

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**3,4-KONUMLARINDA ALKOKSİ GRUPLARI VE ETERİK ZİNCİRLER  
BULUNDURAN TİYOFEN MONOMERLERİNİN SENTEZİ VE  
POLİMERLEŞTİRİLMESİ**

**Melis AYKAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2015**

**Her hakkı saklıdır**

## ETİK

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

09.07.2015

Melis AYKAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 3,4-KONUMLARINDA ALKOKSİ GRUPLARI VE ETERİK ZİNCİRLER BULUNDURAN TİYOFEN MONOMERLERİNİN SENTEZİ VE POLİMERLEŞTİRİLMESİ

Melis AYKAN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Bu tez çalışmasında, 3 ve 4 konumlarında, alkoksi (-OR) ve eterik yan zincirler bulunduran tiyofen türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri incelenmiştir.

Araştırma kapsamında yürütülen çalışmalarda ilk basamak, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, farklı alkil halojenür bileşikleri ve trietilen glikolün tosillenmiş türeviyle olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını içermektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmaların sonucunda, 3,4-konumlarında alkoksi grupları bulunduran hedef monomerlerin diester türevleri, başarılı bir biçimde elde edilmiştir. Takip eden basamakta, hidroliz ve devamında gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonları ile hedeflenen tiyofen monomerleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada, dikarboksilik asit türevleri 2- ve 5- konumlarından bromlanmıştır. Stille eşleşme reaksiyonu koşulları altında, uygun dibrom türevinden 3',4'-bis(heksiloksi)-2,2':5'2''-tertiyofen elde edilmiştir. Son olarak elde edilen monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, tez çalışması için önerilen ve 3,4-konumlarında alkoksi grupları bulunduran tiyofen ve tertiyofen monomerleri ile bu bileşiklerin polimerleri uygun yöntemler ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları, uygun spektral analiz yöntemleri (IR, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR) kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Temmuz 2015, 147 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Tiyofen, tertiyofen, iletken polimer

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS and POLYMERIZATION of THIOPHENE MONOMERS HAVING ALKOXY GROUPS and ETHERAL CHAINS at 3,4-POSITIONS

Melis AYKAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

In this thesis, synthesis and electrochemical polymerization of thiophene derivatives containing alkoxy (-OR) and etheric side chains on their 3 and 4 positions have been investigated.

Within the scope of the research, the first step of the conducted studies comprises the nucleophilic substitution reactions of diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate with various alkyl halide compounds and tosylated derivative of the triethylene glycol. As a result of these studies, diester derivatives of the targeted monomers containing alkoxy groups on their 3,4-positions have been obtained successfully. The following step includes hydrolysis and concomitant decarboxylation reactions of the diester derivatives afforded the targeted thiophene monomers. In the second stage, dicarboxylic acid derivatives were brominated on their 2- and 5- positions. Under the Stille coupling reaction conditions; 3',4'-bis(hexyloxy)-2,2':5'2''-terthiophene was synthesized from the convenient dibromo derivative. Lastly, electrochemical polymerization of the obtained monomers was investigated.

Consequently, as recommended for the thesis, thiophene and terthiophene derivative monomers containing alkoxy groups on their 3 and 4 positions and polymers of these compounds were prepared successfully by using appropriate methods. Structures of the resulting compounds were elucidated using spectroscopic methods (IR, GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR).

**July 2015, 147 pages**

**Key Words:** Thiophene, terthiophene, conducting polymers

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı en iyi koşullarda yürütebilmem için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, araőtırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, sonsuz hoőgörüsü ve anlayıőıyla desteğini esirgemeyen saygı değer hocam, Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ'ye (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı) sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca aynı laboratuvar ortamını paylaőtığım, çalıőmamın ilk gününden itibaren her aşamada yanımda olan hocalarım Arő. Gör. Duygu BAYRAMOğLU, Arő. Gör. Dr. Gülbin KURTAY ve Dr. Deniz YİğİT'e, laboratuvar arkadaşlarım Sibel ARIBALI ve Onur YILDIRIM'a ve her zaman yanımda olan Demet KARADENİZ ve Semih ACAR'a teőekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi her konuda destekleyen, bu noktalara gelmemde büyük pay sahibi olan ve arkamda güçlerini daima hissettiğim annem Nursel AYKAN, babam Nevzat AYKAN, kardeőim Mert AYKAN ve teyzem Kadriye ARI'ya çok teşekkür ederim.

Melis AYKAN

Ankara, Temmuz 2015

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iiiv
SİMGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ixi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ixiii
1. GİRİŞ .....	xii
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgi .....	3
2.2 İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi.....	5
2.3 İletken Polimerlerin Sentezi .....	8
2.3.1 Kimyasal polimerizasyon yöntemi.....	8
2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi.....	10
2.3.2.1 Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer yapısı ve süstitüent etkisi ..	12
2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları .....	13
2.4.1 Süperkapasitörler.....	13
2.4.1.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri .....	14
2.4.1.2 Psödokapasitörler.....	14
2.4.2 Organik ışık saçan diyotlar (OLED) .....	16
2.4.3 Alan etkili transistörler (FET) .....	18
2.4.4 Güneş pilleri.....	19
2.4.5 Elektrokromik cihazlar .....	20
2.4.6 İletken polimerlerin diğer uygulama alanları .....	22
2.5 Kaynak Araştırması.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1 Materyal .....	38
3.1.1 Spektral analizler .....	38
3.1.2 Kimyasal Maddeler .....	39

3.2 Yöntem .....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	43
4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	43
4.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi.....	43
4.2 3,4-Dialkoksi Tiyofen Türevlerinin Sentezi .....	46
4.2.1 Alkoksi Grupları İçeren Hedef Monomerlerin Diester Türevlerinin Sentezi.....	46
4.2.2 Eterik Zincir İçeren Tiyofen Türevi Monomer Sentezi .....	49
4.2.3 3,4-Dialkoksitiyofenlerin Diester Türevlerinin Hidroliz ve Dekarboksilasyon Reaksiyonları .....	50
4.2.4 Dikarboksilik asit türevlerinin bromodekarboksilasyon reaksiyonları.....	56
4.2.5 Stille eşleşmesi ile tertiyofen türevlerinin sentezi .....	59
5. SONUÇ ve TARTIŞMA .....	62
5.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi .....	63
5.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi.....	63
5.1.2 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbenzensülfonat sentezi .....	66
5.2 3,4-Dialkoksi Tiyofen Türevlerinin Sentezi .....	67
5.2.1 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin sentezi .....	67
5.2.2 3,4-Bis(heksiloksi)tiyofenin sentezi.....	70
5.2.3 3,4-Dibütoksitiyofenin sentezi .....	73
5.2.4 3,4-Dietoksitiyofenin sentezi.....	76
5.2.5 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin sentezi.....	77
5.2.6 Eterik Zincir İçeren Tiyofen Türevi Monomerin Sentezi .....	78
5.3 Dikarboksilik Asit Türevlerinin Bromodekarboksilasyon Reaksiyonları.....	79
5.3.1 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofen sentezi.....	79
5.3.2 2,5-Dibrom-3,4-bis(heksiloksi)tiyofen sentezi .....	80
5.3.3 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen sentezi .....	81
5.4 Stille Eşleşmesi ile Tertiyofen Türevlerinin Sentezi.....	82
5.4.1 3'4'-Bis(oktiloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen sentezi.....	82
5.4.2 3'4'-Bis(heksiloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen sentezi .....	83
5.4.3 3'4'-Bis(benziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen sentezi .....	84

5.5 Tiyofen ve Tertiyofen Türevi Monomerlerin Elektrokimyasal Yükseltgenme Davranışlarının İncelenmesi.....	84
5.6 Değerlendirme .....	88
KAYNAKLAR .....	90
EKLER.....	93
EK 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın IR Spektrumu .....	93
EK 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu .....	93
EK 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	97
EK 4 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu .....	98
EK 5 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu .....	99
EK 6 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	100
EK 7 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensensülfonatın IR Spektrumu .	101
EK 8 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu.....	102
EK 9 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu .....	103
EK 10 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu .....	104
EK 11 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu .....	105
EK 12 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu .....	106
EK 13 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	107
EK 14 Dietil 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu .....	108
EK 15 Dietil 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu ....	109
EK 16 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu .....	110
EK 17 3,4-bis(heksiloksi)tiyofenin IR Spektrumu .....	111
EK 18 3,4-bis(heksiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu .....	112
EK 19 3,4-bis(heksiloksi)tiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	113
EK 20 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu .....	114
EK 21 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu.....	115
EK 22 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu .....	116
EK 23 3,4-dibütoksitiyofenin IR Spektrumu.....	117
EK 24 3,4-dibütoksitiyofenin Kütle Spektrumu.....	118
EK 25 3,4-dibütoksitiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	119
EK 26 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu .....	120
EK 27 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu .....	121



EK 28 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu.....	122
EK 29 3,4-dietoksitiyofenin IR Spektrumu .....	123
EK 30 3,4-dietoksitiyofenin Kütle Spektrumu .....	124
EK 31 3,4-dietoksitiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	125
EK 32 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu .....	126
EK 33 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu .....	127
EK 34 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu .....	128
EK 35 3,4-bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu .....	129
EK 36 3,4-bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu .....	130
EK 37 3,4-bis(benziloksi)tiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	131
EK 38 2,5-dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu .....	132
EK 39 2,5-dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu .....	133
EK 40 2,5-dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin IR Spektrumu.....	134
EK 41 2,5-dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu.....	135
EK 42 2,5-dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu.....	136
EK 43 2,5-dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu.....	137
EK 44 3',4'-bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin IR Spektrumu .....	138
EK 45 3',4'-bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin Kütle Spektrumu .....	139
EK 46 3',4'-bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	140
EK 47 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı.....	141
EK 48 3,4-Dibütoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı .....	142
EK 49 3,4-Dietoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı.....	143
EK 50 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı.....	144
EK 51 Poli(3',4'-bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofen)'in IR Spektrumu .....	145
EK 52 Poli(3,4-bis(oktiloksi)tiyofen)'in IR Spektrumu .....	146
ÖZGEÇMİŞ.....	147

## SİMGELER DİZİNİ

DMF	N,N'-Dimetilformamit
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
Eg	Değerlik Bandı ile İletkenlik Bandı Arasındaki Enerji Farkı
FET	Alan Etkili Transistör
IR	Kızıl Ötesi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
İTO	İndiyum Kalay Oksit
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
MeCN	Asetonitril
OLED	Organik Işık Saçan Diyot
PSS	Polistirensülfonat
TBABF <sub>4</sub>	Tetrabütülamonyum Tetrafloroborat
TMS	Tetrametilsilan
°C	Celcius
S	Siemens
a	Altılı
b	Beşli
d	Dörtlü
g	Geniş
i	İkili
oş	Orta Şiddetli
pç	Pik Çokluğu
ş	Şiddetli
t	Tekli
ü	Üçlü
z	Zayıf

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Organik iletken polimer örnekleri.....	4
Şekil 2.2 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde bant aralıkları.....	6
Şekil 2.3 İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi.....	7
Şekil 2.4 Konjügasyon hatalarının poliasetilen zinciri üzerinde gösterimi.....	8
Şekil 2.5 Pirolün kimyasal polimerleşme tepkimesi.....	10
Şekil 2.6 2,5-Dibromtiyofenin kimyasal polimerleştirme tepkimesi.....	9
Şekil 2.7 Elektropolimerizasyonun gerçekleştirildiği üç elektrot sistemi.....	10
Şekil 2.8 Politiyofenin yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleriyle eldesi.....	11
Şekil 2.9 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon tepkimesi için önerilen mekanizma.....	12
Şekil 2.10 Ragone gösterimi.....	14
Şekil 2.11 Süperkapasitörlerde kullanılan iletken polimer örnekleri.....	15
Şekil 2.12 Süperkapasitörlerin örnek uygulama alanları.....	15
Şekil 2.13 OLED ekran teknolojisinin uygulandığı bazı örnekler.....	16
Şekil 2.14 OLED'in çalışma prensibi.....	17
Şekil 2.15 OLED cihazlarda kullanılan organik polimerler.....	17
Şekil 2.16 FET uygulama alanında kullanılan bazı monomerler.....	18
Şekil 2.17 Fotovoltaik bir hücrenin çalışma prensibi.....	20
Şekil 2.18 Güneş pillerinde kullanılan bazı iletken polimer örnekleri.....	20
Şekil 2.19 Elektrokromik cihazların uygulama alanları.....	21
Şekil 2.20 Elektrokromik cihazların yapısı.....	22
Şekil 2.21 Elektrokromik cihaz yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri.....	22
Şekil 2.22 3- konumunda flor süstitüe fenil halkası bulunduran tiyofen türevlerinin sentezi.....	24
Şekil 2.23 Aza-taç eter türevi sentezi.....	26
Şekil 2.24 Knoevengel kondenzasyonu ile tiyofen türevi sentezi.....	27
Şekil 2.25 3,4-Dialkoksi tiyofen türevlerinin sentezi.....	28
Şekil 2.26 Poli (3-(dodesiloksi)tiyofen) sentezi.....	29
Şekil 2.27 Stille eşleşmesi ile tiyofen türevi monomer sentezi.....	30
Şekil 2.28 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen sentezi.....	31
Şekil 2.29 3,4-alkilendioksitiyofen sentezi.....	32
Şekil 2.30 Bis-EDOT-izoindigo türevi sentezi.....	33
Şekil 2.31 Donör ve akseptör grup bulunduran tiyofen türevi monomer sentezi.....	34
Şekil 2.32 N-alkil-3,4-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]oksazin türevlerinin sentezi.....	34
Şekil 2.33 Naftalin-2-il-tiyofen-3-karboksilat sentezi.....	35
Şekil 2.34 Tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin ve [1,4]dioksino[2,3-c]pirol türevlerinin sentezi.....	36
Şekil 2.35 3,6-ditiyen-2-il-9H-karbazol-9-il asetik asit sentezi.....	37
Şekil 3.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi.....	41
Şekil 3.2 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensensülfonat sentezi.....	41
Şekil 3.3 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tiyofen monomerlerinin sentezi.....	41
Şekil 3.4 2,5-Dibromtiyofen türevlerinin bromodekarboksilasyon reaksiyonuyla sentezi.....	42
Şekil 3.5 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tertiyofen monomerlerinin sentezi.....	42
Şekil 3.6 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tiyofen polimerlerinin sentezi.....	42

Şekil 3.7 Alkoksî ve eterik gruplar bulunduran tertiyofen polimerlerinin sentezi.....	42
Şekil 5.1 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin dönüşümlü voltamogramı .....	85
Şekil 5.2 3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen monomerinin dönüşümlü voltamogramı.....	86

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 5.1 Sentezlenen monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri .....	85
--	----

## 1. GİRİŞ

İletken polimerler, gelişmiş malzeme grubu içinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Konjuge çift bağ sistemleri ve doplama sayesinde iletken hale gelebilen iletken polimerler, süperkapasitörler, ışık saçan diyotlar (LED), alan etkili transistörler (FET), elektrokromik cihazlar, güneş pilleri, biyosensörler gibi çok değişik alanlarda kullanım imkânı bulmaktadır.

Literatürde yer alan iletken polimerlerin önemli bir kısmı genellikle sınırlı sayıda monomer yapısıyla tiyofen, pirol veya anilinün üzerindeki ufak modifikasyonlarla yapılan türevleri şeklinde olmaktadır. Uygulama alanlarıyla ilgili yapılan çalışmalar, molekül yapısı üzerinde fonksiyonlu gruplar bağlanması ve özellikle donör-akseptör yapılarının takılması iletken polimerlerin malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Bu nedenle de ana birim olan tiyofen ve pirol yapısı üzerinde özellikle 3,4-konumlarında fonksiyonlandırma, uygulama açısından son derece gerekli bir durumdur ve uygulama alanına bağlı olarak bu tür türevlendirmeler yapılmaktadır.

Süperkapasitörlerde basit bir takım molekül yapıları kullanılmış, fakat komplike yapılar henüz değerlendirilip kullanılmamıştır. Süperkapasitör yapılarında kullanılan iletken polimerlerin homojen bir gözenekli yapıya sahip olması, iyonların giriş-çıkışına ve tutulmasına yatkın bir özellikte olması beklenmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar ile bu özellikleri tamamen karşılayacak iletken polimerler sentezlenememiştir. Bu durumda bu özellikleri bir arada barındıran yeni polimerlerin sentezine ihtiyaç vardır.

Bu tez çalışması kapsamında, süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak yeni iletken polimerlere ve bunlar için gerekli olan monomerlerin tasarımı ve sentezine yönelik araştırma yapılacaktır. Sentezlenecek polimerlerde uzun alkil zincirleri ve eterik yapılarla gözenekli bir yapı sağlamak hedeflenmiştir. Bu amaçla, tiyofenin 3,4-konumunda alkoksi grupları ve eterik zincirler içeren yapıların sentezlenmesi bu tez çalışmasının ana hedeflerindedir.

Tezin ilk aşamasında çıkış maddesi olarak kullanılacak olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve trietilen glikolün tosil türevi sentezlenecektir. Elde edilen dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın alkil halojenür bileşikleri ve tosil türeviyle olan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenecektir. Sentezlenen diester türevlerinin hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek hedef ürünler elde edilmiş olacaktır.

Ayrıca uzun alkil gruplarının polimerleştirmeyi güçleştirmesi ve polimer yapısında bozulmaya neden olması nedeniyle tertiyofen türevlerinin sentezlenmesi de amaçlanmıştır. Böylece alkil birimleri arasındaki mesafenin uzatılması ile hem polimer iskeletinin düzgün olması hem de gözenekli yapıyı sağlayacak polimerik yapı elde edilmesi sağlanacaktır. Bu amaçla dikarboksilik asit türevlerinin bromodekarboksilasyonu gerçekleştirilerek dibrom türevleri sentezlenecektir. Ardından eşleşme reaksiyonlarıyla tertiyofen yapısındaki monomerler elde edilecektir.

Sentezlenen bu tiyofen ve tertiyofen türevlerinin elektrokimyasal yöntemler ile polimerlerinin eldesi araştırılacaktır. Elde edilen tüm bileşikler IR, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile karakterize edilecektir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 İletken Polimerler Hakkında Genel Bilgi

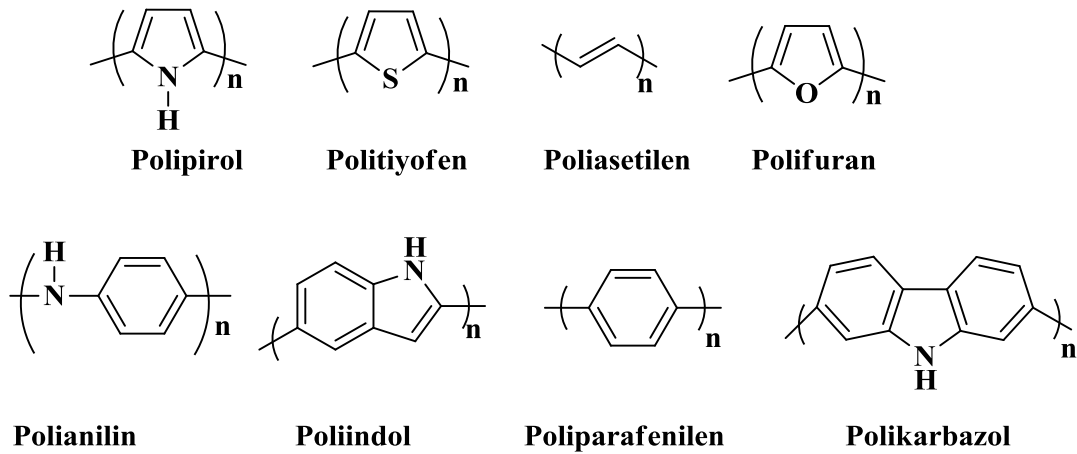
Monomer olarak adlandırılan düşük molekül kütleli birimlerin, uygun reaksiyon koşulları altında, birbirleri ile kovalent bağ yaparak bağlanması sonucunda oluşan, yüksek molekül kütleli makromoleküller, polimer olarak tanımlanmaktadır (Saçak 2002).

İletkenlik, ileri teknoloji malzemelerinde aranan temel özelliklerin başında gelmektedir. Günlük hayatımızda sıklıkla kullanmakta olduğumuz polimerlerin birçoğu, yalıtkan özellik göstermesinden dolayı sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda araştırmacılar tarafından organik polimerlere iletken özellik kazandırılması, ilgi çeken bir çalışma konusu olmuştur. Organik polimerler; kararlı ve ucuz olmaları, kolay sentezlenebilmeleri, çeşitli fonksiyonlu gruplarla kolaylıkla türevlendirilebilir olmaları gibi özelliklerinden dolayı önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte, polimer yapısına sahip malzemelerin büyük bir çoğunluğunun yalıtkan özellik taşıdığı da bilinmektedir. Kararlı bir yapıya sahip olan ve polimer yapısını oluşturan atomların, elektronlarını kuvvetli bir şekilde tutması ve bu sebeple elektronların serbest hareketinin engellenmesi yapı içerisinde elektriksel iletim sağlanamamaktadır. Organik iletken polimerlerin hazırlanmasında izlenen yol ise, polimere iletkenlik kazandırabilmek amacıyla; yapıdaki doymamış ( $sp^2$  ve  $sp$  hibritleşmesi) karbon atomlarının, doymuş bağlarla ( $sp^3$  hibritleşmesi) birbirini ardına sıralanmasıyla sağlanan konjügasyon ile elektronlara serbestçe hareket edebilme özelliğinin kazandırılmasıdır. Bu bağ sisteminin yanı sıra; üzerlerinde serbest elektron taşıyan azot, oksijen, kükürt gibi heteroatomlarının da iletkenliğe katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Yapılarında meydana gelen bu değişiklikler sonucunda, metal ve plastiklerin özelliklerini bir arada barındıran ve iletkenlik özellik gösteren organik iletken polimerler, genellikle “sentetik metal” olarak da adlandırılmaktadır.



Literatür verilerine bakıldığında; 1977 yılında Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, katkılanmış poliasetilenin iletkenlik değerinin, metallere yakın olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma, iletken polimerlerle ilgili ilk verileri içerdiğinden tarihsel bir öneme de sahiptir. Nitekim Shirakawa ve diğer çalışma arkadaşları, yalıtkan olan poliasetileni; iyot, klor ve brom gibi halojen buharlarıyla pozitif katkılama yaparak, iletkenliğinde  $10^9$  kat artış gözlemlemiştir. Bu çalışmalarıyla da 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülü almaya layık görülmüşlerdir (Heeger 2001). Poliasetilenin yüksek iletkenlik göstermesi bir avantaj olarak görülmekle birlikte, bu makromolekülün hava ve su ile reaksiyona girmesi ve kararsız olması gibi önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek amacıyla çalışmalar, daha iyi iletken özelliği gösterebilecek, daha kararlı iletken polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

1980'li yılların başında, politiyofen ve polipirol gibi heteroaromatik monomerlerin kullanılmasıyla hazırlanan polimer filmleri üzerinde iletkenlik ölçümleri ve yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu bileşiklerin, yüksek iletkenlik gösterdiği ve poliasetilen örneklerinden farklı olarak, nem ve oksijene karşı kararlı oldukları görülmüştür (Wallace vd. 2003). 1980'li yılların sonlarında; polianilin, poliasetilen, politiyofen ve polipirolün iletkenlik mekanizması tamamen aydınlatılmıştır (Şekil 2.1), (Heinze 1990).

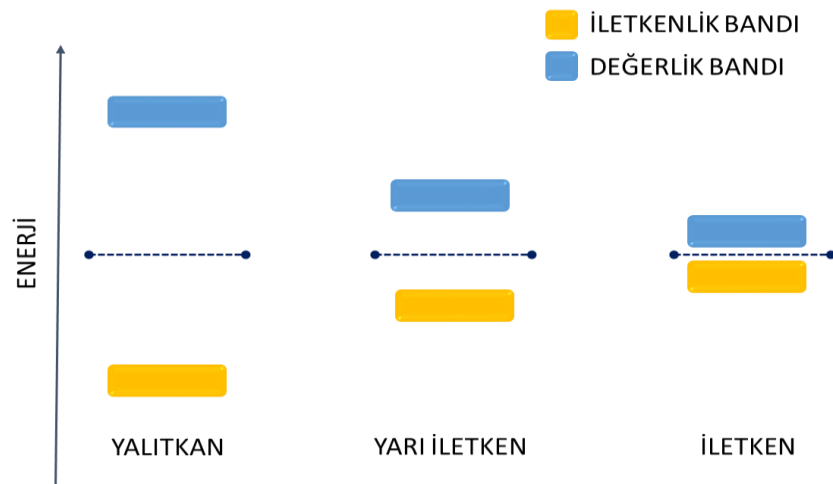


Şekil 2.1 Organik iletken polimer örnekleri

İletken polimerler ve  $\pi$ -konjuge oligomerlerinden; organik ışık saçan diyotlar (OLED), alan etkili transistörler (FET), fotovoltaik hücreler (PV), süperkapasitörler, biyosensörler ve elektrokromik cihazlar gibi pek çok uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ileri teknoloji malzemelerinin, yenilikçi elektronik uygulamalarda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

## 2.2 İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi

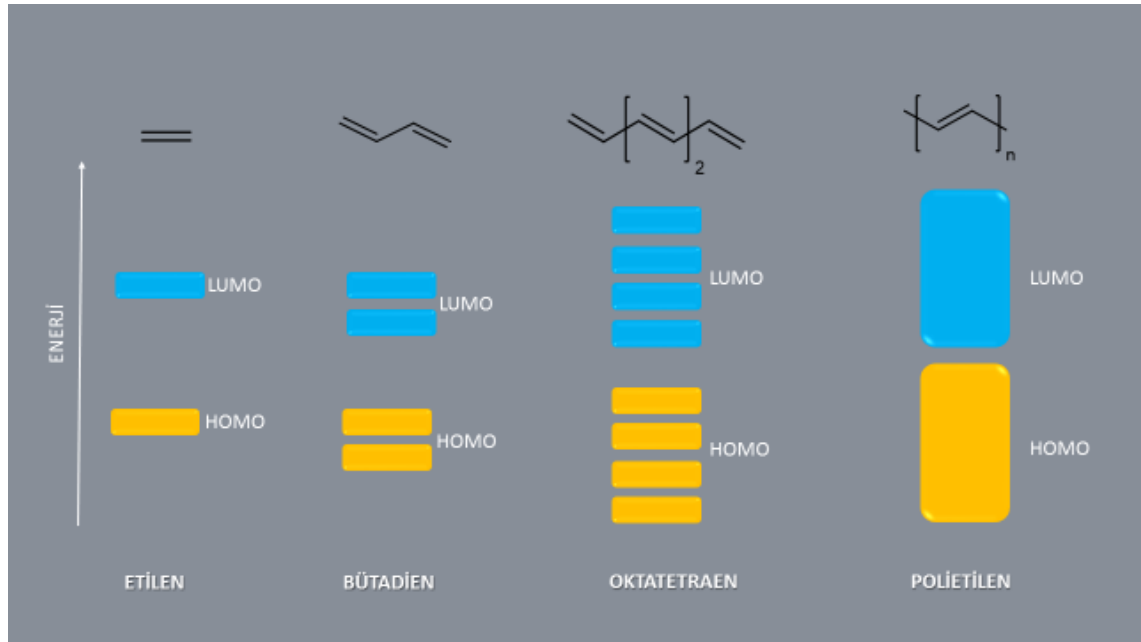
İletkenlik; iyonik ve elektronik iletkenlik olarak iki temel gruba ayrılmaktadır. İyonik iletkenlik, elektrik akımının iyonlar üzerinden iletilmesi, elektronik iletkenlik ise elektronlar kanalıyla iletilmesi olarak tanımlanmaktadır. Maddenin elektriksel iletkenliği, onun elektronik yapısıyla doğrudan ilişkilidir. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik, bant teorisi ile açıklanmaktadır. Bu teoride, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) değerlik bandı ile en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı olarak ifade edilen bant aralığı esas alınmaktadır. İletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki serbest elektron geçişi sonucunda meydana gelmektedir ve bu geçişin olabilmesi için gerekli enerji bant eşik enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Bir diğer ifadeyle maddelerin yalıtkan, yarı iletken ve iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında, bant eşik enerjisinin değeri önemli bir parametredir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde bant aralıkları

Yalıtkan malzemelerde, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (bant aralığı) elektronların geçişine olanak vermeyecek kadar büyüktür. Bu nedenle yalıtkan bileşiklerde elektronik iletkenlik söz konusu olamamaktadır. Yarı iletkenlerde ise, bant aralığı değeri, değerlik elektronlarının dışarıdan bir uyarılma ile aşılarak, iletkenlik bandına geçebileceği bir seviyededir. Elektronların iletkenlik bandına geçişinden sonra madde iletken bir malzeme gibi davranmaktadır. İletken ve yarı iletkenlerin iletkenlik değeri ( $\sigma$ )  $10^{-6}$  S/cm' den büyük olmasına karşın, yalıtkanların iletkenlik değeri  $10^{-18}$  ile  $10^2$  S/cm aralığındadır.

İletken polimerleri, diğer yalıtkan nitelikteki polimerlerden ayıran en temel özellik tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Organik kimyada bu bağ yapısı "konjügasyon" olarak adlandırılmaktadır. Konjüge yapıdaki organik polimerler elektriği iletebilmekte, ancak iletkenlik için konjügasyona ek olarak katkılama (doplama) işleminden de geçmeleri gerekmektedir (Şekil 2.3).

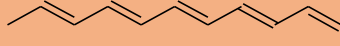
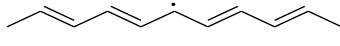
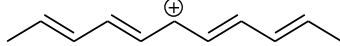
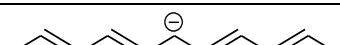
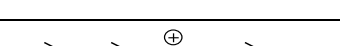

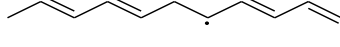
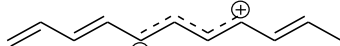


Şekil 2.3 İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi

Doplama işleminde; polimerlerin değerlik kabuğunda yer alan elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılarak, değerlik kabuğu pozitif yüklü hale getirilmekte veya indirgen

bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilerek soliton olarak adlandırılan ara yapılar oluşturulmaktadır. Bu işlemlerde, yükseltgenmeye karşılık gelen katkılama p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık gelen katkılama ise n-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır. Katkılama işlemi esnasında, polimerin ana zincir yapısı korunmakta, bir diğer ifadeyle, katkılama reaktiflerinin hiç biri polimer zincirini oluşturan atomlar ile yer değiştirmemekte, sadece enerji kabuklarından geçişlerde yardımcı olmaktadır. Ayrıca, soliton tipi hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık, bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabileceği (hopping) belirlenmiştir.

Katkılama işlemini gerçekleştirirken kullanılan maddeler güçlü yükseltgen veya indirgen nitelikte maddelerdir. Bu bileşikler, kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik veya polimerik dopantlar olabilmektedir. Kimyasal doplamada en çok  $I_2$  ve  $AsF_5$  katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Elektrokimyasal katkılama işleminde ise, polimerin yükseltgenmesine veya indirgenmesine elektrik akımı aracılık etmektedir.

Vakum hali		Bozulmamış konjügasyon
Nötral soliton		Serbest radikal
Pozitif soliton		Karbokatyon
Negatif soliton		Karbanyon
Pozitif polaron		Katyon radikali
Negatif polaron		Anyon radikali
Pozitif bisoliton		Karbodikatyon
Negatif bisoliton		Karbodianyon

Şekil 2.4 Konjügasyon hatalarının poliasetilen zinciri üzerinde gösterimi

İletkenlik bandının altındaki bir enerji seviyesine elektron eklendiği zaman, iletkenlik bandı kısmi olarak dolmakta ve polaron olarak adlandırılan radikal anyon (katyon) oluşmaktadır. Negatif (pozitif) polaronu sahip zincir üzerine ikinci bir elektronun eklenmesi (çıkarılması) ile polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları meydana getirmektedir. Polimerlerin katkılanması ile yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, polaron ve bipolaron gibi hata merkezleri polimerlerin iletkenlik özelliğini artırmaktadır (Şekil 2.4).

### **2.3 İletken Polimerlerin Sentezi**

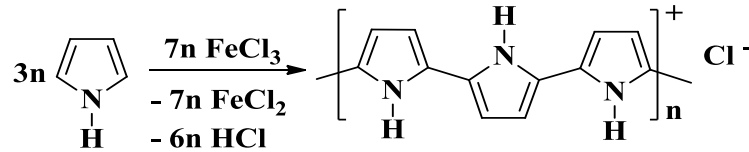
İletken polimerlerin hazırlanmasında; kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, pirolitik ve katı faz gibi polimerleşme yöntemlerinden yararlanılabilmektedir. Bu yöntemler arasından en çok kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur. Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer uygun sıcaklık ve basınçta yükseltgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal maddeyle etkileştirilerek polimerleştirilirken; elektrokimyasal yöntemde, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber elektroliz hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda polimerleştirilmektedir. Bununla birlikte, elektrokimyasal yöntemin kimyasal yöntemle göre önemli avantajları bulunmaktadır. Örneğin, elektrokimyasal yöntemde reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir. Farklı monomerlerin bir arada kullanılmasıyla, çok değişik özelliklere sahip kopolimerlerin elde edilmesi olanaklıdır. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, ürünün saflaştırılması için ek basamaklara ihtiyaç duyulmamaktadır. İstenilen polimer türleri, doğrudan çalışma elektrodu yüzeyinde oluşturulabilmektedir. Reaksiyon esnasında uygulanan potansiyel ve/veya akım değiştirilerek, polimer filminin kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği dinamik bir biçimde kontrol edilebilmektedir.

#### **2.3.1 Kimyasal polimerizasyon yöntemi**

İletken polimer sentezi için kullanılan önemli yöntemlerden bir tanesi olan kimyasal polimerizasyon tekniği, yükseltgen özelliğe sahip uygun kimyasal maddelerin,

monomer çözeltisiyle etkileştirilmesine dayanmaktadır. Pahalı katalizör kullanımını gerektirmesi, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünlerin genellikle saf olmaması bu yöntemin önemli dezavantajlarıdır. Sentez stratejisinin, monomerlerin  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  gibi geçiş metal klorürleri varlığındaki yükseltgenme reaksiyonları ve 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin uygun katalizör varlığında eşleşme reaksiyonları olmak üzere iki farklı yaklaşım üzerine kurulduğu görülmektedir (Lund ve Hammerich 2001).

$\text{FeCl}_3$  gibi yükseltgeyici bir reaktif ile gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyonda öncelikli olarak radikal katyon oluşturulmaktadır. Bu radikaller, ortamdaki nötral monomerlerle reaksiyona girmekte ve oluşan oligomerik yapıdaki aromatik sistemden yeniden elektron ayrılmasıyla aktif hale gelen yapı ile polimer zincirlerini oluşturmaktadır (Şekil 2.5), (Toshima ve Hara 1995).



Şekil 2.5 Piyolün kimyasal polimerleşme tepkimesi

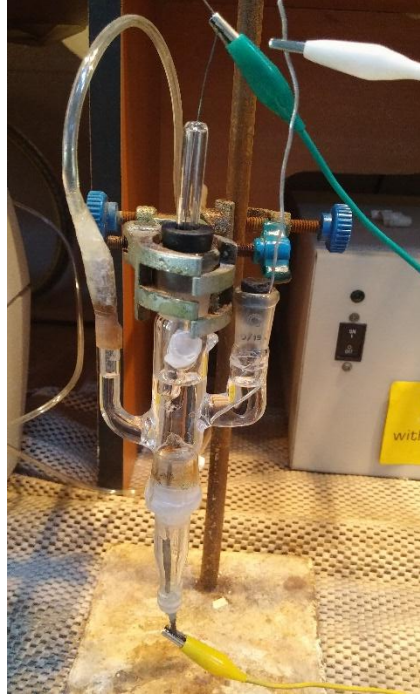
Kimyasal polimerizasyonda kullanılan bir diğer yöntem ise, daha önce belirtildiği gibi eşleşme reaksiyonlarıdır. Örnek olarak; 2,5-dihalotiyofen türevi, geçiş metali içeren  $\text{Ni}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  katalizörü varlığında 2- ve 5- konumlarından birbirleri ile etkileştirilerek gerçekleşen polimerleşme reaksiyonu ile 2,5-homopolimeri; 2,3- ve 2,4- eşleşme yan ürünleri oluşumuna olanak vermeden, yüksek verimle elde edilebilmektedir (Şekil 2.6), (McCulloug 1998).



Şekil 2.6 2,5-Dibromtiyofenin kimyasal polimerleştirme tepkimesi

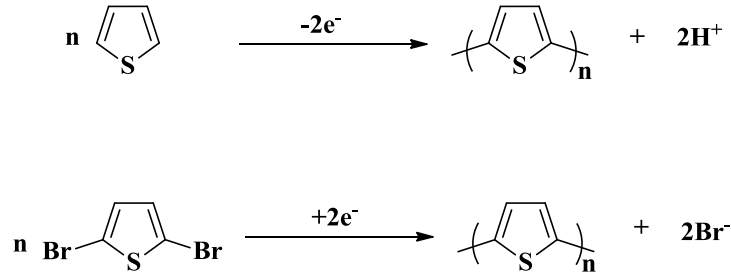
### 2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde, monomerin, inert atmosferde, uygun bir çözücü ve destek elektroliti ile elektroliz hücresine konularak yapılan elektrolizi sonucunda, elektrot yüzeyinde polimer filmleri elde edilmektedir. Bu yöntemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşan üç elektrot sistemi kullanılmaktadır (Şekil 2.7), (Lund ve Hammerich 2001).



Şekil 2.7 Elektropolimerizasyonun gerçekleştirildiği üç elektrot sistemi

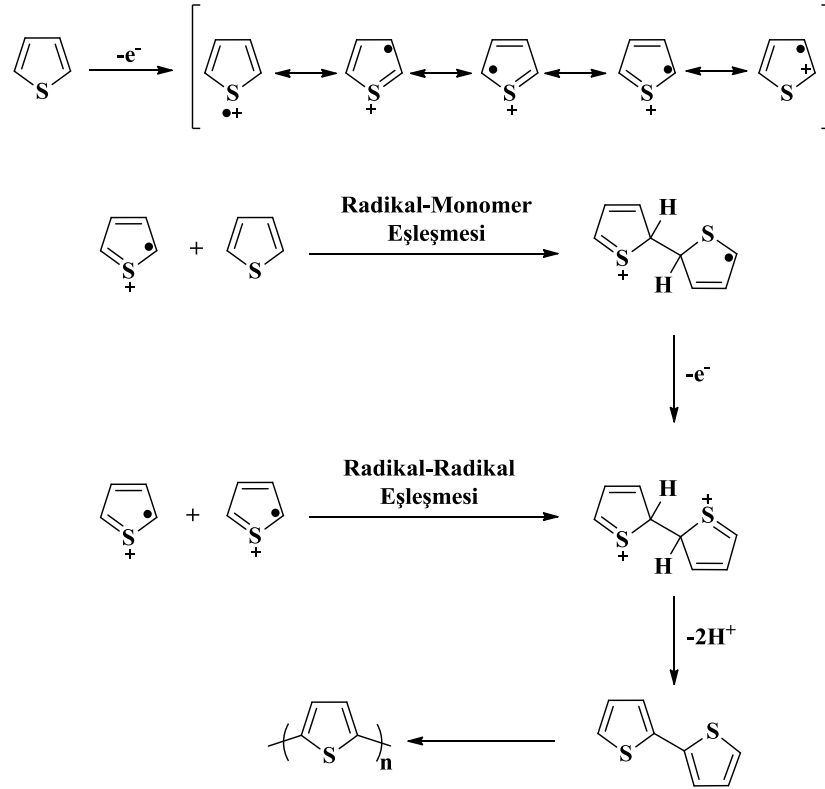
Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu, anodik veya katodik olarak gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal olarak yükseltgenme, birtakım avantajlarından dolayı elektrokimyasal olarak indirgenme ve kimyasal polimerleşme metotlarına göre daha çok tercih edilmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Politiyofenin yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleriyle eldesi

Elektropolimerizasyon, ECE (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) reaksiyon mekanizmasına göre yürümektedir (Cameron 1949). Reaksiyon serisinin ilk basamağında, monomer bir elektron kaybederek yükseltgenmekte ve radikal katyonu oluşturmaktadır. Bu esnada elektron transferinin, monomerin çözelti içerisindeki difüzyonundan daha hızlı gerçekleşmesinden dolayı, elektrot yüzeyinde radikal derişimi yüksektir. Bu yükseltgenme basamağının ardından, polimerin oluşması için önerilen iki olasılık bulunmaktadır: İlk mekanizmada, radikal katyon, monomer ile radikalik süstitüsyon reaksiyonu üzerinden etkileşmesinin ardından, elektron ve proton kaybetmesi ile nötral dimer oluşturmaktadır. Dimerin yeniden proton kaybederek, radikal yapı meydana gelmekte ve ortamdaki monomere bağlanarak trimer yapıyı meydana getirmektedir. Bağlanmanın bu şekilde düzenli bir biçimde devam etmesi ile polimer zinciri oluşmaktadır. İkinci mekanizmada ise, radikal-radikal eşleşmesi ile iki radikal birbirine bağlanarak dihidro dimer dikatyonu oluşturmakta ve bu yapının proton kaybetmesiyle tekrar aromatik dimer yapısı elde edilmektedir. Dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine kıyasla daha düşük olduğundan, monomerden daha kolay yükseltgenmekte, dolayısıyla radikal katyon hızla oluşmakta ve takip eden sürekli katılmalarla polimerleşme meydana gelmektedir (Şekil 2.9).





Şekil 2.9 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon tepkimesi için önerilen mekanizma

### 2.3.2.1 Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer yapısı ve süstitüent etkisi

İletken polimerlerin tasarlanmasında ve sentezinde, monomerin yapısında yer alan süstitüentlerin elektronik karakteri ve bağlandığı konum oldukça önem taşımaktadır. S,N,O gibi elektronegatif heteroatom içeren polimerlerin zincirler arası etkileşimleri oldukça fazla olduğundan çözünürlükleri düşüktür. Ancak bu tür monomerlerin 3-konumlarından uzun alkil zincirlerinin bağlanmasıyla polimerizasyon sonunda zincirler arası mesafe artacağından çözünürlük artmaktadır.

Monomer yapısında bulunan kuvvetli elektron çekici gruplar ( $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-CHO$ ,  $-COOH$ ) halka yapısında elektron yoğunluğunu azalacağından yükseltgenme potansiyeli artacaktır ve bundan dolayı monomerin elektrokimyasal polimerleşmesi zorlaşmaktadır. Dolayısıyla, monomerin elektron salıcı gruplar taşıması durumunda, halkanın elektron

yoğunluğunun artması sebebiyle monomerin yükseltgenme potansiyeli düşmekte ve elektrokimyasal olarak daha kolay polimerleşmesi beklenmektedir.

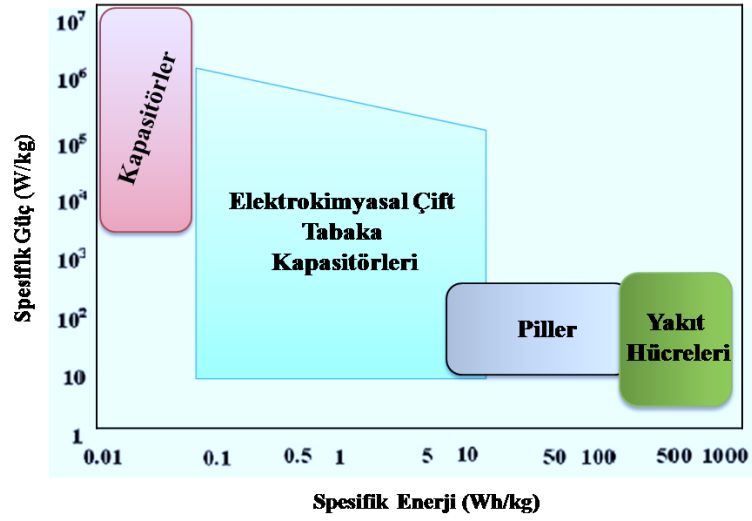
## **2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları**

İletken polimerler, ışık saçan diyotların (LED), güneş pillerinin, elektrokromik cihazların, alan etkili transistörlerin (FET), süperkapasitörlerin ve biyosensörlerin hazırlanması gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

### **2.4.1 Süperkapasitörler**

Ultrakapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler yeni nesil enerji depolama araçlarıdır. Enerji depolamak için kimyasal reaksiyonları kullanan pillerin aksine, süperkapasitörler elektrik yüklerini genellikle fiziksel ayırım yoluyla depolamaktadır. Süperkapasitörler, iletken bir sıvı ya da iletken polimer elektrolite daldırılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlar birbirlerinden kısa devre yapmalarını engelleyen bir iyonik-iletken ile ayrılmıştır.

Süperkapasitörler, piller ile karşılaştırıldığında, uzun çevrim ömrü, yüksek yük depolama özelliği, kısa sürede şarj olma, ekonomik ve güvenli olma gibi avantajlara sahiptir. Enerji ( $\sim 5 \text{ Wh/kg}$ ) ve güç ( $\sim 15 \text{ kW/kg}$ ) yoğunlukları bakımından konvansiyonel kapasitörler ile primer ve sekonder piller arasında bir yer tutmaktadır. Bu durum Ragone Gösterimi ile ifade edilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Ragone gösterimi

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmasına göre elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri ve psödokapasitörler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

#### 2.4.1.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri

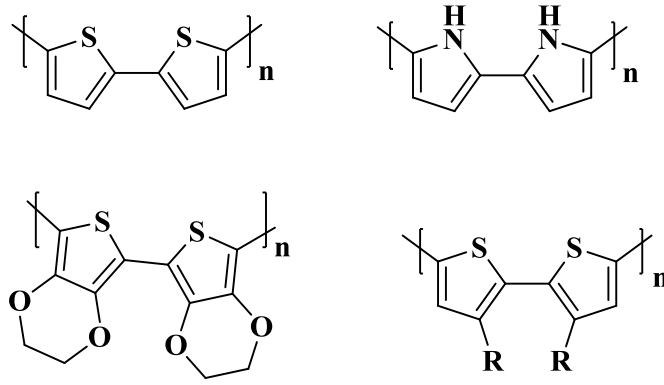
Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerinde yük depolama işlemi tıpkı konvansiyonel kapasitörlerde olduğu gibi elektrostatik etkileşimler üzerinden gerçekleşmektedir. Konvansiyonel kapasitörlerden farklı olarak bu tür kapasitörlerde yük dielektrik malzeme ile elektrot arasında değil, elektrolit ile elektrot ara yüzeyinde depolanmaktadır. Bu tür kapasitörlerde genellikle karbon nanotüp, aktif karbon, karbon aerojel gibi karbon bazlı malzemeler elektrot olarak kullanılmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

#### 2.4.1.2 Psödokapasitörler

Psödokapasitörlerde ise elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerinden farklı olarak yükü hem fiziksel (non-faradaik) hem de elektrokimyasal proseslerin etkin olduğu faradaik mekanizma üzerinden depolanmaktadır. Bu nedenle psödokapasitörler, daha yüksek

kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğuna sahiptir. Bu tür kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak  $TiO_2$ ,  $VO_x$ ,  $MoO_3$ ,  $SnO_2$  ve  $WO_3$  gibi metal oksitler ile polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerler kullanılmaktadır (Mastragostino vd. 2001).

Aşağıda süperkapasitör araştırmalarında sıklıkla kullanılan iletken polimerlere örnekler verilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Süperkapasitörlerde kullanılan iletken polimer örnekleri

Süperkapasitörler günümüzde hibrit elektrikli araçlar, dizel motor marş sistemleri, kablosuz güç cihazları, acil durum ve emniyet sistemleri gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Süperkapasitörlerin örnek uygulama alanları

## 2.4.2 Organik ışık saçan diyotlar (OLED)

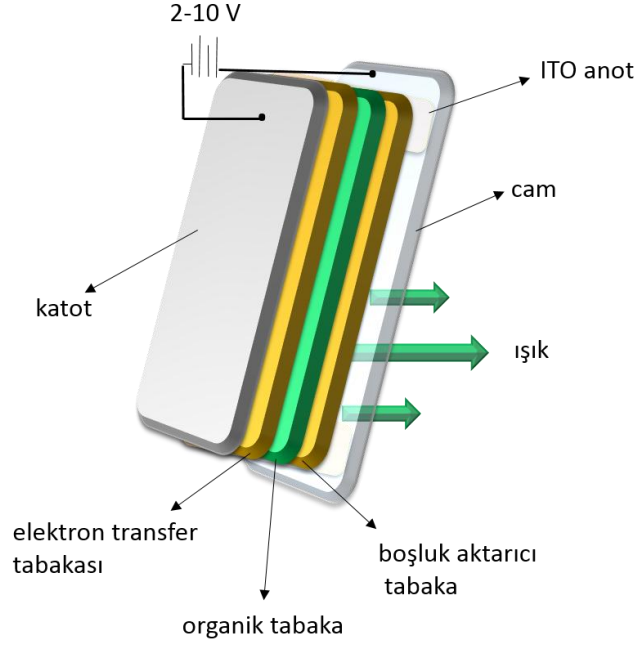
Elektrik akımı uygulandığında ışık yayan karbon temelli organik maddeden yapılan Organik Işık Saçan Diyotlar (OLED), organik iletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından bir tanesidir. İlk olarak Kodak şirketi araştırmacıları tarafından geliştirilmiş, önemli bir ileri teknoloji malzemesi sınıfıdır. Günümüzde OLED'ler esnek görüntü ekranları, ışıklı duvar ve camlar, elektronik katlanabilir gazete ve dergi gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 OLED ekran teknolojisinin uygulandığı bazı örnekler

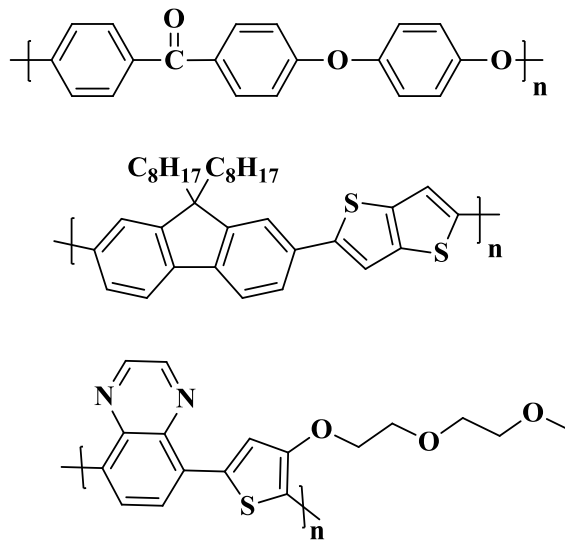
OLED ekranlar yüksek görüntü kalitesi, geniş görüntü açısı, düşük güç tüketimi, kolay taşınabilme özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Ancak, üretim maliyetlerinin yüksek olması, organik iletken polimerlerin atmosferdeki oksijen ve nemden etkilenip zaman içerisinde performanslarının düşmesi gibi özellikleri dezavantajları arasındadır. OLED cihazlar; cam destek, katot, anot, iletken tabaka ve yayıcı tabaka bileşenlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.14). Katot olarak alüminyum, anot olarak ITO (indiyum-kalay oksit), iletken tabaka olarak PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioksitiyofen: poli(stirensülfonat)] kullanılmaktadır. Bu tabaka, taşıyıcı tabaka olarak da bilinmektedir. OLED'lere elektrik akımı uygulandığında, negatif yüklü katottaki elektronlar, organik iletken maddeler boyunca hareket ederek, pozitif yüklü anot

tabakasına yönelmektedir. Bu süreç elektrolüminesans meydana gelerek tamamlanmaktadır (Chenais ve Forget 2012).



Şekil 2.14 OLED'in çalışma prensibi

Şekil 2.15'de OLED yapımında kullanılan bazı iletken polimer örnekleri verilmektedir.

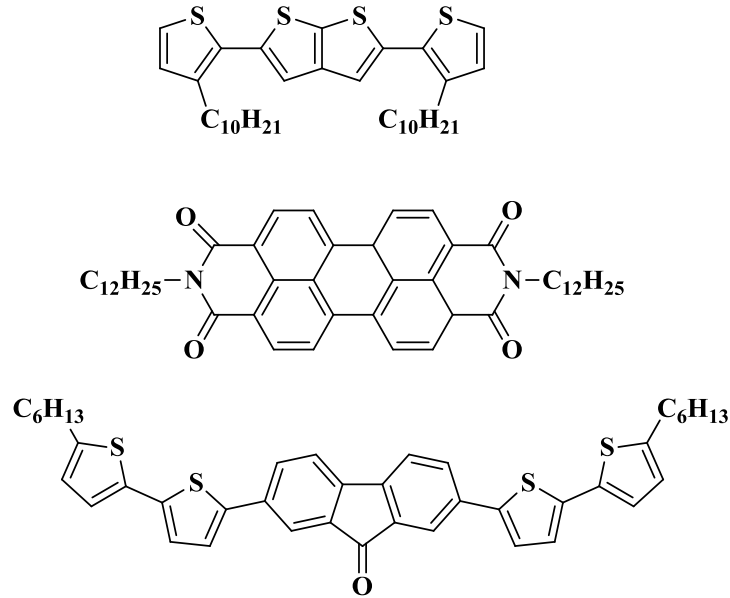


Şekil 2.15 OLED cihazlarda kullanılan organik polimerler

### 2.4.3 Alan etkili transistörler (FET)

Alan etkili transistörler, kanal akımını ve iletkenliğini yük taşıyıcıları yardımıyla değiştirmeye yarayan üç terminalli aktif devre elemanlarıdır. Bu üç terminal kaynak (source) , kanal (drain) ve kapı (gate) olarak adlandırılmaktadır. Kapı ucu denen uçtan akım çekilmemektedir. Giriş-çıkış empedansları alçak frekanslarda çok yüksek olup, çalışma frekansları yükseldikçe bu değer düşmektedir ve dolayısıyla, çalışabildikleri frekans aralığı daralmaktadır. Alan etkili transistörler, osilatörler, UHF yükselticiler, mikserler, ölçü aletleri, osilatörler, otomatik kazanç kontrol devreleri, alıcı ve vericilerin radyofrekans ve alçak frekans katları gibi ürünlerin tasarlanmasında kullanılmaktadır (Porzio vd. 2004, Park vd. 2007).

Farklı fonksiyonlu gruplar taşıyan iletken polimerlerin FET uygulamaları yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Şekil 2.16). Poli(3-hekziloksitiyofen); sahip olduğu yüksek çözünürlük, kolay uygulanabilirlik, kimyasal kararlılık ve uygun elektriksel özelliklerinden dolayı FET materyali olarak çok sayıda araştırmada kullanılmıştır.

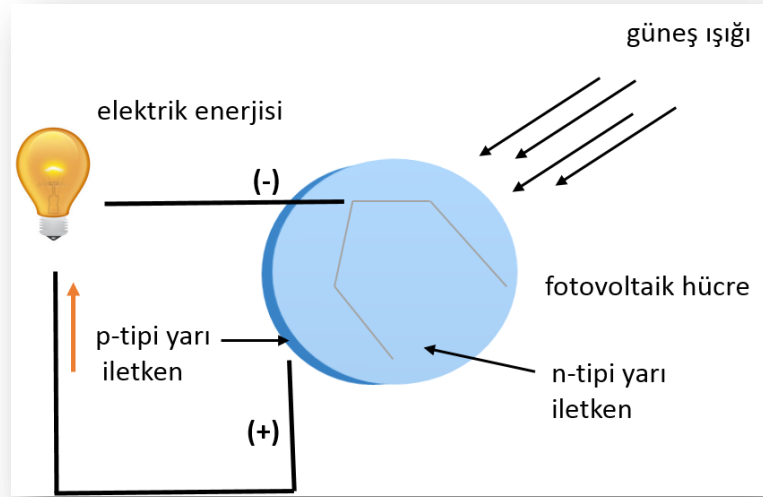


Şekil 2.16 FET uygulama alanında kullanılan bazı monomerler

#### 2.4.4 Güneş pilleri

Güneş pilleri, yüzeylerine düşen güneş ışınlarını, doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren malzemelerdir. Fotovoltaik ilkeye dayalı bir prensiple çalışmaktadırlar. Yarı iletken özellik gösteren birçok madde arasında fotovoltaik hücre yapmak için en elverişli olanlar silisyum, kadmiyum, arsenik, galyum gibi maddelerdir ve bu maddelerin fotovoltaik hücre olarak kullanılabilmesi için n- ya da p- tipi katkıları gerekmektedir (Ameri vd. 2013).

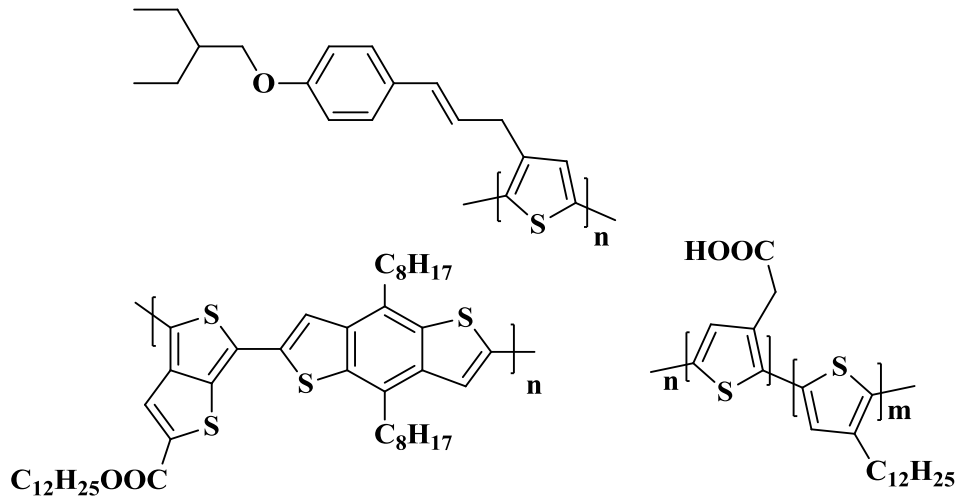
Güneş pillerinin çalışma prensibi incelenecek olursa; ilk olarak güneş ışığı, güneş pili üzerine düşmekte ve ışık iletken polimer tabaka tarafından absorbe edilmektedir. Bu esnada, bir elektron, en yüksek enerjili orbitalden (HOMO), en düşük enerjili boş orbitale (LUMO) geçmektedir. Ardından, elektronlar n- tipi yarı iletken maddeden (elektron vericisi) p- tipi yarı iletken maddeye (elektron alıcısı) doğru akmakta ve bu elektron akışı da bir doğru akım yaratmaktadır. Son olarak, yüklerin elektrotlara göç etmesiyle süreç tamamlanmaktadır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Fotovoltaik bir hücrenin çalışma prensibi



Güneş pillerinin ticari uygulamalarda ulaşılan enerji dönüşüm verimleri (%5-20) oldukça düşüktür. Kullanılan yarı iletken maddelerin yanı sıra, iletken polimerlerin de kullanılabilceği göz önüne alınarak gerçekleştirilen çalışmalar, günümüzde önemli bir araştırma konusu olmuştur ve enerji dönüşüm verimlerinin yükseltilmesine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Şekil 2.18’de güneş pilleri yapımında kullanılan bazı iletken polimer örnekleri verilmektedir.



Şekil 2.18 Güneş pillerinde kullanılan bazı iletken polimer örnekleri

#### 2.4.5 Elektrokromik cihazlar

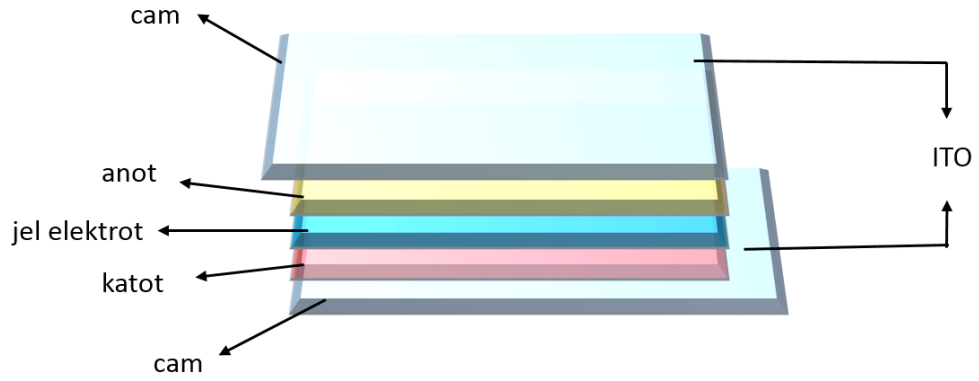
Elektrokromizm, elektrokimyasal reaksiyonlar (yükseltgenme-indirgenme) üzerinden, absorpsiyon spektrumunun tersinir değişimi olarak ifade edilmekte ve bu olay sırasında gözle görülür bir renk değişimi meydana gelmektedir (Granqvist 2005).

Elektrokromik malzemelerin en önemli avantajları; geri dönüşümlü renk değişimine olanak tanınmaları, kontrast oranlarının kolaylıkla ayarlanabilmesi ve renk verimlilikleridir. Buna bağlı olarak sıklıkla metal oksit filmler, moleküler boyalar ve organik iletken polimerler kullanılmaktadır. Elektrokromik malzemelerin günümüzde akıllı pencere camları, ileri teknoloji gözlükler, araba camları, aynalar, reklam panoları, askeri kamuflaj giysileri gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Şekil 2.19)



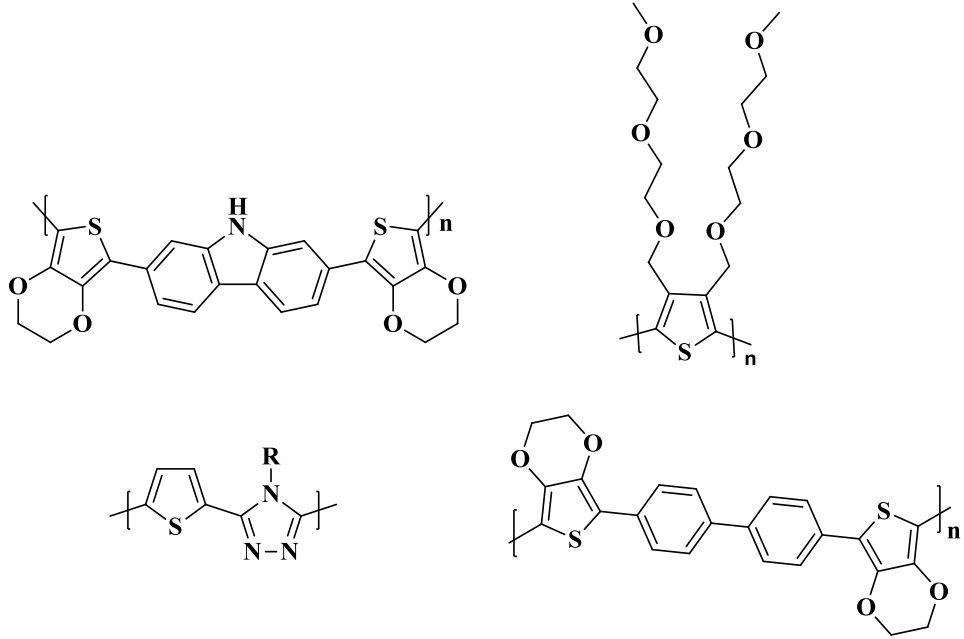
Şekil 2.19 Elektrokromik cihazların uygulama alanları

Bu yöntemde, sentezlenen monomerler; elektrokimyasal olarak, tek başına ya da tiyofen varlığında, farklı destek elektrolit ve çözücüler kullanılarak, ITO (indiyum-kalay oksit) elektrotlara kaplanmaktadır. ITO üzerine oksitlendiğinde renklenen (anodik olarak renklenen) homopolimer veya tiyofen ile kopolimerleri kaplanırken, diğer bir ITO üzerine de indirgenildiğinde renksizken açık mavi renk alan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kaplanmaktadır. Bu iki elektrot polimer yüzeyleri birbirine bakacak şekilde yerleştirilmekte ve araya poli(metilmetakrilat) ve tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) karışımı jel elektroliti kullanılarak elektrokromik cihaz hazırlanmaktadır (Şekil 2.20), (Beajuge ve Reynolds 2010).



Şekil 2.20 Elektrokromik cihazların yapısı

Şekil 2.21’de elektrokromik cihazların hazırlanmasında kullanılan bazı iletken polimer örnekleri verilmektedir.



Şekil 2.21 Elektrokromik cihaz yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri

#### 2.4.6 İletken polimerlerin diğer uygulama alanları

İletken polimerlerin, organik madde buharlarına ve çeşitli gazlara maruz bırakılması ile iletkenliklerinde belirgin azalmalar tespit edilmiştir. Bu özelliklerinden yararlanarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır. İletken polimerlerin yapısına farklı iyonların eklenmesi ile polimer iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelmekte ve hacimleri %30

oranında artırılabilir. Bu tip iletken polimerler, polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlamaktadır. İletken polimerler gözenekli yapılarından dolayı membran olarak ayırma teknolojisinde kullanılmaktadır. Metalle kaplanan iletken polimerlerin, metal yüzeyini korozif etkilere karşı koruduğunun bulunması üzerine korozyon çalışmalarında da kullanılmaya başlanmıştır.

## **2.5 Kaynak Araştırması**

Bu bölümde, başta süperkapasitörler olmak üzere elektrokromik ve fotovoltaiik cihazlar, OLED, FET gibi uygulama alanlarına sahip, yapısında tiyofen ve/veya EDOT birimleri içeren monomerler ve sentezlerine yönelik literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Bu doğrultuda özellikle elektrokimyasal uygulamalarda, 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) homopolimeri olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), doplamanın tekrarlanabilirliği veya doplamanın geridönüştürülebilirliği, düşük oksidasyon potansiyeli, yüksek optik kontrastlığı, yüksek iletkenlik ve kararlılığa sahip olma gibi özelliklerinden dolayı oldukça fazla tercih edilen bir polimerdir.

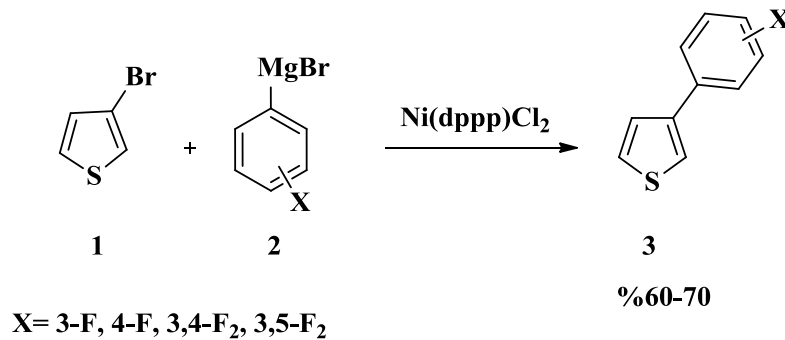
Politiyofen, tiyofenin polimerizasyonu sonucu doplama yolu ile konjuge elektron sistemine elektron aktarıp veya bu sistemden elektron çıkararak iletken hale gelebilen polimerdir. Kolay sentezlenebilmeleri, yapısının kolaylıkla modifiye edilebilmesi, elektrokimyasal davranışlarının kontrol edilebilirliği ve doplanmış ve doplanmamış hallerinin yüksek çevresel dayanımları gibi özelliklerinden dolayı politiyofen türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal uygulamaları gün geçtikçe artmaktadır.

PEDOT ve politiyofen bileşiklerinin yukarıda bahsedilen geniş kullanım alanlarından dolayı, bu bileşiklerin temel halka sistemi olan tiyofenin özellikle 3- ve/veya 3,4-konumlarında farklı fonksiyonlu gruplar bulunduran türevlerinin sentezi ve bu grupların iletkenliğe etkisi birçok araştırmacıyı bu alanda yoğun olarak çalışmalar yapmaya teşvik etmiştir. İletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalarda karşılaşılan en önemli

sorunlardan biri, polimerin çözünürlük sorunudur. Yapıdaki alkil zincirinin uzunluğunun artması ile bu sorun belirli ölçüde çözümlenmiş olsa da alkil gruplarının meydana getirdiği sterik engelin, molekülün düzlemselliğinin bozulmasına yol açtığı tespit edilmiştir.

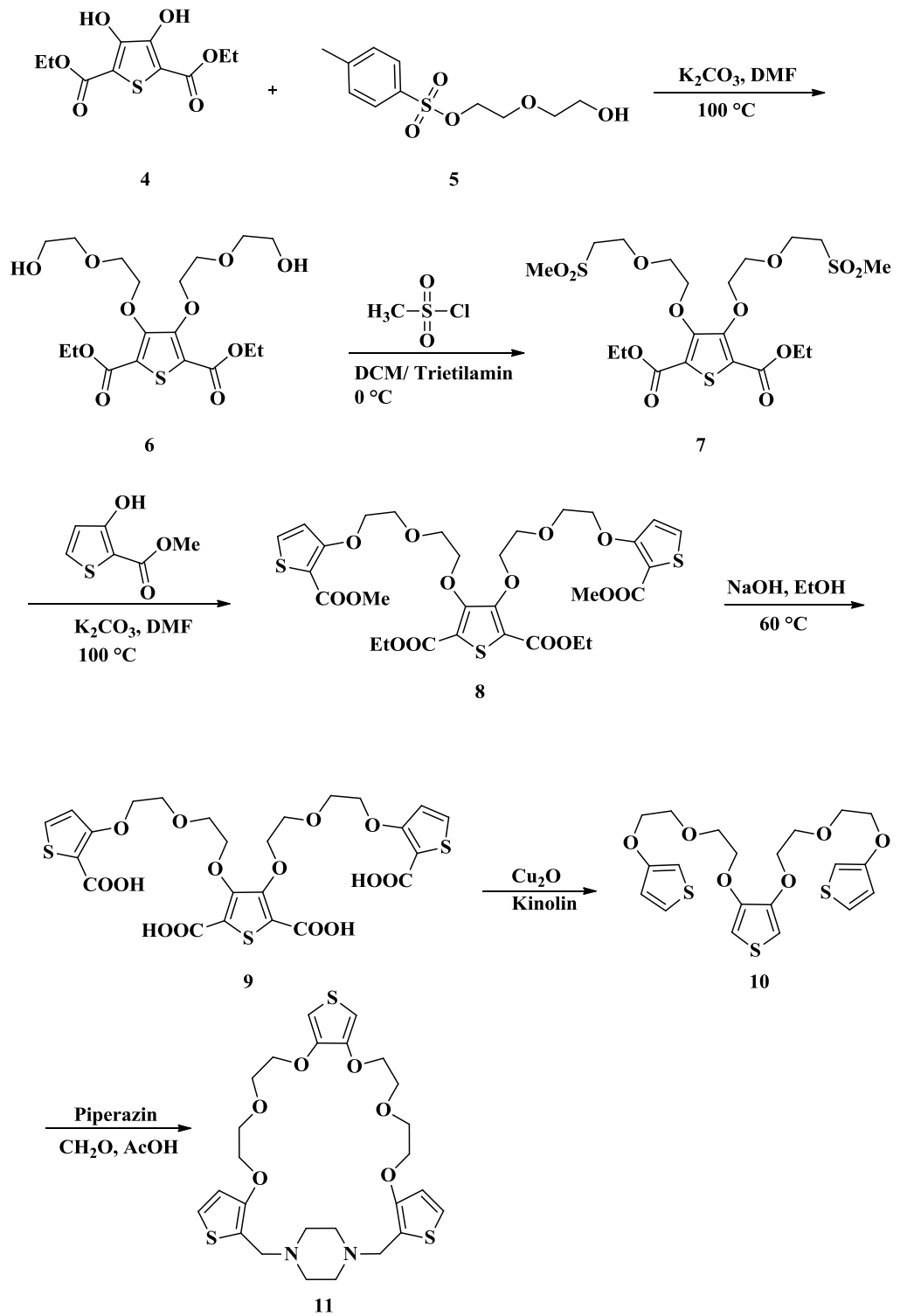
Tiyofen halkasının polimerleşme reaksiyonunda, 3- ve 4- konumlarında süstitüent bulunmuyorsa hem 2,2' hem de 3,3' konumlarından eşleşme gerçekleşebilmektedir. 3- konumundan meydana gelecek eşleşme, polimer zinciri boyunca konjügasyonu engelleyeceği için polimerleşme tepkimesini kısıtlamaktadır ve iletkenlikte azalmaya neden olmaktadır. Bu durumu engellemek için, tiyofen monomerinin 3- ve 4- konumlarının süstitüentlerle kapatılması gerekmektedir.

Literatürde 3- ve 4- konumlarında süstitüent içeren tiyofen bileşiklerinin sentezi üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Süperkapasitörlere yönelik yapılan bir çalışmada, 3- konumunda flor süstitüe fenil halkası bulunduran tiyofen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, 3-bromtiyofenin (1) nikel katalizörü varlığında eşleşmesi sonucu hedef monomerler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve elektropolimerizasyonları sonucu gerçekleştirilen süperkapasitif performans testlerinde bu yapıların uygulama için uygun olduğu belirlenmiştir (Ferraris vd. 1998).



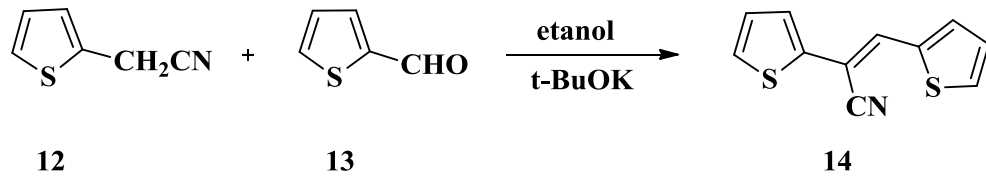
Şekil 2.22 3- konumunda flor süstitüe fenil halkası bulunduran tiyofen türevlerinin sentezi

Yapısında eterik gruplar bulunduran tiyofen türevlerinin sentezinde öncelikle, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın (4) 5-tosiloksi-3-oksa-pentan-1-ol (5) ile reaksiyonuyla (6) nolu bileşik elde edilmiştir. Metansülfonil klorür ve trietilamin ile gerçekleşen reaksiyonla (7) nolu bileşik sentezlenmiş ve metil 3-hidroksitiyofen-2-karboksilat ile (8) nolu bileşik hazırlanmıştır. Ardından gerçekleşen hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları sonucu (10) nolu bileşik elde edilmiştir. Bu bileşiğin piperazin ve asetik asit ile olan Mannich reaksiyonuyla aza-taç eter türevi (11) başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Halfpenny 2000).



Şekil 2.23 Aza-taç eter türevi sentezi

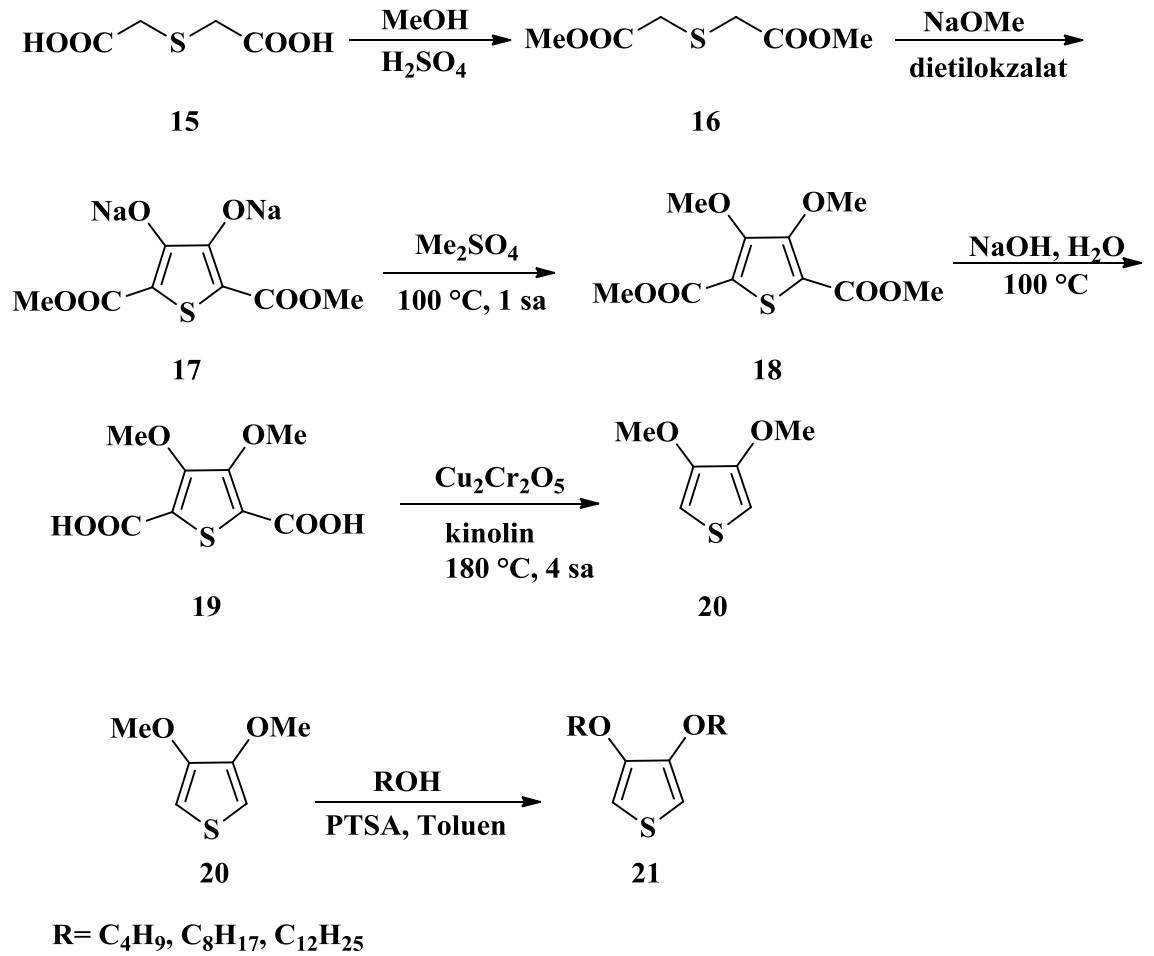
Süperkapasitörlere yönelik gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, 2-tiyofen asetonitril (12) ve tiyofen-2-karbaldehitin (13) etanol ve t-BuOK ortamındaki Knoevengel kondenzasyonu sonucu (14) nolu bileşik elde edilmiştir. Bileşiğin elektropolimerizasyonunun ardından süperkapasitif performans testleri yapılmıştır. Elektrokimyasal kararlılığının, şarj-deşarj döngüsünün, absorpsiyon değerlerinin ve yükseltgenme potansiyelinin istenilen değerlere yakın olmasından dolayı iyi bir elektrot malzemesi olduğu belirlenmiştir (Fusalba vd. 2000).



Şekil 2.24 Knoevengel kondenzasyonu ile tiyofen türevi sentezi

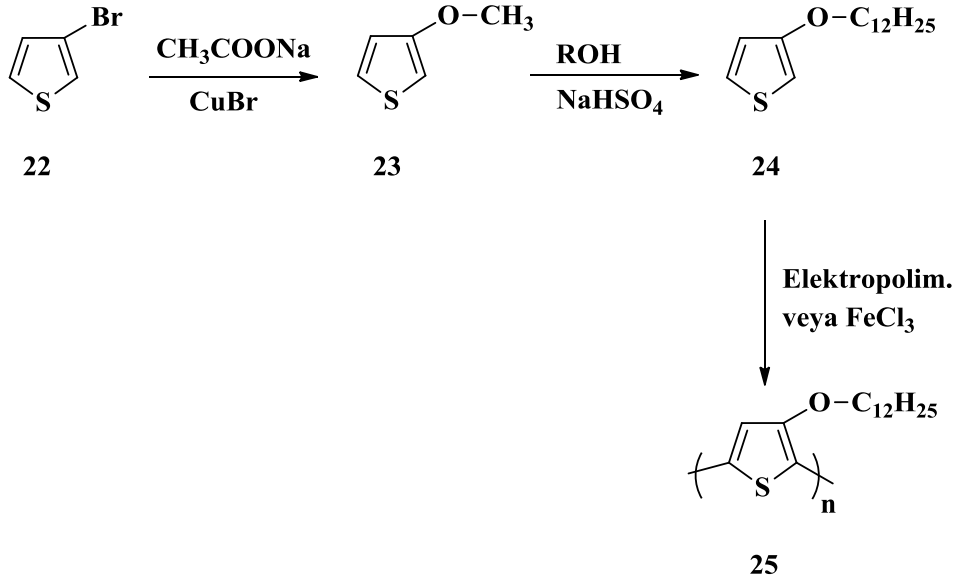
Yapısında alkoksi (-OR) grupları bulunduran konjuge sistemler elektrokimyasal uygulamalar için önemli bir yer tutmaktadır. Bu tür bileşikler özellikle yüksek çözünürlükleri ve hidrofilik karakter taşımaları, kendilerine özgü elektrokimyasal ve optik özelliklere sahip olmalarından ötürü oldukça değerli moleküllerdir. Verilen örnekte 3- ve 4- konumlarında alkoksi grupları bulunduran tiyofen monomerlerinin sentez yöntemi gösterilmiştir. Bu amaçla öncelikle dimetil tiyoglikolat (16) bileşiği sentezlenmiş ve halka kapanma reaksiyonu ile (17) nolu bileşik elde edilmiştir. Devam eden basamakta dimetil sülfat ile gerçekleşen reaksiyonu sonucunda 3,4-dimetoksi-2,5-dimetoksikarboksitiyofen (18) bileşiği sentezlenmiştir. Son aşamada gerçekleşen hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile 3,4-dimetoksitiyofen (20) bileşiği başarılı bir şekilde elde edilmiş ve farklı alkil gruplarıyla türevlendirilmiştir (Agarwal vd. 2004).





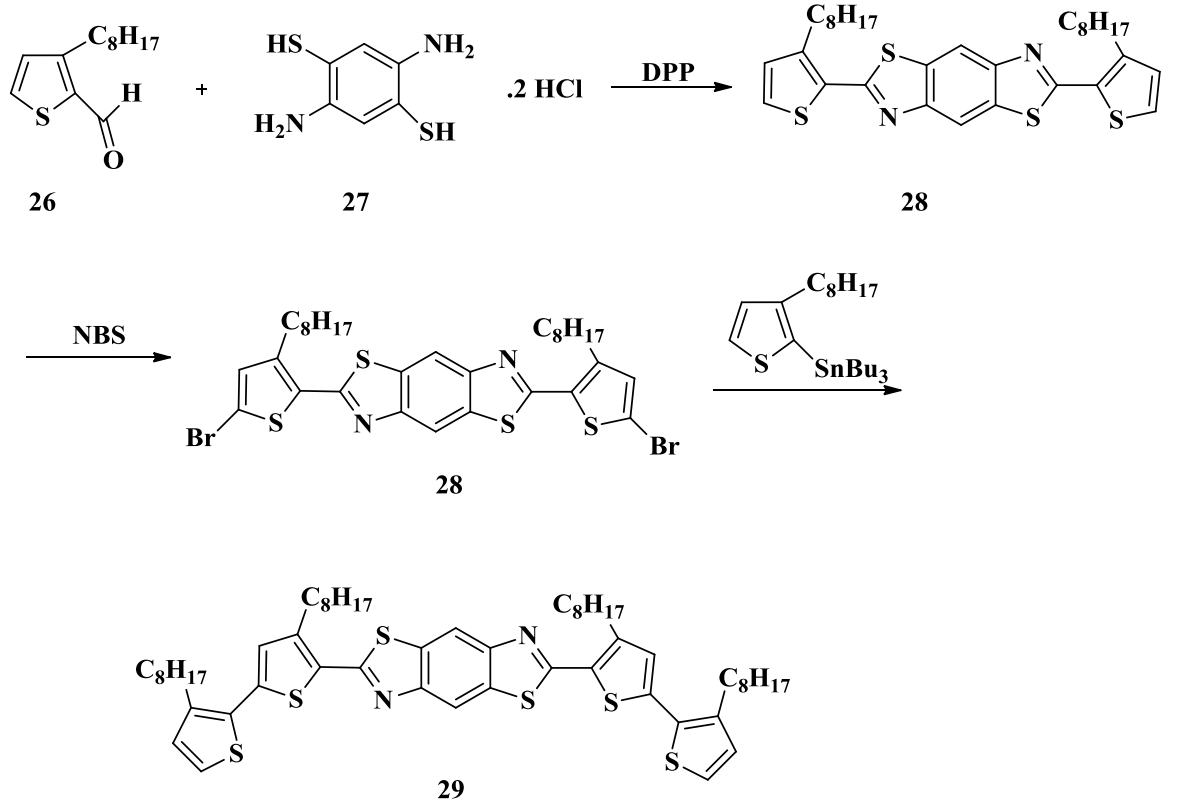
Şekil 2.25 3,4-Dialkoksi tiyofen türevlerinin sentezi

Polimerik sistemlerde, eterik köprüler içeren moleküllerin sentezine yönelik gerçekleştirilen çalışmalar da literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Alkoksî gruplarının doğrudan 3- konumuna bağlanması durumunda, polimerleşme reaksiyonunun kısıtlandığı ve kısa zincirli oligomer oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. 2005 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, 3-bromtiyofen (22) sodyum metoksit ile reaksiyona girerek %82 verimle 3-metoksitiyofen (23) sentezlenmiştir. Ardından 1-dodekanol ile sodyum bisülfat varlığında gerçekleştirilen tepkime ile 3-(dodesiloksi)tiyofen (24) elde edilmiştir. Sentezlenen monomer elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleştirilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla polimerleşme derecesinin arttığı gözlenmiştir (Koeckelberghs vd. 2005).



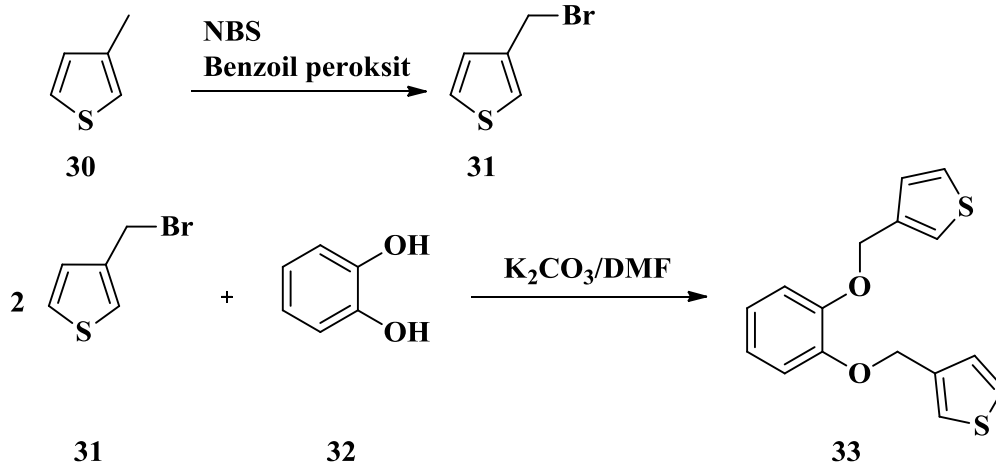
Şekil 2.26 Poli (3-(dodesiloksi)tiyofen) sentezi

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilecek tiyofen türevlerinin sentezi ve karakterizasyonları üzerine yapılan bir çalışmada tiyofen halkası bulunduran alkil süstitüe bis(2-tenil)benzobistiyazol monomerinin (28) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, (26) nolu aldehit ile 2,5-diamino-1,4-benzentiyol diklorürün (27) kondenzasyon reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen (28) nolu bileşiğin N-bromsüksinimit ile bromlanması sonucunda (29) nolu bileşik %84 verimle sentezlenmiştir. Bu monomer ile 3-oktiltiyofenin Stille eşleşmesi gerçekleştirilerek kopolimeri başarılı bir biçimde hazırlanmıştır (Eilaf 2009).



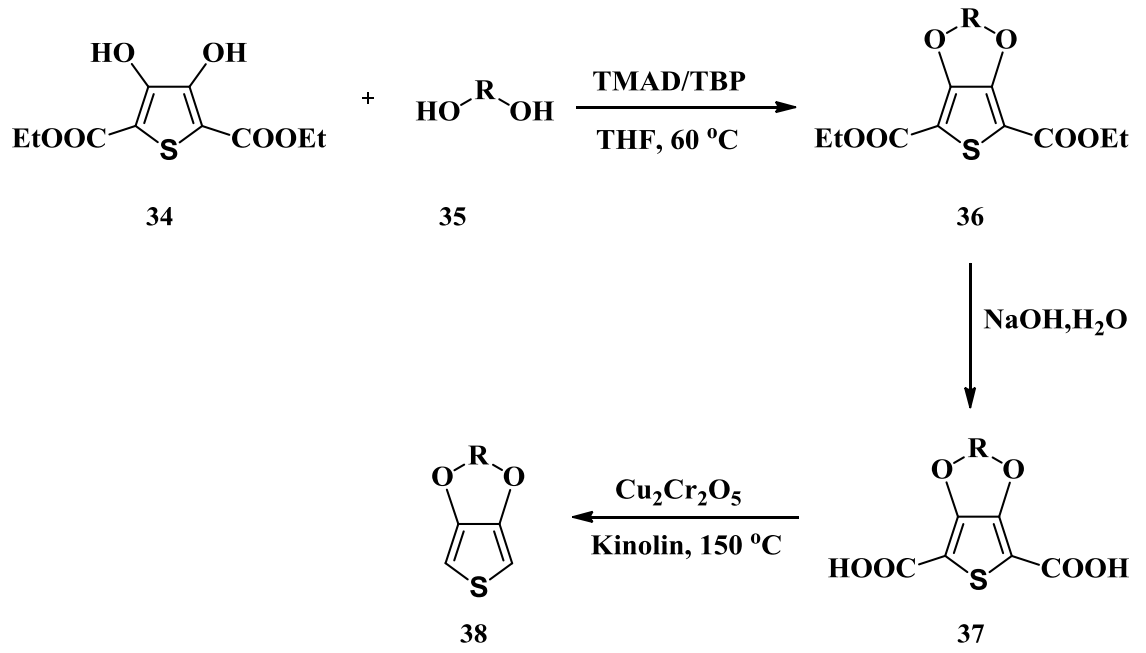
Şekil 2.27 Stille eşleşmesi ile tiyofen türevi monomer sentezi

Elektrokromik özellikleri incelenmesi hedeflenen 1,2-bis(tiyofen-3-ilmetoksi)benzen monomerinin hazırlanmasında öncelikli basamak 3-bromometil tiyofen (31) sentezidir. Bu bileşiğin; 1,2-dihidroksibenzen (32) ile potasyum karbonat, DMF ortamındaki reaksiyonuyla %75 verimle (33) nolu monomer sentezlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu monomerin elektrokromik özellik gösterdiği ve elektrokromik cihazlarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Ak vd. 2010).



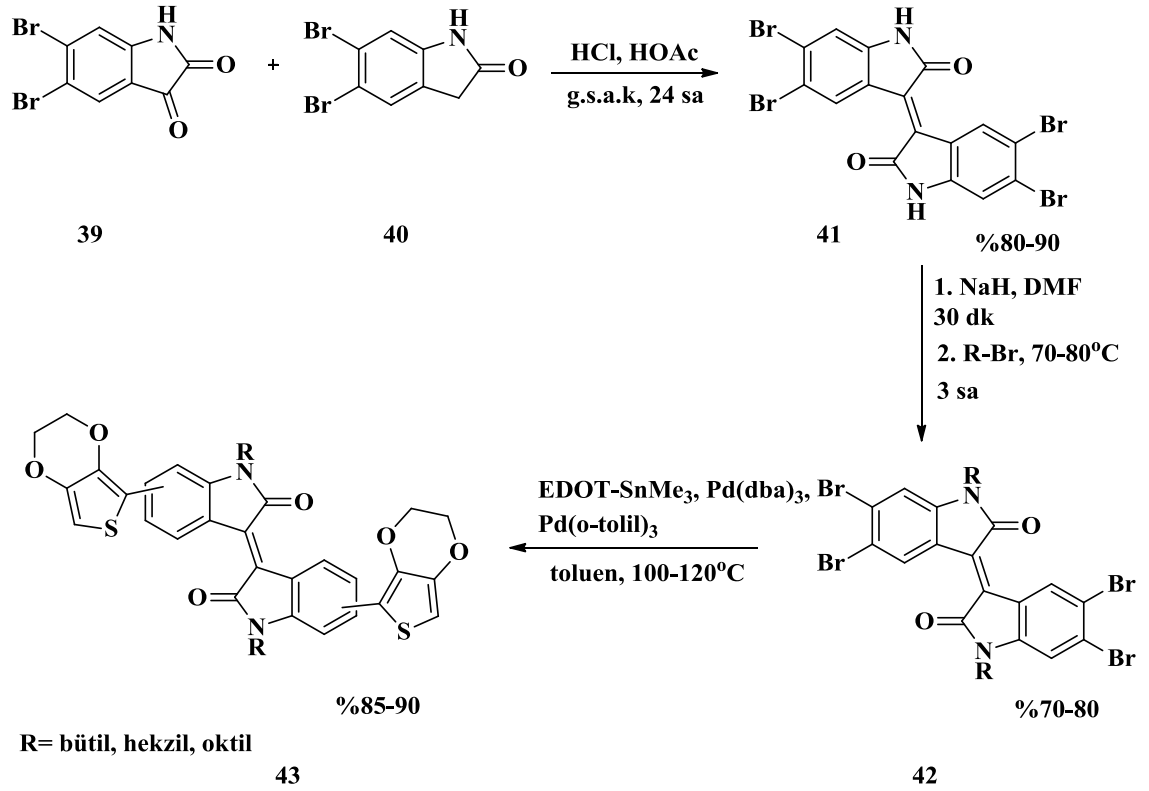
Şekil 2.28 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen sentezi

Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'un elektrokimyasal özellikleri nedeniyle uygulamalarda tercih edilmesi üzerine benzer yapısal özelliklere sahip 3- ve 4-konumlarında 8-16 karbonlu alkilendioksi köprüsü bulunduran tiyofen türevleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Mitsunobu reaksiyonu ile sentezlenen 3,4-alkilendioksitiyofen monomerleri polimerleştirilerek elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Xu vd. 2011).



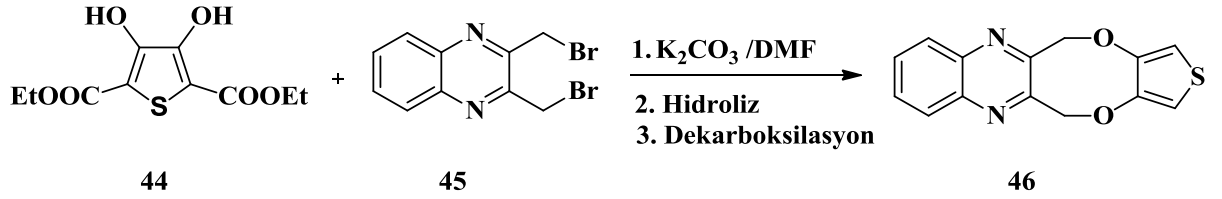
Şekil 2.29 3,4-alkilendioksitiyofen sentezi

Süperkapasitör uygulamalarında kullanılabileceği düşünülen indigo türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması ile ilgili gerçekleştirilen bir çalışma 2012 yılında literatüre kazandırılmıştır. Bu amaçla, 5,6-dibromindol-2,3-dion (39) bileşiğinin 5,6-dibromindol-2-on (40) ile reaksiyonu sonucu (41) nolu bileşik %80-%90 verimle elde edilmiştir. Yapıya alkil gruplarının dahil olmasının ardından EDOT ile gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonu sonucu bis-EDOT-izoindigo türevi (43) yüksek verimle sentezlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda süperkapasitif performans testleri yapılmış ve bu alandaki uygulamalar için uygun olduğu belirtilmiştir (Estrada vd. 2012).



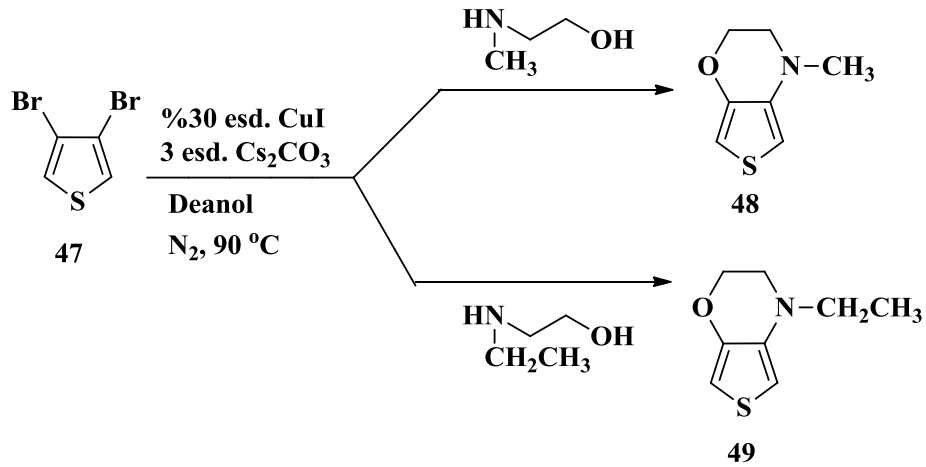
Şekil 2.30 Bis-EDOT-izoindigo türevi sentezi

3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın (44); 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (45) ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunun ardından gerçekleşen hidroliz ve dekarboksilasyon basamakları ile (46) nolu monomer elde edilmiştir. Üzerinde donör ve akseptör grup bulunduran monomer, elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve süperkapasitif performans testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar politiyofen ve poli (3-alkil)tiyofen ile karşılaştırıldığında, sentezlenen polimerin iyi bir elektrot malzemesi olduğu gözlenmiştir (Güllü ve Yiğit 2012).



Şekil 2.31 Donör ve akseptör grup bulunduran tiyofen türevi monomer sentezi

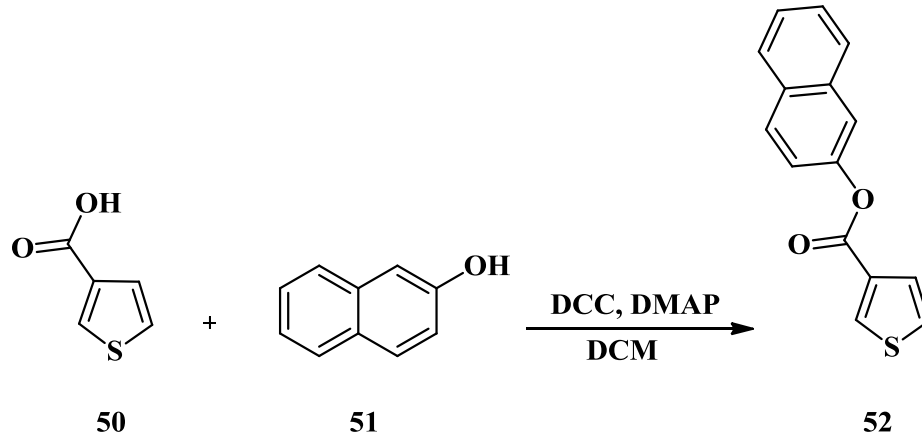
Üzerinde elektronca zengin bir grup olan 1,4-dioksazin halkası bulunduran yeni tiyofen monomerlerinin sentezi; 3,4-dibrom tiyofenin (47) bakır (I) iyodür, sezyum karbonat ve N,N-dimetiletanolamin varlığında N-alkiletanolamin ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen bu monomerler paslanmaz çelik yüzeyde polimerleştirilmiş ve homopolimerleri elde edilmiştir. Simetrik ve asimetrik psödokapasitör hücrelerde yapılan performans testleri sonucu her iki polimerin de süperkapasitör uygulamalarında kullanılabileceği belirlenmiştir (Ermış vd. 2013).



Şekil 2.32 N-alkil-3,4-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]oksazin türevlerinin sentezi

Yapısında naftalin halkası bulunduran tiyofen monomerlerinin sentezi Steglich esterleşmesi ile tek basamakta gerçekleştirilmiştir. Aşağıda görülen (52) nolu bileşik, 3-tiyofen karboksilik asit (50) ve ucunda hidroksil grubu bulunduran 2-naftol (51) arasında N,N-dimetilaminopiridin (DMAP) varlığında sentezlenmiştir. Elektrokimyasal

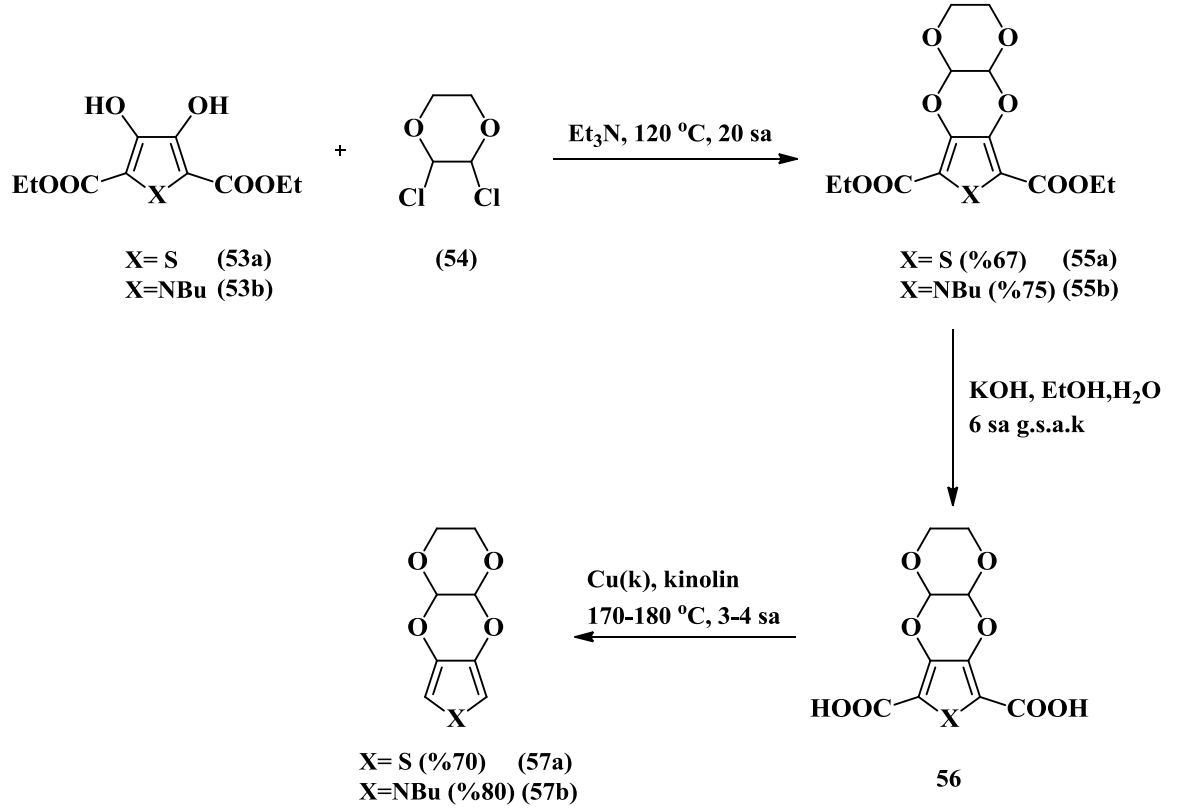
polimerizasyon ile elektrot yüzeyine kaplanmış ve kapasitans özellikleri ölçülmüştür. Yüksek iletkenliğe, floresans özelliğe ve kapasitans değerine sahip olduğu gözlenmiş ve süperkapasitör uygulamaları için uygun bir molekül olduğu belirlenmiştir (Aziz vd. 2013).



Şekil 2.33 Naftalin-2-il-tiyofen-3-karboksilat sentezi

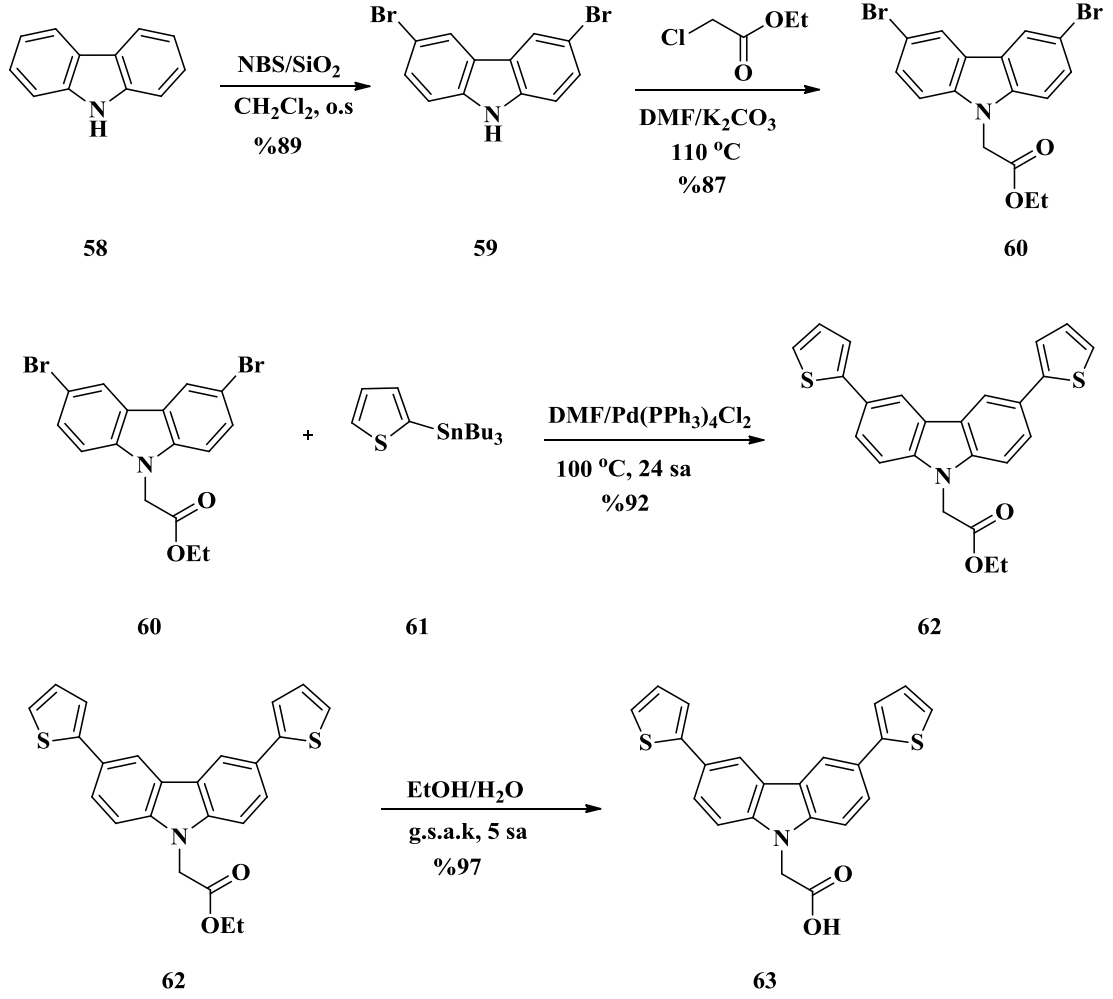
Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) 'a alternatif olabileceği düşünülen 1,4-dioksan halkası içeren tiyofen ve pirol monomerlerinin sentezi grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (53a) ile 1-bütül-3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın (53b) 2,3-dikloro-1,4-dioksan (54) ile uygun bir baz varlığında yürütülen reaksiyonu sonucu (55a) ve (55b) ester türevleri elde edilmiş ve ardından gerçekleştirilen hidroliz ve dekarboksilasyon basamaklarıyla (57a) ve (57b) monomerleri sentezlenmiştir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen homopolimerlerin süperkapasitif performans testleri yapılmış ve (57a) bileşiğinin hem p-katkılanma (anot) hem de n- katkılanma (katot) özelliğinden dolayı birçok uygulama alanında kullanılabileceği belirlenirken, (57b) bileşiğinin ise aynı özellikleri göstermediği gözlenmiştir (Yiğit vd. 2013).





Şekil 2.34 Tiyeno[3,4-b][1,4]oksazin ve [1,4]dioksino[2,3-c]pirol türevlerinin sentezi

Grubumuzda yapılan bir diğer çalışmada, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıkları yüksek olan kompozit elektrot malzemelerinin hazırlanmasına yönelik ekonomik, basit ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle tiyofen/karbazol monomeri sentezlenmiştir. Karbazol bileşiğinin (58) N-brom süksinimit ile bromlanması ardından etil klor asetat ile etil (3,6-dibrom-9H-karbazol-9-il) asetat (59) elde edilmiştir. Bu bileşiğin 2-(tribütilkalay)tiyofen (61) ile gerçekleşen eşleşme reaksiyonuyla (62) bileşiği hazırlanmış ve hidroliz reaksiyonu ile hedef monomer (63) yüksek verimle sentezlenmiştir. Monomerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elde edilen tiyofen/karbazol polimeri  $\text{TiO}_2$  ile kompozit elektrot malzemesi oluşturmuştur. Birçok kompozit elektrotların aksine bu elektrot malzemesi polimerik bağlayıcı kullanılmadan hazırlanmıştır ve süperkapasitif performans testlerinde yüksek spesifik kapasitans ve yüksek enerji depolama özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir (Yiğit vd. 2014).



Şekil 2.35 3,6-ditiyen-2-il-9H-karbazol-9-il asetik asit sentezi

Yapılan literatür araştırması sonucunda, tiyofen halkası bulunduran iletken polimerlerin süperkapasitörler, güneş pilleri, elektrokromik cihazlar, sensörler, alan etkili transistörler (FET) gibi birçok alanda kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Son yıllarda araştırmacılar, iletken polimer sentezi için yeni monomer tasarımı ve sentezine yönelik yürüttükleri çalışmalarda, monomerlerin yapısında, elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) grupların bulunmasının polimerin davranışlarına etkisi üzerine yoğunlaşmışlardır.

Bu tez çalışmasında; yük depolama özellikleri ve yüzey morfolojileri uygun, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı monomer ve iletken polimerlerin sentezine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Spektral analizler**

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

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

<sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Yüksek Performanslı Varian Mercury 400 MHz High Performance Digital FT-NMR ve Bruker 400 MHz spektrofotometreleri kullanılarak CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) iç standart olarak kullanılan tetrametilsilana (TMS) (0.00ppm) karşı verilmiştir (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı).

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

Element analizleri, EuroVector EuroEA 3000 Series CHNS-O Elemental Analyser cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü).

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

### 3.1.2 Kimyasal Maddeler

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

Hedef monomerlerin ester türevlerinin eldesi için gerekli olan kuru DMF, etüvde 150°C’de beş saat boyunca bekletilen CuSO<sub>4</sub> ile karıştırılarak, geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ardından vakum damıtması ile saflaştırılarak, içerisinde 4A moleküler elek bulunan şişelerde, N<sub>2</sub> gazı geçirilerek muhafaza edilmiştir. Dikarboksilik asit türevlerinin dekarboksilasyon işlemi aşamasında, çözücü olarak kullanılan kinolin (Merck), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 g – 200 mL kinolin için) içerisinde bir gece bekletildikten sonra, kurutucunun süzülmesini takiben, çinko tozu (5 g – 200 mL kinolin için) üzerinden vakum damıtması yapılmıştır. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (susuz, Fluka) havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir.

Deneylerde reaktif olarak; etil kloroasetat (Sigma-Aldrich), 39lectr sulfur nonahidrat (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich), dietil okzalit (Sigma-Aldrich), metalik 39lectr (Merck), 1-brometan (Sigma-Aldrich), 1-brombütan (Sigma-Aldrich), 1-bromhekzan (Sigma-Aldrich), 1-bromoktan (Sigma-Aldrich), benzil klorür (Merck), 2-(tribütilkalay)tiyofen (Sigma-Aldrich), brom (reaktif saflıkta, Sigma-Aldrich), potasyum hidroksit (ACS reaktif saflıkta, %85, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (ACS reaktif saflıkta, %37,

Sigma-Aldrich), tetrabütülamonyum tetraflorborat (TBABF<sub>4</sub>) (Sigma-Aldrich), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, gerektiğinde kurutulmuş olarak kullanılmıştır.

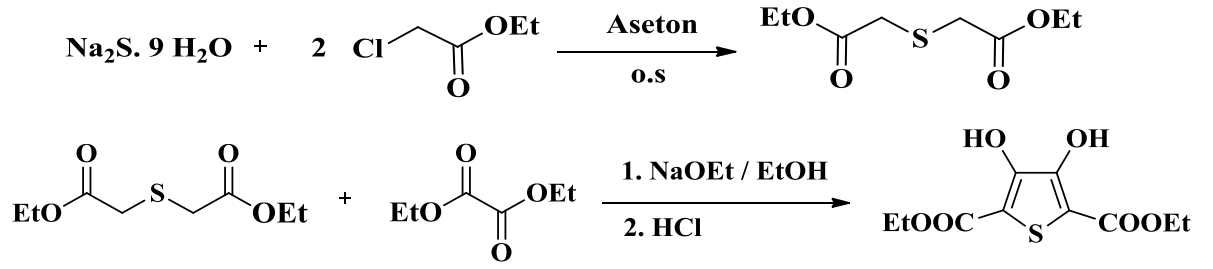
Deneysel olarak kullanılan kimyasal maddelerden yukarıda verilenler dışında kalanları, temin edildikleri şekilde (Sigma-Aldrich, Merck, Fluka) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

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

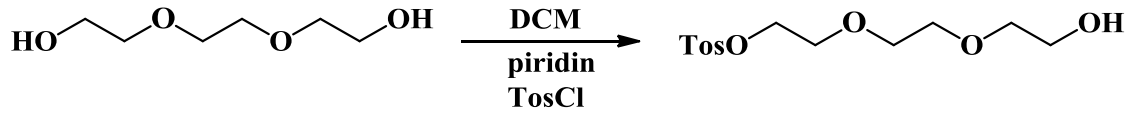
### **3.2 Yöntem**

Tez çalışması kapsamında; 3,4-konumlarında alkoksi (-OR) grupları ve eterik zincir yapısı bulunduran tiyofen türevlerinin elde edilmesi ve elektrokimyasal polimerizasyonları gerçekleştirilerek süperkapasitör uygulamalarına hazır hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yürütülecek deneysel çalışmaların dört aşamada gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

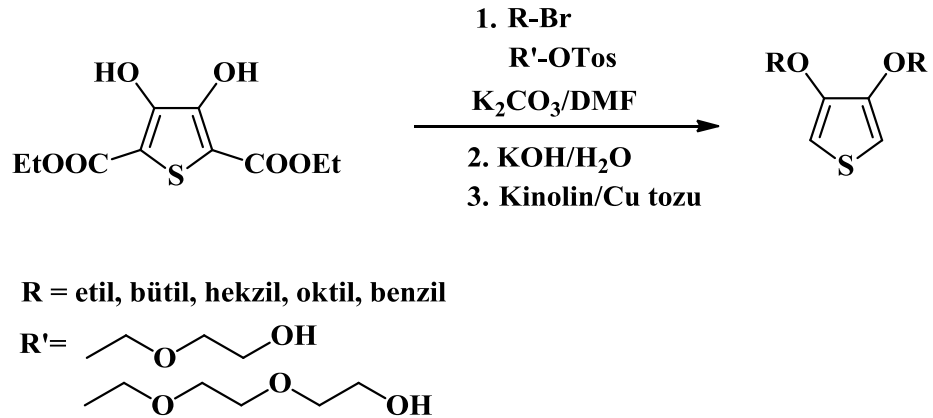
Birinci aşamada, çıkış maddesi olarak kullanılacak olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat bileşiği sentezlenecek, farklı karbon sayılarına sahip alkil halojenür bileşikleri ve sentezlenecek olan tosil türevleriyle nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenecek ve elde edilen tiyofen monomerlerinin hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile hedef ürünler sentezlenecektir.



Şekil 3.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi

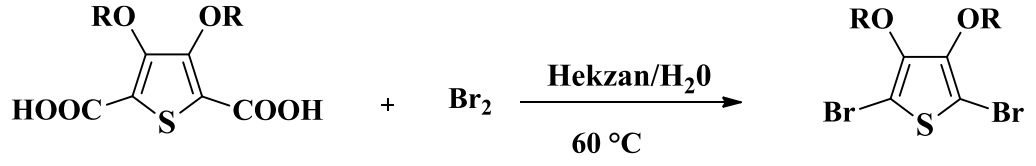


Şekil 3.2 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbenzenülfonat sentezi

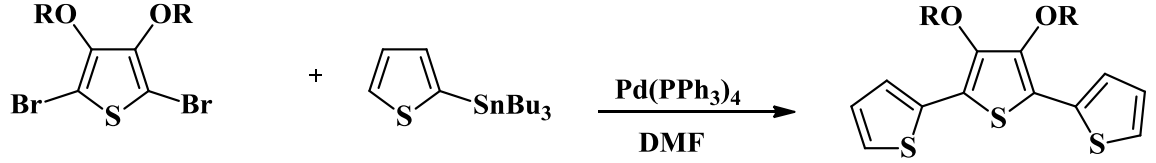


Şekil 3.3 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tiyofen monomerlerinin sentezi

Tezin ikinci aşamasında, bahsedilen tiyofen bileşiklerinin dikarboksilik asit türevlerinden bromodekarboksilasyon yoluyla sentezlenen dibrom türevlerinin kullanıldığı eşleşme reaksiyonlarıyla tertiyofen yapısındaki monomerlerin sentezi gerçekleştirilecektir.

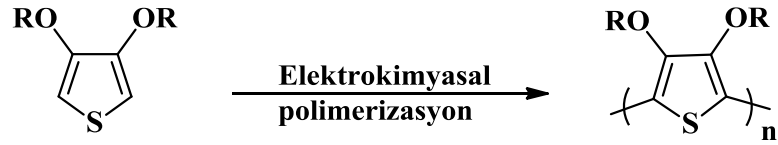


Şekil 3.4 2,5-Dibromtiyofen türevlerinin bromodekarboksilasyon reaksiyonuyla sentezi



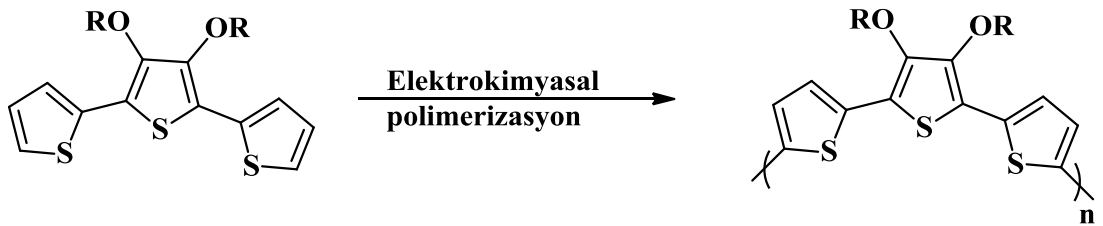
Şekil 3.5 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tertiyofen monomerlerinin sentezi

Üçüncü basamakta dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen tiyofen monomerlerinin polimerleri hazırlanacak ve elektrokimyasal davranışları incelenecektir.



Şekil 3.6 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tiyofen polimerlerinin sentezi

Son aşamada ise, sentezlenen tertiyofen yapısındaki tiyofen monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu araştırılarak, polimerlerin karakterizasyonları yapılacaktır.



Şekil 3.7 Alkoksi ve eterik gruplar bulunduran tertiyofen polimerlerinin sentezi

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez çalışmasının bu bölümünde, 3,4- konumlarında alkoksi (-OR) grupları ve eterik zincir yapısı bulunduran tiyofen türevi monomerlerin sentezi ve elektrokimyasal çalışmalarına ait araştırma bulguları yer almaktadır.

### 4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 4.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi

Deneylede çıkış maddesi olarak kullanılan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada sodyum sülfür nanohidrat ve etil klorasetatın reaksiyonu sonucunda dietil 2,2'-tiyodiasetat sentezlenirken, ikinci aşamada elde edilen dietil 2,2'-tiyodiasetat sodyum etoksit varlığında dietil oksalat ile reaksiyona sokulmuş ve 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat elde edilmiştir.

#### Dietil 2,2'-tiyodiasetat sentezi

Etil klorasetat (36,6 g, 31,96 mL, d:1,145 g/mL, 300 mmol) 100 mL susuz asetonda çözülerek 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından öğütülmüş sodyum sülfür nanohidrat ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (36,00 g, 150 mmol) yaklaşık bir saatte parçalar halinde ilave edildi. Reaksiyonun başlaması için ortam su banyosunda ısıtıldı. Sodyum klorür oluşumu gözleendiğinde ısıtma işlemine son verildi. Oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür tuzları Nuçe hunisi ile süzöldü. Ortamdaki aseton adi damıtma ile ortamdan uzaklaştırıldı ve balonda kalan ürün indirgenmiş basınç altında damıtıldı. Kötü kokulu, renksiz bir sıvı elde edildi. Ürünün yapısı IR, GC-MS,  $^1\text{H}$  NMR teknikleri ile aydınlatıldı.

K.n: 140-145 °C / 10-15 mmHg



Verim: %80

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2984, 2939, 2909 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1732 (ş, ester C=O gerilmesi), 1447, 1367 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1276 (oş, ester C-O-C asimetrik gerilmesi), 1154-1029 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 206.1 (33) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ , m.k: 206.1), 160 (100), 133 (53), 115 (7), 105 (54), 88 (15), 77 (49), 60 (21), 45 (14), 29 (25).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 1.20 (ü,  $J=8.8$  Hz, 6H, ester  $-\text{CH}_3$ ), 3.30 (t, 4H, S- $\text{CH}_2$ ), 4.15 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H, ester  $-\text{CH}_2$ ).

### **Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi**

100 mL'lik iki ağızlı balon, geri soğutucu, damlatma hunisi ve gaz tutucudan oluşan düzeneğin bekle olası nemi uzaklaştırıldı ve sistemden sürekli  $\text{N}_2$  gazı geçirildi. Balona oksit tabakalarından arındırılmış ve küçültülmüş Na parçaları (0,57 g, 24,7 mmol) konularak 20 mL mutlak etil alkol damla damla ilave edilerek sodyum etoksit hazırlandı. Reaksiyon ekzotermik olduğu için ilave işlemi sırasında balonun etrafı nemli bir bezle sarıldı. Damlatma hunisine dietil 2,2'-tiyodiasetat (2,00 g, 9,7 mmol) ve dietil okzalit (1,42 g, 1,32 mL, d:1,08 g/mL, 9,9 mmol) karışımı konularak birkaç mL mutlak etil alkol ile seyreltildi. Karışım sodyum etoksit üzerine damla damla ilave edildi. Sarı renkli katıların oluştuğu çözelti, oda sıcaklığında 12-13 saat karıştırıldıktan sonra 2 saat boyunca 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda ısıtıldı. Balondaki çözelti, 25 mL suda çözüldü. Sulu faz der. HCl ile asitlendirildi. (pH: 1-2). Oluşan pamuksu beyaz katılar, olgunlaşması için 2,5 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Ürün, metil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe kurutuldu.

E.n: 132-134°C

Verim: %77

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3324 (oş, g, O-H gerilmesi), 2982-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1670 (ş, ester C=O gerilmesi), 1405, 1373 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1309 (oş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1170, 1150 (ş, ester C-O-C simetric gerilmesi), 1082, 1015, 885, 767, 683.

Kütle spektrumu m/e: 260.0 (38) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 260.0), 214 (100), 187 (14), 168 (61), 146 (9), 118 (7), 100 (35), 85 (7), 69 (8), 57 (2), 45 (9), 29 (8.5).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 1.20 (ü,  $J=7.3$  Hz, 6H, ester  $-\text{CH}_3$ ), 4.30 (d,  $J=7.4$  Hz, 4H, ester  $-\text{CH}_2$ ), 9.40 (t, 2H, -OH).

## **2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensülfonat sentezi**

İki ağızlı bir balonda trietilen glikol (5,0 g, 33,3 mmol) 300 mL diklormetanda (DCM) çözüldü. Çözelti üzerine 5,5 mL piridin ve tosil klorür (4,74 g, 24,97 mmol) ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığında 18 saat sürdürüldü. DCM döner buharlaştırıcıdan alındı ve balonda kalan açık sarı yağimsı madde etil asetat ile ekstrakte edildi. Etil asetat fazı seyreltik HCl çözeltisi ile yıkandı ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Madde kolon kromatografisi (etil asetat) ile saflaştırıldı ve açık sarı yağimsı hedef ürün elde edildi.

Verim: %55

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 3398, 3340 (z, aromatik C-H gerilmeleri), 2872 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1452, 1398 (z, alifatik C-H eğilmeleri), 1350, 1292,1247, 1235 (ş, S=O gerilmeleri), 1120, 1095,1066 (oş, C-O gerilmeleri), 1010, 916, 815,773.

## 4.2 3,4-Dialkoksi Tiyofen Türevlerinin Sentezi

### 4.2.1 Alkoksi grupları içeren hedef monomerlerin diester türevlerinin sentezi

#### Genel Yöntem:

Deney düzeneği kurulduktan sonra, sistemden azot gazı geçirilerek bek aleviyle olası nemi uzaklaştırıldı. İki ağızlı balona konulan 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve  $K_2CO_3$  kuru DMF ile çözüldü. 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ortama alkil halojenür ilave edildi ve 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon sonlandırılıp oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-buz karışımına aktarıldı. KOH ile pH 11-12'ye ayarlandı ve etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Etil asetat fazı kalan çıkış maddesinin uzaklaştırmak için su ve KOH çözeltisi ile yıkandı ve  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan alındıktan sonra balonda kalan yağimsı madde hekzan: etil asetat çözücü sisteminde kolon yapılarak saflaştırıldı.

#### **Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi**

Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,50 g, 1,92 mmol) ve  $K_2CO_3$  (0,80 g, 5,76 mmol) 10 mL kuru DMF ile çözüldü. Ortama 1-bromoktan (0,80 g, 4,23 mmol) ilave edildi ve 120 °C'de 24 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonucu hedef bileşik yukarıda belirtilen metoda uygun olarak sentezlendi. Elde edilen ürün hekzan: etil asetat (20:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 1,34 g (%70)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2954, 2926, 2856 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1716,1704 (ş, ester C=O gerilmesi), 1490, 1466, 1368 (oş, alifatik C-H eğilmeleri),

1292,1246 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1052 (ş, C-O simetric gerilmesi), 952,770.

Kütle spektrumu m/e: 484.4 (5) ( $M^+$ ,  $C_{26}H_{44}O_6S$ , m.k: 484.7), 372 (1), 260 (74), 214 (100), 168 (10), 117 (3), 43 (10), 29 (3).

### **Dietil 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi**

Dietil 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilat; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,50 g, 1,92 mmol) ve  $K_2CO_3$ 'ün (0,80 g, 5,76 mmol) balona konulup 10 mL DMF ile çözülmesinin ardından 1- bromheksan (0,70 g, 4,23 mmol) ilave edilip 24 saat gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edildi. Ürün heksan: etil asetat (20:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 1,40 g (%73)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2954, 2932, 2858 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1716,1704 (ş, ester C=O gerilmesi), 1490,1466 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1290,1246 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1074,1052 (ş, C-O simetric gerilmeleri), 914, 858,770.

Kütle spektrumu m/e: 428.3 (8) ( $M^+$ ,  $C_{22}H_{36}O_6S$ , m.k: 428.5 ), 383 (4), 260 (51), 214 (100), 168 (10), 100 (4), 43 (10).

### **Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilat**

Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,50 g, 1,92 mmol) ve  $K_2CO_3$  (0,80 g, 5,76 mmol) 10 mL kuru DMF ile çözüldü. Ortama 1-brombüten (0,58 g, 4,22 mmol) ilave edildi ve 120 °C'de geri soğutucu altında 6 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonucu

hedef bileşik yüksek verimlerle sentezlendi. Elde edilen ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 1,62 g, (%85)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2960, 2936, 2874 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1716 (ş, ester C=O gerilmesi), 1490,1466 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1290, 1244 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1072, 1050 (ş, C-O simetric gerilmeleri), 942, 856,770.

Kütle spektrumu m/e: 372.2 (9) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 372.4), 328 (1), 214 (100), 168 (15), 100 (8), 41 (6), 29 (7).

### **Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilat**

Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,50 g, 1,92 mmol) ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,80 g, 5,76 mmol) 10 mL kuru DMF ile çözüldü. Ortama 1-brometan (0,50 g, 4,22 mmol) ilave edildi ve 120 °C'de 6 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonucu hedef bileşik metoda uygun olarak yüksek verimle sentezlendi. Elde edilen ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 1,74 g (%90)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2984, 2936 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1714 (ş, ester C=O gerilmesi), 1494, 1476 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1290, 1254,1176 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1050 (ş, C-O simetric gerilmeleri), 864,768.

Kütle spektrumu m/e: 316.1 (38) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 316.3 ), 271 (21), 242 (19), 214 (100), 186 (9), 168 (53), 146 (8), 100 (31), 73 (17), 29 (20), 45 (12).

### **Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilat**

Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilat; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,50 g, 1,92 mmol) ve  $K_2CO_3$ 'ın (0,80 g, 5,76 mmol) balona konulup 10 mL DMF ile çözülmesinin ardından benzil klorür (0,50 g, 4,22 mmol) ilave edilip 24 saat gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edildi. Ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 1,45 g (%76)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 3032 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2984 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1714 (ş, ester C=O gerilmesi), 1490,1422 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1258,1170 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1048 (ş, C-O simetric gerilmesi), 944, 908,842,768.

Kütle spektrumu m/e: 440.2 (1) ( $M^+$ ,  $C_{24}H_{24}O_6S$ , m.k: 440.5 ), 349 (5), 91 (100), 260 (1), 181 (10), 135 (7), 65 (5).

### **4.2.2 Eterik zincir içeren tiyofen türevi monomer sentezi**

İki ağızlı balona konulan 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0,5 g, 1,90 mmol) ve  $K_2CO_3$  (0,79 g, 5,70 mmol) kuru DMF ile çözüldü. 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ortama tosil türevi (1,21 g, 3,98 mmol) ilave edildi. 120 °C' ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat ısıtıldıktan sonra su-buz karışımına aktarıldı. KOH ile pH 11-12'ye ayarlandı ve etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Etil asetat fazı su ve kalan çıkış maddesinin uzaklaştırmak için KOH çözeltisi ile yıkandı ve  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan alındıktan sonra balonda kalan yağimsı madde hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı. Yapılan analizler sonucu hedef ürünün oluşmadığı gözlemlendi.

### 4.2.3 3,4-Dialkoksitiyofenlerin Diester Türevlerinin Hidroliz ve Dekarboksilasyon Reaksiyonları

3,4- konumlarında alkoksi ve 2,5- konumlarında karboetoksi grubu bulunduran tiyofen türevlerinin bazik ortamdaki hidrolizi sonucu karboksilik asit türevleri elde edilmiştir.

#### **Hidroliz Tepkimesi Genel Yöntem:**

Tek ağızlı balona konulan diester türevlerinin üzerine 3 mL H<sub>2</sub>O/ 9 mL EtOH karışımı içerisinde çözülmüş KOH katıldı. 90 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında karışım ısıtıldı. Reaksiyon 5 saat sonra sonlandırıldı ve ortamdaki etil alkolün fazlası damıtma ile uzaklaştırıldı. Balonda kalan madde 10-15 ml suda çözüldü. Reaksiyona girmeden kalan esteri uzaklaştırmak için eter ile ekstraksiyon yapıldı, ayrılan sulu faz derişik HCl ile asitlendirildi. (pH:1-2). Çöken katılar yıkandı, süzöldü ve desikatörde kurutuldu.

#### **3,4-Bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit**

3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın ( 2,06 mmol) KOH (0,46 g, 7,21 mmol) ile 90 °C'de 5 saat geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucunda beyaz renkli katı ürün olan 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit yüksek verimle elde edildi.

E.n: 183-185 °C

Verim: 1,75 g (%85)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2924, 2856 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1678 (oş, asit C=O gerilmesi), 1464,1414 (z, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1372 (z, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1288 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1084, 1044 (z, C-O simetric gerilmeleri).

### **3,4-Bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit**

3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın(2,23 mmol) KOH (0,51 g, 7,80 mmol) ile hidroliz reaksiyonu sonucu 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit elde edildi.

E.n: 205-209 °C

Verim: 1,85 g (%83)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2952, 2928, 2860 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1676 (oş, asit C=O gerilmesi), 1460,1412 (z, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1372 (z, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1288 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1082, 1044 (z, C-O simetric gerilmeleri).

### **3,4-Dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit**

3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın(2,69 mmol) KOH (0,61 g, 9,41 mmol) ile hidroliz reaksiyonu sonucu 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit elde edildi.

E.n: 206-208 °C

Verim: 2,3 g (%86)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2958, 2872 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1674 (oş, asit C=O gerilmesi), 1442,1416 (z, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1372 (z, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1286 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1078, 1040 (z, C-O simetric gerilmeleri).



### **3,4-Dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit**

3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın (3,16 mmol) KOH (0,72 g, 11,07 mmol) ile 90 °C'de geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucunda 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit yüksek verimle elde edildi.

E.n: 245-250 °C

Verim: 2,79 g (%88)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2982, 2900 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1662 (oş, asit C=O gerilmesi), 1462, 1414 (z, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1388 (z, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1282 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1082, 1044 (z, C-O simetric gerilmeleri).

### **3,4-Bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit**

3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın (2,27 mmol) KOH (0,52 g, 7,94 mmol) ile hidroliz reaksiyonu sonucu 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit elde edildi.

E.n: 160 °C

Verim: 1,79 g (%79)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2976, 2890 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1676 (ş, asit C=O gerilmesi), 1492, 1458 (z, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1366 (z, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1286 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1040 (oş, C-O simetric gerilmeleri).

### **Dekarboksilasyon Genel Yöntemi:**

Tek ağızlı balonda tiyofen dikarboksilik asit türevleri, kinolin ve katalitik miktarda bakır tozu oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırıldı. 150 °C'de yağ banyosunda geri soğutucu altında kısa süreli kaynatıldı. Reaksiyon CO<sub>2</sub> çıkışı bittiğinde sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım su-buz karışımına döküldü. Bazik karakterdeki kinolini tuzuna çevirerek suda çözünür hale getirmek için der. HCl katılarak pH 1-2'ye ayarlandı. Çözelti diklormetan ile ekstrakte edildi ve organik faz su ve der. HCl çözeltisi ile yıkandı. Diklormetan fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Balonda kalan yağimsı madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

### **3,4-Bis(oktiloksi)tiyofen**

3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (1,17 mmol) yukarıdaki metoda uygun olarak 10 mL kinolin içinde bakır tozu varlığında (0,05 g) 150 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Açık turuncu renk yağimsı madde saf bir şekilde elde edildi.

Verim: 0,12 g (%31)

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3116 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2924, 2856 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1564 (oş, C=C gerilmesi), 1500, 1466, 1372 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1202, 1150 (ş, C-O gerilmeleri), 966, 904, 866, 742.

Kütle spektrumu m/e: 340.3 (19) (M<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S, m.k: 340.5 ), 228 (5), 184 (4), 116 (100), 71 (9), 57 (12), 43 (14), 29 (4).

<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 0,89 (ü, J=6.8 Hz, 6H), 1,30 ve 1,42 (pç, 20H), 1,82 (b, J=6.8 Hz, 4H), 3,98 (ü, J=6.8 Hz, 4H), 6,15 (t, 2H).

### 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofen

3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin (1,30 mmol) bakır tozu (0,05 g) ve 10 mL kinolin içindeki çözeltisi 150 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen yağimsı ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sistemiyle kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,13 g (%35)

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3112 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2952, 2930, 2858 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1564 (oş, C=C gerilmesi), 1500, 1468, 1372 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1202, 1154 (ş, C-O gerilmeleri), 1012, 928, 876, 742.

Kütle spektrumu m/e: 284.2 (19) ( $M^+$ ,  $C_{16}H_{28}O_2S$ , m.k: 284.4 ), 200 (3), 156 (4), 140 (2), 116 (100), 85 (2), 55 (6), 43 (18), 29 (3).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 0,9 (ü, 6H,  $J=7.2$  Hz), 1,35 ve 1,43 (pç, 12H), 1,81 (b,  $J=7.2$  Hz, 4H), 3,98 (ü,  $J=7.2$  Hz, 4H), 6,15 (t, 2H).

### 3,4-Dibütoksitiyofen

3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit (1,58 mmol) 10 mL kinolin içinde çözüldü ve ortama bakır tozu (0,05 g) ilave edildi 150 °C sıcaklıkta 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sistemiyle kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve turuncu renkli yağimsı ürün elde edildi.

Verim: 0,14 g (%40)

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3112 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2958, 2934, 2872 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1564 (oş, C=C gerilmesi), 1500, 1468, 1374 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1202, 1156, 1142 (ş, C-O gerilmeleri), 1002, 964, 894, 738.

Kütle spektrumu m/e: 228.1 (22) ( $M^+$ ,  $C_{12}H_{20}O_2S$ , m.k: 228.3 ), 172 (3), 128 (3), 116 (100), 87 (2), 57 (7), 41 (10), 29 (9).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 0,97 (ü,  $J=7.2$  Hz, 6H), 1,48 (a,  $J=7.2$  Hz, 4H), 1,80 (b,  $J=7.2$  Hz, 4H), 3,99 (ü,  $J=6.8$  Hz, 4H), 6,16 (t, 2H).

### **3,4-Dietoksitiyofen**

Tek ağızlı balona 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asit (1,92 mmol) 10 mL kinolin içinde çözüldü ve bakır tozu (0,05 g) ilave edildi. 30 dakika geri soğutucu altında gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı açık turuncu renk katı madde olan ürün elde edildi.

Verim: 0,16 g (%48)

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3114 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2980, 2926 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1566 (oş, C=C gerilmesi), 1500, 1472, 1380 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1206, 1152, 1108 (ş, C-O gerilmeleri), 1038, 922, 892, 858, 764.

Kütle spektrumu m/e: 172.1 (44) ( $M^+$ ,  $C_8H_{12}O_2S$ , m.k: 172.2 ), 144 (10), 116 (100), 87 (6), 59(5), 45 (11), 29 (5).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 1,49 (ü,  $J=7.2$  Hz, 6H), 4,15 (d,  $J=7.2$  Hz, 4H), 6,30 (t, 2H).

### **3,4-Bis(benziloksi)tiyofen**

3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin (1,42 mmol) 10 mL kinolin ve bakır tozu (0,05 g) varlığında 150 °C sıcaklıkta ve 30 dakika gerçekleştirilen reaksiyonunun ardından hekzan: etil asetat (5:1) çözücü sisteminde yapılan kolon kromatografisi sonucunda madde beyaz katı ürün olarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Verim: 0,15 g (%40)

IR spektrumu (KBr pelleti),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3112 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2922, 2852 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1560 (oş, C=C gerilmesi), 1492, 1456, 1368 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1198, 1142 (ş, C-O gerilmeleri), 996, 916, 886,748.

Kütle spektrumu m/e: 296.1 (8) ( $M^+$ ,  $C_{18}H_{16}O_2S$ , m.k: 296.4), 181 (7), 149 (2), 91 (100), 65 (8), 39 (2).

$^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS),  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ : 5,10 (t, 4H), 6,20 (t, 2H), 7,35 (pç, Hc) ve 7,42 (pç, Hd).

#### **4.2.4 Dikarboksilik asit türevlerinin bromodekarboksilasyon reaksiyonları**

3,4-Dialkoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitlerin dekarboksilasyon sırasında bromlanarak eşleşme tepkimelerinde kullanılması planlanan 2,5-dibrom-3,4-dialkoksitiyofenlerin sentezi aşağıda verilen yöntemle gerçekleştirilmiştir.

#### **Genel Yöntem:**

İki ağızlı bir balona geri soğutucu ve damlatma hunisi takılarak hazırlanan deney düzeneği azot gazı geçirilerek ve bekle hafifçe ısıtılarak nemi uzaklaştırıldı. İki ağızlı

balonda dikarboksilik asit türevi 20 ml hekzan/ 20 ml su çift fazlı sistemde çözülerek oda sıcaklığında 10-15 dakika karıştırıldı. Ardından, 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda ısıtılan balona, hekzanda çözülmüş brom damlatma hunisiyle 2,5 saatte damla damla ilave edildi. Brom ilavesi esnasında der. NaOH çözeltisi ilave edilerek çözeltinin pH'sı 7'ye ayarlandı. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilen reaksiyon 3 saat daha 60 °C sıcaklıkta devam ettirildikten sonra sonlandırıldı. Reaksiyon kabı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Hekzan fazı sırasıyla NaOH çözeltisi ve su ile yıkandı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra hekzan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Balonda kalan yağimsı madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

### **2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofen sentezi**

İki ağızlı balonda 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (0,50 g, 1,17 mmol) 15 ml hekzan/ 15 ml su çift fazlı sistemde 10 dakika karıştırıldı. Hekzanla seyreltilmiş sıvı brom (0,74 g, 0,24 ml, d: 3,119 g/mL, 4,68 mmol) damlatma hunisi ile 60 °C'de damla damla ilave edildi. Her damladan sonra pH'sı 7'ye ayarlandı. Reaksiyon 3 saat daha 60 °C sıcaklıkta devam ettirildikten sonra sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda hekzan fazı sarı, su fazı ise açık sarı oldu ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ekstraksiyon yapıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra balonda kalan yağimsı madde etil asetat: hekzan (1:5) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Kolondan ayrılan yağimsı ürün MeOH ile yıkandı ve hedef ürün saf olarak elde edildi.

Verim: 0,33 g (%56)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2856 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1564 (oş, C=C gerilmesi) 1494, 1464, 1342 (z, alifatik C-H eğilmeleri), 1178, 1028 (oş, C-O gerilmeleri), 750-500 (C-Br gerilmeleri).

Kütle spektrumu m/e: 498.2 (%9) ( $M^+$ ,  $C_{20}H_{34}Br_2O_2S$ , m.k: 498.4 ), 386 (4), 273 (100), 198 (1), 71 (13), 57 (18), 43 (19), 29 (5).

### **2,5-Dibrom-3,4-bis(heksiloksi)tiyofen sentezi**

3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (0,70 g, 1,81 mmol) 20 ml hekzan/ 20 ml su, 1-2 ml hekzanla seyreltilmiş brom (1,15 g, 0,4 ml, d: 3,119 g/mL, 7,24 mmol) ortamında gerçekleştirilen 3 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen yağimsı açık turuncu madde kolon kromatografisi (DCM) ile saflaştırıldı.

Verim: 1,08 g (%60)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2928, 2862 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1564 (oş, C=C gerilmesi), 1492, 1466, 1340 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1180, 1020 (ş, C-O gerilmeleri), 750-500 (C-Br gerilmeleri).

Kütle spektrumu m/e: 442.1 (10) ( $M^+$ ,  $C_{16}H_{26}Br_2O_2S$ , m.k: 442.2 ), 358 (4), 273.9 (100), 194 (2), 85 (6), 55 (10), 43 (37), 29 (6).

### **2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen sentezi**

Reaksiyon 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (0,50 g, 1,30 mmol) 15 ml hekzan/ 15 ml su çift fazlı sistem hekzanla seyreltilmiş brom (0,83 g, 0,27 ml, d: 3,119 g/mL, 5,20 mmol) ile gerçekleştirildi. Reaksiyon 60 °C'de 3 saat devam ettirildikten sonra ekstraksiyon yapıldı. Hekzan fazı kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldıktan sonra balonda kalan yağimsı koyu turuncu-kahverengi madde etil asetat: hekzan (1:5) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Verim: 0,26 g (%45)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3030 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2950,2888 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1566 (z, C=C gerilmesi), 1490, 1456 (z, alifatik C-H eğilmeleri), 1350, 1216, 1180 (ş, C-O gerilmeleri), 750-500 (C-Br gerilmeleri).

Kütle spektrumu m/e: 454.0 (1) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ , m.k: 454.1), 273 (1), 91 (100), 65 (7).

#### 4.2.5 Stille eşleşmesi ile tertiyofen türevlerinin sentezi

##### **Genel Yöntem:**

İki ağızlı balon, geri soğutucu, damlatma hunisi ve azot tutucudan oluşan düzeneğin azot gazı geçirilerek bekle olası nemi uzaklaştırıldı. Balona konulan 2,5-dibromtiyofen türevi kuru DMF ile çözüldü ve hızlı bir şekilde azot gazı geçirildi. Ardından 2-(tribütil kalay) tiyofen ortama ilave edilip 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) katalizörü eklendi ve 100-120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Reaksiyon sonlandırılıp, karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-buz karışımına döküldü ve ekstraksiyon yapıldı. Organik faz katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak için su ve KF çözeltisi ile yıkandı. Döner buharlaştırıcıdan çözücünün alınmasının ardından balonda kalan yağimsı madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

##### **3'4'-Bis(oktiloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen**

İki ağızlı balona konulan 2,5-dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofen (0,4 g, 0,83 mmol) 15 mL kuru DMF ile çözüldü. 2-(tribütil kalay) tiyofen (0,8 g, 2,07 mmol) ve son olarak ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (0,05 g, 0,04 mmol) ortama ilave edildi. 100-120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon 24 saat sonra sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-buz karışımına dökülmesinin ardından diklormetan ile ekstraksiyon yapıldı. Diklormetan fazı katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak için su ve KF çözeltisi ile yıkandı. Diklormetan fazı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile



kurutuldu. Döner buharlaştırıcıdan çözücünün alınmasının ardından balonda kalan yağimsı madde hekzan: diklormetan (8:1) çözücü sisteminden kolon kromatografisi ile ayrıldı. Yapılan analizler sonucu hedef ürünün oluşmadığı gözlemlendi.

### **3'4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen**

İki ağızlı balon, geri soğutucu ve azot tutucudan oluşan düzeneğin azot gazı geçirilerek bekle olası nemi uzaklaştırıldı. Balona konulan 2,5-dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofen (0,5 g, 1,13 mmol) 15 mL kuru DMF ile çözüldü ve hızlı bir şekilde azot gazı geçirildi. Ardından 2-(tribütil kalay) tiyofen (1,05 g, 2,82 mmol) ilave edilip 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) katalizörü (0,06 g, 0,06 mmol) eklendi ve 100-120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Reaksiyon karışımı 15 dakika içinde koyu kahverengi-siyah oldu. 24 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulan karışımın su-buz karışımına dökülmesinin ardından diklormetan ile ekstraksiyon yapıldı. Diklormetan fazı, katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak için KF çözeltisi ve su ile yıkandı. Diklormetan fazı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıdan çözücünün alınmasının ardından balonda kalan yağimsı madde hekzan: diklormetan (6:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve fosforlu yeşil renkli yağimsı ürün saf olarak elde edildi.

Verim: 0,7 g (%62)

IR spektrumu (ATR),  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2858 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1534, 1472, 1410, 1376 (z, alifatik C-H eğilmeleri), 1280, 1228 (oş, C-O gerilmeleri), 1114, 1022, 898.

Kütle spektrumu m/e: 448.2 (64) ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_3$ , m.k: 448.7 ), 364 (15), 280 (100), 223 (5), 127 (33), 96 (3), 43 (14), 29 (3).

<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS),  $\delta_{\text{H}}$ /ppm: 0,91 (ü, 6H, J=7.2 Hz ), 1,35 (pç, Hb) 1,47 (pç, Hc), 1,84 (b, J=6.8 Hz, 8H, Hd), 4,10 (ü, J=6.8 Hz, 4H, He), 7,03 (pç, 2H, Hf), 7,25 (pç, 4H, Hg).

### **3'4'-Bis(benziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen**

İki ağızlı balona konulan 2,5-dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen (0,5 g, 1,10 mmol) 15 mL kuru DMF ile çözüldü. 2-(tribütil kalay) tiyofen (1,03 g, 2,75 mmol) ve son olarak (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (0,055 g, 0,06 mmol) ortama ilave edildi. 100-120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon 24 saat sonra sonlandırıldı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra su-buz karışımına dökülmesinin ardından diklormetan ile ekstraksiyon yapıldı. Diklormetan fazı, katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak için KF çözeltisi ve su ile yıkandı. Diklormetan fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıdan çözücünün alınmasının ardından balonda kalan yağimsi madde hekzan: diklormetan (6:1) çözücü sisteminden kolon kromatografisi ile ayrıldı. Yapılan analizler sonucu hedef ürünün oluşmadığı gözlemlendi.

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında tezin giriş bölümünde de ifade edildiği gibi, özellikle süperkapasitör uygulama alanlarında kullanılması hedeflenen, 3,4- konumlarında farklı alkoksi grupları ve eterik zincir yapısı bulunduran tiyofen türevleri monomerlerin sentezi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ilk basamağında, hedef tiyofen türevlerinin sentezi için çıkış maddesi olarak kullanılan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve trietilen glikolün tosil türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatür taraması ve grubumuz tarafından önceki yıllarda tamamlanan tez çalışmalarında da kapsamlı bir biçimde yer aldığı üzere; 3,4-dihidroksitiyofenin, çıkış maddesi olarak kullanılmasının pratik olarak mümkün olmadığı, oda sıcaklığında, ısı ve/veya ışık etkisiyle bozularak polimerleşme reaksiyonu verdiği bilinmektedir.

İkinci aşamada, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın farklı karbon sayılarına sahip alkil halojenür bileşikleri ve trietilen glikolün tosil türevi ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen diester türevlerinin hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek hedef tiyofen türevleri sentezlenmiştir.

Üçüncü aşamada, dikarboksilik asit türevlerinin bromodekarboksilasyonu yoluyla dibrom türevleri sentezlenmiş ve eşleşme reaksiyonlarıyla tertiyofen yapısındaki monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Son basamak ise monomerlerin dönüşümlü voltametri tekniği ile ve elektroliz yöntemi ile homopolimer hazırlanmasına yönelik çalışmalardan oluşmaktadır. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal analizleri IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC-MS gibi analitik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

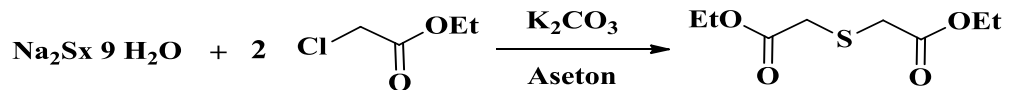
Bu bölümde, yukarıda sırası ile verilen çalışmalardaki deneysel sonuçların ve sentezlenen ürünlerin spektral analiz verilerinin yorumlanmasına yer verilmiştir.

## 5.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi

### 5.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi

Başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın eldesinde çıkış maddesi olarak kullanılacak olan dietil 2,2'-tiyodiasetat başarılı bir şekilde sentezlenmiş, saflaştırılan ürünün yapı analizi; IR spektrumu (EK 1), kütle spektrumu (EK 2) ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (EK 3) ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiğe ait spektral veriler, literatürden elde edilen standart numune verileriyle karşılaştırılmıştır.

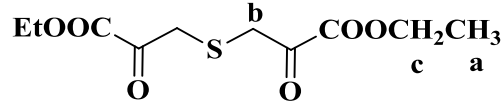
Dietil 2,2'-tiyodiasetat; sodyum sülfür nonahidrat (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) ile etil klorasetatın, oda sıcaklığında ve çözücü olarak asetonun kullanıldığı, yirmi dört saat süren tepkimesi sonucunda yüksek verimle (%80) sentezlenmiştir. Bileşiğin belirlenen kaynama noktası (140-145 °C / 10-15 mmHg), literatür bilgileri ile uyumludur. Ürünün yapısal analizi IR, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Ürünün IR spektrumunda (EK 1); 2984, 2939 ve 2909 cm<sup>-1</sup> 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1732 cm<sup>-1</sup>'de ester gruplarındaki C=O grubu gerilmesine ait şiddetli bir pik bulunmaktadır. 1447 ve 1367 cm<sup>-1</sup>'de ise alifatik C-H eğilme pikleri bulunmaktadır. 1276 cm<sup>-1</sup>'de ester C-O-C asimetrik gerilmesine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ve 1154, 1029 cm<sup>-1</sup>'de, şiddetli ester C-O-C simetrik gerilmeleri bulunmakta ve ürünün yapısını desteklenmektedir.

Bileşiğin kütle spektrumunda (EK 2) ; dietil 2,2'-tiyodiasetata ait olan (M<sup>+</sup> , C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S, m.k: 206.1) 206.1 (%33 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlenmektedir.

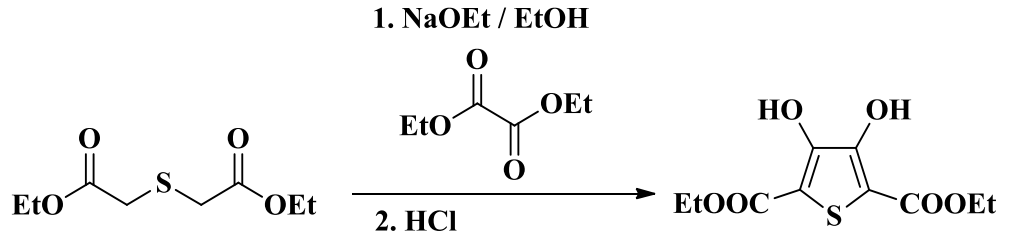
Spektrumda, etoksikarbonil ( $C_2H_5O-C=O$ ) bağının kopması sonucunda meydana gelen ( $C_6H_9O_3S$ )<sup>+</sup> parçalanma ürününe ait 160.0 kütleli pik, temel pik olarak görülmektedir. Bu yapıdan bir etil grubunun daha ayrılması ile oluşan molekül parçası ( $C_4H_4O_3S$ )<sup>+</sup> ise 133.0 kütleli pik olarak yer almaktadır.



Dietil 2,2'-tiyodiasetatın,  $CDCl_3$  içerisinde alınan  $^1H$ -NMR spektrumunda (EK 3); 1,20 ppm 'de yer alan üçlü pikin (6H,  $J=8.8Hz$ ) ester grubuna ait olan metil Ha hidrojenlerine ait olduğu görülmektedir. Kükürt atomuna bağlı olan Hb metilen ( $-CH_2-$ ) hidrojenleri (4H) spektrumda 3.30 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. Ester grubuna bağlı Hc protonları (4H,  $J=8.8 Hz$ ) ise 4.25 ppm'de komşu  $CH_3$  protonları ile dörde yarılmış halde bulunmaktadır.

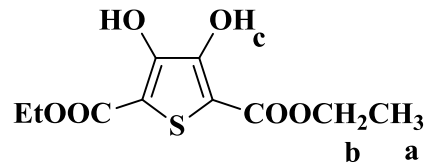
İkinci aşamada ise sentezlenen dietil 2,2'-tiyodiasetat dietil okzalat ile bazik ortamdaki tepkimesi sonucu dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi gerçekleştirilmiştir.

Literatür verileri de göz önüne alınarak dietil 3,4-dihidroksi-2,5-dikarboksilatın sentezi EtOH ve Na metali ile NaOEt çözeltisi hazırlandıktan sonra, ortama dietil 2,2'-tiyodiasetat ve dietil okzalatın ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan karışım suda çözülmüş ve karışıma HCl çözeltisi ilave edilerek ortam pH'sı 1-2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Süzülerek ayrılan katı ham ürün metil alkolden kristallendirilmiştir. Bileşiğin erime noktası ( $132-134^\circ C$ ), literatürdeki erime noktası ile uyum göstermektedir.



Bileşğin IR spektrumunda (EK 4),  $3324\text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli yayvan, karakteristik O-H bandı görülmektedir.  $2982$ ,  $2934$ ,  $2910$  ve  $2874\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. Şiddetli bir pik olan ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesi  $1670\text{ cm}^{-1}$  dolaylarına kaymıştır.  $1373\text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir.  $1309\text{ cm}^{-1}$ 'de ester C-O-C asimetrik eğilmesine ait orta şiddetli bir pik ve  $1150\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli C-O-C simetrik gerilmeleri yer almaktadır. Spektrum ürünün yapısını desteklemektedir.

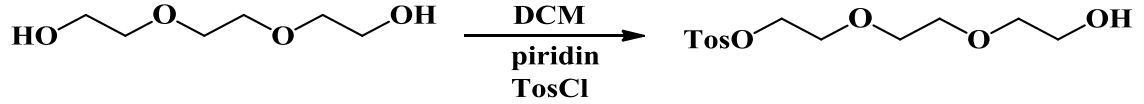
Kütle spektrumunda (EK 5), dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilata ait ( $M^+$ ,  $C_{10}H_{12}O_6S$ , m.k: 260.0)  $260.0$  (%38 bağlı bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir.  $214.0$  kütleli temel pik ester grubundan  $45.0$  kütleli  $C_2H_5O$  ayrılması sonucunda oluşan molekül parçasına  $(C_8H_7O_5S)^+$  aittir. Yapıdan  $C_2H_5$  grubunun ayrılması ile  $187.0$  kütleli düşük bağlı bolluğa sahip pik  $(C_6H_2O_5S)^+$  yapısına aittir. Bileşikteki ikinci ester grubundan da  $C_2H_5O$ 'nun ayrılması ile meydana gelen  $167.9$  kütleli molekül parçası  $(C_6H_2O_4S)^+$  spektrumda yüksek bağlı bolluğa (61) sahip bir pik olarak görülmektedir.



Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın,  $CDCl_3$  içerisinde alınan  $^1H$ -NMR spektrumunda (EK 6) ;  $1,20\text{ ppm}$ 'de ester grubuna ait Ha metil protonları, komşu Hb metilen protonları ile eşleşerek, üçe yarılmış olarak ( $6H$ ,  $J=7.3\text{ Hz}$ ) görülmektedir. Yine ester grubuna ait, Hb metilen protonları ise,  $4,30\text{ ppm}$ 'de komşu Ha protonlarının etkisiyle dörde yarılmış olarak ( $4H$ ,  $J=7.4\text{ Hz}$ ) bulunmaktadır. Tiyofen halkasının 3 ve 4

konumlarındaki hidroksil gruplarına ait Hc protonları (2H) ise; 9.40 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir.

### 5.1.2 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensülfonat sentezi



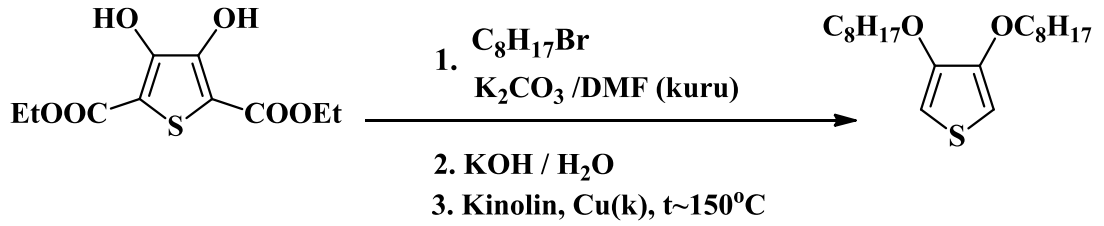
Trietilen glikolün, tosil klorür ile piridin ve DCM ortamında oda sıcaklığında 18 saat süren tepkimesi ile elde edilmiştir. Elde edilen madde kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Açık sarı yağimsı ürün %55 verimle elde edilmiştir.

Bileşiğin IR spektrumunda (EK 7); 3500-2500 cm<sup>-1</sup>'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 3398, 3340 cm<sup>-1</sup>'de tosil grubunda yer alan aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmesine ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1452, 1398 cm<sup>-1</sup>'de zayıf alifatik C-H eğilmeleri yer almaktadır. 1350, 1292, 1247, 1235 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli S=O gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1120, 1095, 1066 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddetli C-O gerilmeleri gözlemlenmektedir. Analiz sonucu yapıyı desteklemektedir.

Tez kapsamında hedeflenen çıkış maddeleri yüksek verimlerle başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Yapısal analizleri yapılmış ve molekül yapılarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

## 5.2 3,4-Dialkoksi Tiyofen Türevlerinin Sentezi

### 5.2.1 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin sentezi



3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin sentezi; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 1-bromoktan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi, ardından esterin bazik ortamda hidrolizi ve son olarak, kinolin içerisinde bakır tozu katalizörlüğünde gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ile 1-bromoktanın nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla alkilleme yapılmıştır. Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat kuru DMF içerisinde çözölmüş ardından  $K_2CO_3$  eklenerек tuzu hazırlanmıştır. Bu şekilde etkinliği arttırılan bileşiğin üzerine 1-bromoktan  $120^\circ C$  sıcaklıkta yağ banyosunda eklenmiş ve tepkime yirmi dört saat boyunca devam ettirilmiştir. Tepkime sonlandırılıp, yapılan ekstraksiyon ve kolon kromatografisi sonucu ham ürün %70 verimle sentezlenmiştir.

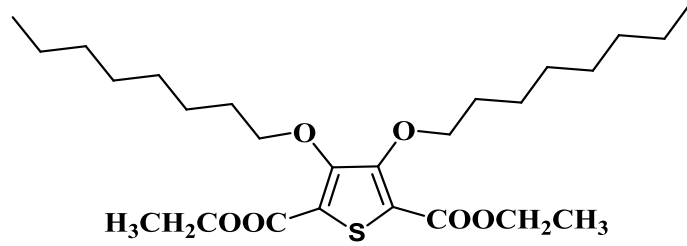
Tepkime koşullarının optimizasyonu için yürütölen çalışmalarda, özöcö olarak kuru DMF ve MeCN kullanılmıştır. Ancak DMF ile elde edilen ürün veriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, reaktifin 2 eşdeğer molden biraz daha fazla ( $\sim 2,2$ - $2,5$  mol eşdeğeri) kullanılmasının tepkime verimini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Bileşiğin IR spektrumunda (EK 8),  $2954$ ,  $2926$  ve  $2856\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri yer almaktadır.  $1716$  ve  $1704\text{ cm}^{-1}$ 'de



şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1490, 1466 ve 1368  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlenmektedir. 1292 ve 1246  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri ve 1052  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O simetric gerilmeleri yer almaktadır.

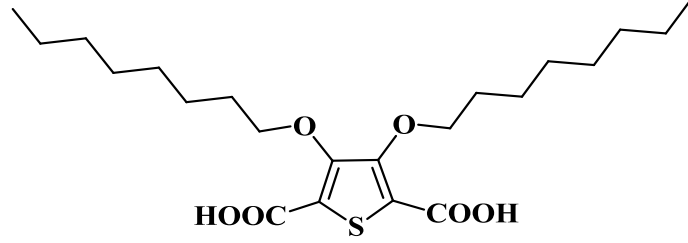
Kütle spektrumunda (EK 9); dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilata ait ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 484.7), 484.4 (%5 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki bulunmaktadır. Molekülden oktil gruplarının ayrılmasıyla gözlenen 260 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ )<sup>+</sup> %74 bağıl bollukta yer almaktadır. Yapıdan alkoksi gruplarının ve ester grubuna bağlı bir  $\text{CH}_3$  grubunun ayrılmasıyla elde edilen molekül parçası ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{S}$ )<sup>+</sup> temel pik olarak gözlemlenmektedir.



İkinci aşamada, dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle diester türevi etil alkol içerisinde çözülüp 80 °C'de yağ banyosunda KOH çözeltisi eklenerek ısıtılarak karıştırılmıştır. Beş saat sonra reaksiyonun sonlandırılmasının ardından etil alkol damıtılarak uzaklaştırılmıştır. Kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için dietil eterle ekstraksiyon yapılmış ve sulu faz HCl çözeltisi ile asitlendirilmiştir. Oluşan beyaz renkli katı ürün %85 verimle elde edilmiş, bileşiğin erime noktası 183-185 °C olarak bulunmuştur.

Ürünün yapısal analizi IR spektrumu alınarak gerçekleştirilmiştir. IR spektrumunda (EK 10) ; 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2924 ve 2856  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf alifatik C-H gerilmeleri yer almaktadır. 1678  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli karboksilik asit C=O gerilmesine ait pik bulunmaktadır. 1464 ve 1414  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf C-H düzlem içi asimetric eğilmesi, 1372  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H düzlem içi

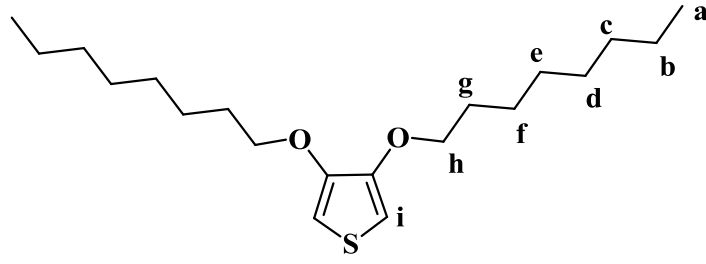
simetrik eğilmesi gözlemlenmektedir. 1288 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli C-O asimetrik gerilmesi ve 1084 ve 1044 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C-O simetrik gerilmeleri görülmektedir.



Son aşamada ise 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Dikarboksilik asit türevi kinolinde çözülmüş ve bakır tozu katalizörlüğünde 150 °C sıcaklıkta 30 dakika içinde CO<sub>2</sub> çıkışının bitmesiyle tamamlanmıştır. Açık kahverengi yağimsı ham ürün kolon kromatografisi yöntemi (hekzan: etil asetat) ile saflaştırılmıştır ve ürün %31 verimle elde edilmiştir.

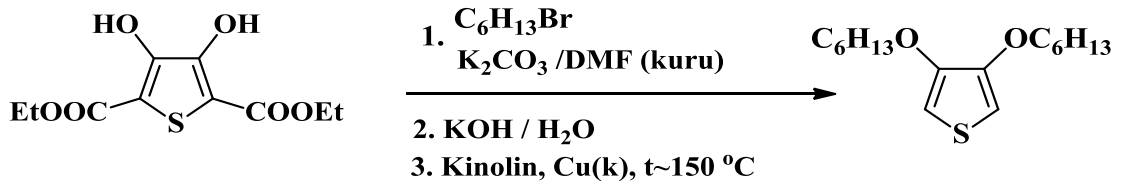
Bileşiğin IR spektrumunda (EK 11) ; 3116 cm<sup>-1</sup>'de tiyofenin aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki bulunmaktadır. 2924 ve 2856 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1564 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C=C gerilmesi yer almaktadır. 1500 ve 1466 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlenmektedir. Alkoksi grubuna ait C-O gerilmeleri 1202 ve 1150 cm<sup>-1</sup>'de yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 12) ; 3,4-bis(oktiloksi)tiyofene ait (M<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S, m.k: 340.5) 340.3 (%19 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki bulunmaktadır. Molekülde bir alkil grubunun ayrılmasıyla oluşan 228 kütleli molekül parçası (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S)<sup>+</sup> düşük bağıl bollukta gözlenmektedir. İki taraftaki alkil grubunun kopmasıyla elde edilen 116 kütleli molekül parçası (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S)<sup>+</sup> temel pik (%100 bağıl bolluk) olarak yer almaktadır. Molekül parçalanmaları yapı ile uyumludur.



Bileşğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (EK 13); oktil grubunun ucunda yer alan metil grubunun Ha protonları (6H,  $J=6.8$  Hz) 0.89 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.30 ve 1.42 ppm'de Ha ve Hg protonlarına komşu metilen gruplarına ait Hb, Hc, Hd, He ve Hf protonları (20H) pik çokluğu olarak gözlenmektedir. Hf ve Hh protonlarına komşu olan metilen protonu Hg (4H,  $J=6.8$  Hz) 1,82 ppm'de beşe yarılmış olarak bulunmaktadır. 3.98 ppm'de oksijene bağlı metilen grubuna ait Hh protonu (4H,  $J=6.8$  Hz) üçe yarılmış olarak gözlenmektedir. Halkaya doğrudan bağlı Hi protonları ise (2H) tekli pik olarak 6.15 ppm'de yer almaktadır.

### 5.2.2 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin sentezi



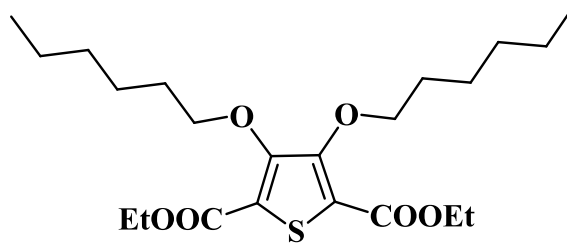
3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin eldesi, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın 1-bromhekzan ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan diester ürününün hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları sonucu gerçekleştirilmiştir.

İlk basamakta, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın 1-bromhekzan ile alkillenmesi DMF içerisinde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında yirmi dört saat  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla yapılmıştır. Tepkime sonunda elde edilen yağimsı ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan: etil asetat). Dietil 3,4-dihekziloksitiyofen-2,5-dikarboksilat

%73 verimle sentezlenmiştir. Ürünün yapı analizi IR spektroskopisi ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Diester türevinin IR spektrumu incelendiğinde (EK 14) ; 2954, 2932 ve 2858  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1716 ve 1704  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli ester C=O gerilme piki bulunmaktadır. 1490 ve 1466  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1290  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmesi, 1246  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester grubu C-O-C simetrik gerilmeleri şiddetli bir pik olarak yer almaktadır. 1074 ve 1052  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli alkoksi C-O simetrik gerilmeleri görülmektedir.

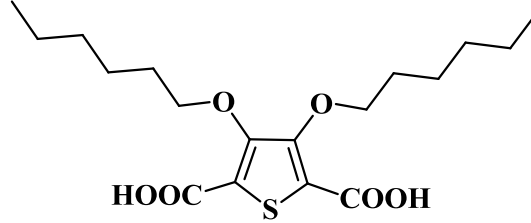
Kütle spektrumunda (EK 15); dietil 3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilata ait ( $M^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 428.5) 428.3 (%8 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlenmektedir. Molekülden heksil gruplarının ayrılmasıyla oluşan 260 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ )<sup>+</sup> %51 bağıl bollukta yer almaktadır. Yapıdan alkoksi gruplarının ve bir  $\text{CH}_3$  grubunun kopmasıyla elde edilen molekül parçası ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ )<sup>+</sup> temel pik (%100 bağıl bolluk) olarak gözlemlenmektedir.



3,4-Bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit, bileşiğin diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisinin, 80 °C'deki yağ banyosu içerisinde, KOH çözeltisi ile beş saat süreyle gerçekleştirilen hidroliz tepkimesiyle yüksek bir verimle (%83) elde edilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 205-209 °C olarak belirlenmiştir.

Ürünün IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 16); 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2952, 2928 ve 2860

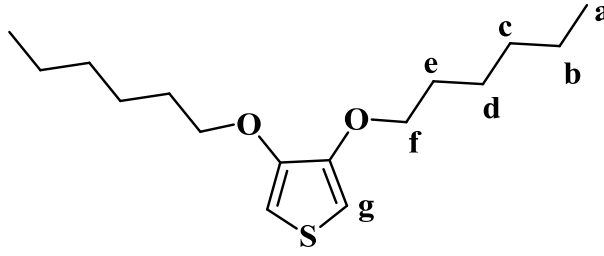
cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1676 cm<sup>-1</sup>'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli bir pik bulunmaktadır. 1460 ve 1412 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C-H düzlem içi eğilmesi ile 1372 cm<sup>-1</sup>'de C-H düzlem içi simetrik eğilmesine ait pikler gözlemlenmektedir. 1288 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli C-O-C asimetric gerilmesi ve 1082 ve 1044 cm<sup>-1</sup>'de ise zayıf C-O-C simetrik gerilmeleri yer almaktadır.



Üçüncü basamakta, 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, 150 °C sıcaklıkta kinolin içerisinde, Cu tozu katalizörlüğünde 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (hekzan: etil asetat) ve %35 verimle elde edilmiştir.

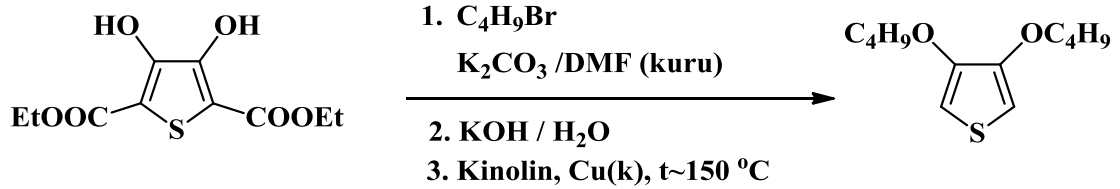
3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin IR spektrumu incelendiğinde (EK 17); 3112 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki gözlemlenmektedir. 2952, 2930 ve 2858 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1564 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C=C gerilmesi yer almaktadır. 1500 ve 1468 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri görülmektedir. 1202 ve 1154 cm<sup>-1</sup>'de ise C-O gerilmesine ait pikler gözlemlenmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 18); monomere ait (M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S, m.k: 284.4) 284.2 (%19 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Molekülde bir alkil grubunun yapıdan ayrılmasıyla oluşan düşük bağıl bolluğa sahip 200 kütleli molekül parçası (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>S)<sup>+</sup> oluşmaktadır. İki alkil grubunun kopmasıyla elde edilen 116 kütleli pik temel pik olarak yer almaktadır. Spektrumda gözlenen diğer parçalanmalar heksil grubu üzerinden gerçekleşmektedir.



3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (EK 19); yapıda yer alan heksil grubunun ucunda yer alan metil grubundaki Ha protonları (6H,  $J=7.2$  Hz) 0.90 ppm'de üçe yarılmış olarak bulunmaktadır. 1,35 ve 1,43 ppm'de Ha ve He protonlarına komşu metilen gruplarına ait Hb, Hc ve Hd protonları (12H) pik çokluğu olarak görülmektedir. Hd ve Hf protonlarına komşu olan He protonları 1,81 ppm'de (4H,  $J=7.2$  Hz) beşe yarılmış olarak yer almaktadır. Oksijene bağlı Hf protonları 3,98 ppm'de (4H,  $J=7.2$  Hz) üçe yarılmış olarak ve Hg protonu ise (2H) 6,15 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir.

### 5.2.3 3,4-Dibütoksitiyofenin sentezi

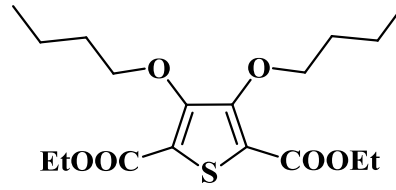


3,4-Dibütoksitiyofen, dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın 1-brombütan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilen diester ürününün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda elde edilmiştir.

Öncelikle, dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın 1-brombütan ile DMF içerisinde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ortamında altı saat süreyle 120 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında gerçekleştirilen tepkime sonucunda elde edilmiştir. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan: etil asetat). Ürün %85 verimle sentezlenmiş ve yapı analizi IR ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşğin IR spektrumu incelendiğinde (EK 20) ; 2960, 2936 ve 2874  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H gerilmelerine ait pikler bulunmaktadır. 1716  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli ester C=O gerilme piki görülmektedir. 1490 ve 1466  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1290 ve 1244  $\text{cm}^{-1}$ 'de ester grubuna ait şiddetli C-O-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri yer almaktadır. Şiddetli C-O simetrik gerilmeleri ise 1072 ve 1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır.

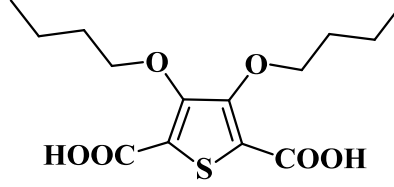
Kütle spektrumunda (EK 21) ; dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilat bileşiğine ait ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}$ , m.k: 372.4) 372.2 (%9 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Molekülde  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  grubunun kopmasıyla elde edilen 328 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{S}$ )<sup>+</sup> düşük bağıl bollukta bulunmaktadır. Yapıdan alkoksi gruplarının ve bir  $\text{CH}_3$  grubunun ayrılmasıyla oluşan molekül parçası ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ )<sup>+</sup> temel pik (%100 bağıl bolluk) olarak yer almaktadır.



Hidroliz basamağı, diester türevinin; KOH ve EtOH varlığında, 80 °C'de yağ banyosu içerisinde beş saat süren tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. İzole edilen bileşğin erime noktası 206-208 °C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi %86 olarak hesaplanmıştır ve ürünün yapısı IR analizi ile açıklanmıştır.

Ürünün IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 22); 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2958 ve 2872  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler görülmektedir. 1674  $\text{cm}^{-1}$ 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait orta şiddetli pik yer almaktadır. 1442 ve 1416  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi, 1372  $\text{cm}^{-1}$  'de zayıf C-H düzlem içi simetrik eğilmesine ait pikler görülmektedir. 1286  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli C-O asimetrik

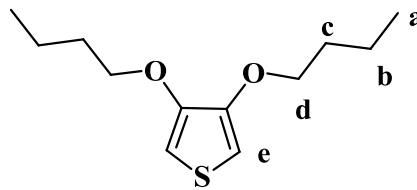
gerilmesi ve 1078 ve 1040  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise zayıf C-O simetrik gerilmeleri gözlemlenmektedir.



Son basamakta, 3,4-dibütoksitiyofen dekarboksilasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Dikarboksilik asit türevi 150 °C'deki yağ banyosunda kinolin ve bakır tozu varlığında 30 dakika geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (hekzan: etil asetat) ve % 40 verimle elde edilmiştir.

Ürünün IR spektrumu incelendiğinde (EK 23); 3112  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki bulunmaktadır. 2958, 2934 ve 2872  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1564  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf C=C gerilmesi bulunmaktadır. 1500 ve 1468  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli C-H eğilmeleri görülmektedir. Alkoksi grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait pikler 1202, 1156 ve 1142  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmektedir.

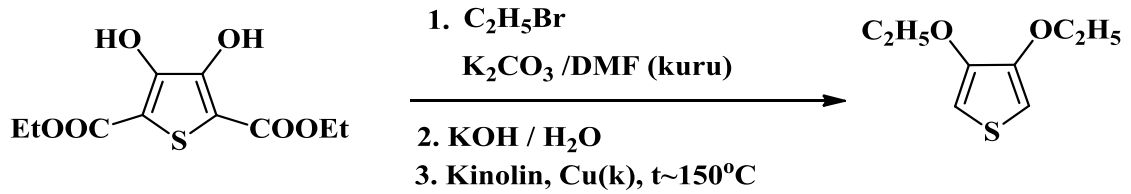
Kütle spektrumunda (EK 24); Monomere ait ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ , m.k: 228.3) 228.1 (%22 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Molekülde oksijene bağlı bir bütül grubunun kopmasıyla oluşan 172 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$ )<sup>+</sup> düşük bağıl bollukta bulunmaktadır. İki bütül grubunun kopmasıyla elde edilen 116 kütleli pik temel pik olarak yer almaktadır. Gözlenen diğer parçalanmalar bütül grubu üzerinden gerçekleşmektedir.





3,4-dibütoksitiyofenin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (EK 25); bütıl grubunun ucunda yer alan metil grubundaki Ha protonları (6H,  $J=7.2$  Hz) 0.97 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.48 ppm'de Ha ve Hc protonlarına komşu metilen grubuna ait Hb protonları (4H,  $J=7.2$  Hz) altıya yarılmış olarak görülmektedir. Hb ve Hd protonlarına komşu Hc metilen protonları (2H,  $J=7.2$  Hz) 1.80 ppm'de beşe yarılmış olarak bulunmaktadır. 3.99 ppm'de oksijene bağlı metilen grubunun Hd protonları (4H,  $J=6.8$  Hz) üçe yarılmış olarak gözlemlenmektedir. Tiyofen halkasının 2- ve 5- konumlarında yer alan He protonlarına (2H) ait tekli pik 6.16 ppm'de yer almaktadır.

#### 5.2.4 3,4-Dietoksitiyofenin sentezi



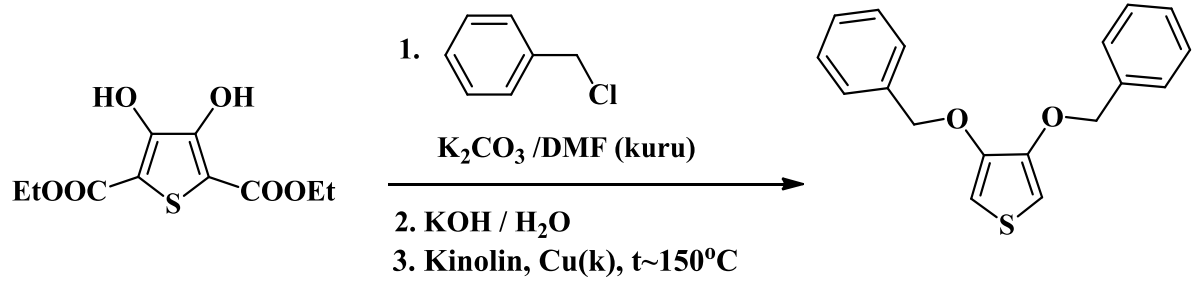
3,4-Dietoksitiyofen, dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın 1-brometan ile alkillenmesiyle elde edilen diester ürününün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda elde edilmiştir.

İlk olarak, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat etil bromür ile  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında DMF içerisinde altı saat  $120^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Tepkime tamamlandığında ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (hekzan: etil asetat) ve %90 verimle elde edilmiştir. Saf ürünün yapı analizi IR spektrumu (EK 26) ve GC-MS (EK 27) ile gerçekleştirilmiştir.

İkinci basamakta diester türevinin hidroliz reaksiyonu sonucu dikarboksilik asit türevi elde edilmiştir. Ürün verimi %88 ve erime noktası  $245-250^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir.

Ürünün IR spektrumu değerlendirilerek (EK 28) dikarboksilik asitin oluştuğu kanıtlanmıştır. Son basamakta, dikarboksilik asitin 150 °C'de kinolin ve bakır tozu varlığında 30 dakikada gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu 3,4-dietoksitiyofen monomeri sentezlenmiştir. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (hekzan: etilasetat) ve % 48 verimle sentezlenmiştir. 3,4-Dietoksitiyofenin yapısal analizi IR spektrumu (EK 29), kütle spektrumu (EK 30) ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (EK 31) değerlendirilerek yapılmıştır.

### 5.2.5 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin sentezi

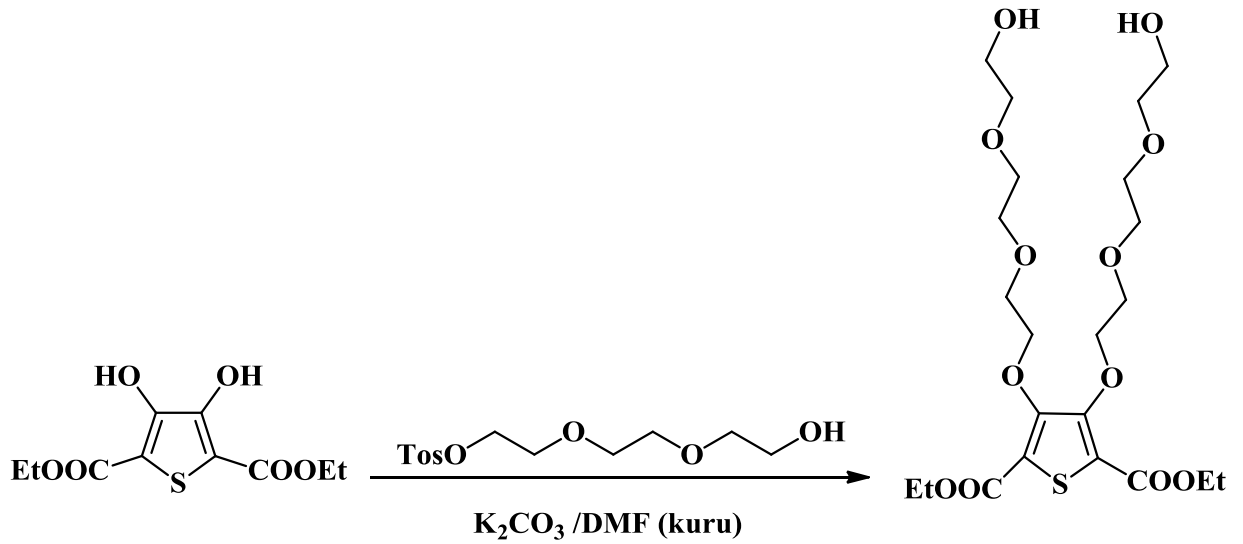


Bileşiğin sentezi, ester türevinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlenmesinin ardından hidroliz ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile genel yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın benzil klorür ile tepkimesinden dibenziloksi türevi %76 verimle elde edilmiştir. IR (Ek 32) ve GC-MS (EK 33) analizleri ile ürün yapısı aydınlatılmıştır. Elde edilen diester türevinin hidrolizi, KOH ve EtOH çözeltisi içerisinde 80 °C'de 5 saat süren reaksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Dikarboksilik asit ürünün erime noktası 160-162 °C ve verim %79 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu (EK 34) yapıyı aydınlatmak için yeterli olmuştur. Üçüncü basamakta, 3,4-bis(benziloksi)tiyofen, dikarboksilik asitin dekarboksilasyon reaksiyonu ile %40 verimle elde edilmiştir. Ürünün yapısal analizi IR spektrumu (EK 35), kütle spektrumu (EK 36) ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (EK 37) değerlendirilerek yapılmıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında hedeflenen 3,4-dialkokstiyofen türevleri yukarıda verilen yöntemlerde de belirtildiği gibi üç aşamada başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Bu tepkimelerin alkilleme basamağı ve hidroliz basamağı oldukça yüksek verimlerle gerçekleşirken, son basamak olan dekarboksilasyon basamağı orta ve düşük verimlerle gerçekleşmiştir. Özellikle, bu basamakta verimi arttırabilmek amacıyla çok farklı çözücüler (kinolin, DMF), katalizörler (Cu tozu,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ) süre ve sıcaklık aralıkları denenmesine rağmen ne yazık ki verimler %50 üzerine çıkarılamamıştır. Diğer taraftan, elektrokimyasal ve polimerizasyon çalışmaları için yeterli miktarda ürün elde edildiğinden tepkimelerin bütünü başarılı olarak bulunmuştur.

### 5.2.6 Eterik Zincir İçeren Tiyofen Türevi Monomerin Sentezi

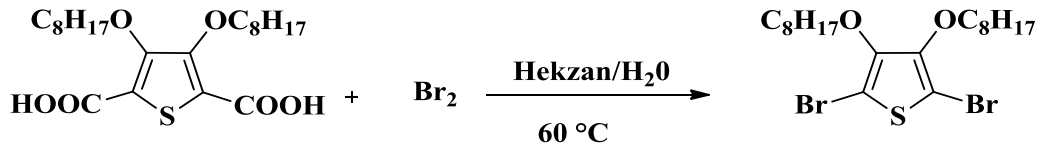


Eterik zincir bulunduran tiyofen türevinin sentezinde 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> DMF ile çözülmüş ardından ortama tosil türevi ilave edilmiştir. 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldıktan sonra su-buz karışımına aktarılmış ve pH 11-12'ye ayarlanmıştır. Yapılan ekstraksiyon ve kolon kromatografisi sonunda analizler yapılmış ve hedef ürünün oluşmadığı gözlenmiştir.

### 5.3 Dikarboksilik Asit Türevlerinin Bromodekarboksilasyon Reaksiyonları

Bu projede elde edilen dialkoksitiyofenlerin süperkapasitör uygulamalarında kullanılması hedeflenmiştir. Alkoksitiyofen birimlerinin araya tiyofen birimleri takılarak arasının açılması böylece konjuge polimer yapısında daha seyrek alkoksi birimleri içeren yapılar elde etmek amacıyla tertiyofenlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bilindiği gibi üç tiyofen halkasının 2,5- konumlarından bağlı olduğu tertiyofen türevleri tiyofene göre çok daha kolay yükseltgenerek polimerleşmektedir. Bunun için 3,4-dialkoksitiyofenlerin 2,5- konumlarından bromlanması gerekmektedir. Bu bağlamda, hem dekarboksilasyon hem de bromlanmanın aynı anda gerçekleştirilmesi için dikarboksilik asitlerin dekarboksilasyonu brom varlığında kontrollü olarak (bromodekarboksilasyon reaksiyonu) gerçekleştirilmiştir.

#### 5.3.1 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofen sentezi



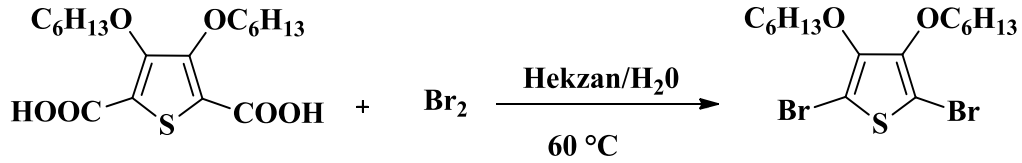
3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit hekzan/ su çift fazlı sistemde oda sıcaklığında bir süre karıştırıldıktan sonra hekzanla seyreltilmiş sıvı brom 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda damla damla ilave edilmiştir. Her ilavenin ardından der. NaOH çözeltisiyle pH ayarlaması yapılmıştır. Reaksiyon İTK ile takip edilerek 3 saatte tamamlanmıştır. İzole edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (etil asetat: hekzan) ve verim %56 olarak hesaplanmıştır. Yapı analizi IR ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde (EK 38); 2926 ve 2856  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H gerilmeleri bulunmaktadır. 1564  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C gerilmesine ait orta şiddetli pik ve 1494, 1464 ve 1342  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H eğilmelerine ait zayıf absorpsiyon

pikleri bulunmaktadır. 1178 ve 1028  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli C-O gerilmeleri gözlemlenmektedir. 750-500  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Br gerilmelerine ait pikler yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 39); Bileşiğe ait ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ , m.k: 498.4) 498.2 (%9 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Molekülden bir oktil grubunun kopmasıyla oluşan 386 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ )<sup>+</sup> düşük bağıl bollukta bulunmaktadır. İki oktil grubunun yapıdan ayrılmasıyla elde edilen 273 kütleli molekül parçası ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ )<sup>+</sup> pik temel pik olarak gözlenmektedir. Oktil grubu üzerinden gerçekleşen diğer parçalanmalar yapıyı desteklemektedir.

### 5.3.2 2,5-Dibrom-3,4-bis(heksiloksi)tiyofen sentezi



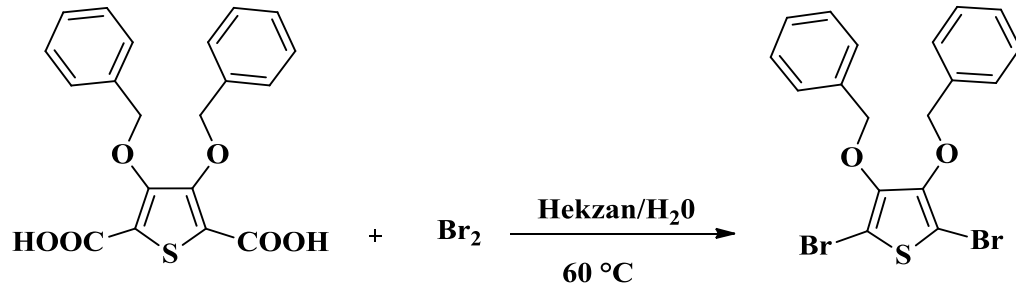
3,4-bis(heksiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit hekzan/ su çift fazlı sistem, hekzanla seyreltilmiş sıvı brom ile  $60^\circ\text{C}$ 'de yağ banyosunda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (DCM) ve verim %60 olarak hesaplanmıştır. Yapı analizi IR ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde (EK 40); 2928 ve 2862  $\text{cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli alifatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 1564  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C gerilmesine ait orta şiddetli pik ve 1492, 1466 ve 1340  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H eğilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1180 ve 1020  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli C-O gerilmeleri gözlemlenmektedir. 750-500  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Br gerilmelerine ait pikler yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 41); Bileşiğe ait ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ , m.k: 442.2) 442.1 (%10 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Molekülden bir heksil grubunun

kopmasıyla oluşan 358 kütleli molekül parçası ( $C_{10}H_{13}Br_2O_2S$ )<sup>+</sup> düşük bağıl bollukta bulunmaktadır. İki heksil grubunun yapıdan ayrılmasıyla elde edilen 273 kütleli pik temel pik olarak gözlenmektedir. Yapıdan iki heksil grubu ve bromun ayrılması ile 194 kütleli molekül parçası ( $C_4H_3Br_2O_2S$ )<sup>+</sup> meydana gelmektedir. Molekül parçalanmaları yapıyı desteklemektedir.

### 5.3.3 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen sentezi



2,5-dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen sentezi, 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asit hekzan/ su, hekzanla seyreltilmiş sıvı brom ile 60 °C'de yağ banyosunda gerçekleştirilen reaksiyon ile oluşan ürünün kolon kromatografisi ile saflaştırılması sonucu %45 verimle elde edilmiştir. Ürünün yapı analizi IR ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde (EK 42); 3030 cm<sup>-1</sup>'de zayıf aromatik C-H gerilmesi ve 2950 ve 2888 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H eğilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1566 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C=C gerilmesi yer almaktadır. 1350, 1216 ve 1180 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli C-O gerilmeleri ve 750-500 cm<sup>-1</sup>'de C-Br gerilmelerine ait pikler yer almaktadır.

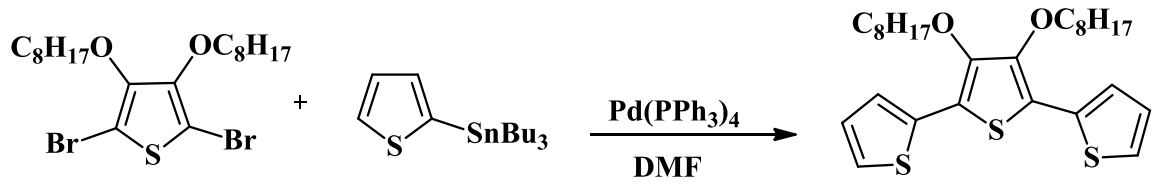
Kütle spektrumunda (EK 43); Bileşiğe ait (M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, m.k: 454.1) 454.0 (%1 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıdan iki benzil grubunun

ayrılmasıyla oluşan 273 kütleli molekül parçası ( $C_4H_2Br_2O_2S$ )<sup>+</sup> pik düşük bağlı bollukta yer almaktadır. 91 kütleli molekül parçası ( $C_7H_7$ )<sup>+</sup> temel pik olarak gözlemlenmektedir.

Dikarboksilik asit türevlerinin bromodekarboksilasyon reaksiyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünler IR ve GC-MS teknikleriyle karakterize edilmiştir ve hedef molekül yapılarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

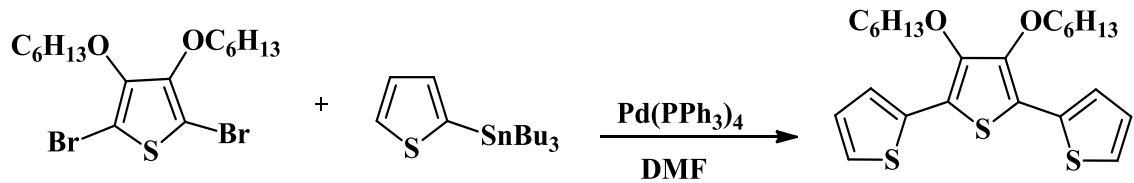
## 5.4 Stille Eşleşmesi ile Tertiyojen Türevlerinin Sentezi

### 5.4.1 3'4'-Bis(oktiloksi)-2,2':5',2''-tertiyojen sentezi



Reaksiyon 2,5-dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofen, 2-(tribütilkalay)tiyofen ve  $Pd(PPh_3)_4$  ile kuru DMF ortamında 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra sonlandırılan reaksiyon sonucu elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan: DCM). Yapılan analizler sonucu hedef ürünün oluşmadığı gözlenmiştir.

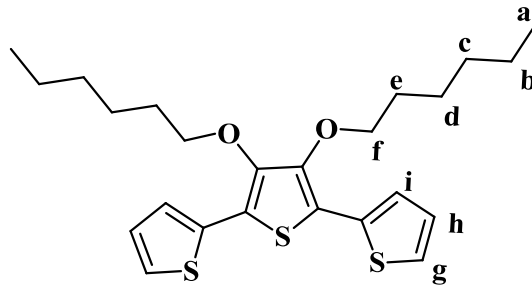
### 5.4.2 3'4'-Bis(heksiloksi)-2,2':5',2''-tertiyojen sentezi



Kuru DMF içerisinde çözünen 2,5-dibrom-3,4-bis(heksiloksi)tiyofen, 2-(tribütilkalay)tiyofen ile karıştırıldıktan sonra ortama Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> katalizörü ilave edilmiş ve 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda geri soğutucu altında ısıtmaya başlanmıştır. Reaksiyon takibi İTK ile yapılmıştır. 24 saat sonra sonlandırılan reaksiyon sonucu elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hekzan: DCM). Tepkimenin verimi %62 olarak hesaplanmıştır ve ürünün yapısı IR, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR ile tayin edilmiştir.

Monomerin IR spektrumu incelendiğinde (EK 44); 3076 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki bulunmaktadır. 2926 ve 2858 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1534, 1472, 1410 ve 1376 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C-H eğilmeleri görülmektedir. 1280 ve 1228 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddetli C-O gerilmelerine ait pikler yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 45); Monomere ait (M<sup>+</sup>, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, m.k: 448.7) 448.2 (%64 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki bulunmaktadır. Düşük bağıl bolluğa sahip 364 piki bir heksil grubunun kopmasıyla elde edilen (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S)<sup>+</sup> molekül parçasına aittir. Yapıdan iki heksil grubunun ayrılmasıyla oluşan 280 kütleli molekül parçası (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sup>+</sup> temel pik olarak gözlenmektedir. Spektrumdaki parçalanmalar yapı ile uyumludur.

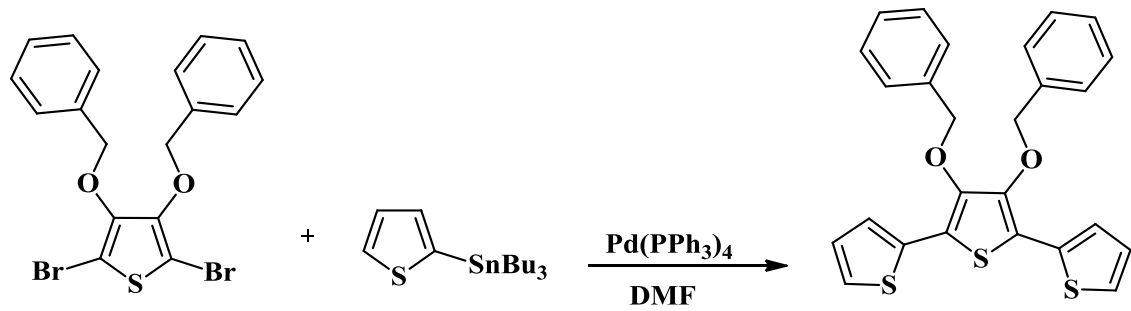


Bileşiğin CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (EK 46); 0.91 ppm'de heksil grubunun uç metil grubuna ait Ha protonları (6H, J=7.2 Hz) üçe yarılmış olarak görülmektedir. 1.35 ppm'de Ha ve Hd protonlarına komşu olan metilen grubuna ait Hb ve Hc protonları (8H) pik çokluğu olarak gözlemlenmektedir. Hc ve He protonlarına



komşu Hd protonları (4H) 1.47 ppm’de pik çokluğu olarak görülmektedir. 1.84 ppm’de He protonları (4H, J=6.8 Hz) beşli pik olarak görülmektedir. Oksijene bağlı metilen grubunun Hf protonları (4H, J= 6.8 Hz) 4.20 ppm’de üçe yarılmış olarak bulunmaktadır. 7.03 ve 7.25 ppm’de tiyofen halkasına bağlı Hg (2H) ve Hh ve Hi (4H) protonları pik çokluğu olarak gözlemlenmektedir.

#### 5.4.3 3’4’-Bis(benziloksi)-2,2’:5’,2’’-tertiyofen sentezi



2,5-dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofen, 2-(tribütilkalay)tiyofen ve Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ile kuru DMF ortamında 120 °C’ye ayarlanmış yağ banyosunda 24 saat geri soğutucu altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan yağimsı ürün kolon kromatografisi (hekzan: DCM) ile ayrılmıştır ve yapılan analizler sonucu hedef ürünün oluşmadığı gözlenmiştir.

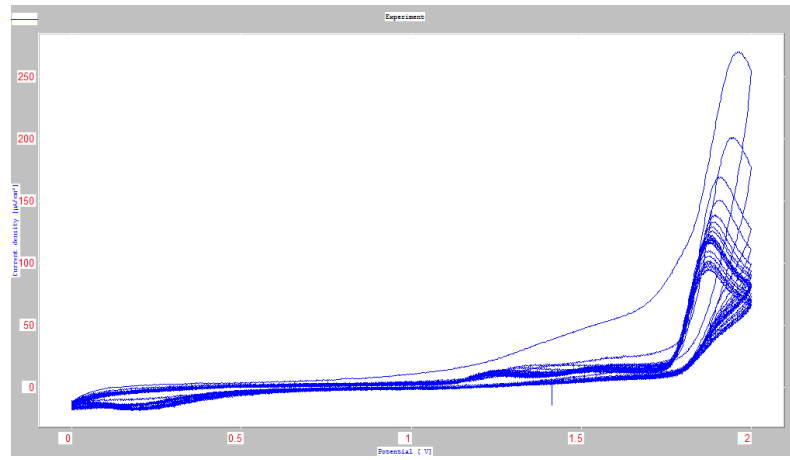
Stille eşleşmesi ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda, halka üzerinde heksiloksi grubu bulunduğu başarılı olunurken, oktiloksi ve benziloksi grubu bulunduğu istenilen ürün elde edilememiştir.

#### 5.5 Tiyofen ve Tertiyofen Türevi Monomerlerin Elektrokimyasal Yükseltgenme Davranışlarının İncelenmesi

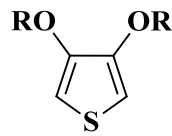
Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen monomerlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla öncelikli olarak dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak Ag/Ag<sup>+</sup> tel ve çözücü/destek

elektrolit sistemi olarak asetonitril/TBABF<sub>4</sub> kullanılmıştır. Potansiyel aralığı 0-2000 mV ve tarama hızı 200 mV/s olarak ayarlanmıştır.

Bu koşullarda, 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin 1,75 V civarında elektrokimyasal yükseltgenme davranışı gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 5.1). Diğer monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Voltametri sırasında oluşan homopolimerlerin elektrot yüzeyinden aktığı ve yüzeye kaplanmadığı gözlemlenmiştir.



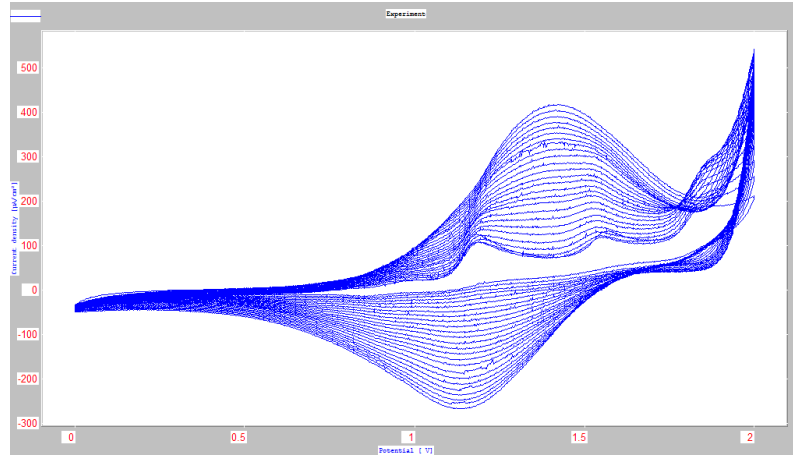
Şekil 5.1 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin dönüşümlü voltamogramı



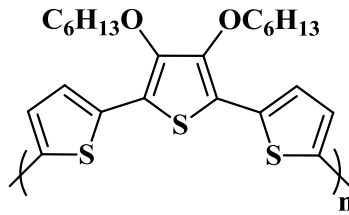
Çizelge 5.1 Sentezlenen monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri

<b>R</b>	<b>E<sub>A</sub>/2</b>
-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1,75
-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1,95
-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,95
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,70
-CH <sub>2</sub> Ph	1,90

Stille eşleşmesi ile elde edilen 3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen monomerinin yukarıda verilen sistemde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal yükseltgenme davranışı incelenmiştir. Elde edilen voltamogram değerlendirildiğinde, 1,45 V civarında tersinir bir yükseltgenme davranışı gösterdiği ve her çevrimde akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.2). Akım yoğunluğundaki ilk artış, monomerin yükseltgenmesi ile dimer oluşumuna karşılık gelmektedir. Dimerin yükseltgenme potansiyeli monomere göre daha düşük olduğundan bundan sonraki çevrimlerde akım yoğunluğunda kademe kademe artış gözlenmiştir. Bu durum, monomerin homopolimerinin oluştuğunun göstergesidir ve siyah renkli homopolimer çalışma elektroduna kaplanmıştır.



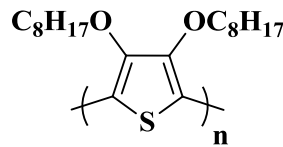
Şekil 5.2 3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen monomerinin dönüşümlü voltamogramı



Poli(3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen)'in IR spektrumunda (EK 51); alifatik C-H gerilmeleri 2962, 2878  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, C-H eğilmeleri 1484 ve 1384  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. C-O gerilmelerine ait pikler 1092 ve 1046  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır.

Tertiyoferen türevinin 2,5-konumlarına ait 3076  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilme pikinin kaybolması elektrokimyasal polimerleşme çalışmasında 3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofenin 2,5-konumundan homopolimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca monomerin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında piklerin yayvanlaşması da konjugasyonun varlığını kanıtlamaktadır.

Elde edilen veriler ışığında, yükseltgenme potansiyeli belirlenen 3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin sabit potansiyel altında elektrokimyasal polimerleşmesi denenmiştir. Deneyde üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel seçilmiştir. Çözücü/destek elektrolit sistemi olarak MeCN/TBABF<sub>4</sub> kullanılmıştır ve elektroliz işlemi + 1,75 V'da 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Oluşan polimer elektrot yüzeyine kaplanmamış ve akmıştır. Asetonitril ortamdan uzaklaştırılmış ve kalan madde ekstraksiyon yapılmıştır. Döner buharlaştırıcıdan çözücünün uzaklaştırılmasının ardından kalan maddenin IR analizi yapılmıştır.



Poli (3,4-bis(oktiloksi)tiyofen)'in IR spektrumunda (EK 52); alifatik C-H gerilmeleri 2924, 2856  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, C=C gerilmesine ait pik 1564  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C-H eğilmeleri 1496, 1464 ve 1370  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve C-O gerilmeleri 1202, 1156 ve 1044  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.

Monomerin 2,5-konumlarına ait C-H gerilme pikinin (3116  $\text{cm}^{-1}$ ) kaybolması elektrokimyasal polimerleşme çalışmasında 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen monomerinin 2,5-

konumundan homopolimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca piklerin yayvanlaşması da konjugasyonun varlığını kanıtlamaktadır.

## 5.6 Değerlendirme

Bu tez çalışmasında, tiyofen halkasının 3,4-konumlarında alkoksi grupları veya eterik yan zincirler bulunduran türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bileşiklerin, ileri teknoloji malzemeleri içerisinde önemli bir yere sahip olan süperkapasitör uygulamalarında kullanım potansiyeli bulması beklenmektedir. Bu amaçla, gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ilk aşamasında, monomerlerin sentezi için önerilen yöntem ile reaksiyonlarda çıkış maddesi olarak kullanılacak dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve trietilen glikolün tosil türevinin sentezi başarılı bir biçimde tamamlanmıştır. Bu çalışmaları takiben, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın; farklı uzunlukta alkil zincirine sahip alkil halojenür türevleri ve kolay ayrılabilir bir grup olan tosil grubunu içermesi sebebiyle sentezlenen trietilen glikolün tosil türevi ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları detaylı bir biçimde incelenmiştir. Bu aşamada, alkil halojenür türevleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda başarılı sonuçlar alınırken, trietilen glikolün tosillenmiş türevi ile gerçekleştirilen reaksiyonda hedef ürün elde edilememiştir. İnce tabaka kromatografisi tekniğinden yararlanılarak gerçekleştirilen reaksiyon takibinde, çıkış maddelerinin her ikisinin de ortamda değişmeden kaldığının tespit edilmesi, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunun ilerleyemediğinin önemli bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Hedef bileşiğin sentezi ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu için yapılması tasarlanan deneylere (tosil grubu yerine daha etkin bir ayrılabilir grubun kullanılması, vb.) tez sonrasında sürdürülecek çalışmalar kapsamında devam edilecektir.

Çalışmanın ikinci basamağında, hedeflenen monomerlerin 2,5-diester türevlerinin, oldukça yüksek verimlerle gerçekleşen hidroliz reaksiyonları sonucunda, dikarboksilik asit türevleri elde edilmiştir. Bileşiklerin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü olan kinolin içerisinde, bakır katalizörlüğünde gerçekleştirilen dekarboksilasyon reaksiyonları sonucunda, 3,4-konumlarında alkoksi grubu bulunduran tiyofen türevleri ortalama verimlerle sentezlenmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında, monomerlerin dikarboksilik asit türevlerinin, dekarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmeden, doğrudan bromodekarboksilasyonu reaksiyonu gerçekleştirilerek, dibrom türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin Stille eşleşmesi reaksiyon koşullarında etkileştirilmesiyle, tertiyofen yapısındaki monomerler elde edilmiştir. Stille eşleşmesinde, tiyofen halkasının 3,4-konumlarında hekziloksi grubu bulunduğu hedef ürün elde edilirken, oktiloksi ve benziloksi grubu bulunduğu istenilen ürün elde edilememiştir. İlk etapta, hekziloksi grubuna kıyasla sterik olarak daha engelli olan oktiloksi ve benziloksi gruplarının, eşleşmeyi engellediği düşünülmüştür. Hedeflenen bu bileşiklerin eldesi ile ilgili çalışmalara araştırma grubumuz tarafından devam edilecektir.

Sentezlenen tiyofen ve tertiyofen türevleri ve çıkış bileşiklerinin yapısal karakterizasyon çalışmaları IR, GC-MS ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve böylelikle hedef ürünlerin başarılı bir şekilde elde edildiği kanıtlanmıştır.

Araştırmanın son aşamasında, tiyofen ve tertiyofen türevlerinin, elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları değerlendirildiğinde, tiyofen türevi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştiği ancak elektrot yüzeyine tutunamayarak, aktığı gözlemlenmiştir. Ancak, tertiyofen türevinin çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığı belirlenmiştir. Yüzeyden kazınarak izole edilen polimerin IR spektrumu polimerleşmenin başarılı bir biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu aşamaya kadar gerçekleştirilen çalışmalar, hedef monomerlerin sentezini ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmelerini içermektedir. Yüksek Lisans Tezini takiben devam edilecek araştırmalarda, optimizasyon çalışmaları tamamlanan bu bileşiklerin, uygun koşullar altında yeniden polimerleştirilerek, izole edilecek polimerlerinin; TEM, SEM, TGA, vb. analitik yöntemlerden yararlanarak yüzey morfolojilerinin ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmaları takiben, polimerlerin süperkapasitif performanslarının incelenmesi de planlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Ak, M., Ak, S. M., Kurtay, G., Güllü, M. and Toppare, L. 2010. Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-ylmethoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application. *Solid State Sciences*, 12, 1199-1204.
- Agarwal, N., Hung, C.H. and Ravikanth, M. 2004. Synthesis and crystal structures of 2,3,12,13-tetraalkoxy-21,23-dithiaporphyrins and 2,3-dialkoxy-21-monothiaporphyrins. *Tetrahedron*, 60, 10671-10680.
- Aziz, A. S., Dalgakıran, S., Küçükkaya, I. and Wagner, B. D. 2013. Synthesis, Electrochemistry and fluorescence behaviors of thiophene derivatives decorated with coumarin, pyrene and naphthalene moieties. *Electrochimica Acta*, 89, 445-453.
- Ameri, T., Ning, L. and Brabec, C.J. 2013. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. *Energy&Environmental Science*, 6, 2390-2413.
- Balan, A., Baran, D., Günbaş, G., Durmuş, A., Özyurt, F. and Toppare, L. 2009. One polymer for all: benzotriazole containing donor-acceptor type polymer as a multi-purpose material. *Chemical Communications*, 44, 6768-6770.
- Beaujuge, P. And Reynolds, J. 2010. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews* 110(1), 268-320.
- Cameron, M.D. 1949. Victor Meyer and the thiophene compounds. *Journal of Chemical Education*, 26(10), 521.
- Chan, H. S. and Choon, S. N. 1998. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1167-1231.
- Chénais, S. and Forget, S. 2012. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polymer International*, 61, 390-406.
- Eilaf, A., Kim, F.S., Xin, H. and Jenekhe, S.A. 2009. Synthesis enhanced stability, field-effect transistors and efficient solar cells. *Macromolecules*, 42, 8615-8618.
- Ermiş, E., Yiğit, D. and Güllü, M. 2013. Synthesis of poly(N-alkyl-3,4-dihydrothieno [3,4-b] [1,4] oxazine) derivatives and investigation of their supercapacitive performances for charge storage applications. *Electrochimica Acta*, 90, 623-633.
- Estrada, L. A., Liu, Y. D., Salazar, D.H., Reynolds, J.R. 2012. Poly[Bis-EDOT-Isoindigo]: An electroactive polymer applied to electrochemical supercapacitors. *Macromolecules*, 45, 8211-8220.

- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D., Loveday, D.C., Moxey A.A. and Hartough H.D. 1998. Preparation and electrochemical evaluation of poly(3-phenylthiophene) derivatives potential materials for electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459, 57-69.
- Fusalba, F., Ho A. H., Breau, L. and Belanger, D. 2000. Poly(Cyano-substituted diheteroareneethylene) as active electrode material for electrochemical supercapacitors. *American Chemical Society*, 12, 2581-2589.
- Halfpenny, J., Rooney P. B. and Sloman Z. S. 2000. A facile route to a novel aza-crown ether incorporating three thiophene moieties. *Tetrahedron Letters* (41), 6223-6226.
- Heeger, A.J. 2001. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 681-700.
- Heinze, J. 1990. Electronically conducting polymers. *Electrochemistry IV, Topics in Current Chemistry*, 152; 1-47.
- Granqvist, C. G. 2005. Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2907-2912.
- Li, C., Bai, H. and Shi, G. 2009. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2397-2409.
- Lin, J. and Ni, X. 2015. Synthesis, structures and electrochromic behaviors of poly(triarylamine)s based on 3-substitued thiophene derivatives. *Royal Society Of Chemistry*, 5, 14879-14886.
- Lund, H. and Hammerich, O. 2001. *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., 1347 p., USA.
- Kim, N.H., Park, M.S., Shin, C.S. and Kim, Y. 2014. New semiconducting copolymers containing alkyl quarterthiophene and alkoxy naphthalene moieties for organic thin film transistors. *Macromolecular Research*, 22(9), 1012-1017.
- Koeckelberghs, G., Vangheluwe, M., Samyn, C., Persoons, A. and Verbiest, T. 2005. Regioregular poly(3-alkoxythiophene)s: toward soluble, chiral conjugated polymers with a stable oxidized state. *Macromolecules*, 38, 5554-5559.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C. and Soavi, F. 2001. Polymer-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 97-98, 812-815.
- McCullough, R.D. 1998. The chemistry of Conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2), 93-116.



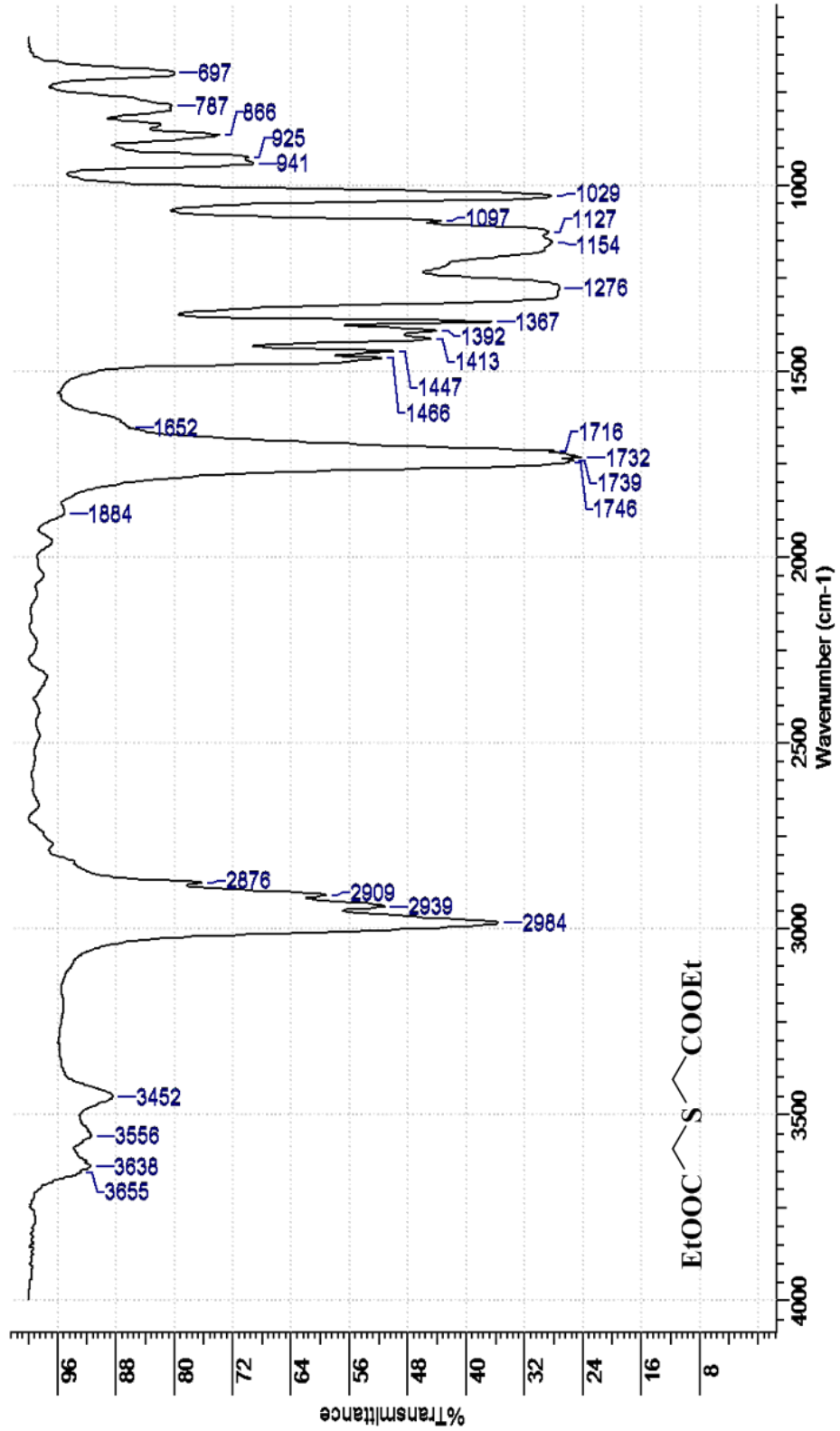
- Park, Y.D., Lim, J.A., Lee, H.S. and Cho, K. 2007. Interface engineering in organic transistors. *Materials Today*, 10, 46-54.
- Pandolfo, A. G. and Hollenkamp, A. F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157, 11-27.
- Porzio, W., Destri, S., Pasini, M., Giovanella, U., Motta, T., Iosip, M.D., Natali, D., Sampietro, M., Franco, L. and Campione, M. 2004. Organic FET devices: structure-property relationship in evaporated films of three fluorenone derivatives. *Synthetic Metals*, 146(3), 259-263.
- Saçak, M. 2002. *Polimer kimyası, Gazi Kitabevi*, 483 s., Ankara.
- Toshima, N. and Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20; 155-183.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M. and Kane-Maguire, L.A.P. and Teasdale, P.R. 2003. *Conductive electroactive polymers: Intelligent materials systems*, CRC Press LLC, 230 p., Washington, DC.
- Wang, C., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R. and Kanatzidis, M.G. 1995. Poly(3,4-ethylenedithiathophene). A new soluble conductive polythiophene derivative. *Chemical Materials*, 7, 58-68.
- Welzel, H.P., Kossmehl, G., Schneider, J. and Plieth, W. 1995. Reactive groups on polymer-covered electrodes. 2. Functionalized thiophene by electrochemical polymerization and their application as polymeric reagents. *Macromolecules*, 28(6), 5575-5580.
- Xu, Z., Kong, J., Wang, F., Paek, S. and Yoon, J. 2011. Synthesis of large ring 3,4-alkylenedioxythiophenes (ADOT) derivatives via Mitsunobu reaction. *Tetrahedron* (52), 2923-2925.
- Yiğit, D. and Güllü, M. 2012. A novel asymmetric pseudocapacitor based on poly(5,12-dihydrothieno[3'4':2,3] [1,4] dioxocino [6,7-b] quinoxaline) coated graphite anode and poly (ethylenedioxythiophene)coated graphite cathode. *Synthetic Metals*, 162, 1434-1442.
- Yiğit, D., Güllü, M., Yumak, T. and Sınağ, A. 2014. Heterostructured poly(3,6-dithien-2yl-9H-carbazol-9-yl acetic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticles composite redox-active materials as both anode and cathode for high-performance symmetric supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 6512-6524.
- Yiğit, D., Güngör, T. and Güllü, M. 2013. Poly(thieno[3,4-b] [1,4] dioxine) and poly ([1,4] dioxino[2,3-c] pyrrole) derivatives: p- and n-dopable redox-active electrode materials for solid state supercapacitor applications. *Organic Electronics*, 14, 3249-3259.

## EKLER

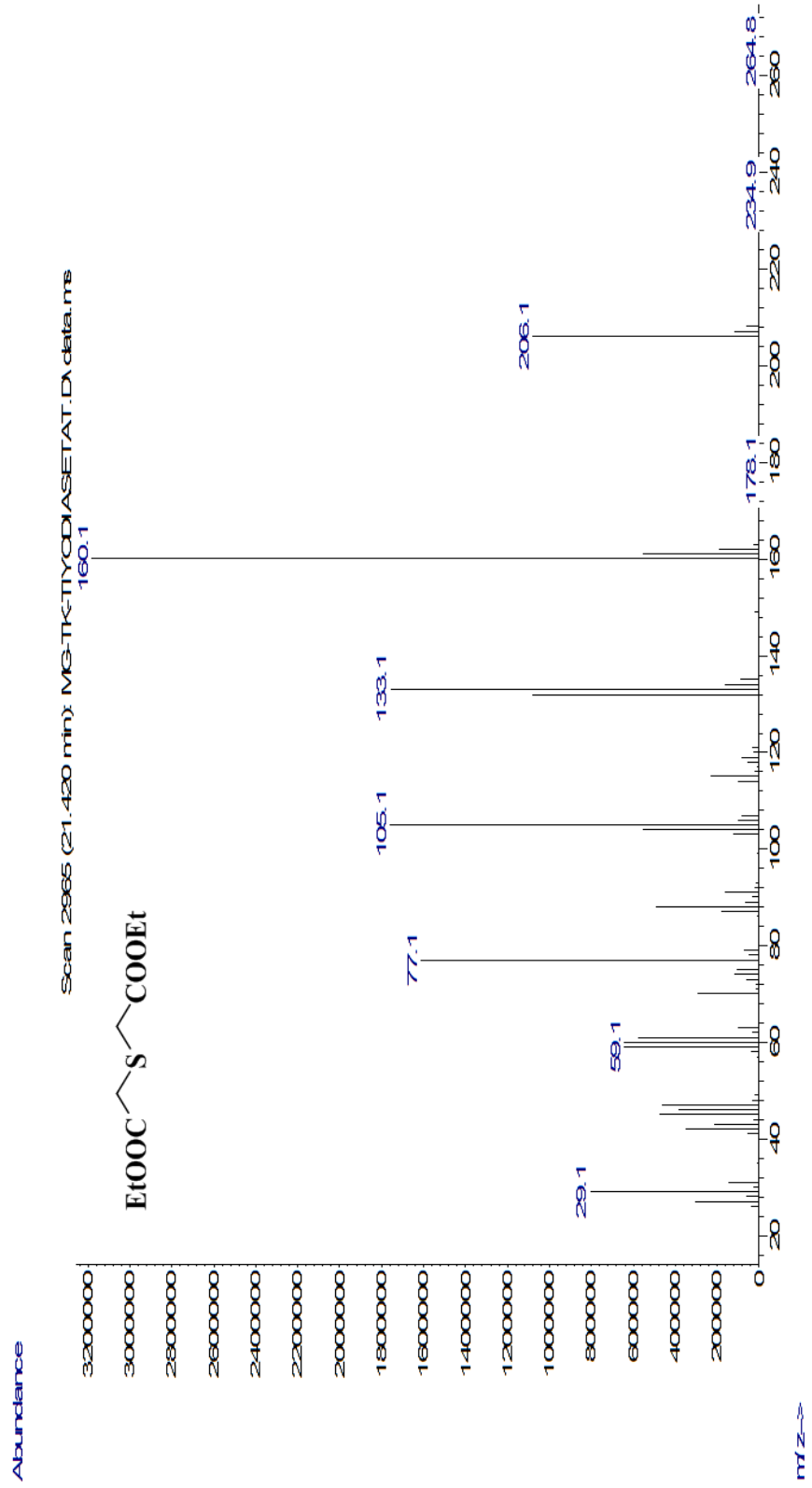
- EK 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın IR Spektrumu
- EK 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu
- EK 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 4 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 5 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- EK 6 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 7 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensülfonatın IR Spektrumu
- EK 8 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 9 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- EK 10 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu
- EK 11 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 12 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 13 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 14 Dietil 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 15 Dietil 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- EK 16 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu
- EK 17 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 18 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 19 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 20 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 21 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- EK 22 3,4-Dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu
- EK 23 3,4-Dibütoksitiyofenin IR Spektrumu
- EK 24 3,4-Dibütoksitiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 25 3,4-Dibütoksitiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 26 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 27 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu

- EK 28 3,4-Dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu
- EK 29 3,4-Dietoksitiyofenin IR Spektrumu
- EK 30 3,4-Dietoksitiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 31 3,4-Dietoksitiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 32 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu
- EK 33 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- EK 34 3,4-Bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu
- EK 35 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 36 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 37 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 38 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 39 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 40 2,5-Dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 41 2,5-Dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 42 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu
- EK 43 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 44 3',4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin IR Spektrumu
- EK 45 3',4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin Kütle Spektrumu
- EK 46 3',4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu
- EK 47 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı
- EK 48 3,4-Dibütoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı
- EK 49 3,4-Dietoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı
- EK 50 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı
- EK 51 Poli(3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen)'in IR Spektrumu
- EK 52 Poli(3,4-bis(oktiloksi)tiyofen)'in IR Spektrumu

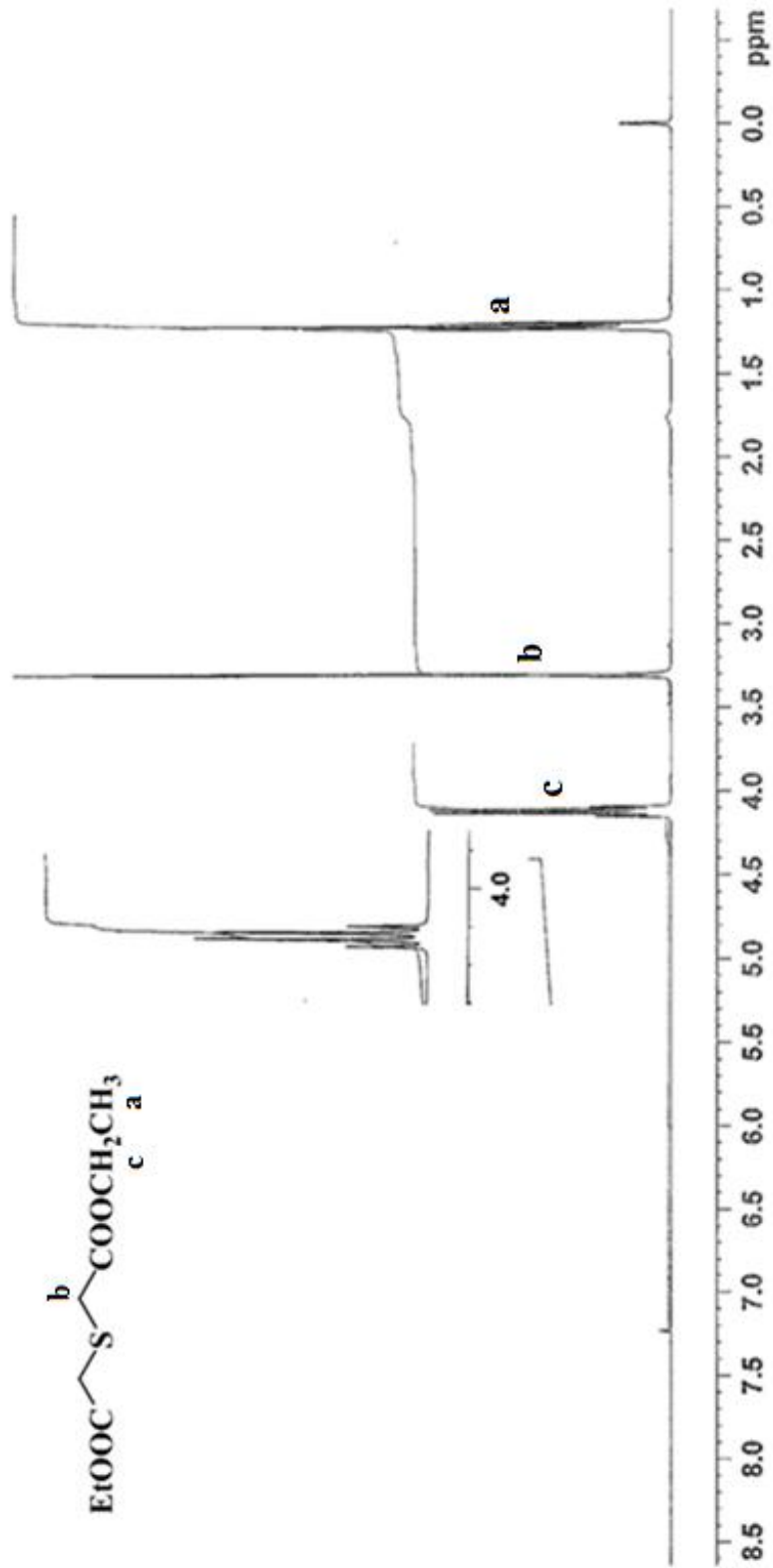
# EK 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın IR Spektrumu



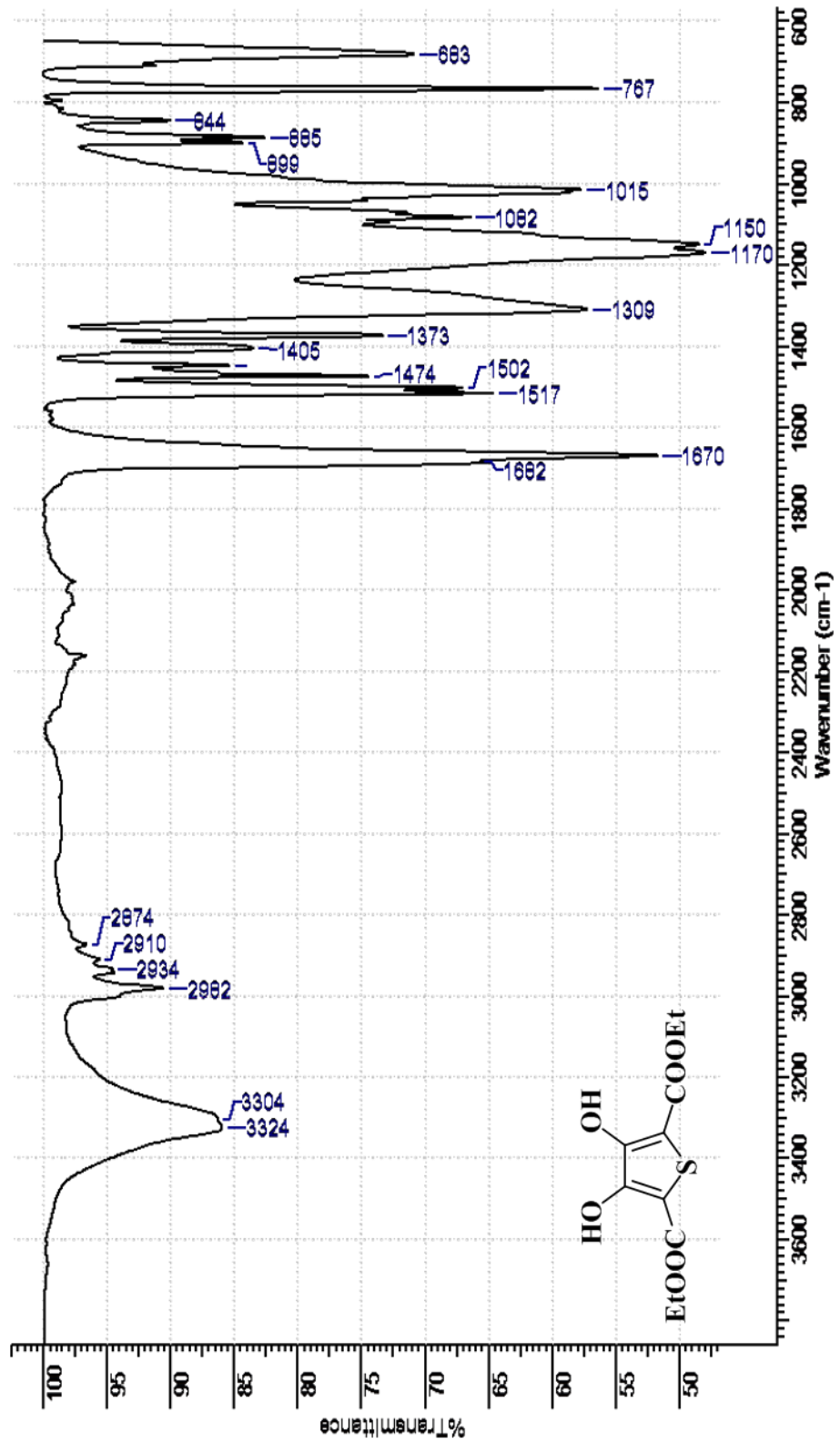
## EK 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu



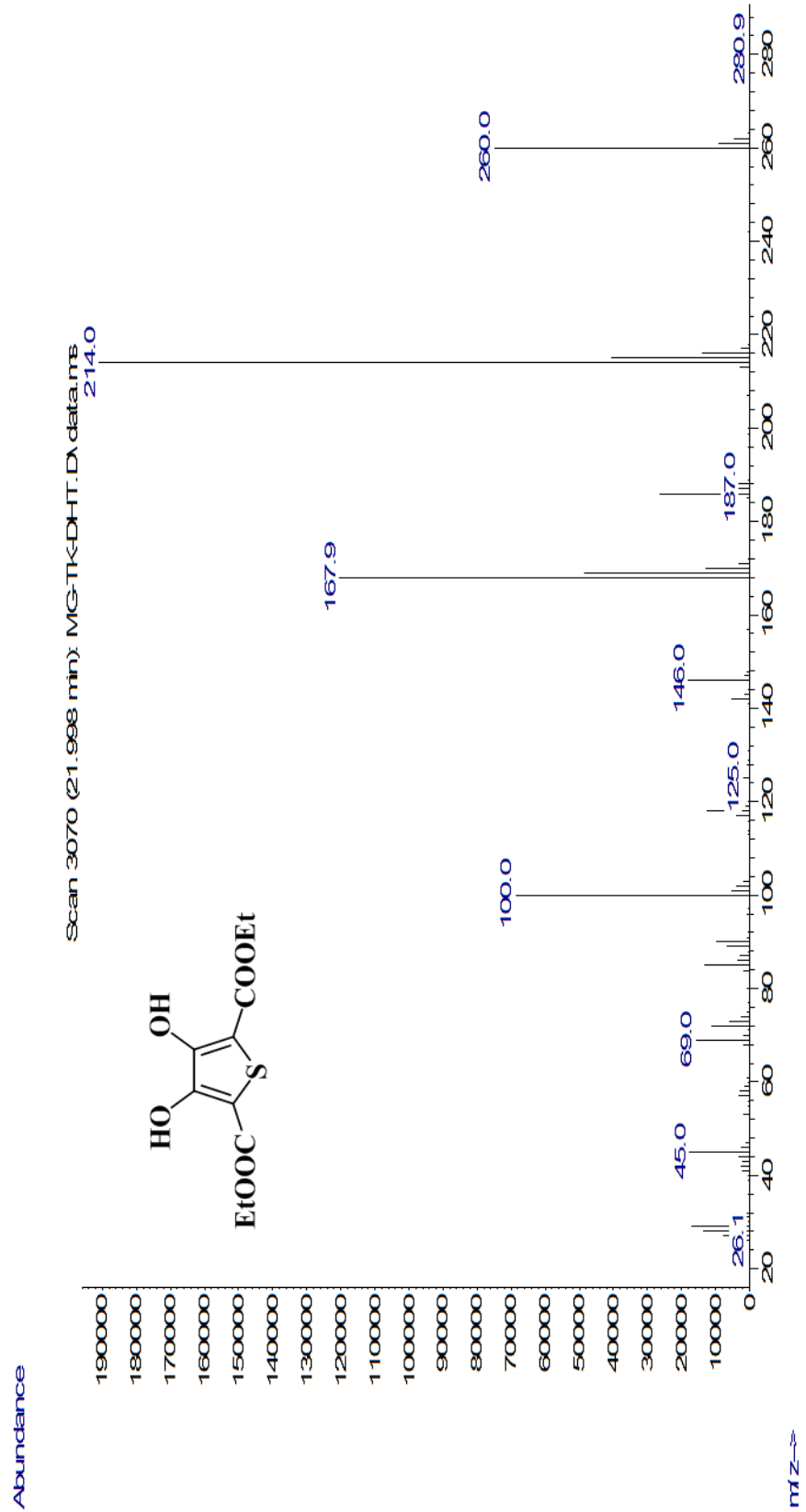
EK 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



### EK 4 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu

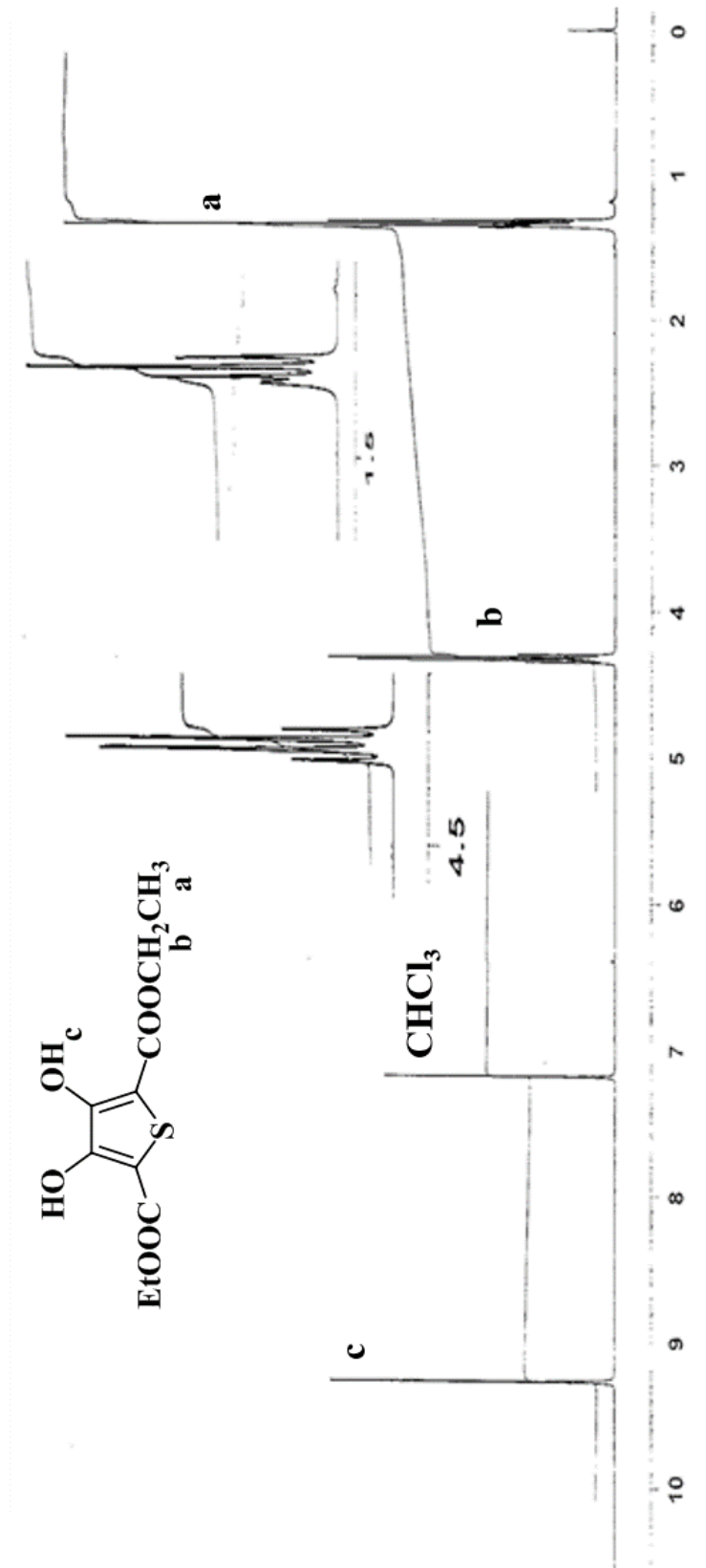


# EK 5 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu

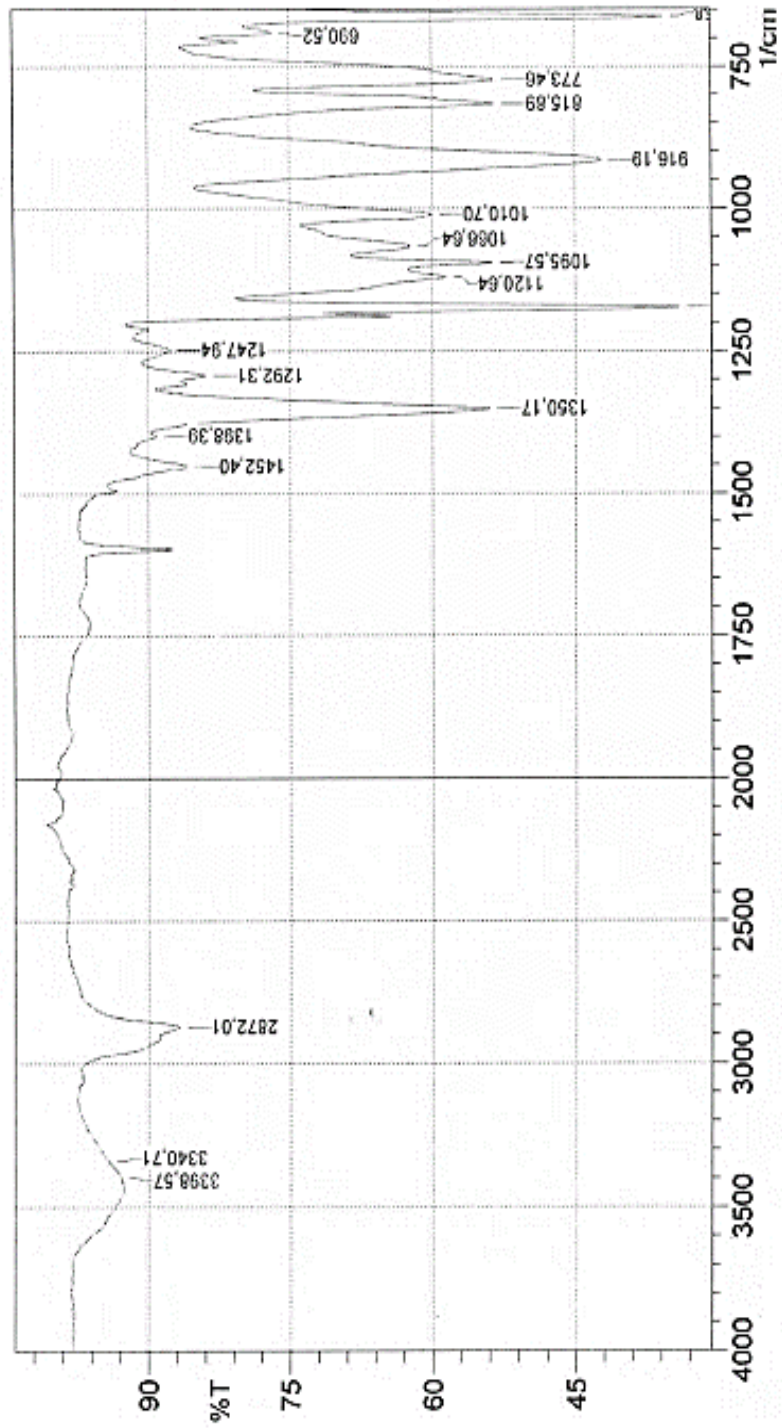




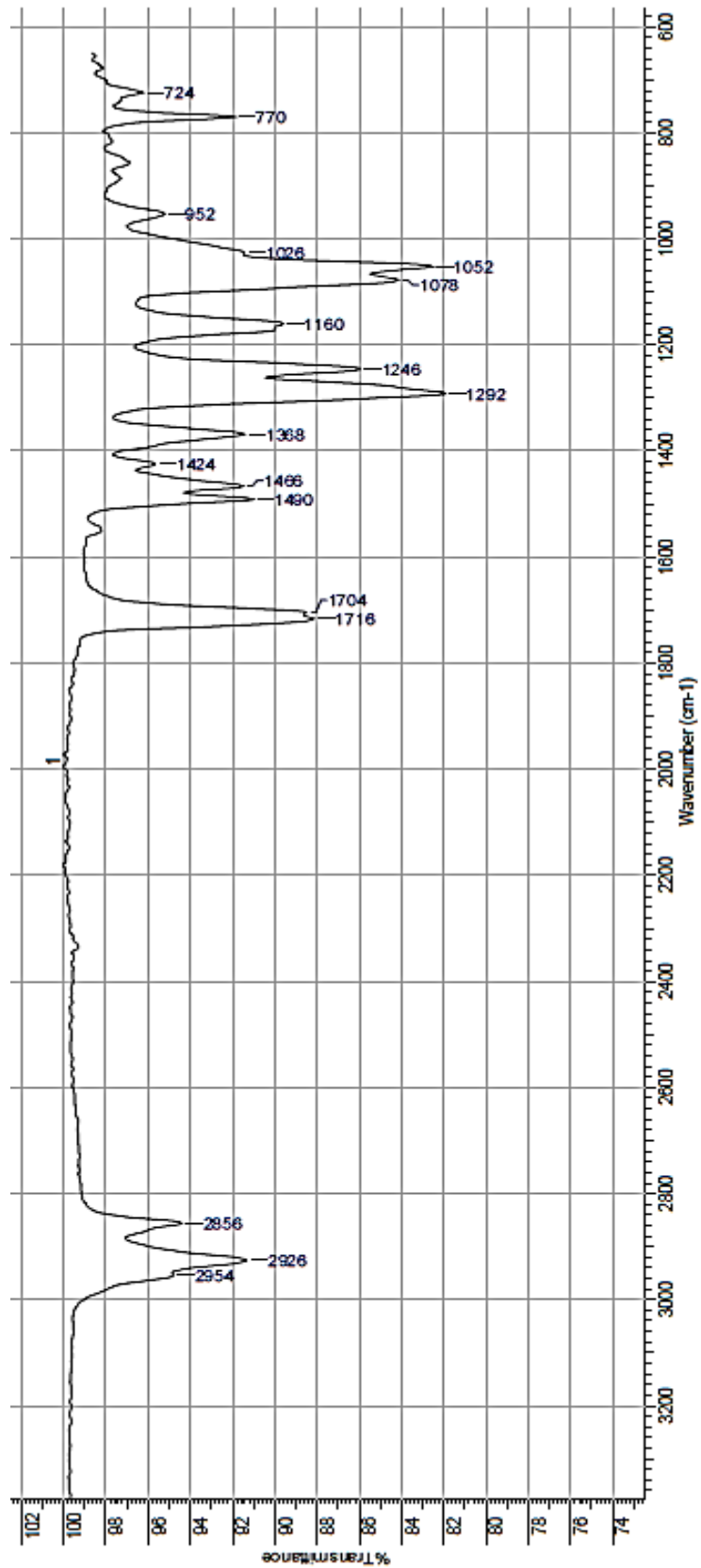
# EK 6 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



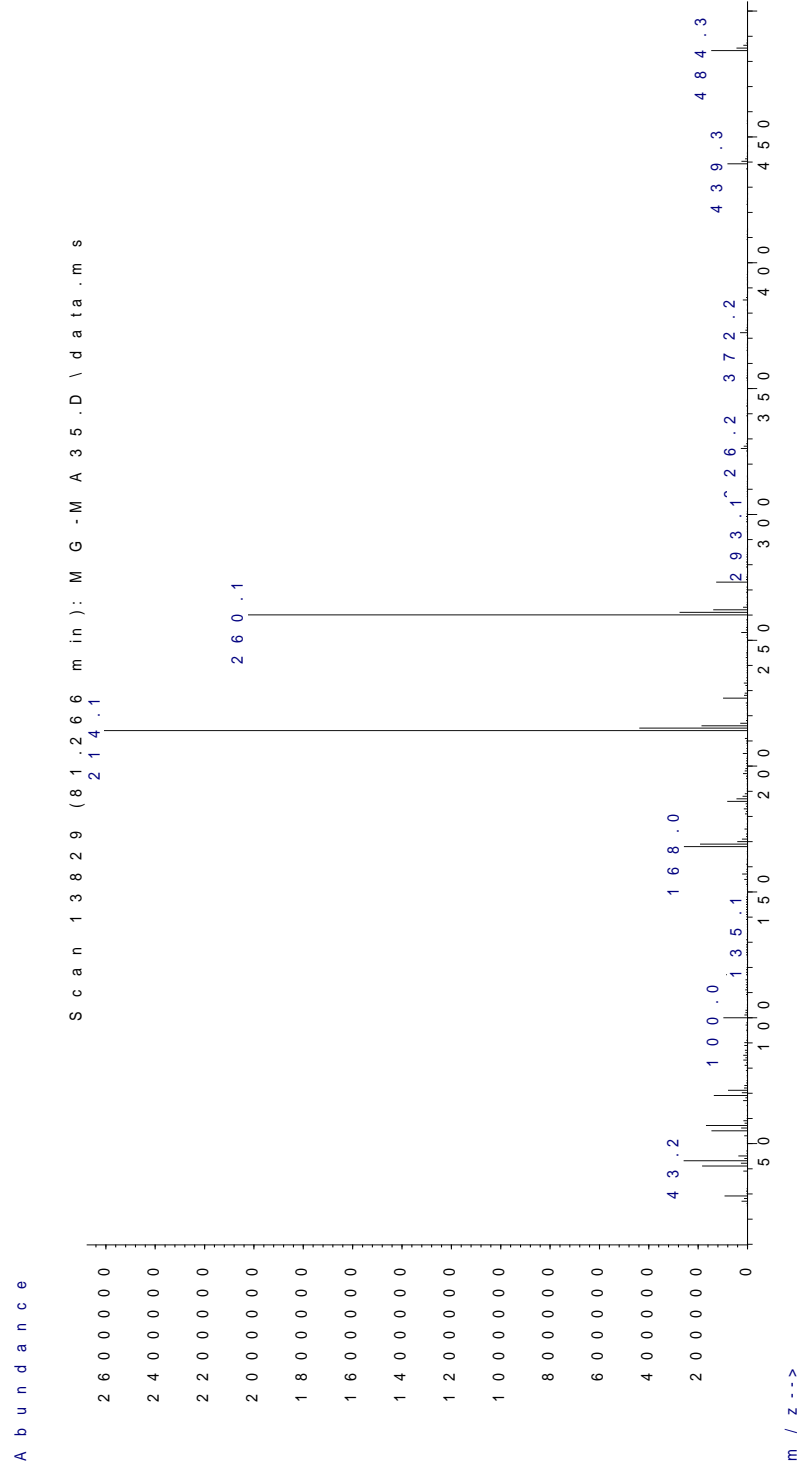
# EK 7 2-[2-(2-Hidroksietoksi)etoksi]etil-4-metilbensensülfonatın IR Spektrumu



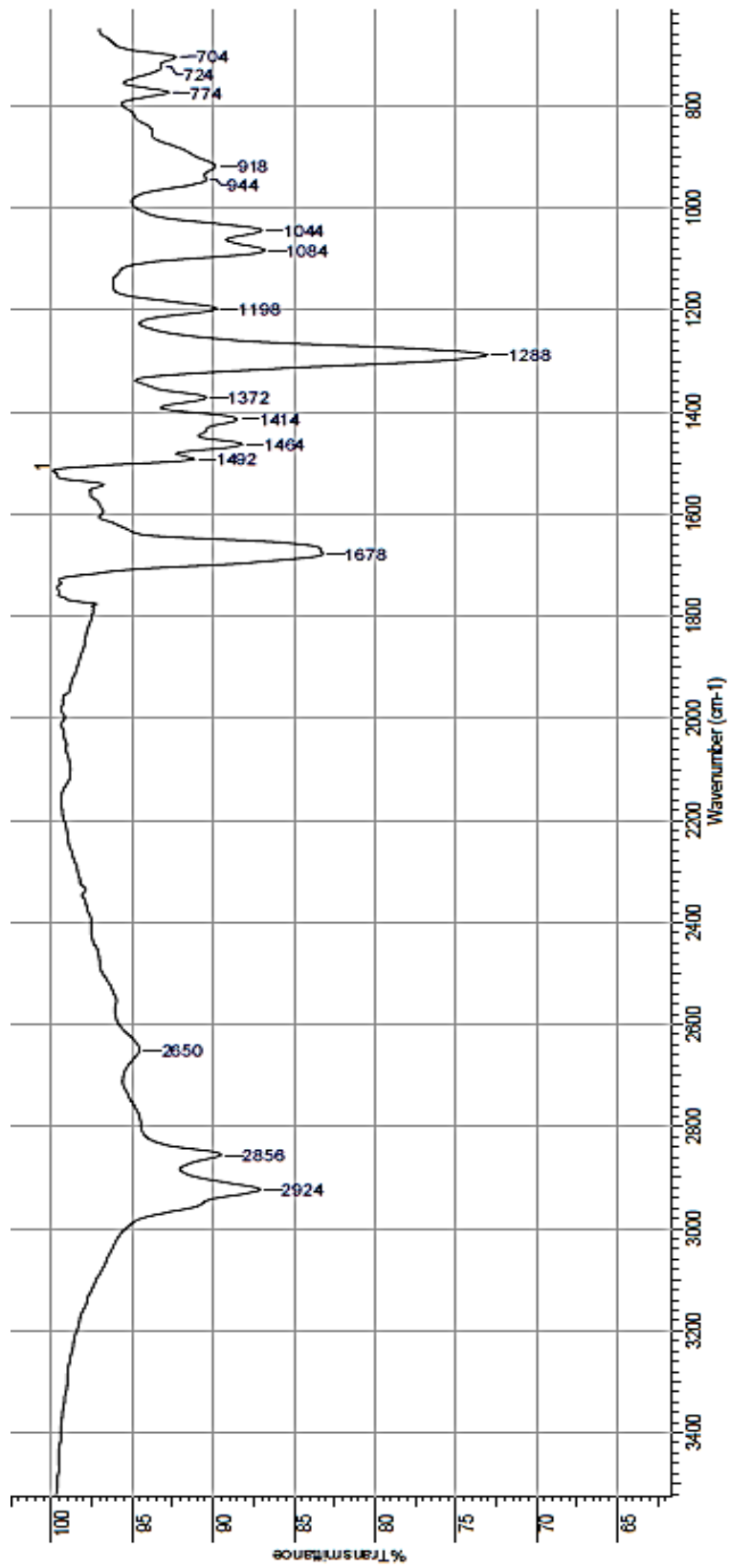
## EK 8 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu



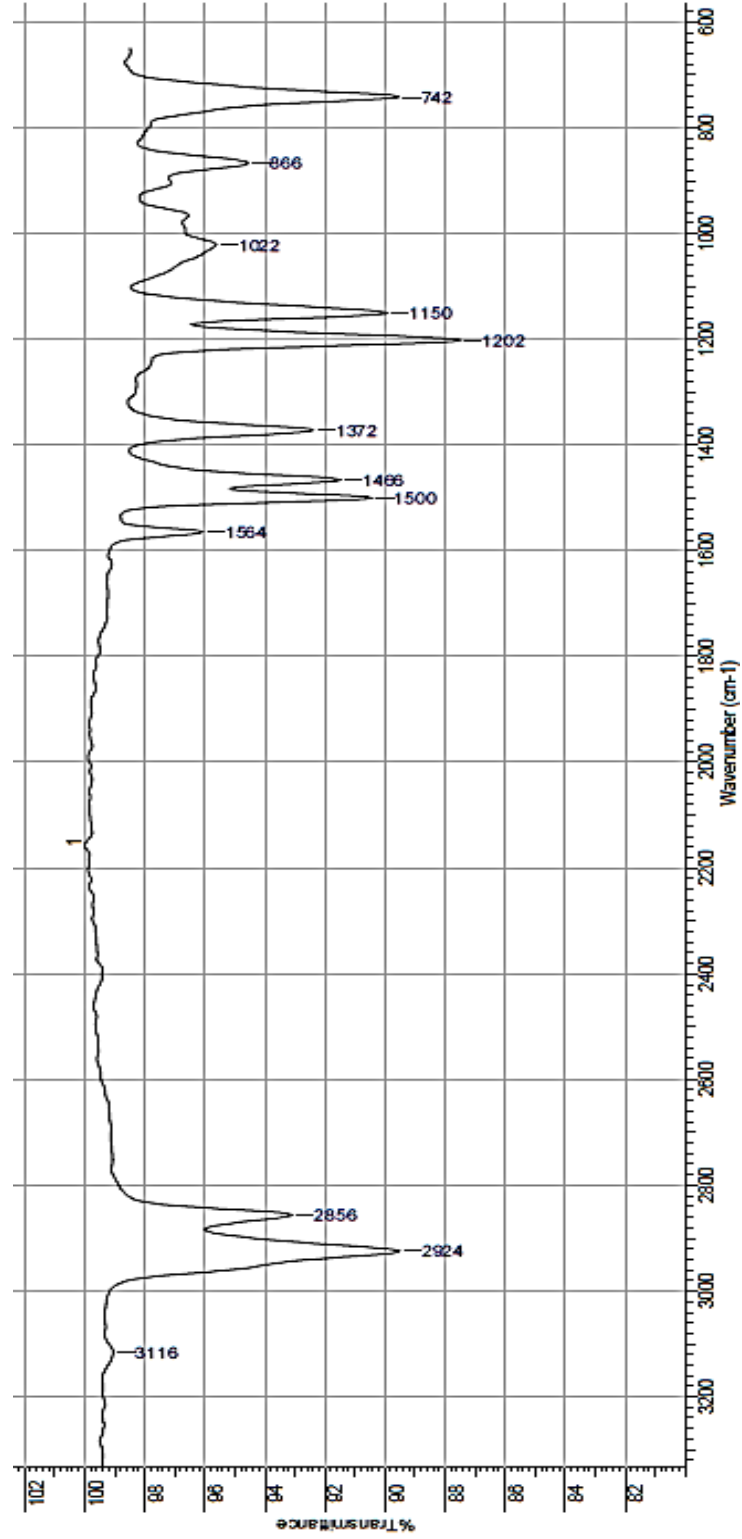
# EK 9 Dietil 3,4-bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



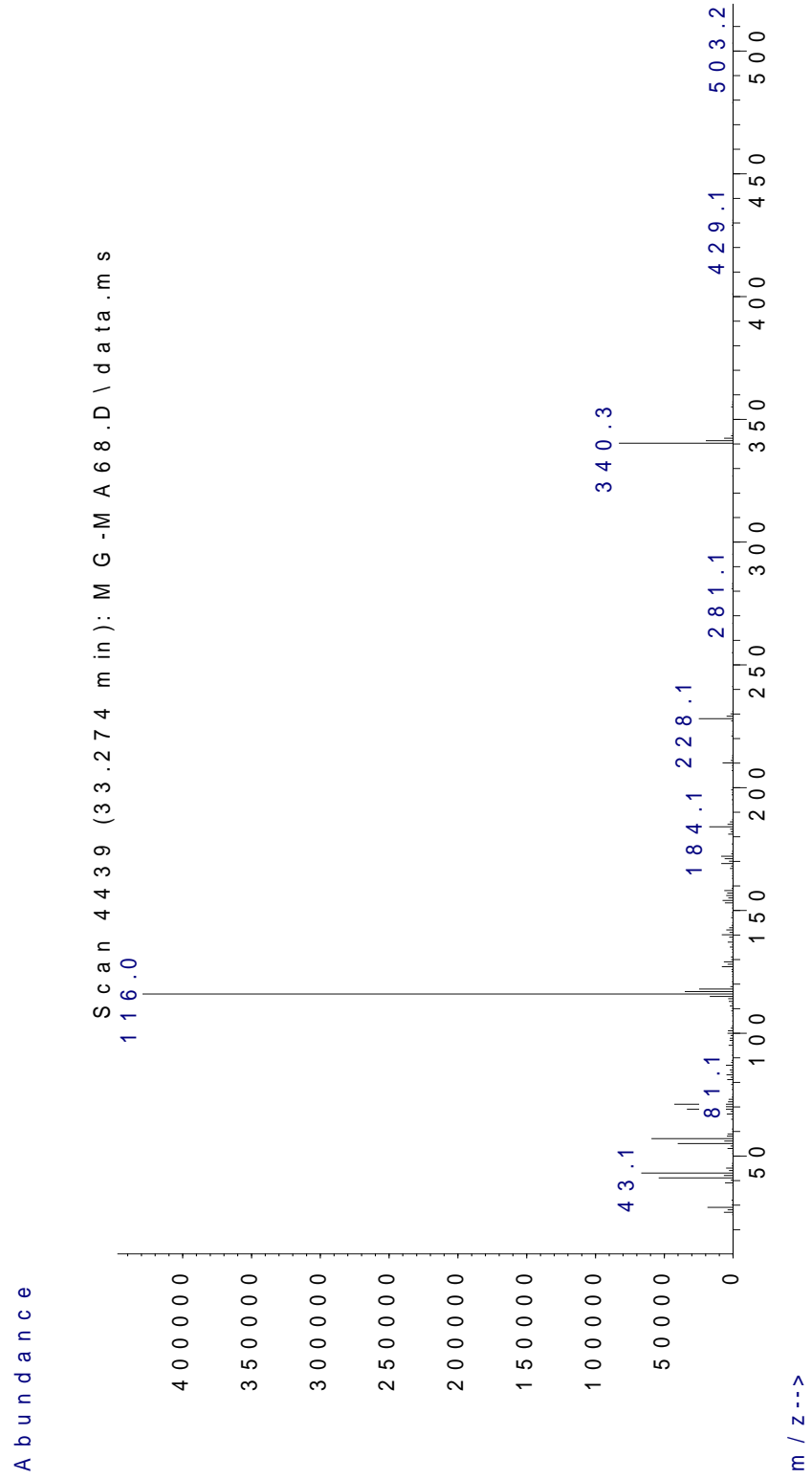
EK 10 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu



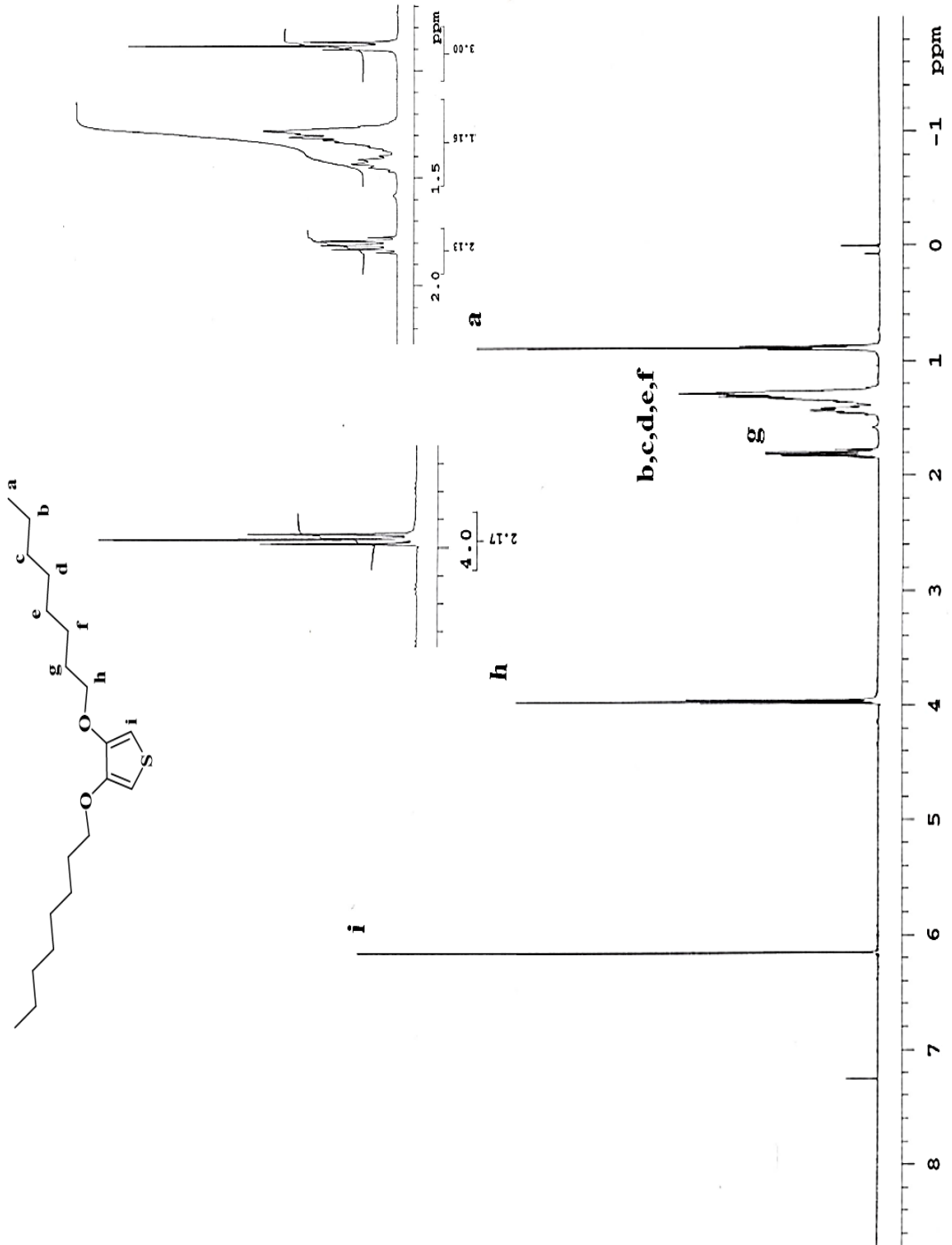
## EK 11 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu



# EK 12 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu

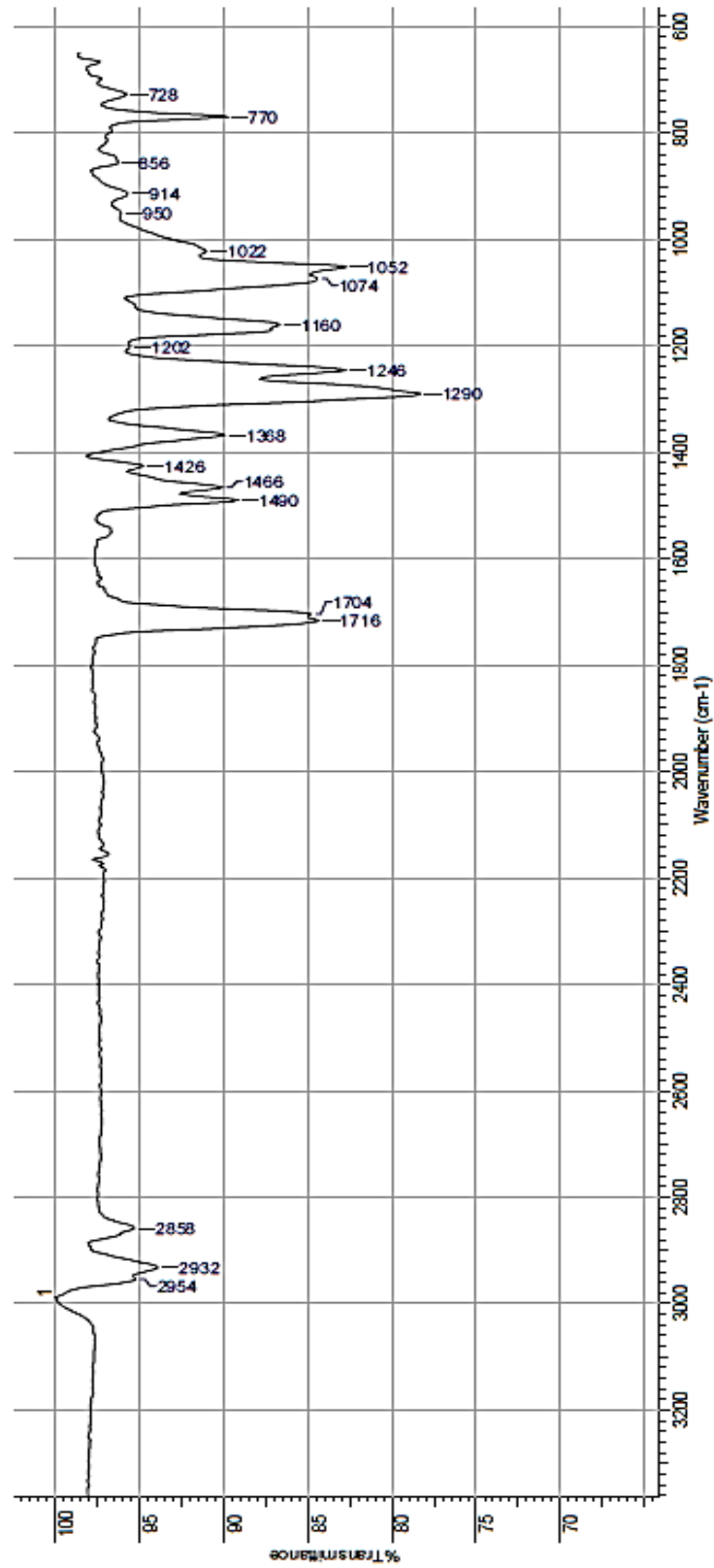


# EK 13 3,4-Bis(oktiloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

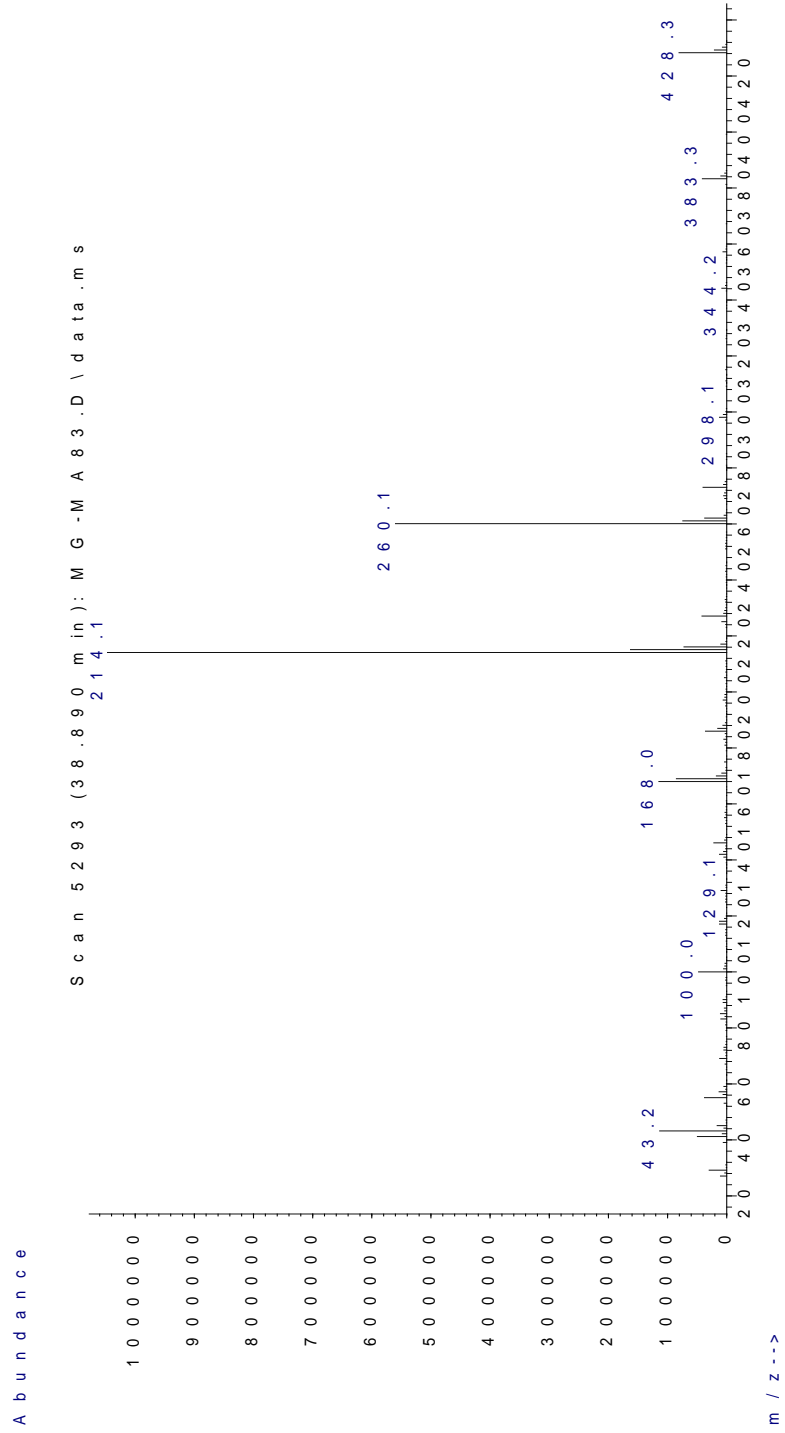




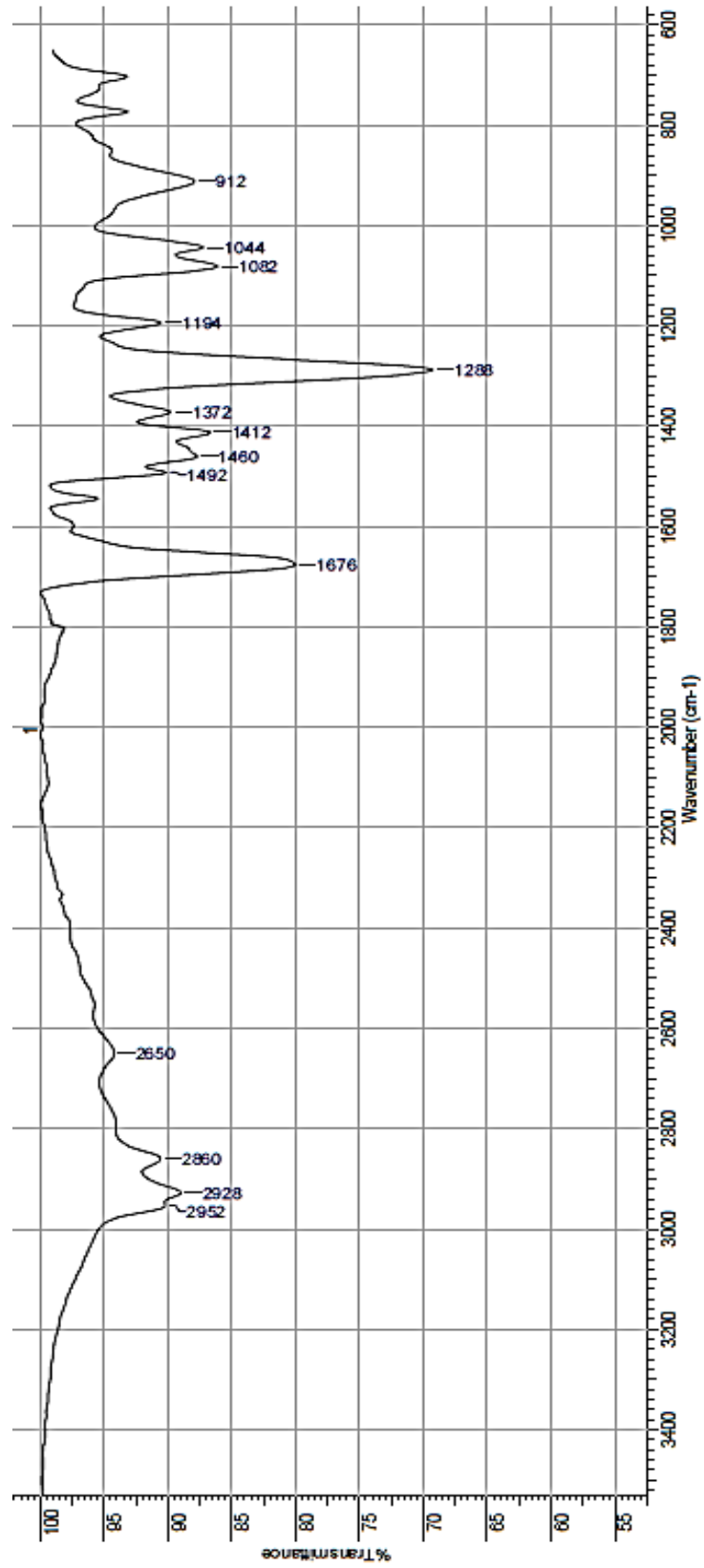
# EK 14 Dietil 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu



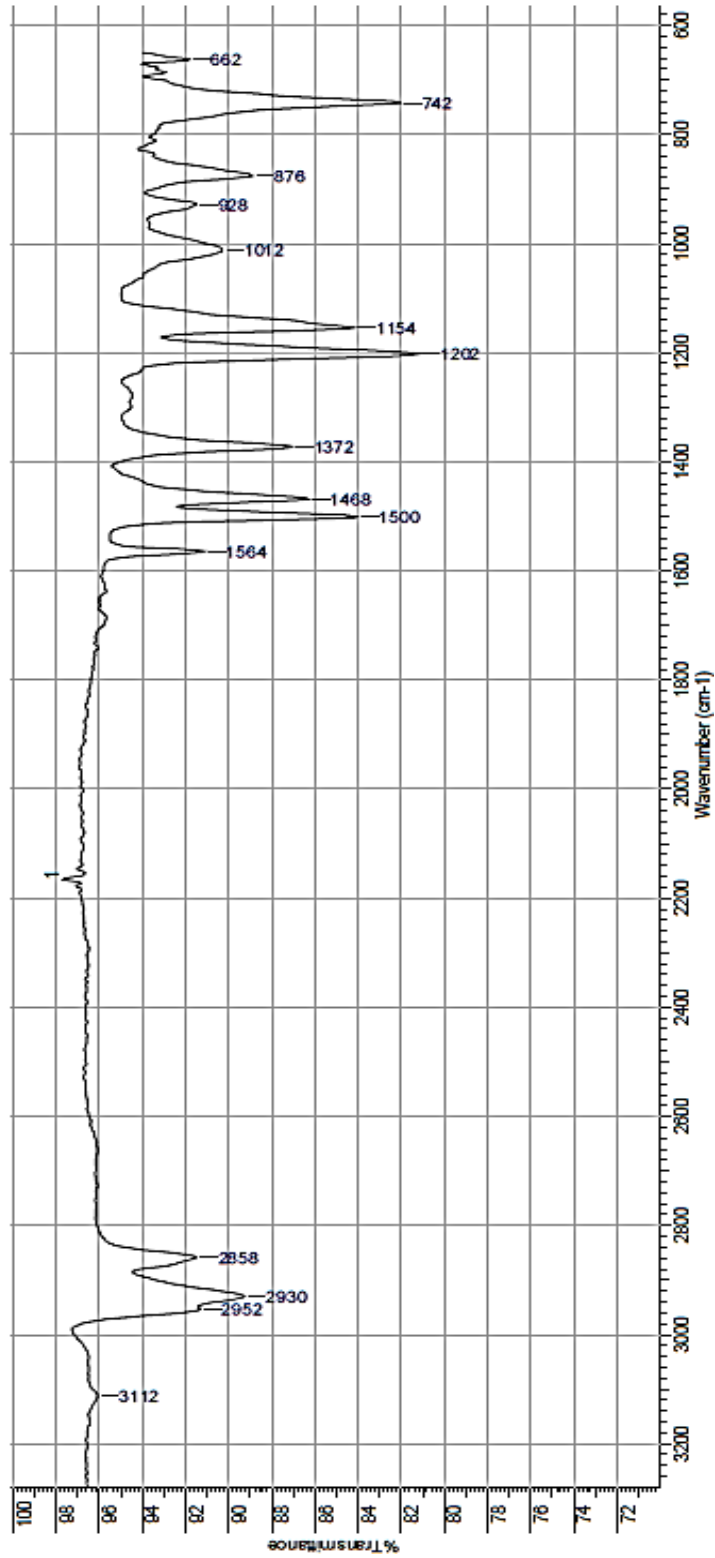
# EK 15 Dietil 3,4-bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



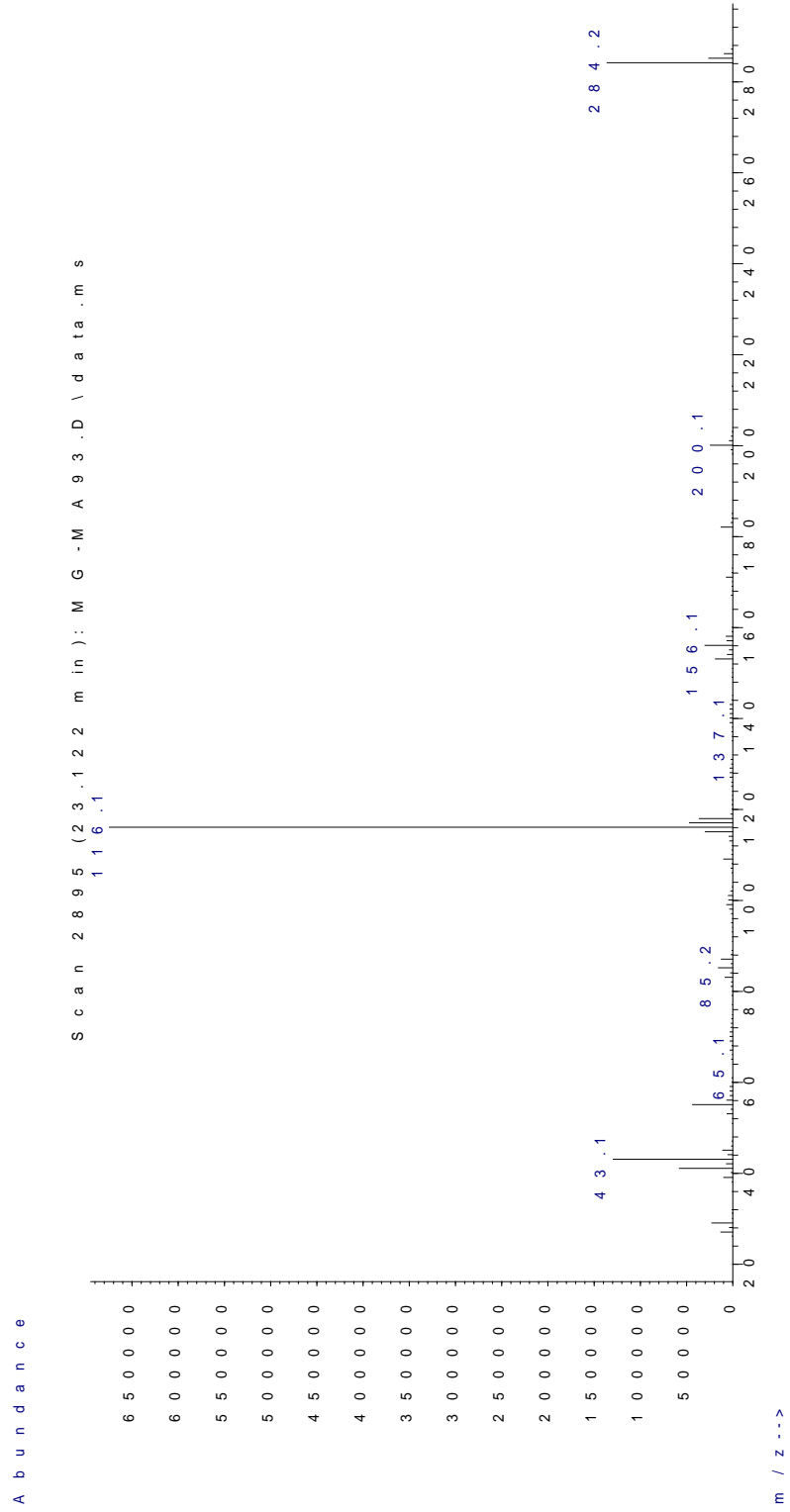
### EK 16 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu



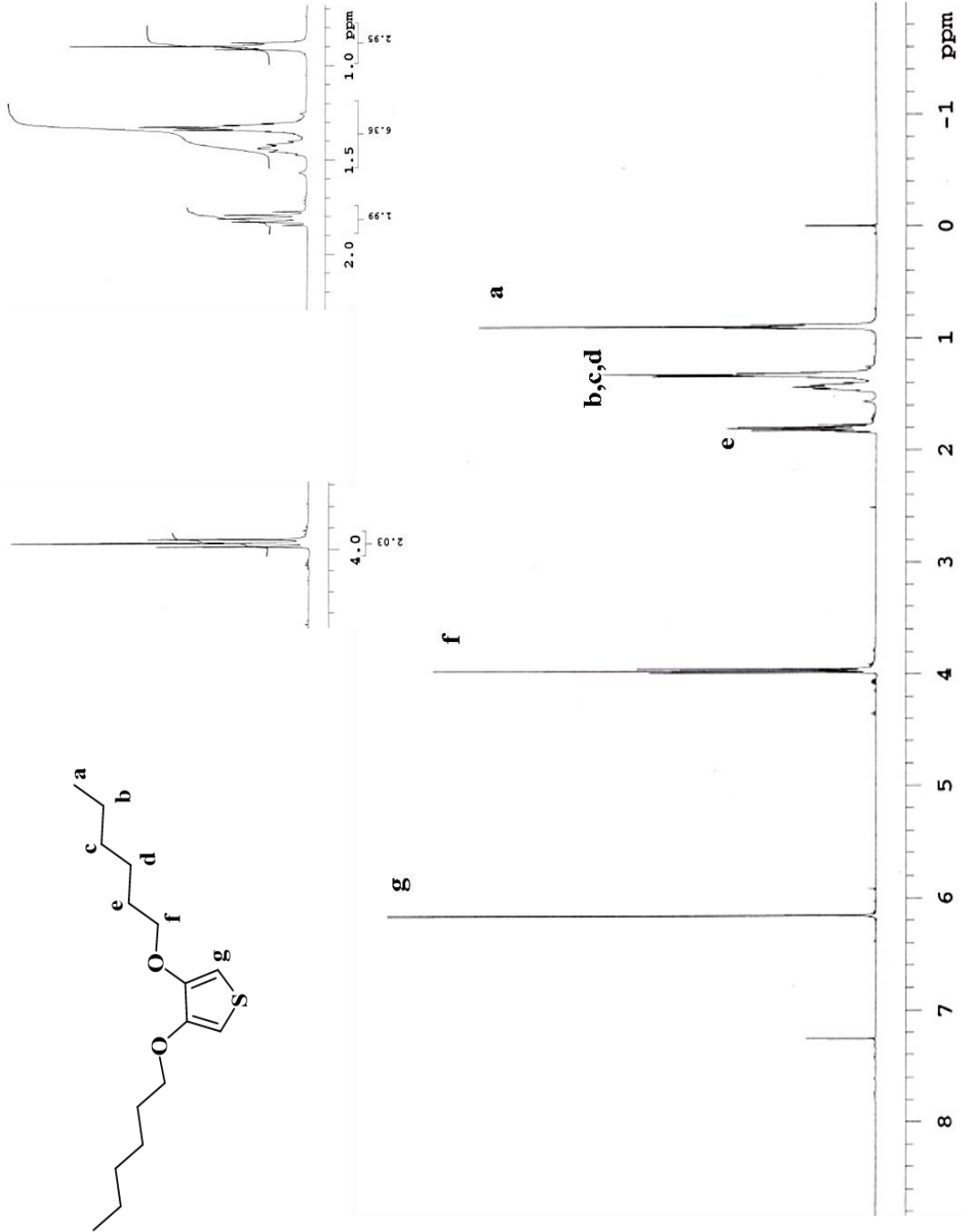
# EK 17 3,4-Bis(heksiloksi)tiyofenin IR Spektrumu



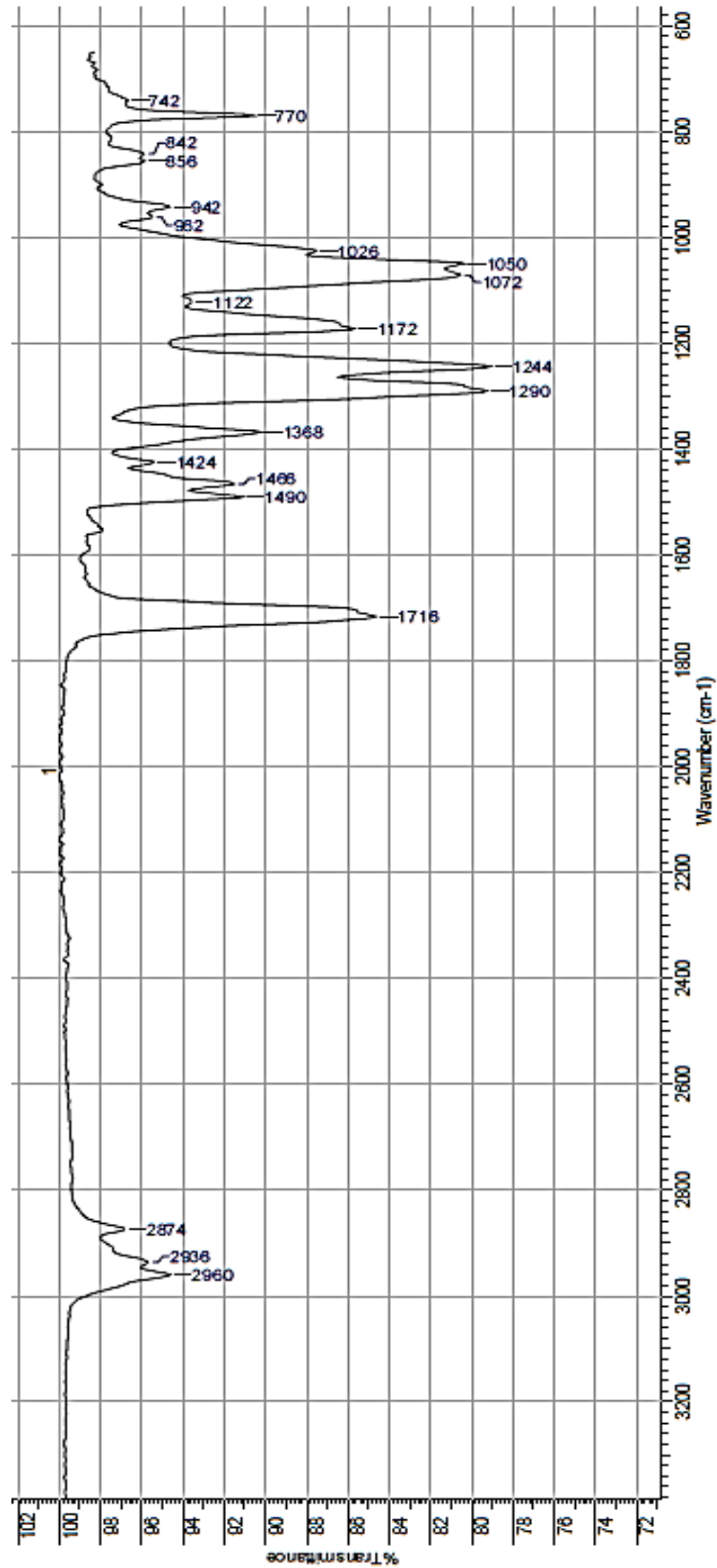
# EK 18 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu



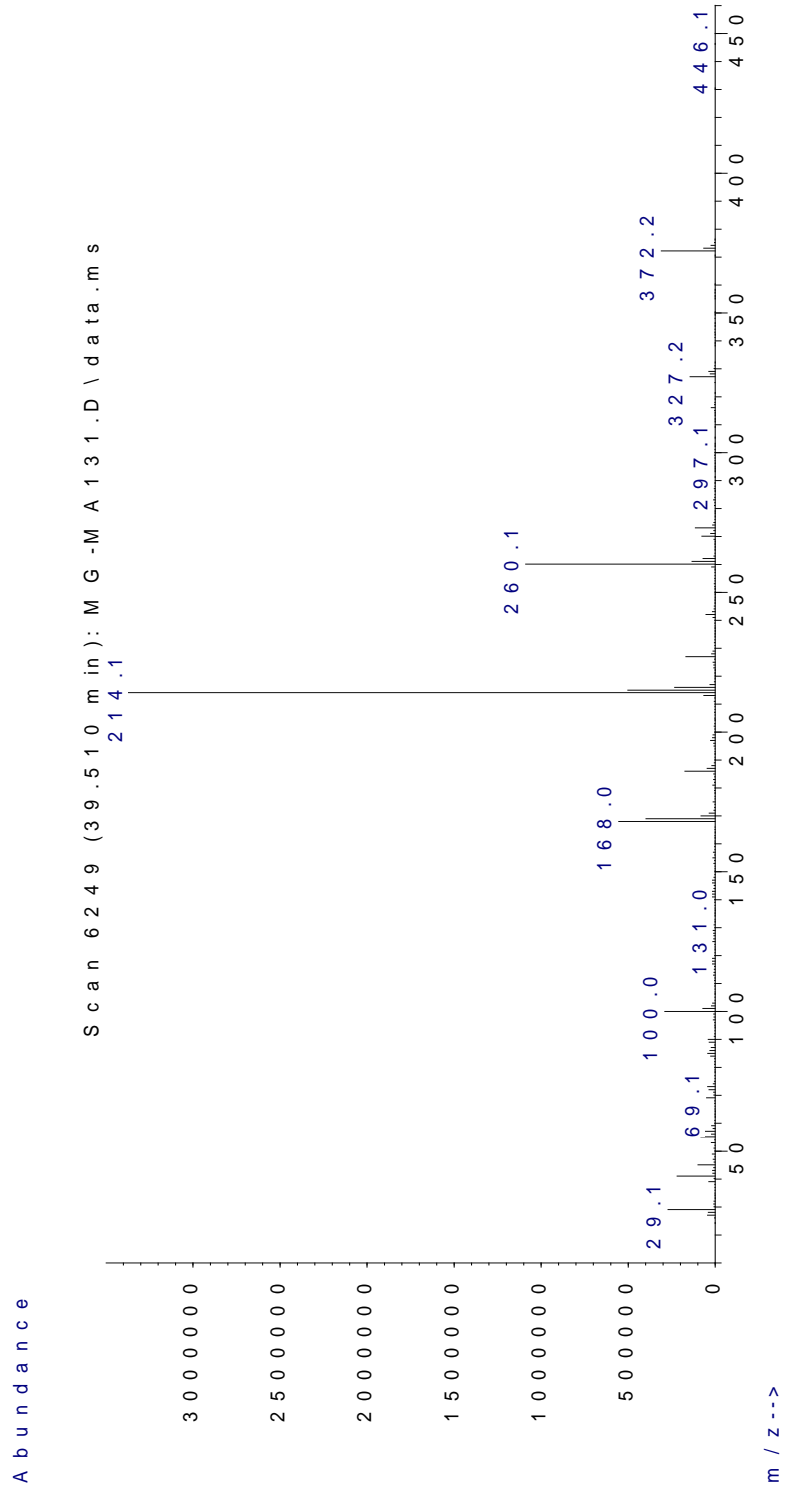
# EK 19 3,4-Bis(heksiloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



## EK 20 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu

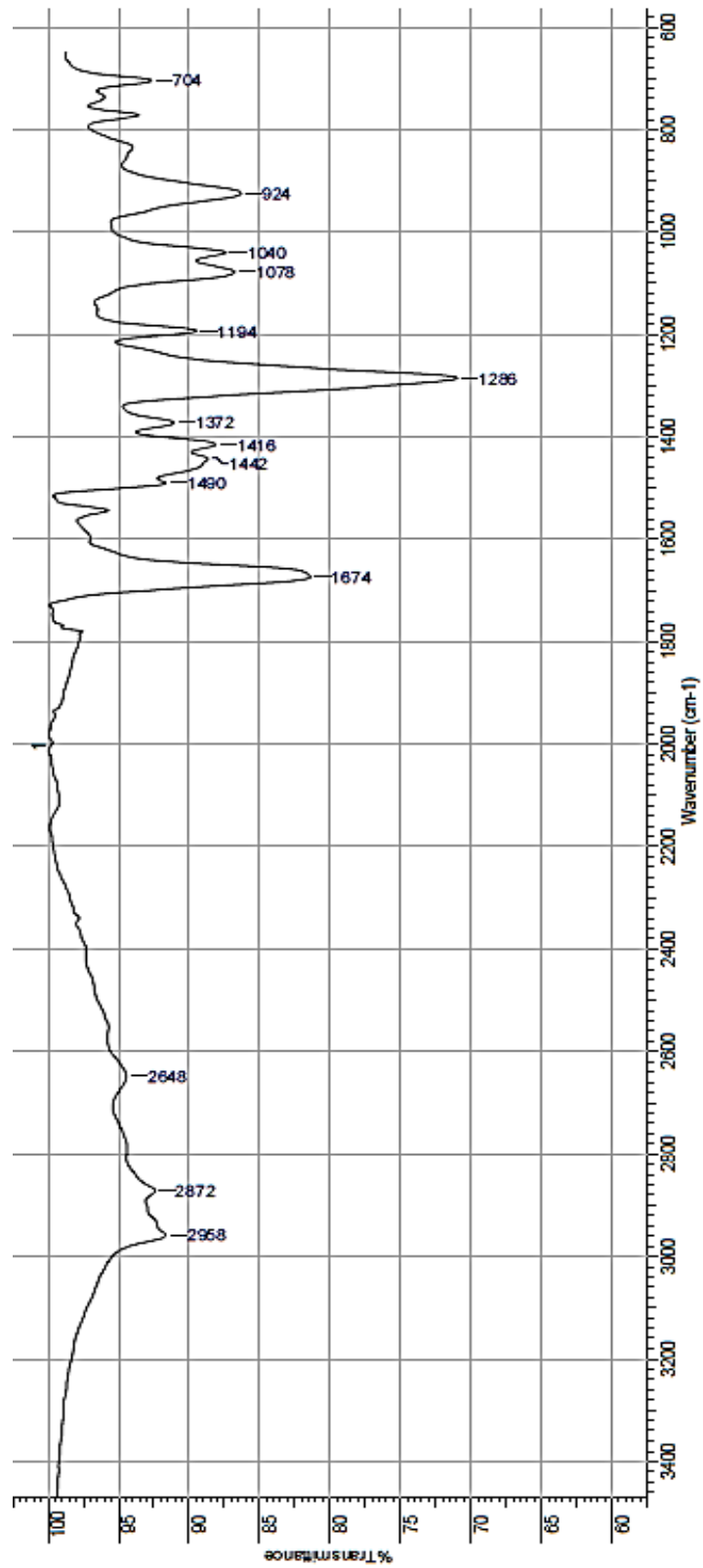


# EK 21 Dietil 3,4-dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu

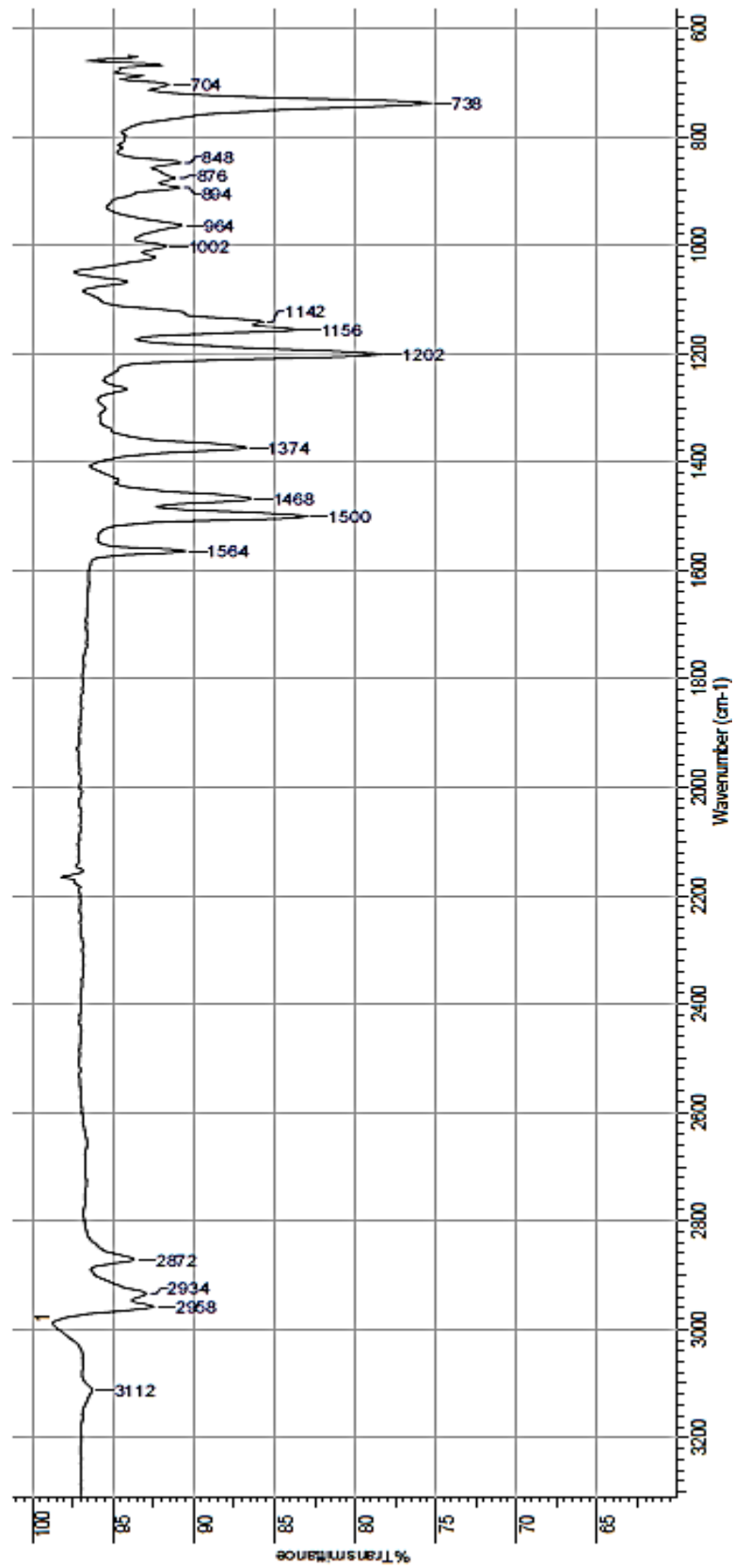




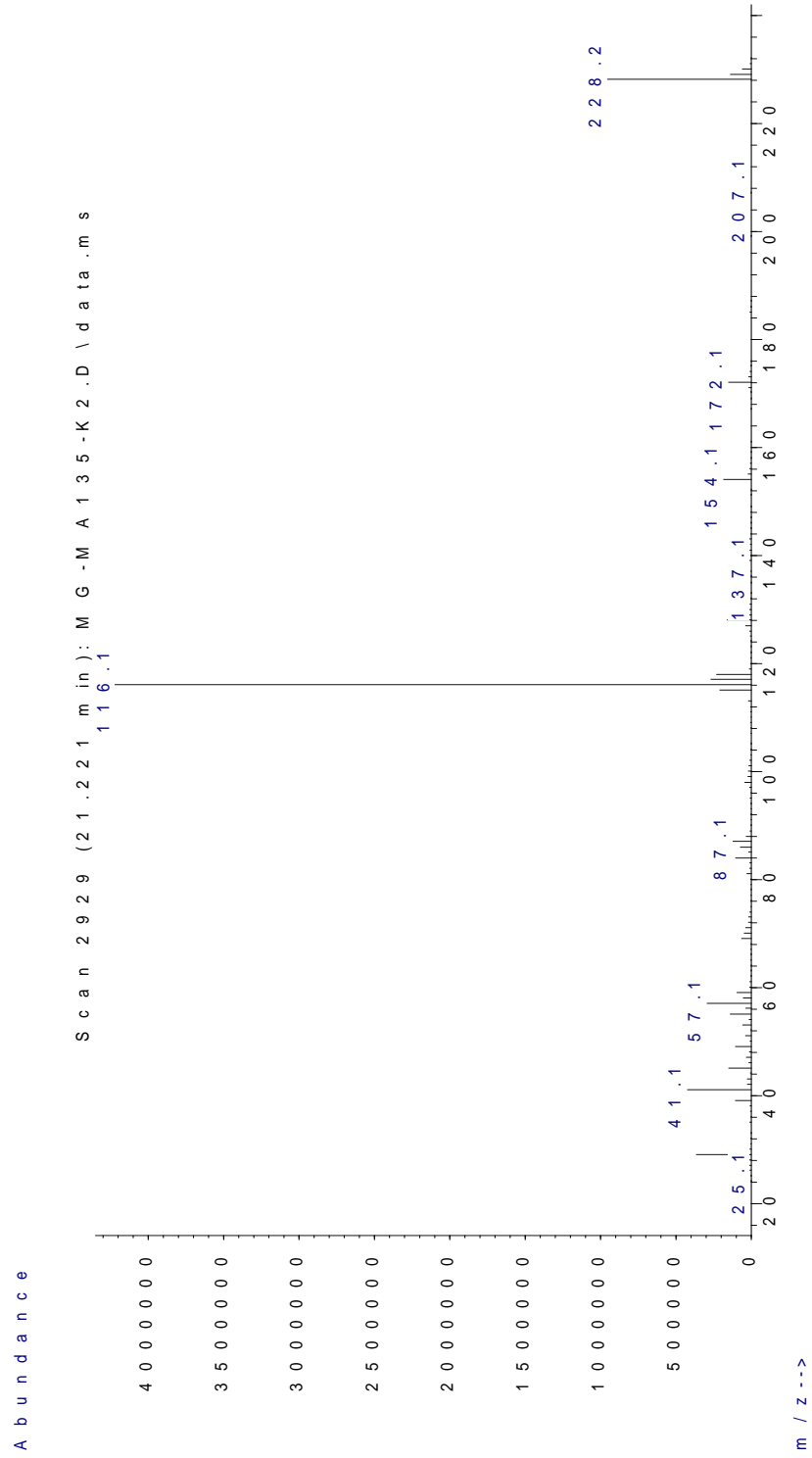
## EK 22 3,4-Dibütoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu



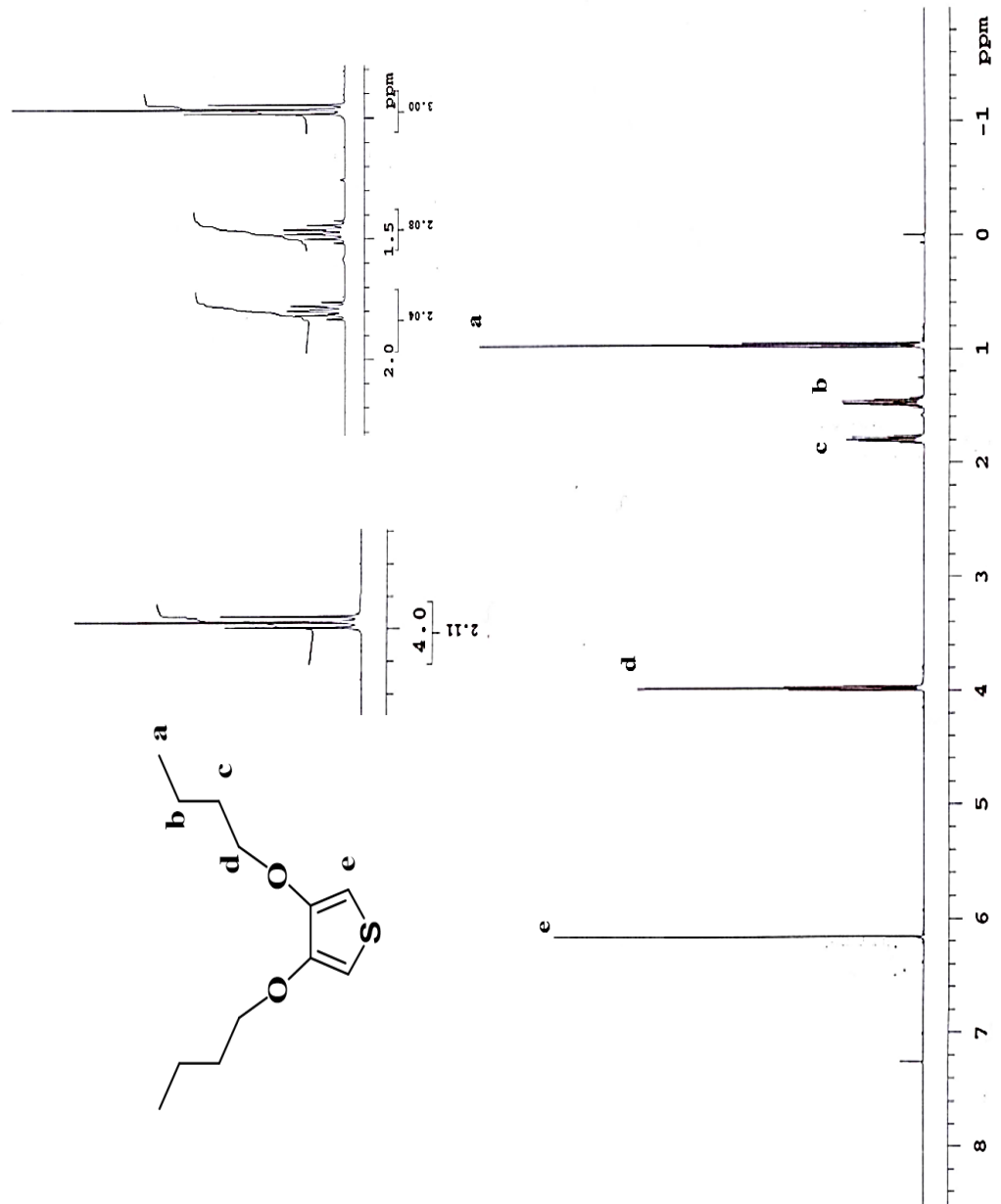
## EK 23 3,4-Dibütoksitiyofenin IR Spektrumu



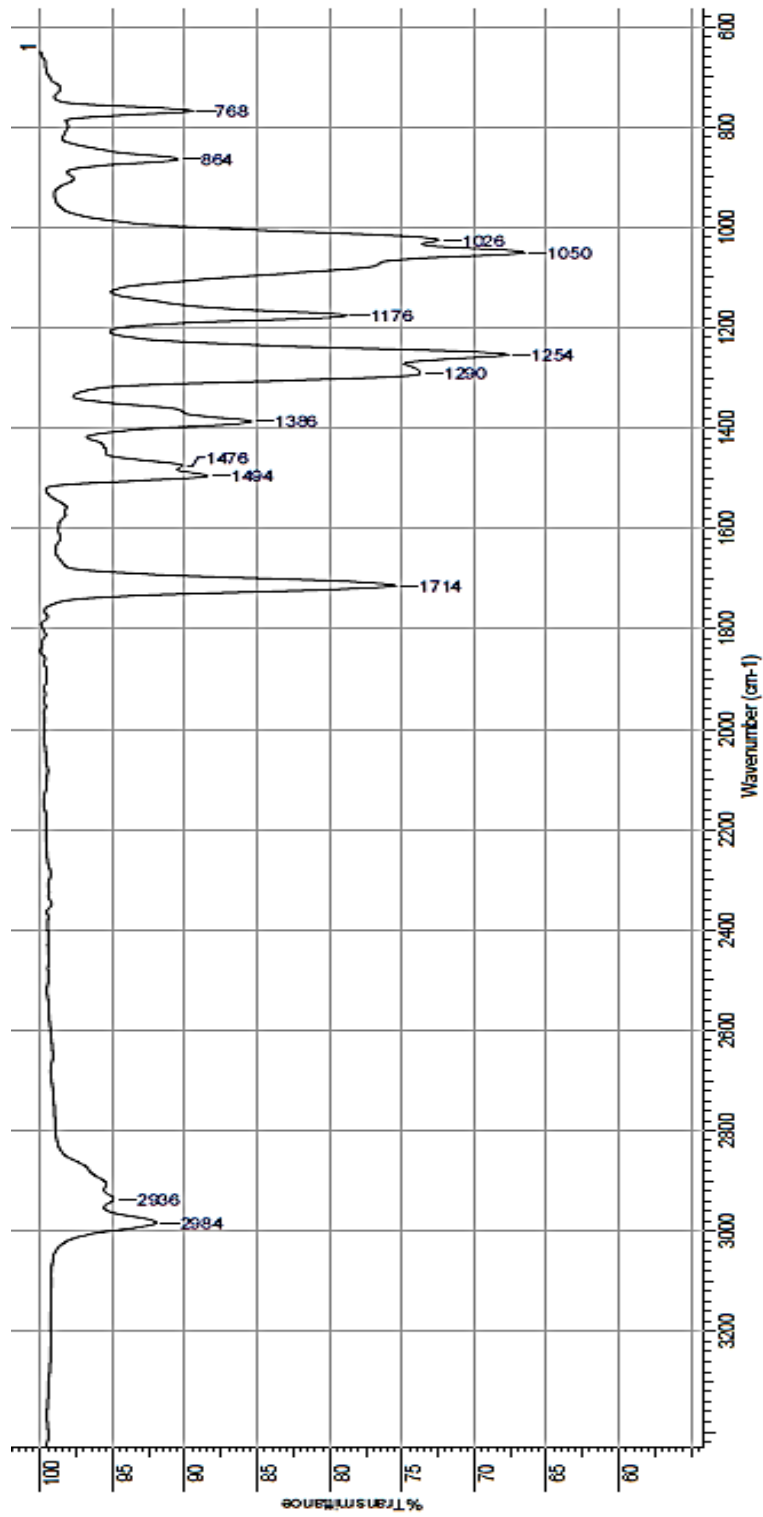
# EK 24 3,4-Dibütoksitiyofenin Kütle Spektrumu



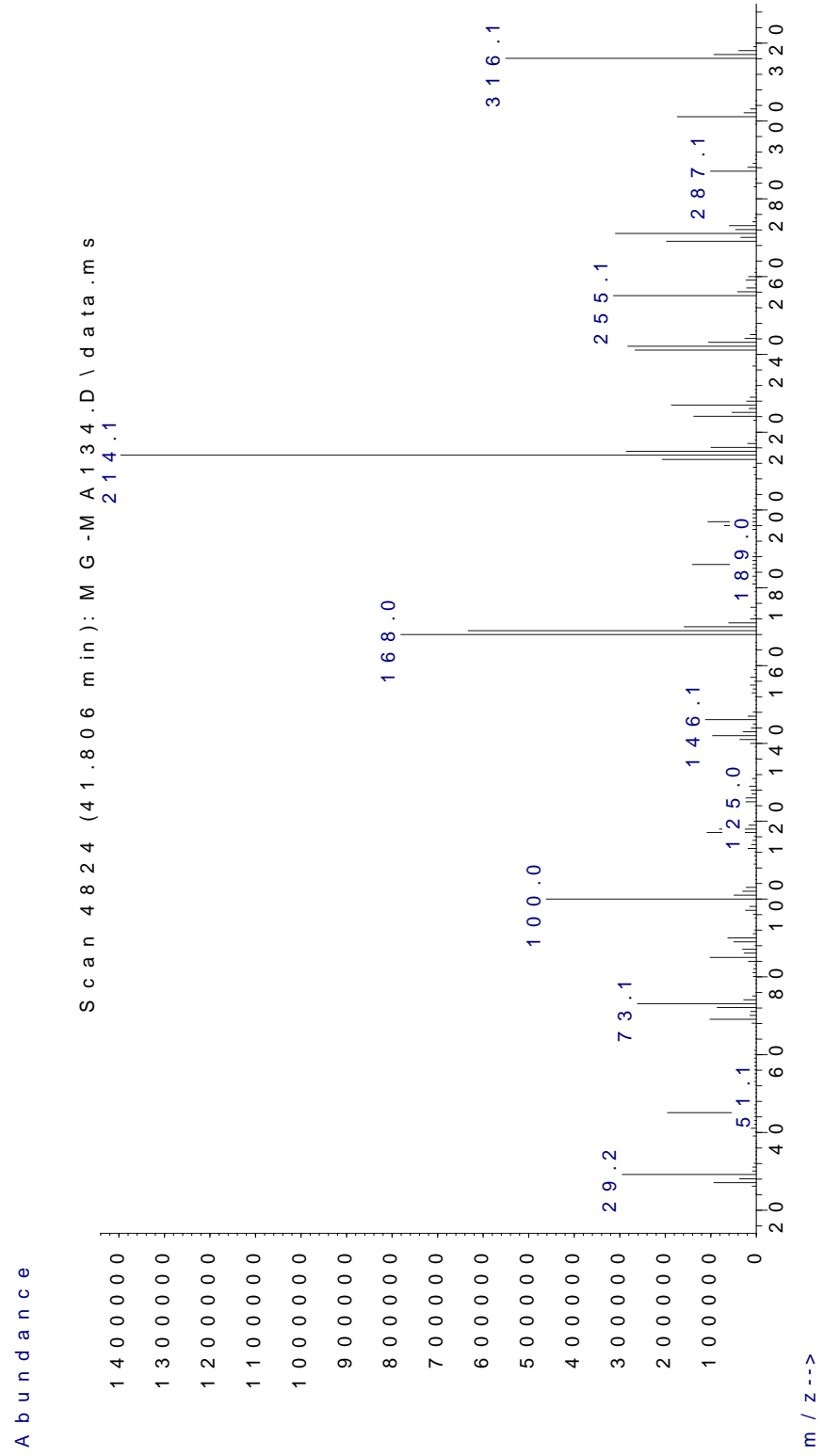
# EK 25 3,4-Dibütoksitiyofenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



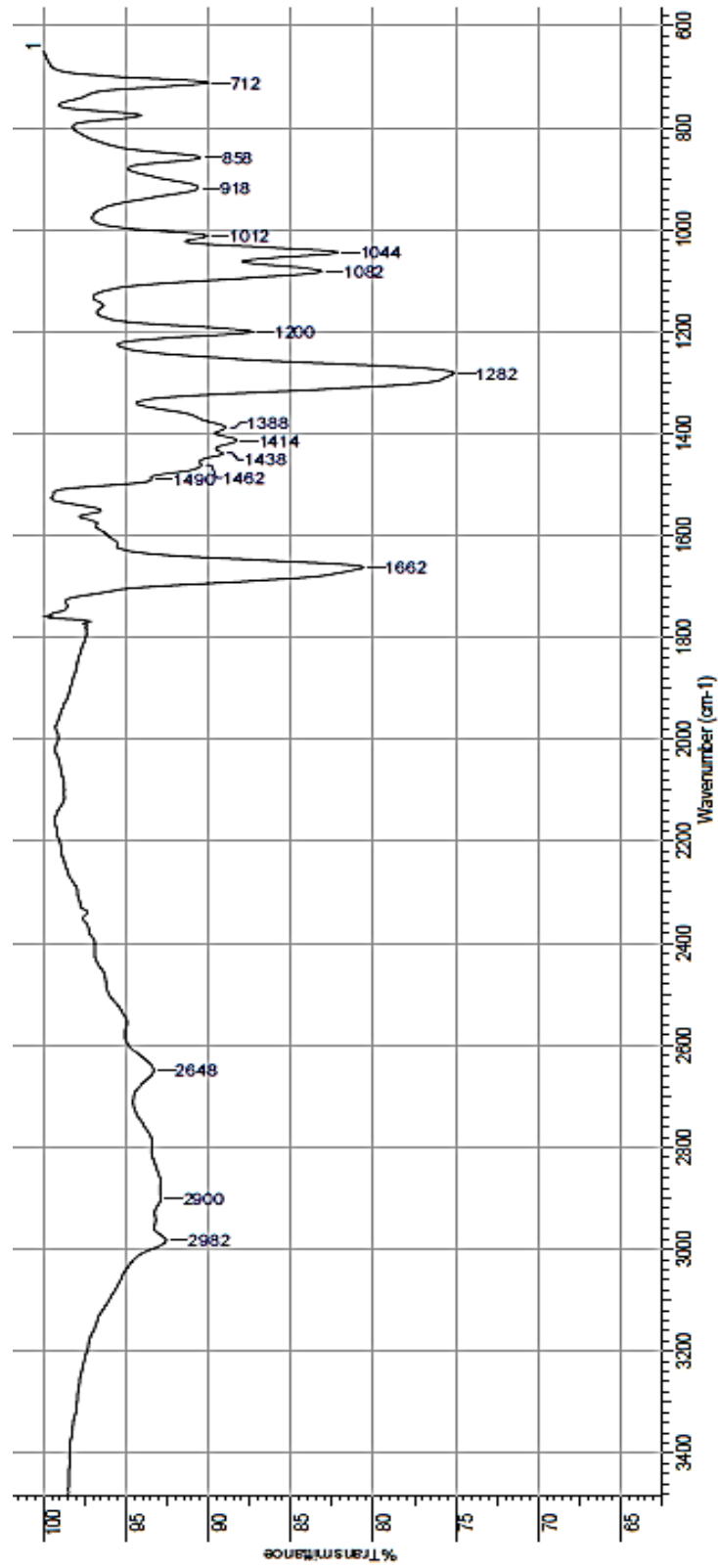
## EK 26 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu



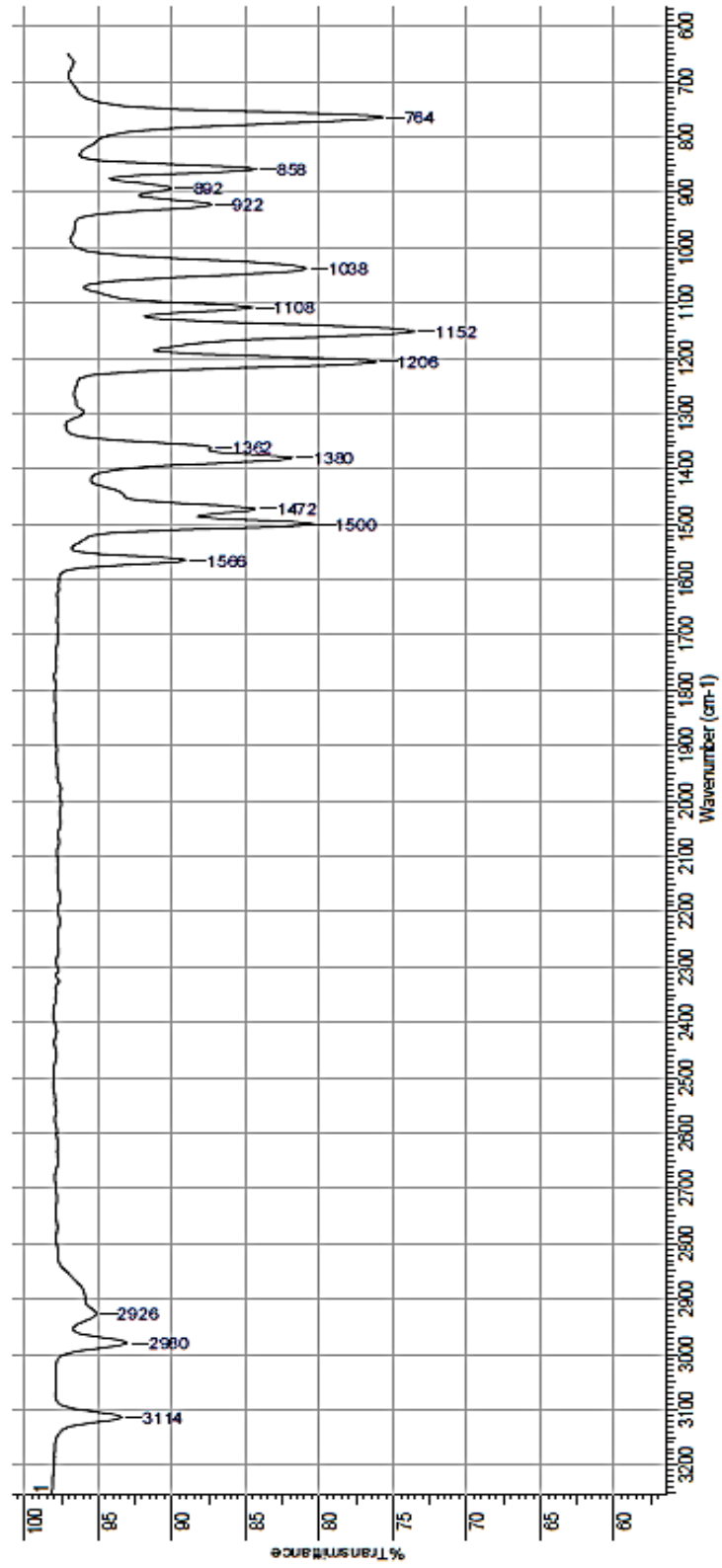
# EK 27 Dietil 3,4-dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektromu



## EK 28 3,4-Dietoksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu

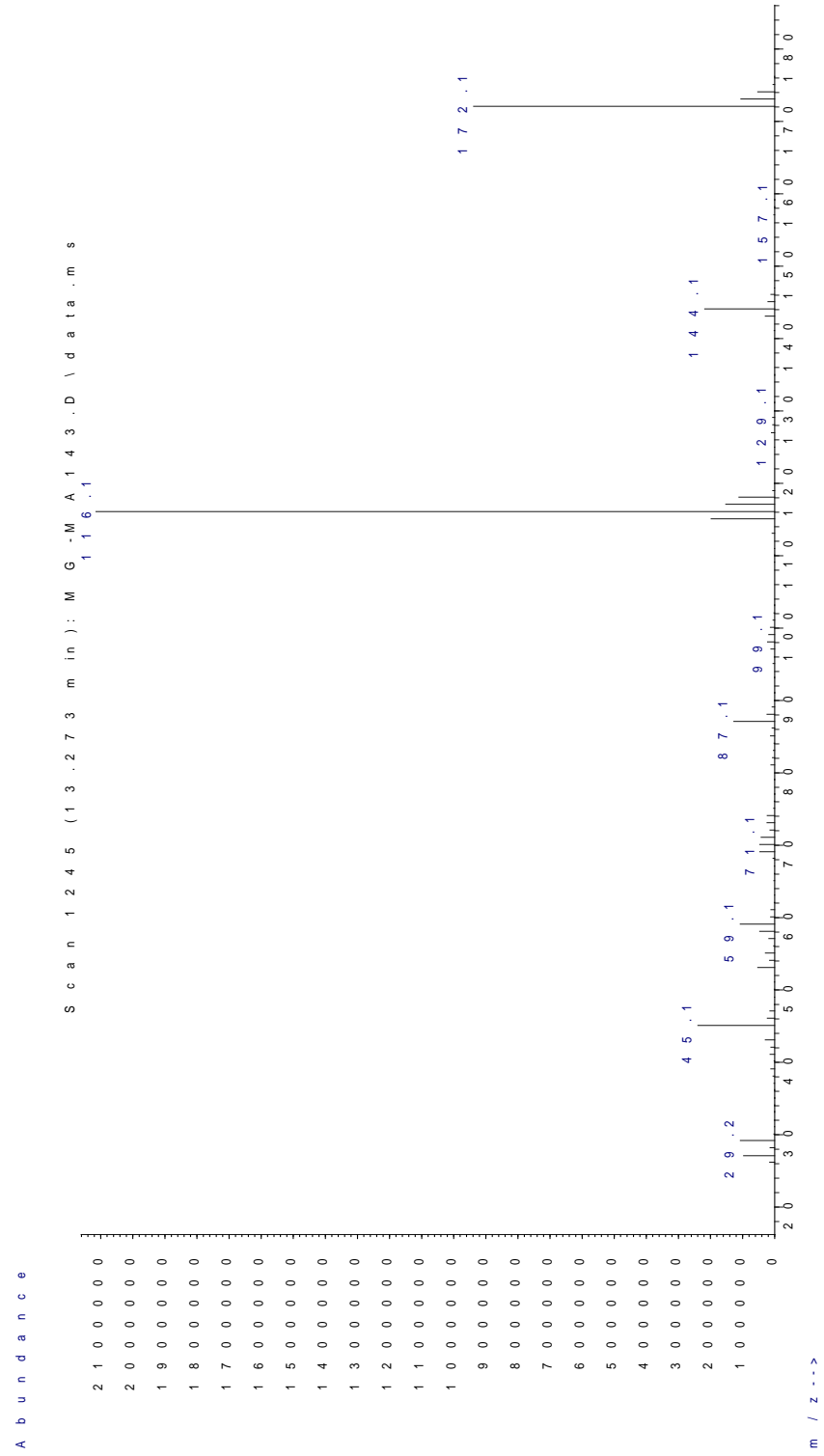


## EK 29 3,4-Dietoksitiyofenin IR Spektrumu

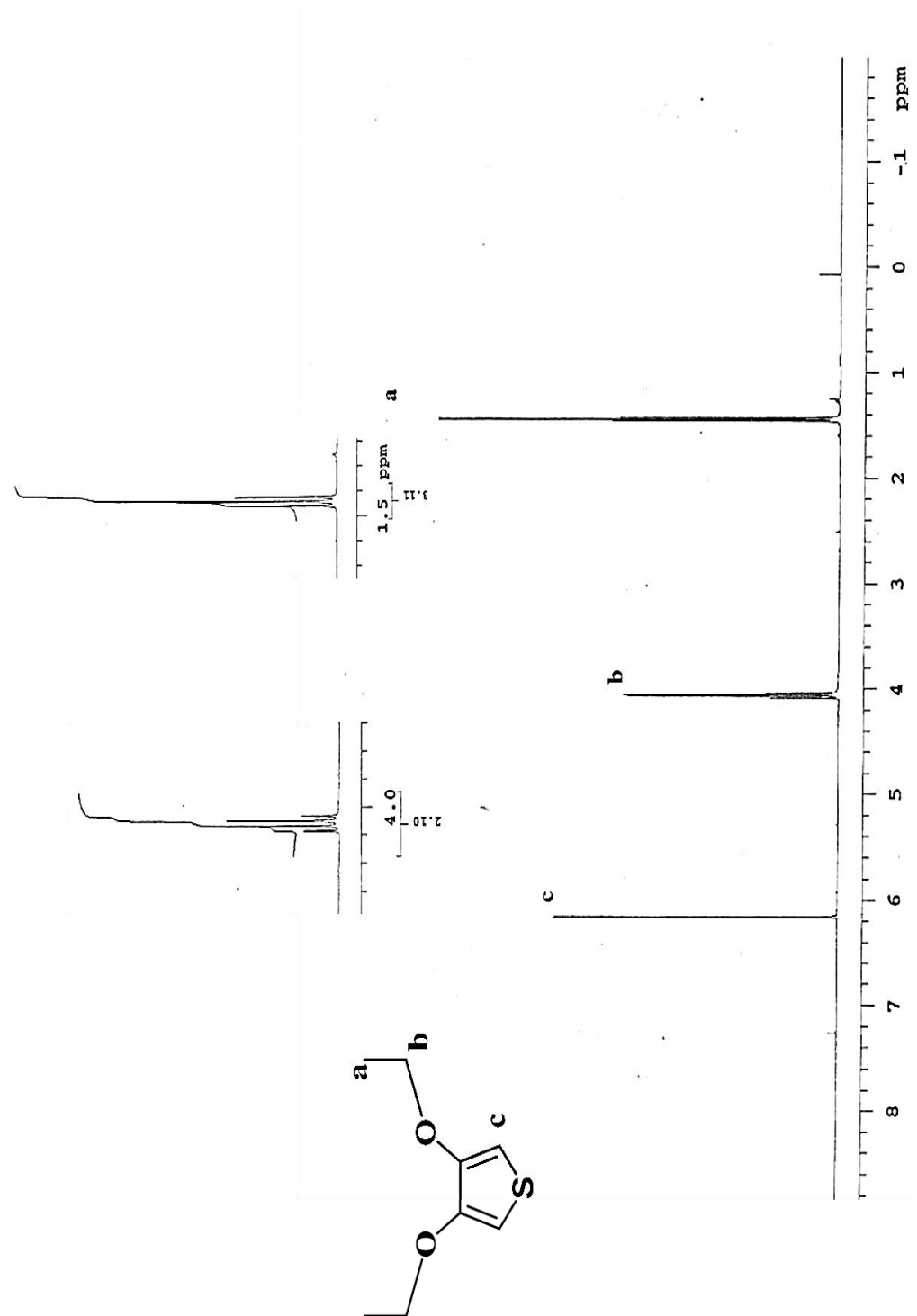




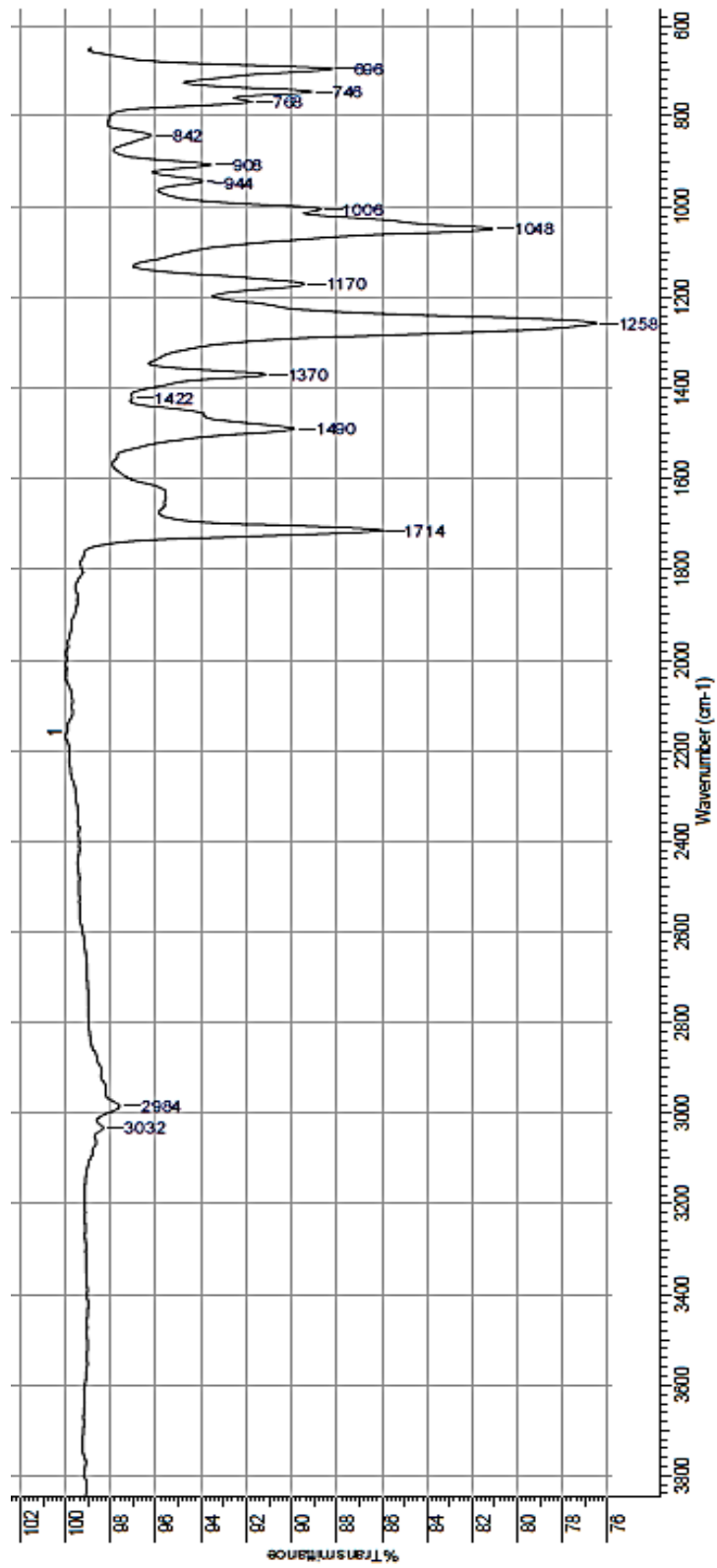
# EK 30 3,4-Dietoksitiyofenin Kütle Spektrumu



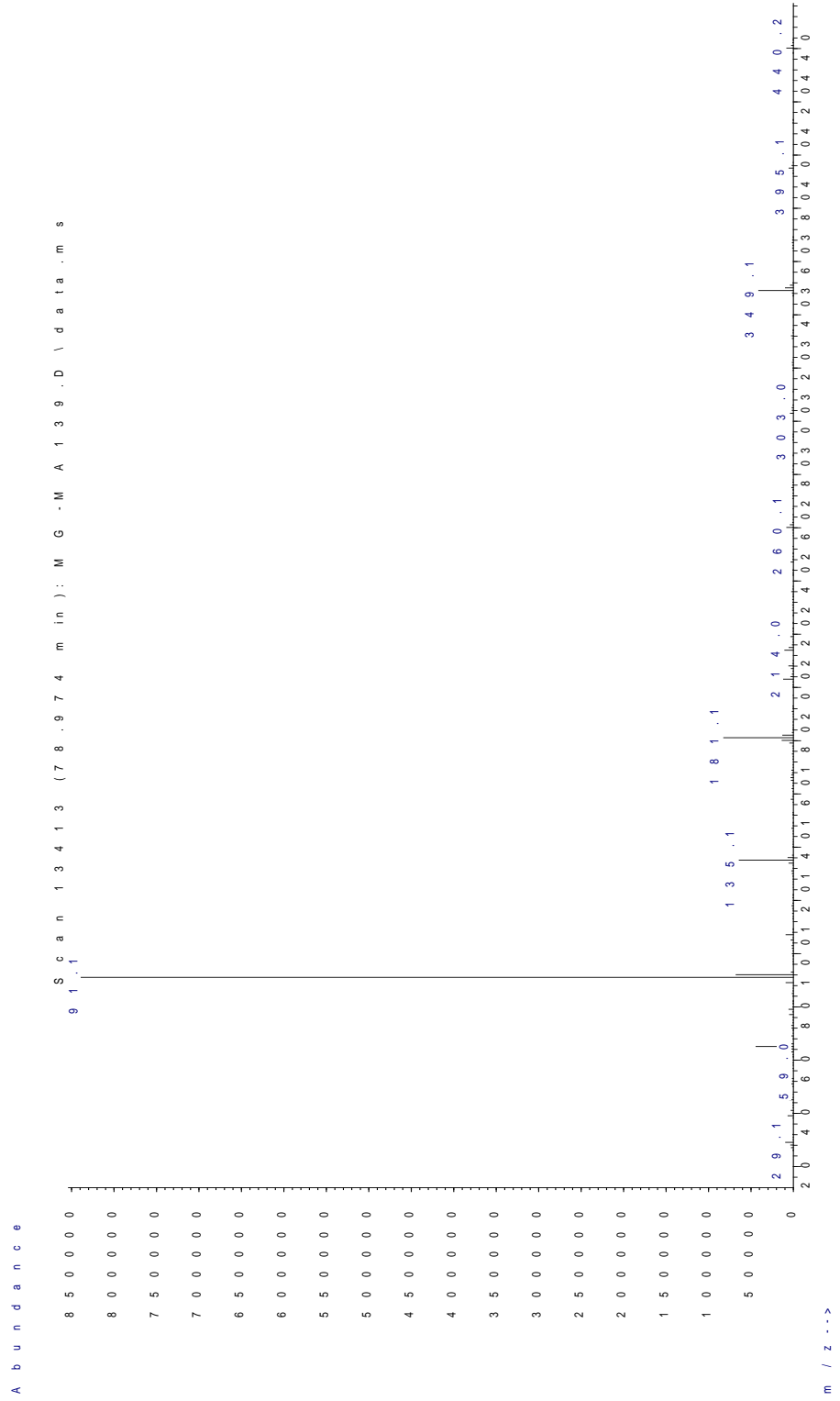
# EK 31 3,4-Dietoksitiyofenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



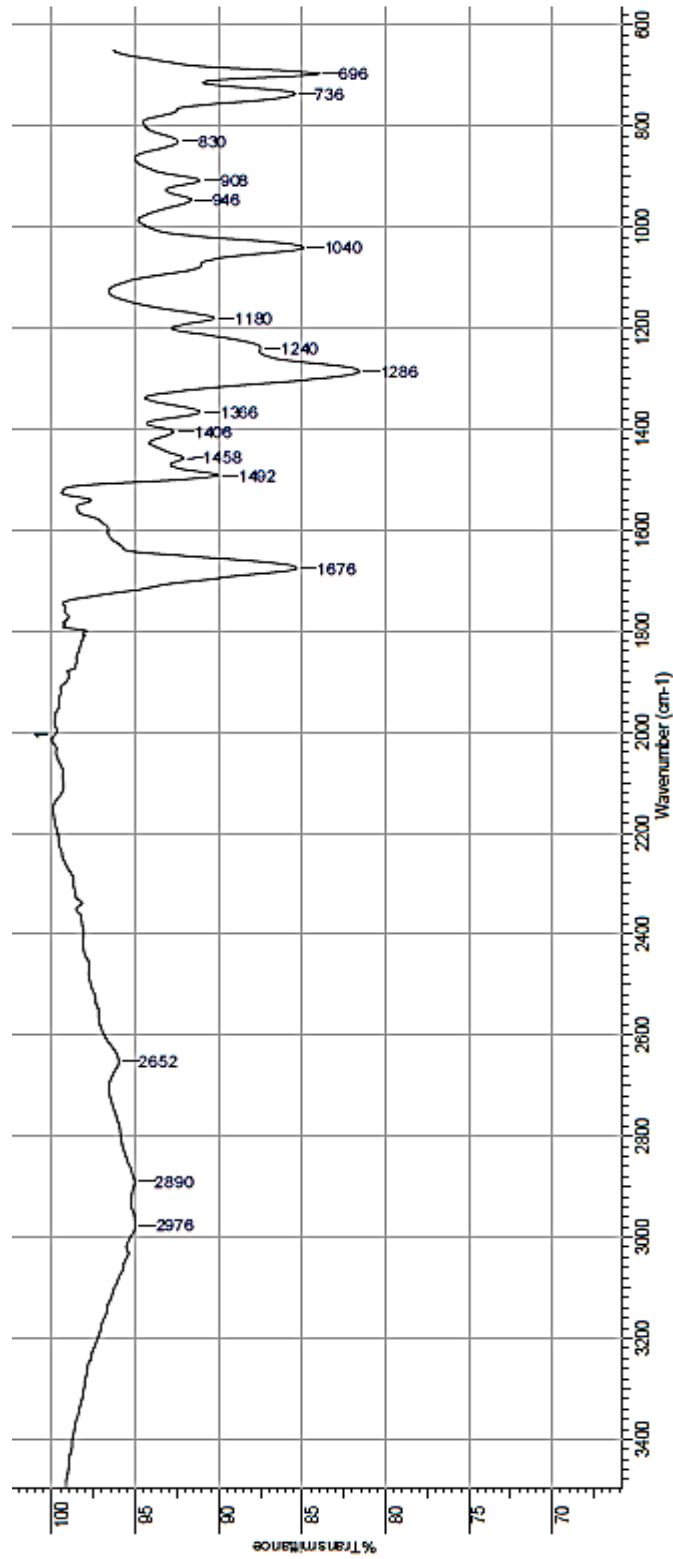
EK 32 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın IR Spektrumu



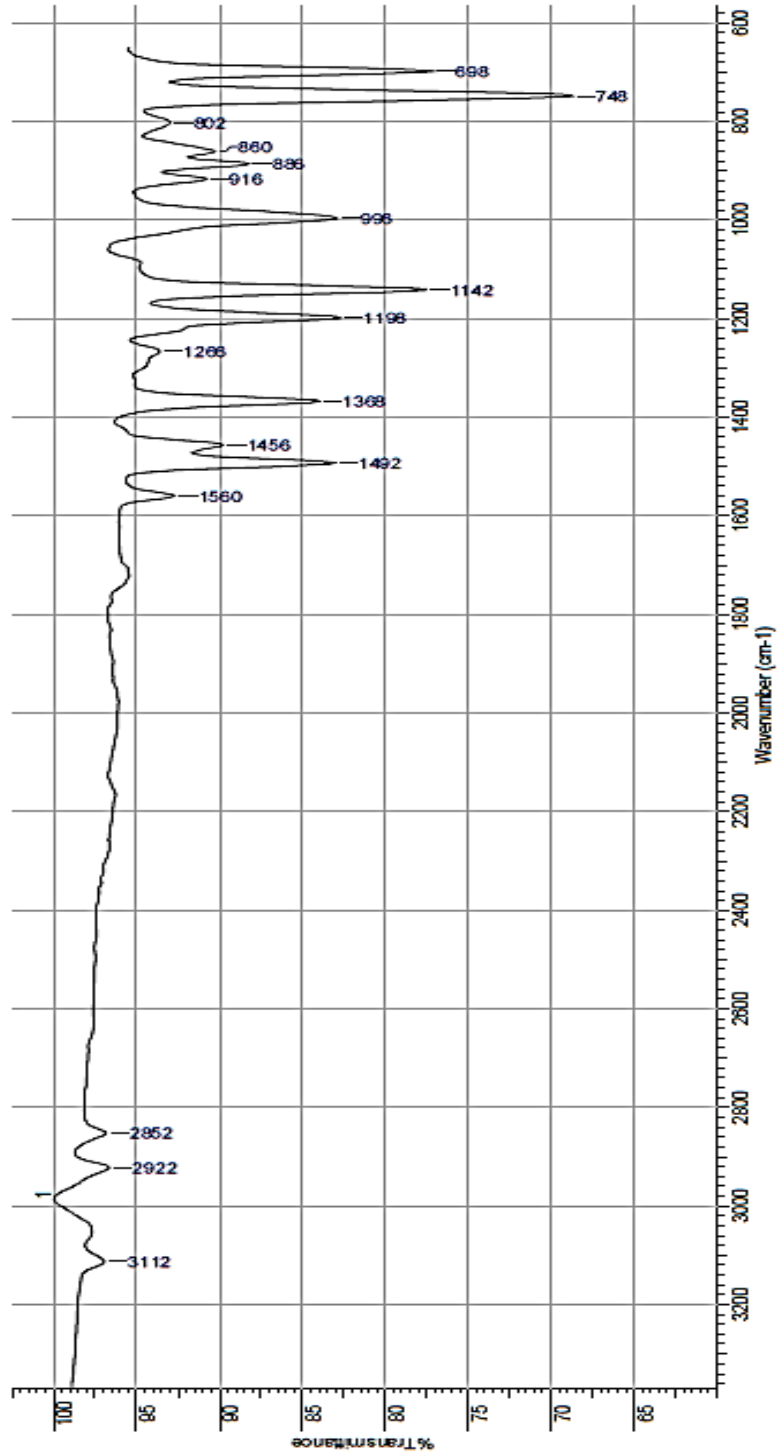
# EK 33 Dietil 3,4-bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



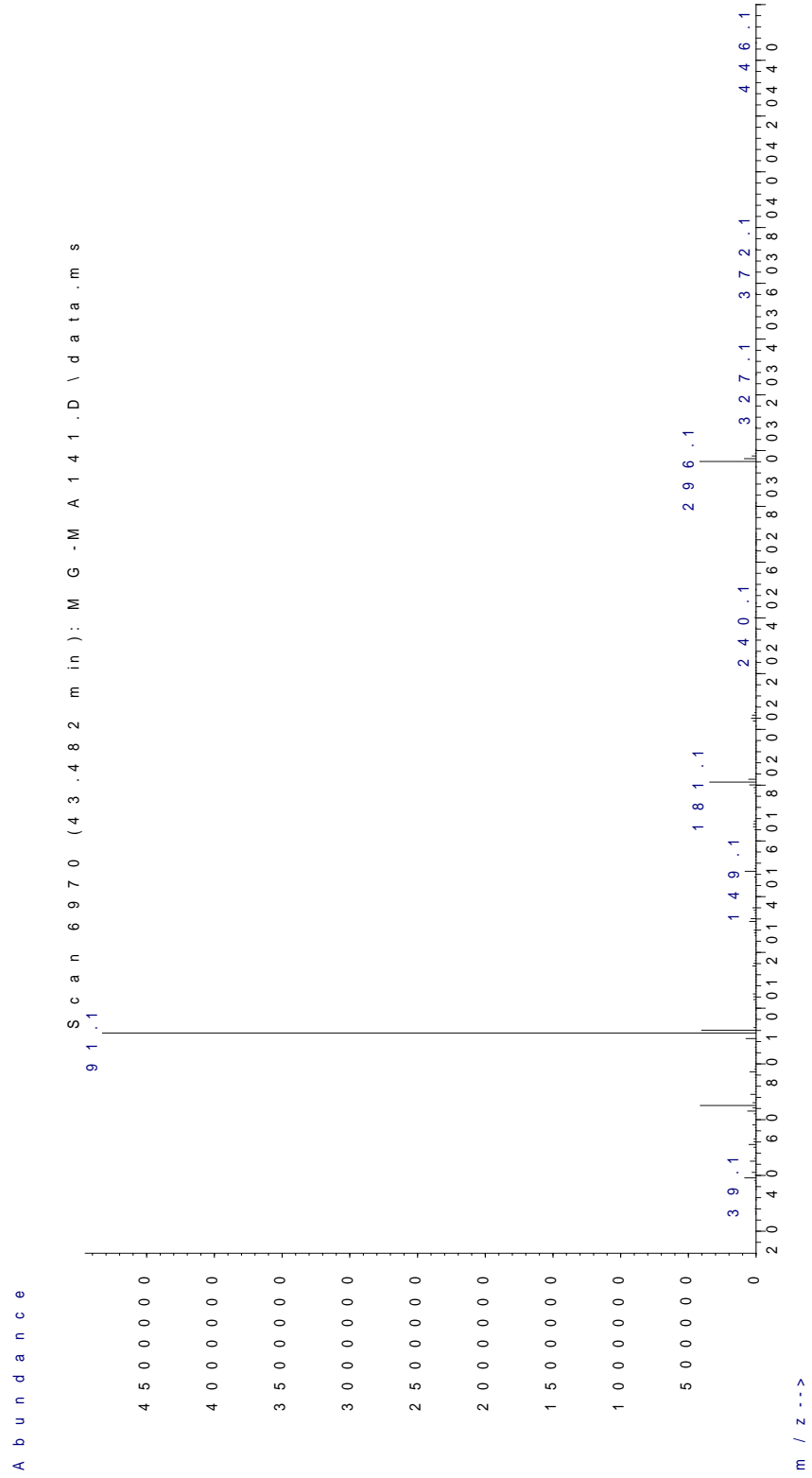
### EK 34 3,4-Bis(benziloksi)tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin IR Spektrumu



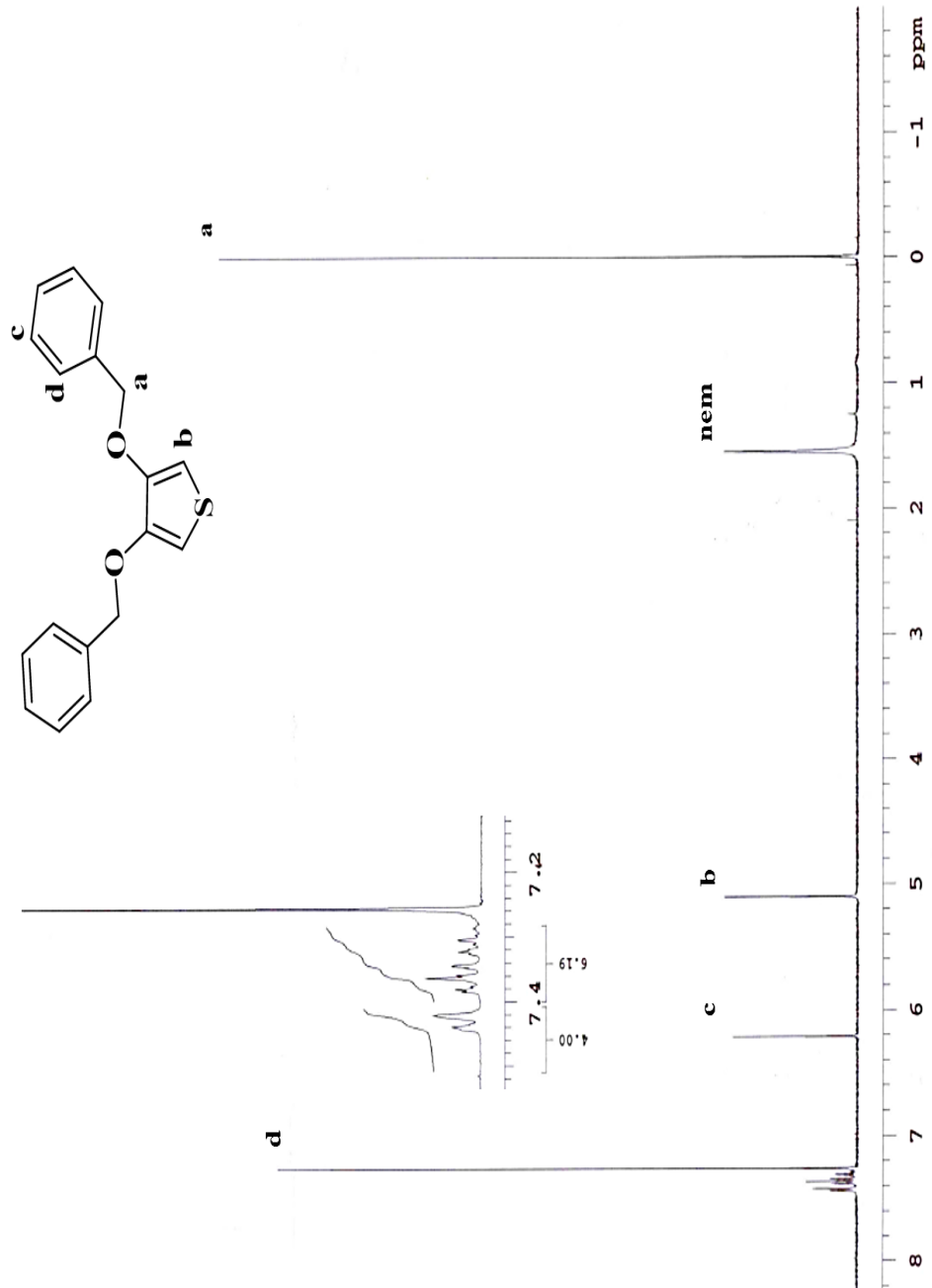
### EK 35 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu



# EK 36 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu

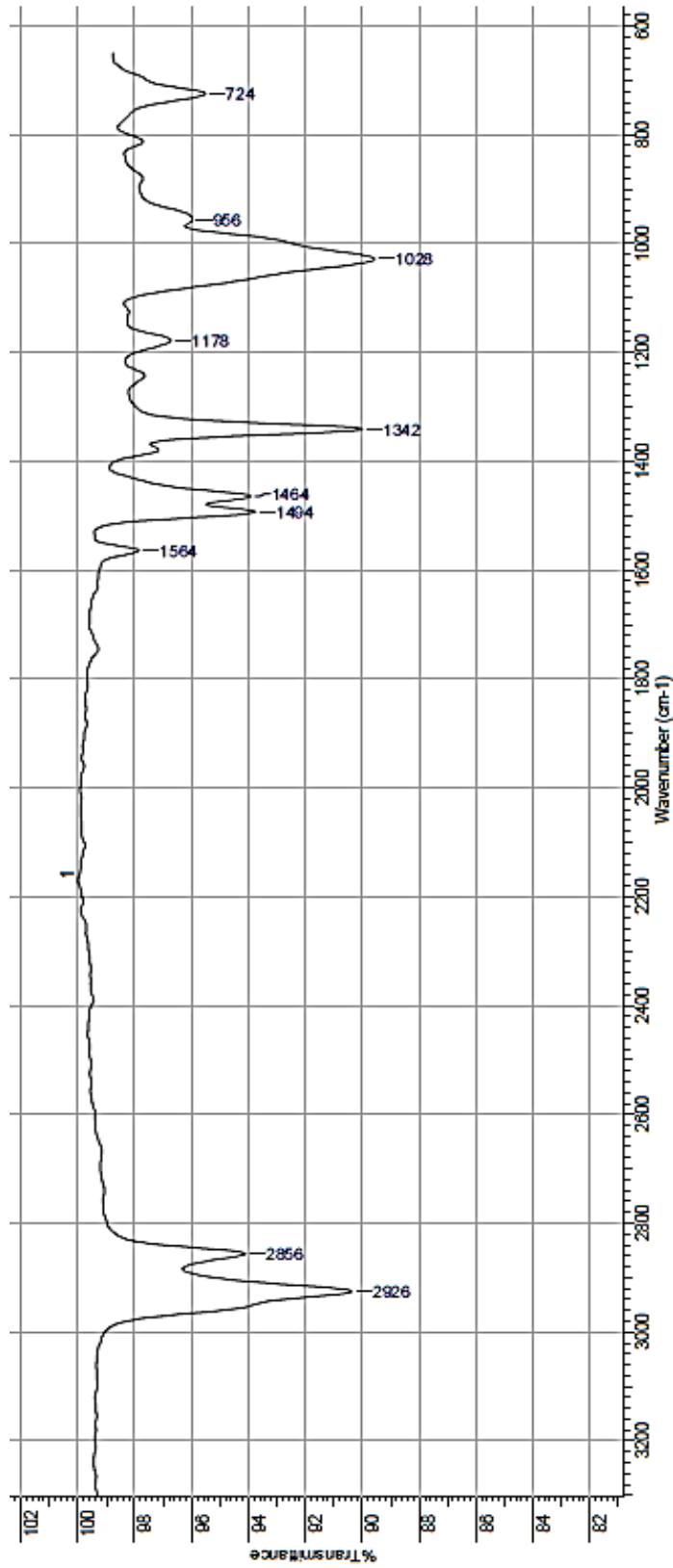


# EK 37 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

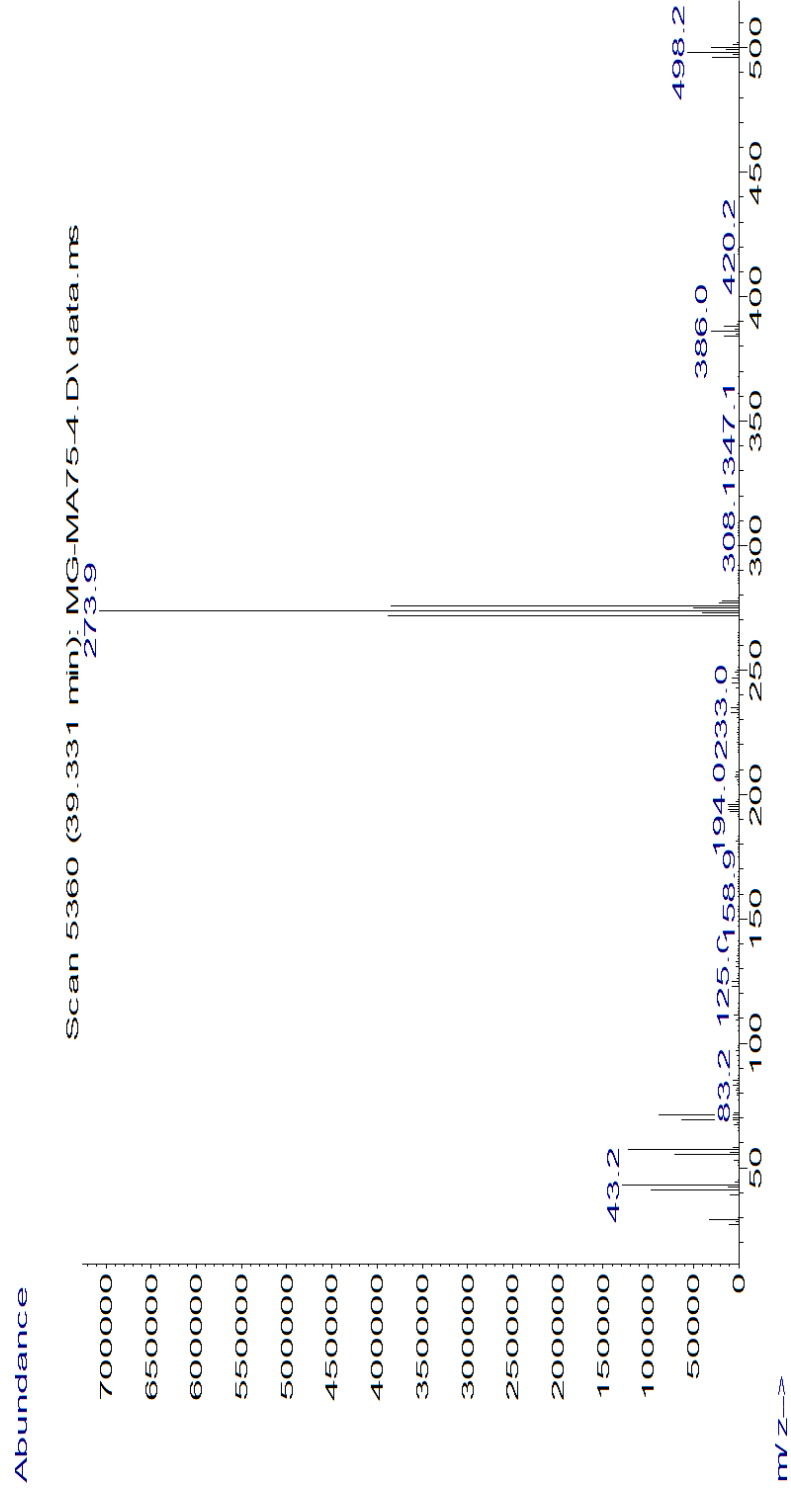




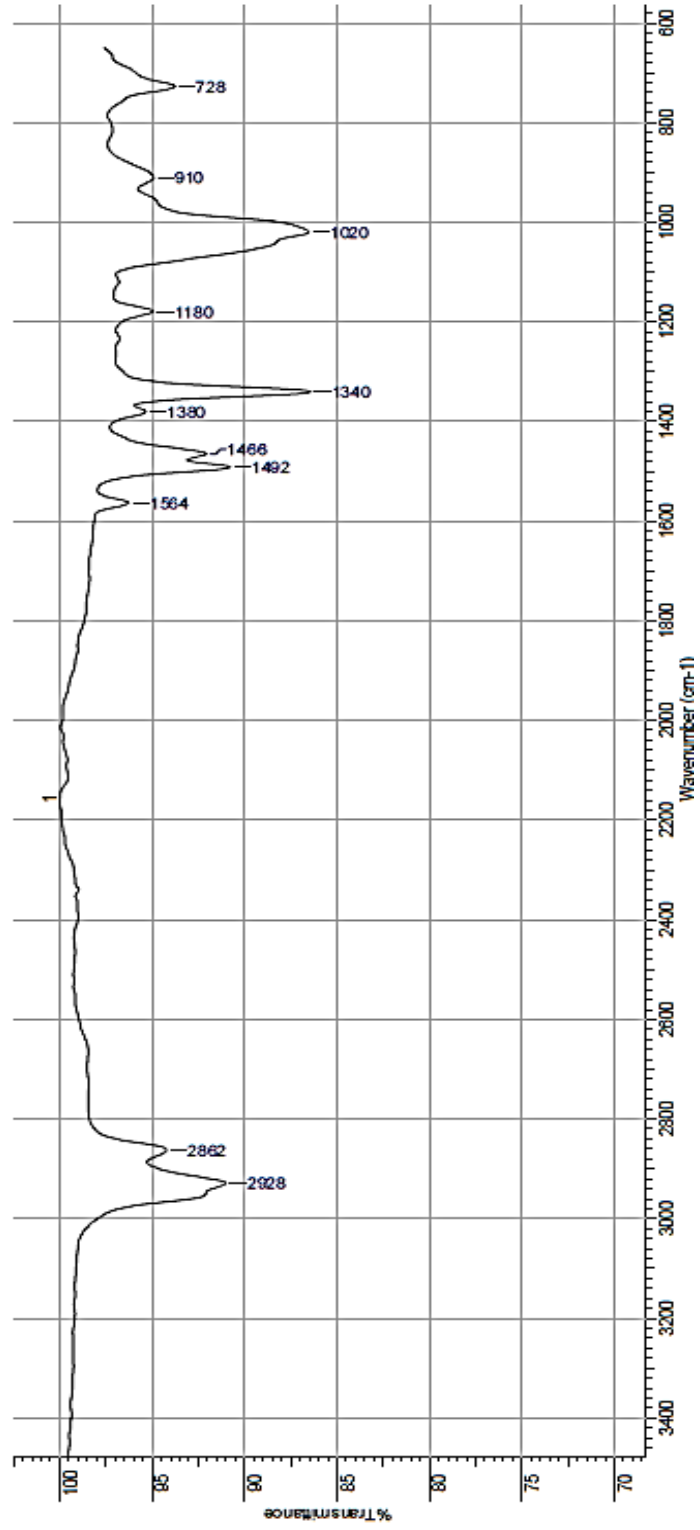
### EK 38 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin IR Spektrumu



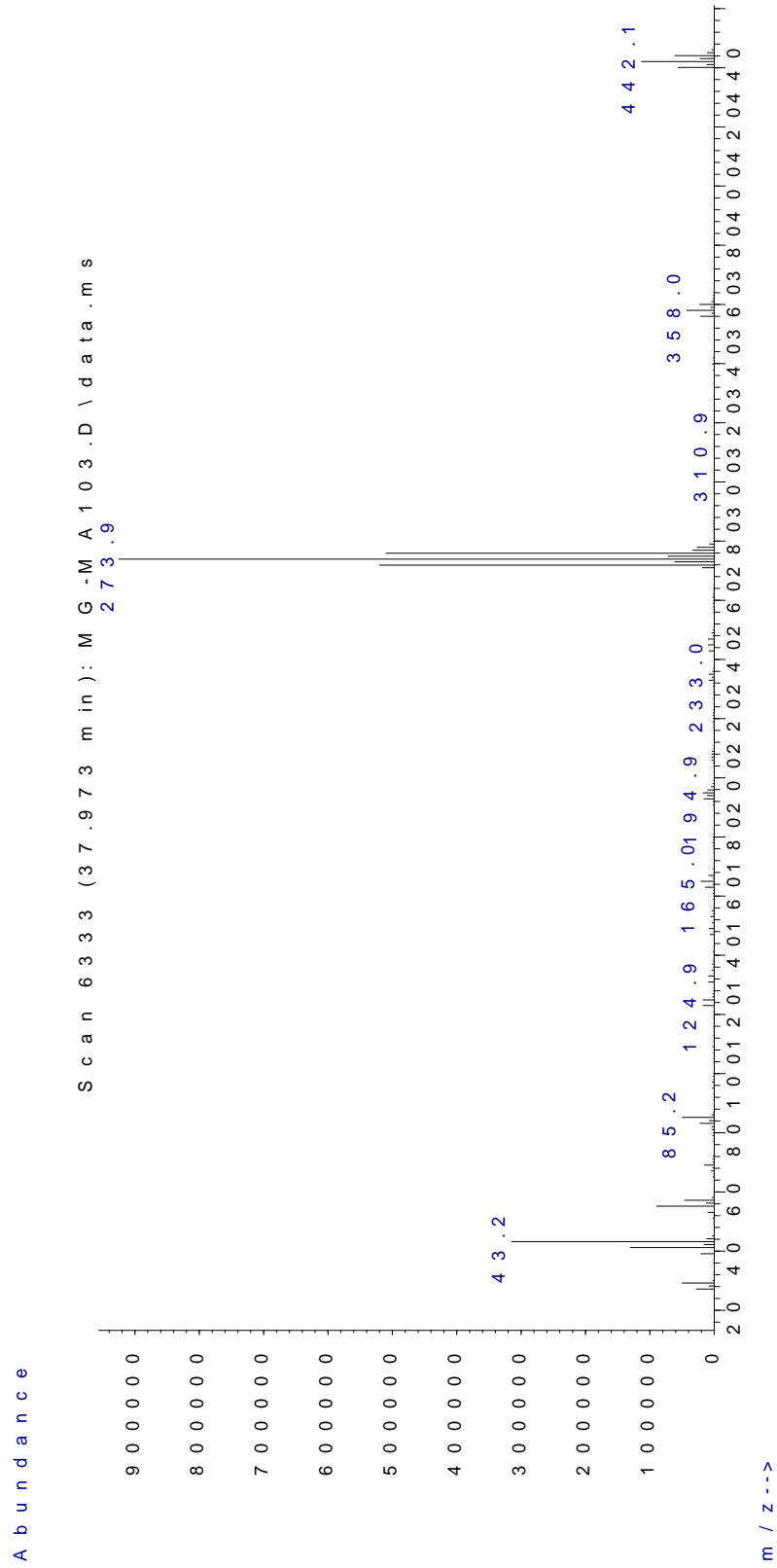
# EK 39 2,5-Dibrom-3,4-bis(oktiloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu



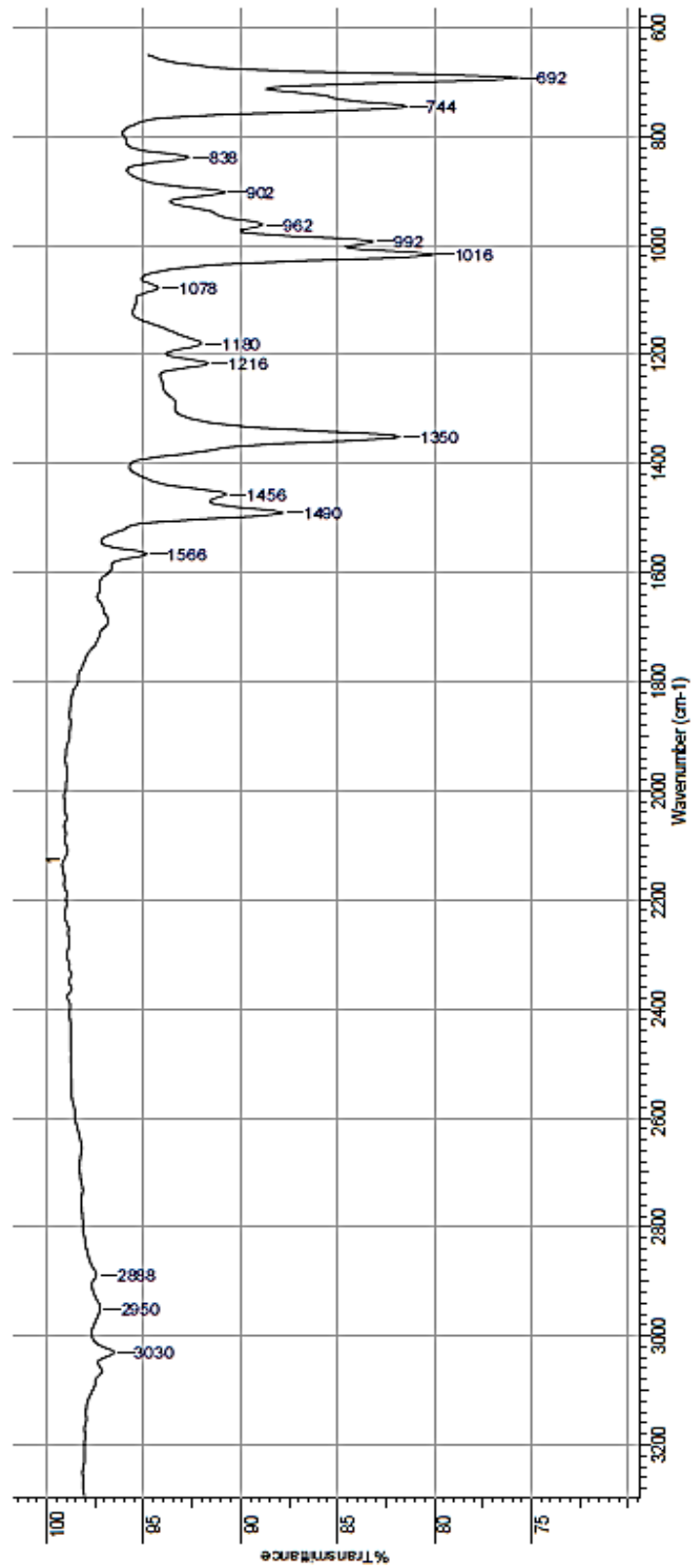
## EK 40 2,5-Dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin IR Spektrumu



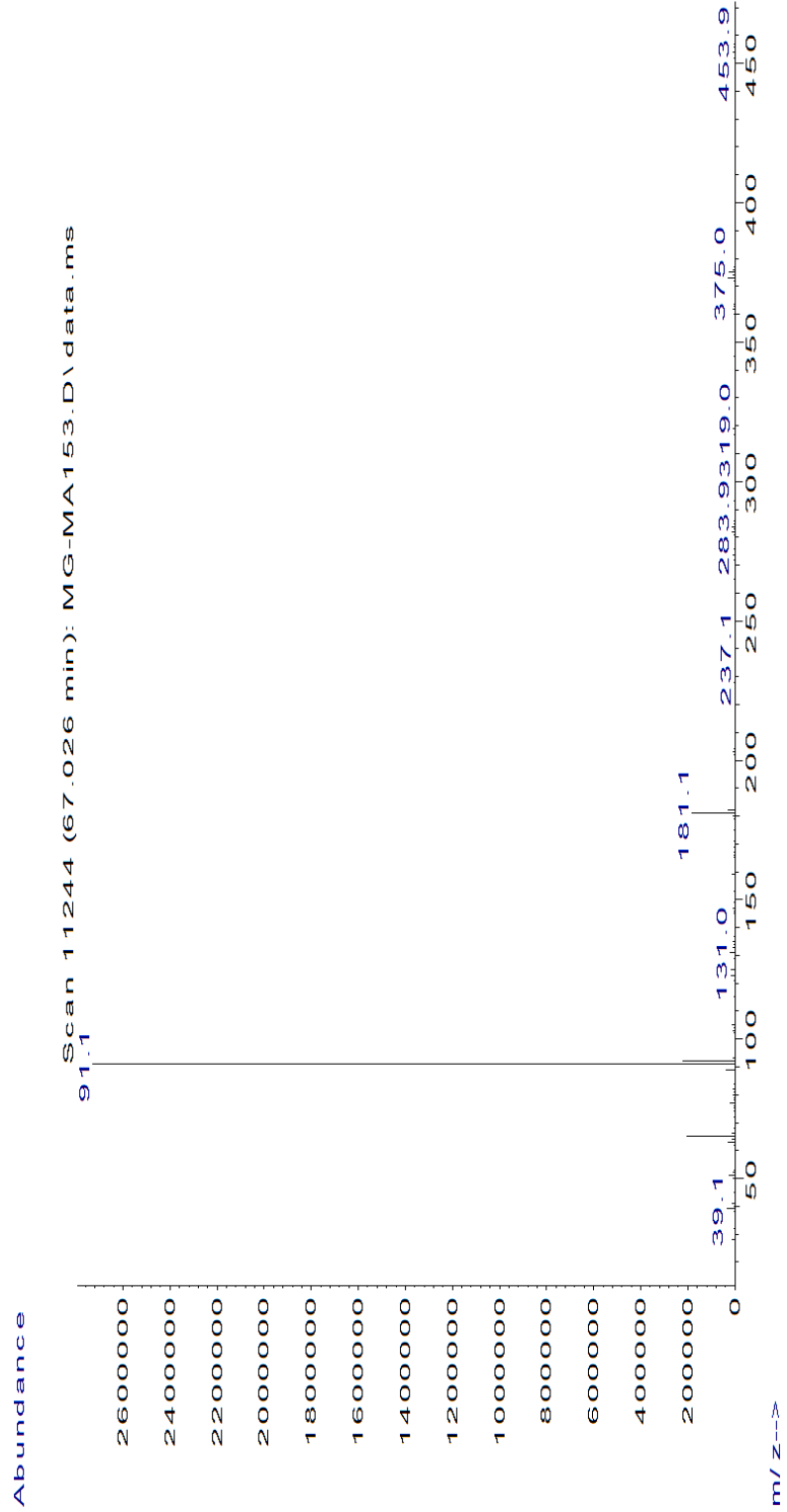
# EK 41 2,5-Dibrom-3,4-bis(hekziloksi)tiyofenin Kütle Spektromu



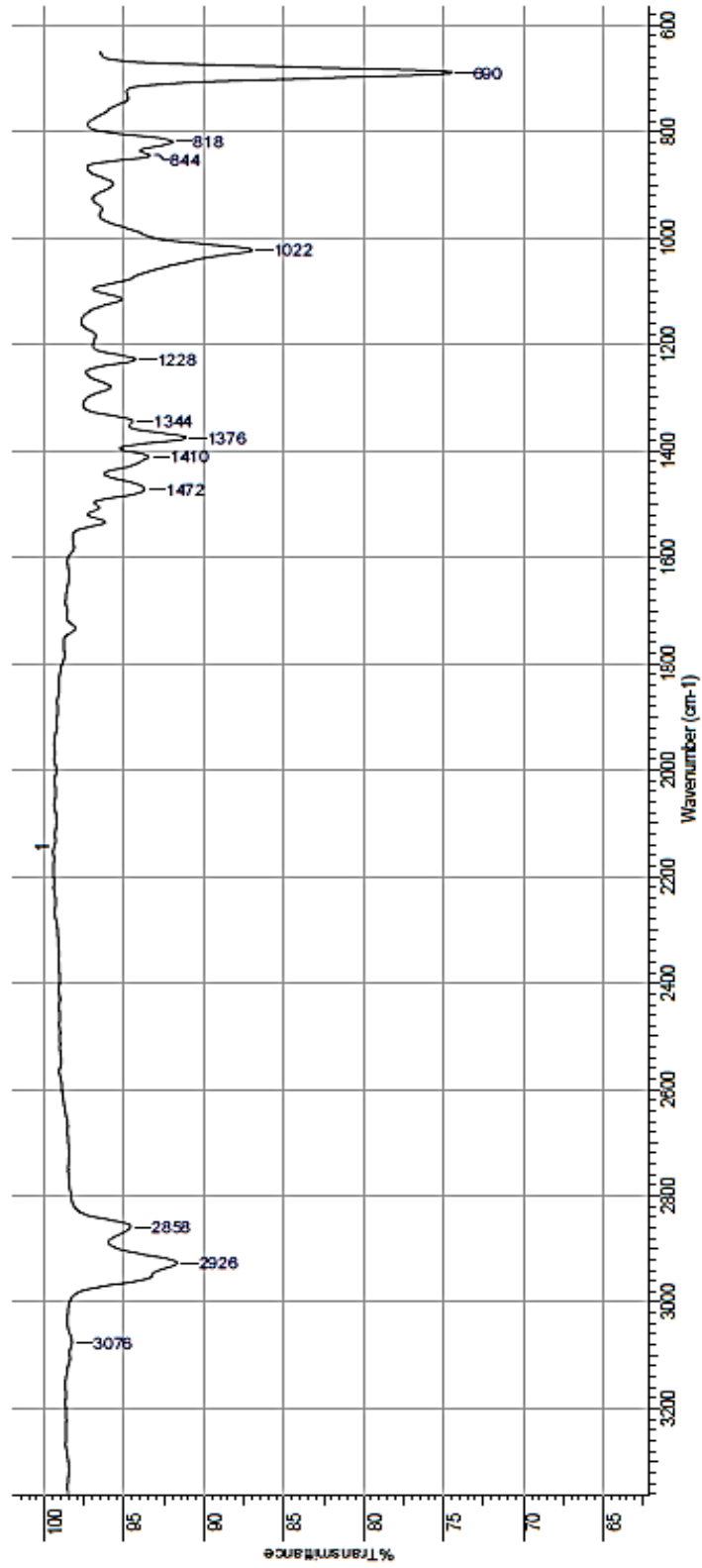
EK 42 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin IR Spektrumu



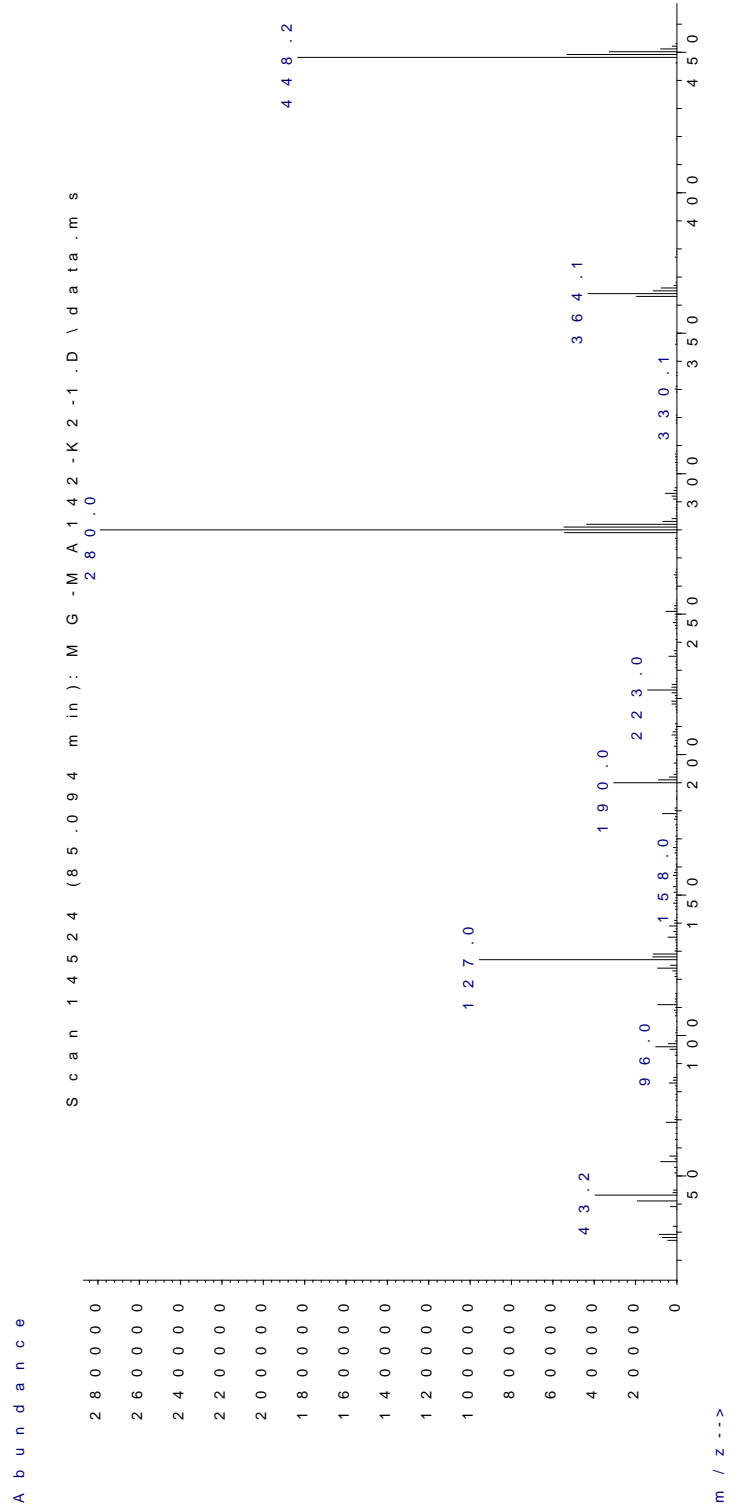
# EK 43 2,5-Dibrom-3,4-bis(benziloksi)tiyofenin Kütle Spektrumu



### EK 44 3',4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin IR Spektrumu

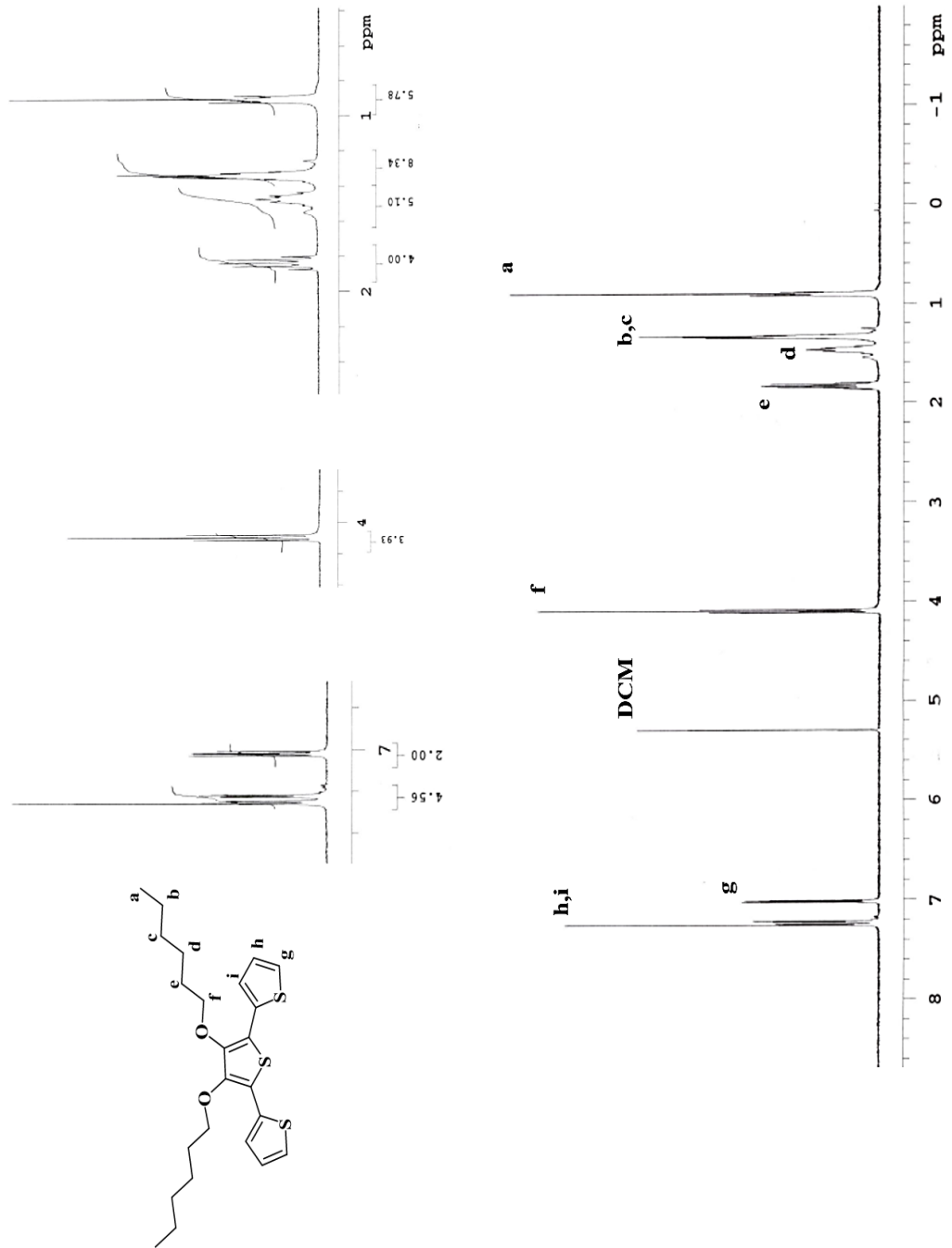


# EK 45 3',4'-Bis(hekziloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin Kütle Spektrumu

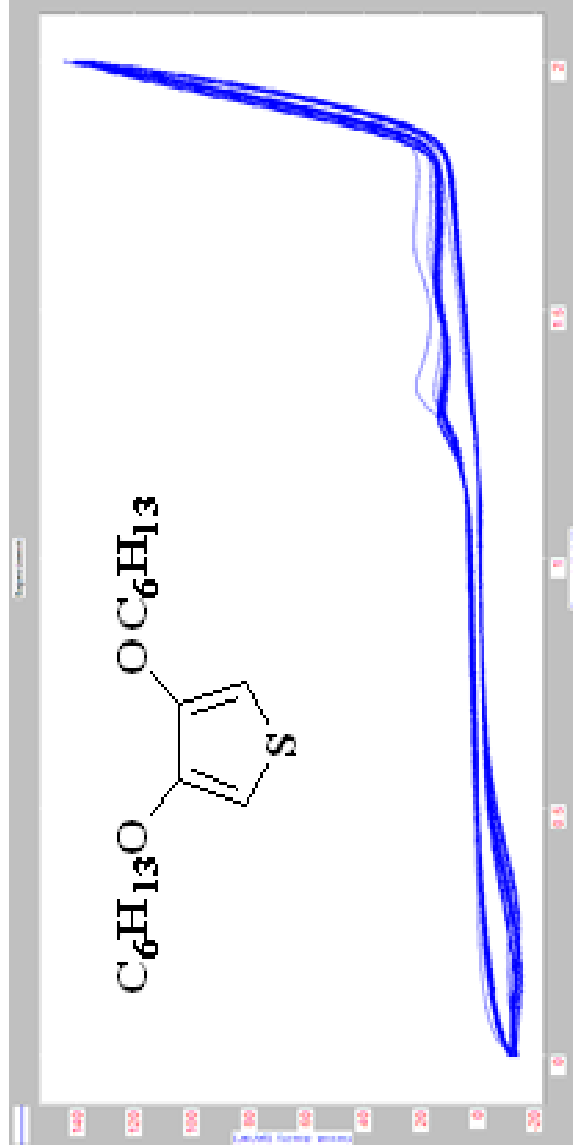




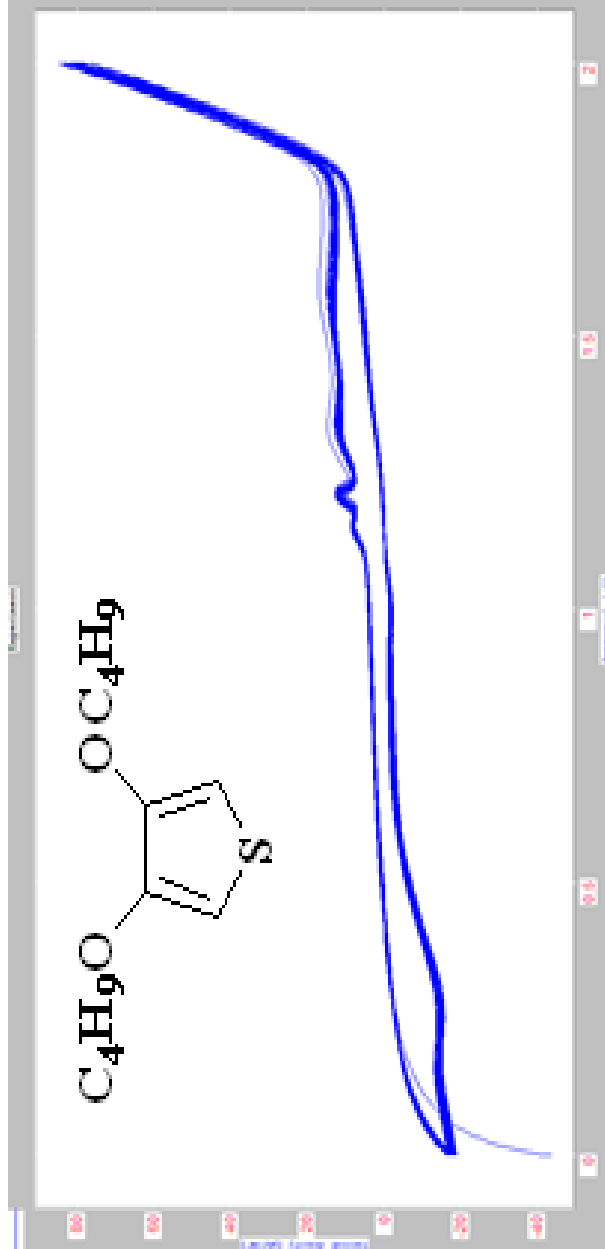
# EK 46 3',4'-Bis(heksiloksi)-2,2':5'2''-tertiyofenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



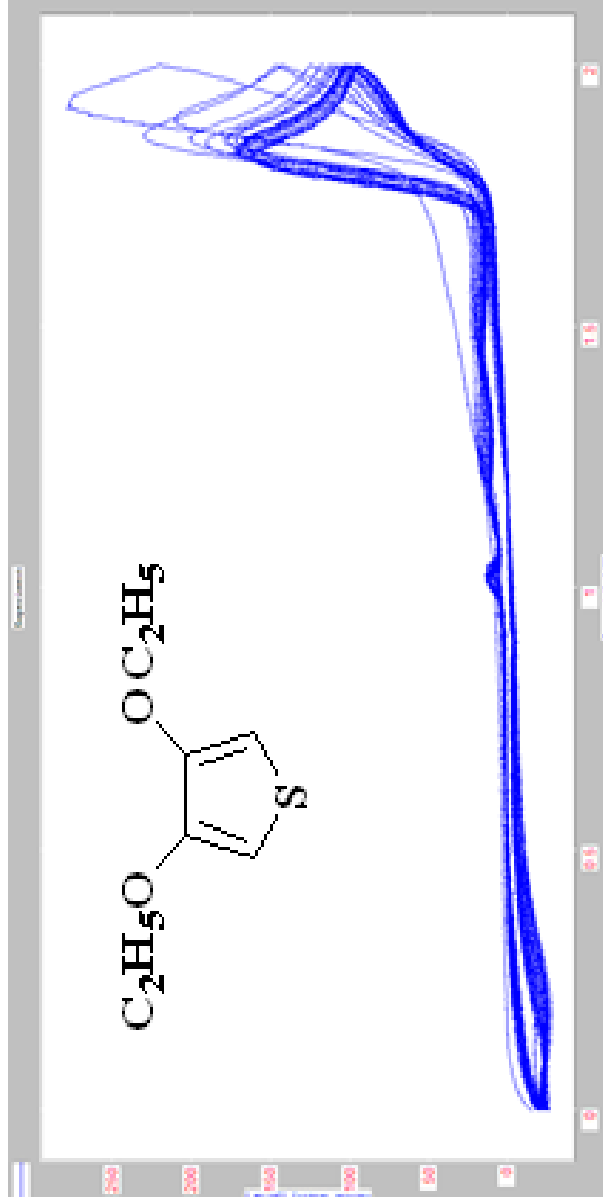
**EK 47 3,4-Bis(hekziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı**



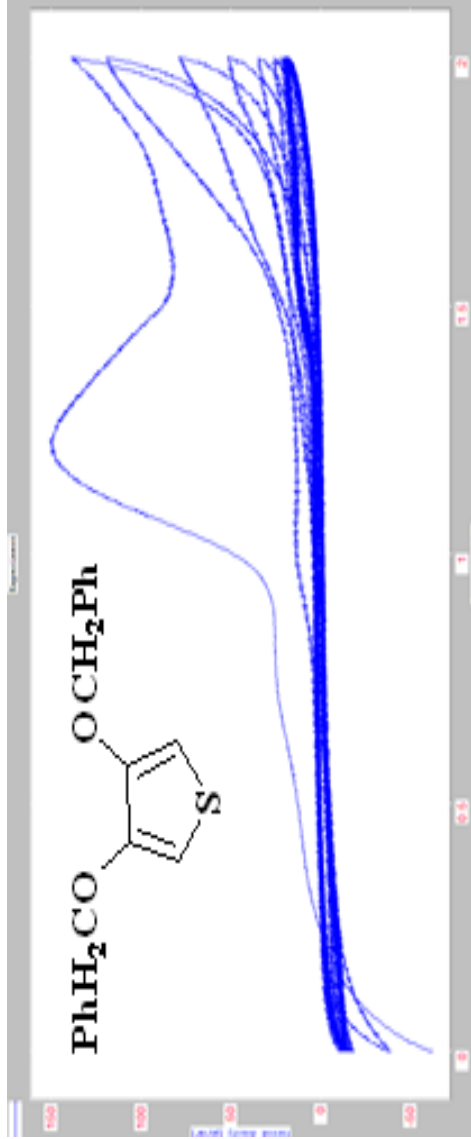
## EK 48 3,4-Dibütoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı



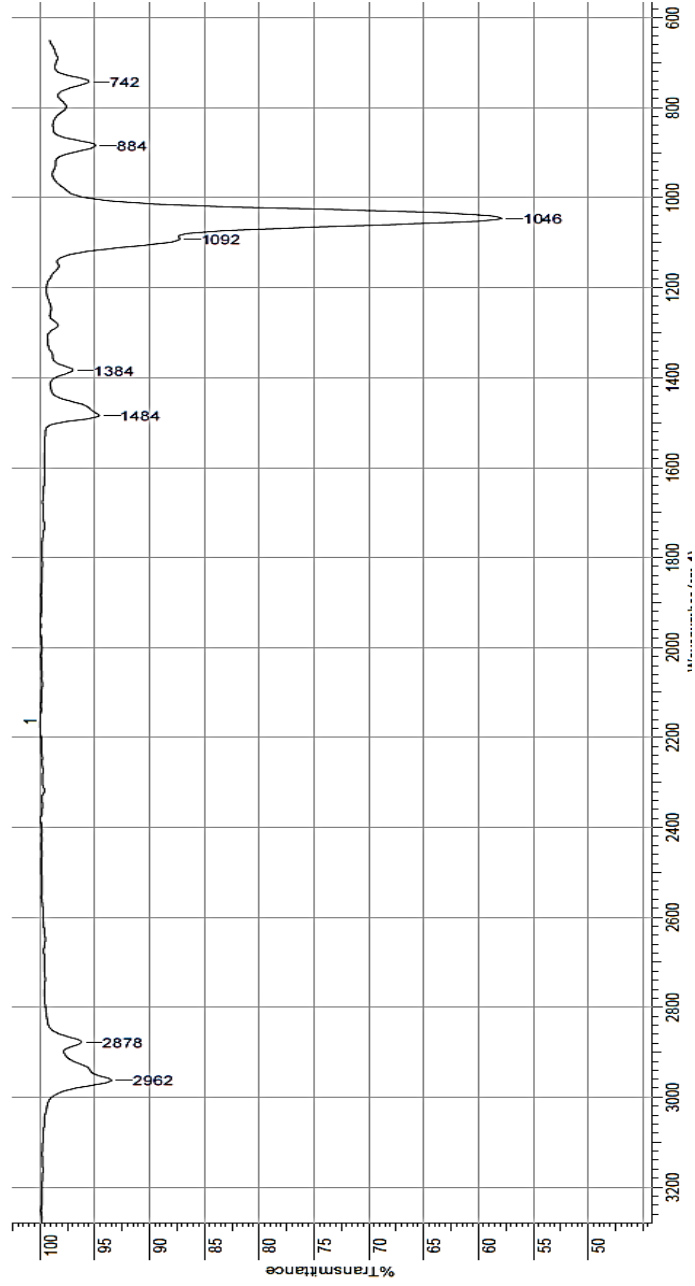
## EK 49 3,4-Dietoksitiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı



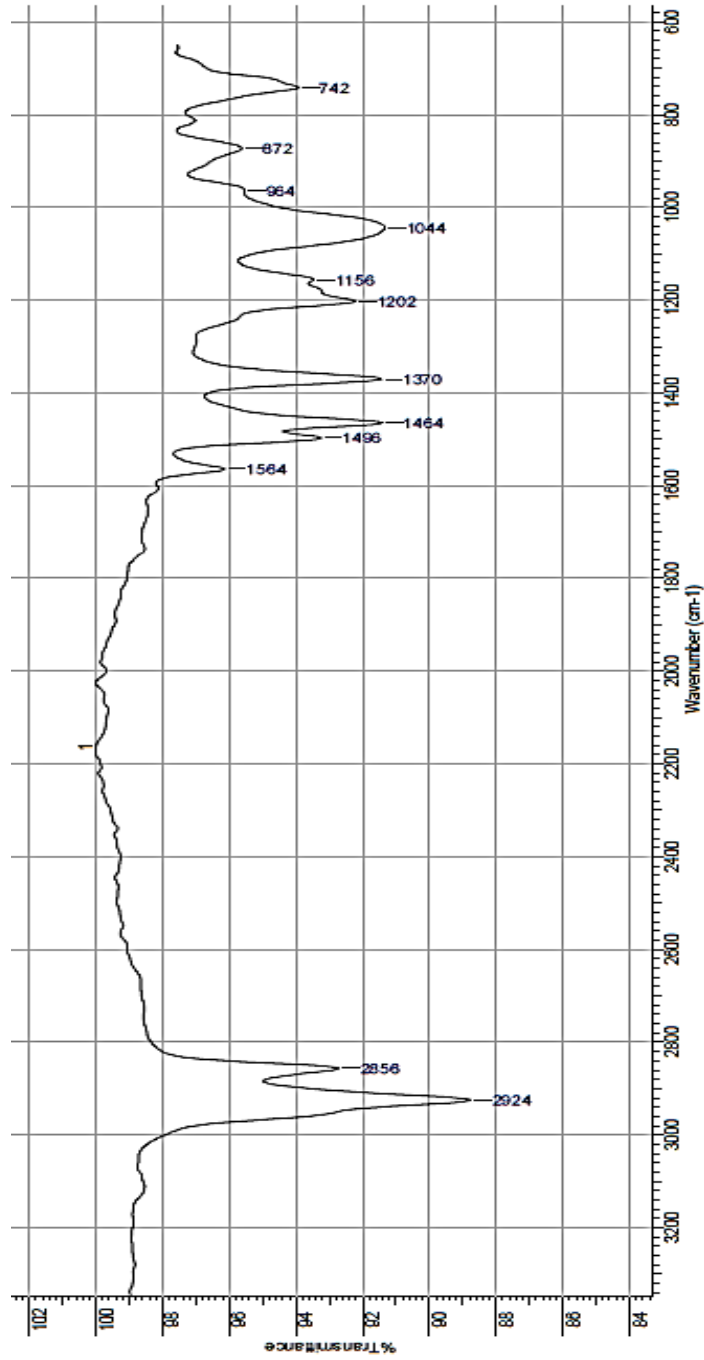
**EK 50 3,4-Bis(benziloksi)tiyofenin Dönüşümlü Voltamogramı**



## EK 51 Poli(3,4-bis(hekziloksi)-2,2':5',2''-tertiyofen)'in IR Spektrumu



## EK 52 Poli(3,4-bis(oktiloksi)tiyofen)'in IR Spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melis AYKAN

Doğum yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 06.02.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Ömer Seyfettin Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2008-2012)  
Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, İşletme (2009- )

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2012-Temmuz 2015)