

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DİTİYENİLARİLMETAN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve
ELEKTROPOLİMERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Onur YILDIRIM

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2016**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

07.10.2016

Onur YILDIRIM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİTİYENİLARİLMETAN BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ve ELEKTROPOLİMERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Onur YILDIRIM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Bu tez çalışmasında, fenil halkasının 4-konumunda elektron çekici grup bulunduran yeni ditiyenilarilmetan türevlerinin sentezi ve polimerizasyonları araştırılmıştır. Bu çalışmanın ilk kısmında, 4-konumunda elektron çekici grupları içeren benzaldehit türevleri ile tiyofenin asit katalizörü varlığında kondenzasyon reaksiyonları incelenmiştir. Katalitik reaksiyon şartlarının ve özellikle substrat/reaktif oranlarının ürün verimine olan etkisi detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Daha sonra, donör-akseptör-donör yapısal özelliklerine sahip farklı ditiyenilarilmetan bileşikleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu yeni tiyofen türevleri karakterize edildikten sonra, elektrokimyasal yöntemlerle polimerizasyon imkanları araştırılmıştır. Sonuç olarak, ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm yeni bileşiklerin yapıları IR, GC-MS ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi uygun spektral analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Ekim 2016, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tiyofen, ditiyenilarilmetan, iletken polimerler

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION of SYNTHESIS and ELECTROPOLYMERISATION of DITHIENYLARYLMETHANE COMPOUNDS

Onur YILDIRIM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

In this thesis, synthesis of new dithienylarylmethane derivatives containing phenyl ring having electron withdrawing group on 4-position and their polimerization were investigated. In the first part of this work, condensation reactions of thiophene and benzaldehyde derivatives which have electron withdrawing groups on 4-position, under acid catalysis, have been investigated. Effect of catalytic reaction conditions, and especially substrate/reagent ratios on product yield were studied in detail. Consequently, different dithienylarylmethane compounds having donor-acceptor-donor structural properties were successfully synthesized. After characterisation of these new thiophene derivatives, their polymerisation were performed by electrochemical methods. As a result, dithienylarylmethane compounds were succesfully achieved. Structures of all new compounds have been elucidated using appropriate spectral analysis methods such as IR, GC-MS and ^1H - ^{13}C -NMR.

October 2016, 100 pages

Key Words: Thiophene, dithienylarylmethane, conducting polymers

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı en iyi koşulda yürütebilmem için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişimime büyük katkıda bulunan, sonsuz hoşgörüsü ve anlayışıyla desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam, Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ'ye (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, TUBİTAK tarafından desteklenen 114Z167 nolu projenin bir parçası olarak yürütülmüştür. Çalışmam süresince sağladığı burs ve diğer imkanlar için TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmamın ilk gününden itibaren desteğini her zaman gördüğüm, her aşamada yanımda olan hocalarım; Dr. Deniz YİĞİT, Arş. Gör. Duygu BAYRAMOĞLU, Arş. Gör. Dr. Gülbin KURTAY, ve arkadaşlarım Sibel ARIBALI, Melis AYKAN, Çağrı CANPOLAT, Burak DERKUŞ ve Mustafa ÖZKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen, bu noktalara gelmemde büyük pay sahibi olan ve arkamda güçlerini daima hissettiğim babam İsmail YILDIRIM, annem Birsen YILDIRIM ve kardeşim Çağatay YILDIRIM'a çok teşekkür ederim.

Onur YILDIRIM
Ankara, Ekim 2016

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Diarilmetan ve Triarilmetan Bileşiklerinin Sentezine Yönelik Yapılan Çalışmalar	3
2.2 Tiyofen Bazlı Diaril veya Triarilmetan Türevlerinin Polimerizasyon Reaksiyonları.....	17
2.3 İletken Polimerler ve Uygulama Alanları	22
2.3.1 İletken polimerlerin sentezi.....	23
2.3.1.1 Kimyasal polimerizasyon	24
2.3.1.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi.....	24
2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	26
2.4.1 Organik fotovoltaiik hücre (OPV)	27
2.4.2 Alan etkili transistörler (FET)	28
2.4.3 Elektrokromik cihazlar (ECD)	29
2.4.4 Organik ışık saçan diyotlar (OLEDs).....	30
2.4.5 Süperkapasitörler.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1 Materyal	32
3.1.1 Spektral analizler	32
3.1.2 Kimyasal maddeler	33
3.2 Yöntem	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Sentezi	37
4.1.1 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	41
4.1.2 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	42

4.1.3 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi.....	43
4.1.4 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	44
4.1.5 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il) sentezi	45
4.1.6 Fenil-2-tiyofenil metanol sentezi	46
4.1.7 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	47
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	48
5.1 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Sentezi	48
5.2 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol ile Ditiyenilfenilmetan Sentezi	60
5.3 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Polimerleştirilmesi	61
5.3.1 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin kimyasal yöntem ile polimerleştirilmesi.....	61
5.3.2 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin elektrokimyasal yükseltgenme davranışlarının incelenmesi	64
5.4 Değerlendirme	65
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	71
EK 1 Silika Sülfürik Asitin IR Spektrumu	73
EK 2 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu	74
EK 3 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu	75
EK 4 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu	76
EK 5 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹ H-NMR Spektrumu	77
EK 6 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹³ C-NMR Spektrumu	78
EK 7 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu	79
EK 8 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu	80
EK 9 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	81
EK 10 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	82
EK 11 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu	83
EK 12 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu	84
EK 13 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹ H-NMR Spektrumu	85
EK 14 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹³ C-NMR Spektrumu	86
EK 15 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu	87
EK 16 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu.....	88
EK 17 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	89
EK 18 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	90
EK 19 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu.....	91
EK 20 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün IR Spektrumu	92

EK 21 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün Kütle Spektrumu	93
EK 22 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu	94
EK 23 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ¹H-NMR Spektrumu.....	95
EK 24 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı	96
EK 25 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı.....	97
EK 26 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı	98
EK 27 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER DİZİNİ

ç	Çoklu
i	İkili
ii	İkilinin ikilisi
oş	Orta Şiddetli
s	Siemens
ş	Şiddetli
ü	Üçlü
z	Zayıf
t	Tekli
nm	Nanometre

Kısaltmalar

CCl ₄	Karbontetraklorür
¹³ C-NMR	Karbon (13) nükleer manyetik rezonans
DMF	N,N'-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E _g	Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
FET	Alan Etkili Transistör
GC-MS	Gaz kromatografi-kütle spektrometresi
¹ H-NMR	Proton
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
IR	Kızıl ötesi
İTK	İnce tabaka kromatografisi
İTO	İndiyum kalay oksit
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
MeCN	Asetonitril
OLED	Organik ışık saçan diyot
SSA	Silika sülfürik asit
TBABF ₄	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Sentezi amaçlanan hedef monomer	2
Şekil 2.1 Bakır katalizli Grignard reaktifi ile diarilmetanların sentezi	4
Şekil 2.2 Benzotriazol varlığında diarilmetanol türevi ile m-metoksi nitro benzenin reaksiyonu sonucu triarilmetan türevi sentezi	4
Şekil 2.3 Organo kalay reaktifi ile metal katalizli çapraz eşleşme reaksiyonu	5
Şekil 2.4 Çinko klorür katalizli ditiyenilmetan sentezi	5
Şekil 2.5 2,2'-bis(2-tiyenil)propan sentezi	6
Şekil 2.6 Bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan sentezi	6
Şekil 2.7 [Ir(COD)Cl] ₂ -SnCl ₄ katalizli triarilmetan sentezi	7
Şekil 2.8 Karboksilik asit katalizli indol ve aromatik aldehitlerin reaksiyonu	7
Şekil 2.9 Tandem Friedel-Crafts arillemesi	7
Şekil 2.10 Triarilmetan türevlerinin iki aşamalı sentezi	8
Şekil 2.11 Çinko bromür silisyum dioksit katalizli aromatik aldehitlerin metoksibenzen ile kondenzasyon reaksiyonu	8
Şekil 2.12 İterbiyum katalizli furan ile aromatik aldehitlerin arillenmesi	9
Şekil 2.13 Bortriflor katalizli aromatik aldehitlerin benzen türevleri ile arillenmesi	9
Şekil 2.14 Bortriflor asit katalizör varlığında antrasen türevlerinin oluşumu	10
Şekil 2.15 İyot katalizli 1,2,4-trimetoksibenzen ile benzaldehitin arillenmesi	10
Şekil 2.16 Katalizörsüz ortamda triarilmetan türevlerinin sentezi	11
Şekil 2.17 Hidratlı demir perklorat katalizli diarilmetanollerin benzen türevleri ile arillenmesi	12
Şekil 2.18 Silika-jel destekli sodyum hidrojen sülfat katalizli aromatik aldehitlerin bisarilleme reaksiyonu	12
Şekil 2.19 NaHSO ₄ .SiO ₂ varlığında çeşitli benzaldehit türevleri ile tiyofenin katılma reaksiyonu	13
Şekil 2.20 Antimon klorür katalizli benzaldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu	14
Şekil 2.21 Fosfotungstik asit katalizli 1,2-dimetoksi-benzen ile 4-klor-benzaldehit'in bisarillenmesi	15
Şekil 2.22 Silika sülfürik asit katalizli ultrases yöntemi ile aromatik aldehitlerin arillenmesi	15
Şekil 2.23 2-metil piridin ile benzen klorür türevinin paladyum katalizli eşleşme reaksiyonu	16
Şekil 2.24 Çözücüsüz ortamda MTSA katalizli ditiyenilarilmetan sentezi	16
Şekil 2.25 Fenol formaldehit reaksiyon mekanizması	17
Şekil 2.26 Metilen köprülü aromatik heterosiklik polimerlerin yapısı	18
Şekil 2.27 Çeşitli poli(tertiyofenidilmetilen) türevleri	19
Şekil 2.28 POCl ₃ varlığında poli(izotianaften metin) reaksiyonu	20
Şekil 2.29 Bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan ve Bis(2-tiyenil)metan bileşiğinin elektrokimyasal polimerizasyonu	21
Şekil 2.30 Poli(EDOT-metin) sentezi	22
Şekil 2.31 Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri	23
Şekil 2.32 Tiyofenin anodik polimerizasyon reaksiyonu	24
Şekil 2.33 Tiyofenin katodik polimerizasyon reaksiyonu	24

Şekil 2.34 Elektropolimerizasyonun gerçekleştirildiği üç elektrot sistemi.....	25
Şekil 2.35 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon tepkimesi için önerilen mekanizma	26
Şekil 2.36 Fotovoltaik hücrenin çalışma prensibi	27
Şekil 2.37 Fotovoltaik hücrelerde kullanılan bazı iletken polimer örnekleri.....	28
Şekil 2.38 Alan etkili transistör (FET).....	28
Şekil 2.39 Alan etkili transistörlerde kullanılan bazı iletken polimerler	29
Şekil 2.40 (a) Nötr (b) potansiyel uygulanmış elektrokimyasal cihaz gösterimi.....	29
Şekil 2.41 Elektrokromik cihazlarda kullanılan bazı iletken polimerler.....	30
Şekil 2.42 Organik Işık saçan diot (OLED) yapısı	30
Şekil 2.43 Ragon gösterimi	31
Şekil 3.1 SSA varlığında Benzaldehit türevleri ile tiyofen türevlerinin reaksiyonu sonucu ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sentezi.....	34
Şekil 3.2 Grignard reaksiyonu ile ara ürün fenil(tiyofen-2-il)metanol türevi sentezi.....	35
Şekil 3.3 Asit katalizörü varlığında fenil(tiyofen-2-il)metanol türevi ile tiyofenin sentezi sonucu (fenil)di(tiyofen-2-il)metan türevi eldesi	35
Şekil 3.4 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları	36
Şekil 4.1 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin asit katalizli kondenzasyon reaksiyonu	37
Şekil 4.2 Grignard reaksiyonu ile alkol ara ürün sentezi	38
Şekil 4.3 Alkol ara ürünü ile tiyofenin asit katalizli reaksiyonu.....	39
Şekil 4.4 Silikasülfürik asit sentezi	40
Şekil 4.5 Fenil(tiyofen-2-il)metan.....	41
Şekil 4.6 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan	42
Şekil 4.7 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan	43
Şekil 4.8 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan	44
Şekil 4.9 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)metan	45
Şekil 4.10 Fenil(tiyofen-2-il)metanol.....	46
Şekil 5.1 NaHSO ₄ .SiO ₂ Katalizli (4-nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	51
Şekil 5.2 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	56
Şekil 5.3 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	57
Şekil 5.4 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	59
Şekil 5.5 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi	59
Şekil 5.6 Grignard reaksiyonu ile fenil(tiyofen-2-il)metanol sentezi	61
Şekil 5.7 Alkol ürünü ile asit katalizli ditiyenilfenilmetan sentezi	61
Şekil 5.8 4-Klor sübtitüveli ditiyenilarilmetan bileşiğinin kimyasal polimerizasyonu	64
Şekil 5.9 4-Klorbenzaldehit ile tiyofenin polikondenzasyon reaksiyonu	63
Şekil 5.10 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı	67

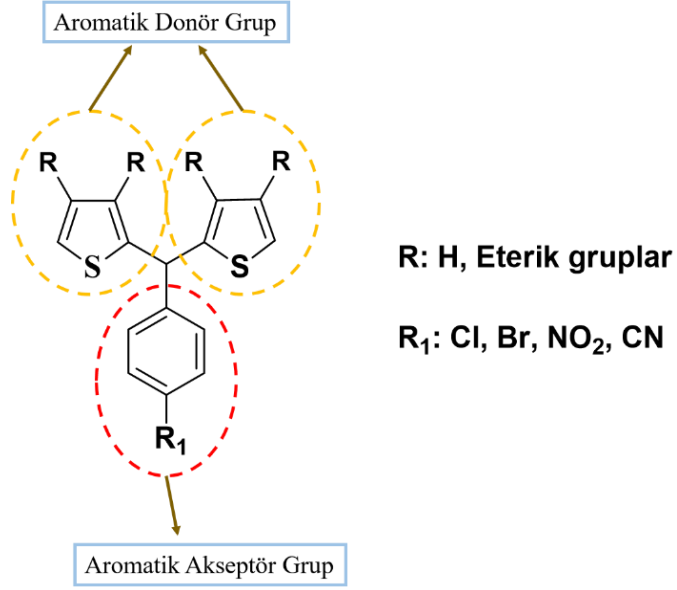
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi için çözücünün belirlenmesi.....	49
Çizelge 5.2 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin sentezi için optimize edilen koşullar	50
Çizelge 5.3 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin sentezi için optimize edilen koşullar	52
Çizelge 5.4 Fenil halkasında elektron çekici grup içeren ditiyenilarilmetan bileşiklerin sentezi için optimize edilen reaksiyon koşulları	55
Çizelge 5.5 Sentezlenen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin yükseltgenme potansiyelleri	64

1. GİRİŞ

İletken polimerler son yıllarda oldukça ilgi çeken ileri teknoloji malzemelerdir. Özellikle kimyasal olarak kararlı bir yapıya ve düşük yükseltgenme potansiyeline sahip tiyofen türevleri ile elde edilen iletken polimerlere yönelik çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu tür iletken polimerler organik fotovoltailer, elektrokromik malzemeler, sensörler, süperkapasitörler gibi çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. İletken polimerlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri genellikle polimer yapısında bulunan fonksiyonel gruplarla doğrudan ilişkili olduğu için bu grupların farklılaştırılması değişik özelliklere sahip yeni iletken polimerlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle, elektron çekici (akseptör) ve elektron salıcı (donör) fonksiyonlu grupların polimerin yapısında bir arada bulunması, iletken polimerlerin iletkenlik bandının (band gap) daralmasına, iletkenliğin artmasına ve farklı elektronik özellikler kazanmasına neden olmaktadır.

Tez çalışmasında; benzen halkasında elektron çekici grup bulunduran yeni ditiyeniylarilmetan türevlerinin sentezine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda; söz konusu bu ditiyeniylarilmetan bileşiklerinin yapısında bulunan tiyofen birimlerinin 3- ve 4- konumları üzerinden elektron salıcı eterik gruplarla, benzen halkasının 4- konumları üzerinden elektron çekici gruplarla türevlendirilmesi planlanmıştır. Böylece, donör-akseptör-donör düzenine uygun nitelikte yeni ditiyeniylarilmetan türevlerinin sentezi hedeflenmiştir (Şekil 1.1). Ayrıca sentezi gerçekleştirilmiş olan ditiyeniylarilmetan türevleri uygun kimyasal veya elektrokimyasal yöntemler ile polimerleşme reaksiyonlarının incelenmesi araştırılacaktır. Bütün bu çalışmalar neticesinde, farklı uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip yeni iletken polimerlerin elde edilebilmesi tezin ana amacıdır.



Şekil 1.1 Sentezi amaçlanan hedef monomer

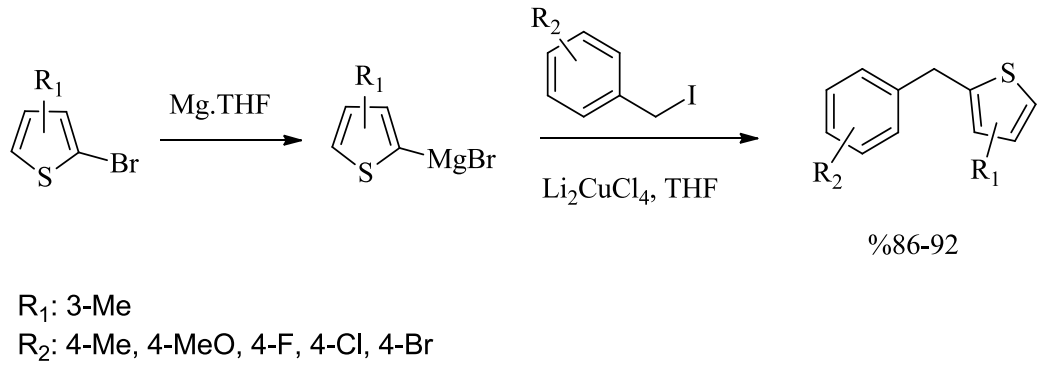
Tez çalışmasında sentezi hedeflenen ditiyenilarilmetan türevlerinin iki farklı yöntem üzerinden sentezlenmesi planlanmıştır. Bu yöntemlerden ilkinde; benzaldehit türevleri ile tiyofen türevlerinin uygun asit katalizli kondenzasyon reaksiyonları ile tek basamakta hedef bileşikler sentezlenmiştir. İkinci yöntem de ise, Grignard reaksiyonu ile fenil(tiyofen-2-il)metanol elde edilmiş, daha sonra tiyofenle asit katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki aşamada hedef bileşik sentezlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenecek olan ditiyenilarilmetan türevlerinin polimerizasyon reaksiyonları, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Literatürde metin köprüsü ile bağlı farklı aril grupları içeren triarilmetan bileşiklerin sentezi ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu bileşiklerin dışında benzaldehit türevleri ile tiyofenin veya türevlerinin sentezi ile elde edilmiş ditiyenilarilmetan bileşiklerine yönelik çok fazla çalışma yapılmamış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmemiştir. Kapsamlı bir araştırma yapıldığında, triarilmetan türevlerinin sentezi ile ilgili yapılan çalışmalarda bilinen metodlar; genellikle farklı katalizör bileşimleri kullanılarak aril aldehitlerin bisarillenmesine yönelik çalışmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu çeşitli katalizör bileşimleri; asit, paladyum, iyot, Grignard reaktifi, mikrodalga-destekli, boran türevleri ve silika jel destekli çinko bromür gibi reaktiflerden oluşmaktadır. Bu reaktiflerin genelinin yüksek miktarda kullanılması ve bazılarının reaksiyon süresini arttırması, çevreye duyarlı olmaması gibi dezavantajlarından dolayı bu tarz bileşiklerin elde edilmesine yönelik yapılan çalışmaların yeterli olmadığı ortaya çıkmaktadır. Özellikle tiyofen içeren ditiyenilarilmetan türevlerinin sentezi için yapılan çalışmalarda genellikle tiyofen miktarının aşırısı hem reaktif hem de çözücü olarak kullanılmıştır. Bu bileşiklerin sentezinde tiyofen türevlerinin aşırısının kullanılması, hem türevlerinin sentezinin kolay olmadığı hem de maliyeti arttıracığı için daha ekonomik, uygun koşullarda sentezlenebilmesi amaçlanmıştır. Literatürde triarilmetan bileşikleriyle ilgili yapılmış olan çalışmalar kronolojik sıraya göre aşağıda verilmiştir.

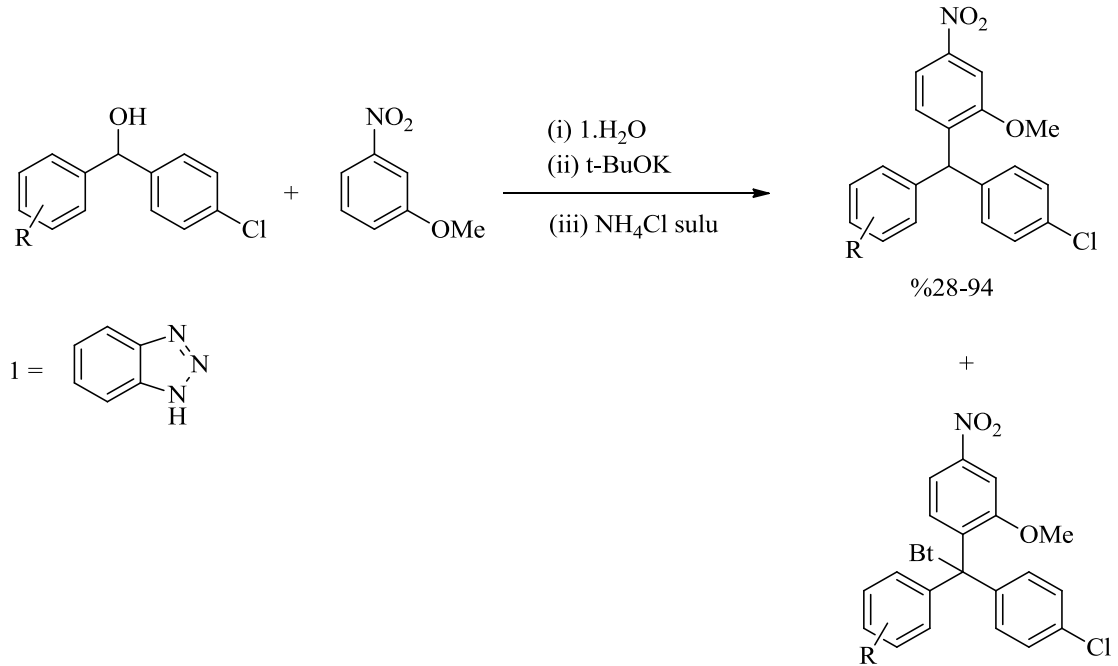
2.1 Diarilmetan ve Triarilmetan Bileşiklerinin Sentezine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Bu türdeki bileşiklerin sentezine yönelik çalışmalar bazı ilaçların etken maddesi, boyar madde özellik göstermesi ve önemli çıkış maddesi olabilme özelliklerinden dolayı 1990 yıllarından sonra hız kazanmaya başlamıştır. 1996 yılında da Ku ve grubu tiyofen içeren diarilmetanların sentezini benzil halojenürler ile aril Grignard reaktiflerinin bakır katalizli çapraz eşleşme yöntemini kullanarak başarmışlardır (Şekil 2.1). Bu sistemle sadece laboratuvar ölçekli çalışmalarda değil aynı zamanda endüstriyel ölçekli çalışmalarda da yüksek verimler elde ettiklerini gözlemlemişlerdir.



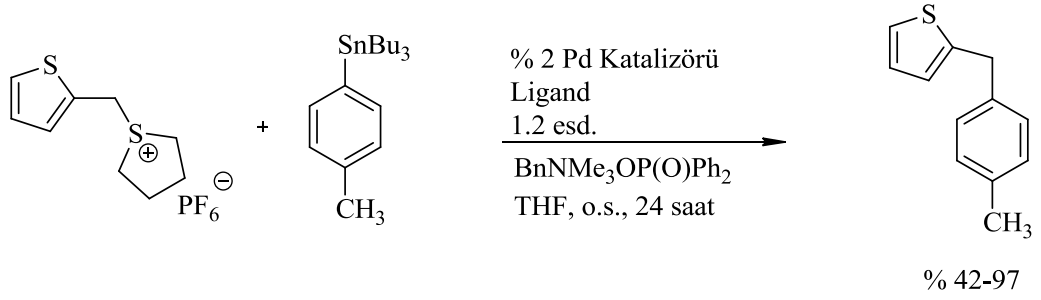
Şekil 2.1 Bakır katalizli Grignard reaktifi ile diarilmetanların sentezi

Diarilmetanol türevleri kullanılarak dolaylı nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile (p-nitroaril)diarilmetanlar sentezlenmiştir (Şekil 2.2) (A. R. Katritzky vd. 1997).



Şekil 2.2 Benzotriazol varlığında diarilmetanol türevi ile m-metoksi nitro benzenin reaksiyonu sonucu triarilmetan türevi sentezi

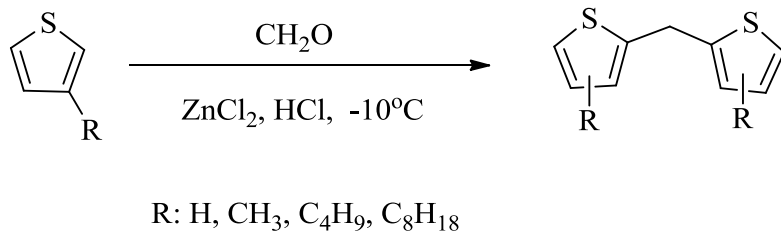
Heterobenzilik sülfonyum tuzlarının organokalay, organoboronik asit ve organoçinko reaktifleri ile metal katalizli çapraz eşleşmeleri sonu tiyofen içeren diarilmetan sentezlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Organo kalay reaktifi ile metal katalizli çapraz eşleşme reaksiyonu

Organokalay ve organoboronik asit ile çapraz eşleşmede katalizör olarak palladyum kullanılırken, organoçinko halojenürlerde ise nikel kullanılmıştır. Organokalayın etkisini arttırabilmek için de ayrıca $\text{Ph}_2\text{P(O)O}^-\text{Bu}_4\text{N}^+$ Bu_3Sn kullanılmış. Metal katalizörünü ve elektrofilik sülfonyum tuzlarını kararlı hale getirebilmek için fazla miktarda nükleofilik fosfin ligandlarının kullanılması yan reaksiyonlara sebep olurken, ligand olarak nükleofilik olmayan triaril fosfitlerin kullanılmasının yan reaksiyonlara sebep olmadığı gözlenmiştir (Liebeskind vd. 1997, 1999).

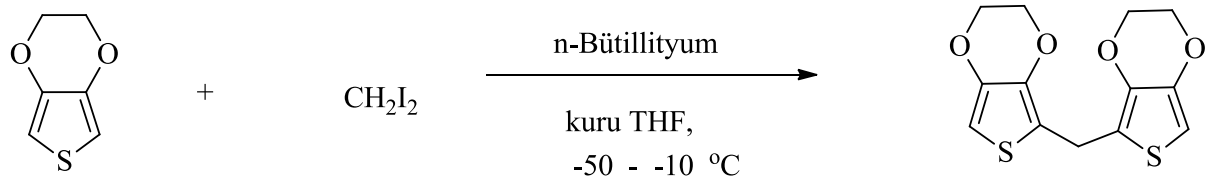
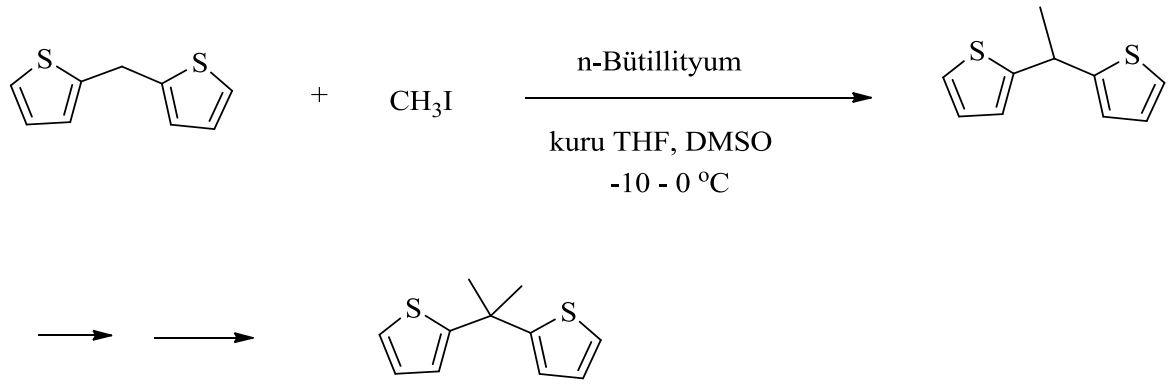
Şekil 2.4'de gösterilen ditiyenilmetan bileşiği Gold'faarb ve Danyushevsky metoduna göre sentezlenmiştir (Goldfarb ve Danyushevsky, 1955). Katalizör olarak hidroklorik asit (%37) ve çinko klorür çözeltisi, reaktif olarak ise 3-alkiltiyofen türevleri kullanılarak sentezlenmiştir (Hoffmann vd. 2000).



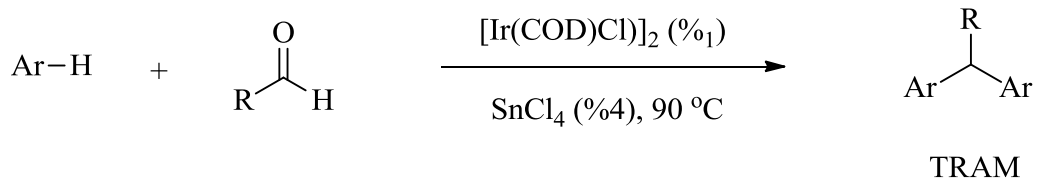
Şekil 2.4 Çinko klorür katalizli ditiyenilmetan sentezi

2,2'-Bis(2-tiyenil)propan bileşiği, ditiyenilmetan bileşiği ile iyodometanın n-bütillityum katalizli reaksiyonu sonucu (Şekil 2.5), bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan bileşiği ise 3,4-dietilendioksitiyofen (EDOT) ve diiyotmetan bileşiği ile reaksiyonu sonucu

sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Bu şekilde metilen köprüsünde dehidrasyona uğrayabilecek en az bir hidrojen bulunan ditiyenilmetan bileşikleri sentezlenmiş, daha sonra bu bileşiklerin uygun bir şekilde elektropolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilip konjuge polimer elde edilip edilemeyeceği incelenmiştir. 2,2'-bis(2-tiyenil)propan polimerleşmezken bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan bileşiğinin polimerleştiği gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda düşük bant aralığına sahip polimer elde edildiği rapor edilmiştir (Benincori vd. 2003).



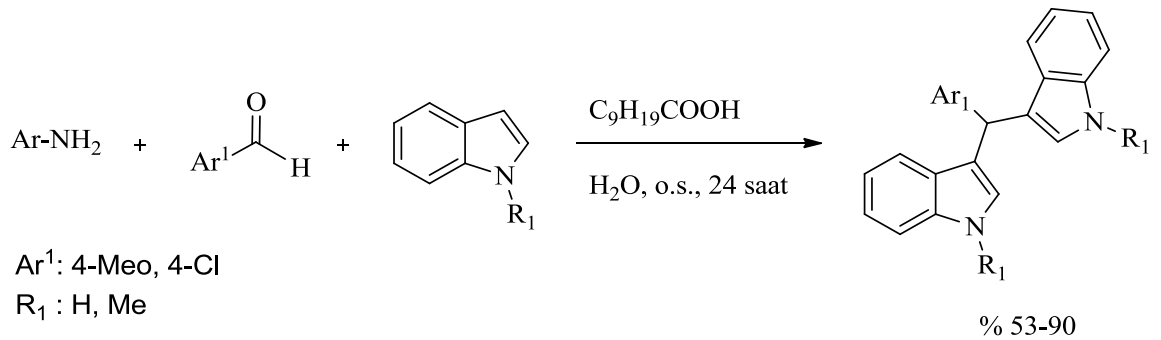
Ir-Sn katalizörü kullanılarak di- ve triarilmetan türevleri sentezlenmiştir. Aren ve heteroareenlerin, alifatik ve aromatik aldehit türevleri ile $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-SnCl}_4$ katalizli reaksiyonu sonucu yüksek verimler ile triarilmetan türevleri (TRAMs) elde edilmiştir. (Şekil 2.7). Bu reaksiyonda tiyofen de kullanılarak ditiyenilarilmetan bileşiği %63 verim ile elde edilmiştir (Podder vd. 2006).



R: H, Alkil, Aril, Heteroaril
ArH: Aren, N,O,S-Heteroarenler

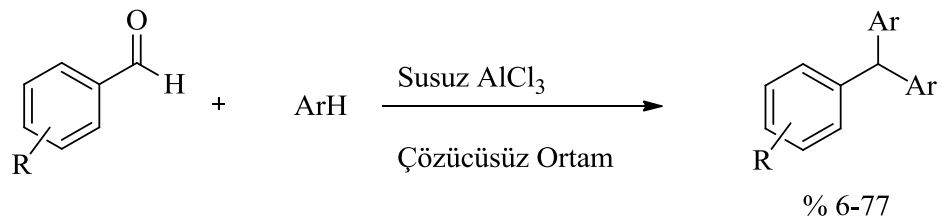
Şekil 2.7 [Ir(COD)Cl]₂-SnCl₄ katalizli triarilmetan sentezi

İndol, primer amin ve aldehit arasında gerçekleşen karboksilik asit katalizli çok bileşenli reaksiyonu ile triarilmetan türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.8) (Kobayashi vd. 2006).



Şekil 2.8 Karboksilik asit katalizli indol ve aromatik aldehitlerin reaksiyonu

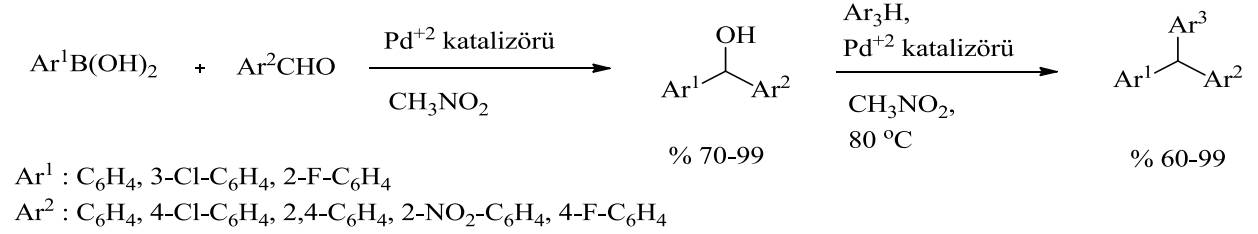
Susuz alüminyum klorür katalizörü kullanılarak aldehitler ile arenlerin çözücüsüz tandem Friedel-Crafts arillenme reaksiyonu sonucu triarilmetan bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.9) (Xu vd. 2006).



R: H, 4-F, 4-Cl, 4-NO₂, 4-MeO, 4-Naftil
Ar: 4-MeSC₆H₄

Şekil 2.9 Tandem Friedel-Crafts arillenmesi

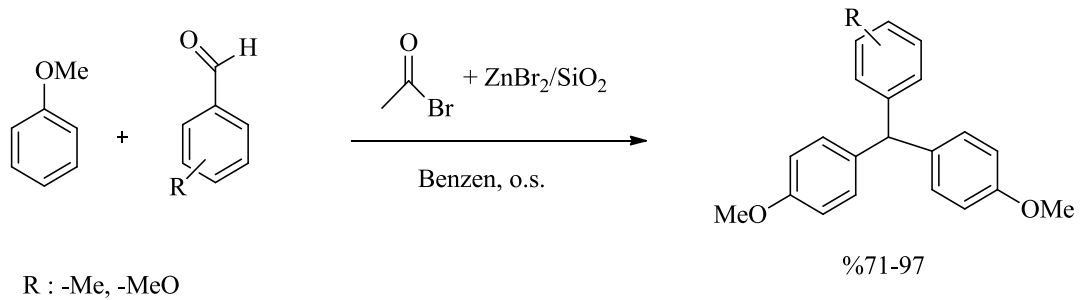
iki aşamalı reaksiyon sonucunda aril aldehitlerden asimetrik triarilmetanlar elde edilmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Triarilmetan türevlerinin iki aşamalı sentezi

Aril boronik asitler ile aromatik aldehitlerin palladyum katalizli arillenmesi sonucu diarilmetanoller elde edilmiş ve oluşan ürünler elektronca zengin aldehitler ile reaksiyona sokulmuştur (Lu vd. 2007).

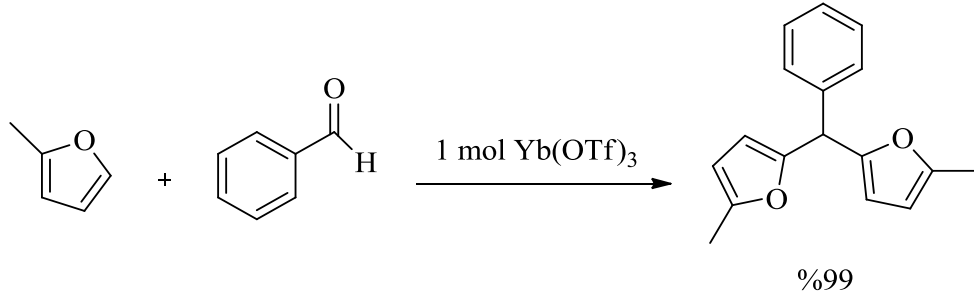
Asetil bromür ve silika jel destekli çinko bromür kullanılarak oda sıcaklığında aromatik aldehitlerin arenler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu triarilmetan türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Çinko bromür silisyum dioksit katalizli aromatik aldehitlerin metoksibenzen ile kondenzasyon reaksiyonu

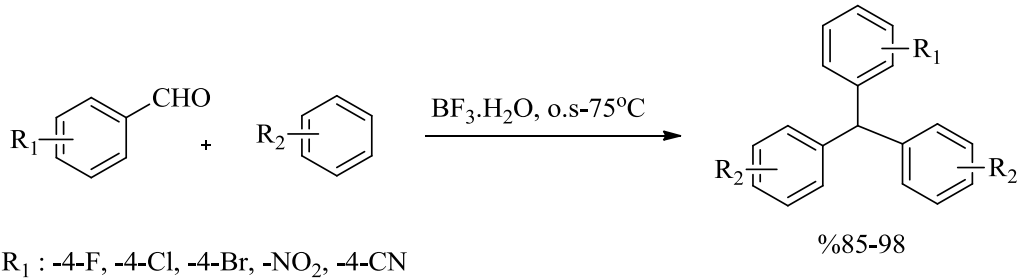
Aromatik aldehit ve aren miktarının değişimi gibi reaksiyon ürününü kontrol eden çeşitli faktörler olduğu belirlenmiştir. Aren aldehit oranı 4:1 iken sadece istenilen ürün triarilmetanın oluştuğunu, aren aldehit oranı 1:3 iken ise sadece 9,10-diaril antrasen ürününün oluştuğu gözlemlenmiştir ve ortama asetil bromür ve çinko bromür ilave edilince triarilmetanın yüksek verimle elde edilmiştir (Kodomari vd. 2008).

Triarilmetanları sentezi için aromatik aldehytlerin bis-arilleme reaksiyonları üzerine çalışmalar yapılmıştır ve katalizör olarak yiterbiyum triflat lantanit tuzu kullanılmıştır (Şekil 2.12). Reaksiyonda aren olarak anisol kullanıldığında sadece para sübstitüe ürün elde edildiği, reaksiyon uygun koşullarda 2-metilfuran ile gerçekleştirildiğinde triarilmetan bileşiğinin yüksek verimlerle elde edildiği gözlemlenmiştir (Genovese vd. 2009).



Şekil 2.12 Yiterbiyum katalizli furan ile aromatik aldehytlerin arillenmesi

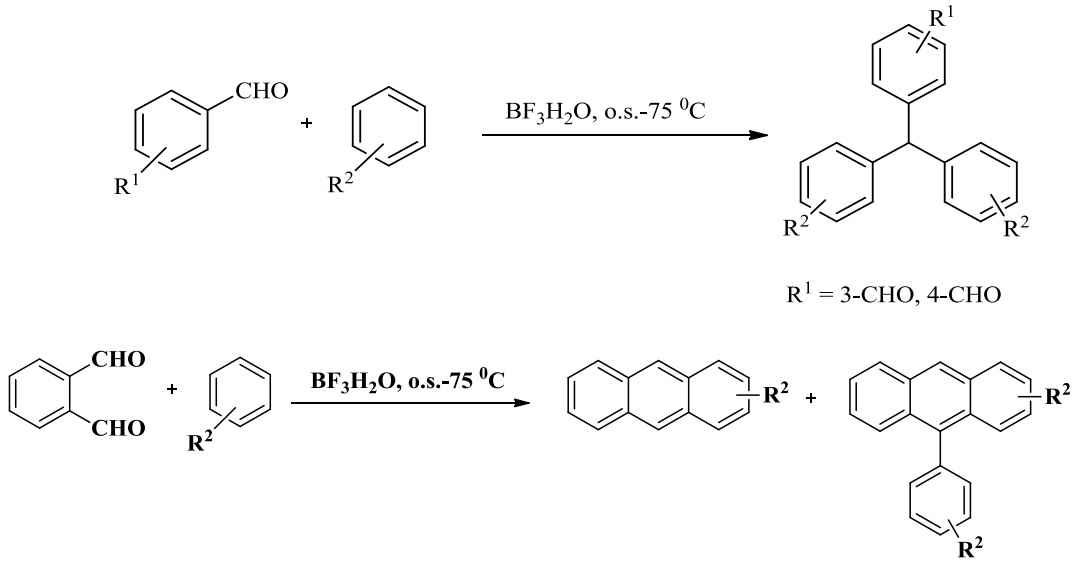
Triarilmetanların sentezi, aromatik aldehytlerin bortriflor katalizli arilleme reaksiyonu ile gerçekleşmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Bortriflor katalizli aromatik aldehytlerin benzen türevleri ile arillenmesi

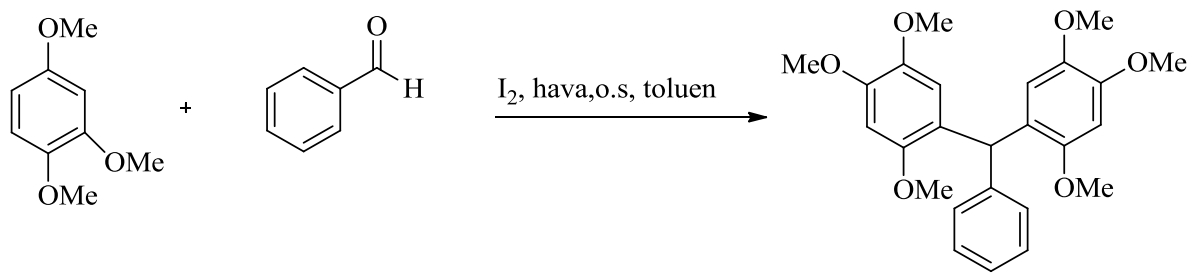
Bortriflor sadece katalizör olarak değil aynı zamanda çok etkili elektrofilik özellik gösterebilen protik çözücü olarak da rol oynamıştır. Benzen ile sırasıyla p-tolulaldehit, p-anisalaldehit ve 2- naftilaldehit gibi elektronca zengin aromatikler reaksiyona girdiğinde çoğunlukla p-tolulaldehit, p-anisalaldehit, fenol ve 2-naftilaldehit için trifenilmetan, naftalen ve B-naftol'u verdiği gözlemlenmiştir. Elektronca zengin arenler ile reaksiyonun hızlı, elektronca fakir arenlerde ise yavaş olduğu belirtilmiştir.

Reaksiyon 1,3- ve 1,4-ftalaldehitler ile gerçekleştirildiğinde yalnızca bir konumda bulunan aldehit ile reaksiyona girdiğini ve diarilmetilbenzaldehitlerin elde edildiği gözlenmiştir. Fakat ftalaldehit ile arenlerin reaksiyonu sonucu 9,10-diarilantrasen ve antrasen ile birlikte 9-arilantrasenler de elde edilmiştir (Şekil 2.14) (G. A. Olah vd. 2009).



Şekil 2.14 Bortriflor asit katalizör varlığında antrasen türevlerinin oluşumu

Triarilmetanların sentezinde arenler ile aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu için Lewis asidi olarak iyot kullanılmıştır (Şekil 2.15).

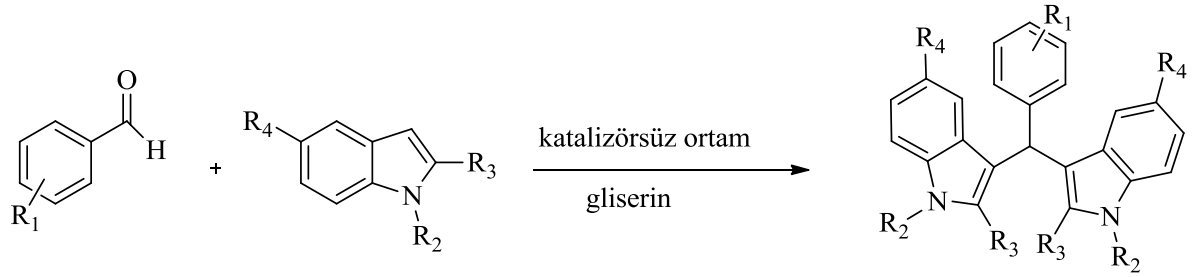


Şekil 2.15 İyot katalizli 1,2,4-trimetoksibenzen ile benzaldehitin arillenmesi

Arenler ile alifatik aldehitlerin iyot katalizli Friedel-Crafts alkillemesi ile diaril alkanlar oluşurken, aromatik aldehitler ile reaksiyonu sonucu triarilmetanlar oluşmuştur. Bu reaksiyonda diklormetan ve tolueinin uygun çözücü olduğu ve propanal ile

diklormetanda diarilalkanın düşük verimlerle elde edildiği toluenle ise daha yüksek verimlerle elde edildiği gözlenmiştir (Jaratjaroonphong vd. 2009).

Aromatik aldehytlerin elektrofilik reaksiyonu ile triarilmetan türevleri katalizörsüz olarak sentezlenmiştir (Şekil 2.16).



R₁ : 2-OH, 4-NHCOCH₃

R₂ : -H, -Me

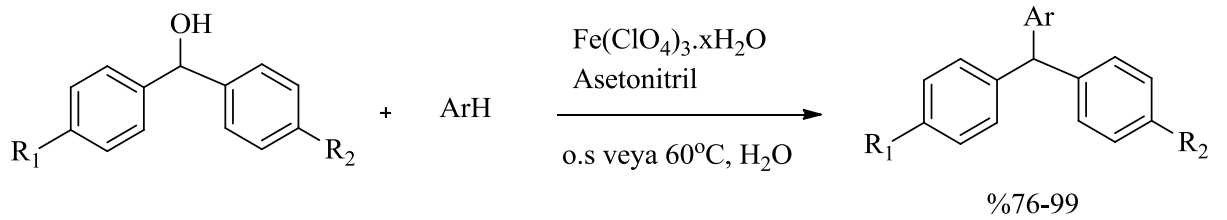
R₃ : -Me, -C₆H₅

R₄ : -H, -MeO

Şekil 2. 16 Katalizörsüz ortamda triarilmetan türevlerinin sentezi

Reaksiyonda gliserol kullanılmış ve aldehytlerin arillemesi için toksik metal içeren katalizör kullanmaktan kaçınılmıştır. Sterik etki ve elektronik etkinin reaksiyonun hızında ve reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesinde önemli rol oynadığı gözlenmiştir. Alkil gruplarının elektron salıcı özelliklerinden ve sterik etkisinden dolayı katılma reaksiyonu kolay ve tek taraflı gerçekleşmiştir (Gu. vd. 2009).

Triarilmetanların sentezi için katalizör olarak hidratlı demir perklorat ve elektronca zengin aren kullanılarak benzhidroller arillenmiştir (Şekil 2.17) (Kim vd. 2010).

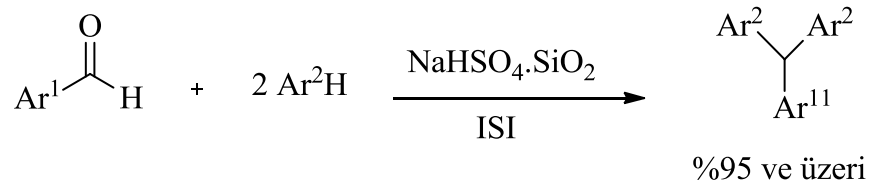


R₁, R₂ : -H, -Cl, -F, -MeO

Ar : indol, N-Metilindol, 5-Metoksiindol, 5-Bromoindol,
2-Metilindol, 6-Karboksimetilindol, 1,2,3-Trimetoksibenzen,
1,2,4-Trimetoksibenzen, 1,4-Dimetoksibenzen, Anisol

Şekil 2.17 Hidratlı demir perklorat katalizli diarilmetanollerin benzen türevleri ile arillenmesi

Tiyofen bileşiğini içeren triarilmetan bileşiklerinin sentezinde genellikle toksik içerikli olan ve hazırlanması ile reaksiyon sonrası uzaklaştırılması kolay olmayan, pahalı katalizörler kullanılmıştır. 2010 yılında W. Dun ve ekibi Çevreye duyarlı, ucuz şekilde elde edilip ve kolay hazırlanabilen NaHSO₄.SiO₂ katalizli aromatik aldehitlerin arillenmesi veya heteroarillenmesi ile triarilmetan türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.18).



Ar¹ : -C₆H₅, -2-Tiyofen, -4-MeOC₆H₄, -3-OHC₆H₄,
-4-BrC₆H₄, -4-NO₂C₆H₄, -3-NO₂C₆H₄, -3,4-(OCH₂O)-C₆H₃
3-MeO-4-HO-C₆H₃, -3-HO-4-MeO-C₆H₃

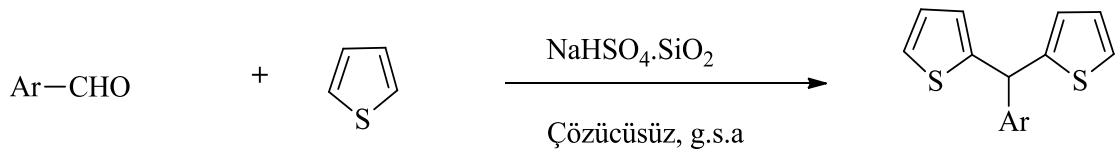
Ar² : Tiyofen, -MeC₆H₅, -MeOC₆H₅, -1,3(MeO)₂C₆H₃,
-1,3,4(MeO)₃C₆H₃, -N(Me)₂C₆H₅

Şekil 2.18 Silika-jel destekli sodyum hidrojen sülfat katalizli aromatik aldehitlerin bisarilleme reaksiyonu

Bu çalışmada reaksiyon şartları optimize edilerek reaksiyon veriminin önemli bir şekilde çözücüye bağlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin, düşük kaynama noktasına sahip

CH₂Cl₂ çözücüsü içerisinde reaksiyon gerçekleşmediği gibi aynı zamanda reaksiyonun DMF, THF, 1,4-dioksan gibi polar çözücülerde de gerçekleşmediği gözlenmiştir. Reaksiyon veriminin en yüksek olarak tiyofenin hem çözücü hem de reaktif olarak kullanılmasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı zamanda katalitik miktarın reaksiyon verimine olan etkisi de incelenmiştir. En iyi verim orta miktarda katalizör kullanıldığında gerçekleşmiştir. Katalizör miktarını arttırmak reaksiyon verimine etki etmemiş, katalizör miktarının düşürülmesi ise reaksiyon verimini düşürmüş ve reaksiyonun süresini uzatmıştır.

Ayrıca farklı benzaldehit türevleri ile çözücüsüz ortamda farklı ditiyeni larilmetan türevleri sentezlenerek reaksiyon koşulları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

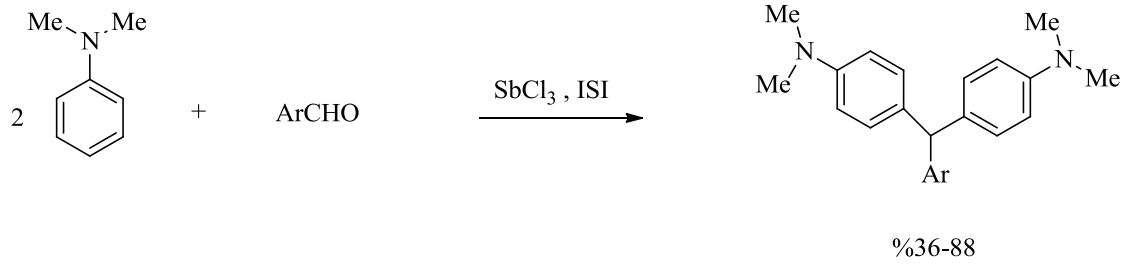


Ar : -C₆H₅, -2-Tiyofen, -4-MeOC₆H₄, -3-OHC₆H₄,
 -4-BrC₆H₄, -4-NO₂C₆H₄, -3-NO₂C₆H₄, -3,4-(OCH₂O)-C₆H₃
 3-MeO-4-HO-C₆H₃, -3-HO-4-MeO-C₆H₃

Şekil 2.19 NaHSO₄.SiO₂ varlığında çeşitli benzaldehit türevleri ile tiyofenin katılma reaksiyonu

Bu reaksiyonda, 3-nitrobenzaldehit, 4-nitrobenzaldehit ve 4-bromobenzaldehit gibi elektron çekici grup süstitüye benzaldehit türevleri ile daha kısa sürede ve yüksek verimlerde reaksiyon gerçekleşirken, 3-hidroksi veya 4-hidroksibenzaldehit gibi elektron salıcı grup süstitüye benzaldehit türevlerinin kullanılması düşük verimlerde ve uzun sürede reaksiyonun gerçekleşmesine sebep olmuştur (Duan vd. 2010).

Triarilmetanların sentezi için tek bir kapta çözücüsüz ortamda N,N-dimetil anilinler ile aldehitlerin, antimon klorür katalizli kondenzasyon reaksiyonu gösterilmiştir (Şekil 2.20) (Bardajee 2011).

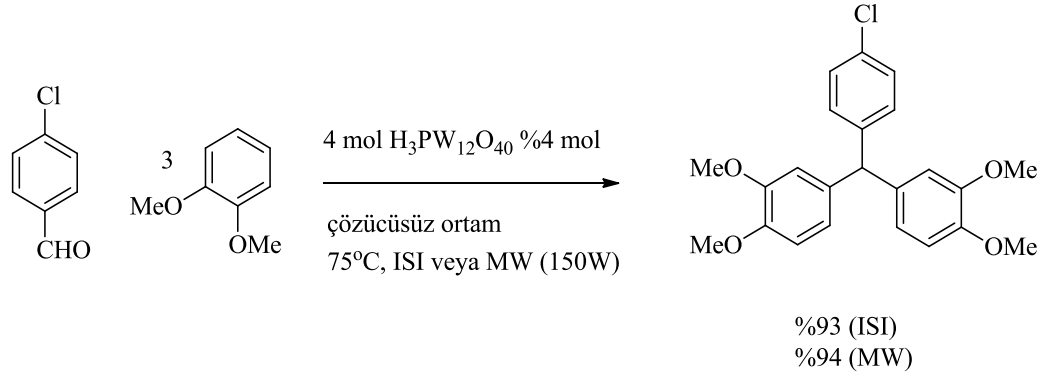


AR : 2-NO₂-C₆H₄, 3-NO₂-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄, 4-F, 2-Cl-C₆H₄,
 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 4-Me-C₆H₄, 4-MeO-C₆H₄,
 4-N(Me)₂-C₆H₄, Piridin, Furan, Tiyofen

Şekil 2.20 Antimon klorür katalizli benzaldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu

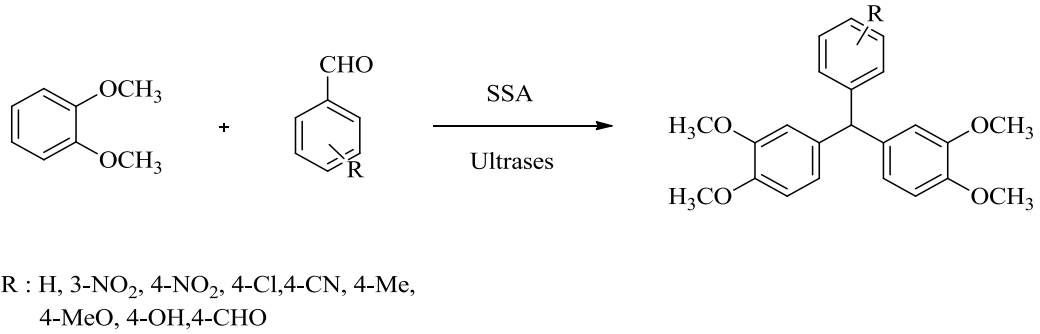
Bu yöntem işlevsel olarak basit ve geniş bir alanda uygulanabildiği gözlemlenmiştir. Lewis asidi antimon klorürün karbonil grubunun oksijeni ile kompleks oluşturacağı ve bundan dolayı karbonil grubunun elektrofilliğinin artacağı gösterilmiştir.

Aromatik aldehitlerin bis arillenmesi uygun koşullar altında tek bir kap içerisinde klasik veya mikrodalga yöntemi ile katalizör olarak fosfotungstik asiti kullanılarak triarilmetan bileşikleri sentezlenmiştir. Elektron çekici gruplar bulunduran aldehitler ile uygun triarilmetan bileşikleri yüksek verimlerle elde edinmiş, elektron salıcı gruplara sahip aldehitlerin reaksiyonu ile başarısız olduğu gözlenmiştir. Fakat aromatik aldehitlerin klasik veya mikrodalga yöntemi ile uygun koşullar altında ısıtılarak veratrol (1,2-dimetoksibenzen) ile reaksiyonunda yüksek verimlerde triarilmetanların sentezlenmesi başarılmıştır (Şekil 2.21). Aren miktarı arttırıldığında diveratrilarilmetanlar oluşmuş, aromatik aldehit ile diveratrilarilmetanların asetik asit ve asetik anhidrit varlığında reaksiyona girmesi 9,10-diarilantraseni oluşturmuştur (Baltork vd. 2011).



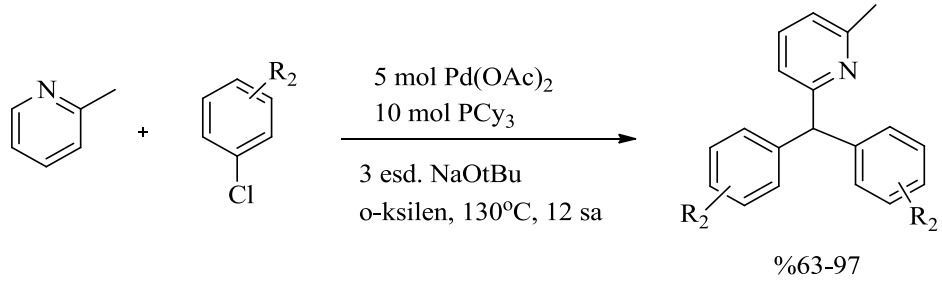
Şekil 2.21 Fosfotungstik asit katalizli 1,2-dimetoksi-benzen ile 4-klor-benzaldehit'in bisarillenmesi

Triarilmetanların sentezi için uygulanan diğer bir yöntem, ultrases yöntemi ile silikasülfirik asit katalizli gerçekleştirilen sentezin çevre dostu ve etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.22) (Baltork vd. 2011).



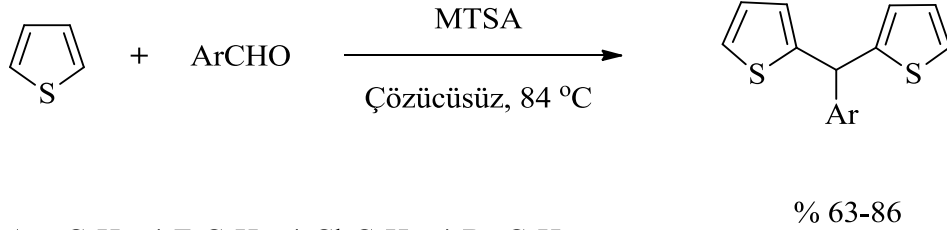
Şekil 2.22 Silika sülfirik asit katalizli ultrases yöntemi ile aromatik aldehitlerin arillenmesi

Etkili bir katalizör olan palladyum ile aromatik halojenürler ve piridin türevinin diarillenmesi sonucu diarilpiridinmetan türevi sentezlenmiştir Şekil 2.23) (Li vd. 2011).



Şekil 2.23 2-metil piridin ile benzen klorür türevinin paladyum katalizli eşleşme reaksiyonu

Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sentezi için, katalizör olarak melamin trisülfonik asit kullanılarak çözücüsüz ortamda tiyofen ile benzaldehit türevleri reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.24) (Wu vd. 2012).



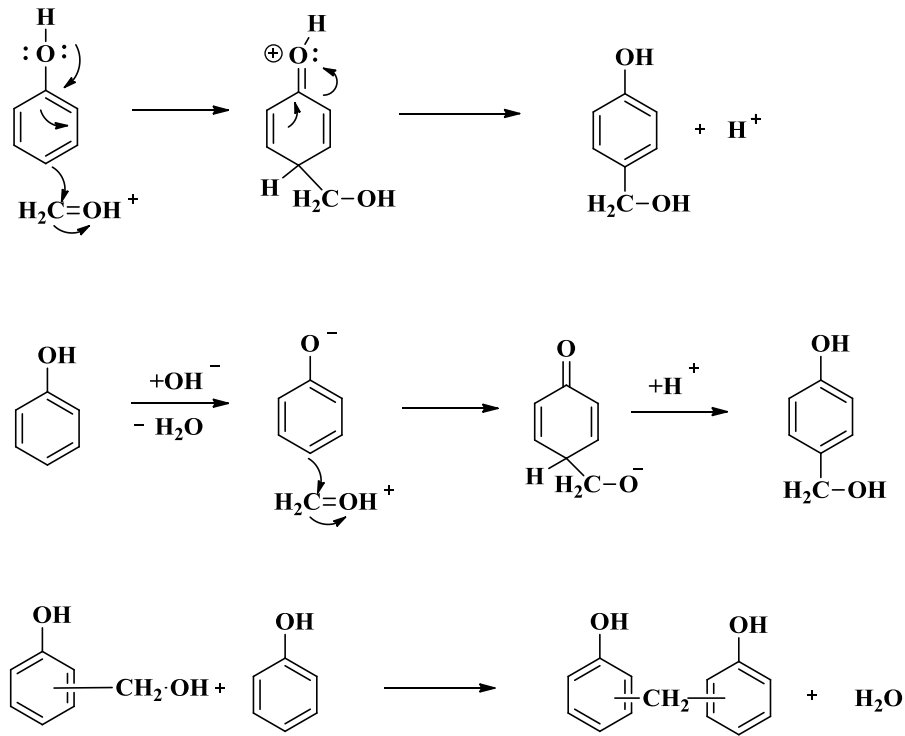
Ar : C₆H₅, 4-F-C₆H₄, 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄
4-NO₂-C₆H₄, 4-MeO-C₆H₄, 4-Me-C₆H₄
4-OH-C₆H₄, 4-MeO-3-OH-C₆H₃,
3,4-(OCH₂O)-C₆H₃, 2-Tiyenil, 2-Furanil

Şekil 2.24 Çözücüsüz ortamda MTSA katalizli ditiyenilarilmetan sentezi

Reaksiyon şartları belirlendikten sonra aynı zamanda tiyofenin farklı benzaldehit türevleri ile reaksiyonu üzerinde de denemeler yapılmış ve genellikle elektron salıcı grup süstitüe benzaldehitlerin aksine elektron çekici grup süstitüe benzaldehitler ile gerçekleşen reaksiyonda sürelerin kısaldığı ve oluşan ditiyenilarilmetan bileşiklerin verimlerinin arttığı gözlenmiştir.

2.2 Tiyofen Bazlı Diaril veya Triarilmetan Türevlerinin Polimerizasyon Reaksiyonları

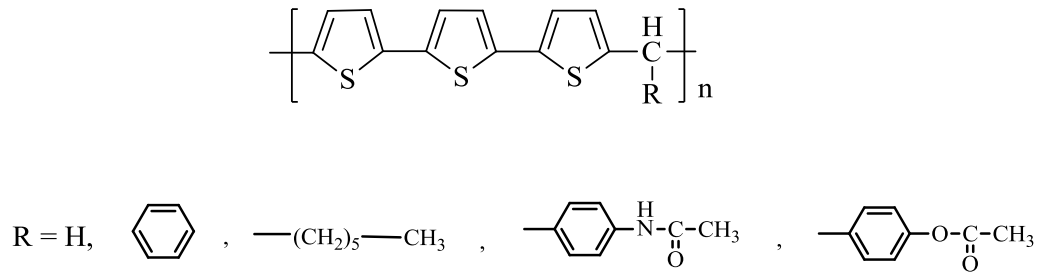
Von Bayer, fenol ve formaldehit bileşimini asit katalizli polikondenzasyon reaksiyonu sonucu polimerleştirerek fenolik reçine olan ilk difenilmetan türevinin polimerini elde etmiştir (Şekil 2.25) (Hesse vd. 2005). Reçinenin eldesinden sonra 1909 yılında Baekeland ilk plastiği keşfetmiştir. Plastiklerin keşfi ile 1930 yıllarında bu tarz bileşiklerin sentezine yönelik çalışmaların önemi artmış ve 1930 yılından sonra reçine gibi plastiklerin sentezine yönelik çalışmalar Euler, Hultzscht, Megson, Ziegler ve diğer bilim insanları tarafında geliştirilmeye başlanmış, farklı reçine türevleri sentezlenmiştir. Böylelikle sentezlenen bu polimerler termoset ve yalıtkan malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.25 Fenol formaldehit reaksiyon mekanizması

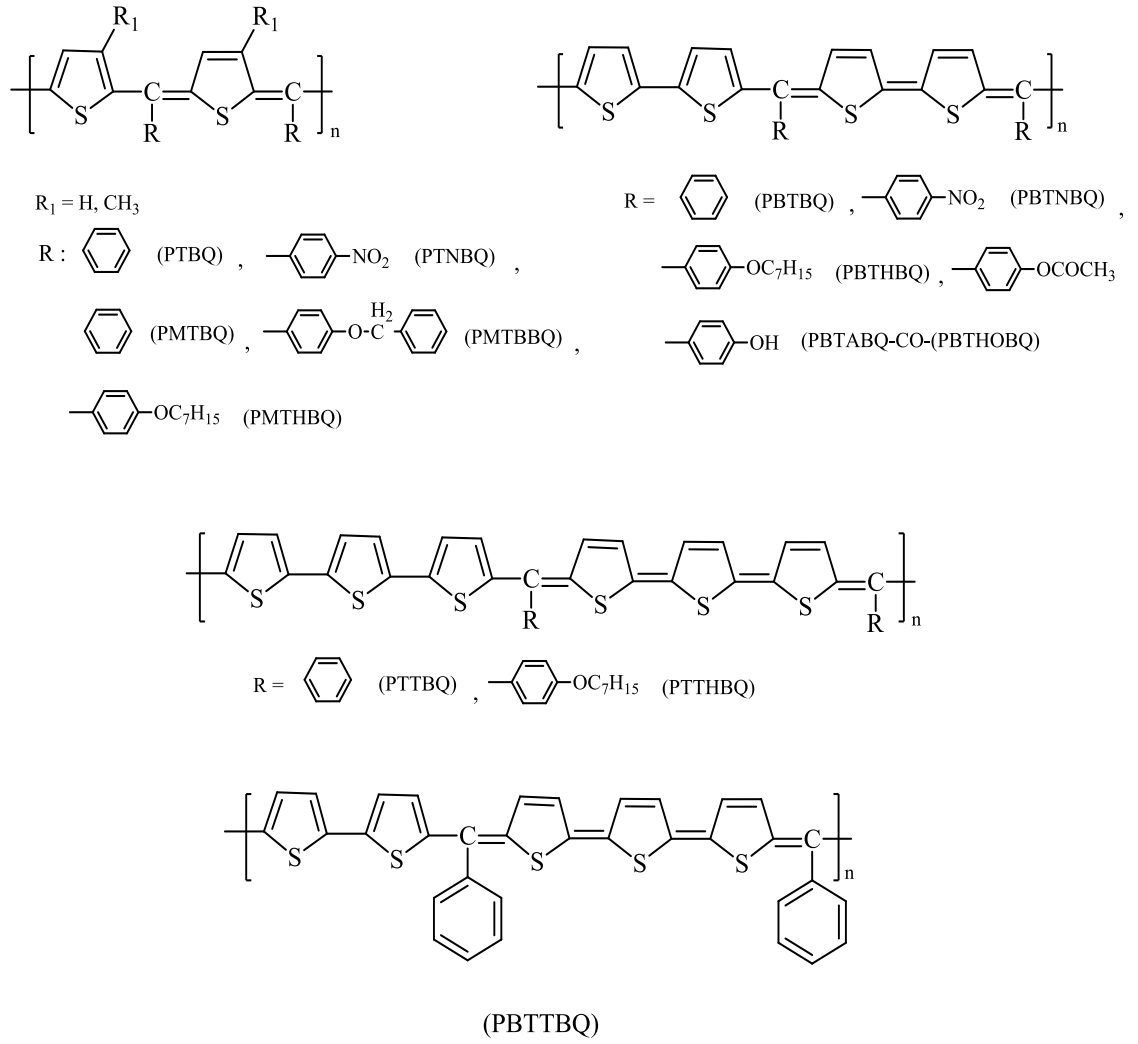
Tiyofen içeren difenilmetan bileşiklerinin polimerleşmesini ise ilk olarak 1990 yılında Jenekhe incelemiştir. Jenekhe, aldehit türevleri ile tiyofenilin asit katalizli polimerleşmesi üzerine çalışmalar yapmış ve böylece ana zincir üzerinde metilen

köprüsü bulunan tertiyofenilmetilen türünde polimerler elde etmeyi başarmıştır (Şekil 2.26). Ayrıca $-CRH$ köprü grupları içeren politertiyofenlerin (PTTs) organik çözücülerde çözündüğünü gözlemiştir. Metilen köprülü olan, poli[α -(5,5''-tertiyenil)metilen] (PTTM) oldukça kristal bir yapıya sahip olurken, benziliden ve heptiliden-köprülü polimerlerin daha çok amorf bir yapıya sahip olduğunu karakterize etmiştir. Jenekhe, sentezlenen bu polimer örnekleri ile literatürde ilk defa yüksek konjugasyona sahip metilen köprülü tiyofen bileşiklerinin elde edildiğini ortaya koymuş ve ayrıca bu polimerler organik yarıiletken süperörgülerin ilk örnekleri olmuştur.



Şekil 2.26 Metilen köprülü aromatik heterosiklik polimerlerin yapısı

Daha sonra 1995 yılında Chen ve Jenekhe düşük bant aralığına sahip iletken polimer tabanlı konjuge poli(heteroarilenmetin)'in yapısı, özellikleri ve sentezi üzerine çalışmalar yapmışlardır (Şekil 2.27).

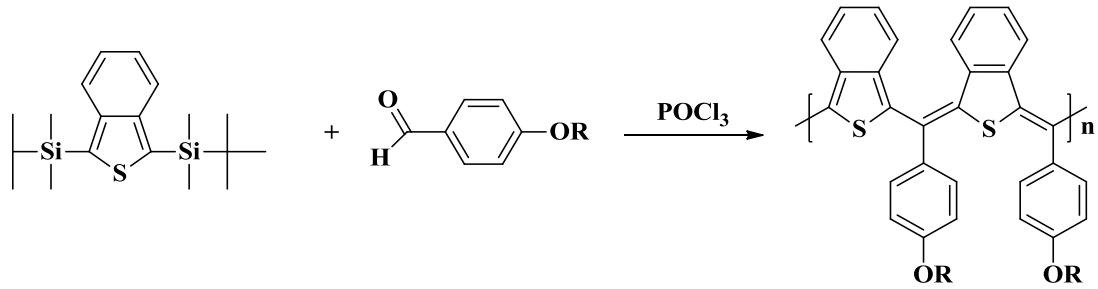


Şekil 2.27 Çeşitli poli(tertiyofenidilmetilen) türevleri

Birçok çözünebilen çeşitli 2,5-tiyenil halkaları ile birlikte konjuge poli(heteroarilenmetin) türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilerek çok düşük optik ve elektrokimyasal bant aralıklarına sahip oldukları gösterilmiştir. Konjuge poli(heteroarilen metin) türevlerinin bant aralıkları, redoks potansiyelleri, iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgisi gibi elektrokimyasal ve optik özelliklerinin, metin karbonu üzerinde bulunan donör veya akseptör özellikteki yan gruplar ve ana zincirde yer alan kinoid yapıları tarafından önemli bir şekilde değişikliklere uğradığı gözlenmiştir. Bazı poli(heteroarilen metin) türevlerinin bant aralıkları (E_g) yaklaşık 2 eV olan politiyofeninkinden daha düşük oldukları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin bant aralıkları (E_g): PBTHBQ ($E_g = 1.14$ eV); PBTBQ ($E_g = 1.27$ eV); PBTTBQ ($E_g = 1.31$ eV); ve PBTNBQ ($E_g = 1.45$ eV)'dur. Bu aynı dört polimer 0.29 – 0.54 V (SCE)

aralığında oksidasyon potansiyel piklerine ve -1.82 – -1.49 V (SCE) aralığında ise indirgenme potansiyel piklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. İyot ile doplanmış olan ince film PBTBQ, PBTNBQ ve PBTHBQ polimerlerinin elektriksel iletkenlikleri, 10^{-7} S/cm'den daha düşük olan doplanmamış malzemeler ile karşılaştırıldıklarında; sırasıyla, 6×10^{-3} , 2.2×10^{-3} ve 1.6×10^{-1} S/cm oldukları belirlenmiştir. Bu sonuçlarda, poli(heteroarilen metilen) türevlerinin oksidatif dehidrojenasyonu ile hazırlanabilen poli(heteroarilen metin)'lerin düşük bant aralıklarına sahip olduklarını onaylamaktadır.

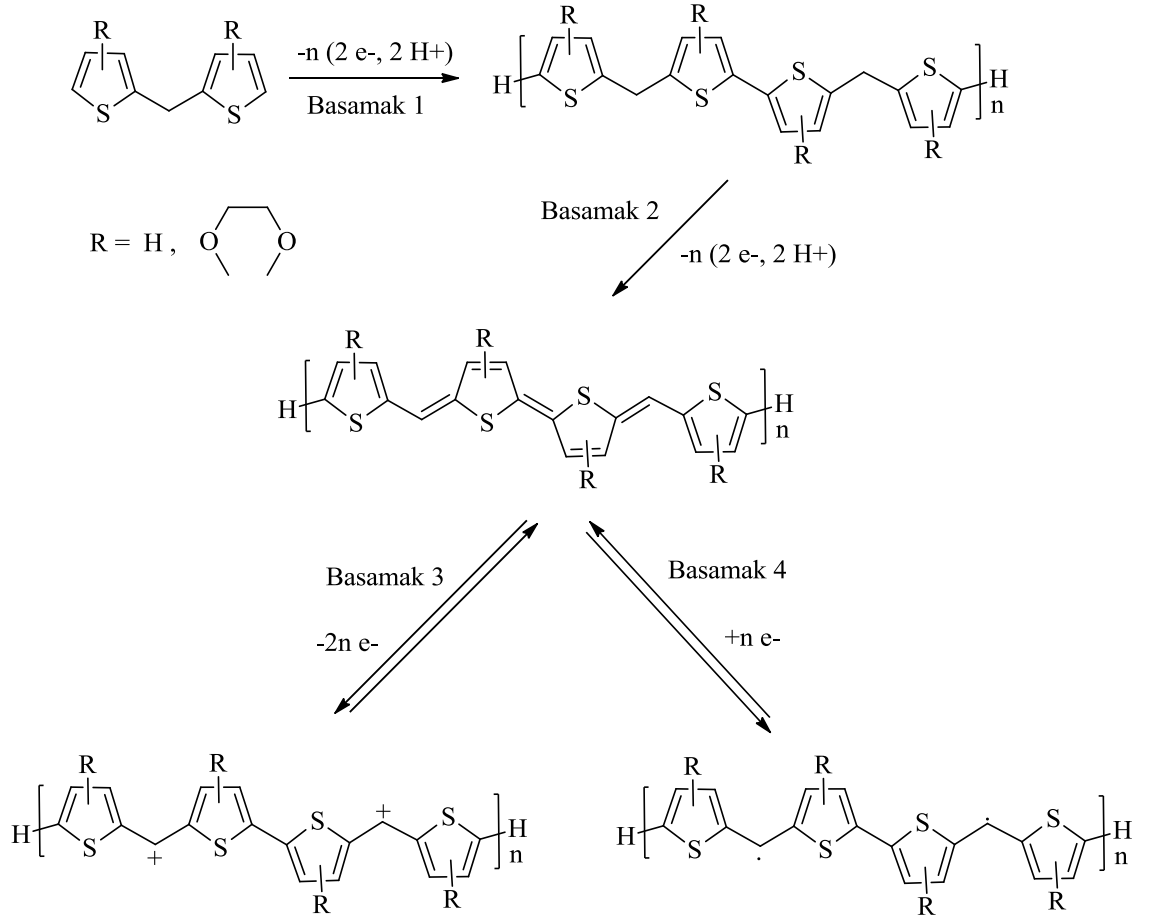
Bu tür polimerlerin keşfinden sonra, POCl_3 varlığında 1,3-bis(tert-bütildimetilsilil)izotiyanaften ile benzaldehit türevlerinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu poli(izotiyanaften metin)'in yeni türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.28) (Kiebooms vd. 2001).



Şekil 2.28 POCl_3 varlığında poli(izotiyanaften metin) reaksiyonu

Tüm polimer türevlerinin bir çok yaygın çözücülerde çözünebildiği ve bunların 1.2 ile 1.3 eV bant aralıklarına sahip, elektriksel iletkenlikleri ise iyot buharı ile katkılıandığında $10^{-4} - 10^{-5}$ S/cm aralığında oldukları gözlenmiştir.

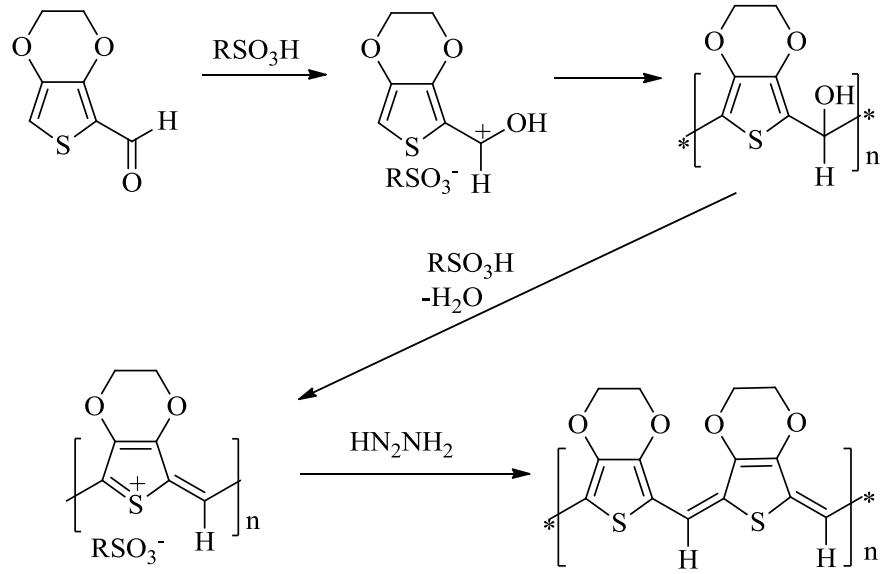
Tiziana Benincori daha önce şekil 2.5 - 2.6'da gösterildiği gibi sentezledikleri bis(2-tiyenil)metan bileşiklerinin elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde ettikleri poli(ditiyenilenmetin)'lerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin karakterizasyonları üzerinde çalışma yapmışlardır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan ve Bis(2-tiyenil)metan bileşiğinin elektrokimyasal polimerizasyonu

Konjugasyon oluşumu sonucunda EDOT türevi ile gerçekleştirilen polimerik yapının politiyofenden (~ 2.1 eV) daha düşük bant aralığına (~ 1.2 eV) sahip olduğu gözlenmiş, aynı zamanda bis[2-(3,4-etilendioksi)tiyenil]metan bileşiğinin bis(2-tiyenil)metan bileşiğine göre daha düşük potansiyel aralığında (~ 1.2 eV) oksidasyona uğradığı ve daha düşük bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir.

Poli(tiyofenmetin)'i basit bir şekilde sentezleyebilmeyi ilk olarak Zaman ve Perepichka (2005) başaramıştır (Şekil 2.30). Tiyofen-2-karbaldehit ve EDOT-2-karbaldehit'i alkil sülfonik asit varlığında polikondenzasyon reaksiyonu sonucu polimerleştirerek tiyofen tabanlı metilen köprüsü içeren bant aralığı ≤ 1 eV olan polimer sentezlemişlerdir.



Şekil 2.30 Poli(EDOT-metin) sentezi

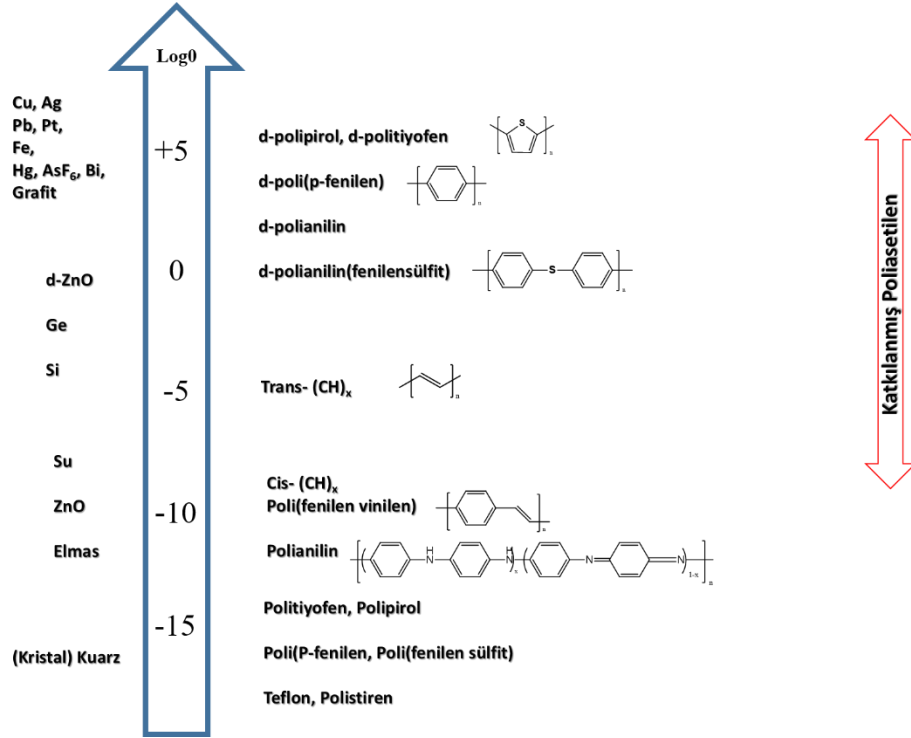
2.3 İletken Polimerler ve Uygulama Alanları

Bundan elli yıl öncesinde karbon tabanlı polimerler yalıtkan malzeme olarak biliniyordu. O zamanlar plastiklerin elektriği ileteceği konusu üzerinde pek durulmadı. Bununla birlikte, plastiklerin elektriği iletebileceği düşüncesi, yeni keşfedilen ve kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerler sayesinde hızlı bir şekilde değişmiştir.

Çoğu polimeri metallerden farklı kılan özelliklerden biri elektriği iletememesidir. Ancak yakın geçmişte, yeni bir sınıf organik polimerler keşfedilmiştir ki bu polimerler elektriği neredeyse metaller kadar iyi iletebilmektedirler. Sentetik metaller olarak adlandırılan materyaller içerisinde sınıflandırılan iletken polimerler pek çok uygulama alanına sahiptir. Dünyada bu konuda çalışma yapan akademik, devlete ait ve endüstriyel laboratuvarların artan sayısı, bu alanın önemini göstermektedir.

1977 yılında, Heeger, McDiarmid, ve Shirakawa iyot, brom ve klor gibi halojenlerin buharı ile elde edilen poliasetileni etkileştirerek, pozitif(p-doping) adı verilen katkılama yöntemi ile yalıtkan özelliğe sahip olan bu poliasetilen filmlerin iletkenlik özelliklerinin

10^7 - 10^8 kat daha arttığını gözlemlemişlerdir. Bu iletken polimerlerin iletkenliğinin anlaşılması açısından metaller ve yalıtkan malzemeler arasında yapılan skala şekil 2.31'de verilmiştir.



Şekil 2.31 Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri

Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid, geliştirdikleri bu çalışma sayesinde "elektronik plastik" döneminin başlamasına sebep olmuşlar ve bu gösterdikleri başarılarından dolayı da 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü almaya hak kazanmışlardır.

2.3.1 İletken polimerlerin sentezi

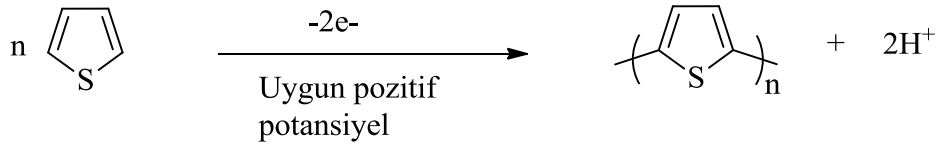
İletken polimerlerin sentezinde en yaygın olarak kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

2.3.1.1 Kimyasal polimerizasyon

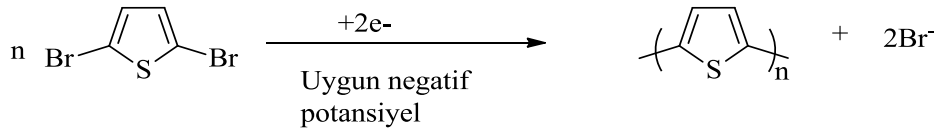
Yükseltgeyici özelliğe sahip FeCl_3 , RuCl_3 , MoCl_5 gibi Lewis asitleri ile yükseltgen özelliğe sahip monomer yapıları bileşiklerin polimerleşmesi kimyasal polimerizasyon tekniğine dayanmaktadır. Kimyasal polimerizasyon tekniğinin dezavantajları; pahalı katalizörler kullanılması, yükseltgenme basamağının tam olarak kontrol edilememesi, çok saf ürünlerin elde edilememesi ve katalizörlerden dolayı toksik maddeler içermesidir.

2.3.1.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi

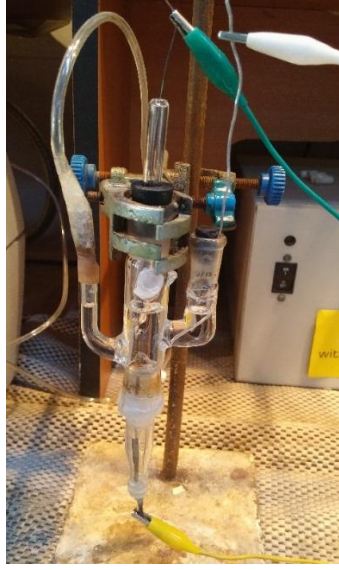
Yükseltgenme ile gerçekleşen anodik polimerizasyon reaksiyonu (Şekil 2.32), indirgenme ile gerçekleşen katodik polimerizasyon reaksiyonu (Şekil 2.33) şeklinde monomer türevleri bu iki elektropolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilir. Bu yöntemde üç elektrot sistemi kullanılır (çalışma elektrot, referans elektrot ve karşıt elektrot) (Şekil 2.34); bu sistem içerisinde monomer uygun destek elektrolit çözeltisi varlığında elektroliz sonucu elektrot yüzeyine polimerleştirilerek polimer filmleri elde edilir.



Şekil 2.32 Tiyofenin anodik polimerizasyon reaksiyonu

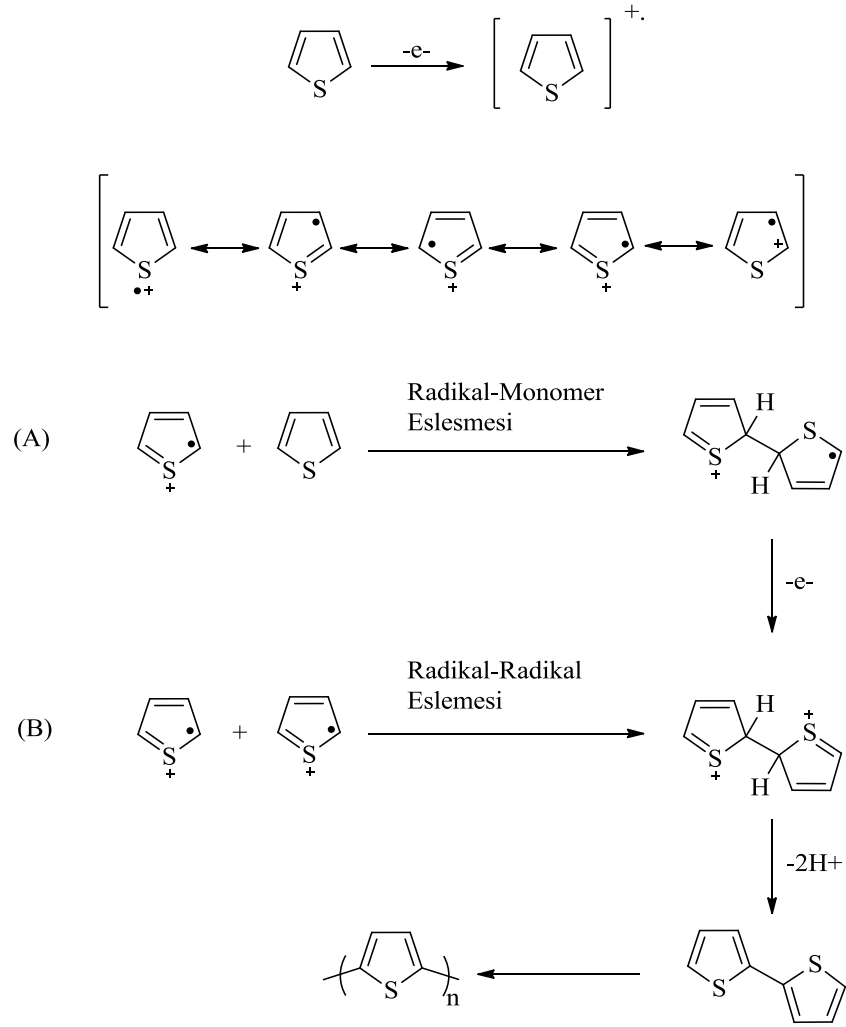


Şekil 2.33 Tiyofenin katodik polimerizasyon reaksiyonu



Şekil 2.34 Elektropolimerizasyonun gerçekleştirildiği üç elektrot sistemi

Elektropolimerizasyon, ECE (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) reaksiyon mekanizmasına göre yürümektedir (Cameron 1949). İlk basamakta monomer yükseltgenerek radikal katyon oluşturur. Elektron transferinin monomerin çözeltilerden difüzyonuna göre daha hızlı olması nedeniyle oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yakınında bulunurlar. İkinci basamakta ise bağlanma iki farklı şekilde gerçekleşir. Bağlanma, iki radikal katyonun eşleşme reaksiyonu ile ya da monomer ile radikal katyonun süstitüsyon reaksiyonu ile gerçekleşebilir. Radikalik süstitüsyon reaksiyon mekanizmasında (A) radikalik katyon, monomer ile reaksiyona girer, daha sonra elektron ve proton kaybederek nötral dimer oluşturur. Oluşan bu dimer yükseltgenerek radikalik hale gelir ve ortamdaki monomere bağlanarak trimer yapıyı meydana getirir. Bağlanmanın bu şekilde devam etmesi ile polimer zinciri uzar. Radikal-radikal eşleşmesi ise (B), iki radikalın bağlanarak dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve devamında protonların kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi basamaklarından oluşur. Uygulanan potansiyel sebebiyle dimer, monomere oranla daha kolay yükseltgenir, radikal katyon meydana gelir ve zincir büyümesi reaksiyonlarıyla polimerizasyon tamamlanır (Şekil 2.35) (Audebert 1995).



Şekil 2.35 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon tepkimesi için önerilen mekanizma

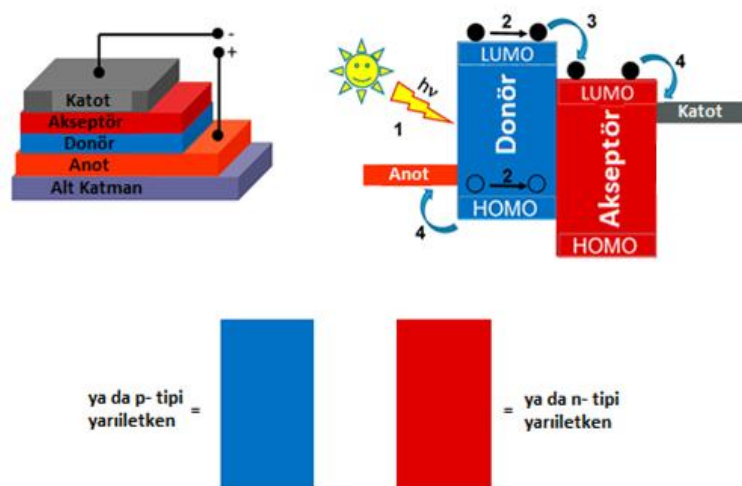
2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler günümüzde, organik fotovoltaiik hücreler (OPV), elektrokromik malzemeler ve cihazları (ECD), ışık saçan diotlar (LEDs ve OLEDs) alan etkili transistörler (FET), süperkapasitörler (SCs) ve aynı zamanda elektrokimyasal sensörler gibi birçok ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında tiyofen tabanlı iletken polimerlerin dezavantajlarından biri olan tiyofenin türevlendirilmesi ve zor koşullarda polimerleştirilmesinin aksine, daha düşük maliyetli, kolay ve uygun ortam koşullarında ditiyenilariometan bileşiklerinin donör-akseptör-

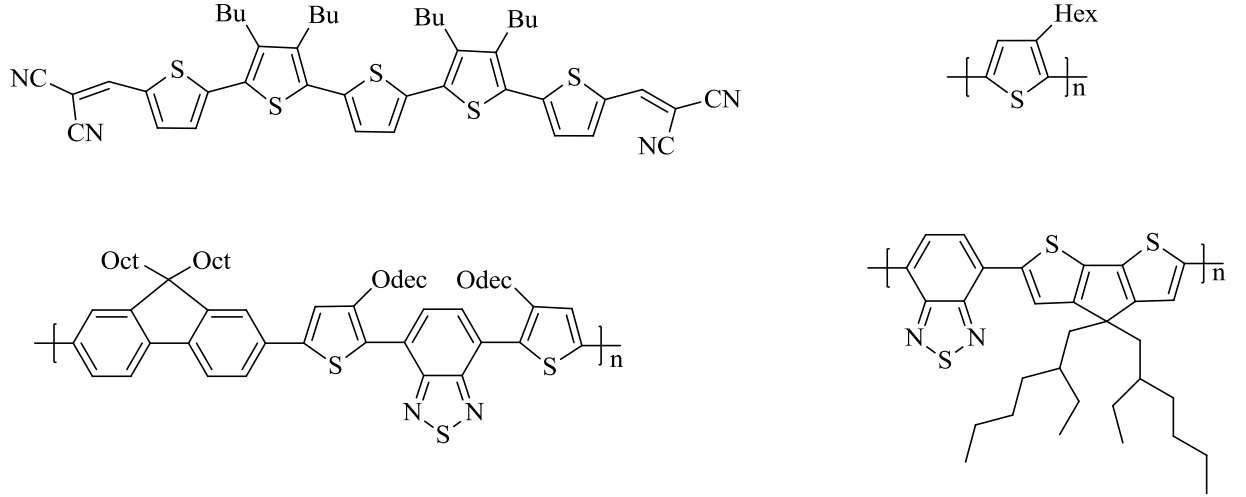
donör kavramına uygun olarak hazırlanması ile ileri zamanlarda bu uygulama alanlarında kullanılabileceği düşünülmüştür.

2.4.1 Organik fotovoltaiik hücre (OPV)

Organik fotovoltaiik hücreler yani güneş pilleri, üzerlerine düşen güneş ışınlarını doğrudan elektrik akımına dönüştürebilen malzemelerdir (Şekil 2.36). İnorganik veya organik olabilen bu hücrelerin yapısında güneş ışınlarını absorplayabilmeleri için aktif malzemeler bulunur. Bu aktif malzemelerin özellikleri yani kullanılan bu malzemelerin yapısı bu açıdan çok önemlidir. İletken polimerler yapılarında bulunan π -konjuge sistemlerinden dolayı elektromanyetik spektrumun mor-ötesi (UV), görünür bölge(Vis) ve ayrıca yakın kızıl ötesi (near-IR) bölgerindeki ışınları absorplayabilirler. Bu nedenle iletken polimerler fotovoltaiik hücrelerde kullanılan aktif malzemeler olarak önemli bir yere sahiptir. Fotovoltaiik hücrelerin gelişimlerini önemli ölçüde artırabilir ve redoks kimyasal işlemi ile daha yüksek elektriksel iletkenlikte sentezlenebilir olmalarından dolayı tiyofen-bazlı konjuge polimerlere olan ilgi 1976'dan sonra önemli bir şekilde artmıştır. Bu tarz polimerler diğer malzemelerden çok daha fazla avantaja sahiptirler ve bu da onların fotovoltaiik hücreler için uygun olduklarını göstermektedir. Şekil 2.37' de fotovoltaiik hücreler için bazı iletken polimer örnekleri verilmiştir.



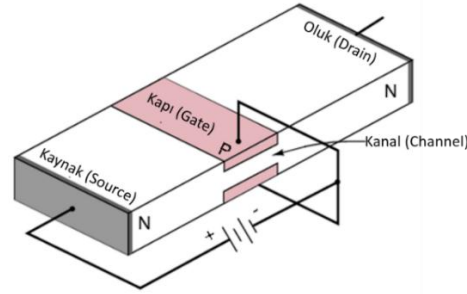
Şekil 2.36 Fotovoltaiik hücrenin çalışma prensibi



Şekil 2.37 Fotovoltaik hücrelerde kullanılan bazı iletken polimer örnekleri

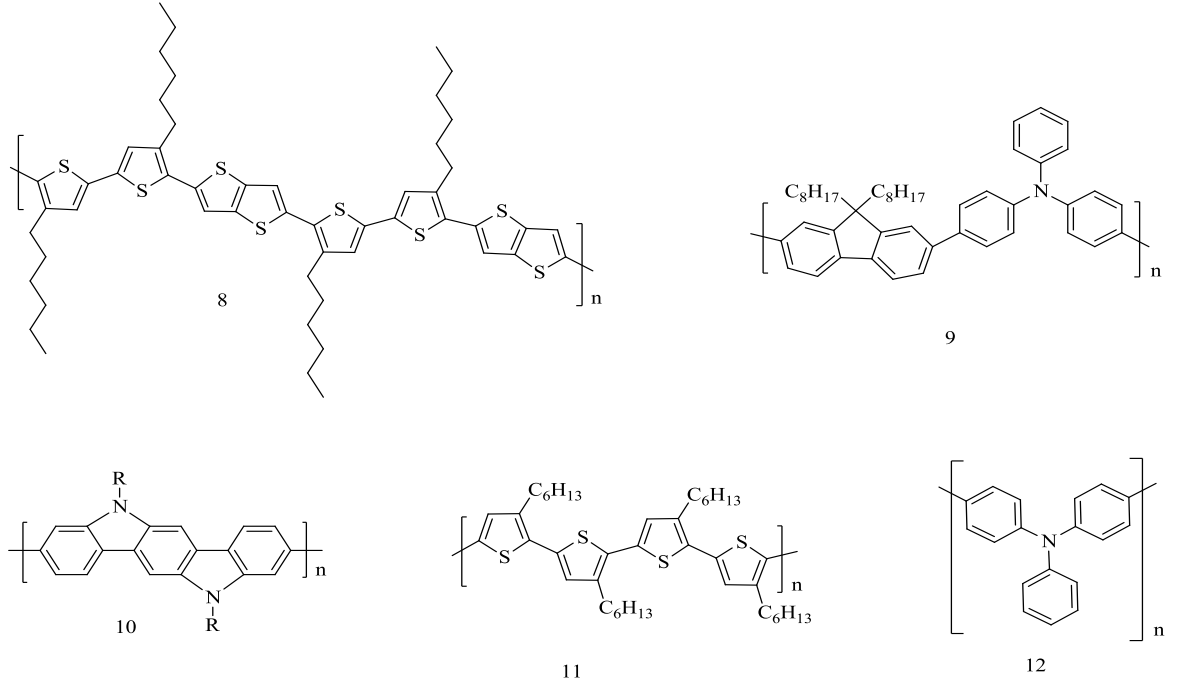
2.4.2 Alan etkili transistörler (FET)

Alan etkili transistör (FET) kaynak (source) ve oluk (drain) ile kapı (gate) arasında organik yarıiletken malzeme bulunan aktif devre elemanıdır (Şekil 2.38). Alan etkili transistör (FET), kapı aracılığı ile yarı iletken malzemenin kanal akımını ayarlayarak elektronik kapı görevi görür, kısaca akımı kontrollü olarak iletir.



Şekil 2.38 Alan etkili transistör (FET)

FET'lerde farklı fonksiyonel grupları içeren tiyofen tabanlı iletken polimerlerin kullanılması üzerinde çok fazla araştırılma yapılmaktadır. Yüksek çözünürlük, kolayca uygulanabilirlik, uygun elektriksel özelliklere sahip olabilme ile kimyasal kararlılıklarından dolayı poli(3-heksiloksitiyofen) ve poli(3-alkiltiyofen) türevleri üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Şekil 2.39'da alan etkili transistörlerde (FET) kullanılan bazı iletken polimerlere örnek verilmiştir.



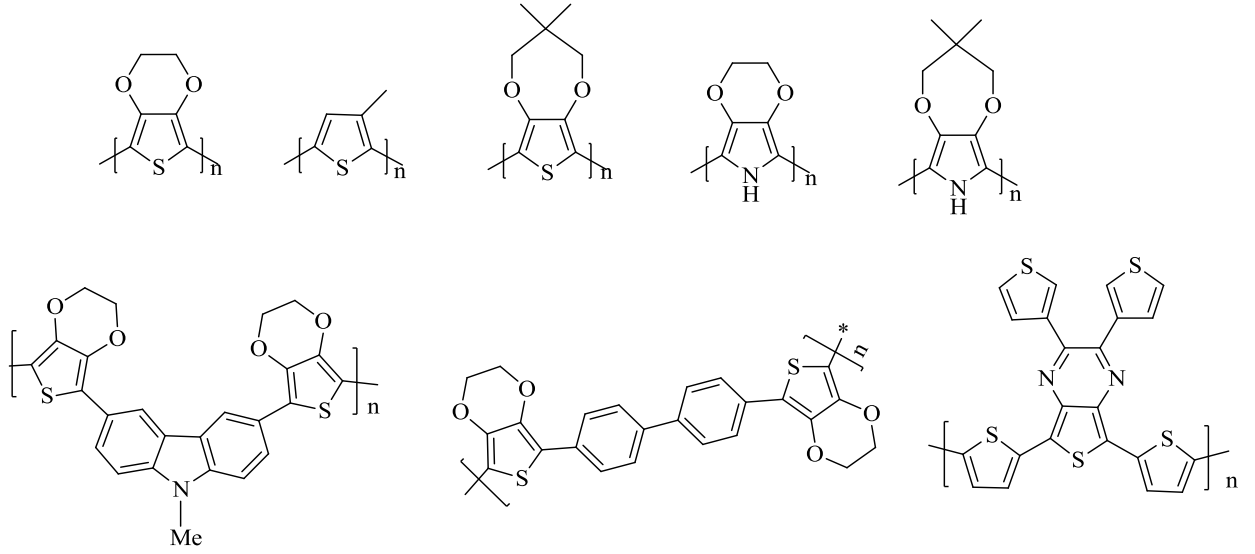
Şekil 2.39 Alan etkili transistörlerde kullanılan bazı iletken polimerler

2.4.3 Elektrokromik cihazlar (ECD)

Elektrokromik cihazlar (ECDs) iki-elektrot sistemli, elektrokimyasal hücreden oluşur. Elektrokromik cihazlar, iki elektrot arasında iyon-elektronik iletkenliğini sağlayan sıvı veya katı elektrolit bulunan sandviç yapılı şekillerdir. Her iki elektrotun yüzeyi, elektriksel ve optiksel özelliklerine göre seçilen, organik veya anorganik elektrokromik malzemeler ile kaplıdır (Şekil 2.40). Ekranlar, akıllı pencereler ve diğer teknolojilerde kullanılan elektrokromik cihazların amacı; potansiyel uygulandığında kontrollü bir şekilde değiştirilebilen çeşitli renkleri üretebilmesidir.



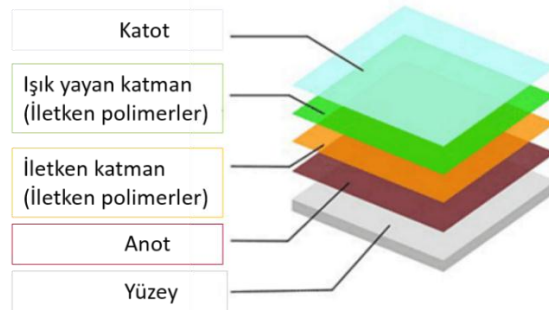
Şekil 2.1 (a) Nötr (b) potansiyel uygulanmış elektrokimyasal cihaz gösterimi



Şekil 2.41 Elektrokromik cihazlarda kullanılan bazı iletken polimerler

2.4.4 Organik ışık saçan diyotlar (OLEDs)

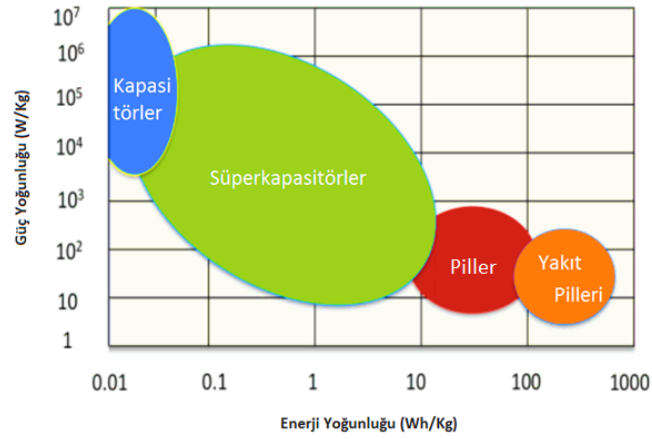
Organik ışık saçan diyotlar (OLEDs), farklı çalışma fonksiyonuna sahip iki iletken elektrot arasına (negatif ve pozitif elektrot) elektro-ışık yapan (elektrolüminesans) ince film şeklinde organik malzeme yerleştirilmiş elektronik cihazlardır (Şekil 2.42). Elektriksel voltaj uygulandığında, elektronlar ve boşluklar elektro-ışık yapan malzemenin içerisine katılır ve bunlar yeniden bir araya geldiğinde de ışık yayılmaya başlar. OLED’ler kendiliğinden ışık yayabilen esnek düz panel ekranlar gibi birçok tüketici ürünlerinde kullanılabilir.



Şekil 2.42 Organik Işık saçan diot (OLED) yapısı

2.4.5 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler bir diğer adı ile elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLCs), yeniden şarj edilebilir piller ve yakıt hücreleri ile birlikte kullanılan enerji depolama birimleri olarak oldukça kullanışlı olabildiklerinden dolayı, üzerinde yoğun bir çalışma yapılmaktadır. Pil ve yakıt hücresi temel enerjiyi güç sistemine sağlar, kapasitör ise daha yoğun enerji talebini desteklemek için kullanılır. Süperkapasitörler, güç (~ 15 kW/kg) ve enerji (~ 5 Wh/kg) yoğunlukları açısından klasik kapasitörler ile klasik piller veya şarj edilebilir piller arasında bulunmaktadır. Enerji yoğunlukları klasik kapasitörlere, güç yoğunlukları ise pillere oranla daha yüksektir (şekil 2.43).



Şekil 2.43 Ragon gösterimi

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Spektral analizler

Tez çalışması kapsamında sentezlenen katı ürünlerin erime noktasını tayin etmek için Electrothermal Model No: 9300 Erime Noktası Tayin Cihazı (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) kullanılmıştır.

Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları için FT-IR analizleri, KBr pelleti hazırlanarak veya Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ile Shimadzu Infinity FT-IR Spectrometer (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) spektrometre cihazlarının ATR kitleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

^1H -NMR spektrumları, Yüksek Performanslı Varian Mercury 400 MHz High Performance Digital FT-NMR ve Bruker 400 MHz spektrofotometreleri kullanılarak CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) iç standart olarak kullanılan tetrametilsilana (TMS) (0.00ppm) karşı verilmiştir (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı).

GC-MS analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi ve Agilent Technologies 5975B VL MSD kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü).

Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel elektrolizi deneylerinde, Radiometer VoltaLab PST050 potansiyostat – High Voltage Booster 100 V HVB100 cihazlarına bağlı üç elektrot sistemi kullanılarak çalışılmıştır (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü). Bu amaçla çalışma elektrodu olarak platin tel (Pt), karşıt elektrot olarak platin levha (Pt), referans elektrot olarak gümüş tel (Ag) seçilmiştir.

3.1.2 Kimyasal maddeler

Tez çalışması süresince yürütülen deneylerde ve elde edilen ara bileşikler ile nihai ürünlerin kromatografik saflaştırılma işlemlerinde çözücü olarak; Kloroform (CHCl_3) (Sigma-Aldrich), diklormetan (DCM) (Sigma-Aldrich), hekzan (Sigma-Aldrich), etil asetat (Merck), metil alkol (Merck), asetonitril (MeCN) (Merck) damıtılarak kullanılmış ve neme karşı korumak için 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir.

Monomerlerin sentezinde kullanılan silika sülfürik asit neme karşı korumak amacı ile vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir.

Deneylerde reaktif olarak; Tiyofen (Sigma-Aldrich), 4-klorbenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-brombenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-nitrobenzaldehit (Sigma-Aldrich), 4-siyanobenzenal (Sigma-Aldrich), 2-bromtiyofen (Sigma-Aldrich), klor-sülfonik asit potasyum hidroksit (ACS reaktif saflıkta, %85, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (ACS reaktif saflıkta, %37, Sigma-Aldrich), tetrabütilamonyum tetraflorborat (TBABF_4) (Sigma-Aldrich), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, gerektiğinde kurutularak kullanılmıştır.

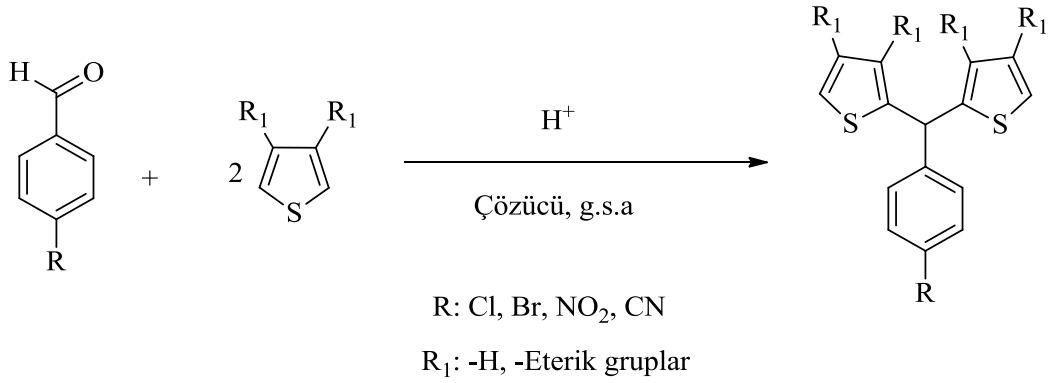
Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerden yukarıda verilenler dışında kalanları, temin edildikleri şekilde (Sigma-Aldrich, Merck, Fluka) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Tepkimelerin ilerleyişi, İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) tekniğinden yararlanılarak takip edilmiştir. Çalışmalarda, alüminyum yüzey üzerine silikajel kaplanmış İTK plakaları kullanılmış ve bu malzeme ticari olarak temin edilmiştir (Merck). Sentez çalışmaları sonucunda elde edilen ham ürün karışımlarından; tepkimeye girmemiş çıkış maddelerini, yan ürünleri ve ortamdaki muhtemel diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için İTK çalışmaları esnasında belirlenen çözücü ve/veya ikili çözücü karışımlarından yararlanılarak, kolon kromatografisi ile ayırma-saflaştırma yapılmıştır.

3.2 Yöntem

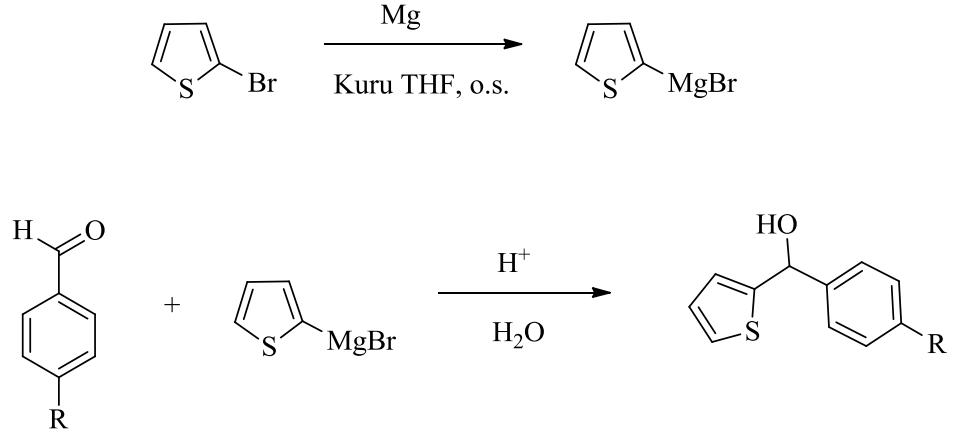
Tez çalışmasının giriş bölümünde de bahsedildiği gibi tiyofenin 3,4-konumlarında elektron salıcı gruplar ve fenil halkasının 4-konumunda elektron çekici gruplar bulunduran ditiyenilarilmetan bileşiklerin elde edilmesi için iki yöntem belirlenmiştir.

Birinci yöntemde 4-konumunda elektron çekici grup süstitüe benzaldehit türevleri ile tiyofenin optimum koşullarda ve asit katalizli direkt kondenzasyon reaksiyonu sonucu hedef ürün sentezlenmiştir. Sentez esnasında reaktiflerin reaksiyona katılma oranları ve katalizör miktarının reaksiyona olan etkisi üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

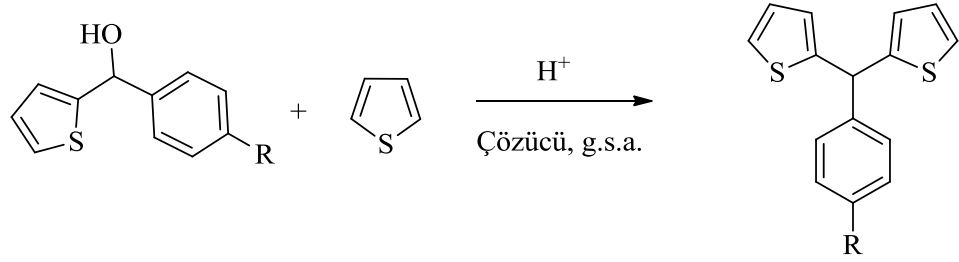


Şekil 3.1 SSA varlığında Benzaldehit türevleri ile tiyofen türevlerinin reaksiyonu sonucu ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sentezi

İkinci yöntemde ise; ilk olarak Grignard reaksiyonuna göre benzaldehit türevi ile 2-bromtiyofen bileşiği reaksiyona sokularak ara ürün olan alkol bileşiği elde edilmiş ve bu alkol bileşiği asit katalizörü varlığında tiyofen ile reaksiyona sokularak hedef ürün elde edilmeye çalışılmıştır.

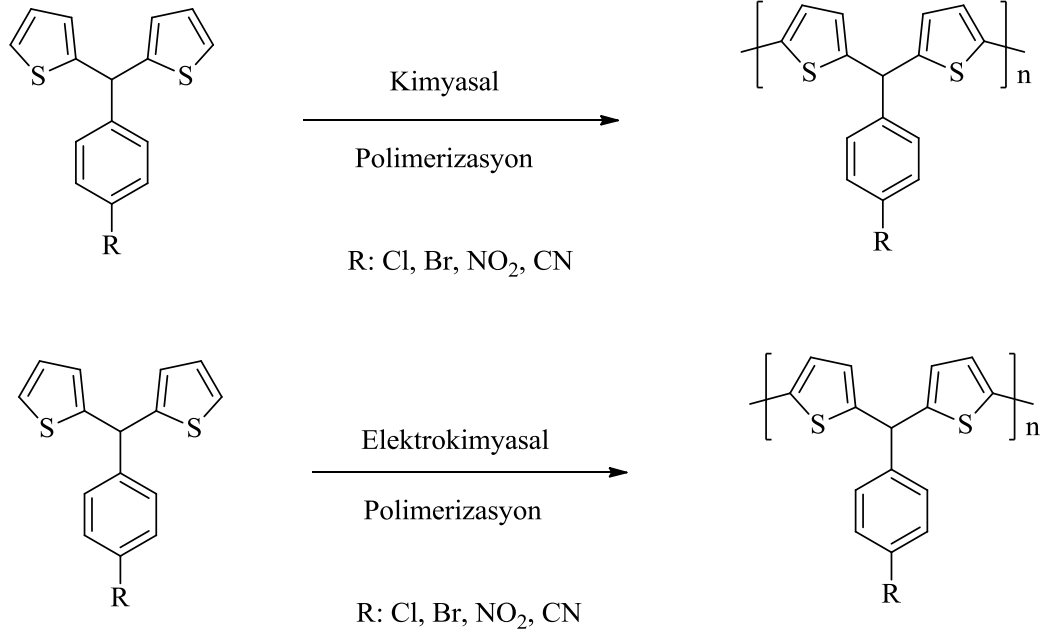


Şekil 3.2 Grignard reaksiyonu ile ara ürün fenil(tiyofen-2-il)metanol türevi sentezi



Şekil 3.3 Asit katalizörü varlığında fenil(tiyofen-2-il)metanol türevi ile tiyofenin sentezi sonucu (fenil)di(tiyofen-2-il)metan türevi eldesi

Elde edilen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin polimerleştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmış ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.



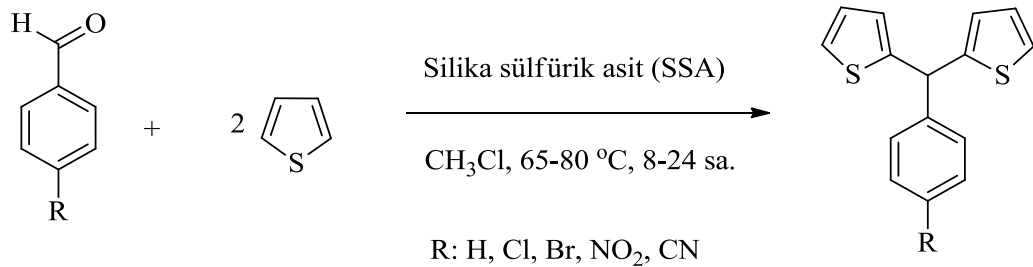
Şekil 3.4 Ditiyenilarylmetan bileşiklerinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez çalışmasında, 4-konumunda elektron çekici grup süstitüe fenil halkası bağılı ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sentezi ve elektrokimyasal özelliklerine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi bu bileşiklerin sentezi için iki yöntem belirlenmiştir. Birinci yöntemde benzaldehit türevleri ile tiyofen bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonları sonucu tek aşamada hedef ürün sentezlendi, ikinci yöntem de ise MgBr-tiyenil Grignard reaktifi ile alkol ürünü oluşturularak tiyofen ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki aşamada hedef ürün sentezlenmeye çalışıldı. Aşağıda bu yöntemler detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

4.1 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Sentezi

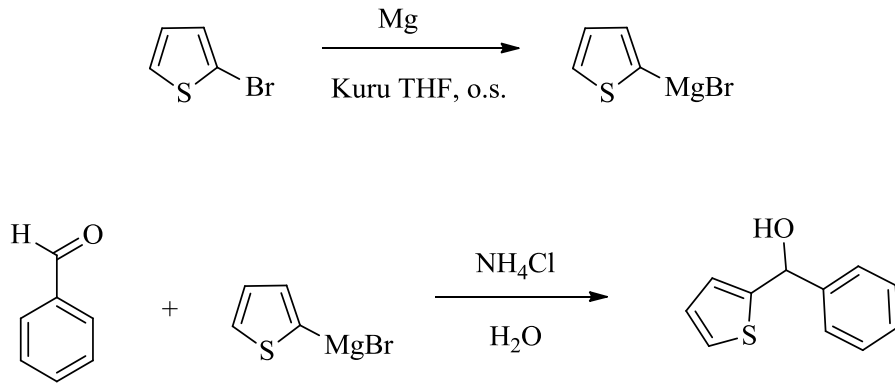
Birinci yöntemde benzaldehit türevleri ile tiyofenin kondenzasyon reaksiyonu sonucu tek aşamada hedef ürünler elde edilmiştir. Deneylerin yapılışı detaylı şekilde aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 4.1 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin asit katalizli kondenzasyon reaksiyonu

Üzerinde tuzak bulunan geri soğutucu ve damlatma hunisi takılı olan iki ağızlı cam balonun nemi bek alevi ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra damlatma hunisi üzerine içi azot gazı doldurulmuş bir balon takılarak ortamın nemi giderilmeye devam edilmiştir. Azot bağılı olan bu cam balonun içine benzaldehit veya türevleri (1 mmol) ve tiyofen (3 mmol) ardından silika sülfürik asit (0.15 g, 1 mmol H^+) ilave edilerek kloroformda 65-85 °C yağ banyosu içerisinde, 8-24 saat süreleri arasında reaksiyona

sokularak hedef bileşikler sentezlenmiştir. Reaksiyon belirli aralıklarda ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında yarım saat soğutulularak karıştırıldıktan sonra sonlandırılmıştır. Sonra balon içerisindeki çözelti süzülerek ortamdaki silika sülfürik asit (SSA) ayrılmış ve süzöntü içerisinde bulunan kloroform döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak hekzan veya hekzan/etilasetat karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Hedef ürünün yanı sıra oluşan oligomerler de kolondan kloroform ile alınarak daha sonra hedeflendiği gibi elektrokimyasal özellikleri incelenmek üzere başka bir numune kabına alınmıştır.

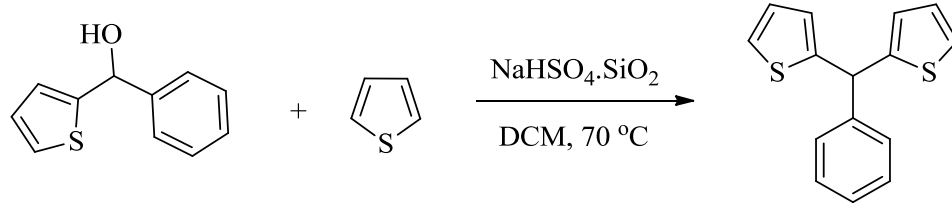


Şekil 4.2 Grignard reaksiyonu ile alkol ara ürün sentezi

İkinci yöntemde ise öncelikle Grignard reaktifi hazırlanarak alkol ürünü oluşturulmuş daha sonra da bu ürün ile tiyofen asit katalizli reaksiyona sokularak iki aşamada hedef ürün sentezlenmeye çalışılmıştır. Deneylerin yapılışı aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Kullanılan tüm cam malzemeler önceden 140 °C’de etüv içerisinde kurutulmuştur. Tepesinde içi azot dolu balon bulunan damlatma hunisi takılı iki ağızlı cam balonun içerisine Mg rendeleri (1.1 mmol) ve kuru THF ilave edilmiştir. Damlatma hunisi ile 2-bromtiyofenin (1 mmol) THF’li çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmeye başlanmıştır. Magnezyum yaklaşık 45 dak. sonra tükenmeye başlamış ve çözelti oluşumu gözlenmiştir. Ardından damlatma hunisi ile benzaldehitin (1mmol) THF’li çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmeye başlanmıştır ve oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırmaya

devam edilmiştir. Reaksiyon NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra sonlandırılmıştır. Daha sonra çözelti buzlu su içerisine dökülmüş ve DCM ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz ayrıldıktan sonra, Na_2SO_4 üzerinden kurutulmaya bırakılmıştır.



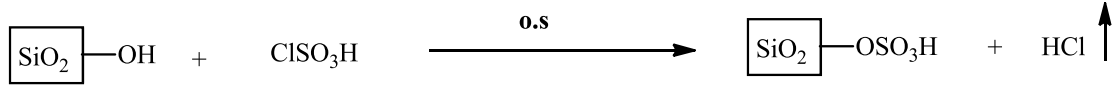
Şekil 4.3 Alkol ara ürünü ile tiyofenin asit katalizli reaksiyonu

Daha sonra elde edilen alkol ürünü ile tiyofenin asit katalizörü varlığında reaksiyonu sonucu hedef ürün aşağıda da detaylı bir şekilde belirtildiği gibi sentezlenmeye çalışılmıştır.

Geri soğutucu ve damlatma hunisi takılı iki ağızlı balon ve cam malzemelerin nemi bek alevi ile uzaklaştırılmıştır. İçerisine tiyofenin (1.1 mmol) DCM'li çözeltisi ilave edilmiştir. Bunun üzerine $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ (1.2 mmol) eklenmiş, 30°C 'de karışmaya başlanmış ve karıştırma devam ederken fenil(2-tiyofenil)metanol (1 mmol) DCM'li çözeltisi yavaş yavaş damlatılmaya başlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70°C 'e çıkarılmış ve karıştırmaya 2 saat daha devam edilmiştir. Çözeltinin rengi ten renginden kahverengiye dönüşmüştür. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulularak karıştırılmış ve ortamdaki $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ kalıntıları süzülerek uzaklaştırılmıştır. DCM döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve ham ürün kurumaya bırakılmıştır.

Reaksiyonda kullanılan silikasülfürik asit literatür bilgileri baz alınarak hazırlanmıştır (Zolfigol 2001).

Silika sülfürik asit sentezi



Şekil 4.4 Silikasülfürik asit sentezi

500 ml’lik üç ağızlı balonun dik ağzına damlatma hunisi, yan ağzlarından birine, sodyumbikarbonat (NaHCO_3) çözeltisine ucunda huni bulunan hortum ile daldırılmış olan tuzak ve diğer ağzına ise geri soğutucu takılmıştır. Tüm cam malzemelerin nemi bek alevi ile uzaklaştırılmıştır (klorsülfonik asitin su ile reaksiyonu tehlikeli ve patlayıcı olduğu için çok dikkatli bir şekilde nemden uzak tutulmaya dikkat edilmiştir). Ardından balonun içerisine silika (60 g) ve damlatma hunisi ile klor sülfonik asit (ClSO_3H) (23.3 g, 0.2 mol) çok dikkatli bir şekilde damlatılarak oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. Bu esnada asit ilave edildikçe yapıdan HCl çıkışı gözlenmiştir. İlave işlemine 30 dakika boyunca devam edilmiş ve HCl gazı çıkışı gözlenmeyene kadar (~ 30 dak.) karıştırılmaya devam edilmiştir. HCl gazı çıkışı sona erince reaksiyon sonlandırılmıştır. Oluşan SSA üç ağızlı balondan cam numune kabına alınarak desikatörde, vakumda muhafaza edilmiştir.

IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3652 (z, O-H gerilmeleri), 1388, 1064 (ş, Si-O gerilmeleri), 806 (oş, Si-O-Si gerilmeleri)

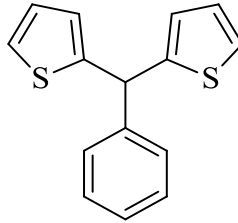
Silika sülfürik asit’in asitlik derecesi için titrasyon işlemi

Silika sülfürik asit’in asitlik gücünü belirlemek için önceden saflığı belirlenmiş 1M’lık NaOH çözeltisi (derişimi bilinen HCl ile %99 saflıkta olduğu bilinen NaOH titre edilerek saflığı tespit edilmiştir) ile titre edilerek 0.1 g silikasülfürik asit için 0.66 mmol NaOH harcandığı tespit edildi ve böylelikle 0.1 g SSA’de 0.66 mmol H^+ olduğu gözlenmiştir. Bu miktar göz önünde bulundurularak hedef ürünün sentezi için gerekli

miktar, benzaldehit türevine eşdeğer miktarda olacak şekilde deney aşamasında kullanılmıştır.

4.1.1 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

Azot atmosferi altında, geri soğutucu takılı iki ağızlı balona benzaldehit (4.71 mmol, 0.5 g) ileve edilerek 15 ml kloroformda çözülmüş ve daha sonra 1 g silika sülfürik asit ilave edilerek karıştırılmaya başlanmıştır. 85 °C’de yağ banyosu üzerinde devam eden reaksiyon içerisine tiyofen (47.1 mmol, 3.95 g, 3.76 ml) ilave edilmiştir. 24 saat boyunca aynı sıcaklıkta reaksiyon karıştırılmaya devam edilmiş ve ertesi gün reaksiyon oda sıcaklığında 30 dak. karıştırılarak sonlandırılmıştır. Elde edilen ham ürün hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 4.5 Fenil(tiyofen-2-il)metan

E. n. : 73 – 76 °C (Lit. e.n.: 70-72 °C / Liqiang Wu vd. 2012).

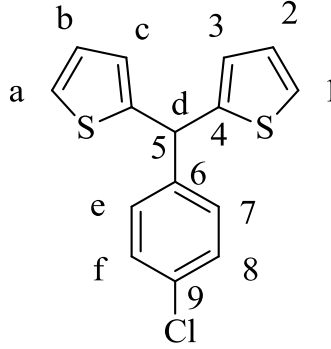
Verim : %17

IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3100 (z, aromatik C=H gerilmeleri), 2960, 2918 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1490, 1416, 1358 (oş, aromatik (fenil) C=C gerilmeleri), 704 (ş, aromatik (tiyofen) C=C gerilmeleri)

Kütle spektrumu m/z: 256 (100) (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{S}_2$, m.k: 256), 223 (22.22), 179 (44.44), 128 (4.44), 45 (4.44).

4.1.2 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

Yöntemde de belirtildiği gibi –Cl süstitüe benzaldehit ile tiyofen 80 °C’de 24 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 4.6 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan

E.n. : 54 – 55 °C (Lit. e.n.: 53-54 °C / Liqiang Wu vd. 2012).

Verim : %35

IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3098 (z, aromatik C=H gerilmeleri), 2920, 2860 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1488, 1422, 1360 (oş, aromatik (fenil) C=C gerilmeleri), 704 (ş, aromatik (tiyofen) C=C gerilmeleri)

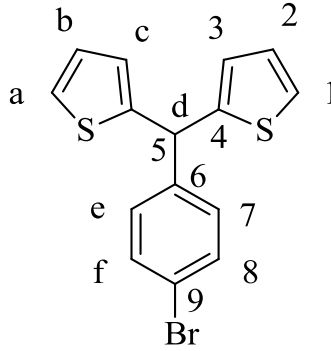
Kütle spektrumu m/z: 290 (100) (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClS}_2$, m.k: 290), 255 (25), 221 (16.66), 195 (2), 171 (50), 147.1 (2), 127.1 8.33), 89.1 (2), 69 (2), 45.1 (5)

^1H -NMR Spektrumu (400 Mhz, CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 5.82 (t, H, Hd), 6.8 (i, 2H, J=3.6 Hz, Hc), 6.93 (ii, 2H, J=3.6 Hz, Hb), 7.21 (i, 2H, J=5.2, Ha), 7.23, (i, 2H, J=7.2 Hz, He), 7.28 (i, 2H, J=8.4 Hz, Hf)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_C/ppm: 46.98 (C5), 125.04 (C9), 126.34 (C1), 126.83 (C3), 128.86 (C2), 129.87 (C8), 133.16 (C7), 142.37 (C6), 147.16 (C4)

4.1.3 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

-Br sübstitüveli benzaldehit ve tiyofenin reaksiyonu da -Cl sübstitüye hedef ürünün sentezi gibi 80 °C ve 24 saat süre boyunca gerçekleştirilmiş ve hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 4.7 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan

E.n. : 63 – 65 °C (Lit. e.n.: 64-65 °C / Liqiang Wu vd. 2012).

Verim : %31

IR spektrumu (KBr pelleti), v_{max}/cm⁻¹: 3084 (z, aromatik C=H gerilmeleri), 2920, 2860 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1486, 1430, 1234 (oş, aromatik (fenil) C=C gerilmeleri), 704 (ş, aromatik (tiyofen) C=C gerilmeleri)

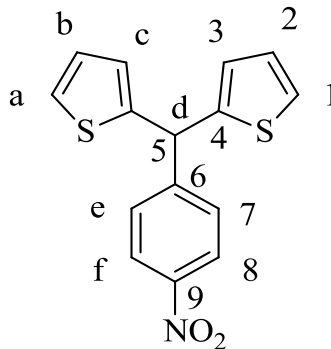
Kütle spektrumu m/z : 336 (100) (M⁺, C₁₅H₁₁BrS₂, m.k: 336), 301 (6), 255.1 (26), 221.1 (28), 195.1 (4), 171.1 (70), 127.2 (16), 69.1 (2), 45.1 (6)

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_H /ppm: 5.80 (t, H, Hd), 6.79 (i, 2H, J=3.6 Hz, Hc), 6.92 (ii, 2H, J=3.6 Hz, Hb), 7.16 (i, 2H, J=8 Hz, He), 7.2 (i, 2H, J=5.2 Hz, Ha), 7.43 (i, 2H, J=8.8 Hz, Hf)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_C /ppm: 46.88 (C5), 121.13 (C9), 124.92 (C1), 126.21 (C3), 126.69 (C2), 130.09 (C8), 131.67 (C7), 142.72 (C6), 146.88 (C4)

4.1.4 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

-NO₂ grup süstitüe benzaldehit ile tiyofen 65 °C'de 8 saat süre boyunca reaksiyona sokularak hedef ürün sentezlenmiştir. Ürün hekzan/etilasetat (5:1) karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 4.8 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan

E.n. : 86 – 88 °C (Lit. e.n.: 85-86 °C / Liqiang Wu vd. 2012).

Verim : %50

IR spektrumu (KBr pelleti), ν_{max} /cm⁻¹: 3096 (z, aromatik C=H gerilmeleri), 2970, 2908 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1514, 1352, 1230 (oş, aromatik (fenil) C=C gerilmeleri), 706 (ş, aromatik (tiyofen) C=C gerilmeleri)

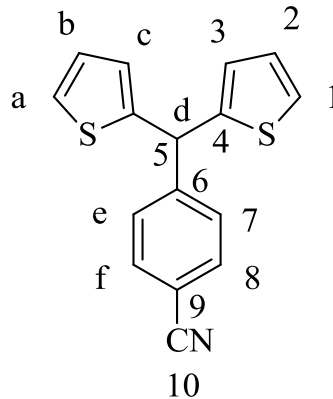
Kütle spektrumu m/z : 301 (100) (M⁺, C₁₅H₁₁NO₂S₂, m.k: 301), 254 (10), 221.1 (14), 179 (42), 127.1 (4), 91 (2), 28.1 (24),

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_H /ppm: 5.97 (t, H, Hd), 6.84 (i, 2H, J=3.6 Hz, Hc), 6.97 (ii, 2H, J=3.6 Hz, Hb), 7.26 (i, 2H, J=4.4 Hz, Ha), 7.47 (i, 2H, J=8.8 Hz, He), 8.18 (i, 2H, J=8.4 Hz, Hf)

¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_C /ppm: 47.06 (C5), 123.84 (C1), 125.34 (C3), 126.55 (C2), 126.87 (C8), 129.24 (C7), 145.57 (C4), 147.02 (C6), 150.76 (C9)

4.1.5 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il) sentezi

-CN grup süstitüe benzaldehit ile tiyofen, -NO₂ süstitüe ürünün sentezinde gerçekleştiği gibi 65 °C, 10 saatlik reaksiyon sonucunda -CN süstitüe ürün sentezlenmiştir. Ürün hekzan/etilasetat (4:1) karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.



Şekil 4.9 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)metan

E.n. : 75 - 77 °C

Verim : %40

IR spektrumu (KBr pelleti), ν_{max} /cm⁻¹: 3094 (z, aromatik C=H gerilmeleri), 2970, 2916 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 2230 (z, CN gerilmesi), 1612, 1504, 1426 (oş, aromatik (fenil) C=C gerilmeleri), 708 (ş, aromatik (tiyofen) C=C gerilmeleri)

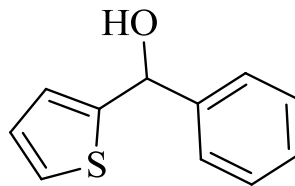
Kütle spektrumu m/z : 281.1 (100) (M^+ , $C_{15}H_{11}CNS_2$, m.k: 281.1), 248.1 (17.64), 179 (44.70), 127.1 (4.70), 45.1 (7)

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ_H/ppm : 5.92 (t, H, Hd), 6.82 (i, 2H, J=3.6 Hz, Hc), 6.96 (ii, 2H, J=3.2 Hz, Hb), 7.24 (i, 2H, J=5.2 Hz, Ha), 7.41 (i, 2H, J=8.4 Hz, He), 7.61 (i, 2H, J=8.4 Hz, Hf)

^{13}C -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ_C/ppm : 47.27 (C5), 111.10 (C9), 118.70 (C10), 125.26 (C1), 126.49 (C3), 126.83 (C2), 129.12 (C7), 132.41 (C8), 145.73 (C4), 148.81 (C6)

4.1.6 Fenil-2-tiyofenil metanol sentezi

Tepesinde içi azot dolu balon bulunan ve damlatma hunisi takılı iki ağızlı cam balona Mg rendesi (16.66 mmol, 0.40 g) ve THF (10 ml) ilave edilmiştir. Damlatma hunisi ile 2-bromtiyofenin (16.89 mmol, 2.77 g, 1.65 ml) THF'li (5 ml) çözeltisi damlatılarak organomagnezyum reaktifi hazırlanmıştır. Daha sonra damlatma hunisi ile benzaldehitin (13 mmol, 1.38 g, 1.32 ml) THF'li (3 ml) çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sonra NH_4Cl ilave edilerek sonlandırılmıştır. Bunun üzerine su dökülerek DCM ile ekstrakte edilmiştir.



Şekil 4.10 Fenil(tiyofen-2-il)metanol

E.n. : 57 – 59 $^{\circ}C$ (Literatür e.n.: 54-57 $^{\circ}C$ / Zyl. 1955).

Verim : %60

IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3250 (ş, yayvan band, O-H gerilmesi), 3034 (z, aromatik C-H gerilmeleri), 2896 2680 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1598, 1492, 1450 (oş, aromatik C=C gerilmeleri), 1196, 1142, 1076 (oş, C-O gerilmeleri), 700 (ş, tiyofen C=C gerilmeleri)

Kütle spektrumu m/e: 190.1 (33.33) (M^+ $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OS}$), mk: 190.1), 173.1 (20), 157.1 (25), 128.1 (19.1), 111 (38.33), 105.1 (100), 85.1 (52.5), 77.1 (35.8), 51.1 (23.33), 45.1 (10.83), 39.1 (10)

4.1.7 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

Tuzak bağlı geri soğutucu ve damlatma hunisi takılı olan iki ağızlı cam balonun nemi bek alevi ile uzaklaştırılmış ve daha sonra içi azot dolu olan balon damlatma hunisine takılarak ortamdaki nem uzaklaştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra tiyofen (3 mmol, 0.25 g, 0.24 ml) 5 ml DCM ile çözülerek ilave edilmiştir. Ardından, $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ (0.29 g NaSO_4 + 0.66 g SiO_2) toplam 1 g olacak şekilde eklenmiştir. 30 $^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırmaya devam ederken damlatma hunisi ile fenil(tiyofen-2-il)metanol (2 mmol, 0.38 g) DCM'li (10 ml) çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70 $^{\circ}\text{C}$ 'e çıkarılmış ve karıştırmaya 2 saat daha devam edilmiştir. Çözeltinin rengi ten renginden kahverengiye dönüşmüştür. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak karıştırılmış ve ortamdaki $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ kalıntıları süzülerek uzaklaştırılmıştır. DCM döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve ham ürün kurumaya bırakılmıştır. İTK ile kontrol edildiğinde çıkış maddesinin kaldığı belirlenlenmiş ve ürün olabileceği gibi farklı spotların da olduğu gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında, daha önce de belirtildiği gibi fenil halkasının 4-konumunda elektron çekici grup bulunduran ditiyenilarilmetan türevlerinin sentezine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin sentezi için iki yöntem belirlenmiş olup ilk yöntemde benzaldehit türevleri ile tiyofen silika sülfürik asit katalizli reaksiyona sokularak doğrudan kondenzasyonu sonucu tek bir aşamada hedef ürünler sentezlenmiş, ikinci yöntemde ise 2-bromtiyofenden yola çıkarak grignard reaktifinin hazırlanması ile alkol ürünü oluşturulup tiyofen ile asit katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki aşamalı olarak hedef ürünler elde edilmeye çalışılmıştır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal analizleri IR, ¹H-NMR ve GC-MS gibi organik analiz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiş, ayrıca elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleşebilirlikleri incelenmiştir.

5.1 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Sentezi

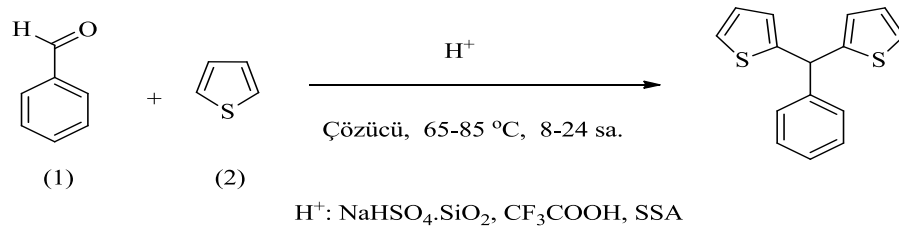
Literatürde, benzaldehit ve tiyofenin (1:37 veya 1:10) NaHSO₄.SiO₂ ve melamin tirsülfonik asit (MTSA) katalizli reaksiyonunda, sadece tiyofenin aşırısının hem reaktant hemde çözücü olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmış, tiyofenin veya türevlerinin benzaldehit türevleri ile silika sülfürik asit katalizli, reaktant oranlarının düşürülerek sentezleri üzerine çalışmalar yapılmamıştır. Tezin amaçlarından biri tiyofen ile benzaldehit türevlerinin 1:2 veya 1:3 oranlarında asit katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucu hedef ürün olan ditiyenilarilmetan bileşiklerinin donör-akseptör-donör düzenine sahip olabilecek şekilde sentezini gerçekleştirmektir.

Genellikle bu bileşiklerin sentezi için yapılan çalışmalarda tiyofenin aşırısı yani yaklaşık 1 mmol benzaldehit türevine karşılık 37 mmol veya 10 mmol eşdeğer miktarda tiyofen kullanılarak yukarıda belirtilen asit katalizörleri ile hedef bileşikler elde edilmiş, tiyofen hem çözücü hem de reaktant olarak kullanılmıştır. Fakat bu tür bileşiklerin sentezinde tiyofen haricinde tiyofenin türevleri kullanılmak istendiğinde hem maliyet

bakımından hem de türevlerinin sentezleri için yapılacak çalışmaların kolay olamayacağı düşünüldüğü için tiyofen türevlerinin teorik olan 1 mmol benzaldehit türevine karşılık 2 mmol eşdeğer miktarda kullanılması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle model reaksiyon örneği olarak benzaldehit ve tiyofen ile belirlenen asit katalizörlerinde çalışmalar yapılarak optimum koşullar ve uygun çözücü belirlenmiştir. Daha sonra literatürde yer alan çalışmalarda uygulanan koşullar denenmiştir. Ardından 4-klorbenzaldehyt ve tiyofenin reaksiyonu ile en uygun reaksiyon koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda tiyofenin aldehit türevlerine oranı optimize edilmiştir. Bu araştırmalarda katalizör miktarının, substrat/reaktif oranı ile reaksiyon şartlarının reaksiyona olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

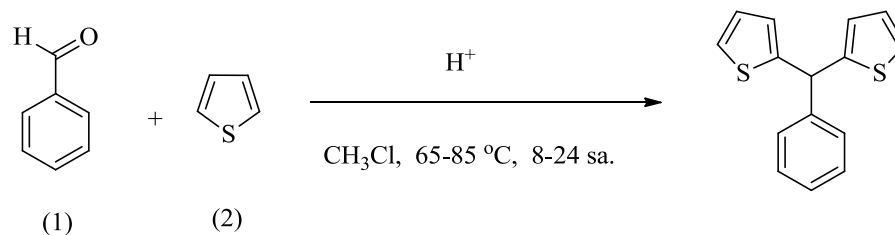
İlk olarak farklı oranlarda $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$, trifloroasetik asit (CF_3COOH) ve silika sülfürik asit (SSA) gibi asitler ile substratların farklı oranda kullanılarak optimize edilen koşullarda denemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, sürekli olarak ince tabaka kromatografi (İTK) ile kontrol edilmiş, gözlemsel olarak ürünlerin oluşup oluşmadıkları hakkında veya oluşan ürünlerin miktarları yönünde değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 5.1 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi için çözücünün belirlenmesi



Deneme	1 (mmol)	2 (mmol)	Çözücü	Sıcaklık/°C	Ürün (İTK)
1	1	10	THF	80	-
2	1	10	DMSO	80	-
3	1	10	DMF	80	-
4	1	10	1,4-Dioksan	80	-
5	1	10	DCM	80	-
6	1	10	CH_3Cl	80	+

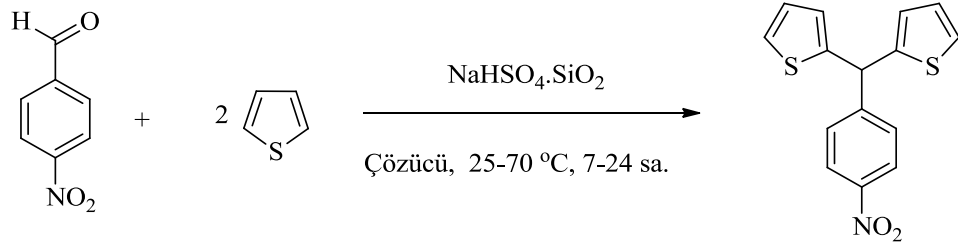
Çizelge 5.2 (Fenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin sentezi için optimize edilen koşullar



Deneme	1 (mmol)	2 (mmol)	H ⁺ (g)	Sıcaklık/°C	Verim (%)
1	1	10	NaHSO ₄ .SiO ₂ (1)	85	Düşük
2	1	10	CF ₃ COOH (1)	85	Düşük
3	1	10	Silikasülfürikasit (1)	85	17

Elektron çekici benzaldehit türevleri ile deneme yapılmadan önce maliyeti daha düşük olan benzaldehit ile tiyofen 1:10 oranında polar olan tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamit (DMF), 1,4-Dioksan ve diklormetan (DCM) gibi çözücülerde, CF₃COOH, NaHSO₄.SiO₂ ve SSA katalizörleri kullanılarak 65 ila 85 °C sıcaklıklar arasında reaksiyona sokulmuştur. Fakat bu çözücüler içerisinde reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Daha sonra aynı katalizörler ve koşullarda kloroformda reaksiyona sokulmuştur (Şekil 5.1). Fakat CF₃COOH, NaHSO₄.SiO₂ ile çok az miktarda hedef ürünün oluştuğu çıkış maddesinin ise ortamda kaldığı gözlemlendi. SSA varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda ise ürün veriminin %17 olduğu tespit edildi. Tiyofen miktarının düşürülmesi ile 1:5 ve 1:3 gibi oranlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda hedef ürün oluşumunun azaldığı fazlası ile çıkış maddesinin kaldığı belirlendi.

Literatür çalışmalarından da yola çıkılarak NaHSO₄.SiO₂ asit katalizörü ile hedef ürünler elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 5.1).

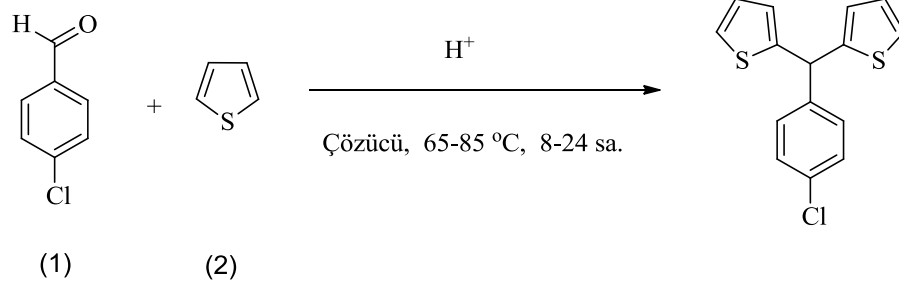


Şekil 5.1 NaHSO₄.SiO₂ Katalizli (4-nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi 4-nitrobenzaldehit ve tiyofen ile DCM, THF ve CHCl₃’da ve reaktiflerin farklı oranlarda (1:30, 1:10, 1:5) reaksiyona sokulması ile denemeler yapılmıştır. Reaksiyon DCM ve THF’de gerçekleşmediği fakat CHCl₃ ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Bölüm 2.1’de bahsedildiği gibi ilk olarak reaksiyonda tiyofenin aşırısı hem çözücü hem de reaktif olarak kullanılmıştır. Önceden hazırlanan 0.3 g NaHSO₄ ve 0.7 g SiO₂ karışımı ile elde edilen 1 g NaHSO₄.SiO₂ varlığında, çıkış maddeleri katıldıktan sonra, reaksiyon 85 °C’de 2 saat boyunca devam ettirilmiştir. İTK ile kontrol edildiğinde ürünün oluştuğu ve çıkış maddesi olan 4-nitrobenzaldehitin de hala reaksiyon ortamında bulunduğu gözlenmiştir. Bir gün boyunca reaksiyon devam ettirilmesine rağmen ürün miktarında artış gözlenmediği gibi çıkış maddesinin de ortamda kaldığı belirlenmiştir. Tepkime sonrasında ürün hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (%49 verim). Daha sonra aynı koşullarda ve CHCl₃’da reaktantların oranı 1:10, 1:5 gibi düşürüldüğünde ürünün çok az oluştuğu ortamda çok fazla çıkış maddesinin bulunduğu İTK ile kontrol edilerek gözlenmiştir.

Tez amacında da belirtildiği gibi farklı elektron çekici grupları içeren benzaldehit türevleri ile tiyofenin reaksiyonu sonucu hedef ürünlerin elde edilebilmesi için 4-klorbenzaldehit ile uygun koşulların belirlenmesine yönelik denemeler yapıldı (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin sentezi için optimize edilen koşullar



Deneme	-R	1 (mmol)	2 (mmol)	Katalizör (g)	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Zam./ (h)	Verim (%)
1	-Cl	1	30	NaHSO ₄ .SiO ₂ (1)	85	çözücüsüz	2	45
2	-Cl	1	10	NaHSO ₄ .SiO ₂ (1)	85	CHCl ₃	24	Düşük
3	-Cl	1	10	CF ₃ COOH (0.3)	85	CHCl ₃	24	Düşük
4	-Cl	1	10	SSA (0.3)	25	CHCl ₃	8	-
5	-Cl	1	3	SSA (0.3)	65	CHCl ₃	8	15
6	-Cl	1	3	SSA (0.15)	80	CHCl ₃	24	35

İlk önce çözücü ve ortam koşulları optimize edilmek amacı ile farklı çözücülerde ve sıcaklıklarda, farklı oranda katalizör miktarları kullanılarak 4-klorbenzaldehitin tiyofen ile reaksiyonu sonucu hedef ürünler elde edilmeye çalışılmıştır. Optimum koşullarda tiyofen miktarı düşürülerek teorik miktara uygun olacak şekilde denemeler yapılarak hedef ürünler sentezlenmiştir.

Polar çözücüler olan tetrahidrofur (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamit (DMF), 1,4-Dioksan ve diklormetan (DCM) gibi çözücüler kullanılarak 4-klorbenzaldehit(1 mmol), tiyofen (10 mmol) ile NaHSO₄.SiO₂, trifloroasetik asit (CF₃COOH) ve silika sülfürik asit (SSA) katalizli, 65-85 °C sıcaklık aralığında ve 7-24 saat süreleri arasında tepkimeye sokulmuştur. İnce tabaka kromatografi (İTK) ile kontrol edildiğinde bu çözücülerde reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu çözücülerin dışında apolar olan hekzan ve CCl₄ gibi çözücülerde gerçekleştirilen

reaksiyonlarda ise çıkış maddelerinin çok iyi çözülmediği belirlenmiştir. Reaksiyonun sonunda $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ katalizörlüğünde reaksiyonun gerçekleşmediği CF_3COOH ve SSA katalizörü varlığında ise çok az da olsa ürünün oluştuğu fakat çıkış maddesinin çok fazla olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda bu asit katalizörleri ile kloroformda 4-klorbenzaldehit ile tiyofen reaksiyona sokularak hedef ürün elde edilmeye çalışılmıştır. CF_3COOH ve $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ katalizörleri varlığında reaksiyon başlangıcında şeffaf sarı renkte gözlenen reaksiyon karışımının rengi belirli bir süre sonra bulanıklaşmaya ve daha sonra da açık kahverengiye dönmüştür. İTK ile kontrol edildiğinde ürünün çok az miktarda oluştuğu fakat çok fazla çıkış maddesi kaldığı belirlenmiştir. CF_3COOH katalizli gerçekleşen reaksiyon İTK ile kontrol edildiğinde çok az ürünün oluşmasının yanı sıra referans çizgisi üzerinde koyu renkte nokta oluştuğu gözlenmiştir. Her ne kadar reaksiyon sıcaklığı ve süreleri değiştirilse de CF_3COOH ve $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ katalizli reaksiyon sonucu ürün oluşumunda artış gözlenmemiş ve çıkış maddesinin ortamda kaldığı belirlenmiştir. Fakat SSA katalizörü ile gerçekleşen reaksiyonda ise ürün miktarında artış olduğu ayrıca çıkış maddesinin de tükendiği, ortamda ürün oluşumu dışında da İTK'nın referans çizgisi üzerinde oligomerlerin oluştuğunu gösteren siyah renkte nokta olduğu gözlenmiştir. Bu çözücülerde gerçekleşen reaksiyonda en uygun çözücünün kloroform aynı zamanda katalizörler arasında ise en uygun katalizörün SSA olduğu belirlenmiştir.

Bundan sonraki denemeler kloroform çözücüsü içerisinde, SSA katalizörü varlığında farklı sıcaklık ve sürelerde, katalizör miktarında değişimler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda 4-klorbenzaldehit ve tiyofen sırasıyla 1:10, 1:7, 1:5, 1:3, 1:2 oranlarında reaksiyona sokulmuş ve tiyofen miktarının düşürülmesi ile hedef ürünler elde edilmeye çalışılmıştır.

4-klorbenzaldehit (1 mmol), tiyofen (10 mmol) ve SSA (0.3 g, 2 mmol H^+) katalizörlüğünde kloroformda farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokularak en uygun sıcaklık koşulu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan ilk deneme oda sıcaklığında farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. İTK ile kontrol edildiğinde ürünün oluşmadığı sadece çıkış maddesinin kaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı yaklaşık olarak 65 °C'ye çıkarıldığında reaksiyon karışımı şeffafken, 20 dak. sonra bulanıklaşmaya, daha sonra

da siyah renge dönüşmeye başlamıştır. 2 saat sonra İTK ile kontrol edildiğinde çıkış maddesi benzaldehit türevinin ortamda bulunduğu ve hedef ürünün oluştuğu bunun yanı sıra referans çizgisi üzerinde de koyu renkte oligomerlerin oluştuğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 65 ila 85 °C aralığında olduğu denemelerde oligomerlerin oluşumu ile üründe artış olduğu, ortamda bir miktar benzaldehit türevinin bulunduğu İTK üzerlerinde belirlenen noktaların yoğunluğuna göre değerlendirilmiştir. Sıcaklığın artırılmasının hedef ürünün oluşmasında etkili olduğu gözlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak aynı miktarlar ile bu sefer sıcaklığın 90 ila 100 °C aralığında denemeler yapılmış, fakat çok az hedef ürünün oluşmasına karşılık, oligomer miktarlarının önemli bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu yapılan son denemelerde reaksiyon sıcaklığı optimize edilerek bu deneylerde en uygun sıcaklığın 65-85 °C olduğu tespit edildi.

Sıcaklığın optimize edilmesinden sonra farklı reaksiyon sürelerinde denemeler yapılarak en uygun olan süre belirlenmeye çalışıldı. Kloroformda, optimize edilen 65-85 °C’de en uzun 8 saat süre boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Fakat İTK ile kontrol edildiğinde bu sürede gerçekleşen reaksiyonda çıkış maddesinin bulunduğu gözlemlendi. Reaksiyon süresi önce 10 saate çıkarılmış, çıkış maddesinin tükenmediği belirlenince de bir gün boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon ertesi gün sonlandırılarak tekrar İTK ile kontrol edildiğinde çıkış maddesinin kalmadığı ürün ile oligomerlerin miktarının arttığı gözlenmiştir. Bu elde edilen verilere göre kloroformda 80 °C sıcaklıkta en uygun reaksiyon süresinin 24 saat olduğu belirlenmiştir.

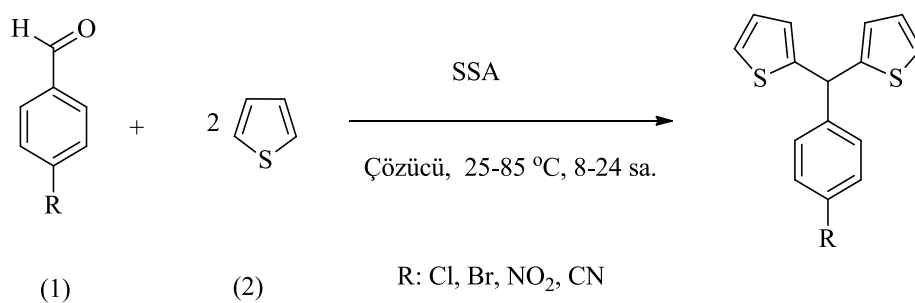
Şimdiye kadar yapılan denemeler silika sülfürik asit 0.3g, 2 mmol H⁺ katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bu koşullar ile farklı miktarda SSA kullanılarak oluşan oligomer miktarının düşürülmesi ve ürünün arttırılmasına yönelik denemeler yapılmıştır. Öncelikle bu koşullar altında kloroformda silika sülfürik asit (0.15 g, 1 mmol H⁺) katalizli 4-klorbenzaldehit ve tiyofen reaksiyona sokulmuştur. İTK ile kontrol edildiğinde ürün miktarında artma, oligomerlerin miktarında ise azalma olduğu gözlenmiştir. Bu miktar önce 0.09 g’a (0.6 mmol H⁺) sonra 0.06 g’a (0.4 mmol H⁺) düşürüldüğünde ise çok az miktarda ürünün oluştuğu oligomerler ile birlikte çıkış maddesinin kaldığı gözlenmiştir. Optimize edilen koşullarda 1 mmol benzaldehit ile katalizörün (SSA) 0.15 g kullanıldığında hedef ürünün oluşmasında artış olduğu

belirlenmiştir. Kolon kromatografisi ile saflaştırılma yapılarak %35 verimle hedef ürün elde edilmiştir. Hedef ürünün yanı sıra oluşan oligomerler de kloroform ile kolondan ayrılmıştır. Toplamda 0.91 g oligomer karışımı elde edilmiştir (Ham ürün 1.31 g).

Bu değerlendirmelerden sonra, tiyofen miktarının aldehitin 2 katı kadar düşürülmesi amaçlanmıştır. Şimdiye kadar yapılan denemelerde 1:10 oranında benzaldehit türevi ve tiyofen kullanılmıştır. Bu oran daha sonraki yapılan denemelerde 1:7, 1:5, 1:3 ve 1:2 oranına kadar düşürülmüştür. Yapılan deneyler İTK ile kontrol edildiğinde, aynı koşullar altında gerçekleştirilen bu denemelerde 1:7, 1:5 ve 1:3 oranında kullanılan reaktantlar arasında ürünün oluşumunda veya artışında herhangi bir değişiklik olmadığı fakat 1:2 oranında gerçekleştirilen denemede ürünün çok az, oligomerlerin ise çok fazla oluştuğu gözlenmiştir.

Belirlenen en uygun koşullar ile diğer elektron çekici grup süstitüe benzaldehit türevleri ile tiyofen reaksiyona sokularak hedef bileşikler sentezlenmiş ve çizelge 5.4'te özetlenmiştir.

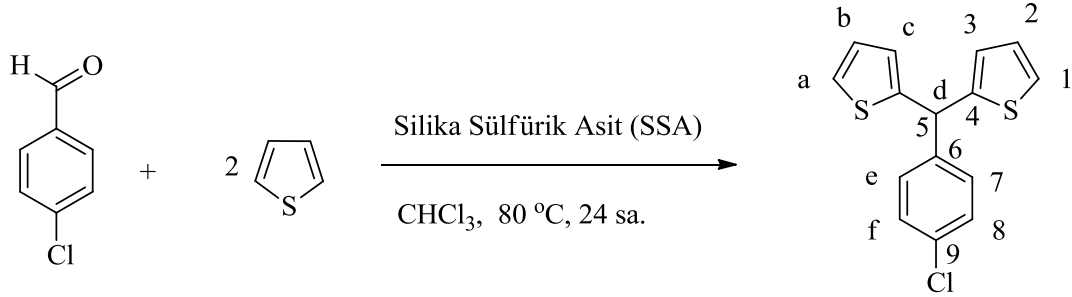
Çizelge 5.4 Fenil halkasında elektron çekici grup içeren ditiyenilarilmetan bileşiklerin sentezi için optimize edilen reaksiyon koşulları



Deneme	-R	1 (mmol)	2 (mmol)	SSA (g)	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Zam./ (h)	Verim (%)
6	-Cl	1	3	(0.15)	80	CHCl ₃	24	35
7	-Br	1	3	(0.15)	80	CHCl ₃	24	31
8	-NO ₂	1	3	(0.15)	65	CHCl ₃	8	50
9	-CN	1	3	(0.15)	65	CHCl ₃	10	40

Aşağıda, optimal koşullarda hedef ürünlerin sentezi ve spektral analiz verilerinin yorumlanmasına yer verilmiştir.

4-Klor ve brom grup süstitüe benzaldehit ile tiyofen kloroformda 80 °C’de 24 saat süre boyunca reaksiyona sokularak hedef ürün elde edilmiş ve hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. 4-Nitro ve siyano grup süstitüe benzaldehit ile tiyofenin reaksiyonu ise kloroformda 65 °C’de 8 ve 10 saat süre boyunca reaksiyonu sonucu hedef ürünler elde edilmiş ve 4-nitro süstitüyeli ürün hekzan/etilasetat (5:1) karışımı ve 4-siyano süstitüyeli ürün ise (4:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve sırasıyla %35, %31, %50 ve %40 verimlerle elde edilmiştir.



Şekil 5.2 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

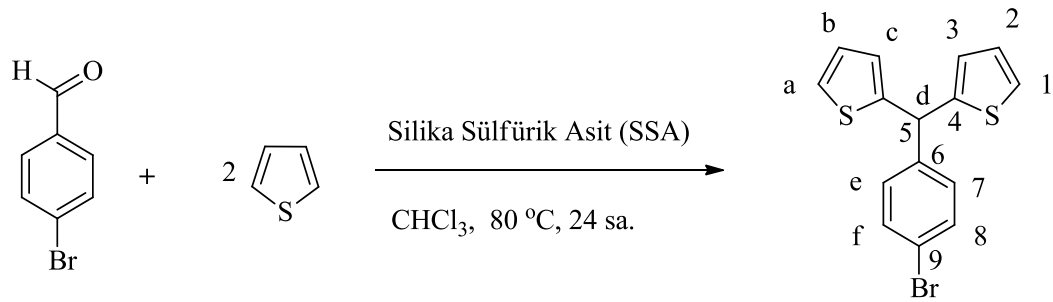
4-klorbenzaldehit ile tiyofenin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen (4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)’in FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3098 cm⁻¹’de benzen ve tiyofen halkalarından kaynaklanan zayıf şiddetli aromatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 2920-2860 cm⁻¹ aralığında ise metilen köprüsüne ait alifatik metil grubunun zayıf şiddetli C-H gerilmeleri yer almaktadır. Ayrıca 1488, 1422 ve 1360 cm⁻¹ şiddetli pikleri ise aromatik C=C çift bağ gerilmelerinden kaynaklanmakta, şiddetli 704 cm⁻¹ piki ise tiyofen halkasının C=C çift bağ eğilmelerinden ileri gelmektedir (EK 4).

Ürünün ¹H-NMR spektrumunda (EK 5); elde edilen bileşik simetrik bir yapıya sahip olduğu için her bir eşdeğer protonun simetrik olarak aynı yarılmaya sabitine ve kimyasal kayma değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Metilen köprüsünün H_a protonu herhangi bir komşu karbonun yarılmaya uğramamış tekli pik şeklinde 5.82 ppm’de,

tiyofenin H_c protonları ise ikili pik şeklinde (J=3.6 Hz) 6.8 ppm'de yer almaktadır. H_b protonları da her iki komşu karbonun hidrojeninin etkisi ile yarılmaya uğrayarak ikinin ikilisi şeklinde (J=3.6 Hz) 6.93 ppm'de gözlenmiştir. Tiyofenin 2 konumuna ait H_a protonu ise komşu karbonun yarılmaları ile (J=5.2 Hz) 7.21 ppm'de yer almaktadır. Benzen halkasına ait protonlar ise H_e ve H_f (J=7.2 Hz) 7.23 ve (J=8.4 Hz) 7.28 ppm'de ikili pikler şeklinde, daha düşük alanda yer almaktadır.

¹³C-NMR spektrumunda da (EK 6) 9 karbon ¹H-NMR spektrumuna benzer olarak sırası ile metilen köprüsünün karbonu C5 46.98 ppm'de, benzenin C9 karbonu 125.04 ppm, tiyofenin C1, C3 ve C2 karbonları sırası ile 126.34, 126.83, ve 128.86 ppm ve benzenin C8, C7, ve C6 karbonları 129.87, 133.16 ppm ve 142.37 ppm, son olarak tiyofenin C4 karbonu ise 147.16 ppm'de gözlenmiştir.

EK 7'de verilen ürünün kütle spektrumunda %100 bağıl bolluğundaki 290 m/z kütleli pik (M⁺ C₁₅H₁₁ClS₂, m.k.: 290) molekül kütlesi pikine karşılık gelmektedir. Bunun dışında yapıdan -Cl ayrıldığında (C₁₅H₁₁S₂)⁺ kütlesi %25 bağıl bolluğunda görülmektedir. Bu yapıdan bir birim tiyofenin ayrılması ile de (C₁₁H₈S)⁺ parçası 171 molekül kütlesi ile yüksek bağıl bolluğuna sahip olarak spektrumda görülmektedir. Tüm bu parçalanmalar ve molekül kütlesi ürünün yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 5.3 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

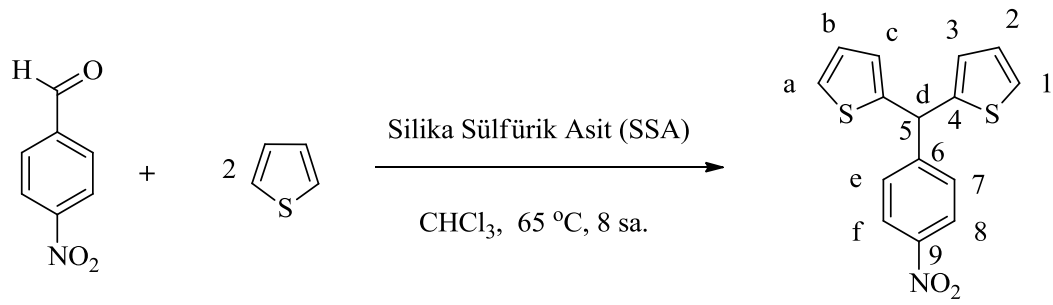
(4-bromfenil)di(tiyofen-2-il)metan molekül yapısı FT-IR, HNMR ve kütle spektrumları alınarak aydınlatılmıştır. FTIR spektrumunda bir önceki klorlu türeve benzer pikler yer almaktadır (EK 8); 3084 cm⁻¹'de zayıf şiddette aromatik C-H gerilmeleri, 2910 cm⁻¹'de zayıf şiddetli metin köprüsünün alifatik C-H gerilmesi ile yine aromatik halkaya ait olan

orta şiddetli C=C çift bağ gerilmeleri 1486, 1430 ve 1234 cm⁻¹ ve tiyofene ait şiddetli C=C çift bağ eğilmesi de 706 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

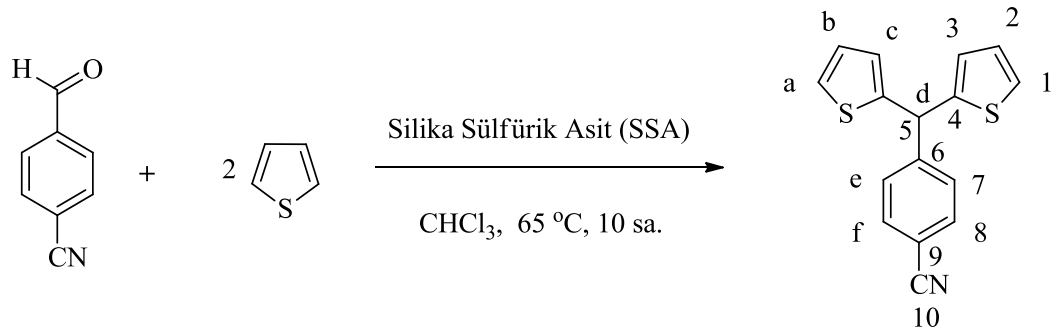
¹H-NMR spektrumunda ise (EK 9); 4-klor süstitüeli olan ürünün spektrumunda gözlemlendiği gibi benzer kimyasal kayma, integrasyon ve yarılmalara sahip olacak şekilde sırasıyla H_d 5.80 ppm'de yarılmaya uğramamış şekilde tekli pik, H_c iki hidrojen integrasyon alanına sahip (J=3.6 Hz) 6.79 ppm'de komşu karbondaki hidrojenin etkisi ile ikiye yarılmış olarak gözlenmiştir. H_b ise, iki hidrojen integrasyon alanına sahip, her iki komşu karbondaki hidrojenlerin yarılmasına uğrayarak ikinin ikilisi olacak şekilde (J=3.6 Hz) 6.92 ppm'de, tiyofen ve benzen halkasına ait olan H_e (J=8 Hz) ile H_a (J=5.2 Hz) ise 7.16 ve 7.2 ppm'de ikiye yarılmış şekilde yer almaktadır. En son olarak ikili pik şeklinde benzenin H_f protonu 7.43 ppm'de (J=8.8 Hz) komşu karbonun etkisi ile ikiye yarılmış olarak gözlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumu (EK 10) incelendiğinde gözlenmesi gereken 9 farklı karbon sırası ile C5; 46.88 ppm, C9; 121.13 ppm, C1; 124.92 ppm, C3; 126.21 ppm, C2; 126.69 ppm, C8; 130.09 ppm C7; 131.67 ppm, C6; 142.72 ppm, ve son olarak C4; 146.88 ppm'de gözlenmiştir.

(M⁺, C₁₅H₁₁BrS₂, m.k: 336) olan ürünün molekül kütlesi, kütle spektrumunda (EK 11) 336 m/z kütle pikine karşılık gelmektedir. Bu pik %100 bağıl bolluğu ile temel pik olarak spektrumda yer almaktadır. Yapıdan -Br'un ayrılması ile (C₁₅H₁₁S₂)⁺ parçası %26 bağıl bolluğuna sahiptir. Bu yapıdan tiyofenin kopması ile de (C₁₁H₈S₁)⁺ parçası olarak 171.1 molekül kütlesi ile %70 bağıl bolluğunda spektrumda yer almaktadır. Yapıdan bu parçaların ayrılması spektrumda da gözlemlenmiştir. Spektrum yapının oluşumunu doğrulamaktadır.

Bir sonraki aşamada, 4-nitrobenzaldehit kullanılarak benzer şartlarda (4-nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan %50 verimle, 4-siyanobenzaldehit kullanılarak (4-siyanofenil)di(tiyofen-2-il)metan % 40 verimle elde edilmiştir. Her iki ürün de kolon kromatografisi ile saflaştırılmış olup yan ürün olarak önemli miktarda oligomerin oluştuğu da gözlenmiştir.



Şekil 5.4 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi



Şekil 5.5 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)metan sentezi

Fenil halkasının 4- konumunda -Cl ve -Br bulunan ditiyenilarilmetan bileşiklerinin özellikle ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR yapısal analizleri incelendiğinde yapıdaki -H ve -C'ların kimyasal kayma değerleri birbirine benzemektedir. Fakat fenil halkasının 4-konumunda $-\text{NO}_2$ ve $-\text{CN}$ gibi güçlü elektron çekici grupları bulunduran ditiyenilarilmetan bileşiklerinin sahip olduğu -H ve -C'lar diğer iki bileşiğin yapısından farklı olarak, benzen üzerinde bu gruplara yakın olan -H ve -C'lara ait sinyallerin tiyofenin 2 konumunda bulunan -H ve -C'larınınkinden daha düşük alan da çıktığı gözlenmiştir.

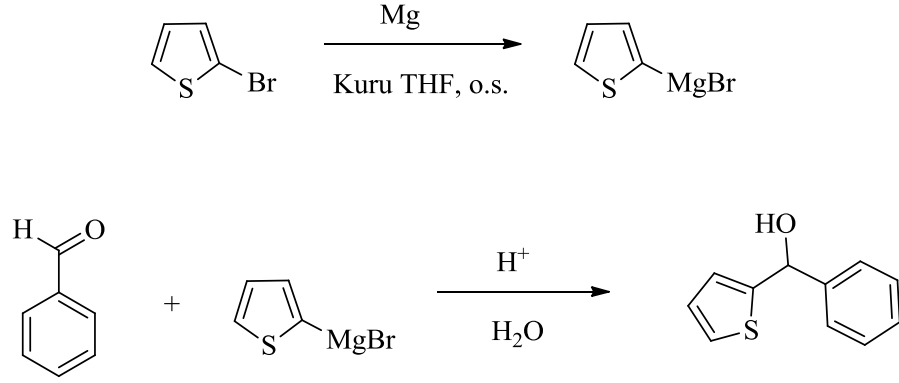
Her iki aldehit ile sentezlenen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında (EK 12 ve EK 16), aromatik halkaya ait olan C-H gerilmeleri, metilen köprüsüne ait olan alifatik C-H gerilmeleri ve aromatik C=C çift bağ gerilmeleri ve eğilmeleri beklendiği gibi gözlenmektedir Ayrıca siyano grubuna ait gerilme piki beklendiği gibi 2230 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Her iki bileşiğin de ^1H -NMR spektrumunda (EK 13 ve EK 17) p-disüstitüe benzen halkasına ait protonlar ikilinin ikilisi olarak diğerk beklenen proton pikleriyle birlikte gözlenmiş olup bileşiklerin yapısını desteklemektedir. Ayrıca bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları (EK 14 ve EK 18) ile kütle spektrumları da (EK 15 ve EK 19) yapılarla uyumlu olup sentezlenen bileşiklerin doğru olduğunu kanıtlamaktadır.

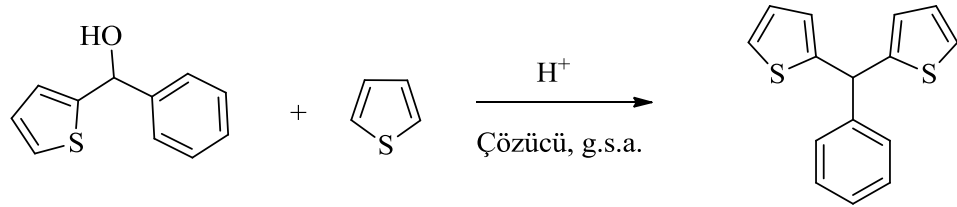
Sonuç olarak, benzaldehit ve dört farklı elektron çekici süstitüent içeren 4-süstitüe benzaldehit ile tiyofenin doğrudan kondenzasyonu sonucunda ditiyenilfenilmetan türevleri % 35-50 arası verimlerle elde edilmiş ve yapıları spektral analizlerle kanıtlanmıştır. Ne yazık ki tepkimelerde önemli miktarlarda oligomerik ürünler oluşmuş, hedef ürünlerin verimlerinin düşmesine yol açmıştır. Oligomer ürünlerin ayrılması, saflaştırılmaları ve karakterizasyonları çözünürlük sorunları nedeniyle kolay olmadığından ve henüz tamamlanamadığından burada yer verilmemiştir.

5.2 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol ile Ditiyenilfenilmetan Sentezi

Hedef ürünlerin sentezi için, alternatif ikinci yöntemde ise, Grignard reaksiyonu ile öncelikle benzaldehit ve 2-bromtiyofen reaksiyona sokularak fenil-2-tiyofenil metanol ara ürünü elde edilmiştir. Daha sonra bu ara ürün $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve silikasülfürik asit katalizörleri varlığında tiyofen ile reaksiyona sokularak hedef ürün ditiyenilfenilmetan bileşiği sentezlenmeye çalışılmıştır. Fakat $\text{NaSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ katalizi ile ürün oluşmazken, hidratlı demirperklorat $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ve silikasülfürik asit katalizör varlığında sadece oligomerlerin veya polimerinin oluştuğı gözlenmiştir. Farklı ortam şartlarının denenmesine rağmen hedef bileşik elde edilememiştir. Aynı zaman da alkol ürünü ortamda çok çabuk bozunduğı için reaksiyonun gerçekleşmesini zorlaştırmıştır.



Şekil 5.6 Grignard reaksiyonu ile fenil(tiyofen-2-il)metanol sentezi



Şekil 5.7 Alkol ürünü ile asit katalizli ditiyenilfenilmetan sentezi

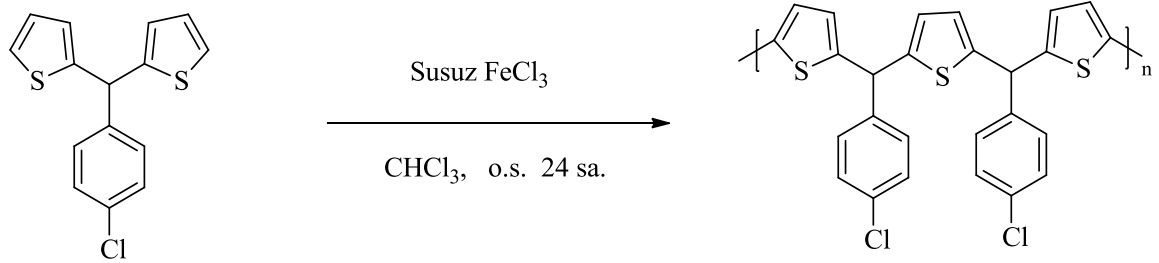
5.3 Ditiyenilarilmetan Bileşiklerinin Polimerleştirilmesi

Bu tez çalışmasında nihai hedeflerden biri de, bu bileşiklerin polimerleştirilerek iletken polimerlere çevrilmesi ve daha sonra farklı alanlarda (özellikle süperkapasitörler ve elektrokromik malzemeler) kullanılabilme olasılıklarının incelenmesidir. Bu amaçla, yukarıda sentezlenen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin iletken polimerlerinin elde edilebilme olasılıkları kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmış olup, aşağıda sonuçlar kısaca özetlenmiştir.

5.3.1 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin kimyasal yöntem ile polimerleştirilmesi

Kimyasal polimerizasyon tiyofen türevi bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup, 2- ve 5- konumlarında süstitüent içermeyen tiyofen türevlerinin uygun bir yükseltgenme rektifi ile uygun bir çözücü içerisinde polimerleştirilmesine

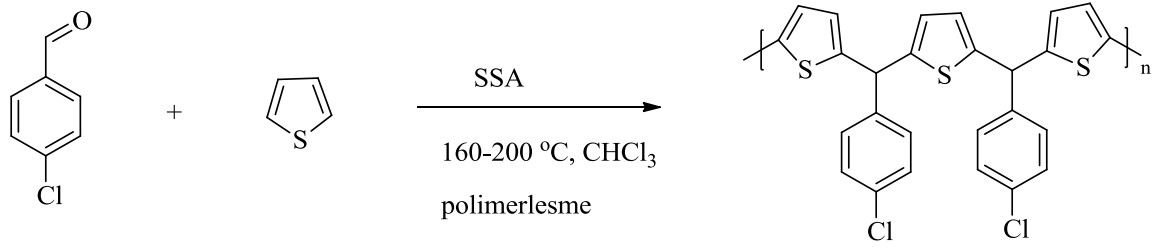
dayanır. Bu çalışmada da ditiyenilarilmetan bileşikleri susuz FeCl_3 ile ilk olarak polimerleştirilmiştir.



Şekil 5.8 4-Klor süstitüveli ditiyenilarilmetan bileşiğinin kimyasal polimerizasyonu

(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan örnek olarak kullanılmış ve susuz FeCl_3 katalizörü varlığında polimerleştirilmeye çalışılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında kloroformda azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Ortamdan katalizör süzülerek uzaklaştırılmış kloroform da döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak polimer elde edilmiştir. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildiğinde çıkış maddesinin kalmadığı referans çizgisi üzerinde koyu renkte nokta olduğu gözlenmiştir.

Benzaldehit türevlerinin tiyofen ile tepkimelerinde önemli ölçüde oligomer oluştuğu gözlemlenmesi nedeniyle, uygun koşullar oluşturularak doğrudan polimerlerin elde edilebileceği, daha sonra da bu polimerlerin uygun şartlarda kimyasal veya elektrokimyasal olarak iletken polimerlere dönüştürülebileceği düşünülüp aşağıdaki gibi bir polimerleştirme tepkimesi araştırılmıştır. Tepkimede önemli iki değişkenin aldehit:tiyofen oranı ile sıcaklık olabileceği göz önünde bulundurularak çok farklı şartlarda tepkime gerçekleştirilerek polimerlerin oluştuğu optimal koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.9 4-Klorbenzaldehit ile tiyofenin polikondenzasyon reaksiyonu

Kloroformda çözülen 4-klorbenzaldehit ile eşdeğer miktarda (1:1 oranında) tiyofenin 160 °C ile 200 °C arasında silikasülfürikasit katalizörü varlığında polikondenzasyon reaksiyonu sonucu polimerleştirilmesi sağlanmıştır (Şekil 5.4). İTK ile kontrol edilerek sadece referans çizgisi üzerinde siyah renkte bir nokta gözlenmiştir. Referans çizgisi üzerinde bulunan noktanın polar olan etilasetat, diklormetan gibi çözücülerde yürümeyip sadece kloroform ile yürüdüğü belirlenmiştir. Bu deneysel işlem aynı zamanda 0.8 mmol 4-klorbenzaldehit türevine karşılık 1 mmol tiyofen ile de denenmiş sonuç olarak İTK ile kontrol edildiğinde ilk deneysel çalışmada (1:1/benzaldehit türevi:tiyofen) çıkış maddesi benzaldehit türevi ortamda bir miktar kaldığı fakat ikinci deneysel çalışmada (1:0.8) çıkış maddesinin kalmadığı sadece polimerin oluştuğu anlaşılmıştır. Ortamdan silikasülfürik asit süzülerek uzaklaştırılmış ve kloroform da döner buharlaştırıcı ile buharlaştırılarak siyah renkte polimer elde edilmiştir. Daha sonra IR ve ¹H-NMR spektrumları ile yapı analizleri ile polimer karakterize edilmiştir (EK 22, 23).

Polimerin FT-IR spektrumunda daha önce elde edilen hedef ürünlerin spektrumuna benzer pikler gözlenmiştir. 3084 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilmeleri yer almaktadır. 2922 cm⁻¹ zayıf şiddette alifatik C-H gerilmelerine ait piktir. 1630, 1484, 1290 cm⁻¹ arasındaki piklerde aromatik C=C gerilmeleri gözlenmiştir. 704 cm⁻¹ piki ise tiyofenin C=C gerilmelerine aittir. Ayrıca elde edilen hedef ürünlerin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında piklerin yayvanlaşması da konjugasyonun varlığını kanıtlamaktadır.

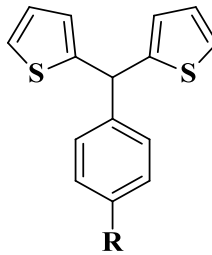
^1H -NMR spektrumunda ise aromatik bölgeye ait olan 6.2 ppm ile 7.9 ppm arasında çoklu pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler 119 hidrojen integrasyon alanına sahiptir. Böyle çoklu piklerin gözlenmesi de elde edilen polimerin yapısını kanıtlamaktadır.

5.3.2 Ditiyenilarilmetan bileşiklerinin elektrokimyasal yükseltgenme davranışlarının incelenmesi

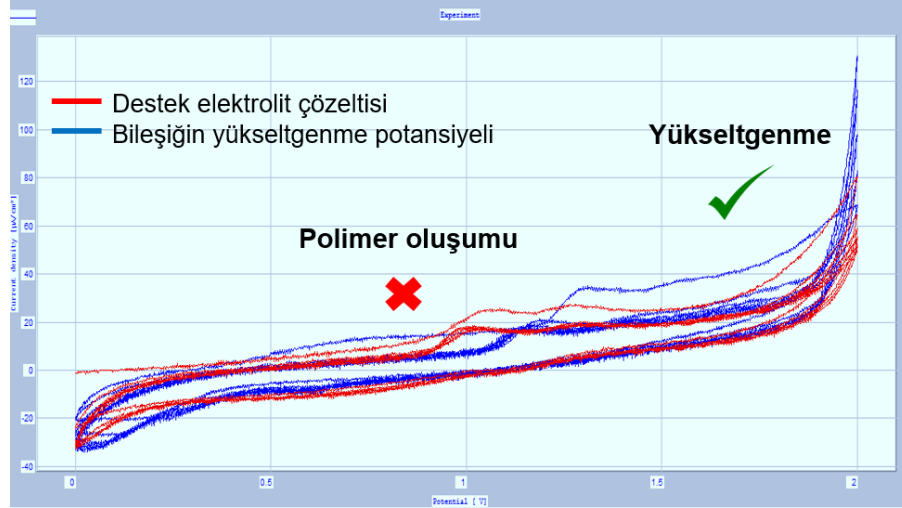
Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemek ve polimerleştirmek amacıyla ilk olarak dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, üç elektrot sistemi kullanılmış ve çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ tel ve çözücü/destek elektrolit sistemi olarak asetonitril/TBABF₄ kullanılmıştır. Potansiyel aralığı 0-2000 mV ve tarama hızı 200 mV/s olarak ayarlanmıştır.

Bu koşullarda, (4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin 1,89 V civarında elektrokimyasal yükseltgenme davranışı gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 5.6). Diğer monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Voltametri sırasında çalışma elektrotu yüzeyinde herhangi bir polimerleşme veya kaplanma reaksiyonu gözlenmemiştir.

Çizelge 5.5 Sentezlenen ditiyenilarilmetan bileşiklerinin yükseltgenme potansiyelleri



R	$E_A/2$
-Cl	1,89
-Br	1,90
-NO ₂	1,91
-CN	1,91



Şekil 5.10 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)metan bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı

Yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda, ditiyenilmetan türevlerinin beklendiği gibi tiyofene yakın yüksek yükseltgenme potansiyelleri olduğu gözlenmiş, ancak bu potansiyellerde herhangi bir polimerleşme olmadığı gözlenmiştir. Bu potansiyellerde yapılan kısa süreli sabit potansiyel elektrolizlerinde de bir polimer oluşmadığı gözlenmiştir.

5.4 Değerlendirme

Bu tez çalışmasında ditiyenilmetanların sentezi için öncelikle basit bir yöntem tercih edilmiş, benzaldehit ve tiyofenin kondenzasyonu farklı asitler varlığında ayrıntılı incelenmiştir. Öncelikle, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ve CF_3COOH asit katalizörleri varlığında gerçekleştirilen deneylerde hem ürün verimi düşük gözlemlenmiş, hem de benzaldehit türevlerinin ortamda kaldığı reaksiyona tümüyle girmedeği belirlenmiştir. $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ katalizörü varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda tiyofenin miktarı düşürülmeye çalışılmış, fakat bu durumda da hedef ürünün oluşmadığı gözlenmiştir. Genellikle tiyofenin aşırısı kullanıldığında yani hem çözücü hem de reaktif olarak kullanıldığında hedef ürünün oluştuğu fakat çıkış maddesi olan benzaldehit türevinin ortamda bulunduğu ve verimin de çok yüksek olmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden daha güçlü asit türü olan trifloroasetik asit (CF_3COOH) ile denemeler yapılarak hedef ürünler elde edilmeye çalışılmış fakat her ne kadar düşük miktarda tiyofen kullanılarak hedef ürün

elde edilse bile, hedef ürünün çok az miktarda oluştuğu aynı zamanda ince tabaka kromatografisinin referans çizgisi üzerinde de oligomerlerin önemli oranlarda oluştuğu ve çıkış maddesinin de harcanmadığı anlaşılmıştır. Bu yüzden hem katı destekli, hem de yapısındaki hidroksil grupları ile birlikte sülfürik asit gruplarını da bulundurmasından dolayı daha güçlü asit türevi olan silikasülfürik asit ile denemeler yapıp en uygun koşullar ve uygun reaktif miktarları belirlenerek hedef ürünler başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Yapılan bu denemeler ile ortam koşulları, reaktantların birbirine olan oranları ile katalizör miktarı optimize edilerek en uygun miktar ve koşulların 1 mmol 4-benzaldehit türevi ile 3 mmol tiyofenin 1 mmol silikasülfürik asit (0.1 g'da 0.66 mmol H⁺) katalizör varlığında 65-75 °C'de 8-24 saat arasında olduğu tespit edilmiştir.

Optimize edilen bu koşullara göre elektron çekici gruplar içeren benzaldehit türevleri ile hedef ürünler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Sonuç olarak bu asit katalizörleri içerisinde en uygun katalizörün silikasülfürik asit olduğu belirlenmiş ve 65-75 °C'de, 8-24 sa. aralıklarında, 1 mmol benzaldehit türevine karşılık 3 mmol eşdeğer miktarda tiyofen kullanılması ile amaçlandığı gibi tiyofen miktarı teorik miktara yakın olacak şekilde düşürülerek başarılı bir şekilde hedef ürünler sentezlenmiştir. Reaksiyon süreleri ve elde edilen bileşiklerin verimlerinin farklı olması reaksiyona giren benzaldehit türevlerinin 4- konumlarında elektron çekici grupların farklı olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. 4- konumunda -Cl ve -Br gruplarını içeren benzaldehit türevleri ile gerçekleşen ürünlerin reaksiyon süreleri 24 saat, 4- konumunda -NO₂ ve -CN gruplarını içeren benzaldehit türevleri ile gerçekleşen ürünlerin reaksiyon süreleri 8-10 saat sürmüştür. Bu nedenle elektron çekici gruplar içerisinde daha çok indüktif etkiye (-I) sebep olabilen -NO₂ ve -CN gruplarını içeren benzaldehitler ile gerçekleşen reaksiyonlarda, bu grupların benzaldehitin karbonil grubunun karbonunun elektrofilliğini arttırmasından dolayı reaksiyonun gerçekleşme sürelerini kısalttığı ve oluşan hedef bileşiklerin verimlerini arttırdığı gözlenmiştir.

Tez çalışmasında da hedeflendiği gibi ditiyeni-*aril*metan bileşiklerinin sentezi için reaksiyon esnasında kullanılan tiyofen miktarının teorik miktara yakın olacak şekilde düşürülmesi (1 mmol : 3 mmol) ile daha sonraki çalışmalarda farklı tiyofen türevlerinin de bu reaksiyon için kullanılabilir olmasını sağlamıştır. Bu bileşiklerin başarılı sentezlerinin ardından yapılan polimerleştirme çalışmalarında kimyasal yöntemlerle bazı polimerik maddeler elde edilebilirken, elektrokimyasal olarak herhangi bir polimerleşme veya elektrot yüzeyine kaplanma olmadığı gözlemlenmiştir. Kimyasal yolla elde edilen iki farklı polimerik malzemenin özellikleri halen grubumuzda incelenmektedir.

Tez amaçlarından biri olan 3,4- konumlarında donör özellikteki eterik grupları bulunduran tiyofen türevleri ile benzaldehit türevlerinin reaksiyonları, tez süresince yetiştirilememiş olup, grubumuzda bu konuda çalışmalar devam etmektedir. Sentezlenecek bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri tekrardan incelenerek polimerleştirilmesi, aynı zamanda elde edilen oligomerlerin ve polimerlerin yapıları da detaylı bir şekilde incelenmesi ne yazık ki daha sonraya kalmıştır.

Aynı zamanda, kimyasal yöntem ile sadece 4-klor sübtitüveli bileşik polimerleştirilmeye çalışılmış fakat elektrokimyasal özellikleri yeteri kadar incelenememiştir. Bununla beraber, sadece 4-klorbenzaldehit ve tiyofen ile bire bir oranında olacak şekilde polikondenzasyon reaksiyonu sonucu polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiş yapısı FT-IR ve ¹H-NMR spektral analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmaların tamamlanmasına grubumuzda devam edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Katritzky, A.R., Gupta, V.C., Garot-Stevens, C.V., and Gordeev, M.F., 1994. Benzotriazolylalkylation of aromatic compounds by 1-benzenesulphonylbenzotriazole and synthesis of triarylmethanes. *Heterocycles*, 38(2), 345.
- Srogl, J., Allred, G.D. and Liebeskind, L.S., 1997. Sulfonium salts. Participants par excellence in metal-catalyzed carbon-carbon bond-forming reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12376.
- Gold'faarb, Y.L., Danyushevsky, Y.L., 1956. Structure of compounds formed from thiophene and 2-methylthiophene under the conditions of chloromethylation in presence of zinc chloride. *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1395-1402
- Hoffmann, K.J., Samuelsen, E.J., Carlsen, Per, H.J. 2000. Broken p-conjugated thiophene systems 1. Synthesis and polymerization of 2,2X-di-alkylthienyl/methanes. *Synthetic Metals*, 113 161–166.
- Benincori, T., Rizzo, S., Sannicolo, F., Schiavon, G., Zecchin, S. and Zotti, G. 2003. An Electrochemically Prepared Small-Bandgap Poly(biheteroarylidenemethine): Poly{bi[(3,4-ethylenedioxy)thienylene]methine}. *Macromolecules*, 36, 14.
- Podder, S., Choudhury, J., Roy, U.K. and Roy, S., 2007. Dual-reagent catalysis within Ir-Sn domain: Highly selective alkylation of arenes and heteroarenes with aromatic aldehydes. *J. Org. Chem.*, 72, 3100.
- Shirakawa, S. and Kobayashi, S. 2006. Carboxylic acid catalyzed three-component aza-Friedel-Crafts reactions in water for the synthesis of 3-substituted indoles. *Org. Lett.*, 8(21), 4939.
- Wang, X., Wang, Y., Du, D.M. and Xu, J. J. 2006. Solvent-free, AlCl₃-promoted tandem Friedel–Crafts reaction of arenes and aldehydes. *Mol. Catal. A: Chem.*, 255, 31.
- Kodomari, M., Nagamatsu, M., Akaike, M. and Aoyama, T. 2008. Convenient synthesis of triarylmethanes and 9, 10-diarylanthracenes by alkylation of arenes with aromatic aldehydes using acetyl bromide and ZnBr₂/SiO₂. *Tetrahedron Lett.*, 49, 2537.
- Genovese, S., Epifano, F., Pelucchini, C. and Curini, M. 2009. Preparation of Triaryl- and Triheteroarylmethanes under Ytterbium Triflate Catalysis and Solvent-Free Conditions. *Eur. J. Org. Chem.*, 1132.
- Prakash, S.G.K., Panja, C., Shakhmin, A., Shah, E., Mathew, T. and Olah, G.A. 2009. BF₃–H₂O Catalyzed Hydroxyalkylation of Aromatics with Aromatic

Aldehydes and Dicarboxaldehydes: Efficient Synthesis of Triarylmethanes, Diarylmethylbenzaldehydes, and Anthracene Derivatives. *J. Org. Chem.*, 74, 8659.

- Jaratjaroonphong, J., Sathalalai, S., Techasauvapak, P. and Reutrakul, V. 2009. Iodine-catalyzed Friedel–Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes: efficient synthesis of triarylmethanes and diarylalkanes. *Tetrahedron Lett.*, 50, 6012.
- Thirupathi, P. and Kim, S.S. 2010. Friedel–Crafts Arylation Reactions of N-Sulfonyl Aldimines or Sulfonamidesulfones with Electron-Rich Arenes Catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Synthesis of Triarylmethanes and Bis-heteroarylmethanes. *J. Org. Chem.*, 75, 5240.
- Leng, Y., Chen, F., Zuo, L. and Duan, W. 2010. Efficient synthesis of triarylmethanes via bisarylation of aryl aldehydes with arenes catalyzed by silica gel-supported sodium hydrogen sulfate. *Tetrahedron Lett.*, 51, 2370.
- Baltork, I.M. Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Abbasabadi, M.K. and Khavasi, H.R. 2011. Novel and highly efficient one pot protocol for the synthesis of diversely functionalized triarylmethanes. *Eur. J. Org. Chem.*, 1357.
- Baltork, M.I., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Abbasabdi, M.K. and Zolfigol, M.A. 2011. Ultrasound-Assisted eco-friendly synthesis of triarylmethanes catalyzed by silica sulfuric acid. *J. Iran. Chem. Soc.*, 8(3), 840.
- Wu, L., Yan, Y. and Yan, F. 2012. Melamine Trisulfonic Acid: a New Efficient Catalyst For The Synthesis of Aryldithienylmethanes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 187, 149–154.
- Hesse, W., AG, H., Albert, W.K. 2005. *Phenolic Resins*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.
- Jenekhe, S.A. 1990. Synthesis and Characterization of Carbon Atom Bridged Heterocyclic Polymers of Specified Conjugation Length. 1. Novel Polyterthiophenes. *Macromolecules*, 23, 2848-2854.
- Chen, W.C. and Jenekhe, S.A. 1995. Small-Bandgap Conducting Polymers Based on Conjugated Poly(heteroarylene methines). 2. Synthesis, Structure, and Properties. *Macromolecules*, 28, 465-480.
- Kiebooms, R H.L., Goto, H. and Akagi, K. 2001. Synthesis of a New Class of Low-Band-Gap Polymers with Liquid Crystalline Substituents. *Macromolecules*, 34, 7989-7998.

- Zaman, Md.B. and Perepichka, D.F. 2005. A new simple synthesis of poly(thiophene-methine)s. *Chem. Commun.*, 4187–4189.
- Perepichka, I.F. and Perepichka, D.F. 2009. *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*. Wiley.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G. 1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098–1101.
- Zyl, B.G.V., Langerbergh, R.J., Tan, H.H. and Schut, R.N. 1955. Condensations of Aldehydes with 2-Thienyllithium, 2-Thienylsodium and 2-Thienylmagnesium Bromide. *Chemist Analyst*, 41, 3, 62.
- Yiğit, D. and Güllü, M. 2012. A novel asymmetric pseudocapacitor based on poly(5,12-dihydrothieno[3'4':2,3] [1,4] dioxocino [6,7-b] quinoxaline) coated graphite anode and poly (ethylenedioxythiophene)coated graphite cathode. *Synthetic Metals*, 162, 1434-1442.
- Yiğit, D., Güllü, M., Yumak, T. and Sinağ, A. 2014. Heterostructured poly(3,6-dithien-2-yl-9H-carbazol-9-yl acetic acid)/TiO₂ nanoparticles composite redox-active materials as both anode and cathode for high-performance symmetric supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 6512-6524.
- Eilaf, A., Kim, F.S., Xin, H. and Jenekhe, S.A. 2009. Synthesis enhanced stability, field-effect transistors and efficient solar cells. *Macromolecules*, 42, 8615-8618.
- Yiğit, D., Güngör, T. and Güllü, M. 2013. Poly(thieno[3,4-b] [1,4] dioxine) and poly ([1,4] dioxino[2,3-c] pyrrole) derivatives: p- and n-dopable redox-active electrode materials for solid state supercapacitor applications. *Organic Electronics*, 14, 3249-3259.
- Ermiş, E., Yiğit, D. and Güllü, M. 2013. Synthesis of poly(N-alkyl-3,4-dihydrothieno [3,4-b] [1,4] oxazine) derivatives and investigation of their supercapacitive performances for charge storage applications. *Electrochimica Acta*, 90, 623-633.
- Aziz, A. S., Dalgakıran, S., Küçükkaya, I. and Wagner, B. D. 2013. Synthesis, Electrochemistry and fluorescence behaviors of thiophene derivatives decorated with coumarin, pyrene and naphthalene moities. *Electrochimica Acta*, 89, 445-453.
- Balan, A., Baran, D., Günbaş, G., Durmuş, A., Özyurt, F. and Toppare, L. 2009. One polymer for all: benzotriazole containing donor-acceptor type polymer as a multi-purpose material. *Chemical Communications*, 44, 6768-6770.
- Zolfigol, M. A. 2001. Silica Sulfuric Acid/NaNO₂ a Novel Heterogenous System for Production Thionitrites and Disulfides Under Mild Conditions. *Tetrahedron*, 57, 9509 – 9511.

EKLER

EK 1 Silika Sülfürik Asitin IR Spektrumu

EK 2 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 3 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in' Kütle Spektrumu

EK 4 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 5 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu

EK 6 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

EK 7 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu

EK 8 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 9 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu

EK 10 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

EK 11 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu

EK 12 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 13 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu

EK 14 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

EK 15 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu

EK 16 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 17 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu

EK 18 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu

EK 19 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu

EK 20 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün IR Spektrumu

EK 21 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün Kütle Spektrumu

EK 22 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu

EK 23 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu

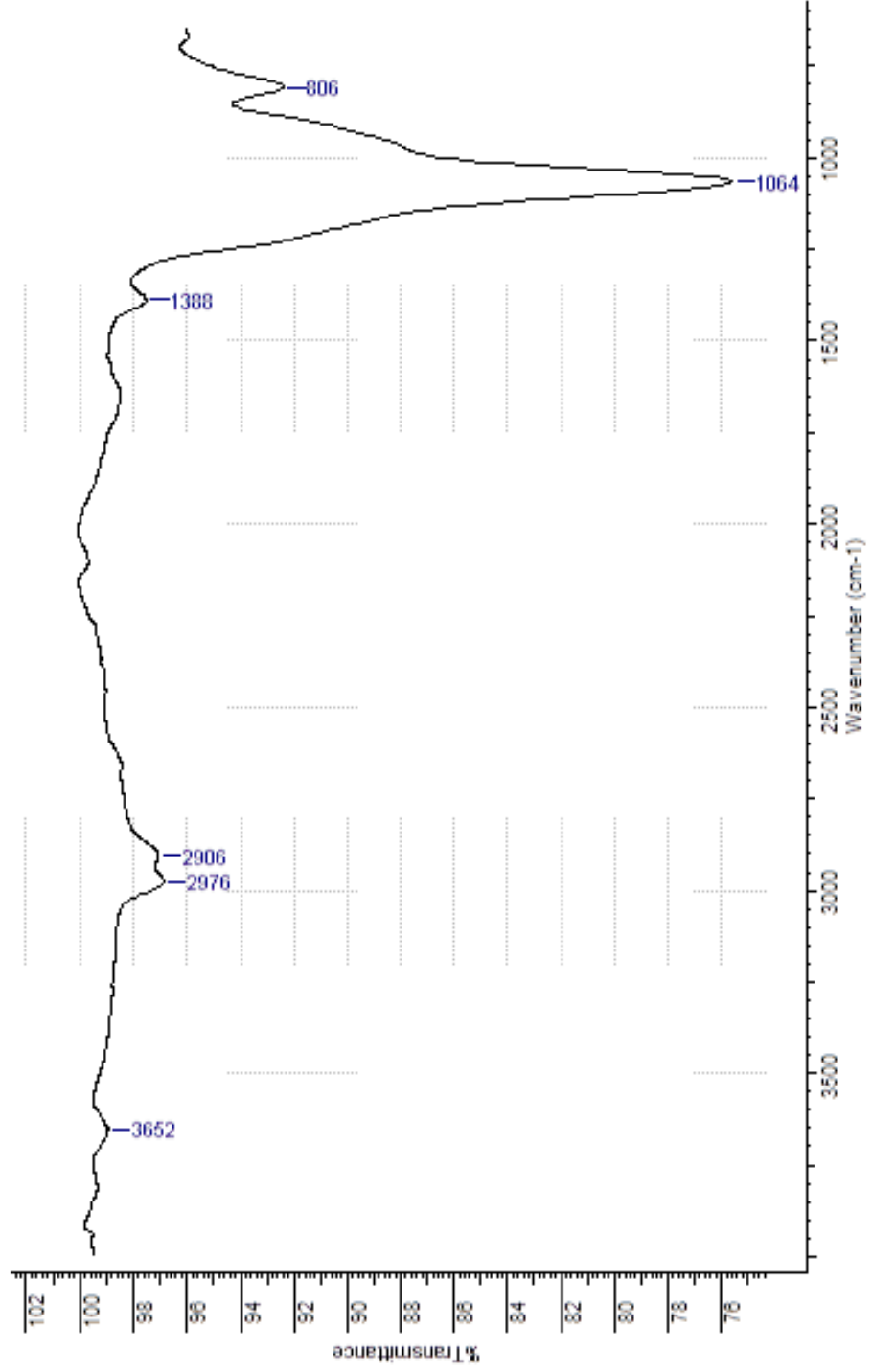
EK 24 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı

EK 25 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı

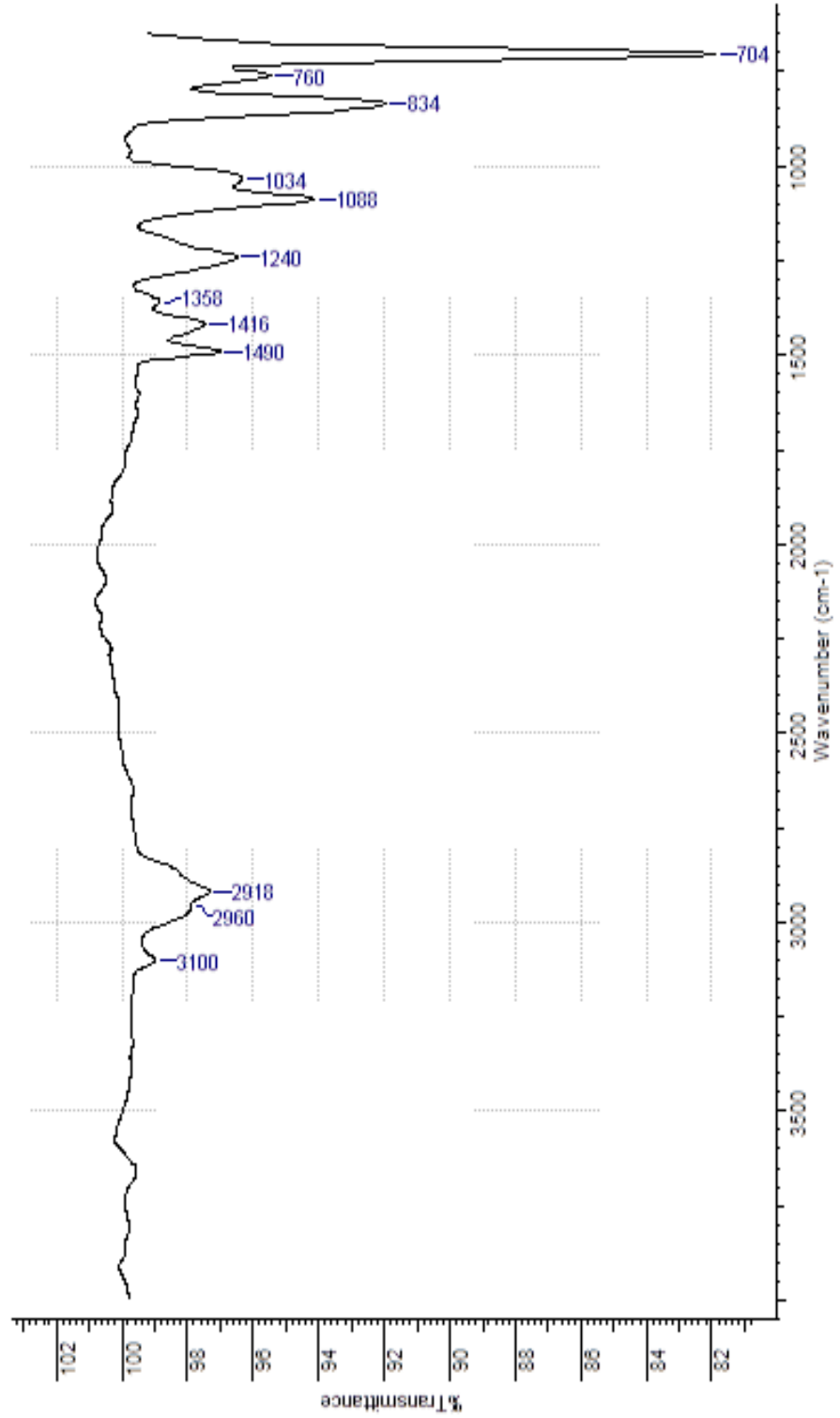
EK 26 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı

EK 27 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı

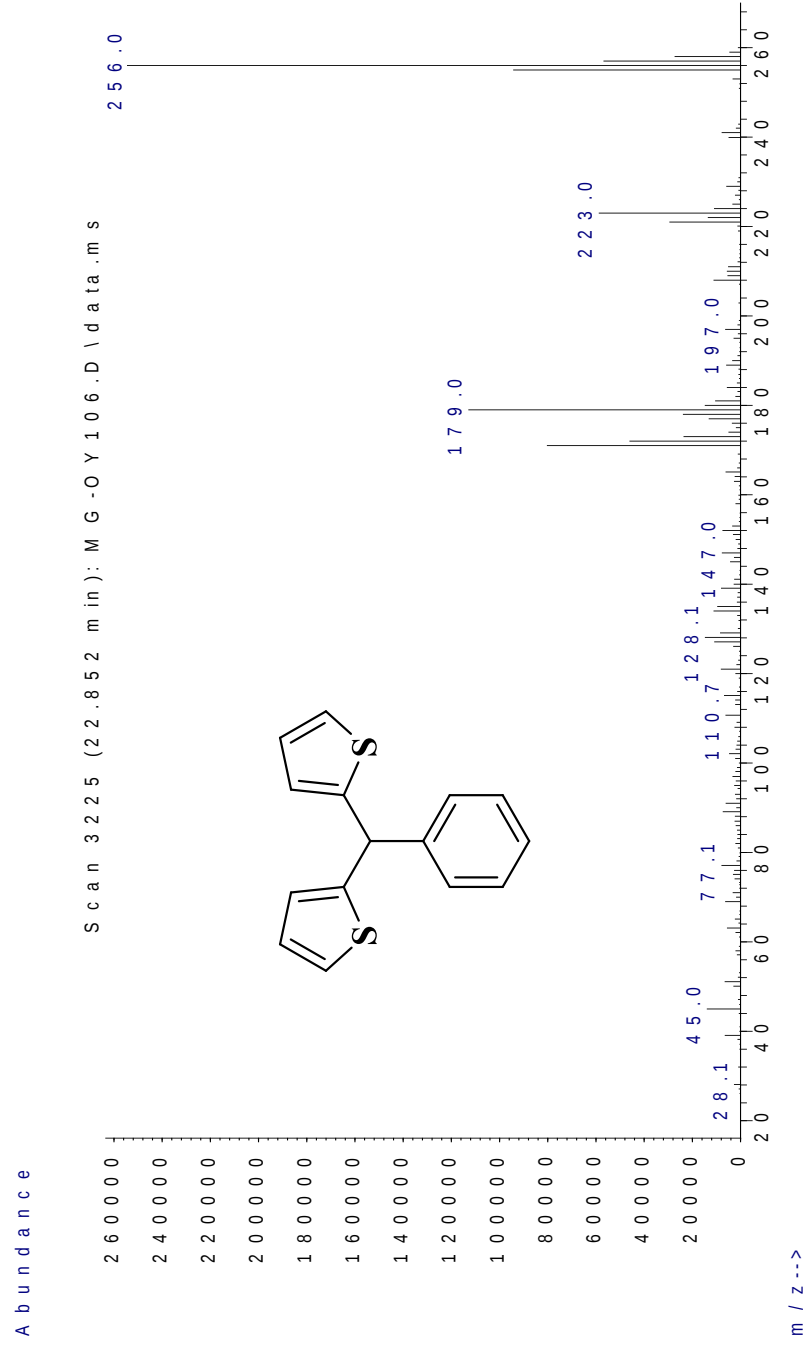
EK 1 Silika Sülfürük Asitin IR Spektrumu



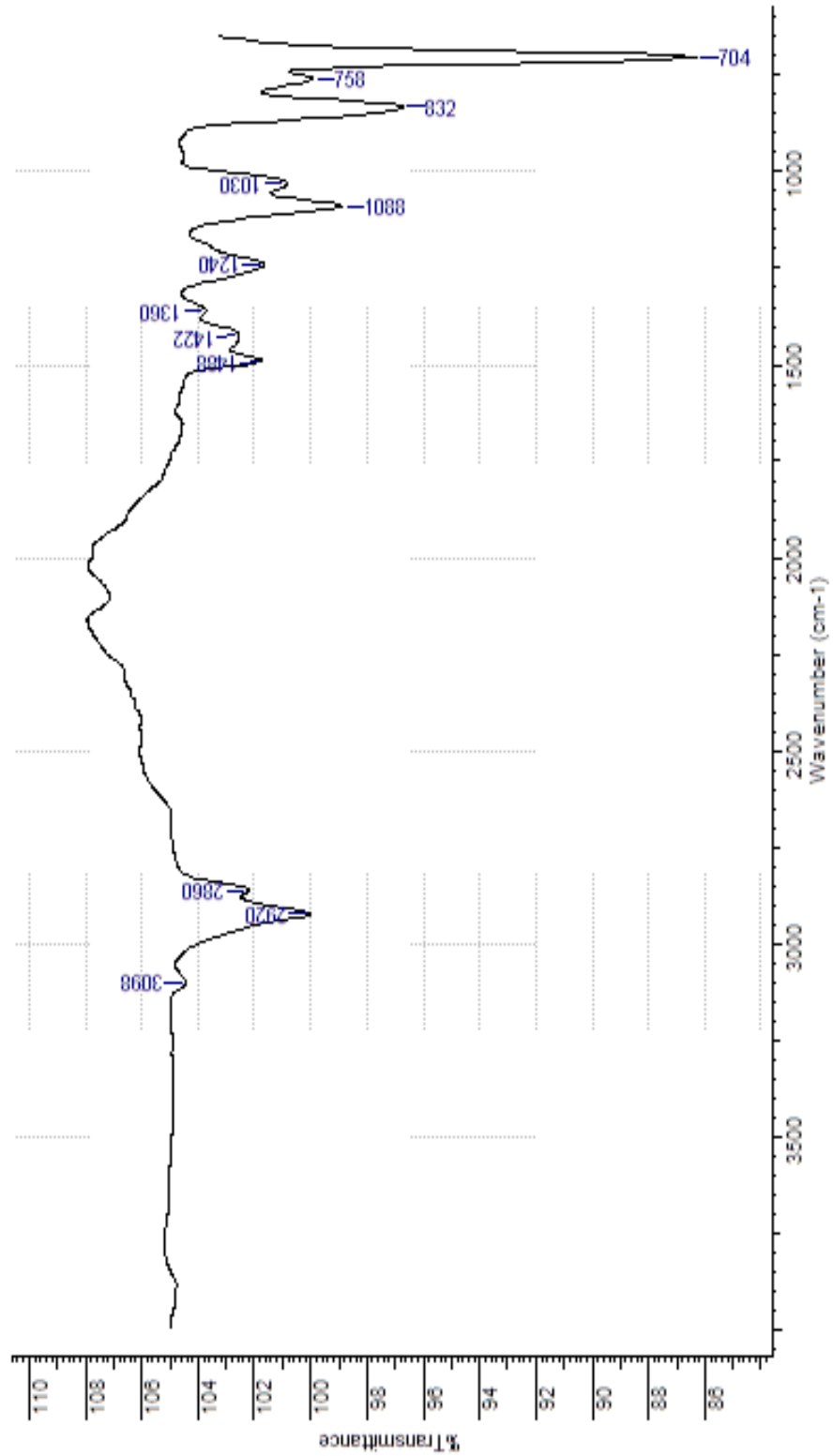
EK 2 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



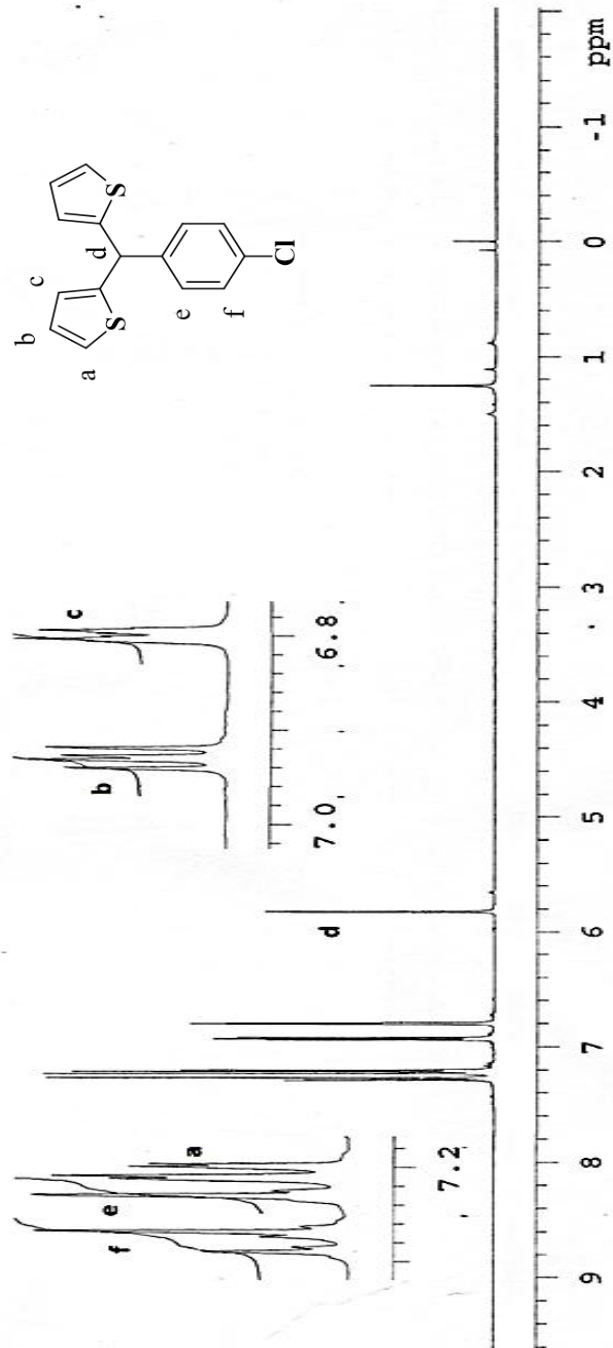
EK 3 (Fenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu



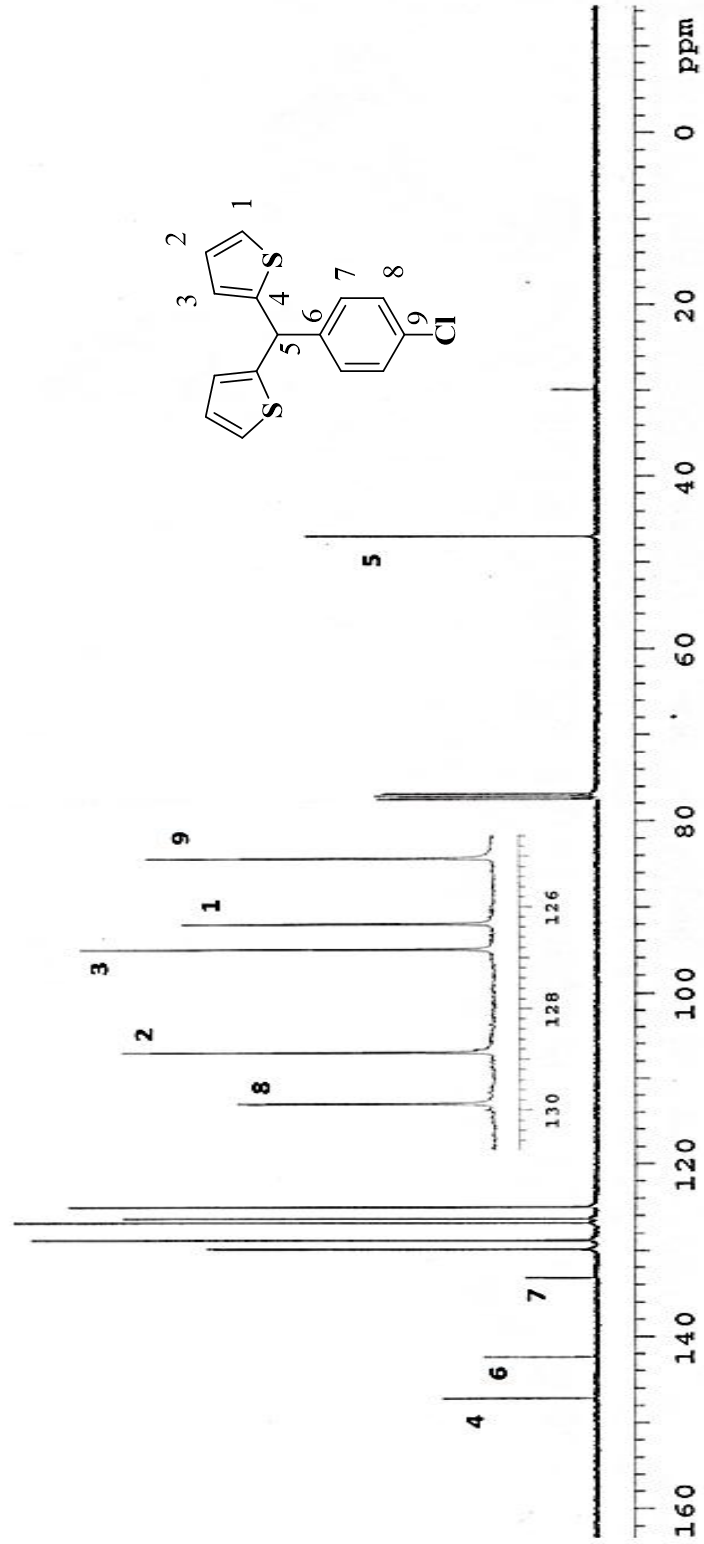
EK 4 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



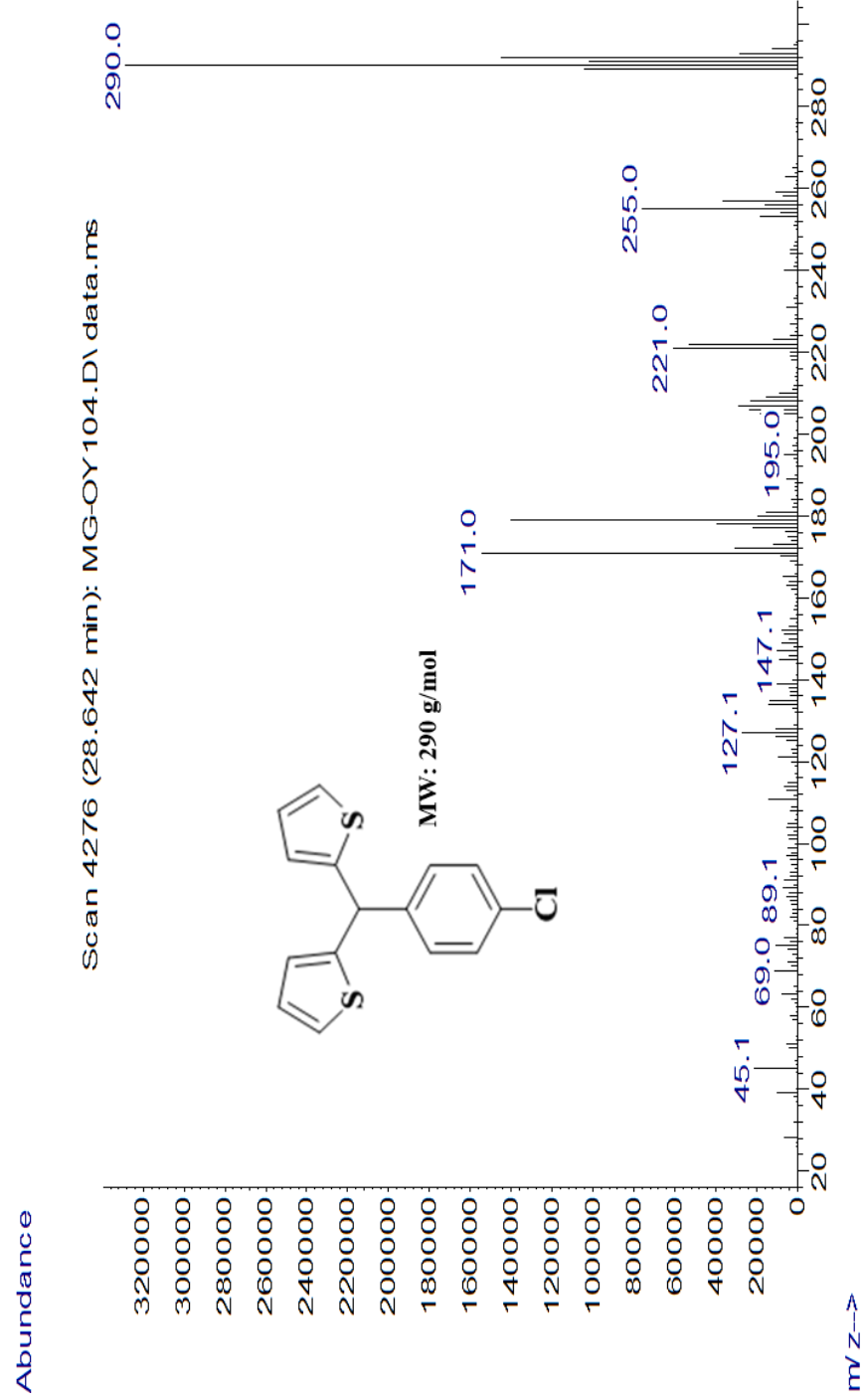
EK 5 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu



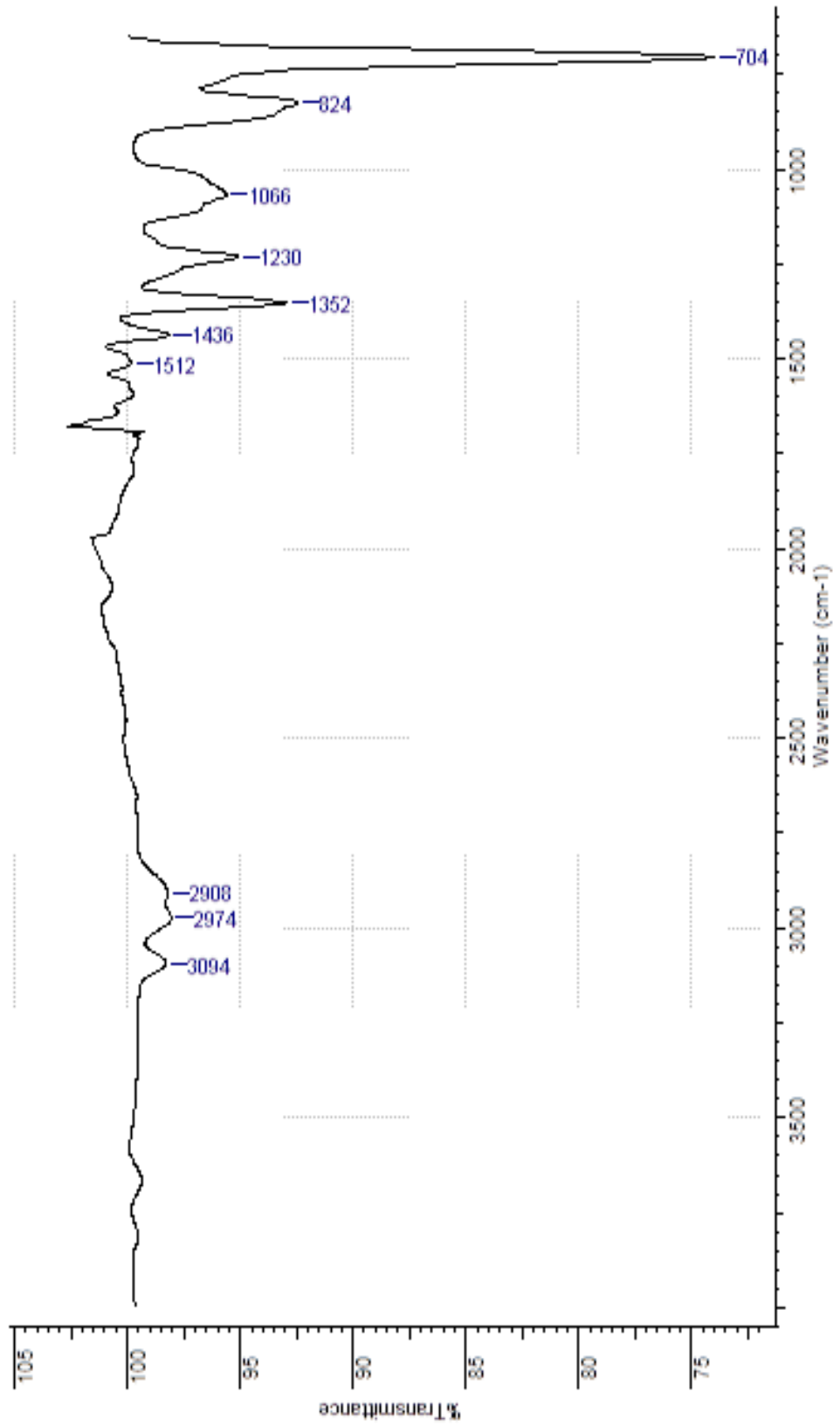
EK 6 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



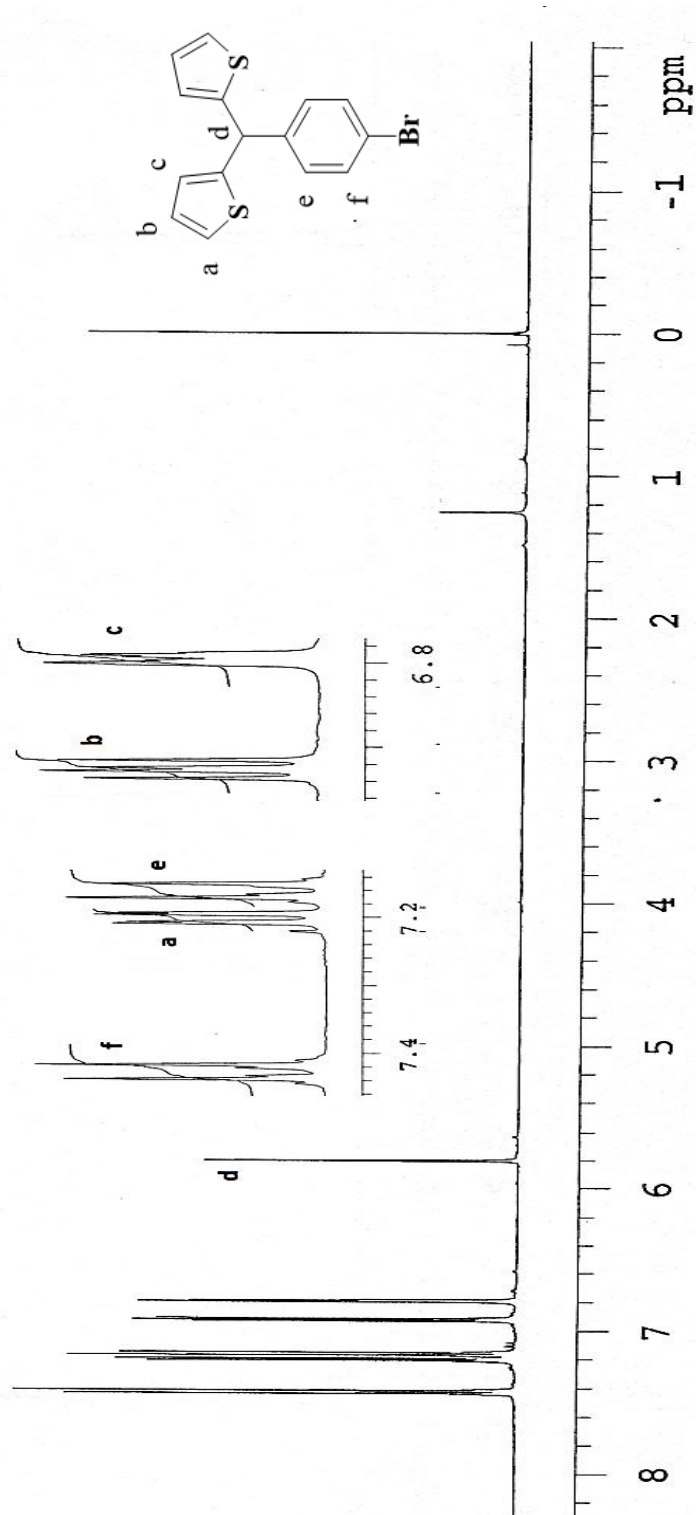
EK 7 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu



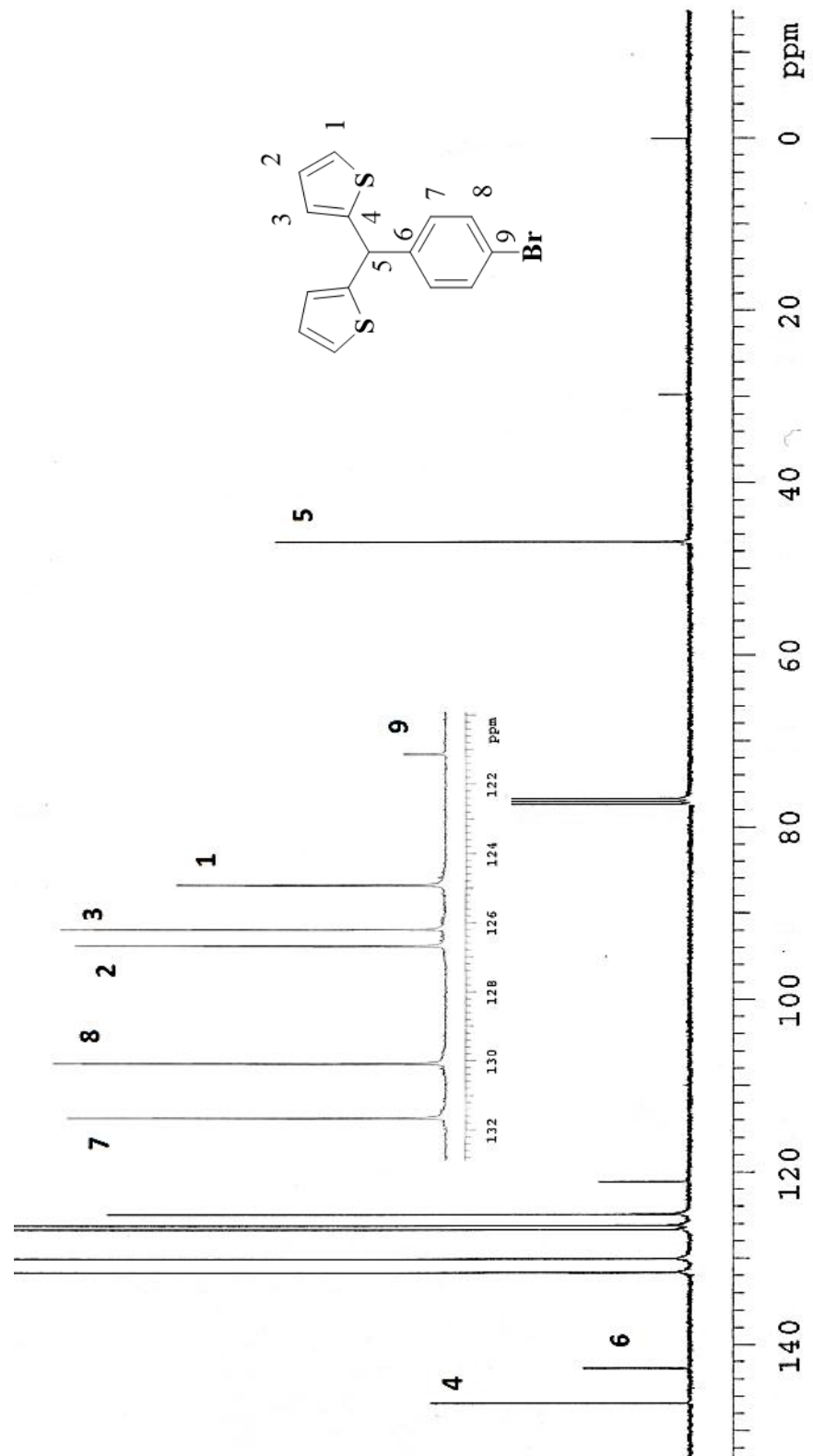
EK 8 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



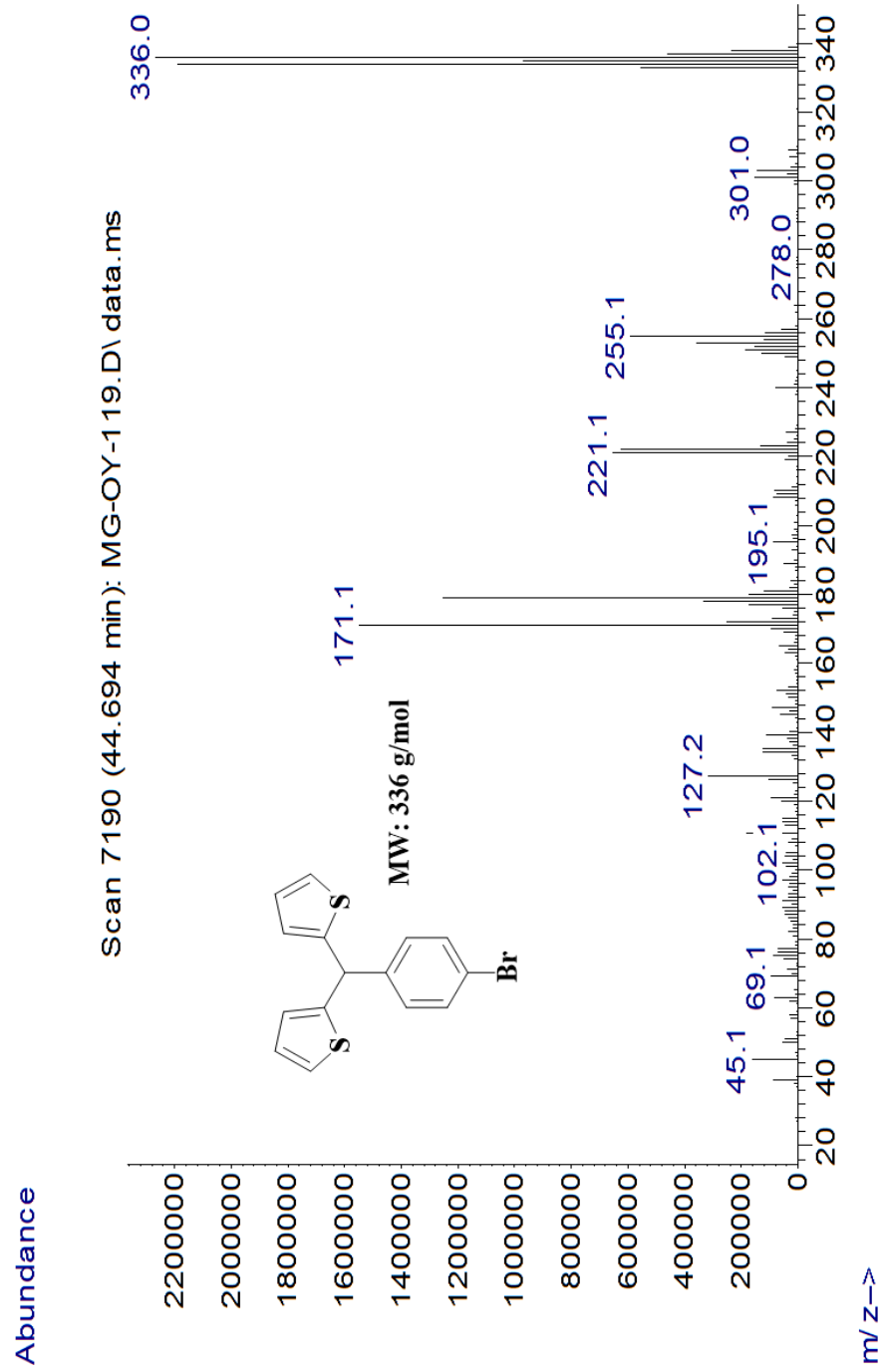
EK 9 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu



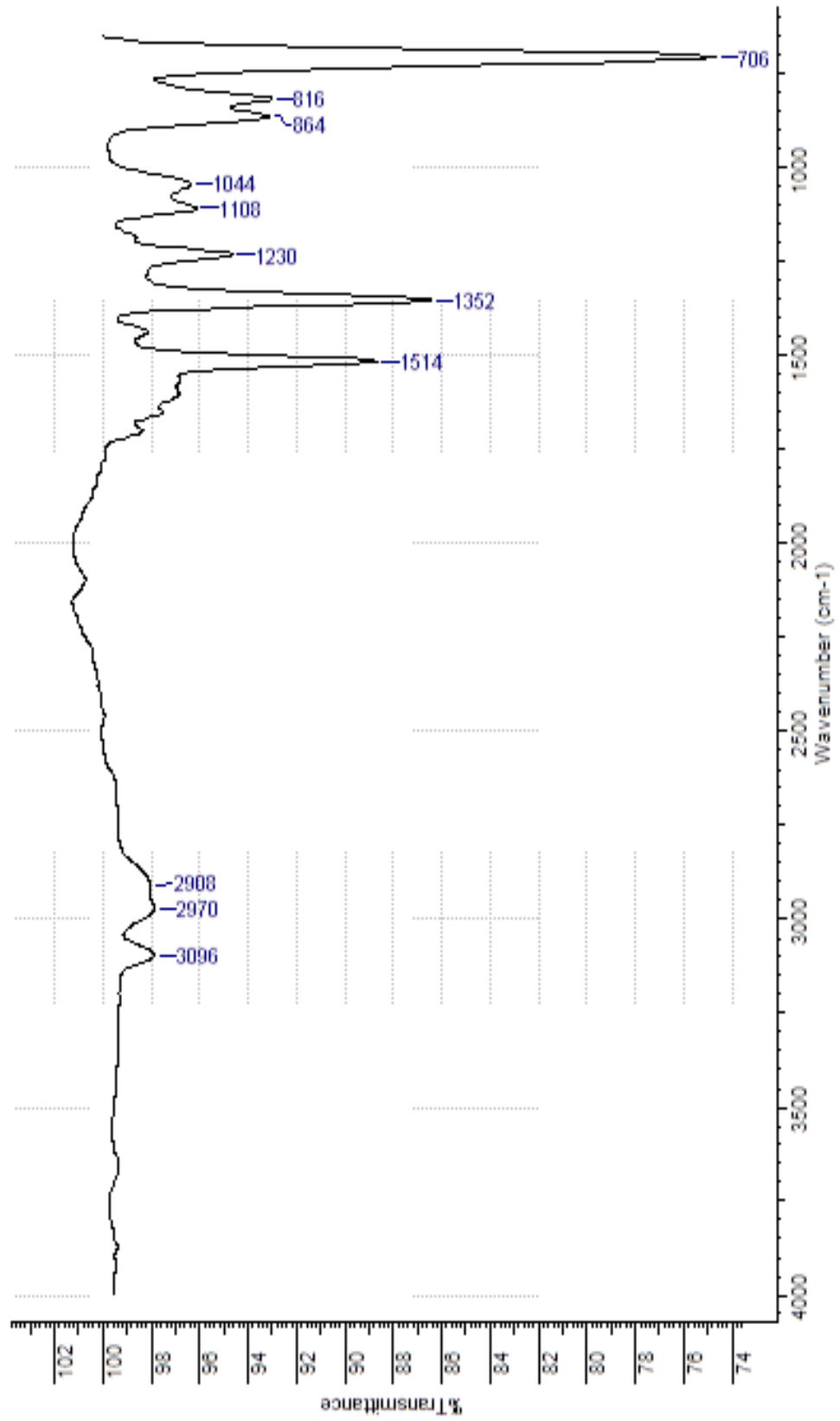
EK 10 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



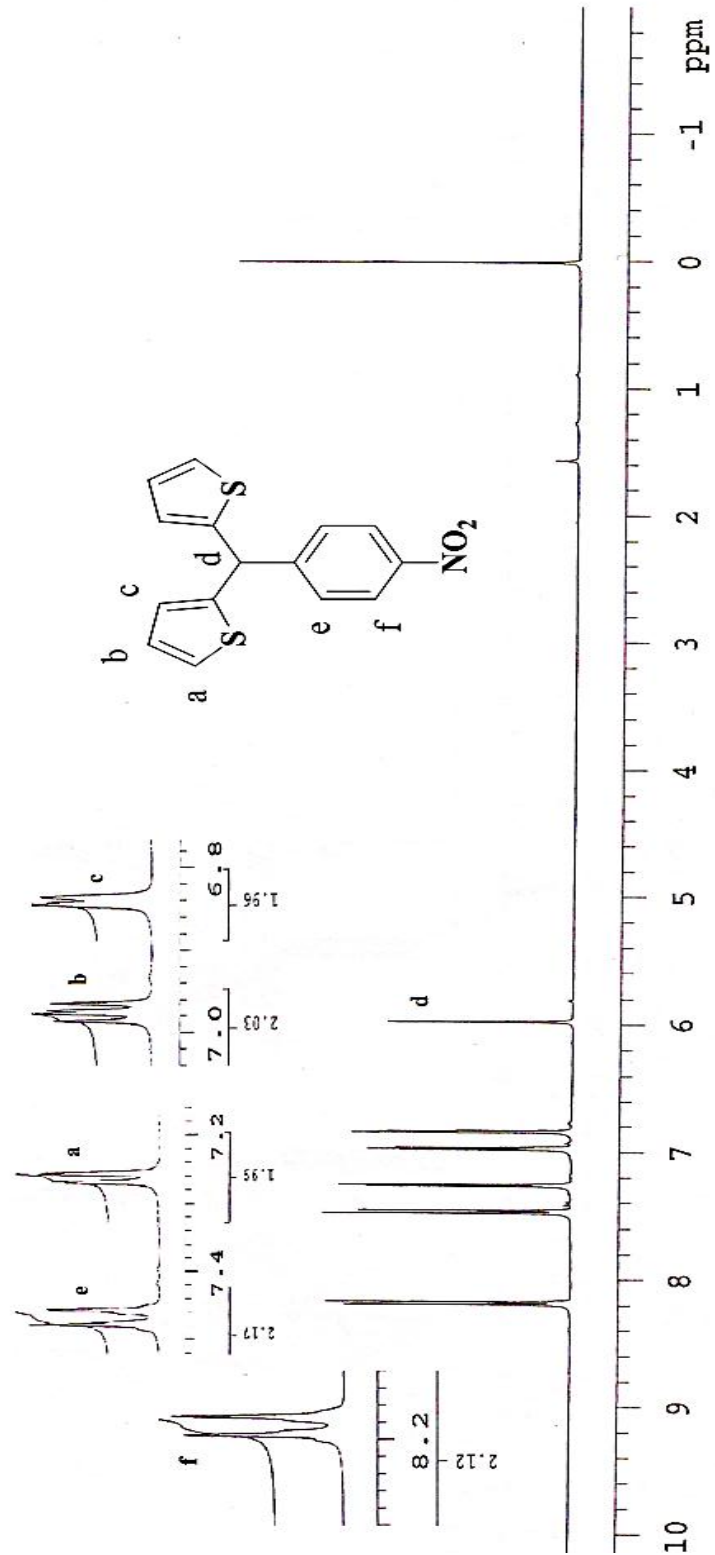
EK 11 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in K tle Spektrumu



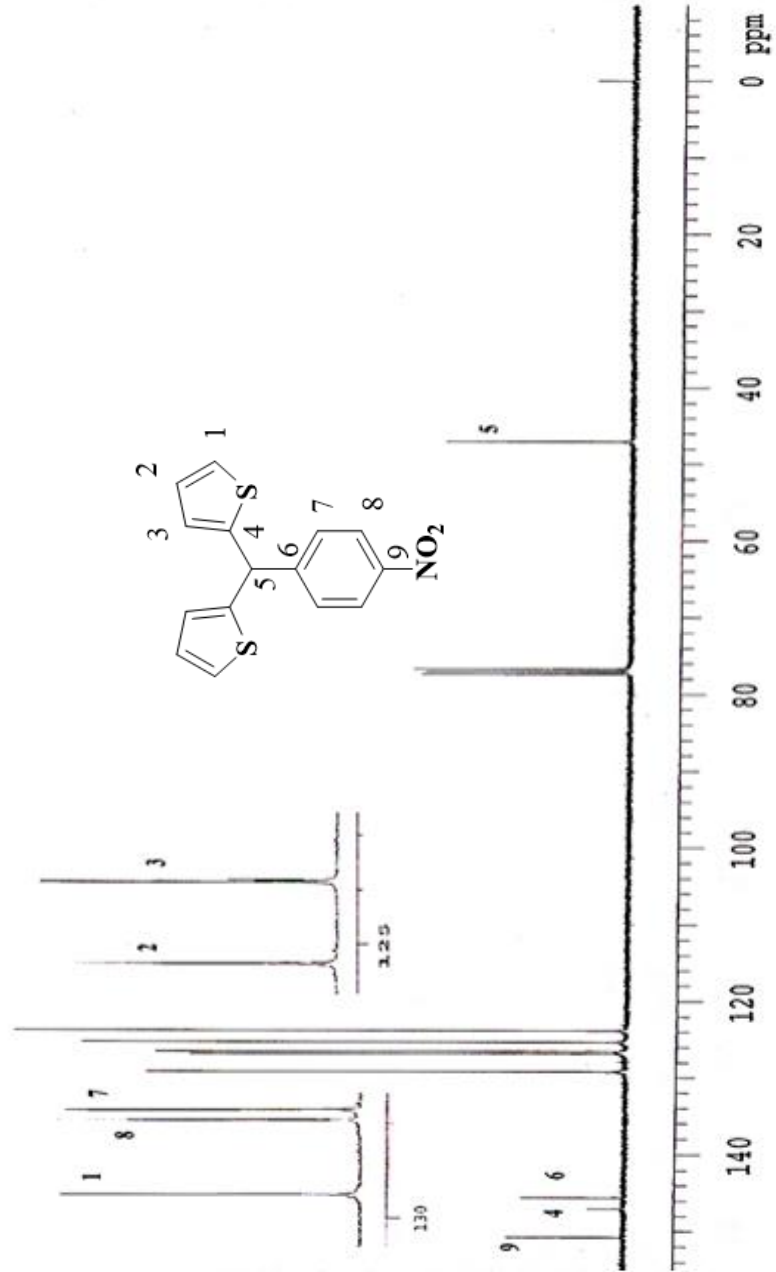
EK 12 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



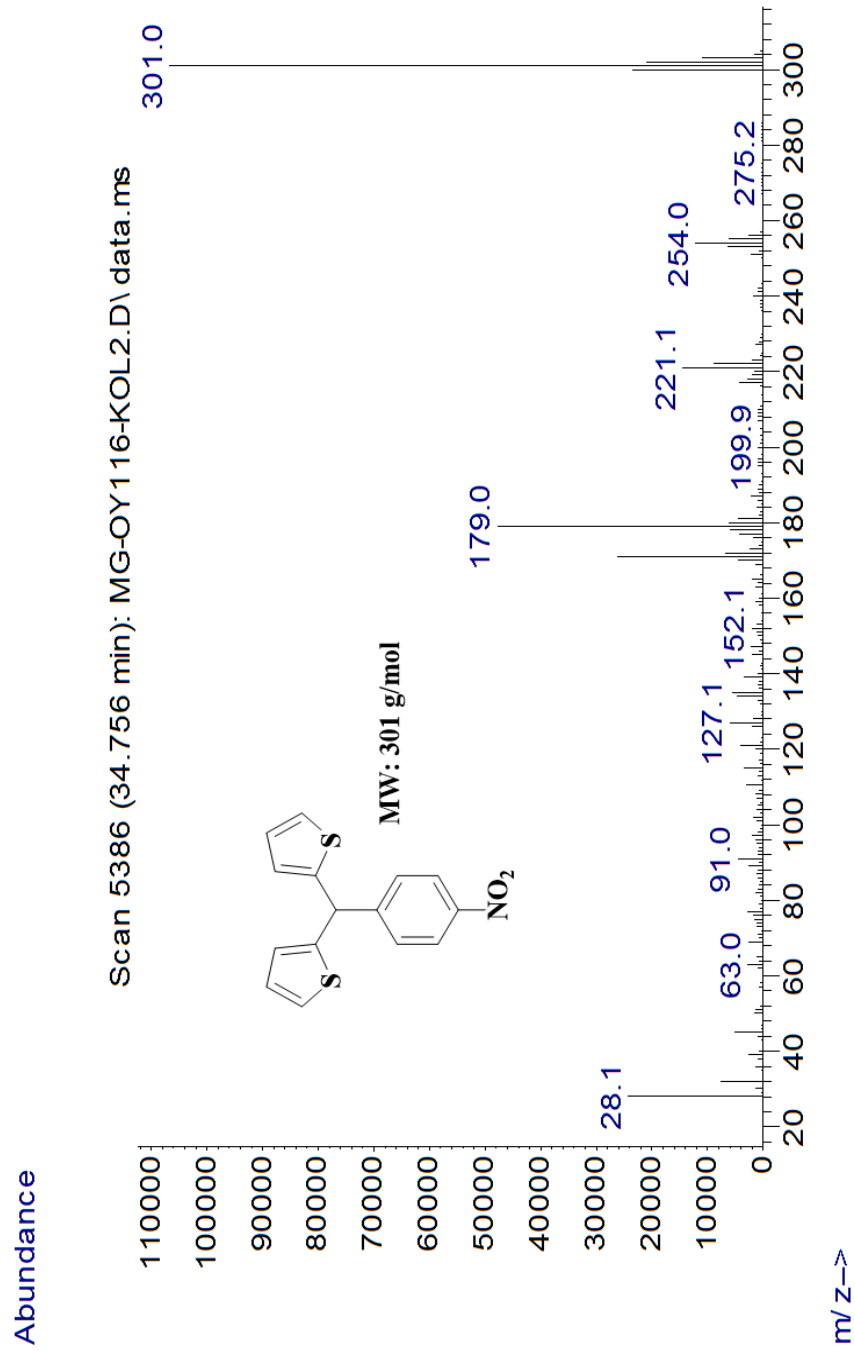
EK 13 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu



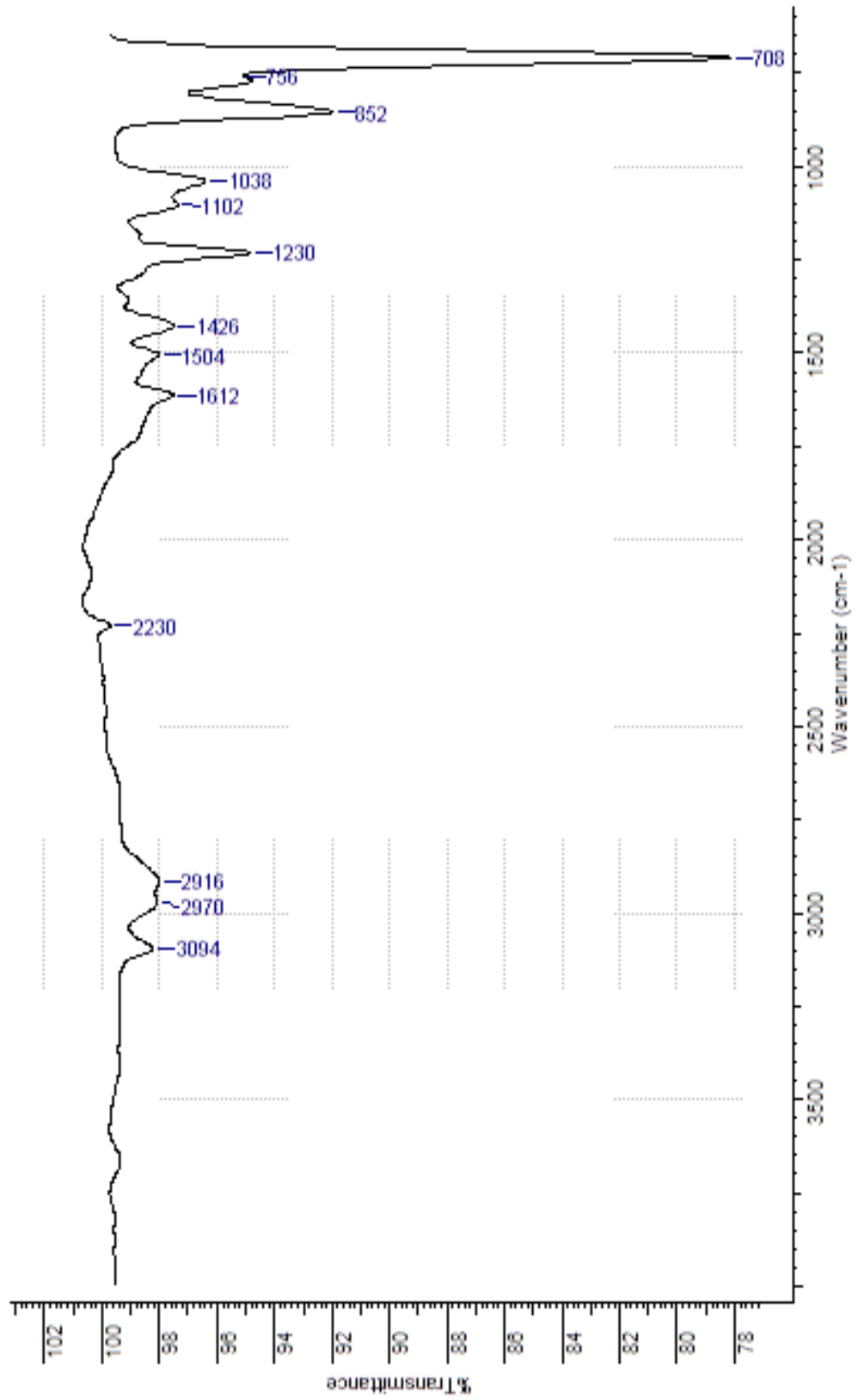
EK 14 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



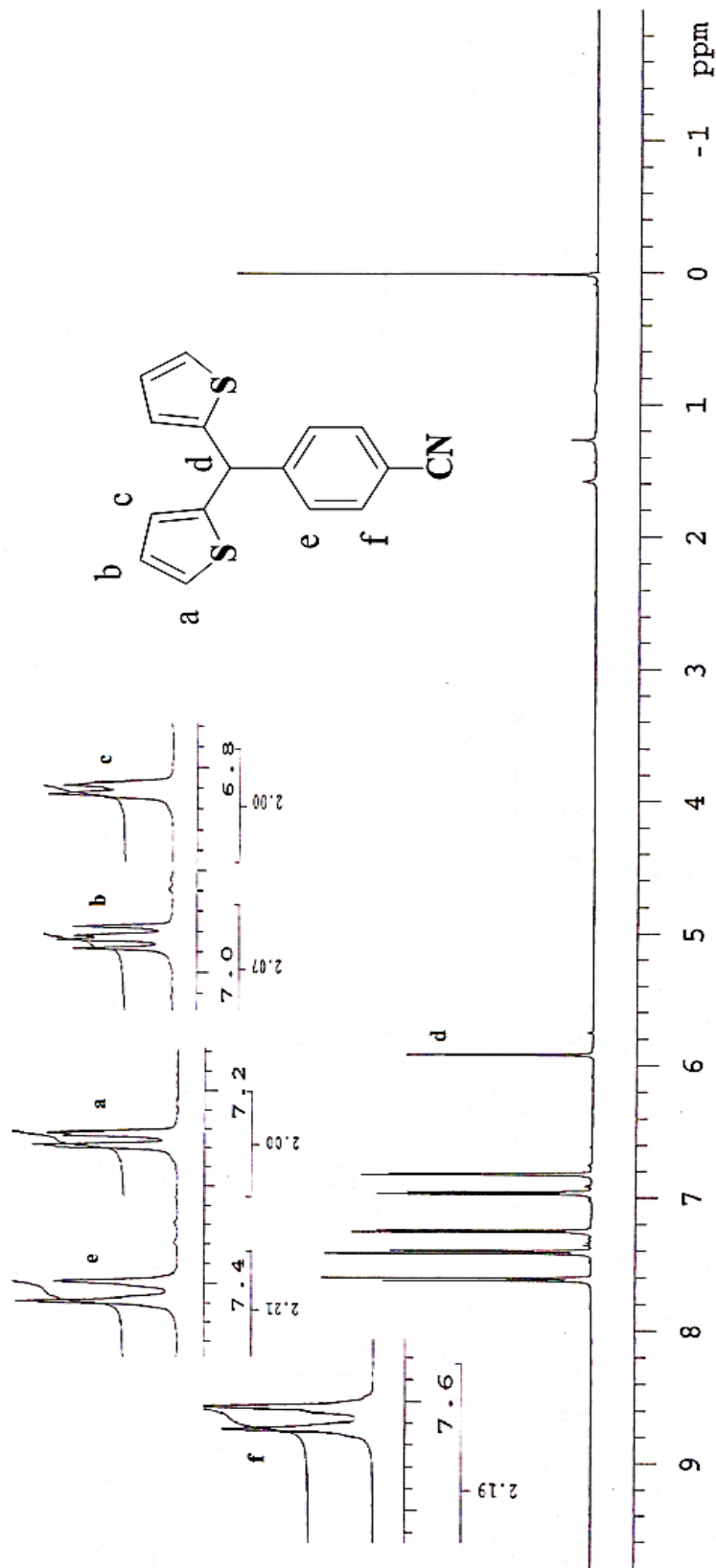
EK 15 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Kütle Spektrumu



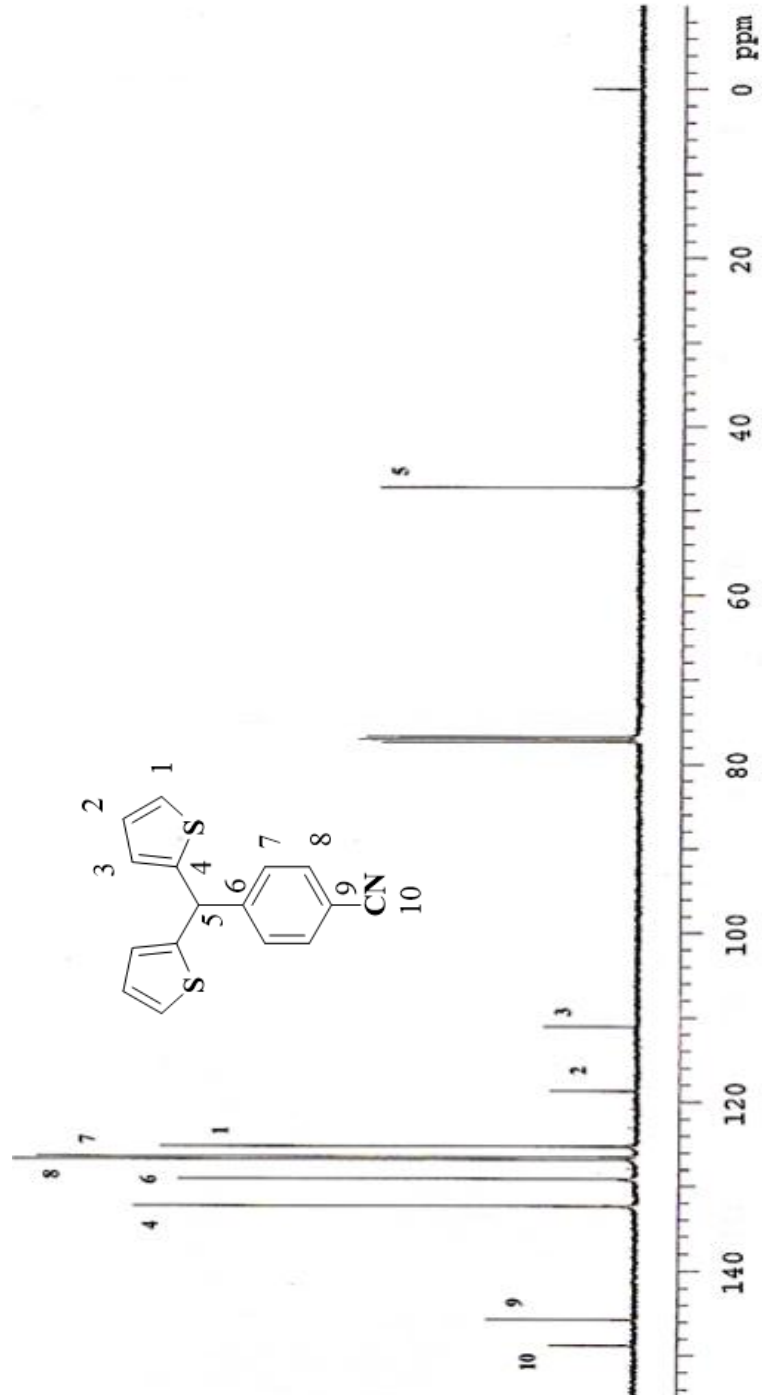
EK 16 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



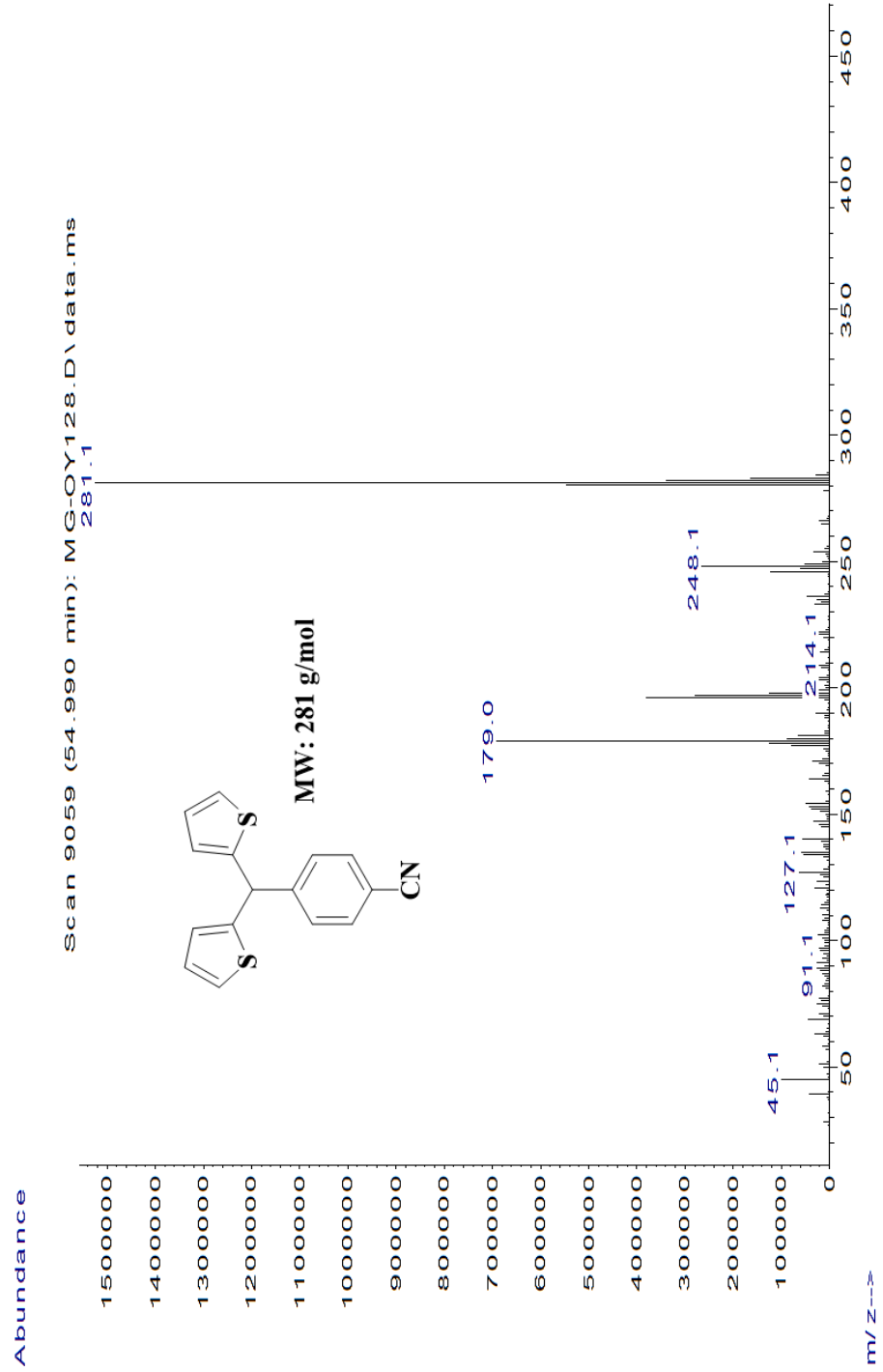
EK 17 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu



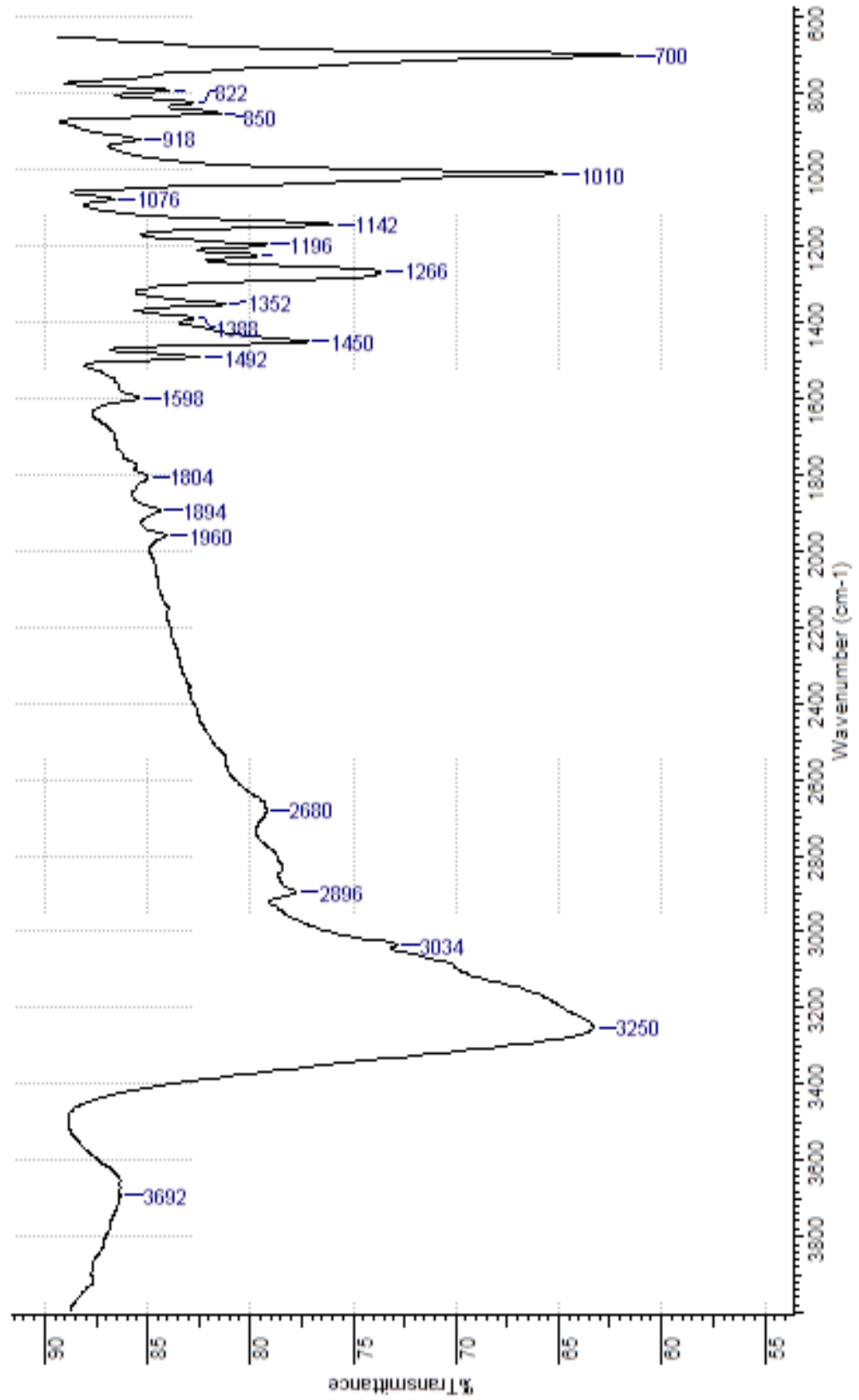
EK 18 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



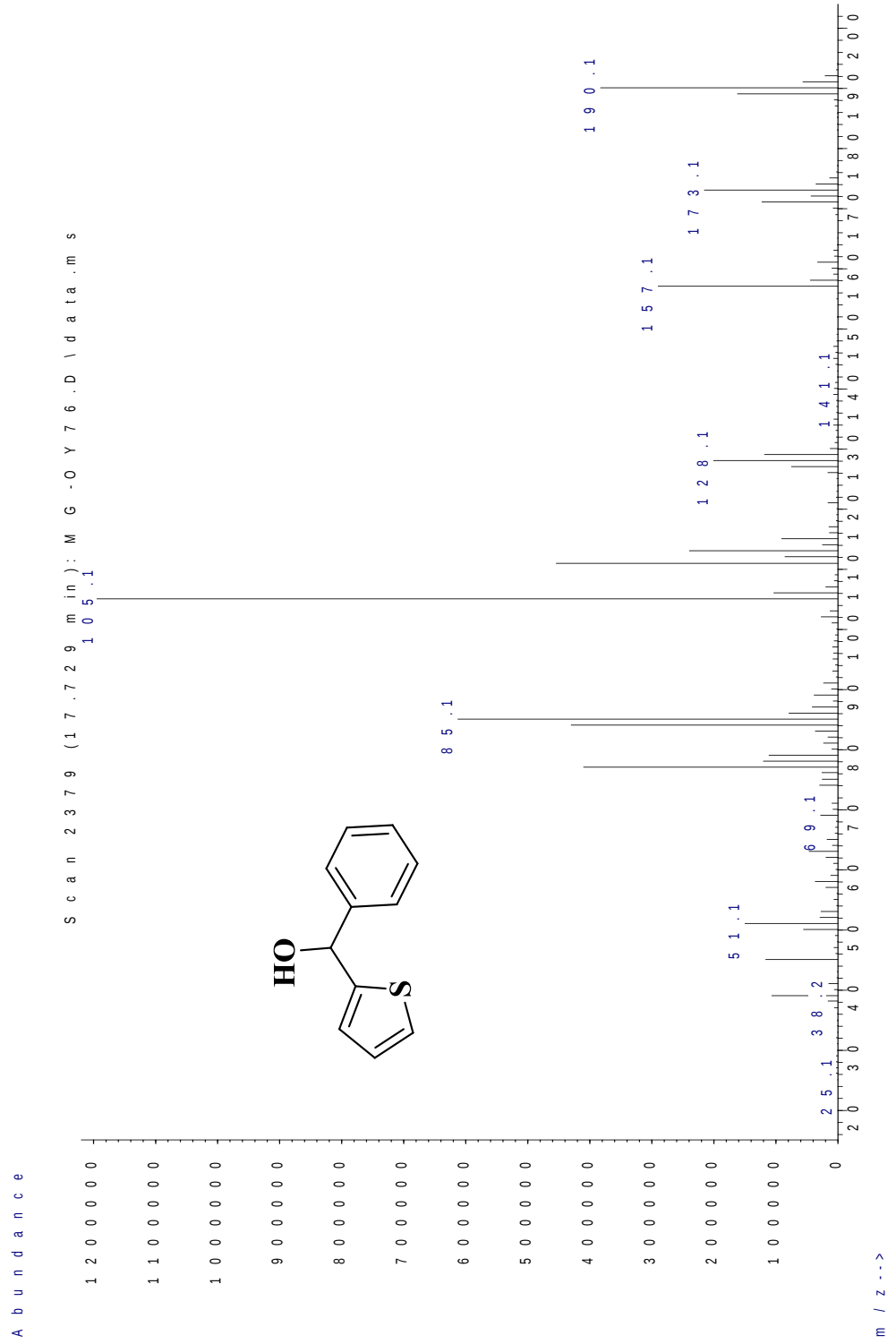
EK 19 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in K tle Spektrumu



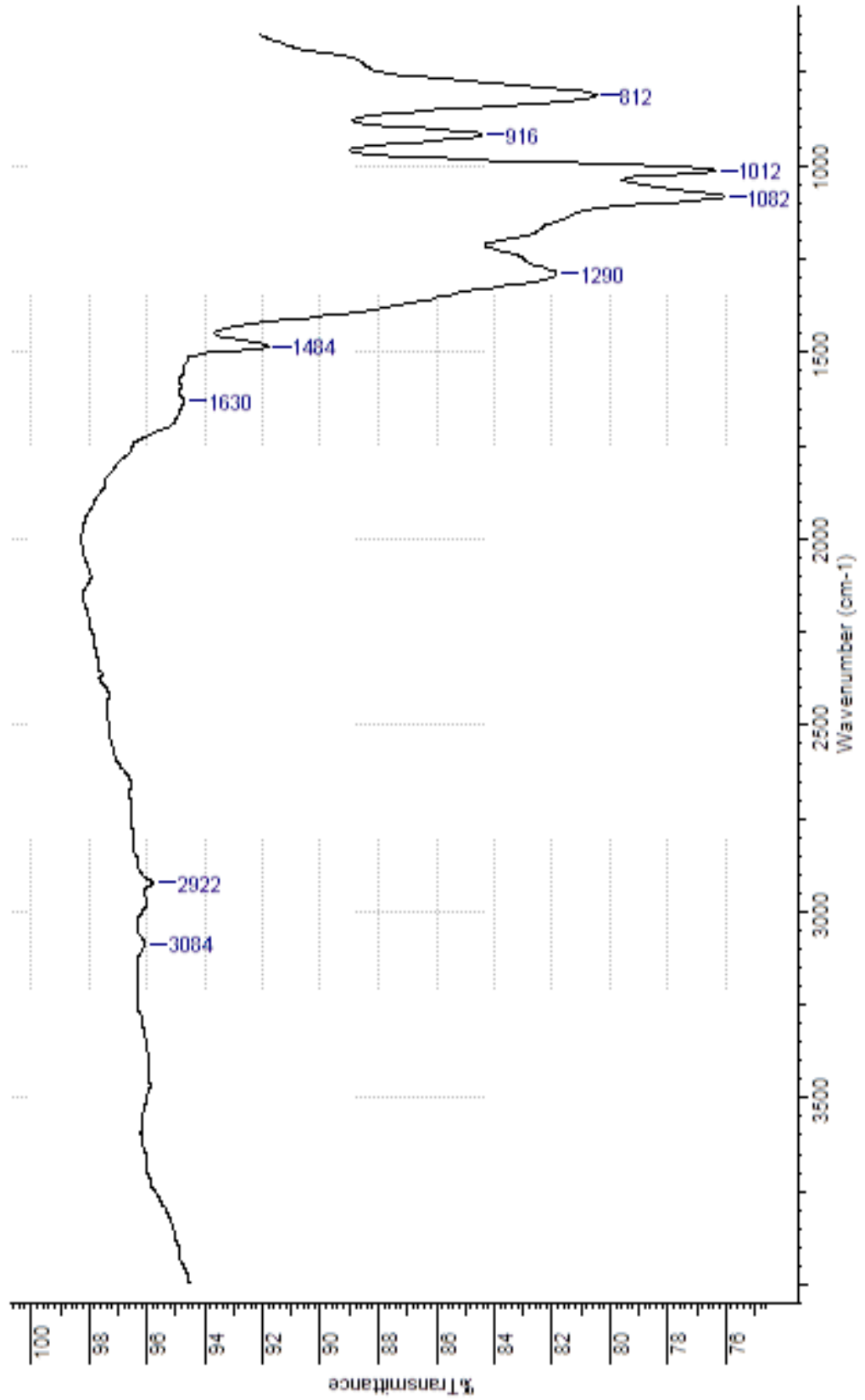
EK 20 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün IR Spektrumu



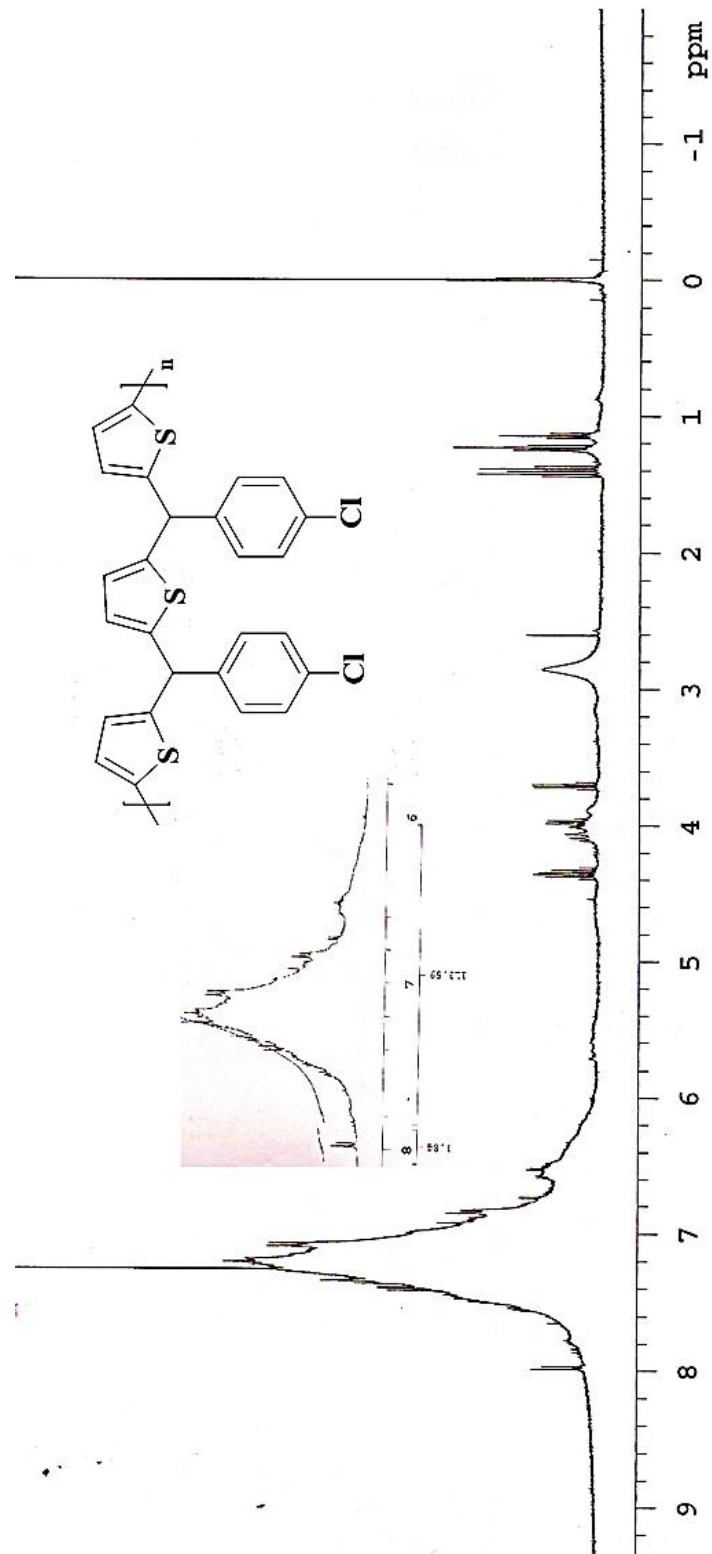
EK 21 (Fenil)(tiyofen-2-il)metanol'ün Kütle Spektrumu



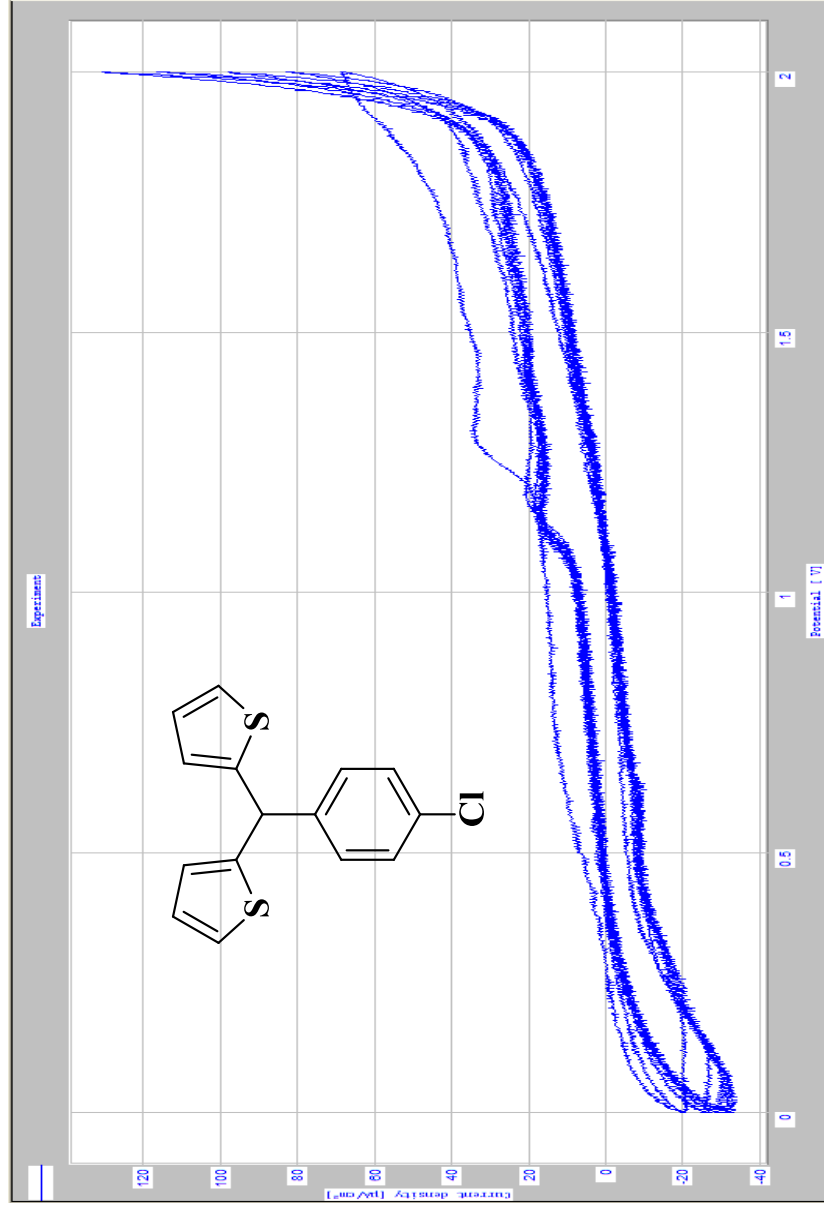
EK 22 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in IR Spektrumu



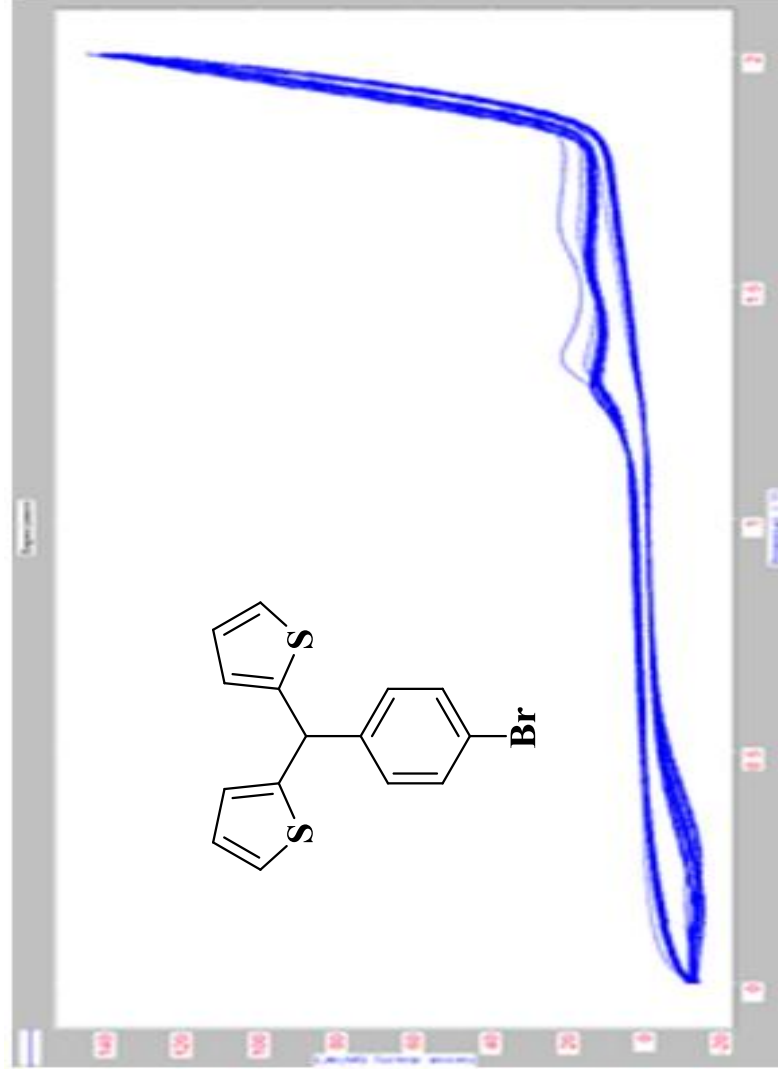
EK 23 Poli(4-klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in ^1H -NMR Spektrumu



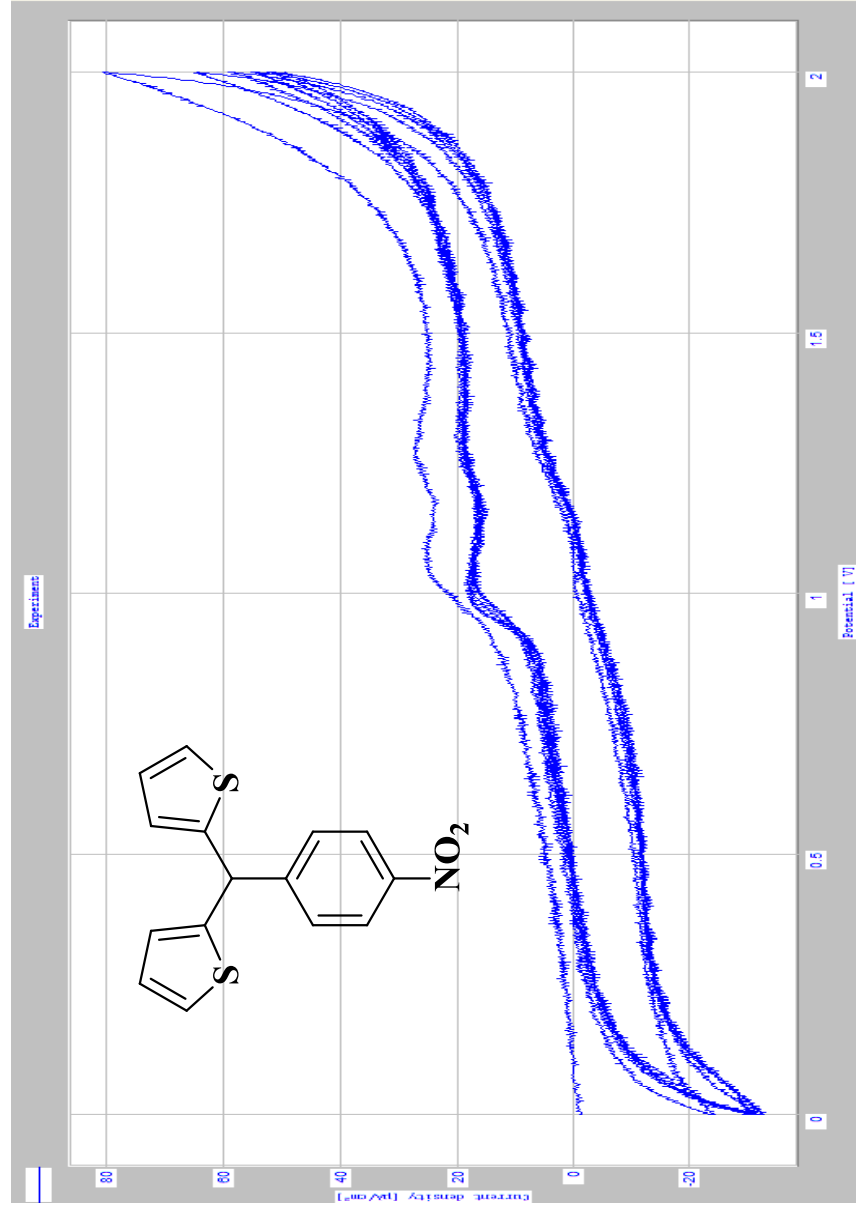
EK 24 (4-Klorfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı



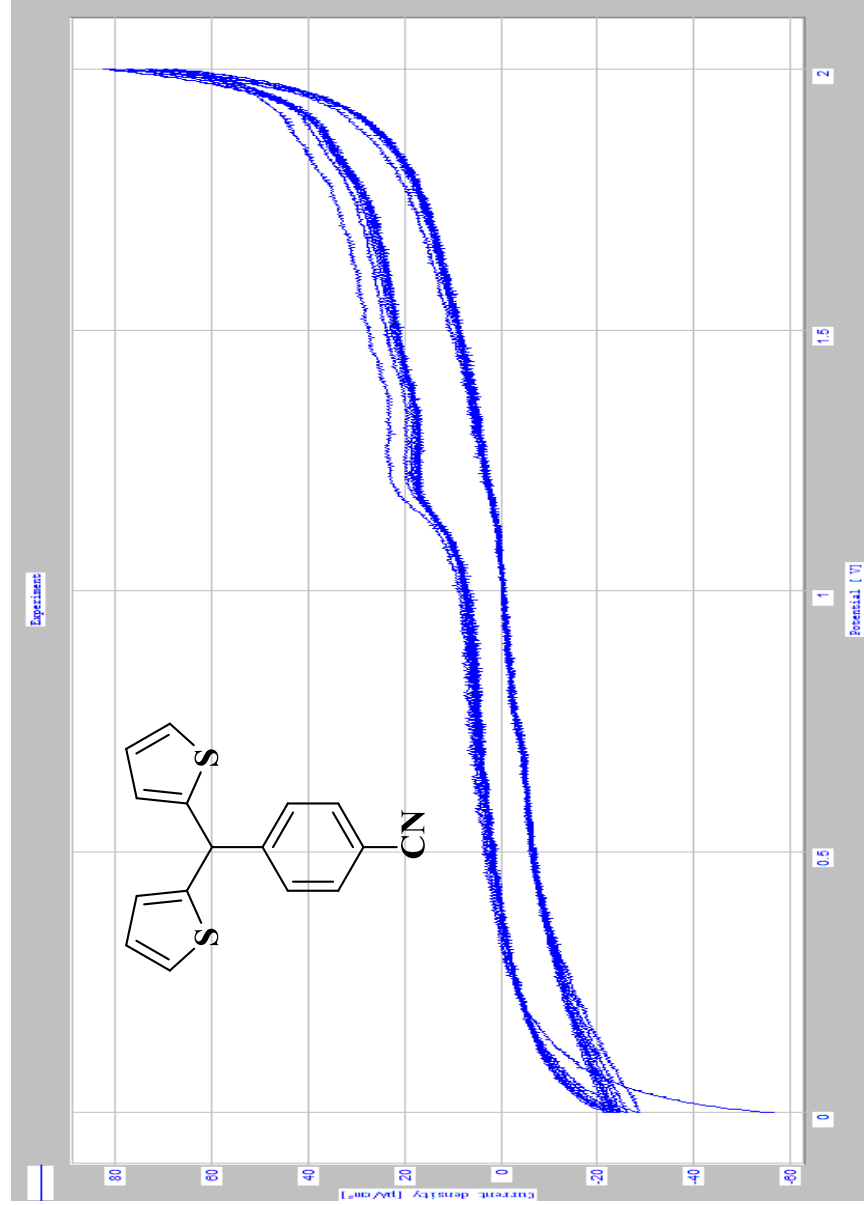
EK 25 (4-Bromfenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı



EK 26 (4-Nitrofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı



EK 27 (4-Siyanofenil)di(tiyofen-2-il)'in Dönüşümlü Voltamogramı



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Onur YILDIRIM

Doğum yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 01.07.1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İncirli Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2013)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2013-Ekim 2016)