o-fenilendiamin ve sikloheksan-1,2-diamin bileşikleriyle yapılan reaksiyonlarda GCMS analizlerinde reaksiyon ortamının karmaşık olduğu gözlenmiştir ve hedeflenen ürünlerin sentezinde başarı elde edilememiştir (Çizelge 5.2, 10,11). Bu karışımlardan herhangi bir ürün izolasyonu gerçekleştirilememiştir.

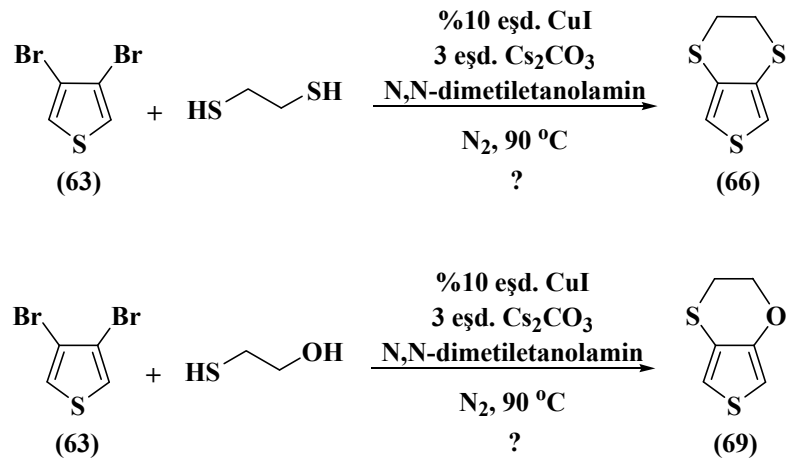
Diğer taraftan, 3,4-dibromtiyofenin (63) farklı kükürt ve oksijen nükleofilleri ile süstitüsyon reaksiyonları da incelenmiştir. Bu bağlamda, 3,4-dibromtiyofenin (63) 3,4-dihidroksitiyofen-Cu tuzu (DHT-Cu) ile hem optimal aminasyon koşullarında hem de DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında süstitüsyonu denenmiştir.



Şekil 5.11. 3,4-Dibromtiyofenin (63) 3,4-dihidroksitiyofen-Cu tuzu (DHT-Cu) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu

Ancak, bu iki denemede de hedeflenen halkalı ürün **(148)** oluşumu gözlenmemiştir ve 3,4-dibromtiyofen reaksiyona girmeden kalmıştır (Çizelge 5.2, no 12).

3,4-Dibromtiyofenin **(63)** etan-1,2-ditiyol ve 2-merkaptetan-1-ol nükleofilleri ile optimal aminasyon şartları uygulanarak nükleofilik süstitüsüyonu da incelenmiştir (Çizelge 5.2, no 13,14).

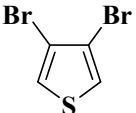
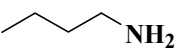
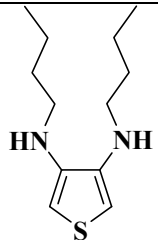
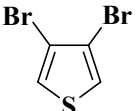
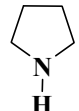
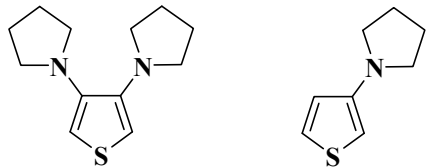
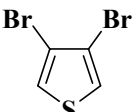
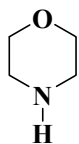
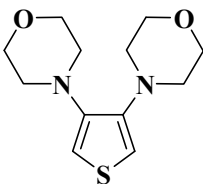


Şekil 5.12. 3,4-Dibromtiyofenin (**(63)**) etan-1,2-ditiyol ve 2-merkaptetan-1-ol nükleofilleri ile nükleofilik süstitüsüyon reaksiyonu

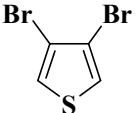
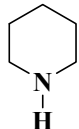
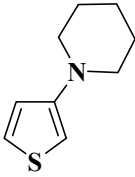
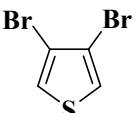
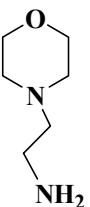
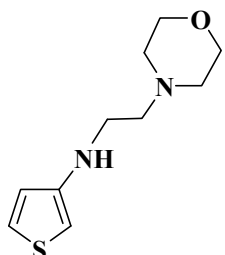
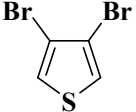
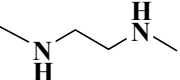
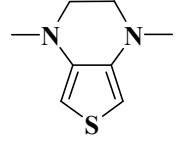
Fakat, aminasyon şartları altında bu reaksiyonlardan beklenen halkalı ürünler elde edilememiştir. Aksine, 3,4-dibromtiyofen reaksiyona girmeden kalmıştır.

Bu reaksiyonlar üzerindeki çalışmalarımıza tez sonrası araştırmalarımızda devam edilecektir.

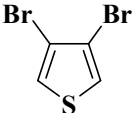
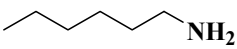
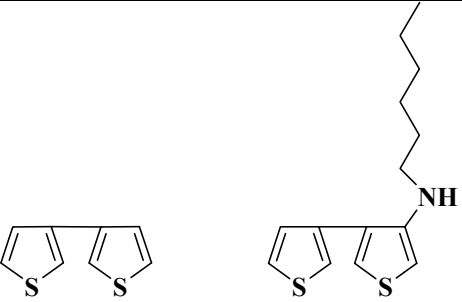
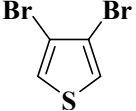
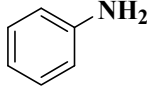
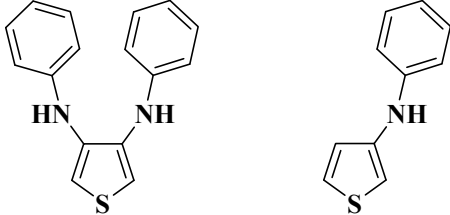
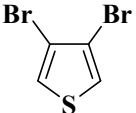
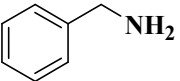
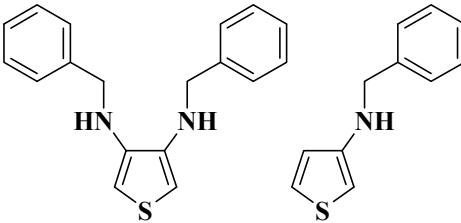
Çizelge 5.2. 3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar^a altında reaksiyonu

No	Tiyofen	Amin	Ürün	Süre (saat)	Verim ^b (%)
1				72	85
2				156	28/ 30
3				190	35

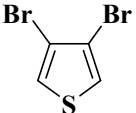
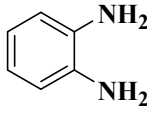
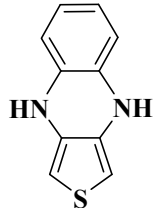
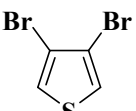
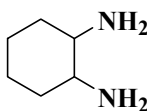
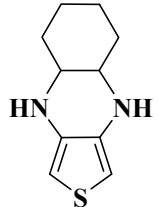
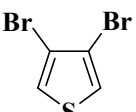
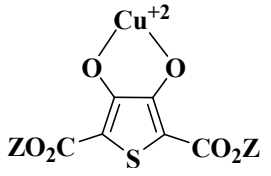
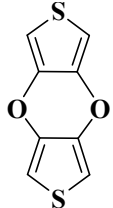
Çizelge 5.2'in devamı. 3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar^a altında reaksiyonu

4				185	20
5				144	46
6				96	26

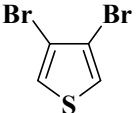
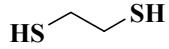
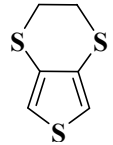
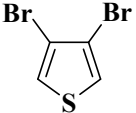
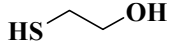
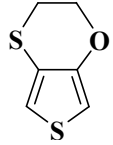
Çizelge 5.2'in devamı. 3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar^a altında reaksiyonu

7				78	c
8				135	c
9				130	c

Çizelge 5.2'in devamı. 3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar^a altında reaksiyonu

10				90	-
			Reaksiyon ortamı karmaşık		
11				96	-
			Reaksiyon ortamı karmaşık		
12				82	d

Çizelge 5.2'in devamı. 3,4-Dibromtiyofenin farklı aminlerle optimize koşullar^a altında reaksiyonu

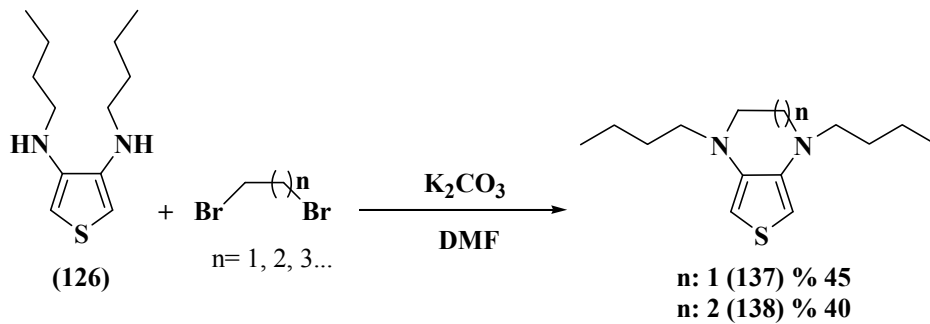
13				76	d
14				76	d

(a) Deneysel koşullar: N,N-dimetiletanolamin (deanol), CuI, C_sCO₃, 90 °C.
(b) İzole verimler.
(c) GCMS analizinde çok az miktarlarda oluştukları belirlendi, izole edilemediler.
(d) 3,4-Dibromtiyofen reaksiyondan geri kazanıldı.

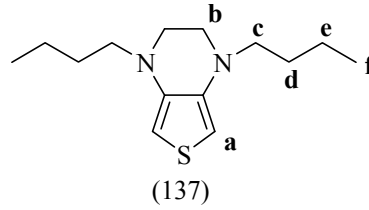
5.3. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin Dihalojenalkanlarla Halka Kapanma Reaksiyonları

Tez kapsamında, 3,4-dibromtiyofenin (**63**) 1-bütilamin ile reaksiyonundan % 85 gibi yüksek bir verimle elde edilen 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin türevlendirilmesi çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bileşik (**126**)'nın çeşitli dihalojenür bileşikleriyle halka kapanma reaksiyonları ile halkalı ürünlerin oluşma olasılıkları araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda dihalojenür bileşiği olarak, 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan, 1,4-dibrombütan ve 3,4-dibromtiyofen kullanılmıştır. Reaksiyonlar DMF içerisinde ve K_2CO_3 kullanılarak 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) ve dihalojenür bileşiklerinin geri soğutucu altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Aynı deneysel koşullarda 1,2-dibrometan ve 1,3-dibrompropan ile yapılan reaksiyonlarda hedeflenen halka kapanma ürünleri başarıyla elde edilmiş ve izolasyonları yapılmıştır. Ancak, 1,4-dibrombütan ile hedeflenen halka kapanması (8 üyeli halka oluşumu) meydana gelmemiştir. Diğer taraftan, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 3,4-dibromtiyofen ile halka kapanma reaksiyonu için yapılan GCMS analizinde beklenen halkalı ürün oluşumu gözlenmemiştir.

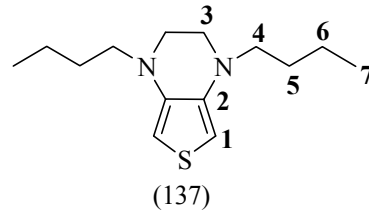
Bileşik (**126**)'nın dihalojenür bileşikleriyle halka kapanma reaksiyonları sırasındaki yüksek sıcaklığın (≥ 150 °C) ve kolon kromatografisi sırasında havanın ve asidik özellikteki silikajelin etkisinden dolayı bileşik (**126**) ve beklenen ürünler bozunmaya uğrayabilmektedir. Bu nedenle ürün verimleri düşüktür.



3,4-Bis(N-bütülamino)tiyofenin (**126**) 1,2-dibrometan ile reaksiyonu 36 saatte tamamlanmıştır ve % 45 verimle 1,4-dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**137**) elde edilmiştir (Çizelge 5.3, no 1).



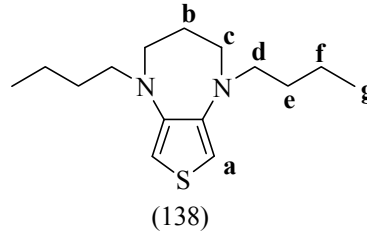
1,4-Dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**137**) ^1H NMR spektrumu (Ek-49) incelendiğinde beklenildiği gibi aromatik bölgede tek bir hidrojen piki bulunmaktadır ve bu protona (H_a) ait pik 5,77 ppm'de (s, 1 H) yer almaktadır. Bileşik (**137**)'nin H_b protonu 3,25 ppm'de (s, 2H) tekli pik olarak ortaya çıkmıştır ve bu protona ait pikin gözlenmesi etilen köprüsünün varlığını göstermektedir. Azot atomuna komşu H_c protonu spektrumda 3,17 ppm'de (t, $J=7,46$ Hz, 2H) yer almaktadır ve komşu H_d protonunun etkisiyle üçe yarılmıştır. H_d ve H_e protonları komşu protonların etkisiyle sırayla, beşli ve altılı yarılmış pikler vermektedir ve 1,69-1,63 ppm (m, 2H) ile 1,47-1,39 ppm'de (m, 2H) gözlenmektedirler. Metil (CH_3) grubuna ait H_f protonu ise 1,01 (t, $J=7,35$ Hz, 3H)'de yer almaktadır.



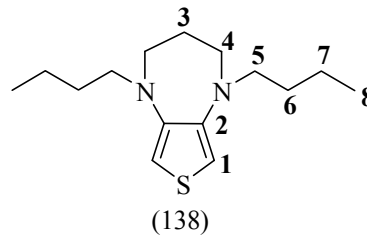
1,4-Dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**137**) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-50) aromatik tersiyer C-2 karbonu 138,23 ppm'de ve aromatik C-1 karbonu 92,52 ppm'de gözlenmektedir. Alkil gruplarına ait karbon atomları, C-3, C-4, C-5, C-6 ve C-7 spektrumda sırasıyla 52,23, 47,23, 27,97, 20,59 ve 14,07 ppm'de yer almaktadır. 1,4-Dibütıl-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazin (**137**) kütle spektrumunda (Ek-51) molekül kütlelerine ait olan (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$, m.k.=252,17) 252,10 kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel iyon piki) olarak

gözlenmektedir. Ayrıca, bileşik **(137)**'nin parçalanma ürünlerine ait kütleler de yapı ile uyum halindedir. Molekülden bir $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ grubunun ayrılması sonucu 43'lük bir kütle kaybı meydana gelmektedir ve spektrumda 209,1 kütlesi $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S})^+$ parçalanma ürününe denk gelmektedir. Ardından etilen köprüsünün bozulmasıyla yapıdan bir $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2)$ grubuna karşılık gelen 56'lık bir kütle kaybı sonucu spektrumda 153,2 kütlesine ait $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS})^+$ parçalanma ürünü oluşmaktadır.

Bileşik **(126)**'nın 1,3-dibrompropan ile DMF içerisinde 42 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonundan % 40 verimle 1,5-dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepin **(138)** sentezlenmiştir (Çizelge 5.3, no 2).



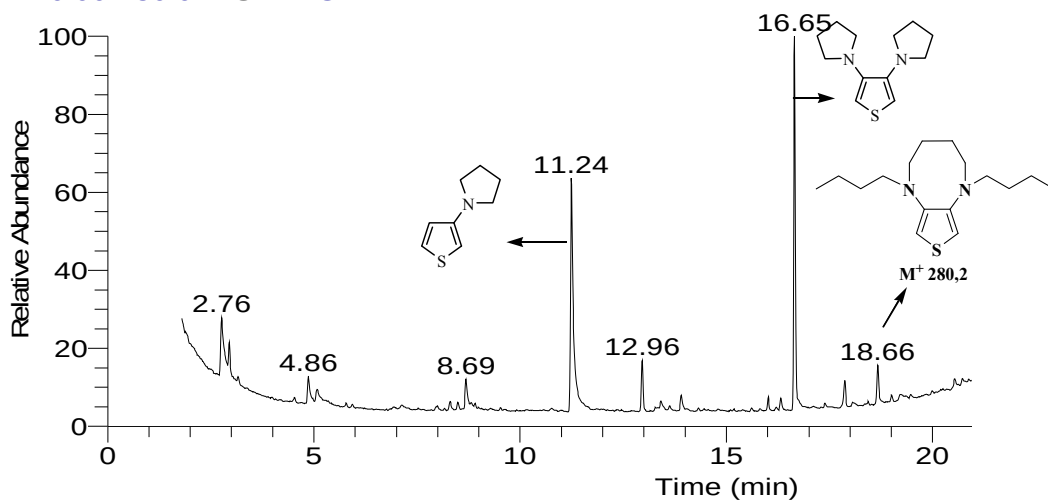
1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin **(138)** ^1H NMR spektrumunda (Ek-53) tiyofen halkasındaki aromatik hidrojen, H_a 6,12 ppm'de (s, 1H) yer almaktadır. Propilen köprüsündeki H_b protonu 1,91-1,86 ppm'de (m, 2H) çoklu pik şeklinde gözlenmektedir. Azot heteroatomuna komşu H_c ve H_d protonlarını spektrumda çakışık olarak 3,10-3,06 ppm'de (q, 4H (çakışık) yer alan piklerin temsil ettiği düşünülmektedir. H_e ve H_f protonları komşu protonların etkisiyle sırayla, beşli ve altılı yarılmış pikler verdiği ve 1,67-1,62 ppm (m, 2H) ile 1,42-1,37 ppm'de (m, 2H) yer aldıkları gözlenmektedir. Alkil zincirindeki metil ($-\text{CH}_3$) grubuna ait H_g protonu ise 0,98 ppm'de (t, $J = 7,38$ Hz, 3H) gözlenmektedir.



1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin (**138**) ^{13}C NMR spektrumunda (Ek-54) tersiyer aromatik C-2 karbonu 146,07 ppm'de ve aromatik C-1 karbonu 101,14 ppm'de gözlenmektedir. Alkil gruplarına ait karbonlar ise C-5, C-4, C-6, C-3, C-7 ve C-8 sırasıyla 54,60, 51,10, 30,00, 29,37, 20,62 ve 14,012 ppm'de yer almaktadır. Bileşik (**138**)'in kütle spektumunda (Ek-55) molekül kütesine ait olan (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$, m.k.=266,18) 266,20 kütleli iyon molekül iyon piki (aynı zamanda temel iyon piki) olarak gözlenmektedir. Ayrıca, bileşik (**138**)'in parçalanma ürünlerine ait kütleler de yapı ile uyum halindedir. Molekülden ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) grubunun ayrılmasıyla 43'lük bir kütle kaybı meydana gelmektedir ve bu spektrumda 223,2 kütesine karşılık gelen ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}$) $^+$ parçalanma ürününe aittir. Daha sonra kütesi 56 olan ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$) grubunun kopması sonucu spektrumda ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NHS}$) $^+$ parçalanma ürününe ait 168,1 kütesi gözlenmektedir. Ardından bir (CH_2) grubunun daha yapıdan ayrılmasıyla 153,1 kütesine denk gelen ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}$) $^+$ parçalanma ürünü meydana gelmektedir.

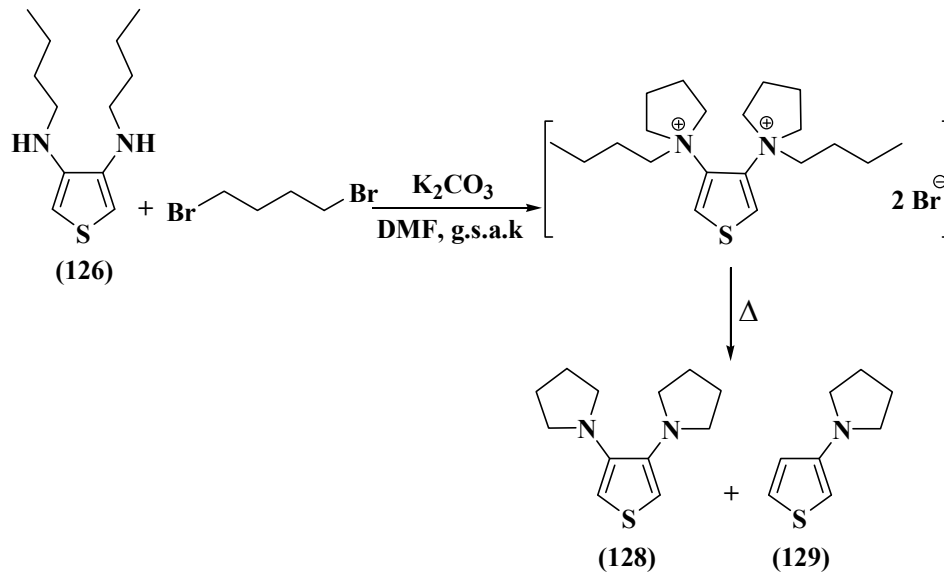
Diğer taraftan, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 1,4-dibrombütan ile halka kapanma reaksiyonu DMF içinde ısıtılarak 48 saat sürdürülmüştür. Reaksiyonun GCMS analizinde halka kapanması (8 üyeli halka oluşumu) sonucu beklenen ürüne ait kütle spektrumu (M^+ 280,2) alıkonma zamanı 18,66'da gözlenmektedir, fakat ürün çok az miktarda olduğu için izole edilememiştir.

RT: 0.00 - 30.01 SM: 7G



Şekil 5.13. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 1,4-dibrombütan ile halka kapanma reaksiyonuna ait GCMS kromatogramı

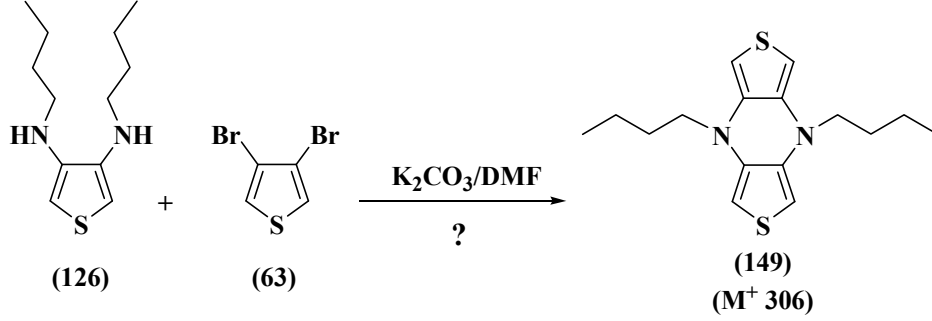
8 üyeli bir halka oluşurken halka gerginliği söz konusudur ve bu nedenle beklenen ürünün oluşma olasılığının düşük olduğu düşünülmektedir. Fakat, reaksiyonun (diğer analizlerde kullanılan sıcaklık programlaması ile yapılan) GCMS analizinden elde edilen kromatogramda reaksiyon ortamında beklenenin aksine temel olarak iki tane farklı bileşen olduğu gözlenmiştir. Kromatogramda yer alan piklerin kütle analizi ile molekül kütlelerini veren molekül iyon pikleri değerlendirildiğinde, bu piklerin 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) türevine karşılık geldiği bulundu. Bu durumda, reaksiyon sırasında 2 eşdeğer 1,4-dibrombütanın bileşik (**126**)'nın her bir azotu üzerinden bir beş üyeli halka oluşturduğu, dolayısıyla bir dördüncül amonyum tuzu meydana geldiği (Şekil 5.14) ve bu dördüncül amonyum tuzunun sıcaklığın etkisiyle bozunarak 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen (**128**) ve 3-(pirolidin-1-il)tiyofen (**129**) türevine dönüştüğü düşünülmektedir (Çizelge 5.3, no 3).



Şekil 5.14. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 1,4-dibrombütan ile halka kapanma reaksiyonu

3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile DMF içerisinde K_2CO_3 kullanılarak reaksiyonu da denenmiştir. Fakat, reaksiyonunun GCMS analizinde reaksiyon ortamının oldukça karışık olduğu ve beklenen halkalı ürünün (M^+ 306) oluşumu gözlenmemiştir. GCMS analizine göre 3,4-bis(N-

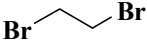
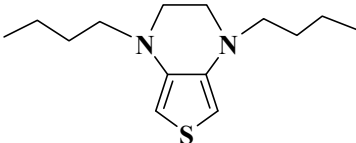
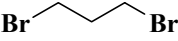
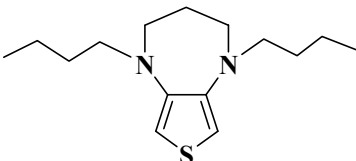
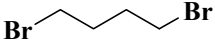
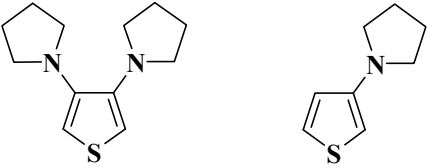
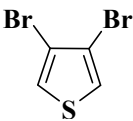
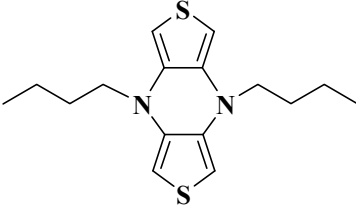
bütilamino)tiyofenin (**126**) ve 3,4-dibromtiyofenin (**63**) tükendiği gözleendiği için, uygulanan deneysel koşullarda bozundukları düşünölmektedir.



Şekil 5.15. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile halka kapanma reaksiyonu

Ancak, kütle spektrumunda nispeten yüksek miktarda gözlenen 416 kütesine karşılık gelen bileşenin yapısı tayin edilememiştir. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 3,4-dibromtiyofen (**63**) ile süstitüsyon reaksiyonu optimal aminasyon koşulları altında da denenmiştir. Fakat, hedeflenen tiyofen türevinin sentezinde başarıya ulaşılammıştır. Hedeflenen bileşiğin (**149**) sentezi üzerine yapılan çalışmalara devam edilmektedir.

Çizelge 5.3. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (126) dihalojenür bileşikleri ile halka kapanma reaksiyonları

No	Bileşik	Dihalojenür Bileşiği	Ürün	Süre (saat)	Verim ^a (%)
1	(126)			36	45
2	(126)			42	40
3	(126)			48	b
4	(126)			96	c

(a) İzole verimler.
(b) GCMS analizinde görüldü.
(c) Hedeflenen ürün meydana gelmedi.

5.4. Alkilaminotiyofen Türevlerinin Polimerleştirilmeleri

Tez çalışması kapsamında sentezlenen alkilaminotiyofenlerin ve türevlerinin polimerleştirilmeleri için elektrokimyasal ve kimyasal polimerleştirme yöntemleri uygulanmıştır.

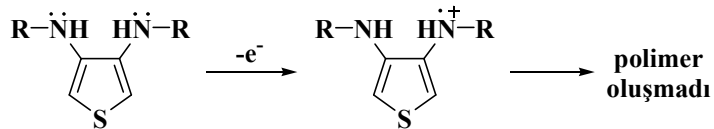
5.4.1. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal yöntem ile polimerleştirilmeleri

Sentezlenen yeni alkilaminotiyofen türevlerinin dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri deneylerinde çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt elektrot; referans elektrot olarak ise Ag^+/AgCl elektrodun bulunduğu tek bölmeli bir elektrokimyasal hücre sistemi kullanılmıştır ve monomerlerin anodik bölgedeki yükseltgenme davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri deneyleri diklormetan (DCM), asetonitril (ACN) ve nitrometan (CH_3NO_2), ACN/BFEE gibi çözücüler içinde tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF_4) ve tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO_4) ve destek elektrolitleri varlığında gerçekleştirilmiştir. Her monomer için bu çözücü-destek elektrolit sistemlerinde elektroliz yapılmıştır. Destek elektrolit-çözücü sisteminde hazırlanan 0,02 M monomer çözeltisinin dönüşümlü voltametri hücresinde, 0-2500 mV (çözücünün yükseltgenmeye karşı dayanıklı olduğu potansiyele kadar) potansiyel aralığında 100 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri işlemi gerçekleştirilmiştir.



(Reaksiyon 5.17)

Bütün alkilaminotiyofen türevlerinin dönüşümlü voltametri çalışmalarında elde edilen voltamogramlar (Ek-56-62) incelendiğinde, monomerlerin hepsinin anodik bölgede bir ya da birden fazla yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları gözlenmektedir. Fakat, çalışmalarda elde edilen voltamogramlarda görüldüğü gibi tersinir bir yükseltgenme piki oluşmamıştır (Ek-56-62). Oysa homopolimerizasyon meydana geldiği durumda, elektrot yüzeyinde polimer oluşmaya başladıkça artan konjugasyon ile voltamogramda her döngüde akım artışının meydana gelmesi ve tersinir olarak gerçekleşen redoks sürecinin gözlenmesi gerekirdi. Ancak, alkilaminotiyofen türevlerinin farklı çözücü-elektrolit sistemlerinde yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında monomerlerin yükseltgenme davranışları gösterdikleri gözlenirken, elektrot yüzeyinde bir polimerleşmenin meydana gelmediği belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri uygulamasında elektrot çevresinden destek elektrolit çözeltisine koyu kahverengi renkli bir akış meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla, monomerlerin bu koşullar altında bir şekilde yükseltgenmeye uğradıkları belirlenmiş ancak, hedeflenen homopolimerleri elde edilememiştir. Bu durumun, monomer yapısındaki azot heteroatomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlardan dolayı amino grubu üzerinden gerçekleşen olası bir yükseltgenmeden kaynaklandığı ve bunun monomerin polimerizasyonuna engel olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, tiyofenin 3,4- konumundaki alkil gruplarının sterik etkisi de polimerleşme üzerinde negatif bir etki gösterebilir. Zira, literatürde alkilaminotiyofen türevlerinin kükürt benzeri olan 3-(etilmerkaptotiyofen (EMT) ve 3,4-bis(etilmerkaptotiyofen (BEMT) monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonun başarısız olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark. 1995).



(Reaksiyon 5.18)

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında monomer yapısında azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları tutabilecek bir Lewis asidinin elektrokimyasal

polimerizasyona katkısı olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle yapılan literatür araştırmasında, BFEE'nin özellikle süstitüe tiyofen, pirol gibi aromatik yapıların elektropolimerizasyonunu kolaylaştırdığı çalışmalara ulaşılmıştır. BFEE'nin bizim monomerlerimiz üzerine etkilerini incelemek için, bazı monomerlerin dönüşümlü voltametri çalışmaları ACN/BFEE (1:1 v/v) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, polimerleşmeye engel olduğunu düşündüğümüz azotun ortaklanmamış elektronlarının BFEE ile tutularak tiyofen halkası üzerinden polimerleşmenin kolaylaşacağı beklenmekteydi. Fakat, 3,4-bis(N-bütülamino)tiyofen, 3,4-(dipirolidin-1-il)tiyofen, 3,4-(dimorfolin-1il)tiyofenin BFEE ortamında kaydedilen dönüşümlü voltametri sonuçları incelendiğinde çok zayıf bir yükseltgenme davranışı gözlenmiş ve tersinir bir voltamogram gözlenmemiştir. Dolayısıyla, monomerlerin homopolimerizasyonları gerçekleştirilememiştir. Diğer taraftan, 1,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ACN/BFEE içerisinde alınan voltamogramında belirgin bir yükseltgenme-indirgenme davranışı gösterdiği belirlenmiştir, ancak pik akımının yönü aşağı doğrudur. Bu nedenle bir yükseltgenmenin meydana geldiği fakat, homopolimerizasyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Ancak, elektrot yüzeyinden kahverengi-kızıl bir madde akışı meydana gelmiş ve monomerin bir şekilde yükseltgendiği gözlenmiştir. Bu nedenle elektrokimyasal polimerizasyon sırasında reaksiyonun sürekli takip edilerek reaksiyonda meydana gelen yükseltgenme ürünlerinin teşhis edilmesi ve buna göre polimerizasyon koşullarının belirlenmesi ilerleyen dönemdeki çalışmalarımız içerisinde planlanmaktadır.

Her monomere ait voltamogramlar Ekler bölümünde sırayla verilmiştir (Ek 56-62). Ayrıca, Çizelge 5.4'de her monomer için farklı çözücü-elektrolit sistemlerinde ölçülen yükseltgenme potansiyelleri özetlenmektedir. Çizelge 5.4 incelendiğinde, alkilaminotiyofen bileşiklerinin çoğunun farklı çözücü elektrolit sistemlerinde elektrokimyasal yükseltgenme davranışı gösterdikleri ve çoğunun üç farklı yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları gözlenmektedir. Sonuç olarak, elde edilen voltamogramlarda yükseltgenmenin tersinmez olduğu, dolayısıyla homopolimerizasyonun meydana gelmediği belirlenmiştir.

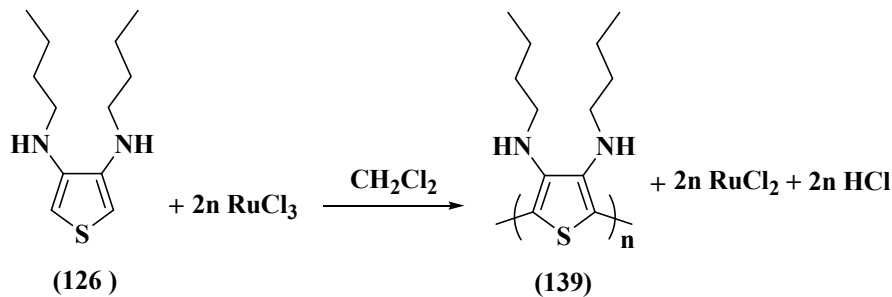
Çizelge 5.4. Dönüşümlü voltametri sonuçları

Madde	Çözücü-destek elektroliti sistemi	Potansiyel (V)		
		E1	E2	E3
3,4-Bis(N-bütilamino) tiyofen	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,70	1,15	1,65
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,75	1,15	-
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,74	1,08	1,35
	TBAClO ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,67	1,00	1,70
	TBABF ₄ /CH ₃ CN/BFEE (1:1 v/v)	1,45	-	-
3,4-Diprolidin-1-il-tiyofen	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,85	1,65	-
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,70	1,20	1,45
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,60	1,15	1,50
	TBABF ₄ /CH ₃ CN/BFEE (1:1 v/v)	1,55	-	-
3-Pirolidin-1-iltiyofen	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,80	1,15	-
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,70	1,07	1,40
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,65	1,05	1,40
3,4-Dimorfolin-1-iltiyofen	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	1,05	1,55	-
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,98	1,70	-
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,85	1,70	-
	TBABF ₄ /CH ₃ CN/BFEE (1:1 v/v)	1,83	-	-
1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetra hidrotiyeno[3,4-b]pirazin	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,95	1,45	-
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,60	0,85	1,25
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,50	0,75	1,20
	TBABF ₄ /CH ₃ CN/BFEE (1:1 v/v)	1,05	1,65	-
1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetra hidrotiyeno[3,4-b]pirazin	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,60	0,95	1,60
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,60	0,90	1,65
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,90	1,50	-
1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetra hidro-1H-tiyeno[3,4-b] [1,4]diazepin	TBABF ₄ /CH ₂ Cl ₂	0,75	0,95	1,20
	TBABF ₄ /CH ₃ CN	0,70	0,90	1,15
	TBABF ₄ /CH ₃ NO ₂	0,65	0,90	1,15

5.4.2. Alkilaminotiyofen türevlerinin kimyasal polimerizasyon çalışmaları

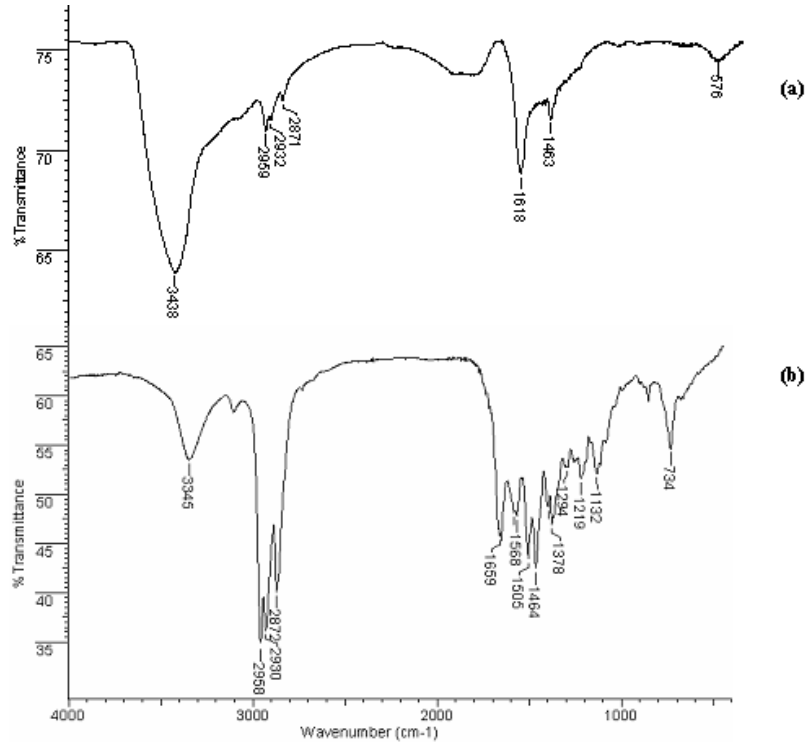
Literatürde, yaygın olarak kullanılan üç farklı kimyasal polimerizasyon yöntemi yer almaktadır. Birinci yöntem, FeCl_3 , RuCl_3 ve MoCl_5 gibi kimyasal yükseltgen maddeler yardımıyla yükseltgeyici polimerizasyondur. İkinci yöntem ise çeşitli paladyum (Pd) katalizörleri varlığında gerçekleştirilen Stille-eşleşmesi ve Cu katalizörlüğünde yapılan Ullman polimerizasyonudur. Diğer yöntem ise, $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{COD}$ katalizörlüğünde gerçekleştirilen Yamamoto-tipi polimerizasyon yöntemidir (Koeckelberghs ve ark. 2007; Nicolas ve ark. 2007; Pomerantz ve ark. 1999).

Sentezlenen alkilaminotiyofen türevleri için yapılan elektrokimyasal çalışmalarda, monomerlerin elektroaktif oldukları yani yükseltgenme davranışı gösterdikleri belirlenmiş, fakat elektrokimyasal yöntemle homopolimerleri hazırlanamamıştır. Bu nedenle, sentezlenen monomerlerin kimyasal yöntemle FeCl_3 kullanılarak polimerlerinin hazırlanması için çalışmalar yapılmıştır. Fakat, FeCl_3 ile monomerlerin yükseltgenmesi ve homopolimerlerinin hazırlanması başarıya ulaşmamıştır. Bu nedenle tekrar bir literatür değerlendirilmesi yapılmıştır. Literatür bilgileri değerlendirilerek, aynı yöntemle polimerleştirmede başarıya ulaşmak için FeCl_3 'den daha kuvvetli başka bir yükseltgen maddenin kullanılması planlanmıştır. Bu amaçla, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (126) bileşiğinin RuCl_3 aracılığıyla polimeri hazırlanmaya çalışılmıştır ve bu polimerleştirme denemesinde başarıya ulaşılmıştır.



(Reaksiyon 5.19)

3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) monomerine ait FTIR spektrumunda [Şekil 5.16 (b)] 3345 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki -NH grubunun, 3106 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki aromatik C-H ve 2963-2872 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon pikleri alifatik C-H gerilmelerinin varlığını göstermektedir. 734 cm^{-1} tiyofendeki C-H_a düzlemdışı gerilmesine, 1659 ve 1568 cm^{-1} aromatik C=C gerilmelerine aittir.

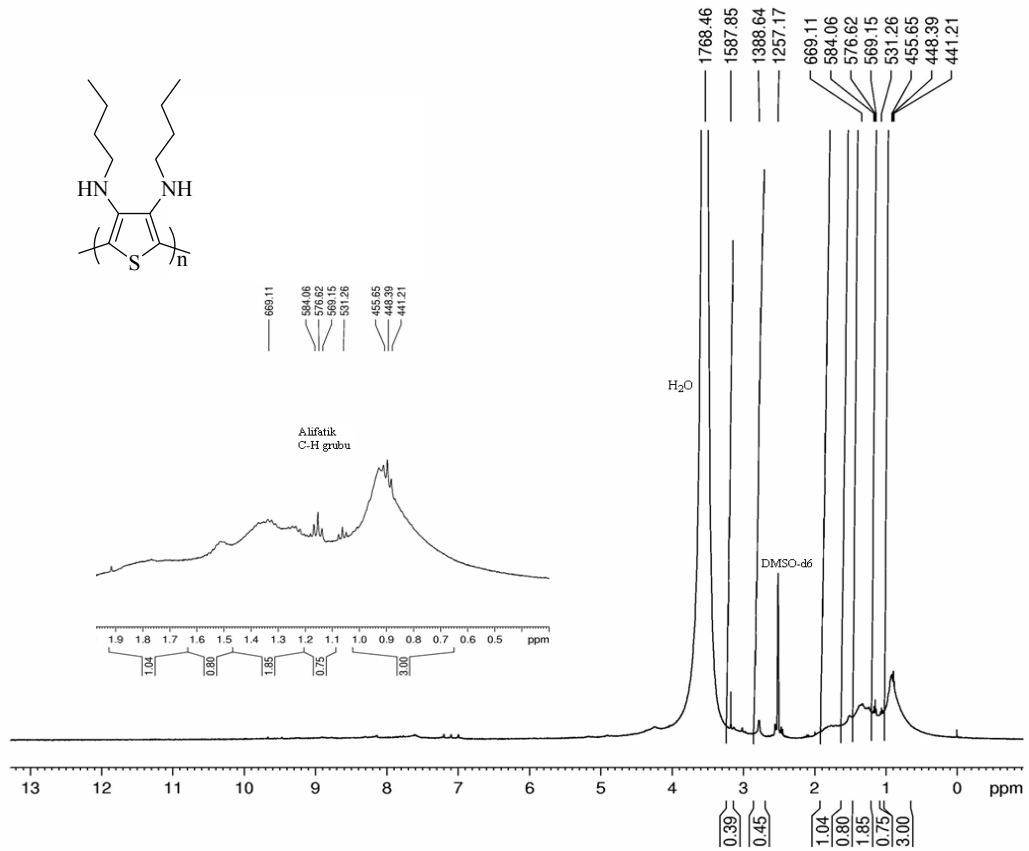


Şekil 5.16. (a) 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) monomerinin kimyasal polimerizasyonundan elde edilen polimerinin (**139**) FTIR spektrumu **(b)** 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) monomerinin FTIR spektrumu

Diğer taraftan, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) monomerinden kimyasal polimerizasyon ile hazırlanan polimerin (**139**) FTIR spektrumunda [(Şekil 5.16 (a))] gözlenen 3438 cm^{-1} absorpsiyon piki N-H gerilmesine, 2959-2871 cm^{-1} absorpsiyon pikleri alifatik C-H gerilmelerine aittir. Monomerin (**126**) FTIR spektrumunda yer alan 3106 cm^{-1} 'de aromatik C-H ve 734 cm^{-1} deki tiyofene ait C-H_a düzlem dışı gerilmesinin kaybolması, RuCl_3 kullanılarak yapılan kimyasal yöntemle polimerleştirme çalışmasında 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**)

monomerinin 2,5- konumundan homopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, polimerin (139) FTIR spektrumunda 1618 cm^{-1} de gözlenen yayvan band polikonjugasyonun varlığını göstermektedir.

3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenden (126) kimyasal polimerizasyon ile hazırlanan polimerin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5.17) incelendiğinde, polimerin spektrumunda aromatik bölgede tiyofenin 2,5- konumundaki hidrojenlere ait 5,99 ppm'deki pikin yok olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla, 2,5- konumundan bir homopolimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.17. 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin (126) kimyasal polimerizasyonundan elde edilen polimerin (139) ^1H NMR spektrumu

Alifatik bütil gruplarının hidrojenlerine ait pikler ise yayvan bir şekilde 0,70-1,40 ppm arasında gözlenmektedir. Sonuç olarak, FTIR ve NMR sonuçları 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofenin (126) RuCl_3 ile yükseltgenmesi sonucu homopolimerinin elde edildiğini göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında planlanan çıkış maddesi 3,4-dibromtiyofen ve diğer başlangıç maddelerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan bu tez çalışması, özellikli iletken polimerler üretmek için tiyofenin 3- ve 3,4- konumunda azot heteroatomu içeren alkilaminotiyofen türevlerinin sentezini de içermektedir. Bu kapsamda öncelikle 3,4-dibromtiyofenin çeşitli aminlerle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları için yapılan bir dizi reaksiyon denemesi sonucu optimal reaksiyon şartları belirlenmiştir. Optimizasyon için yapılan çalışmalar tamamlandıktan sonra yöntem 3,4-dibromtiyofenin (**63**) farklı primer ve sekonder aminlerle reaksiyonlarına uygulanmıştır ve bu reaksiyonlarda yeni 3- ve 3,4-alkilaminotiyofen türevlerinin sentezi başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Daha sonra, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin türevlendirilerek halkalaşma olasılıkları araştırılmış ve EDOT benzeri halkalı bileşiklerin sentezi denenmiştir. Bu amaçla, 3,4-bis(N-bütilamino)tiyofenin (**126**) 1,2-dibrometan, 1,3-dibrompropan gibi dihalojenür bileşikleriyle halka kapanma reaksiyonları gerçekleştirilerek halkalı yeni tiyofen türevlerinin sentezi de başarılı bir şekilde tamamlanmıştır.

Sentezlenen bütün tiyofen bileşiklerinin yapısal analizleri FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GCMS gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sentezlerde başarıya ulaşıldığı kanıtlanmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise, sentezlenen alkilaminotiyofenlerin ve türevlerinin polimerleştirilmeleri hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle incelenmiştir. Alkilaminotiyofen türevlerinin elektrokimyasal davranışları ve polimerleştirilme olasılıkları farklı çözücü-elektrolit sistemlerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Fakat, monomerlerin elektrokimyasal yöntemle homopolimerizasyon çalışmalarında başarı elde edilmemiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları değerlendirildiğinde, alkilaminotiyofen türevlerinin bir anodik yükseltgenme davranışı gösterdikleri ancak, homopolimerizasyonlarının gerçekleşmediği belirlenmiştir. Azot heteroatomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların elektrokimyasal yöntemle

polimerizasyonda polimerleşmeyi engelledikleri düşünülmektedir. Bu nedenle çalışmalarımızın tezden sonraki bölümünde, sentezlenen bütün alkilaminotiyofen türevlerinin polimerleştirilmeleri için monomerlerin Stille, Heck, Suzuki eşleşmesi gibi çeşitli eşleşme yöntemleri kullanılarak tiyofen ve EDOT ile eşleştirilmesi planlanmaktadır. Böylece, yeni monomer grupları hazırlanarak tez kapsamında sentezlenen monomerlerin yeni türevleri üzerinden polimerleştirilmeleri gerçekleştirilecektir.

Ayrıca tez kapsamında, 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen (**126**) bileşiğinin kimyasal polimerizasyon yöntemiyle RuCl_3 kullanılarak polimeri hazırlanmıştır ve yapısal analizi FTIR, ^1H NMR yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Önümüzdek dönemde bu polimerin özellikleri incelenerek herhangi bir uygulama alanında değerlendirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aqad, E., Lakshmikantham, M. V., ve Cava, M. P. (2001), "Synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOS): A novel building block for electron-rich π -conjugated polymers", *Organic Lett.*, **3** (26), 4283-4285.
- Balan, A., Baran, D., Gunbas, G., Durmus, A., Ozyurt, F. ve Toppare, L. (2009), "One polymer for all: Benzotriazole containing donor-acceptor type polymer as a multi-purpose material", *Chem. Commun.*, **44**, 6768-6770.
- Bamfield, P. (2001), "*Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry*", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Berets, D. J. ve Smith, D. S. (1968), "Electrical properties of linear polyacetylene", *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 823-828.
- Berlin, A., Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Vercelli, B., ve Zanelli, A. (2004), "New low-gap polymers from 3,4-ethylenedioxythiophene-bis-substituted electron-poor thiophenes. The roles of thiophene, donor-acceptor alternation, and copolymerization in intrinsic conductivity", *Chem. Mater.*, **16**, 3667-3676.
- Berlin, A., Pagani, G. A., Zotti, G. ve Schiavon, G. (1992), "Electrochemical polymerization of 1H,7H-pyrrolo(2',3'-4,5)-thieno(3,2-b)pyrrole and 4H-dithieno(3,2-b; 2',3'-d)pyrrole", *Macromol. Chem.*, **193**, 399-409.
- Beyazyıldırım, S., Çamurlu, P., Yılmaz, D., Güllü, M. ve Toppare, L. (2006), "Synthesis of electrochromic properties of conducting copolymers of dioxocino- and dithiocino-quinoxalines with bithiophene", *J. Electroanal. Chem.*, **587**, 235-246.
- Blanchard, P., Cappon, A., Levillain, E., Nicolas, Y., Frere, P. ve Roncali, J. (2002), "Thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane: An unsymmetrical sulfur analogue of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) as a building block for linear π -conjugated systems", *Organic Lett.*, **4** (4), 607-609.
- Casado, J., Zotti, G., Berlin, A., Hernandez, V., Ortiz, R. P., ve Navarrete, J. T. L. (2005), "Combined theoretical and spectroscopic Raman study of 3,4-ethylenedioxy and S,S-dioxide substituted terthiophenes and their parents polymers", *J. Mol. Struct.*, **744**, 551-556.

- Casado, J., Ortiz, R. P., Delgado, M. C. R., Hernandez, V., Navarrete, J. T. L., Raimundo, J. M., Blanchard, P., Allain, M. and Roncali, J. (2005), "Alternated quinoid/aromatic units in terthiophenes building blocks for electroactive narrow band gap polymers. Extend spectroscopic, solid state, electrochemical, and theoretical study", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16616-16627.
- Chan, H. S. O. ve Ng, S. C. (1998), "Synthesis characterization and applications of thiophene-based functional polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1167-1231.
- Chiang, C. K., Fincher, C. R. J., Jr., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. ve MacDiarmid, A. G. (1977), "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Physical Review Letters*, **39**, 1098-1101.
- Çırpan, A. (2004), *Synthesis of block conducting copolymers of cholesteryl functionalized thiophene and their use in the immobilization of cholesterol oxidase*, Doktora Tezi, The Graduate School of Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University, (Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü), Ankara.
- Danieli, R., Taliani, C., Zamboni, R., Giro, G., Biserni, M., Mastrogostino, M. ve Testoni, A. (1986), "Optical, electrical and electrochemical characterization of electrosynthesized polythieno(3,2-b)thiophene", *Synth. Met.*, **13**, 325-328.
- Freund, M. S. ve Deore, B. A. (2007), *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley& Sons, Ltd., England.
- Gogte, V. N., Shah, L. G., Tilak, B. D., Kadekar, K. N. ve Sahasrabudhe, M. B. (1967), "Synthesis of potential anti cancer agent-I: synthesis of substituted thiophenes", *Tetrahedron*, **23**, 2437-2441.
- Goldoni, F., Langeveld-Voss, B. M. W., ve Meijer, E. W. (1998), "Convenient synthesis of 3,4-bis(alkylthio)thiophenes", *Synth. Commun.*, **28 (12)**, 2237-2244.
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds, J. R. (2000), "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, present, and future", *Adv. Mater.*, **12 (7)**, 481-494.

- Gujadhur, R. K., Bates, C. G. ve Venkataraman, D. (2001), "Formation of aryl-nitrogen, aryl-oxygen, and aryl-carbon bonds using well-defined copper(I)-based catalysts", *Org. Lett.*, **3**, 4315-4317.
- Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P. ve Amalnerkar, D. P. (1999), "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices", *Mater. Chem. Phys.*, **61 (3)**, 173-191.
- Heeger, A. J. (2001), "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)," *Angewandte Chemie-International Edition*, **40**, 2591-2611.
- Heywang, G. ve Jonas, F. (1992), "Poly(alkylenedioxythiophene)s-new, very satable conducting polymers", *Adv. Mater.*, **4**, 116-118.
- Irvin, J. A. ve Reynolds, J. R. (1998), "Low-oxidation-potential conducting polymers: alternating substituted para-phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene repeat units", *Polymer*, **39 (11)**, 2339-2347.
- Jonas, F., Heywang, G., Schmidtberg, W., Heinze, J. ve Dietrich, M. (1988), EP 339 340 (Bayer AG)
- Jonas, F. ve Schrader, L. (1991), "Conductive modifications of polymers with polypyrrolles and polythiophenes", *Synth. Met.*, **41 (3)**, 831-836.
- Jonas, F. ve Krafft, W. (1990), EP 440 597 (Bayer AG)
- Jow, T. R., Jen, K. Y., Elsenbaumer, R. L., Shacklette, L. W., Angelopoulos, M. ve Cava, M. P. (1986), "Electrochemical studies of fused-thiophene systems", *Synth. Met.*, **14**, 53-60.
- Kaeriyama, K. (1997), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Ch. 3., ed. H. S. Nalwa, Wiley, Chichester.
- Kastner, J., Kuzmany, H., Vegh, D., Landl, M., Cuff, L. ve Kertesz, M. (1995), "Raman spectra of poly(2,3-R,R-thieno[3,4-b]pyrazine). A new low-band-gap polymer", *Macromolecules*, **28**, 2922-2929.
- Kenning, D. D., Ogawa, K., Rothstein, S. D. ve Rasmussen, S. C., (2002), "Nitrogen-derivatized polythiophenes: Polythieno[3,4-b]pyrazines, polyaminothiophenes, and polythienopyrroles", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **86**, 59-60.

- Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T. C., Moraes, F., Heeger, A. J. ve Wudl, F. (1984) "Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene) ", *Synth. Met.* , **9** (1), 77-86.
- Kobayashi, M., Colaneri, N., Boysel, F., Wudl, F. ve Heeger, A. J. (1985), "The electronic and electrochemical properties of poly(isothianaphthene)", *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717-5723.
- Koeckelberghs, G., De-Cremer, L., Persoons, A. ve Verbiest, T. (2007), "Influence of the substituent and polymerization methodology on the properties of chiral poly(dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole)s", *Macromolecules*, **40**, 4173-4181.
- Kumar, D. ve Sharma, R. C. (1998) "Advances in conducting polymers", *Eur. Polym. J.* , **34**, 1053-1060.
- Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, M. C., Piroux, F., Abboud, K. A. ve Reynolds, J. R. (1998) "Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratio", *Chem. Mater.*, **10**, 896-902.
- Lima, A., Schottland, P., Sadki, S. ve Chevrot, C. (1998), "Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate", *Synth. Met.*, **93** , 33-41.
- Lu, Z., Twieg, R. J. ve Huang, S. D. (2003), "Copper-catalyzed amination of aromatic halides with 2-N,N-dimethylaminoethanol as solvent", *Tetrahedron Letters*, **44**, 6289-6292.
- Lu, Z. ve Twieg, R. J. (2005), "A mild and practical copper catalyzed amination of halothiophenes", *Tetrahedron*, **44**, 61, 903-918..
- Lund, H. ve Baizer, M. M. (1991), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 121-195.
- MacDiarmid, A. G. (2001), "Synthetic metals : a novel role for organic polymers (Nobel lecture)", *Angewandte Chemie- International Edition*, **40**, 2581-2590.
- Macdowell, D.W.H. ve Wisowaty, J.C. (1972), "Thiophene Analogs of Anthraquinone", *Journal of Organic Chemistry*, **37**, 1712-1717.

- Malinauskas, A. (2001), "Chemical deposition of conducting polymers", *Polymer*, **42**, 3957-3972.
- Mårdalen, J., Samuelsen, E. J. ve Pedersen, A. Ø. (1993), "The nucleation process and the crystalline structure of poly(3-alkylthiophenes) precipitated from marginal solvents", **55**, 378-383.
- McCullough, R. D. (1998), "The Chemistry of Conducting Polythiophenes", *Adv. Mater.*, **10**, 1-24.
- Merz, A., Schropp, R. ve Dötterl, E. (1995), "3,4-dialkoxypyrroles and 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkyloxyporphyrins", *Synthesis*, **(7)**, 795-800.
- Neef, C. J., Brotherston, I. D., ve Ferraris, J. P. (1999), "Synthesis and electronic properties of poly(2-phenylthieno[3,4-b]thiophene): A new low band gap polymer", *Chem. Mater.*, **11**, 1957-1958.
- Ng, S. C., Chan, H. S. O. ve Yu, W. L. (1997), "Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers of ethylenedioxythiophene and 1,3-propylenedioxythiophene with ω -functional substituents", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 809-811.
- Nicolas, M., Guittard, F. ve Geribaldi, S. (2007), "Synthesis and properties of new fluorinated ester, thioester, and amide substituted polythiophenes. Towards superhydrophobic surfaces", *J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry*, 4707-4719.
- Nielsen, C. B. ve Bjørnholm, T. (2004), "New Regiosymmetrical Dioxopyrrolo- and Dihydropyrrolo-Functionalized Polythiophenes", *Organic Letters*, **6**, 3381-3384.
- Ogawa, K., Radke, K. R., Rothstein, S. D., ve Rasmussen, S. C. (2001), "Synthesis of secondary and tertiary aminothiophenes via palladium-catalyzed amination", *J. Org. Chem.*, **66**, 9067-9070.
- Ogawa, K. ve Rasmussen, S. C. (2003), "A simple and efficient route to N-functionalized dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles: Fused-ring building blocks for new conjugated polymeric systems", *J. Org. Chem.*, **68 (7)**, 2921-2928.
- Pagani, G. A. (1994), "Heterocycle-based electric conductors", *Heterocycles*, **37**, 2069-2086.

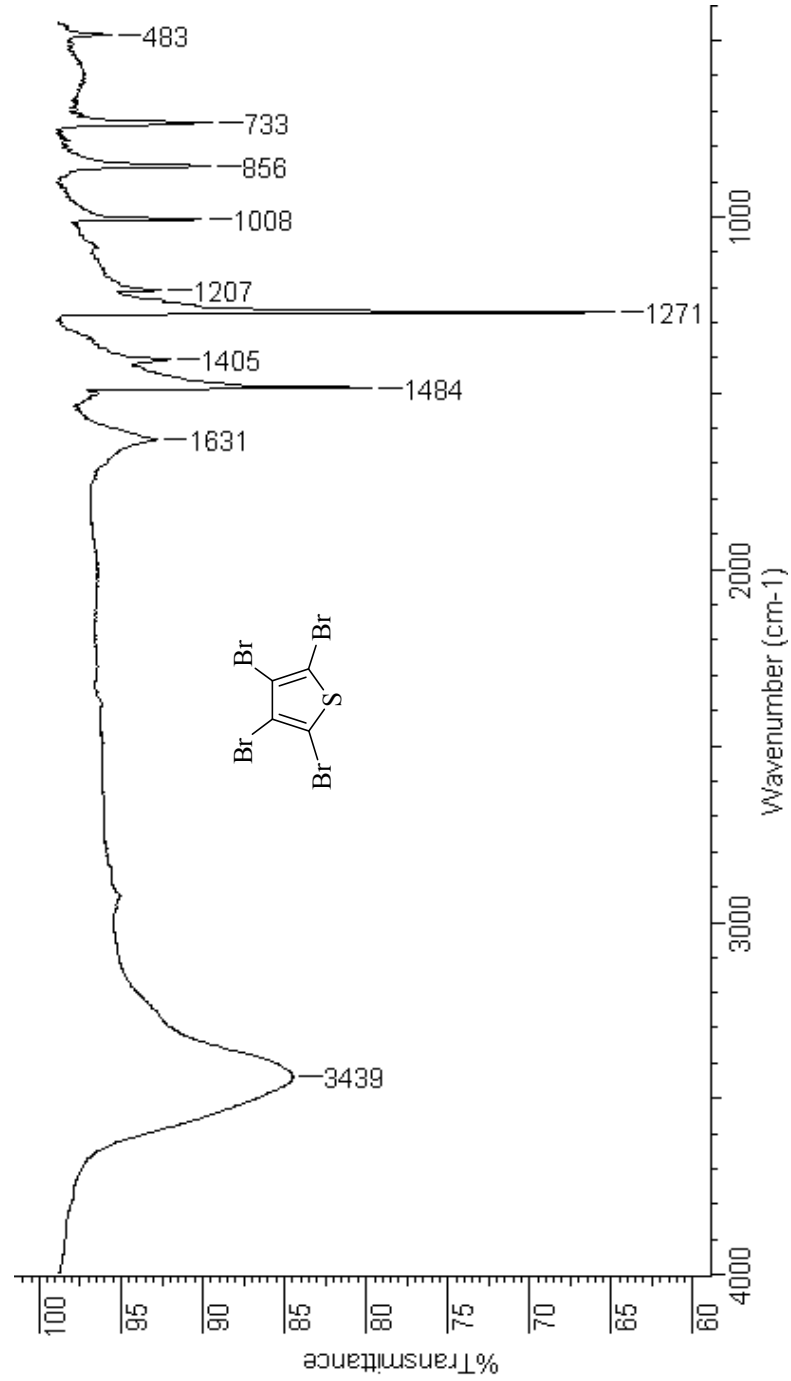
- Pomerantz, M. (1998), *Handbook of conducting polymers, Low band gap conducting polymers*, 2nd. Ed., Eds. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., and Reynolds, J. R., New York, Marcel Dekker.
- Pomerantz, M., Chaloner-ill, B., Harding, L. O., Tseng, J. J. ve Pomerantz, W. J. (1992), "Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine. A new processable low band gap polyheterocycle", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1672-1673.
- Pomerantz, M. ve Gu, X. (1997), "Poly(2-decylthieno[3,4-b]thiophene. A new soluble low-bandgap conducting polymer", *Synth. Met.*, **(84)**, 243-244.
- Pomerantz, M., Cheng, Y., Kasim, R. K. ve Elsenbaumer, R. L. (1999), "Poly(alkylthiophene-3-carboxylates). Synthesis, properties and electroluminescence studies of polythiophenes containing a carbonyl group directly attached to the ring", *J. Mater. Chem.*, **9**, 2155-2163.
- Pozo-Gonzalo, C., Khan, T., McDouall, J. J. W., Skabara, P. J., Roberts, D. M., Light, M. E., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Neugebauer, H., Cravino, A. ve Sariciftci, N. S. (2002), "Synthesis and electropolymerization of 3',4'-bis(alkylsulfanyl)terthiophenes and the significance of the fused dithiin ring in 2,5-dithienyl-3,4-ethylenedithiophene (DT-EDTT)", *J. Mater. Chem.*, **12**, 500-510.
- Reynolds, J. R., Hsu, S. G. ve Arnott, H. J. (1989), "The effect of growth morphology on the electrochemical response of poly(3-methylthiophene)", *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **27**, 2081-2103.
- Roncali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F. ve Lemaire, M. (1987), "Effect of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-akylthiophene)", *J. Phys. Chem.*, **91**, 6706-6714.
- Roncali, J. (1992), "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chem. Rev.*, **92 (4)**, 711-738.
- Roncali, J. (1997), "Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems", *Chem. Rev.*, **97**, 173-206.
- Schottland, P., Stephan, O., Lee Gall, P. Y. ve Chevrot, C. (1998), "Synthesis and polymerization of new monomers derived from 3,4-ethylenedioxythiophene", *J. Chim. Phys.*, **95**, 1258-1261.

- Scheib, S. ve Bauerle, P. (1999), "Synthesis and characterization oligo- and crown ether-substituted polythiophenes-A comparative study", *J.Mater. Chem.*, **9**, 2139-2150.
- Schwendeman, I. (2002), *Optical and transport properties of conjugated polymers and their application to electrochromic devices*, PhD. Thesis, A Dissertation Presented to the Graduate School of the University of Florida In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy University of Florida, Florida, USA.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. ve Heeger, A. J. (1977), "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580.
- Shirakawa, H. (2001), "The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)," *Angewandte Chemie-International Edition*, **40**, 2574-2580.
- Sice, J. (1954), "Substituted Thenoic Acids", *Journal of Organic Chemistry*, **19**, 70-73.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T.A. (1998), *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (Çev. Edit: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, 1. Baskı, 654-656.
- Skotheim, T. A. ve Reynolds, J. R. (2007), *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers; theory, synthesis, properties, and characterization*, Third edition, Taylor&Francis Group, New York.
- Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K. ve Reynolds, J. R. (2003), "N-substituted Poly(3,4-propylenedioxyppyrrrole)s: High Gap Low Redox Potential Switching Electroactive and Electrochromic Polymers", *Macromolecules*, **36**, 639-647.
- Sönmez, G., Meng, H., ve Wudl, F. (2003), "Very stable low band gap polymer for charge storage purposes and near-infrared applications", *Chem. Mater.*, **15**, 4923-4929.

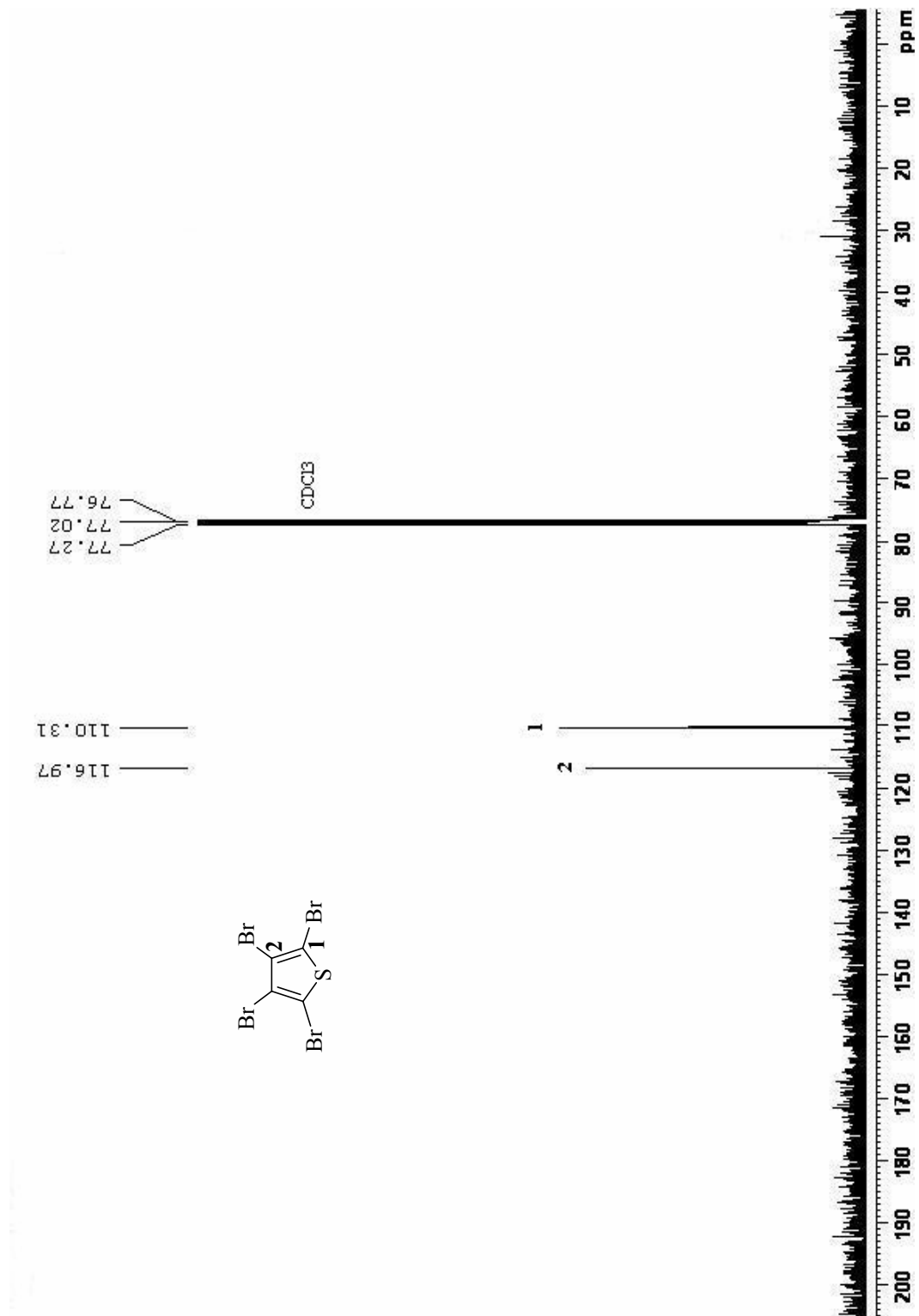
- Stephan, O., Schottland, P., Lee Gall, P. Y. ve Chevrot, C. (1998), "New cation-exchange material based on a sulfonated 3,4-ethylenedioxythiophene monomer", *J. Chim. Phys.*, **95**, 1168-1171.
- Strenger-Smith, J. D. (1998), "Intrinsically Electrically Conducting Polymers, Synthesis Characterization and their Applications", *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 57-59.
- Takeshi, H. (2002), "Method for producing 3,4-alkylenedioxyfuran, method for producing polymer thereof and photothermographic image-forming material using the same polymer" Japanese Patent 2002-241383.
- Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostoja, P., Porzio, W., Lazzaroni, R. ve Bredas, J. L. (1989) "Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers", *Phys. Scr.*, **40**, 781-785.
- Tanaka, S. ve Yamashita, Y. (1997), "A novel monomer candidate for intrinsically conductive organic polymers based on nonclassical thiophene", *Synth. Met.*, (84), 229-230.
- Tarkuç, S., Arslan Udum, Y. ve Toppare, L. (2009), " Tuning of the neutral state color of the π -conjugated donor-acceptor-donor type polymer from blue to green via changing the donor strength on the polymer", *Polymer*, **50**, 3458-3464.
- Thomas, C. A., Zong, K., Schottland, P. ve Reynolds, j. R. (2000), "Poly(3,4-alkylenedioxy pyrrole)s as highly stable aqueous-compatible conducting polymers with biomedical implications", *Adv. Mater.*, (**12**), 222-225.
- Walatka, V. V .J., Labes, M. M. ve Perlstein, J. H. (1973), "Poly(sulfide nitride), a one-dimensional chain with a metallic ground state," *Physical Review Letters*, **31 (18)**, 1139-1142.
- Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P. ve Teasdale, P. R. (2003), *Conductive Electroactive Polymers*, Ch. 2, 51, CRC Pres, NewYork.
- Wang, C., Schindler, J. L., Kannewurf, C. R. ve Kanatzidis, M. G. (1995), "Poly(3,4-ethylenedithiathiophene). A new soluble conductive polythiophene derivative," *Chem. Mater.*, **7**, 58-68.

- Welsh, D. M., Kumar, A., Meijer, E. W. ve Reynolds, J. R. (1999), "Enhanced contrast ratio and rapid switching in electrochromics based on poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivatives", *Adv. Mater.*, **11**, 1379-1382.
- Wudll, F., Kobayashi, M. ve Heeger, A. J. (1984), "Poly(isothianaphthene)", *J. Org. Chem.*, **49**, 3382-3384.
- Zanirato, P., Spagnolo, P. ve Zanardi G. (1983)," Thermal decomposition of o-azidobithienyls", *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 2551-2554.
- Zotti, G., (1997), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, Ch. 4, ed. H. S.Nalwa, Chichester: John Wiley & Sons.

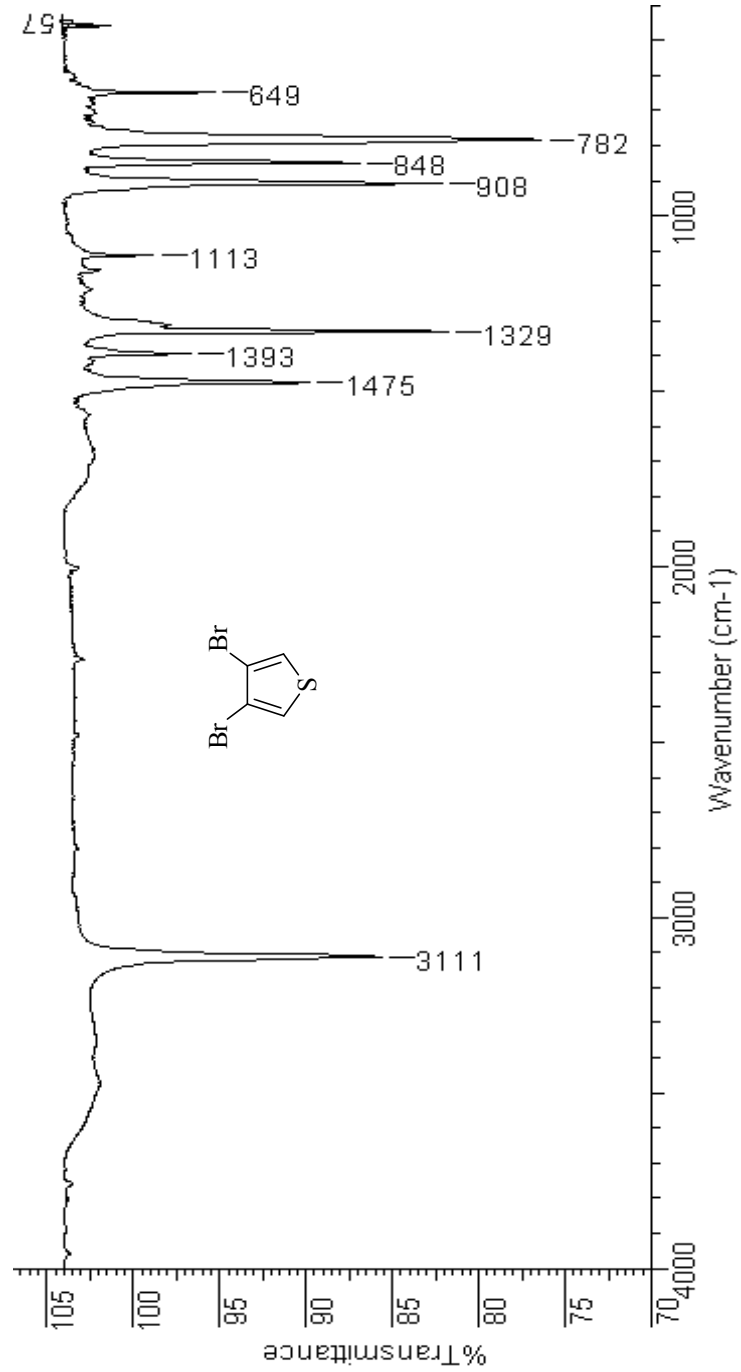
EK-1 Tetrabromtiyofenin FTIR spektrumu



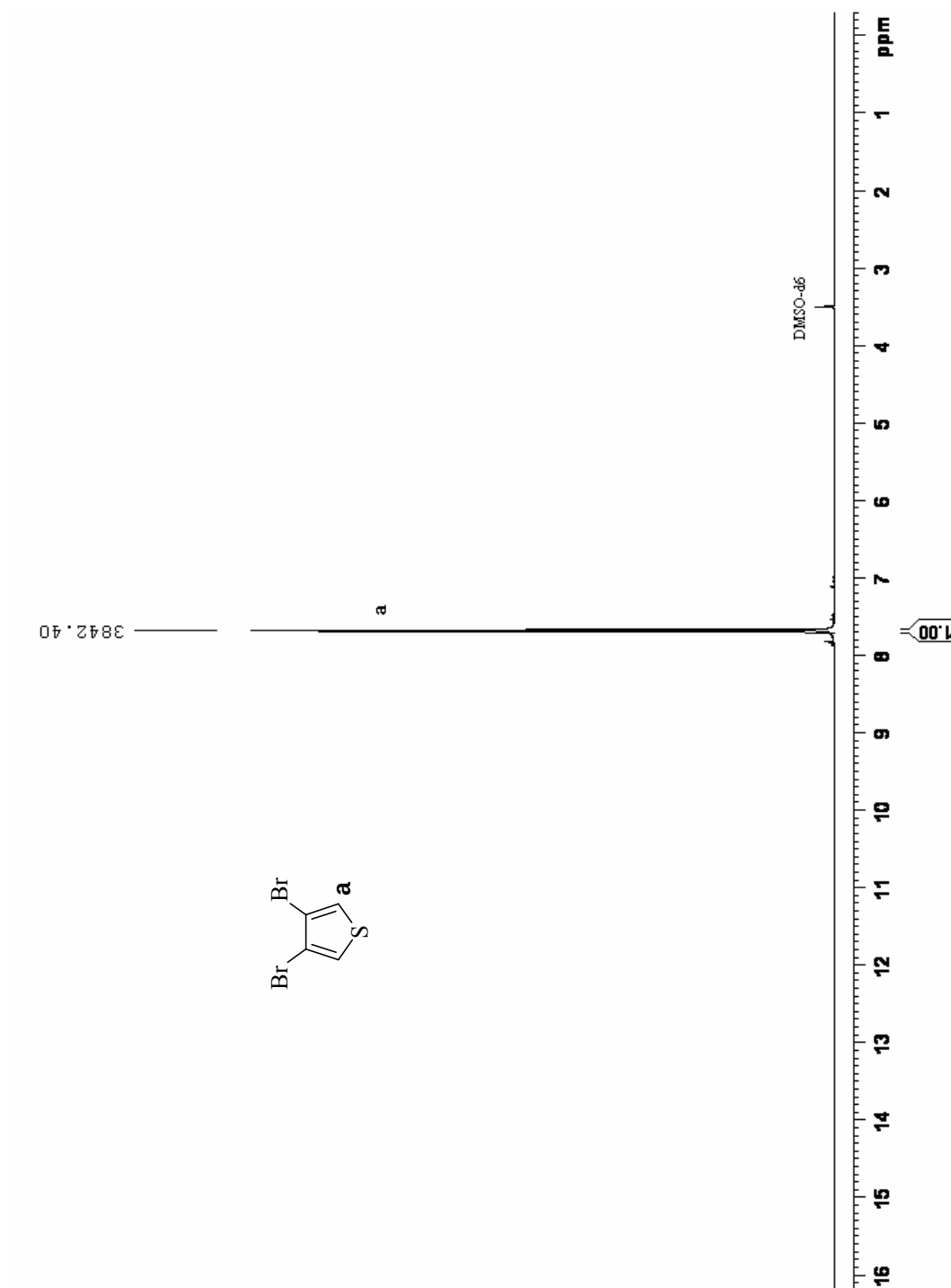
EK-2 Tetrabromtiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



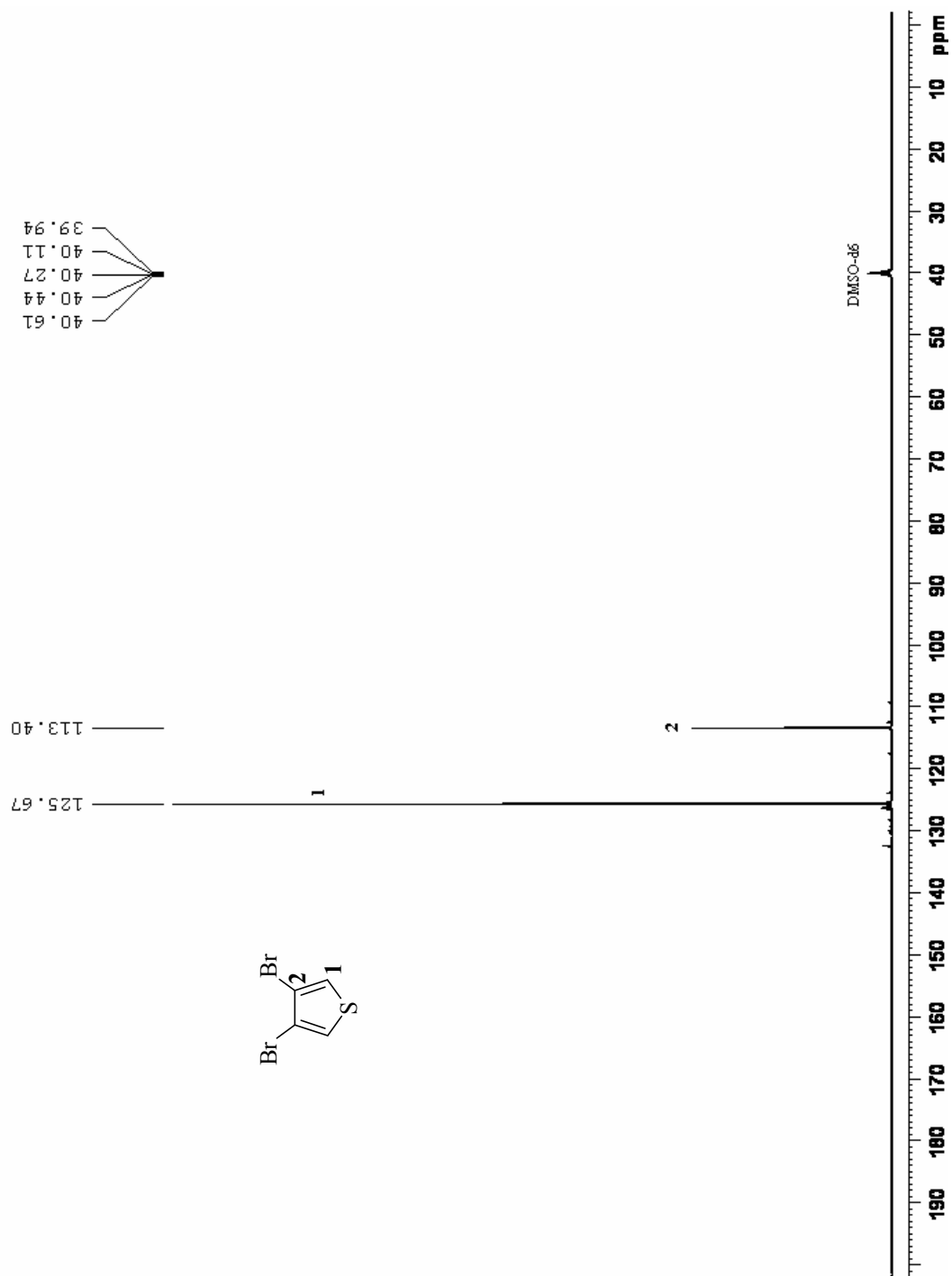
EK-3 3,4-Dibromtiyofenin FTIR spektrumu



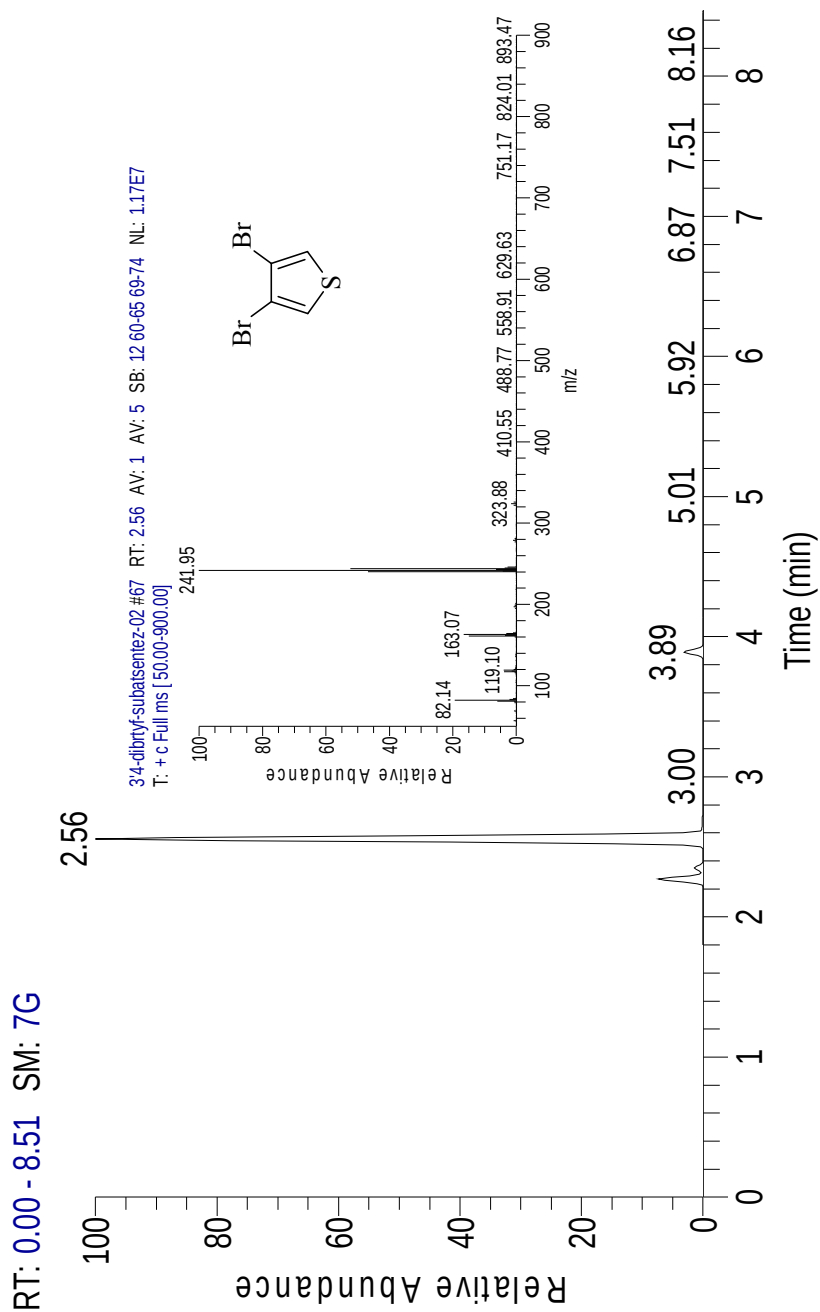
EK-4 3,4-Dibromtiyofenin ^1H NMR spektrumu



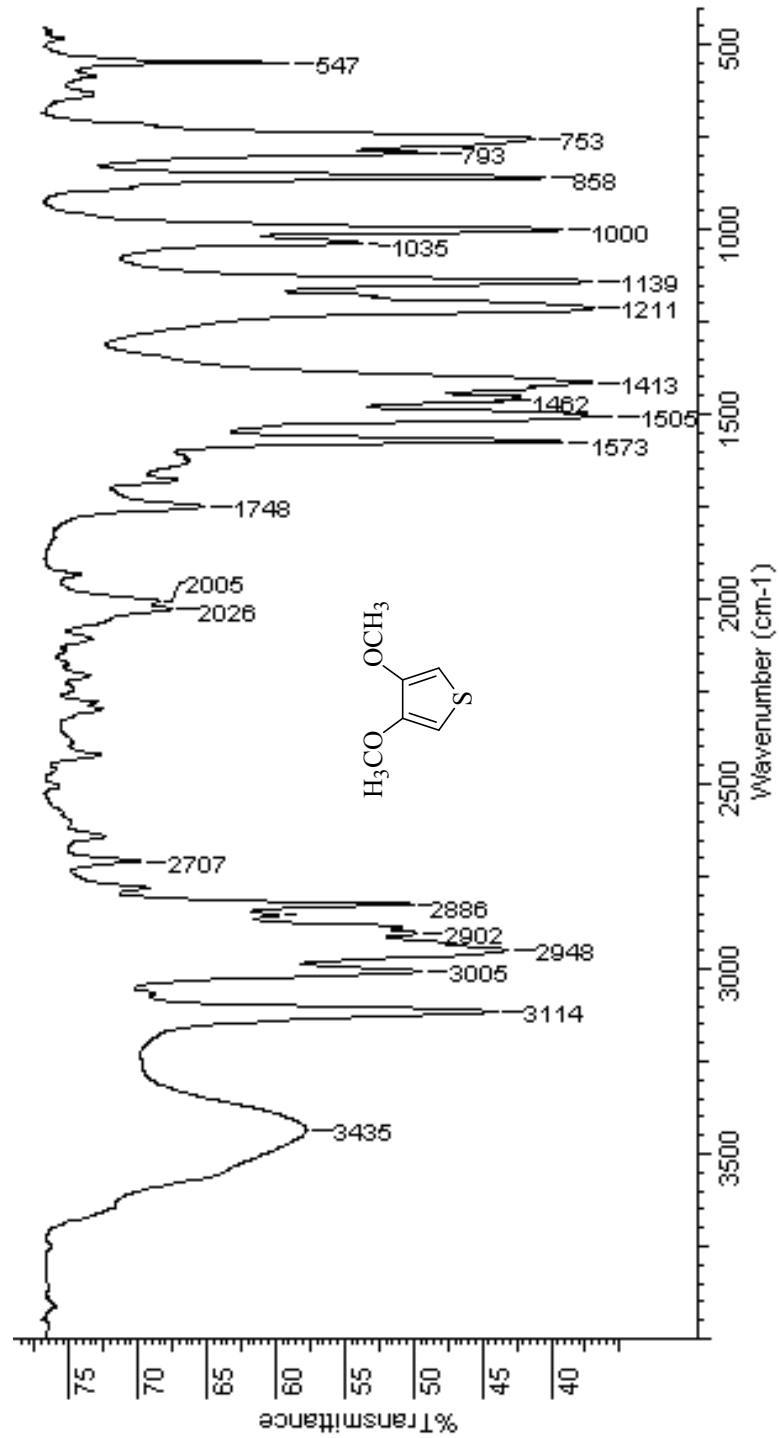
EK-5 3,4-Dibromtiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



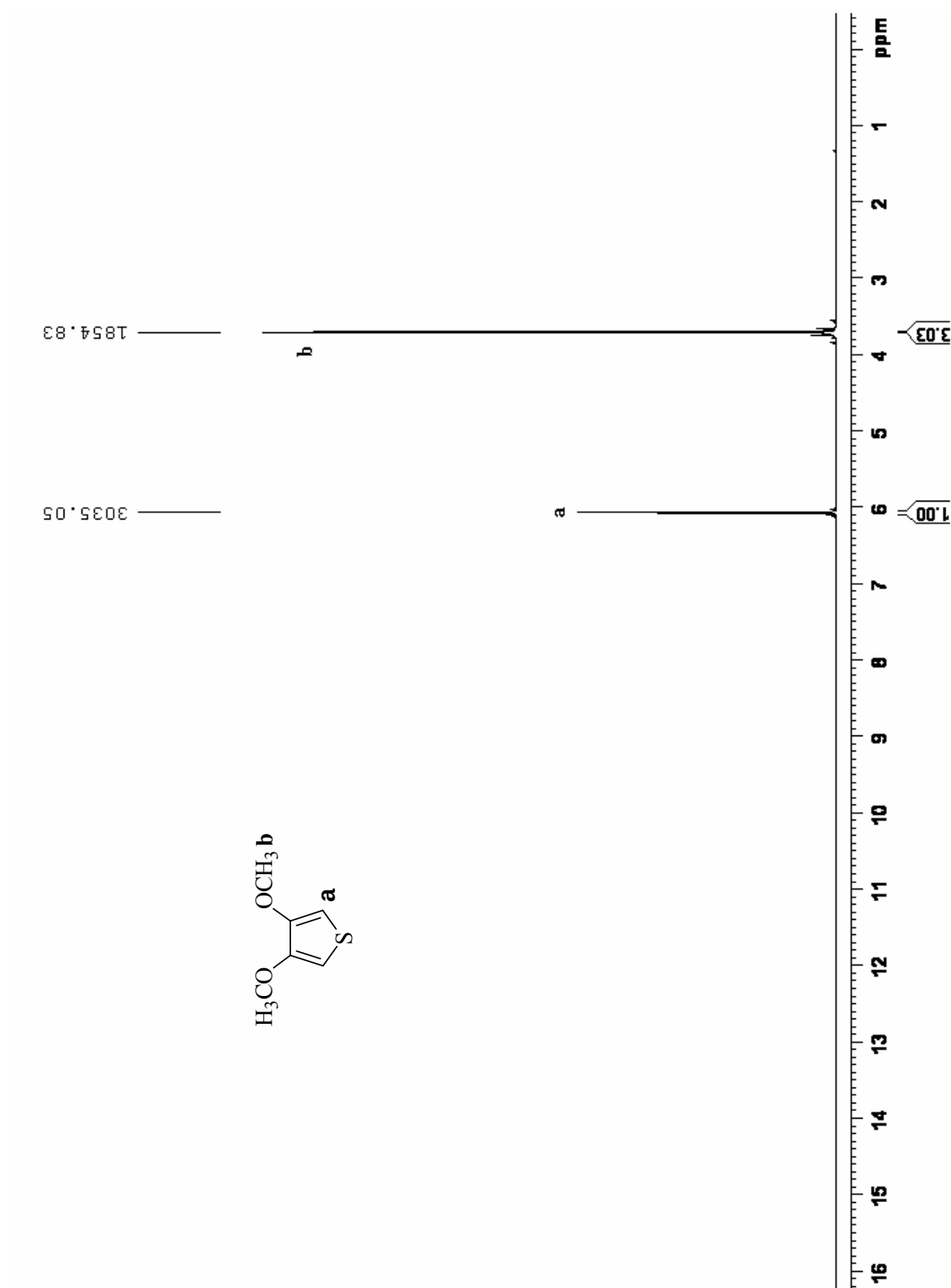
EK-6 3,4-Dibromtiyofenin GCMS spektrumu



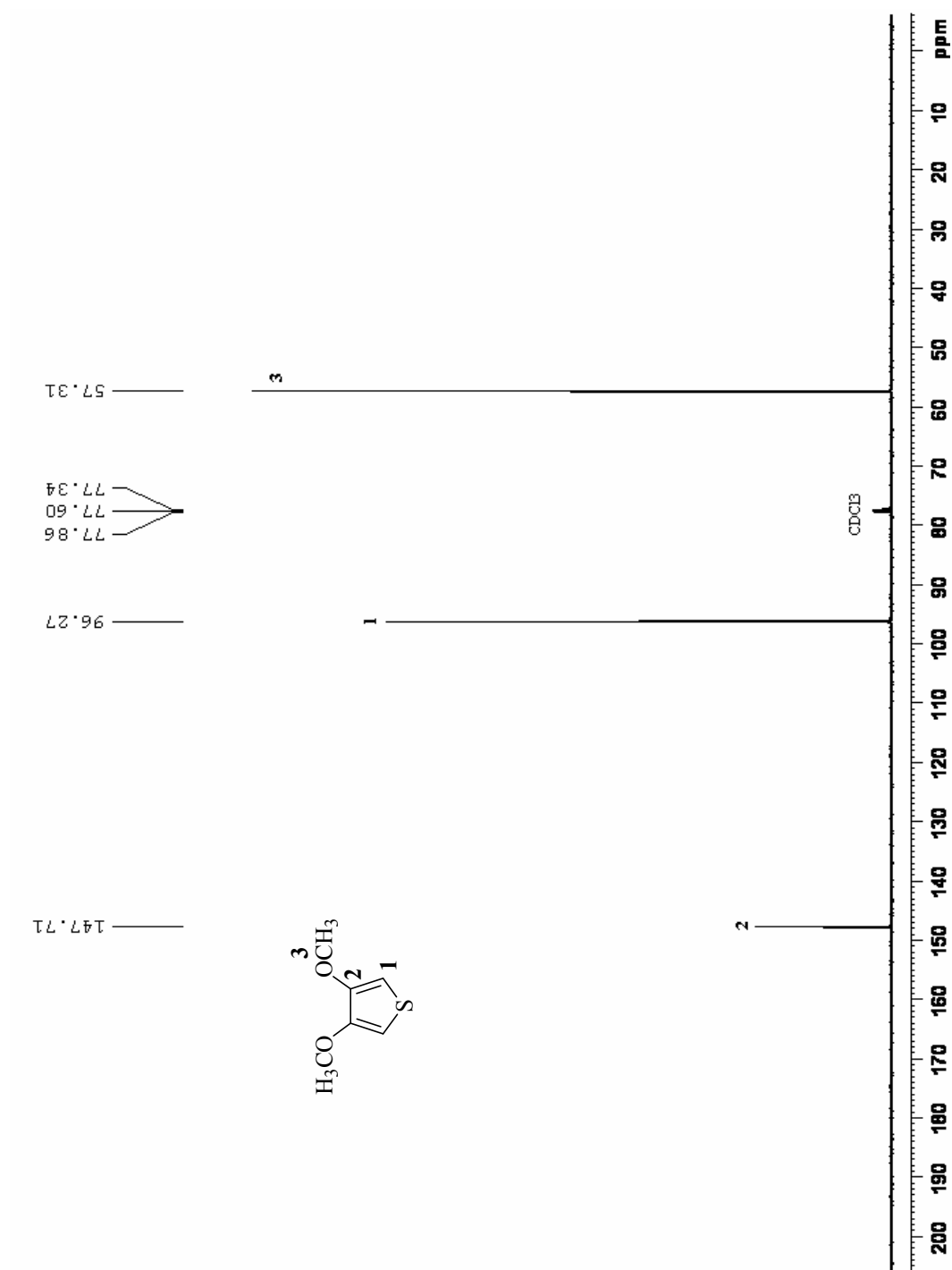
EK-7 3,4-Dimetoksitiyofenin FTIR spektrumu



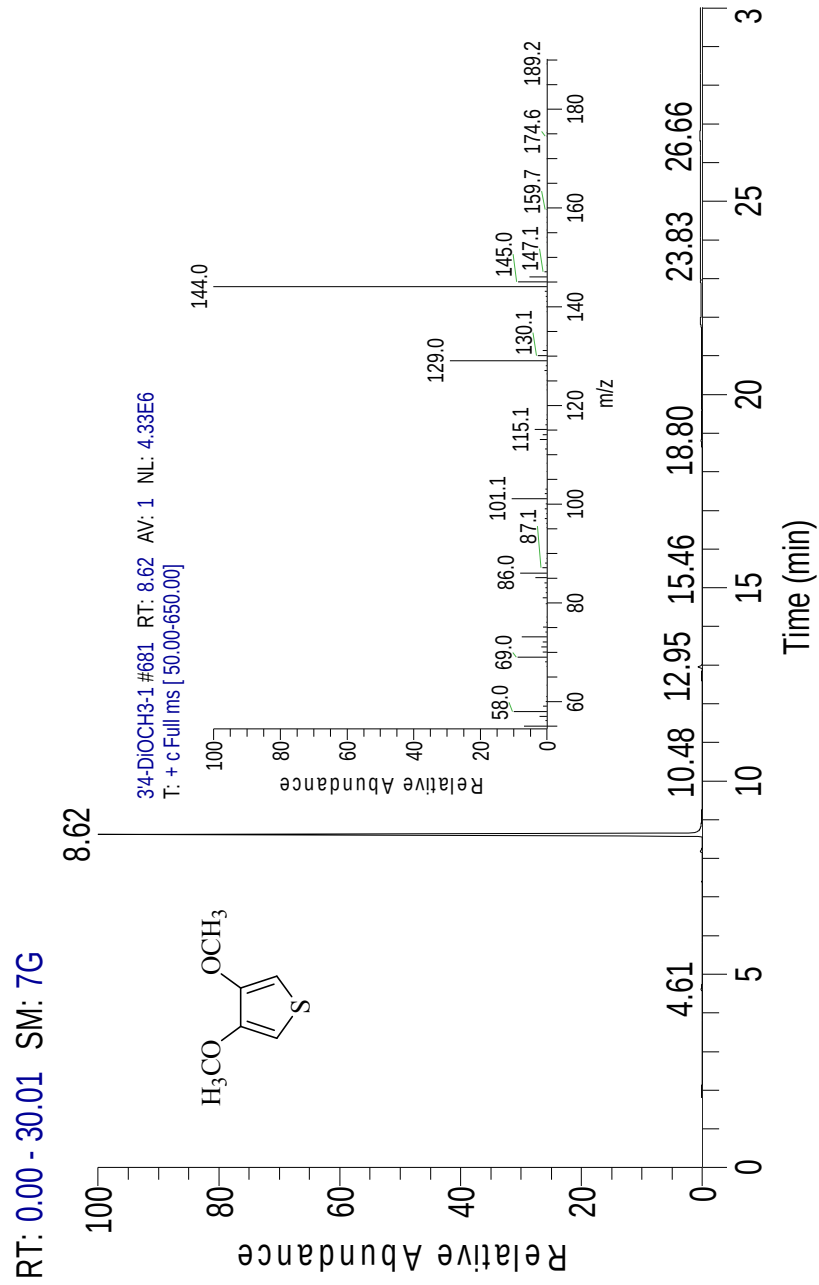
EK-8 3,4-Dimetoksitiyofenin ^1H NMR spektrumu



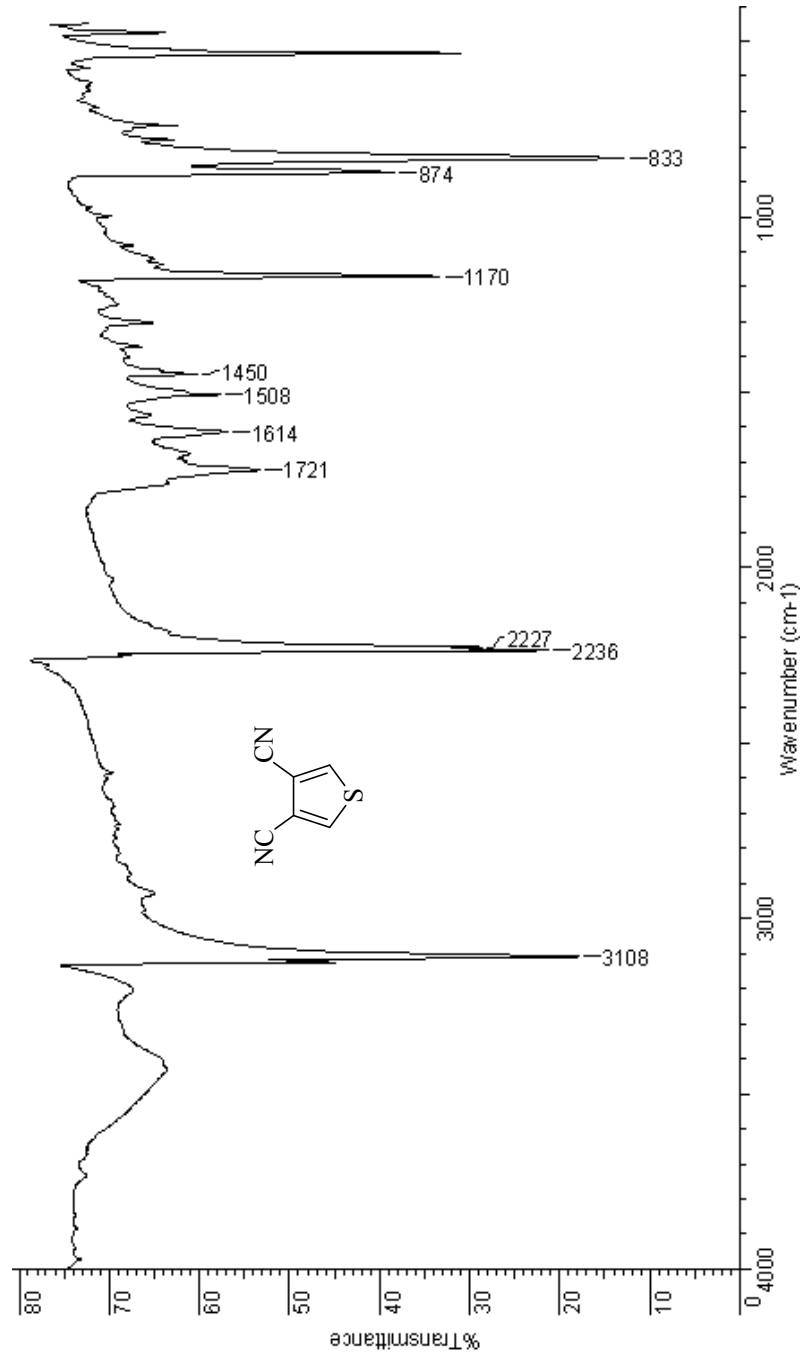
EK-9 3,4-Dimetoksitiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



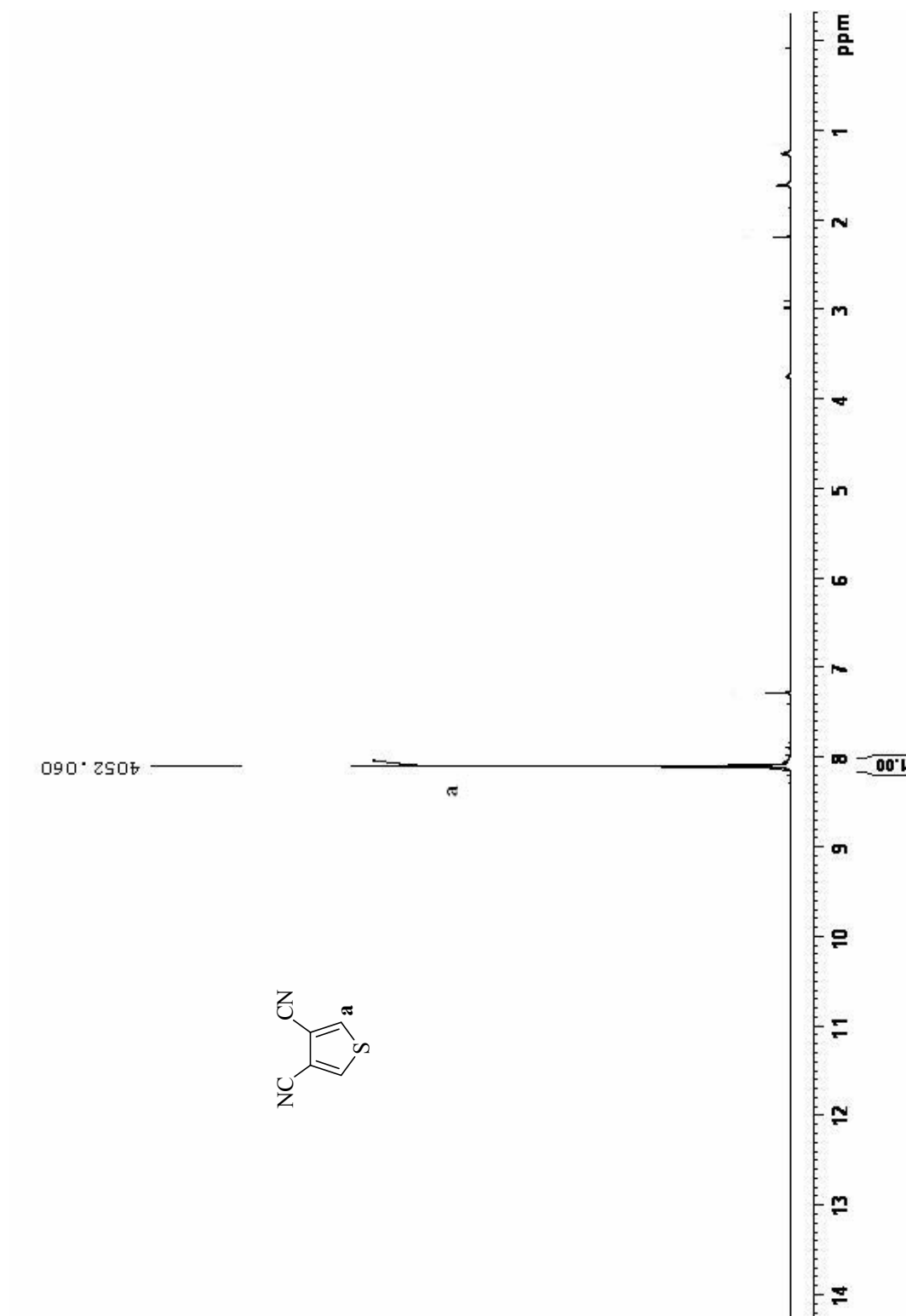
EK-10 3,4-Dimetoksitiyofenin GCMS spektrumu



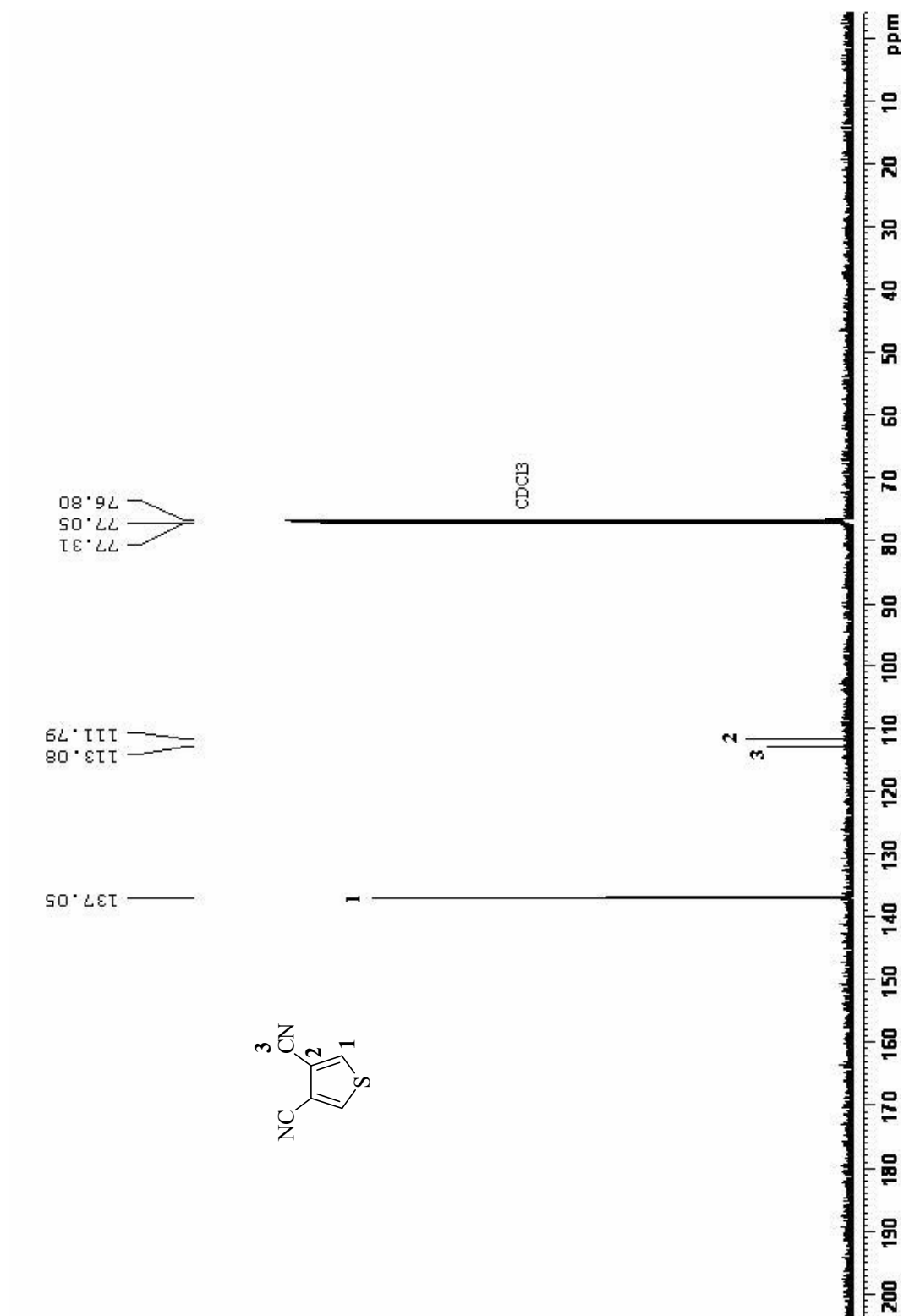
EK-11 3,4-Disiyanotiyofenin FTIR spektrumu



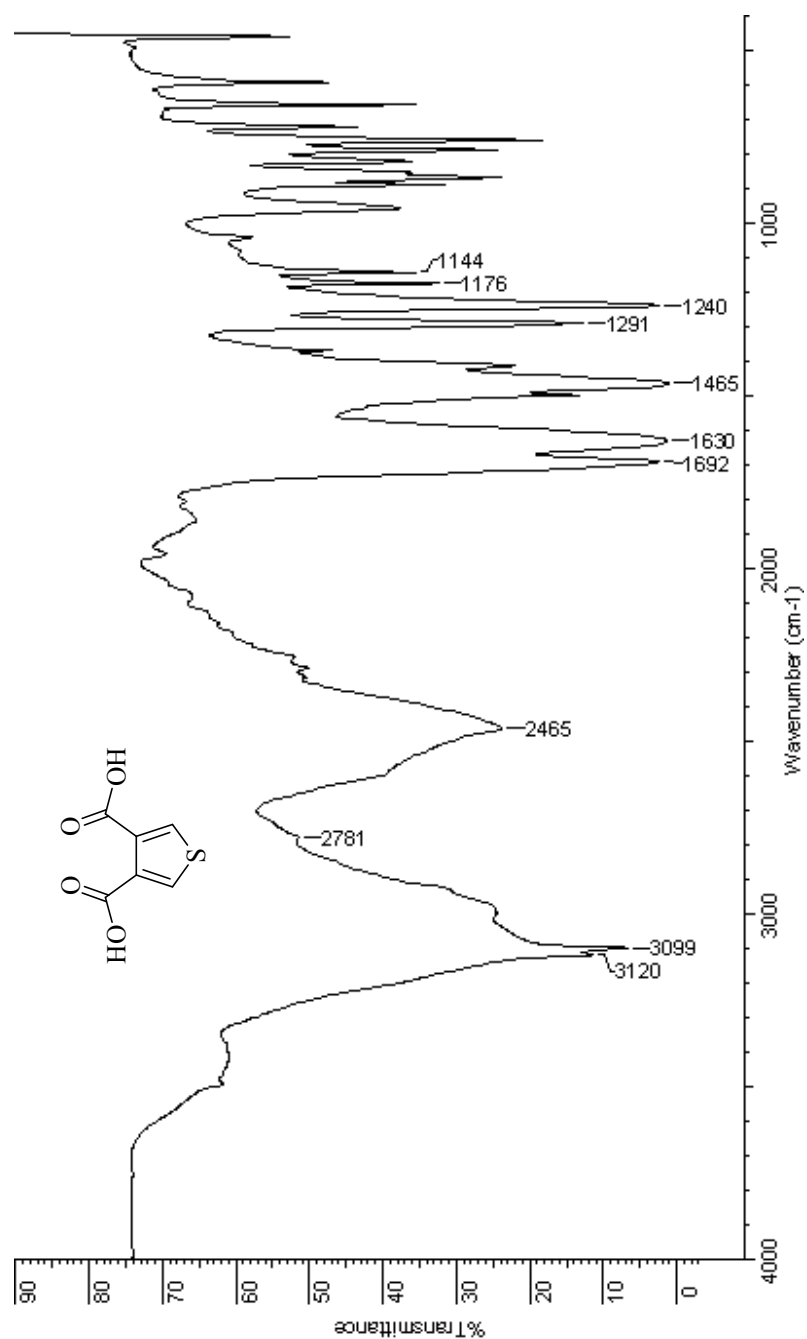
EK-12 3,4-Disiyanotiyofenin ^1H NMR spektrumu



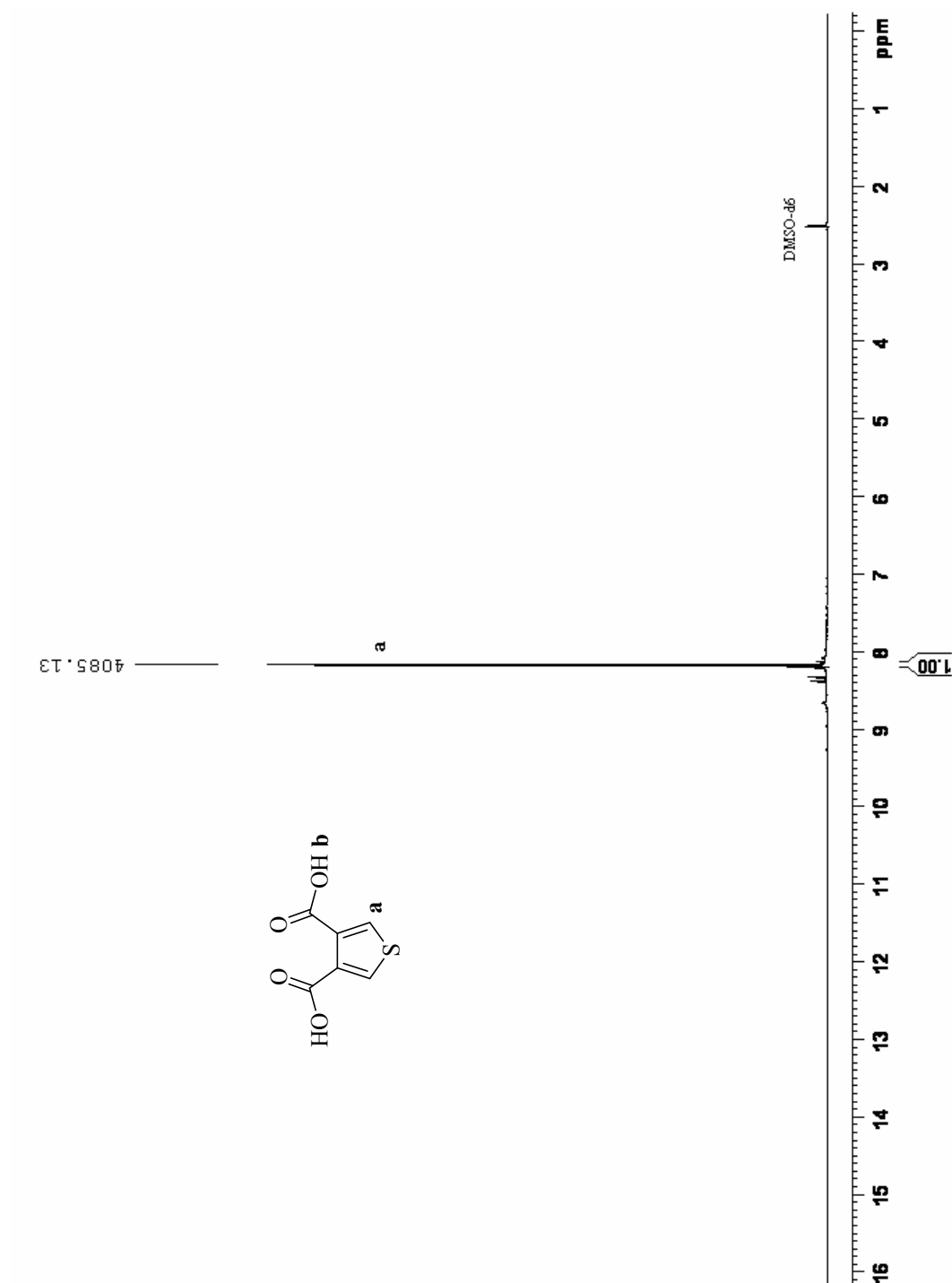
EK-13 3,4-Disiyanotiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



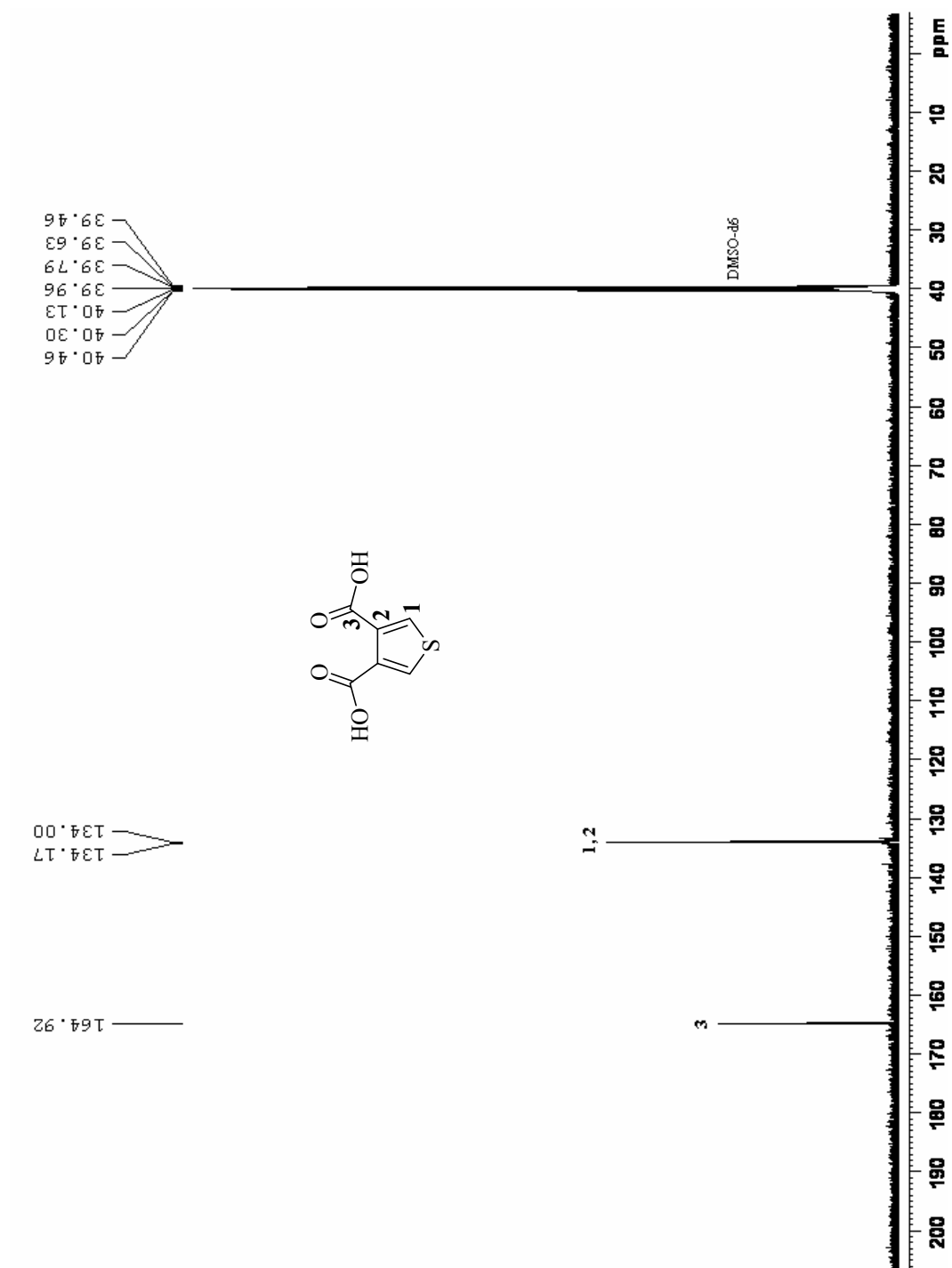
EK-14 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin FTIR spektrumu



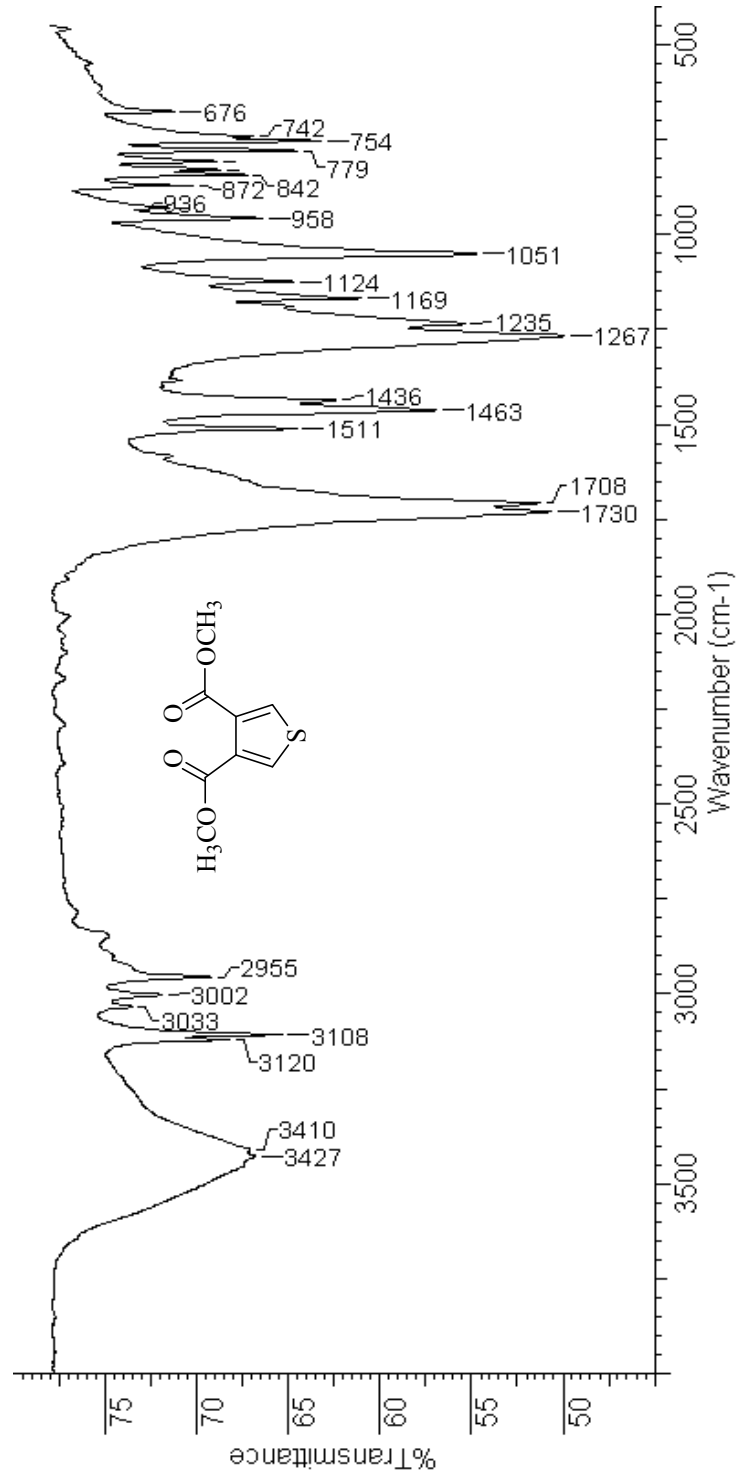
EK-15 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin ^1H NMR spektrumu



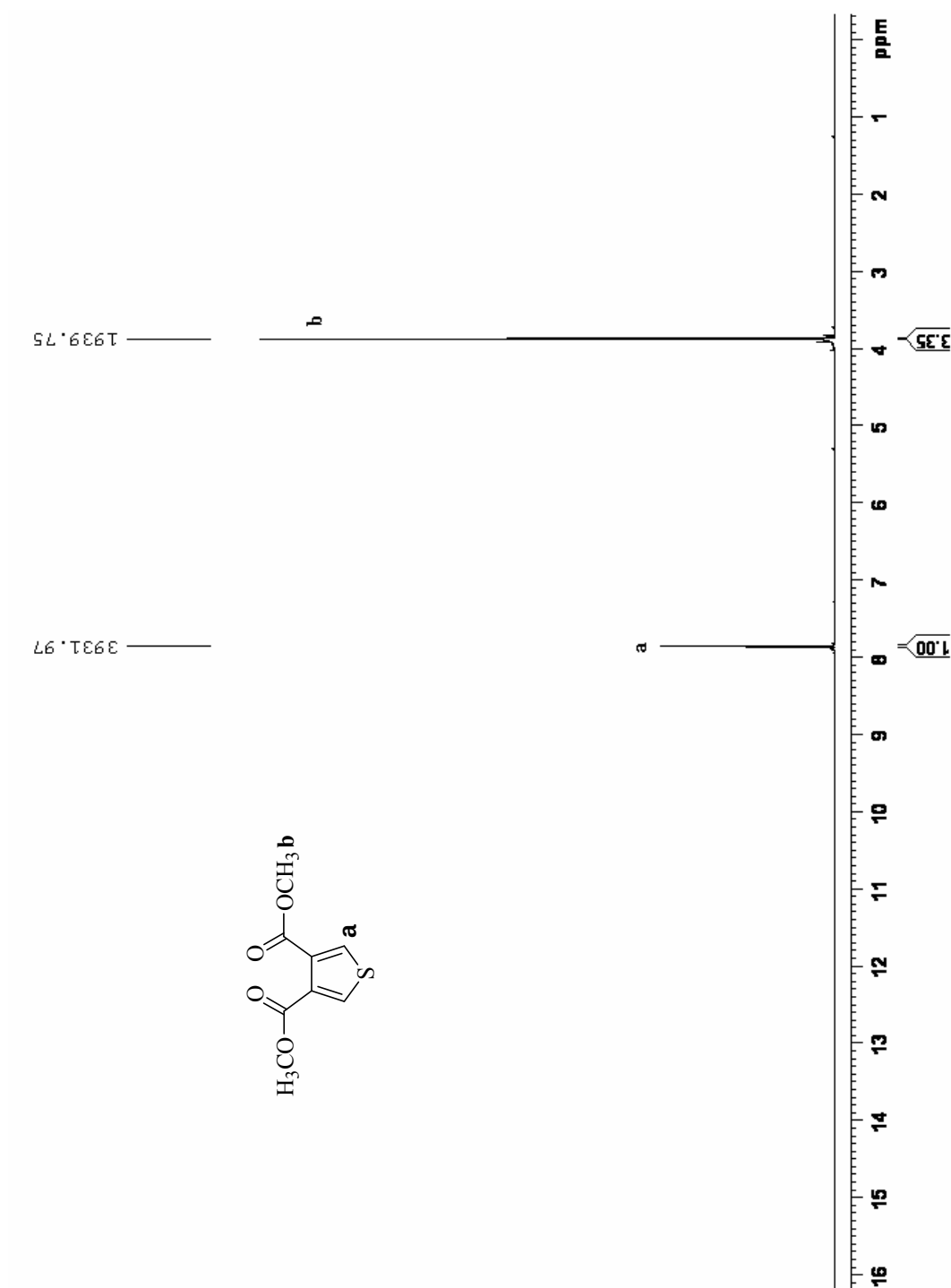
EK-16 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asitin ^{13}C NMR spektrumu



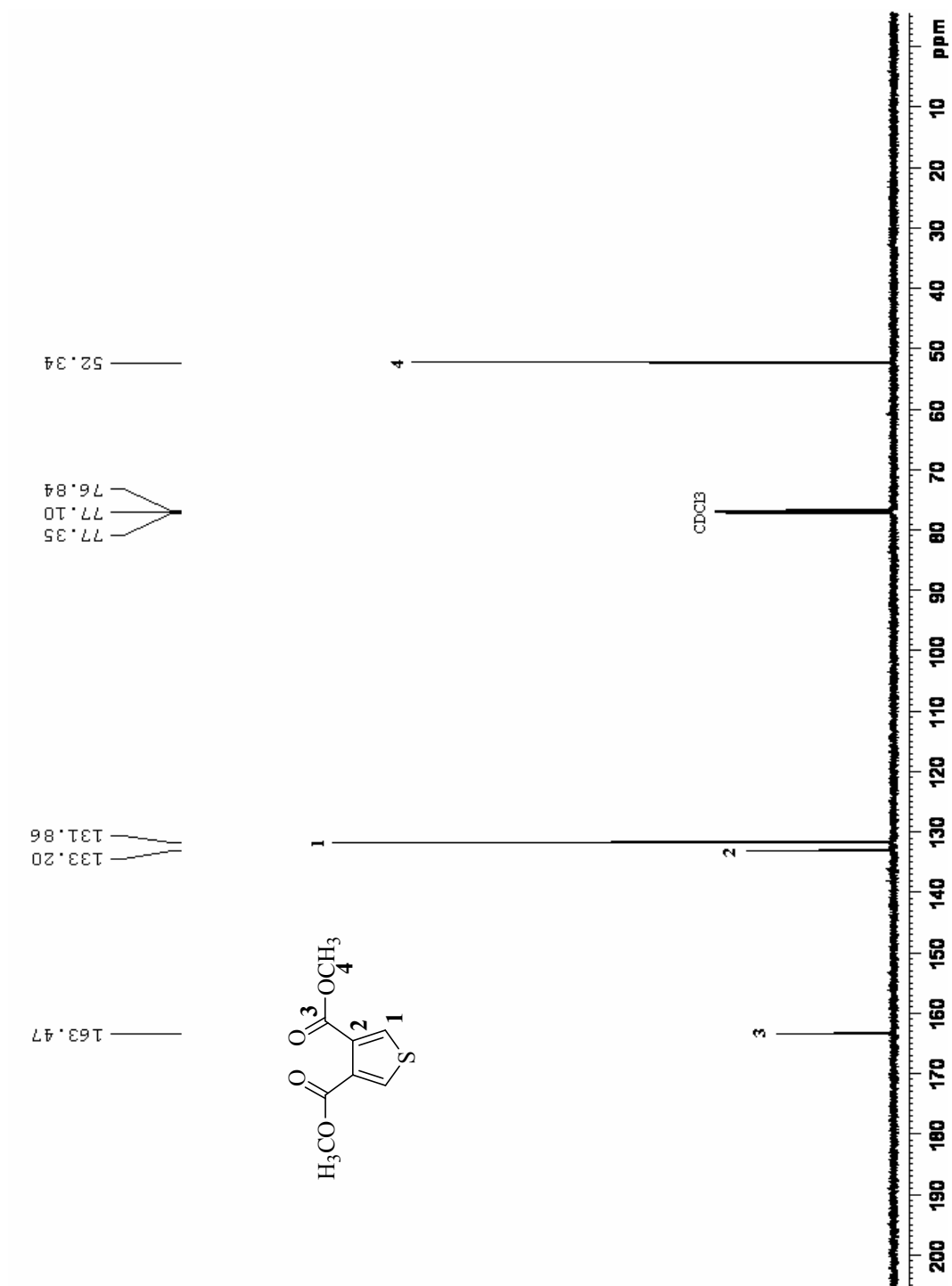
EK-17 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterinin FTIR spektrumu



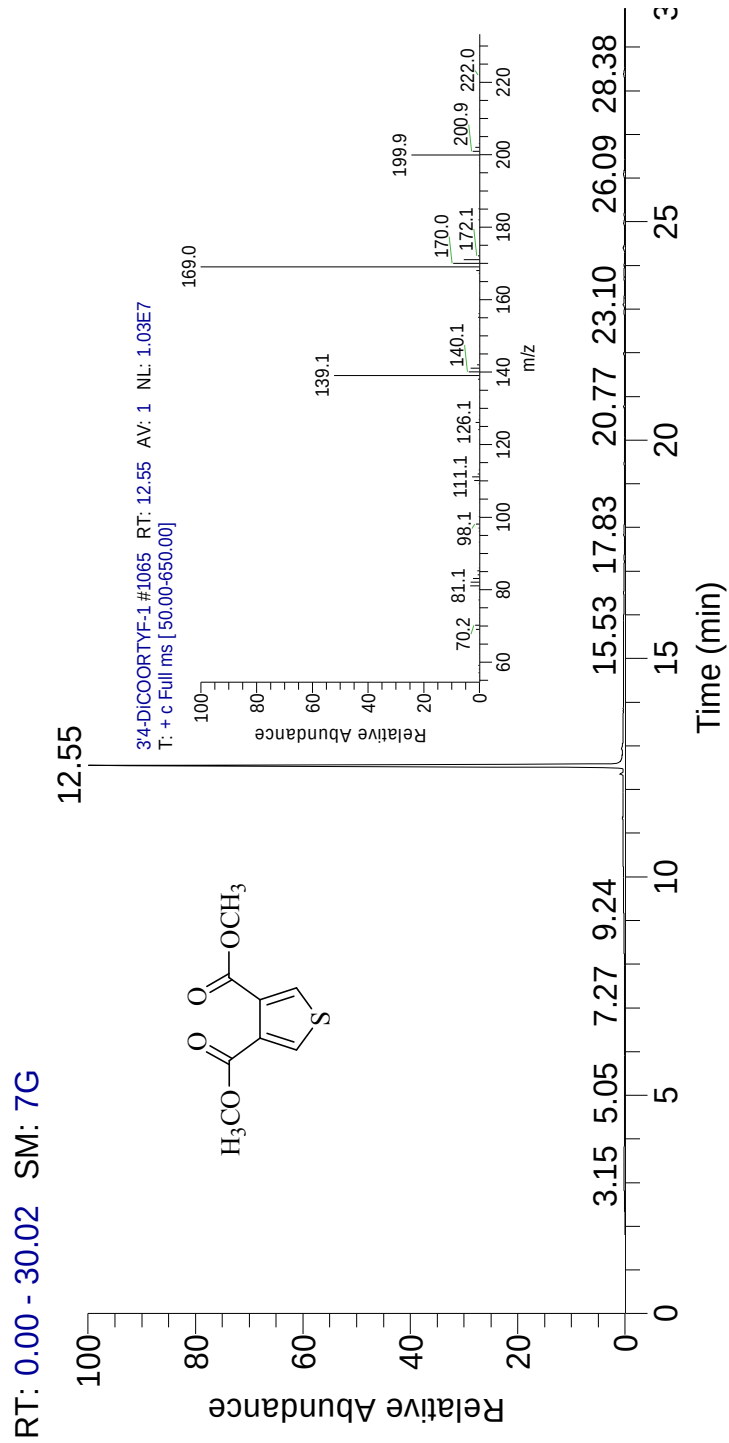
EK-18 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterinin ^1H NMR spektrumu



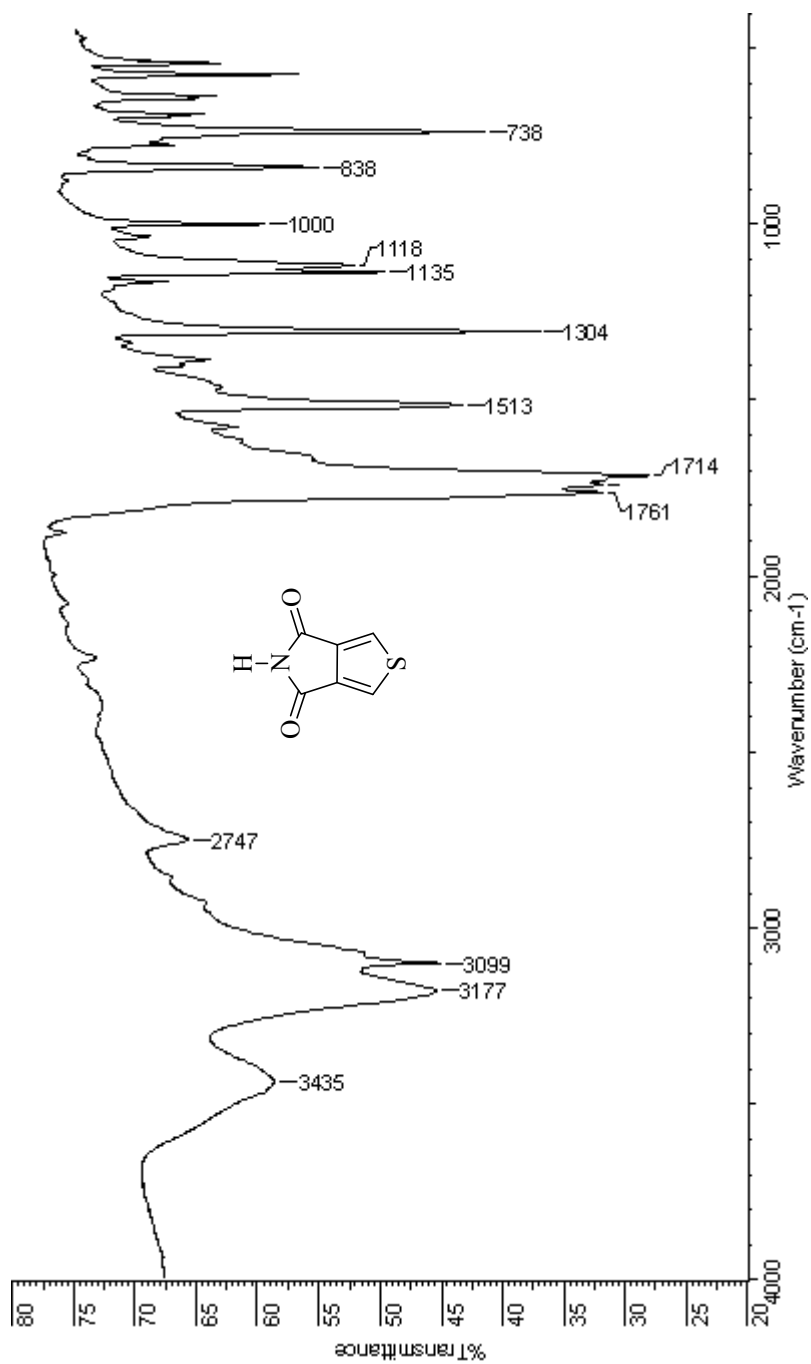
EK-19 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterinin ^{13}C NMR spektrumu



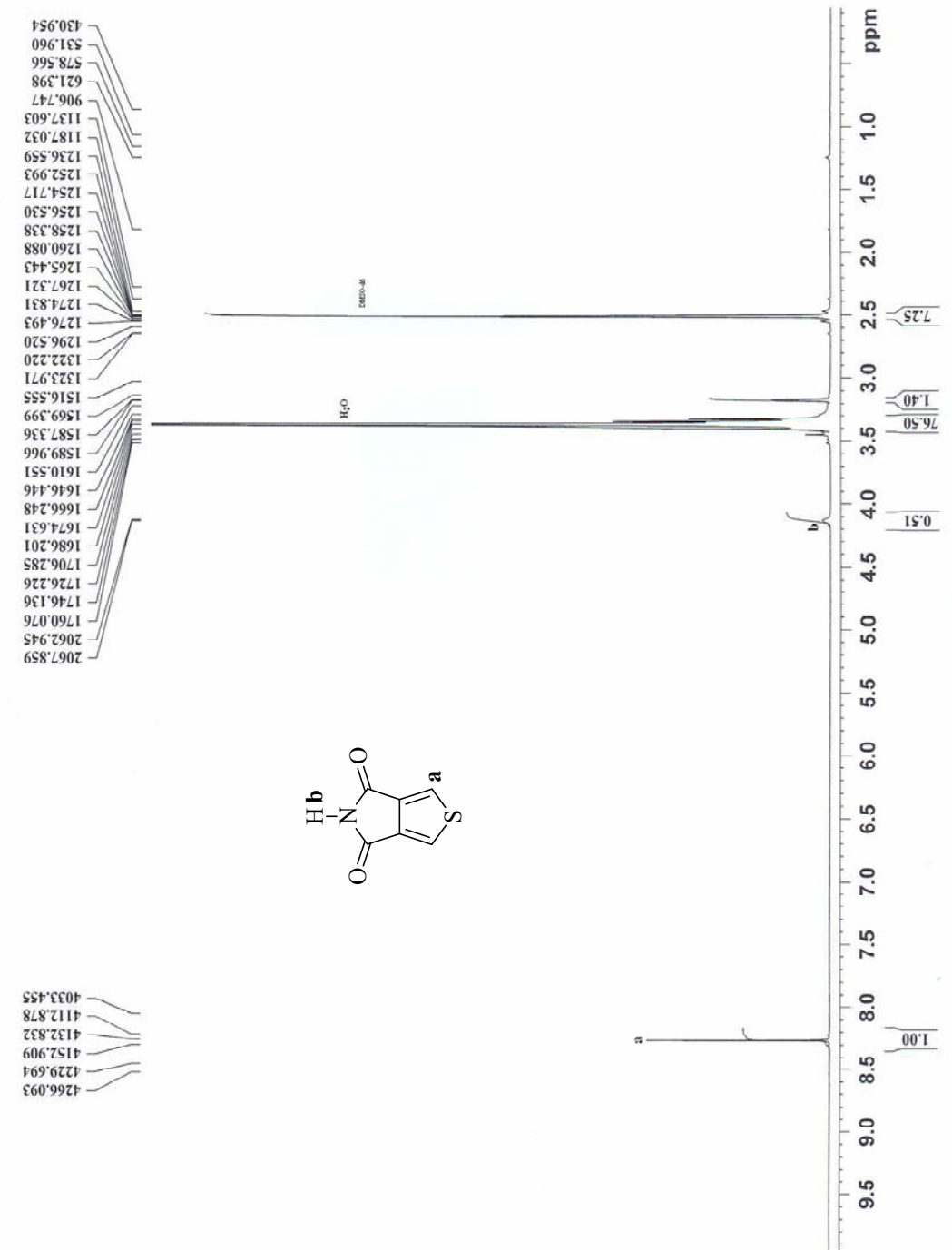
EK-20 Tiyofen-3,4-dikarboksilik asit metil esterinin GCMS spektrumu



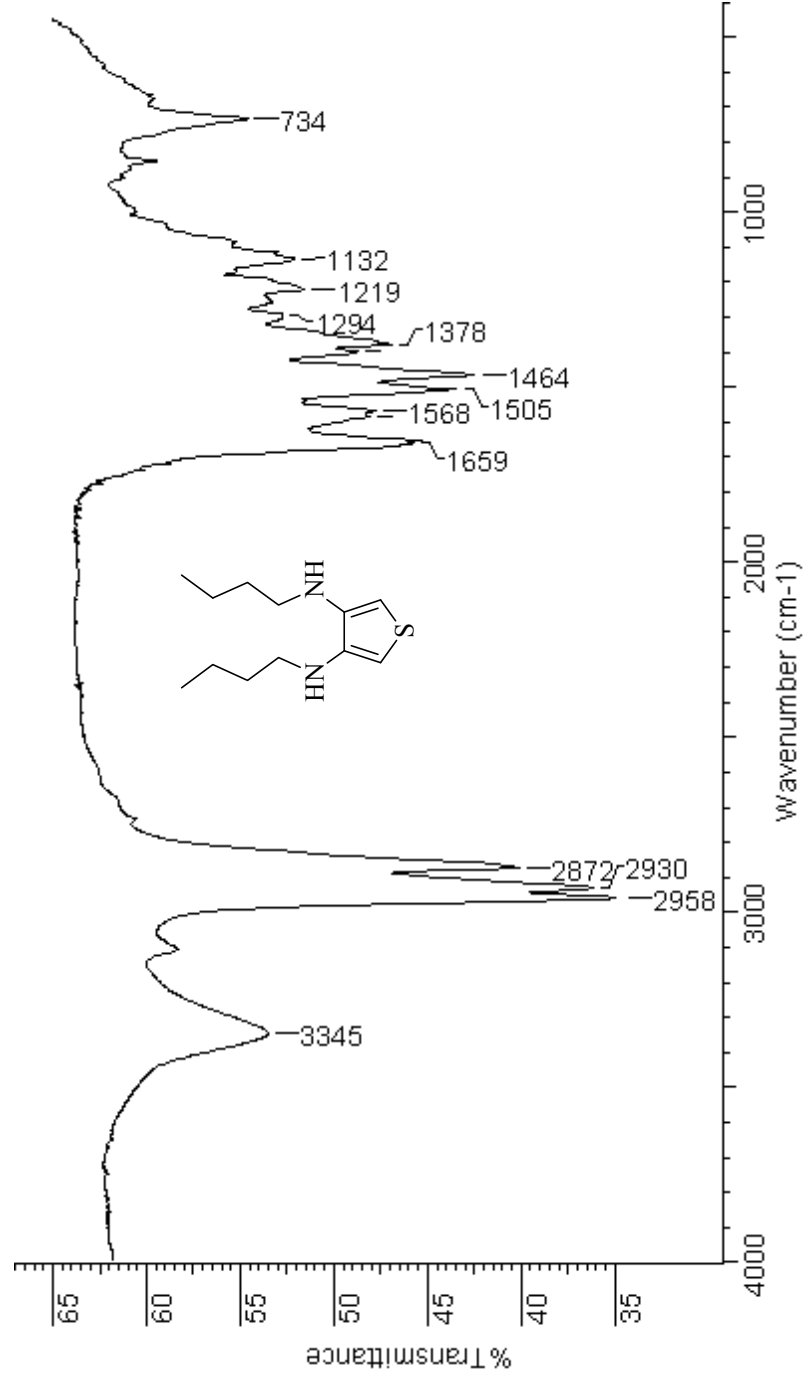
EK-21 Tiyofen-3,4-dikarboksimitin FTIR spektrumu



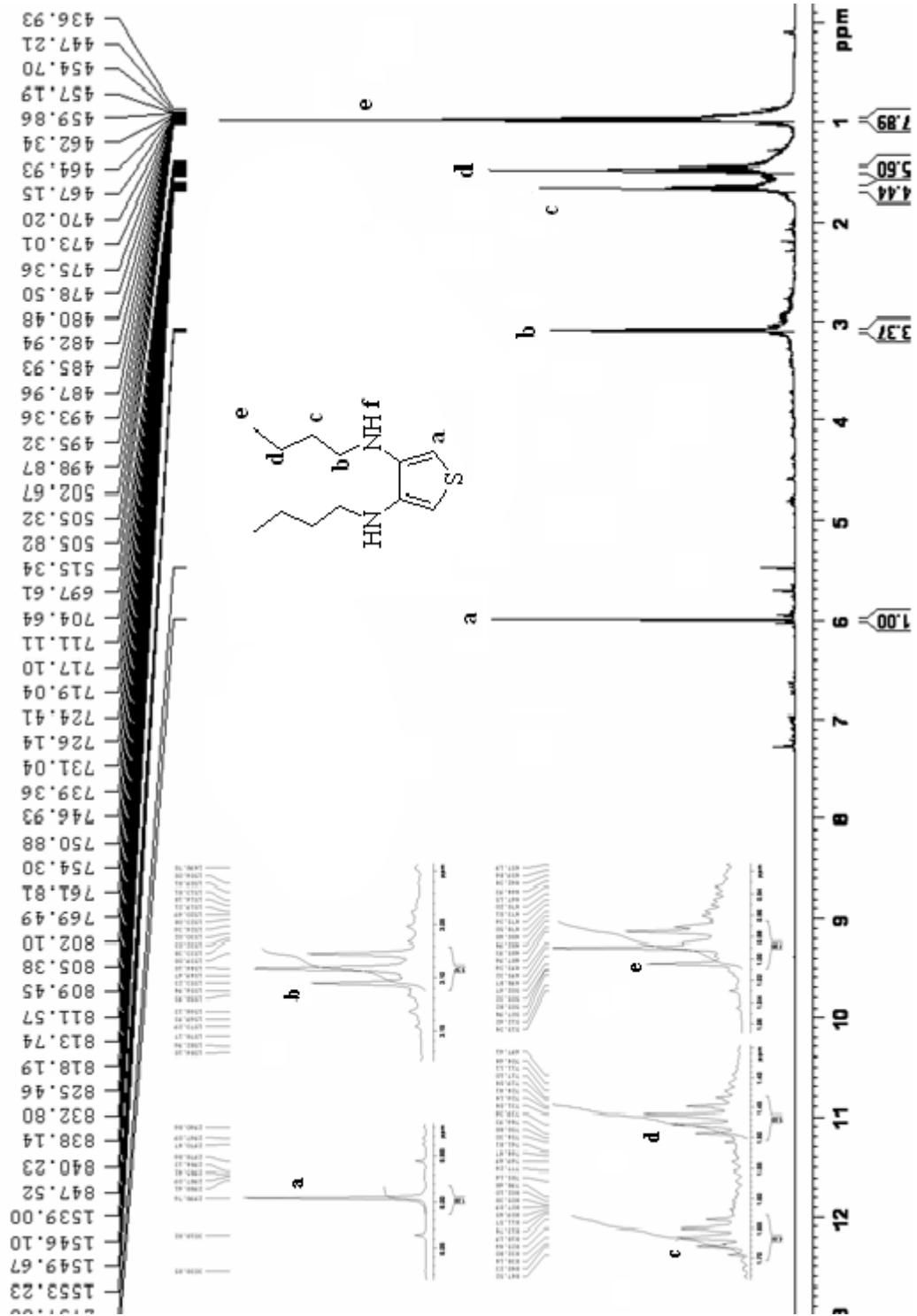
EK-22 Tiyofen-3,4-dikarboksimitin ^1H NMR spektrumu



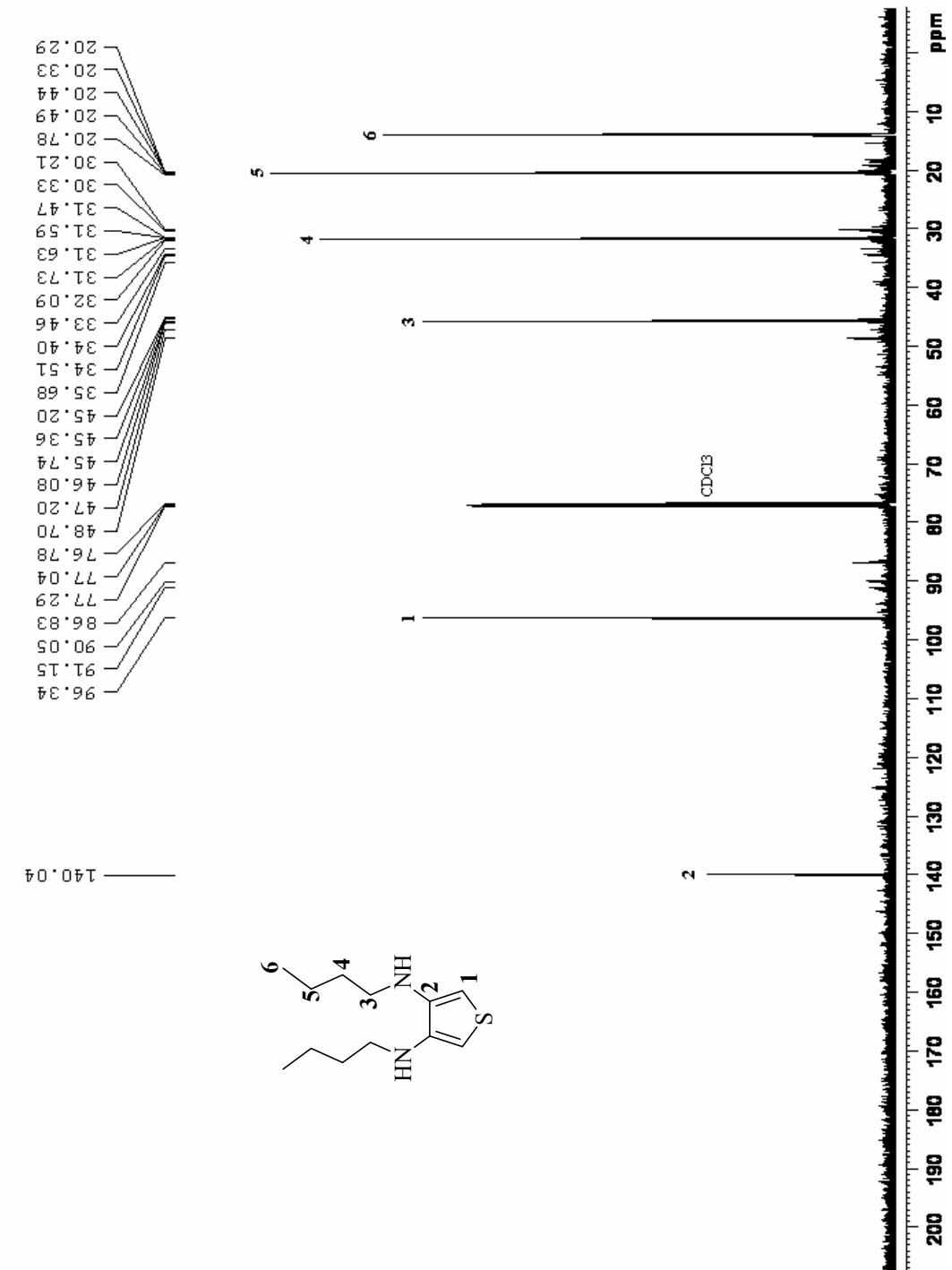
EK-23 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin FTIR spektrumu



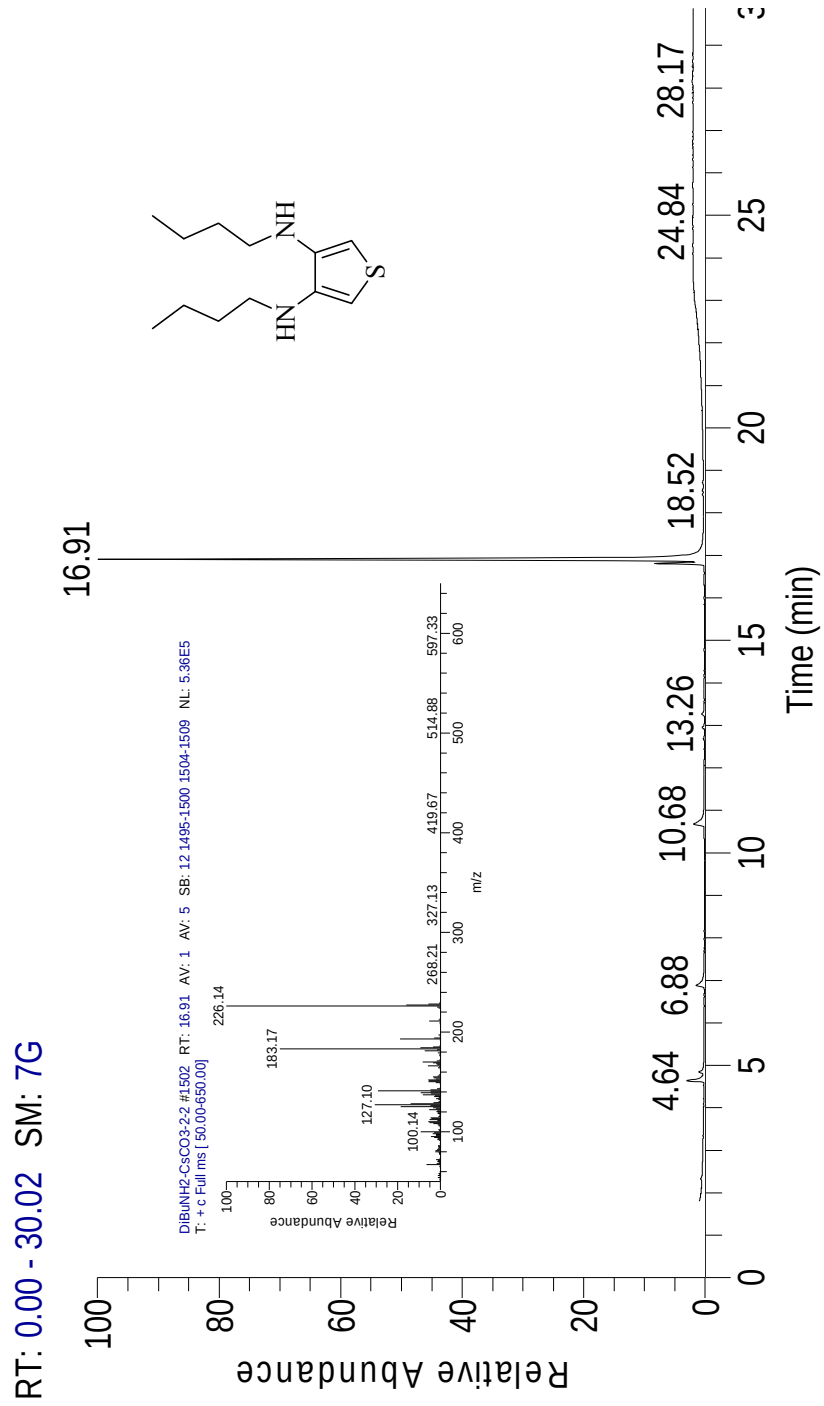
EK-24 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin ^1H NMR spektrumu



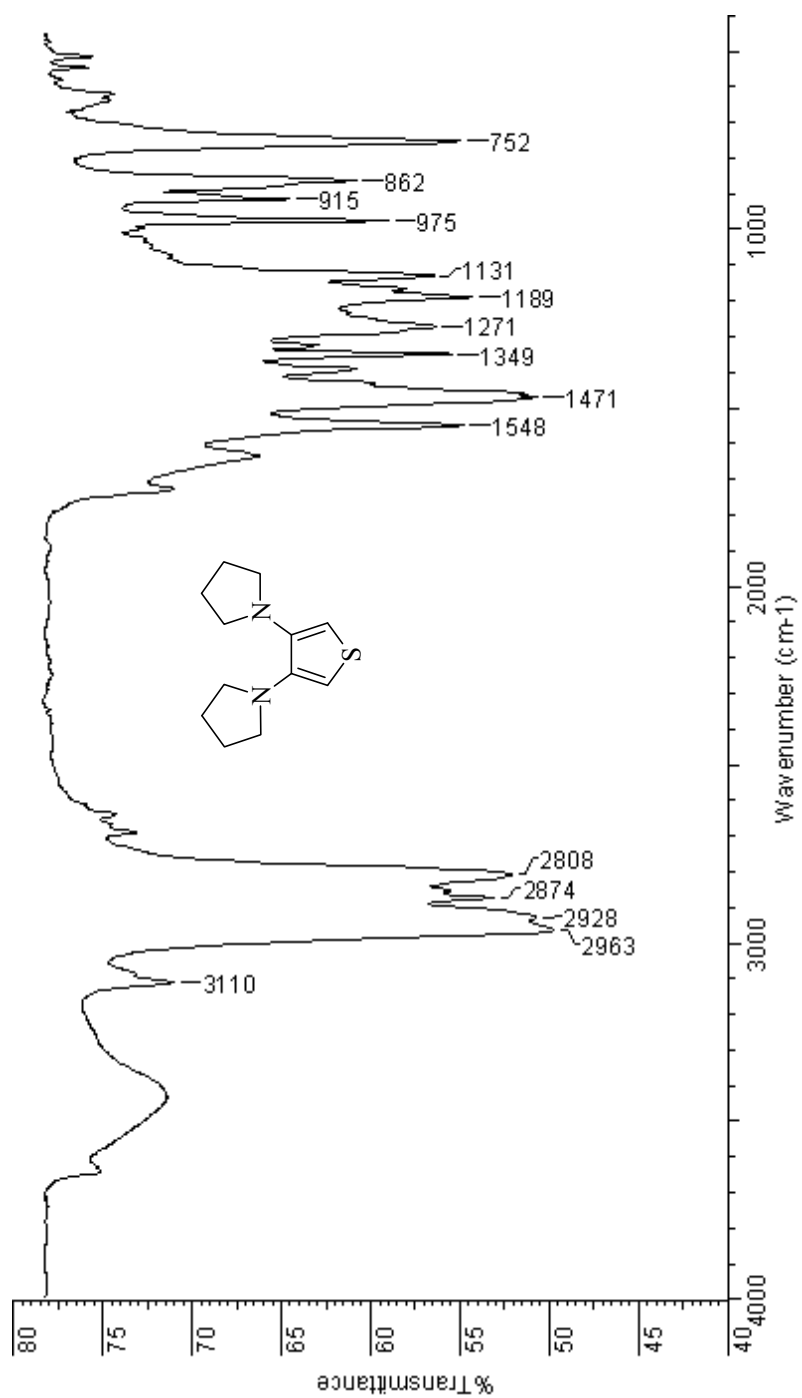
EK-25 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



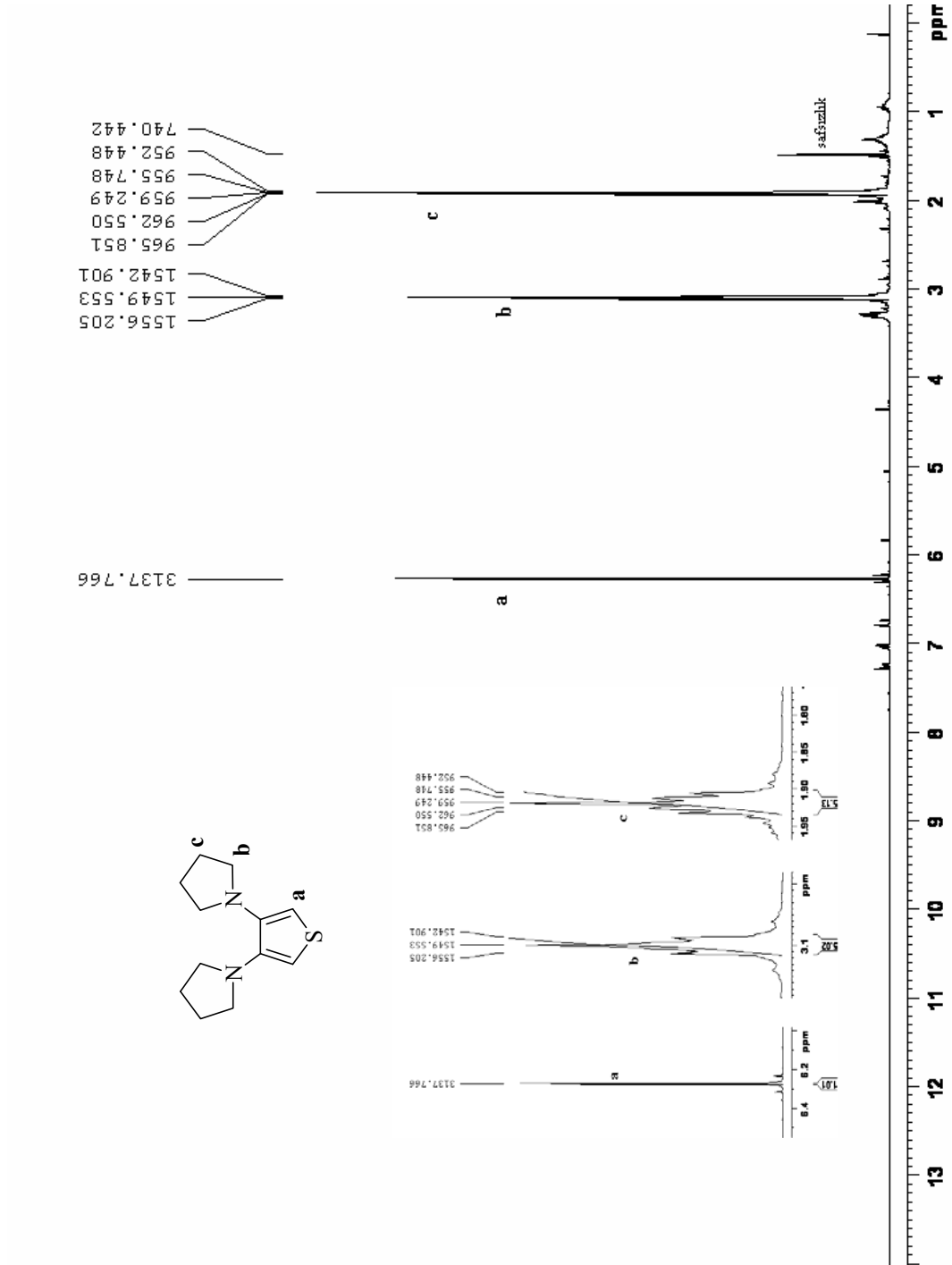
EK-26 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofenin GCMS spektrumu



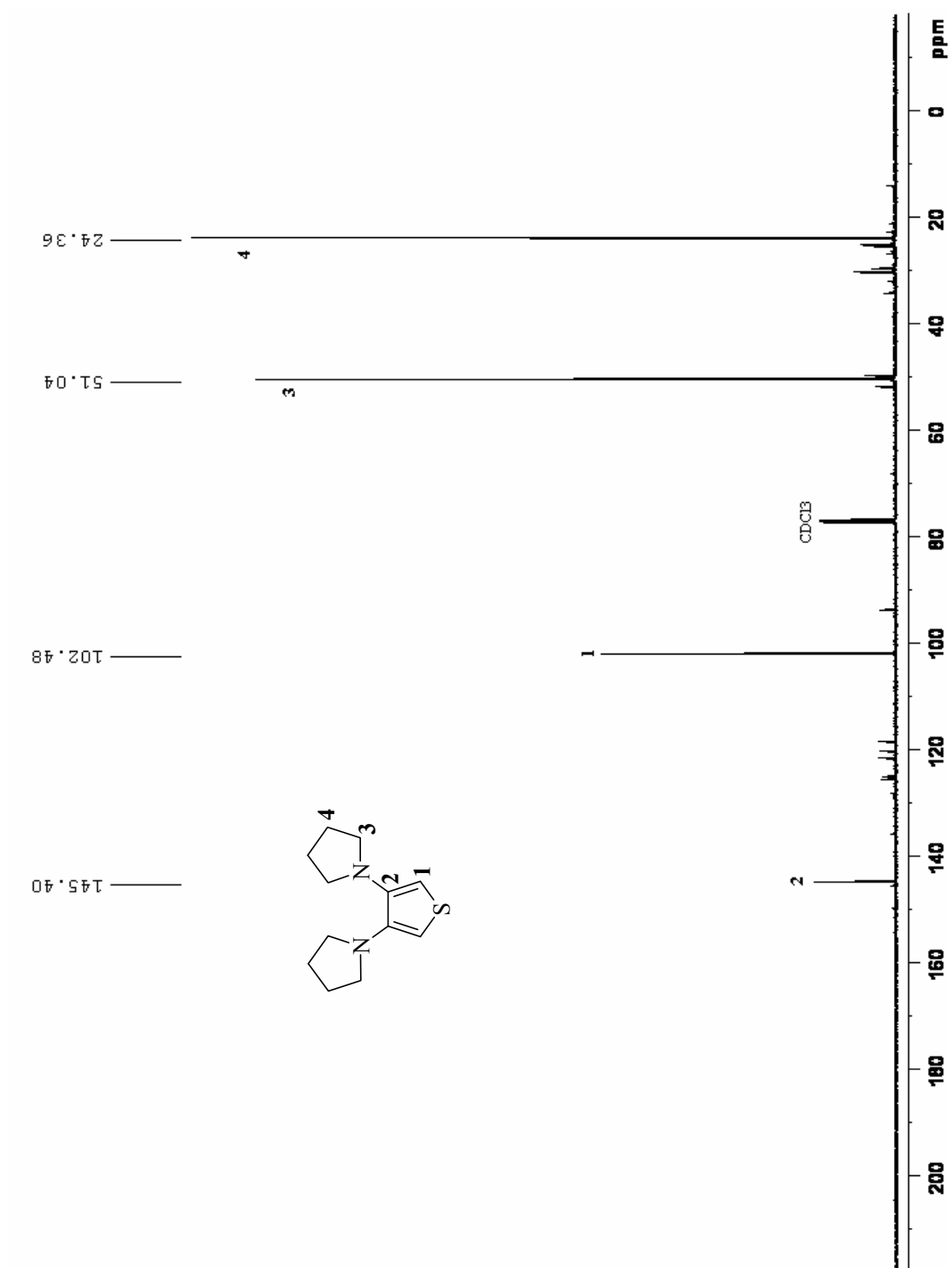
EK-27 3,4-(Diprolidin-1-il)tiyofenin FTIR spektrumu



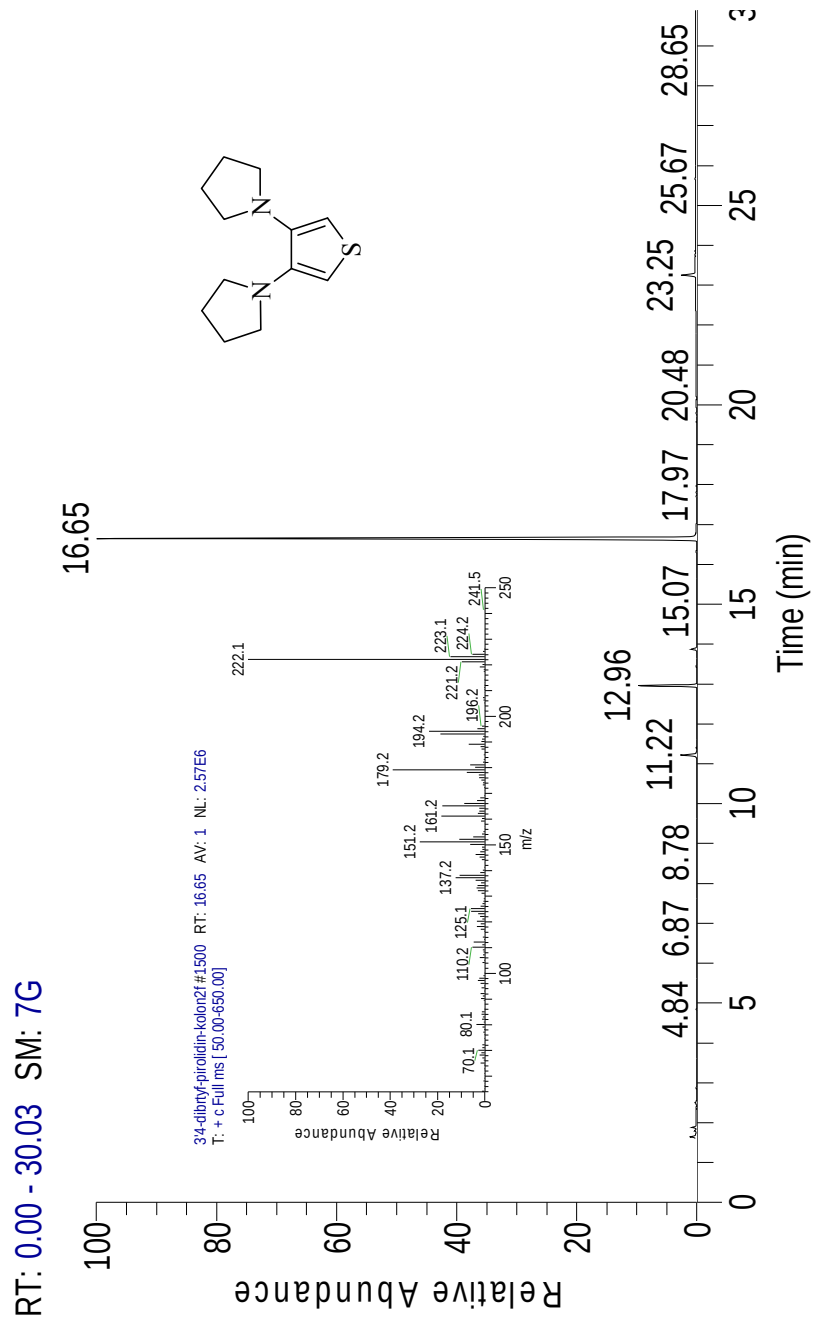
EK-28 3,4-(Diprolidin-1-il)tiyofenin ^1H NMR spektrumu



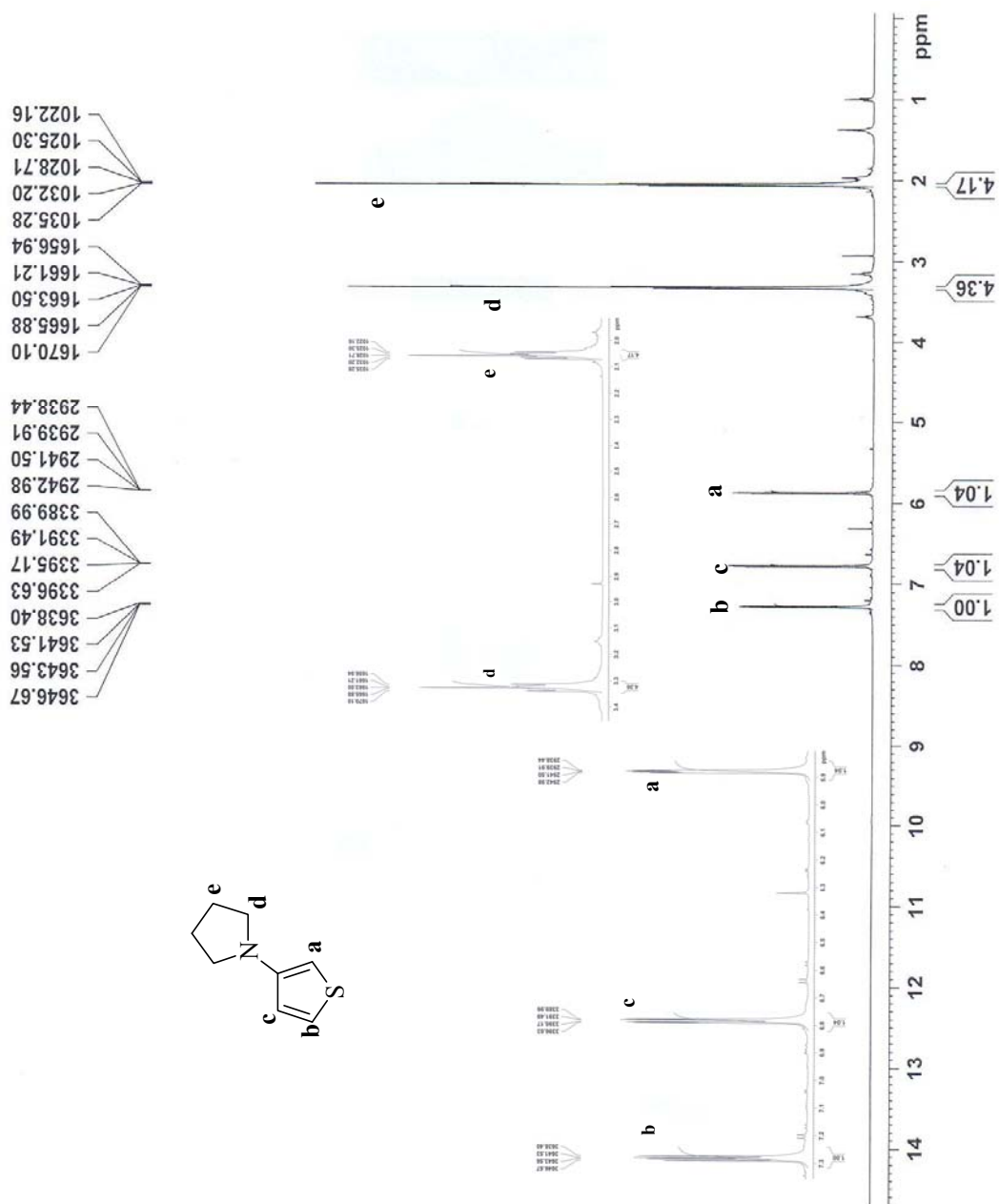
EK-29 3,4-(Diprolidin-1-il)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



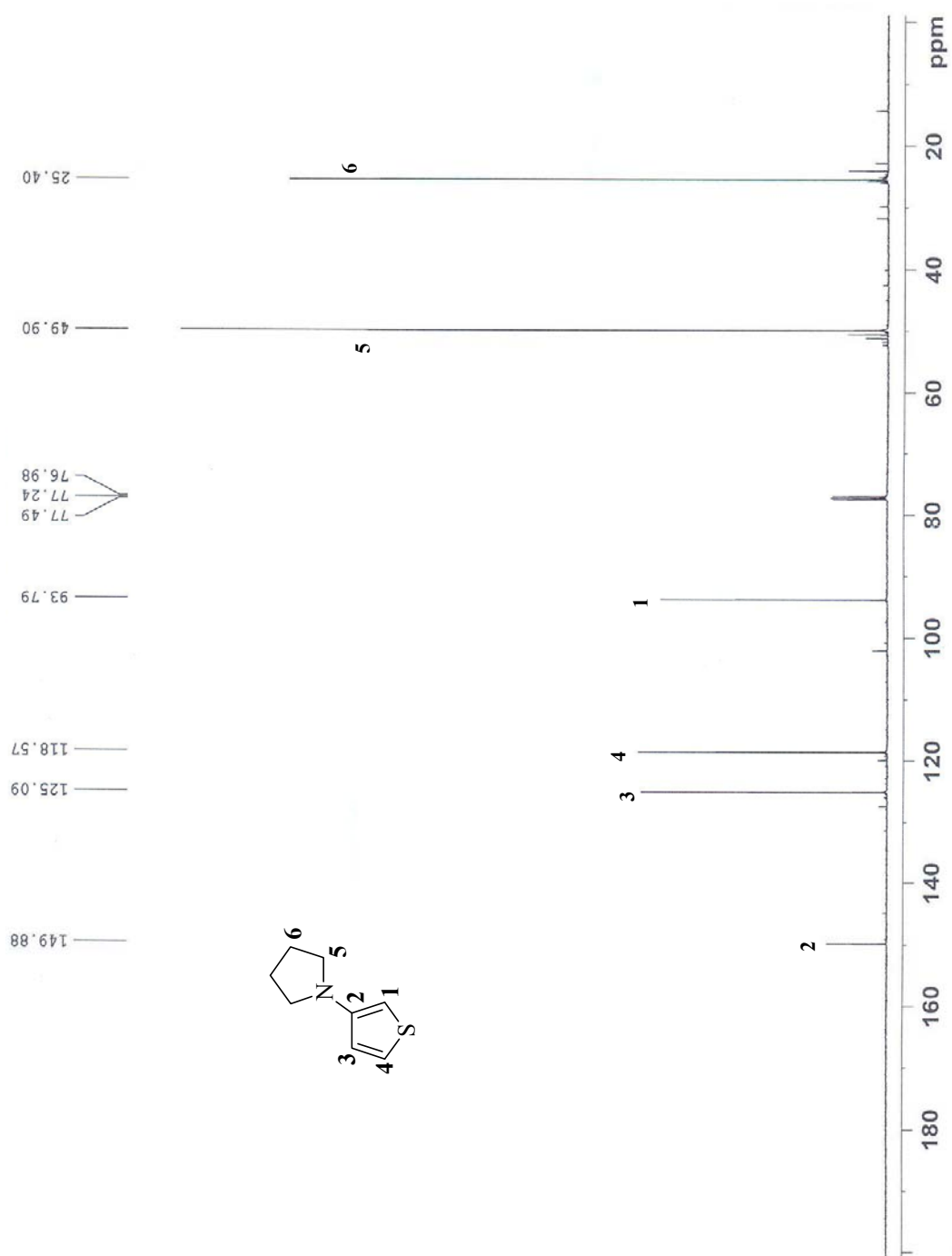
EK-30 3,4-(Diprolidin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu



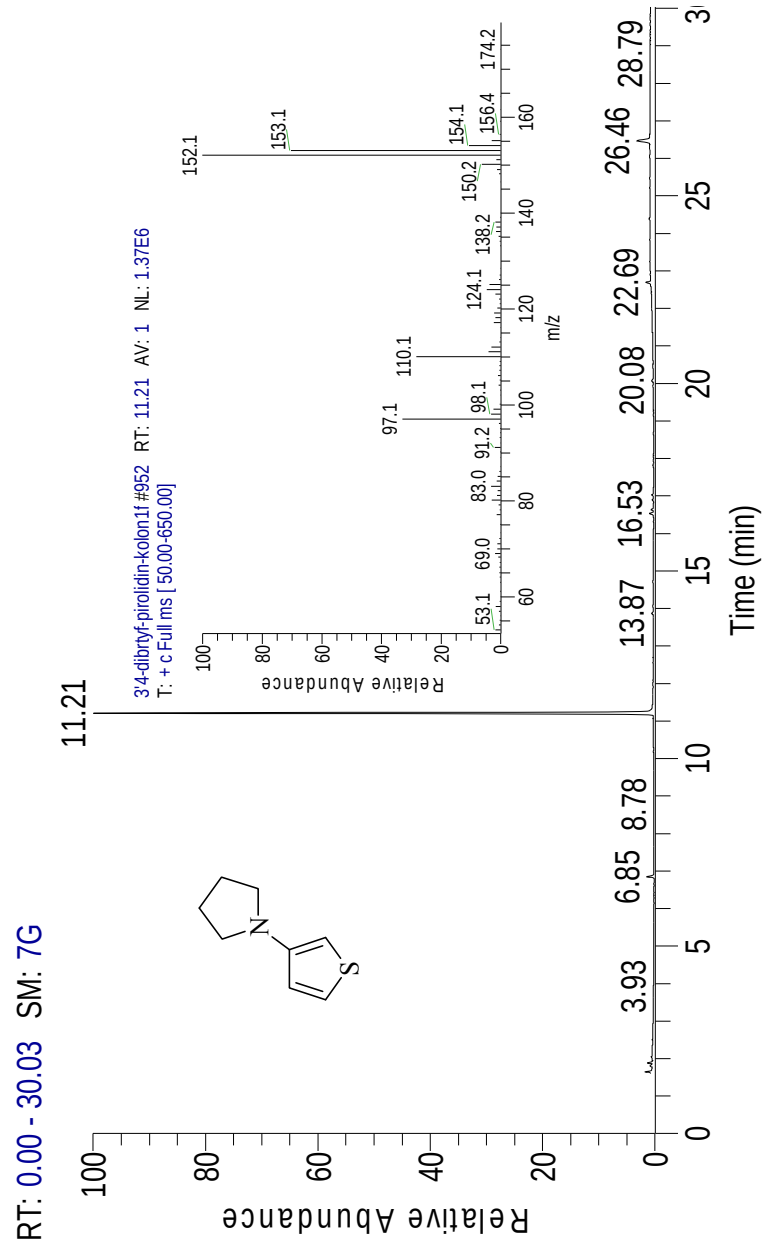
EK-31 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin ^1H NMR spektrumu



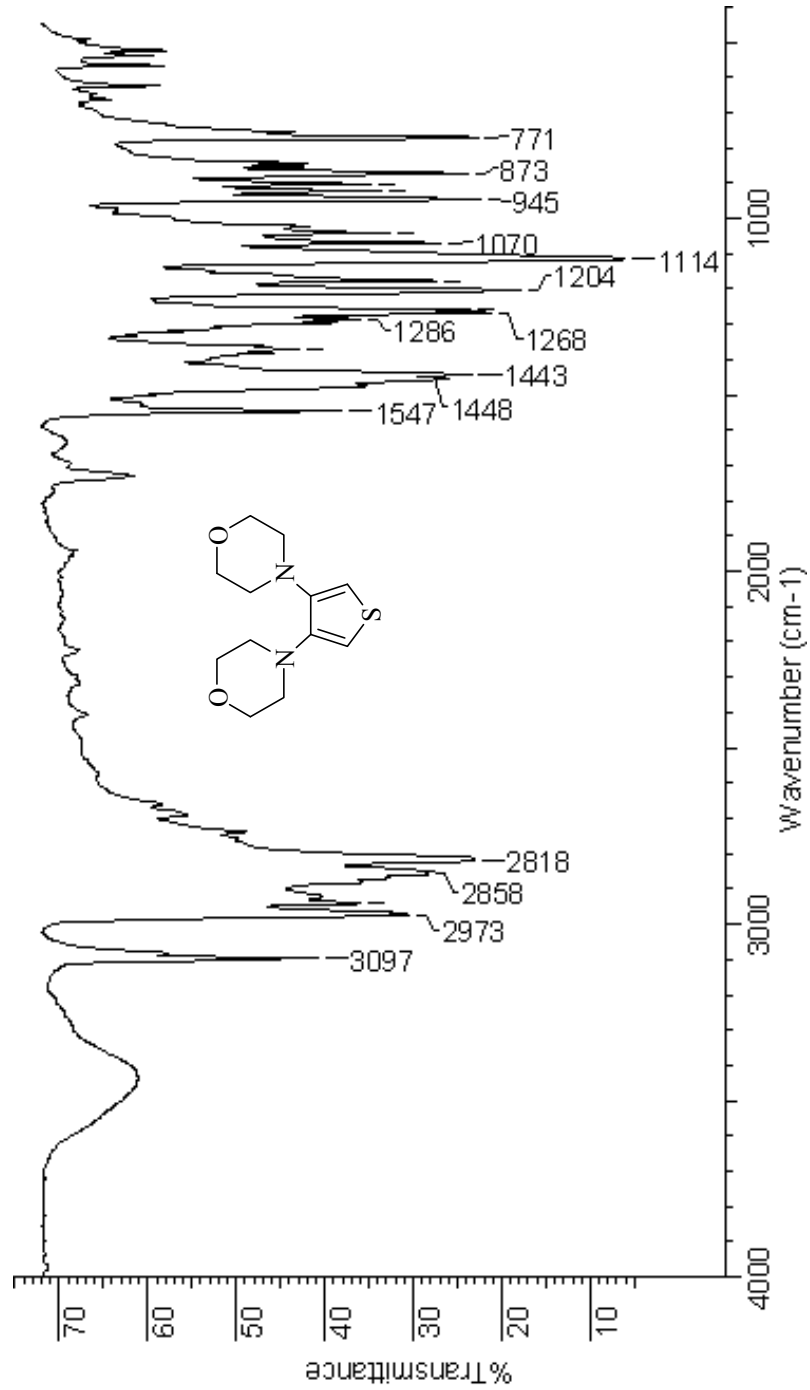
EK-32 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



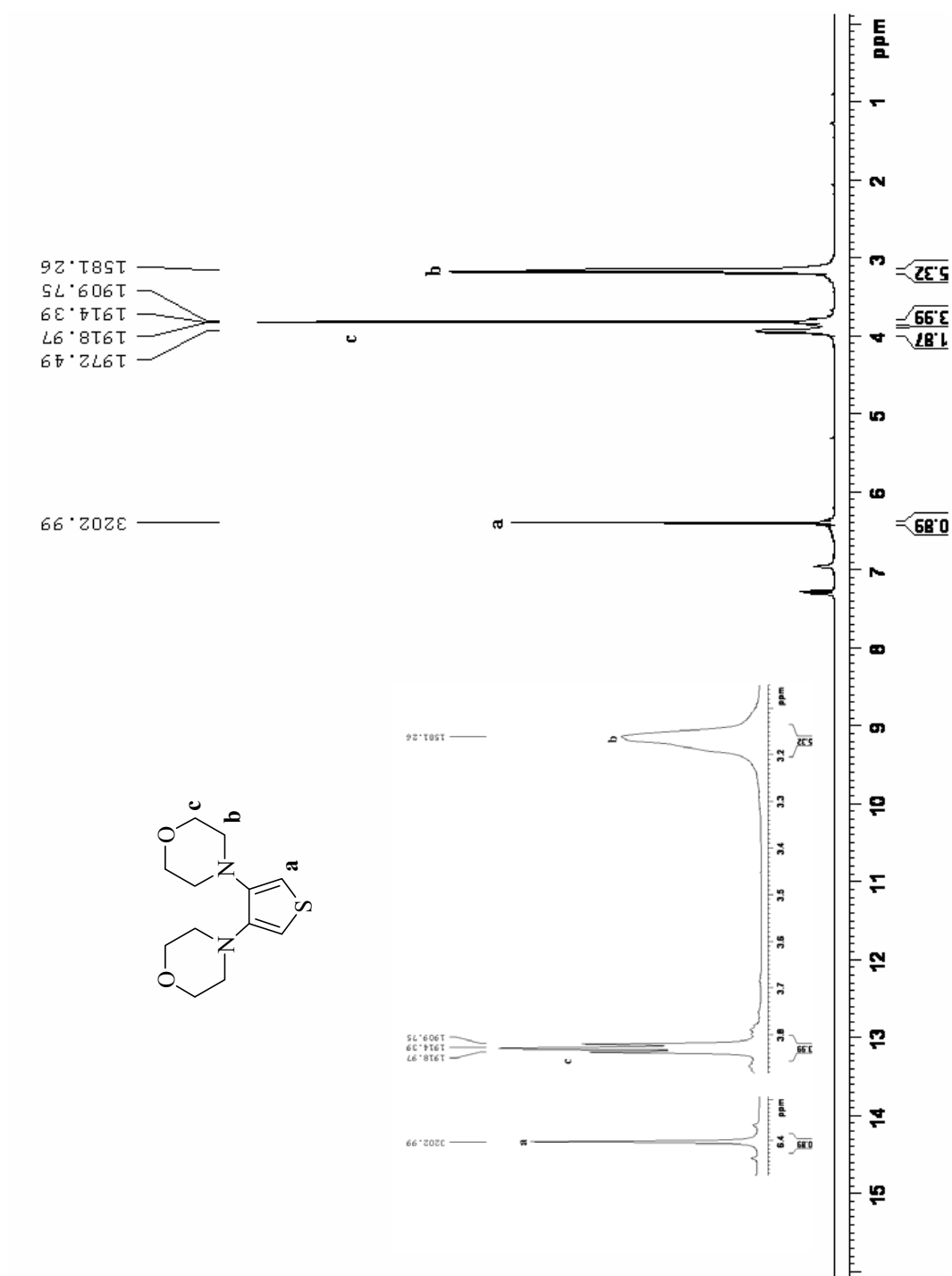
EK-33 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu



EK-34 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin FTIR spektrumu



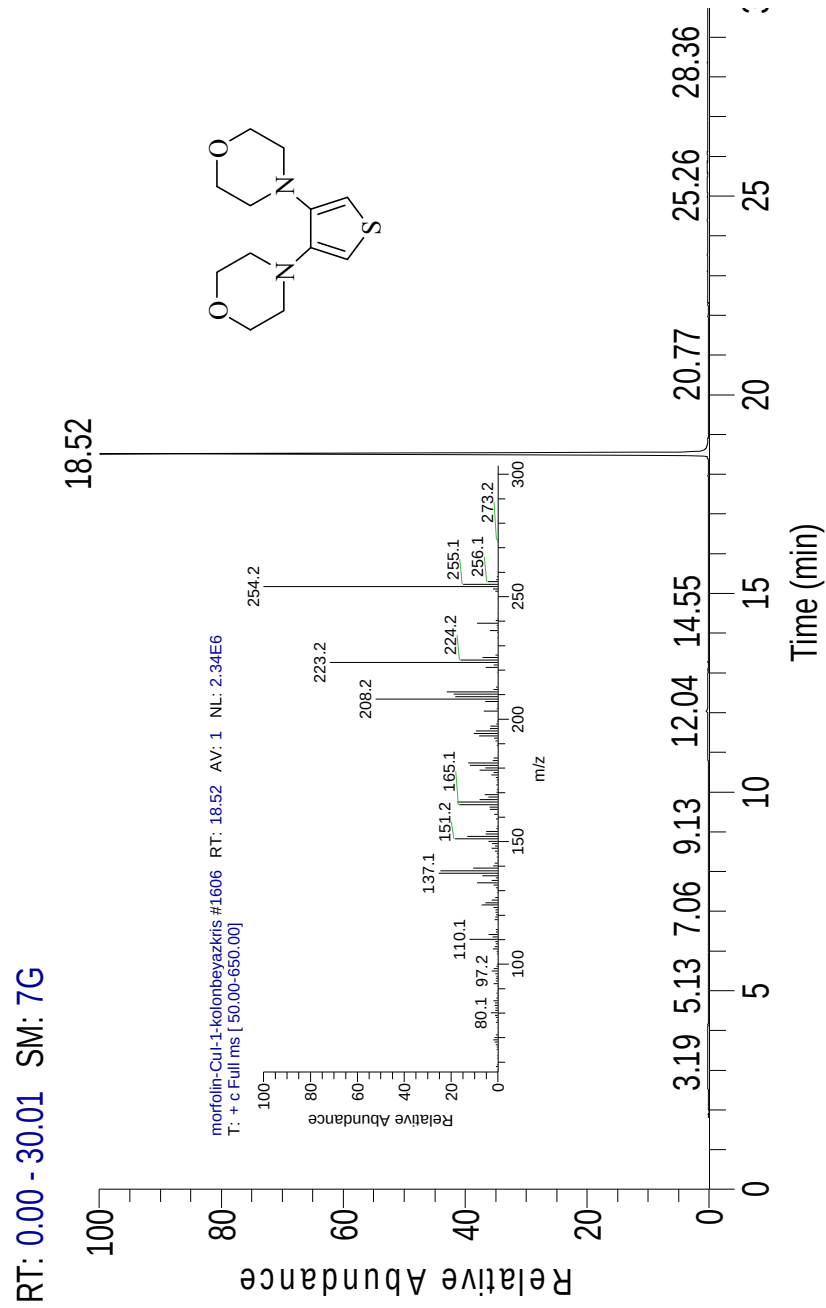
EK-35 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin ^1H NMR spektrumu



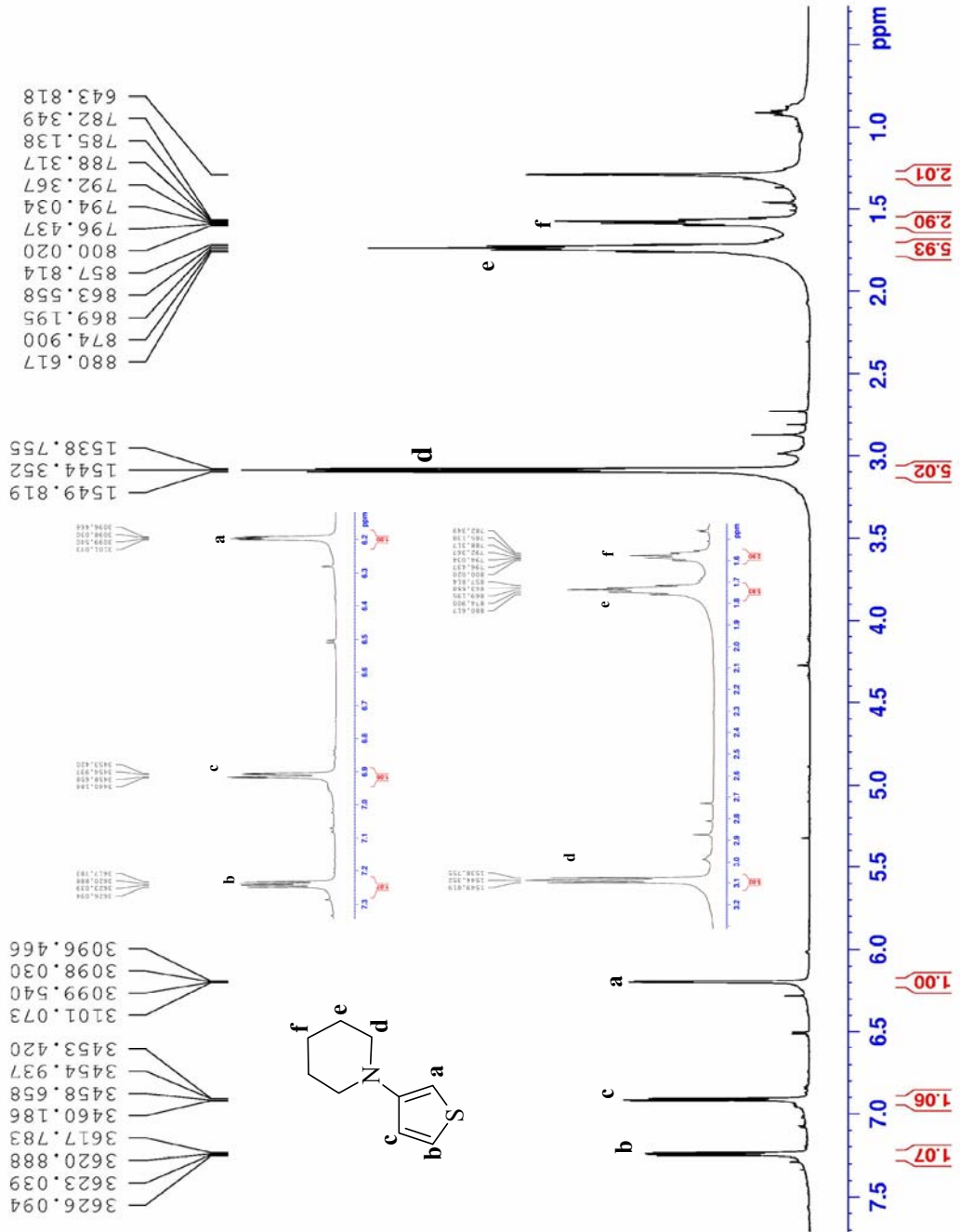
EK-36 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



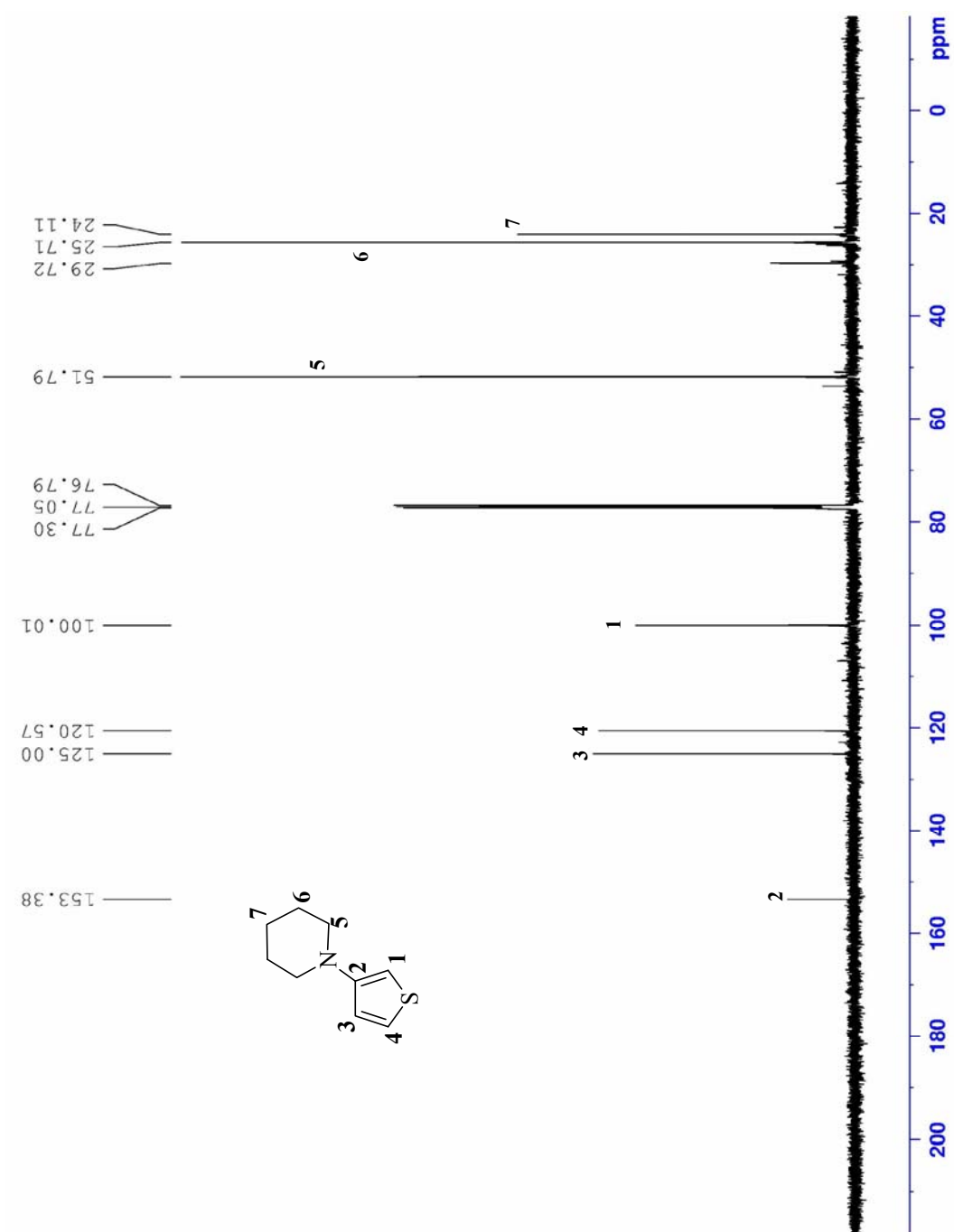
EK-37 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin GCMS spektrumu



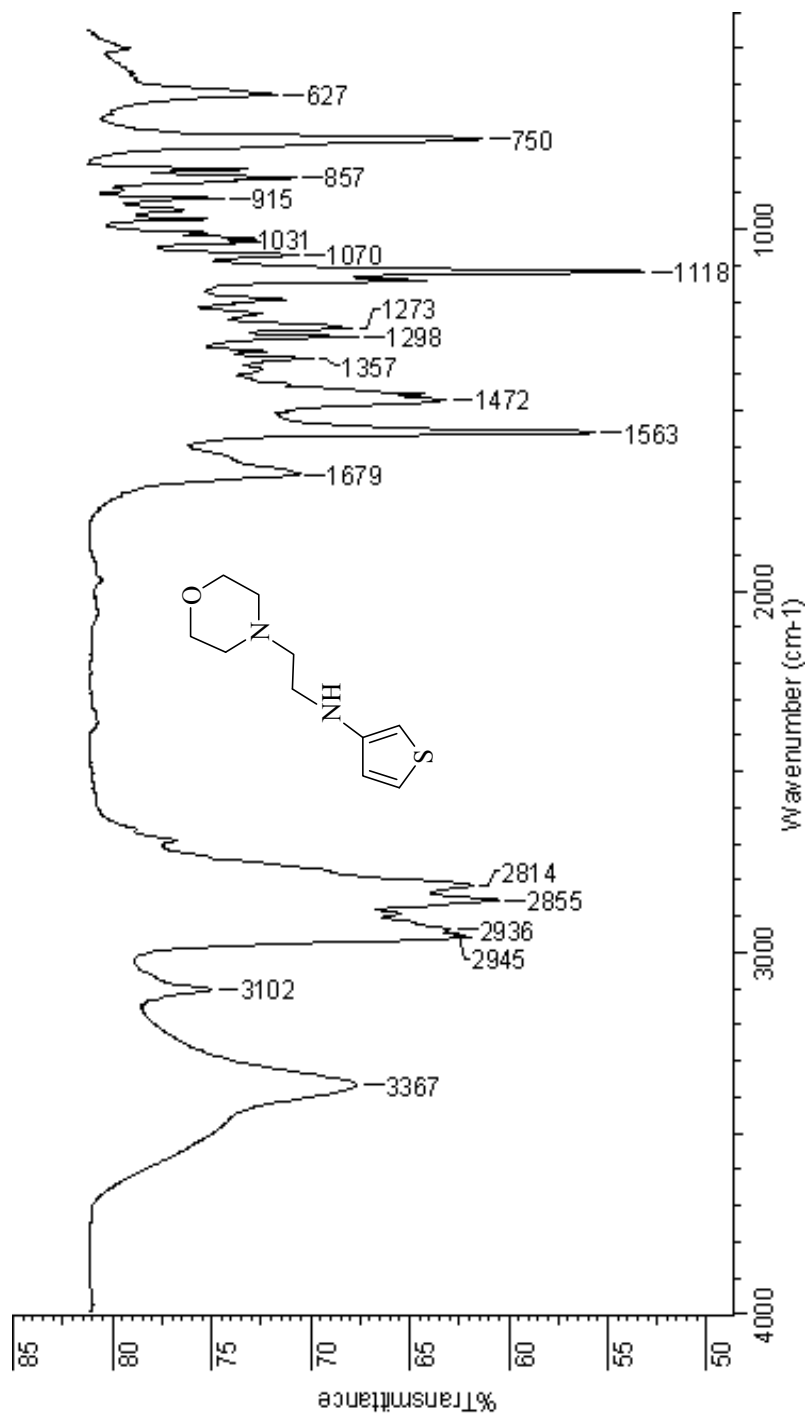
EK-38 3-(Piperidin-1-il)tiyofenin ^1H NMR spektrumu



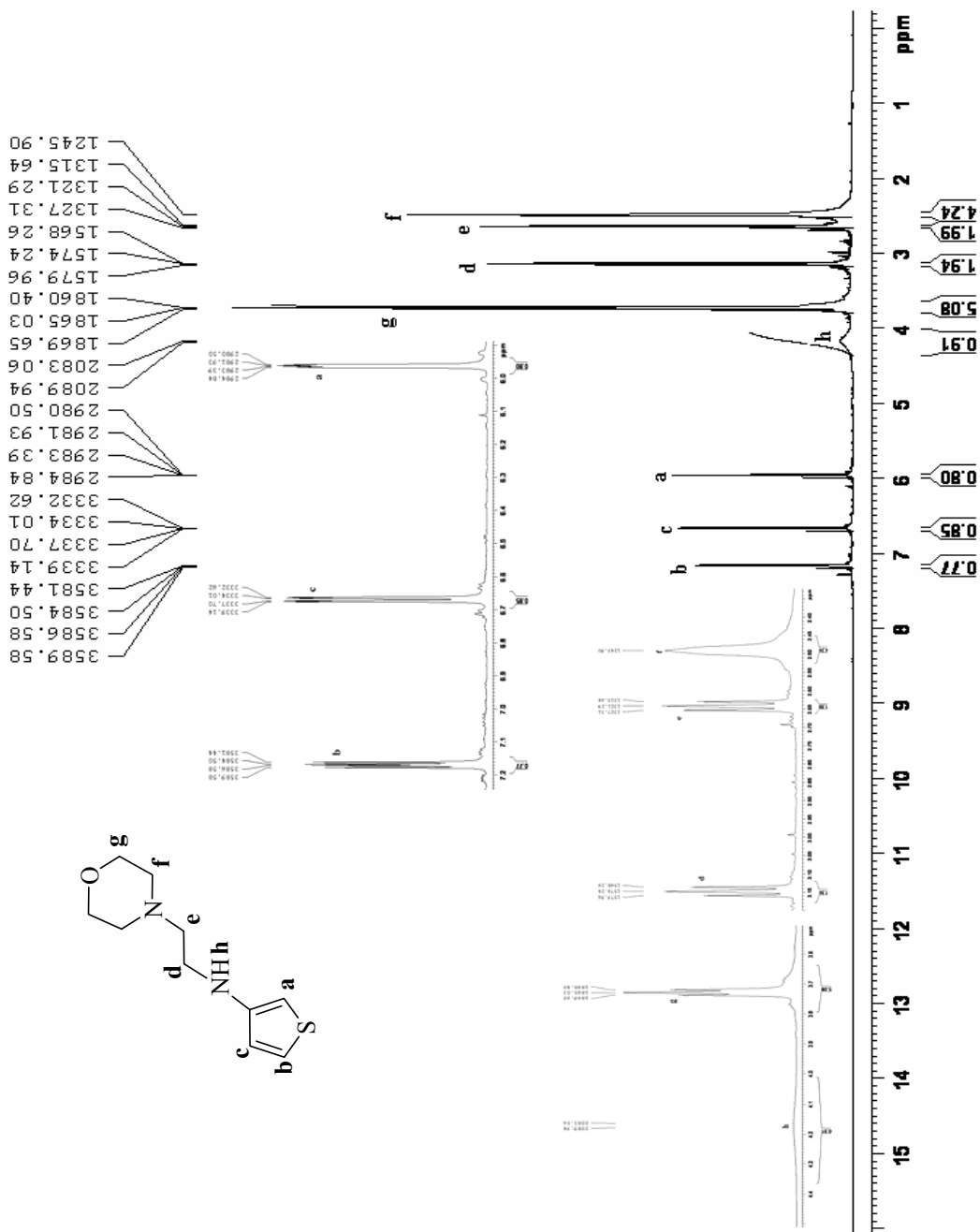
EK-39 3-(Piperidin-1-il)tiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



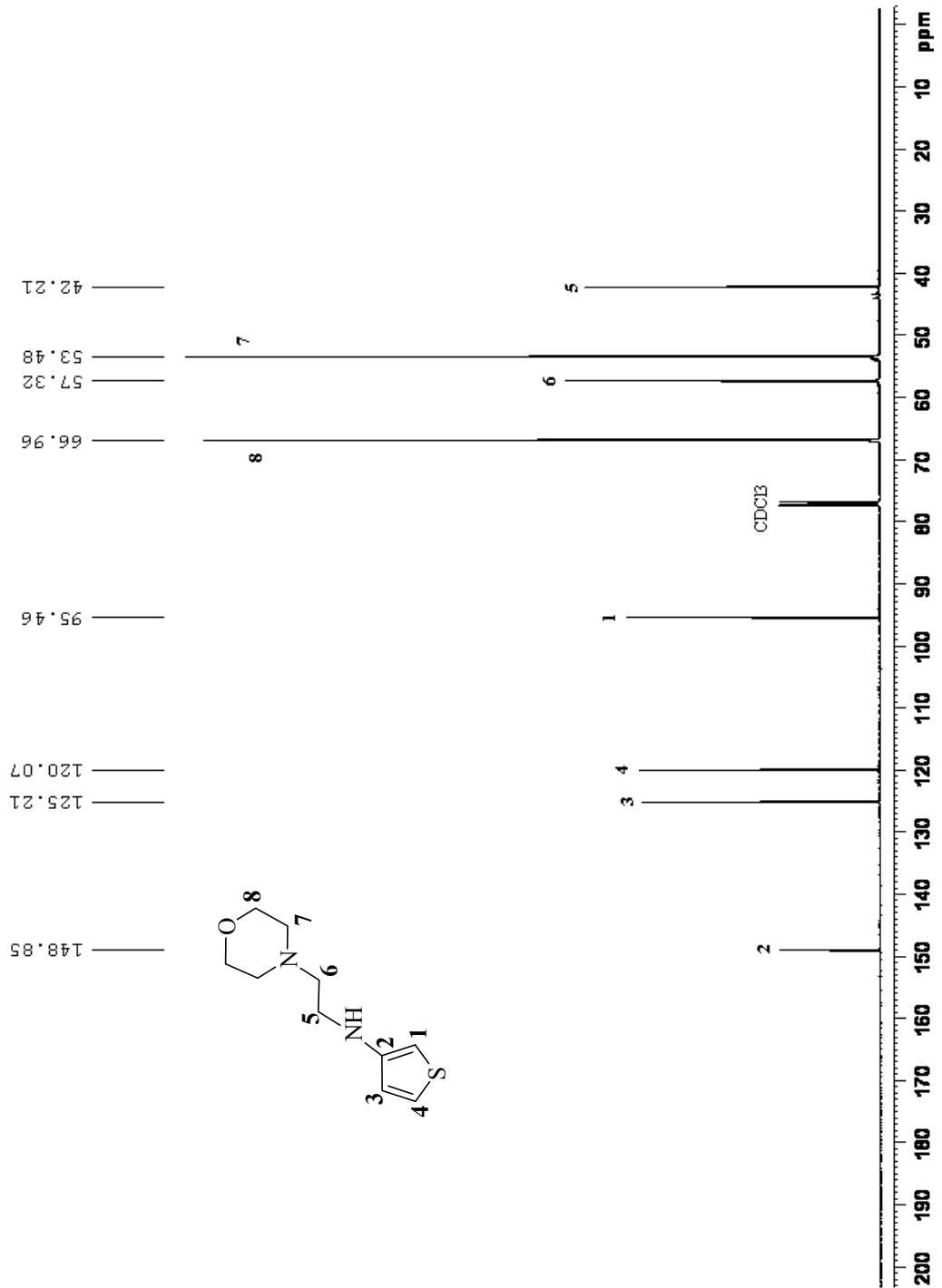
EK-40 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin FTIR spektrumu



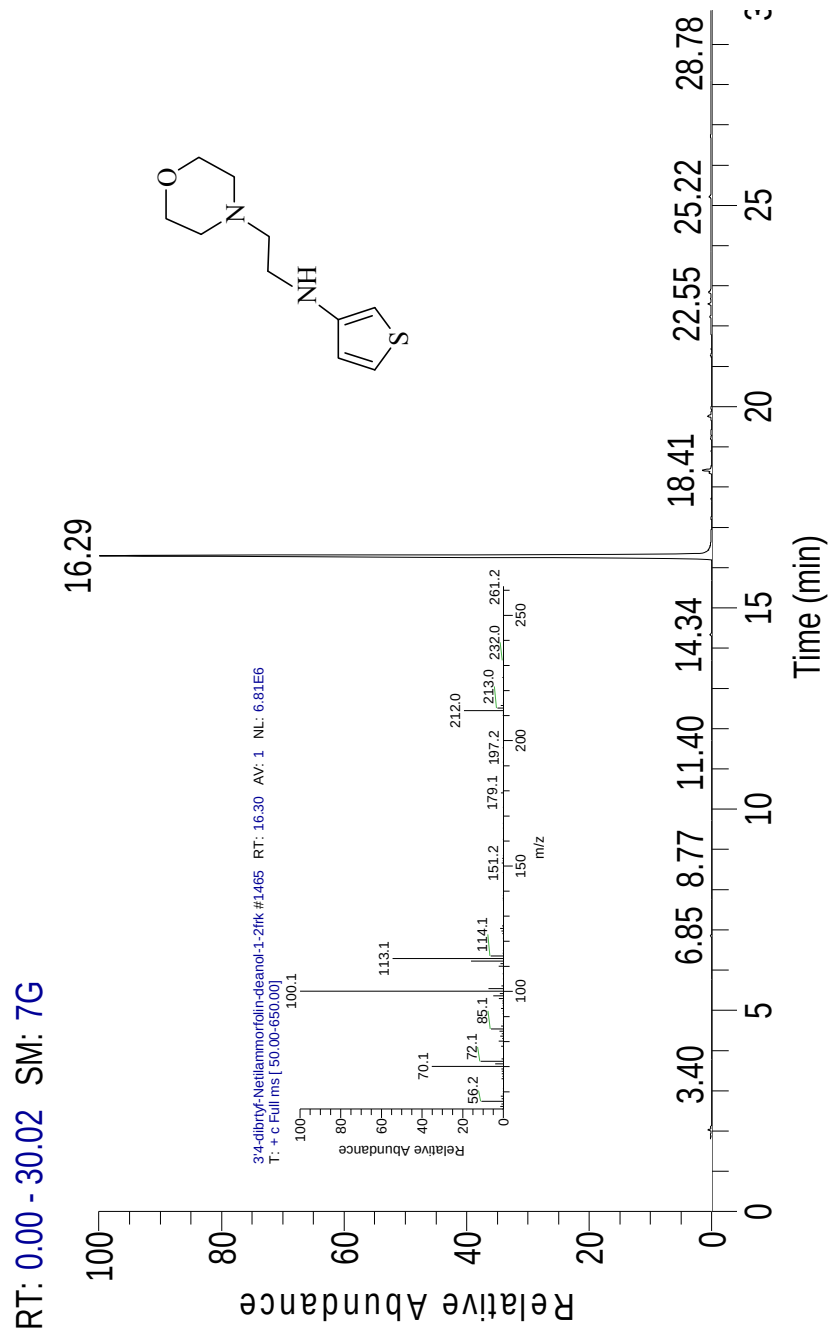
EK-41 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin ^1H NMR spektrumu



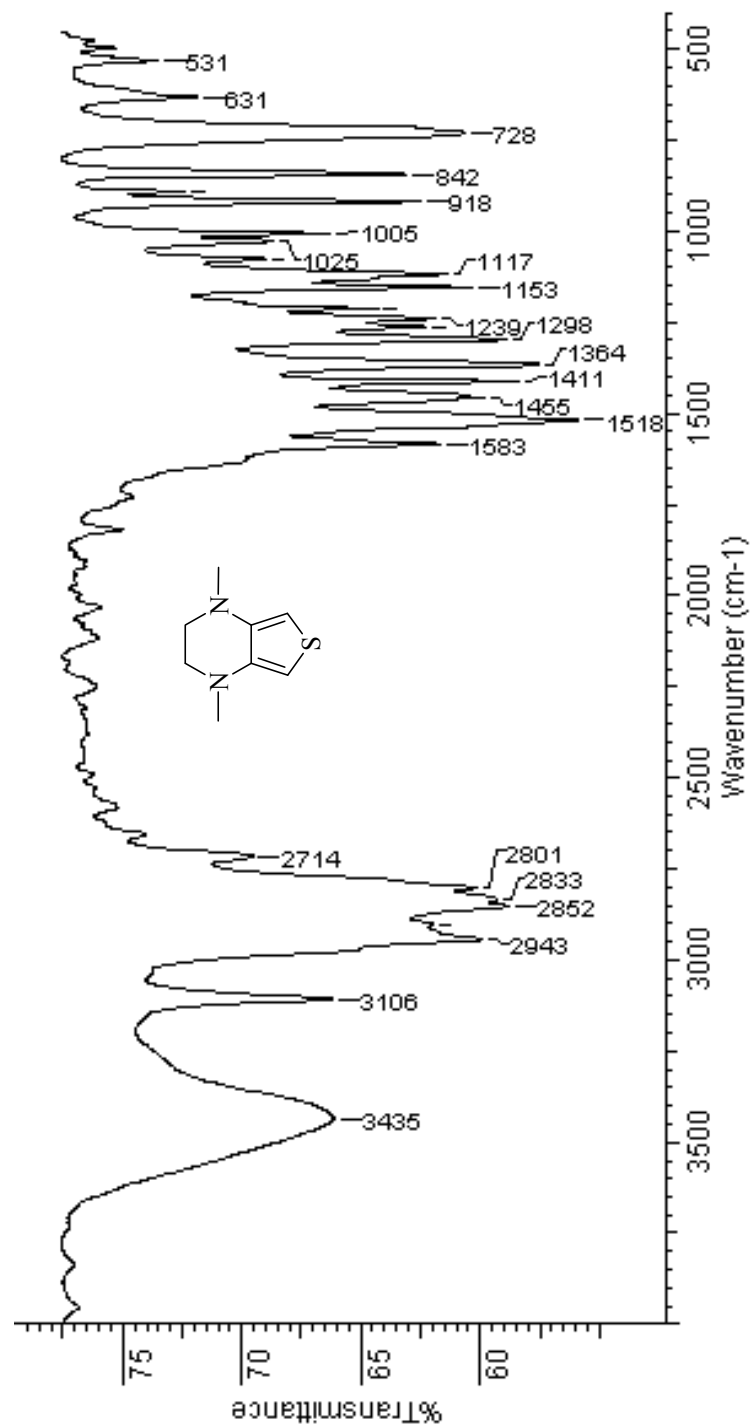
EK-42 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin ^{13}C NMR spektrumu



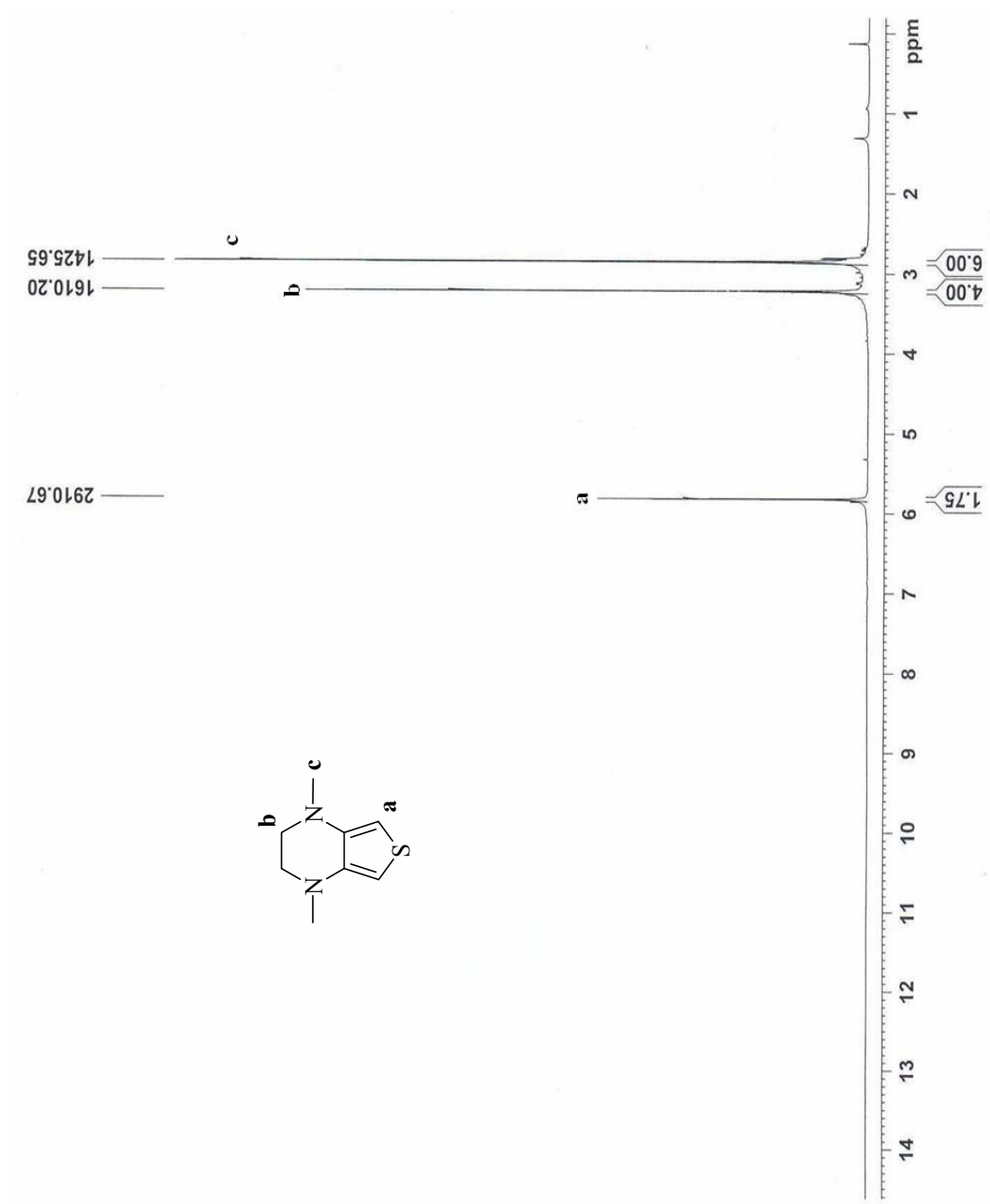
EK-43 3-(2-(Morfolin-4-il)etilaminotiyofenin GCMS spektrumu



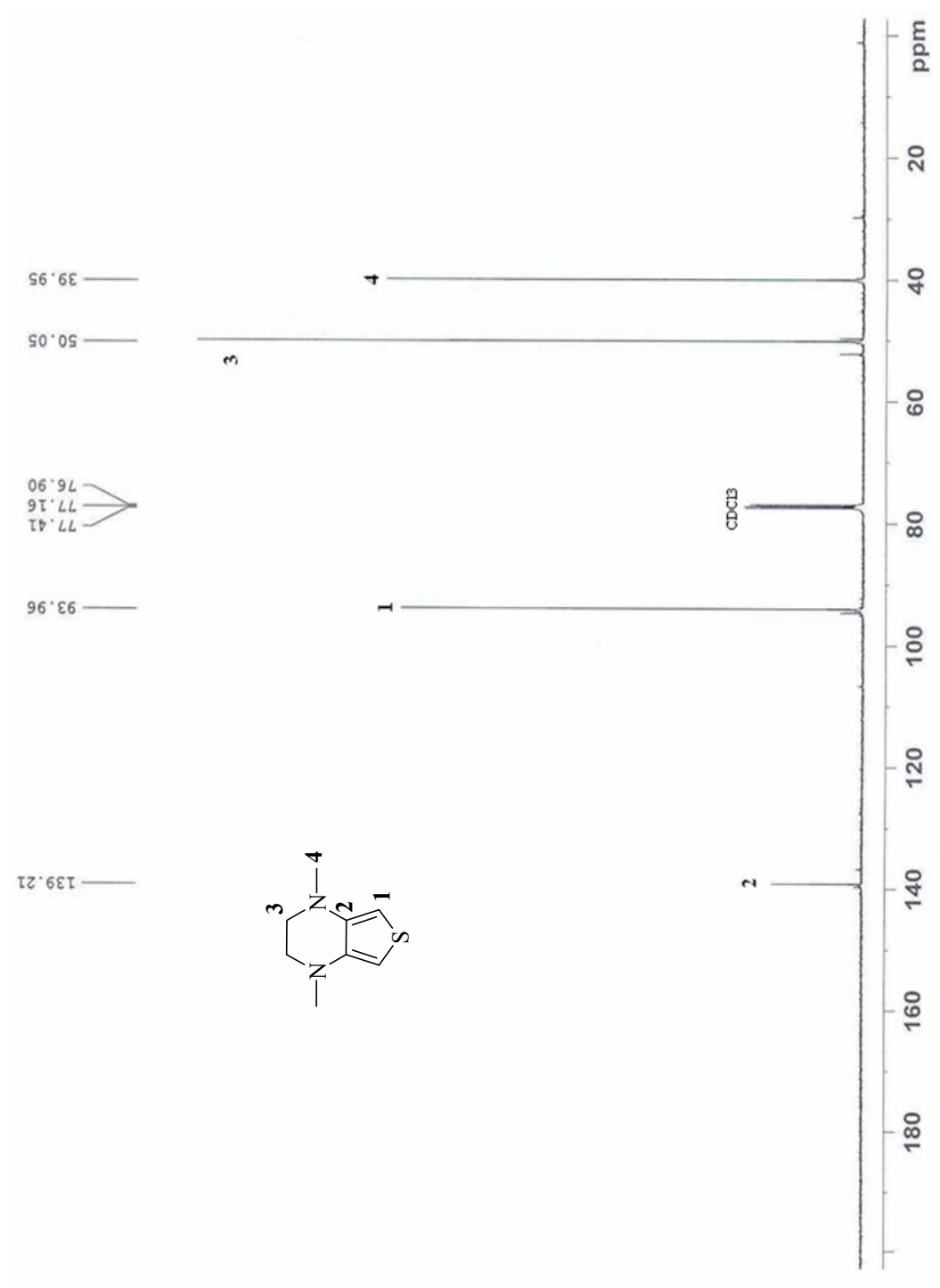
EK-44 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin FTIR spektrumu



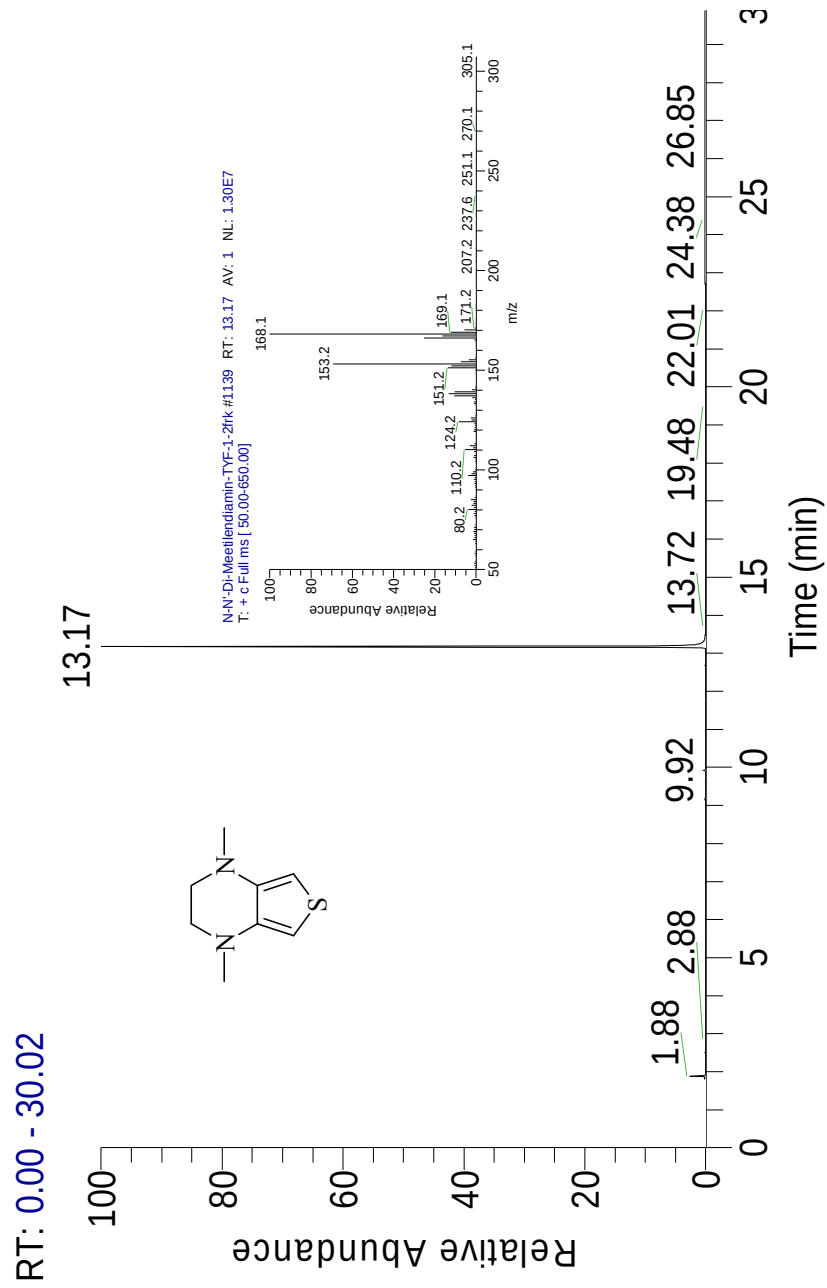
EK-45 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ^1H NMR spektrumu



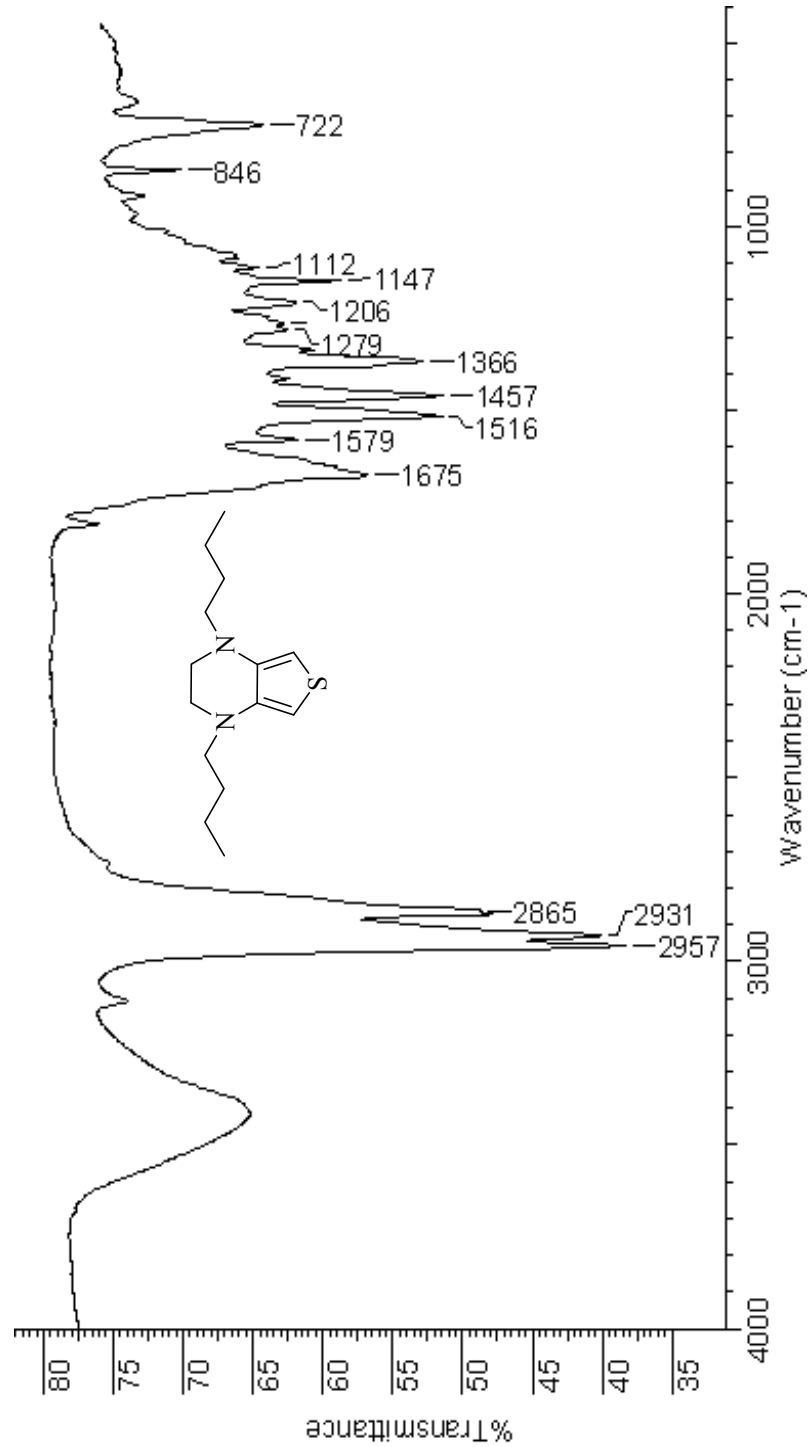
EK-46 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ^{13}C NMR spektrumu



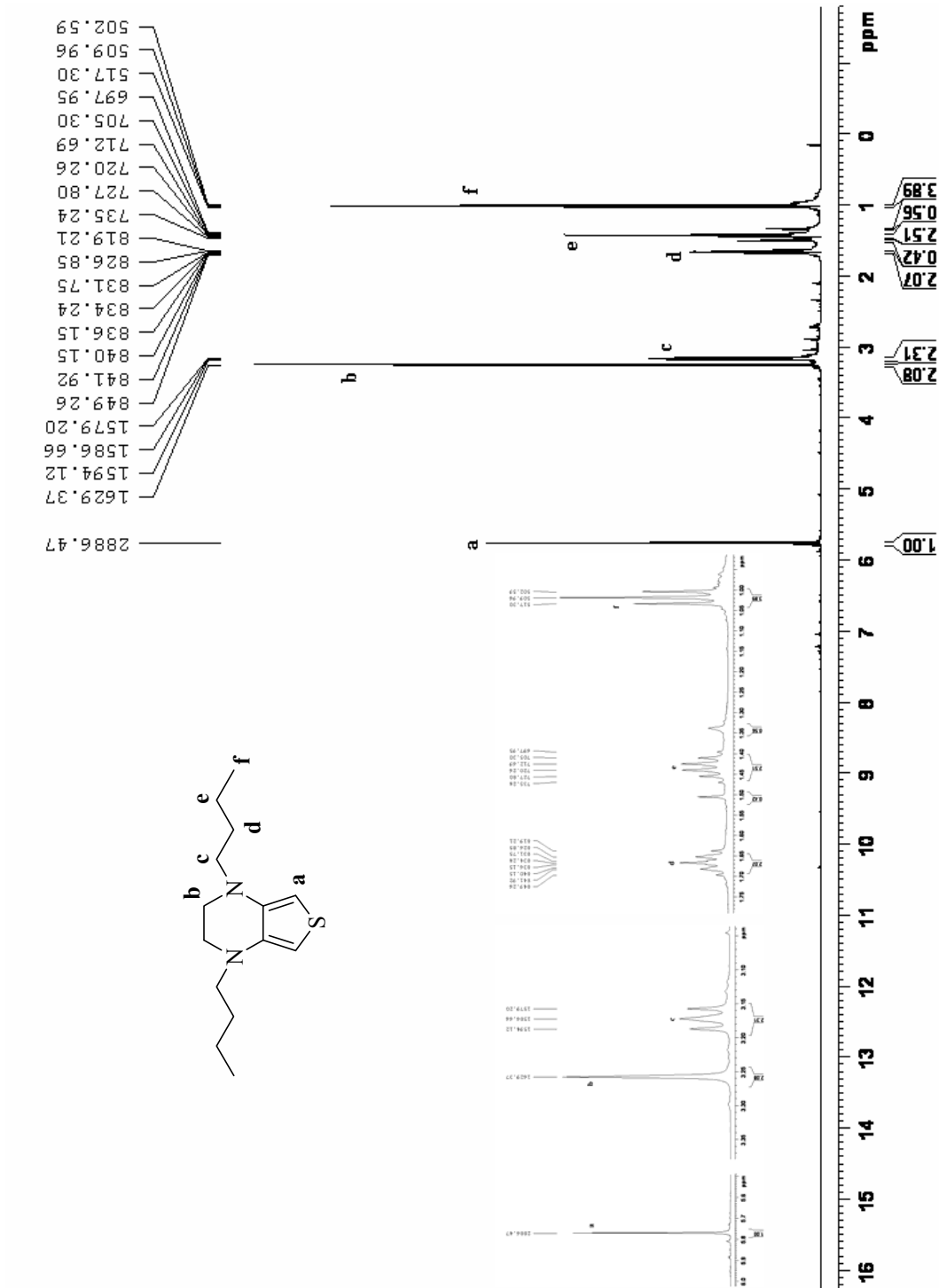
EK-47 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin GCMS spektrumu



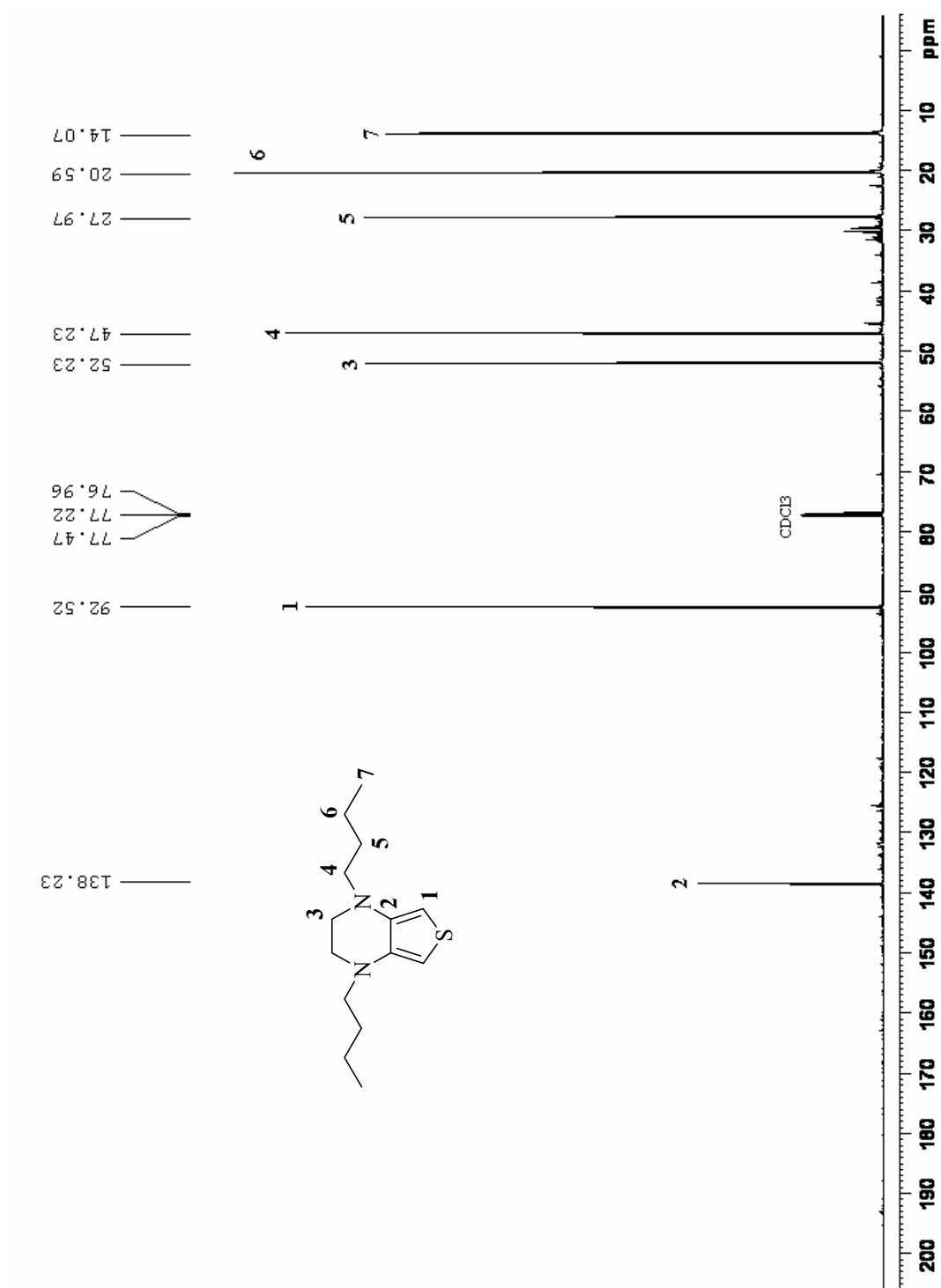
EK-48 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin FTIR spektrumu



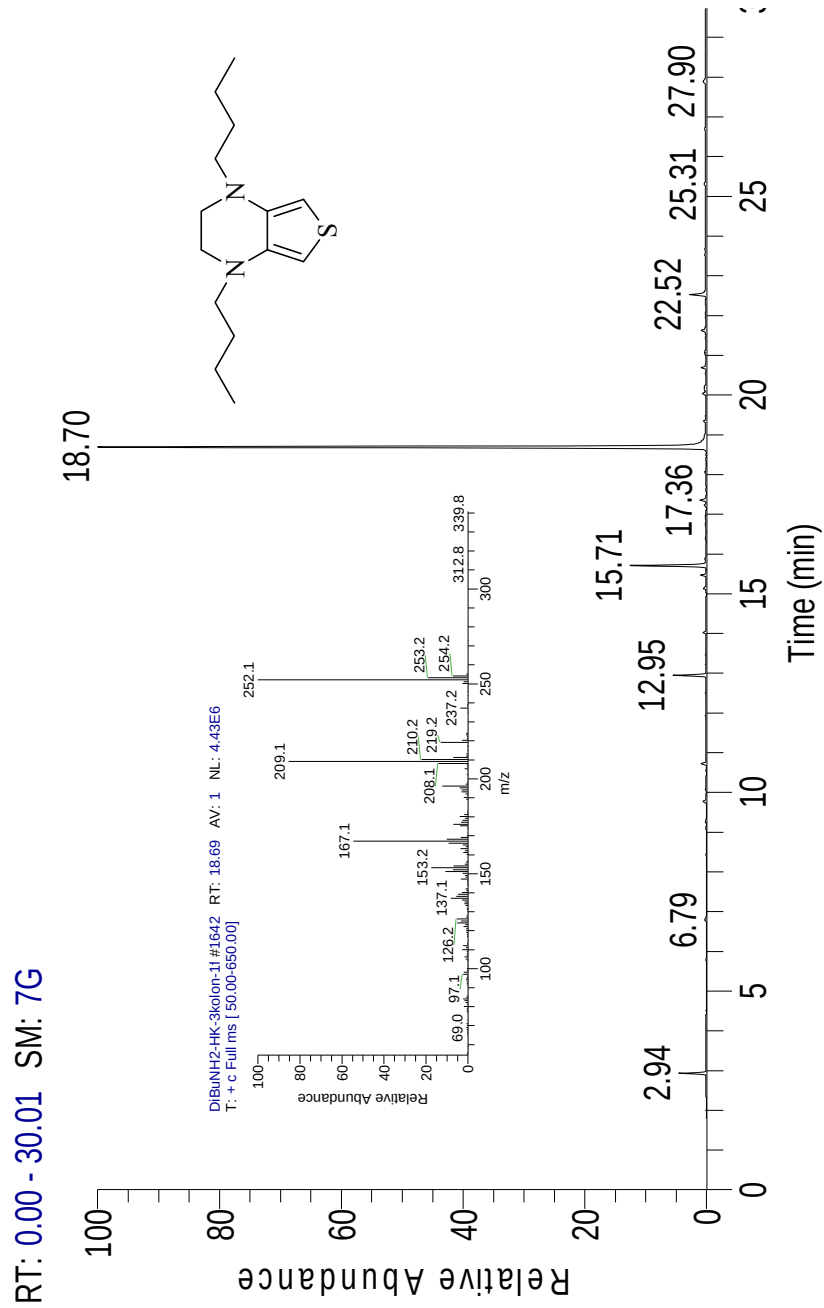
EK-49 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ^1H NMR spektrumu



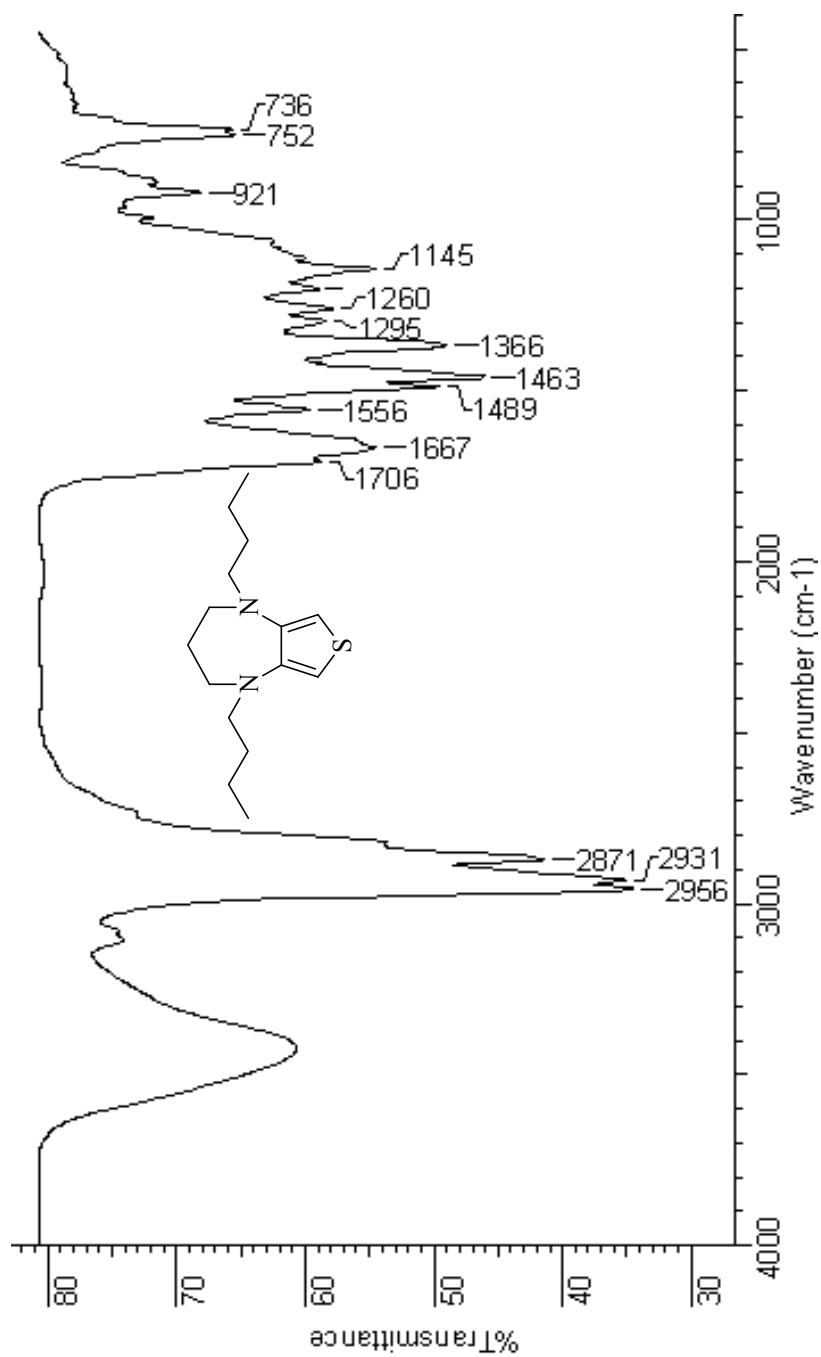
EK-50 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin ^{13}C NMR spektrumu



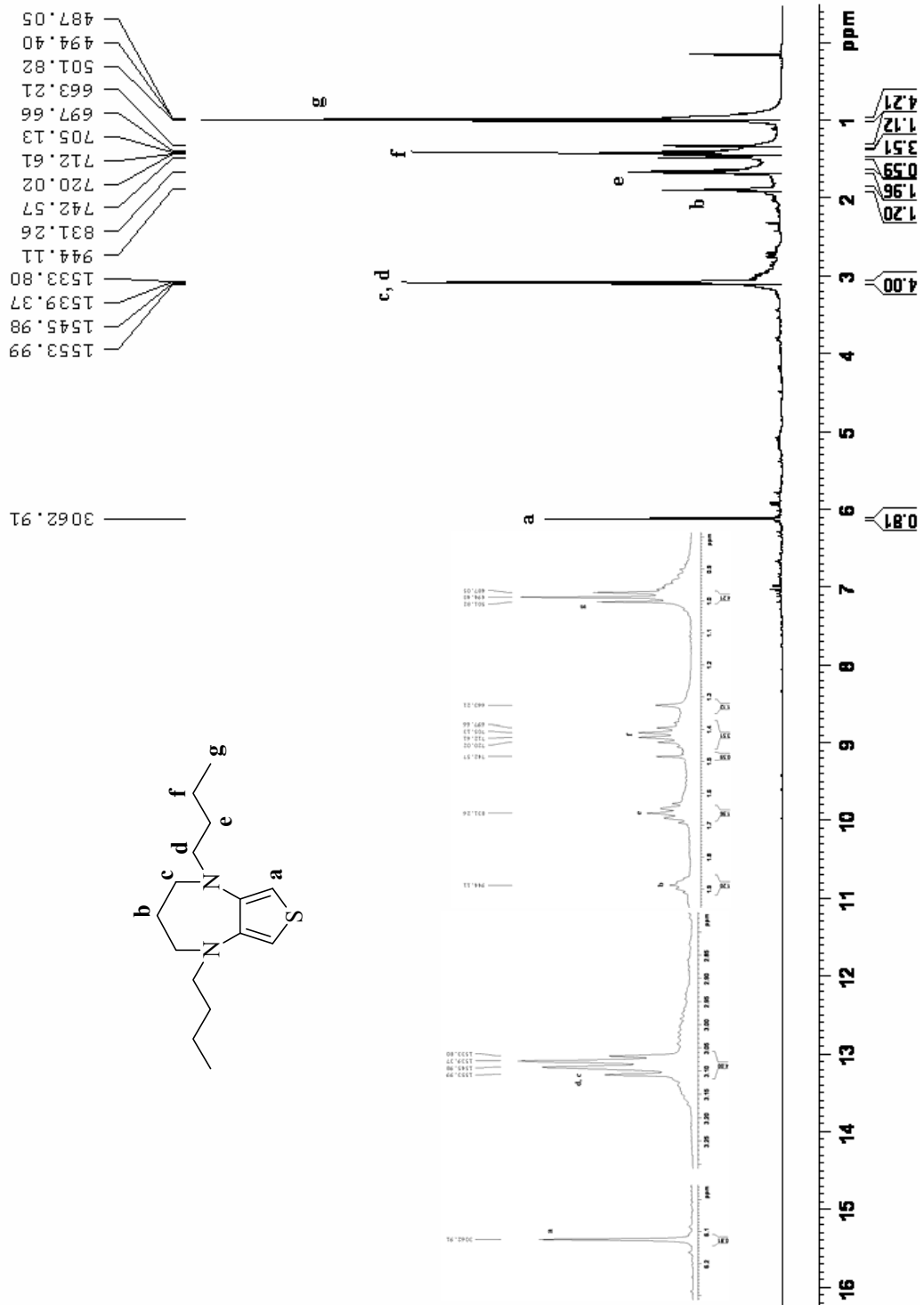
EK-51 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin GCMS spektrumu



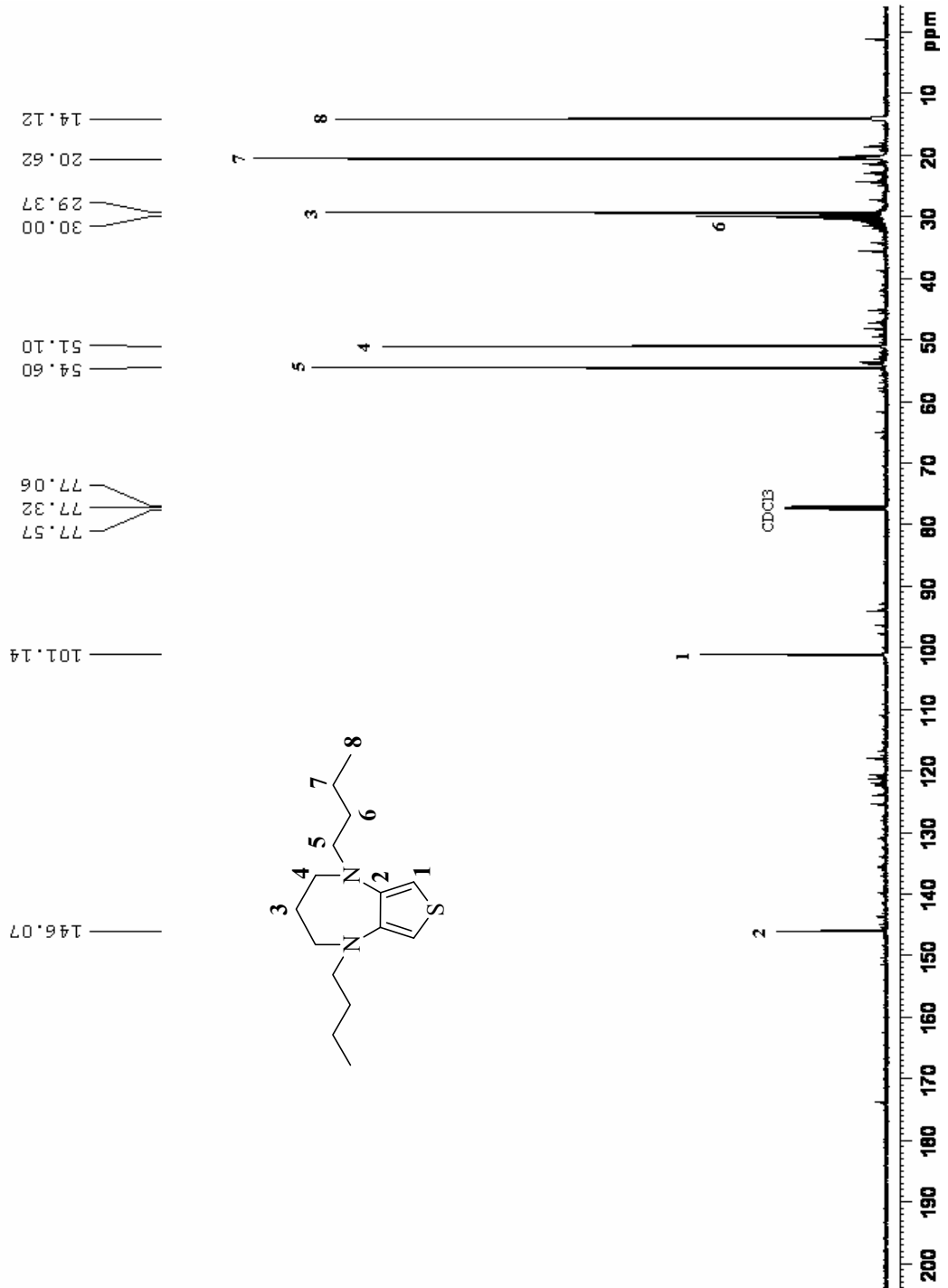
EK-52 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin FTIR spektrumu



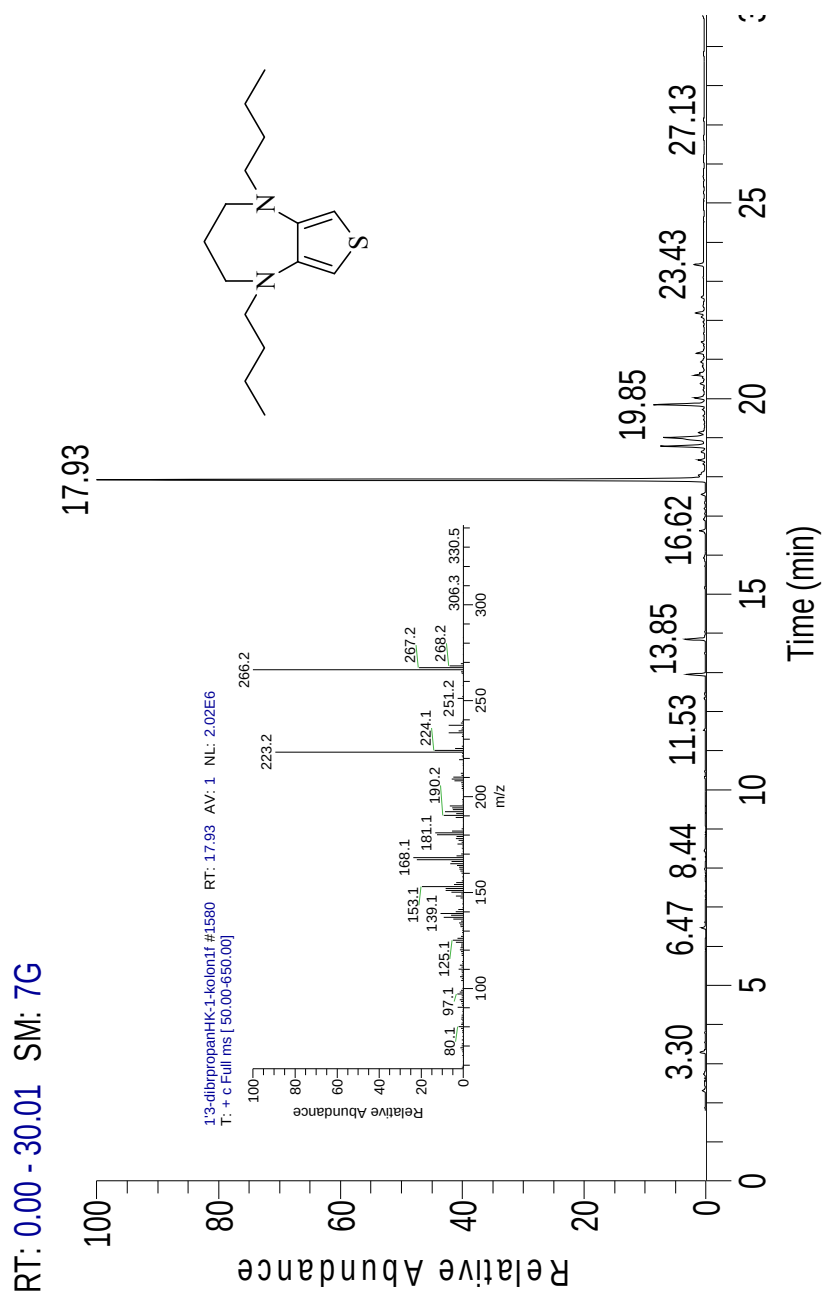
EK-53 1,5-Dibütül-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin ^1H NMR spektrumu



EK-54 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin ^{13}C NMR spektrumu



EK-55 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin GCMS
spektrumu



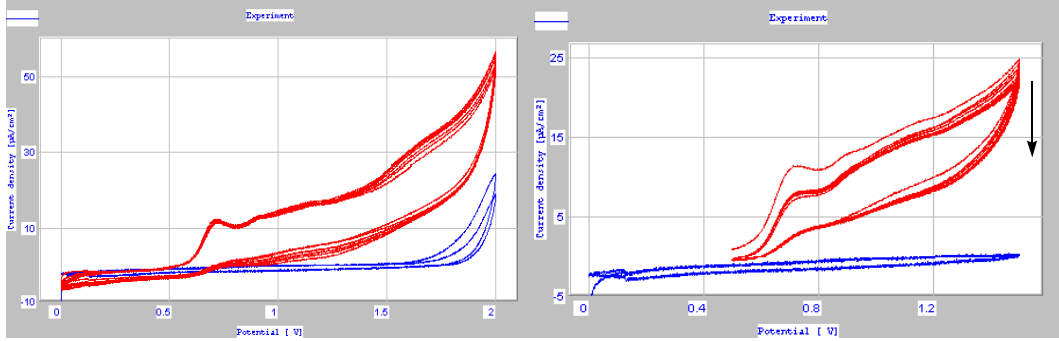
EK-56 3,4-Bis(N-bütilamino)tiyofen CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

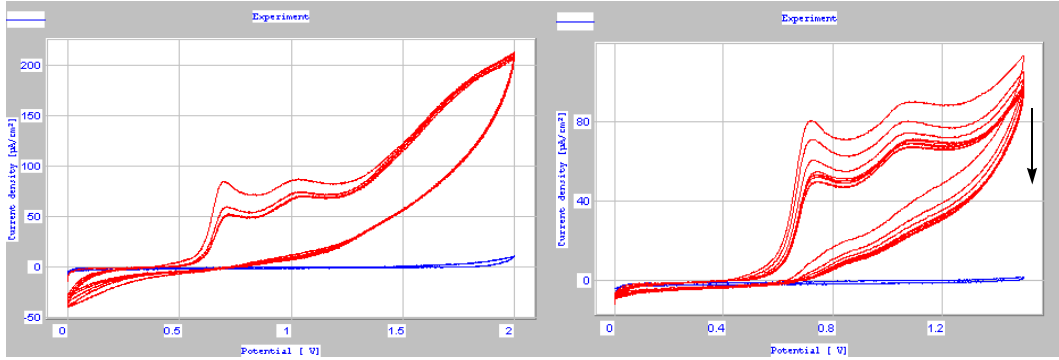
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşı Elektrot : Pt

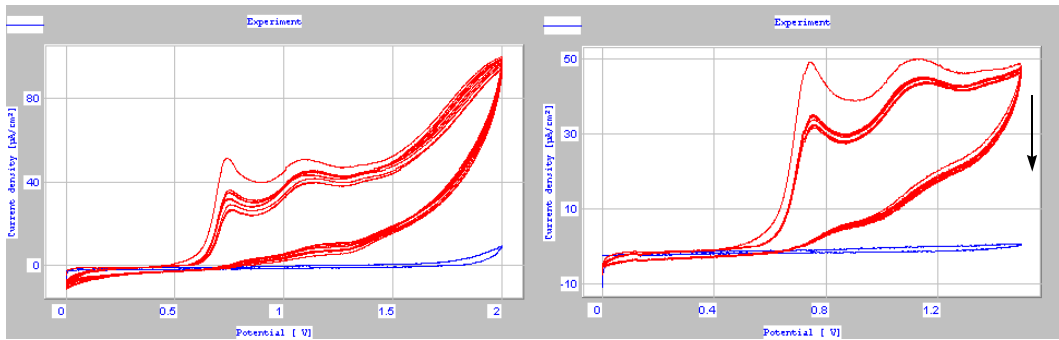
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



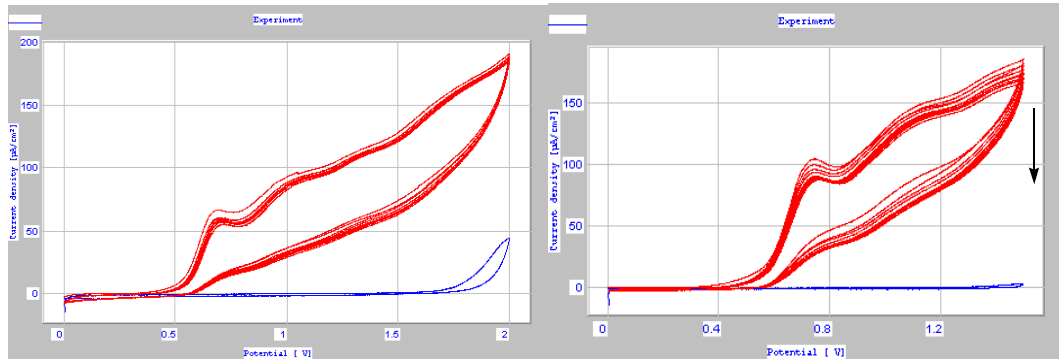
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



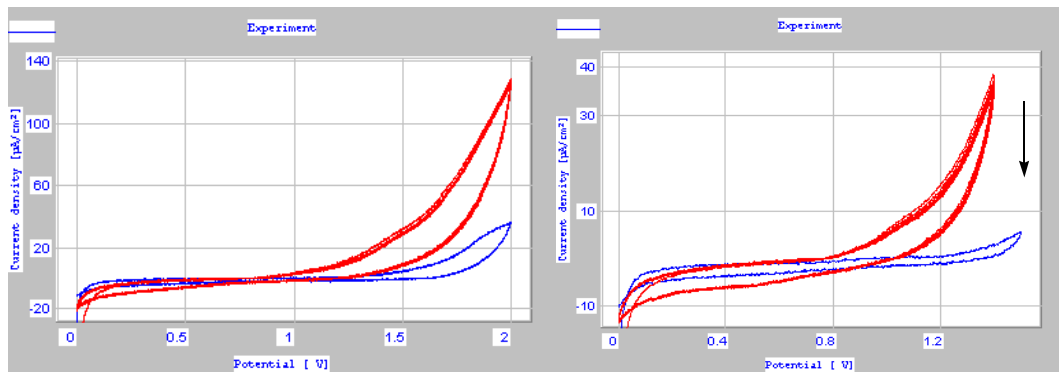
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]



Elektrolitçözeltisi : $\text{TBAClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{monomer}+(\text{TBAClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$



Elektrolit çözeltisi: $\text{TBABF}_4/\text{CH}_3\text{CN}/\text{BFEE}$ (1:1 v/v) / $[\text{monomer}+\text{CH}_3\text{CN}/\text{BFEE}$ (1:1 v/v)]



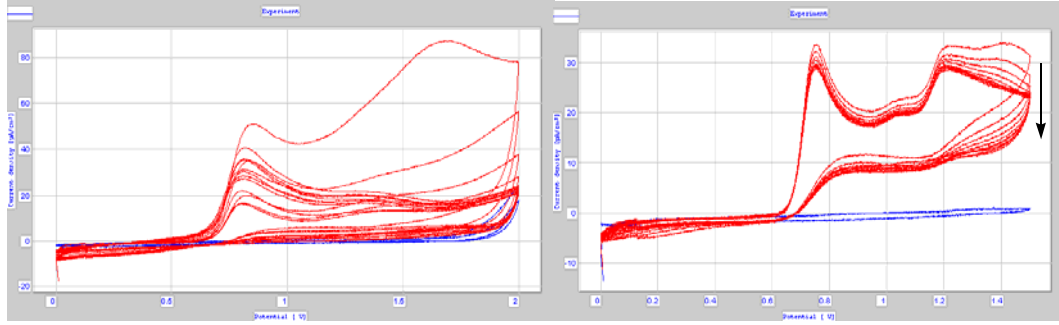
EK-57 3,4-(Diprolidin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

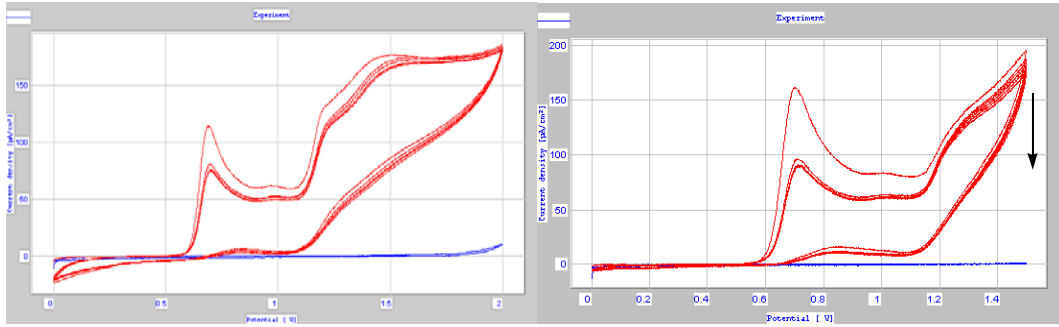
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşıt Elektrot : Pt

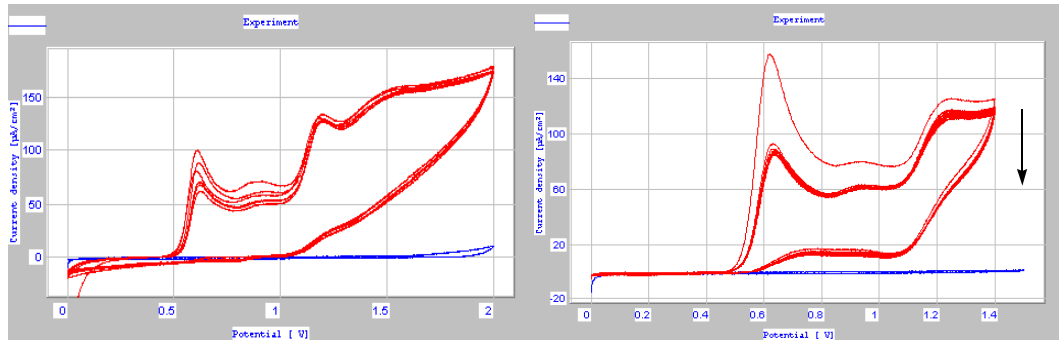
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



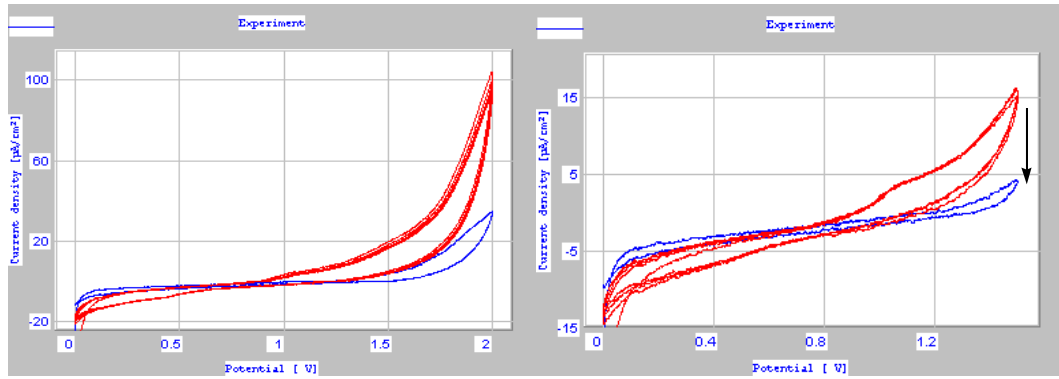
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]



Elektrolit çözeltisi: TBABF₄/CH₃CN/BFEE (1:1 v/v)/[monomer+CH₃CN/BFEE (1:1 v/v)]



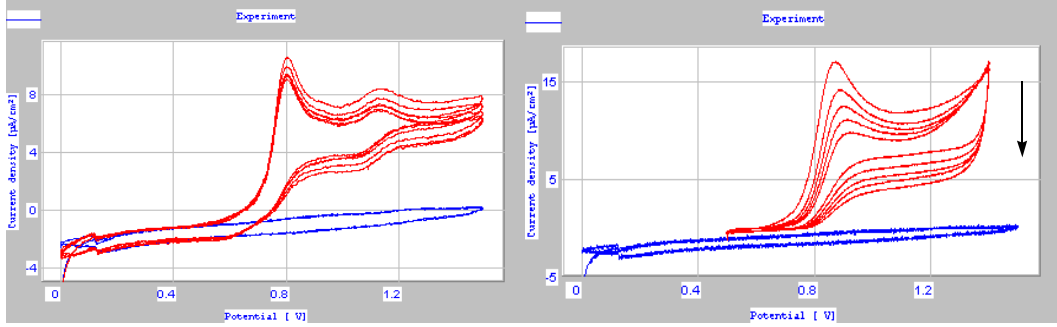
EK-58 3-(Pirolidin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

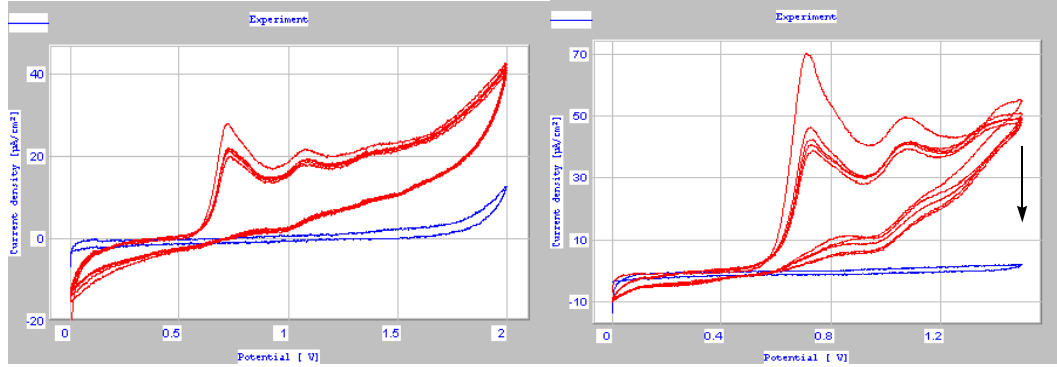
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşıt Elektrot : Pt

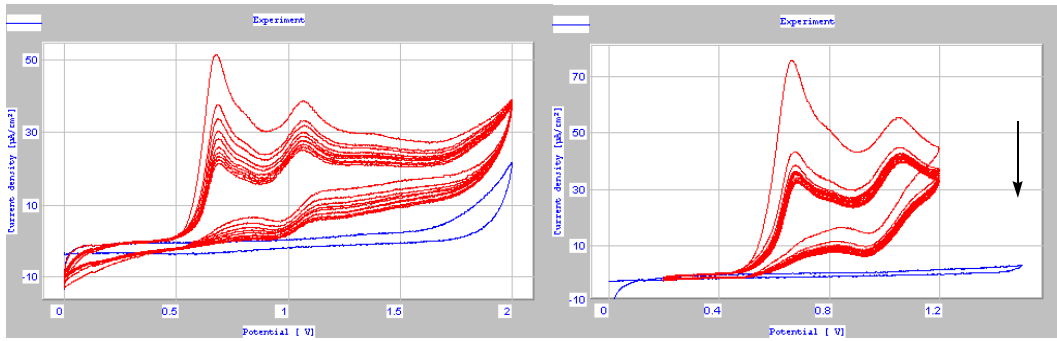
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]



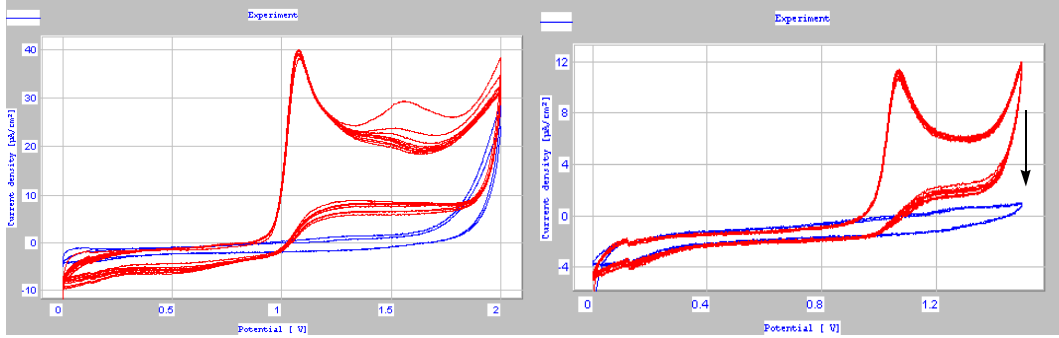
EK-59 3,4-(Dimorfolin-1-il)tiyofenin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

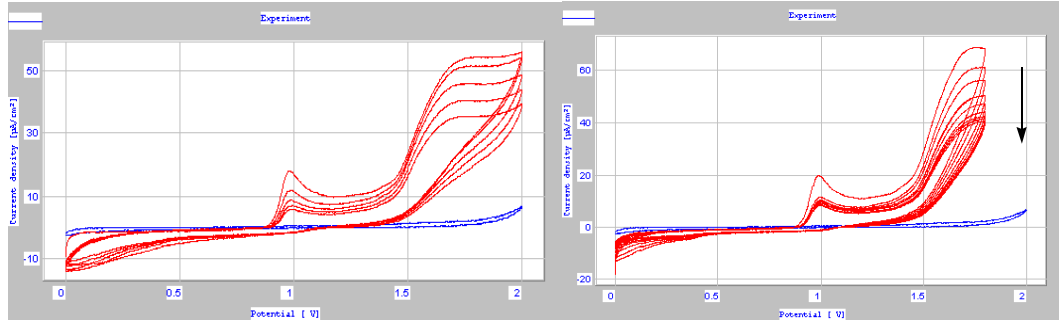
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşı Elektrot : Pt

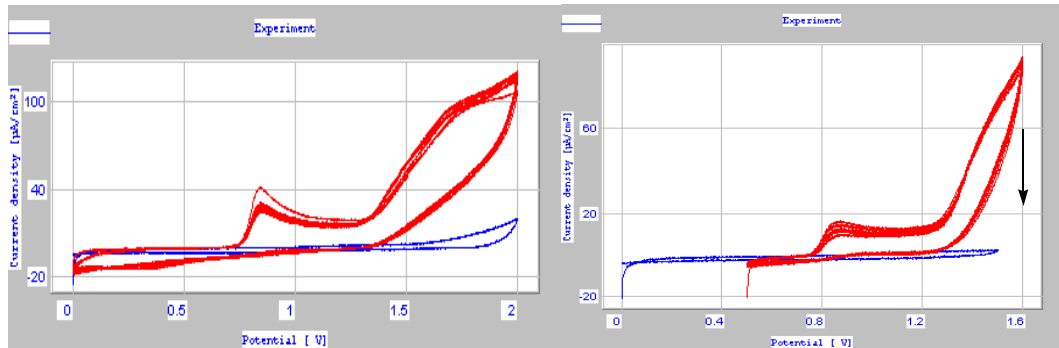
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



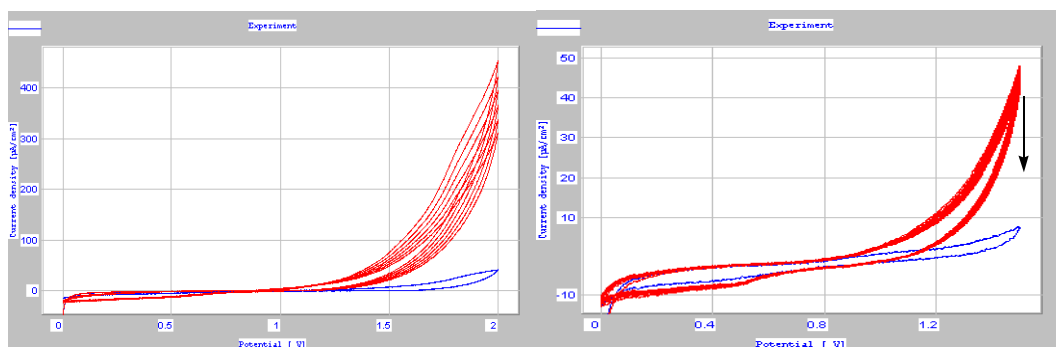
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]



Elektrolit çözeltisi: TBABF₄/CH₃CN/BFEE (1:1 v/v)/[monomer+CH₃CN/BFEE (1:1 v/v)]



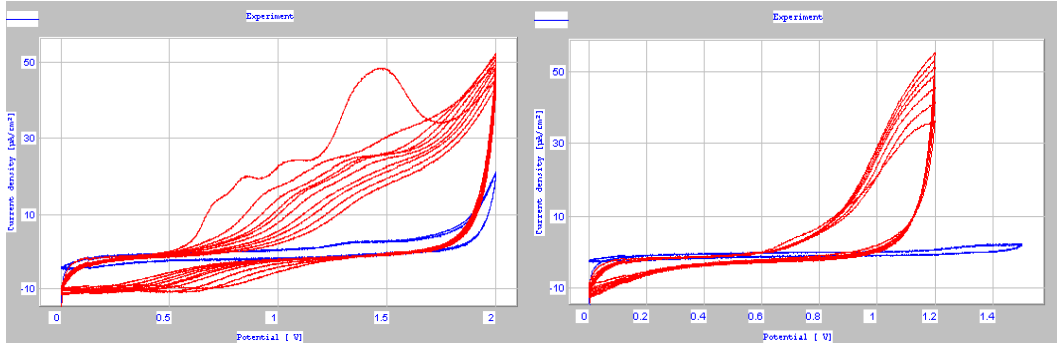
EK-60 1,4-Dimetil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

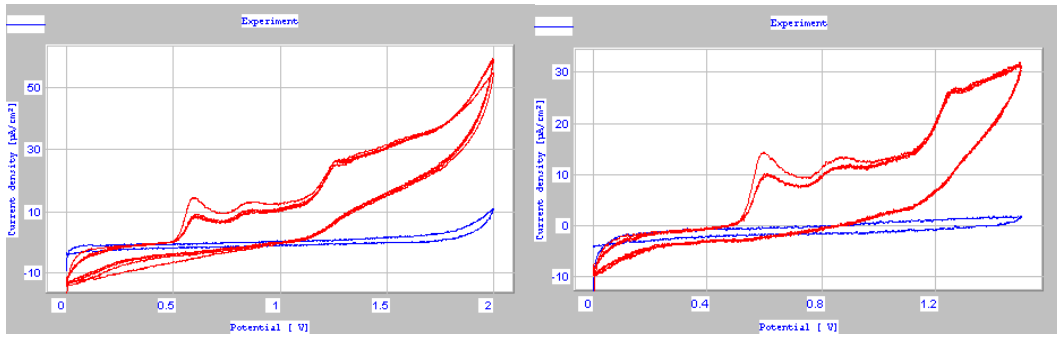
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşı Elektrot : Pt

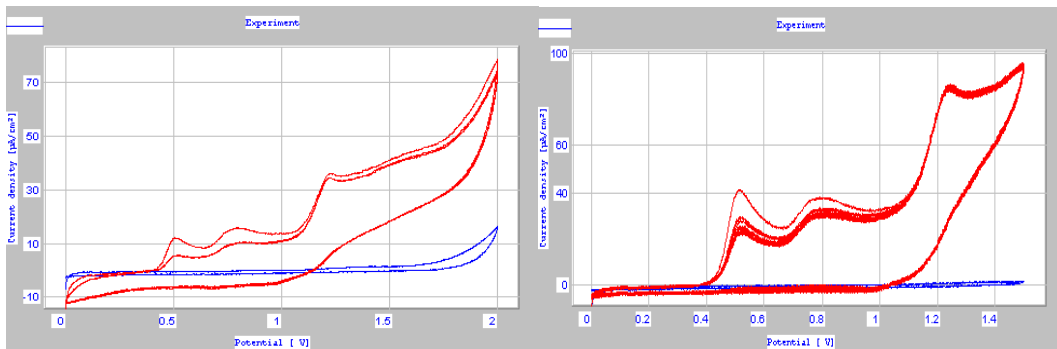
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]

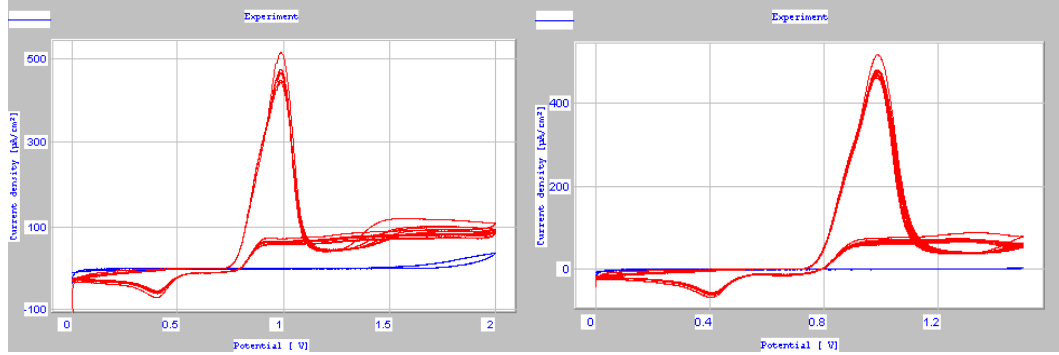


Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]

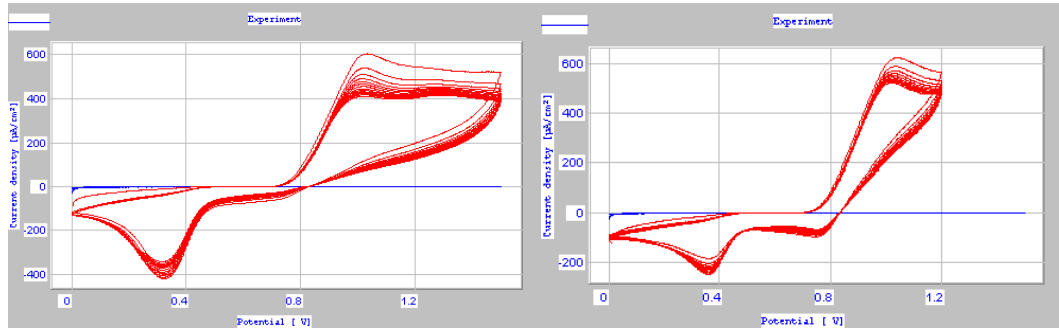


Elektrolit çözeltisi : $\text{TBABF}_4/\text{CH}_3\text{CN}/\text{BFEE}$ (1:1 v/v)/[monomer+ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BFEE}$ (1:1 v/v)]

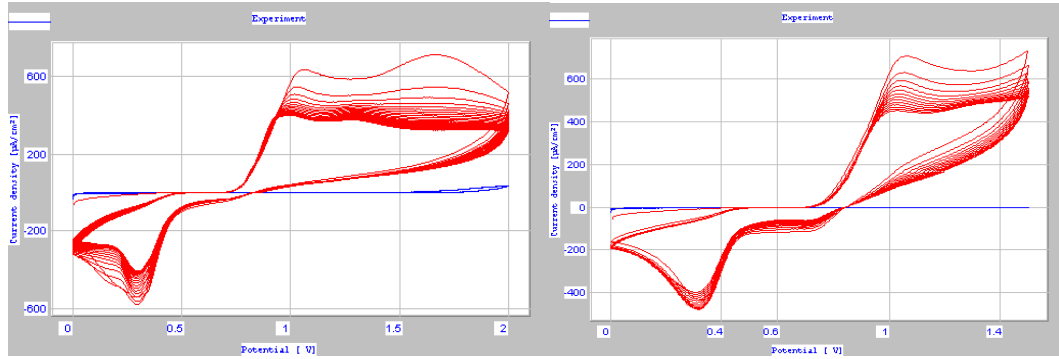
Tarama hızı: 100 mv/s



Tarama hızı: 250 mv/s



Tarama hızı: 500 mv/s



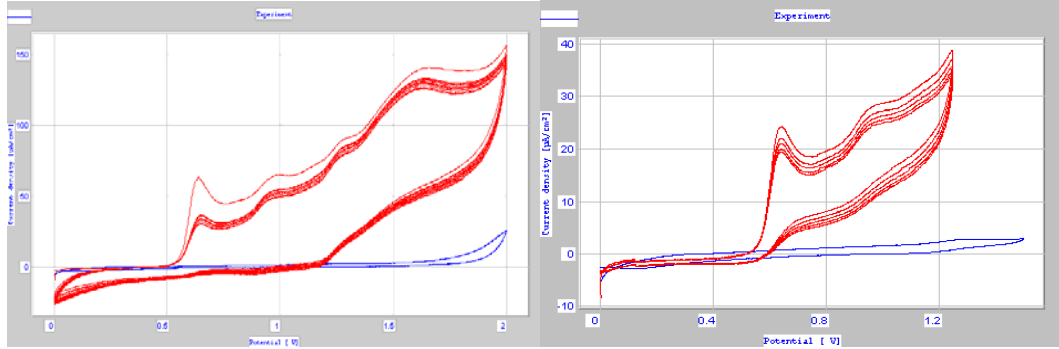
EK-61 1,4-Dibütil-1,2,3,4-tetrahidrotiyeno[3,4-b]pirazinin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

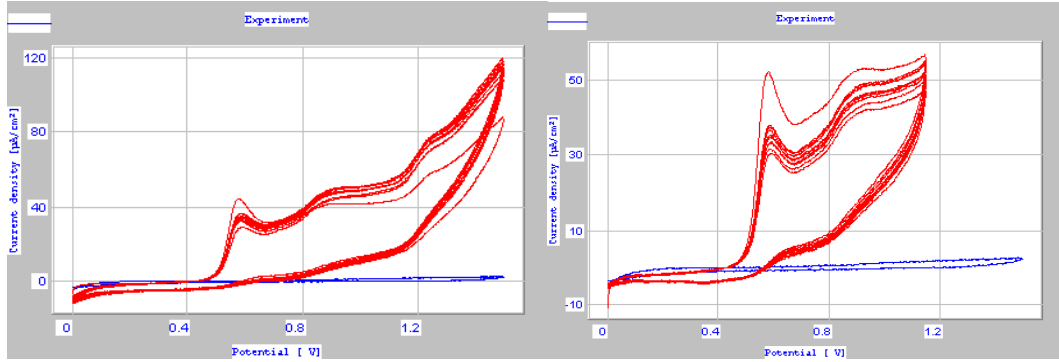
Referans Elektrot : Ag+/AgCl

Karşıt Elektrot : Pt

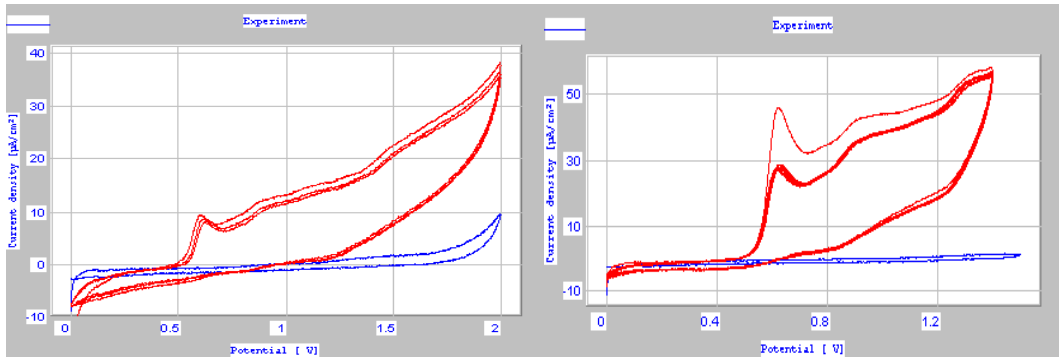
Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]



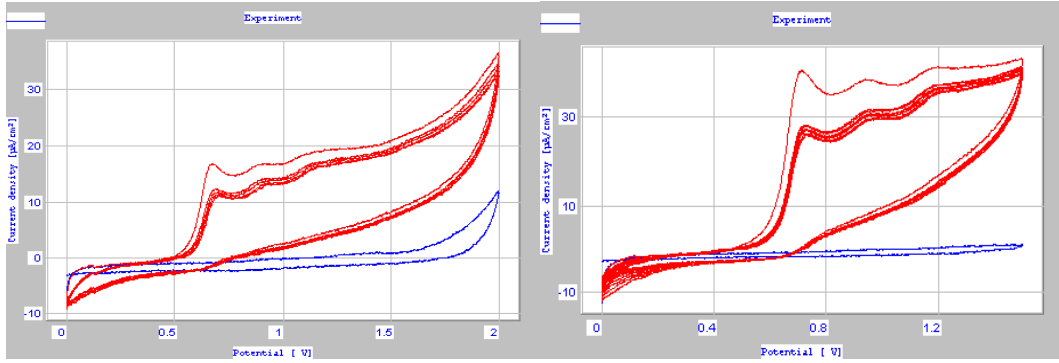
EK-62 1,5-Dibütil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-tiyeno[3,4-b][1,4]diazepinin CV voltamogramları

Çalışma Elektrodu : Pt

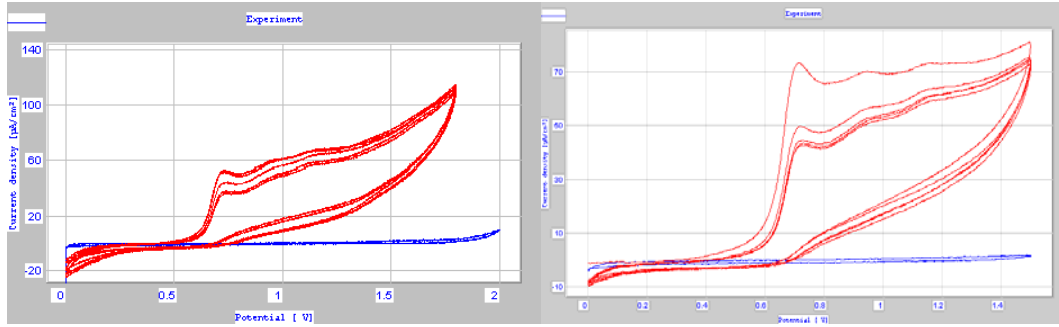
Referans Elektrot : Ag⁺/AgCl

Karşıt Elektrot : Pt

Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₂Cl₂/[monomer+(TBABF₄/CH₂Cl₂)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃CN/[monomer+(TBABF₄/CH₃CN)]



Elektrolit çözeltisi : TBABF₄/CH₃NO₂/[monomer+(TBABF₄/CH₃NO₂)]

