

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK
SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin Aytaç AYDIN

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYA

HAZİRAN 2007

**BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK
SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Engin Aytaç AYDIN
509051206

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK
Diğer Jüri Üyeleri Doç. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN (TÜBİTAK)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışmada; iletken polimer ve süperiletken maddelere yeni türevler kazandırmak amacıyla, tetratiyofulvalen türevli bileşikler sentezlenmiştir. Gerçekten büyük bir keyifle çalıştığım bu konuda desteğini gördüğüm herkese;

Tez çalışmam boyunca sevgi ve bilgisiyle her yönden desteğini gördüğüm, değerli hocam Prof. Dr. Turan Öztürk'e,

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Erdal Ertaş'a ve Olcay Mert'e,

Çok değerli dostum Muhammet Ubeydullah KAHVECİ'ye,

Desteği ve yardımlarından dolayı Dürdane ERKAL'a,

Her türlü yardımları ve destekleri için çalışma arkadaşlarım; Aslı Çapan, İpek Ösken, Oğuz Turan ve Ali Şenol Gündoğan'a;

Her şey için anneme, babama ve abime;

çok teşekkür ederim.

Mayıs 2007

Engin Aytaç AYDIN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Organik İletkenler	3
2.1.1. Giriş	3
2.1.2. Maddenin Elektriksel İletkenliği	7
2.1.2.1. İletkenlik mekanizması: Band kuramı	7
2.1.2.2. Katkılama (Doped) ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi	9
2.1.2.3. Katkılama Mekanizmalarının Çözülmesi ve Geliştirilmesi	10
2.1.3. Donor Moleküller	11
2.1.3.1. Yük Transfer Tuzları	11
2.1.3.2. Yük transfer ve Katkılama Tekniklerinde Stokiyometri Çalışmalar	12
2.1.4. Bileşiklerin Elektrokimyası	12
2.1.4.1. Siklik voltametri (cyclic voltammetry, dönüşümlü voltametri)	12
2.2. Halka Kapama Reaktifleri : Lawesson's Reaktantı (LR) ve Fosfor Penta Sülfid (P_4S_{10})	15
2.2.1. Lawesson's reaktantı (LR)	15
2.2.2. Fosforpentasülfid (P_4S_{10}) (PPS)	16
2.2.3. LR ve P_4S_{10} ile Halka Kapanma Reaksiyonları	16
2.3. Tetratiyofulvalenler (TTF'ler)	17
2.3.1. Tetratiyofulvalen Türevleri	19
2.3.2. Tetratiyofulvalen Türevlerinin Sentez Edilmesi	20
3. DENEYSEL KISIM	25
3.1. Kimyasallar ve Cihazlar	25
3.2. Bileşiklerin Sentezi	25
3.2.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2-tiyooxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat] sentezi, (1)	25
3.2.2. 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon sentezi, (2)	26
3.2.3. Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodyum tuzu sentezi, (3)	27
3.2.4. 2-[5-(2-oxo-1,2-difeniletilsülfanil)-2-tiyooxo-1,3-ditiyol-4-Sülfanil]-1,2-difenil-1-ethanon sentezi, (5)	27
3.2.5. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b]1,4]ditiyin-2-tiyon sentezi, (6)	28

3.2.6. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-one, (9)	28
3.2.7. 5,5'-6,6'-Tetrafenil-2,2'bi([1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4] ditiyini liden) sentezi, (10)	29
3.2.8. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon sentezi, (11)	30
3.2.9. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on sentezi, (12)	30
3.2.10. 2-(4,5-bis(metiltiyo)-1,3-ditiyol-2-yliden)-5,6-difenil-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin sentezi, (13)	31
3.2.11. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-tiyon sentezi, (16)	31
3.2.12. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (17)	32
3.2.13. 2-(5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6difenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4] ditiyin sentezi, (18)	32
3.2.14. 4,5-bis(dodesiltiyo)-1,3-ditiyol-2-on sentezi, (22)	33
3.2.15. 2-(4,5-bis(dodesiltiyo)-1,3-ditiyol-2-yliden)-5,6-difenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin sentezi, (23)	33
3.2.16. 1-(4-bromfenil)-2-{5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-etanon sentezi, (26)	34
3.2.17. 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-tiyon sentezi, (27)	34
3.2.18. 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (30)	35
3.2.19. 2-(5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6-difenil-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin sentezi, (31)	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Bileşiklerin sentezi	37
4.1.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyo oxoditiyole- 4,5-ditiyolat)zinkat] (1) oluşum mekanizması	37
4.1.2. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine-2-tiyone, (6), 5-Benzil-5-fenil-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>d</i>][1,3]ditiyole-2-tiyon,(7), 4,5-difeniltiyeno[2,3- <i>d</i>]1,3ditiyol-2-tiyofen, (8)	38
4.1.3. Yan Ürünün (2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene, 29) Oluşum Mekanizması	38
4.1.4. Tiyo keton bileşiklerinin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyonları	38
4.1.5. Kenetleme (Couple) Reaksiyonu	41
4.2. Siklik voltametri ölçümleri (CV)	42
5. KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	48

KISALTMALAR

ET	:Etilentetratiyofulvalen
TTF	:Tetratiyofulvalen
TCNQ	:Tetrasiyanokuinolin
DTT	:Ditiyenotiyofen
IIIA –IVA	:Periyodik cetvelin III. ve IV.A grubu
TMTSF	:Tetrametiltetraselenefulvalen
HOMO	:En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	:En düşük boş moleküler orbital
CT	:Yük transfer tuzu
A	:Akseptör (Elektron alan)
D	:Donör(Elektron veren)
SCE	:Doymuş kalomel elektrot
OLEDs	:“Organic light emitting diode”lar
OTFT	:“Organic thin film transistor”
FET	:“Field effect transistor”
NMR	:Nükleer magnetik rezonans
MRI	:Görüntülü magnetik rezonans
DME	:Etilen glikol dimetil eter
THF	:Tetrahidrofuran
LDA	:Lityum diizopropilamin
MEM	:Metoksietoksimetil
DMF	:Dimetilformamid
NBS	:N-Bromosüksinimid
TCNEO	:Tetrasiyanoetilenoksit
FAB-MS	:Hızlı atom bombardıman – Kütle spektroskopisi
EI	:Elektron Çarpışma
HMPA	:Hekzametilfosforamid

TABLO LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Tablo 2.1 : Yük transfer tuzları için kullanılan bazı önemli akseptör ve donörler.....	6
Tablo 2.2 : Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi.....	18
Tablo 4.1 : TTF bileşiklerin I. ve II. oksidasyon potansiyelleri.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Bazı materyallerin iletkenlik seviyeleri.....	4
Şekil 2.2 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri.....	7
Şekil 2.3 : Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	8
Şekil 2.4 : Katkılanmamış (a) ve katkılanmış (b, bipolaran) maddelerindeki optiksel geçişler.....	9
Şekil 2.5 : Poliasetilenin “dope” ’lama ile oluşturulan polaran yapısı.....	10
Şekil 2.6 : Poliasetilenin yüksek derecede “dope”lanması.....	10
Şekil 2.7 : Başlıca oluşan yük transfer tuzları.....	11
Şekil 2.8 : Donor (D) ve anyonların (X-) 1:1 ve 2:1 oranındaki stokiyometrilere ayrı kısımlar halinde yük transfer tuzlarının oluşturulması.....	12
Şekil 2.9 : Siklik voltametri Düzenegi.....	13
Şekil 2.10 : Tek elektro “donor” ferrosen ve iki elektro “donor” TTF (Tetratiyofulvalen) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları.....	14
Şekil 2.11 : Anisolden Lawesson’s Reaktantı (LR) eldesi.....	15
Şekil 2.12 : Lawesson’s reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturması	15
Şekil 2.13 : Fosforpentasülfid reaktifi.....	16
Şekil 2.14 : LR veya P ₄ S ₁₀ ile halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disüstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi.....	16
Şekil 2.15 : Poli 1,4-diketon bileşiğinin halka kapanma reaksiyonundan politiyofen bileşiğinin eldesi.....	16
Şekil 2.16 : 2,6-diaril-1,4-ditiin halkalı bileşiğinin eldesi.....	17
Şekil 2.17 : Piridin –2(1H)-tiyon bileşiğinin eldesi.....	17
Şekil 2.18 : Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR ile elde edilmesi.....	18
Şekil 2.19 : TTF’in geri dönüşümlü oksidasyonu.....	19
Şekil 2.20 : Tetratiyofulvalen türevlerinin gösterimi.....	19
Şekil 2.21 : Sensör uygulamaları için sentez edilen taç eter türevli TTF’ler....	20
Şekil 2.22 : 2H-1,3-dithiolium tuzu ve 2-chalcogenone-1,3-dithiole.....	20
Şekil 2.23 : 2H-1,3-dithiolium tuzunun sentez edilmesi.....	21
Şekil 2.24 : 2H-1,3-thiolium tuzunun "couple" reaksiyonu ile TTF türevlerinin sentez edilmesi.....	21
Şekil 2.25 : Trietilfosfat reaktantı kullanarak ET türevlerinin sentez edilmesi..	22
Şekil 2.26 : “Couple” reaksiyonları.....	22
Şekil 2.27 : 1,3-ditiyolium tuzundan “couple” reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.....	23
Şekil 2.28 : Farklı iki keton veya tiyonların "couple" reaksiyonları.....	23
Şekil 4.1 : Çinko kompleksinin oluşum mekanizması.....	37
Şekil 4.2 : 5,6-Diphenyl-[1,3]dithiolo[4,5-b]1,4]dithiine-2-thione (6) maddesiden 4,5-difeniltiyeno[2,3-d]1,3ditiyol-2-tiyofen (8) elde edilme mekanizması.....	39

Şekil 4.3	: Ditiyin halkasının tiyofen halkasına dönüşümü.....	40
Şekil 4.4	: 2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene'in oluşum mekanizması.....	40
Şekil 4.5	: Tiyoketon bileşiklerin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyon mekanizması.....	41
Şekil 4.6	: Yarım TTF türevli keton bileşiklerin trietilfosfat ile olan “couple” (kenetleme) reaksiyon mekanizması.....	42
Şekil 4.7	: TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması.....	43
Şekil 4.8	: TTF türevli bileşiğin siklik voltametri diyagramı.....	43

SEMBOL LİSTESİ

K	:Mutlak sıcaklık birimi (Kelvin)
sp	:Üçlü doymamış bağ hibritleşmesi
sp²	:İkili doymamış bağ hibritleşmesi
σ	:İletkenlik birimi (S/cm)
μ	:Moleküldeki yüklerin kolay hareket etme katsayısı
e	:Elektron
n	:İletkenliği sağlayan yük sayısı
S/cm	:İletkenlik birimi
eV	:Enerji ve potansiyel birimi
°C	:Sıcaklık birimi
E	:Enerji
I	:Elektrik akımı
E¹_{1/2}	:Birinci yarım dalga potansiyeli
E²_{1/2}	:İkinci yarım dalga potansiyeli
ΔE	:Enerji farkı
mL	:Mililitre
δ	:Delta (NMR da frekans birimi olup birimi ppm dir.)
ppm	:Milyonda bir (Analitik kimyada konsantrasyon birimi olarak geçmekte)
nm	:Nanometre
cm⁻¹	:Infrared de maddenin dalga boyu birimi
M⁺	:Kütle spektroskopisinde iyon halinde maddenin molekül ağırlığı
m/z	:Yük/kütle
g	:Gram
mg	:Miligram
C-q	:Quarterner karbon (proton içermeyen karbon atomu)
V	:Potansiyel

BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde en çok çalışılan organik süperiletken olan bis(etilenditiyo)tetratiyofulvalenin (BEDT-TTF veya ET), κ -(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂] tuzu 12.8 K’de süperiletkenlik göstermiştir. Bu gelişme, daha yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren moleküllerin sentezinin mümkün olduğu ihtimalini kuvvetlendirmiştir. Bu sebeple ET türevlerinin sentezi büyük bir önem kazanmıştır.

Bu çalışmada; ET türevlerinin sentezi için yeni yöntemler uygulanmış ve bu amaçla organik süperiletken bileşikler sınıfına giren yeni türevli donör bileşikler sentezlenmiş, yükseltgenme ve indirgenme potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Organik süperiletken özellik gösteren tetratiyofulvalen (TTF) bileşiklerinin sentezlerinde karbon disülfür (CS₂) gibi küçük moleküllu bir başlangıç maddesinden başlayarak birçok basamak sonunda tiyofen ve ditiyine halkalarına sahip bileşikler elde edilmiştir. Bu amaçla Lawesson’s ve fosforpentasülfür (P₄S₁₀) reaktifleri kullanılarak 1,8-diketon bileşiklerinden halka oluşturma yöntemi ile tiyofen ve ditiyin halkaları oluşturulmuştur. Tiyofen ve ditiyin halkasına sahip bu bileşikler, civa asetat ile ketonlarına dönüştürülmüş ve trietilfosfit ile reaksiyonları sonucunda donör özellikli yeni TTF türevli bileşikler sentez edilmiştir.

Bu metod ile elde edilen ET türevlerinde, ET molekülünden farklı olarak periferaletilen köprüleri üzerindeki konjugasyon sağlanmıştır. TTF molekülleri üzerinde tiyofen ve ditiyin halkalarının eldesi için grubumuzca geliştirilen bu yöntem, literatürde yer alan en iyi yöntem olarak bilinmektedir.

Bu bileşiklerin oksidasyon potansiyelleri siklik voltametriyle ölçülerek bis(etilenditiyo)tetratiyofulvalen (ET) ile kıyaslandı. Bu bileşiklerin potansiyelleri siklik voltametri ile 0.1 M NaClO₄, Ag/AgCl, MeCN çözeltisinde 1.33 mA geçirilerek yapıldı.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NEW ORGANIC SUPERCONDUCTING MATERIALS BASED ON BEDT-TTF

SUMMARY

Nowadays, mostly worked organic superconductor is bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene (BEDT-TTF or ET). Its κ -(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂] salt presented superconductivity at 12.8 K. This has demonstrated the possibility of synthesis new molecules which can obtain superconductivity at higher temperature. For this reason, the synthesis of ET analogues has gained more importance.

This thesis deals with the synthesis of new donor compounds as organic superconductors and their redox potentials measurements. For the synthesis of tetrathiofulvalene as an organic superconductor, thiophene and dithiine rings containing molecules are obtained starting from a small molecule, carbon disulfide (CS₂). For this purpose, starting from 1,8-diketone compounds, thiophene and dithiine rings synthesized by ring-closure method, using Lawesson's Reagent and Phosphorouspentasulfide (P₄S₁₀).

Thiophene and dithiine ring containing compounds, transformed to their ketones by using mercury acetate and they were coupled with triethylphosphite to form TTF derivatives.

ET derivatives, obtained by this method, has conjugation on peripheral ethylene bridges, differing from ET molecule.

The method for the synthesis of thiophene and dithiine rings on TTF molecules which is developed by our group is known as the best method in the literature.

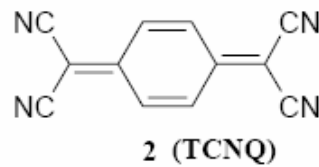
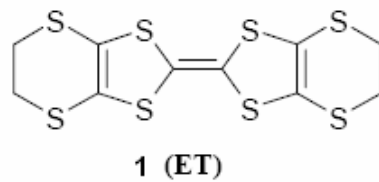
Oxidation potentials of these molecules measured by cyclic voltammetry and compared with ethylenetetrathiofulvalene (ET). For the cyclic voltammetry measurements, 1.33 mA current is conducted on 0.1 M NaClO₄, Ag/AgCl, MeCN solution.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

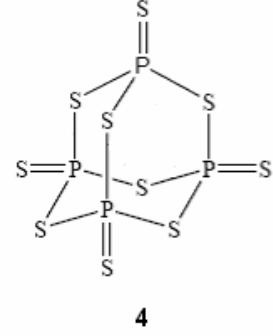
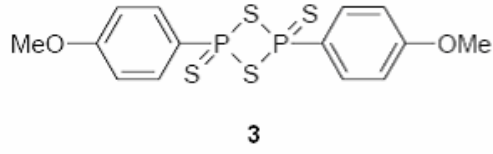
Özellikle elektronik teknolojisinde, giderek değişik özelliklerde iletken yapılara gereksinim duyulması ve iletken malzemelerin stratejik önemlerinin yüksek olması, organik süper iletken materyaller ve iletken polimerler alanlarında araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Teknolojik önemi yüksek, potansiyel süperiletkenlik özelliğine sahip organik maddelerin dizaynı ve sentezi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Süperiletkenlik oldukça düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Bu durum maliyet açısından pratik kullanımı zayıflatmaktadır ve bilimsel çalışmalar yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği gösteren materyalleri sentezleme yönünde yoğunlaşmıştır. Bu materyallerin önemli potansiyel uygulama alanlarına örnek olarak; kimyada “nükleer manyetik rezonans” (NMR), süperiletkenlerle çalışan manyetler, tıpta “manyetik rezonans imaging” (MRI), “mag-lev” trenler, dijital elektronikte kullanılan “Josephson junction”lar, sensörler ve kablolar gösterilebilir.

Organik süperiletken olarak, sentetik organik kimyanın heterosiklik grubunda bulunan bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalenin (BEDT – TTF veya ET **1**) analoglarını sentez etme çabaları sürmektedir. Bu moleküllerin elektron verici (donor) özelliğinden dolayı, kinonlar (TCNQ **2**) gibi elektron alıcı (accepter) moleküllerle oluşturduğu yük–transfer tuzları düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik göstermektedir. Geliştirilen maddenin düşük oksidasyon potansiyeline sahip olması, o maddenin potansiyel süper iletken özellik taşıdığı anlamına geldiği bilinmektedir. TTF sınıfını oluşturan ve literatürde şimdiye kadar sentezlenmiş en iyi organik süperiletken olan etilenetetratiyofulvalenden (ET) (κ -(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂] tuzu ile 12.8 K) daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip yeni organik bileşikler sentezlenmesi hedeflenmiştir [1].



Bu çalışmanın amacı, ET **1** türevli tetratiyofulvalen (TTF) bileşiklerinin değişik analoglarının yeni bir yöntem ile sentezlenmesi ve bu moleküllerin yükseltgenme - indirgenme potansiyellerinin ölçülerek, özelliklerinin incelenmesidir. . Bunun için Lawesson reaktantı **3** veya fosforpentasülfid (P_4S_{10}) **4** ile 1,8-diketon bileşiklerinden halka kapama reaksiyonu ile ditiyin ve tiyofen halkalarını içeren geniş konjugasyona sahip ET türevleri elde edildi. Moleküllerin, siklik voltametri ile oksidasyon ölçümleri yapıp, ET ile karşılaştırıldı.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Organik İletkenler

2.1.1. Giriş

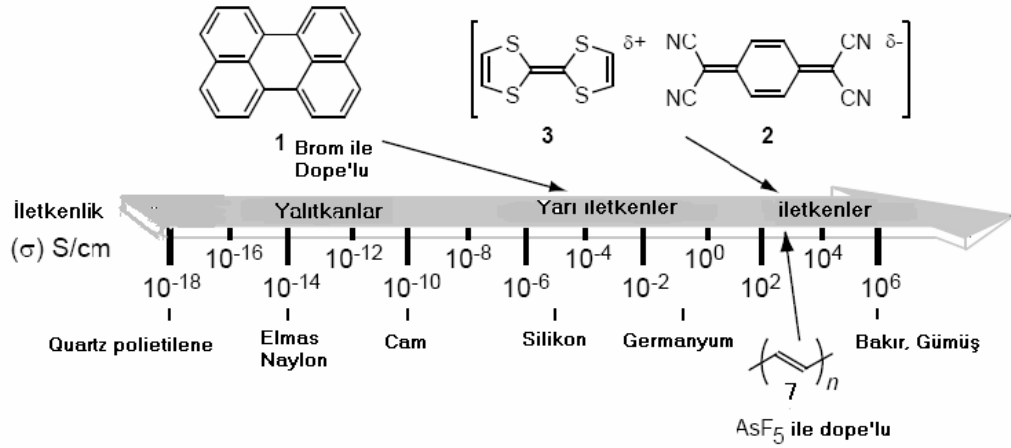
Teknolojik alanların geliştirilmesi ve oluşturulmasında iletkenlik önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle iletkenlik sadece metaller ile sınırlı kalmayıp, metallerin yerini alabilecek özellikte organik ve polimerik iletkenlerin sentezlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen materyallerin özellikleri incelenerek iletkenlikleri sınıflandırılmıştır. Buna göre materyaller; iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç farklı grupta toplanmıştır.

Bilinen organik iletken bileşikler ve materyaller periyodik çizelgenin en önemli elementlerinden biri olan karbon atomunun hidrojen, oksijen, kükürt, azot gibi hetero atomları yapısında bulundurması ile oluşturulmaktadır. Organik kimyanın temel elementi olan karbon atomu sahip olduğu sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri sonucunda meydana getirdiği bağlar, doymuş ve doymamış bağ sıralaması ile moleküle konjugasyon sağlamaktadır. Bu konjugasyon sayesinde moleküldeki elektronlar molekül boyunca hareket ederler. Ayrıca bu konjugasyon sisteminde üzerlerinde serbest elektronlar taşıyan kükürt, azot, oksijen gibi heteroatomların elektronları da konjugasyona etki edebilmektedir. Maddelerin bu özellikleri sayesinde organik bileşiklerde iletkenlik oluşmaktadır.

Bir elektriksel iletken (yarı iletken, iletken), iletkenliği (σ) 10^{-6} S/cm den büyük olan materyaldir. İletkenlik, $\sigma = n \mu e$ eşitliği ile ifade edilir ve birimi Siemens/cm dir (S/cm). Bir maddenin iletkenliği (σ), maddenin yük taşıyıcılarının sayısı (n), yük taşıyıcıları (e) ve yüklerin kolay hareket yeteneğine (μ) bağlıdır. İletkenlik aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır. Metalik materyallerde sıcaklığın düşürülmesi ile iletkenlik artar, sıcaklığın artırılması ile iletkenlik azalır. İletkenliğin azalmasının en önemli nedeni, artan sıcaklık ile kristal örgü yapısının bozulması ve bu sebeple elektronların hareketinin engellenmesidir. Diğer önemli bir neden ise rastgele hareket eden elektronların enerjilerinin artırılması ile belirli bir doğrultuda

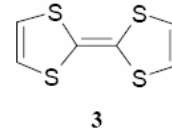
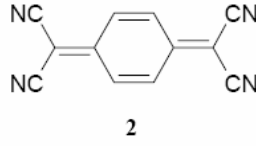
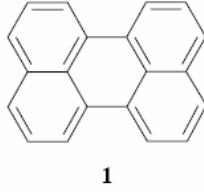
yönlendirilmelerinin zorlaşmasıdır. Diğer bir ifade ile elektronun metal içinde bir uçtan diğer bir uca iletilememesidir.

İletkenlik değerleri 10^{-18} ile 10^{-10} S/cm aralığında olan bileşikler yalıtkan materyallerdir. Plastik, selüloz benzeri organik bileşikler bu sınıfa girmektedir. Yarı iletken materyallerin iletkenlikleri ise 10^{-3} ile 10^0 aralığındadır. Silikon ve germanyum gibi materyallerde bu sınıfa örnektir. Periyodik çizelgenin IIIA- IVA geçiş grubu elementleri ve bunlardan oluşan inorganik bileşikler, elektronik alanlarda iletken materyal olarak kullanılmaktadır. Metalik iletken aralığı, 10^2 ile 10^6 aralığında değişmektedir. Bu sınıfa giren bakır ve gümüş gibi metalik iletkenler oda sıcaklığında 10^6 S/cm değerine yakın bir iletkenlik değerine sahiptirler. Bazı materyallerin iletkenlik seviyeleri Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

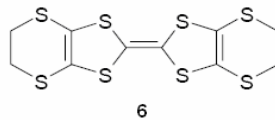
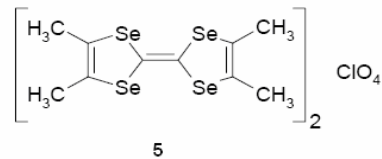
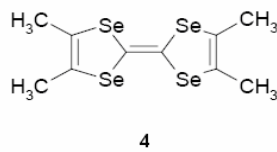


Şekil 2.1. Bazı materyallerin iletkenlik seviyeleri

Organik materyallerin elektriksel özellikleri 1950'lerin başlarında incelenmeye başlanmıştır. Akamoto ve arkadaşları pirilene **1** gibi bileşikler brom buharları ile katkılama işlemine tabi tutarak, bu bileşiklerin yarı iletken elektriksel özellik kazandıklarını keşfettiler [2]. Daha sonra Kepler ve arkadaşları 1960'lı yılların başlarında elektron alıcı (acceptor) tetrasiyanoquinodimetan (TCNQ) **2** maddesinin sentezini yayınladılar [3]. Bu konudaki en önemli gelişme 1970 li yılların başlarında elektron verici (electron donor) özellikte olan tetratiyofulvalene (TTF) **3** maddesinin sentezi ile oldu [4]. Bundan kısa bir süre sonra da TTF **3** ve TCNQ **2** maddeleri arasında yük transfer kompleksleri (charge transfer complex) oluşturularak, ilk kez düşük sıcaklıkta metalik özelliğe sahip organik bir tuz oluşturuldu [5].

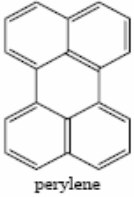
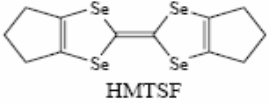
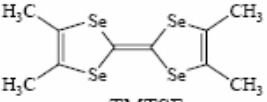
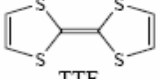
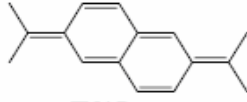
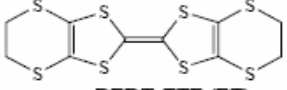
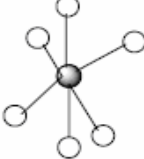
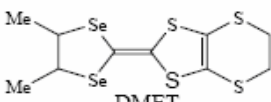
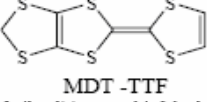


Sentezlenen yük transfer tuzunun metalik özellik sergilemesinden yola çıkılarak değişik türevli tetratiyofulvalen (TTF) analoglarının sentez edilmesi için yoğun çalışmalar yapıldı. 1980 li yılların başında Bechgaard ve arkadaşları tarafından nükleofilik olmayan inorganik anyonların varlığında tetrametiltetraselenafulvalen (TMTSF) **4** bileşiği elektrokimyasal olarak yükseltgendi. Bunun sonucunda bileşiğe organik süper iletken özellik kazandırıldı. Böylece bu çalışmalar ile ilk organik süper iletken kavramı gelişti [6]. Organik süper iletken özellik mutlak sıfır gibi düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Süper iletken bir bileşiğin iletkenliği kritik sıcaklığının yukarısında azalarak metalik iletken özellik veya yalıtkan özellik gösterebilmektedir. Cava ve arkadaşları tarafından sentezlenen (TMTSF)₂ClO₄ **5** tuzunun atmosfer basıncı ve 1-2 K sıcaklığında organik süper iletken özellik göstermesi değişik türevli bileşiklerin sentez edilmesi ve iletkenliklerinin incelenmesini sağladı. Kısa bir süre içinde aynı grup tarafından düşük oksidasyon potansiyeline sahip bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF, veya ET) **6** bileşiği sentez edildi ve iletkenliği üzerinde çalışmalar yapıldı [7]. Bu donör özellikteki bileşik sahip olduğu yüksek süper iletken özelliğinden dolayı organik süper iletkenlerin oluşturulmasında referans materyal olmuştur [8]. Bu bileşiğin kompleksi olan (BEDT-TTF)₂CuN(CN)₂Cl bileşiği 12.8 K gibi yüksek bir sıcaklıkta süper iletken özellik sergilemesi, oda sıcaklığında organik süper iletken materyallerin sentez edilebilmesi ve gelecekte organik süper iletkenlerin kullanılmasında gelecek vaat etmiştir. Organik süper iletken materyallerin kritik sıcaklıklardaki elektrik dirençleri sıfıra yakın olduğundan akım kaybı olmamaktadır.



Organik süper iletken bileşiklerin yük transfer tuzlarının oluşturulmasında kullanılan bazı önemli elektron donör ve elektron accepter bileşikler Tablo 2.1 de gösterilmiştir. TCNQ türevli organik accepterlar dışında PF_6^- , AsF_6^- , TaF_6^- , NbF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , FSO_3^- gibi mono anyonlarda yük transfer tuzlarının oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Tablo 2.1. Yük transfer tuzları için kullanılan bazı önemli akseptör ve donörler

Elektron Verici Bileşikler (Donörler)	Elektron Alıcı Bileşikler (Accepterler)
 perylene  HMTSF Hekzametilentetraselenfulvalen	 TCNQ 7,7,8,8-tetrasiyano-quinodimetan
 TMTSF Tetrametilen-tetraselenfulvalen  TTF Tetratiyofulvalen	 TNAP 11,11,12,12-tetrasiyanonaftho-2,2'-quinodimetan
 BEDT-TTF (ET) Bis(etilenditiyo)tetrathiafulvalen	 Hekzaflorofosfat (PF_6^-)
 DMET Dimetil(etilenditiyo)diselendithiafulvalen  MDT-TTF Metilenditiyotetrathiafulvalen	 Perklorat (ClO_4^-)

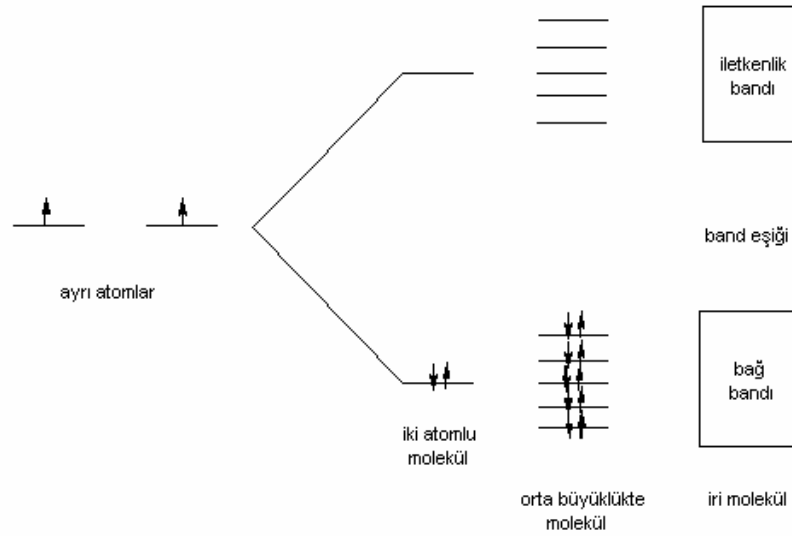
Organik süper iletken bileşiklerin meydana getirilmesinde kullanılan yük transfer tuzlarının oluşturulması tekniğine benzer bir yöntem olan “dope”lama tekniği konjuge yapıli iletken polimerlere uygulanmıştır. 1977 yılında Alan J. Heeger, Alan J. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa poliasetilen polimerinin iyot ile katkılanmasından elde edilen sonuçları ilk olarak yayınlamışlardı [9]. Bu çalışma daha sonra 2000 yılında nobel ödülü almıştı [10]. Günümüzde bu çalışmaların uzantılarından yararlanılarak optiksel ve elektronik özellikteki materyallerin oluşturulmasına yönelik incelemeler sürdürölmektedir [11].

2.1.2. Maddenin Elektriksel İletkenliği

2.1.2.1. İletkenlik mekanizması : Band kuramı

Elektriği elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Band kuramı elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal bir yaklaşımdır [12].

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron düzeyleri Şekil 2.2’ de görülmektedir [12].



Şekil 2.2. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerjileri düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler [12].

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir [12]. Bu durum, yine Şekil 2.2.’de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik

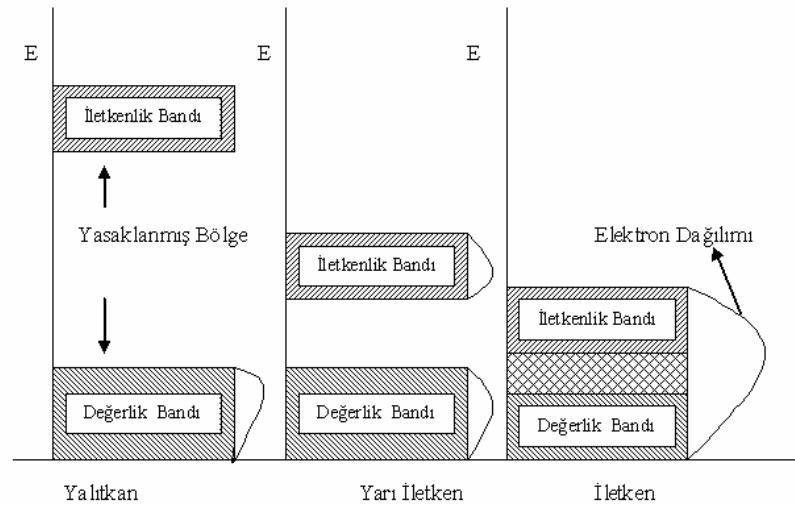
bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler [12].

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır [12].

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.3) [12].

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler [12].

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlırlar [12].

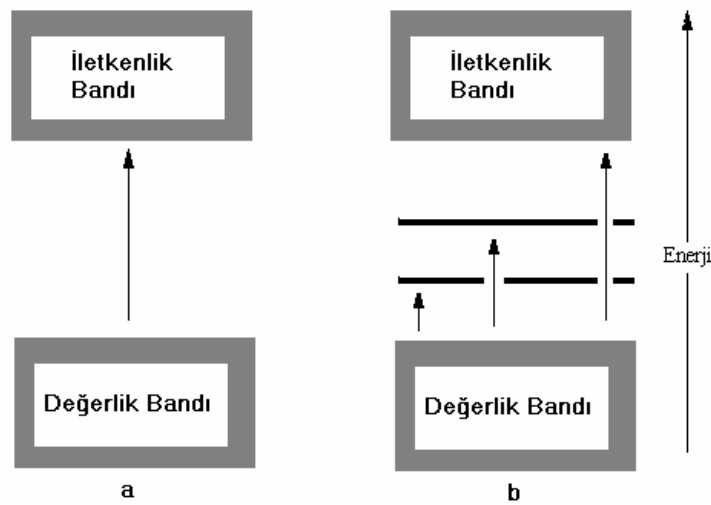


Şekil 2.3. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Yarı-iletken polimerlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletken polimerlerde ise iletkenliği arttırmak için daha öncede bahsedildiği gibi “doplama” yapılır. Doplama işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür [12].

2.1.2.2. Katkılama (Doped) ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi

Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılmasına doplama veya dope etme denir. Doplama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Organik süper iletkenlerde bu yöntem tuz transfer tuzları oluşturularak yapılırken iletken polimerde ise genelde AsF_5 , I_2 , Br_2 , BF_3 , HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li , K , Na gibi indirgeyiciler (n-doping) ile yük oluşturularak yapılmaktadır. Doplama, polimerlerde özellikle iletken özellik gösteren ve polietilen birimi yapısında taşıyan polimerlere uygulanmıştır. Konjuge yapıya sahip bir polimer doplandığında polimerde polaran yada bipolaran yapılar oluşurken polimerin iletkenlik bandı ile değerlik bandları arasında iletkenlik bandına yakın olan orbitallere elektronlar geçtiğinde değerlik bandı ile iletkenlik bandının birbirine yaklaşmasına yada kısmen çakışmasına neden olmaktadır. Oluşan bu enerji seviyeleri ile polaran yapısındaki elektronların geçiş yoğunluğu, temel yapıları olandan daha fazla olmaktadır (şekil 2.4).

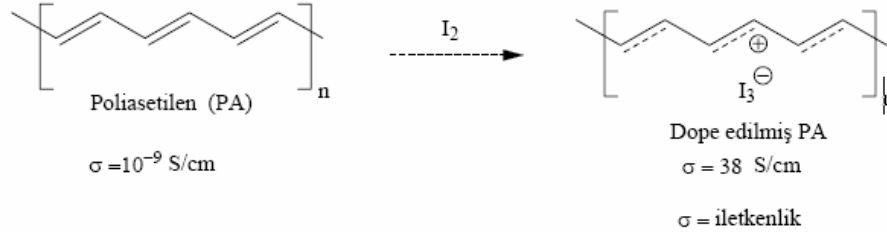


Şekil 2.4. Katkılanmamış (a) ve katkılanmış (b, bipolaran) maddelerindeki optiksel geçişler

Polimere yapılan doplamaya bağlı olarak oluşturulan polaran veya bipolaran yapılarıdaki serbest elektronlar metaldeki elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedir [13]. Polaran ile oluşturulan yüklerin akışı rezonans ile sağlandığı için metallerdeki yüklerin çarpışması polimerde bulunmamaktadır.

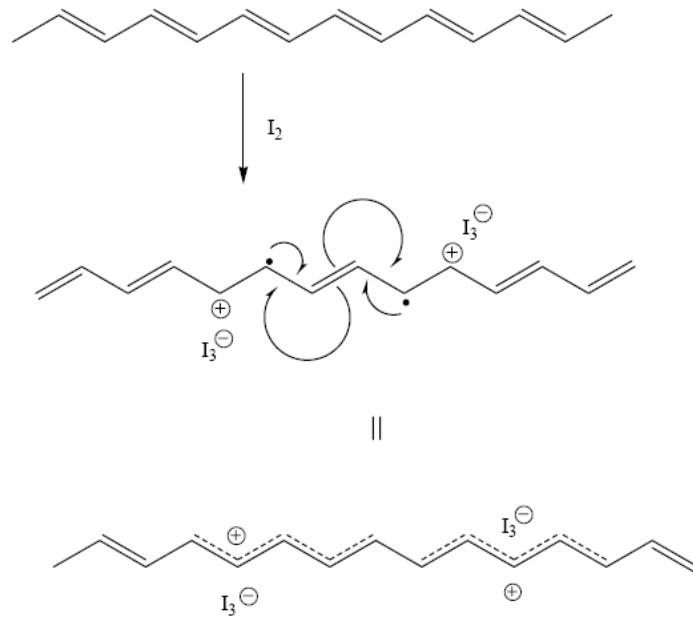
2.1.2.3. Katkılama Mekanizmalarının Çözülmesi ve Geliştirilmesi

1977 yılında H. Shirakawa ve arkadaşları, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm den $\sigma = 38$ S/cm'ye arttığını gözlemişlerdir[14]. Şekil 2.5 de doplama ile oluşan polaran yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Poliasetilenin “dope” ’lama ile oluşturulan polaran yapısı

Doplanan poliasetilen polimerinin yapısı incelenerek, doplama ile oluşan polaran ve bipolaran yapıların iletkenlik mekanizmaları üzerinde çalışmalar yapıldı. **Şekil 2.6** ’da oluşan polaran yapı polimerin konjuge sistemi ile elektronun zincir boyunca hareketi gösterilmiştir.



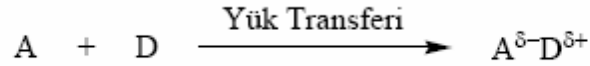
Şekil 2.6. Poliasetilenin yüksek derecede “dope”lanması

2.1.3. Donor Moleküller

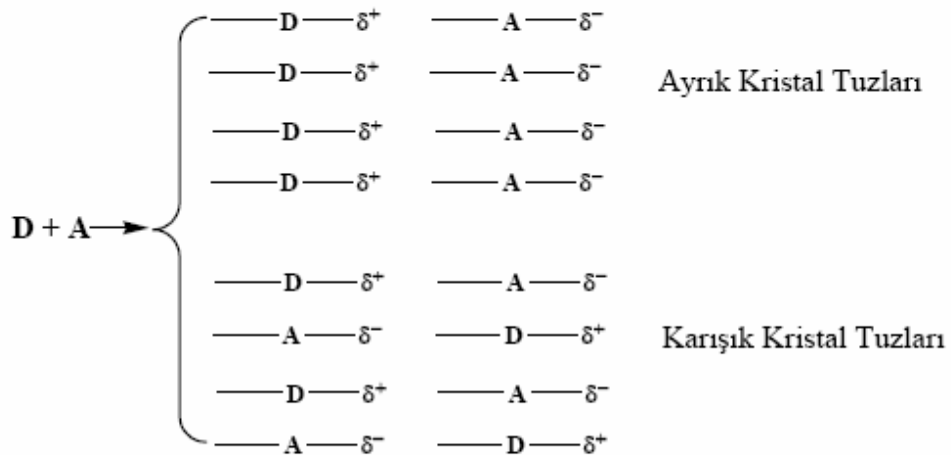
Organik materyallerin elektriksel iletkenliklerinin sağlanması için değerlik band seviyelerindeki elektronlarının iletkenlik bandına uyarılabilecek enerjiye sahip olması gerekir. Elektronca zengin moleküller en dış yörüngelerindeki elektron veya elektronlarını verdiği molekülün enerji seviyesini değiştirir. Bu moleküller elektronlarını verdikleri için “donor” moleküllerdir. “Donor” moleküllerin tersine TCNQ 2 gibi elektronları alan moleküllere “acceptor” moleküller denir. Acceptor moleküller elektronca fakir ve elektron alma eğiliminde bileşiklerdir. Organik elektroaktif materyaller yük transfer tuzları ve iyonik radikal tuzları olarak iki sınıfa ayrılabilir.

2.1.3.1. Yük Transfer Tuzları

“Acceptor”(A) ve “donor”(D) moleküllerden oluşan yük transfer tuzları (charge transfer salts, CT) “donor” ve “acceptor” moleküllerin çözeltilerinin karışımı ile oluşturulmaktadır.



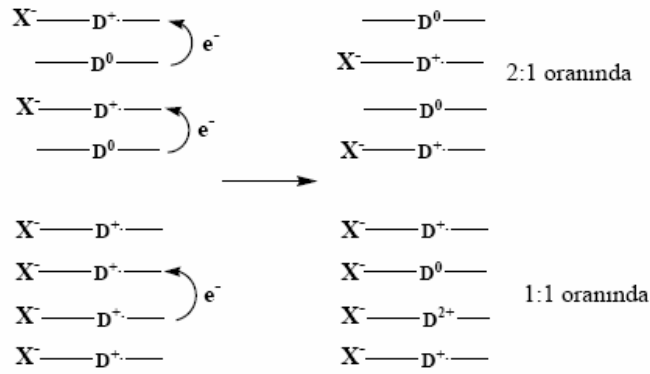
Uygun koşullar altında oluşturulabilen yük transfer tuzları kristalik özellik kazanmaktadır. Çözelti ortamında yük transfer tuzları oluşturulurken katı halde çökerler. Şekil 2.1 deki TTF-TCNQ örnek verilebilir. Yük transfer tuzları ayrı ayrı kısımlar halinde veya karışık kısımlar halinde oluşabilmektedir. Fakat ayrı ayrı kısımlar daha fazla iletkenlik sergilemektedir (Şekil 2.7) [15].



Şekil 2.7. Başlıca oluşan yük transfer tuzları

2.1.3.2 Yük transfer ve Katkılama Tekniklerinde Stokiyometri Çalışmalar

Kasyon radikal tuzlarının oluşturulmasında en çok uygulanan stokiyometri çalışma 1:1 veya 2:1 oranında Donor (D) ve anyon (X^-) karışımıdır. Metalik iletkenliğin oluşturulmasında en iyi birleşim oranı 2:1 dır. Bu orandaki fraksiyonel yük transfer tuzları oksidasyon ile elde edildiklerinden tam olarak iyonize değildirler. Bunun aksine 1:1 oranındaki karışımlarında elektronun hareketi sağlandığında tamamen iyonize olabilmektedir. Elektronların hareket etmesi yük ayrılması oluşturduğundan maddenin yalıtkan olmasına neden olmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Donor (D) ve anyonların (X-) 1:1 ve 2:1 oranındaki stokiyometrilere ayrı kısımlar halinde yük transfer tuzlarının oluşturulması

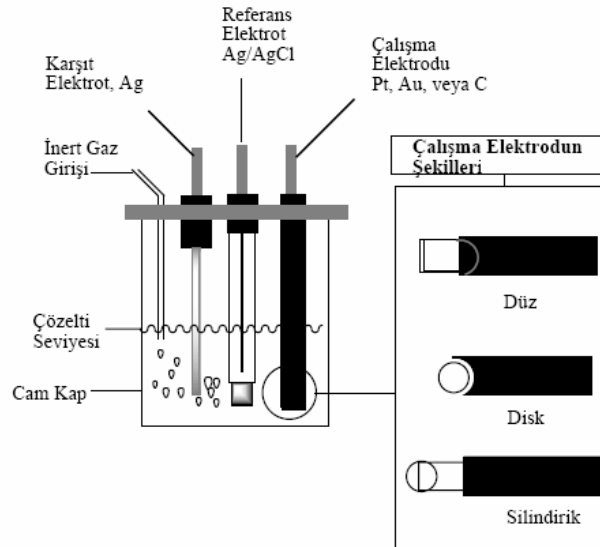
2.1.4. Bileşiklerin Elektrokimyası

Elektrokimya elektronun bir maddeden diğer bir maddeye olan transferini ele almaktadır. Bu transfer maddelerin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi veren akımı oluşturmaktadır. Bir kasyon radikal tuzunun sadece yapısına bakılarak özelliklerinden bahsetmek çok zor olması ile birlikte bazı yorumlar getirilebilir. Fakat en iyi metot gerçek bir elektrokristalizasyon deneyi ile “donor”un kasyon radikal tuzu oluşturularak yapılabilir [16]. Buna rağmen “donor” bileşiklerden kararlı radikal tuzların elde edilme çalışmalarının yerine çok pratik olan ve yaygın olarak kullanılan siklik voltametri (cyclic voltammetry) metodu tercih edilmektedir [17]. Bu metot elektrokimyada kullanılan en önemli teknikler arasında yer almaktadır. Organik kimyacılar tarafından organik iletken bileşiklerin iletken özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.4.1 Siklik voltametri (cyclic voltammetry, dönüşümlü voltametri)

Siklik voltammetrinin tam olarak türkçe karşılığı dönüşümlü voltametri olup, siklik voltametri veya cyclic voltammetry olarak Türkçe kaynaklarda yer almaktadır.

Dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler siklik voltametrinin cihazında kullanılırken, elektron verme kolaylığına sahip donör veya benzeri kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlandıktan sonra üç elektrod çözeltiye sırası ile yerleştirilir (Şekil 2.9). Daha sonra çalışma elektroduna zamana bağlı olarak değişen bir akım potansiyel uygulanır. Referans elektrot doğrultusunda meydana gelen akım potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Siklik voltametri, bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmesi işleminin yanı sıra, bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrodlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda da kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. Siklik voltametri Düzeneği

Siklik voltametri de kullanılan elektrotlar çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Bu elektrotların özellikleri ve işlevleri aşağıda kısa olarak açıklanmıştır:

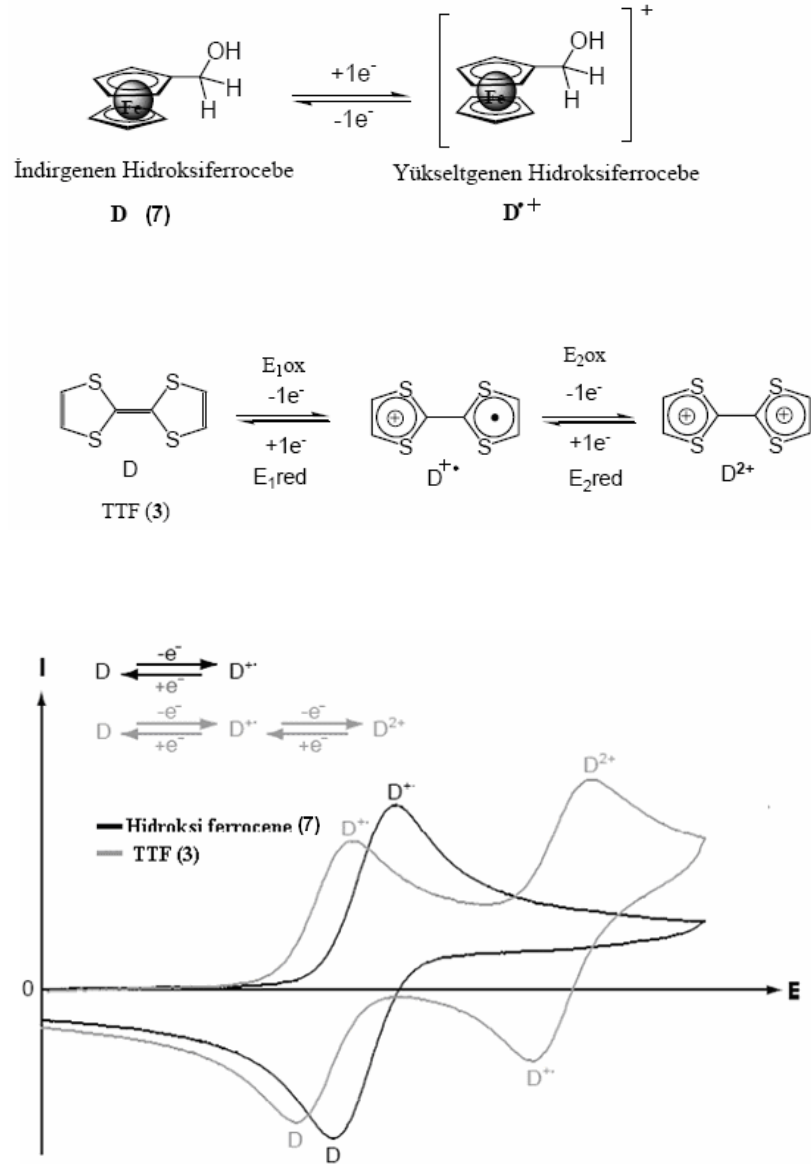
Referans elektrot; genellikle gümüş /gümüş klorür(Ag/AgCl) veya doymuş kalomel (SCE) den yapılmıştır. Sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir.

Karşıt elektrot; aynı zamanda iletken elektrot (counter) olarak da bilinmektedir.

Karşıt elektrodun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir.

Çalışma elektrodu; siklik voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektrottur. Platin, gümüş, altın, cam karbon, nikel ve paladyum gibi değişik materyallerden yapılabilmektedir. Analitin (elektrolit çözeltisinde çözünen madde), yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir.

Siklik voltametri çalışmalarında çok yaygın olarak örnek verilen bir elektron donor, hidroksiferrocene **7** ve iki elektro-donor TTF (**3**) maddelerinin dönüşüm voltammetri diyagramları şekil 2.10 da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Tek elektro “donör” ferrosen ve iki elektro “donör” TTF (Tetratiyofulvalen) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları

Voltaj (E) sıfırdan başlayarak arttırıldığında akımda (I) sıfırdan başlayarak artmaktadır. Bu olay “donör” bir madde olan ferrosen maddesinin (D) katyon radikal “donör”e($D^{+\bullet}$) yükselmesine neden olmaktadır. TTF bileşiklerinde ise yükseltgenme

(D^{2+}) kadar devam etmektedir. Oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri arasındaki fark yarım dalga potansiyel ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Bu potansiyel, donörün ne kadar kolay okside olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bir donör ne kadar kolay okside olursa o derece iyi bir iletkenliğe aday olacağı hakkında bilgi vermektedir.

2.2. Halka Kapama Reaktifleri : Lawesson's Reaktantı (LR) ve Fosfor Penta Sülfid (P_4S_{10})

2.2.1. Lawesson's reaktantı (LR)

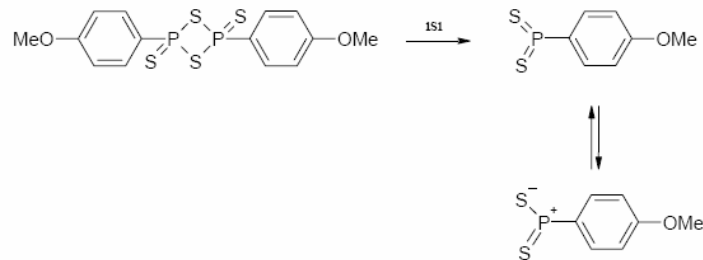
Lawesson's reaktifi (LR) **2**, Lawesson's ve arkadaşları tarafından 1978 yılında ilk olarak tiyoketon, tiyoamid, tiyoester, ditiyokarboksilikasit ve tiyopeptit sentezlerinde kullanılarak geliştirildi [18].

LR bileşiğinin **2** elde edilmesinde iki temel yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan biri, anisolun **8**, P_4S_{10} ile (150°C , 6 saat); diğeri ise, anisolun kırmızı fosfor ile etkileşiminden elde edilmiştir [19].



Şekil 2.11. Anisolden Lawesson's Reaktantı (LR) eldesi

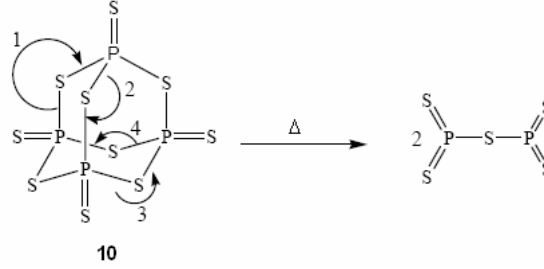
Tiyofosfonil sülfidlerin en çok bilinen özelliği, nükleofillere karşı çok iyi reaktif olmalarıdır. LR hafifce ısıtıldığında tiyofosfonil yapısını oluşturmaktadır (şekil 2.12). Bu yapı nükleofillere karşı daha fazla reaktiftir. Rezonans yapılarındaki fosfor atomu elektrofil yapısındadır. Sonuç olarak, nükleofiller fosfor atomuna saldırarak reaksiyon verirler [20].



Şekil 2.12. Lawesson's reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturma

2.2.2. Fosforpentasülfid (P₄S₁₀) (PPS)

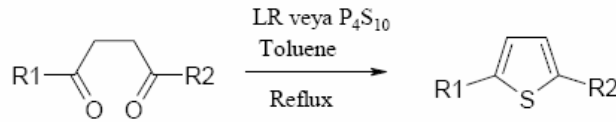
Fosforpentasülfid **10** de LR gibi ısıtıldığında parçalanarak reaktif fosfosülfidleri oluşturur. Parçalanma mekanizması şekil 2.13 'te görüldüğü gibidir. Ayrıca literatürde fosforpentasülfid halkasının parçalanmadan reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalarda bulunmaktadır [21].



Şekil 2.13. Fosforpentasülfid reaktifi

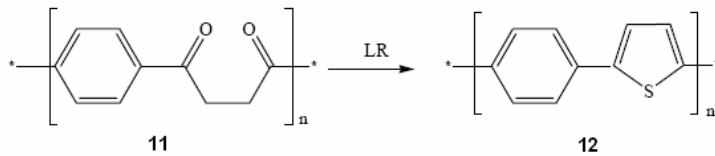
2.2.3. LR ve P₄S₁₀ ile Halka Kapanma Reaksiyonları

Lawesson's reaktantı ve fosforpentasülfitin en önemli reaksiyonları tiyonlama, sülfürleme ve halka kapanmasıdır. Bu reaksiyonlardaki halka kapanmasının büyük çoğunluğu tiyonlama aşamasından sonra gerçekleşmektedir. LR **9** ve P₄S₁₀ **10** reaktantları ile tiyofen, dithiine gibi önemli heterohalkalı bileşikler elde edilebilmektedir. 1,4-diketon bileşiklerin LR veya P₄S₁₀ ile olan halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiği elde edilir (Şekil 2.14) [22].



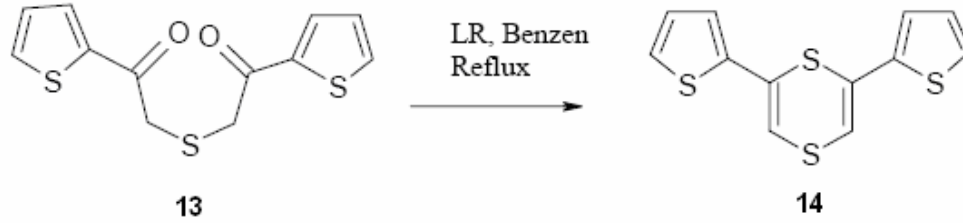
Şekil 2.14. LR veya P₄S₁₀ ile halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi

LR ve P₄S₁₀ reaktanlar ile makro moleküller veya poli 1,4-diketon bileşiğinin **11** halka kapanma reaksiyonundan politiyofen **12** bileşiği sentez edilebilmektedir Şekil 2.15 [23].



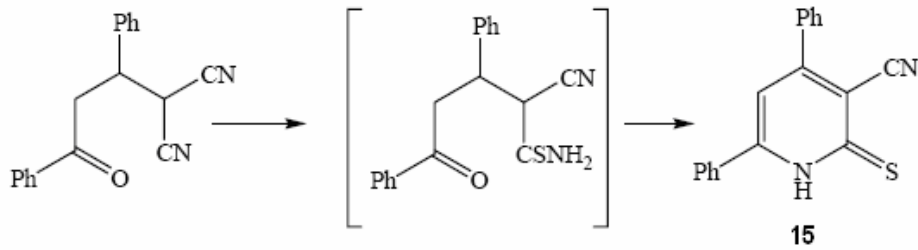
Şekil 2.15. Poli 1,4-diketon bileşiğinin halka kapanma reaksiyonundan politiyofen bileşiğinin eldesi

2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiği **14**, sülfid türevli **13** bileşiğinin LR ile benzen çözeltisinde reflux edilmesiyle, % 65 verimle sentez edilebilmektedir (şekil 2.16) [24].



Şekil 2.16. 2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiğinin eldesi

Piridin –2(1H)-tiyon bileşiği **15**, toluen çözeltisinde 3 saat LR reaktantı ile reflux edilerek sentez edilebilmektedir (şekil2.17) [25].



Şekil 2.17. Piridin –2(1H)-tiyon bileşiğinin eldesi

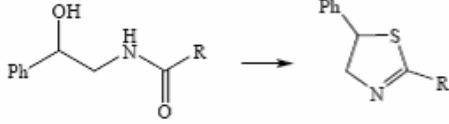
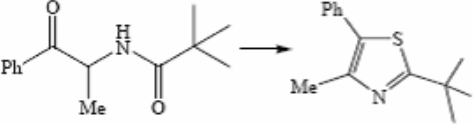
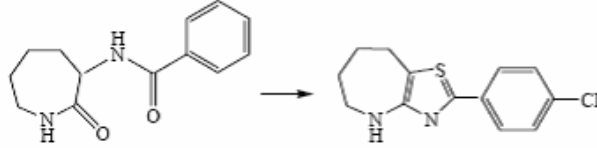
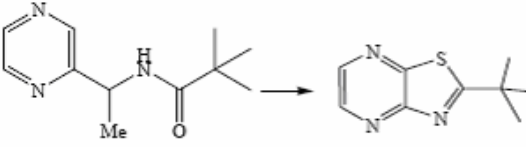
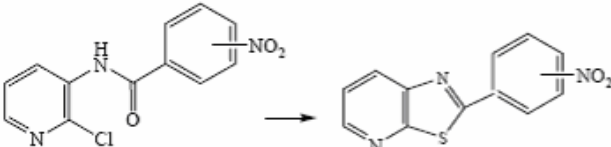
Heterohalkalı bileşik olan tiyoazol LR'nin halka kapanma reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Tiyoazol ürünlerin verimleri %30 ile %95 aralığında fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. LR ile sentez edilen önemli tiyoazol bileşikleri reaksiyon koşulları ve verimleri ile birlikte Tablo 2.2 de gösterilmiştir.

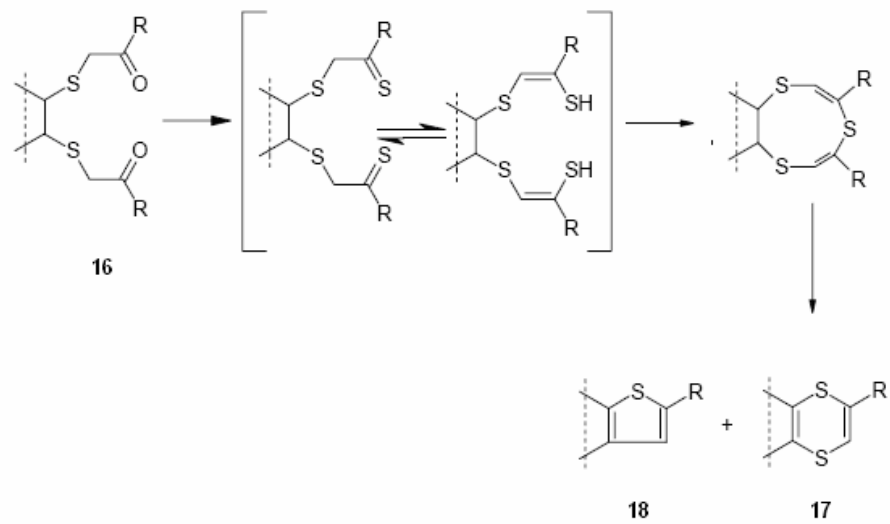
1,8 diketon **16** bileşikleri LR veya P4S10 ile reaksiyona girdiklerinde tiyo ketonlara dönüşerek ditiyin **17** ve tiyofen **18** halkalı bileşikler elde edilir (Şekil 2.18) [26].

2.3. Tetratiyofulvalenler (TTF'ler)

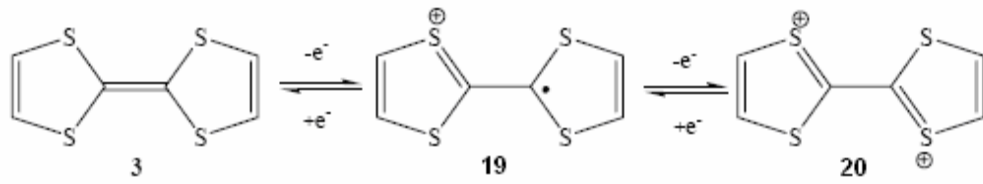
Organosülfür donör bileşikler organik iletken moleküler sistemler için önemli bir araştırma konusu olmuştur. TTF **3** ve türevleri bu sistemler için üzerinde çalışılan ilk bileşiklerdir [27]. Tetratiyofulvalen **3**, 14π elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik olmayan bileşiklerdir. Tetratiyofulvalenler geri dönüşümlü ve iki eletronunu verebilen kararlı donör bileşiklerdir (Şekil 2.19). 1,3-ditiyolim katyon **19** ve dikatyon **20** bileşikler termodinamik olarak çok kararlı bileşiklerdir.

Tablo 2.2. Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi

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



Şekil 2.18. Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR ile elde edilmesi

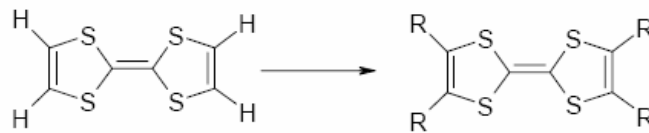


Şekil 2.19. TTF'in geri dönüşümlü oksidasyonu

Tetratiyofulvalen **3** bileşiğinin siklik voltammetri deneysel çalışmalarından elde edilen oksidasyon potansiyelleri oldukça düşük değerdedir. TTF 'in yarım dalga potansiyelleri sırası ile $E_{1/2} = 0.33$ ve $E_{2/2} = 0.71$ dir [28]. Tetratiyofuvalen ve türevlerin yük transfer ve katyon radikal tuzlarının π -elektron donor kabiliyetleri üzerinde yaklaşık otuz yıldan beri çalışılmaktadır. TTF bileşiğinin hidrojenleri farklı fonksiyonel grupları ile yer değiştirerek farklı özellikte yükseltgeme potansiyeline sahip türevler sentez edilebilmektedir. Bu özellikteki bileşikler farklı sentez yöntemleri ile elde edilmektedir. Özellikle molekülde genişletilmiş konjugasyona sahip bileşiklerin sentez edilmesi önemlidir. Bu nedenle tez çalışmasında dizayn edilen bileşikler genişletilmiş konjugasyona sahip ve fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler tamamen literatürde mevcut olan yöntemlerden farklı teknik kullanılarak sentezlenecektir. Sentez edilecek olan TTF türevli bileşikler ile organik süper iletkenler ve iletken polimer alanında yeni bileşikler kazandırılmış olunacak.

2.3.1. Tetratiyofulvalen Türevleri

Tetratiyofulvalen **3** bileşiğinin sahip olduğu hidrojenler R grubu ile yer değiştirilerek değişik oksidasyon potansiyeline sahip yeni türevleri sentez edilmiştir (Şekil 2.20).

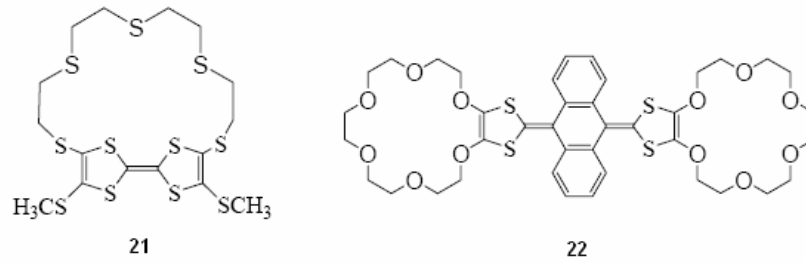


Şekil 2.20 Tetratiyofulvalen türevlerinin gösterimi

TTF türevlerinin sentez edilmesindeki en önemli nedenlerden biri moleküler iletkenlik ve organik süper iletkenliklerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Bu türevlendirme sadece hidrojenin yerine "R" grupların getirilmesi ile sınırlı kalmayıp

halkadaki sülfür elementinin diğer elementler ile yer değiştirmesi çalışmaları yapılmıştır.

Özellikle “S” atomu ile selenyumun (Se) yer değiştirilmesi ile elde edilen selenyum bileşiği tuzunun oldukça yüksek iletkenlik verdiği gözlenmiştir. TTF bileşiğinin türevlendirilmesi ile ilgili bir çok çalışma literatürlerde yayınlanmıştır [29, 30, 31]. Tetratiyofulvalen bileşiklerinin değişik türevleri olan taç eterler **21** ve genişletilmiş π sisteme sahip taç eterler **22** sentez edilerek siklik voltammetre ile elektronik özellikleri incelenmiştir (şekil 2.21). Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak bu tür bileşiklerin metal katyonlar için moleküler dedektörler olarak kullanılabildikleri belirlenmiştir [32].

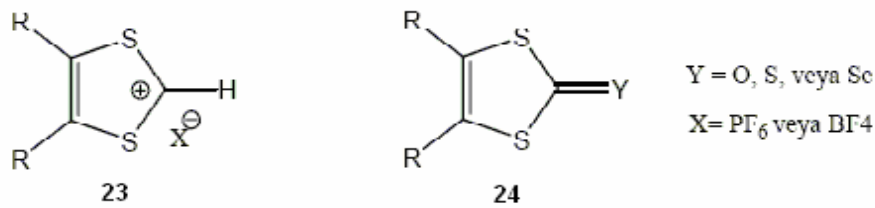


Şekil 2.21. Sensör uygulamaları için sentez edilen taç eter türevli TTF ler

BEDT-TTF (ET) **6** bileşiğinin 12.8K de süperiletken özellik sergilemesi bilimsel çalışmaların yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik özellik gösteren materyaller sentez etme yönünde yoğunlaşmasına neden olmuştur.

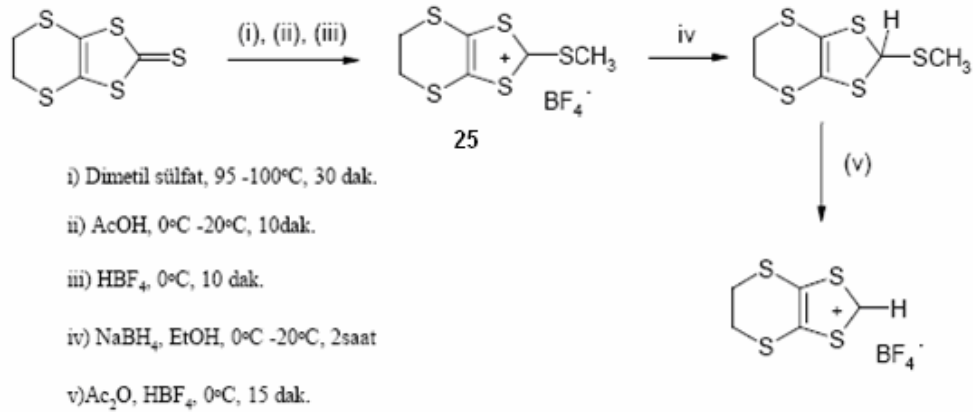
2.3.2. Tetratiyofulvalen Türevlerinin Sentez Edilmesi

TTF ve türevlerinin sentez edilmesinde geliştirilen birçok sentez yöntemi literatürlerde bulunmaktadır [33]. TTF ve türevleri, 2H-1,3-dithiolium tuzu **23** veya 2-chalcogenone-1,3-dithiole **24** bileşiklerinin “couple” reaksiyonundan elde edilmektedir.



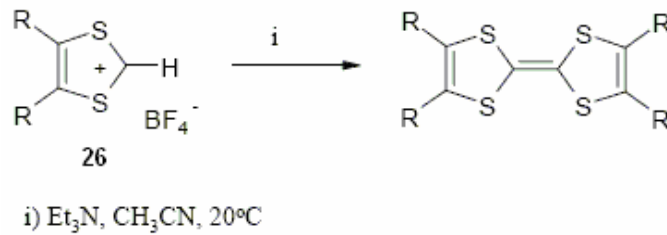
Şekil 2.22. 2H-1,3-dithiolium tuzu ve 2-chalcogenone-1,3-dithiole

Bu bileşikler aseton içinde direk perklorik asit ile muamele edilerek veya dimetil sülfat ile alkillendirilerek **25** elde edilmektedir. **Şekil 2.23** de 2H-1,3-dithiolium tuzu eldesi koşulları ile birlikte gösterilmiştir [34].



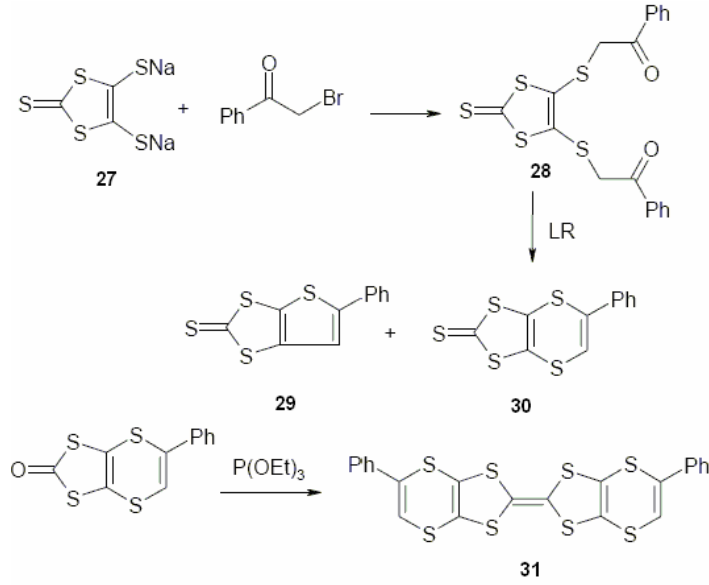
Şekil 2.23. 2H-1,3-dithiolium tuzunun sentez edilmesi

TTF veya türevleri 2H-1,3-dithiolium tuzlarının **26** tetraarilalifatikaminler ile olan “couple” reaksiyonundan elde edilmektedir (şekil 2.24).



Şekil 2.24. 2H-1,3-thiolium tuzunun "couple" reaksiyonu ile TTF türevlerinin sentez edilmesi

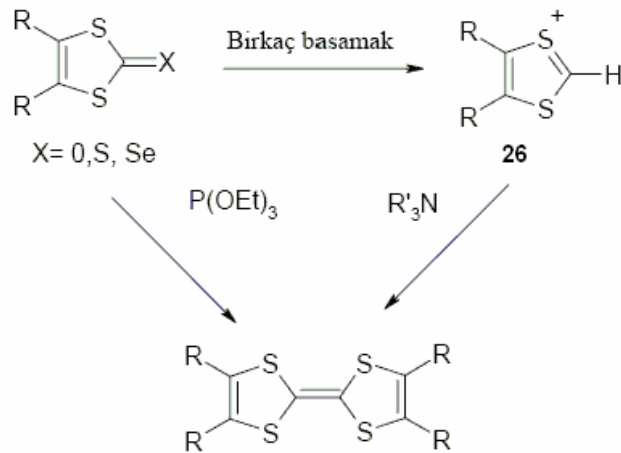
TTF türevlerinden biri olan ET türevli bileşiklerin sentez edilmesinde kullanılan en önemli reaksiyon türü dianyon tuzu **27** başlangıç maddesinden sentez edilen 1,8-diketon bileşiklerinin **28**, LR veya P₄S₁₀ ile kuru toluen içerisinde, 110⁰C’de 3 saat reflux edilerek halka kapanma reaksiyonları sonucunda yarım ET türevli tiyofen **29** ve dithiine **30** temelli bileşikler ile sentez edilir. Daha sonra bu bileşikler trietilfosfit ile “couple” edilerek ET türevleri **31** sentez edilmiştir (şekil 2.25) [35]. Bu sentez yöntemi TTF türevlerinin sentezinde önemli bir yön kazandırmıştır. Özellikle TTF sisteminde en önemli organik süper iletken bileşik olan ET bileşiğinin temel yapısı baz alınarak geliştirilmiş konjuge sistemine sahip daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip çeşitli bileşikler sentez edilebilmektedir.



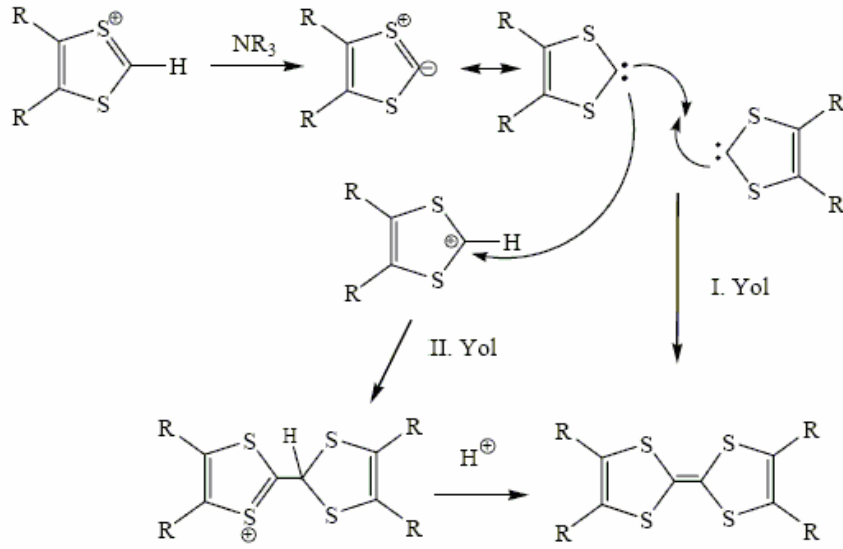
Şekil 2.25. Trietilfosfat reaktantı kullanarak ET türevlerinin sentez edilmesi

TTF eldesinde kullanılan iki önemli “couple” yöntemlerinde trietilfosfit tek bir aşamada ürün verirken diğeri birkaç basamakta 1,3-ditiyoliyum tuzu **26** oluşturarak trietil amin ile protonun uzaklaştırılması ile “couple” reaksiyonu vererek TTF bileşiğine dönüşür (şekil 2.26). 2H-1,3-thiolium tuzunda, farklı iki R grubu bulunduğunda “couple” reaksiyonunda izomerlerin karışımı sentez edilir. “Couple” reaksiyonu, 6 π elektronlarına sahip kararlı karben ara ürünün üzerinde gerçekleştiği tahmin edilmektedir [36].

1,3-ditiyoliyum tuzu **26** dan “couple” reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon mekanizması için iki yol izlenmiştir (Şekil 2.27) [37].

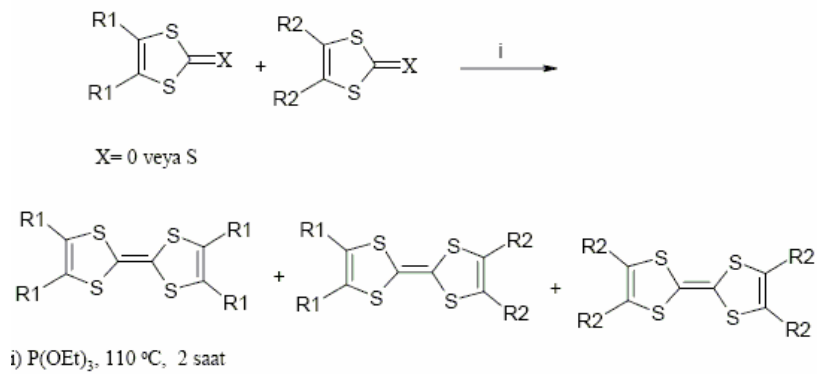


Şekil 2.26. “Couple” reaksiyonları



Şekil 2.27. 1,3-ditiyoliyum tuzundan “couple” reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

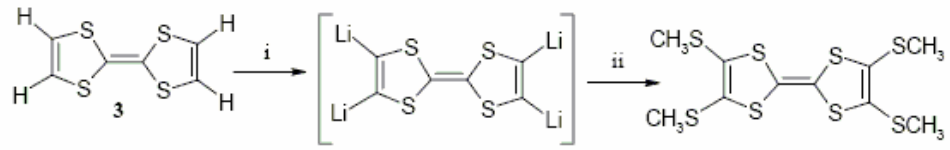
Trietilfosfit ile yapılan “couple” reaksiyonlarının tek bir basamakta olmasının yanında ayrıca “cross couple” reaksiyonunda gerçekleşmektedir. İki farklı dihiin keton veya tiyo keton bileşikleri trietilfosfit ile reaksiyonunda bir “cross-couple” ve iki “self-couple” ürünleri olarak üç farklı ürün oluşturmaktadır. Dolayısı ile tek bir reaksiyon kabında üç farklı TTF türevli ürün sentezlenebilmektedir. Bu ürünlerin verimleri “couple” reaksiyonuna giren ürünlerin mol oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.28’de “couple” ile oluşan ürünler verilmiştir.



Şekil 2.28. Farklı iki keton veya tiyonların "couple" reaksiyonları

TTF bileşikler bazik ve zayıf asidik koşullar altında kararlı bileşiklerdir. Bu özellik sayesinde temel TTF iskeletini bozmadan modifiye edilmesi sağlanabilmektedir. Özellikle TTF üzerindeki protonlar n-BuLi ve lityumdiizopropilamid (LDA) gibi kuvvetli bazlar ile -78°C de deprotona edilerek lityumlu tuzları elde

edilebilmektedir. Bu reaktif tuzlar değişik elektrofiller ile reaksiyon vererek değişik türevli TTF bileşikler sentez edilebilmektedir [38].



Reaksiyon koşulları; i) BuLi, THF, -78°C ii) CH₃-S-S-CH₃

Yeni TTF ve ET bileşikleri sentez edilmesi çalışmaları değişik araştırma grupları tarafından sürdürölmektedir. Özellikle bu bileşiklerin metaller ile kompleks oluşturma çalışmaları da yapılmaktadır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasallar ve Cihazlar

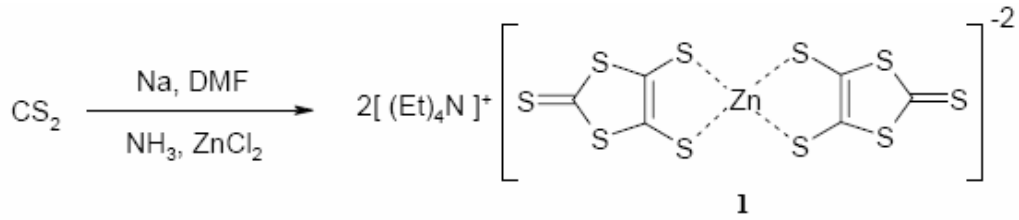
Bu çalışmada NMR spektrumları Tübitak MAM MKTAE-Kimya Teknolojileri Test Analiz Tanımlama Laboratuvarındaki Bruker AC 200 L aletinde alınmıştır. Referans olarak tetrametilsilan (TMS) ve solvent olarak dötörokloroform (CDCl₃) kullanılmıştır.

Kütle spektroskopisinin sonuçları Tübitak MAM MKTAE-Kimya Teknolojileri Test Analiz Tanımlama Laboboratuvarında VG ZAB Spec GC- MS aleti ile EI-MS ve FAB-MS spektrumları ile alındı.

Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç maddeleri Aldrich firmasından, temin edilmiştir.

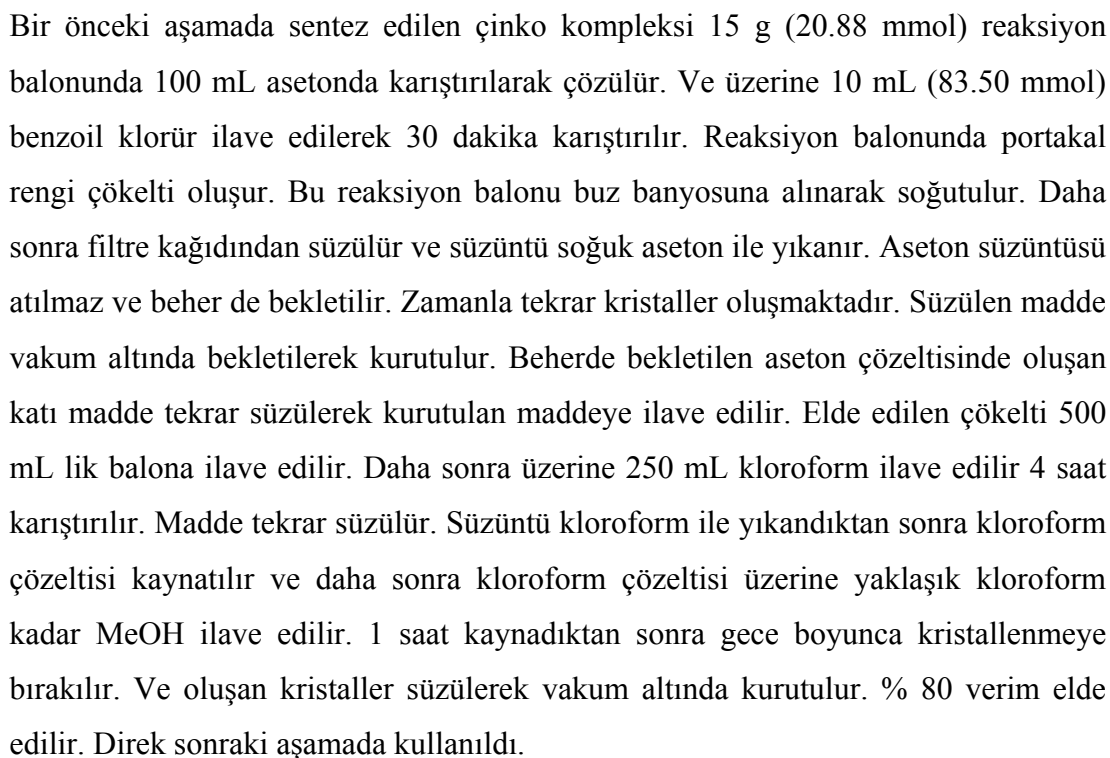
3.2. Bileşiklerin Sentezi

3.2.1. Çinko Kompleksinin[Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyooxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat] sentezi, (1)

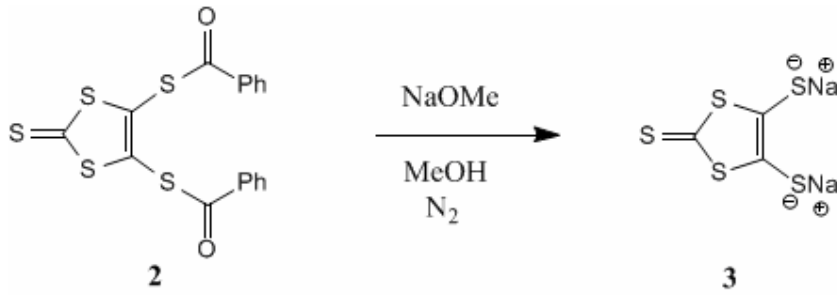


Azot atmosferi altında olan üç boyunlu 3 lt lik balona 180 mL (3 mol) CS₂ ilave edilir. Daha sonra 23 g (1 mol) sodyum parçaları yavaş yavaş karışmakta olan reaksiyon balonuna ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra balon buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 200 mL DMF (N,N-dimetilformamid) damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatılır. Damlatma bittikten sonra reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında azot altında karıştırılarak devam eder. Reaksiyon balonunda kalan sodyumları imha etmek için reaksiyon balonuna buz banyosuna alınarak yaklaşık 50 mL MeOH damlatma hunisi ile damlatılır. Sırası ile reaksiyon balonuna 500 mL saf su ve 400 mL MeOH ilave edilir. Çinko kompleksinin oluşturulması için bu

3.2.2. 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditivol-2-tiyon sentezi, (2)

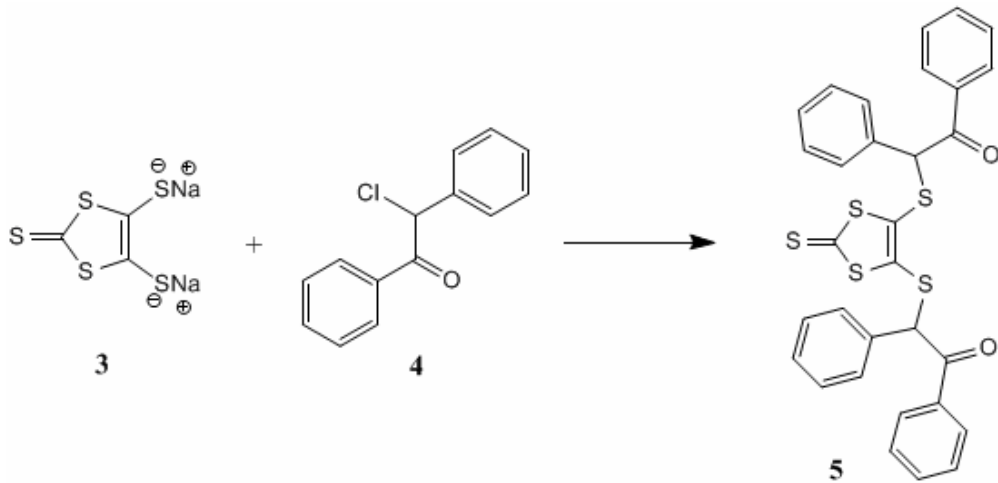


3.2.3. Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodyum tuzu sentezi,(3)



0.11 g metalik sodyum küçük parçalar halinde 1.2 mL kuru MeOH içerisinde N₂ altında ilave edilerek NaOMe hazırlanır. 1 g 4,5-Dibenziltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon **2** maddesinin üzerine kuru MeOH ilave edilir. Hazırlanan NaOMe yavaş yavaş ilave edilir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştıktan sonra kuru dietil eter ile çöktürülür. Çökelti süzülerek azot altında bir sonraki reaksiyon aşamada kullanılmak üzere saklanır. Verim: % 70

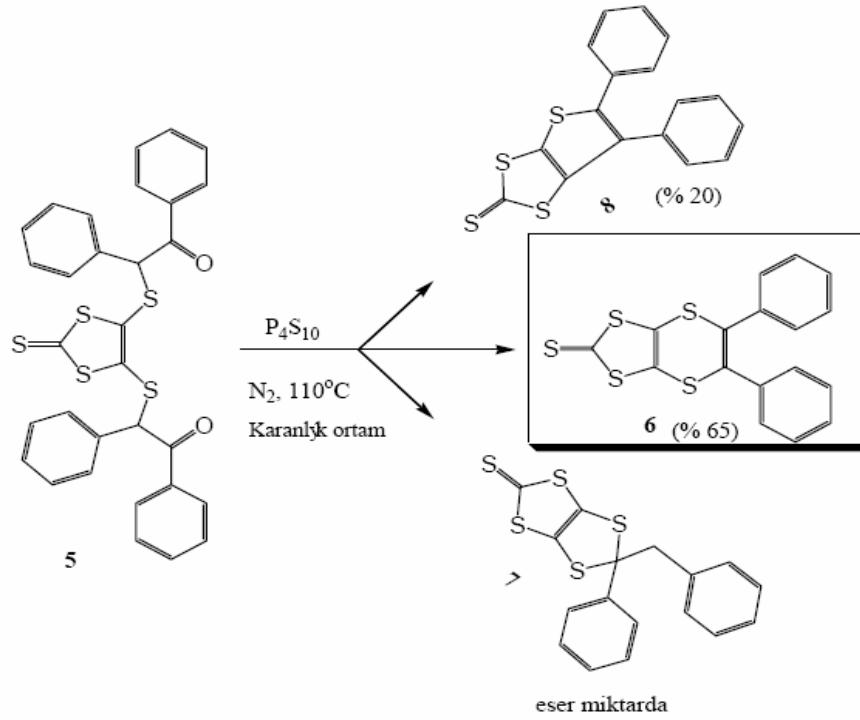
3.2.4. 2-[5-(2-oxo-1,2-difeniletilsülfanil)-2-tiyooxo-1,3-ditiyol-4-Sülfanil]-1,2-difenil-1-ethanon sentezi, (5)



5 g (20 mmol) dianyon tuzu **3** azot atmosferi altında buz banyosundaki 50 mL kuru THF ilave edilen iki boyunlu reaksiyon balonunda çözülür. Üzerine 30 mL kuru THF de çözülmüş desil klorür **4** damlatma hunisinden yavaş yavaş damlatılarak 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan sarı çökelti süzülür, soğuk EtOH ile yıkanır. Çökelti kurutularak verim hesaplanır.

Verim: (10g, 85 %): Mp 158-159 °C ¹H NMR (CDCl₃) 7.97 – 7.93 (d d, 4 J₁=8.12, J₂=7), 7.17 (m, 16) 6.01 (s, 1), 5.85 (s, 1); EIMS m/z 586.9 (M⁺+1)

3.2.5. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-tiyon sentezi, (6)



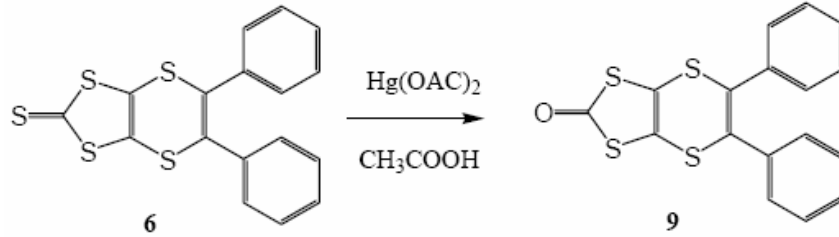
3 g (5 mmol) 2-[5-(2-oxo-1,2-difeniletilsülfanil)-2-tiyooxo-1,3-ditiyol-4-sülfanil]-1,2- difenil-1-ethanon **5** ve 2,5 g (5,6 mmol) P₄S₁₀ reaktifi azot altında kuru toluende karanlık ortamda 3 saat reflaks edilir. Reaksiyonun bittiğini gözlemek için TLC kontrol edilir. Reaksiyon sonunda toluen döner buharlaştırıcıda uçurulur. Geri kalan koyu kahvemsı renginde vizkoz madde karışımı 3/1 oranında Hekzan /diklorometan solvent karışımı ile kolon kromatografisinde oluşan **6**, **7** ve **8** nolu ürün karışımları sırası ile saflaştırılarak ayrılırlar. Saf olarak elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanır. Verim: **6** % 65, **7** eser miktarda ve **8** % 20 **6** nolu maddenin single kristalleri oluşturarak x-ray yapısı karakterize edildi (IV.5.1 de yapısı gösterilmiştir). Diğer analiz değerleri aşağıdaki gibidir.

EN : 113-114 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.09-7.34 (m, 10); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 128.6 (C-t), 128.7 (C-t), 129.5 (C-t) , 130 (C-q), 134.7 (C-q), 136.2 (C-q), 213.9 (C=S); (KBr, cm⁻¹) 1080 (C=S); UV (CH₃CN, nm) 392; HRMS (EI) C₁₇H₁₀ S₅ için hesaplanan değer M+ m/z 373.938609, bulunan değer 373.9397.

3.2.6. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (9)

2 g (5.5 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-tiyone **6** 20 mL kloroformda çözülür. Üzerine 5 g (15 mmol) cıva asetat (Hg(OAc)₂) ve 20 mL

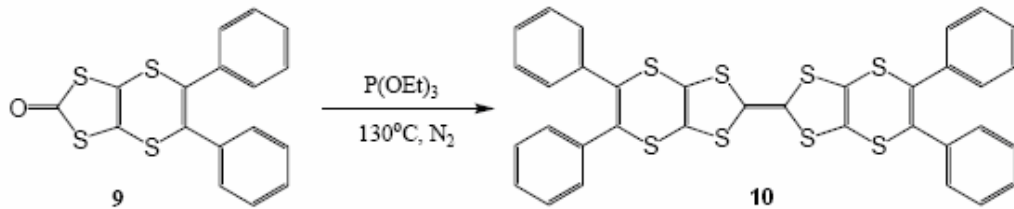
glacial asetik asit ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı direk selit üzerinden süzülür. Süzüntü sodyum karbonat ile (2x50 mL) ekstrakte edilir. Daha sonra saf su ile (2x50 mL) ekstraksiyon yapılır. Çözelti fazı kuru sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli ürün verimi hesaplanır.



Verim: 1.53 g (80%), E.N: 116-118 °C

^1H NMR(CDCl_3) δ 7.15 (m, 10); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 120.5 (C-q), 128.37, 128.5, 130.6, 134.55 (C-q), 136.5 (C-q), 192 (C=O); IR (KBr, cm^{-1}) 1690 (C=O); UV (CH_3CN , nm) 3010; HRMS (EI) $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{S}_4$ için hesaplanan değer M^+ m/z 357.961452, bulunan değer 357.9691539.

3.2.7. 5,5'-6,6'-Tetrafenil-2,2'bi([1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4] ditiyiniliden) sentezi, (10)



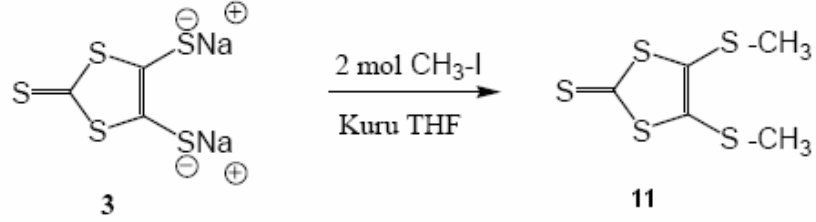
1 g (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on **9** maddesi ve 20mL yeni distillenmiş trietilfosfit (EtO) $_3\text{P}$ azot (N_2) atmosferinde 110 °C sıcaklığında 3 saat reflux edilir. Daha sonra (EtO) $_3\text{P}$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Geri kalan madde metanolde kristallendirilir. Elde edilen sarı renkteki katı madde **10**, desikatörde kurutularak verim hesaplanır. Ürün safsızlığı TLC ile kontrol edilir (30/1 hekzan /etil asetat karışımında tek spot gözlemlendi).

Verim: (1.7 g, 90 %), EN : 248- 250 °C,

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.14-7.30 (m, 20); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 128.4 (C-t), 128.8 (C-t), 129.6 (C-t), 134.2 (C-q), 135.3 (C-q), 136.8 (C-q); UV (CH_3CN , nm) 237, 296,

338; HRMS (EI) $C_{34}H_{20}S_8$ için hesaplanan M^+ m/z 683.933075, bulunan değer 683.932946.

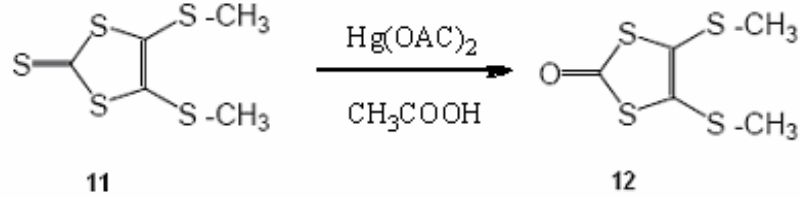
3.2.8. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon sentezi, (11)



1 g (4 mmol) dianyon tuzu **3**, azot atmosferi altında 50 mL kuru EtOH de buz banyosundaki iki boyunlu reaksiyon balonunda çözülür. Üzerine 30 mL kuru EtOH de çözülmüş 1,2 gr (8,4 mmol) metil iyodür damlatma hunisinden damlatılarak 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan sarı çökelti süzülür, soğuk EtOH ile yıkanır. Çökelti kurutularak verim hesaplanır. Verim %90

^1H -NMR ($CDCl_3$) δ 2.45 (s, 6), ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 19.280 (S-CH₃), 135.93 (C-t), 210.87 (C=S)

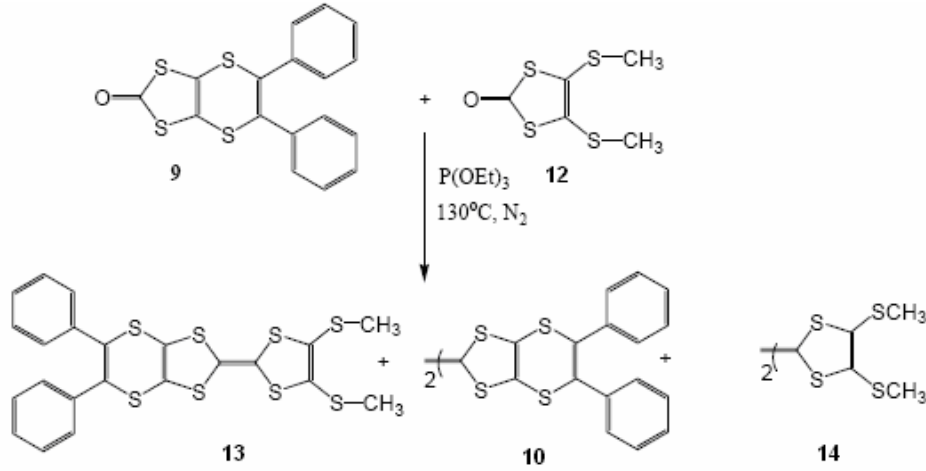
3.2.9. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on sentezi, (12)



1,15 g (5 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon **11** 20 mL kloroformda çözülür. Üzerine 5g (15mmol) cıva asetat ($Hg(OAc)_2$) ve 20 mL glacial asetik asit ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı direk selit üzerinden süzülür. Süzüntü sodyum karbonat ile (2x50 mL) ekstrakte edilir. Daha sonra saf su ile (2x50 mL) ekstraksiyon yapılır. Çözelti fazı kuru sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 85 verimde **12** elde edildi.

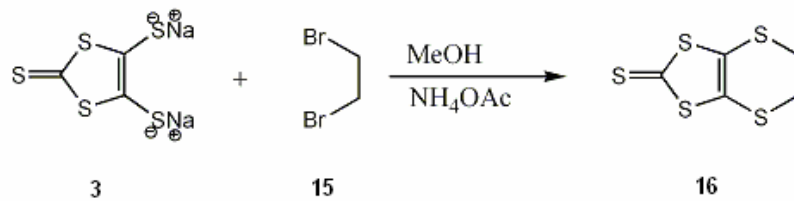
^1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.42 (s, 6), ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 19.27 (S-CH₃), 135.43 (C-t), 210.87 (C=O)

3.2.10. 2-(4,5-bis(metiltiyo)-1,3-ditiyol-2-yliden)-5,6-difenil-[1,3]-ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin sentezi, (13)



1 g (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one **9** maddesi ve 0.63 g (8 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on **12** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit (EtO)₃P içinde azot (N₂) atmosferinde 130°C sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **10**, **13**, **14**. Daha sonra (EtO)₃P vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 25/1 hekzan/diklorometan çözücü karışımı ile saflaştırılır. Kolondan gelen kahve rengindeki üçüncü fraksiyon **13** saf olarak elde edildi. Ürün verimi: %35 (525mg), E.N. 165-168 °C; ¹H NMR(CDCl₃) δ 7.13 (m, 10), 2.42 (s, 6); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 19.2 (CH₃), 122.5 (C-q), 128.3, 128.6, 128.8, 129.5 (C-q), 129.6 (C-q), 135.21 (C-q) 136.8 (C-q), HRMS (EI) C₂₂H₁₆S₈ için hesaplanan (m/z) M⁺ m/z 535.901775, bulunan değer 535.896456.

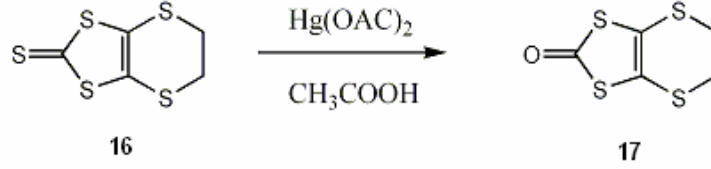
3.2.11. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon sentezi, (16)



1 gr (4 mmol) dianyon tuzu **3** ve 1 gr amonyum asetat (NH₄OAc) (12 mmol), iki boyunlu 100 ml lik balonda kuru metanol içerisinde çözülür. 0.9 gr 1,2-dibromoetan **15** (4.7 mmol, 0.40 ml) yavaş yavaş damlatılır. 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Balon buz banyosunda bekletilir ve sarı çökelti süzülür. Soğuk etanol ile yıkanır. 1:1 kloroform-etanol karışımında kristallendirilir. % 85 verim alınır.

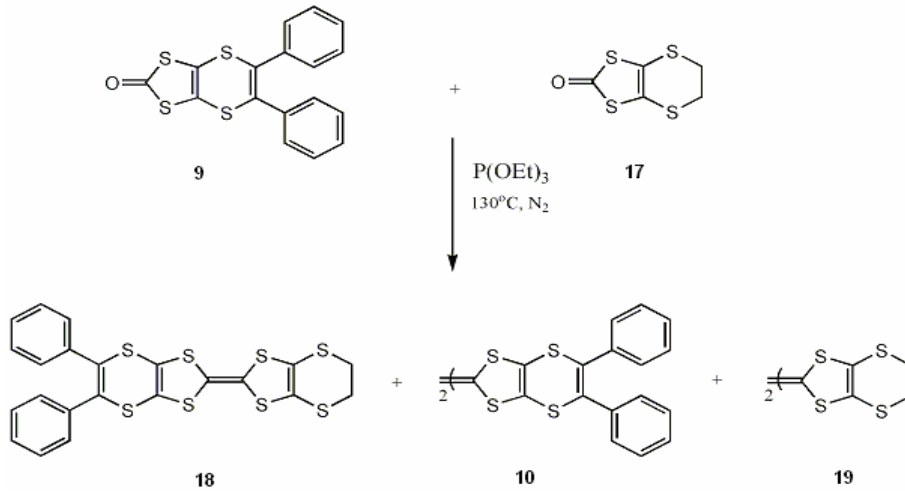
E.N : 119-120 °C; ^1H NMR(CDCl_3) δ 3.43 (4H, s, CH_2), HRMS (EI) $\text{C}_5\text{H}_4\text{S}_5$ için hesaplanan (m/z) M^+ m/z 224,41, bulunan değer 224.

3.2.12. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (17)



0.48 g (2.14 mmol) 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon, **16**, 5 ml CHCl_3 'de çözülür. 1.70 gr (5.33 mmol) civa asetat (Hg(OAc)_2) ve 5 ml glacial asetik asit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Selitten süzülür. Sodyum karbonat-saf su çözeltisi (2x50 ml) ve saf su (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur, süzülür. Döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 90 verimle **17** elde edildi. Ürün : 0,39 gr

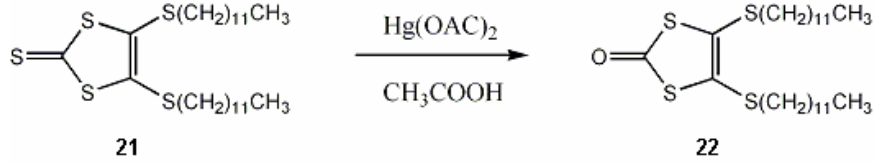
3.2.13. 2-(5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6difenil[1,3]ditiyolo [4,5-b][1,4] ditiyin sentezi, (18)



1g (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on **9** maddesi ve 0.58g (2.8 mmol) 5,6-dihidro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-one **17** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit ($\text{EtO})_3\text{P}$ içinde azot (N_2) atmosferinde 130°C sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **10**, **18**, **19**. Daha sonra ($\text{EtO})_3\text{P}$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 25/1 hekzan/diklorometan çözücü karışımı ile

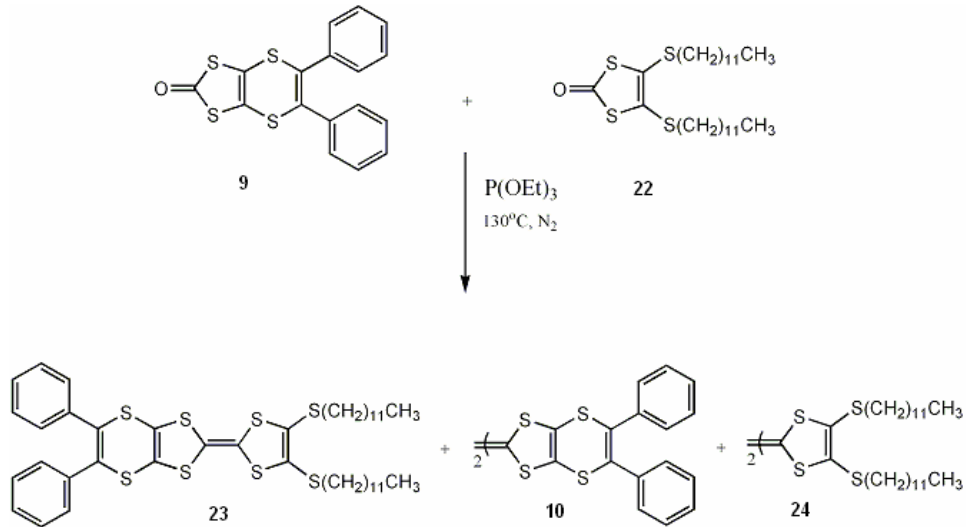
saflaştırılır. Kolondan gelen ikinci fraksiyon **18** saf olarak elde edildi. Ürün verimi: %45; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.13 (m, 10), 3.28 (s, 4)

3.2.14. 4,5-bis(dodesiltiyo)-1,3-ditiyol-2-on sentezi, **22**



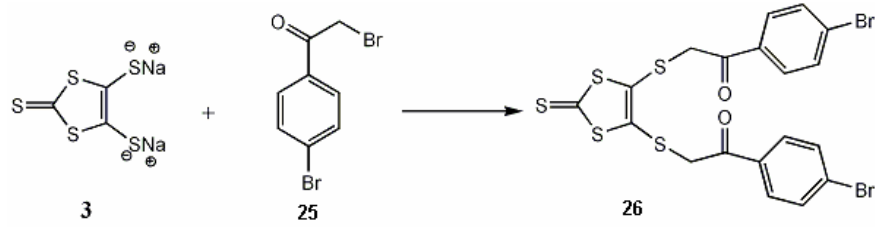
1,1 gr (2mmol) 4,5-bis(dodecylthio)-1,3-dithiole-2-thione, **21**, maddesi, 5 ml CHCl_3 'de çözülür. 2 gr (6 mmol) civa asetat ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$) ve 5 ml glacial asetik asit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Sodyum karbonat-saf su çözeltisi (2x50 ml) ve saf su (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur, süzülür. Döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 90 verimle **22** elde edildi. Ürün : 0,80 gr

3.2.15. 2-(4,5-bis(dodesiltiyo)-1,3-ditiyol-2-yliden)-5,6-difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin sentezi, (**23**)



1 g (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one **9** maddesi ve 1,45g (2.8 mmol) 4,5-bis(dodesiltiyo)-1,3-ditiyol-2-one **22** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit (EtO) $_3\text{P}$ içinde azot (N_2) atmosferinde 130°C sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **10**, **23**, **24**. Daha sonra (EtO) $_3\text{P}$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 30/1 hekzan/diklorometan çözücü karışımı ile saflaştırılır. Kolondan gelen ikinci fraksiyon **23** saf olarak elde edildi. Ürün verimi: %45 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.13 (m, 10), 2.79 (t, 4), 1.58 (m, 8), 1.24 (m, 32), 0.86 (t, 6)

3.2.16. 1-(4-bromfenil)-2-{5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-etanon sentezi, (26)



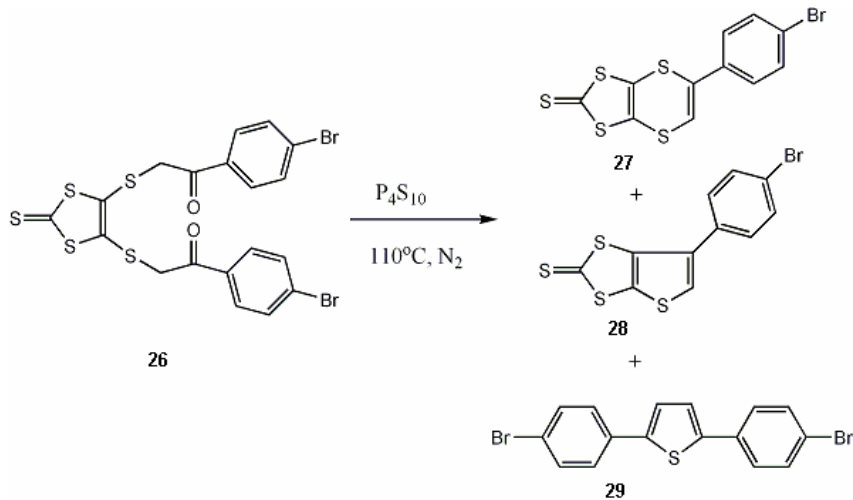
1.1 gr (4,5 mmol) dianyon tuzu **3**, 50 ml kuru THF içerisinde çözülür. 2,5 gr (9 mmol) 2,4'-dibromoasetofenon **25**, 40 ml kuru THF içerisinde çözülerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent döner buharlaştırıcıda uçurulur ve katı, CH₂Cl₂ ve su ile ekstrakte edilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir ve **26** maddesi portakal renkli bir katı olarak alınır.

Verim : % 65 , E.N.: 140-143 °C, ¹H-NMR(DMSO) δ 7.9 (d, 4), 7.75 (d, 4), 4.69 (s, 4)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ 210.7 (C=S), 192.6 (C=O), 144, 133.7, 131.7, 130.4, 127.9, 42.7

M⁺ m/z 592

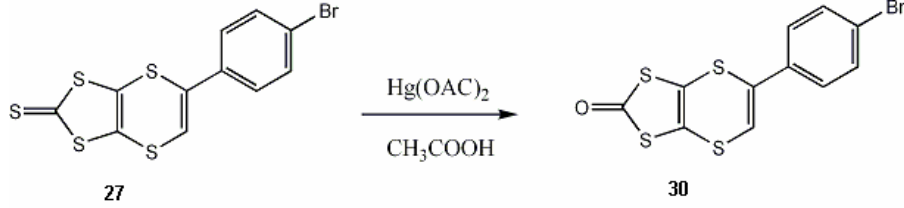
3.2.17. 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-tiyon sentezi, (27)



0,5 gr (0,84 mmol) 1-(4-bromfenil)-2-{5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-etanon **26** ve 0.38 gr (0.86mmol) P₄S₁₀, azot altında, kuru toluen içerisinde 1.5 saat reflux edilir. Reaksion sonunda oluşan çökelti CH₂Cl₂ ile 3 defa reflux edilir ve dekante edilir. Solvent tamamen uçurulur. Kalan kısım 2:1 Hekzan/ CH₂Cl₂ karışımıyla kolon kromatografisinde ayrılır. Kolondan

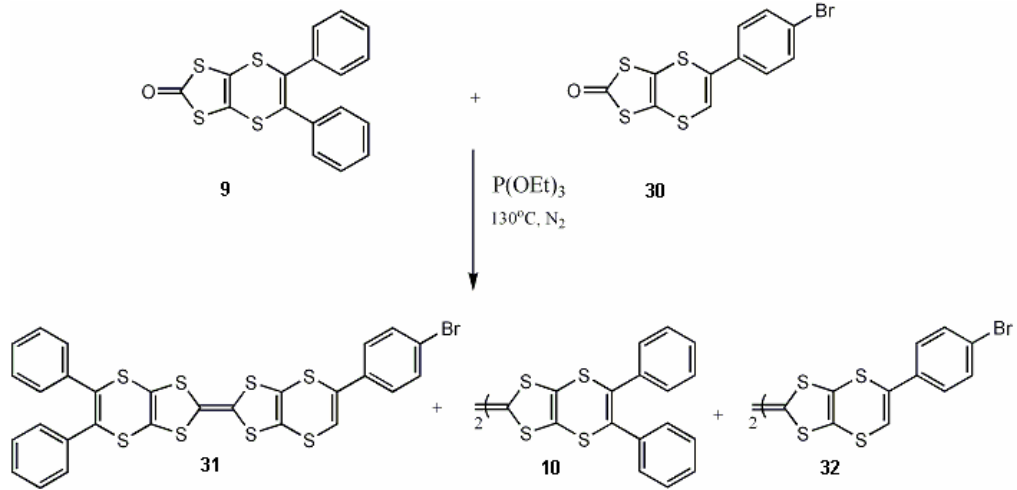
sırası ile **29**, **27**, **28** numaralı maddeler alınır. Verim : % 37 (0,12 gr) , E.N.: 150-152 °C ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.41 (m, 4), 6.66 (s, 1), ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 214.6 (C=S), 141.2, 133.9, 132.1, 129.3, 128.8, 124.1, 118, M⁺ m/z 377

3.2.18. 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (**30**)



0,35 gr (9,27 mmol) 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiin-2-tion, **27**, maddesi, 20 ml CHCl₃'de çözülür. 0,73 gr (2,29 mmol) civa asetat (Hg(OAc)₂) ve 8 ml glacial asetik asit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Sodyum karbonat-saf su çözeltisi (2x50 ml) ve saf su (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür. Döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 90 verimle **30** elde edildi. Ürün : 0,28 gr, Verim : % 85

3.2.19. 2-(5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6-dipfenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin sentezi, (**31**)



1 gr (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one **9** maddesi ve 1.01 gr (2.8 mmol) 5-(4-bromofenil)-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiin-2-one **30** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit (EtO)₃P içinde azot (N₂) atmosferinde 130°C sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **10**, **31**, **32**. Daha sonra (EtO)₃P vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 10/1 hekzan/diklorometan çözücü

karışımı ile saflaştırılır. Kolondan gelen ikinci fraksiyon **31** saf olarak elde edildi.

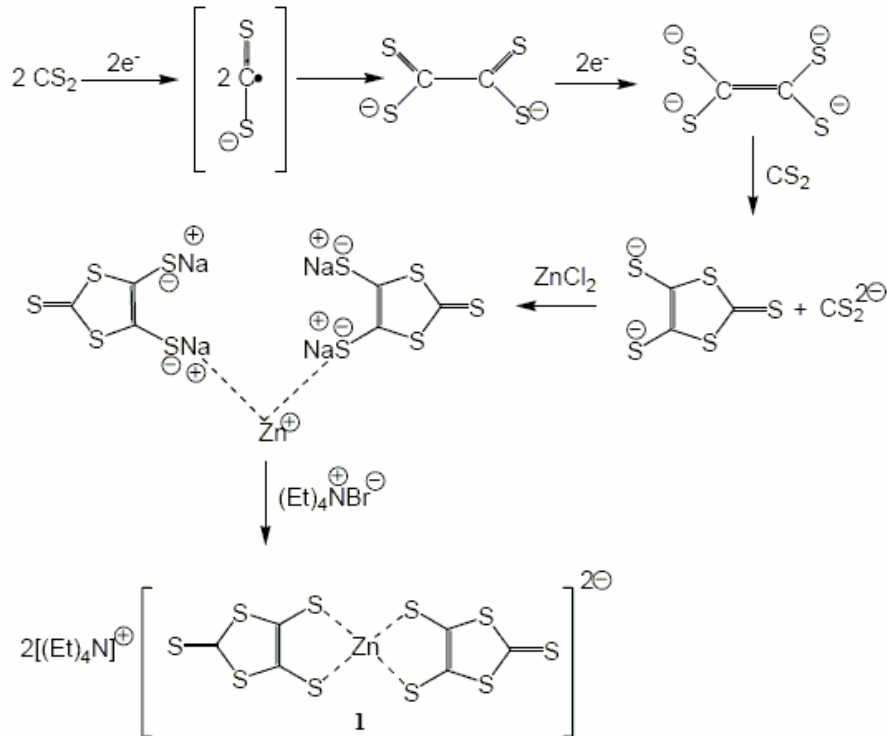
Ürün verimi: %45

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyo oxoditiyole -4,5-ditiyolat)zinkat] (1) oluşum mekanizması

Çinko kompleksi olarak bilinen (1) bileşiğin literatürde sentezi mevcut olup bir çok değişik araştırma grubu tarafından TTF kimyasında kullanılmıştır. Bu bileşiğin sentez edilmesi karbon disülfür gibi küçük molekülden çıkarak kompleks yapılı bir bileşik sentez edilmiştir. Bileşiğin sentez aşamaları fazla olmasına rağmen elde edilen ürünün verimi %80 ile %90 aralığındadır. Bu ürün için önerilen mekanizma Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Çinko kompleksinin oluşum mekanizması

**4.1.2. 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-b]1,4]ditiyine-2-tiyon, (6),
5-Benzil-5-fenil-[1,3]ditiyolo[4,5-d][1,3]ditiyole-2-tiyon, (7),
4,5-difeniltiyeno[2,3-d]1,3ditiyol-2-tiyofen, (8)**

1,8-diketon **15** ürünün fosfor pentasülfid ile olan halka kapanma reaksiyonu sonucunda **6**, **7**, **8** nolu ürünler sentez edilmiştir. Fakat **7** ve **8** nolu ürünler fosforpentasülfid ile 110°C de ve azot atmosferi altında sentez edildikleri halde, **6** nolu ürünün oluşmadığı belirlendi. Aynı reaksiyon, koşullar aynı tutularak fosforpentasülfid yerine LR kullanıldığında aynı ürünler oluştuğu halde **6** nolu ürünün yine oluşmadığı belirlendi. Daha sonra ürünlerin oluşum mekanizmasından **6** nolu ürün 110°C de aydınlık ortamda radikal olarak **8** nolu ürüne dönüştüğü belirlendi. Bu nedenle reaksiyon karanlık ortamda yapıldı. Reaksiyonun diğer koşullar aynı tutularak sadece karanlık ortamda tekrar edildiğinde **8** nolu ürünün eser miktarda oluştuğu ve **6** nolu ürünün ana ürün olarak meydana geldiği tespit edildi. Bu ürünlerin elde edilmesi için önerilen halka kapanma mekanizması ve **6** ürünün **8** nolu ürüne dönüşme mekanizmaları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de gösterilmiştir. **7** nolu ürünün her iki koşulda oluştuğu belirlendi. Bu ürünlerin LR veya P₄S₁₀ kullanmadan diğer reaksiyon koşulları aynı tutulduğunda yapılan analizler sonucunda keton ürünlerinin reaksiyon vermedikleri belirlendi. Bu nedenle halka kapanmasının gerçekleşmesi için ürünün LR veya P₄S₁₀ ile tiyoketonlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu sonuçlar mekanizmanın doğruluğunu destekleyen özelliklerden birkaçıdır.

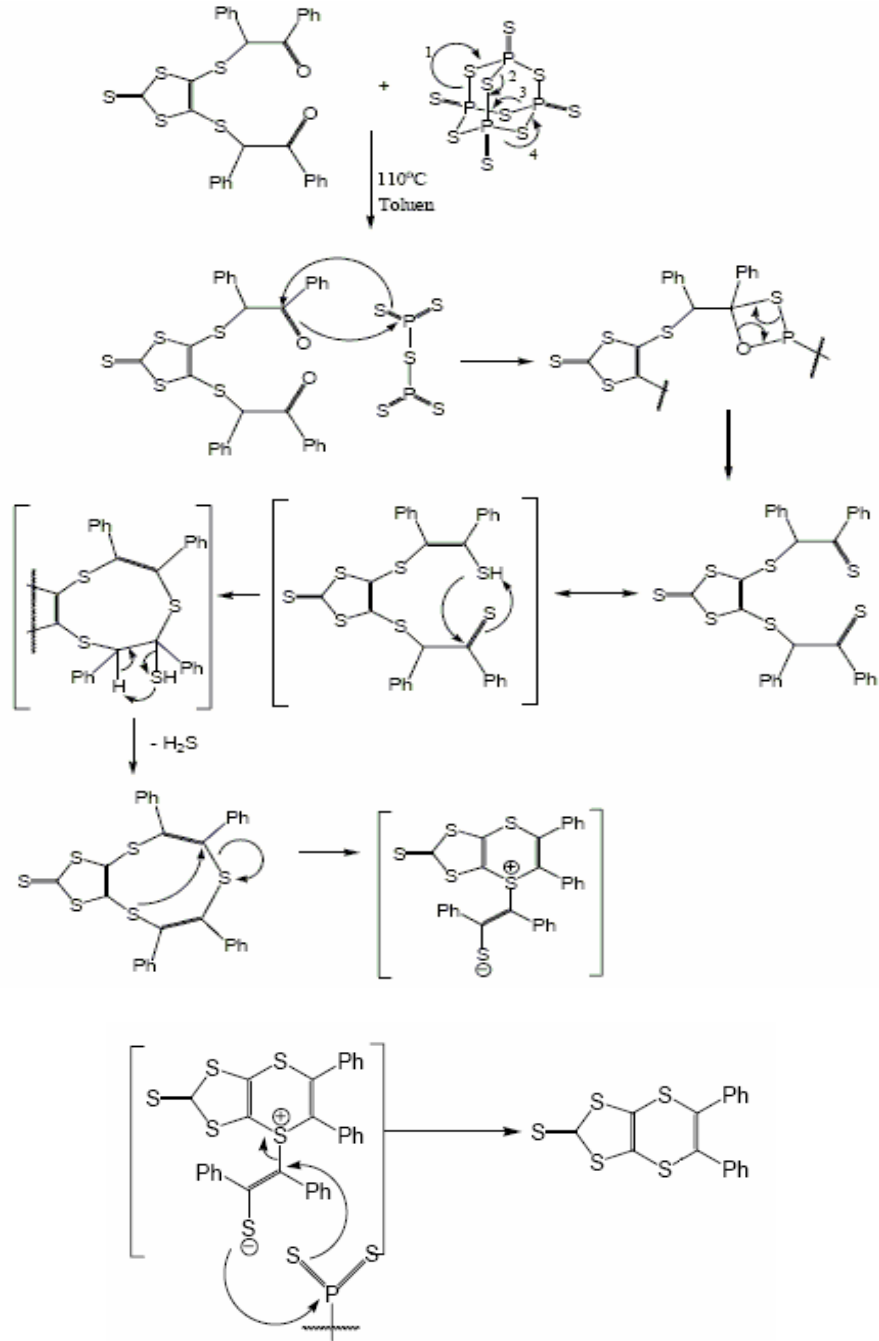
4.1.3. Yan Ürünün (2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene, 29) Oluşum Mekanizması

5-(4-bromophenyl)-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione **27**, bileşiğinin oluşumu sırasında yan ürün olarak elde edilen 2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene, **29** bileşiğinin oluşum mekanizması Şekil 4.4 te gösterilmiştir.

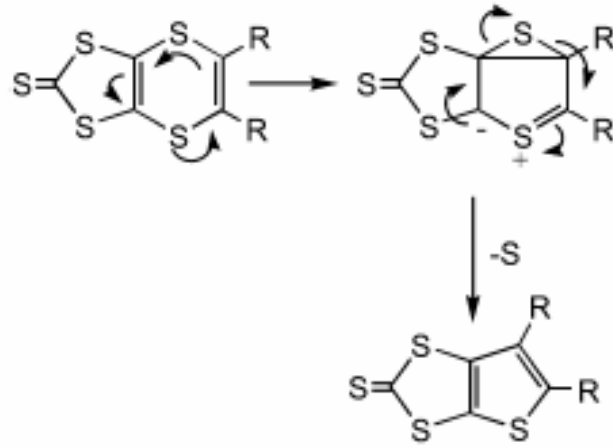
4.1.4. Tiyoketon bileşiklerinin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyonları

Tiyoketon bileşikler kloroform ve glacial asetik asit ortamda civa asetat ile reaksiyona girerek ketonlarına yüksek verimde dönüşmektedir. Tez çalışmasında sentezlenen tiyoketon olan **6**, **11**, **16**, **21** ve **27** nolu bileşikler civa asetat ile kloroform ve glacial asetik asit içerisinde kolay reaksiyona girerek %80 -%90

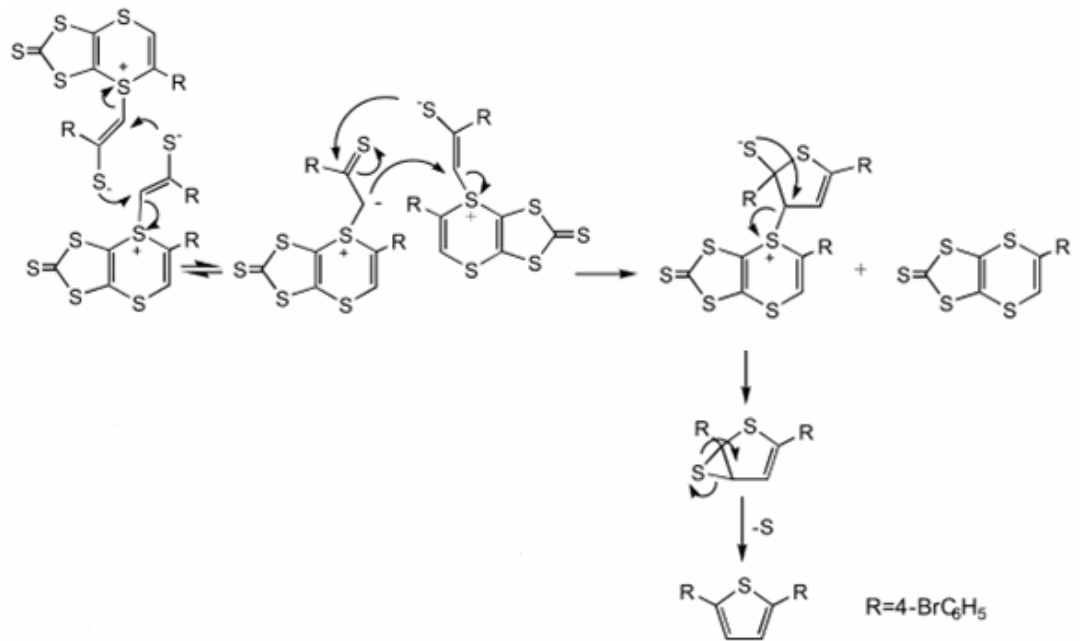
aralığında yüksek verimde ürünler elde edilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda ürünlerde herhangi bir bozulmanın olmadığı ve reaksiyonun sadece tiyoketon üzerinden oluştuğu için ürün verimleri yüksek olmaktadır. Reaksiyon için önerilen mekanizma Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



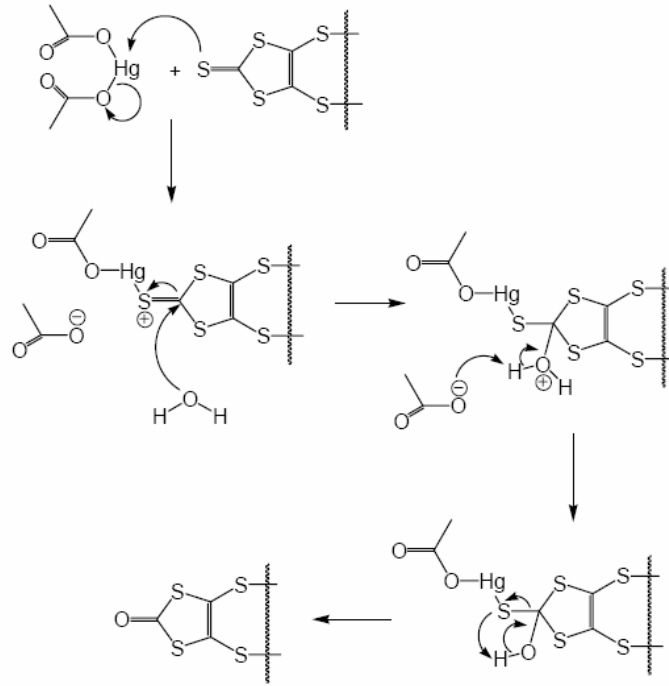
Şekil 4.2. 5,6-Diphenyl-[1,3]dithiolo[4,5-b]1,4)dithiine-2-thione (6) maddesiden 4,5-difeniltiyeno[2,3-d]1,3ditiyol-2-tiyofen (8) elde edilme mekanizması



Şekil 4.3. Ditiyin halkasının tiyofen halkasına dönüşümü



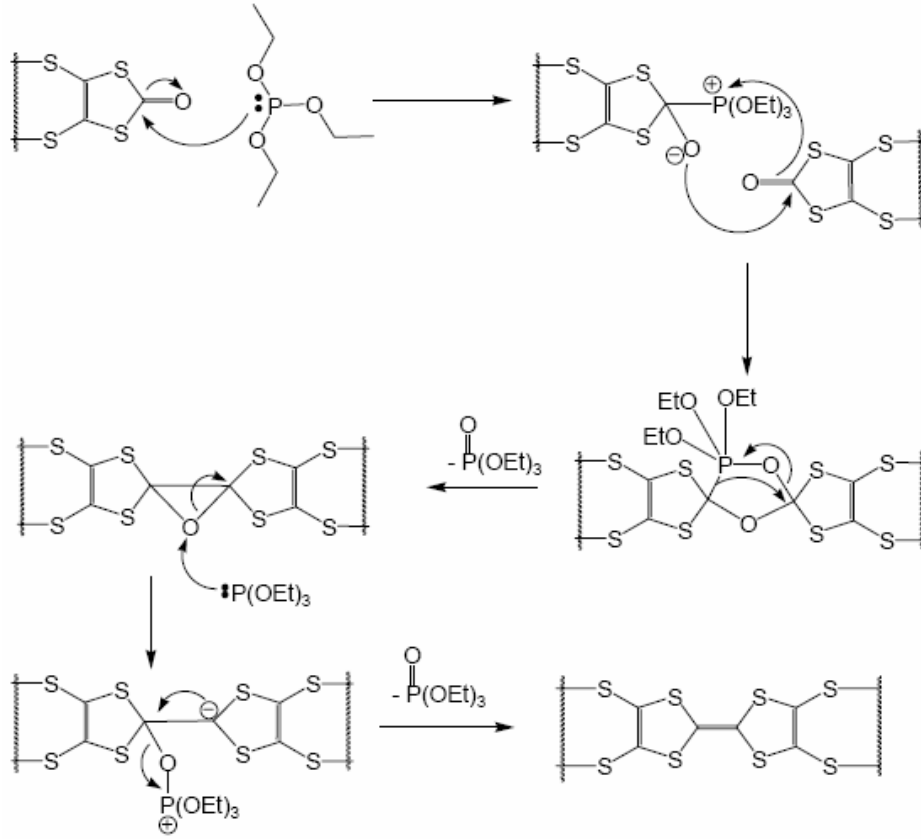
Şekil 4.4. 2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene'in oluşum mekanizması



Şekil 4.5. Tiyoeton bileşiklerin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyon mekanizması

4.1.5. Kenetleme (Couple) Reaksiyonu

Karbonil gruplar trietilfosfat ile “couple” reaksiyonlarına girerek alkenleri oluştururlar. Literatürlerde en yaygın olarak bilinen alken sentezi witting reaksiyonudur. Bu reaksiyonda ketonlar witting ylde ile reaksiyona girerek alkenleri oluştururlar. Bu yöntemin bu tür bileşiklere uygulanması ile “couple” sonucunda alken ürünleri oluşturmamaktadır. Çünkü ylde oluşturmamaktadırlar. Bu nedenle direk ketonların birbirleri ile olan ‘couple’ reaksiyonu sonucunda alkenlerin elde edilmesinde trietilfosfat kullanılmaktadır. Trietilfosfatın alken oluşturma mekanizması ile trifenil fosfit ylde tamamen farklıdır. Tez çalışmasında sentez edilen yarım TTF bileşikler **9**, **12**, **17**, **22** ve **30**, trietilfosfat “couple” reaksiyonuna girerek TTF’lerini oluşturdu. Bu bileşiklerin sentez mekanizmaları Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Bileşiklerin kendi ketonları ile reaksiyonunda self couple ürünü olarak tek bir ürün oluşturmaktadır. Farklı iki keton trietilfosfat ile reaksiyona girdiğinde cross couple reaksiyon ürünü ve her bir ketonun kendi self ‘couple’ olarak toplam üç ürün elde edilmektedir. Yarım TTF ketonlar trietilfosfat içinde 130°C de azot atmosferi altında 2 saat içinde reaksiyona girerek TTF lerini oluşturmaktadır.

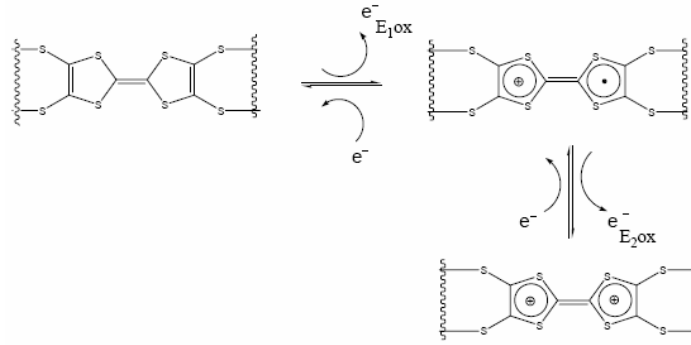


Şekil 4.6. Yarı TTF türevli keton bileşiklerin trietilfosfat ile olan “couple” (kenetleme) reaksiyon mekanizması

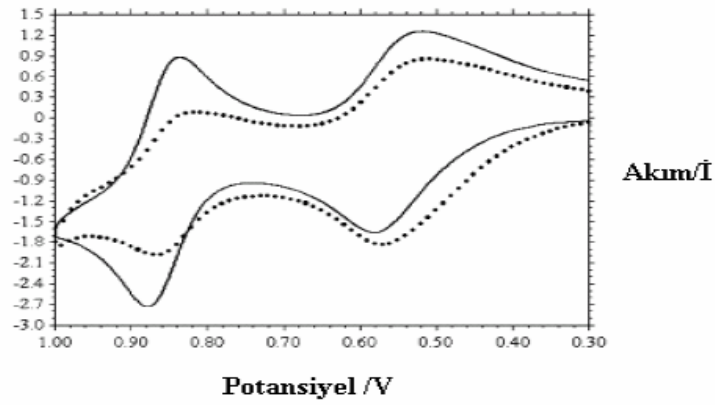
4.2. Siklik voltametri ölçümleri (CV)

Siklik voltametri ile bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ölçülebilmektedir. Bir bileşiğin yükseltgenme potansiyeli düşük ise yapısındaki elektroni kolay uzaklaştırır. Bu özellikteki bileşikler iyi birer potansiyel organik süper iletken özellik sergileyebilmektedirler. TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması tiyol birimlerinde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal mekanizmaları Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Sentez edilen TTF türevli bileşiklerin CV ölçümü 1mM CH₂Cl₂ çözeltisi, TBABF₄ (0.1 M), Ag/AgCl, 115 mVs⁻¹ koşullarında yapılmıştır. Bileşiklerin I. Ve II. Oksidasyon potansiyelleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. TTF türevli bir bileşiğinin oksidasyon ve indirgeme potansiyel değerleri ile birlikte akım aynı değerdedir.

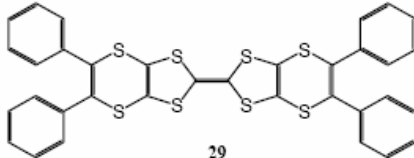
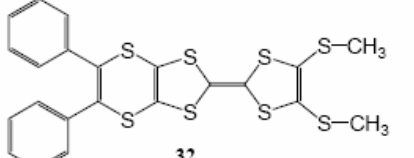
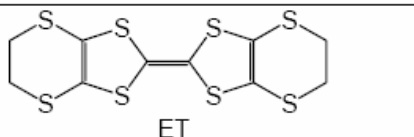


Şekil 4.7. TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması



Şekil 4.8. TTF türevli bileşiğin Siklik voltametri diyagramı

Tablo 4.1. TTF bileşiklerin I. ve II. oksidasyon potansiyelleri

Sentez edilen TTF türevli Bileşikler	$E_{1/2}^1$ V	$E_{1/2}^2$ V	ΔE
 29	0.54	0.72	0.18
 32	0.36	0.59	0.23
 ET	0.46	0.71	0.25

KAYNAKLAR

- [1] **Petty M. C., Bryce M. R. and Bloor D.**, 1995. An Introduction to Molecular Electronics, Oxford Univ. Pres.
- [2] **Shirakama H., Lois E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. and Heeger A. J.**
H., 1977. New Research Directions In Chemistry Of Organic Conductors , *J. C. S., Chem. Comm.*, 578.
- [3] **Acker D. S. and Hertler W. R.**, 1962. Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan, *J. Am.Chem. Soc.*, **84**, 3370; **Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E. and Mochel W. E.**, 1962. Substituted Quinodimethans. 11. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374.
- [4] **Wudl F., Smith G. M., Hufnagel E. J.**, 1970. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453; **Coffen D. L.**, 1970. Condensation of carbon disulfide with dimethyl acetylenedicarboxylate, *Tetrahedron Lett.*, **v11**, 30, 2633.
- [5] **Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V. J., Perlstein J. H.**, 1973. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948;
- [6] **Bechgaard K., Carneiro K., Rasmussen F. B., Olsen M., Rindorf G., Jacobsen C. S., Pedersen H. J. and Scott J. E.**, 1981. superconductivity in an organic solid. Synthesis, structure, and conductivity of bis(tetramethyltetraselenafulvalenium) perchlorate, (TMTSF)₂ClO₄, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2440
- [7] **Mizuno M., Garito A. F. and Cava M. P.**, 1978. Organic Metals - Alkylthio Substitution Effects In Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **18**.
- [8] **Williams J. M., Kini A. M., Wang H. H., Carlson K. D., Geiser U.**,

- Montgomery L. K., Pyrka G. J., Watkins D. M., Kommers J. M., Boryschuk S. J., Strieby A. V., Kwok W. K., Schirber J. E., Overmeyer D. L., Jung D. And Whangbo M-H,** 1990. From semiconductor-semiconductor transition (42 K) to the highest-Tc organic superconductor, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (T_c = 12.5 K), *Inorg. Chem.*, **29**, 3272.
- [9] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. and Heeger A. J.,** 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X, *Chem. Commun.*, 578.
- [10]** http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, 17/04/07
- [11] Bernier P., Lefrant S. and Bidan G.,** 1999. Advances in Synthetic Metals; Twenty Years of Progress in the Science and Technology, Elsevier.
- [12] Saçak, Mehmet,** 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.
- [13] Roth S., Ehringer K., Menke K., Peo M. and Schweizer R J.,** 1983. Magnetoresistance And Corbino Resistance Of Iodine Doped-Polyacetylene, *J. Phys. Suppl.*, **C3**, 69
- [14] Shirakawa H., Macdiarmid A.G., and Heeger J.,** 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X, *J. Chem.Soc. Chem. Com.*, 578.
- [15] Torrance J. B.,** 1979. Difference Between Metallic And Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (Tcnq) - How To Design An Organic Metal, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79.
- [16] Batail P., Boubekur K., Fourmigué M. and Gabriel J.-C. P.,** 1998. Electrocrystallization, an invaluable tool for the construction of ordered, electroactive molecular solids, *Chem. Matter.*, **10**, 3005.
- [17] Heinze J.,** 1984. Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **23**, 831.

- [18] **Cherkasov R. A., Kutyrev G. A. and Pudovik A. N.,** 1985. Tetrahedron report number 186 : Organothiophosphorus reagents in organic synthesis, *Tetrahedron* Vol.41, **13**, pp 2567-2624.
- [19] **Mark R.St., Foreman J., Alexandra M., Slawin Z., and Woollins J. D.,** 1996. Electron-Transfer Sensitized Photolysis of Onium Salts *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 3653-3657.
- [20] **Bertrand G. and Baceiredo A.,** 1980. Photolytic rearrangement of phosphorus azide : evidence for a transient metaphosphonimide, *Tetrahedron Lett.* **21**, 5015.
- [21] **Sudalai A., Kanagasabapathy S. and Beniewicz B.C.,** 2000. Phosphorus Pentasulfide: A Mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters, *Org. Lett.*, Vol.2, No.20, 3213.
- [22] **Kiryanov A., Sampson P., and Seed A.,** 2001. Synthesis of 2-Alkoxy-Substituted Thiophenes, 1,3-Thiazoles, and Related S-Heterocycles via Lawesson's Reagent-Mediated Cyclization under Microwave Irradiation: Applications for Liquid Crystal Synthesis, *J.Org. Chem.*, **66**, 7925.
- [23] **Pouwer K., Vries T.R., Havinga E.E., Meijer E.W. and Wynberg H.,** 1988. Poly-1,4-Diketones Obtained By The Stetter Reaction - A New Route To Conducting Heterocyclic Polymers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 1432.
- [24] **Nakayama J., Nakamura Y., Murabayashi S. and Hoshino M.,** 1987. Preparation Of Alpha-Quinquethiophenes And Alpha-Septithiophenes And Their Positional Isomers, *Heterocycles*, **26**, 939.
- [25] **Ishii A, Omata I, Umezawa K, and Nakayama J,** 2000. Formation, structure, and thionation of 1,2,4,5-tetrathianes [cis- and trans-3,6-bis(1,1,3,3-tetramethyl-4-oxo-4-phenylbutyl)-1,2,4,5-tetrathianes], *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 729- 732 .
- [26] **Turksoy F., Wallis J. D., Tunca U. and Ozturk T.,** 2003, An in depth study of the formation of new tetrathiafulvalene derivatives from 1,8-diketones, *Tetrahedron*, **59**, 8107.

- [27] Wallis J.D., and Griffiths J.-P., 2005. Substituted BEDT-TTF derivatives: synthesis, chirality, properties potential applications, *J.Mater.Chem.*, **15**, 347 –365.
- [28] Schukat G., and Richter A.M., 1993. Fanghanel E. *Sulfer Reports*, **14**, 245.
- [29] Becher, J., Lau J. And Mork P., 1998. Tetrathiafulvalenes .27. Syntheses And Properties of Cis-Isomers And Transisomers Of Dihydrophenanthreno-Tetrathiafulvalenes, *Electronic Materials*.
- [30] Bryce M., 2000. Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile pi-electron systems in materials chemistry, *J.Mater.Chem.*, **10** (2), 589
- [31] Segura J.L., and Martin N., 2001. Hyperlipidemia and glucose level control in type 2 diabetes mellitus patients from west of Mexico, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **40**, 1372
- [32] Bryce M. R., Batsanov A. S., Finn T., Hansen T. K., Moore A. J., Howard J. A. K., Kamenjicki M., Lednev I. K.,and Asher S. A., 2000. ab initio studies on molecular conductor (BEDSe-TTF)(2)[Fe(CN)(5)NO], *Eur. J. Org. Chem.*, 933.
- [33] Krief A., 1986. Syntheses of tetraheterofulvalenes and of vinylene triheterocarboxates-strategy and practice, *Tetrahedron*, **42**, 1204.
- [34] Moore A. J.,and Bryce M. R., 1991. The synthesis of 2H-1,3-dithiolium salt direct through TTF analogue, *Synthesis*, **26**.
- [35] Ozturk T., 1996. An unusual reaction of Lawesson's reagent with 1,8-diketones: A synthesis of fused 1,4-dithiins and thiophenes, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2821
- [36] Prinzbach H., Berger H., Lüttringhaus A., 1965. Couple Reaction of new TTF analogues, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 435.
- [37] Klingsberg E., 1964. The 1,3-Dithiolium Cation and Some Related Dithioles, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5290.
- [38] Hsu S.-Y., and Chiang L.Y., 1987. An efficient synthesis of alkyl and aryl chalcogenated derivatives of tetrathiafulvalene”, *J. Org. Chem.*, **52**, 3444.

ÖZGEÇMİŞ

Engin Aytaç Aydın, 1982 yılında Almanya’da dünyaya geldi. Orta Öğrenimini Fenerbahçe Lisesinde tamamladı. 2001 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Ed. Fak. Kimya Bölümünden 2005 yılında oldu. Halen 2005 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik programında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.

Yayınlar

1 - " Electrochromic properties of poly(diphenyldithieno[3,2-b;20,30-d]thiophene)", Olcay Mert, Elif Sahin, Erdal Ertas, Turan Ozturk, Engin A. Aydın, Levent Toppare, Journal of Electroanalytical Chemistry, **2006**, 591 53–58