**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# 2,6-DİTİYOFEN-2-İL-3,5-BİS(4-(TİYOFEN-2-İL)FENİL)DİTİYENO(3,2-*b*;2',3'-*d*)TİYOFEN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Suzan BAŞLILAR**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**HAZİRAN 2013**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# 2,6-DİTİYOFEN-2-İL-3,5-BİS(4-(TİYOFEN-2-İL)FENİL)DİTİYENO(3,2-*b*;2',3'-*d*)TİYOFEN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Suzan BAŞLILAR**
**(509101080)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK**

**HAZİRAN 2013**

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 5091010980 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Suzan BAŞLILAR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"2,6-DİTİYOFEN-2-İL-3,5-BİS(4-(TİYOFEN-2-İL)FENİL)DİTİYENO(3,2-*b*;2',3'-*d*)TİYOFEN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini asağıda imzaları olan iüri önünde basarı ile sunmustur.

| | | |
|---|---|---|
| **Tez Danışmanı :** | **Prof. Dr. Turan Öztürk**<br>İstanbul Teknik Üniversitesi | ..... |
| **Jüri Üyeleri :** | **Prof. Dr. Esma Sezer**<br>İstanbul Teknik Üniveristesi | ..... |
| | **Prof. Dr. Mehmet Eroğlu**<br>Marmara Üniveristesi | ..... |

**Teslim Tarihi :** **3 Mayıs 2013**
**Savunma Tarihi :** **3 Haziran 2013**

***Aileme,***

## ÖNSÖZ

Değerli tez denışmanım Prof. Dr. Turan Öztürk'e;

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım; başta İpek Ösken olmak üzere, Billur Emine Seviniş, Canan Şahin, Büşra Köroğlu, Neslin Naldöğen, Aslı Çapan, Onur Şahin ve diğer çalışma arkadaşlarıma;

Çok değerli arkadaşlarım, Hale Başlılar, Pelin Gök, Elif Erkman, Adil Alkaş, Damla Benibol, Aydan Dağ ve I'll rest after death grubuna;

Her şey için aileme,

Çok teşekkür ederim.

Mayıs 2013

Suzan BAŞLILAR
(Kimya Öğretmeni)

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ** ..... vii
**İÇİNDEKİLER** ..... ix
**KISALTMALAR** ..... xi
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... xiii
**ÖZET** ..... xvi
**SUMMARY** ..... xviii
**1. GİRİŞ** ..... 1
**2. GENEL BİLGİ** ..... 3
2.1 Ditiyenotiyofenler ..... 3
2.1.1DTT için çeşitli sentez yöntemleri ..... 4
2.2 Poliditiyenotiyofenler ..... 6
2.3 Band Teori ..... 7
2.4 Doplama ..... 9
2.5 Fosfor Pentasülfit ($P_4S_{10}$) ..... 10
2.6 Elektrokromizm ..... 11
2.6.1 İletken polimerlerde elektromizm ..... 12
2.7 Elektrokromik Cihazlar ..... 13
2.7.1 Elektrokromik cihaz çeşitleri ..... 13
**3. DENEYSEL KISIM** ..... 15
3.1 Kimyasal Maddeler ..... 15
3.2 Kullanılan Cihazlar ..... 15
3.3 Sentezlenen Maddeler ..... 16
3.3.1 Tetrabromotiyofen sentezi ..... 16
3.3.2 Dibromotiyofen sentezi ..... 16
3.3.3 1,8- diketon sentezi ..... 17
3.3.4 Halka kapama reaksiyonu ..... 18
3.3.5 NBS'le bromlama reaksiyonu ..... 19
3.3.6 Monobor tiyofen eldesi ..... 19
3.3.7 Suzuki kenetleme reaksiyonu ..... 20
3.3.8 Döngülü voltametriyle (CV) çalışma ..... 20
3.3.9 P(Th4DDT)'ün elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ..... 21
3.3.10 Jel elektrot ..... 21
3.3.11 P(Th4DTT)/PEDOT elektrokromik cihazının oluşturulması ..... 21
**4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA** ..... 23
4.1 Reaksiyonlar İçin Önerilen Mekanizması ..... 23
4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşumu ..... 23
4.1.2 3,4-dibromotiyofeni oluşumu ..... 23
4.1.3 1,8-diketon oluşum mekanizması ..... 24
4.1.4 DTT halka kapama mekanizması ..... 24
4.1.5 NBS'le bromlama mekanizması ..... 25
4.1.6 Suzuki kenetleme reaksiyonu mekanizması ..... 25

4.2 Yapılan Ölçümler Ve Sonuçları ……..……..…..…..... 26
4.2.1 Th4DTT'nin CV değişimleri …..……..……..... 26
4.2.2 p(Th4DTT)'nin spektrokimyasal çalışması….……..…..……..….27
4.2.3 p(Th4DTT)'nin elektrokromik değişimi……..……..28
4.2.4 p(Th4DTT)/PEDOT'un elektrokimyasal ölçümü……..….……...29
4.2.5 p(Th4DDT)/PEDOT'un elektrokromik değişimi……....……..30
4.2.6 p(Th4DTT)PEDOT'un kararlılık testi…….…….……..31
**KAYNAKLAR…….…….……33**
**EKLER……..……37**
**ÖZGEÇMİŞ……..41**

## KISALTMALAR

**AcOH** : Asetik Asit
**ACN** : Asetonitril
**CV** : Cyclic Voltammetry
**DBT** : Dibromotiyofen
**DCM** : Diklorometan
**DTT** : Ditiyenotiyofen
**ECD** : Elektrokromik Cihaz
**EDOT** : Etilendioksitiyofen
**HCl** : Hidroklorik Asit
**ITO** : İndiyum-Tin-Oksid
**n-BuLi** : n-butil Lityum
**NBS** : N-brom Süksinimid
**NMR** : Nükleer Manyetik Rezonans
**PC** : PropilenKarbonat
**PEDOT** : Polietilendioksitiyofen
**Ph** : Fenil
**PMMA** : Polimetil Metakrilat
**pT** : Politiyofen
**pTSA** : Para-toluen Sülfonik Asit
**$TBABF_4$** : TetrabutilammonyumTetrafloroborat
**TBT** : Tetrabromotiyofen
**Tert-BuLi** : Tersiyerbutil Lityum
**THF** : Tetrahidrofuran
**$Th_4DTT$** : 2,6-(ditiyofen-2-il)-3,5-bis(4-(tiyofen-2-il)fenil)ditiyeno(3,2-*b*;2',3'-*d*)tiyofen
**TLC** : İnce tabaka kromatografi **(**Thin Layer Chromatography)
**Tp** : Tiyofen
**WL** : Dalga boyu

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


**Şekil 2.1** : Ditiyenotiyofen izomerleri ……... 3
**Şekil 2.2** : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi …….. 4
**Şekil 2.3** : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi …….. 5
**Şekil 2.4** : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi …….. 5
**Şekil 2.5** : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi ……..… 6
**Şekil 2.6** : Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi ……..... 6
**Şekil 2.7** : Poliditiyenotiyofen (pDTT) …….…. 7
**Şekil 2.8** : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları …….…….…. 8
**Şekil 2.9** : Doplanmış politiyofen …….. 9
**Şekil 2.10** : Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri ……. 9
**Şekil 2.11** : Fosfor pentasulfit ($P_4S_{10}$) …… 10
**Şekil 2.12** : Fosfor pentasülfitin ($P_4S_{10}$) ısı ile parçalanması ……..10
**Şekil 2.13** : Karboksilik asitlerin $P_4S_{10}$ ile reaksiyonu ……...11
**Şekil 2.14** : Polaron ve dejenere olmayan temel durum polimerlerde bipolaron bant diyagramları: (a) nötr, (b) hafif doplanmış ve (c) ağır doplanmış polimer..……....12
**Şekil 3.1** : Tetrabromotiyofen sentezi ……..…… 14
**Şekil 3.2** : Dibromotiyofen sentezi ……..…… 14
**Şekil 3.3** : 1,8-diketon sentezi …….. 15
**Şekil 3.4** : Halka kapama reaksiyonu ……..……..… 16
**Şekil 3.5** : Bromlama reaksiyonu ……...……..… 16
**Şekil 3.6** : Monobor tiyofen sentezi ……..……... 17
**Şekil 3.7** : Suzuki kenetlenme reaksiyonu …….……...17
**Şekil 4.1** : Tetrabromotiyofen oluşumu ……..……..….21
**Şekil 4.2** : Dibromotiyofen oluşumu …… 21
**Şekil 4.3** : 1,8-diketon oluşum mekanizması ……..……. 22
**Şekil 4.4** : Halka kapama mekanizması ……...……...…. 22
**Şekil 4.5** : Bromlama mekanizması …..…… 23
**Şekil 4.6** : Suzuki kenetleme reaksiyon mekanizması ……..…...…… 23
**Şekil 4.7** : $Th_4$DTT'nin CV polimerleştirilmesi ……..……. 24
**Şekil 4.8** : Farklı tarama hızlarında CV çalışması ……..….. 25
**Şekil 4.9** : P($Th_4$DTT)'nin UV-CV çalışması ……..…….25
**Şekil 4.10** : P($Th_4$DTT)'nin elektrokromik değişimi ……. 26
**Şekil 4.11** : P($Th_4$DTT/PEDOT'un UV-CV çalışması ……...….... 27
**Şekil 4.12** : ECD'nin elektrokromik değişimi ……..….…..… 28
**Şekil 4.13** : ECD'nin sabitlik testi ……..… 29

**2,6-(TİYOFEN-2-İL)-3,5-BİS(4-(TİYOFEN-2-İL)FENİL)DİTİYENO(3,2-*b*;2',3'-*d*)TİYOFEN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

## ÖZET

Endüstriyel uygulamalar ve bilimsel çalışmalarda konjuge polimerler ilgi odağıdır. Ditiyenotiyofenler, tiyofen halkalarında bulunan kükürt atomları sayesinde iyi elektron vericidirler. Dithienothiophenes (DTT) ve DTT türevleri malzemeler, elektrokromik cihazlar, enerji depolama, organik alan etkili transistörler, fotovoltaik aygıtlar, yarı iletkenler ve organik alan etkili transistörler gibi alanlarda elektronik ve optoelektronik gibi alanlarda umut verici özellikleri sergiliyor.

Bu çalışmada, DTT $Th_4$DTT türevi, sentezlendi ve bu malzeme elektrokimyasal uygulandı. $Th_4$DTT, Fouriertransforminfrared (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometrisi, hızlı bombardımanı kütle spektroskopisi (FAB-MS), veya yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi (HR-MS), ultraviyole ve görünür alan spektroskopisiyle (UV-VIS) karakterize edildi. Elektrokromik özellikleri incelemek için, döngülü voltametri (CV) kullanıldı. Elde edilen polimerin özelliklerini incelemek için, monomersiz ortamda, referans elektrot ve çalışma elektrotu olarak 2 Pt tel olarak ve karşı elektrot ve Ag / AgCl kullanıldı. Elektrokromik cihaz (Electrochromic Device, ECD), polyethylenedioxythiophene ile hazırlandı. $Th_4$DTT ve ethylenedioxythiophene (EDOT) ayrı ayrı ITO üzerine elektropolimerizasyonla kaplandı. Polimer kaplanan ITO yüzeylerinin arasına jel elektrot sürülerek, ECD sandviç gibi hazırlandı. ECD'a 0 ila 1.8 V arasında gerilim uygulandığında cihazın rengi turuncudan koyu mavi renklere doğru değiştiği gözlendi. Cihazın çalışma aralığının 0,0-1,8 V olduğu belirlendi. Cihazın, 10 saniye arasında değişen % 28'lik iyi bir optik kontrastı ve karalılığının iyi olduğu gözlendi.

**SYNTHESIS and ELECTROCHROMIC PROPERTIES of 2,6-(THIOPHEN-2-YL)-3,5-BIS(4-(THIOPHEN-2-YL)PHENYL)DITHIENO(3,2-*b*;2',3'-*d*)THIOPHENE**

## SUMMARY


Conjugated polymers have been drawing great attention due to their important applications in industry. Dithienotiopenes (DTT) have three sulfur atoms which make them rich in sulfur and good electron donors. Dithienothiophenes (DTT) and their derivatives are exhibiting promising properties applicable to electronics and optoelectronics such as electrochromic devices, energy storage, organic field effect transistors, photovoltaic devices and semiconductors.

In this work, a DTT derivative Th4DTT was synthesized and its electropolymerization was performed. Th4DTTwas characterized by Fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet–visible (UV–VIS) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry, fast bombardment mass spectrometry (FAB-MS) and high resolution mass spectroscopy (HR-MS).

The solution of 1 (0.3g, 5.93mmol) was dissolved in DMF (250ml) at room temperature and covered. The solution was stirred until it became $0^0$C in ice bath. NBS (0.316g, 1.77mmol) was added in dark environment. It was left stirring for 4 hours. After 4 hours it was allowed to warm to room temperature. The solution was poured into water. Stools were taken by filtration. The product 2 was purified with crystallization in toluene. (Yellow powder, 0.346g, 88%)

To the mixture of Pd0(PPh3)4 (%5), K2CO3 (2ml, 2M) and 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane 3 (0.569g, 2.71mmol) dissolved in THF (150 ml) and stirred for 0.5 h at room temperature under nitrogen atmosphere. 4 (0.3g, 0.451mmol) was added to mixture and the mixture was stirred for 2 days at 60 0C. It was then cooled to room temperature, filtered through celite. The organic layer was extracted with dichloromethane and dried over Na2SO4. The solvent was evaporated under reduced pressure. (Orange powder, 0.226g, 75%)

The electroactivities of the monomer and the polymer were studied by CV. Into a three component CV cell was placed two Pt wires, as counter and working electrodes, and Ag/AgCl as a reference electrode along with TBABF4 (0.1 M) mixture as a supporting electrolyte in DCM.

The electropolymerization of Th4DTT on ITO was performed in TBABF4 (0.1 M) in DCM solution under the constant potential of +1.5 V, for which the charge was optimized as 20 mC.

A mixture of TBABF4:PMMA:PC:ACN was prepared with a weight ratio of 3:7:20:70. TBABF4 and PMMA are dissolved in ACN. The mixture was stirring and heating until it became homogeneous. PC was added to plasticize the solution. Stirring and heating were continued until a gel was obtained.

Th4DTT and EDOT were separately prepared via electropolymerization on ITO. The gel electrolyte was spread between the two layers for the preparation of the ECD. The electropolymerization of Th4DTT on ITO was performed in TBABF4 (0.1 M) in DCM solution under the constant potential of +1.5 V (2.5x10-2C). The PEDOT layer was constructed by electropolymerization of EDOT (0.01 M in ACN) in 0.1 M TBABF4 in ACN under the constant potential of 1.4 V (1.9x10-2C).

Th4DTT was electropolymerized in a cyclic voltammetry cell, using Pt wires as counter and working electrodes and Ag/AgCl as a reference electrode. The oxidation and reduction potentials of the polymer were determined to be 1.37 and 0.89. A linear change in the cyclic voltammetry of the monomer-free polymer was observed at various scan rates i.e. 50, 100, 150, 200 and 250 mV/s.

P(Th4DTT) electrochemically coated on ITO cleaned with a monomer free solution to remove the unreacted monomers. The ITO was placed in a cuvette for a UV– VIS measurement. The changes in the absorbance were from 0 to +1.7 V. The neutral form of the polymer had two absorption peaks at 335 and 426 nm. When applied voltage increases, reduction were observed in the neutral state's peaks and a new bipolaron peak appeared at 721 and 1051 nm. The color of the polymer changed from orange to green then blue as the bathochromic shift took place.

Electrochromic materials ability to change color sharply and rapid switching between oxidized and neutral states are important. The switching time is the time taken from the highest transmittance value to the lowest. The switching experiments were performed at four different and fixed wavelengths 721 nm from 0 to 1.5 V. The switching time was found to be 5 s for each wavelength and the optical contrast was 31% at 731 nm.

The configuration of the ECD can be represented as ITO/P(Th4DTT)||gel electrolyte||PEDOT/ITO. While constructing the ECD, anodically coloring P(Th4DTT) was kept in its neutral form and cathodically coloring PEDOT was in its oxidized state. The color of P(Th4DTT) at 0.0 V was observed to be orange and the color of PEDOT layer was a transparent blue. When 0 V was applied, the color of the ECD was observed to be brown. As the potential was increased up to 1.2 V, the color of the ECD turned to green. When 1.8 V applied, the color of ECD turned to dark blue.

Chronoabsorptometry technique was used to perform the switching time measurements. The wavelength of the measurement was found to be 611 nm. The switching potentials were applied from 0 V to 1.8 V and the optical contrast (% $\Delta T$) was found to be 28%. The switching time was determined to be 10s.

An ECD's stability gives information about the lifetime of the device. Tests indicated that the ECD had a good stability with a continuous redox switching under applied potential range between 0.0 and 1.8 V even after 500 cycles.

In conclusion, electrochromic properties were then investigated by cyclic voltammetry (CV). Monomer-free experiment was conducted using Pt wire as a working and counter electrode and Ag/AgCl as a reference electrode. Electrochromic device (ECD) was constructed with polyethylenedioxythiophene. Th4DTT and EDOT were electropolymerized separately on ITO, and ECD was prepared sandwiching two ITO layers using a gel electrode. ECD had potential range of 0.0–1.8 V for operating the device between orange and dark blue colors. It had a good optical contrast of 28% with a switching time of 10 second. The ECD displayed a good stability.

# 1. GİRİŞ

Teknolojide elektrokromik çalışmalara büyük ilgi duyulmaktadır ve elektromik cihazlar birçok uygulama da kullanılmaktadır. Bu uygulamaların en umut vaat edici alanları mimari, otomotiv endüstrisi ve optik ekran ve lenslerin yapılandırdığı sektörlerdir[1]. Üzerinde en çok çalışılmış elektrokromik maddeler arasında okside edilmiş geçiş metaller, bazı siyanin türevler ve iletken polimerler bulunmaktadır[2].

Bir malzemenin elektrokromik araçlarda uygulanabilmesi için, malzemenin farklı renkleri arasında iyi optik kontrast özellik göstermesi ve polarite değişimlerine karşı hızlı renk değiştirme özelliği göstermesi gerekmektedir[3]. Bir elektrokromik araçta, karşıt-elektrot ya optik olarak pasif olabilir ya da elektrokromik olarak tamamlayıcıdır. İkinci durumda, elektrotlardan bir tanesinin oksitlenmesi durumunda, diğer elektrotlar kendi hallerini renkli, renksiz ve dengeleyici olarak değiştirir[4].

Normalde, bir elektrokromik araç "sandviç" düzenlenme biçiminde birleştirilir. Elektrokromik malzemeler, optik olarak saydam elektrotlar üzerinde kaplanmıştır ve iyonik iletken katmanın sistem boyunca iyon transferine izin vermesi gerekmektedir. Bu iletken katmanlar genellikle polimer elektrotlardır.

Bir elektrokromik cihazın etkili işleyiş gösterebilmesi için, bu özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir: elektrokromik verimlilik, optik hafıza, tepki zamanı, kararlılık[5]. Yeni elektrokromik filmler oluşturulurken, tatmin edici sonuçlar elde etmek için tüm bu özelliklerin aynı anda bulunması gerekmektedir.

Tezin ilerleyen kısımlarında, DTT türevi sentezinden ve sentezlenen bu maddeden elektrokromik cihaz oluşturulmasından bahsedilecektir

## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1 Ditiyenotiyofenler

Ditiyenotiyofenler (DTT), birbirine bitişik üç tiyofen halkasından oluşurlar. Tiyofen halkaları üzerinde bulunan sülfür atomlarının konumlarına göre farklı türevleri oluşur. Literatürde DTT'lerin altı tane izomeri bulunur (Şekil 2.1). Bunlar:

**1** ditiyeno[3,2–*b;*2',3'–*d*]tiyofen,

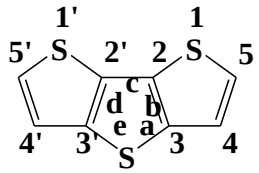
**2** ditiyeno[3,4-*b*;3',4'-*d]*tiyofen,

**3** ditiyeno[2,3–*b*;3',2'–*d]*tiyofen,

**4** ditiyeno[2,3–*b*;2',3'–*d*]tiyofen,

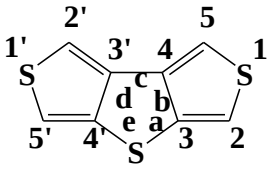
**5** ditiyeno[3,4–*b;*3',2'–*d*]tiyofen,

**6** ditiyeno[3,4–*b*;2',3'–*d*]tiyofen.



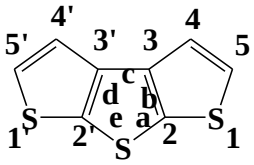
**Ditiyeno [3,2-b ; 2',3'-d] tiyofen**

**1**



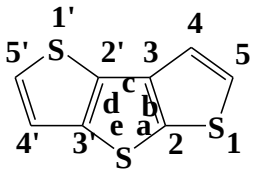
**[3,4-b ; 3',4'-d]**

**2**



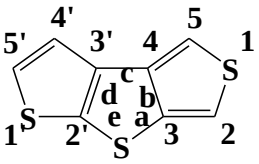
**[2,3-b ; 3',2'-d]**

**3**



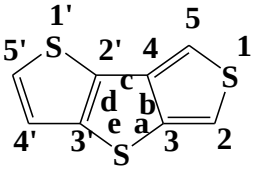
**[2,3-b ; 2',3'-d]**

**4**



**[3,4-b ; 3',2'-d]**

**5**



**[3,4-b ; 2',3'-d]**

**6**

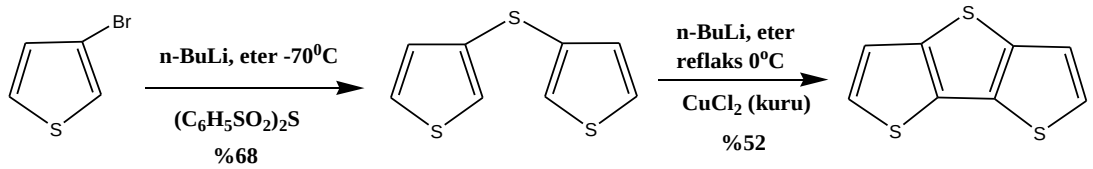
**Şekil 2.1 :**Ditiyenotiyofen izomerleri [6].

Bu bileşikler üç tiyofen halkasına sahiptir. Bu nedenle, sülfür atomları açısından zengindirler ve iyi bir elektron vericisidirler. DTT ve DTT polimerleri, fotoelektronik alanda, elektronik ve optelektronik özellik göstermektedir. Ortadaki tiyofen halkasının, sülfür atomuna sahip olmasından dolayı, kolay yükseltgenebilme yeteneğine sahiptir ve bu sayede floresans özelliği kazanır. DTT'lerin genel olarak

elektrolümünesans, fotokromizm, doğrusal olmayan optik kromoforlar, iki-foton absorpsiyonu, uyarılmış floresan, açık/kapalı oranlarında yüksek hızlı transistörler, iletken polimerler, biyolojik sistemler ve yük transferleri gibi elektronik ve optik materyallerde kullanım alanları oldukça fazladır. Grubumuz tarafından uygulanan sentez yönteminin en önemli özelliği 3- ve 4- konumunda farklı fonksiyonel grupların oluşturulabilmesidir.

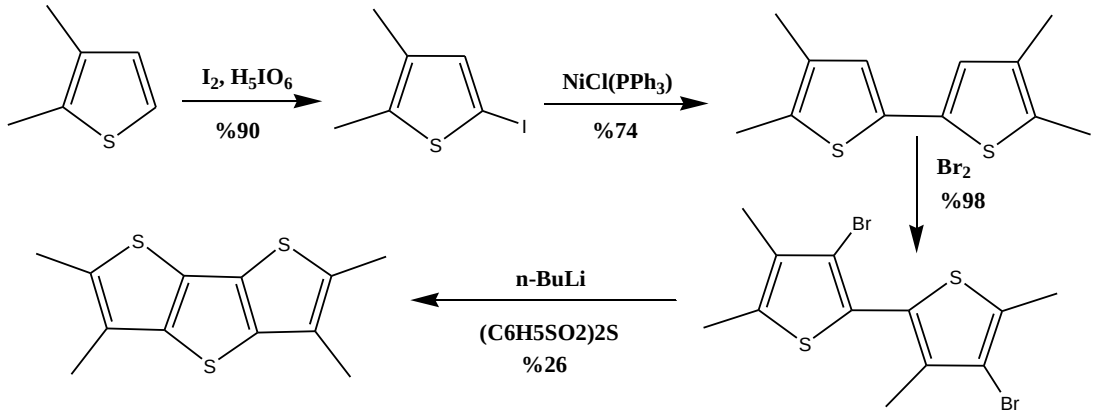
### 2.1.1 DTT için çeşitli sentez yöntemleri

İlk kez 1971 yılında Jong ve Janssen tarafından ditiyeno[3,2–*b*;2',3'–*d*]tiyofen bileşiği sentezlenmiştir [7]. 3-bromotiyofeni n-BuLi ile -70$^0$C'de lityumlanır, daha sonra bis(fenilsülfonil)sülfit eklenir ve 3,3'-ditiyenil sülfit elde edilir. Bu bileşik daha sonra n-BuLi ve $CuCl_2$ kullanılarak eter içerisinde oksidatif halka kapama reaksiyonu ile elde edilir.



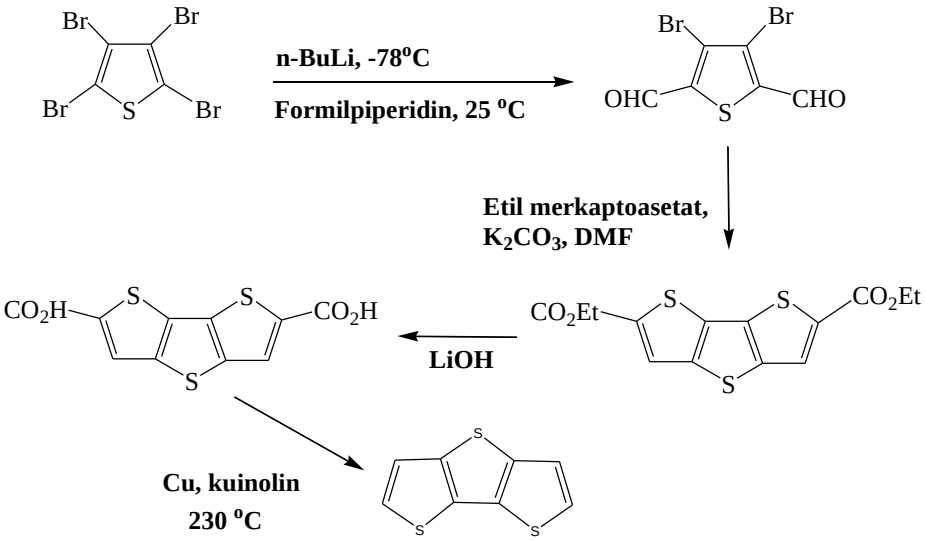

**Şekil 2.2 :** Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi.

1995 yılında başka bir yöntemle DTT halkası sentezlendi [8]. DTT türevi, 2,3-dimetiltiyofenden başlayarak dört basamakta elde edilir. 2,3-dimetiltiyofen iyotlanarakmonoiyotlanmışdimetiltiyofen elde edilir. Monoiyotlanmışdimetiltiyofen, nikel katalizörlüğünde dimerleştirilerek 2,3-dimetil-5-(4,5-dimetiltiyofen-2-il)tiyofen elde edilir. Brom ilavesiyle bromlama yapılır ve 3-brom-2-(3-brom-4,5-dimetiltiyofen-2-il)-4,5-dimetiltiyofen elde edilir. Daha sonra n-BuLi ile lityumlama yapılır ve bis(fenilsülfonil)sülfit, sülfür kaynağı olarak kullanılarak merkez halka elde edilir. Son reaksiyon ile hedef DTT elde edilir (Şekil 2.3).



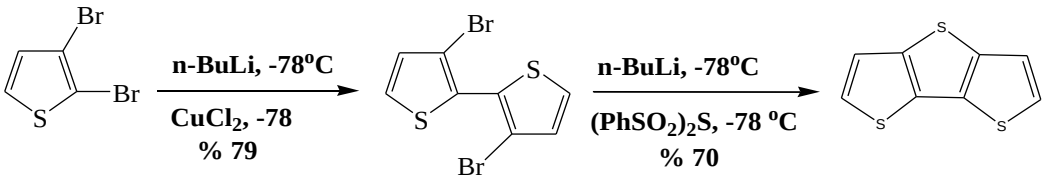

**Şekil 2.3 :**Ditiyenotiyofen (DTT) Sentezi

İki farklı ditiyenotiyofenin sentez yöntemi de 2002 yılında yayınlanmıştır [9,10]. Birinci sentezde tetrabromotiyofen n-BuLi ile lityumlanır sonra 1-formilpiperidin reaksiyona sokularak 3,4-dibromo-2,5-diformiltiyofen elde edilir. 3,4-dibromo-2,5-diformiltiyofen etil merkaptoasetat ile diester haline dönüştürülür. Diester, LiOH ile reaksiyona sokularak dikarboksilik asit türevi elde edilir. Kuinolin içinde bakır ile 230$^{o}$C de reaksiyon devam ettirildiğinde karboksiller uzaklaştırılır ve DTT elde edilir [9].



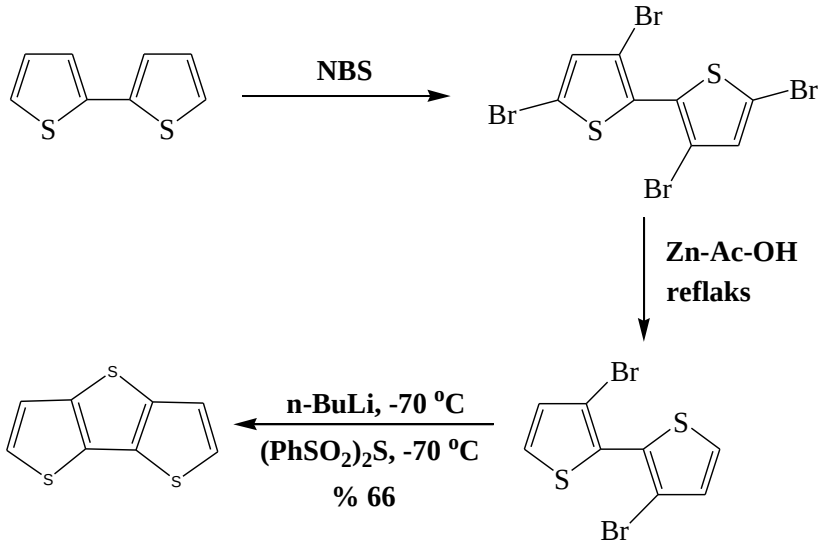

**Şekil 2.4 :**Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi.

İkinci sentez yönteminde 2,3-dibromotiyofen lityumlanır ve daha sonra $CuCl_2$ ile oksidatif birleşme gerçekleştirilerek 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen elde edilir [10]. Lityumlama ardından sülfür kaynağı olarak bis(fenilsülfonil)sülfit ile muamele aşamaları da gerçekleştirildiğinde DTT elde edilir.




**Şekil 2.5 :**Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi.

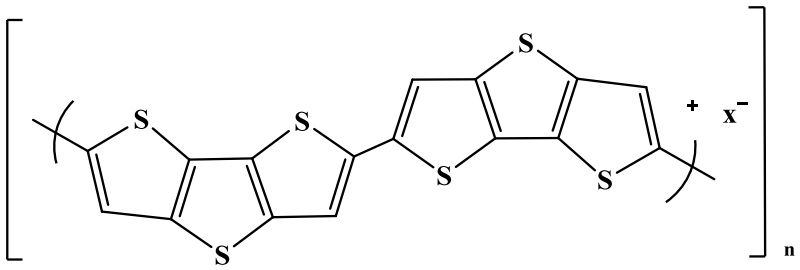
Yukarıda anlatılan yöntemin yayınlanmasından bir sene sonra 2003 yılında benzer bir yöntem daha tanımlanmıştır [11]. Bitiyofen, *N*-bromosüksiimid(NBS) ile bromlanarak 3,3',5',5-tetrabromo-2,2'-bitiyofe elde edilir. 3- ve 3'-pozisyonlarındaki bromlar asetik asit içinde çinko ile geri sogutucu altında ısıtılarak uzaklaştırılır. Sonraki aşamalarda lityumlama ve bis(fenilsülfonil)sülfit ile -70$^{o}$C de muamele ditiyenotiyofeni verir.




**Şekil 2.6 :**Ditiyenotiyofen (DTT) sentezi.

## 2.2 Poliditiyenotiyofenler

Ditiyenotiyofenin tiyofen yapısından dolayı elektrokimyasal olarak da polimerleştirilebilmek mümkündür. İlk deneme 1985 yılında yapılarak elektrokimyasal yolla polimerleştirilmiştir ve bunu sonucunda katot-aktif bir materyal olan şekil 2.7 deki madde elde edilmiş. $ClO_4^-$ ve $PF_6^-$ ile doplanmıştır. [12,13].



**22**

**$X^- = ClO_4^-$ , $PF_6^-$ , $CF_3SO_3^-$ , $Br^-$**

**Şekil 2.7 :**Poliditiyenotiyofen (pDTT).

Doplanmış pDTT'nin pil teknolojisi için bazı önemli özellikler sunduğu bilinmektedir. Hızlı bir şekilde kendi kendine deşarj olabilmesi büyük bir dezavantaj olarak sayılır. Bu deşarj olma durumunun nedeninin polimer bozunması olmadığı söylenmektedir. Sebep olarak pDTT elektrot orjinal voltajını ve periyodik (cyclic) kapasitesini yeniden kazanmak için şarj edilebilir olması gösterilmektedir [14]. Bozunmadan ziyade, polimerin sürekli "undoping" prosesi bu durumdan sorumlu tutulmaktadır.

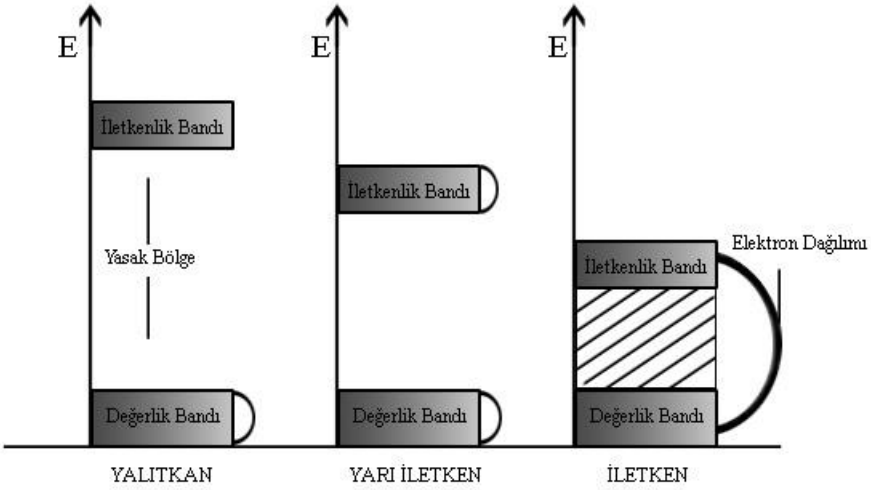
Politiyofen (pT) ve politiyenotiyofen (pTT) yapısal ve elektriksel çalışmalar ile karşılaştırmalar yapılarak incelenmiştir [15-18]. Bu çalışmaların sonucunda pTT polimer elektrodun katot-aktif materyal olarak rekabete giremediği görülmüştür. Doplama ve "undoping" prosesi hızlı kinetiğine ve yüksek özgül kapasiteye ihtiyaç duymaktadır. pT ve pTT' nin ikisi de p-doplanmış tiyofen tabanlı polimerlerdir ve benzer özellikler gösterirler, ikisi de kendi kendilerine deşarj olabilir.

Yapılan çalışmların sonucunda, pDTT nin kırmızı nötral durum (absorpsiyon katsayısı 480 nm de ≈ $3.5x10^4$ $cm^{-1}$) ve mavi-siyah yükseltgenme durumu arasındaki renklerde yüksek kontrast ile tersinir elektrokromik davranış gösterdiği kanıtlamıştır [19,20]. "Switching time", bir saniyenin altındadır. Tekrarlanan "switching" ve 11000 test edilmiş "cyclic" pike kadar çıkabilen optik bellek özellikleriyle tatmin edici stabilitesi, elektrokromik materyal olarak kullanılabilmesi adına umut vericidir.

## 2.3 Band Teori

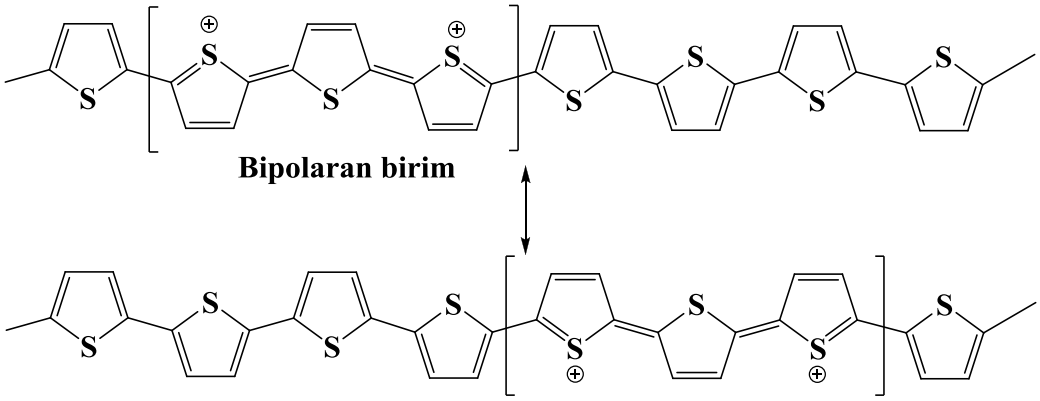
Maddeler band teoriye göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfa ayrılır [5]. İletkenliği yüksek olan metaller, kısmi dolu bandlara sahiptir. Yarı iletken maddeler ise dolu değerlik ve boş iletkenlik bandına sahiptir [21]. Yarı iletkenlerde

bu iki band arasındaki yasaklanmış enerji aralığı elektronlar tarafından kolayca aşılamaz. Ama fotokimyasal veya termal uyarılma sonucunda elektronlar bant aralığını (band gap) aşarak iletkenlik bandına geçebilirler [21]. Böylelikle maddenin iletkenliği sağlanmış olur. Yalıtkanlardaki durum ise yarı iletken maddelerdekine benzer, ancak yalıtkanlardaki yasaklanmış enerji aralığı yarı iletkenlere göre fazlasıyla büyüktür, bundan dolayı termal veya fotokimyasal yolla bu "band gap" aşılamaz [21]. Aşağıdaki Şekil 2.15'de yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin elektronik davranışları gösterilmektedir.




**Şekil 2.8 :** Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları

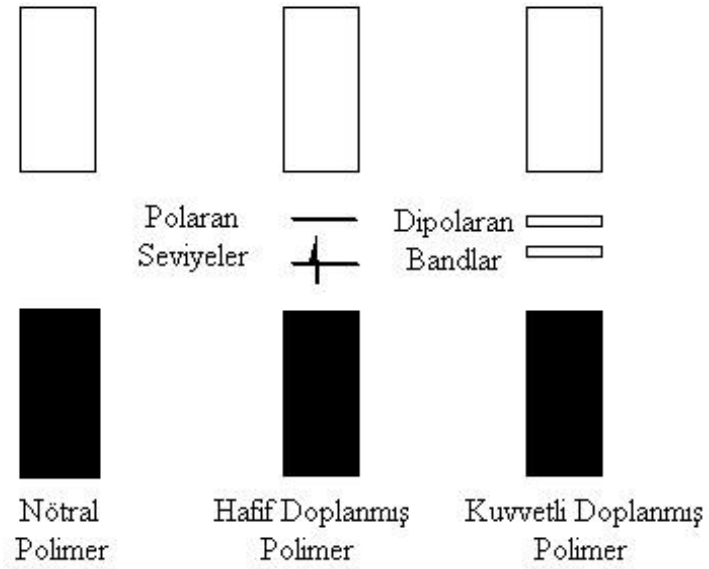
Band teori esas alınarak konjuge polimerler incelendiğinde, polimerlerin bandları nedeniyle doğadaki metaller gibi iletken olması beklenebilir. Ama boyutsal kararsızlığından kaynaklı olarak polimerlerin bağlarında olan kısalma ve uzamalar nedeni ile yapılarında bazı bükülmeler (Peierl's distortion) oluşur [21]. Bükülmelerden dolayı bant aralığı artar ve bu sebepten ötürü polimerlerin iletkenliği azalır. Bundan çıkan sonuç iletken polimerlerin nötral haldeyken yalıtkan bir madde veya çok zayıf yarı iletken bir madde gibi davranmasıdır [21]. Polimerlerin bant aralığı termal olarak aşılamaycaak durumdadır. İletken polimerlerde karşılaşılan bu durumu düzeltmek için "doplama" geliştirilmiştir. politiyofenin doplanmış hali Şekil 2.8'de görülmektedir.




**Şekil 2.9 :** Doplanmış politiyofen.

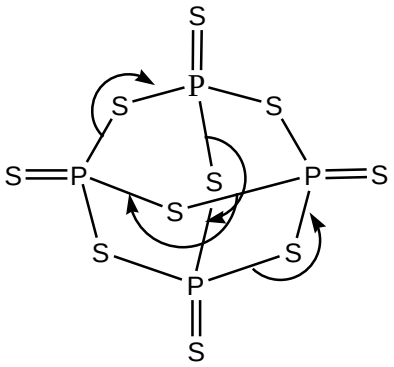
## 2.4 Doplama

$AsF_5$, $I_2$ ve HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li, Na ve K gibi indirgeyiciler (n-doping) kullanılarak gerçekleştirilen konjugasyona sahip polimerler üzerinde yük transfer reaksiyonları sonucu polaron yükler ve serbest elektronların oluşturulması işlemi "doplama" olarak bilinir [21]. Doplama esnasında, başlangıçta evresinde seviye başına sadece bir elektron uzaklaştırılırsa radikal katyon oluşur, bu oluşan madde "polaron" olarak bilinir [21]. Oksidasyon sayısı arttırılırsa eşleşmemiş olan elektron uzaklaştırılır ve "bipolaron" yapı oluşmuş olur [21]. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi doplanmış politiyofen bipolaron birime sahiptir. Doplama sayesinde enerji seviyeleri arasında polaron ve bipolaron bandlar oluşur, böylece iletkenlik artırılır.(Şekil 2.10)



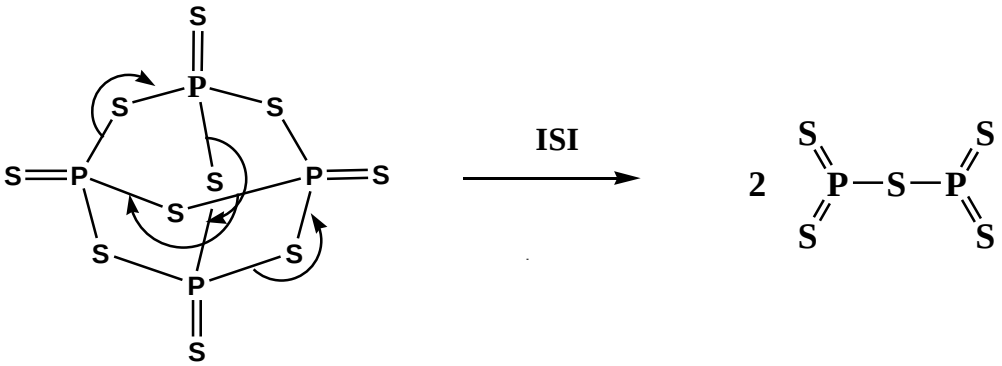

**Şekil 2.10 :**Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri

## 2.5 Fosfor Pentasuifit ($P_4S_{10}$)



**Şekil 2.11 :** Fosfor pentasülfit ($P_4S_{10}$).

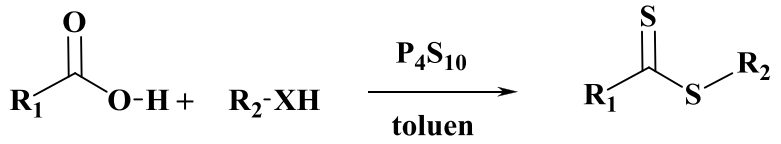
Lawesson bileşiği (Lawesson's reagent, LR) gibi fosfor pentasülfit de ısıtıldığında parçalanarak reaktif fosfosülfitleri oluşturur. Aşağıdaki şekilde parçalanma mekanizması resmedilmiştir. Ayrıca literatürde fosfor pentasülfit halkasının parçalanmadan reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalar da bulunmaktadır [22].




**Şekil 2.12 :** Fosfor pentasülfitin ($P_4S_{10}$) ısı ile parçalanması.

Karbonil grubunun tiyonil grubuna dönüşmesini $P_4S_{10}$ da LR gibi ketonlar sağlar. Ancak böyle olsa bile aralarında reaksiyon farklılıkları da bulunmaktadır. Örnek vermek gerekirse, bilinen laktonların LR ile reaksiyonu sonucunda tiyokarbonil oluşurken, $P_4S_{10}$ ile bunun tersine tiyolo- thiono- ve ditiyolakton karışımı oluşmaktadır.

$P_4S_{10}$ varlığında karboksilik asitler tiyoller veya alkoller ile reaksiyona girerek ditiyoesterleri oluştururlar [22].




**$R_1$=$R_2$= alkil,aril X= O,S**

**Şekil 2.13 :** Karboksilik asitlerin $P_4S_{10}$ ile reaksiyonu.

## 2.6 Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal olarak yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına bağlı olarak, tersinir ve görünür geçirgenlik ile ilişkili değişimidir. Bu redoks basamakları arasında geçiş, görünür bölgede farklı elektronik absorpsiyon bantları oluşumuna neden olur. Renk değişikliği genellikle, şeffaf ("beyazlatılmış") durumdan ve renkli duruma, ya da iki renkli durum arasındadır. Elektrokromik malzemeler çeşitli renklerde olabilir ve bu süreç çok renkli elektrokromizm olarak adlandırılır[23].

Temel olarak elektrokromik malzemelerin üç sınıfa ayrılmaktadır; metal oksit filmler, moleküler boyalar ve iletken polimerler. Metal oksitler arasında bir tipik olan ve en yaygın olarak incelenmiştir örneğin tungsten triooksit ($WO_3$) sistemidir. Tungsten oksit sadece oktahedral $WO_6$ paylaşan köşelerinden oluşan bir "boş perovskit" türü olarak tanımlanabilir ve neredeyse kübik yapıya sahiptir. Tungsten trioksit şeffaf ince filmdir. Elektrokimyasal indirgemede, $W_V$ genellikle elektrokromik (film mavi renk) efekti oluştur. Renklenme mekanizması ile ilgili tartışma hala var olsa da, genel olarak elektron ve metal katyonlarının enjeksiyon ve ekstraksiyonları ($Li^+$, $H^+$, vb) önemli bir rol oynadığı kabul edilmektedir[24]. $WO_3$ bir katodik iyon eklenilenilen bir malzemedir. Genelleştirilmiş denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$WO_3 + xM^+ + xe^- \rightarrow M_xWO_3 \text{ (saydam) (mavi)}$$

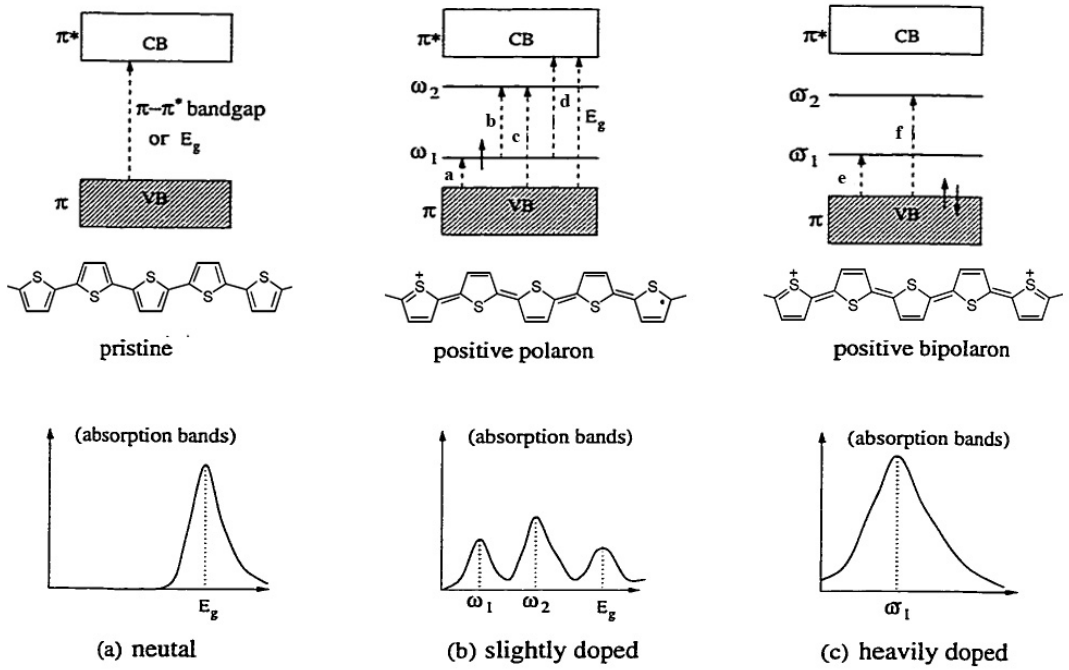
### 2.6.1 İletken polimerlerde elektrokromizm

Elektrokromizmden, otomotiv sektöründe (dikiz aynaları ve sensör gibi)ve mimaride (akıllı pencere olarak) gelen güneş ışığının parlaklığını kontrol etmek için ve enerji tasarrufu için yararlanılabilir. Organik iletken polimerlerin elektrokromizimde

kullanılmasının önemli avantajları vardır bunlar; düşük işlem maliyeti, gelişmiş mekanik özellikleri, iyi UV kararlılığı yüksek renk verimliliği, iletken polimerler hızlı yeteneği dönüşümü, polimer kimyasal yapısının değiştirilmesi yoluyla elde edilen band aralığıdır[25-27].

Konjuge polimerler redoks değişiklikleri elektronik geçişler tarafından eşlik edilir. Nötr durumdapolimer tek geçiş bandı, polimer tek geçiş valans ikinci iletim bandı için geniş tek geçiş sergiler [26,27]. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı, bant aralığı (EG), polimerin nötr durumda π*-π başlangıç absorbsiyonu olarak ölçülür. Oksidasyon sırasında, valans grubun bir elektron çıkarılması, poloran oluşur.

Paylaşılmamış elektronun enerji seviyesi durumu valans gruptan daha yüksek bir seviyededir. Bunun sonucunda oluşan yeni iki intragap seviyelerin oluşumuna yol açar, buna göre, iletim bandı karşılık gelen antibağ seviyesinin düşürülmesine neden olur. Bu olay dört yeni geçişler yol açacaktır. Şekil 2.14 'te, b, c, d ve e, f ve polaronik bipolaronik seviyeler arasındaki mümkün elektronik geçişleri göstermektedir[27].




**Şekil 2.14 :**Polaron ve dejenere olmayan temel durum polimerlerde bipolaron bant diyagramları: (a) nötr, (b) hafif doplanmış ve (c) ağır doplanmış polimer[27]

İdeal elektrokromik polimer kısa geçiş süresi olan, enerji seviyeleri arasında fark olmalıdır. Akım kapatıldıktan sonra kararlılık ve renkin yerine getirilmesi beklenen özellikler arasında yer alıyor[27].

## 2.7 Elektrokromik Cihazlar (ECD)

Son yıllarda, elektrokromik materyallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok ilgi çekmektedir. Bu ilgi piyasada çeşitli elektrokromik malzemelerin ve cihazların, otomobil sektöründe (dikiz aynaları, tepe penceresi), mimarı uygulamalarda ve benzeri gibi alanlarda kullanılmaya başlandı. ECDs'nin maliyetlerini azaltmak, cihaz ömrünün artırılması ve ECD bozulma sorunu üstesinden gelinmesi ticari alanda daha da gelişmesine neden olucaktır.

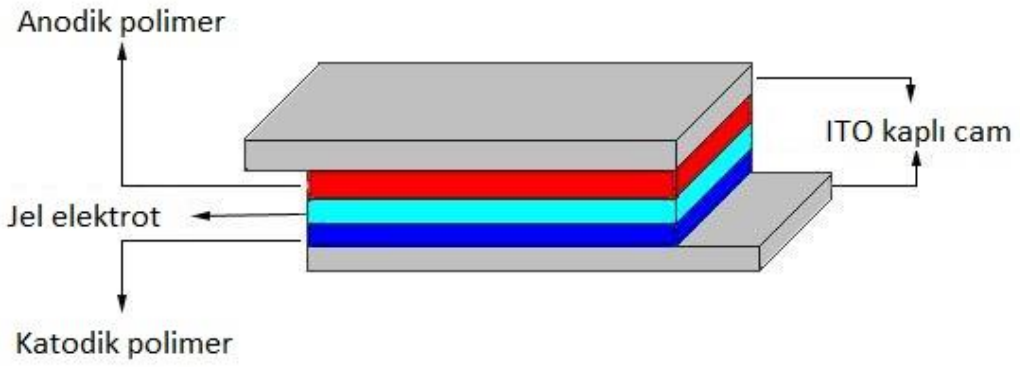
Elektrokromik cihazı (ECD) bir çeşit pil olup, elektrokromik elektrot bir yük dengeleyici karşı elektrotla uygun bir katı ya da sıvı elektrolit tarafından oluşur. Elektrokimyasal hücreye uygulanan volt uygulamasıyla renk değişimi meydana gelir[23]. Bu düzeylerin düzenlemeleri çalışma moduna bağlıdır[25].

### 2.7.1 Elektrokromik cihaz çeşitleri

Akıllı pencereler, elektrokromizm ilginç uygulama alanları sadece biridir. Aslında, elektrokromik cihazlar alternatif teknolojiler üzerinde belirgin avantajları sunan, içinde dört farklı alanlar vardır. Akıllı pencerelerin binalarda cam ile parlak radyasyon ve güneş enerjisi girişi ayarlamak olacak yenilikçi ve enerji tasarruflu mimaride önemli uygulama olması muhtemeldir[27].

ECD,sandviç şeklinde hazırlanan ITO kaplı cam elektrotlar üzerine kaplı polimerin, yüksek ve düşük bant aralığından yararlanılarak inşa edilir. Bu elektrotlar arasına sürülen jel elektrolit yardımıyla değişim yapılır.Arabalar için anti göz kamaştırıcı dikiz aynası gibi uygulamalar üretilebilir.. Bir elektrokromik cihaz eğer beyaz pigment ihtiva ederse, bu işaret ve etiketleri, gibi bilgileri görüntüleme amacıyla da hizmet edebilir[27].

Bir diğer olası ECD ise, değişken ısı emici yüzeyler ile yüzeydeki sıcaklık karalılığı veya kamuflaj uygulamaları için ilgi çekicidir. Şekil 2.17 'de gösterildiği gibi ikili tip polimer ECD'ı saydam İTO kaplı cam elektrot üstüne elektrokromik olarak tamamlayıcı yüksek ve düşük bant aralıklı polimerler kaplanarak, bir sandviç hücre inşa edilir. Bu elektrotların elektron değişimine izin vermek için jel elektrolit ince bir tabaka olarak kullanılır[27].




**Şekil 2.17 :**Elektrokromik cihaz.

Cihazın renk değiştirmesi cihaza uygulanan potansiyel nedeniyle polimerlerin elektronik özelliklerinin değişmesinden elde edilir. Bu cihazın işleyişi sırasında, iki elektrot elektrokimyasal hücresi olduğundan biri indirgenirken diğeri yükseltgenir. Uygulanan voltajın değişmesiyle, doplanmış polimerin nötrleşmesinde, tamamlayıcı olan polimerde eşzamanlı yükseltgenir, bu da cihazda başka renklerin oluşmasına neden olabilir[27].

İdeal bir katodik polimer malzemesi, nötr bir seviyede renkli ve okside seviyeye şeffaf renge sahip olmalıdır. Bunun için, malzemenin insan gözünün çok hassas 550-650 nm aralığında olması ve π-π * geçişi gösteren 1.8-2.2 eV bir bant aralığı olmalıdır. Aksi takdirde, bir anodik polimer için yüksek bir bant aralığı için seçilir. (Örn) spektrumun ultraviyole bölgede yatan emme tüm> 3.0 eV (π * geçişi başlangıcı <410 nm π) [27].

Yüksek performanslı elektrokromik cihazlar için temel gereksinimler şunlardır: a) Kısa tepki süresi, b) iyi bir kararlılık, c) açık devre potansiyeline koşullar altında renk kararlılığı olarak tanımlanan optik hafıza, d) optik kontrast e ) renk bütünlüğü.

# 3. DENEYSEL KISIM

## 3.1 Kimyasal Maddeler

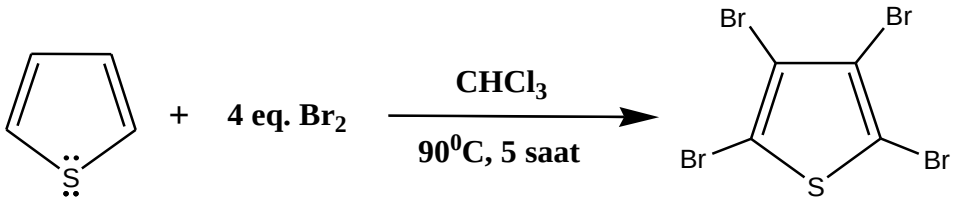
Tiyofen (Merck), EDOT (Aldrich) ve 2,4′-dibromoasetofenon (Merck) saflaştırma uygulanmadan kullanılmıştır. Fosfor decasulfid'e ($P_4S_{10}$)(Aldrich) saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Asetik asit, çinko (toz), N-bromosüksinimid (NBS), 1-bromobütan, brom, dietil eter ($Et_2O$), toluen, hekzan, tetrahidrofuran (THF), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), hidroklorik asit (HCl), etil asetat, sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), and tetrabutilammonyum tetrafloroborat ($TBABF_4$) Merck tarafından elde edilmiştir. Tersiyer bütillityum (t-BuLi), sülfür, p-toluensülfonik asit (pTSA), potasyum karbonat, Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) ($Pd^o(PPh_3)_4$) Acros tarafından elde edilmiştir. N-butillityum (n-BuLi), 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan, potasyum hidroksit (KOH) ve kloroform ($CHCl_3$) Aldrich tarafından elde edilmiştir. Propilen karbonat (PC) and polimetilmetakrilat (PMMA) Alfa Aesar'dan elde edilmiştir. $Et_2O$, sodyumla kurutularak kullanılmıştır. DCM, ACN ve toluen $CaH_2$ ile kurutulmuştur. Bütün solventler kullanılmadan önce destillenmiştir. Çözeltide Ag/AgCl (BASI MF-2052), referans elektrod olarak kullanılmıştır. ITO (parlatılmamış düz cam, 7×50×0.7 mm, $SiO_2$ pasifleştirilmiş yüzey/ITO , Rs=5–15 Ω) Delta Technologies'den elde edilmiştir.

## 3.2 Kullanılan Cihazlar

CV çalışmaları için CH-Instruments Model 400A kullanıldı. FTIR ölçümleri için ThermoNicolet 6700 spectrometer kullanıldı. UV ölçümleri için HITACHI U-0080D kullanıldı. Fluoresans emisyon spektrumları Hitachi F-4500 Spektrometre kullanılarak alınmıştır. Renk değerlerinin belirlenmesi için ConicaMinolta CS-100 chromometer kullanıldı. 1H ve 13C NMR ölçümleri için Varian model 600 MHz NMR kullanıldı. NMR ölçümlerinde çözücü olarak tetramethylsilane ($CDCl_3$) kullanıldı. Kütle spektroskopisi ölçümleri Bruker MICROTOFQ andThermoLCQDecaion trap kütle cihazlarında(massinstruments) gerçekleştirildi.

### 3.3 Sentezlenen Maddeler

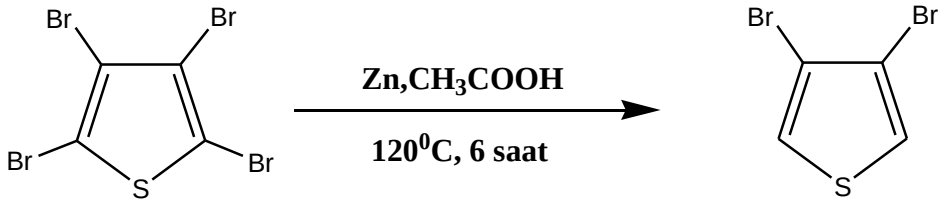
#### 3.3.1 Tetrabromotiyofen sentezi




**Şekil 3.1 :** Tetrabromotiyofen sentezi.

Tiyofen (10 g, 0,12 mol) iki boyunlu balona eklenir ve reaksiyon kabı buz banyosuna yerleştirilir. Damlatma hunisinin içerisine kloroform ile birlikte brom(25 ml, 0,48 mol) çözeltisi konur ve damla damla balona eklenir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan HBr gazının tutulması için sodyum hidroksit tuzağı kullanılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon kabı buz banyosundan çıkarılarak, yerine yağ banyosu konulur. Reaksiyon 5 saat $90^{o}$C'de geri soğutucu altında ısıtılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, metanol ilavesi ile beyaz kristaller şeklinde oluşan örnekteki, reaksiyona girmeyen fazla bromun uzaklaştırılması için karışım su trompu ile süzülür. Süzme işleminden sonra soğuk metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirilir.

#### 3.3.2 Dibromotiyofen sentezi

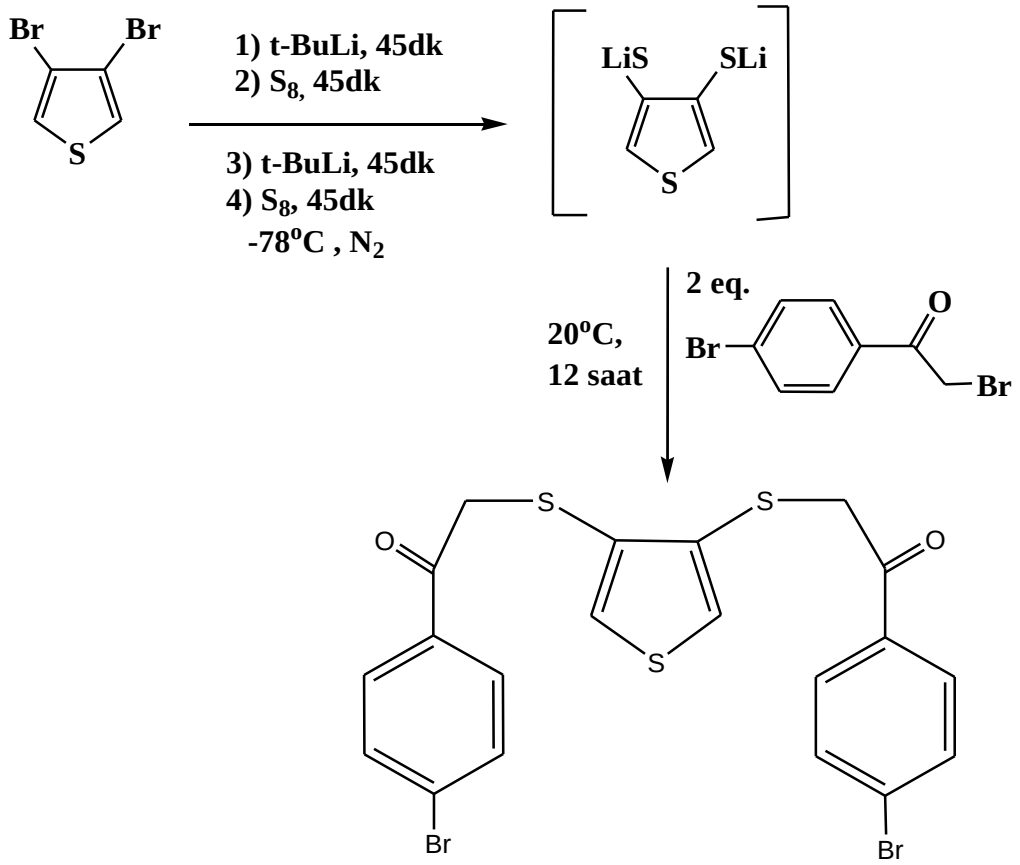



**Şekil 3.2 :** Tetrabromotiyofen sentezi.

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna tetrabromotiyofen (7 g, 1.75 mmol), çinko metali tozu (3.92 gr, 0,151 mol) ve asetik asit (11 ml) konulur. Reaksiyon 6 saat boyunca $120^{o}$C de karıştırılır. Reaksiyon karışımının soğuduktan sonra üzerine DCM (100 ml) ilave edilir. Bir gece 40 $^{o}$C de karışmaya bırakılır. Doygun $Na_2CO_3$ çözeltisi ile kalan asit nötürleştirilir ve diklorometan ve su ekstraksiyon ile ayrılır. Sodyum

sülfatla kurutulan DCM fazı süzülür ve DCM döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ele geçen sıvı madde kolon kromatografide hekzan ile ayrılır.

### 3.3.3 1,8-diketon sentezi

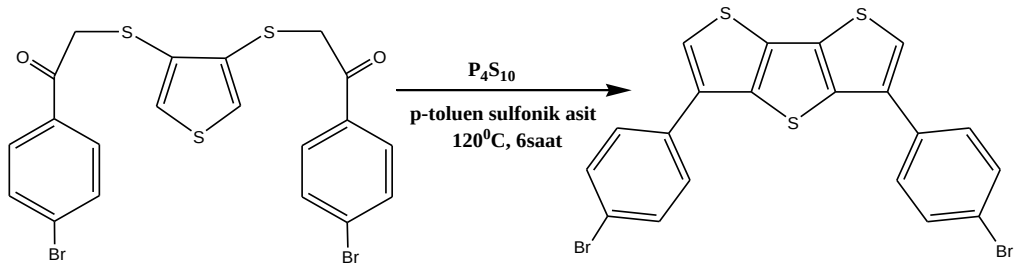



**Şekil 3.3 :** 1,8-diketon sentezi.

3,4-dibromotiyofen (2g, 8.27 mmol) iki septum kapak ve bubbler takılmış üç boyunlu balonda kuru eter (50 ml) içinde azot atmosferi altında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra reaksiyon balonu kuru buz banyosuna yerleştirilerek -78 $^{0}$C' ye soğutulur. t-BuLi (5.6 ml, 9.09 mmol, 1.7 M pentandaki çözeltisi) septum kapaklardan birinden şırınga ile yavaş yavaş eklenir. t-BuLi eklendikten sonra 45 dkkarıştırılır ve $S_8$ (0.27 g, 8.27 mmol) ilave edilip 45 dk karıştırılır. Bu işlemler azot atmosferi altında gerçekleştirilir. 2 saat sonra, 2,4'-dibromoasetofenon (5.05 g, 18.2 mmol) eklenir. Reaksiyon azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımındaki eter uçurulur ve kalan kısım DCM ile ekstrakte edilir. DCM fazı sodyum sülfat ile kurutulur, süzülür ve solvent uçurulur. Kalan yağsı ve kokulu maddeye kolon kromatografi ile saflaştırma işlemi uygulanır. Çözücü olarak 3:1

oranında hekzan ve diklorometan karışımı kullanılır. Saflaştırılan maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve vakum etüve konarak kurutulur. Verim %75 dir. $^{1}$H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (d, J=8.2 Hz, 4 H), 7.58 (d, J=8.2 Hz, 4 H), 7.28 (s, 2 H), 4.17 (s, 4 H); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 192.7, 134.0, 132.0, 130.4, 128.2, 127.2, 126.4, 40.9; EIMS: m/z M++1 543.

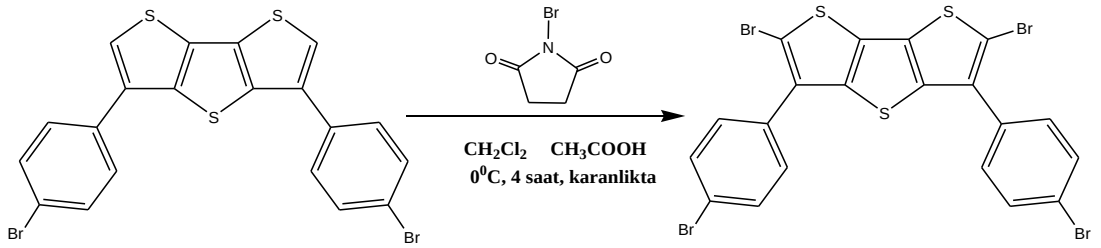
### 3.3.4 3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno[3,2-b;2′,3′-d]tiyofen sentezi




**Şekil 3.4 :** Halka kapama reaksiyonu.

$P_4S_{10}$(0.9 g, 2.02 mmol) ve pTSA (0.85 g, 4.47 mmol) toluen (150 ml)içerisinde yarım saat boyunca 120 °C'de reflaks edilir. 1,8-diketon(0.5 g,0.92 mmol), toluen (100ml)içerisinde 70$^{0}$C'ye ısıtılır ve reaksiyona eklenir. 4 saat sonunda TLC takibi ile diketonun bittiği gözlenir. Oluşan katıdan ürünü alabilmek için DCM ve su ile kısım kısım ekstraksiyon yapılır. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen çözücü kısmı $Na_2SO_4$ ile kurutulur ve uçurulur. Etanol yıkaması yapılarak ürün ede edilir. Verim %93 tur. $^{1}$H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.48 (s, 2 H), 7.65 (d, J=8.4 Hz, 4 H), 7.60 (d, J=8.4 Hz, 4 H); 13C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 142.3, 135.5, 132, 129.8, 128.3, 124.5, 123.5, 121.8; EIMS: m/z M+ 506.

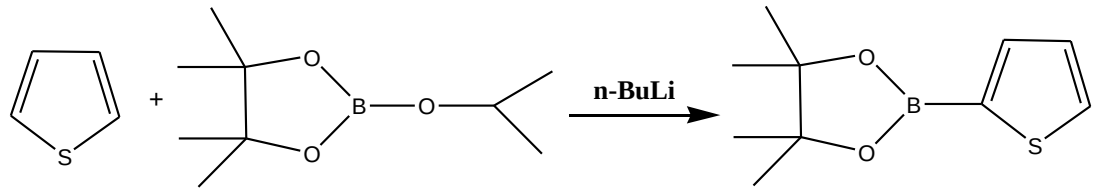
### 3.3.5 2,6dibrom-3,5-bis(4-bromofenil)ditiyeno3,2-b;2',3'-d]tiyofen sentezi




**Şekil 3.5 :** Bromlama reaksiyonu.

250ml'lik tek boyunlu balon içerisine 0,3g (5,93 mmol) sentezlenen halka kapama ürünü konulur ve üzerine DMF (250 ml) ilave edilir. Balonun etrafı ışık geçirmeyecek şekilde kaplanır ve buz banyosuna konulur. Isı dengelendikten sonra NBS (0,316g, 1,77 mmol) ilave edilir. 4 saat buz banyosu içerisinde karıştırılmaya devam edilir. 4 saat sonunda reaksiyonun oda sıcaklığına gelir. Reaksiyon karışımı sıcak suyun içerisine dökülür ve krozeden süzülür. Krozedeki çökeltinin üzerinden hekzan geçirilir. Çökelti vakum etüvünde kurutulduktan sonra 60ml toluenle kristallendirilir. Oluşan sarı renkteki kristaller süzülerek alınır. Reaksiyon verimi %88 dir.

### 3.3.6 Monobor tiyofen eldesi

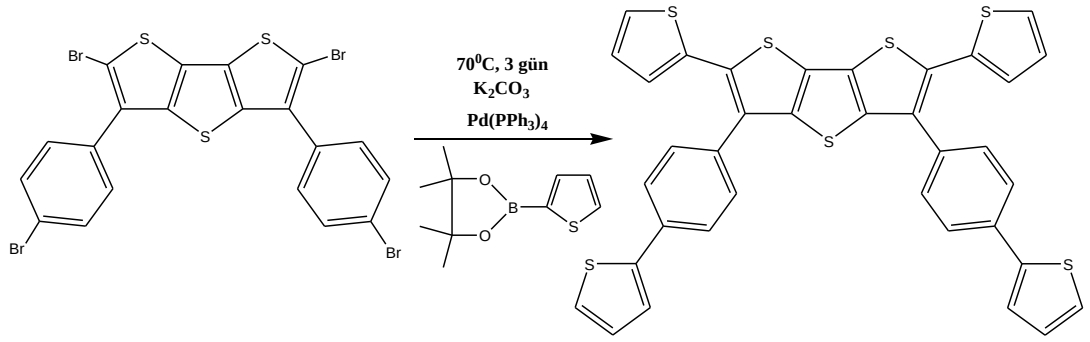



**Şekil 3.6 :** Monobor tiyofen sentezi.

100ml'lik 3 boyunlu balona (2,5g) tiyofen eklenir. Üzerine THF (70ml) eklenir ve $N_2$ ile balon doyurulur. -78 $^0$C de karıştırılmaya devam edilir. 1,1 ekivalent n-BuLi eklenir ve 1,5 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra 1,1 ekivalent 2-izopropoksi-4,4',5,5' tetrametil,1,3,2 dioksoborolan ilave edilir ve 1 saat karıştırılır. Reaksiyonun oda sıcaklığına kendiliğinden gelmesi beklenerek $N_2$ gazı altında ertesi güne kadar

karıştırılmaya bırakılır. Reaksiyon karışımı uçurulduktan sonra kalan çökelti 5N HCl çözeltisi ve DCM ile ekstraksiyon yapılır.

### 3.3.7 Suzuki kenetlenme reaksiyonu




**Şekil 3.7 :** Suzuki kenetlenme reaksiyonu.

4,4,5,5-tetrametil-2-(tiyofen-2-il)-1,3,2-dioksaborolan (0,569g, 2,71 mmol), $Pd^0(PPh_3)_4$ (26 mg ,%5), $K_2CO_3$ (2ml, 2M), THF (120 ml) içerisinde çözülür. Karışım azot altında ve oda sıcaklığında 30 dk boyunca karıştırılır. Üzerine bromlama ürünü (0,3 g, 0,451 mmol) eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca 60 $^0$C'de azot altında karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve celiteden süzülür. Organik faz DCM ile ekstraksiyon yapılır ve $Na_2SO_4$ ile kurutulur. Elde edilen süzüntü vakum etüvünde kurutulur ve etanol yıkaması yapılır. Elde edilen katı örneğe etanol yıkaması yapılır. Turuncu renkte katı örnek elde edilir. Verim %75 dir. Mp: 160-162 $^0$C. $^1$H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 7.35 (d, J = 3 Hz, 4H), 7.29 (bd, J= 6.6 Hz, 4H), 7.24 (bd, J=6.6 Hz, 4H), 7.09 (dd, J = 3.6 Hz, J = 4.2 Hz, 8H), 6.98 (dd, J = 4.8 Hz, J = 3.6 Hz, 4H) $^{13}$C-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ 143.8, 143.1, 136.0, 134.3, 133.3, 132.3, 131.6, 129.7, 128.3, 128.1, 127.4, 126.8, 126.3, 126.2, 125.1, 123.4; EIMS: m/z M+ 677

### 3.3.8 Döngülü voltametriyle (CV) çalışma

Bir hücre içerisine karşıt ve çalışma elektrodu olmak üzere 2 tane Pt, referans elektrot Ag/AgCl çözeltisi kullanılır. Hücrenin içerisine 0,001M $Th_4DTT$ ve destekleyici elektrot olarak 0.1M olarak $TBABF_4$ DCM içerisindeki çözeltisi eklenir.

### 3.3.9 P($Th_4$DTT)'ün elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi

$Th_4$DTT polimerleştirilmesi ITO üzerinde gerçekleştilir. Çalışan elektrot olarak Pt kablo, referans elektrot Ag/AgCl çözeltisi kullanılır. Elektrotlar 0,001M $Th_4$DTT ve 0.1M olarak $TBABF_4$ DCM içerisindeki çözeltisine batırılır. 400 sn boyunca +1,5 V sabit potansiyel uygulanır.

### 3.3.10 Jel elektrot

$TBABF_4$:PMMA:PC:ACN karışımı 3:7:20:70 ağırlık oranlarına göre hazırlanır. $TBABF_4$ ve PMMA, ACN içerisinde çözülür ve homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılıp ısıtılır. PC karışımı jel kıvamına getirmek için eklenir. Jel kıvamı elde edilene kadar karıştırılıp ısıtılmaya devam edilir.

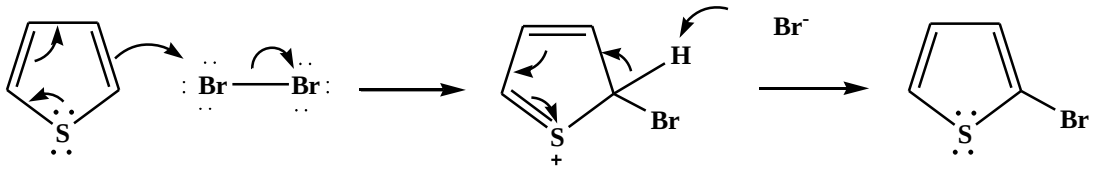
### 3.3.11 P($Th_4$DTT)/PEDOT elektrokromik cihazının oluşturulması

$Th_4$DTT ve EDOT ayrı ayrı elektropolimerizasyon yöntemiyle ITO üzerine kaplanır. Elde edilen jel elektrot ITO yüzeylerine sürülerek birbiri üzerine kapatılır ve ECD oluşturulur. $Th_4$DTT'ün ITO üzerine kaplaması, +1.5 V sabit potansiyel uygulanarak ($2.5x10^{-2}$C), 0.1M $TBABF_4$ elektrot eşliğinde DCM içerisinde gerçekleştirilmiştir. EDOT'un ITO üzerinde polimerleştirilmesi, 1.4 V sabit potansiyel altında ($1.9x10^{-2}$ C), 0.1 M $TBABF_4$ elektrot yardımıyla ACN içerisinde gerçekleştirilmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Reaksiyonlar İçin Önerilen Mekanizmalar

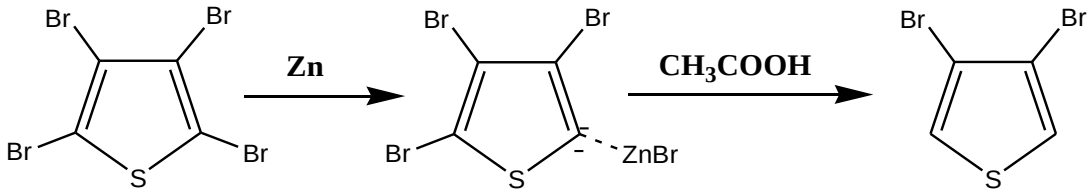
#### 4.1.1 Tetrabromotiyofen oluşumu




**Şekil 4.1 :** Tetrabromotiyofen oluşumu.

Tiyofenin 2- ve 5- konumları daha nükleofil olmasına rağmen fazla brom kullanılarak tetrabromotiyofen elde edilir.

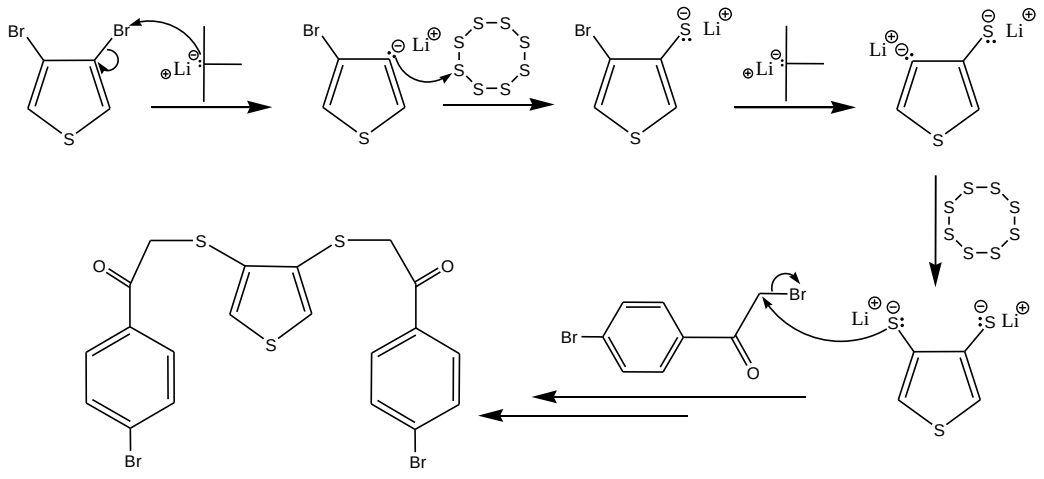
#### 4.1.2 3,4-dibromotiyofen oluşumu




**Şekil 4.2 :** Dibromotiyofen oluşumu

Tiyofenin 2- ve 5- konumları kükürte daha yakın oldukları için, 3 ve 4 konumlarından daha aktiftir. Fazla brom kullanılarak elde edilen tetrabromo tiyofenin, 2- ve 5- konumlarının daha aktif olmasından yararlanılarak 3,4-dibromotiyofen elde edilmiştir.

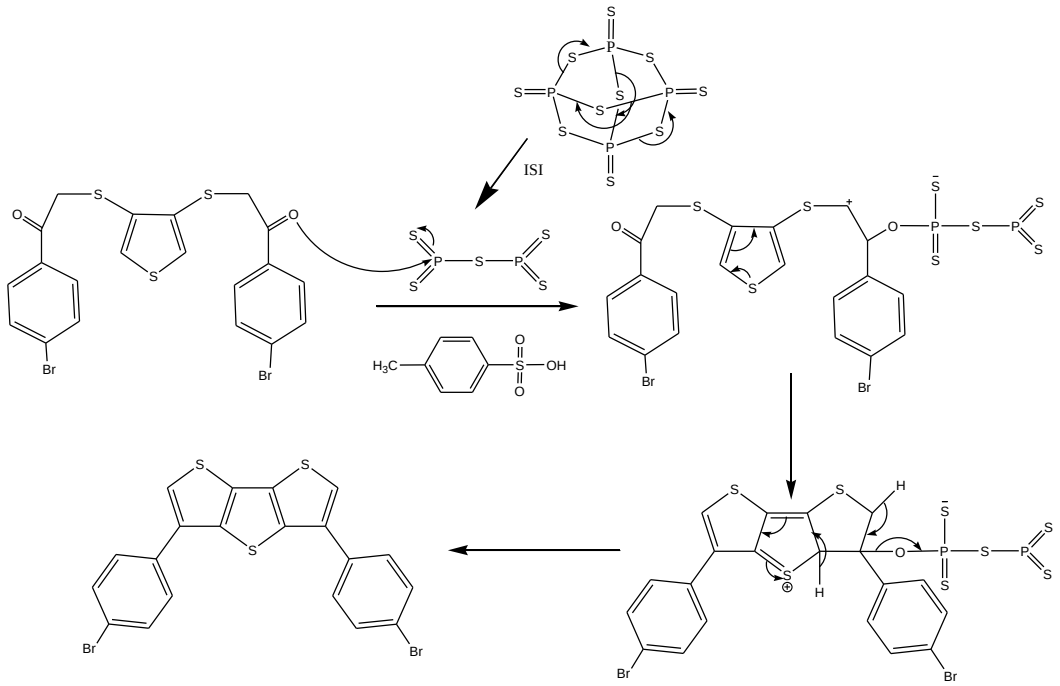
### 4.1.3 1,8-diketon oluşum mekanizması



**Şekil 4.3 :** 1,8 diketon oluşum mekanizması

3,4-dibromotiyofendeki brom bağlı karbonlar, lityumlanarak karboanyon elde edilir. Sonrasında kükürt eklenir ve α-bromoasetofenon 3 ve 4 pozisyonlarına takılmasıyla reaksiyon gerçekleşir. Önerilen mekanizma Şekil 4.3 te gösterilmiştir.

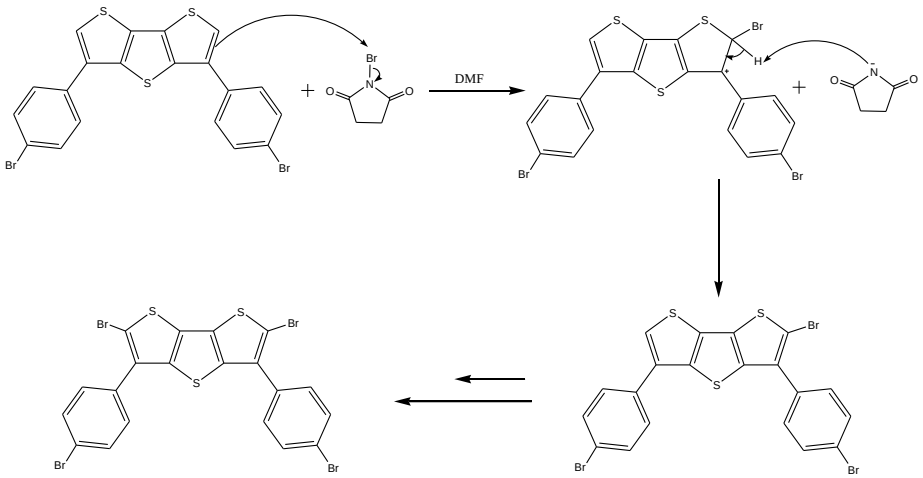
### 4.1.4 DTT halka kapama mekanizması



**Şekil 4.4 :** Halka kapama mekanizması.

$P_4S_{10}$ yüksek ısıda ve pTSA katalizörlüğünde toluen içinde parçalanır ve fosfonil türevi bileşikler oluşturur. Reaksiyon kabına yavaşça ilave edilen 1,8-diketon ile reaksiyona girer ve halka kapama gerçekleşir. Önerilen mekanizma Şekil 4.4'te gösterildiği gibidir.

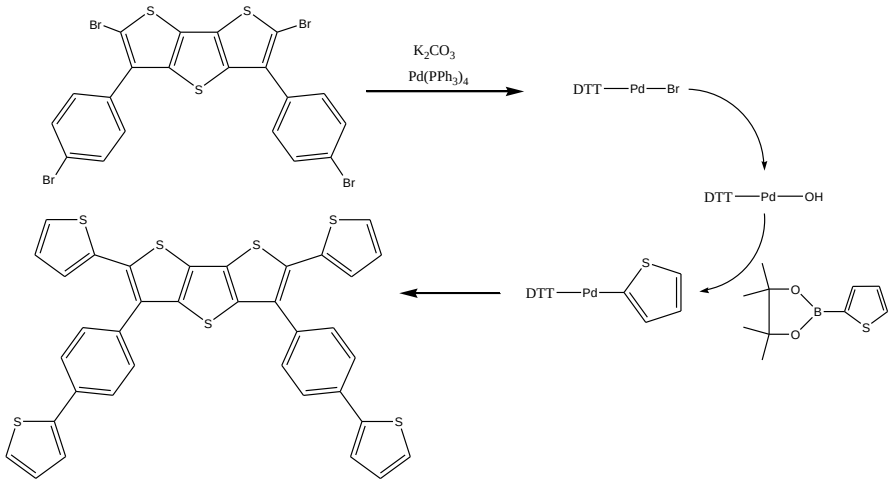
### 4.1.5 NBS'le bromlama mekanizması




**Şekil 4.5 :** Bromlama mekanizması.

NBS'le DTT'nin 2- ve 6- pozisyonlarına $0^oC$'de bromlu alkilleme gerçekleştirilir. Halka kapama ürününün reaksiyon mekanizması Şekil 4.5 te gösterildiği gibidir.

### 4.1.6 Suzuki kenetlenme reaksiyonu mekanizması

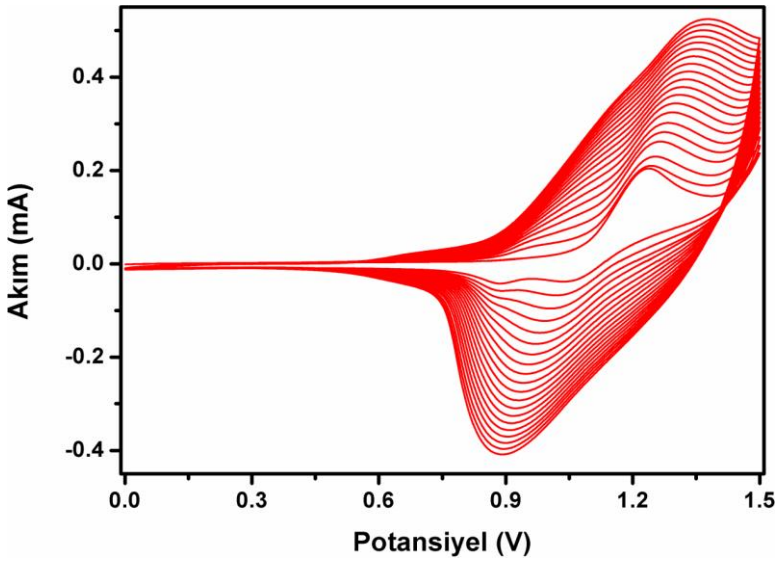



**Şekil 4.6 :** Suzuki kenetlenme reaksiyonu mekanizması

DTT ve fenil üzerindeki bromlar, Pd(0) katalizörlüğünde, bazik ortamda ve azot altında suzuki kenetleme döngüsüyle hedeflenen ürün sentezlenmiştir. Suzuki reaksiyon mekanizması Şekil 4.6 da gösterildiği gibidir.

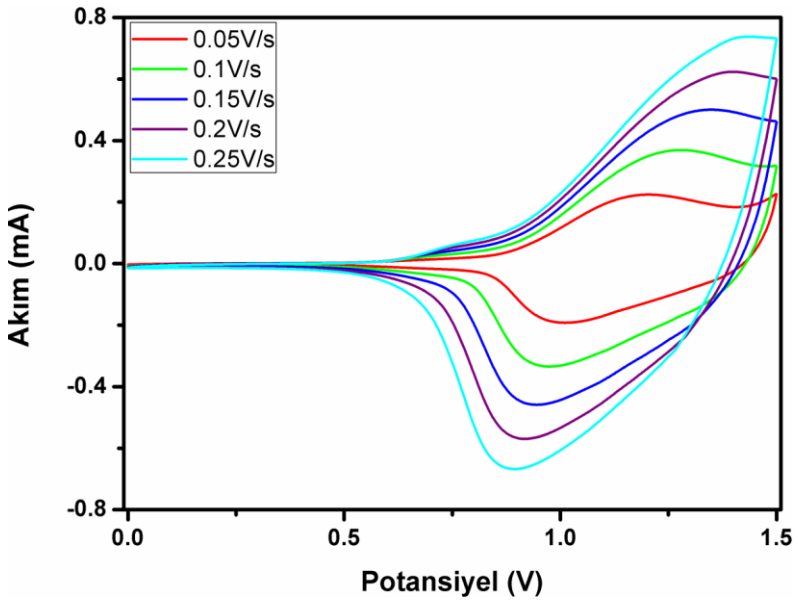
## 4.2 Yapılan Ölçümler ve Sonuçları

### 4.2.1 $Th_4DTT$'nin CV değişimleri



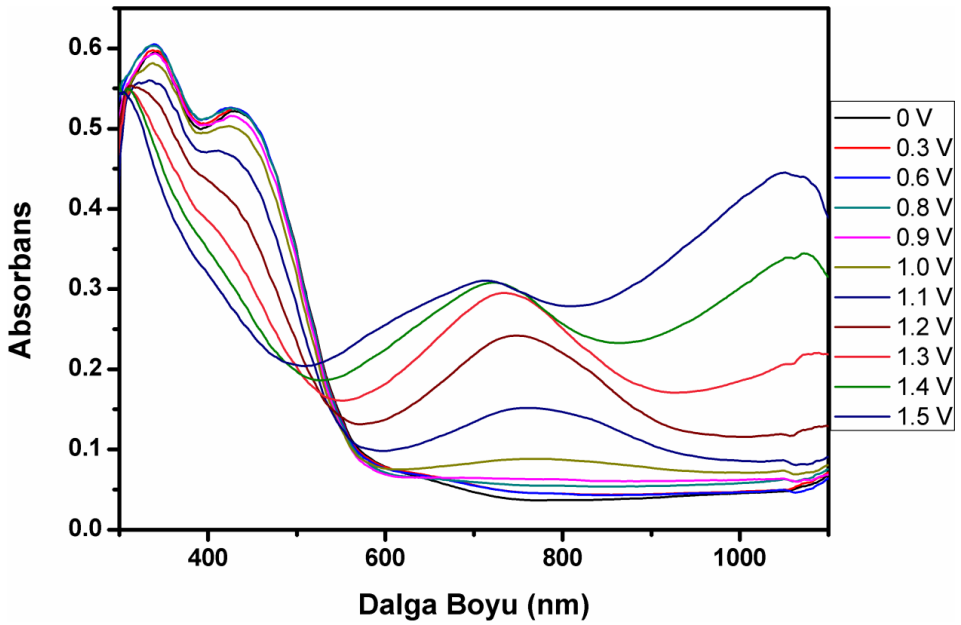

**Şekil 4.7 :** $Th_4DTT$'nin CV polimerleştirilmesi.

$Th_4DTT$ döngülü voltametriyle polimerleştirilmesinde Pt tel çalışan ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Ag/AgCl ise referans elektrot olrak kullanılmıştır. Polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli 1.37 V ve 0.89 V olarak belirlendi (Şekil 4.7). Monomersiz çözelti içerisinde polimerin lineer voltametriyle 50, 100, 150, 200 ve 250 mV / sn olarak değişen tarama oranlarıyla çalışılması gerçekleştirildi (Şekil 4.8).




**Şekil 4.8 :** Farklı tarama hızlarında monomersiz ortamda yapılan CV çalışması.

### 4.2.2 p(Th4DTT)'nin spektrokimyasal çalışması

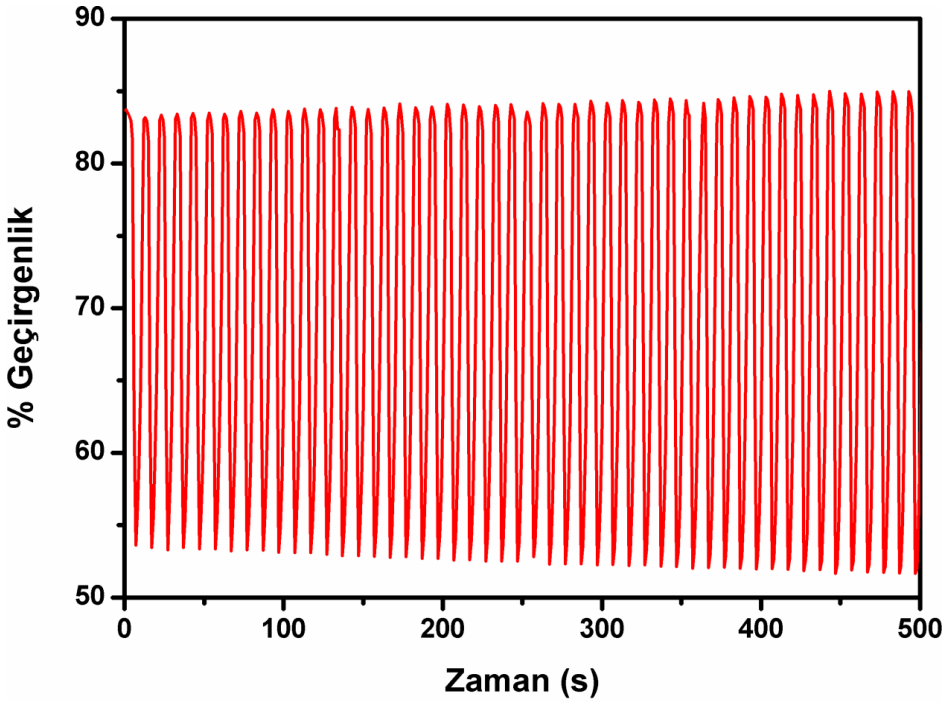



**Şekil 4.9 :** P($Th_4$DTT)'nin UV-CV çalışması

Elektrokimyasal olarak ITO'ya kaplı P($Th_4$DTT)'ün reaksiyona girmeyen monomerlerinden kurtulmak için monomersiz bir çözeltiye batırılarak temizlenmelidir. P($Th_4$DTT) kaplı ITO, UV-VIS ölçümü için bir küvet içinde yerleştirilmiştir. Absorbans değişikliği 0 ila +1.5 V olan polimerin nötr formda 335

nm ve 426 nm'de iki absorpsiyon pikleri vardı. Gerilim artarak uygulandığında, nötr piklerinde azaltma gözlenir ve 721 nm ve 1051 nm de yeni bipolaron pikler oluşur (Şekil 4.9). Polimerin rengi turuncudan yeşile daha sonra maviye doğru kayar.

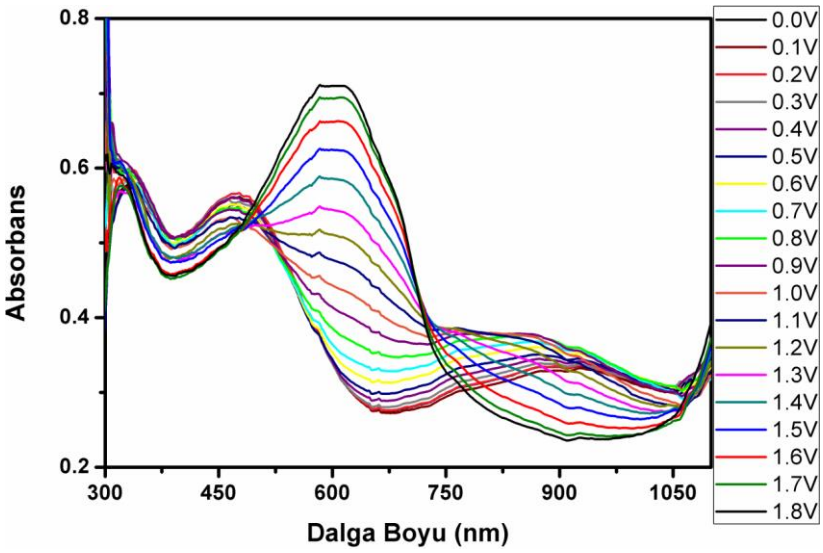
### 4.2.3 p(Th4DTT)'nin elektrokromik değişimi




**Şekil 4.10 :** P(Th4DTT)'nin elektrokromik değişimi.

Elektrokromik malzemelerde, okside ve nötr pikler arasında keskin ve hızlı renk değiştirmek önemlidir. Geçiş süresi, en düşük ve en yüksek geçirgenlik değeri arasında geçen süredir. Geçirgenlik 721 nm dalga boyu için 0 ile 1.5 V arasında 5 saniye geçiş süresiyle ölçülmüştür. Geçirgenliği %31 tir. (Şekil 4.10).

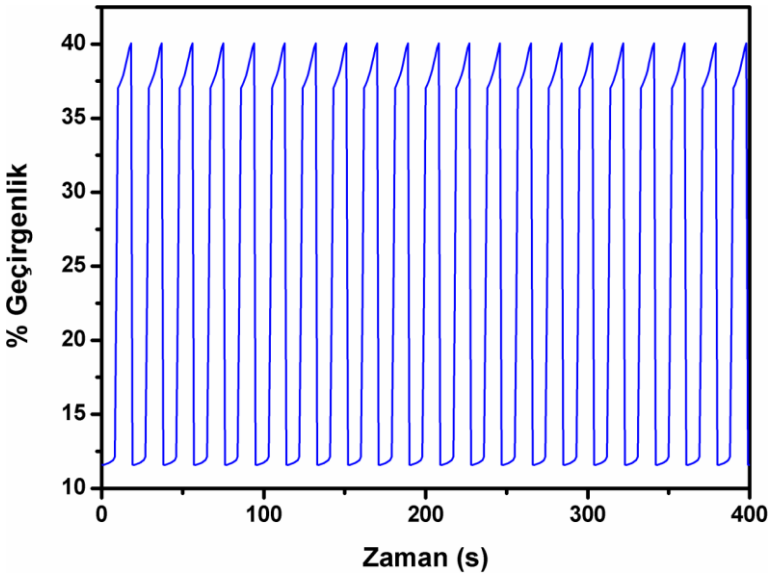
### 4.2.4 p(Th4DTT)/PEDOT'un elektrokimyasal ölçümü




**Şekil 4.11 :** P($Th_4$DTT)/PEDOT'un UV-CV çalışması.

ECD, ITO/P($Th_4$DTT)||jel elektrot||PEDOT/ITO şeklinde oluşturulmuştur. ECD'nin oluşturulmasında, anodik renklendirmeyi sağlayan P($Th_4$DTT) nört halindedir ve katodik renklendirmeyi sağlayan PEDOT oksitlenmiş durumdadır. P($Th_4$DTT)'nin, 0V da turuncu renktedir ve PEDOT 0V da açık mavi renktedir. ECD'ye 0V uygulandığında kahverengi gözlenmiştir. Uygulanan potansiyel 1.2V'a çıkarıldığında ECD yeşil renge dönmüştür. ECD'a 1.8V uygulandığında ECD koyu mavi renge dönmüştür. ECD'a uygulanan potansiyel artırıldıkça 675nm civarında pik oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.10).

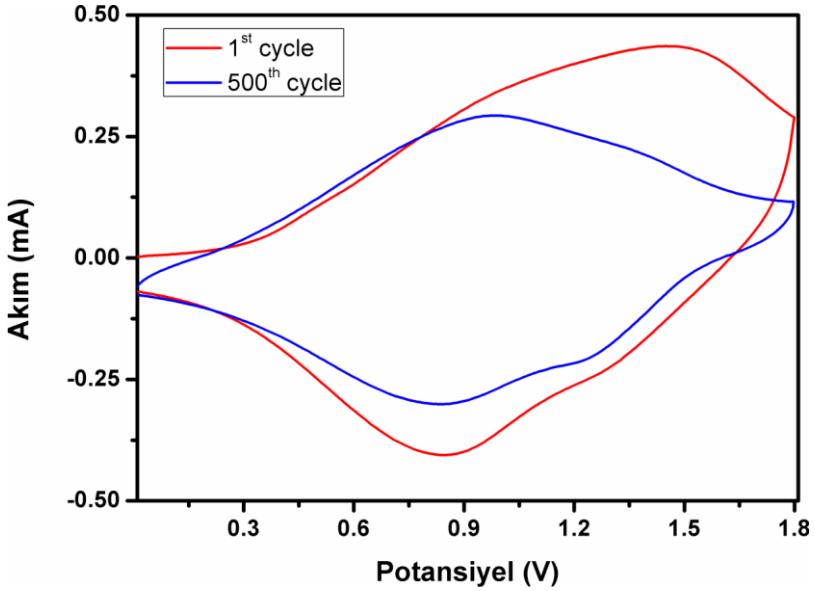
### 4.2.5 p($Th_4$DTT)/PEDOT'un elektrokromik değişimi




**Şekil 4.12 :** ECD'nin elektrokromik değişimi.

Kronoabsorptometi tekniği, zaman değişiminlerini ölçmek için kullanılmıştır. Ölçüm 611 nm dalga boyunda yapılmıştır. Geçiş süresi 10 saniye olucak şekilde 0 V ve 1.8 V potansiyelleri uygulanmıştır. Optik kontrast (% ΔT), % 28 olarak bulunmuştur (Şekil 4.12).

### 4.2.6 p($Th_4$DTT)/PEDOT'un kararlılık testi




**Şekil 4.13 :** ECD'nin sabitlik testi.

Elekrokromik cihazın kararlılığı bize ECD'nin kullanım ömrüyle ilgili bilgi verir. Bu ölçümde, 0 V ve 1,8 V arasında gidip gelen 500 çevirim yapılmıştır. Şekil 4.13'te 1. ve 500. çevrim gösterilmiştir. Yapılan ölçüm sonunda p(Th4DTT)/PEDOT elektrokromik cihazının iyi sabitlik gösterdiği gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR


[1] **M.A.DePaoli, W.A.Gazotti,** Electrochemistry, polymersandopto-electronic devices: acombination with a future, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 410–424.

[2] **P.R. Somani, S. Radhakrishnan**, Electrochromic material sanddevices: present and future, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 117–133.

[3] **W.A. Gazotti, A.F. Nogueira, E.M. Girotto, L. Micaroni, M.S. Martinidas Neves, M.A. De Paoli,** Optical devices based on conductive polymers, in: H.S.Nalwa (Ed.), Handbook of Advanced Electronicand Photonic Material sanddevices, Academic Press, NewYork, 2001, pp. 54–92.

[4] **M.Mastragostino,** Electrochromicdevices, in: B. Scrosati (Ed.), Applications of Electroactive Polymers, Chapman&Hall, NewYork, 1993, pp. 223–249.

[5] **A.A.Argun, P.H.Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds,** Multicolored electrochromism polymers: structure sanddevices, Chem. Mater. 16 (2004) 4401–4412.

[6] **Ozturk, T.** et al. 2005. Tetrahedron 61, 11055.

[7] **De Jong, Feike; Janssen, Mathyijs J.;** The Synthesis, oxidaiton and electronic spectra of four dithienothiopenes, J. Org. Chem. 1971, 36, 1645-1648.

[8] **Helberg, Jonas; Remonen, Tommi and Slatt, Johny,** 1995, Tetramethyldithienothiophenes; new donors for cation radical salts, Synthetic Metals, 70, 1137-1138.

[9] **Frey, J.; Bond, A. D.; Holmes, A. B**., 2002, Improved Synthesis of Ditihenothiophene (DTT) and derivatives for Cross-Coupling, Chem. Comm., 2424-2425.

[10] **Leriche, P.; Raimundo, J. M.; Turbeiz, M.; Monroche, V.; Allain, M.; Sauvage, F. X.; Roncali, J.; Frere, P.; Skabora, P.J.,** Linearly

extended tetrathiafulvalene analogues with fused thiophene units as –conjugated spacers, J. Mater. Chem. 2003, 1324-1332.

[11] **Allared, Fredrik; Hellberg, Jonas; Remonen, Tommi**, 2002, Tetrahedron Lett., 43(8), 1553-1554.

[12] **Biserni, M., Marinangeli, A., Mastragostino, M. J.,** 1985, Electrochem. Soc., 132, 1597-1601.

[13] **Di Marco, P., Mastragostino, M., Taliani, C.,** 1985, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118, 241-244.

[14] **Buttol, P., Mastragostino, M., Panero, S., Scrosati, B.,** 1986, Electrochimica Acta, 31, 783-788.

[15] **Taliani, C., Danieli, R. Zamboni, R., Ostoja, P., Parzio, W.,** 1987, Synthetic Metals, 81, 177-182.

[16] **Taliani, C., Zambani, R., Danieli, R., Ostoja, P., Parzio, W., Lazzaroni, R., Bredas, J. L.,** 1989, Physica Scripta ,40, 781-785.

[17] **Arbizzani, C., Mastragostino, M., Panero, S., Prosperi, P., Scrosati, B.,** 1989, Synthetic Metals 28, C663-C668.

[18] **Pal, A. J.; Ruani, G., Zamboni, R., Danieli, R., Taliani, C.,** 1991, Synthetic Metals 41-43, 579-582.

[19] **Corradini, A., Marinangeli, A. M., Mastragostino, M., Scrosati, B.,** 1988, Solid State Ionics 28-30, 1738-1742.

[20] **Mastragostino, M., Marinangeli, A.M., Corradini, A., Giacobbe, S**., 1989, Synthetic Metals, 28, C501-C506.

[21] **Sönmez, G.,** 2002, Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Sudali A., Kanagasabapathy S., Beniewicz B.C**., Org. Lett. Vol 2, No20, 2000.

[23] **S. Varis, M. Ak, C. Tanyeli, I. M Akhmedov, L. Toppare,** Eur. Polym. J. 2006, 42, 2352

[24] **D. R. Rosseinsky, R .J. Mortimer,***Adv. Mater.* 2001 13 783

[25] **M A. De Paoli, W. A. Gazotti,***J. Braz. Chem. Soc.*, 2002 13 410

[25] **K. Fesser, A.R. Bishop, D.K. Campbell,***Phys. Rev. B* 1983 27 4804

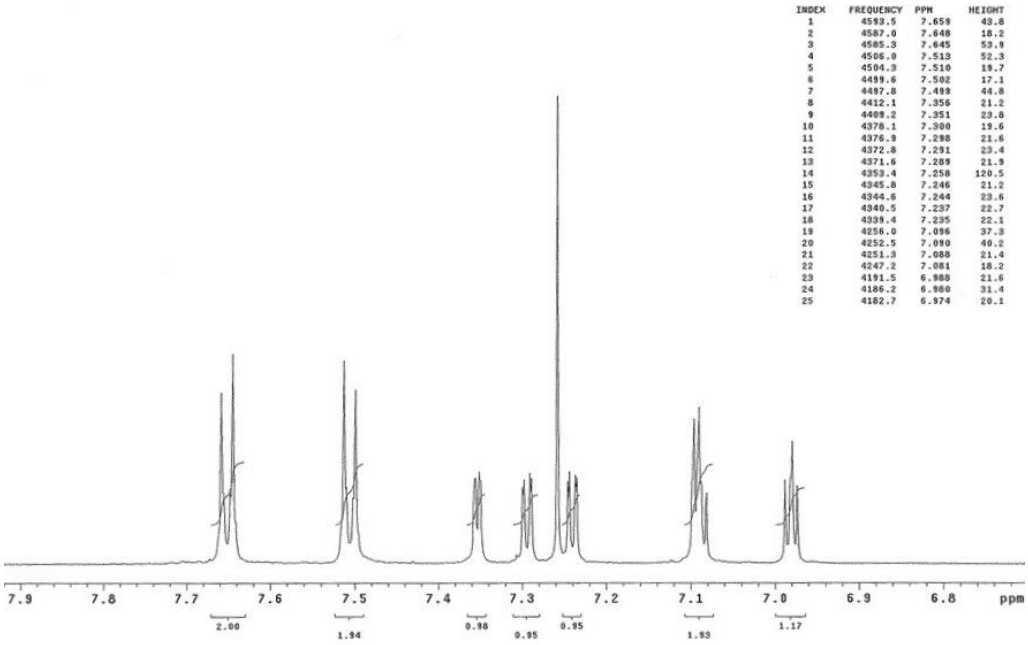
[27] **Ak, M.,** 2006, Synthesis of Polythiophene and Polypyrrole Derivatives and Their Application in Electrochromic Devices, Doktora Tezi, O.D.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[28] **Ertas, E., Ozturk, T.,** 2004. New Reaction of P4S10 and Lawesson's Reagent; a New Methodfor the synthesis of dithieno[3,2-b;20,30-d]thiophenes Tetrahedron Letters, 45, 3405-3407.

[29] **Osken, I., Bildirir, H., Ozturk, T.,** 2011. Electrochromic behavior of poly(3,5-bis(4-bromophenyl)dithieno[3,2-b;2′,3′-d]thiophene). Thin Solid Films, 519, 7707-7711.

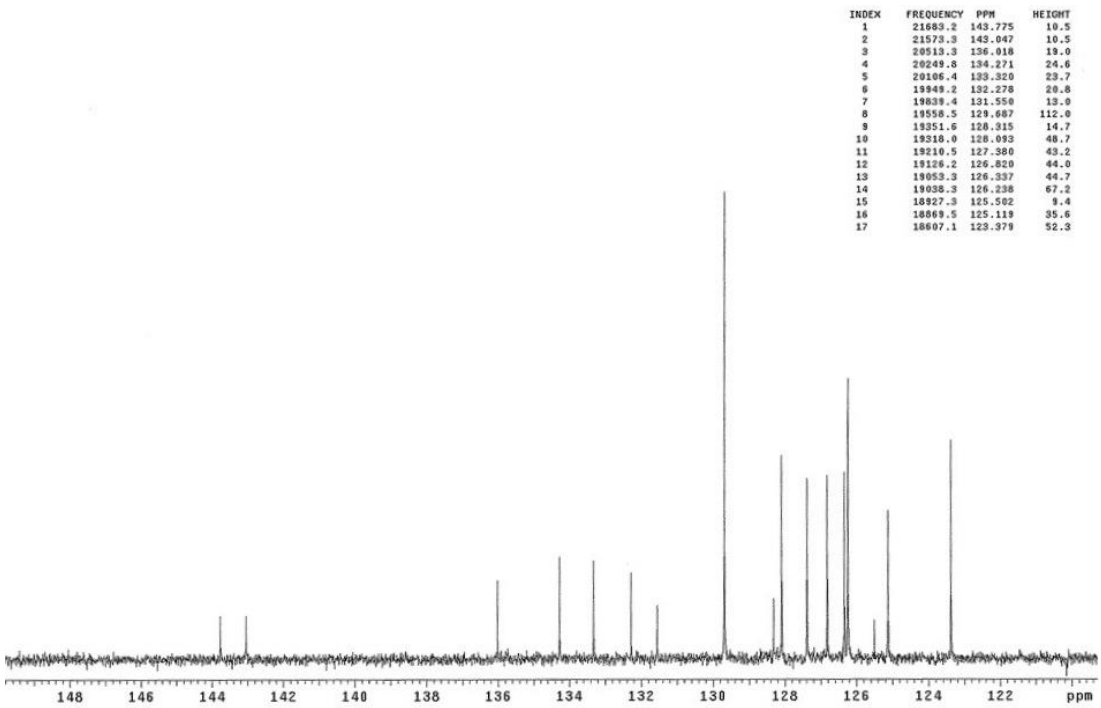
**EKLER**

**EK A.** Sentezlenen Bazı Bileşiklerin NMR ve Mass Verileri

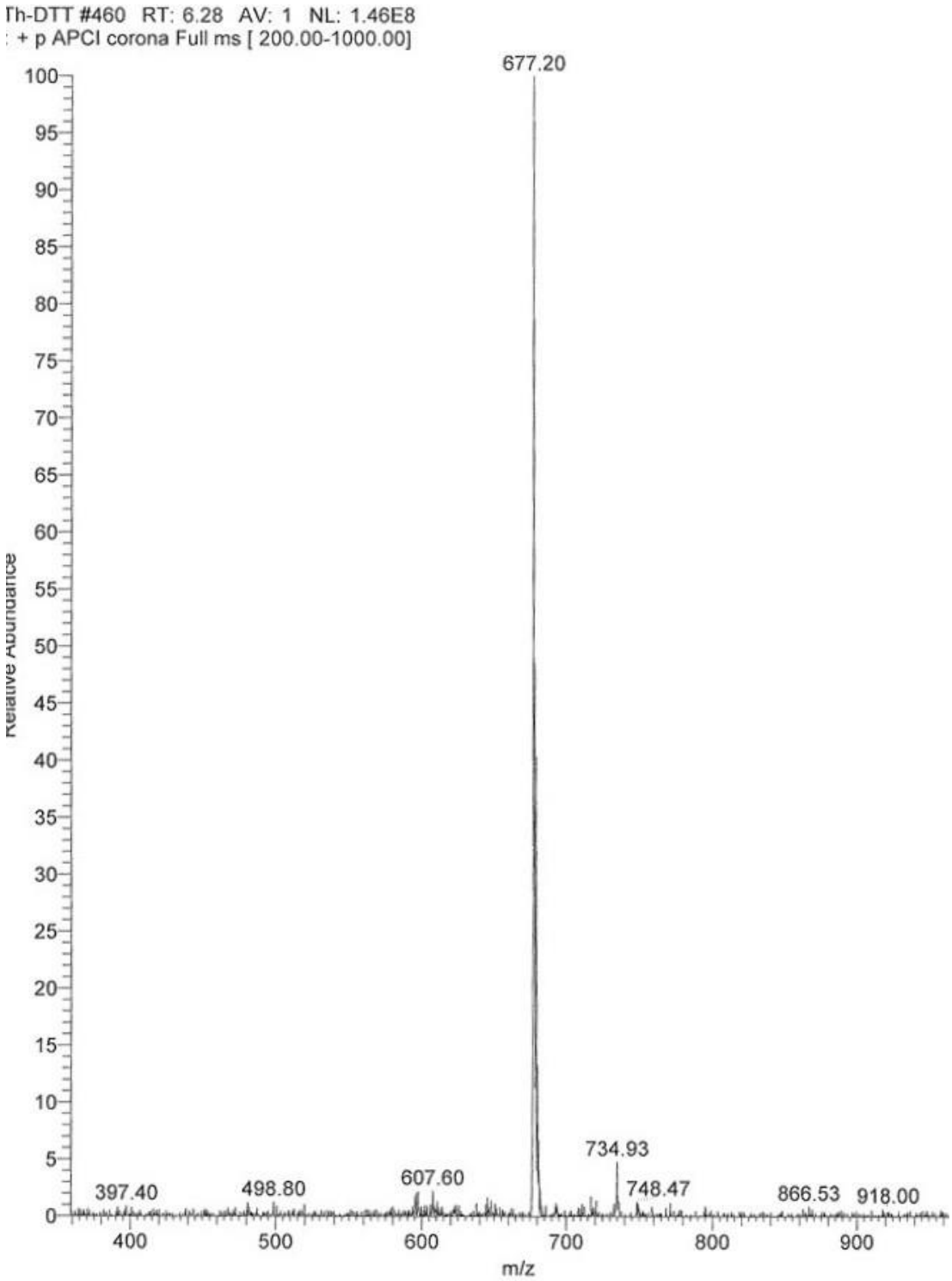



| INDEX | FREQUENCY | PPM | HEIGHT |
|---|---|---|---|
| 1 | 4593.5 | 7.659 | 43.8 |
| 2 | 4587.0 | 7.648 | 18.2 |
| 3 | 4585.3 | 7.645 | 53.9 |
| 4 | 4506.0 | 7.513 | 52.3 |
| 5 | 4504.3 | 7.510 | 19.7 |
| 6 | 4499.6 | 7.502 | 17.1 |
| 7 | 4497.8 | 7.499 | 44.8 |
| 8 | 4412.1 | 7.356 | 21.2 |
| 9 | 4409.2 | 7.351 | 23.8 |
| 10 | 4378.1 | 7.300 | 19.6 |
| 11 | 4376.3 | 7.298 | 21.6 |
| 12 | 4372.8 | 7.291 | 23.4 |
| 13 | 4371.6 | 7.289 | 21.9 |
| 14 | 4353.4 | 7.258 | 120.5 |
| 15 | 4345.8 | 7.246 | 21.2 |
| 16 | 4344.6 | 7.244 | 23.6 |
| 17 | 4340.5 | 7.237 | 22.7 |
| 18 | 4339.4 | 7.235 | 22.1 |
| 19 | 4256.0 | 7.096 | 37.3 |
| 20 | 4252.5 | 7.090 | 40.2 |
| 21 | 4251.3 | 7.088 | 21.4 |
| 22 | 4247.2 | 7.081 | 18.2 |
| 23 | 4191.5 | 6.988 | 21.6 |
| 24 | 4186.2 | 6.980 | 31.4 |
| 25 | 4182.7 | 6.974 | 20.1 |

**Şekil A.1 :** $Th_4DTT$' ye ait $^1H$-NMR spektrumu (600MHz).




**Şekil A.2 :** $Th_4DTT$' ye ait $^{13}C$-NMR spektrumu (150MHz).




**Şekil A.3 :** $Th_4DTT$' ye ait mass spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Suzan Başlılar

**Doğum Yeri ve Tarihi:** 15 Mayıs 1988/İstanbul

**Adres:** Çekmeköy

**E-Posta:** mervebr@yahoo.com

**Lisans:** Kimya Öğretmenliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Başlılar S., Öztürk T., 2012: Synthesis and properties of 2,6-(thiophen-2-yl)-3,5-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)dithieno(3,2-b;2',3'-d)thiophene. *International Symposium on the organic chemistry of sulfur* Czestochowa, Poland, June 24-29,2012