

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ELEKTROKROMİK VE FOTOVOLTAİK MALZEMELER İÇİN DONÖR-
AKSEPTÖR GRUPLAR İÇEREN PİROL VE TİYOFEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI**

Gülbin KURTAY

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

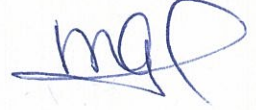
2014

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Gülbin KURTAY tarafından hazırlanan “Elektrokromik ve Fotovoltaik Malzemeler için Donör-Akseptör Gruplar İçeren Pirol ve Tiyofen Türevlerinin Sentezi ve Polimerlerinin Hazırlanması” adlı tez çalışması 20/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

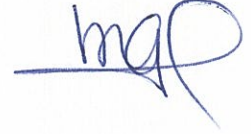


Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Nermin ERTAN
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Pervin ÜNAL CİVCİR
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Emine KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

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.

24.01.2014



Gülbin KURTAY

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKROMİK VE FOTOVOLTAİK MALZEMELER İÇİN
DONÖR-AKSEPTÖR GRUPLAR İÇEREN PİROL VE TİYOFEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI

Gülbin KURTAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Bu tez çalışmasında, donör-akseptör gruplar içeren yeni 3,4-alkilendioksitiyofen (ADOT) ve 3,4-alkilendioksipiról (ADOP) türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri incelenmiştir.

Araştırmanın ilk bölümü, hedef monomerlerin eldesinde çıkış maddesi olarak kullanılan 3-brommetiltiyofen, dietil 1-alkil-3,4-dihidroksipiról-2,5-dikarboksilat ve dietil 3,4-dihidroksi tiyofen-2,5-dikarboksilat sentezini içermektedir. İkinci aşamada, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin, 1,2-bis(brommetil)benzen, 2,2'-(etilendioksi)dietil ditosilat ve diğer reaktifler sentezlenerek, ilk aşamada elde edilen pirol ve tiyofen diester türevleriyle nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen diester türevlerinin hidroliz ve akabinde gerçekleştirilen dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda hedeflenen ADOT ve ADOP türevleri elde edilmiştir. Son olarak, sentezlenen monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri incelenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları uygun spektral analiz yöntemleri (FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve element analizi) kullanılarak aydınlatılmıştır.

Hesaplamalı kimya çalışmaları kapsamında, HF ve B3LYP yöntemleriyle, farklı temel kümeler kullanılarak, pirol halkası ve oligomerlerinin E_{HF} (Hartree-Fock enerjisi), E_{ZPTE} (sıfır noktası titreşim enerjisi) ve E_T (toplam enerji) belirlenmiştir. Bant aralığı enerji değerlerinin ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) monomerden ($n=1$), nonamere ($n=9$) doğru, düzgün bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Bağ uzunluğu, dihedral açı ve dipol moment hesaplamalarının sonuçları, tek ve çift sayılı oligomerlerin kendi içinde uyumlu olduğunu göstermektedir.

Ocak 2014, 514 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, ADOT, ADOP, hesaplamalı kimya, HF, DFT.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS OF PYRROLE AND THIOPHENE DERIVATIVES CONTAINING
DONOR-ACCEPTOR GROUPS FOR ELECTROCHROMIC AND
PHOTOVOLTAIC MATERIALS AND PREPARATION OF THEIR POLYMERS

Gülbin KURTAY

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

In this thesis, synthesis and electrochemical polymerization of new 3,4-alkylenedioxythiophene (ADOT) and 3,4-alkylenedioxy pyrrole (ADOP) derivatives containing donor-acceptor groups have been investigated.

The first part of the research includes the synthesis of 3-bromomethylthiophene, diethyl 1-alkyl-3,4-dihydropyrrole-2,5-dicarboxylate and diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate which were used as starting material in the synthesis of target monomers. In the second stage; 2,3-bis(bromomethyl)quinoxaline, 1,2-bis(bromomethyl)benzene, 2,2'-(ethylenedioxy)diethyl ditosylate and other reagents were synthesized and their nucleophilic substitution reactions were successfully performed by using pyrrole and thiophene diester derivatives. As a result of hydrolysis and subsequent decarboxylation reactions of the gathered diester derivatives, the intended ADOT and ADOP derivatives were obtained. Finally, electrochemical polymerization of the obtained monomers were investigated. Structures of the new compounds were characterized by appropriate spectroscopic methods (FT-IR, GC-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and elemental analysis).

Within the scope of the computational chemistry studies, by using HF and DFT methods with different basis sets, E_{HF} (Hartree-Fock energy), E_{ZPTE} (zero-point vibrational energy) and E_{T} (total energy) of pyrrole ring and its oligomers were determined. It was observed that the band gap energy values ($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$) were decreasing from monomer ($n=1$) to nonamer ($n=9$) in a proper way. Results of the calculations of bond length, dihedral angle and dipole moment mark that odd and even numbered oligomers proceed within themselves with consistency.

January 2014, 514 pages

Key Words: Conducting polymer, ADOT, ADOP, computational chemistry, HF, DFT.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın, hazırlanması ve yürütülmesi için bana bütün olanakları sağlayan, araştırırken sorgulamayı öğreten ve eğitim hayatımın bu önemli aşamasında, değerli bilgileri ve önerileri ile desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ'ye (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Teorik çalışmalarımı yönlendiren ve araştırmalarımnda yol gösterici olan, herşeyin ötesinde, manevi desteğini her zaman hissettiğim, değerli hocam Prof. Dr. Pervin ÜNAL CİVCİR'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), tez sürecimde değerli bilgi ve önerileriyle yön gösteren Prof. Dr. Fatma Sevin DÜZ'e (Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), doktoram sürecinde, sentezini gerçekleştirdiğim monomerlerden hazırlanan polimerlerin spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin belirlenmesinde, laboratuvar olanaklarından istifade etmemi sağlayarak, çalışmalarımna katkıda bulunan Doç. Dr. Metin AK'a (Pamukkale Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), spektral analizlerimin alınmasında gösterdiği yardımlardan ötürü Prof. Dr. Hakan GÖKER'e (Ankara Üniversitesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), yardımları ve destekleri için saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca aynı laboratuvar ortamını, fakülte yerleşkesini paylaştığım hocalarıma, arkadaşlarıma ve Arş. Gör. Duygu BAYRAMOĞLU'na yardımları için teşekkür ederim. Pamukkale Üniversitesi'nde lisansüstü eğitimine devam etmekte olan Tuğba SOĞANCI'ya elektrokimyasal polimerleştirme çalışmalarımnda destek ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Cam Atölyesi'nde görev yapmakta olan Ramazan AKSOY'a cam malzemelerimin hazırlanmasında gösterdiği emek için teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında destekleri ve özverileriyle hayat bulduğum değerli annem Günnur KURTAY, babam Levent KURTAY, kardeşim Aydoğan KURTAY, sevgiyle ve özlemle andığım rahmetli teyzem Binnur ÖZBAYOĞLU'na; emekleri, sonsuz sevgileri ve anlayışları için minnettarım.

Tezin düzenlenmesinde ve basımında gösterdikleri emek ve içten yardımlarından ötürü Ertan SERAY'a ve değerli eşi Yasemin SERAY'a çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimimi, TÜBİTAK-BİDEB tarafından düzenlenen 2228 – Son Sınıf Lisans Öğrencileri için Yurtiçi Lisansüstü (Yüksek Lisans-Doktora) Burs Programı kapsamında, bursiyer olarak aldığım destekle tamamlamaktayım. BİDEB Daire Başkanlığına desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, süreç boyunca yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen TÜBİTAK Doktora bursiyerleri ile ilgili sorumlu personeli Dr. Osman Nuri KUREŞ'e, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gülbin KURTAY
Ankara, Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Genel Bilgiler ve Tarihçe	3
2.2 İletken Polimerler.....	4
2.3 İletkenlik Mekanizması	7
2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	13
2.4.1 Alan etkili transistörler (FET)	13
2.4.2 Organik ışık saçan diyotlar (OLED)	15
2.4.3 Yüze kaplamaları	17
2.4.4 Şarj edilebilir piller, kontrollü ilaç salınım sistemleri	18
2.4.5 Fotovoltaik hücreler; güneş pilleri ve süperkapasitörler	20
2.4.6 Elektrokromik cihazlar ve antistatik malzemeler.....	22
2.4.7 Yapay kaslar ve enzim tutuklama	24
2.4.8 Plastik çip	25
2.4.9 Ayırma teknolojileri.....	26
2.4.10 Fiziksel ve kimyasal sensörler	27
2.5 İletken Polimerlerin Sentezi	28
2.5.1 Kimyasal polimerleştirme	29
2.5.2 Elektrokimyasal polimerleştirme	31
2.6 Polipirol ve Politiyofen İletken Polimerlerinin Genel Özellikleri.....	34
2.6.1 Polipirolün sentezi ve özellikleri	34
2.6.2 Politiyofenin sentezi ve özellikleri.....	37
2.6.3 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) sentezi ve özellikleri	40
2.7 Donör ve Akseptör Gruplar İçeren İletken Polimerler	43
2.8 Hesaplamalı Kimya	45
2.8.1 Hesaplamalı kimya çalışmalarında kullanılan yöntemler	47
2.8.1.1 HF-SCF yöntemi	50
2.8.1.2 Temel kümeler	51
2.8.1.3 Ab initio teorisi	53
2.8.1.4 Hartree Fock ötesi yöntemler.....	53
2.8.1.5 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)	55
2.8.1.6 Yarıdeneyysel yöntemler	56
2.9 Kaynak Araştırması.....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	94
3.1 Materyal	94
3.1.1 Spektral analizler	94
3.1.2 Kimyasal maddeler ve diğer malzemeler	96

3.2 Yöntem	98
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	106
4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	106
4.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-alkil-3,4- dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat sentezi.....	106
4.1.1.1 Dietil 2,2'-tiyodiasetat (20) sentezi.....	107
4.1.1.2 Dietil N-bütül iminodiasetat (192) sentezi.....	108
4.1.1.3 Dimetil N-metil iminodiasetat (193) sentezi.....	109
4.1.1.4 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (121) sentezi	110
4.1.1.5 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (194) sentezi.....	112
4.1.1.6 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (195) sentezi	113
4.1.2 Çıkış maddesi olarak kullanılacak halojen ve tosilat içeren bileşiklerin sentezi.....	115
4.1.2.2 2,2'-(Etilendioksi)dietil ditosilat (196) sentezi	116
4.1.2.3 2,3-Bis(brommetil)kinoksalin (176) sentezi	117
4.1.2.4 1,2-Bis(brommetil)benzen (197) sentezi	118
4.1.2.5 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan (198) sentezi.....	119
4.1.2.6 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen (200) sentezi.....	120
4.2 Eter Köprülü Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi	122
4.2.1 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen (M1) sentezi	122
4.2.2 6-Bütül-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol (M2) sentezi.....	123
4.2.2.1 Dietil 6-bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7- dikarboksilat (201) sentezi	123
4.2.2.2 6-Bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilik asit (202) sentezi	124
4.2.2.3 6-Bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol (203) sentezi	125
4.2.3 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol (M3) sentezi	127
4.2.3.1 Dietil 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8- dikarboksilat (204) sentezi	127
4.2.3.2 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8- dikarboksilik asit (205) sentezi	128
4.2.3.3 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol (206) sentezi	129
4.2.4 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol (M4) sentezi	131
4.2.4.1 Dietil 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9- dikarboksilat (207) sentezi	131
4.2.4.2 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9- dikarboksilik asit (208) sentezi	132
4.2.4.3 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol (209) sentezi	133
4.2.5 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H- [1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol (M5) sentezi.....	134
4.2.5.1 Dietil 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H- [1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilat (210) sentezi	134
4.2.5.2 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H- [1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilik asit (211) sentezi	135

4.2.5.3 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H- [1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol (212) sentezi	136
4.2.6 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin (M6) sentezi	138
4.2.6.1 Dietil 2-bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin-1,3-dikarboksilat (213) sentezi	138
4.2.6.2 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (214) sentezi	139
4.2.6.3 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin (215) sentezi	140
4.2.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin (M7) sentezi	142
4.2.7.1 Dietil 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin-1,3-dikarboksilat (216) sentezi	142
4.2.7.2 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (217) sentezi	143
4.2.7.3 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7- b]kinoksalin (218) sentezi	144
4.2.8 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol (M8) sentezi	145
4.2.8.1 Dietil 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3- dikarboksilat (219) sentezi	146
4.2.8.2 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3- dikarboksilik asit (220) sentezi	147
4.2.8.3 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol (221) sentezi	148
4.2.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol (M9) sentezi	149
4.2.9.1 Dietil 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol- 1,3-dikarboksilat (222) sentezi	149
4.2.9.2 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3- dikarboksilik asit (223) sentezi	150
4.2.9.3 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol (224) sentezi	151
4.2.10 5,10-Dihidrobenezof[tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan (M10) sentezi	152
4.2.10.1 Dietil 5,10-Dihidrobenezof[tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3- dikarboksilat (225) sentezi	152
4.2.10.2 5,10-Dihidrobenezof[tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilik asit (226) sentezi	153
4.2.10.3 5,10-Dihidrobenezof[tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan (227) sentezi	154
4.2.11 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol (M11) sentezi.....	155
4.2.11.1 Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5'] benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilat (228) sentezi	155

4.2.11.2	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol- 8,10-dikarboksilik asit (229) sentezi	156
4.2.11.3	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol (230) sentezi	157
4.2.12	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol (M12) sentezi.....	159
4.2.12.1	Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol- 8,10-dikarboksilat () sentezi	159
4.2.12.2	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol- 8,10-dikarboksilik asit (231) sentezi	160
4.2.12.3	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol (232) sentezi	161
4.2.13	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]dioksosin (M13) sentezi	162
4.2.13.1	Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2- f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilat (233) sentezi:	163
4.2.13.2	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilik asit (234) sentezi:	164
4.2.13.3	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]dioksosin (235) sentezi:	165
4.2.14	7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H- benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c]pirol (M14) sentezi	166
4.2.14.1	Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H- benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilat (236) sentezi	166
4.2.14.2	7,8-Bütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3- c]pirol-1,3-dikarboksilik asit (237) sentezi	167
4.2.14.3	7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H- benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c]pirol (238) sentezi	168
4.2.15	7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin (M15) sentezi.....	169
4.2.15.1	Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksin-1,3-dikarboksilat (239) sentezi	169
4.2.15.2	7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin- 1,3-dikarboksilik asit (240) sentezi	170
4.2.15.3	7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin (241) sentezi	171
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	173
5.1	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	175
5.2	Eter Köprülü Tiyofen ve Pirol Türevlerinin Sentezi	198
5.2.1	1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin (Monomer-1, M ₁) sentezi	198

5.2.2 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün (Monomer-2, M ₂) sentezi	200
5.2.3 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün (Monomer- 3, M ₃) sentezi.....	207
5.2.4 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün (Monomer-4, M ₄) sentezi	212
5.2.5 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H- [1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün (Monomer-5, M ₅) sentezi	217
5.2.6 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7- b]kinoksalinin (Monomer-6, M ₆) sentezi	222
5.2.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7- b]kinoksalinin (Monomer-7, M ₇) sentezi	227
5.2.8 2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün (Monomer-8, M ₈) sentezi	232
5.2.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün (Monomer-9, M ₉) sentezi	237
5.2.10 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın (Monomer-10, M ₁₀) sentezi	241
5.2.11 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün (Monomer-11, M ₁₁) sentezi.....	246
5.2.12 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H- [1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol (M ₁₂) sentezi.....	251
5.2.13 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]dioksosinin (Monomer-13, M ₁₃) sentezi	256
5.2.14 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H- benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün (Monomer-14, M ₁₄) sentezi	260
5.2.15 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksinin (Monomer-15, M ₁₅) sentezi.....	264
5.3 Sentezlenen Monomerlerden Elektrokimyasal Yöntemle Elde Edilen Polimerlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	268
5.3.1 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin (Monomer-1, M ₁) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	268
5.3.2 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün (Monomer-2, M ₂) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	276
5.3.3 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün (Monomer 3, M ₃) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	281
5.3.4 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün (Monomer 4, M ₄) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	286
5.3.5 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokza siklododesino[2,3-c]pirol (Monomer 5, M ₅) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	290

5.3.6 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin (Monomer-6, M6) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	292
5.3.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin (Monomer-7, M7) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	301
5.3.8 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün (Monomer-8, M8) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	306
5.3.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün (Monomer-9, M9) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	311
5.3.10 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]diokso[10,11]pirolün (Monomer-10, M10) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	316
5.3.11 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün (Monomer-11, M11) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	322
5.3.12 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] diokso[2,3-c]pirolün (Monomer 12, M12) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	324
5.3.13 2,3,6,12-Tetrahidro-[1,4]diokso[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]diokso[10,11]pirolün (Monomer-13, M13) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	327
5.4. Hesaplamalı Kimya Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirme	329
5.4.1 Pirel ve oligomerlerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi.....	331
5.4.1.1 Enerji farkı değerlerinin (ΔE) hesaplanması ve değerlendirme	331
5.4.1.2 Bant aralığı değerlerinin (ΔE_{bant}) hesaplanması ve değerlendirme.....	337
5.4.1.3 Dipol moment değerlerinin (μ) hesaplanması ve değerlendirme.....	342
5.4.1.4 Bağ uzunluğu, kısmi yük, toplam yük ile dihedral açı değerlerinin hesaplanması ve değerlendirme.....	345
KAYNAKLAR	349
EKLER.....	366
Ek 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın FT-IR Spektrumu	374
Ek 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu	375
Ek 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın 1H -NMR Spektrumu	376
Ek 4 Dietil N-bütül iminodiasetatın FT-IR Spektrumu.....	377
Ek 5 Dietil N-bütül iminodiasetatın Kütle Spektrumu	378
Ek 6 Dietil N-bütül iminodiasetatın 1H -NMR Spektrumu	379
Ek 7 Dimetil N-metil iminodiasetatın FT-IR Spektrumu.....	380
Ek 8 Dimetil N-metil iminodiasetatın Kütle Spektrumu	381
Ek 9 Dimetil N-metil iminodiasetatın 1H -NMR Spektrumu	382
Ek 10 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	383
Ek 11 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	384

Ek 12	Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu.....	385
Ek 13	Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	386
Ek 14	Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu.....	387
Ek 15	Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu.....	388
Ek 16	Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	389
Ek 17	Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu.....	390
Ek 18	Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu.....	391
Ek 19	3-Brommetil tiyofenin Kütle Spektrumu	392
Ek 20	3-Brommetil tiyofenin ¹ H-NMR Spektrumu	393
Ek 21	Trietilenglikol-p-ditosilatın FT-IR Spektrumu	394
Ek 22	Trietilenglikol-p-ditosilatın ¹ H-NMR Spektrumu.....	395
Ek 23	2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin FT-IR Spektrumu	396
Ek 24	2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin Kütle Spektrumu.....	397
Ek 25	2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	398
Ek 26	1,2-Bis(brommetil)benzenin FT-IR Spektrumu	399
Ek 27	1,2-Bis(brommetil)benzenin Kütle Spektrumu	400
Ek 28	6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu.....	401
Ek 29	6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın Kütle Spektrumu.....	402
Ek 30	6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın ¹ H-NMR Spektrumu.....	403
Ek 31	1,2-Dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu	404
Ek 32	1,2-Dibütoksibenzenin Kütle Spektrumu.....	405
Ek 33	1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu	406
Ek 34	1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin Kütle Spektrumu.....	407
Ek 35	1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin ¹ H-NMR Spektrumu.....	408
Ek 36	1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin FT-IR Spektrumu.....	409
Ek 37	1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin Kütle Spektrumu	410
Ek 38	1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin ¹ H-NMR Spektrumu	411
Ek 39	Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirrol-5,7-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	412
Ek 40	Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirrol-5,7-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	413
Ek 41	Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirrol-5,7-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	414
Ek 42	6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirrol-5,7-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	415
Ek 43	6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirrol-5,7-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	416

Ek 44	6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu.....	417
Ek 45	6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	418
Ek 46	6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu.....	419
Ek 47	Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	420
Ek 48	Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	421
Ek 49	Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	422
Ek 50	7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	423
Ek 51	7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu.....	424
Ek 52	7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	425
Ek 53	7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu.....	426
Ek 54	Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	427
Ek 55	Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	428
Ek 56	Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	429
Ek 57	8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	430
Ek 58	8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu.....	431
Ek 59	8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	432
Ek 60	8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu	433
Ek 61	Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	434
Ek 62	Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	435
Ek 63	Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	436
Ek 64	12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilik asidin FT-IR Spektrumu	437
Ek 65	12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu	438

Ek 66	12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	439
Ek 67	12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu.....	440
Ek 68	Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	441
Ek 69	Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	442
Ek 70	Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	443
Ek 71	2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	444
Ek 72	2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin FT-IR Spektrumu	445
Ek 73	2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin Kütle Spektrumu	446
Ek 74	2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	447
Ek 75	2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin ¹³ C-NMR Spektrumu	448
Ek 76	Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	449
Ek 77	Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	450
Ek 78	Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	451
Ek 79	2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	452
Ek 80	2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin FT-IR Spektrumu	453
Ek 81	2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin Kütle Spektrumu	454
Ek 82	2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	455
Ek 83	Dietil 2-bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	456
Ek 84	Dietil 2-bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	457
Ek 85	Dietil 2-bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	458
Ek 86	2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	459
Ek 87	2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu.....	460
Ek 88	2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	461
Ek 89	2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu	461

Ek 90	2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ¹³ C-NMR Spektrumu	462
Ek 91	Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	464
Ek 92	Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	465
Ek 93	2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	466
Ek 94	2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu.....	467
Ek 95	2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	468
Ek 96	2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu	469
Ek 97	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	470
Ek 98	Dietil 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	471
Ek 99	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	472
Ek 100	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	473
Ek 101	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu	474
Ek 102	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın Kütle Spektrumu	475
Ek 103	Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın ¹ H-NMR Spektrumu	476
Ek 104	Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu.....	477
Ek 105	Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	478
Ek 106	Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	479
Ek 107	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	480
Ek 108	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu	481
Ek 109	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	482
Ek 110	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu.....	483
Ek 111	9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	484

Ek 112	Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5'] benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	485
Ek 113	Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5'] benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	486
Ek 114	Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5'] benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹ H- NMR Spektrumu.....	487
Ek 115	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu	488
Ek 116	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu	489
Ek 117	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu.....	490
Ek 118	9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün ¹ H-NMR Spektrumu.....	491
Ek 119	Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2- f]tiyeno[3,4-b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	492
Ek 120	Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2- f]tiyeno[3,4-b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	493
Ek 121	Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2- f]tiyeno[3,4-b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	494
Ek 122	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit FT-IR Spektrumu.....	495
Ek 123	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit FT-IR Spektrumu.....	496
Ek 124	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit Kütle Spektrumu	497
Ek 125	2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4- b][1,4]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit ¹ H-NMR Spektrumu	498
Ek 126	Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4] diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	499
Ek 127	Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4] diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu.....	500
Ek 128	Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4] diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın ¹ H-NMR Spektrumu	501
Ek 129	7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H- benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT- IR Spektrumu.....	502
Ek 130	Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4] diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu	503
Ek 131	Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4] diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu	504

Ek 132 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu	505
Ek 133 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu.....	506
Ek 134 Süstitüent içermeyen pirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları.....	507
Ek 135 N-Metilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları.....	508
Ek 136 N-Etilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları	509
Ek 137 N-Propilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları	510
Ek 138 N-Bütilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları	511
ÖZGEÇMİŞ.....	512

SİMGELER DİZİNİ

°C	Celcius
S	Siemens
μ	Dipol Moment
a	Altılı
b	Beşli
d	Dörtlü
g	Geniş
i	İkili
oş	Orta Şiddetli
pç	Pik Çokluğu
ş	Şiddetli
t	Tekli
ü	Üçlü
z	Zayıf

Kısaltmalar

AcOH	Asetik asit
ADOP	3,4-Alkilendioksipirrol
ADOT	3,4-Alkilendioksitiyofen
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
DHT	Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat
DMF	N,N'-Dimetilformamit
DTA	Diferansiyel Taramalı Analiz
EC	Elektrokromik Cihaz
EDOP	3,4-Etilendioksipirrol
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
Eg	Değerlik Bandı ile İletkenlik Bandı Arasındaki Enerji Farkı
FET	Alan Etkili Transistör
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektrometresi

GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
¹ 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
ProDOP	3,4-Propilendioksipirrol
ProDOT	3,4-Propilendioksitiyofen
PSS	Polistirensülfonat
PV	Fotovoltaik
TBABF ₄	Tetrabutilamonyum Tetrafloroborat
TGA	Termogravimetrik analiz
TMS	Tetrametilsilan
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Homopolimerleştirme ve kopolimerleştirme tepkimeleri	3
Şekil 2.2 İletken polimer konusunda gerçekleştirilen akademik çalışmalar	5
Şekil 2.3 Organik iletken polimerlere örnek bileşikler	7
Şekil 2.4 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde bant aralıkları	8
Şekil 2.5 Atomik ve moleküler orbitallerin gösterimi	9
Şekil 2.6 İletken polimer örneklerinde bant aralığı değerine konjügasyonun etkisi	11
Şekil 2.7 Poliasetilen molekülünde konjügasyon hataları	12
Şekil 2.8 Alan etkili transistörlerin (FET) çalışma prensibi	14
Şekil 2.9 FET materyali olarak kullanılan monomer örnekleri	15
Şekil 2.10 Organik ışık saçan diyotların (OLED) çalışma prensibi	16
Şekil 2.11 OLED ekran teknolojisi kullanılan ürünlere örnekler	17
Şekil 2.12 OLED materyali olarak kullanılan polimer örnekleri	17
Şekil 2.13 Tuzlu suda 3 sene boyunca bekletilen polianilin kaplı çelik numunesi	18
Şekil 2.14 Polipirol ve dopant anyonunun redoks davranışı	19
Şekil 2.15 Güneş pili yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri	21
Şekil 2.16 Elektrokromik cihaz yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri	22
Şekil 2.17 Elektrokromik cihazların çalışma prensibi	23
Şekil 2.18 Yapay kas olarak kaliksaren kullanımı	24
Şekil 2.19 Enzim tutuklamasında kullanılan monomer örneği	25
Şekil 2.20 Plastik çip	26
Şekil 2.21 Politiyofenin NH ₃ ve CO ₂ için gaz sensörü olarak kullanımı	27
Şekil 2.22 İletken polimer ile tespit edilebilen VHOC örneği	28
Şekil 2.23 Piyrolün kimyasal polimerleştirme tepkimesi	30
Şekil 2.24 2,5-Dibromtiyofenin kimyasal polimerleştirme tepkimesi	30
Şekil 2.25 Elektrokimyasal polimerleştirmede kullanılan üç elektrot sistemi	31
Şekil 2.26 Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile politiyofen eldesi	32
Şekil 2.27 Tiyofenin anodik polimerleştirme tepkimesi için önerilen mekanizma	33
Şekil 2.28 Piyrol monomerinin kimyasal yapısı	34
Şekil 2.29 Piyrolün elektrokimyasal polimerleştirme mekanizması	35
Şekil 2.30 Nötral polipirol	36
Şekil 2.31 Yükseltgenmiş polipirol	36
Şekil 2.32 Polipirolün yükseltgenme - indirgenme mekanizması	37
Şekil 2.33 Tiyofen monomerinin kimyasal yapısı	37
Şekil 2.34 Tertienil ve biyotinin kimyasal yapısı	39
Şekil 2.35 EDOT sentezi	40
Şekil 2.36 PEDOT ve PITN yapıları	41
Şekil 2.37 EDOT'un dönüşümlü voltamogramı ve PEDOT'un optoelektrokimyasal spektrumu ile renk değişimi	43
Şekil 2.38 Donör – Akseptör Bileşiklerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri	44
Şekil 2.39 HF-SCF metodunda RHF ve UHF teknikleri	51
Şekil 2.40 GFT ve Slater tipi fonksiyonlar	52
Şekil 2.41 Violojenlerin genel formülü	58
Şekil 2.42 Furan ve tiyofen içeren oligomerlerin sentezi	60
Şekil 2.43 Tiyofen, 3-metiltiyofen, 3-etiltiyofen	61

Şekil 2.44	Politiyofen paradoksu.....	61
Şekil 2.45	Yükseltgen polimerleşme tepkimesinde pirol için olası eşleşme türleri.....	62
Şekil 2.46	Poli(DBTT) sentezi	63
Şekil 2.47	3-Süstitüe pirol türevlerinin örnek sentez yöntemi	64
Şekil 2.48	N-Organil pirol türevlerinin örnek sentez yöntemi	65
Şekil 2.49	7 3-(2-Metoksietil)tiyofen sentezi.....	65
Şekil 2.50	3-{[4-(tiyen-3-il-metoksi)fenoksi]metil}tiyofen sentezi.....	66
Şekil 2.51	PMMT, PEMT, PBEMT polimerleri	67
Şekil 2.52	3-Alkil süstitüe tiyofen türevlerine örnek bileşikler	67
Şekil 2.53	3-Aril süstitüe tiyofen türevlerine örnek bileşikler	68
Şekil 2.54	3-Süstitüe tiyofen türevlerinde köprü metilen grupları.....	69
Şekil 2.55	Kaynaşmış halkalı tiyofen – pirol türevi monomere örnekler	71
Şekil 2.56	İzotiyanaften sentezi.....	72
Şekil 2.57	Poli(izotiyanaften) için rezonans yapıları	73
Şekil 2.58	5,6-(Metilendioksi)izotiyanaften sentezi.....	73
Şekil 2.59	5-Desilizotiyanaften	74
Şekil 2.60	2,3-Dihekziltiyeno[3,4-b]pirazin sentezi	75
Şekil 2.61	1,3-(Ditiyofen-2-il)benzo[c]tiyofen sentezi	76
Şekil 2.62	Nafto[2,3-c]tiyofen ve 1,3-di(tiyofen-2-il)nafto[2,3-c]tiyofen	76
Şekil 2.63	5,7-Di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,4-b]pirazin ve türevleri	77
Şekil 2.64	2,5-Di(2-tiyenil)piridino[c]tiyofen sentezi.....	77
Şekil 2.65	Tiyeno[3,4-c][1,2,5]tiyadiazol türevinin sentezi.....	78
Şekil 2.66	1,2,5-Tiyadiazol ve benzobis(1,2,5-tiyadiazol) türevlerinin sentezi.....	79
Şekil 2.67	3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	79
Şekil 2.68	EDOT sentezi (Gronendaal vd. 2000).....	80
Şekil 2.69	EDOT sentezi (Kieseritzky vd. 2004).....	81
Şekil 2.70	EDOT sentezi (Wang vd. 2009).....	81
Şekil 2.71	EDOT ve EDOS sentezi (Das vd. 2010).....	82
Şekil 2.72	Eter değişimi tepkimesi.....	83
Şekil 2.73	Mitsunobu tepkimesiyle EDOT ve türevlerinin sentezi.....	83
Şekil 2.74	Mitsunobu tepkimesi ile ProDOT ve türevlerinin sentezi.....	84
Şekil 2.75	Mitsunobu tepkimesi ile 1,3-DimetilProDOT sentezi	85
Şekil 2.76	Mitsunobu tepkimesi ile EDOP ve türevlerinin sentezi.....	85
Şekil 2.77	Mitsunobu tepkimesi ile ProDOP ve türevlerinin sentezi.....	86
Şekil 2.78	(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il) metanol ve 3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin-3-ol sentezi	86
Şekil 2.79	3,4-Etilendioksitiyofen-bis-süstitüe kinoksalin türevinin sentezi	87
Şekil 2.80	PDBQEd sentezi.....	88
Şekil 2.81	PTBT sentezi	89
Şekil 2.83	D-A-tipi ditiyeniletilen bileşikleri.....	91
Şekil 2.84	Donör-akseptör-konjüge π sistemi içeren ditiyeniletilen türevinin sentezi.....	92
Şekil 3.1	Kuartz hücre içerisinde elektropolimerizasyon düzeneği	95
Şekil 3.2	İnert atmosferde elektropolimerizasyon düzeneği	96
Şekil 3.3	Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi	99
Şekil 3.4	Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat sentezi.....	100
Şekil 3.5	Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat sentezi.....	100

Şekil 3.6 3-Brommetiltiyofen sentezi.....	101
Şekil 3.7 2,2'-(Etilendioksi)dietil ditosilat sentezi.....	101
Şekil 3.8 2,3-Bis(brommetil)kinoksalin sentezi.....	101
Şekil 3.9 1,2-Bis(brommetil)benzen sentezi	101
Şekil 3.10 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan sentezi	101
Şekil 3.11 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen sentezi.....	101
Şekil 3.12 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen (Monomer-1: M1) sentezi	102
Şekil 3.13 EDOP mimetiği pirol türevlerinin (M2, M3, M4) sentezi	102
Şekil 3.14 Taç eter yapısı içeren pirol türevinin (M5) sentezi	102
Şekil 3.15 Kinoksalin halkası içeren pirol türevlerinin (M6, M7) sentezi.....	103
Şekil 3.16 Ksilen halkası içeren pirol türevlerinin (M8, M9) sentezi	103
Şekil 3.17 Ksilen halkası içeren tiyofen türevinin (M10) sentezi	103
Şekil 3.18 Benzodioksan halkası içeren pirol türevlerinin (M11, M12) sentezi.....	103
Şekil 3.19 Benzodioksan halkası içeren tiyofen türevinin (M13) sentezi.....	104
Şekil 3.20 Dialkoksibenzen halkası içeren pirol türevinin (M14) sentezi	104
Şekil 3.21 Dialkoksibenzen halkası içeren tiyofen türevinin (M15) sentezi.....	104
Şekil 5.1 Monomer-2-dikarboksilik asitin termogramı.....	204
Şekil 5.2 Monomer-3-dikarboksilik asitin termogramı.....	210
Şekil 5.3 Monomer-4-dikarboksilik asitin termogramı.....	215
Şekil 5.4 Monomer-5-dikarboksilik asitin termogramı.....	220
Şekil 5.5 Monomer-6-dikarboksilik asitin termogramı.....	225
Şekil 5.6 Monomer-7-dikarboksilik asitin termogramı.....	230
Şekil 5.7 Monomer-8-dikarboksilik asitin termogramı.....	235
Şekil 5.8 Monomer-9-dikarboksilik asitin termogramı.....	240
Şekil 5.9 Monomer-10-dikarboksilik asitin termogramı.....	244
Şekil 5.10 Monomer-11-dikarboksilik asitin termogramı.....	249
Şekil 5.11 Monomer-12-dikarboksilik asitin termogramı.....	254
Şekil 5.12 Monomer-13-dikarboksilik asitin termogramı.....	259
Şekil 5.13 Monomer-14-dikarboksilik asitin termogramı.....	264
Şekil 5.14 Monomer-15-dikarboksilik asitin termogramı.....	267
Şekil 5.15 Monomer-1'in dönüşümlü voltamogramı	269
Şekil 5.16 Monomer-1'in farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	270
Şekil 5.17 Polimer-1 filminin 400 nm ve 800 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi.....	271
Şekil 5.18 Polimer-1'in optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	272
Şekil 5.19 Monomer-1'in in-situ polimerleştirilmesi.....	273
Şekil 5.20 Polimer-1'in PEDOT ile hazırlanan elektrokromik cihazının optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi.....	275
Şekil 5.21 Polimer-1'in, PEDOT ile hazırlanan elektrokromik cihazının elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	276
Şekil 5.22 Monomer-2'nin dönüşümlü voltamogramları.....	277
Şekil 5.23 Polimer-2'nin optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	278
Şekil 5.24 Monomer-2'in farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	279
Şekil 5.25 Polimer-2 filminin 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	280
Şekil 5.26 Polimer-2 filminin redoks kararlılık çalışması.....	280

Şekil 5.27 Monomer-3'ün dönüşümlü voltamogramları.....	282
Şekil 5.28 Polimer-3'ün optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	283
Şekil 5.29 Monomer-3'ün farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	284
Şekil 5.30 Polimer-3 filminin 440 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi.....	285
Şekil 5.31 Polimer-3 filminin redoks kararlılık çalışması.....	285
Şekil 5.32 Monomer-4'ün dönüşümlü voltamogramları.....	287
Şekil 5.33 Polimer-4'ün optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	288
Şekil 5.34 Polimer-4 filminin 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	289
Şekil 5.35 Polimer-4 filminin redoks kararlılık çalışması.....	289
Şekil 5.36 Monomer-5'in dönüşümlü voltamogramları.....	291
Şekil 5.37 Polimer-5'in renk değişimi	291
Şekil 5.38 Polimer-5-co-pirol'ün renk değişimi.....	292
Şekil 5.39 Monomer-6'nın dönüşümlü voltamogramları.....	293
Şekil 5.40 Polimer-6'nın optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	294
Şekil 5.41 Polimer-6 filminin 1200 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	295
Şekil 5.42 Polimer-6 filminin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	296
Şekil 5.43 Polimer-6 filminin redoks kararlılık çalışması.....	296
Şekil 5.44 Pirolün (a) ve polimer-6 (b) filminin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları	297
Şekil 5.45 Polimer-6-co-pirolün optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	298
Şekil 5.46 Polimer-6-co-pirol filminin 1200 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	299
Şekil 5.48 Polimer-6-co-pirol filminin redoks kararlılık çalışması.....	301
Şekil 5.49 Monomer-7'nin dönüşümlü voltamogramları.....	302
Şekil 5.50 Polimer-7'nin optoelektrokimyasal spektrumu.....	303
Şekil 5.51 Polimer-7'nin renk değişimi	303
Şekil 5.52 Polimer-7 filminin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	304
Şekil 5.53 Polimer-7 filminin 405 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi.....	305
Şekil 5.54 Polimer-7'nin filminin redoks kararlılık çalışması	305
Şekil 5.55 Monomer-8'in dönüşümlü voltamogramları.....	307
Şekil 5.56 Polimer-8'in optoelektrokimyasal spektrumu.....	307
Şekil 5.57 Polimer-8'in renk değişimi	308
Şekil 5.58 Monomer-8'in farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	309
Şekil 5.59 Polimer-8 filminin 400 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi.....	310
Şekil 5.60 Polimer-8 filminin redoks kararlılık çalışması.....	310
Şekil 5.61 Polimer-8-co-EDOT'un dönüşümlü voltamogramı	311
Şekil 5.62 Monomer-9'un dönüşümlü voltamogramları.....	312
Şekil 5.63 Monomer-9'un dönüşümlü voltamogram verileri.....	313

Şekil 5.64 Polimer-9'un optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	314
Şekil 5.65 Monomer-9'un farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları	314
Şekil 5.66 Polimer-9 filminin 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi	315
Şekil 5.67 Polimer-9 filminin redoks kararlılık çalışması.....	315
Şekil 5.68 Monomer-10'un dönüşümlü voltamogramları.....	317
Şekil 5.69 Polimer-10'un optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi	318
Şekil 5.70 Monomer-10'un farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları	319
Şekil 5.71 Polimer-10 filminin 585 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi.....	319
Şekil 5.72 Polimer-10 filminin redoks kararlılık çalışması.....	320
Şekil 5.73 Monomer-10'un in-situ polimerleştirilmesi.....	320
Şekil 5.74 Polimer-10-co-pirolun dönüşümlü voltamogramı.....	321
Şekil 5.75 Monomer-11'in dönüşümlü voltamogramları.....	323
Şekil 5.76 Monomer-11'in dönüşümlü voltamogram verileri.....	323
Şekil 5.77 Polimer-11'in renk değişimi	324
Şekil 5.78 Monomer-12'nin dönüşümlü voltamogramları.....	325
Şekil 5.79 Polimer-12'nin optoelektrokimyasal spektrumu.....	326
Şekil 5.80 Polimer-12'nin renk değişimi	326
Şekil 5.81 Monomer-12'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı	327
Şekil 5.82 Monomer-13'ün voltamogramları.....	328
Şekil 5.83 Monomer-13'ün voltamogram verileri	328
Şekil 5.84 Polimer-13'ün renk değişimi.....	329
Şekil 5.85 Sübstitüent içermeyen pirol için ΔE (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	332
Şekil 5.86 N-Metilpirol için ΔE (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	333
Şekil 5.87 N-Etilpirol için ΔE (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	334
Şekil 5.88 N-Propilpirol için ΔE (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	335
Şekil 5.89 N-Bütilpirol için ΔE (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	336
Şekil 5.90 Sübstitüent içermeyen pirol için ΔE_{bant} (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	337
Şekil 5.91 N-Metilpirol için ΔE_{bant} (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	338
Şekil 5.92 N-Etilpirol için ΔE_{bant} (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	339
Şekil 5.93 N-Propilpirol için ΔE_{bant} (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	340
Şekil 5.94 N-Bütilpirol için ΔE_{bant} (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1,9)	341
Şekil 5.95 Sübstitüent içermeyen pirol için μ (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	342
Şekil 5.96 N-Metilpirol için μ (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	343
Şekil 5.97 N-Etilpirol için μ (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	343
Şekil 5.98 N-Propilpirol için μ (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	344
Şekil 5.99 N-Bütilpirol için μ (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9).....	344
Şekil 5.100 Sübstitüent içermeyen pirol nonomeri için atomların numaralandırması.....	345
Şekil 5.101 Sübstitüent içermeyen pirol için bağ uzunlukları (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=9)	346

Şekil 5.102	Süstitüent içermeyen pirol için kısmi ve toplam yükler (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=9).....	347
Şekil 5.103	Süstitüent içermeyen pirol için dihedral açılar (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)	347

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Eterik gruplar içeren tiyofen türevlerinin karşılaştırmalı tablosu	70
Çizelge 5.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat eldesi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışması.....	181
Çizelge 5.2 Polimer-1 ile Polimer-1/PEDOT elektrokromik cihazının kolorimetrik analiz sonuçları	274
Çizelge 5.3 Polimer-6 ve Polimer-6-co-pirolün kolorimetrik analiz sonuçları.....	299
Çizelge 5.4 Kuantum mekaniksel yöntemle incelenen molekül yapıları-kısaltmaları	331

1. GİRİŞ

Gelişmiş teknoloji ürünlerinin üretilmesi üzerine çalışmalar, özellikle son yirmi yıllık süreç içerisinde dikkat çekici bir artış göstermiştir. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri bakımından üstün, etkinlikleri ve güvenilirlikleri kanıtlanmış, klasik malzemelere kıyasla daha hafif, daha az yer kaplayan, daha ucuz ve yeni işlev kazandırılmaya uygun nitelikte olan ileri teknoloji malzemeleri, nihai tüketici tarafından da giderek daha fazla benimsenip, tercih edilmektedir (Geçkinli 1992).

İleri polimerik malzemeler; gelişmiş malzeme grubu içerisinde, son derece önemli bir yere sahiptir. Özellikle elektrokromik cihazların, fotovoltaiik sistemlerin ve şarj edilebilir pillerin üretilmesinde ve yapı malzemelerinin geliştirilmesinde, ileri polimerik malzeme uygulamaları, giderek artan bir taleple karşı karşıyadır. Sentezlenen monomerlerden üretilcek ileri polimerik malzemelerin, daha önce kullanılmakta olan ancak, yüksek maliyetli olmaları ve/veya üretim aşamalarında sorun yaşanmasına sebep olmaları nedeniyle, metalik malzemelerin yerini alması beklenmektedir. Bu yüzden, geliştirilecek polimerik ürünlerin, metalik malzemelerin özelliklerine benzer, hatta daha üstün nitelikler taşıması (iletkenlik, mekanik dayanım, vb.) hedeflenmektedir.

Yalıtkan bir malzeme olan poliasetilenin katkılanması ile yüksek iletkenlik kazandığının tespiti, iletken polimerlerin gelişimi için önemli bir basamak oluşturmuştur (Minhai ve Mingku 1985). İlerleyen dönemde çok sayıda organik iletken polimer, literatüre kazandırılmıştır. Tiyofen ve pirol türevleri kullanılarak hazırlanan iletken polimerler; elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinden faydalanılmak suretiyle; başta elektrokromik ve fotovoltaiik cihazlar, ışık saçan diyotlar (LED), alan etkili transistörler (FET), süperkapasitörler, güneş pilleri olmak üzere, çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu malzemelerin içerisinde hiç şüphesiz 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), sahip olduğu özgün elektrokromik karakter, yüksek kararlılık ve iletkenlik nitelikleriyle önem taşımaktadır. Farklı araştırma grupları tarafından; elektronik ve kimyasal özellikleri bakımından EDOT'a alternatif olabilecek, çeşitli süstitüentlerle türevlendirilmiş tiyofen ve pirol halkası içeren monomerlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmektedir.

Son yıllarda, iletken polimer sentezi için gereken monomerlerin yapısında; elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) grupların bulunmasının, polimer davranışlarını iyileştirerek, polimerin bant aralığının ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) düşürülmesini desteklediği belirlenmiş ve araştırmalar bu yaklaşım üzerinde yoğunlaşmıştır (Chen vd. 2013).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenecek moleküller tasarlanırken, elektrokromik cihazların kurulumunda, katot malzemesi olarak kullanılmakta olan EDOT bileşiğine alternatif olabilecek yeni pirol ve tiyofen esaslı bileşiklere öncelik verilerek, devam eden çalışmalarda ise, hem anodik hem de katodik bölgede renk değiştirme özelliğine sahip bileşiklerin eldesi amaçlanmıştır.

Pirol ve tiyofen esaslı monomerlerde, 3- ve 3,4- pozisyonlarında bulunan elektron salıcı ve/veya elektron çekici özellikteki fonksiyonlu grupların, molekülün enerji bant değerlerini, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bu sebeple, farklı süstitüentler içeren tiyofen ve pirol monomerleri sentezlenerek, özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapısal analizleri; FT-IR, GC-MS, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ ve element analizi ile gerçekleştirilerek, sentezlenen monomerlerin homopolimerleştirilmesi ve farklı monomerlerle (tiyofen, EDOT, pirol vb.) kopolimerleştirilmesi üzerinde çalışılması, polimerlerin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmaların yürütülmesi planlanmıştır.

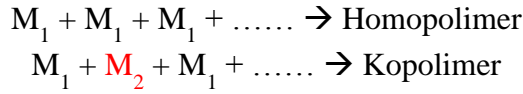
Deneysel çalışmalara paralel olarak yürütülen hesaplamalı kimya çalışmalarında ise, süstitüent içermeyen pirol ve N-alkilpirol türevlerinin monomer ve oligomerlerinin ($n=1-9$ birim) temel ve uyarılmış halleri; HF ve DFT teknikleri kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Genel Bilgiler ve Tarihçe

Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanabilme özelliğine sahip, düşük molekül kütleli monomer birimlerinden oluşan makromoleküller, polimer olarak tanımlanmakta ve uygun koşullar altında, polimerleşme olarak isimlendirilen kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilebilmektedir (Saçak 2002).

Polimerleştirme tepkimeleri; homopolimerleştirme ve kopolimerleştirme olmak üzere, iki farklı şekilde gerçekleşebilmektedir (Şekil 2.1). Homopolimerleştirme tepkimesinde, aynı molekül yapısına sahip monomer birimleri, kovalent bağ yaparak homopolimer oluştururken; kopolimerleştirme tepkimesinde; molekül yapısı farklı, en az iki tür monomerin polimerleşme tepkimesi sonucunda kopolimer meydana gelmektedir



Şekil 2.1 Homopolimerleştirme ve kopolimerleştirme tepkimeleri

Genel özellikleri bakımından değerlendirilecek olursa, polimerler; hafif, kolay şekillendirilebilen, farklı uygulama amaçları için kullanılmalarına olanak sağlayacak elektronik, manyetik, optik, mekanik özellikleri taşıyan ve korozyona uğramayan, ileri teknoloji malzemeleridir. Sahip oldukları bu özgün niteliklerinden dolayı, polimerler, geliştirildikleri ilk yıllardan günümüze kadar; makina, tekstil, endüstri, kimya ve fizik alanında çalışmalarını sürdüren çok sayıda bilim insanının araştırma konusunu oluşturmuştur (Das ve Prusty 2012).

Polimerlerin insanlık tarihindeki öneminin, 5000 yıl öncelere kadar dayandığı bilinmekle birlikte, kayıt altına alınan ilk bilimsel çalışma; 1849 yılında Charles Goodyear tarafından gerçekleştirilmiştir. Goodyear, doğal bir polimer olan ve kauçuk ağacından (hevea) elde edilen kauçuğu; kükürtle karıştırıp, ısıtarak, esnek ve dayanıklı

hale getirmiştir. Bu yöntemden, günümüzde de yararlanılmaya devam edilmektedir (Imle 1978, Kazancı 2010).

Leo Baekeland tarafından, 1907 yılında, fenol ve formaldehitin, basınç ve sıcaklık kontrolü altında etkileştirilmesi sonucunda sentezi gerçekleştirilen bakalit, tamamen sentetik ilk polimer olarak bilinmektedir (Strom ve Rasmussen 2012).

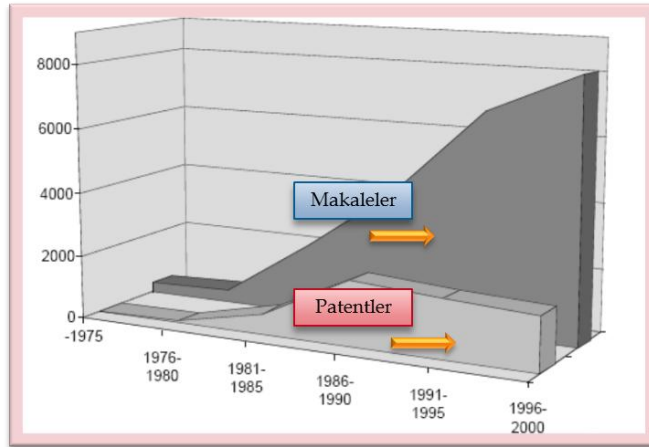
Polimer kimyası konusunda gerçekleştirilen ve önemli bilimsel gelişmelerin kaydedilmesine öncülük eden araştırmalar içerisinde; Hermann Staudinger, polimeri, monomerlerin birbirleri arasında kovalent bağlar oluşturması sonucunda meydana gelen makromoleküller olarak tanımlayan ilk bilim insanı olmuş (Soutif ve Brosse 1990) ve bu alandaki çalışmalarından ötürü 1953 yılında Nobel Kimya Ödülünü almaya hak kazanmıştır. Ardından, organometalik bileşikler üzerinde araştırmalarını sürdürmekte olan Giulio Natta ve Karl Ziegler, polimerleşme tepkimelerine yeni bir yaklaşım geliştirmiş, 1963 yılında geliştirdikleri Ziegler-Natta katalizörleri, bu iki bilim insanına Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır. Paul Flory ise; polimerleşmenin, basamaklı ve katılma tipi polimerleşme olmak üzere, iki farklı mekanizma üzerinden ilerleyebileceğini öne sürmüş ve araştırmalarının sonucunda, 1974 yılı Nobel Kimya Ödülünü almıştır. Hemen akabinde, 1977 yılında; Hideki Shirakawa ve diğer bilim adamları tarafından yürütülen araştırmalarda; poliasetilenin, iyot buharıyla katılanması sonucunda, metallere yakın iletken özellik kazandığını belirlenmiştir ve 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazanmışlardır (Heeger 2001).

2.2 İletken Polimerler

Bilim ve teknoloji alanında kaydedilen gelişmeler, kullanılan geleneksel malzemelerin yerini alabilecek nitelikte, idealde ise onlardan daha kullanışlı ve daha yüksek performans gösterebilecek materyallerin üretilmesi gerekliliğini gündeme getirmiştir. Bu alanda gerçekleştirilen çalışmaların önemli bir bölümü, yapısal özelliklerinden bekleneceği üzere yalıtkan karaktere sahip olan sentetik organik polimerlere; metallere yakın iletkenlik veya yarı iletkenlik özelliklerinin kazandırılmasını içermektedir. Organik polimerler, kolay sentezlenmeleri, ucuz olmaları, çok değişik fonksiyonlu

grupları yapılarında bulundurabilmeleri ve anorganik polimerlerden görece kararlı olmaları sebebiyle, bu yaklaşım açısından ilgi çekici bileşiklerdir.

Organik iletken polimerler konusunda gerçekleştirilen akademik çalışmalar, ilk olarak 1970'li yılların ortalarında başlamıştır. Böylelikle, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özelliklerinin daha ayrıntılı olarak inceleme olanağı elde edilmiştir. Özellikle 1980'li yıllardan sonra, son 30 yıl içerisinde, bu konuda hazırlanan makale sayısındaki hızlı artış dikkat çekicidir (Şekil 2.2). 1990'lı yıllardan sonra, patent çalışmalarının sayısında da hızlı bir artış göze çarpmaktadır. Bu durum, iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarına girdiğinin en önemli göstergelerinden bir tanesidir (Wallace vd. 2003). 2013 yılı itibariyle, haftada ortalama 45 adet, iletken polimerleri konu edinen, araştırma yazısı yayınlanmaktadır (<https://www.reaxys.com>, 2014).



Şekil 2.2 İletken polimer konusunda gerçekleştirilen akademik çalışmalar

İletken polimerler üzerine gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir bölümünü, yeni fonksiyonel yapılar içeren polimerlerin sentezi veya mevcut polimerlerin türevlendirilmesi oluşturmaktadır. İletken polimerlerin uygulama alanına yönelik çalışmalar ise, mevcut istatistik verilerine göre ikinci sırada yer almaktadır. Endüstriyel alanda iletken polimerlerden, şarj edilebilir nitelikteki piller başta olmak üzere, pek çok elektronik cihazın yapımında, güneş pillerinde, fotovoltaik hücrelerde, elektrokromik

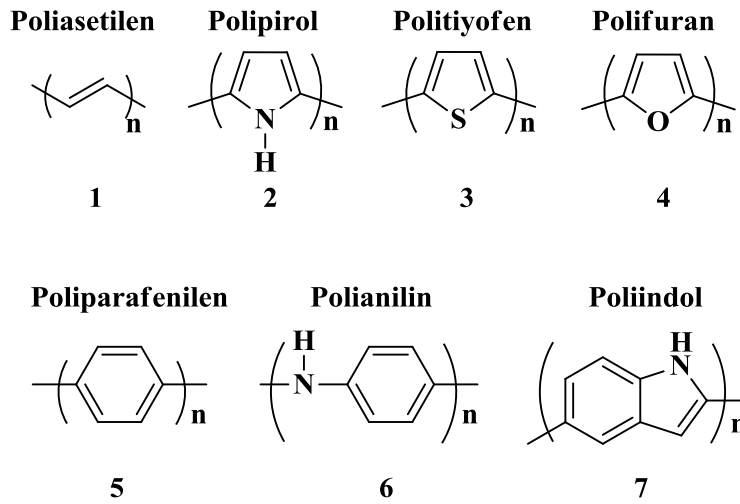
cihazların tasarlanmasında, biyomimetik malzemelerin üretilmesinde yararlanılmaktadır.

İletkenlik gösteren organik bileşikler, çoğunlukla, periyodik çizelgenin en önemli elementlerinden biri olan karbon atomunun; oksijen, kükürt, azot gibi heteroatomları yapısında bulundurması ile oluşturulmaktadır. Karbon atomunun, sp ve sp^2 hibritleşmeleri sonucunda meydana getirdiği doymamış bağların, sp^3 hibritleşmiş, doymuş bağlarla ardarda sıralanmasıyla, konjügasyon sağlanmaktadır. Bu durum, moleküldeki elektronların, molekül zinciri boyunca hareket etmesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, bu konjügasyon sistemine, üzerlerinde ortaklaşmamış elektron çifti taşıyan kükürt, azot, oksijen gibi heteroatomlar da katkıda bulunmaktadır.

Yapılarında meydana gelen değişiklikler sonucunda, iletken özellik göstermeye başlayan organik iletken polimerler, çoğunlukla, “sentetik metal” veya “organik metal” olarak isimlendirilmektedir. Bu tür bileşiklerin ortak özelliği, yukarıda da açıklandığı gibi, yapılarında düzenli bir konjüge çoklu (ikili veya üçlü) bağ sistemini içeriyor olmalarıdır. Nitekim iletkenlik özellik göstermelerini sağlayan unsur da, doymamış yapılarındaki π elektronlarıdır. Doymuş hidrokarbon yapısını içeren organik polimerlerin yalıtkan nitelik taşımasının sebebi ise, yapı boyunca mevcut σ elektronlarının uyarılarak, zincir boyunca taşınmasını sağlamak için oldukça yüksek enerjiye (7-10 eV) gereksinim duyulmasıdır.

Poliasetilen üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, bu alandaki ilk örnekleri oluşturmaktadır. Yalıtkan bir nitelik taşıyan poliasetilenin, iyot buharı ile yükseltgenmesi esasına dayanan ve pozitif katkılama olarak da adlandırılan işlem sonucunda, konjüge çift bağlarının üzerinde hata merkezleri oluşturulmuş ve iletken özelliğinde 10^7 - 10^8 kat artış sağlanmıştır (Ito vd.. 1974, Shirakawa vd. 1977). Katkılanmış poliasetilen, metallere yakın bir iletkenliğe sahip olmakla birlikte, bilinen önemli bir dezavantajı bulunmaktadır; polimer, inert atmosferde kararlı olup, nem ve oksijen varlığında kısa sürede bozunmaktadır. Bu sebeple, poliasetilen ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar araştırmacıları daha kararlı ve elektriksel iletkenliği daha iyi aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin sentezine yöneltmiştir.

Polipirol, H. Lund tarafından 1950'li yılların sonuna doğru elektrokimyasal olarak sentezlenmiş bir polimerdir. 1979 yılına gelindiğinde, Diaz ve ekibi tarafından, iletkenlik değeri 100 Scm^{-1} olan esnek ve kararlı polipirol filmi, Pt elektrotu yüzeyinde, pirolün asetonitril içerisinde anodik yükseltgenmesi ile elde edilmiştir (Diaz ve Hall 1983). Gerçekleştirilen bu çalışmalar sonucunda, elektrokimyasal yöntemle sentezlenen organik polimerlerin, kimyasal yöntemle sentezlenenlere kıyasla daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaların ışığında, elektrokimyasal yöntemle farklı monomerlerin polimerleştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Furan, tiyofen ve indol gibi heterohalkalı sisteme sahip monomerler için anodik yükseltgenme tepkimeleri gerçekleştirilerek, politiyofen (PTh) (3), poliindol (PIn) (7) ve polifuran (PFu) (4) bileşikleri (Şekil 2.3) elde edilmiştir (Heinze 1990).



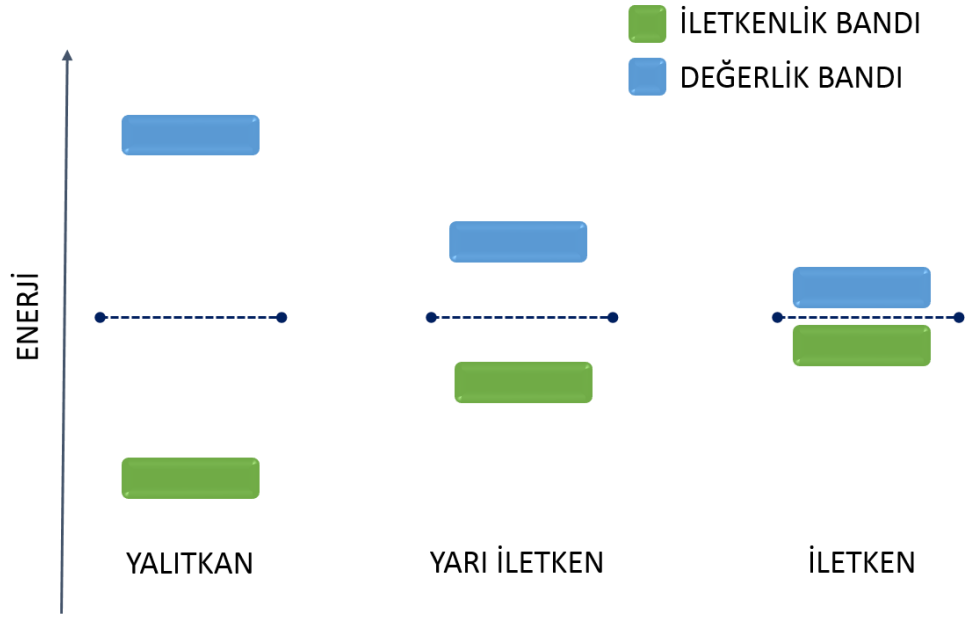
Şekil 2.3 Organik iletken polimerlere örnek bileşikler

2.3 İletkenlik Mekanizması

İleri teknoloji malzemelerinin geliştirilmesinde ve uygulama alanlarının çeşitlendirilmesinde, materyallerin sahip oldukları iletkenlik, önemli bir parametredir. Bu nedenle; iletken özelliklerinden yararlanılabilecek materyallerin, sadece metaller ile sınırlı kalmayıp, metallerin yerini alabilecek özellikte organik ve polimerik iletken bileşiklerin sentezlenmesi önem kazanmaktadır. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen malzemelerin özellikleri incelenerek iletkenlikleri sınıflandırılmıştır. Bu bakış

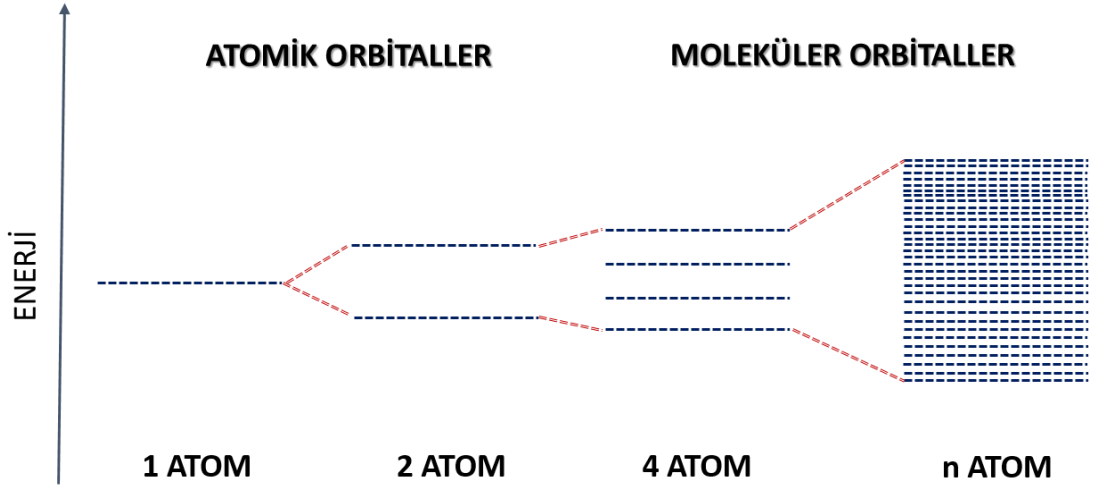
açısına göre, teknolojik ürünler; iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç farklı malzeme grubundan oluşmaktadır.

Maddenin elektriksel iletkenliği, elektronik yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bir molekülün veya atomun değerlik orbitalinde bir veya daha fazla boşluk var ise, bu yapıda elektronlar serbestçe hareket edebilmektedir. Bir metalde, atomik orbitaller üst üste çakışmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde bant aralıkları

Bu atomik orbitallerin çakışması ile moleküler orbitalleri oluşmaktadır. Birçok moleküler orbitale sahip olan metaller geniş bir enerji dağılımına sahiptir ve sürekli görünümde bir enerji bandı oluşturmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Atomik ve moleküler orbitallerin gösterimi

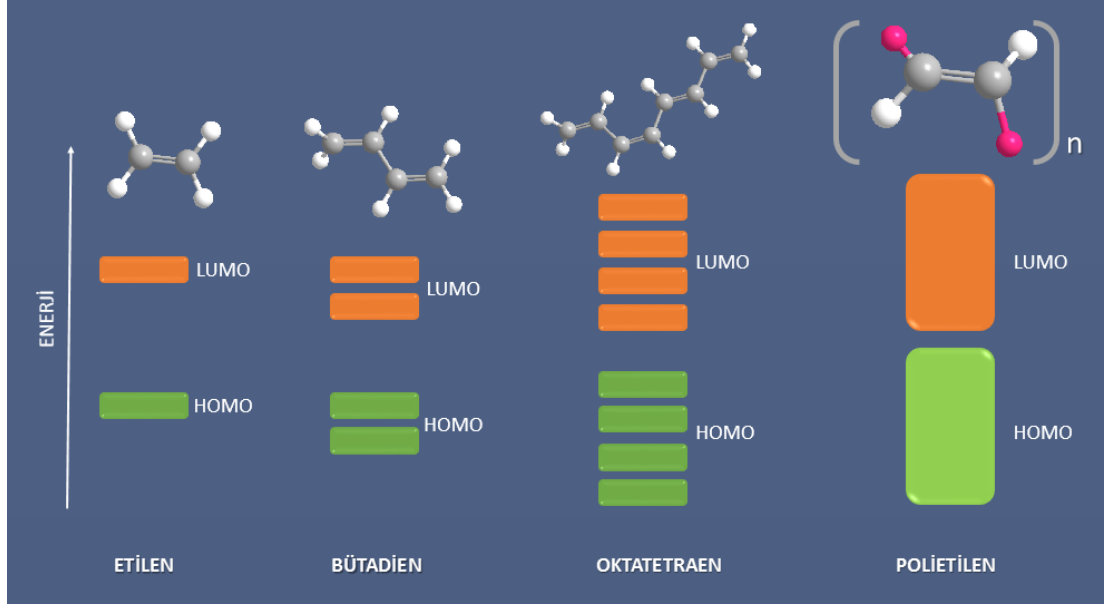
Molekülde atom sayısı arttıkça, atomik orbitallerin sayısı artmaktadır ve buna bağlı olarak, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı giderek azalmaktadır. Atomik orbitallerin birleşmesi ile bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı moleküler orbitaller meydana gelmektedir. Bağlayıcı molekül orbitalindeki elektronlar, düşük enerjilidir ve bu elektronların karşıt bağlayıcı orbitallere geçmesi için enerji gereklidir. Dolayısıyla elektronların; temel haldeki bir molekülde, karşıt bağlayıcı molekül orbitaline kıyasla, bağlayıcı molekül orbitalinde kalma olasılığı daha yüksektir. En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular orbital, HOMO) değerlik bandıdır ve en düşük enerjili boş moleküler orbital ise (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) iletkenlik bandıdır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına bant aralığı (band gap, E_g) denir. Bir materyaldeki iletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki serbest elektron geçişi sonucunda meydana gelmektedir.

Bir elektriksel iletkenin (yarı iletken, iletken), iletkenlik değeri (σ) 10^{-6} S/cm'den büyüktür. İletkenlik, $\sigma = n \cdot \mu \cdot e$ eşitliği ile ifade edilir ve birimi Siemens/cm'dir (S/cm). Bir maddenin iletkenliği (σ); maddenin yük taşıyıcılarının sayısı (n), yük taşıyıcıları (e) ve yüklerin kolay hareket yeteneğine (μ) bağlıdır. İletkenlik aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır. Metalik materyallerde sıcaklığın düşürülmesi ile iletkenlik artar, sıcaklığın artırılması ile iletkenlik azalır. İletkenliğin azalmasının en önemli nedeni artan sıcaklıkla birlikte, kristal örgü yapısının bozulması ve buna bağlı olarak da elektronların

hareketinin engellenmesidir. Diğer önemli neden ise, gelişigüzel hareket eden elektronların, enerjilerinin artırılması durumunda, belirli bir doğrultuda yönlendirilmelerinin zorlaşmasıdır. Bir metalle, yarı iletken arasındaki ayırıcı ölçüt, elektriksel iletkenliğin sıcaklığa olan bağımlılığıdır. Metallerin aksine, yarı iletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla birlikte artmaktadır (Shriver ve Atkins 1999).

İletkenlik değerleri 10^{-18} ile 10^{-10} S/cm aralığında olan bileşikler yalıtkan materyallerdir. Plastik ve selüloz benzeri organik bileşikler, bu sınıfa girmektedir. Yarı iletken materyallerin iletkenlikleri ise 10^{-3} ile 10^2 S/cm aralığındadır. Silikon ve germanyum gibi materyaller de bu gruba örnek nitelikte maddelerdir. Periyodik tabloda, IIIA- IVA geçiş grubu elementleri ve bunlardan oluşan inorganik bileşikler, elektronik cihazların yapımında, iletken materyal olarak kullanılmaktadır. Metalik iletkenlerin, iletkenlik değer aralığı ise, 10^2 ile 10^6 S/cm aralığında değişmektedir. Bu sınıfa giren bakır ve gümüş gibi metalik iletkenler oda sıcaklığında 10^6 S/cm değerine yakın bir iletkenlik değerine sahiptir

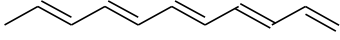
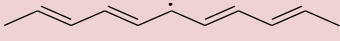





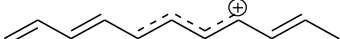
Metallerin, organik bileşiklere kıyasla, yaklaşık 10 - 12 kat daha kuvvetli elektriksel iletkenlik gösterdiği görülmektedir. Ancak, son yıllarda sentezi gerçekleştirilen bazı organik polimerlerin (poliasetilen, polianilin, polipirol, vb.) iletkenlik değerlerinin beklenenden çok daha yüksek değerlere sahip olabileceği belirlenmiştir. İletken özellik göstermekte olan organik polimerlerin ortak özellikleri, konjüge çoklu bağ sistemlerinden meydana gelmeleridir. Polimerin zincir yapısındaki konjügasyon arttıkça, bant aralığı değerinin azaldığı bilinmektedir. Bunun sonucunda iletkenlik artmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 İletken polimer örneklerinde bant aralığı değerine konjügasyonun etkisi

Bu düzenli yapıda, fiziksel ve kimyasal tepkimeler sonucunda, bir hata merkezinin oluşturulması durumunda, bütün sistem etkilenmektedir. Bu işlem, katkılama olarak isimlendirilir ve çoklu bağ kırınımı ile ya polimer zincirinden elektron ayrılması (pozitif katkılama, p-tipi katkılama) ya da zincire elektron aktarımı (negatif katkılama, n-tipi katkılama) gerçekleşerek, soliton denilen ara yapılar oluşturulur. Soliton, sürekli olarak bir antisoliton tarafından takip edilmektedir.

Soliton ve antisoliton arasındaki elektriksel etkileşim sonucunda, polaron oluşmaktadır. Zıt yüklü iki solitonun etkileşimi ise birbirini sönmölemektedir. Benzer yük taşıyan solitonlar, elektrostatik olarak birbirlerinden uzak tutulmaktadır. Meydana gelen bu yapı ise, bipolaron veya bisoliton şeklinde ifade edilmektedir (Şekil 2.7).

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 2.7 Poliasetilen molekülünde konjügasyon hataları

Organik polimerlerin, iletkenlik ve metalik özelliklerini kazanması için, katkılama işleminden geçirilmiş olmaları gerekmektedir. Bu süreç, genel bir ifadeyle, yükseltgenme–indirgenme tepkimeleri türündendir. Dolayısıyla da katkılama sonucunda, polimerin yükseltgenme basamağında değişiklik olması beklenmektedir. Polimer zincirinin indirgenme sırasında negatif yüklenmesi, yükseltgenme durumunda ise pozitif yük kazanması söz konusudur (Heinze 1990). Bu tepkimeler esnasında; iyot, brom gibi halojen buharları elektron alıcı yükseltgenme-indirgenme reaktifleri veya potasyum, naftalin benzeri elektron verici bileşikler kullanılabilir. Tepkime, elektrokimyasal hücre içerisinde meydana gelmektedir (Roth ve Bleir 1989).

Polimerlerin katkılanması sonucunda, yasak enerji aralığı olarak bilinen, yüksek enerjili iletkenlik bandı ve düşük enerjili değerlik bandı arasındaki bölgeye; soliton, polaron ve bipolaron ara yapılarının enerji düzeyleri yerleşmekte ve iletkenlik bu şekilde sağlanmaktadır.

2.4 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken özellik gösterecek şekilde katkılanan poliasetilen, hava ile temas ettiğinde, kolaylıkla oksitlenmektedir. Diğer bir ifadeyle, havada kararlı bir yapıya sahip değildir. Bu yüzden, endüstriyel uygulamalarda kullanımı kısıtlanmaktadır. Yeni geliştirilen iletken polimerlerin, atmosfer şartlarında bozunmaya uğramayan, hava oksijeni ile etkileşerek oksitlenmeyen ve kolay işlenebilir niteliklere sahip olması istenmektedir.

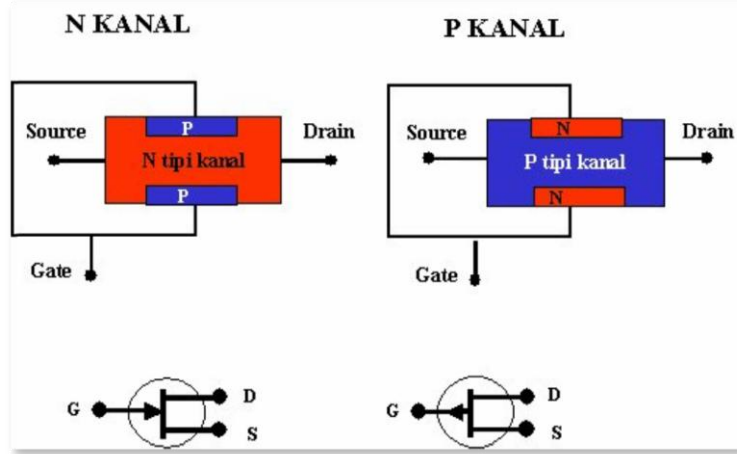
Politiyofen türevleri, alan etkili transistör yapımında kullanılacak gelecek vadeden iletken polimerlerdendir (Porzio vd. 2004, Park vd. 2007). Polipirol türevleri ise, "hayalet uçak" olarak adlandırılan ve radarlar tarafından tespit edilemeyen hava taşıtlarının dış yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmak üzere test edilmiştir. İlerleyen yıllarda, bu polimerlerin; güneş pilleri, süperkapasitör ve elektrolitik kapasitör gibi fotovoltajik hücrelerin yapımında kullanım alanı bulmaları beklenmektedir. Halihazırda, bazı iletken polimerlerin elektrokromik cihaz yapımında yararlanılabilir özellikler taşıması, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında renk değiştirme yeteneğine sahip "akıllı pencereler"de kullanımına imkan sağlamaktadır (Shen vd. 2005).

Yüksek saflıkta sentezlenen iletken bazı polimerler, elektronik devrelerin yapımında da kullanılmaya başlanmıştır. Bu elektronik devrelerin arasında; transistörler, FET'ler, fotodiyotlar ve LED'ler bulunmaktadır (Don vd. 2006). Özellikle polimerik LED'ler, düşük maliyet ve hızlı üretimlerinden dolayı endüstriyel manada çok avantajlı karakteristik özellikler göstermektedir. Öngörülen şekilde, elektronik devreler ve şarj edilebilir pillerin organik iletken polimerlerden yapılması yaygınlaştıkça, kullanılan bu malzemelerin ağırlıklarının yaklaşık %90 oranında azalacağı düşünülmektedir.

2.4.1 Alan etkili transistörler (FET)

Transistörler, akımı kontrollü olarak ileten devre elemanlarıdır. Alan etkili transistörler, parazit oranlarının çok düşük olması ile eski tip transistörlerden ayrılmaktadır. Akımları sıcaklık ile fazla değişmemektedir. Giriş ve çıkış empedansları, alçak frekanslarda çok

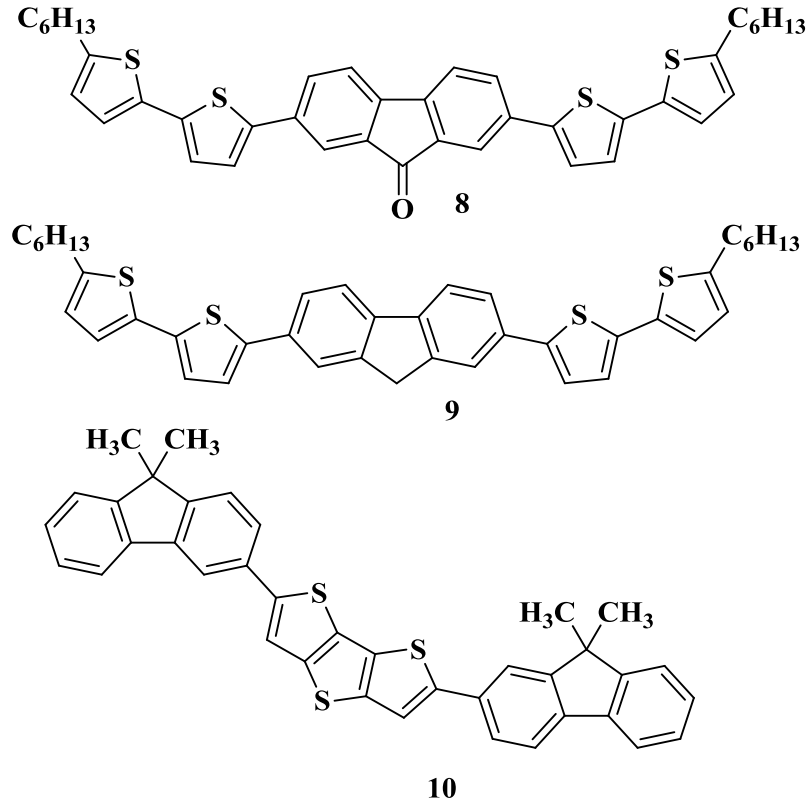
yüksektir. Ancak, çalışma frekansları yükseldikçe, bu değer düşmektedir. Osilatörler, alıcı ve vericilerin radyofrekans ve alçak frekans katları, VHF yükselticiler, ölçü aletleri, mikserler, otomatik kazanç kontrol devreleri vb. ürünlerin tasarlanmasında kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.8 Alan etkili transistörlerin (FET) çalışma prensibi

FET'lerin çalışma mekanizması kısaca açıklanacak olursa (Şekil 2.8); Gate (kapı) ucuna uygulanan gerilime bağlı olarak, drain – source (oluk – kaynak) arasındaki bölgeden geçen akımın değeri değişmektedir. Yani, gate ucuna gelen ters yönlü gerilime göre drain - source arasındaki kanal daralmakta ya da genişlemektedir. Başka bir deyişle, FET'lerin çalışması, diyodların ters polarlanmasındaki elektriksel olaylara benzer şekilde gerçekleşmektedir. FET'lerde; gate ucuna uygulanan ters polarlama arttıkça, kanal bölgesindeki elektron ve oyuklar azalmakta ve bu nedenle drain-source arasından geçmekte olan akım miktarı da orantılı olarak düşmektedir (<http://www.diyot.net/fet.htm>, 2014).

Organik temelli ilk FET 1987 yılında tanımlanmıştır. Günümüzde ise, farklı fonksiyonlu gruplar taşıyan iletken polimer örneklerinin (8-10) mikroelektronik uygulamaları (Şekil 2.9) ilgi odağı haline gelmişlerdir (Horowitz 1998).



Şekil 2.9 FET materyali olarak kullanılan monomer örnekleri

2.4.2 Organik ışık saçan diyotlar (OLED)

Organik iletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biri, ışık saçan diyot malzemelerinin üretilmesidir. Oldukça yeni sayılabilen aydınlatma elemanları olan OLED'ler, gündelik yaşantıda çok farklı çeşitlilikte kullanım yeri bulmaktadır. Çalışma prensipleri, tıpkı diğer aydınlatma araçlarında olduğu gibi, elektrik akımına maruz kalmaları sonucunda, ışık üretmelerine dayanmaktadır. Bu materyalleri farklı kılan özellikleri; esnek, yarı saydam nitelikte, dayanıklı ve kıyaslanacak olursa bir saç telinden bile yüz kat kadar ince olmalarıdır (Şekil 2.10).

Bu ileri teknoloji malzemelerinin kullanılmasıyla, esnek televizyon ekranları, ışıklı duvar ve camlar, elektronik katlanabilir gazete ve dergi uygulamalarının gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır. Paris Üniversitesi'nden lazer fiziği laboratuvarı araştırmacısı Sebastien Chénais, moleküler katmanların, madde boyunca elektron akımının adım adım geçmesini olanaklı kıldığını ifade ederek, OLED'lere ilk

mekanistik yaklaşımlardan birini geliştirmiştir. İnce katmanların depolanma yöntemleri sayesinde, oluşturulan düzeneğin, birkaç nanometrelik katmanlara indirgenebilmesi başarılmıştır. Bu malzemelerin 10.000 saat aralıksız çalışma potansiyeli, teorik olarak hesaplanan çalışma aralığının sadece %70'ine denk gelmesi, ne kadar önemli ve ekonomik ürünler olduklarının açık bir ifadesidir (Chénais ve Forget 2012).



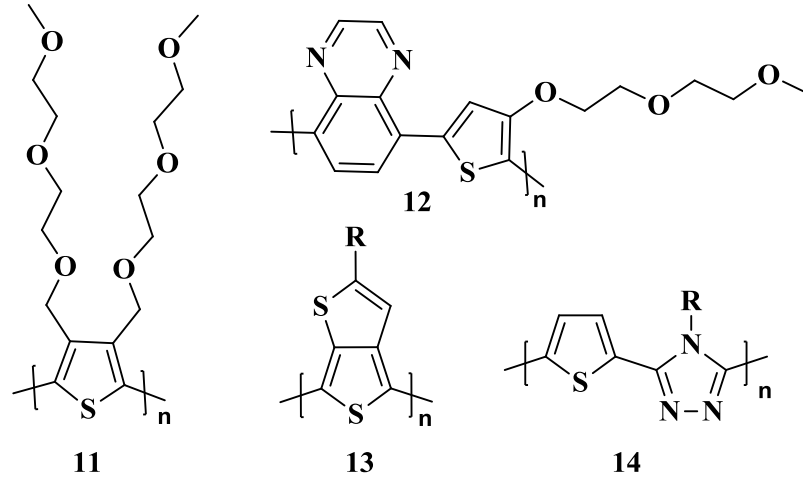
Şekil 2.10 Organik ışık saçan diyotların (OLED) çalışma prensibi

Günümüzde OLED ekranlar; cep telefonları, taşınabilir müzik/video oynatıcılar, araçlardaki müzik sistemlerinde, dijital fotoğraf makinelerinde ve PDA türündeki cihazlarda küçük boyutlarda kullanılmaktadır. Düşük enerji tüketimi ve yüksek ekran parlaklığı sağlamaları sayesinde tercih edilmektedirler (Şekil 2.11). 2008 yılı başında, Sony firması, 11 inç boyutunda (yaklaşık 27 cm) ilk OLED televizyonu satışa sunmuştur. Bunun yanısıra, birkaç firmanın birlikte gerçekleştirdiği çalışmalar sayesinde, 42 inçlik OLED ekran, prototip olarak üretilmiştir. Ancak şu anda yüksek maliyeti dolayısıyla bu konseptteki ürünler, piyasada alıcı dostu olarak görülmemektedir (<http://www.cultofmac.com>, 2014).



Şekil 2.11 OLED ekran teknolojisi kullanılan ürünlere örnekler

Aşağıda OLED üretiminde kullanılan bazı iletken polimer örnekleri (11-14) görülmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 OLED materyali olarak kullanılan polimer örnekleri

2.4.3 Yüzey kaplamaları

Polimerik malzemelerin, yüzey kaplama malzemesi olarak kullanımı konusunda yürütülen ilk çalışma, 1983 yılında, metal yüzeylere uzun alkil zincirli tiyollerin bağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisinin detaylı olarak incelenmesi sonucunda, polimerin yüzeye kaplanmasıyla oluşturulan tabakaların kararlılığının, metal

ile tiyol sistemi arasındaki Van der Waals çekim kuvvetine ve alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olduğu belirlenmiştir (Wallace vd. 2003).

Yüzey kaplama tekniği ile iletken özellik gösteren polimerlerin, metalik yüzeye kaplanmaları sonucunda, radar absorplayıcılar ve renk değiştirme özelliğine sahip yüzeyler oluşturulabilmektedir. Yüzey kaplama çalışmalarından elde edilen sonuçlara bağlı olarak, tiyol gibi sülfür içeren bileşiklerin, altın ile çok kuvvetli koordine bağlar oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca bakır, gümüş gibi metallerle de yüzey kaplama çalışmaları yapılabilmektedir. Altın, oksidasyona uğramayan kararlı bir metal olması nedeniyle, oda koşullarında kaplama çalışmaları yapılmasına uygun bir materyaldir. Diğer metaller kolay okside oldukları için yüzeyleri altın ile kaplandıktan sonra tiyollu maddeler ile yüzey kaplamaları yapılabilmektedir. Tek tabaka oluşturulan alkil grupların serbest uçlarına farklı fonksiyonlu gruplar takılarak, değişik özellikte materyaller elde edilebilmektedir.

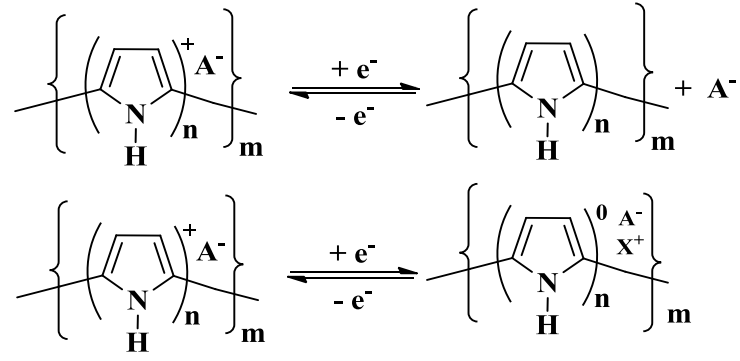
Birçok metal (çelik, alüminyum, bakır, vb.) yüzeyine polimer kaplanarak, korozyona karşı koruma sağlanması da olanaklıdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Tuzlu suda 3 sene boyunca bekletilen polianilin kaplı çelik numunesi

2.4.4 Şarj edilebilir piller, kontrollü ilaç salınım sistemleri

İletken polimerlerin, en çok uygulama alanı bulan uygulama alanının, şarj edilebilir pil teknolojisi olduğu, tezin ilk bölümünde belirtilmişti. Şarj edilebilir pillerin esasını, materyallerin iletkenlik ve elektroaktiflik özellikleri belirlemektedir.



Şekil 2.14 Polipirol ve dopant anyonunun redoks davranışı

Polipirol örneğinde olduğu gibi (Şekil 2.14), karşıt iyonun iletken polimer matriksinden serbestçe ayrılması veya polimer matriksi içerisinde tutuklanması olasılıkları söz konusudur. Klor anyonu gibi, görece ufak çaplı dopant iyonlar kullanılıyorsa, anyon hareketi baskındır. Hacimce geniş dopant anyonlarının kullanıldığı durumlarda ise, kation hareketi belirleyici olmaktadır. İletken polimerlerin yüklü ve yüksüz formlarda bulunabilme özellikleri, bu bileşiklerin şarj edilebilir pillerin üretiminde kullanılmalarını gündeme getirmiştir. Karşıt elektrot (anot) olarak lityumun kullanılmasıyla, 1990'lı yıllarda bir dönem ticari olarak da mevcut olan iletken polimer piller, pazar payı bakımından lityum – iyon pillerinin oldukça gerisinde kalmaları dolayısıyla, geri çekilmişlerdir. 1996 yılında, sadece katot malzemesinin değil, anot ve elektrolit bileşeninin de iletken polimerden yapıldığı şarj edilebilir piller üretilmeye başlanmıştır (Xia vd. 2013).

Benzer teknikle, kontrollü ilaç salınım teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. İletken polimer zırh içerisinde, biyolojik aktivite gösteren kimyasal yüklemenin yapıldığı parçacuklar, hedef dokuya ulaşmaya kadar herhangi bir işleme tabi tutulmamakta, belirlenen bölgeye ulaştığı tespit edildikten sonra, elektriksel veya manyetik uyarımlar sonucunda, yükseltgenme–indirgenme tepkimesinin gerçekleştirilmesinin sağlanmasıyla, ya karşıt iyonu ya da belirli bir kimyasal bileşeni, polimer matriksinin içerisinden, dış dokuya bırakılmasında rol oynayarak, hedefe yönelik tedavi süreçlerinin tasarlanması amaçlanmaktadır (Han vd. 2011).

Aynı şekilde, son yıllarda geliştirilen “hücre sırt çantaları” ile de, hücrenin belirli bir noktasına tutturulması sağlanan nanoparçacık boyutundaki iletken materyalin, vücut sıvılarında belirlenecek bir hızda ve yönde hareket etmesi sağlanarak, yenilikçi tedavi alternatifleri oluşturulmak istenmektedir.

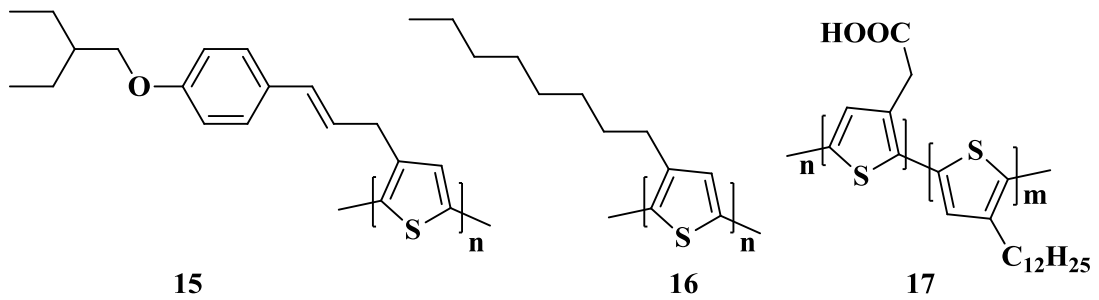
2.4.5 Fotovoltaik hücreler; güneş pilleri ve süperkapasitörler

Güneş pilleri, yenilenebilir en önemli enerji kaynaklarından bir tanesi olan güneş enerjisini, doğrudan elektrik enerjisine çevirmek amacıyla geliştirilmiş ileri teknoloji malzemeleridir. Çalışma prensipleri, fotovoltaik hücre olayına dayanmaktadır. Fotovoltaizm tanımı, ilk olarak 1839 yılında Becquerel tarafından, elektrolitik bir çözelti içerisine daldırılmış olan elektrotlar arasındaki gerilimin, çözelti üzerine düşen ışın kaynağına bağımlı olduğunu belirlemesiyle geliştirilmiştir (Korlyakov 1969). Ancak bu durumun, sadece elektrolitik çözeltilerde değil, katılarda da gözlemlenebilir olduğuna yönelik ilk çalışma, 1876 yılında Adams ve Day tarafından selenyum kristalleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Barnard 1928). Aradan uzun bir süre geçmesine rağmen, 1914 yılında fotovoltaik diyotların verimliliği ancak %1 değerine ulaşmıştır ve gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar ilk kez 1954 yılında, yine silikon kristalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi izleyen yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Fotovoltaik güç sistemleri 1960’ların başından beri uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir.

Yakın geçmişe kadar alışlagelmiş elektrik enerjisi üretim yöntemleri ile karşılaşıldığında çok pahalı olarak değerlendirilen fotovoltaik güç sistemleri, artık yakın gelecekte güç üretimine katkı sağlayabilecek sistemler olarak değerlendirilmektedir. Günümüz elektronik ürünlerinde kullanılan transistörler, doğrultucu diyotlar gibi güneş pilleri de, yarı iletken maddelerden yapılmaktadırlar Polifenilen vinilen benzeri fotoduyarlı polimerler geliştirilerek, iki farklı elektrot tabakasının (bir tanesi saydam ITO – kaplanmış cam, diğeri alüminyum veya kalsiyum olmak üzere) sandviç modeli

şeklinde bir araya getirilmesiyle, enerji dönüşümlerinde ve enerji depolanmasında kullanılabilir nitelikte malzemeler sentezlenmektedir.

Işık, polimer üzerinde yer alan fotoduyarlı moleküller tarafından absorplanmaktadır. Bir enerji dönüşüm cihazı olarak, fotovoltaik hücreler için de, verimlilik önemli bir parametredir. Cihazların verimini yükseltmek için, maddelerin absorpsiyon katsayıları, uyarma - ayırma oranları ve yük taşıyıcısı hareketliliği gibi birçok durum göz önünde bulundurulmalıdır. Her şeyden önce, uyarımlar oluşturabilmek için aktif tabakanın gelen fotonları mümkün olduğu kadar absorbe etmesi gerekmektedir. Aktif tabakanın kalınlığı, birçok polimerin düşük yük taşıyıcı hareketliliğiyle kısıtlanmışsa da tipik olarak birkaç yüz nanometre mertebesinde olabilmektedir. Bu nedenle, aktif katmanın absorpsiyon spektrumu ve 100–200 nm lik ince filmlerdeki solar radyasyon absorpsiyonunun en yüksek seviyede elde edilmesi izlenmesi gereken önemli bir konudur. Bununla beraber, 2 eV'un üstündeki bant aralıklı polimerler (15-17) sadece ultraviyole (UV) ışımalarının, görünür bölgedeki, yeşil renge karşılık gelen alanını absorplamaktadır (Şekil 2.15). Uzun dalga boylarındaki (>600nm) ışımaya, diyotlardan geçmekte ve bu foton akımına az da olsa yardımcı olmaktadır ki, bu solar fotonların yaklaşık %80'inin kullanılmadığı anlamına gelmektedir. Ancak, organik güneş pillerinin geleceği çok parlaktır. Yukarıda bahsedilen işlemleri optimize etmek suretiyle, %20'lik bir verim elde edebilmek mümkündür (Wöhrle vd. 1991, Ameri vd. 2013).



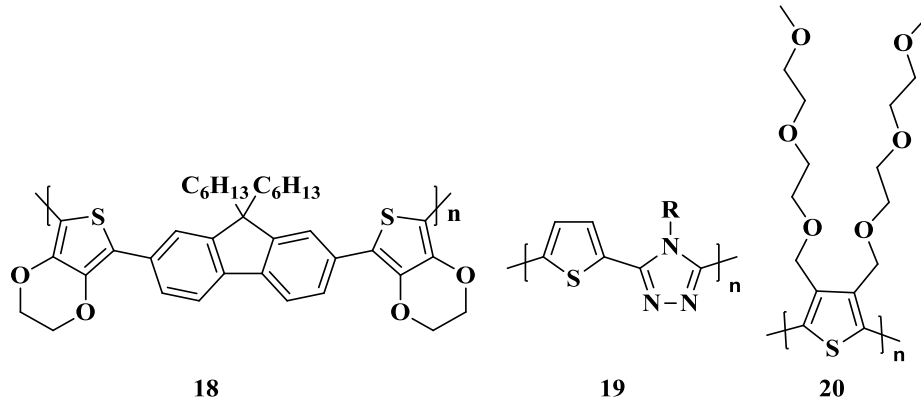
Şekil 2.15 Güneş pili yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri

2.4.6 Elektrokromik cihazlar ve antistatik malzemeler

Elektrokromizm, malzemenin elektrokimyasal yöntemle yükseltildiğinde veya indirildiğinde absorpsiyon spektrumunda gözlemlenen tersinir değişim olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle elektrokromik malzemelerin, yükselttiklerinde veya indirildiklerinde, renksiz halden renkli hale veya bir renkten başka bir renge geçişi söz konusudur (Beajuge ve Reynolds 2010).

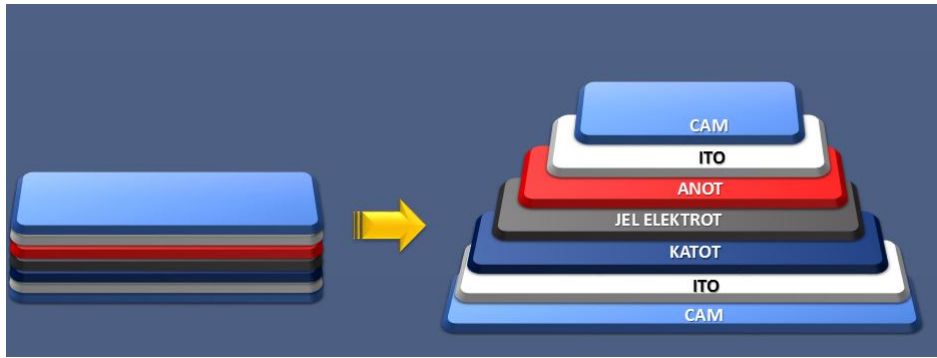
Elektrokromik cihazlar, şarj edilebilir pillerdir. Bu sistemler, elektrokromik elektrot ve karşıt elektrot, aralarında ise katı veya sıvı halde elektrolitten oluşmaktadır. Renk değişimi, iki elektrot arasına uygulanan potansiyel değişimi ile gerçekleşmektedir. Uygulanan akım “yüklenme“ veya “yük boşaltmasına” neden olmakta bu da renk değişimini yaratmaktadır. İdeal bir elektrokromik cihaz, etkinliğinde ve performansında azalma olmaksızın tekrarlanabilir ve uzun süreli kullanılabilir olmalıdır (Deepa vd. 2011).

Sentezlenen monomer tek başına ya da tiyofen varlığında elektrokimyasal olarak, farklı destek elektrolit ve çözücü sistemleri kullanılarak, ITO (indiyum-kalay oksit) elektrotlara kaplanmaktadır. Bu amaçla ITO üzerine elektrokimyasal yöntem ile oksitlendiğinde renklenen homopolimer veya tiyofen ile kopolimerleri (18-20) (Şekil 2.16), yine başka bir ITO üzerine de indirildiğinde renksizken açık mavi renk alan Poli(3,4-etilendioksitiyofen (PEDOT) ile kaplanmaktadır.



Şekil 2.16 Elektrokromik cihaz yapımında kullanılan iletken polimer örnekleri

Bu iki polimer filmin yükseltgenme ve indirgenme yükleri kronokulometri metodu ile eşitlenmektedir. Ardından, bu iki elektrot, polimer kaplı yüzeyleri birbirine bakacak şekilde yerleştirilip araya jel elektrolit uygulanarak ve elektrokromik cihaz hazırlanmaktadır (Şekil 2.17). Jel elektrolit temel olarak, düşük moleküler ağırlıklı poli(metilmetakrilat) (PMMA) ve tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄) dan oluşmaktadır. Plastikleştirici olarak da propilen karbonat kullanılmaktadır (Deepa vd. 2009).



Şekil 2.17 Elektrokromik cihazların çalışma prensibi

İletken polimerler, anti statik uygulamalarda da kullanılmaktadır (Li 2004). Devre elemanlarının etrafını, saydam bir polimer katmanı ile koruma altına almak, tercih edilen bir uygulama olmuştur (saydamlık, adezyon ve çiziklere karşı koruma, yüzeysel iletkenlik, vb.).

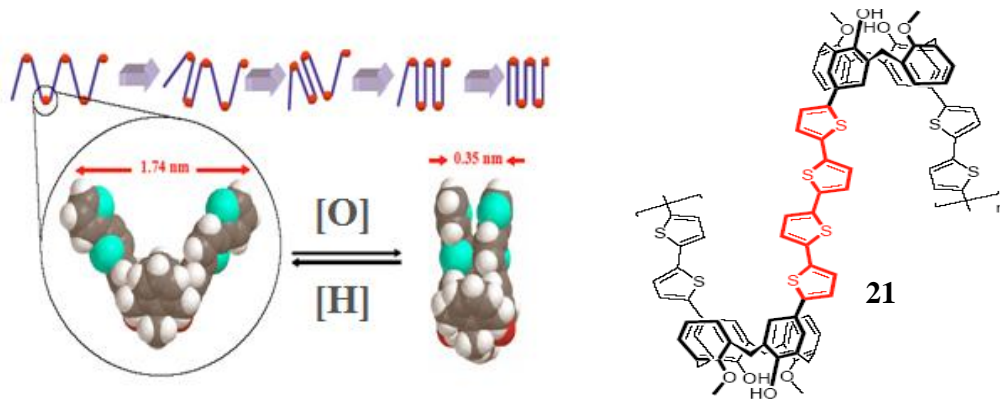
Klasik Anti-Statik Malzemeler;

- a) İyonik iletkenler: Atmosferdeki nemi absorplayarak iletken yüzey oluşturmaktadır. Yüksek saydamlıkta kaplamalardır ancak nemsiz ortamda etkisizdirler. Yıkamayla kolayca çıkarılır. Yeniden kullanılmaları zordur.
- b) Karbon siyahı katkılı polimerler: Düşük yüzey direncine sahiptir. Ancak anti-statik uygulamalar için yeterli değildir. Renkli nitelikte kaplamalardır. Sürtünmeyle çıkarılır. Tozsuz oda uygulamaları için uygun değildirler.
- c) Metal – Polimer Kompozitler: Çok ince tabakaları renksizdir. Genel olarak adhezyon problemi yaşanmaktadır.

2.4.7 Yapay kaslar ve enzim tutuklama

İletken polimerler, belli bir potansiyel uygulandığında, hacimce %3 kadar genişleme özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinin keşfinden sonra, yapay kas elde etmek amacıyla iletken polimer sentezi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu malzemeler, elektromekanik işlemciler olarak da isimlendirilmektedir. Elektriksel sinyali ile uyarılarak, fiziksel boyutlarında değişim sağlanabilmektedir. Yükseltgenme-indirgenme dengesinde, iyon hareketliliği, hacim değişimine sebep olmaktadır.

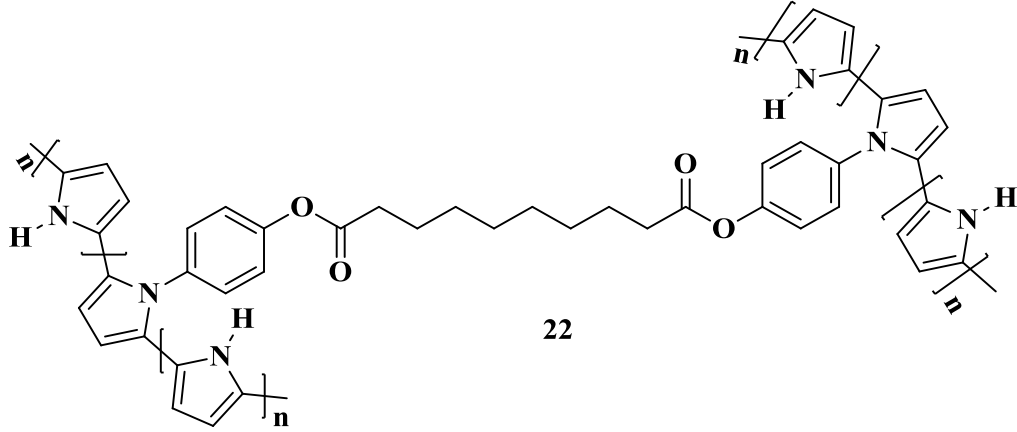
Yapay kas olarak kullanılabilen monomerlere örnek bir bileşik (**21**) şekil 2.18’de verilmiştir. Kaliksaren konformasyonundan ötürü esneme özelliğine sahiptir. Ayrıca tiyofen içerikli olduğu için tiyofen ucundan polimerleştirilebilmektedir. Potansiyel uygulandığında esnemekte, potansiyel uygulaması kesilince de eski haline dönmektedir (Tangorra vd. 2007). Ne var ki, şekil hafızası, canlı kaslarındaki kadar kuvvetli değildir.



Şekil 2.18 Yapay kas olarak kaliksaren kullanımı

Enzim tutuklaması ise, iletken polimerlerin bir diğer güncel uygulama alanıdır. “Tutuklanmış enzim” terimi ilk olarak 1985 yılında yapılan Enzim Mühendisliği Konferansında kabul edilmiştir (Anonymous 1987). Buna göre enzim tutuklanması, aktivitesini kaybetmeden küçük bir alanda fiziksel ya da kimyasal olarak enzimin hapsedilmesi olarak tanımlanmıştır.

Enzim tutuklama, kimyasal bağı ve fiziksel bağı olmak üzere iki türlü gerçekleşebilmektedir (Aydın 2012). Bu işlem için öncelikle, monomer (22) (Şekil 2.19) uygun bir çözücüde çözülmekte ve elektrot malzemesi üzerine kaplanmaktadır. Ardından elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmektedir. Bu şekilde, enzim elektrodun hazırlanması gerçekleştirilmektedir.



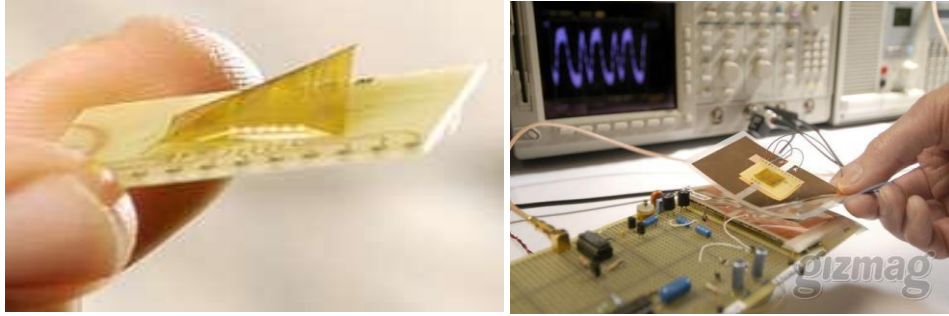
Şekil 2.19 Enzim tutuklamasında kullanılan monomer örneği

IPRI (Intelligent Polymer Research Institute) ve North Shore Hastanesi işbirliği ile De Rossi tarafından geliştirilen, rehabilitasyon hareketlerini destekleyici eldiven kullanılmaya başlanmıştır (Cempini vd. 2013). “Biyonik kulak” da benzer prosesle üretilmiştir. IPRI tarafından, Quantum Technology işbirliği ile elektronik “Braille” ekranları geliştirilmiştir. Bu araştırma, piezoelektrik mekanizma ve mevcut teknolojiye önemli bir alternatif oluşturmaktadır (Lachiver vd. 1984, Jaeger ve Blanckenagel 1985, Wallace vd. 2003). Organik iletken polimerler, çalışma potansiyellerinin 20 V’un aşağısında olması ve kullanım ömürlerinin ortalama 100.000 döngü olması sebebiyle; elektronik not defterleri, ATM’ler, dergi ve gazeteler için de uygun akıllı materyaller olarak kabul edilmektedir.

2.4.8 Plastik çip

Philips bünyesinde, 7 Şubat 2006 tarihinde, plastikten 13,56MHz RFID (Radyo Frekansı ile tanımlama) üretilmiştir. Bu malzemelerin, güncel barkotların yerini alması

beklenmektedir (Wallace vd. 2003, Yan vd. 2013). Geliştirilen bu teknikle, her ürüne kendine ait bir barkod numarası atanabilmesinin mümkün kılması sebebiyle, hem stok takibini hem de güvenlik soruşturmalarında ihtiyaç duyulabilecek verilerin kolayca elde edilmesi oldukça önemli bir pratiklik sağlamaktadır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Plastik çip

İlk üretilen plastik çiplerin yapımında polianilin elektrot ve poli(tiyenilenvinilen) yarı iletken tabaka kullanılmıştır. Tabaka olarak poli(imit) seçilmiştir (Metz vd. 2004). Polianilin içerisine tutuklanmış fotoduyarlı moleküllerin UV ışınmasını absorbe etmesi ilkesine dayanarak çalışılmaktadır. Silikon bazlı çiplere göre performansları zayıftır. Ancak, düşük maliyetli olmaları ve yüksek elastikiyetleri sebebiyle önem taşımaktadırlar. Polianilin tabakalar, e-beam (elektron huzmesi) litografi tekniğinde de kullanılmaktadır. IBM, PanAguas ticari ismiyle, suda çözünebilir polianilin türevleri sentezlemiştir. Mitsubishi Rayon, suda çözünebilir sülfonatlı metoksi anilin polimerini üretmiştir (Mohammad 2007).

2.4.9 Ayırma teknolojileri

İletken polimerlerin dinamik karakterlerinden yararlanılarak, yeni akıllı membran teknolojileri geliştirilmektedir. Küçük elektrik sinyalleri kullanarak, K^+ , Na^+ , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının, küçük organik moleküllerin (sülfolanmış aromatik bileşikler) ve protein gibi makro moleküllerin taşınması sağlanmaktadır (Llabrés i Xamena vd. 2007).

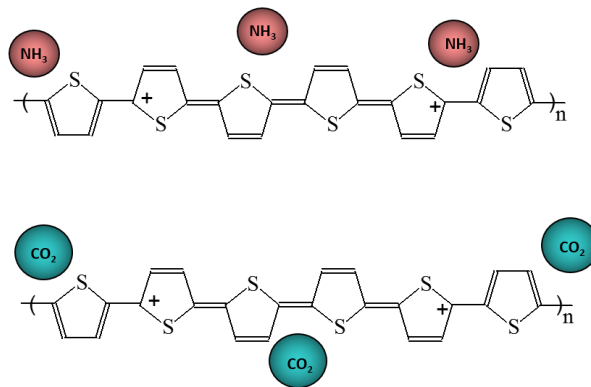
Seçiciliği Etkileyen Faktörler:

- Membranın yapısı.
- İletken polimerin porozitesi.
- Proses boyunca kullanılan elektrokimyasal koşullar olarak özetlenebilir.

Bu çalışmalarda, iletken polimeri, farklı oksidasyon basamakları arasında dönüşümlü olarak yükseltgeyip, indirgeyerek geçirgenlik sağlanmaktadır ve farklı fonksiyonlu gruplara sahip bileşiklerin, polimer yüzeyinden farklı hızlarda difüzyonundan yararlanılmaktadır. Kiral ayırma uygulamaları da mevcuttur. Asimetrik fonksiyonlu gruplar içeren polimerik membranların kullanılmasıyla, enantiyomer veya diastereomerlerin birbirinden ayrılmasına olanak verecek şekilde seçici geçirgenlik uygulamaları üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir (Horike vd. 2013).

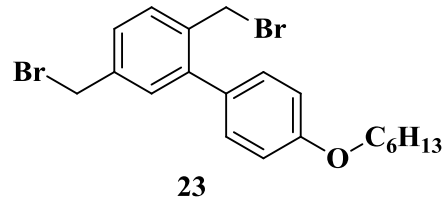
2.4.10 Fiziksel ve kimyasal sensörler

Organik iletken polimerler; çeşitli gazlarla ve organik buharlarla etkileştirildiğinde, iletkenliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Değişen iletkenlik gazın ya da organik buharın cinsi ve konsantrasyonu ile orantılı olduğundan iletken polimerlerle kantitatif tayin yapabilen gaz sensörler yapmak mümkündür (Wang vd. 2006, Si vd. 2007). Gaz sensörler için iki örnek verilebilir. Bunlardan birincisi NH_3 gazıdır azotun üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri politiyofen üzerinde oluşan polaronları azaltarak gerilimi artmaktadır. Bunun tam tersi olan CO_2 de ise gerilim azalmakta yani iletkenlik artmaktadır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Politiyofenin NH_3 ve CO_2 için gaz sensörü olarak kullanımı

Kimyasal seçiciliği olan iletken polimerler kullanılarak, NO₂, H₂S, NH₃ buharlarına duyarlı “elektronik burun”lar da üretilmiştir (Freund ve Lewis 1995). Bu malzemeler; uçucu organik bileşiklerin, zeytinyağlarının, içkilerin, mikroorganizmaların belirlenmesi ve tanımlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, iletken polimerler, havadaki zararlı halojenli organik bileşiklerin (VHOC) (**23**) tespiti için de kullanım alanı bulabilmektedir (Şekil 2.22). Bu tip sensörlerde genellikle, metal oksit yarı iletken malzemelerden yararlanılmaktadır (Caseli vd. 2013).



Şekil 2.22 İletken polimer ile tespit edilebilen VHOC örneği

2.5 İletken Polimerlerin Sentezi

Kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, pirolitik ve katı faz gibi polimerleştirme yöntemleriyle, iletken polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Kumar ve Sharma 1998). Bu yöntemler arasından en çok kimyasal yöntemle ve elektrokimyasal yöntemle polimerleştirme tercih edilmektedir. Kimyasal polimerleştirme işleminde, monomer uygun sıcaklık ve basınç aralığında, yükseltgeyici özelliği olan reaktifler (H₂SO₄, K₂Cr₂O₇, KMnO₄ vb.) ile çözelti içerisinde polimerleştirilmektedir (Coclite vd. 2013). Polimerin elde edildiği çözelti ortamı polimerin yapısını doğrudan etkilemektedir. Elektrokimyasal yöntemde ise, iletken polimer doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulmakta ve yüzeyden sıyırma suretiyle elde edilmektedir (Xu vd. 2006).

Elektrokimyasal polimerleştirme, iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir:

- Gerilim kontrollü (Potansiyostatik)
- Akım kontrollü (Galvanostatik)

Son dönemde, iletken polimer elde etmek için kullanılan elektrokimyasal polimerleştirme, kimyasal yöntemle tercih edilmektedir (Li vd. 2009). Elektrokimyasal yöntemle polimerleştirmenin avantajları sıralanacak olursa;

- * Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- * Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- * Polimer filmleri, doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulmaktadır.
- * Homojen filmler elde edilebilmektedir.
- * İstenen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir.
- * Kopolimer ve aşırı kopolimerler elde edilebilir (Malhotra vd. 1986).
- * Sentez sonrası ekstra saflaştırma işlemlerine gerek duyulmamaktadır.

2.5.1 Kimyasal polimerleştirme

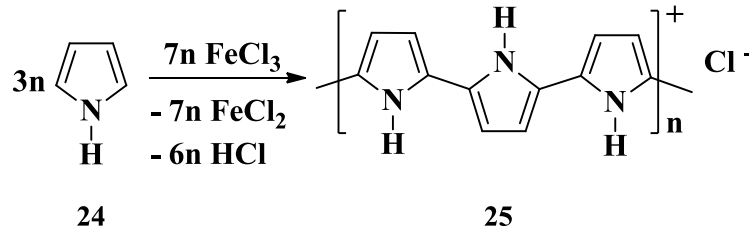
Yöntemin temelinde, yükseltgen özelliğe sahip kimyasal maddelerin kullanımı yer almaktadır. Bu metodun en önemli dezavantajı pahalı katalizörlerin kullanımını gerektirmesidir. Tepkime mekanizması yükseltgenme ve akabinde eşleşme veya kondenzasyon tepkimesi şeklinde gerçekleşmektedir (Lund ve Hammerich 2001). İletken polimer sentezinde kullanılan kimyasal polimerleştirme yöntemine iki farklı yaklaşım geliştirilmiştir:

- a) FeCl_3 , RuCl_3 , MoCl_5 vb. çeşitli geçiş metal klorürleri varlığında monomerin yükseltgenme tepkimesi (Toshima ve Hara 1995).
- b) 2,5-Dihaloheterohalkalı bileşiklerin uygun katalizörler varlığında eşleşme tepkimesi (McCullough 1998).

Literatürde, tiyofen ve tiyofen türevi bileşiklerin kimyasal polimerleştirilmesi, susuz FeCl_3 beraberinde başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir (Sugimoto 1986). Tepkime

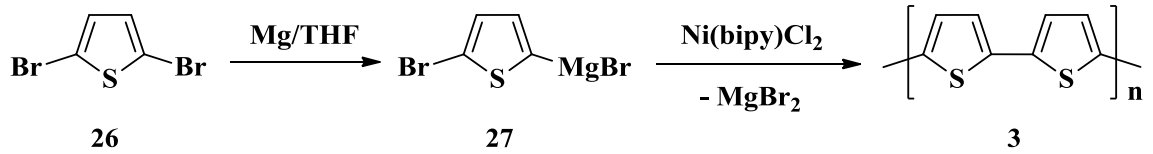
ortamında ilk olarak, kullanılan yükseltgenin etkisiyle, heterohalkalı sistem içeren monomerin radikal katyonu oluşmaktadır. Meydana gelen radikal katyon, ortamdaki tepkimeye girmemiş, nötral monomer molekülleriyle etkileşerek, polimerleşme tepkimesini ilerletmektedir (Wallace vd. 2003).

Radikalik mekanizma üzerinden gerçekleşen tepkime sonlandığında, nihai ürün olarak hedef polimer ve/veya oligomer (**25**) meydana gelmektedir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Piyolün kimyasal polimerleşirme tepkimesi

Araştırmacılar tarafından, politiyofenin, metal katalizli eşleşme tepkimesi ile sentezi de incelenmiştir. Örnekte, Ni(bipy)Cl₂ metal kompleksi, katalizör olarak kullanılmış ve tiyofen birimleri, halojen sübtitüentlerinin bulunduğu 2- ya da 5- konumlarından birbirleriyle eşleşerek, polimerleşme gerçekleştirilmiştir (Garjonyte ve Malinauskas 2000, Malinauskas 2001). Bu yöntem kullanılarak; 2,5-polimeri (**3**), yan ürün olarak 2,3- ve/veya 2,4- eşleşme ürünleri meydana gelmeden yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.24).

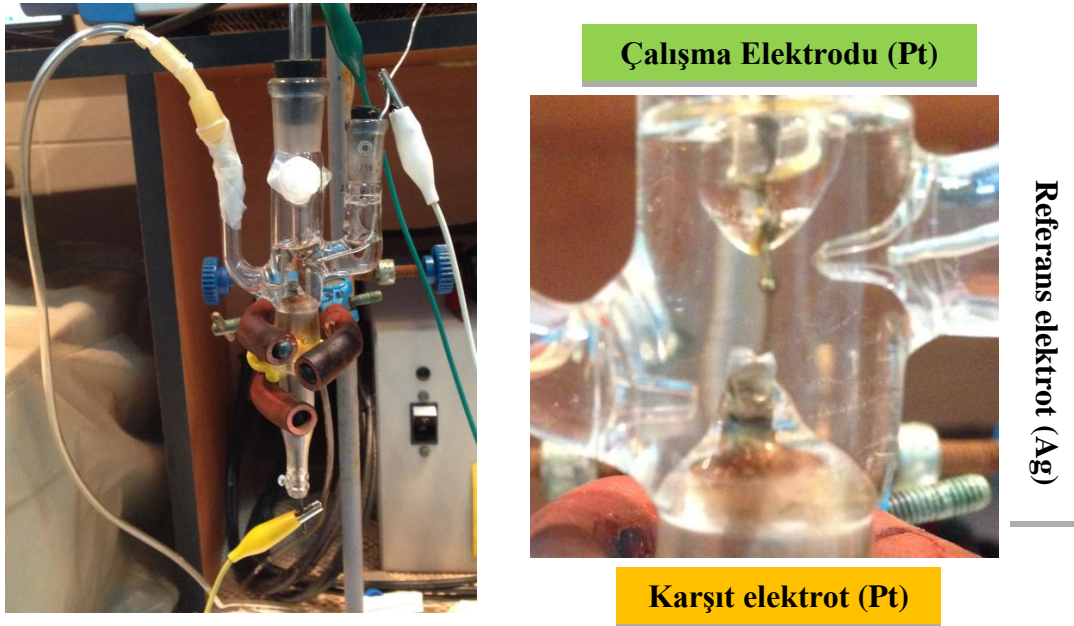


Şekil 2.24 2,5-Dibromtiyofenin kimyasal polimerleşirme tepkimesi

2.5.2 Elektrokimyasal polimerleştirme

Polimerleşmenin elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmesi üzerine geliştirilen yöntemde, öncelikli olarak elektrot yüzeyinde polimer filminin oluşturulması hedeflenmektedir. Bu amaçla kullanılacak hücrede, üç elektrot sisteminden (referans elektrot, çalışma elektrodu, karşıt elektrot) yararlanılmaktadır (Şekil 2.25). Tepkime ortamında çözücü, destek elektroliti ve polimerleştirilecek monomer bulunmaktadır (Lund ve Hammerich 2001).

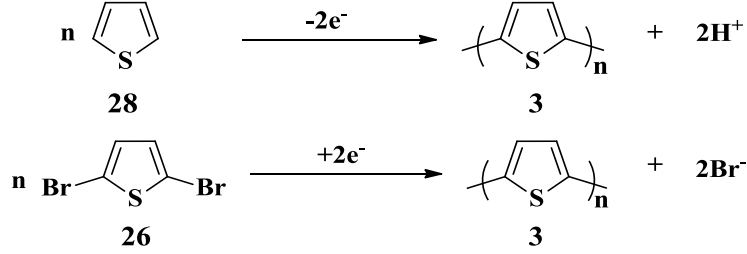
Sistemde kullanılan elektrotlar, zincir büyümesini katalitik olarak başlatmaktadır. Uygun çözücü ve destek elektroliti belirlendikten sonra, monomerin elektrokimyasal polimerleştirilmesi gerçekleştiğinde, meydana gelen polimer ya elektrot yüzeyinde film oluşturmak üzere kaplanmakta ya da elektrot yüzeyine tutunamayarak çözelti içerisinde kalmaktadır.



Şekil 2.25 Elektrokimyasal polimerleştirmede kullanılan üç elektrot sistemi

Heterohalkalı bileşiklerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi, anodik veya katodik olarak gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, elektrokimyasal olarak yükseltgeme

tepkimesi ile (anodik) polimerleştirme (Şekil 2.26), elektrokimyasal indirgeme ve hatta kimyasal polimerleştirme yöntemlerine tercih edilir.



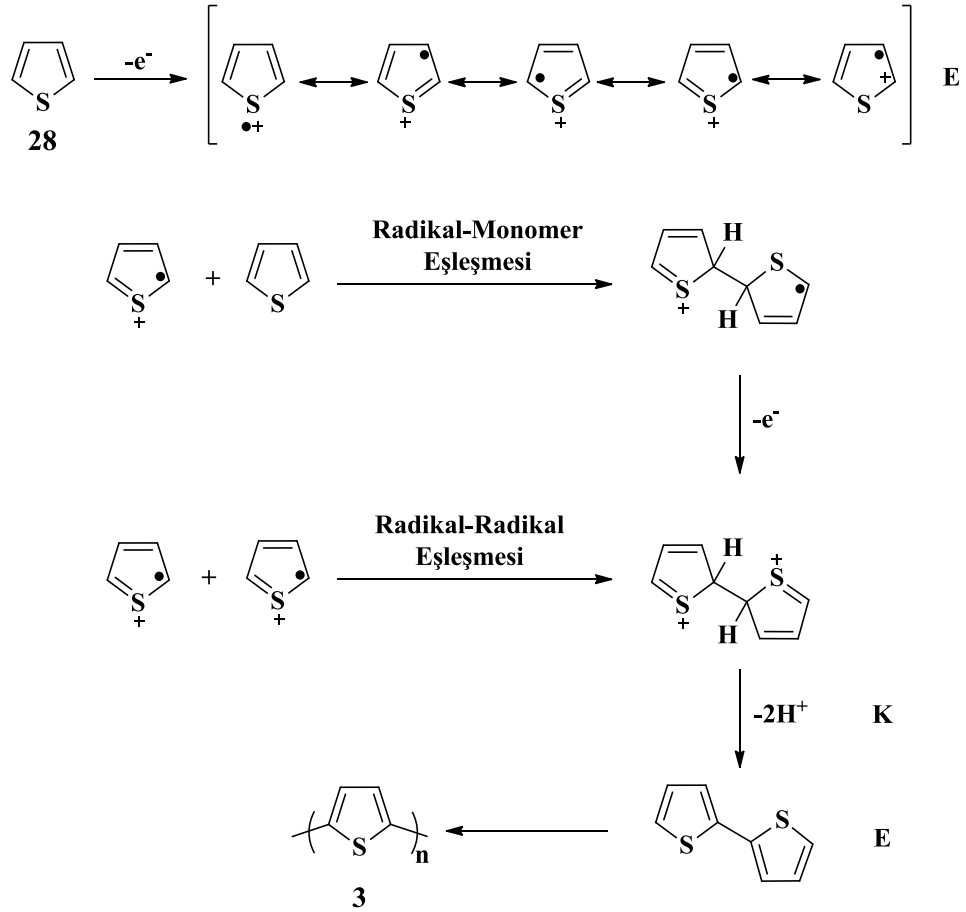
Şekil 2.26 Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile politiyofen eldesi

Anodik elektropolimerleştirme tepkimeleri ile yüksek elektrokimyasal aktifliğe sahip ve iletken özellik gösteren polimer filmi elektrot yüzeyine kaplanabilmektedir. Film inceliği ve morfolojik özellikleri; sisteme uygulanan potansiyel, polimerleştirme süresi ve tarama hızının takibi ile kontrol edilebilmektedir. Bu teknik, polimerleştirme sürecinin tamamını, elektrokimyasal ve spektroskopik (FT-IR, GC-MS, NMR, vb.) tekniklerle tepkime ortamında izleyebilme şansı tanımaktadır (Roncali 1992). Ayrıca; çözücünün türü, elektrolit sistemi, monomerin derişimi ve elektrotlar, elde edilecek polimerin özelliklerini önemli derecede etkilemektedir (Nalva 1997).

Tiyofenin yükseltgeme tepkimesi ile polimerleştirilmesi ile ilgili önerilen mekanizma incelenecek olursa (Şekil 2.27), tepkime esnasında meydana gelen radikal katyonun, zincir tepkimesini devam ettirebilmesi için seçilecek elektrolit ve çözücünün nükleofilik karakteri de önem kazanmaktadır.

Elektrokimyasal polimerleştirme; elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (E-K-E) mekanizmasına uygun olarak ilerlemektedir. Birinci basamakta (E); tiyofen bir elektron kaybederek yükseltgenir ve radikal katyonu oluşturur. Elektronun iletimi, tiyofenin çözültü içerisinde difüzyonuna kıyasla daha hızlı gerçekleşeceğinden, elektrot yüzeyinde radikal katyon derişimi yüksektir.

Tepkimenin ikinci basamağında, iki olasılık gözönüne alınmalıdır. Bunlardan ilki, radikal katyon ile tiyofen monomerinin eşleşmesini takiben, elektron ve proton kaybetmesiyle nötral dimer oluşumudur. Meydana gelen dimerin yeniden elektron kaybederek yükseltgenmesi ile radikal yapısı yeniden oluşur ve yine bir monomerle etkileşerek nötral trimer elde edilir. Bu şekilde, zincirin uzaması sağlanarak, nihai ürün olan polimer elde edilmiş olur. İkinci durumda ise, radikal katyonların birbirleri ile eşleşmesi sonucunda dihidro dimer yapısı meydana gelir ve akabinde proton kaybederek nötral ve aromatik karakterde dimer yapısı oluşur. Tepkime süresince uygulanan potansiyel altında, ilerleyen basamaklarda, radikal katyon oluşumu giderek kolaylaşmıştır ve polimer sentezi yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir.



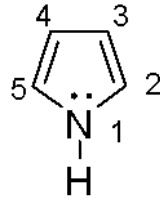
Şekil 2.27 Tiyofenin anodik polimerleştirme tepkimesi için önerilen mekanizma

2.6 Polipirol ve Politiyofen İletken Polimerlerinin Genel Özellikleri

2.6.1 Polipirolün sentezi ve özellikleri

Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, halkada bulunan 4π elektronu ile birlikte rezonansa katkıda bulunarak, benzen gibi düzlemsel ve aromatik 6π elektronlu bir sistem meydana getirmektedir.

Pirol ve türevi bileşikler, halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Dolayısıyla, bu bileşikler elektrofilik katılma ve yer değiştirme tepkimelerine karşı son derece aktif iken, nükleofilik tepkimelere karşı düşük aktivite göstermektedir. Azot üzerindeki elektronların halkaya verilmesiyle, elektrofillere karşı aktiviteleri artmaktadır. Pirol türevleri, çoğunlukla 2- veya 5- pozisyonundan yer değiştirme tepkimesi gerçekleştirmektedir (Şekil 2.28).



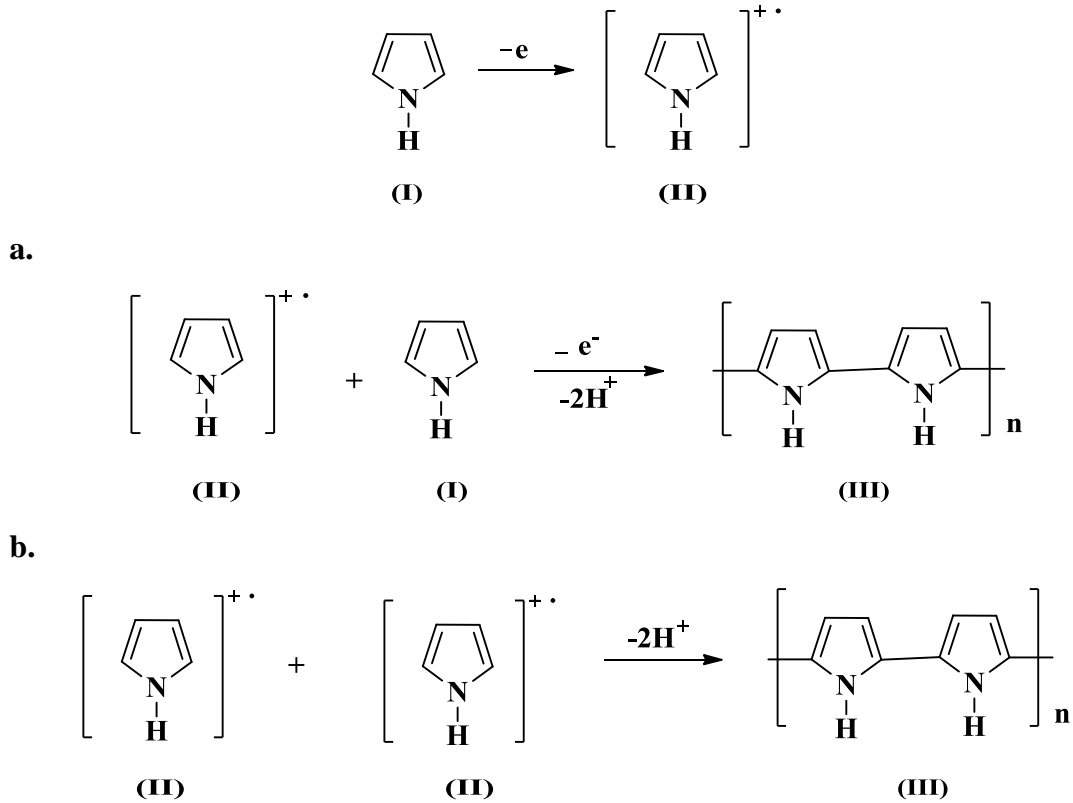
Şekil 2.28 Pirol monomerinin kimyasal yapısı

Pirol, ilk kez Anderson tarafından hayvan kemiklerinin havasız ortamda ısıtılmasıyla elde edilmiştir (İkizler 1985). Bileşiğin, kaynama noktası 131°C 'dir ve kötü kokusu ile dikkat çekmektedir. Havada bozunarak kararmakta, suda az, organik çözücülerde çok çözünmekte, derişik asitlerle veya ısıtılınca kolaylıkla polimerleşmektedir. Bazik özelliği ise çok zayıftır. Ayrıca, klorofil ve hemoglobinde bulunan porfinin halkasının da yapıtaşıdır.

Pirolün elektrokimyasal polimerleştirilmesi, ilk olarak Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Diaz vd. 1981). Elektrokimyasal olarak polimerleştirilecek monomerlerle, genellikle aprotik ortamda, asetonitril, propilen karbonat v.b. gibi

çözücüler ortamında çalışılmaktadır. Bunun yanında, pirolün protik ortamdaki polimerleştirilmesi da bilinmektedir (Takakubo 1987).

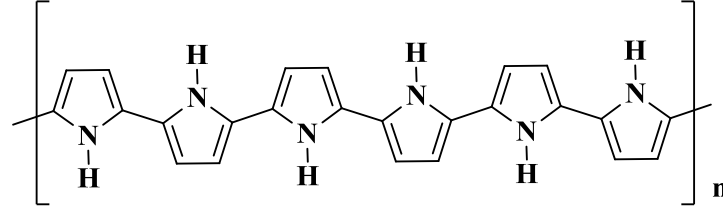
Literatürde önerilen (Genies ve Bidan 1983, Imanishi vd. 1988) polimerleşme mekanizmasına göre; pirol monomeri (I), öncelikle bir elektron vererek katyon radikali (II)'ye yükseltgenmektedir. Daha sonra, aromatik elektrofilik yer değiştirme tepkimesi ile (a), veya radikalik eşleşme tepkimesi ile (b), meydana gelmektedir. Yapıdan iki protonun ayrılması sonucunda dimer (III) yapısı oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı tepkime mekanizmasına göre homopolimeri meydana getirmektedir. Her iki polimerleştirme mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Pirolün elektrokimyasal polimerleştirilmesi ile polipirol (Ppy) oluşumu için önerilen mekanizma şekil 2.29'da gösterilmiştir.



Şekil 2.29 Pirolün elektrokimyasal polimerleştirme mekanizması

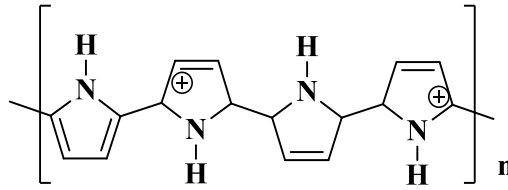
- a. Aromatik elektrofilik yer değiştirme tepkimesi
- b. Radikalik eşleşme tepkimesi

Pirolün elektrokimyasal polimerleştirilmesi sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı şekil 2.30’ da gösterilmiştir (Mizoguchi vd. 1997).



Şekil 2.30 Nötral polipirol

Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Film, katkılama sonucunda yükseltgenmekte ve yüksek iletkenlik göstermektedir (Czerwinski vd. 1987). Polipirolün elektronik olarak iletken hali şekil 2.31’de verilmiştir (Samuelson ve Druy 1986).

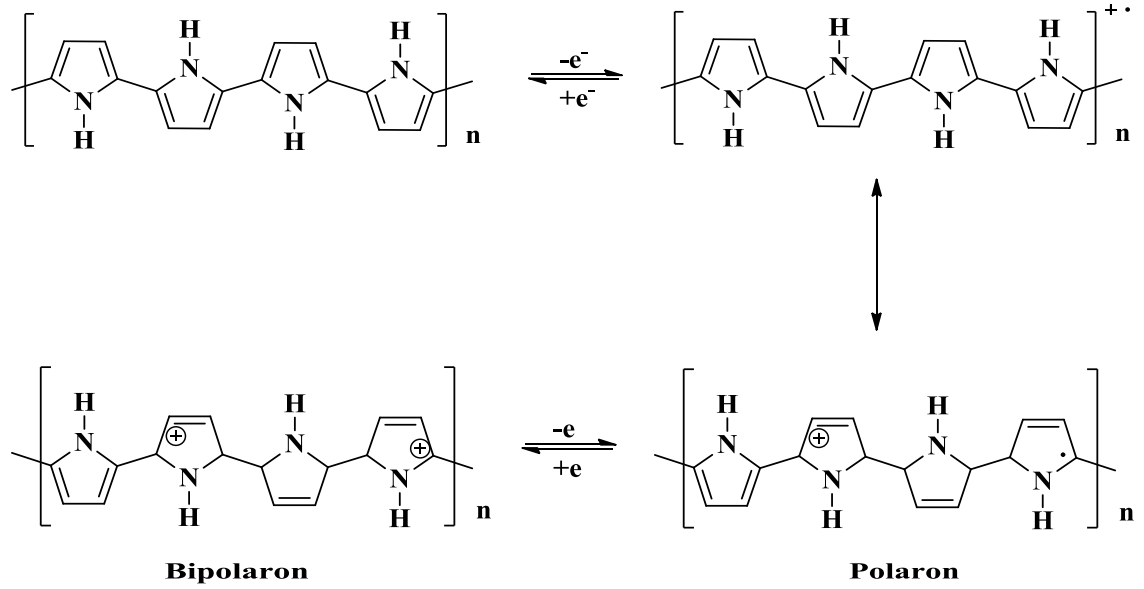


Şekil 2.31 Yükseltgenmiş polipirol

Polipirol türevleri, elektrokimyasal veya kimyasal polimerleştirme ile hazırlanabilmektedir. Bu bileşiklerin işlenebilirliğini artırmak amacıyla, birçok yöntemden yararlanılmaktadır. Polipirolün; yüksek elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahip olması, uygulama alanları açısından avantaj yaratmaktadır. Pirol monomerinin, elektrokimyasal polimerleşme sonucunda elektrot yüzeyini kaplamasıyla elde edilen polipirol, uygulanan potansiyele bağlı olarak, yapısından bir elektron kaybetmektedir. Meydana gelen katyon radikali literatürde “polaron” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.32).

Polaron yapısı içeren filmin, bir elektron daha kaybetmesi sonucunda, dikatyonik yapı, yani “bipolaron” elde edilmektedir (Johnson ve Kriz 1997). Polipirol’ün yükseltgenme-indirgenme tepkimesi sırasında, filmde renk değişimi (elektrokromik özellik)

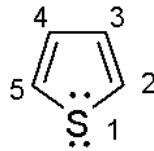
gözlenmektedir (Funt ve Lowen 1985). Polimer indirgenmiş durumda açık kahverengi/sarı renkte iken, yükseltgenmiş formunda, kadifemsi siyah bir renge sahip olmaktadır (Diaz vd. 1981).



Şekil 2.32 Polipirolün yükseltgenme - indirgenme mekanizması

2.6.2 Politiyofenin sentezi ve özellikleri

Tiyofenin (**28**) izolasyonu, 1882 yılında gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, bu bileşik sınıfı ile ilgili bilimsel çalışma, ilk olarak 1844 yılında Laurent tarafından yürütülmüştür (Şekil 2.33). Stenhouse ise, 1870 yılında dibenzotiyofenleri sentezlemiş ancak, bu bileşiklerin uzun bir süre boyunca yapısal analizleri tamamlanamamıştır. Tiyofenin sentetik olarak eldesi ise Victor Meyer tarafından gerçekleştirilmiştir (Cameron 1949).



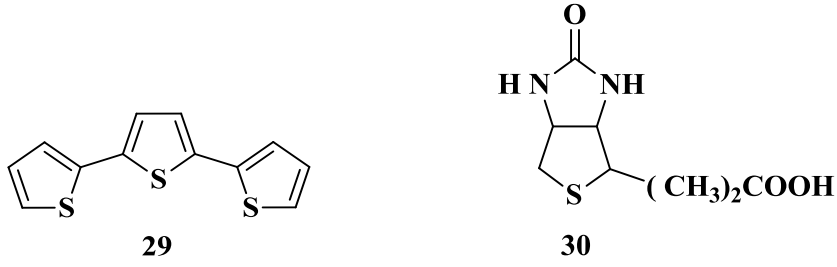
Şekil 2.33 Tiyofen monomerinin kimyasal yapısı

Tiyofen türevi bileşiklerin sentezinin temeli, Bayer tarafından geliştirilen aromatik bileşikler tanınma yöntemlerinden biri olan indofen testine dayanmaktadır. Bu test, aromatik hidrokarbonların karakteristik olarak bulunması için uygulanmaktadır ve deneyde, organik bileşik, isatin ve derişik H_2SO_4 ile karıştırılmakta, tepkime sonucunda mavi rengin oluşması, aromatik bileşik yapısını desteklemektedir. Yöntem ilk geliştirildiği yıllarda, taş kömüründen elde edilen saf benzen kullanılmakta ve olumlu sonuç alınmaktadır. Tiyofenin keşfi ise, deneyin yapılacağı sırada saf benzenin kalmadığı anlaşıldığında, tesadüf eseri Sanmeyer tarafından, kalsiyum benzoattan benzen elde etmesi ve bu bileşiğin, saf benzen yerine deneyde kullanılması ile mümkün olmuştur. Deneyde aromatik yapıyı destekleyen mavi renk gözlenmemesi üzerine, Victor Meyer tarafından bu konu üzerinde çalışılmaya başlanmış ve sentezlenen bileşiğin aslında, %70 benzen ve %30 tiyofen karışımı olduğu anlaşılmıştır.

1910 yılında Steinkopf tiyofen türevi bileşikler sentezlemek üzerine çalışmalarına yoğunluk vermiştir. Tiyofenin civalanması sonucunda, halotiyofenin elde edilmesi ve daha birçok yeni sentetik tiyofenlerin eldesi bu süreçte gerçekleştirilmiştir (Hartough 1952).

Tiyofenin, 1940 yılından sonra; boyarmadde kimyası ve ilaç aktif maddelerin sentezinde kullanım alanı bulmasıyla, ticari önemi giderek artmış ve bu konuda yürütülen çalışmalar da hız kazanmıştır. 1946-1947 yılları arasında 100 adet tiyofen türevi, Socony-Vacuum Laboratuvarlarında (New Jersey) sentezlenmiştir.

Tiyofen; renksiz, benzene yakın kokuya sahiptir. Kaynama noktası ise $83^\circ C$ 'dir. Tiyofenin az sayıda türevine bitkilerin yapısında da rastlanmaktadır. Örneğin, tertienil (29) Hindistan'da bir bitkiden izole edilebilmektedir (Şekil 2.34). Yumurta sarısında bulunan biyotin (30); tetrahidrotiyofen ve indirgenmiş imidazol halkası içermektedir (İkizler 1984).



Şekil 2.34 Tertienil ve biyotinin kimyasal yapısı

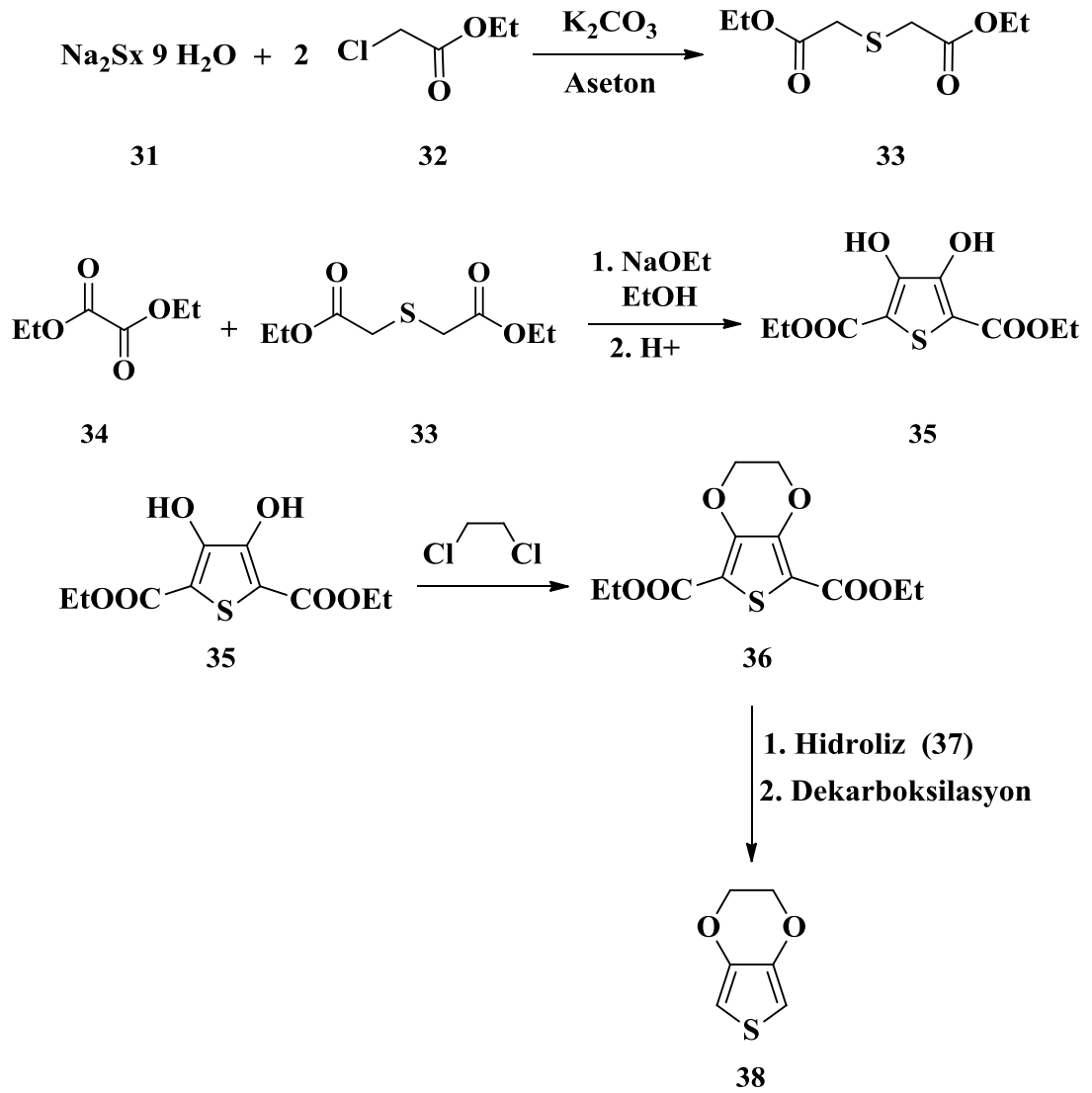
Politiyofen ise, ilk olarak 1883’de Victor Meyer tarafından H_2SO_4 varlığında, kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. 1977’de Shirakawa’nın katkılanmış poliasetilenin, metallere yakın iletken özelliğe sahip olduğunu belirlemesi ve özellikle 1979’da (Diaz vd. 1981; Zourob vd. 2008) iletken polimer olan polipirolün, elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ile birlikte tiyofen gibi heteroaromatik bileşiklerin elektropolimerleşmeleri üzerine de çalışmalara başlanılmıştır.

Tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi, ilk olarak 1982 yılında gerçekleştirilmiştir. 1982’den (Tourillon ve Garnier 1982; Kaneto vd. 1982) sonra tiyofen ve türevleri olarak, alkil tiyofenlerle ilgili çalışmalar günümüze kadar devam etmiştir. 1997 yılında tiyofen ve 3-metil tiyofenin nötral, bazik, asidik ortamlardaki elektropolimerleşmeleri, bu monomerlerden elde edilen politiyofen ve poli(3-metil tiyofen) polimerlerinin, elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve olası polimerleşme mekanizmaları önerilmiştir (Can 1997).

Monomerin kimyasal yapısına bağlı olarak, sterik veya elektronik etkilerin sonucunda, elde edilen polimerin elektrokromik özellikleri değiştirilebilmektedir. Monomere eklenen sübstitüentler ile polimerin etkin konjugasyon uzunluğu ve polimer zincirindeki elektron yoğunluğu farklıdır. Bu yüzden, değişik sübstitüentler içeren monomerler sentezlenmekte ve yapıya eklenen sübstitüentin, elektrokromik özelliklere olan katkısı incelenmektedir. Farklı elektrokromik özellikler gösteren malzemeler elde etmek için değişik monomerler ile kopolimer veya hibrit monomer kullanılarak, homopolimer hazırlanması, yararlanılmakta olan diğer etkin yöntemlerdendir.

2.6.3 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) sentezi ve özellikleri

3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) homopolimeri olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), ilk olarak 1988 yılında Almanya'da bulunan Baeyer AG araştırma laboratuvarında, EDOT'un, elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Jonas vd. 1988). Monomer, hava ve ışık ortamında yükseltgenmeye uğrayarak bozunmaktadır. Bileşiğin üretimi, Baeyer AG tarafından Baytron M ticari adı altında yüksek miktarda gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.35'de EDOT monomerinin (38) sentezi için kullanılmakta olan yöntemlerden bir tanesi verilmektedir.

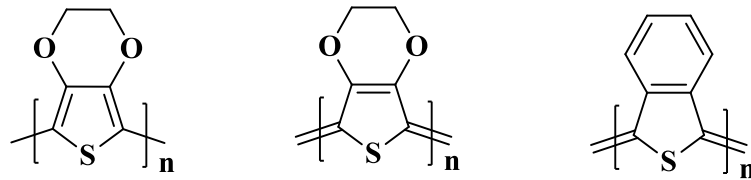


Şekil 2.35 EDOT sentezi

Politiyofen, önceki bölümde de bahsedildiği gibi, kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak, endüstriyel uygulamalar esnasında, zaman içerisinde iletkenlik kaybına uğraması çok önemli bir dezavantaj yaratmaktadır.

Yapısal kararlılığı yüksek olan polimerlerin, yükseltgenme potansiyellerinin düşük olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda, bir bileşiğin molekül yapısında, elektron salıcı karakterdeki grupların bulunması, yükseltgenme potansiyelini düşürerek, kararlılığı arttırmaktadır. Tiyofen türevi olarak 3,4-etilendioksitiyofenden, elektron salıcı eter köprüsü içerdiğinden, tiyofene kıyasla daha kararlı olan PEDOT homopolimeri hazırlanabilmiştir (Wang vd. 1995).

Bu çalışmalar esnasında ilk etapta, PEDOT iletken polimerinin yapısal özellikleri incelenirken; molekülün aromatik ve kinoid olmak üzere iki farklı yapıda bulunabileceği düşünülmüştür. Teorik hesaplamaların desteğine başvurulmuş, elde edilen veriler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında PEDOT molekülünün aromatik yapıda bulunduğu kanıtlanmıştır. PEDOT'a benzer kabul edilebilecek bir kimyasal yapıya sahip poliizotiyonaftalin (PITN) bileşiğinin ise kinoid yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 PEDOT ve PITN yapıları

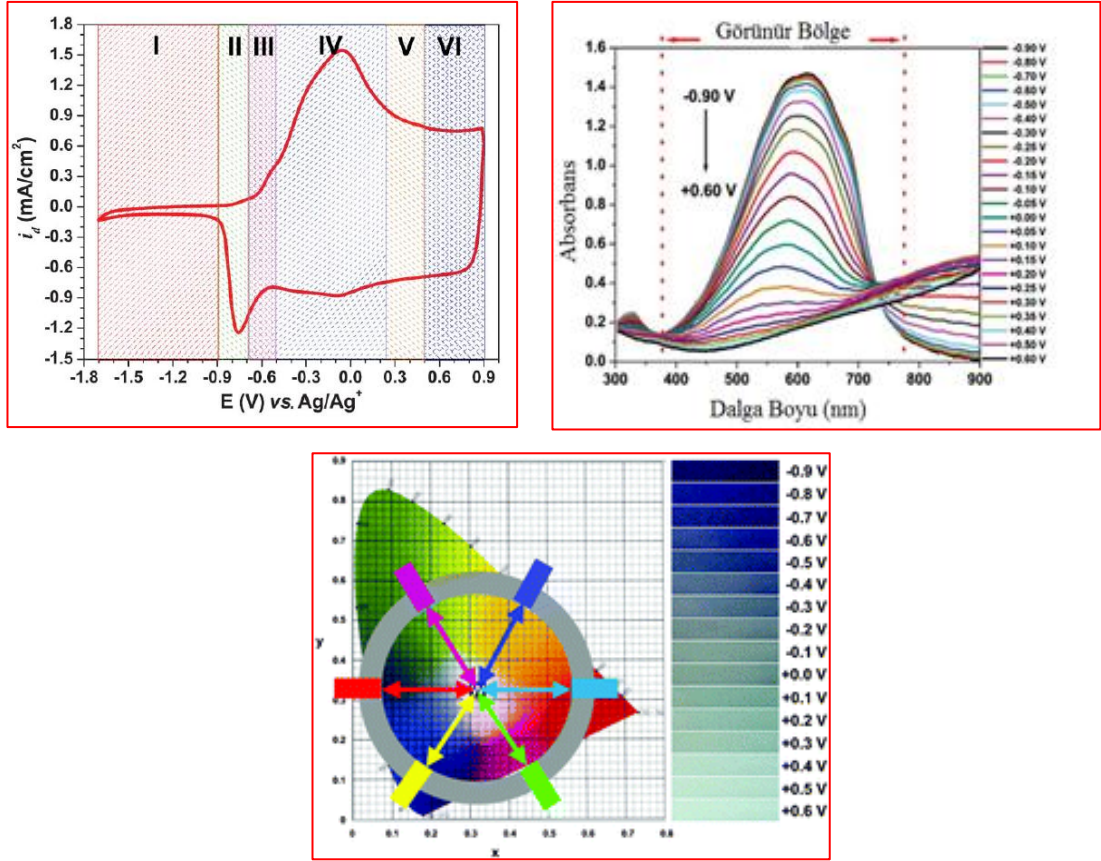
Özetlenecek olursa, PEDOT'un en önemli özellikleri; yükseltgenme potansiyelinin düşük olması, katkı edilmiş halde kararlı kalabilmesi ve kolaylıkla türevlendirilebilmesidir. Bu nitelikleriyle PEDOT; fotografik filmlerde antistatik tabaka olarak, sensörlerde, kapasitörlerde, ışık saçan diyotlarda (LED) kullanım alanı bulmaktadır (Panero vd. 1993).

Tekrarlanabilir katkılanabilme özelliğine sahip olan PEDOT, yükseltgenmiş durumdayken açık mavi renkte, nötral haldeyken koyu mavi renktedir. Gözlenebilecek renk değişim özelliğine sahip olması sebebiyle, optik uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang vd. 2009). Polimer, yukarıda da aktarıldığı gibi, yüksek termal kararlılığa sahiptir. Gerçekleştirilen termal analiz çalışmalarında, bileşiğin 150°C’de az miktarda bozunduğu, yapısında tamamen bozunmanın ise 390°C ve üzerindeki sıcaklıklarda meydana geldiği tespit edilmiştir. Çevresel koşullarda radikal değişiklikler meydana gelmediği takdirde, PEDOT uzun yıllar boyunca yapısını koruyabilmektedir.

EDOT yapısında 3- ve 4- konumlarının kapalı olması sebebiyle, 2- ve 5- konumlarından tepkime vermeye uygun durumdadır. Dolayısıyla, süstitüent içermeyen tiyofen ve tiyofen türevi monomerlerine göre, polimer yapısında daha az hata içermektedir. Bu da polimer kararlılığını arttıran önemli bir avantajdır.

PEDOT, yapısındaki elektron salıcı özellik taşıyan etilendioksi grubunun π elektron sisteminin etkisiyle; 1,5-1,6 eV gibi iletken polimerler açısından aranan bir özellik olan düşük bant enerjisine sahip olmaktadır. Böylelikle, polimer 1,5eV olan π - π^* enerji geçişinden 1,0eV’a kadar değişen salınım enerji geçişi ile görünür bölgede indirgenmiş absorpsiyon göstermektedir. Bu özelliği, aynı zamanda PEDOT’un katkılanmış halde yüksek elektriksel iletkenliğe (>550S/cm) sahip olduğunun da bir göstergesidir.

Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan PEDOT filmi, diğer iletken polimer örnekleri ile karşılaştırıldığında, düşük redoks potansiyeline sahiptir ve daha karardır. Monomerin dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde, yükseltgenme-indirgenme pikleri 0 mV (yükseltgenme) ve -400 mV’da (indirgenme) gözlemlenmektedir. Açık devre potansiyel ölçümlerinde ise, nötral polimer filmlerinin, kolaylıkla oksitlendiği belirlenmiştir. Sadece -700 mV potansiyel uygulandığında nötral filmin kararlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.37). PEDOT molekülünün λ_{max} değeri 610 nm, optik kontrastı %44, tepki verme zamanı 2,2 s olarak belirlenmiştir (Sönmez 2005).

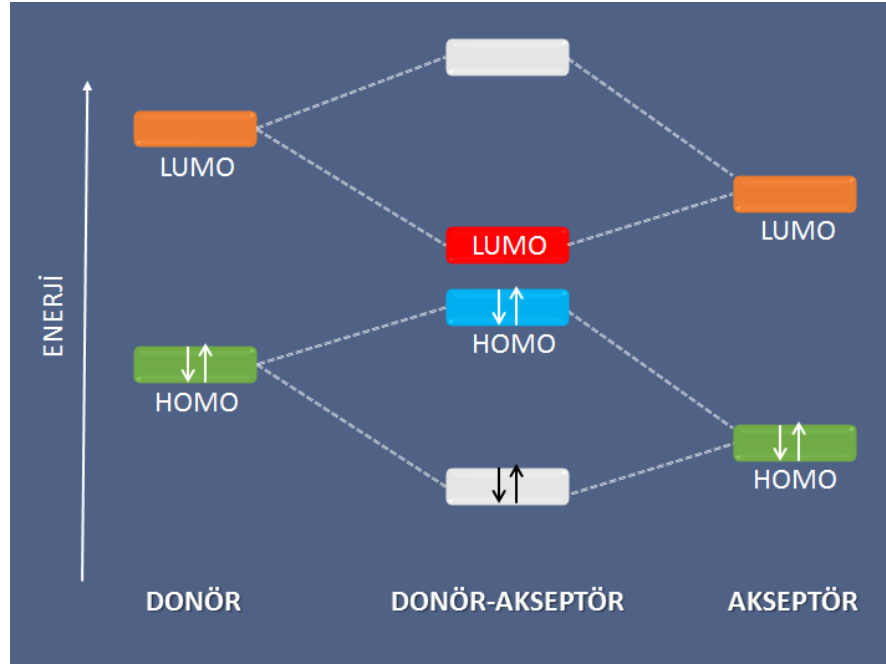


Şekil 2.37 EDOT'un dönüşümlü voltamogramı ve PEDOT'un optoelektrokimyasal spektrumu ile renk değişimi

2.7 Donör ve Akseptör Gruplar İçeren İletken Polimerler

Bant aralığı değerleri düşük olan donör ve akseptör grupların bulunduğu iletken polimerler, düşük potansiyel aralıklarında, p-tipi veya n-tipi gibi farklı elektronik ara yapılara sahip olabilmeleri sebebiyle, ilgi çekici bileşiklerdir. İdeal bir donör molekülün, HOMO enerji seviyesinin yüksek olması; akseptör molekülde ise, LUMO enerji seviyesinin düşük olması istenmektedir (Şekil 2.38). Bu niteliklere sahip donör ve akseptör bileşiklerin kullanılmasıyla elde edilen iletken polimerlerdeki HOMO ve LUMO enerji seviyeleri incelendiğinde, HOMO enerji seviyesinin donör molekülün HOMO enerji seviyesine; polimerin LUMO enerji seviyesinin ise, kullanılan akseptör molekülün LUMO enerji seviyesine yakın olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, elde edilen polimerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olan bant aralığı değeri düşük olmaktadır (Mullekom vd. 1998). Bu özelliğe sahip iletken

polimerlerden; elektrokromik malzeme, fotovoltaik hücre, sensör, yakın-IR hücreleri vb. pek çok uygulama alanına yönelik malzeme yapımında yararlanılmaktadır.



Şekil 2.38 Donör – Akseptör Bileşiklerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri

Donör/akseptör özellikler: Donör malzeme, aynı zamanda daha kuvvetli donör karşısında akseptör olarak davranacağı için, bu iki terimin bir arada kullanılmasında yarar bulunmaktadır. Malzemeyi elektron akseptörü yapan belirli fonksiyonlu gruplar vardır. Bunlardan bazıları; $-CN$, $-CF_3$, $-F$, $-C=O$ ve diimidlerdir (perilen diimidler). Tüm bu gruplar konjuge sisteme bağlandıklarında elektron çekici gruplardır. Ancak bu grupların bağlandıkları molekülün elektron ilgisini (EA) arttırmalarının sebebi, sadece elektron çekici özellikleri değil, esas olarak indüktif ve mezomerik etkileridir. İndüktif etki süstitüentlerin elektronegativitesi tarafından belirlenirken, mezomerik etki ise serbest elektron çiftlerinin etkisi ile oluşmaktadır (Grandstrom vd. 1998).

Bant aralığı: Thumb kuralına göre, bant aralığı konjuge π - sisteminin genişlemesi ile azalmaktadır. Geniş π -sistemleri için örnek olarak ftalosiyeninler (Hanack 1987, Hanack 1994), naftalosiyeninler (Minh vd. 1988, Katayose vd. 1992), perilenler (Law 1993, Whitlock vd. 1993, Law 1997) gösterilebilir. Konjuge sistemde kükürt, bant

aralığını (Eg) azaltıcı etki göstermektedir. Aynı zamanda molekül, donör ve akseptör gruplar içeren konjuge bir sistemden oluşuyorsa (push/pull system) bant aralığı düşmektedir (ör. Polimetinler). Bu tür sistemler temel halde bile yük transferi yapabilmektedir (yük transfer tuzları). Bu tür yük transfer tuzlarına örnek olarak, PVKTNF ve polimetinler (merosiyaninler) gösterilebilir.

Çözünürlük: Çözünürlük, eğer molekülün konjuge sisteminin düzlemsel kısımları birbirlerine çok yaklaşmaz ise olumlu bir özelliktir. Aksi takdirde moleküller, π - π etkileşimi ile birbirlerine yaklaşarak çözücü moleküllerinin, molekülü çevrelemesini engelleyen agregat (geniş katı kümeler) oluşturur. Esnek ve hacimli yan gruplar, moleküllerin birbirlerine çok yaklaşmasını ve agregat oluşumunu engellemektedir. Genel kural, bilindiği gibi, benzer yapıdaki moleküllerin birbirini çözmesine dayanmaktadır. Öyle ki; su, alkol ve izopropanol gibi polar çözücüler, polar molekülleri; toluen, ksilen gibi daha az polar çözücüler apolar molekülleri daha iyi çözmektedir. Thumb kuralına göre, karbon ve hidrojenen farklı olarak diğer heteroatomları içeren moleküller daha polardır (Petritsch 2000).

Foto-lüminesans (PL): Eğer molekül küme oluşturmuşsa foto-lüminesansı sönümlenmektedir. Çözeltilerdeki moleküllerin floresansı ise daha güçlüdür. Ayrıca, safsızlık veya yapısal bozukluklar bant aralığı arasında başka enerji seviyelerinin oluşmasına sebep olmakta, bu da uyarılmış haldeki elektronda enerji kayıplarını daha fazla ve daha hızlı bir şekilde meydana getirmektedir. Kükürt, azot gibi farklı atomlar içeren konjuge sistemlerin fotolüminesansı, karbon ve hidrojen içeren konjuge sistemlere göre daha düşüktür (Petritsch 2000).

2.8 Hesaplamalı Kimya

Gelişiminin ilk yıllarından bu yana kimya, deneysel bir bilim dalı olarak kabul edilmektedir. Günümüzde hala pek çok bilim insanı tarafından, bir bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hatasız bir biçimde tespit edilebilmesi için, incelenen bileşiğin laboratuvar koşullarında sentezlenmesi ya da doğada mevcut olduğu kaynaktan izole edilmesinin gerektiği düşünülmektedir (Erdem 2006).

Hesaplmalı kimya çalışmalarının yaygın olarak kullanımının gündeme gelmesiyle birlikte; sentez, ayrıştırma, spektroskopik analiz ve fiziksel ölçüm yapılmadan, yüksek işlem gücüne sahip bilgisayarlar ve yapılacak hesaplamalara uygun olarak geliştirilen paket programlar kullanılarak, incelenmek istenen bileşikler hakkında pek çok bilgi elde edilebilmektedir. Deneysel temelli kimya çalışmalarından farklı olarak, hesaplmalı kimya ile hali hazırda bilinen moleküller incelenebileceği gibi, reaktif ara yapılar ve ara ürünler, tepkimelerin geçiş durumları ve hipotetik moleküller üzerinde de çalışmak olanaklıdır (Schaefer vd. 2001).

Teorik hesaplamalar ile ilgili araştırmaların gelişim sürecinde, farklı yaklaşımlar üzerinden türetilmiş metodlar kullanıma sunulmuştur. Çalışmaların anlamlı ve doğru sonuçlar verebilmesi için, uygun hesaplama yönteminin belirlenmesi önem kazanmaktadır. Elde edilecek sonuçların; güvenilir, tekrarlanabilir ve belki de en önemlisi, deneysel verilerle uyumlu olması gerekmektedir.

Dolayısıyla, hesaplmalı kimyayı, geleneksel kimya yöntemlerinin yerini alacak bir uygulama alanı olarak değil; tıpkı FT-IR, GC-MS, NMR spektroskopisi gibi deneysel çalışmaları destekleyecek ve tamamlayacak bir araç olarak kabul edilmesi gerekmektedir (Hargittai ve Hargittai 2002).

Her yöntem gibi, hesaplmalı tekniklerin de klasik sentez yöntemlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Kısaca özetlenecek olursa; hesaplmalı kimya, istenilen her tür bileşiklerle çalışma olanağı vermesi, kimyasal alımını gerektirmeyen, deneysel çalışmalara göre -göreceli olarak- daha düşük maliyetli, daha kolay ve tehlikesiz bir yöntem olması açısından avantaj sağlamaktadır. Ancak, hesaplamada kullanılan yöntemlerin, bileşiklerden bağımsız olarak kendi içerisinde belirli sınırlamaları bulunmaktadır. Dolayısıyla, yanlış bir yöntemin seçilmesi durumunda, elde edilecek veriler de anlamsız olmaktadır. Özellikle yüksek molekül kütlesine sahip bileşiklerle çalışılması durumunda, yüksek işlemcili bilgisayar sistemleri kullanılmasına rağmen, hesaplamanın tamamlanabilmesi için uzun bir süre gerekmektedir (Erdem 2007).

2.8.1 Hesaplamalı kimya çalışmalarında kullanılan yöntemler

Günümüzde hesaplamalı kimya tekniklerinin gelişmesiyle birlikte, moleküllerin yapısal ve termodinamik özellikleri, elektron yükleri, elektron yoğunluğu, bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momenti vb. birçok parametre, teorik olarak belirlenebilmektedir. Temelinde fizik kanunlarını esas almakla birlikte hesaplamalı kimya yöntemleri; moleküler mekanik ve kuantum mekaniği (yarı deneysel, ab initio, yoğunluk fonksiyonel teorisi) olmak üzere iki ana sınıf altında toplanabilir (Cramer 2013).

Moleküler mekanik; incelenen bileşiklerin yapısını klasik mekanik yöntemleri kullanarak hesaplamaktadır. Bu teoride, moleküller birbirine bağlı atomlar olarak düşünülmektedir. Ayrıca, birbirlerine doğrudan bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler de dikkate alınmaktadır. Molekülü meydana getiren atomların toplam potansiyel enerjisi V olmak üzere;

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\varphi} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$$

Denklemden;

V_{gerilme} : Bağların esneyip gerilmesi

V_{φ} : Bağların bükülmesi, V_{vdw} : Van der Waals etkileşimleri

V_{es} : Elektrostatik etkileşimleri, V_{w} : Bağların dönmesi

Kuantum mekaniği ise; moleküler mekanik yaklaşımına kıyasla daha karmaşık hesaplamaları içermektedir. Elektronik yapının belirlenmesi konusunda geliştirilen yöntemlerin temeli 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen ve kendi ismiyle anılan Schrödinger denklemiyle atılmıştır (Moore 2011). Atomların elektronik konfigürasyonları, dalga fonksiyonları aracılığıyla ifade edilmektedir. Denklemin zamandan bağımsız, diğer bir ifadeyle relativistik olmayan en basit formu aşağıda verilmektedir:

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

H: Hamiltonyen Operatörü, E: Enerji, Ψ : Elektronik dalga fonksiyonu (Hartree çarpımı)

Hamiltonyen operatörünün detaylı tanımı, Schrödinger denklemi ile tanımlanmakta olan fiziksel sisteme doğrudan bağlıdır. Hamiltonyenin basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği, bir kutu içerisindeki parçacık veya bir harmonik titreşici gibi çok önemli örnekler bulunmaktadır (Sholl and Steckel 2009). Bu denklemin önemli bir getirisi de, kimya bilimine atomik orbital (s, p, d, f) kavramını kazandırmış olmasıdır.

Schrödinger denklemi, çok elektronlu atomlar ve moleküller için de yazılabilmektedir. Ancak, denklemin tam çözümünün sağlanması, yapıyı oluşturan etkileşimlerin çok kapsamlı olması sebebiyle gerçekleştirilememiştir. Araştırmacılar, yaklaşımlar yaparak, bir başka ifadeyle, denkleminde yer alması gereken bazı terimleri ihmal ederek, denklemin çözümüne ulaşmaya çalışmaktadır.

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren üç farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar Hartree-Fock Modelleri olarak tanımlanmaktadır.

İlk yaklaşım; çekirdeğin ve elektronların hareketlerini dikkate alarak geliştirilmiştir. Öyle ki, çekirdeğin hareketi elektronların hareketine kıyasla çok düşük olduğundan ihmal edilerek hesaplamalar yapılmaktadır. Bu yaklaşım, “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” olarak adlandırılmakta ve Schrödinger denkleminin, kütlelen bağımsız olan bu şekline “Elektronik Schrödinger Denklemi” de denilmektedir (Köuppel 2007).

İkinci yaklaşım; “Hartree-Fock Yaklaşımı” olarak adlandırılmakta, çok elektronlu dalga fonksiyonlarını, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı olarak ifade etmektedir. Böylelikle, bir Slater determinantı oluşturulmuş olmaktadır (Szabo 1996).

$$\Psi \text{ determinant} = 1/n^{1/2}! \begin{pmatrix} X_1(1) & X_2(1) & X_3(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & X_3(2) & \dots & X_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_1(n) & X_2(n) & X_3(n) & \dots & X_n(n) \end{pmatrix}$$

X_i : X_1, X_2, X_3, \dots Orbitalleri,

(n) : 1,2,3,.... Elektronları,

$1/n^{1/2}!$: Normalizasyon sabitini,

[X_i : $\phi(r)\alpha$ ya da $\phi(r)\beta$]

α : atomik orbital α , β : elektron spinini ifade etmektedir.

Üçüncü ve son yaklaşım; her bir moleküler orbitalin, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu olduğunu düşünmektedir ve "LCAO Yaklaşımı" olarak da adlandırılmaktadır (Plakhutin 1978).

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$$

ϕ_i : Moleküler orbital X_r : Atomik orbital c_{ri} : Katsayılar

Bu yaklaşım sayesinde problem, en iyi fonksiyonu bulmak yerine, en iyi doğrusal katsayıların bulunmasıyla çözülebilir hale gelmektedir. X_r terimi; s,p,d,f atomik orbitalleri olarak düşünülebilir. Terim, "Gaussian Temel Fonksiyonları" olarak adlandırılan fonksiyonların doğrusal kombinasyonunu ifade etmektedir.

Polinom denklemi: $x^l y^m z^n \exp(\alpha \cdot r)$

α : Sabit bir sayı (fonksiyon çapının büyüklüğünü gösterir.)

Üslerdeki tamsayıların (l,m,n) toplamları sıfır ise: **s**

Üslerdeki tamsayıların toplamı 1 ise: **p**

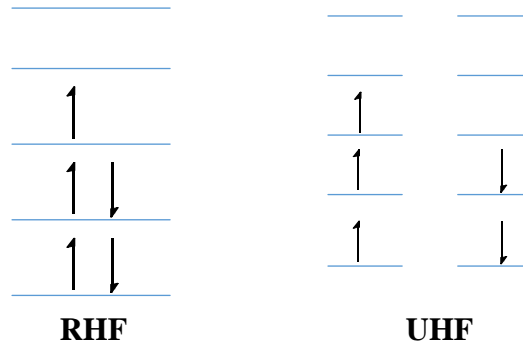
Üslerdeki tamsayıların toplamı 2 ise: **d** fonksiyonları oluşmaktadır.

2.8.1.1 HF-SCF yöntemi

Schrödinger denkleminin, çok elektronlu sistemler için çözümlenmesinde karşılaşılan en büyük zorluk, beşinci terimin, yani elektron-elektron etkileşmesinin var olmasıdır. Böyle bir terim bulunduran denkleme, analitik bir çözüm halihazırda geliştirilememiştir. Ancak HF-SCF (Hartree-Fock Self Consistent Field) yöntemi ile denklem kısmen çözümlenebilmekte ve $H\Psi=E\Psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri belirlenebilmektedir.

Elektron - elektron itmesi hesaplanırken, belirli bir orbitalde bulunan bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi göz önüne alınmaktadır. SCF'de orbitaller her döngüde geliştirilmekte ve hesaplamalar sonucunda enerji sabit bir minimum değerine ulaşıncaya kadar işlemlere devam edilmektedir. Ulaşılan son duruma "kendi içinde tutarlı alan" denilmektedir (McQuarrie 2008).

Minimum enerjiyi belirlemek amacıyla "varyasyon metodu" uygulanmaktadır. HF-SCF yönteminde, RHF ve UHF olmak üzere iki teknik bulunmaktadır. RHF; en basit HF-SCF yöntemidir. Moleküldeki bütün elektronların eşleşmiş olduğunu varsaymaktadır. Oluşturulan molekül orbitaller ya iki elektronla doludur ya da tamamen boştur. Elektronların hepsi eşleşmiş olduğundan, elektron spinleri hesaba katılmadan işlem yapılmaktadır. Böyle sistemlere "kapalı kabuk" (closed shell) sistem denilmektedir. RHF teorisi ile oluşturulan dalga fonksiyonları, kapalı yörüngeye sahip sistemler içindir. Bu nedenle, RHF yöntemi radikaller için kullanılamaz. Yine de en yaygın kullanılan yöntemdir çünkü çift sayıda elektron bulunduran bütün moleküllerin temel durum tariflerini yeterince iyi yapabilmektedir. UHF tekniği ise; "açık kabuk" (opened shell) sistemlerin hesaplamaları için geliştirilmiş alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemde, her bir molekül orbital α ve β olmak üzere ikiye ayrılır. α elektronun bir yöndeki spinini, β ise ters yöndeki spinini temsil etmektedir (Moura ve Simas 2012).



Şekil 2.39 HF-SCF metodunda RHF ve UHF teknikleri

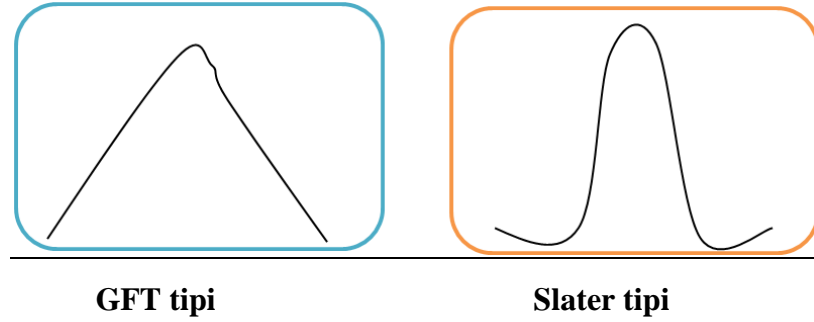
Yukarıda, bir radikal için RHF ve UHF yöntemlerinin yaklaşım farkı görülmektedir (Şekil 2.39). RHF yönteminde her kabukta eşleşmiş 2 elektron bulunmaktadır. Radikalde tek bir elektron eşleşmemiş olarak yüksek enerjili orbitalde durmaktadır.

UHF yöntemi, RHF yönteminden daha esnektir çünkü α ve β orbitallerinin tıpatıp aynı olmaları zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır. α ve β orbitalleri birbirine çok benzemekle birlikte, tamamen aynı olmaları şart değildir. Bu durum, kendi içerisinde hem avantaj hem de dezavantaj sunmaktadır. UHF tekniğinde, spin polarizasyonuna izin verilir, yani çiftleşmemiş elektron, çiftleşmiş olan elektronları da etkileyebilmektedir. Böylece gerçeğe daha yakın bir hesaplama yapılmış olur. Diğer taraftan, bu esneklik sayesinde RHF teorisi kullanılarak elde edilecek elektronik enerjiden daha düşük bir enerji bulunacağından, "kapalı kabuk" ve "açık kabuk" sistemlerinin enerjisini doğrudan karşılaştırmak mümkün olmamaktadır (Erdem 2006).

2.8.1.2 Temel kümeler

Roothaan tarafından, 1951 yılında, HF (Hartree-Fock) orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin doğrusal kombinasyonları şeklinde yazılabileceği önerilmiştir (Roothaan 1951, Jensen 2007). Yinelenen döngüsel SCF işlemleri ile enerji değerleri bulunmaktadır. Bu fonksiyon kümelerine temel fonksiyonlar veya temel kümeler denilmektedir. Slater ve Gaussian olmak üzere iki tip fonksiyon bulunmaktadır (Şekil

2.40). GFT tipi fonksiyonlarının kullanılması ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar daha çok tercih edilmektedir.



Şekil 2.40 GFT ve Slater tipi fonksiyonlar

Moleküler hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için, atomik orbital temel kümelerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Optimizasyon, elektronik enerjinin varyasyon yöntemine göre minimize edilmesi ile sağlanmaktadır. Böylelikle moleküler orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları şeklinde elde edilebilmektedir.

Basit HF modeli hazırlanırken, her bir atom üzerinde yer alan temel fonksiyonlar, mümkün olan en az sayıda ama varolan bütün elektronları bulundurabilecek ve küresel simetriyi de sağlayabilecek kadar alınmaktadır. Dolayısıyla, moleküler orbitallerin esnekliği de minimum seviyededir. Daha büyük temel kümelerin kullanılması durumunda, varyasyonla enerji minimizasyonu esnasındaki bulunacak uygun katsayıların değeri artacağından molekül orbitallerinin daha iyi tarif edilmesi sağlanacaktır. Böylelikle, temel kümelerin genişletilmesiyle, moleküle daha çok esneklik kazandırılacak ve daha doğru sonuçlar elde edilebilecektir.

Temel kümeler dört seviye olarak sınıflandırılabilir:

1. Minimal temel kümesi (STO-nG): STO-3G, STO-4G
2. Bölünmüş valans temel kümesi: 4-21G, 6-31G
3. Polarizasyon temel kümesi: 6-31G*, G-31G**
4. Difüzyon fonksiyonları: 6-31+G*, 6-31+G**

2.8.1.3 Ab initio teorisi

Ab initio kelimesi, latince “başlangıçtan beri” anlamına gelmektedir. Yöntemde, moleküler orbital teorisi prensipleri uygulanmaktadır. Hesaplamalar, deneysel parametreleri içermeyen, teorik prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe 1997).

Ab initio teorisi prensibine göre gerçekleştirilen hesaplamalarla, diğer yöntemlere kıyasla daha hassas sonuçlara ulaşılabilmekte ve bu sebeple de en güvenilir yöntem olarak kabul edilmektedir. Dezavantajı ise, bu hesaplamaların tamamlanabilmesi için çok fazla bilgisayar zamanı gerektirmesidir. Ne kadar iyi işlemcili bilgisayarlar kullanılırsa kullanılsın, hesaplamalar, diğer yöntemlere kıyasla daha uzun sürmektedir.

Dolayısıyla yöntem, molekül kütlesi büyük olan bileşiklerle çalışmak için uygun bir yöntem değildir. Moleküldeki atom sayısı -paralel olarak elektron sayısı- arttıkça, hesaplamalar da zorlaşmaktadır. Bu teori de kendi içinde seviyelere ayrılmıştır. Seviyeler arttıkça, hesaplamalar daha hassas yapılmakta ve sonuçlar daha güvenilir hale gelmektedir. Büyük moleküllerle sadece küçük seviyelerde çalışılabilmektedir. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, bu yöntem daha kullanılabilir hale gelmeye başlamıştır. Ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları, HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözmektedir.

2.8.1.4 Hartree Fock ötesi yöntemler

HF teorisinin en büyük eksiği, elektronlar arasındaki etkileşimi tam olarak yansıtamamasıdır. Tek elektron konfigürasyonuna dayalı olduğundan, her bir elektron belli bir orbitale tayin edilmiştir. Ne kadar büyük ve esnek temel küme kullanılırsa kullanılsın, Schrödinger denklemi tam olarak molekülün gerçek durumunu ifade edemez. Bu eksikliği gidermek için, Hartree-Fock teorisinin de ötesine geçebilecek dalga fonksiyonları türetmek gerekmektedir.

$$\Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots + a_n\Psi_n$$

Ψ_0 =Hartree-Fock dalga fonksiyonu

Ψ_1 =Diğer konfigürasyonlara ait dalga fonksiyonu

a_0, a_1, a_2, \dots : Doğrusal katsayılar

Elektronun mümkün olan bütün konfigürasyonlarına ait dalga fonksiyonları bu ifadeye katılabilirse, buna "tam konfigürasyon etkileşimi" denir. Ψ elde etmek için katsayılar kullanılmalıdır. Katsayılar; varyasyon yöntemi (CIS, CID, CISD) veya Moller-Plesset Pertürbasyon yöntemi (MP2, MP3, MP4) ile bulunabilmektedir (Moller ve Plesset 1934).

Elektron korelasyonunu hesaba katmadan, en mükemmel temel küme kullanılarak varılabilecek en iyi noktaya "HF limiti" denmektedir. Schrödinger denklemini tam olarak çözebilmek için, elektron korelasyonunu da HF limitine eklemek gerekmektedir. Hem HF hem de CI en gelişmiş dalga fonksiyonları ile dahil edildiklerinde, Schrödinger denklemini tam olarak çözülebilmiş demektir. Ancak bunu yapabilmek çok zaman alıcı bir işlem olduğundan sadece küçük moleküllere uygulanabilmektedir (Cramer 2013).

Sonuçların hassas olarak bulunamadığı 2 önemli durum:

1. Molekülde gerçek dışı bağlanmalar varsa (çok gergin halkalar, geçiş metali kompleksleri, vb.)
2. Molekül temel durumda değilse (geçiş durumunda veya uyarılmış durumda ise)

Bunlara benzer durumlar haricinde, HF-SCF güvenilirdir. Yukarıdaki durumlar mevcutsa, elektron korelasyonunun da hesaba katılması gerekmektedir.

2.8.1.5 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory; DFT) yönteminde, yoğunluk fonksiyonelleri ab initio yöntemindeki temel fonksiyonlara benzemektedir. Paket programlarda, birçok standart fonksiyonel (BLYP, B3LYP vb.) hazır olarak bulunmaktadır. Birçok molekül için, DFT metodunun HF hesaplarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı belirlenmiştir. Ab initio yöntemine göre daha az bilgisayar zamanı kullandığından ve büyük moleküllere de uygulanabilir olması sebebiyle, yöntemin popülerliği giderek artmaktadır.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için geliştirilen bir yaklaşımdır. 1980'lerin sonuna doğru ve 1990'larda çok ilgi görmüş ve bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. HF yaklaşımından farkı; HF teorisinde çoklu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade etmesidir. Slater determinantı, tek elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde oluşturulmaktadır (N: moleküldeki elektron sayısı). Böylelikle, N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanmaktadır.

DFT yaklaşımı da tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanmaktadır; ancak, sadece toplam elektronik enerjisi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışmaktadır. DFT'nin temel öngörüsü, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin varlığıdır. 1964'de Hohenberg ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Diğer bir ifadeyle enerji, E, elektron yoğunluğunun $\rho(r)$ bir fonksiyonudur (Hohenberg ve Kohn 1964).

Lokal fonksiyoneller; sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller ise hem elektron yoğunluğuna hem de onun gradientine bağlıdır. BLYP; Becke'nin gradient-düzeltilmiş değişim fonksiyoneli; Lee, Yang ve Paar'ın gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştirmiştir (Finley 2003).

Hibrit Fonksiyoneller; Becke, Hartree-Fock ve DFT değişim terimlerinin karışımından yeni bir değişim terimi formüle edilmiştir. Hibrit fonksiyonelleri, değişim fonksiyonellerini HF, lokal ve gradient-düzeltilmiş değişim terimlerinin doğrusal kombinasyonları olarak tanımlamaktadır. Bu yolla elde edilen değişim fonksiyoneli, daha sonra lokal ve/veya gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilmektedir. B3LYP; üç parametrelili bir formülasyondur. Hibrit fonksiyonlu yöntemler, lokal fonksiyonlu DFT yöntemlerine göre daha hassas sonuç vermektedir (Zhao ve Truhlar 2008).

Son yıllarda yaygınlaşan DFT yöntemi, ab initio yöntemlerine benzemektedir. En ucuz ab initio yöntemi olan HF teorisi ile hemen hemen aynı miktarda bilgisayar zamanı gerektirmektedir. DFT yöntemini etkili kılan, hesaplamalara elektron korelasyonunu eklemiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir molekülde, elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenecek birbirlerinden mümkün merteye uzak durma eğiliminde olmaları gerçeğine dayanmaktadır. Ab initio ile bu etkiyi incelemek zordur. HF teorisi bu etkiyi sadece ortalama bir etkileşim olarak hesaplayabilmektedir. Başka bir deyişle, her bir elektron, karşısında aynı elektron yoğunluğunu görmekte ve onunla etkileşim içerisinde olmaktadır (Erdem 2006).

MP2, MP4 gibi HF ötesi yöntemler, ters spinlere sahip her bir farklı elektron çiftinin anlık etkileşimlerini hesaplayabilmektedir. Bu tekniklerle, oldukça doğru ve hassas sonuçlar elde edilebilmekte ama bilgisayar kaynakları ve zaman açısından da dezavantaj yaratmaktadır. DFT ise, hemen hemen HF ile aynı sürede hesaplanabilmesine karşılık, elektron korelasyonunu da hesaba kattığı için geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstündür (Cramer 2013).

2.8.1.6 Yarıdeneyisel yöntemler

Önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi, geliştirilmiş temel kümeler ve elektron korelasyonunu kullanılarak ab initio hesapları ile kantitatif sonuçlar elde edebilmek mümkündür. Ancak, büyük moleküller için ab initio yöntemleri bilgisayar zamanı ve maliyet bakımından değerlendirildiğinde, kullanışlı değildir. Bu sebeple, hem daha

çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarıdeneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler de ab initio metodu gibi kuantum mekaniği prensiplerini kullanır ancak Schrödinger denklemini çözerken çok fazla miktarda yaklaşım yapmaktadır. Hesaplaması güç integrallerden bazılarını ise hesaplama dahil etmeyerek, ihmal eder veya bazılarını yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. İç orbitallere ait integrallerin yerine parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektrum, iyonlaşma enerjisi vb. birçok deneysel veriyi kullanır. İşlemlerinde hem deneysel hem de teorik verilerden yararlandığı için ismine "yarıdeneysel" denilmektedir (Schiffer ve Andersen 1993).

Metodun temelinde Pertürbasyon Moleküler Orbital (PMO) ve Hückel teorisi vardır. Hückel metodu sadece konjüge, düzlemsel π -sistemlerinde kullanılır. Bu teori daha sonraları, düzlemsel olmayan moleküllerde de kullanılabilir şekilde geliştirilmiştir (Thiel 2013).

2.9 Kaynak Araştırması

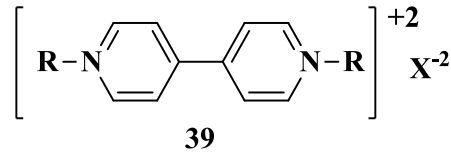
Literatürde elektrokromik özellik taşıyan, dolayısıyla; belirli bir potansiyel uygulandığında, tersinir bir biçimde renk değişimine uğrayabilen malzemelerin, teorik olarak geliştirilebilir olduğuna yönelik ilk çalışma, Platt tarafından 1961 yılında yayınlanmıştır. Hemen akabinde, ilk elektrokromik malzeme ve bu malzeme ile oluşturulan elektrokromik cihaz örneği Deb ve çalışma arkadaşları tarafından amorf ve kristalin metal oksitleri ile American Cyanamid Company bünyesinde geliştirilmiştir (Deb ve Shaw 1970, Deb ve Witzke 1978). Otuz yılı aşkın bir süre boyunca, geçiş metali oksitleri, özellikle de yarı iletken özellikte olan tungsten oksitinin (WO_3), amorf veya çok kristalli ince filmleri; sol-jel metodu, vakumda döner buharlaştırma vb. tekniklerle hazırlanarak, elektrokromik cihazların geliştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Nötral haldeyken renksiz olan WO_3 , indirgenildiğinde M_xWO_3 (M: hidrojen veya alkali metal) oluşturularak, görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapmakta, böylelikle de WO_3 'ün elektrokromik cihazlarda katodik bölgede renklenen malzeme olarak uygulanabilirliğini olanaklı kılmaktadır (Argun ve Reynolds 2005).

İlerleyen yıllarda, çeşitli anorganik bileşikler; başta prusya mavisi (Fe(III) hekzasiyanoferrat(II)) olmak üzere, vanadyum, molibden, niobyum ve titanyum katodik bölgede renk değiştiren; nikel, kobalt ve iridyum oksitleri ise anodik bölgede renk değiştiren malzeme olarak kullanılmış ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Chernova vd. 2009).

Elektrokromik malzemelerde; çoğunlukla renksiz halden, elektrokimyasal bir tepkime sonucunda, görünür bölgede absorpsiyon yapılan dalga boyunun değişmesiyle farklı tek bir renge geçiş gerçekleşmekle birlikte, malzemenin yapısal özelliklerine bağlı olarak, farklı potansiyel değerlerinde, değişik iki veya daha fazla renk arasında da tersinir renk değişimi gözlemlenebilmektedir. Bu durum çoklu elektrokromizm olarak da tanımlanmaktadır (Argun ve Reynolds 2005).

Organik bileşiklerin de elektrokromik cihaz yapımında kullanılabilirliği üzerine gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, ilk çoklu elektrokromizm gösteren malzeme olarak da kabul edilen ve ince film şeklinde hazırlanan lutesyum bis(ftalosiyanın) sentezlenmiştir. Bu çalışmanın ardından, çok sayıda metal ftalosiyanın türevi hazırlanarak, elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Somani ve Radhakrishnan 2002).

Elektrokromik özellik gösteren organik bileşikler içerisinde, uygulama alanı bulan önemli bir diğer bileşik sınıfı da 4,4'-dipiridinyum türevleridir. Bu bileşikler, indirgendikleri zaman kuvvetli mavi-mor renkte oldukları için Michaelis ve Hills tarafından “violejen” (39) olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 2.41). Metil violejen, elektrokromik özellikleri üzerinde en fazla araştırma yapılan türevlerindedir (Bird ve Kuhn 1981).

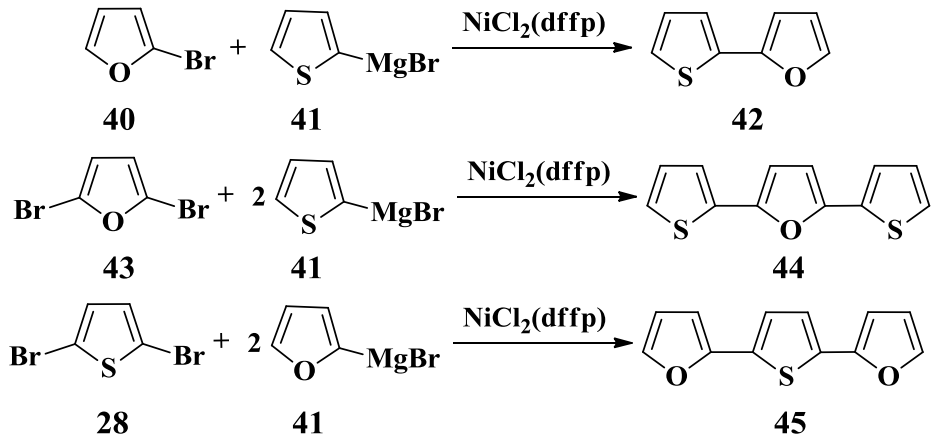


Şekil 2.41 Violejenlerin genel formülü

Yirminci yüzyılın sonlarına doğru, Cordoba de Torresi tarafından fulleren türevi bileşiklerin de elektrokromik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Torresi vd. 1994). C₆₀ bileşiğinin katkılanmamış haldeyken sarı-kahverengi olan ince filminin, alkali metal varlığında katkılandıktan sonra gümüş-siyah renk aldığı gözlemlenmiştir. C₇₀ ve daha büyük fulleren sistemlerinin elektrokromik özellikleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Organik elektrokromik malzemeler içinde, ftalosiyanın, violojen ve fulleren türevlerinden sonra, dördüncü nesil elektrokromik malzemeler olarak da kabul edilen, organik iletken polimerler geliştirilmiştir. Bu bileşikler; kolay işlenebilir olmaları, potansiyel değişimine yüksek duyarlılıkla cevap verebilmeleri, yüksek optik kontrasta ve kolaylıkla türevlendirilebilir bir yapıya sahip olmaları sebebiyle, günümüzde giderek artan bir popüleriteye ve oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Halihazırda politiyofen, polipirol, polianilin ve türevleri üzerine çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiş ve bu malzemelerle kurulan elektrokromik cihazların performansları detaylı bir biçimde incelenmiştir.

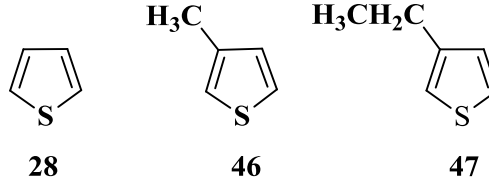
Galal ve diğer araştırmacılar tarafından 1989 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, ilk olarak Kumada tarafından geliştirilmiş olan (Tamao vd. 1982) nikel tuzu katalizli Grignard eşleşme tepkimesi yönteminden yararlanılmıştır. Buna göre; uygun Grignard reaktifleri ile 2,5-dibromtiyofenin çapraz eşleşme tepkimesi, katalizör olarak kullanılan diklor(1,3-bis(difenilfosfino)propan)nikel [NiCl₂(dffp)] koordinasyon kompleksi varlığında gerçekleştirilmiş olup, %55-60 verimle nihai ürün olarak elde edilen oligomerlerde (**42**, **44**, **45**), heterohalka sayısı arttıkça UV spektrumunda absorpsiyon yapılan maksimum dalga boyunun (λ_{maks}) arttığı, yükseltgenme potansiyellerinin ($E_{yük}$) ise azaldığı tespit edilmiştir. Pahalı palladyum katalizörleri kullanılmadan gerçekleştirilen bu çalışma önemli bir sentetik yöntem sunmakta ve tepkime koşullarından günümüzde de yararlanılmaktadır (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 Furan ve tiyofen içeren oligomerlerin sentezi

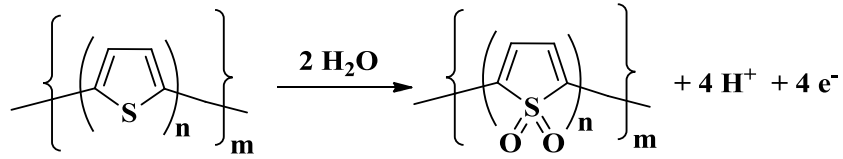
Politiyofen ve polipirol gibi heterohalkalı konjüge sistemleri içeren iletken polimerler ile ilgili çalışma yürüten araştırmacıların karşılaştığı en önemli sıkıntılardan biri, polimerlerin organik çözücüler ve su içerisindeki kısıtlı çözünürlüğüdür. Sato tarafından gerçekleştirilen 1986 yılına ait bir çalışmada, sık istiflenmiş heterohalkalı zincir yapısından kaynaklanan çözünürlük problemini aşmak için, ilk etapta uzun alkil zincirine sahip tiyofen türevleri hazırlanarak, özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin eldesi, yukarıda verilen Kumada tipi eşleşme tepkimesine uygun olarak, gerekli alkil magnezyum bromür türevi ve 3-bromtiyofenin nikel tuzu katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. 3-Metiltiyofen ve 3-etiltiyofen gibi kısa zincirli tiyofen türevleri ile çalışılırken çözücü olarak; dielektrik sabiti yüksek, nükleofilik karakteri zayıf, aprotik karakterde susuz propilen karbonat kullanılmıştır. Ancak, 3-dodesiltiyofen ve daha uzun alkil zincirli tiyofen türevleri propilen karbonat içerisinde çözünmediği için, benzer özelliklere sahip olan nitrobenzen, çözücü olarak seçilmiştir. Çalışmada tiyofen (Ty) (28), 3-metiltiyofen (3-MeTy) (46) ve 3-etiltiyofenin (3-EtTy) (47) yükseltgenme potansiyelleri karşılaştırıldığında; sıralamanın 3-MeTy < 3-EtTy < Ty şeklinde olduğu belirlenmiştir. 3-Etiltiyofenin, 3-metiltiyofene göre yükseltgenme potansiyelinin artmış olmasına, sterik etkinin yol açtığı düşünülmektedir (Şekil 2.43). Alkil gruplarının β-karbonuna bağlanması ile yükseltgenme potansiyelinin düşmesi, polimerleştirme esnasında ortaya çıkan “politiyofen paradoksunu” da engellemektedir. Bitiyofen veya tertiyofen türevlerinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı durumlarda da benzer

etkilerin gözlemlendiği ve polimerleşme esnasında meydana gelen paradoksun engellenmiş olduğu tespit edilmiştir (Sato vd. 1986).



Şekil 2.43 Tiyofen, 3-metiltiyofen, 3-etiltiyofen

Politiyofen paradoksu, tiyofenin polimerleştirilmesi esnasında, uygulanan potansiyel ile sadece monomerin değil, politiyofenin de aşırı yükseltgenmesinin gerçekleşmesi durumudur. Sonucunda, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde belirgin bir farklılaşma gözlemlenmektedir. Sabit akım veya sabit potansiyel altında polimerleştirme çalışması sonucunda, elde edilen ürün karışımı, çoğunlukla politiyofen ve aşırı yükseltgenmiş politiyofenden oluşmaktadır (Şekil 2.44).



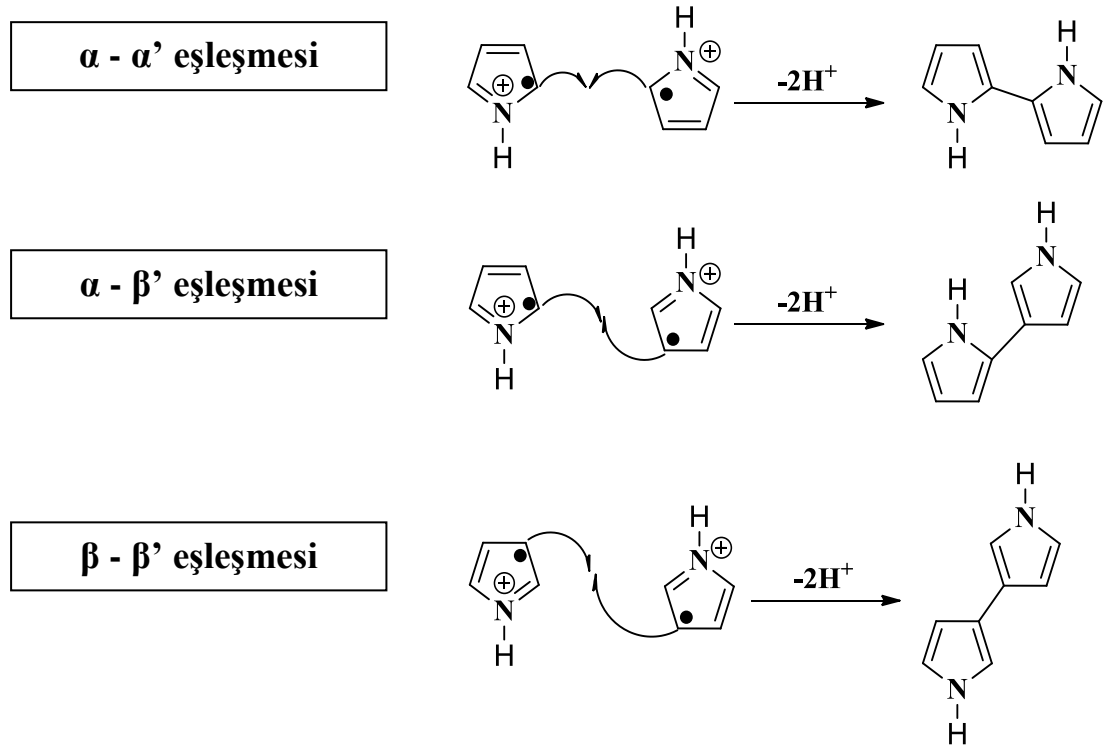
Şekil 2.44 Politiyofen paradoksu

Tiyofen halkasının 3- konumuna bağlı alkil zinciri sayısı azaldıkça, polimerleşme derecesinin arttığı da tespit edilmiştir (Sato vd. 1986). Ayrıca, alkil zincirinin uzunluğu arttıkça, polimerin çözünürlüğü olumlu yönde etkilense de, yapının düzlemselliğini bozan sterik engel faktörü de etkin hale gelmektedir. Bu etkinin sonucunda, elektriksel iletkenlik ve konjügasyon azalmaktadır (Wang vd. 1995).

3-Alkiltiyofenlerin 2- ve 5- pozisyonlarının elektronik ve geometrik olarak eşdeğer olmaması sebebiyle de, iki farklı α - α' eşleşme ürünü oluşma ihtimali doğmaktadır. Her ne kadar eşleşme tepkimelerinde; baş-kuyruk eşleşmesi tercih ediliyor olsa da, %10-20 oranında baş-baş eşleşme yan ürününün oluştuğu göz ardı edilememektedir. Özellikle, disüstitüe tiyofen türevi monomerlerden hazırlanan poli(4,4'-dialkil-2,2'-bitiyofen) ve

poli(3,3'-dialkil-2,2'-bitiyofen) üzerinde yapılan çok sayıda çalışmada, süstitüent içermeyen eşdeğer polimerlere kıyasla, baş-baş eşleşmesi sebebiyle konjügasyonun dikkat çekecek ölçüde azaldığı tespit edilmiştir (Belletete vd. 1994, Faide ve Leclerc 1994).

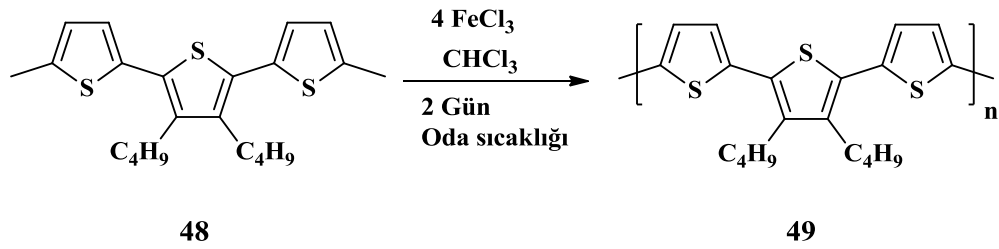
Tiyofen ve pirol heterohalkalarının, 3 ve 4 (β) konumlarında süstitüent bulunmuyorsa, polimerleşme esnasında hem 2,2' (α - α') hem de 3,3' (β - β') konumlarından eşleşme gerçekleşebilmektedir. β -konumundan meydana gelecek eşleşme, polimer zinciri boyunca konjügasyonu engelleyeceği için polimerleşme tepkimesini kısıtlamaktadır. β eşleşmesi, ya aynı tür iki monomerin β -konumlarından ya da bir başka monomerin α konumundan (β - β' ve α - β') gerçekleşebilmektedir. Konjügasyondaki engellenme, bant aralığı enerjisinin yükselmesine ve iletkenlikte azalmaya neden olmaktadır (Şekil 2.45). Monomeri β eşleşmesine karşı korumak için, monomerin 3- ve 4- konumlarının süstitüentlerle kapatılması yoluna gidilmektedir (Çırpan 2004, Wang vd. 1995).



Şekil 2.45 Yükseltgen polimerleşme tepkimesinde pirol için olası eşleşme türleri

Poli(3-alkiltiyofen) türevlerinin sentezinde, monomerlerin polimerleşme esnasında α - β' ve β - β' eşleşmesi vermemesi istenmektedir. Bu sorunun önüne pratik olarak geçebilmek için, 3- ve 4- konumlarında alkil grupları taşıyan 3,4-dialkiltiyofen türevlerinin sentezi ve polimerleştirilmeleri konusunda da çalışmalar yürütülmüştür (Dewitt vd. 1993).

3,4-Disübstitüe tiyofen halkasının, 2- ve 5- pozisyonlarının sübstitüent içermeyen heterohalka sistemleriyle kapatılması durumunda, sterik engelin azalacağı düşünülmüş, bu amaçla poli(3',4'-dibütil-2,2':5',2'-tertiyofen); poli(DBTT) (**49**) sentezi gerçekleştirilerek, polimerin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Nitekim zincir yapısında 3,4-disübstitüe tiyofen halkasının her iki yanında yer alan ve sübstitüent içermeyen iki tiyofen halkasının katkısıyla, sübstitüent içeren tiyofen halkaları arasındaki sterik etkileşme en aza indirilmiş, hem yapının düzlemselliği korunmuş, hem de alkil zincirlerinin çözünürlük üzerine olan olumlu etkisinden faydalanılmıştır (Şekil 2.46).

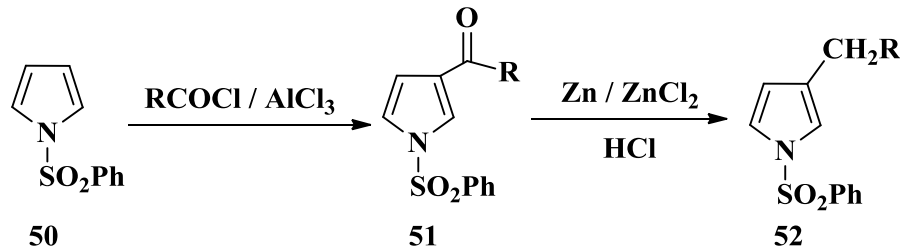


Şekil 2.46 Poli(DBTT) sentezi

Polipirol ve türevleri ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar da gözden geçirilecek olduğunda, tiyofen eşdeğerlerine benzer şekilde çevresel kararlılıklarının ve işlenebilirliklerinin yüksek olduğu, kolaylıkla sentezlenebilecekleri ve diğer iletken polimerlerle kıyaslandıklarında daha yüksek iletkenliğe sahip oldukları tespit edilmiştir (Li vd. 2001). Ancak, sentetik yoldan elde edilen polipirolün çözünürlüğünün düşük olması, politiyofene benzer şekilde kullanım alanlarını kısıtlayıcı bir faktör oluşturmaktadır. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmalar, polipirol ve türevlerinin, ilaç ve biyomolekül salınım sistemlerinde, metallerin korozyonunu önlemede kullanım alanlarını açmıştır (Omrani 2013).

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler arasında, poli(N-metil pirol) ve kopolimerleri özellikleri en çok araştırılan pirol türevidir (Ansari 1995, Ding 2001). Çalışmalarda büyük sıkıntıya sebep olan çözünürlük probleminin üstesinden gelebilmek için araştırmacılar hem polipirolün çözünebilir türevlerini hazırlamaya hem de dispers olabilecek nitelikte, ince toz halinde polipirol eldesine yoğunlaşmıştır. Poli(3-alkilpirol) türevleri sentezlenerek, özellikle alkil grubunun bütül ve daha uzun alkil zinciri taşıması durumunda, sübstitüent içermeyen polipirole göre çözünürlüğünün belirgin ölçüde arttığı belirlenmiştir. Polimeri suda çözünür hale getirebilmek için de hidrofilik gruplardan (-SO₃H vb.) yararlanılmıştır (Audebert 1993, Jang vd. 2004, Tsuchimoto 2011). Bu şekilde türevlendirilen polimerlerin iletkenlik değerlerinin 10⁻² ve 10¹ S/cm arasında olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bu yöntemdeki kritik nokta, 3-sübstitüe pirol türevlerinin sentezinin zor olmasıdır. Poli(N-sübstitüe pirol) türevleri ise, azot üzerindeki gruplar sebebiyle konjügasyonun kesintiye uğraması sebebiyle önemli ölçüde zayıflamış iletkenlik özelliğine sahip olmaktadır ve yine azot üzerindeki alkil grupları ne kadar uzun zincirli olsa da, çözünürlük üzerine katkısı, doğrudan halkaya bağlı alkil gruplarının gerisinde kalmaktadır (Nan vd. 2008).

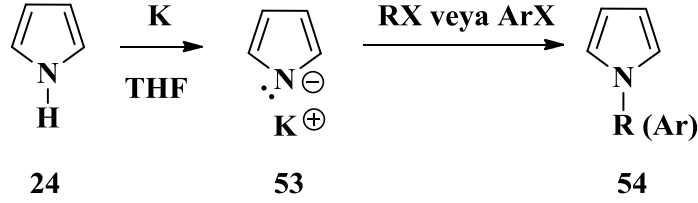
Literatürde, pirol halkasının 3-konumuna alkil veya alkoksi sübstitüentlerini yerleştirmek için sıklıkla karşılaşılan yöntemde (Anderson vd. 2011), halkadaki azot atomunun üzerinde koruma grubu bulduran pirol türevlerinin (50), öncelikle Friedel-Crafts açılması, ardından Clemmenson indirgemesi tepkimesi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.47).



Şekil 2.47 3-Sübstitüe pirol türevlerinin örnek sentez yöntemi

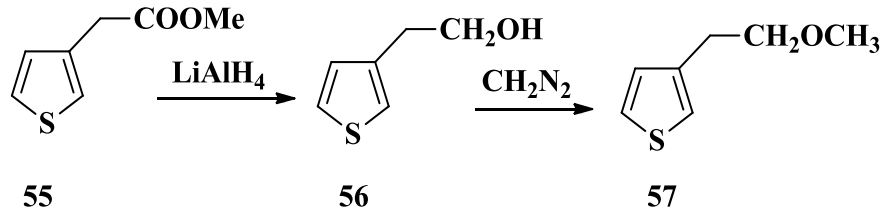
Pirol halkasının azot atomu üzerinde sübstitüsyon içeren pirol türevlerinin sentezi içinse (Kaynak 2010), ilk basamakta baz olarak potasyum ve çözücü olarak tetrahidrofuranın

(THF) kullanıldığı tepkime sonucunda, pirol-1-il potasyum tuzu (**53**) hazırlanmakta, akabinde çeşitli alkil veya aril halojenürlerle tepkimesi üzerinden N-organil pirol türevleri (**54**) elde edilmektedir (Şekil 2.48).



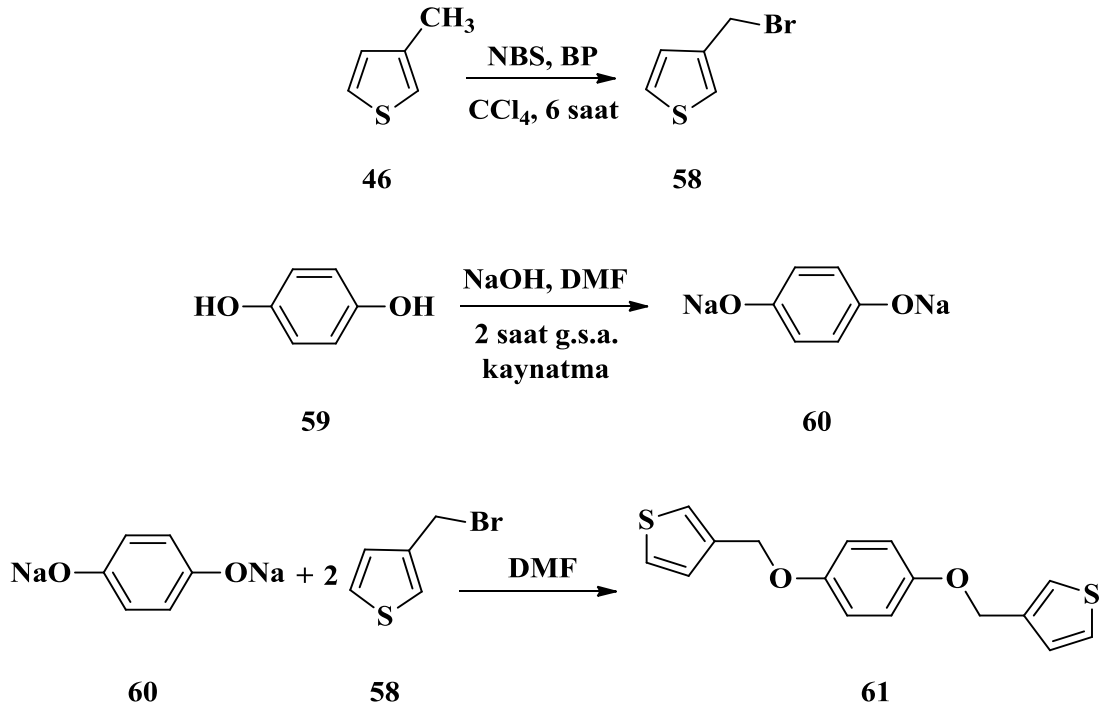
Şekil 2.48 N-Organil pirol türevlerinin örnek sentez yöntemi

Araştırmacılar, tiyofen türevlerinin elektrokimyasal olarak polimerleşmesini, elektrot yüzeyinde gerçekleştirebilmek için de çalışmalar yürütmüştür (Fichou 2008). Aşağıda şekil 2.49’de verilen tepkimede, çıkış maddesi olarak, metil tiyofen-3-asetat (**55**) kullanılarak, kuvvetli bir indirgen olan LiAlH_4 varlığında 3-(2-hidroksietil)tiyofen (**56**) eldesi gerçekleştirilmiştir. Takip eden ikinci basamakta, bileşikte bulunan hidroksil grubunun korunması amacıyla diazometan ile etkileştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerleştirme tepkimesi esnasında, koruma grubu derişik hidroklorik asit ile muamele edilerek uzaklaştırılmıştır (Welzel vd. 1995).



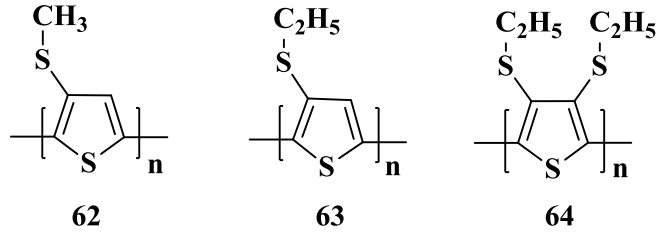
Şekil 2.49 3-(2-Metoksietil)tiyofen sentezi

Pirol ve tiyofen esaslı, 3,4- konumlarında süstitüent içeren bileşikler üzerine, çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Aşağıda verilen örnekte, 3-metiltiyofenin (**46**), radikalik bromlanması sonucunda elde edilen 3-brommetiltiyofenin (**58**), bazik tepkime şartlarında hidrokinonla etkileştirilmesi sonucunda elde edilen monomer (**61**) (Şekil 2.50) ile elektrokromik cihaz oluşturulmuş, iyi redoks kararlılığı gösterdiği ve ortalama bir optik hafıza özelliği taşıdığı belirlenmiştir (Erden vd. 2006).



Şekil 2.50 3-{[4-(tiyen-3-il-metoksi)fenoksi]metil}tiyofen sentezi

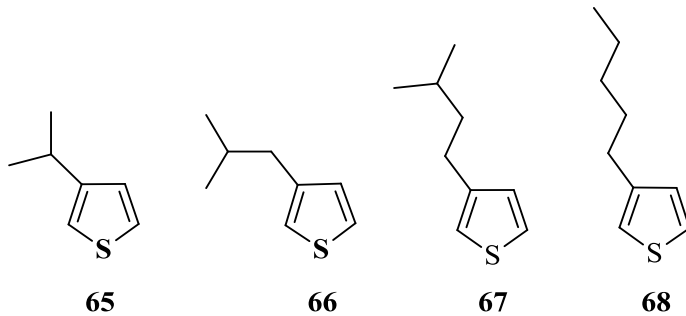
Literatürde; 3,4-disübstitüe tiyofen türevleri ile ilgili yapılan çalışmalar, 3-sübstitüe tiyofen türevlerine kıyasla sınırlı sayıda kalmaktadır. Bunların arasında, Feldhues ve ekibi tarafından 1989 yılında sentezi gerçekleştirilmiş merkapto, alkil, alkoksi ve karışık alkil, alkoksi disübstitüe türevleri örnek verilebilir (Feldhues vd. 1989, Elschner vd. 2011). Elsenbaumer tarafından poli((3-metilmerkapt)tiyofen) (PMMT) (**62**) hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle, başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve iletkenliğinin 10^{-1} - 10^{-2} S/cm değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Elsenbaumer vd. 1987, Watson vd. 2000). Poli((3-etilmerkapt)tiyofen) (PEMT) (**63**) ve poli((3,4-bis(etilmerkapt)tiyofen) (PBEMT) (**64**) karşılık gelen 2,5-konumlarında halojen içeren disübstitüe tiyofen monomerlerinden, nikel katalizli Grignard eşleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir (Şekil 2.51). Her iki polimerin de yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisinde çözündüğü ve yükseltgenmiş formlarının yarıiletken özellikte (sırasıyla; 10^{-3} ve 10^{-7} S/cm) olduğu tespit edilmiştir (Wang vd. 1995).



Şekil 2.51 PMMT, PEMT, PBEMT polimerleri

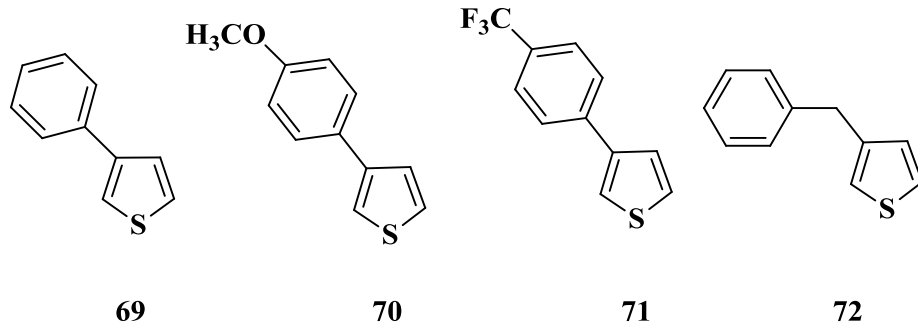
Dallanmış alkil zincirine sahip poli(3,4-dialkiltiyofen) ve poli(3-alkiltiyofen) türevleri de sentezlenerek, zincir yapısındaki dallanmanın elektrokromik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir (Çamurlu vd. 2005, Leger vd. 2010, Aoyama vd. 2013). Buna göre, 3-(1-metiletil)tiyofenin (**65**) elektrokimyasal polimerleştirilmesi başarısız olurken; 3-(2-metilpropil)tiyofen (**66**) başarılı bir biçimde polimerleştirilmiş ancak, düz zincirli analoguna göre daha düşük iletkenliğe ve konjügasyona sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu durumun aksine, poli[3-(3-metil-1-bütilyofen)]in, poli(3-pentilyofen)e oldukça yakın bir yükseltgenme potansiyeline ve maksimum absorpsiyon değerine sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapıldığında, birbirini takip eden tiyofen halkalarında; ikincil karbon atomu ile tiyofen halkası arasındaki uzaklık arttıkça, burulma açılarının önemli ölçüde azalmasının bu sonuca sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Dallanmış zincir yapısındaki sübstütüentlerin polimerlerin morfolojisini ve yoğunluğunu da önemli ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir. Öyle ki, 3-(1-metiletil)tiyofen (**65**) ve 3-(3-metil-1-bütilyofen) (**67**) kullanılarak hazırlanan polimerik filmlerin kalınlığı, aynı yük dağılımına sahip, düz zincirli analoglarına kıyasla iki kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.52).



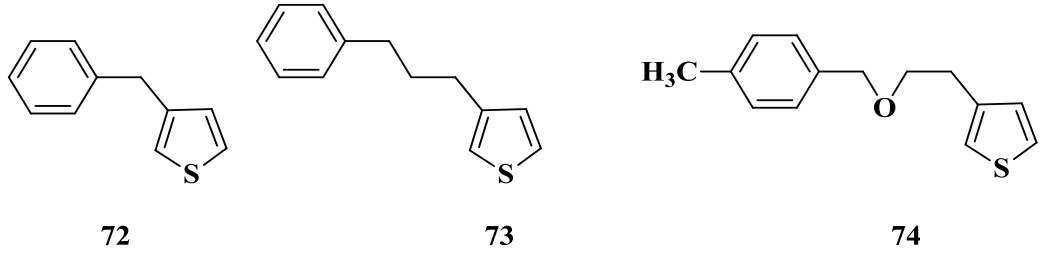
Şekil 2.52 3-Alkil sübstütü tiyofen türevlerine örnek bileşikler

Alkil gruplarının etkisinin detaylı bir biçimde incelenmesini takiben, aril süstitüsü için de benzer araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Yapı-özellik ilişkisine, aromatik halkanın sterik ve elektronik etkileri incelenmiştir. Ayrıca, aromatik halka üzerinde çok farklı türevlendirmelerin gerçekleştirilebilir olması da, bu grupları ilgi çekici kılmaktadır. Bu amaçla ilk olarak poli(3-feniltiyofen) elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenmiştir (Nalwa 2001, Perepichka ve Perepichka 2009). İki farklı yöntemle elde edilen polimerlerin birbirlerinden oldukça farklı iletkenlik ve elektrokromik özellikler sergilediği rapor edilmiştir. Süstitüent olarak fenil grubu bulunduran (**69**) iki tiyofen halkasının yanyana olmasından ötürü yarattığı sterik engel, fenil halkasının para konumuna metoksi (**70**) veya triflormetil (**71**) süstitüentleri takılarak ya da fenil grubu yerine yapıya benzil grubunun (**72**) bağlanmasıyla elde edilen poli(3-benziltiyofen) ile büyük ölçüde giderilmiştir (şekil 2.53).



şekil 2.53 3-Aril süstitüe tiyofen türevlerine örnekle bileşikler

Tiyofen halkasının 3- konumuna fenil grubu yerine, benzil grubunun yer alması durumunda (**72**) gözlemlenen iletkenlik artışı, heterohalka içeren ana yapı ile aromatik halka arasındaki bağlantıyı sağlayan köprü metilen (-CH₂-) gruplarının sayısıyla, elektrokromik özelliklerin ne şekilde etkileneceğinin araştırılması konusunu gündeme getirmiştir. Yapılan bir çalışmada, bağlayıcı (köprü) metilen gruplarının sayısının artmasıyla, konjüstasyonun genişlediği ve iletkenliğin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir (şekil 2.54). Ancak, benzen halkasının para konumuna süstitüent olarak yerleştirilen metil grubunun (**74**), elektrokimyasal polimerleşmeyi zorlaştırdığı bulunmuştur. Bu durumun açıklaması, elektron salıcı etkisi olan metil grubunun, fenil halkasının yükseltgenme potansiyelini düşürmesi ve yan tepkimelerin meydana gelmesini olanaklı kılmamasıdır (Wang vd. 2005, Perepichka ve Perepichka 2009).



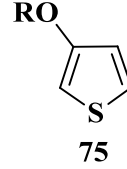
Şekil 2.54 3-Substitüe tiyofen türevlerinde köprü metilen grupları

Elektrokromik malzemeler içerisinde, eterik oligo(oksietilen) zincir sistemini içeren konjüge sistemler (75) de önemli bir yer tutmaktadır. Bu tür bileşikler özellikle yüksek çözünürlükleri ve hidrofilik karakter taşımaları, kendilerine özgü elektrokimyasal ve optik özelliklere sahip olmaları açısından değerlidir. Aynı zamanda, polimerik sistemlere eter köprülerinin kazandırılması da özgün bir türevlendirme metodu sunmaktadır. Ne var ki, oksijen atomlarının devreye girmesiyle birlikte, hem monomerin polimerleştirilmesi aşamasında zorluk yaşanmaması, hem de polimerin elektronik özelliklerinin kontrolünün iyi karşılanması gerekmektedir. Oksijenin yan zincirdeki konumuna bağlı olarak, monomerin aktivitesi ve polimerin özellikleri değişkenlik göstermektedir (Çizelge 2.1). Alkoxi gruplarının doğrudan 3-konumuna bağlanması durumunda, polimerleşme tepkimesinin kısıtlandığı ve kısa zincirli oligomer oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Bu olumsuz etki, alkil zincirinin uzunluğunun arttırılmasıyla kısmen bertaraf edilebilmektedir. Örneğin 3-(dodesiloksi)tiyofen, 3-metoksitiyofene göre daha uzun konjüge polimer zincirleri oluşturabilmektedir (Do vd. 1998, Koeckelberghs vd. 2005).

Elektronik etkileşimler, tiyofen halkasının aktifliğini ve elektronik yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir. Substitüent içeren tiyofen türevlerinin yükseltgenme potansiyelleri ile Hammett σ^{+i} substitüent sabitleri arasında doğrudan bir bağlantı olduğu bilinmektedir (Nalwa 2003). Örnek olarak; 3-tiyofenkarboksilik asit, 3-tiyofenkarboksaldehit, 3-siyanotiyofen, 3-nitrotiyofen gibi kuvvetli elektron çekici grupların bağlı olduğu tiyofen türevlerinin yükseltgenme potansiyellerinin, tiyofene oranla 0.5-0.7 V daha yüksek olduğu belirlenmiştir ve pratikte elektrokimyasal olarak polimerleştirilemezler. Daha zayıf elektron çekici grupların bağlı olduğu 3-tiyofenasetonitril, 3-tiyofenasetik asit gibi bileşiklerde ise, elektrokimyasal

polimerleştirme tepkimesi için çok yüksek anodik potansiyel uygulanması gerekmektedir.

Çizelge 2.1 Eterik gruplar içeren tiyofen türevlerinin karşılaştırmalı tablosu



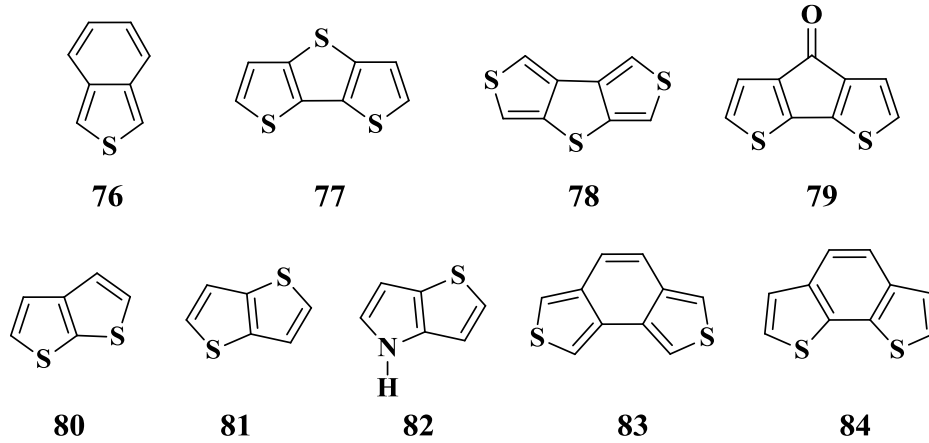
Alkoksî Grubu (-OR)	Ep mon. (V/DKE*)	Ep pol. (V/DKE*)	λ maks	σ (S/cm)
-CH ₂ OCH ₃	-	-	-	3.1*10 ⁻¹
-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1.90	1.10	435	1*10 ⁻²
-(CH ₂) ₂ OCH ₃	1.80	0.88	460	10
-CH ₂ O(CH ₂) ₆ CH ₃	1.94	1.10	460	1*10 ⁻¹
-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃ CH ₃	-	0.90	498	55
-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₅ CH ₃	1.80	0.88	517	50
-(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₄ CH ₃	1.80	0.88	500	10
-CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	-	-	-	1050
-CH ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1.94	1.10	420	1*10 ⁻³
-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1.80	0.80	552	250
-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1.80	0.80	440	10
-(CH ₂) ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ CH ₃	Elektropolimerleşme gerçekleşmemiştir.			

*DKE: Doymun kalomel elektrot

Sübstitüent olarak halojen içeren tiyofen türevleri; örneğin 3-klor, 3,4-dibrom, 3-iyottiyofen vb. elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri zordur ve diğer türevlere nazaran daha düşük iletkenlik değerlerine sahip polimerler oluşturmaktadır (Lee vd. 2012). Ancak, halojen gruplarının bu etkisinin sterik ve elektronik etkilerin bir bileşimi olduğu düşünülmektedir. Yükseltgenme potansiyeli yüksek olan ve elektrokimyasal olarak zor polimerleşen monomerlerden, ara ürün olarak meydana gelen radikaller oldukça etkin türlerdir ve çözücü veya ortamdaki anyonlarla hızlı bir biçimde tepkimeye girerek, çözünebilir ürünler meydana getirmeyi, polimerleşme tepkimesine tercih etmektedir. Halkaya elektron salıcı grupların bağlı olması durumunda, yükseltgenme

potansiyellerinin düştüğü ve ortamda oluşan radikallerin görece kararlı olduğu tespit edilmiştir (Leger vd. 2010). Bu radikaller, elektrot yüzeyinden difüzenerek, çözelti içerisinde çözünebilir oligomerleri de oluşturabilmektedir. 3,3'-dimetoksibityofen ve 4,4'-dimetoksibityofen monomerlerinden hazırlanan polimerlerin, benzer yapısal ve elektronik özelliklere sahip olması beklenirken, poli(4,4'-dimetoksibityofen)in daha düşük yükseltgenme potansiyeline ve bant aralığı enerjisine sahip olduğu bulunmuştur (Hagiwara vd. 1989). Bunun sebebi, polimerik yapının düzlemsel olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, elektronik özellikler yanında molekülün üç boyutlu yapısının da, polimerin özelliklerinde belirleyici bir etkisinin olduğu göz ardı edilmemelidir.

Kaynaşmış halka sistemine sahip tiyofen türevleri (76-84) de sentezlenerek, elektrokromik davranışları incelenmiştir (Şekil 2.55).

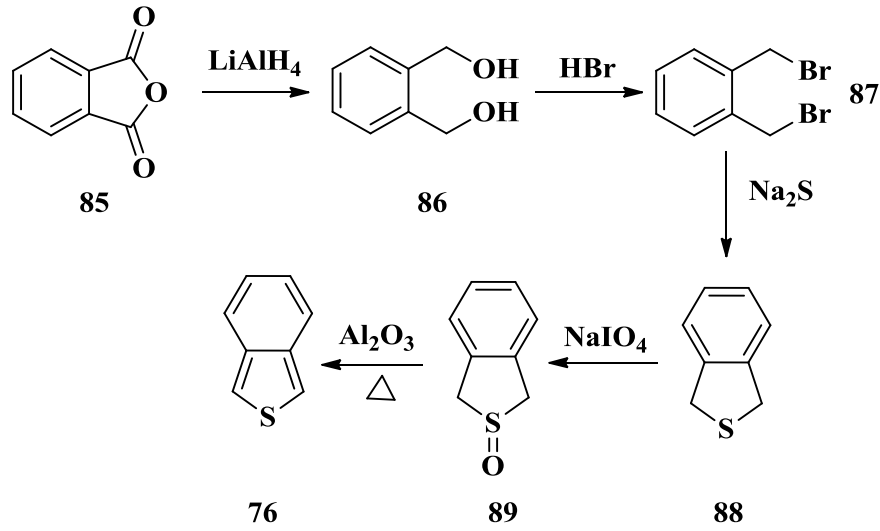


Şekil 2.55 Kaynaşmış halkalı tiyofen – pirol türevi monomere örnekler

Yukarıda verilen bütün kaynaşmış halkalı heterohalkalı sistemler, tiyofene göre daha düşük bir yükseltgenme potansiyeline sahiptir. Başka bir ifadeyle, elektrokimyasal olarak daha kolay polimerleştirilebilmektedir. Ne var ki, oligomerlerinin elektrokimyasal polimerleştirilmeleri durumunda, sadece poli(dityeno[3,4-b:3',4'-d]tiyofen (78) ve poli(siklopenta[2,1-b:3,4-b']dityofen-4-on (79), politiyofene kıyasla daha düşük bir bant aralığı değerine sahiptir. Geride kalan bileşikler, düşük iletkenlik ve zayıflamış konjügasyonları nedeniyle, elektrokimyasal polimerleştirmeye yatkın

değildir [(76): Wudl vd. 1984, Kobayashi vd. 1985, Roncali 1997, (77-79, 83-84): Jow vd. 1986, Taliani vd. 1989, Perepichka ve Perepichka 2009, (80-82): Jow vd. 1986, Danieli vd. 1986.)]

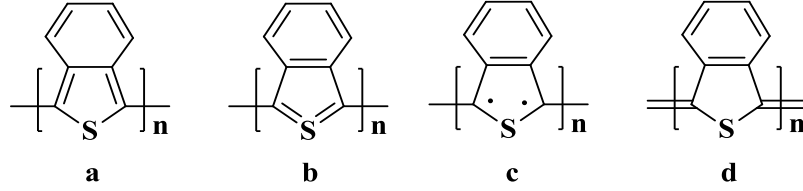
İzotiyanaften (76), iki süstitüent içeren tiyofen türevlerine özel bir örnek olarak verilebilir. Bileşik, yüksek sıcaklıkta, 1,3-dihidro türevinden katalitik hidrojenleme tepkimesi sonucunda elde edilebileceği gibi; Cava ve ekibi tarafından geliştirilen ve şekil 2.56’de verilen yöntemle göre, sülfoksit türevinin dehidratasyonu ile kolay bir yolla ve yüksek verimle sentezlenebilmektedir (Cava vd. 1971).



Şekil 2.56 İzotiyanaften sentezi

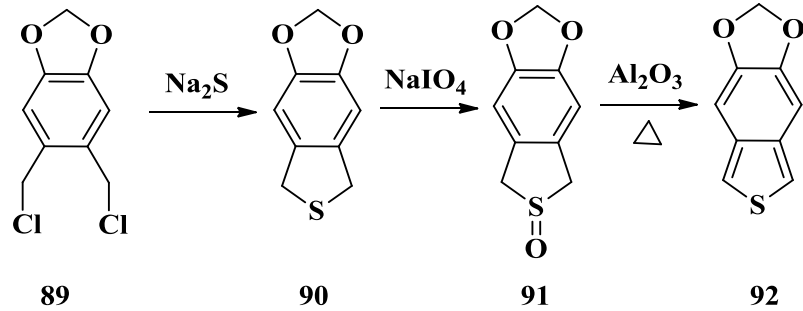
Wudl ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada (Wudl vd. 1984), izotiyanaftenin, iletken polimer sentezi için kullanılabileceği düşüncesinden hareketle, poli(izotiyanaften) hem elektrokimyasal hem de kimyasal yöntemle başarılı bir biçimde sentezlenmiştir. Bu öngörünün temelinde, poli(izotiyanaften) bileşiğinin olası (c) ve (d) rezonans yapılarının polimerin kinoid formuna kararlılık sağlayacağı beklentisi bulunmaktadır (Şekil 2.57). Başlangıç maddesi olarak kullanılan izotiyanaftenin, oldukça kararsız olması sebebiyle, polimerleşme tepkimesi çok özel koşullar gerektirmektedir. İyot ile katkılanmış polimerin 50 S/cm iletkenliğe sahip olduğu ve optik spektrumunun maksimum 1.4 eV olduğu, ortalama 1 eV’da absorpsiyon yaptığı ve

bugüne kadar geliştirilmiş olan iletken polimerler içerisinde en düşük bant aralığı değerine sahip polimer olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.57 Poli(izotiyanaften) için rezonans yapıları

Sonuçların beklenilenden çok daha iyi olması üzerine, farklı sübstitüentler içeren poli(izotiyanaften) türevlerinin sentezi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi üzerine oldukça fazla çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle de çözünürlüğü daha yüksek olabilecek bir türev eldesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alanda ilk önemli adım, poli(5,6-(metilendioksi)izotiyanaften)in (**92**) sentezi olmuştur (Wudl vd. 1988, Ikenoue vd. 1991, Gilchrist ve Higgins 2001). Çıkış maddesi olarak 1,2-bis(klormetil)-4,5-metilendioksi)benzen (**89**) kullanılmıştır. Monomerin eldesi için uygulanan tepkime basamakları, şekil 2.58’de verilmektedir.

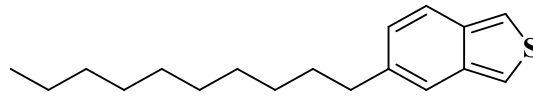


Şekil 2.58 5,6-(Metilendioksi)izotiyanaften sentezi

Monomerin yükseltgenme potansiyelinin (0.65 V), izotiyanaftenin yükseltgenme potansiyelinden (0.85 V) daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, yapıya ilave edilen ve elektron salıcı nitelikteki metilendioksi sübstitüenti sebebiyle, beklenen bir sonuçtur. Ne var ki, polimerin yükseltgenme potansiyeli poli(izotiyanaften)in yükseltgenme potansiyelinden daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda, kimyasal ve elektrokimyasal olarak hazırlanan polimerlerin iletkenlik değerlerinin ($3-6 \times 10^{-2}$ S/cm)

de, poli(izotiyanaften)in iletkenlik değerinden (50 S/cm) oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Poli(izotiyanaften)in çözünebilir analoglarının hazırlanması, fenil halkasına uzun alkil zincirleri takılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, poli(5-desilizotiyanaften), çıkış maddesinin (**93**) (şekil 2.59) FeCl₃ varlığında kimyasal polimerleştirme tepkimesiyle sentezlenmiştir (Pomerantz vd. 1991, Poplawski vd. 1992).

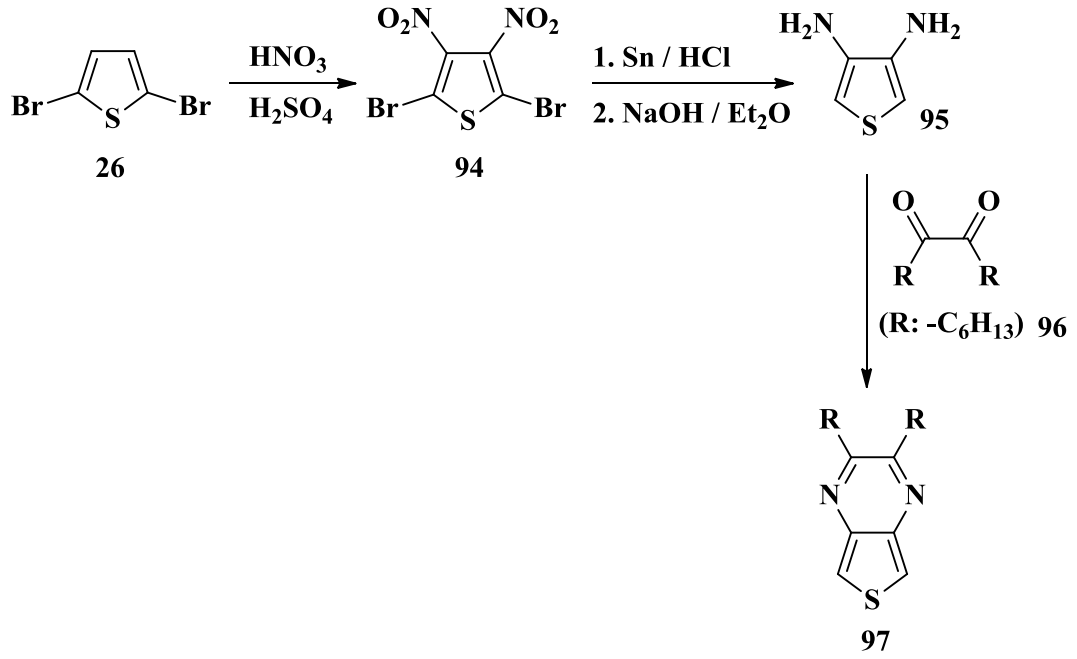


93

şekil 2.59 5-Desilizotiyanaften

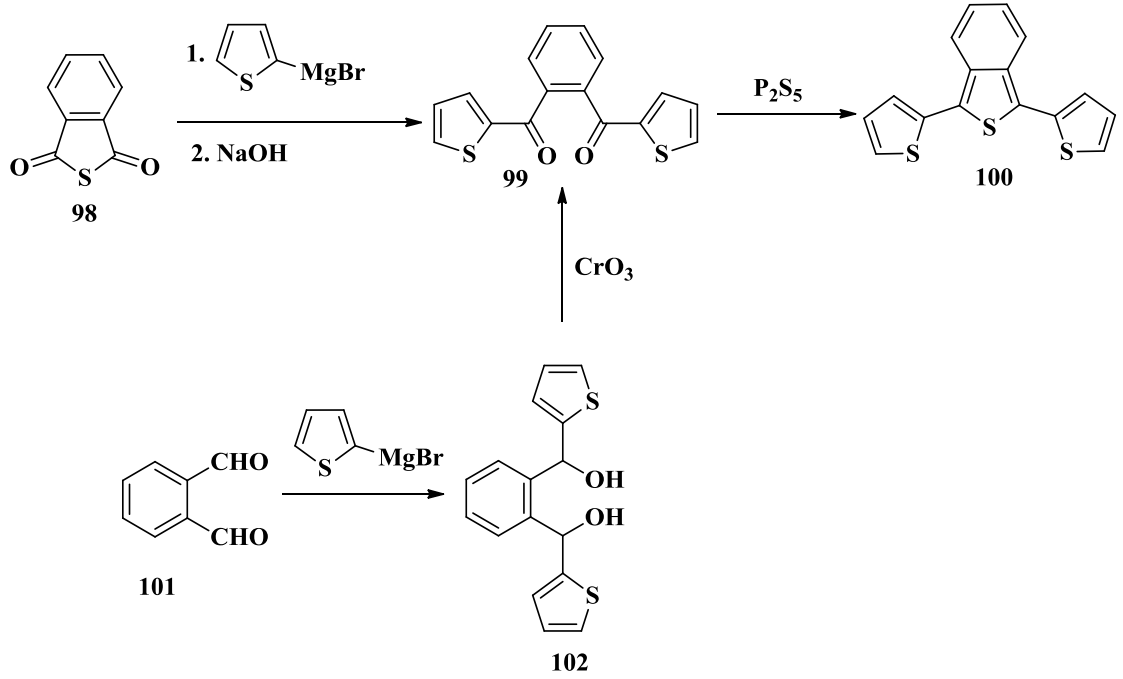
Polimer, yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünmektedir. Optik bant aralığı 1.0-1.3 eV değerlerindedir. Absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyu ise 512 nm olarak belirlenmiştir. İlerleyen yıllarda, farklı sübstitüentler içeren, çözünebilir izotiyanaften türevleri geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmiştir. Örneğin, 5-Metilizotiyanaftenin, izotiyanaftene göre daha düşük bir yükseltgenme potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir.

Zaman içerisinde, izotiyanaften halka sistemini oluşturan fenil halkasına farklı sübstitüentlerle türevlendirilmesinin yanısıra, doğrudan fenil halkasını oluşturan karbon atomlarının farklı heteroatomlarla değiştirilmesi gündeme gelmiştir. Özellikle bu konuda gerçekleştirilen teorik hesaplamaların da öngörülerinden yararlanılarak, tiyepirazin halka sistemine sahip monomerler sentezlenmiştir. Bu konuda geliştirilen ilk iletken polimer örneği, poli(2,3-dihekziltiyeno[3,4-b]pirazin)dir. Monomerinin (**97**) sentezi şekil 2.60'da verilmektedir (Pomerantz vd. 1992, Pomerantz vd. 1993, Wen vd. 2008).



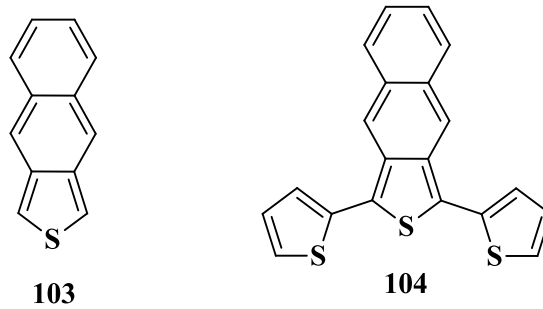
Şekil 2.60 2,3-Dihekziltiyeno[3,4-b]pirazin sentezi

Önceki kısımlarda da ifade edildiği gibi, polimer sentezinde kullanılacak başlangıç maddesinde α - α' eşleşmesi mevcutsa, yani monomerden değil de, oligomerden çıkılarak polimer sentezi gerçekleştirilecekse, nihai ürün karışımında istenmeyen α - β' eşleşmesinin önemli ölçüde önüne geçilmesi sağlanabilecektir. Ayrıca, oligomerlerin, monomere göre artan zincir sayısından ve konjugasyonundan ötürü, yükseltgenme potansiyelinin de düşük olması beklenmektedir. Ne var ki, teorik ve deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, başlangıç bileşiğinde konjugasyonun artmasının, tepkime hızında oldukça belirgin bir düşüşe sebep olduğu ve elektrokimyasal polimerleşmeyi zorlaştırdığı da belirlenmiştir. Aşağıda (Şekil 2.61) sentezi verilen bileşik (**100**), karşılık gelen homopolimerinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan ve donör gruplarla akseptör grupların birarada bulunacağı oligomer türevlerinin sentezlenebilir ve kullanışlı olduğu yönündeki yaklaşıma uygun ilk örneklerden biri olması bakımından önemlidir (Lapkowski vd. 1999, Mitschke ve Bauerle 2001, Amaladass vd. 2008, Köse 2012).



Şekil 2.61 1,3-(Ditiyofen-2-il)benzo[c]tiyofen sentezi

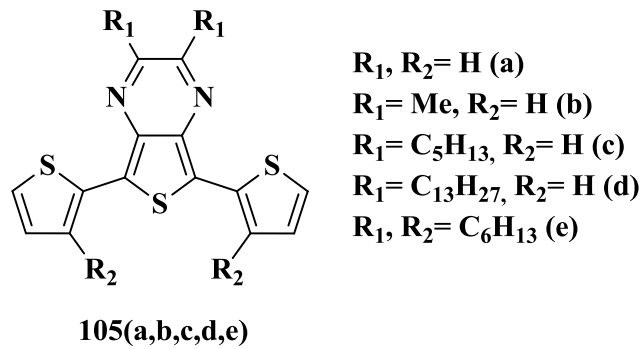
Bu bileşiğin sentezini takiben, yine teorik olarak gerçekleştirilen çalışmalarda düşük bant aralığı enerjisine sahip olduğu bulunan (Şekil 2.62) izonaftotiyofen türevi (**103**) ve tiyofenle oligomeri (**104**), yine şekil 2.61’de gösterilen tepkimede yer alan yöntem izlenerek hazırlanmıştır (Lakshmikantham vd. 1993, Clement vd. 2010).



Şekil 2.62 Nafto[2,3-c]tiyofen ve 1,3-di(tiyofen-2-il)nafto[2,3-c]tiyofen

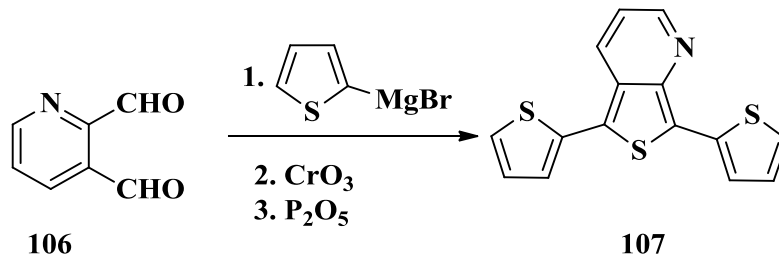
Kaynaşmış benzen halkasına sahip sistemlerle, komşu tiyofen halkaları arasındaki sterik etkileşimleri azaltabilmek amacıyla Suzuki ve ekibi tiyeno[3,4-b]pirazin halka sistemini içeren oligomerler (**105**) sentezlemiş ve elektrokromik özelliklerini incelemiştir. Bileşiklerin sentezi şekil 2.61’de verilen tiyeno[3,4-b]pirazin eldesine benzer bir

yöntemle gerçekleştirilmiştir. İlginç bir şekilde, hazırlanan bütün türevlerin (Şekil 2.63) indirgenme potansiyellerinin oldukça düşük (-1.10 ile -1.50 V arasında) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, oligomerin yapısında yer alan tiyeno[3,4-b]pirazin grubunun elektron çekici etkisinden kaynaklanmaktadır. Hem R₁ hem de R₂ gruplarının hekzil olduğu türevde, uzun alkil zincirlerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinin yarattığı sterik engel polimerleşmeyi güçleştirmektedir. Ancak diğer türevler, başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir ve optik verileri 1.0 – 1.50 eV olarak belirlenmiştir (Suzuki vd. 1998).



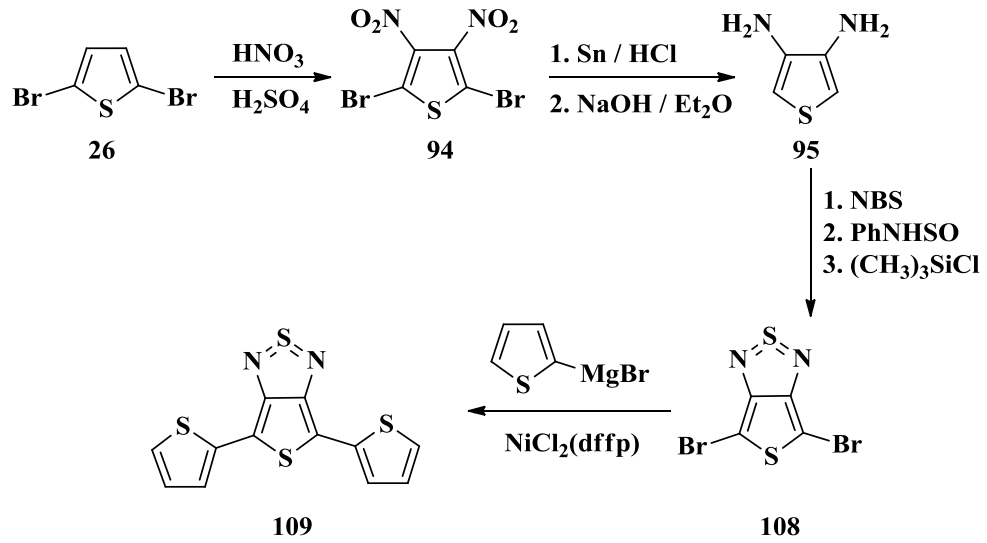
Şekil 2.63 5,7-Di(tiyofen-2-il)tiyeno[3,4-b]pirazin ve türevleri

Literatürde, Ferraris tarafından, bu tür yapılarda meydana gelen sterik etkileşimler üzerinde detaylı bir araştırma yapılmıştır. Bu amaçla, 2,5-di(2-tiyenil)piridino[c]tiyofen (**107**) sentezlenmiştir (Şekil 2.64). Sonuç olarak, altı halkalı halka sisteminde azot heteroatomunun bulunmasının, birbirlerine bağlı tiyofen halkaları arasındaki sterik etkileşimleri azalttığı tespit edilmiştir (Ferraris 1994).



Şekil 2.64 2,5-Di(2-tiyenil)piridino[c]tiyofen sentezi

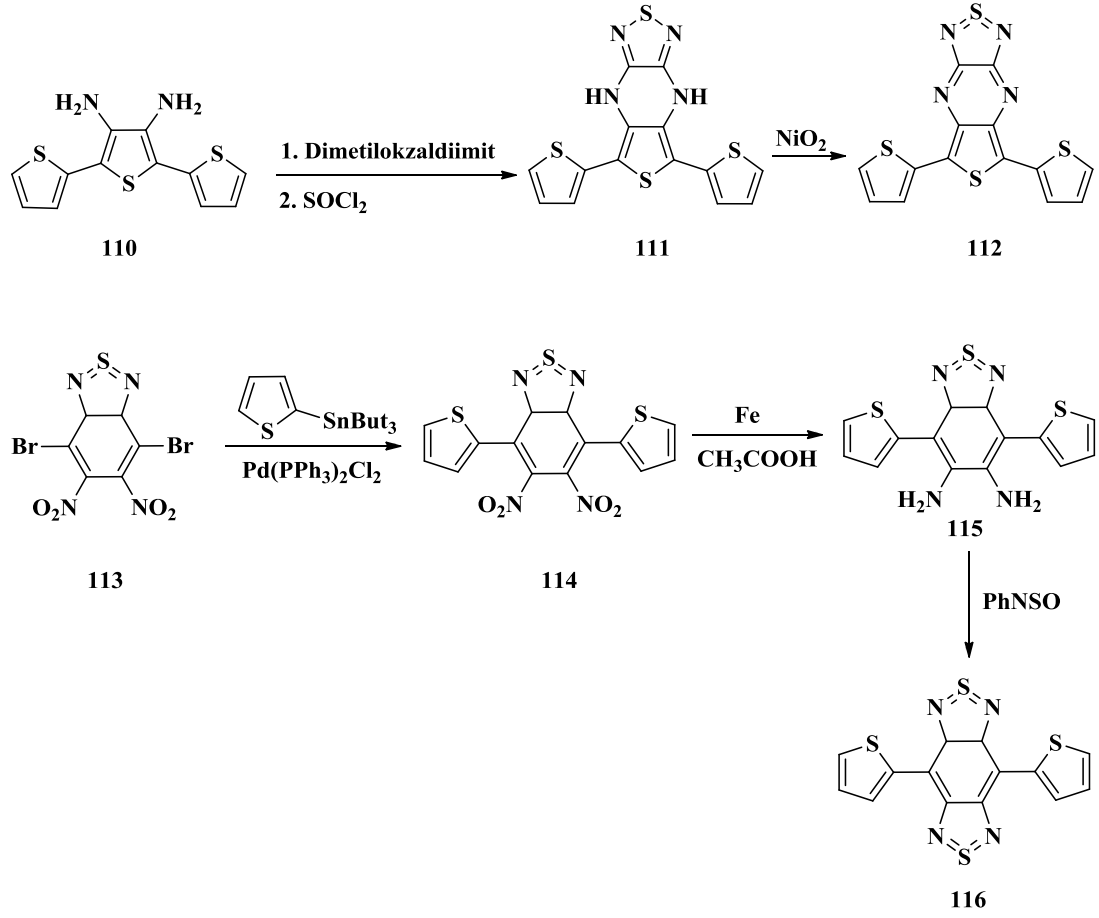
Tanaka ve Yamashita tarafından, benzer bir yaklaşımla, tiyeno[3,4-c][1,2,5]tiyadiazol halkasını içeren türevlerinin sentezi gerçekleştirilerek, elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, teorik olarak yapılan hesaplamalar sonucunda düşük HOMO-LUMO bant aralığı değerine sahip olduğu belirlenen tiyenyadiazol halka sisteminin özelliklerinin incelenmesidir (Şekil 2.65). Oligomerin (**109**), düzlemse çok yakın bir geometrisinin olduğu belirlenmiştir (Tanaka ve Yamashita 1993, 1995).



Şekil 2.65 Tiyeno[3,4-c][1,2,5]tiyadiazol türevinin sentezi

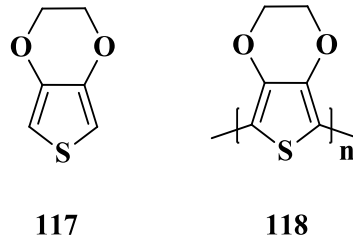
İlerleyen dönemde, aynı araştırma grubu tarafından farklı oligomerler (**112**, **116**) tasarlanmış ve düşük bant aralığı enerjisine sahip oldukları tespit edilmiştir (Tachibana vd. 2002). Aşağıda bu bileşikler ve sentez yöntemleri verilmektedir (Şekil 2.66).

Literatürde, şimdiye kadar bahsi geçen ve elektrokromik cihaz yapımında kullanılabilir nitelikteki malzemelerden beklenen özellikleri büyük oranda karşılayan en önemli tiyofen türevi, hiç şüphesiz 3,4-etilendioksitiyofendir. EDOT (**117**) olarak kısaltılan bileşiğin; 1930'larda 2,5-dikarboksilik asit esteri türevinin sentezi ile başlayan çalışmalar, Gogte ve ekibi tarafından 1967 yılında 3,4-etilendioksitiyofen-2,5-dikarboksilik asitin dekarboksilasyonu ile hedef monomerin eldesine yönelik detaylı bir sentez metodolojisi önermesiyle devam etmiştir.



Şekil 2.66 1,2,5-Tiyadiazol ve benzobis(1,2,5-tiyadiazol) türevlerinin sentezi

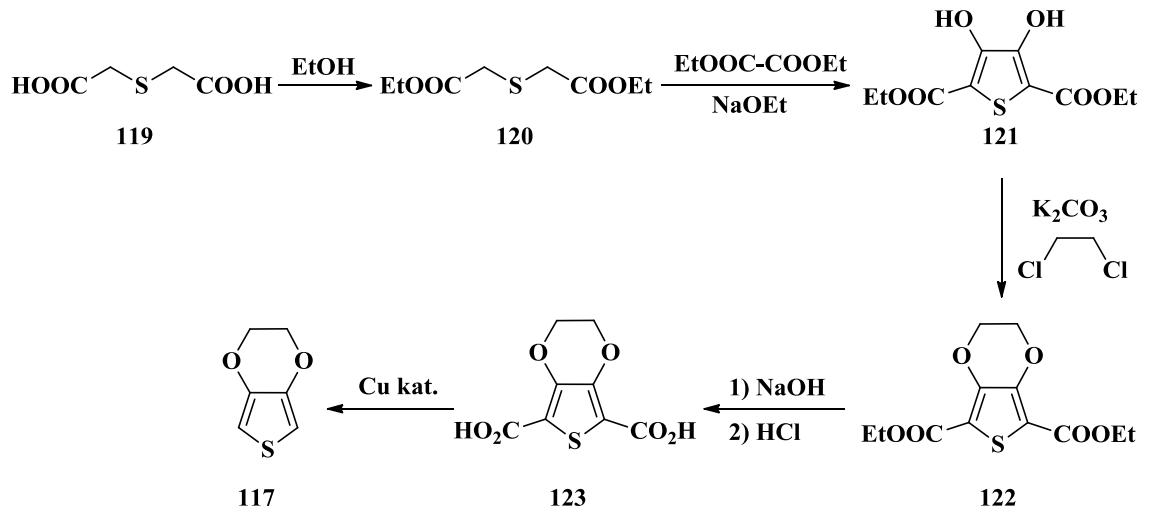
1988 yılında Jonas ve arkadaşları, Bayer AG bünyesinde geliştirdikleri ve Gogte tarafından önerilen yöntemde sadece dekarboksilasyon basamağında gerçekleştirdikleri ufak bir değişiklikle elde ettikleri EDOT (**117**) monomerini polimerleştirerek, PEDOT'u (veya PEDT) (**118**) (Şekil 2. 67) iletken polimer üretiminde kullanmıştır (Gogte vd. 1967, Jonas vd. 1988).



Şekil 2.67 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

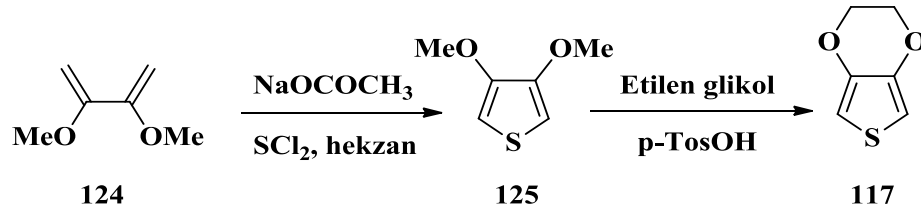
PEDOT hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanmıştır. Oldukça yüksek iletkenlik (300S/cm) gösteren polimerden yararlanılarak hazırlanan ince filmlerin, yükseltgenmiş haldeyken saydama yakın bir rekte ve yüksek kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir. PEDOT ile yapılan çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorun, çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için, polimerleştirme tepkimesi esnasında yük dengeleyici olarak işlev görecektir bir katkılayıcı kullanımı gündeme gelmiştir. Bu amaçla, suda çözünebilen poli(stirensülfonik asit) (PSS) elektroliti kullanılarak PEDOT-PSS kompozit malzemesi oluşturulmuştur. Böylelikle, hem polimerin çözünürlük problemi ortadan kaldırılmış hem de yüksek iletkenlik değerine (10 S/cm) ve yüksek kararlılığa sahip bir malzeme üretilmiştir. PEDOT-PSS kullanılarak hazırlanan filmlerin 1000 saatin üzerinde bir süre boyunca 100°C’de atmosfer şartlarında ısıtılması sonucunda, iletkenlik değerinde oldukça az miktarda değişiklik olduğu gözlemlenmiştir (Jonas ve Krafft 1990).

Çeşitli araştırma grupları tarafından, EDOT’un (117) sentezi için alternatif çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bunların içerisinde şekil 2.68’de verilen ve tiyodiglikolik asitin çıkış maddesi olarak kullanıldığı sentez yolu, Jonas ve ekibi tarafından optimize edilmiştir (Groonendaal vd. 2000).



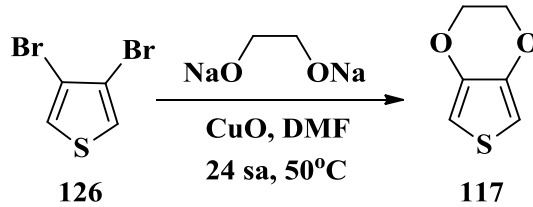
Şekil 2.68 EDOT sentezi (Groonendaal vd. 2000)

Bir diğerk çalışmada (şekil 2.69), EDOT sentezi için iki basamaklı bir sentez yöntemi tasarlanmıştır. Buna göre, öncelikle 2,3-dimetoksi-1,4-bütadien (**124**), sodyum asetat ve kükürt diklorür ile etkileştirilerek ortalama bir verimle 3,4-dimetoksitiyofen (**125**) elde edilmiştir. Ardından p-toluensülfonik asit katalizli bir tepkime ile etilen glikol ile halka kapanması tepkimesi gerçekteştirilerek %65 verimle 3,4-etilendioksitiyofen (**117**) sentezlenmiştir (Kieseritzky vd. 2004).



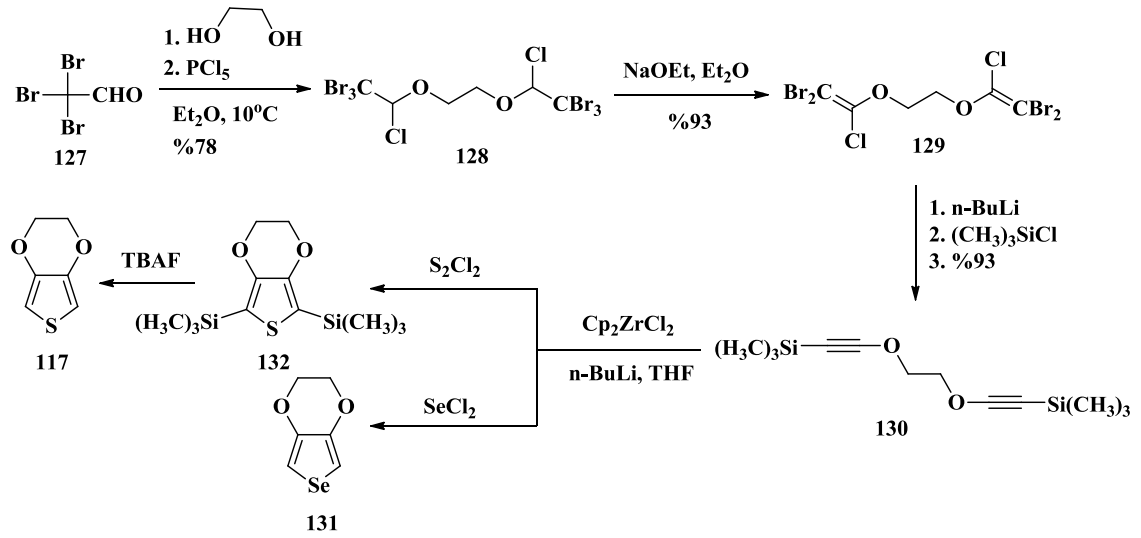
şekil 2.69 EDOT sentezi (Kieseritzky vd. 2004)

EDOT sentezinin, etilen glikolün sodyum tuzu ile 3,4-dibromtiyofenin (**126**), bakır oksit katalizörlüğünde, polar aprotik bir çözücü içerisinde, 50°C’de gerçekteştirilen tepkimesi sonucunda, yüksek bir verimle gerçekteştirildiği rapor edilmiştir (şekil 2.70).



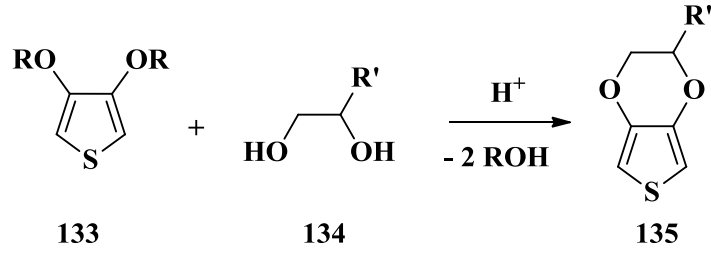
şekil 2.70 EDOT sentezi (Wang vd. 2009)

Das ve ekibi tarafından geliştirilen bir diğerk yöntemde (şekil 2.71), hem 3,4-etilendioksitiyofen (**117**) hem de yine önemli bir EDOT mimetiği olarak kabul edilen 3,4-etilendioksiselenofen (EDOS) (**131**) sentezlenmiştir (Das vd. 2010).



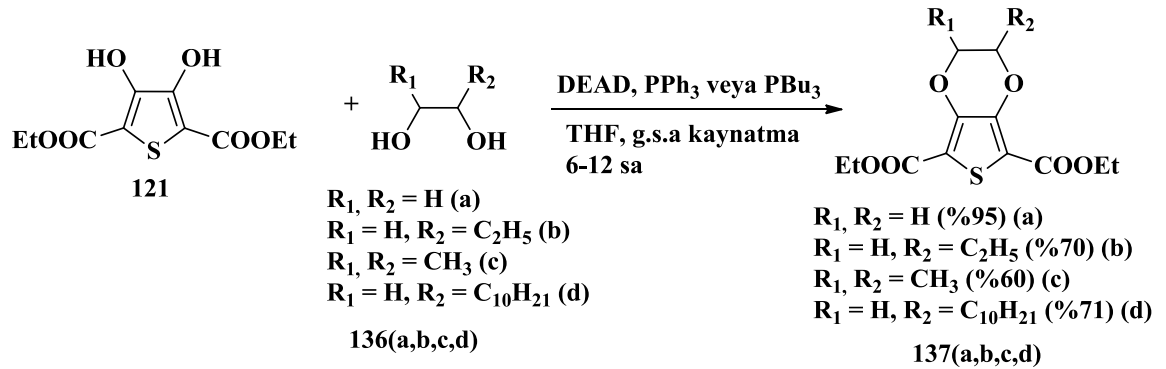
Şekil 2.71 EDOT ve EDOS sentezi (Das vd. 2010)

EDOT sentezi için geliştirilen alternatif yöntemler, aynı zamanda EDOT türevlerinin hazırlanması için de kullanışlı olmuştur. Bunlar arasında, 3,4-dimetoksitiyofenin (veya diğer kısa alkil zincirine sahip 3,4-dialkoksitiyofenlerin (**133**)) komşu (visinal) diol bileşikleriyle (**134**) gerçekleştirilen eter değişimi tepkimelerinin sentetik önemi büyüktür. Alternatif olarak, Williamson eter sentezi ile gerçekleştirilen tepkimeler, dihaloalkan veya alkandisülfonatlar gibi çevre açısından yarattıkları problemlerden ötürü kullanımından kaçınılan reaktiflerin kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca, türevlendirmenin Williamson eter sentezi ile gerçekleştirilmesi durumunda, uzun alkil zincirine sahip 1,2-dibromalkanların yarışmalı olarak meydana gelen eliminasyon tepkimeleri sebebiyle verimin düşük olmasından ötürü, eter değişimi tepkimeleri daha çok tercih edilmektedir. Örnek olarak, EDOT sentezinde kullanılan çok sayıda yöntem içerisinde en yüksek verim, eter değişimi tepkimesi ile elde edilmiştir. Eter değişimi tepkimesi (Şekil 2.72), özellikle enantiyomerik saflıkta kiral disüstitüe EDOT türevlerinin (**135**) eldesinde oldukça kullanışlıdır. Ancak çıkış maddesi olarak kullanılan 3,4-dimetoksitiyofenin (**133**) pahalı olması, yöntemin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.



Şekil 2.72 Eter değişimi tepkimesi

Reynolds ve Dolores tarafından birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, Williamson eter sentezi ve eter değişimi tepkimelerine dayanan yöntemlerdeki sorunları bertaraf edebilmek için, Mitsunobu tepkimesi koşullarında meydana gelen yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Buna göre, çıkış maddesi olarak dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat kullanılarak (**121**), farklı 1,2- ve 1,3-diol (**136**) türevleriyle etkileştirilmiştir. Klasik Mitsunobu tepkimesi koşulları [dietil azodikarboksilat (DEAD), PPh₃, THF, oda sıcaklığı] etilen glikolün asidik diol türevleriyle tepkimesine uyarlandığında, istenilen ürünler (**137**) ortalama verimlerle (%30-40) ve uzun bir tepkime süresi (3 gün) sonucunda elde edilebilmiştir. Reynolds ve ekibi, tepkimenin THF'nin kaynama noktasında gerçekleştirilmesi durumunda, EDOT'un diester türevini %95 verimle elde etmiştir (Dolores ve Baeuerle 2002).

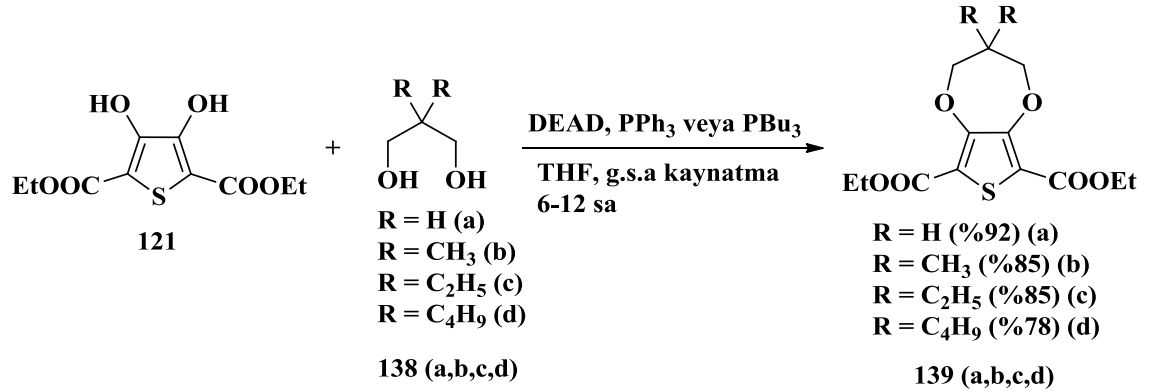


Şekil 2.73 Mitsunobu tepkimesiyle EDOT ve türevlerinin sentezi

Diol türevi olarak, sterik engeli biraz daha fazla olan 1,2-bütandiolün kullanılması durumunda, benzer koşullar altında gerçekleştirilen tepkimede verim %70'e düşmüştür. Reaktif olarak 2,3-bütandiolün kullanılması durumunda ise, 2 gün boyunca sürdürülen tepkimede nihai ürün yalnızca %20-30 arasında değişen verimle elde edilebilmiştir. Bu

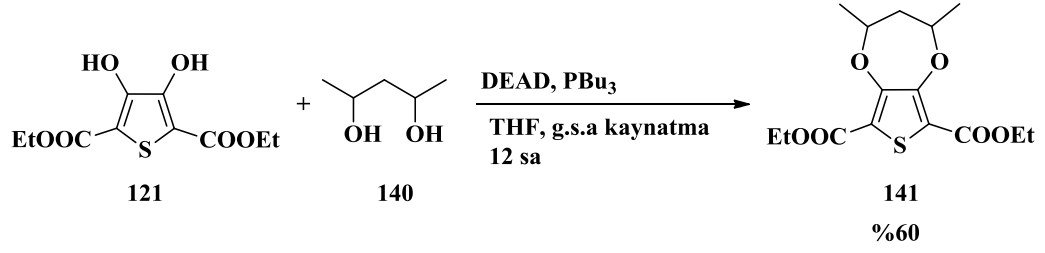
da, tepkimenin sterik etkilere karşı duyarlı olduğunu ve eter halkasında sterik engelin artmasının, tepkime verimini düşürdüğünü göstermektedir. Aynı tepkenler kullanılarak, sadece trifenilfosfin yerine tribütilfosfinin kullanılması durumunda ise şaşırtıcı bir biçimde ürün verimi %60'lara kadar çıkmış ve tepkime süresi de belirgin biçimde (12 saat) azalmıştır. Tribütilfosfin kullanılarak, etilen glikolün tepkimesi de yinelenmiş ve nihai ürün %95 verimle, 6 saat süren bir tepkime sonucunda başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Uzun alkil zinciri (C₁₀H₂₁) içeren EDOT türevinin sentezi de 66°C'de, 12 saat süren bir tepkime sonucunda iyi verimle (%71) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.73) (Dolores ve Baeuerle 2002).

Gerçekleştirilen bu çalışmaların ardından, benzer tepkime koşullarında 1,3-alkandiollerin etkinlikleri de incelenmiştir (Şekil 2.74). Böylelikle yapısında 7 üyeli dioksi halkası içeren 3,4-propilendioksitiyofen (ProDOT) türevleri (**139**) elde edilmiştir. Birincil alkollerin kullanılması durumunda, yüksek verimle hedef ürünlerin elde edilebileceği belirlenmiştir. Bu yöntemle sentezlenen pek çok türevin Williamson eter sentezi yöntemiyle elde edilememiş olması dikkat çekicidir (Şekil 2.74) (Saraç vd. 2010).



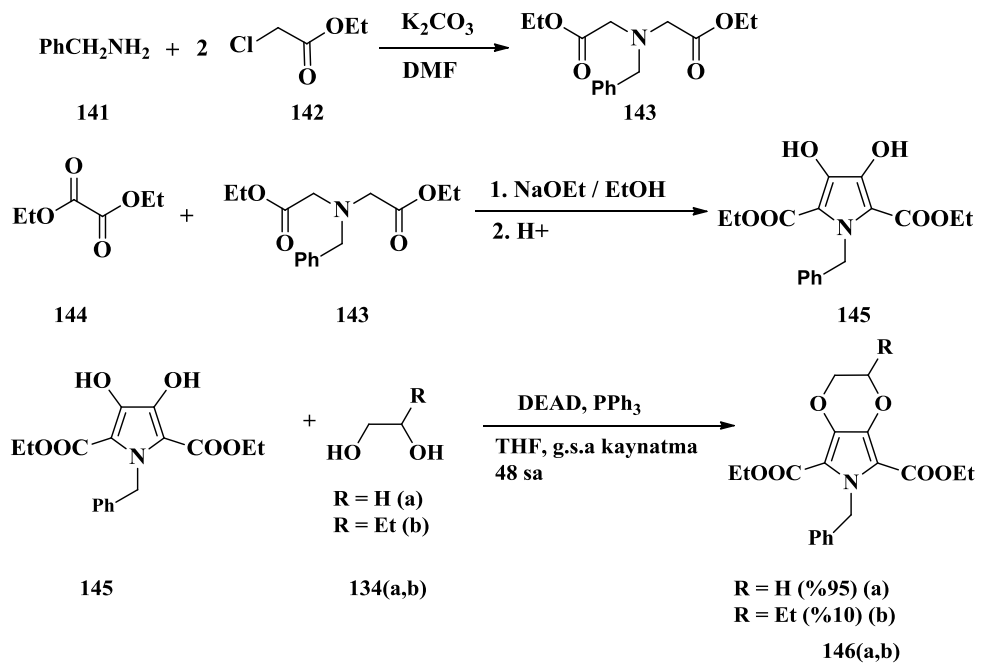
Şekil 2.74 Mitsunobu tepkimesi ile ProDOT ve türevlerinin sentezi

Sterik engelin tepkime üzerine etkisini daha net bir biçimde inceleyebilmek için, 2,4-pentandiol (**140**) kullanılarak 1,3-dimetilProDOT (**141**) türevinin sentezi ortalama bir verimle (%60) gerçekleştirilmiştir (Zong vd. 2002) (Şekil 2.75).



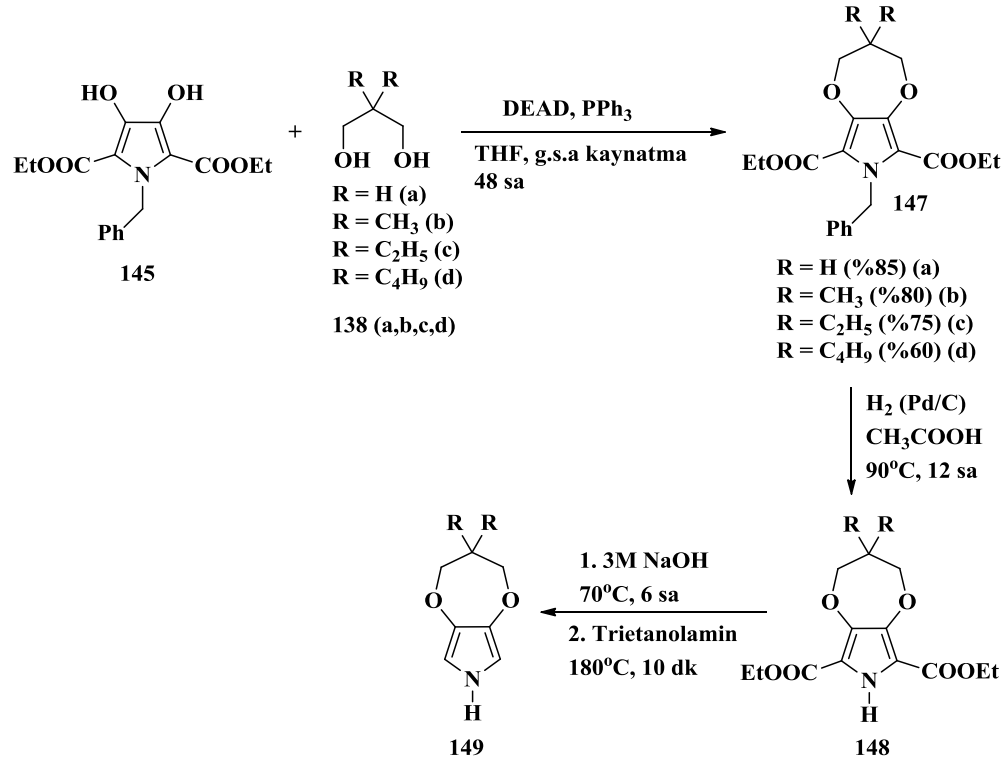
Şekil 2.75 Mitsunobu tepkimesi ile 1,3-DimetilProDOT sentezi

Araştırmacılar, 3,4-alkilendioksipirrol türevlerinin sentezi için de benzer yöntemlerden yararlanmışlardır. Reynolds ve ekibi tarafından, Mitsunobu tepkimesi koşullarında bir seri pirol türevi sentezlenmiştir. Bunların içinde; 3,4-etilendioksipirrol (EDOP), 3,4-propilendioksipirrol (ProDOP), 3,4-bütildioksipirrol (BuDOP) ve 3,4-(2,2-dimetil-1,3-propilendioksi)pirrol eldesi şekil 2.77’de verilmiştir (Zong vd. 2006). Elde edilen monomerlerden hazırlanan polimerlerin yüksek iletkenlik, uzun süreli kararlılık ve kendilerine özgü elektrokromik özellikler taşıdığı belirtilmiştir. Tepkimede çıkış maddesi olarak kullanılan 1-benzil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın (**145**) (Şekil 2.76) literatürde dietil N-benzil iminodiasetat ile dietil okzalatin, güçlü bir baz olan sodyum etoksit varlığında gerçekleştirilen tepkimesi sonucunda iyi verimle elde edildiği bilinmektedir (Zong vd. 2002).



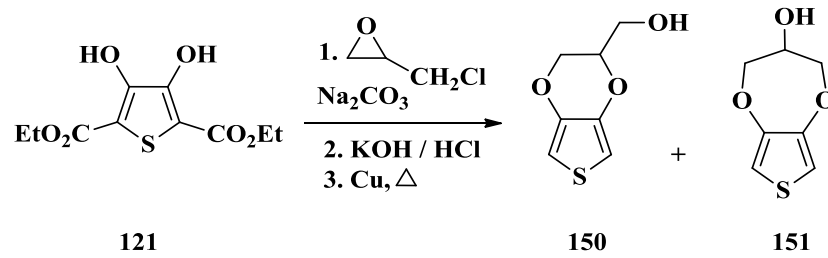
Şekil 2.76 Mitsunobu tepkimesi ile EDOP ve türevlerinin sentezi

EDOT ve türevleri ile ilgili yapılan çalışmalara paralel olarak, EDOP'un da türevlendirilmesi (Şekil 2.77) üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. 3,4-Propilendioksipirrol (ProDOP) ve türevleri (**149**) hazırlanmıştır (Thomas vd. 1999).



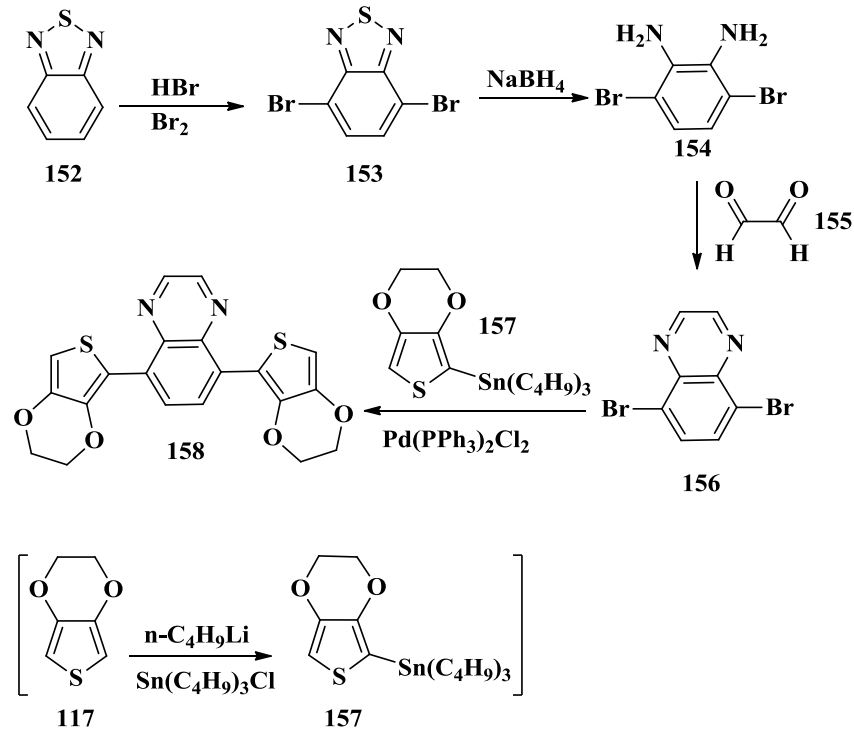
Şekil 2.77 Mitsunobu tepkimesi ile ProDOP ve türevlerinin sentezi

Farklı bir çalışmada, Ng ve ekibi tarafından EDOT'un hidroksimetil türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.78). Gerçekleştirilen çalışma sonucunda, (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il) metanol ve 3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin-3-ol içeren bir karışım (**150-151**) elde edilmiştir (Wang vd. 2010).



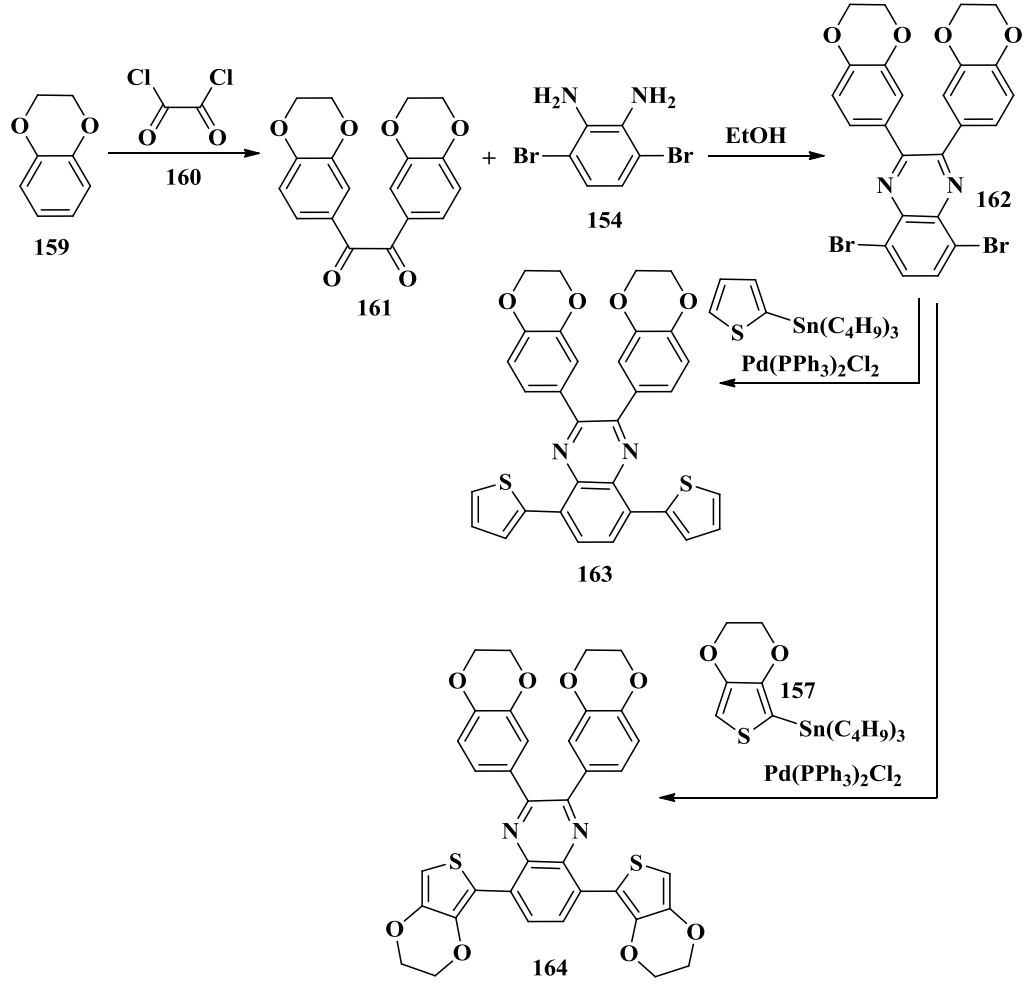
Şekil 2.78 (2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il) metanol ve 3,4-dihidro-2H-tiyeno[3,4-b][1,4]dioksepin-3-ol sentezi

Farklı dalga boylarında absorpsiyon yapabilen elektron çekici (akseptör) ve elektron salıcı (donör) gruplarının biraraya getirilmesiyle oluşturulan ve EDOT birimlerini içeren oligomerik yapılar son yıllarda iletken polimerler konusunda geliştirilen öncelikli alanlardan biri olmuştur. Örnek olarak şekil 2.79’da verilen ve kinoksalin (akseptör grup) ile EDOT (donör grup) birimlerini içeren oligomer (**158**), Stille eşleşmesi ile yüksek verimle elde edilmiştir (Durmuş vd. 2007).



Şekil 2.79 3,4-Etilendioksitiyofen-bis-sübstitüe kinoksalin türevinin sentezi

Toppare ve ekibi tarafından 2009 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada ise, yine çıkış maddesi olarak 3,6-dibrombenzen-1,2-diaminin kullanılmış ve iki farklı monomer elde edilmiştir (**163**, **164**). Donör ve akseptör grupların birarada bulunduğu türevlerin elektrokromik özelliklere olan etkisi incelendiğinde; her iki oligomerin de elektrokimyasal olarak polimerleştirilebileceği belirlenmiş ve polimer filmleri hazırlanmıştır. Bu tepkimelerde donör grup olarak tiyofen ve EDOT seçilmiştir. Akseptör olarak ise, benzodioksan halka sistemini taşıyan kinoksalin türevi kullanılmıştır (Şekil 2.80) (Tarkuç vd. 2009, Bulut vd. 2012).

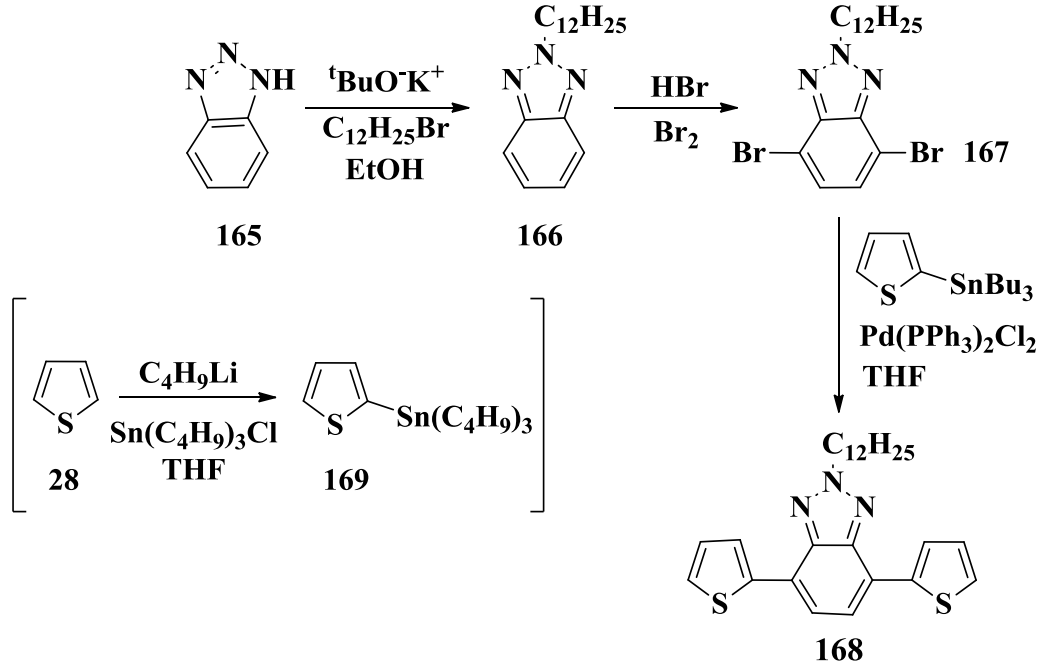


Şekil 2.80 PDBQEd sentezi

Donör grupların polimerin elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerine etkisi değerlendirilecek olduğunda, güçlü elektron verici karakterdeki EDOT birimini içeren oligomerin, elektron verici olarak tiyofen birimi bulunduran oligomere kıyasla daha düşük bir bant aralığı enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir. PDBQEd (**164**) için donör-akseptör-donör türü polimerlerden beklenen, iki farklı absorpsiyon bandı 423 nm ve 738 nm'de gözlenirken, PDBQTh için 630 nm'de tek bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kolorimetri analizlerinde ise PDBQTh mavi renk gösterirken, PDBQEd ise nötral halde yeşil renk göstermiştir (Tarkuç vd. 2009).

Kinoksalin grubuna benzer şekilde elektron çekici özellik gösteren benzotriazol gruplarının yer aldığı (Şekil 2.81) ve hazırlanan polimeri kırmızı-yeşil-mavi (RGB: Red-Green-Blue) renk kartelasındaki renkleri gösterebilen, donör-akseptör-donör

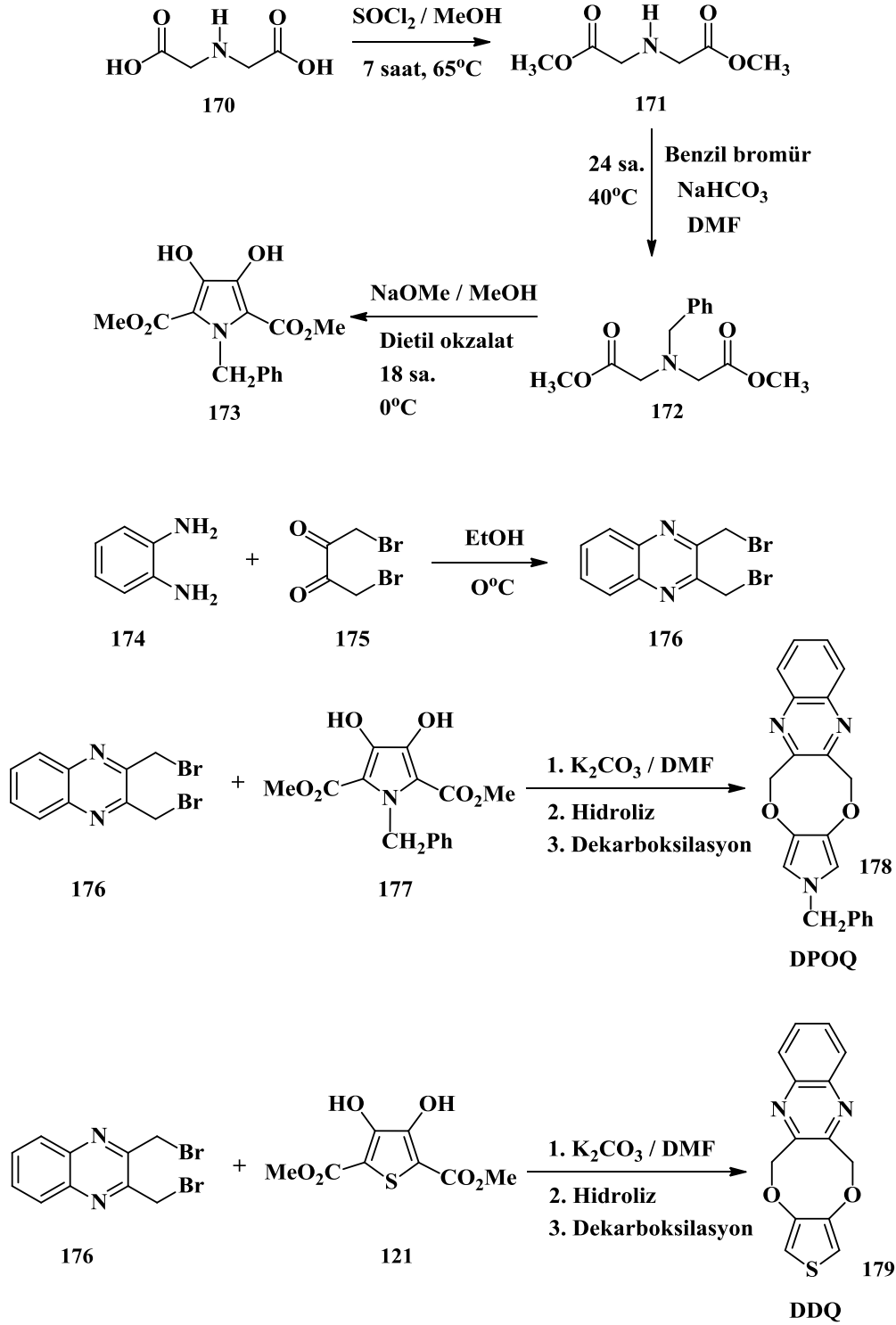
tipinde, yüksek işlenebilirliğe ve özgün elektrokromik özelliklere sahip, birçok elektrokromik ve fotovoltaiik cihazın yapımında kullanılabilcek nitelikte bir monomer olan PTBT (**168**) sentezlenmiştir (Balan vd. 2009, Karakuş vd. 2012).



Şekil 2.81 PTBT sentezi

Literatürde yer alan diğer çalışmada (Şekil 2.82), dimetil 1-benzil-3,4-dihidroksi-1H-pirol-2,5-dikarboksilat ve 2,3-bis(brommetil) kinoksalin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş, bileşiklerin nükleofilik süstitüsyon tepkime mekanizmasına uygun olarak etkileşmeleri sonucunda DPOQ monomeri (**178**) elde edilmiştir (Şekil 2.81). Hazırlanan iletken polimer $\text{P}(\text{DPOQ-co-BT})$ 'in spektroskopik ve elektronik özellikleri detaylı bir biçimde incelenmiştir (Beyazyıldırım vd. 2006).

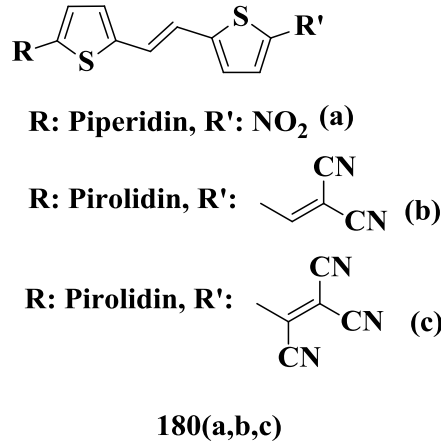
DPOQ monomerinin tiyofen türevi de benzer tepkime koşullarında sentezlenmiştir (Şekil 2.82). Bu amaçla, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin ile tepkimesi sonucunda, DDQ monomeri (**179**) hazırlanmıştır (Ak vd. 2007).



Şekil 2.82 DPOQ ve DDQ sentezi

Literatür araştırması sonucunda; son dönemlerde, özellikle tiyofen ve pirol halkasını içeren; donör (elektron verici) grup – konjüge π sistemi – akseptör (elektron çekici) grup yapısına sahip olan oligomerler üzerine çok sayıda çalışma yapıldığı

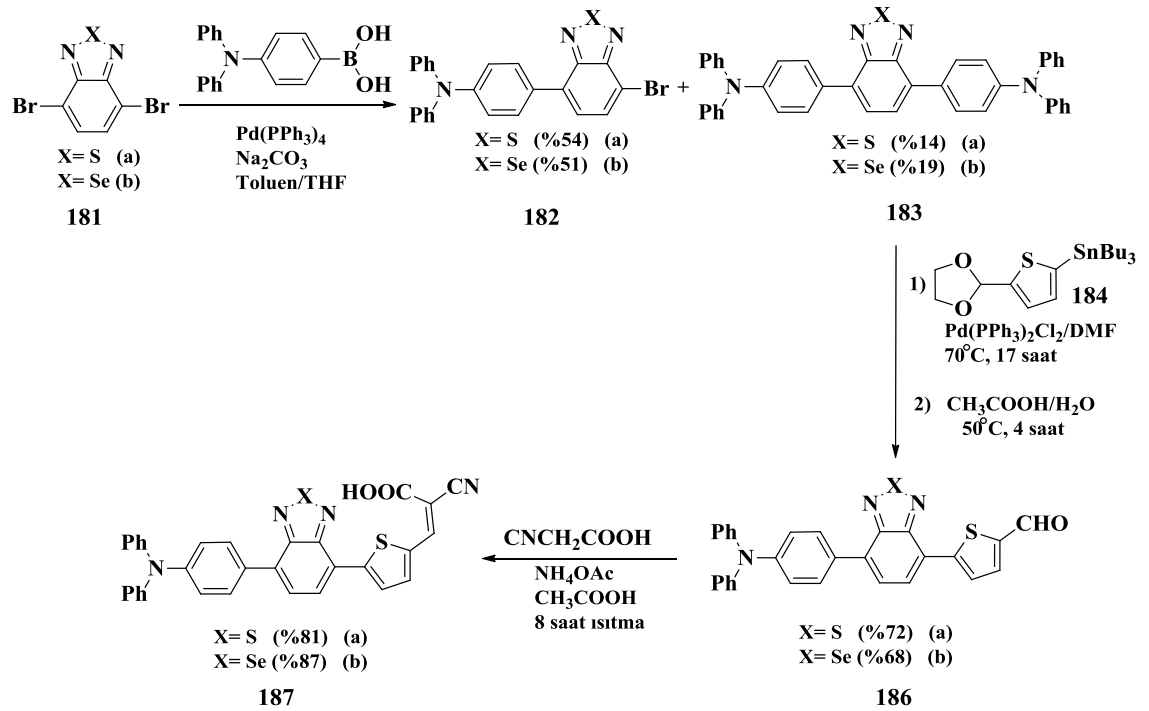
görülmektedir. Tiyofen ve pirol türevlerinin organik elektroniklerde kullanım alanı bulması, bu durumun bir açıklaması olmakla birlikte, doğrusal olmayan optik ölçümler sonucunda, yapılarında donör, akseptör ve konjüge π (push/pull: itme/çekme) sistemi içeren oligomerlerde, aromatik karakterin azalmasıyla paralel olarak tiyofen ve/veya pirol birimleri arasındaki π - örtüşmesinin önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Çok sayıda donör (-NR₂, -OMe, SMe) ve akseptör (-NO₂, -CHO, -SO₂Me, -CN) birim oligomer yapısına dahil edilerek, kimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklere olan etkileri incelenmiştir. Fiziksel özelliklerde (absorpsiyon, floresans, elektrokimya) gözlenen değişimlerin hem π konjügasyonuna hem de donör, akseptör birimlerin türüne oldukça bağımlı olduğu belirlenmiştir (Steybe vd. 1997, 1998; Raposo vd. 2004).



Şekil 2.83 D-A-tipi ditiyeniletelen bileşikleri

Wittig-Horner tepkimesi ile sentezlenen ditiyeniletelen (**180a,b,c**) türevi bileşiklerde; tersiyer amin grupları donör, nitro, disiyanovinilen veya trisiyanovinilen grupları ise akseptör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.83). Elektriksel alan-indüklenmiş ikincil harmonik üretim (EFISH) ölçümleri sonucunda, hiperpolarlanabilirlik değerlerinin önemli derecede arttığı tespit edilmiştir (Rao vd. 1993).

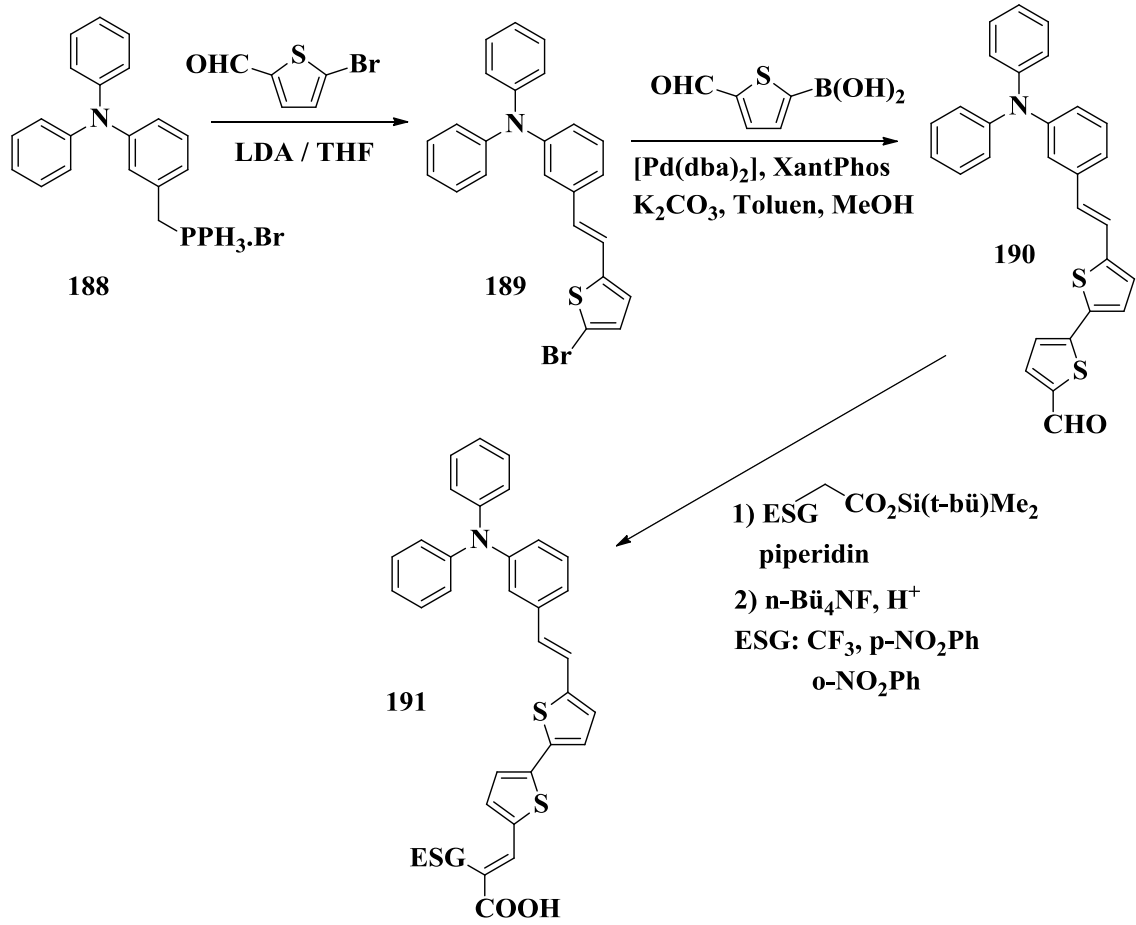
Düşük bant aralığına sahip benzotiyadiazol ve benzoselenadiazol türevlerinin de sentezi gerçekleştirilerek (Şekil 2.84), elde edilen D-A türevi oligomerin optik ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Thomas vd. 2004).



Şekil 2.84 Donör-akseptör-konjüge π sistemi içeren ditiyeniyletilen türevinin sentezi

Knoevenagel kondenzasyonu ile sterik engelli elektron çekici grupları içeren trifenilamin ve bitiyofen yapısındaki konjüge sistemlerin sentezi (Şekil 2.85), düşük verimle sonuçlanmasına rağmen, yüksek optik kontrasta ve kararlılığa sahip oldukları belirlenmiştir (Numata vd. 2011).

Literatür taraması sonucunda elde edilen verilerin genel bir değerlendirmesi yapılacak olursa; istenilen fiziksel, optik, mekanik vb. özelliklere sahip iletken polimerlerin eldesinin, büyük oranda özgün elektrokromik karakter taşıyan monomerlerin sentezine bağlı olduğu görülmektedir. İleri teknoloji malzemesi olarak kabul edilen iletken polimerler; elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinden faydalanılarak; elektrokromik ve fotovoltaiik cihazlar, alan etkili transistörler (FET), ışık saçan diyotlar (LED), süperkapasitörler, güneş pilleri vb. çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.85 Knoevenagel kondenzasyonu ile donör-akseptör tipi homopolimer sentezi

Son yıllarda, iletken polimer sentezi için gereken monomerlerin yapısında; elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) grupların bulunmasının, polimer davranışlarını iyileştirerek, polimerin bant aralığının ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$) düşürülmesini desteklediği belirlenmiş ve araştırmalar bu yaklaşım üzerinde yoğunlaşmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Spektral analizler

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ara ve nihai katı ürünlerin erime noktası, Electrothermal Model No: 9300 Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü).

Bileşiklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için yararlanılan FT-IR spektrumları; 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 incelenmiştir.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Yüksek Performanslı Varian Mercury 400 MHz High Performance Digital FT-NMR ve Bruker 400 MHz spektrofotometreleri kullanılarak CDCl₃ veya DMSO içerisinde alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri (δ) iç standart olarak kullanılan tetrametilsilana (TMS) (0.00ppm) karşı verilmiştir (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı).

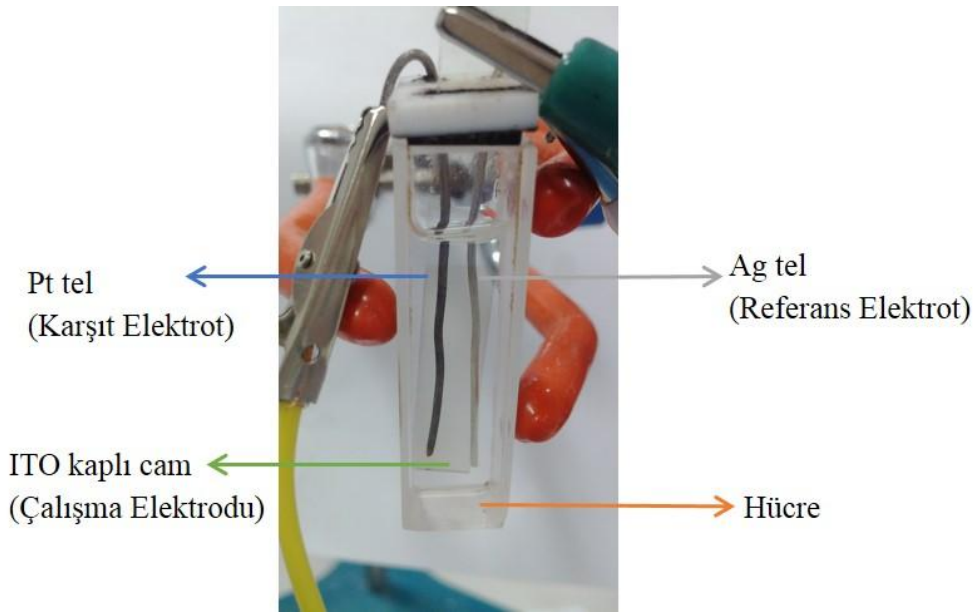
GC-MS analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi ve Agilent Technologies 5975B VL MSD kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü).

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

Çalışmalar süresince sentezlenen dikarboksilik asit türevlerinin dekarboksilasyon tepkimelerinin gerçekleştiği optimum sıcaklık değerinin tespiti için TG-DTA analizlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılmıştır.

Tüm termogravimetrik analizler N_2 atmosferinde ve 100 mL/dk gaz akışında Pt pan kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü).

İletken polimerlerin hazırlanması ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için Şekil 3.1’de gösterilen elektropolimerizasyon düzeneği hazırlanmıştır. Bu amaçla, Ivium Compactstat e20250 Potansiyostat - Galvanostat Cihazına bağlı hücre ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Deneylerde elektrolitik bir hücre içinde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (ITO) (0,7 mm kalınlıkta, direnç: $8-12 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ Delta Technologies Limited, USA) ile kaplanıp bir yüzü iletken hale getirilmiş ITO cam, referans elektrodu olarak gümüş tel (Ag, Fc/Fc^+ (0,3V)) ve karşıt elektrot olarak da platin tel (Pt) kullanılmıştır (Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü).



Şekil 3.1 Kuartz hücre içerisinde elektropolimerizasyon düzeneği

Dönüşümlü voltammetri çalışmalarının bir bölümü, Radiometer VoltaLab PST050 potansiyostat - High Voltage Booster 100 V HVB100 ve PAR 2273 Potansiyostat-Galvanostat cihazlarına bağlı farklı bir üç elektrot sistemi (Şekil 3.2) kullanılarak tekrar edilmiştir. Bu amaçla çalışma elektrodu olarak platin tel (Pt), karşıt elektrot olarak platin levha (Pt), referans elektrot olarak gümüş tel (Ag) seçilmiştir.

Kullanılan her iki sistemde de farklı çözücü ve destek elektroliti alternatifleri içerisinde, elektrokimyasal polimerleştirme tepkimeleri için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü).



Şekil 3.2 İnert atmosferde elektropolimerizasyon düzeneği

Elektrokimyasal olarak hazırlanan polimer ve kopolimerlerin spektroeletrokimyasal deneylerinde, malzemelerin UV-vis-NIR spektrumları Varian Cary 5000 spektrofotometresi ile 2000 nm/dk tarama hızında alınmıştır.

Elektrokromik polimer filmlerinin renkleri kolorimetri tekniği ile belirlenmiştir. Çalışmalar D50 (5000 K) ışık kaynağı bulunan sistem kullanılarak, arkaplan ölçümleri çözücü ve ITO cam bulunan hücre ile yapılmıştır.

3.1.2 Kimyasal maddeler ve diğer malzemeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde ve/veya kromatografik saflaştırma işlemlerinde çözücü olarak; N,N-Dimetilformamit (DMF) (Sigma-Aldrich), asetonitril (MeCN) (Merck), diklormetan (DCM) (Sigma-Aldrich), kloroform (Sigma-Aldrich),

etil alkol (mutlak, Sigma-Aldrich), metil alkol (Merck), etil asetat (Merck), hekzan (Sigma-Aldrich), karbontetraklorür (Merck) ve dietil eter (Sigma-Aldrich), damıtılarak kullanılmıştır. Çözücüler, neme karşı korumak amacıyla 4A moleküler elek bulunan şişelerde muhafaza edilmiştir.

Tiyofen heterohalkası içeren dikarboksilik asit türevlerinin dekarboksilasyon tepkimelerinde çözücü olarak kullanılan kinolin (Merck), Na₂SO₄ (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 ile saflaştırılmıştır. Pirel heterohalkası içeren dikarboksilik asit türevlerinin dekarboksilasyon tepkimesi için çözücü olarak kullanılan trietanolamin (Sigma-Aldrich) ise, vakum damıtması yapılarak saflaştırılmış ve her iki çözücü de buzdolabında +4°C’de muhafaza edilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan mutlak etil alkol, ticari olarak temin edilen mutlak etil alkolün, magnezyum rendesi (5 g – 1 L etil alkol için) ve iyot (0,5 g – 1 L etil alkol için) varlığında, magnezyum rendeleri tamamen harcanana kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Adi damıtma düzeneği hazırlanarak, vakum çıkışına CaCl₂ tüpü takılmış ve damıtılarak saflaştırılmıştır. Bu yöntemle kurutulmuş mutlak etil alkol; 4A moleküler elek bulunduran, parafilmle çevrili, vida kapaklı şişelerde muhafaza edilmiştir. N,N-dimetilformamit ise; öğütülmüş ve etüvde 140°C’de kurutulmuş CuSO₄ içerisinde bir gece boyunca bekletilip, vakum damıtması ile damıtılarak kurutulmuş ve moleküler elek bulunan şişelerde nemden uzak tutularak muhafaza edilmiştir.

K₂CO₃ (susuz, Fluka) havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve vakum altında kurutulmuştur. Na₂SO₄ ise 150°C’deki etüv içerisinde iki saat boyunca tutularak nemi uzaklaştırılarak kullanıma hazırlanmıştır.

Deneyleerde reaktif olarak; 1,2-dihidroksibenzen (Sigma-Aldrich), 3-metiltiyofen (Sigma-Aldrich), n-bütülamın (Merck), etil klorasetat (Sigma-Aldrich), o-fenilendiamin (Sigma-Aldrich), iminodiasetik asit (Sigma-Aldrich), dietil okzalit (Sigma-Aldrich), paraformaldehit (Sigma-Aldrich), HBr (asetik asit çöz., %32, Sigma-Aldrich), 1,4-dibrom-2,3-bütandion (Sigma-Aldrich), 1,2-dibrometan (Merck),

1,3-dibrompropan (Merck), 1,4-dibrombütan (Merck), 1,4-benzodioksan (Sigma-Aldrich), metalik sodyum (Merck), brom (reaktif saflıkta, Sigma-Aldrich), asetik asit (Merck), potasyum hidroksit (ACS reaktif saflıkta, %85, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (ACS reaktif saflıkta, %37, Sigma-Aldrich), propilen karbonat (Sigma-Aldrich), tetrabütilamonyum tetraflorborat (TBABF₄) (Sigma Aldrich), tetrabütilamonyum hekzaflorfosfat (TBAPF₆) (Sigma Aldrich), lityum perklorat (LiClO₄) (Sigma Aldrich), bortriflorür eterat (BF₃.(C₂H₅)₂O) (Sigma-Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, gerektiğinde kurutulmuş kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasal maddelerden, yukarıda açıklamaları yapılanların dışında kalanlar, kimyasal sağlayıcılarından (Sigma - Aldrich, Fluka, Merck) temin edildikleri şekilde, yeni açılan şişelerden alınmış, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Tepkimelerin ilerleyişini takip etmek için, İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) tekniğinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, alüminyum yüzey üzerine silikajel kaplanmış İTK plakaları (Merck, 20x20, Silica Gel 60 F₂₅₄) kullanılmıştır. Deneylein sonucunda elde edilen ham ürün karışımlarından, tepkimeye girmemiş başlangıç maddelerini, olası yan ürünleri ve ortamdaki diğer safsızlıkları uzaklaştırabilmek için farklı çözücü sistemlerinde, kolon kromatografisi yapılmıştır (Merck, Silica Gel 60, 0,063-0,200 mm, 70-230 mesh ASTM).

3.2 Yöntem

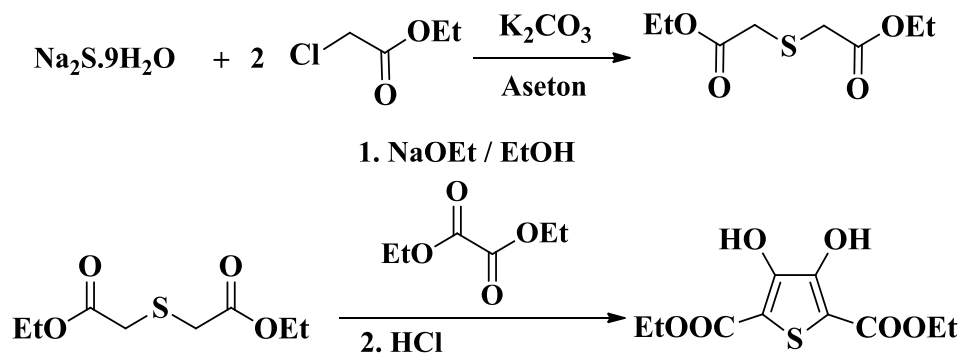
Tez çalışması kapsamında, 3- ve 3,4- konumlarında elektron çekici ve/veya elektron salıcı özellik taşıyan ve farklı süstitüentler (kinoksalin, benzodioksan, o-disüstitüent ve süstitüent içermeyen alkil benzen vb.) içeren, tiyofen ve pirol esaslı monomerlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenecek moleküller tasarlanırken, elektrokromik cihazların kurulumunda, katot malzemesi olarak kullanılmakta olan EDOT bileşiğine alternatif olabilecek yeni pirol ve tiyofen esaslı bileşiklere öncelik verilerek, devam eden çalışmalarda ise, hem anodik

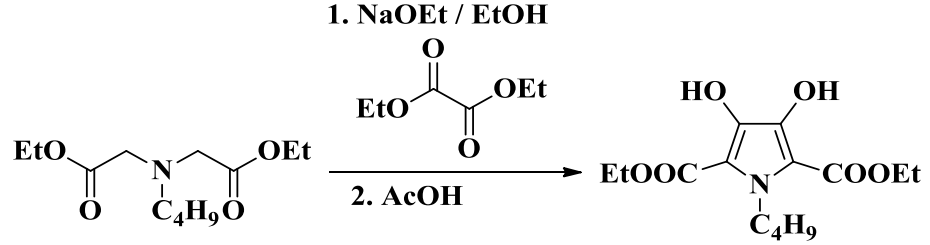
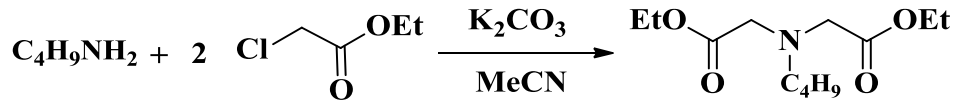
hem de katodik bölgede renk değiştirme özelliğine sahip bileşiklerin eldesi üzerine yoğunlaşılacaktır. Bu yaklaşımın temelini, literatürde de mevcut olan pirol ve tiyofen esaslı monomerlerde, 3- ve 3,4- pozisyonlarında bulunan ve heteroatom içeren grupların, molekülün enerji bant değerlerini, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilemesi oluşturmaktadır.

Hedef monomerlerin sentezini takiben, bileşiklerin elektrokimyasal olarak homopolimerlerinin ve kopolimerlerinin hazırlanarak, elde edilen polimerlerin elektrokimyasal ve spektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Sentez çalışmalarına paralel olarak, N-sübstitüe ve sübstitüent içermeyen pirol monomerleri ve oligomerleri için, temel hal ve uyarılmış halleri için, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin, HF ve DFT hesaplamalı kimya teknikleri kullanılarak incelenmesi tasarlanmıştır. Bu amaçla yürütülecek teorik ve deneysel çalışmaların dört aşamada gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

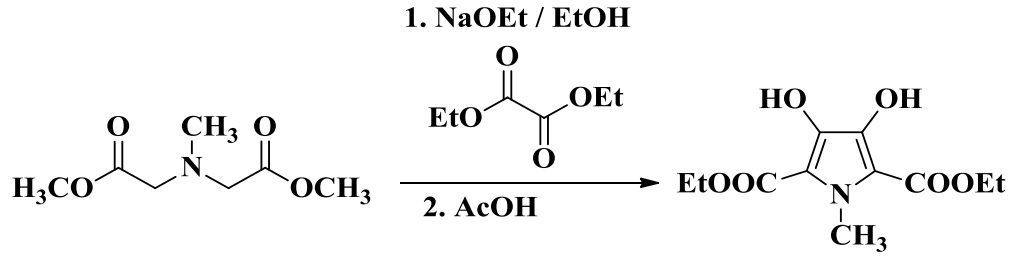
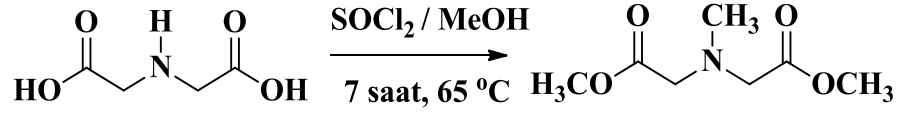
Birinci aşamanın ilk bölümünde, tasarlanan monomerlerin eldesinde çıkış maddesi olarak kullanılacak olan, tiyofen ve pirol heterohalkalı sistemleri içeren dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat sentezi için gerekli koşullar optimize edilecektir.



şekil 3.3 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat sentezi

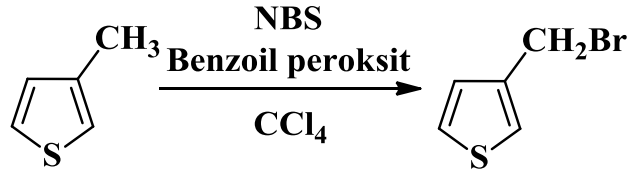


Şekil 3.4 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat sentezi

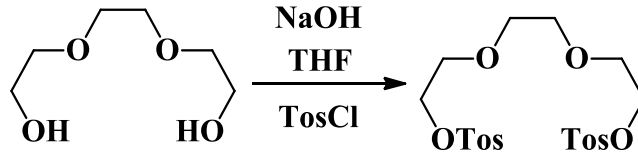


Şekil 3.5 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat sentezi

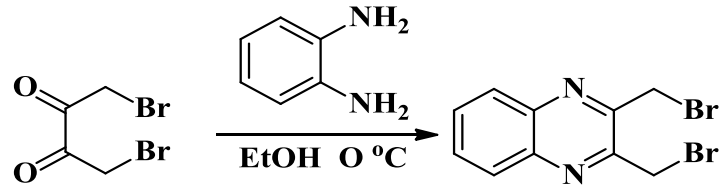
Yukarıda belirtilen çalışmalara paralel olarak; brommetiltiyofen, 2,3-Bis(brommetil)kinoksalin, 1,2-bis(brommetil)benzen, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan, 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ve 2,2'-(etilendioksi)dietil ditosilat bileşiklerinin sentezi de gerçekleştirilecektir. Yapılarında kolay ayrılabilen grup olarak halojen ve tosilat gruplarını içeren çıkış maddelerinin sentezi için geliştirilen yöntemlerde, elde edilmek istenen bileşiğe uygun olarak aşağıda kısaca özetlendiği gibi radikalik koşullarda halojenleme, brommetilleme, nükleofilik yer değiştirme, kondensasyon ve Williamson eter sentezi koşullarından yararlanılacaktır.



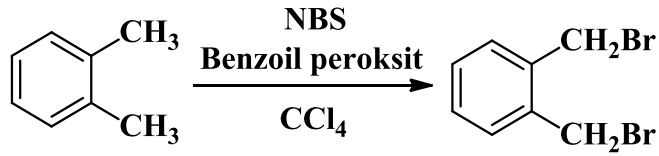
Şekil 3.6 3-Brommetiltiyofen sentezi



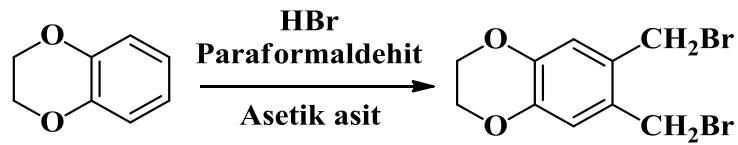
Şekil 3.7 2,2'-(Etilendioksi)diethyl ditosilat sentezi



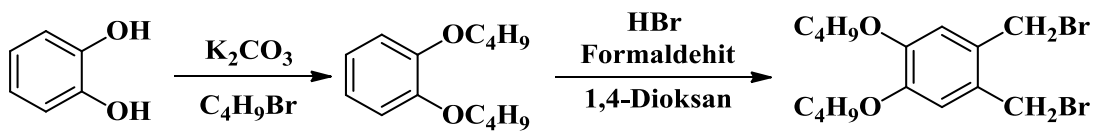
Şekil 3.8 2,3-Bis(brommetil)kinoksalin sentezi



Şekil 3.9 1,2-Bis(brommetil)benzen sentezi

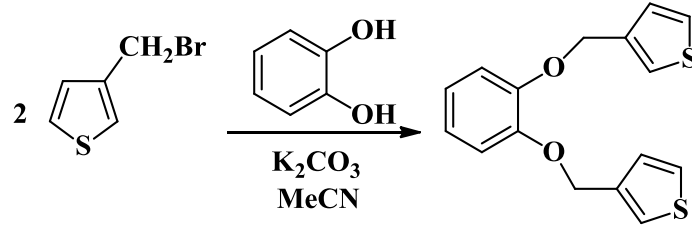


Şekil 3.10 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenuo[b][1,4]dioksan sentezi

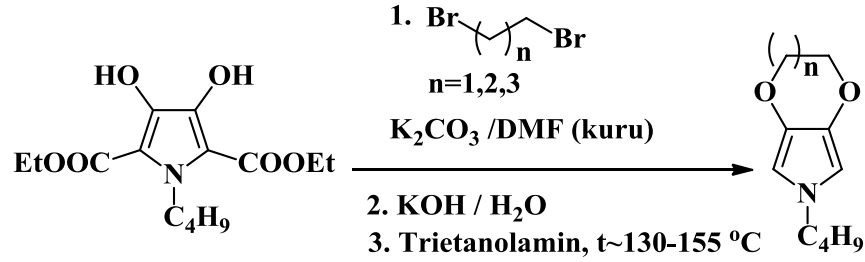


Şekil 3.11 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen sentezi

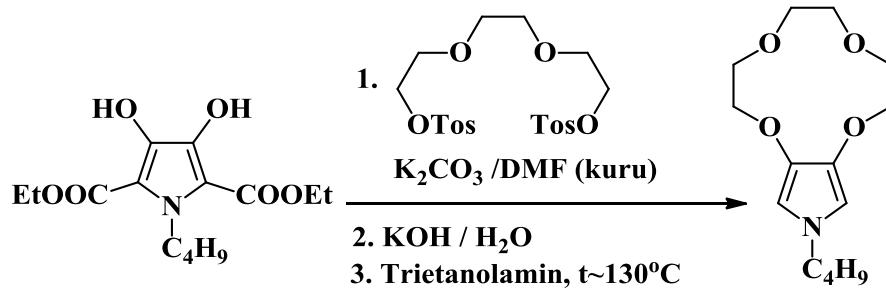
Tezin ikinci aşamasında, sentezi yukarıda belirtilen yöntemlerle gerçekleştirilecek olan veya ticari olarak temin edilecek halojen ve tosilat gruplarını içeren bileşiklerin; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül 3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ile nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri incelenecektir. Elde edilecek diester türevlerinin hidroliz ve akabinde dekarboksilasyon tepkimeleri gerçekleştirilerek, EDOT ve EDOP mimetiği nihai bileşiklerin elde edilmesi üzerine çalışılacaktır. Tasarlanan bileşik serisinde alternatif olarak, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkime basamaklarını gerektirmeyen bir prosedürden yararlanılarak; 2,5-konumlarında süstitüent içermeyen 3-brommetiltiyofenin, 1,2-dihidroksibenzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda hedef monomerin sentezi üzerinde de çalışılacaktır.



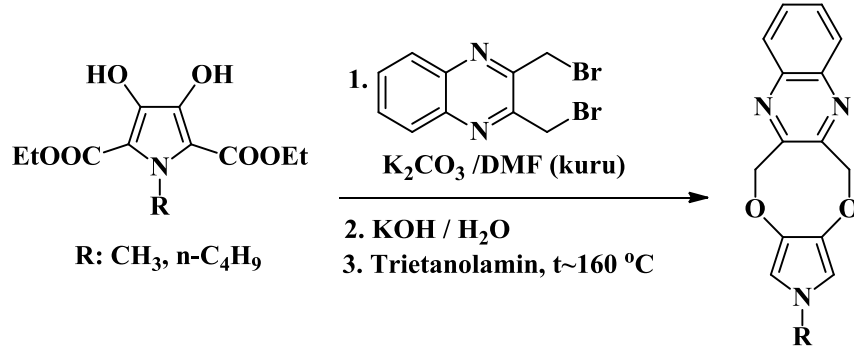
Şekil 3.12 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen (Monomer-1: M1) sentezi



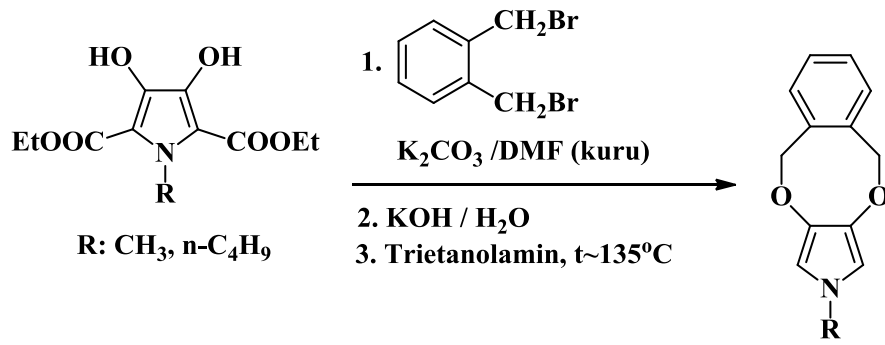
Şekil 3.13 EDOP mimetiği pirol türevlerinin (M2, M3, M4) sentezi



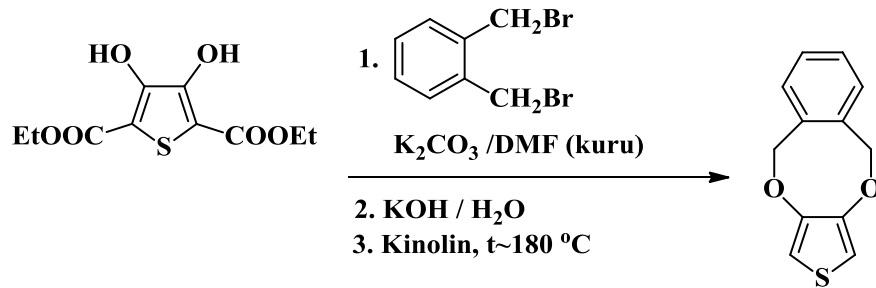
Şekil 3.14 Taç eter yapısı içeren pirol türevinin (M5) sentezi



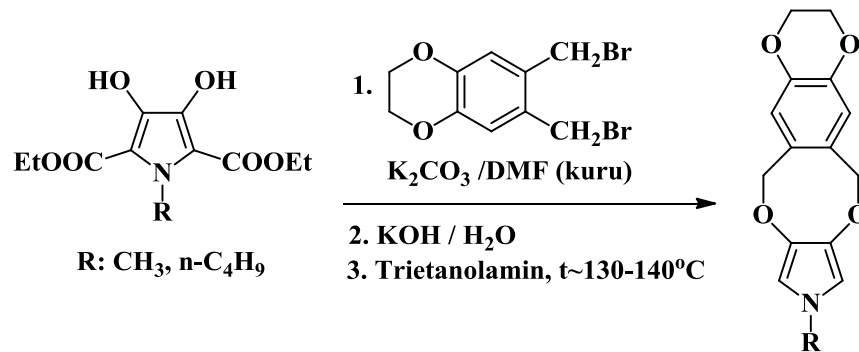
Şekil 3.15 Kinoksalin halkası içeren pirol türevlerinin (M6, M7) sentezi



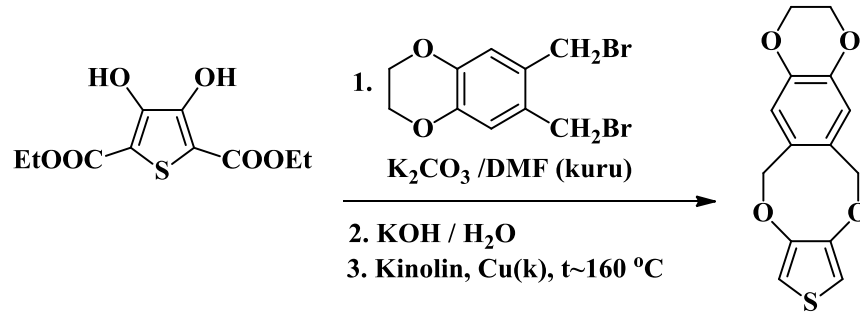
Şekil 3.16 Ksilen halkası içeren pirol türevlerinin (M8, M9) sentezi



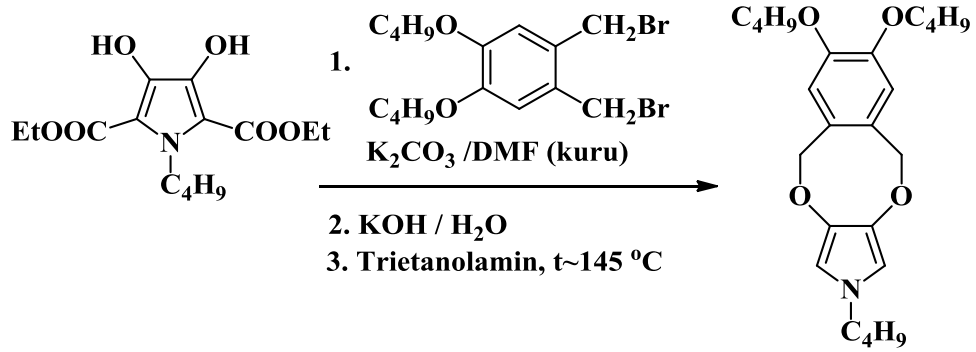
Şekil 3.17 Ksilen halkası içeren tiyofen türevinin (M10) sentezi



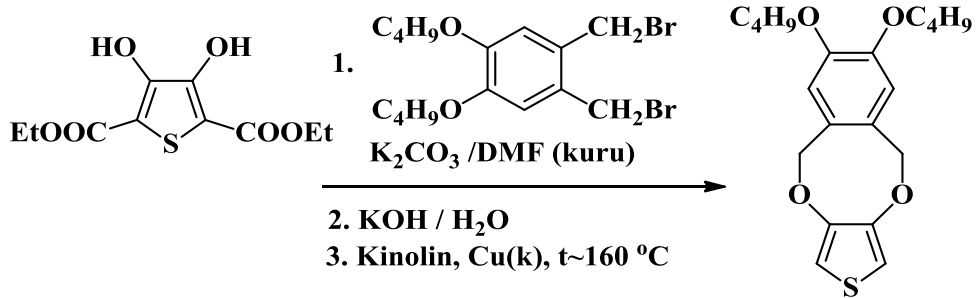
Şekil 3.18 Benzodioksan halkası içeren pirol türevlerinin (M11, M12) sentezi



Şekil 3.19 Benzodioksan halkası içeren tiyofen türevinin (M13) sentezi



Şekil 3.20 Dialkoksibenzen halkası içeren pirol türevinin (M14) sentezi



Şekil 3.21 Dialkoksibenzen halkası içeren tiyofen türevinin (M15) sentezi

Üçüncü basamakta, öncelikli olarak, sentez yöntemleri optimize edilecek tiyofen ve pirol türevi monomerlerin dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı çözücü – elektrolit sistemlerindeki yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi ve sabit potansiyel altında homopolimer ve farklı monomerler kullanılarak, kopolimer filmlerinin hazırlanması hedeflenmiştir.

Bu çalışmalarla birlikte, elde edilen polimerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilerek, spektroeletrokimyasal, kinetik (tepki süresi, kararlılık, vb.), kolorimetrik özellikleri ve elektrokromik malzeme olarak kullanım alanı bulabilme potansiyelleri değerlendirilecektir. Son olarak, deneysel çalışmalara paralel olarak yürütülecek hesaplamalı kimya çalışmalarında ise, süstitüent içermeyen pirol monomer ve oligomerlerinin (n= 1-9 birim) temel ve uyarılmış halleri; Gaussian 09W (revision B.01) paket programı kullanılarak; HF ve B3LYP yöntemleri ile incelenecektir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez çalışmasının bu bölümünde, hedef monomerlerin sentezi için geliştirilen deneylerin yürütüldüğü tepkime koşullarına, izole edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarına, iletken polimer eldesine yönelik olarak gerçekleştirilen elektrokimya, spektroelektrokimya deneylerine ve hesaplamalı kimya çalışmaları sonucunda ulaşılan verilere yer verilmektedir.

4.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

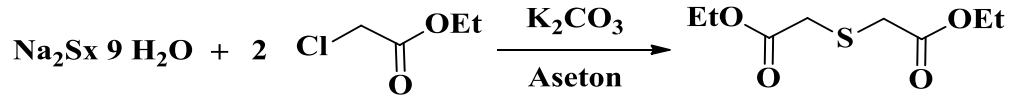
4.1.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-alkil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat sentezi

Çalışmanın ilk aşamasında, tepkimelerde substrat olarak kullanılacak olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın sentezi iki basamaktan oluşan tepkime serileri ile gerçekleştirilmiş ve bileşiklerin yapısal karakterizasyonları tamamlanmıştır.

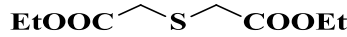
Bu amaçla, öncelikle etil klorasetatın sodyum sülfür nonahidrat ve primer bir amin olan n-bütülamın ile nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiş, çalışmalar sonucunda dietil 2,2'-tiyodiasetat ve dietil N-bütüliminodiasetat başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Dimetil N-metil iminodiasetat sentezi ise, ticari olarak satın alınan iminodiasetik asitin, metil alkol ve tiyonil klorür ortamında gerçekleşen esterleşme tepkimesi ve azotun üzerinde yer alan asidik protonun yapıdan ayrılarak, bileşiğin azot üzerinden metillenmesi sonucunda sentezlenmiştir.

4.1.1.1 Dietil 2,2'-tiyodiasetat (20) sentezi



Etil klorasetat (36.60 g, 31.96 mL, d:1.15 g/mL, 300 mmol), 100 mL susuz asetonda çözülerek, 15 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti üzerine, havanda öğütülmüş sodyum sülfür nonahidrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (36.00 g, 150 mmol) parçalar halinde, yavaş bir biçimde (~1 saat) eklendi. Tepkimeyi başlatılmak için, sıcak su banyosu (55-60°C) içerisinde 15 dakika boyunca karıştırıldı. Tepkime balonunun çeperlerinde beyaz renkli katı sodyum klorür (NaCl) oluşumu gözlemlendiğinde, ısıtma işlemine son verildi. Düzenek bozulmadan, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, ortamdan çökerek ayrılan NaCl , nuçe hunisinden, su trompunda vakumda süzülerek ayrıldı. Çözücü olarak kullanılan aseton, adi damıtma ile ortamdan uzaklaştırıldı ve ham ürün indirgenmiş basınç altında damıtılarak saflaştırıldı.



K.n: 140-145 °C / 10-15 mmHg (Lit k.n: 150 °C/18 mmHg, Kumar, 1986)

Verim: %80

FT-IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 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 asimetric gerilmesi), 1154-1029 (ş, ester C-O-C simetric gerilmesi).

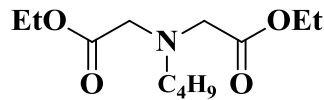
Kütle spektrumu m/e: 206.1 (33) (M^+ , $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, m.k: 206.1), 160 (100), 133 (53), 115 (7), 105 (54), 88 (15), 77 (49), 60 (21), 45 (14), 29 (25).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 1.20 (ü, J=8.8 Hz, 6H, ester $-\text{CH}_3$), 3.30 (t, 4H, S- CH_2), 4.15 (d, J=8.8 Hz, 4H, ester $-\text{CH}_2$).

4.1.1.2 Dietil N-bütül iminodiasetat (192) sentezi



n-Bütülinin (4.25 g, 5.73 mL, d: 0.74 g/mL, 58 mmol), kuru K₂CO₃ (24.80 g, 180 mmol) ve 50 mL susuz asetonitril, homojen bir tepkime ortamı sağlayabilmek amacıyla 15 dakika süresince oda sıcaklığında karıştırıldı. Damlatma hunisine alınan etil klorasetat (13.40 g, 11.70 mL, d: 1.15 g/mL, 110 mmol), 1 saat içinde, azar azar eklendi. Çözelti, 9 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilen tepkimenin tamamlandığı gözlenince oda sıcaklığına soğutulan çözülden potasyum karbonat süzülde, asetonitrilin fazlası damıtılarak uzaklaştırıldı. Tepkime balonundaki sarı renkli yağimsı karışım, vakum damıtması ile saflaştırıldı.



K.n: 165-170°C / 10-15 mmHg (Lit k.n: 100-105°C/1.1 mmHg, Speziale, 1960)

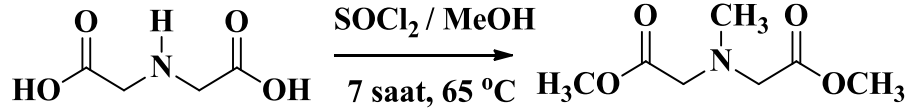
Verim: %85

FT-IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2982-2874 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1747 (ş, ester C=O gerilmesi), 1467, 1376 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1190 (oş, ester C-O-C asimetrik gerilmesi), 1031 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 976, 917.

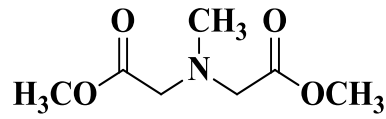
Kütle spektrumu m/e: 245.2 (6) (M⁺, C₁₂H₂₃NO₄, m.k: 245.2), 202 (6), 172 (100), 154 (2), 144 (3), 130 (30), 116 (6), 98 (5), 88 (3.5), 59 (7), 42 (15), 29 (5).

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.85 (ü, J=8.1 Hz, 3H, bütül -CH₃), 1.20 (ü, J=7.1 Hz, 6H, ester -CH₃), 1.25 (a, J=7.3 Hz, 2H, bütül -CH₂), 1.40 (b, J=6.2 Hz, 2H, bütül -CH₂), 2.65 (ü, J=8.0 Hz, 2H, N-CH₂), 3.50 (t, 4H), 4.10 (d, J=6.1 Hz, 4H, ester -CH₂).

4.1.1.3 Dimetil N-metil iminodiasetat (193) sentezi



İminodiasetik asit (10.00 g, 62 mmol) 100 mL susuz metil alkol içerisinde çözüldü. Buz banyosu içerisinde, homojen çözeltiye, dikkatli bir biçimde -sıçramaların meydana gelmemesi için- damla damla SOCl_2 (32.70 g, 277 mmol, 20.00 mL, 1.69 g/cm^3) ilave edildi. Ekzotermik tepkime, reaktif ilavesi süresince fazla ısınmanın olmaması sağlanarak, takip edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra, yarım saat boyunca buz banyosu içerisinde karıştırılmaya devam edildi. Ardından, açık sarı renkli çözelti 7 saat boyunca sıcak su banyosu içerisinde (65°C), geri soğutucu altında ısıtıldı. HCl gazının çıkışı, içerisinde NaOH çözeltisi bulunduran bir beher içerisinde ters daldırılmış, ucunda kesik uçlu huni takılı olan bir hortumun, geri soğutucu tepesine takılmasıyla oluşturulan tuzakla kontrol edildi. Metil alkolün fazlası, adi damıtma ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan beyaz renkli ham ürün suda çözümlenerek, pH:7-8 oluncaya kadar doymuş KOH çözeltisi ile muamele edildi. Ardından, CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Kurutucu süzöldükten sonra çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı, yağmsı ürün vakum damıtması ile saflaştırıldı.



K.n: $175\text{-}180^\circ\text{C}$ (10-15 mmHg)

Verim: %75

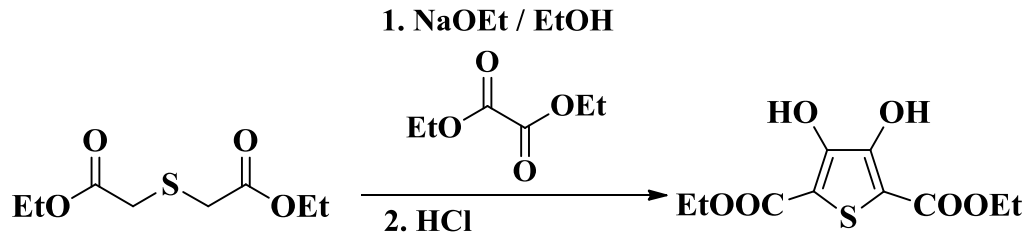
FT-IR spektrumu (KBr pelleti), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2955, 2867 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1737 (ş, ester C=O gerilmesi), 1437 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 1198 (oş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1177, 1033 (ş, ester C-O-C simetric gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 175.1 (6) (M^+ , $C_7H_{13}NO_4$, m.k: 175.1), 161 (7.5), 129 (8), 116 (48), 102 (100), 88 (11), 74 (26), 58 (7), 42 (60).

1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ_H/ppm : 2.10 (t, 3H, -N- CH_3), 3.20 (t, 4H, CH_2 -N), 3.60 (t, 6H, ester - OCH_3).

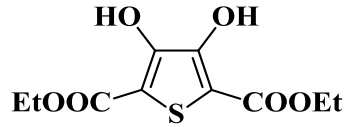
İminodiasetat ve tiyodiasetat türevlerinin sentezinin başarılı bir biçimde tamamlanmasının ardından, bu bileşiklerin dietil okzalat ile sodyum etoksit gibi güçlü bir baz varlığında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimeleri sonucunda hedef ürün olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül 3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil 3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat elde edilmiştir. Tepkime; sodyum etoksitin, iminodiasetat veya tiyodiasetat türevinin α -konumundaki hidrojeni koparmasıyla oluşan nükleofilik yapının dietil okzalat ile gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucunda heterohalkalı aromatik yapıyı meydana getirmesi şeklinde yürümektedir.

4.1.1.4 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (121) sentezi



İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla, bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. N_2 gazı sürekli olarak geçirilen sistemde yer alan iki ağızlı balona, etrafındaki oksit tabakası sıyırılarak temizlenen ve küçültülmüş metalik Na parçaları (0.57 g, 24.7 mmol) konularak, ekzotermik bir tepkime gerçekleşeceği için, aşırı ısınmaları önleyebilmek amacıyla tepkime balonunun etrafı nemli bir bez ile sarıldı. Burada buz banyosu veya su banyosu kullanılmamasının iki nedeni bulunmaktadır. Bunlardan ilki, balonda herhangi bir çatlama veya kırılma olması durumunda, henüz tepkimeye girmemiş Na parçalarının doğrudan su ile tepkimeye

girmesini engellemek, ikincisi ise tepkimenin aşırı yavaşlamasının/durmasının önüne geçebilmektir. Damlatma hunisine şırınga ile aktarılan 20 mL mutlak EtOH damla damla eklenerek sodyum etoksit hazırlandı. Damlatma hunisine dietil 2,2'-tiyodiasetat (2.00 g, 9.7 mmol) ve dietil okzalat (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 oluşmaya başladığı çözelti, oda sıcaklığında 12-13 saat süresince karıştırıldı. Daha sonra 2 saat boyunca 50°C sıcaklıktaki su banyosunda ısıtıldı. Etanolün fazlası sıcak su banyosu içerisinde, adi damıtma ile uzaklaştırıldı. Balonda kalan kahverengi yoğun kıvamlı karışım, 25 mL su içerisinde çözüldü. Sulu faz, buz banyosunda derişik HCl ile asitlendirildi (pH:1-2). Oluşan pamuksu beyaz renkli katılar, olgunlaşması için 2,5 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzöldü. Ürün, metil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe kurutuldu.



E.n: 132-134°C (Lit e.n: 134.5°C, Hinsberg, 1910)

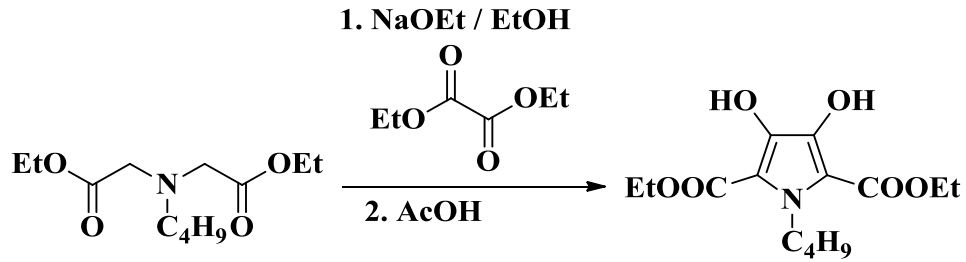
Verim: %77

FT-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.

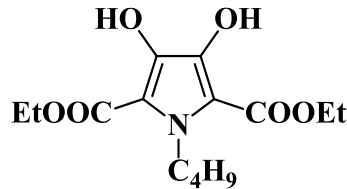
Kütle spektrumu m/e: 260.0 (38) (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, m.k: 260.0), 214 (100), 187 (14), 168 (61), 146 (9), 118 (7), 100 (35), 85 (7), 69 (8), 57 (2), 45 (9), 29 (8.5).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (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, $-\text{OH}$).

4.1.1.5 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (194) sentezi



Azot atmosferinde, bek alevi ile kurutularak nemden arındırılan sistem; iki ağızlı balon, geri soğutucu –tepesinde parafin ile doldurulmuş gaz tuzağı takılı- ve damlatma hunisi ile hazırlandı. Oksit tabakaları temizlenmiş metalik Na parçaları (0,86 g; 37,5 mmol), iki ağızlı bir balona alındı. Balonun etrafını saran nemli bir bez ile soğutulan ortama damlatma hunisinden dikkatli bir biçimde 20 mL mutlak etil alkol eklenerek, sodyum etoksit hazırlandı. Buz banyosundaki sisteme 2 saat içinde dietil N-bütüliminodiasetat (3.00 g, 12.9 mmol) ve dietil okzalit (1.76 g, 1.64 mL, d: 1.08 g/mL, 12.1 mmol) karışımı, 5 mL mutlak etil alkol beraberinde damla damla eklendi. Sıcak su banyosu (60-70°C) hazırlanarak, sistem 2 saat boyunca ısıtıldı. Tepkimeye, ortamda magnetin dönmesini engelleyecek kadar fazla miktarda açık ve parlak sarı renkli ham ürünün tuzu oluşuncaya kadar devam edildi. Balondaki katılar suda çözüldü ve asetik asit ilavesiyle pH:5'e getirildi. Ortamda oluşan krem renkli pamuksu katılar süzülerek kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün, asetonla kristallendirildi ve vakum desikatöründe kurutuldu.



E.n: 58-60°C

Verim: %75

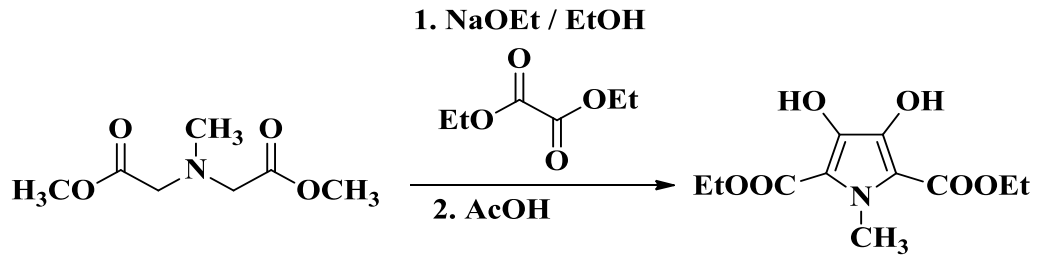
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3337, 3248 (oş, g, O-H gerilmeleri), 2984-2864 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1676, 1641 (ş, ester C=O gerilmesi), 1467-1305 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1262 (oş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1126 (oş, ester C-O-C simetric gerilmesi), 911, 871, 767, 695.

Kütle spektrumu m/e: 299.1 (28) (M^+ , $C_{14}H_{21}NO_6$, m.k: 299.1), 253 (100), 223 (1.5), 207 (60), 197 (4), 179 (18), 163,9 (94), 150,9 (14), 138 (2), 96 (1,5), 83 (1,8), 69 (4), 57 (5), 44 (78), 28 (22).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, $J=7.2$ Hz, 3H, bütül $-\text{CH}_3$), 1.30 (a, $J=8.0$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 1.40 (ü, $J=6.8$ Hz, 6H, ester $-\text{CH}_3$), 1.60 (b, $J=7.6$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 4.40 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ester $-\text{CH}_2$), 4.50 (ü, $J=7.8$ Hz, 2H, N- CH_2), 7.80 (t, 2H, $-\text{OH}$).

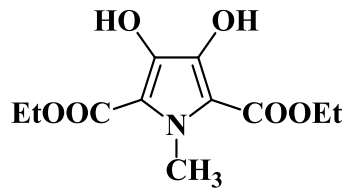
Element analizi: $C_{14}H_{21}NO_6$ (299.1) için hesaplanan: C 56.18 H 7.07 N 4.68; bulunan: C 55.80 H 6.87 N 4.59.

4.1.1.6 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (195) sentezi



Azot atmosferi altındaki sistem, bek alevi ile kurutulurken nem uzaklaştırıldı. Önceki iki tepkimeye benzer şekilde; düzenek iki ağızlı balon, geri soğutucu –tepesinde parafin ile doldurulmuş gaz tuzağı takılı- ve damlatma hunisi ile hazırlandı. Oksit tabakaları temizlenmiş metalik Na parçaları (0.86 g, 37.5 mmol), iki ağızlı bir balona alındı. Balonun etrafını saran nemli bir bez ile soğutulan ortama damlatma hunisinden dikkatli bir biçimde 20 mL mutlak etil alkol eklenerek, sodyum etoksit hazırlandı. Buz

banyosundaki sisteme 2 saat içinde dietil N-metil iminodiasetat (3.00 g, 17.2 mmol) ve dietil okzalat (2.50 g, 2.33 mL, d: 1.08 g/mL, 12.1 mmol) karışımı, 5 mL mutlak etil alkol beraberinde damla damla eklendi. Sıcak su banyosu (70°C) hazırlanarak, sistem 4 saat boyunca ısıtıldı. Tepkimeye, ortamda magnetin dönmesini engelleyecek kadar fazla miktarda açık ve parlak sarı renkli ham ürünün tuzu oluşuncaya kadar devam edildi. Balondaki katılar suda çözüldü ve asetik asit ilavesiyle pH:5'e getirildi. Ortamda oluşan açık krem renkli pamuksu katılar süzülerek kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün, asetondan kristallendirildi ve vakum desikatöründe kurutuldu.



E.n: 93-95°C

Verim: %68

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3415, 3282 (oş, g, O-H gerilmesi), 2973-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1708, 1658 (ş, ester C=O gerilmesi), 1491-1321 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1232 (oş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1104 (oş, ester C-O-C simetric gerilmesi), 904, 856, 769, 733.

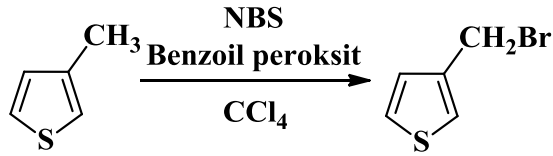
Kütle spektrumu m/e: 257.1 (37) (M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, m.k: 257.1), 211 (93), 182 (3), 165 (100), 137 (6), 82 (5,5), 69 (21), 42 (11).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta\text{H/ppm}$: 1.40 (ü, $J=6.8$ Hz, 6H, ester $-\text{CH}_3$), 3.97 (t, 3H, N-CH_3), 4.41 (d, 4H, $J=7.1$ Hz, ester $-\text{CH}_2$), 7.60 (t, 2H, -OH).

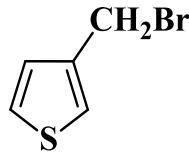
4.1.2 Çıkış maddesi olarak kullanılacak halojen ve tosilat içeren bileşiklerin sentezi

İlk aşamada sentezi gerçekleştirilen dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat, dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve ticari olarak temin edilen 3-metiltiyofen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri incelenecek olan bileşiklerin sentez yöntemleri optimize edilerek, yapı analizleri uygun spektral yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

4.1.2.1 3-Brommetiltiyofen (58) sentezi



Tek ağızlı bir balon içerisine 3-metiltiyofen (5.50 g, 5.6 mmol) konularak, 15 mL karbontetraklorür içerisinde çözüldü. Meydana gelen homojen çözeltiliye NBS (8.85 g, 50 mmol) yavaş bir biçimde ilave edildi. Radikalik başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitin yarısı (0.02 g, 0.08 mmol) eklenerek, geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. 20 dakika sonra benzoil peroksitin diğer yarısı (0.02 g, 0.08 mmol) da ilave edildi ve karışım 5-6 saat süresince kaynatılarak karıştırıldı. Tepkime sonunda çözeltili oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süksinimit kalıntıları süzülerek ayrıldı. Karbontetraklorür adi damıtma ile uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün vakum damıtması ile saflaştırıldı.



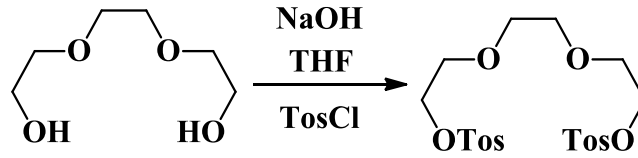
K.n: 90 °C (10 mmHg) (Lit k.n: 70 °C (2 mmHg) Lesuer, 1948)

Verim: %74

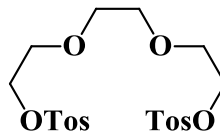
Kütle spektrumu m/e: 175.9 (51) (M^+ , C_5H_5BrS , m.k: 175.9), 111 (30), 97 (100), 84 (12).

1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$) δ /ppm: 4.50 (t, 2H, $-CH_2Br$), 7,06 (i, 1H, tiyofen), 7,20 (t, 1H, tiyofen), 7.30 (i, 1H, tiyofen).

4.1.2.2 2,2'-(Etilendioksi)dietil ditosilat (196) sentezi



Tek ağızlı bir balon içerisine alınan trietilen glikol (2.00 g, 13.0 mmol) 20 mL THF içerisinde çözüldü. Homojen çözeltiye NaOH çözeltisi ilave edilerek, ph:9-10 olarak ayarlandı. Tosil klorür (7.44 g, 39.0 mmol) 0°C'de azar azar eklenerek, tepkime oda sıcaklığında 3 saat boyunca sürdürüldü. Tuz-buz banyosu içerisine alınan balona, derişik HCl ilave edilerek, çöken beyaz renkli katılar süzöldü ve vakum desikatöründe kurutuldu. Ham ürün metil alkolden kristallendirilerek, elde edilen iğne şeklinde kristaller kurutuldu.



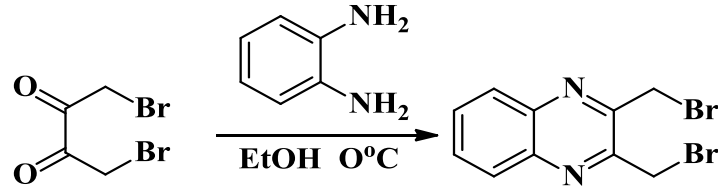
E.n: 80-82°C

Verim: %80

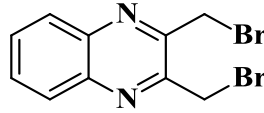
FT-IR spektrumu (ATR), ν_{max}/cm^{-1} : 3111 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2918-2867 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1568, 1501, 1450 (ξ , alifatik C-H eğilmeleri), 1352, 1299, 1205, 1131-1101 (ξ , S=O gerilmeleri), 1061-1036 ($o\xi$, eter C-O simetrik gerilmesi), 958, 897, 735.

¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm: 2.40 (t, 6H, -CH₃), 3.50 (t, 4H), 3.60 (ü, 4H), 4.10 (ü, 4H), 7.30 (i, 4H), 7.80 (i, 4H).

4.1.2.3 2,3-Bis(brommetil)kinoksalin (176) sentezi



o-Fenilendiaminin (3.00 g, 22.0 mmol) 10mL etil alkol içerisindeki çözeltisi ile 1,4-dibrom-2,3-bütandionun (6.40 g, 26.0 mmol) 10 mL etil alkoldeki çözeltisi, soğutmalı sirkülör yardımıyla 0°C’de sabit tutulan özel bir balon içerisinde 1 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan açık kahverengi katılar süzülerek ayrıldı, soğuk etil alkol ile yıkandı ve kurutuldu.



E.n: 150°C (Lit. e.n.: 152°C; Pohmer,1995)

Verim: %82

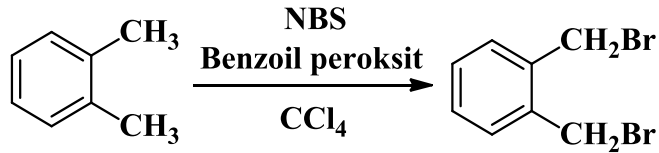
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3019 (z, aromatik, C-H gerilmesi), 2978-2901 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1456 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 764 (ş, aromatik, C-H eğilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 315.9 (16) (M⁺, C₁₀H₈Br₂N₂, m.k: 313.9), 272 (24), 235 (48), 191 (100), 156 (62), 142 (7,5), 129 (13), 102 (11), 89 (15), 76 (15), 63 (7), 50 (11).

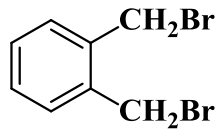
¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm: 4.90 (t, 4H, -CH₂Br), 7.80 (i, 2H, arom.), 8.10 (i, 2H, arom.).

Element analizi: C₁₀H₈Br₂N₂ (313.9) için hesaplanan: C 38.01 H 2.55 N 8.87; bulunan: C 36.95 H 2.32 N 7.94.

4.1.2.4 1,2-Bis(brommetil)benzen (197) sentezi



o-Ksilen (5.80 g, 54.0 mmol) ve NBS (20.00 g, 112.3 mmol) 25 mL karbontetraklorür içerisinde çözüldü. Radikal başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitin yarısı (0.01 g, 0.04 mmol) ortama ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. 20 dakika sonra benzoil peroksitin diğer yarısı (0.01 g, 0.04 mmol) ilave edildi ve 5-6 saat boyunca kaynatıldı. Tepkime esnasında oluşan süksinimit katıları çözelti soğutulduktan sonra, süzülerek ortamdan ayrıldı. Adi damıtma ile karbontetraklorürün geri kazanılmasından sonra, buz banyosunda bekletildiğinde oluşan bej renkli katılar, süzülerek kurutuldu. Ham ürün eterden kristallendirilerek saflaştırıldı.



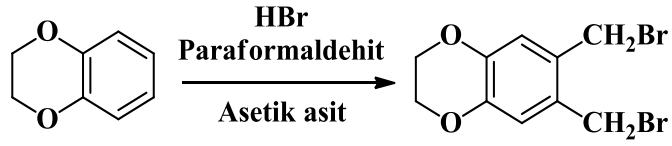
E.n: 97°C (Lit. e.n.: 99°C; Wilhelm,1952)

Verim: %65

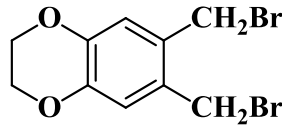
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3052-3021 (z, aromatik, C-H gerilmesi), 2965 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1489 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 768 (ş, aromatik, C-H eğilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 264.0 (11) (M⁺, C₈H₈Br₂ m.k: 262.0), 183.1 (97), 104.2 (100), 78.2 (19).

4.1.2.5 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan (198) sentezi



Bileşğin eldesi için, ticari olarak temin edilen 1,4-benzodioxan kullanılmıştır. Brommetilleme tepkimesi; hidrojen bromürün asetik asit içerisindeki çözeltisi ve paraformaldehit kullanılarak, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, tek ağızlı balon içerisine 1,4-benzodioxan (2.00 g, 14.7 mmol) ve paraformaldehit (0.90 g, 29.4 mmol) ve 10 mL asetik asit konularak, buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Çözeltiye 10 mL HBr (%33'lük asetik asit çöz.) eklendi. Buz banyosu kaldırıldıktan sonra tepkime 48 saat boyunca oda sıcaklığında, azot atmosferinde sürdürülür. Çökerek tepkime ortamından ayrılan beyaz renkli kristalin ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (hareketli faz: diklormetan, sabit faz: silikajel).



E.n: 138-139°C

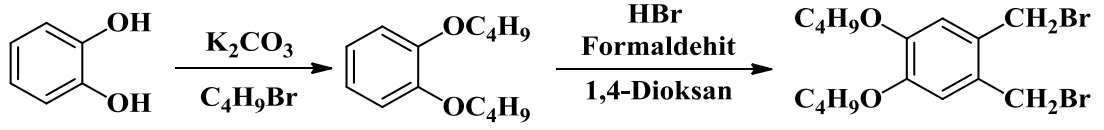
Verim: %87

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3010 (z, aromatik C-H gerilmeleri), 2985-2884 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1623, 1509, 1439 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1301, 1185, 1065 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 896, 738.

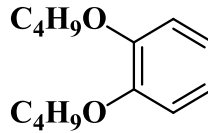
Kütle spektrumu m/e: 322.0 (11) (M^+ , $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, m.k: 320.0), 241 (86), 162 (100), 147 (7), 106 (9), 78 (21).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3) δ/ppm : 4.20 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4.60 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.90 (t, 2H, arom.).

4.1.2.6 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen (200) sentezi



Hedef bileşiğin sentezi için öncelikle, ticari olarak temin edilen 1,2-dihidroksibenzenin K₂CO₃ varlığında, DMF içerisinde, iki eşdeğer mol n-bütül bromür ile tepkimesi sonucunda 1,2-dibütoksibenzen (**199**) elde edilmiştir. Bu amaçla N₂ atmosferinde iki ağızlı bir balona 1,2-dihidroksibenzen (5.00 g, 45.0 mmol) konularak 50 mL DMF içerisinde çözüldü. Yağ banyosu içerisinde (80-90°C) karıştırılan sisteme K₂CO₃ (32.00 g, 228.0 mmol) eklendi. Yarım saat boyunca karıştırılan heterojen karışıma n-bütül bromür (13.70 g, 100.0 mmol) damla damla ilave edildi. Tepkime 10 saat boyunca aynı sıcaklıkta devam ettirildi. Tepkime balonu oda sıcaklığına soğutulduktan sonra K₂CO₃ süzülerek ayrıldı. DCM ile ekstrakte edildi. DCM fazı sırasıyla NaOH ve NaCl çözeltisiyle, ardından saf su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Na₂SO₄ süzülerek ayrıldı. DCM döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Ham ürün vakum damıtması ile saflaştırıldı.



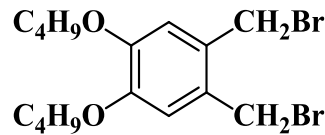
K.n: 135 °C (10-15 mmHg)

Verim: %78

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3062-3034 (z, aromatik C-H gerilmeleri), 2954-2860 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1593, 1500 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1467, 1452 1251, 1220, 1124 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 736.

Kütle spektrumu m/e: 222.2 (19) (M⁺, C₁₄H₂₂O₂, m.k: 222.2), 166 (5.5), 121 (4), 110 (100), 81 (5), 65 (2,5), 57 (6), 41 (10), 29 (9.5).

Bileşğin brommetilleme tepkimesi, hidrojen bromürün asetik asit içerisindeki çözeltisi ve formaldehit ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla tek ağızlı balon içerisine 1,2-dibütoksibenzen (2.00 g, 9.0 mmol) konularak 20 mL 1,4-dioksan içerisinde çözüldü. Buz banyosu içerisinde soğutulan sisteme 7 mL HBr (%32'lik sulu çöz.) eklendi. Hafif sarı renkli bulanık çözeltiye formaldehit (%37'lik, 4 mL) damla damla ilave edildi. Berrak renkli çözelti buz banyosu içerisinde yarım saat süresince karıştırıldı. Ardından 6 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye 50 mL saf su eklendi. Dietil eter ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Eter fazı NaHCO₃ ve NaCl çözeltileri ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzülerek ayrıldıktan sonra eter döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Sarı – krem renkli katılar etil alkolle yıkanarak kurutuldu.



E.n: 115°C

Verim: %65

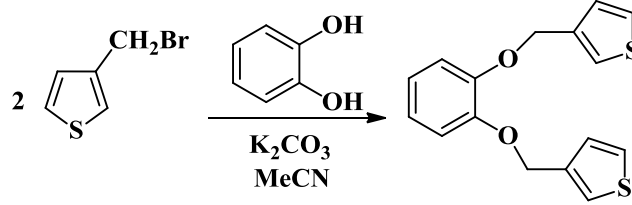
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3074-3028 (z, aromatik C-H gerilmeleri), 2954-2856 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1601, 1521 (ş, alifatik C-H eğilmesi), 1465, 1357 1281, 1236, 1195 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 605.

Kütle spektrumu m/e: 408.0 (8) (M⁺, C₁₆H₂₄Br₂O₂, m.k: 406.0), 327 (68), 280 (7), 271 (16), 248 (11), 227 (4), 215 (100), 192 (5,5), 171 (22), 136 (94), 107 (23), 89 (8,5), 77 (10,5), 67 (11,5), 57 (23), 36 (45).

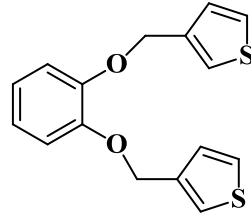
¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm : 0.90 (ü, 6H, J=7.2 Hz, -CH₃), 1.50 (a, 4H, J=7.4 Hz, -CH₂), 1.80 (b, 4H, J=7.4 Hz, -CH₂), 4.0 (ü, 4H, J=7.1 Hz, -CH₂O), 4.60 (t, 4H, -CH₂Br), 6.80 (t, 2H, arom.)

4.2 Eter Köprülü Tiyofen ve Pirel Türevlerinin Sentezi

4.2.1 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen (M1) sentezi



N₂ atmosferi altında; 1,2-dihidroksibenzen (8.98 g, 65.0 mmol) ve susuz K₂CO₃ (35.95 g, 260.0 mmol), 20 mL asetonitril içerisinde çözülerek 1 saat boyunca karıştırıldı. Çözeltiye 3-brommetil tiyofen (23.01 g; 130.0 mmol) damla damla ilave edilerek, 8 saat boyunca geri soğutucu altında 60°C’de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti, buzlu suya döküldü. Asetik asit ilave edilerek pH:5’e ayarlandı. Oluşan sarı renkli ham ürün süzülerek, asetonadan kristallendirildi.



E.n: 145°C

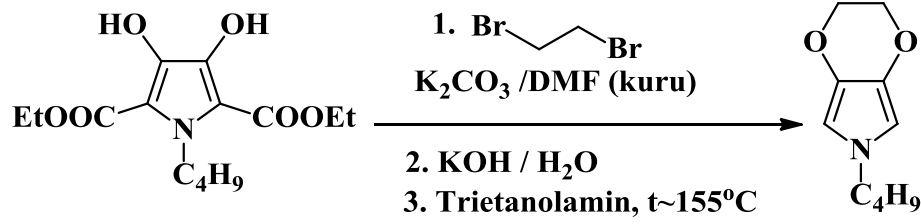
Verim: %75

FT-IR (KBr) v cm⁻¹: 3200 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2900-2850 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1569, 1502, 1373 (z, alifatik C-H eğilmeleri), 1246, 1203, 1120 (oş, eter C-O simetrik gerilmesi), 997, 785, 741, 692, 635, 594.

Kütle spektrumu m/e: 302.0 (9) (M⁺, C₁₆H₁₄O₂S₂, m.k: 302.0), 273 (21), 177 (47), 97 (100).

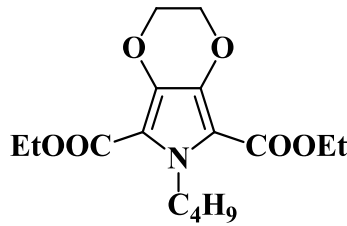
¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) δ/ppm: 5.15 (t, 4H), 6.90-7.00 (i, 4H, J = 5.5Hz), 7.15 (t, 2H, J = 3.6Hz), 7.20-7.40 (i, 2H; ü, 2H).

4.2.2 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol (M2) sentezi



4.2.2.1 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilat (201) sentezi

Deney düzeneği kurulduktan sonra, sistemden azot gazı geçirilerek bek aleviyle 15 dakika süresince dikkatli bir biçimde ısıtıldı. İki ağızlı balon içerisine, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.3 mmol) ve K₂CO₃ (2.20 g, 15.8 mmol) eklenerek, 15 mL kuru N,N-dimetilformamit (DMF) içerisinde çözüldü ve 10 dakika boyunca yağ banyosu (120°C) içerisinde karıştırıldı. Ardından tepkime balonuna 1,2-dibrometan (1.25 g, 6.6 mmol) damla damla ilave edildi. Karışım 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra, DMF'nin aşırısı vakum damıtması ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan karışım buzlu suya döküldü. Sulu çözeltiden çökerek ayrılan sarı renkli katı ürün, ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, süzülerek kurutuldu.



E.n: 104-105°C

Verim: %91

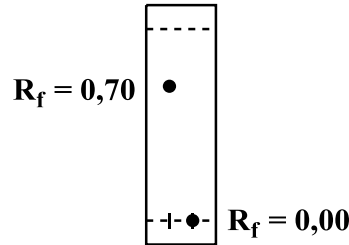
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2983-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1714, 1685 (ş, ester C=O gerilmeleri), 1541, 1438 (ş, alifatik C-H eğilmesi), 1307 (ş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1256 (ş, ester C-O-C simetric gerilmesi), 1081 (ş, eter C-O simetric gerilmesi), 865, 773.

Kütle spektrumu m/e: 325.2 (45) (M^+ , $C_{16}H_{23}NO_6$, m.k: 325.4), 280 (17), 252 (100), 226 (11), 210 (21), 178 (28), 151 (12).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.91 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.30 (a, 2H, $J=8$ Hz), 1.38 (ü, 6H, $J=7.2$ Hz), 1.63 (ç, 2H), 4.30 (t, 4H), 4.35 (d, 4H, $J=7.6$ Hz) 4.66 (ü, 2H, $J=7.6$ Hz).

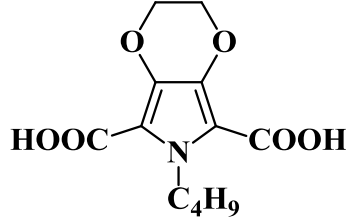
4.2.2.2 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilik asit (202) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilat (0.50 g, 1.5 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.34 g, 5.5 mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Bordo renkli homojen çözelti 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime İTK ile takip edildi. İnce tabaka uygulamasında hareketli faz olarak H:E (2:1) çözücü sistemi kullanıldı. Monomer-2-diester türevinin çözücü sistemindeki R_f değeri 0,7 iken, Monomer-2-dikarboksilik asitin R_f değeri 0 olarak belirlendi.



Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Buzlu suya döküldü ve ardından diklormetan ile ekstrakte edilerek tepkimeye girmeden kalan diester türevinin uzaklaştırılması sağlandı. Sulu faz

ayrılarak, üzerine derişik HCl ilave edilerek pH 2-3' e getirildi. Oluşan krem renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı.



E.n: 170-171°C

Verim: %96

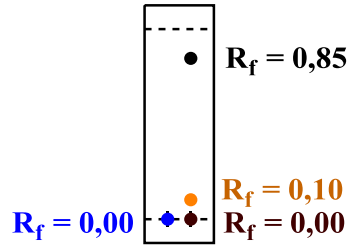
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2979-2789 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1655 (ş, asit C=O gerilmesi), 1457 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1436 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1236 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1074 (oş, C-O simetric gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, DMSO, TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.81 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.12 (a, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.46 (b, 2H, $J=7.6$ Hz), 4.17 (t, 4H), 4.60 (ü, 2H, $J=7.6$ Hz).

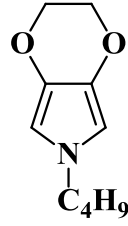
4.2.2.3 6-Bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol (203) sentezi

İki ağızlı bir balon ve geri soğutucu ile hazırlanan düzenekte, balonun yan ağızına septum takılarak, infüzyon seti vasıtasıyla N_2 gazı geçirildi. Sistem bir taraftan bek ile ısıtılarak, balonun içerisindeki nem uzaklaştırıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı 155°C 'ye ulaşınca kadar ısıtma işlemine devam edildi. Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip olan trietanolamin (7 mL) kullanıldı ve çözücü balona koyulduktan sonra, beş dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Ardından tepkime balonuna, 6-Bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.8 mmol) tek seferde, hızlı bir biçimde eklendi. Geri soğutucunun tepesine bir hortum ile bağlanan ve sıvı parafin içeren gaz tutucu tuzak ile sistemden CO_2 çıkışı net bir biçimde gözlemlendi. Ayrıca, karıştırıcı kısa bir süreliğine durdurulduğunda da, çözelti

yüzeyinde ufak gaz kabarcıkları görüldü. Tepkime İTK ile takip edildi ve Monomer-2-dikarboksilik asit türevinin çözücü sistemindeki R_f değeri 0.00 iken, Monomer-2'nin R_f değeri 0.85 olarak belirlendi. İnce tabaka kromatografisinde, hem ürüne ait belirgin spot hem de R_f değeri 0.00 olan bir başka spot daha gözlemlendi. Monomer-2-dikarboksilik asit standardına ait olan spot, UV lambası altında lacivert renkte, tepkime ortamından alınan örnekte benzer şekilde 0.00 R_f değerine sahip spot koyu kahverengi olarak görüldü. Dolayısıyla bu spotun hem tepkimeye girmeden kalan dikarboksilik asit türevine hem de yan ürün olarak meydana gelen polimerik türlere ait olabileceği düşünüldü. Ayrıca, çözücü olarak kullanılan trietanolamine ait spot, UV lambası altında turuncu renkte ve uygulama noktasının biraz üzerinde görüldü.



20 dakika sonra tepkime sonlandırılırken, gaz çıkışının sona ermesi ve çözeltinin renginin koyulaşması da dikkate alındı. Balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisindeki karışım buzlu suya dökülerek trietanolaminin suda çözülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sarı renkli çözelti DCM ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu, süzülerek ayrıldı ve DCM ile yıkandı. Çözücünün fazlası vakum altında evaporatörden uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Nihai ürünün, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çok kısa bir sürede renginin koyulaşarak, bozunmaya uğradığı tespit edildiğinden, kolondan geçirilerek saflaştırılan bileşik, bekletilmeden yapısal karakterizasyonu FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile tayin edildi (Verim: %36).

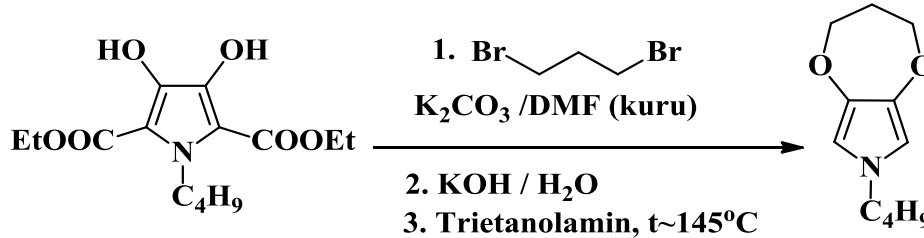


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2960, 2931, 2871 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1737, 1552, 1359 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1239, 1057 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 1043, 879, 734.

Kütle spektrumu m/e: 181.2 (100) (M^+ , $C_{10}H_{15}NO_2$, m.k: 181.2), 139 (60), 125 (16), 111 (50), 83 (51), 68 (24), 55 (33), 41 (36).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.28 (a, 2H, $J=8$ Hz), 1.65 (b, 2H, $J=7.2$ Hz), 3.64 (ü, 2H, $J=7.2$ Hz), 4.15 (t, 4H), 6.04 (t, 2H).

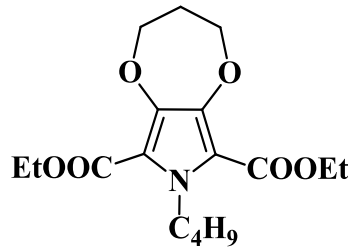
4.2.3 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol (M3) sentezi



4.2.3.1 Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilat (204) sentezi

Öncelikle, deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca ısıtılarak nemden arındırıldı. İki ağızlı balon içerisine dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat (0.50 g, 1.7 mmol) ve K_2CO_3 (1.10 g, 7.9 mmol) konularak, 10mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve heterojen karışım 10 dakika boyunca 120°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 1,3-dibromopropan (0.84 g, 4.1 mmol) ilave edildi ve karışım 6 saat süresince geri soğutucu

altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra, çözücünün fazlası vakum damıtması ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan kahverengi yoğun kıvamlı karışım buzlu suya döküldü. Beherin dibinde ve çeperlerinde, sarı renkli yağimsı ürün oluşumu gözlemlendi. Ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütül-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırmak için, KOH çözeltisi ve ardından su ile yıkandı. Sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra, çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Bu işlemlerin ardından sarı renkli, yağimsı karakterde nihai ürün elde edildi (Verim: %62).



FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2961-2873 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1709 (ş, ester C=O gerilmesi), 1529, 1434 (ş, alifatik C-H eğilmesi), 1307 (ş, ester C-O-C asimetrik gerilmesi), 1248 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 1078 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 917, 776.

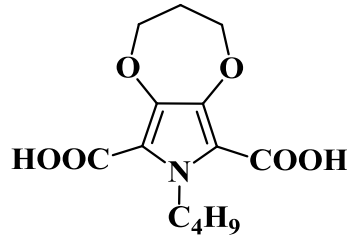
Kütle spektrumu m/e: 339.2 (27) (M⁺, C₁₇H₂₅NO₆, m.k: 339.2), 294 (15), 266 (100), 240 (15); 224 (14), 210 (4), 198 (19), 178 (4), 165 (9), 150 (6), 106 (2,5).

¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃, TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, 3H, J=7.6 Hz), 1.29 (a, 2H, J=7.6 Hz), 1.37 (ü, 6H, J=7.2 Hz), 1.64 (b, 2H), 2.23 (b, 2H, J=5.2 Hz), 4.16 (ü, 4H, J=5.6Hz), 4.34 (d, 4H, J=6.8 Hz), 4.57 (ü, 2H, J=7.6Hz).

4.2.3.2 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilik asit (205) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilat (0.50 g, 1.5 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.34 g, 5.5

mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H₂O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Krem renkli homojen çözelti 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Buzlu suya döküldü ve ardından diklormetan ile ekstrakte edilerek tepkimeye girmeden kalan diester türevinin uzaklaştırılması sağlandı. Sulu faz ayrılarak, üzerine derişik HCl ilave edilerek pH:2-3' e getirildi. Oluşan açık mavi renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı.



E.n: 147-148°C

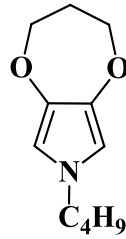
Verim: %92

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2956-2786 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1678, 1644 (ş, asit C=O gerilmeleri), 1455 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1434 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1265 (ş, eter C-O asimetric gerilmesi), 1082 (oş, eter C-O simetric gerilmesi).

4.2.3.3 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol (206) sentezi

İki ağızlı bir balon ve geri soğutucu ile hazırlanan düzenekte, balonun yan ağızına septum takılarak, infüzyon seti vasıtasıyla N₂ gazı geçirildi. Sistem bir taraftan bek ile ısıtılarak, balonun içerisindeki nem uzaklaştırıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı 145°C'ye ulaşınca kadar ısıtma işlemine devam edildi. Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip olan trietanolamin (5 m) kullanılır ve çözücü balona koyulduktan sonra, beş dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Balona, 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilik asit (0.50g, 1.8 mmol) tek seferde, hızlı bir biçimde eklendi. Geri soğutucunun tepesine bir hortum ile bağlanan ve

sıvı parafin içeren gaz tutucu tuzak ile sistemden CO₂ çıkışı net bir biçimde gözlemlendi. Ayrıca, karıştırıcı kısa bir süreliğine durdurulduğunda da, çözelti yüzeyinde ufak gaz kabarcıkları görüldü. Tepkime İTK ile takip edildi ve 20 dk sonra sonlandırıldı. Balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisindeki karışım buzlu suya dökülerek, sarı renkli çözelti DCM ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzülerek ayrıldı ve DCM ile yıkandıktan sonra çözücünün fazlası vakum altında evaporatörden uzaklaştırıldı. Geriye kalan koyu yeşil renkli karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Nihai ürünün, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çok kısa bir sürede renginin koyulaşarak, bozunmaya uğradığı tespit edildiğinden, kolondan geçirilerek saflaştırılan bileşik, bekletilmeden yapısal karakterizasyonu FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile tayin edildi (Verim: %44).

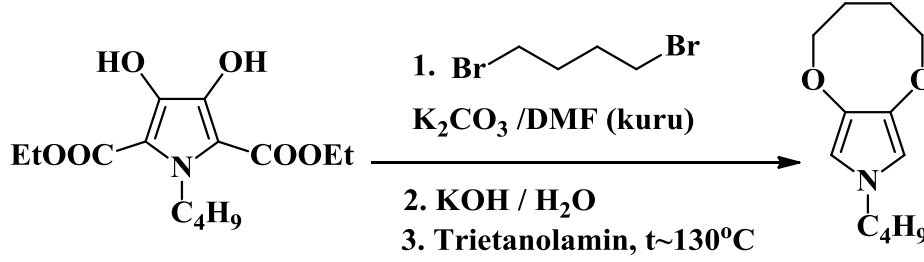


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2959, 2934, 2863 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1738, 1411, 1365 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1241, 1058 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 737.

Kütle spektrumu m/e: 195.2 (100) (M⁺, C₁₁H₁₇NO₂, m.k: 195.2), 153 (59), 139 (15), 124 (20), 111 (27), 97 (36), 82 (15), 68 (15), 55 (21), 41 (30), 29 (12).

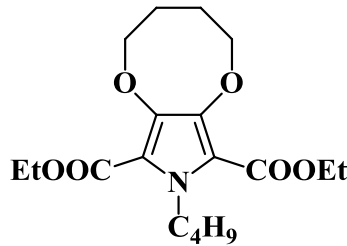
¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃, TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.91 (ü, 3H, J=7.6 Hz), 1.29 (a, 2H, J=8 Hz), 1.66 (b, 2H, J=7.6 Hz), 2.13 (b, 2H, J=8 Hz), 3.63 (ü, 2H, J=7,2 Hz), 3.97 (ü, 4H, J=6,8 Hz), 6.18 (t, 2H).

4.2.4 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol (M4) sentezi



4.2.4.1 Dietil 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilat (207) sentezi

Deney düzeneği azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca ısıtılarak nemden arındırıldı. İki ağızlı balon içerisine dietil 1-bütil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat (0.50 g, 1.7 mmol) ve K₂CO₃ (1.10 g, 7.9 mmol) konularak, 10mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve heterojen karışım 10 dakika boyunca 120°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 1,4-dibrombütan (0.89 g, 4.1 mmol) ilave edildi ve karışım 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra, çözücünün fazlası vakum damıtması ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan sütlü kahverengindeki yoğun kıvamlı karışım buzlu suya döküldü. Beherin dibinde ve çeperlerinde, sarı renkli yağmsı ürün oluşumu gözlemlendi. Ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırmak için, KOH çözeltisi ve ardından su ile yıkandı. Sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra, çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Bu işlemlerin ardından parlak sarı renkli, yağmsı karakterde nihai ürün elde edildi (Verim: %65).



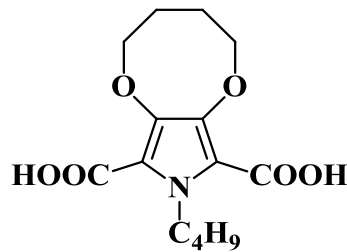
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2980-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1711, 1695 (ş, ester C=O gerilmeleri), 1522, 1435 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 1308 (ş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1255 (ş, ester C-O-C simetric gerilmeleri), 1026 (ş, eter C-O simetric gerilmesi), 718.

Kütle spektrumu m/e: 353.2 (36) (M^+ , $C_{18}H_{27}NO_6$, m.k: 353.2), 308 (15), 280 (100), 253 (16), 238 (8), 224 (5), 206 (8), 197 (7), 168 (6), 150 (9), 55 (11).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.31 (a, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.37 (ü, 6H, $J=7.2$ Hz), 1.65 (b, 2H), 1.93 (t, 4H), 4.06 (ü, 4H, $J=5.6$ Hz), 4.33 (d, 4H, $J=6.8$ Hz), 4.59 (ü, 2H, $J=7.6$ Hz).

4.2.4.2 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilik asit (208) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilat (0.50 g, 1.4 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.34 g, 5.5 mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Krem renkli homojen çözelti 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Buzlu suya döküldü ve ardından diklormetan ile ekstrakte edilerek tepkimeye girmeden kalan diester türevinin uzaklaştırılması sağlandı. Sulu faz ayrılarak, üzerine derişik HCl ilave edilerek pH:2-3' e getirildi. Oluşan gri renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı.



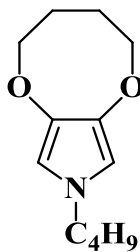
E.n: 166-168°C

Verim: %92

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2954-2785 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1693, 1651 (ş, asit C=O gerilmeleri), 1435 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi), 1355 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1263 (ş, C-O-C asimetrik gerilmesi), 1041 (oş, eter C-O simetrik gerilmesi).

4.2.4.3 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirol (209) sentezi

İki ağızlı bir balon ve geri soğutucu ile hazırlanan düzenekte, balonun yan ağızına septum takılarak, infüzyon seti vasıtasıyla N_2 gazı geçirildi. Sistem bir taraftan bek ile ısıtılarak, balonun içerisindeki nem uzaklaştırıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı 130°C 'ye ulaşınca kadar ısıtma işlemine devam edildi. Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip olan trietanolamin (5 mL) kullanılır ve çözücü balona koyulduktan sonra, beş dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Balona, 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilik asit (0.50g, 1.7 mmol) tek seferde, hızlı bir biçimde eklendi. Geri soğutucunun tepesine bir hortum ile bağlanan ve sıvı parafin içeren gaz tutucu tuzak ile sistemden CO_2 çıkışı net bir biçimde gözlemlendi. Ayrıca, karıştırıcı kısa bir süreliğine durdurulduğunda da, çözelti yüzeyinde ufak gaz kabarcıkları görüldü. Tepkime İTK ile takip edildi ve 15 dk sonra sonlandırıldı. Balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisindeki karışım buzlu suya dökülerek, elde edilen kahverengi çözelti DCM ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzülerek ayrıldı ve DCM ile yıkandı. Çözücünün fazlası vakum altında evaporatörden uzaklaştırıldı. Geriye kalan koyu koyu kahverengi karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Nihai ürünün, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra çok kısa bir sürede renginin koyulaşarak, bozunmaya uğradığı tespit edildiğinden, kolondan geçirilerek saflaştırılan bileşik, bekletilmeden yapısal karakterizasyonu gerçekleştirildi (Verim: %41).

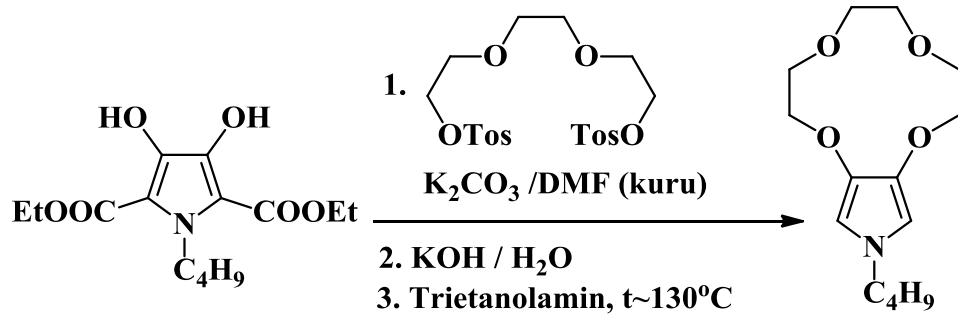


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2934, 2872 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1552, 1409, 1360 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1263, 1180 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 732.

Kütle spektrumu m/e: 209.2 (100) (M^+ , $C_{12}H_{19}NO_2$, m.k: 209.2), 187 (12), 152 (5), 137 (15.5), 125 (28), 112 (73), 96 (15), 82 (15), 68 (15), 55 (40), 41 (33), 28 (33).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (400 MHz, CDCl_3 , TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.27 (a, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.64 (b, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.89 (ü, 4H, $J=7.2$ Hz), 3.64 (ü, 4H, $J=7.2$ Hz), 3.94 (ü, 2H, $J=6.8$ Hz), 6.10 (t, 2H).

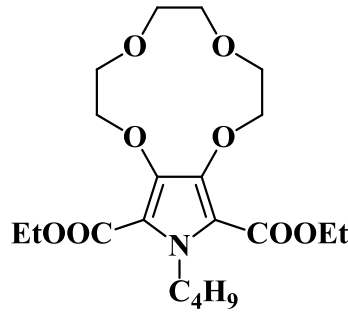
4.2.5 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol (M5) sentezi



4.2.5.1 Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilat (210) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (0.50 g, 1.7 mmol) ve K_2CO_3 (1.10 g, 7.9 mmol) konuldu ve 10mL kuru N,N-dimetilformamit (DMF) içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca 100°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 2,2'-(etilendioksi)diethyl ditosilat (0.76g, 1.7 mmol) eklendi. Karışım 16 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım buzlu suya döküldü ve açık sarı renkli yağimsı ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış

maddesini (dietil 1-bütül-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı. Sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %60).



FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2959-2873 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1712 (ş, ester C=O gerilmesi), 1525, 1433 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1308 (ş, ester C-O-C asimetric gerilmeleri), 1255 (ş, ester C-O-C simetric gerilmeleri), 1025 (ş, eter C-O simetric gerilmesi), 868, 778.

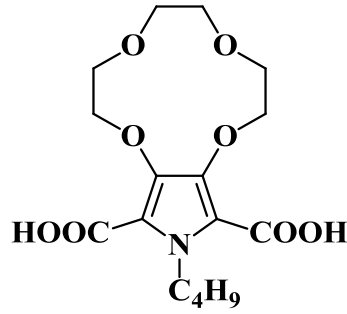
Kütle spektrumu m/e: 413.2 (100) (M⁺, C₂₀H₃₁NO₈, m.k: 413.2), 368 (18.5), 340 (18.5), 294 (39), 279 (17), 264 (34.5), 253 (51), 236 (7.5), 224 (7.5), 207 (44), 196 (9), 178 (28), 164 (13.5), 150 (19), 138 (6), 124 (4), 115 (7), 73 (20), 57 (12), 45 (18), 29 (22).

¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃, TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (d, 3H, J=7.2 Hz), 1.28 (a, 2H, J= 7.6 Hz), 1.36 (ü, 6H, J=7.2 Hz), 1.60 (ç, 2H), 3.74 (t, 4H), 3.80-3.84 (ç, 4H) 4.10 (ü, 4H, J=8.8 Hz, J=4.4 Hz), 4.30 (d, 2H, J=7.8 Hz), 4.60 (d, 4H, J=7.2 Hz).

4.2.5.2 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilik asit (211) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilat (0.50 g, 1.2 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.26 g, 4.2 mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H₂O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Sarı renkli homojen çözelti 8 saat boyunca geri soğutucu

altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Buzlu suya döküldü ve ardından diklormetan ile ekstrakte edilerek tepkimeye girmeden kalan diester türevinin uzaklaştırılması sağlandı. Sulu faz ayrılarak, üzerine derişik HCl ilave edilerek pH:2-3' e getirildi. Oluşan kahverengi yağmsı karakterde madde izole edildi (Verim: %90).

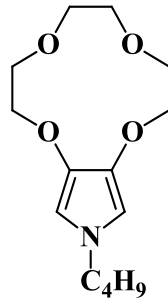


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2930-2784 (alifatik C-H gerilmeleri), 1703, 1646 (δ , asit C=O gerilmesi), 1438 (ν , alifatik C-H düzlem içi asimetrik eğilme), 1430 (δ , C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1257 (δ , C-O asimetrik gerilmesi), 1042 (ν , C-O simetrik gerilmesi).

4.2.5.3 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol (212) sentezi

İki ağızlı bir balon ve geri soğutucu ile hazırlanan düzenekte, balonun yan ağızına septum takılarak, infüzyon seti vasıtasıyla N_2 gazı geçirildi. Sistem bir taraftan bek ile ısıtılarak, balonun içerisindeki nem uzaklaştırıldı. Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip olan trietanolamin (5 mL) kullanıldı ve çözücü balona koyulduktan sonra, beş dakika boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı 130°C 'ye ulaşınca kadar ısıtma işlemine devam edildi. 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilik asit (0.50g, 1.4 mmol) tek seferde, hızlı bir biçimde eklendi. Geri soğutucunun tepesine bir hortum ile bağlanan ve sıvı parafin içeren gaz tutucu tuzak ile sistemden CO_2 çıkışı net bir biçimde gözlemlendi. Ayrıca, karıştırıcı kısa bir süreliğine durdurulduğunda da, çözelti yüzeyinde ufak gaz kabarcıkları görüldü. Tepkime İTK ile takip edildi ve 20 dk

sonra sonlandırıldı. Balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisindeki karışım buzlu suya dökülerek elde edilen mor renkli çözelti DCM ile ekstrakte edildi. Su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Kurutucu süzülerek ayrıldı ve DCM ile yıkandı. Çözücünün fazlası vakum altında evaporatörden uzaklaştırıldı. Geriye kalan koyu mor renkli karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Sarı renkli, yağimsı karakterde nihai ürünün, yapısal karakterizasyonu FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile tayin edildi (Verim: %47).

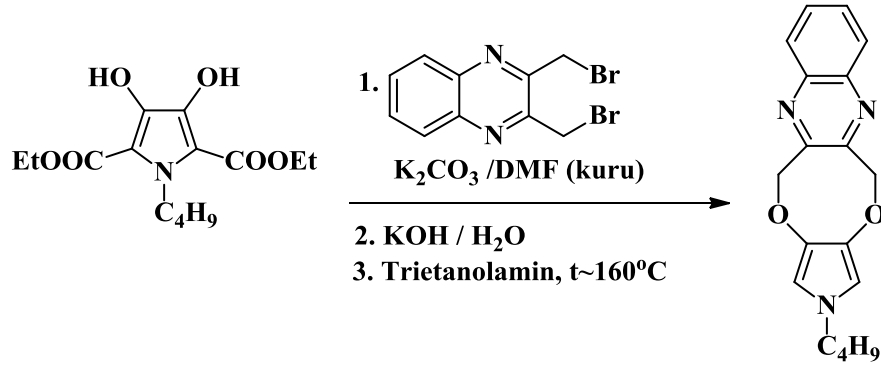


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2983, 2928, 2856 (oş, alifatik C-H gerilmeleri), 1739, 1447, 1373 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1236, 1045 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 847, 787.

Kütle spektrumu m/e: 269.2 (100) (M⁺, C₁₄H₂₃NO₄, m.k: 269.2), 226 (4), 180 (8), 168 (10), 155 (23), 139 (64), 125 (12), 112 (65), 96 (11), 83 (18), 68 (13), 55 (17), 41 (23), 29 (11).

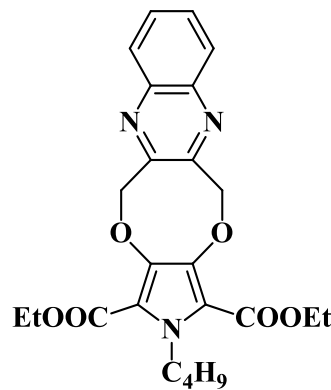
¹H-NMR Spektrumu (400 MHz, CDCl₃, TMS), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.91 (ü, 3H, J=7.2 Hz), 1.28 (a, 2H, J= 7.6 Hz), 1.66 (b, 2H, J=7.2 Hz), 3.65 (ü, 2H, J=7.2 Hz), 3.78 (t, 4H), 3.81 (ii, 4H, J=8.8 Hz), 4.10 (ii, 4H, J=8.8 Hz, J=4.4 Hz), 6.20 (t, 2H).

4.2.6 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalin (M6) sentezi



4.2.6.1 Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilat (213) sentezi

Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (1.0 g; 4.65 mmol), 15 mL DMF (kuru) içerisinde çözüldü. Yağ banyosunun sıcaklığı 110°C 'ye getirildi. Çözeltinin üzerine K_2CO_3 (2.56 g, 18.6 mmol) ve 2,3-bis(brommetil)kinoksalin (1.42 g, 4.65 mmol) eklenerek, altı saat boyunca aynı sıcaklıkta, ısıtılarak karıştırma işlemi 8 saat boyunca sürdürüldü. Vakum damıtması ile çözücü uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışıma buzlu su eklendi ve açık krem renkli ham ürün çökerek ayrıldı. Tepkimeye girmeden kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, süzülerek kurumaya bırakıldı.



E.n: $145-147^\circ\text{C}$

Verim: %88

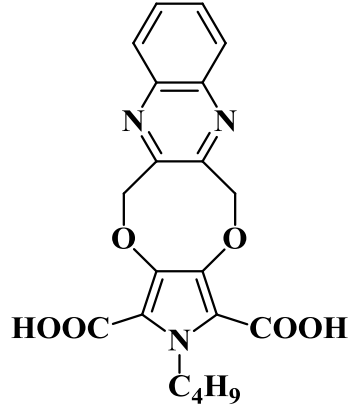
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks/cm}^{-1}}$: 2962, 2932, 2872 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1713, 1689 (ş, ester C-O gerilmeleri), 1463, 1439 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1309 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilme), 1263-1256 (ş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1153 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 1069-1031 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 453.2 (90) (M^+ , $C_{27}H_{27}N_3O_6$, m.k: 453.2), 380 (90), 352 (45), 324 (30), 297 (100), 278 (20), 268 (22), 194 (20), 156 (35).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta\text{H/ppm}$: 0.90 (ü, $J=7.2$ Hz, 3H, bütül $-\text{CH}_3$), 1.29 (a, $J=7.9$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 1.43 (ü, $J=6.8$ Hz, 6H, ester $-\text{CH}_3$), 1.63 (b, $J=7.6$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 4.37 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ester $-\text{CH}_2$), 4.60 (ü, $J=7.8$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.74 (t, 4H), 7.78 (ii, 2H, arom.), 8.07 (ii, 2H, arom.).

4.2.6.2 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (214) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 2-bütül-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-2,5-dikarboksilat (2.18 g, 5.9 mmol) konularak 15 mL etil alkol (EtOH) içerisinde çözüldü. KOH pelletlerinin (1.22 g, 21.7 mmol) 5 mL EtOH ve 1 mL H_2O içerisindeki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında beş saat ısıtarak karıştırmaya devam edildi. Tepkime sonlandırılırken, EtOH fazlası damıtılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan yoğun kıvamlı çözelti üzerine su eklendi. HCl (der.) ile çözeltinin pH:2'ye ayarlandı. Oluşan sütlü kahverengi katılar süzülerek kurutuldu.



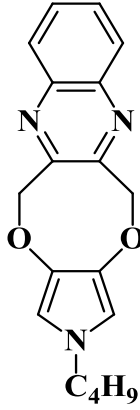
E.n: 199°C

Verim: %95

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2961-2873 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1705 (ş, asit C-O gerilmesi), 1440 (oş, C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi), 1354 (C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1237 (ş, C-O asimetrik gerilmesi), 1074 (z, C-O simetrik gerilmesi).

4.2.6.3 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-piolo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin (215) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-piolo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.26 mmol) konularak 5 mL trietanolamin içerisinde çözüldü. Çözeltinin üzerine Cu tozu (0.005 g) ilave edilerek 160°C'de CO₂ çıkışı bitene kadar (25dk) ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülüp ham ürün etil asetatla ekstrakte edildi. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Ham ürün DCM ile flaş kromatografi işlemi uygulanarak saflaştırıldı.



E.n: 98°C

Verim: %65

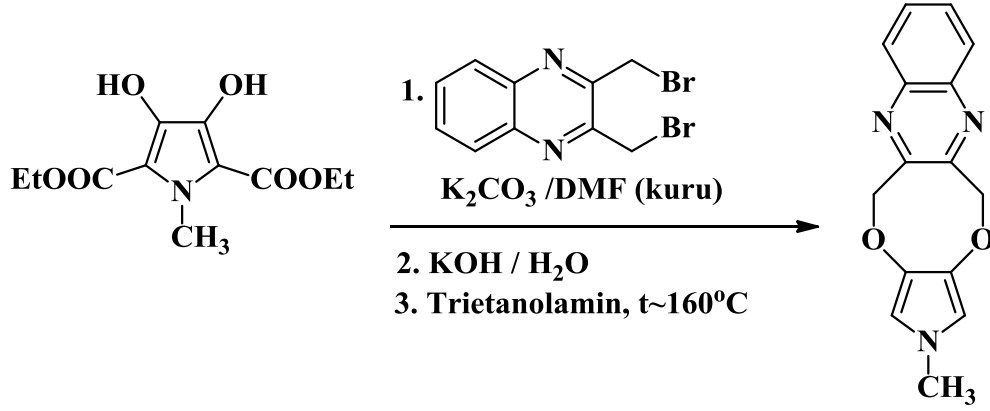
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3015 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2964, 2942, 2924, 2870 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1352 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1037, 1019 (z, C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 309.2 (65) (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, m.k: 309.2), 238.2 (35), 197.2 (25), 169.1(100), 133.6 (15), 102 (10), 68 (15), 41.1 (20).

^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.90 (ü, $J=7.5$ Hz, 3H, bütül $-\text{CH}_3$) 1.30 (a, $J=7.9$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 1.65 (b, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.65 (ü, 2H, $J=7.5$ Hz), 5.50 (t, 4H), 6.20 (t, 2H), 7.75 (ii, 2H, arom.) 8.00 (ii, 2H, arom.).

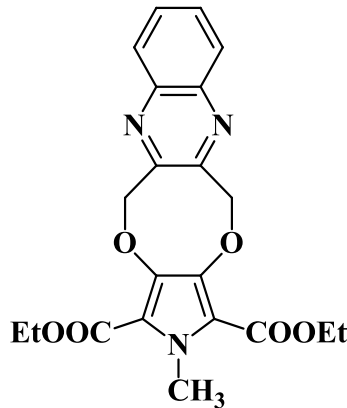
^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 13.8, 20.0, 33.3, 50.3, 76.8, 106.1, 129.1, 130.4, 136.2, 141.4, 152.4.

4.2.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin (M7) sentezi



4.2.7.1 Dietil 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilat (216) sentezi

Dietil 1-metil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.9 mmol), 15 mL DMF (kuru) içerisinde çözüldü. Yağ banyosunun sıcaklığı 120°C 'ye getirildi. Çözeltinin üzerine K_2CO_3 (1.90 g, 13.6 mmol) ve 2,3-bis(bromometil)kinoksalin (1.19 g, 3.9 mmol) eklenerek, beş saat boyunca aynı sıcaklıkta, ısıtılarak karıştırma işlemi sürdürüldü. Vakum damıtması düzeneği kurularak, sıcak su banyosu içerisinde DMF'nin fazlası uzaklaştırıldı.



E.n: $168-170^\circ\text{C}$

Verim: %87

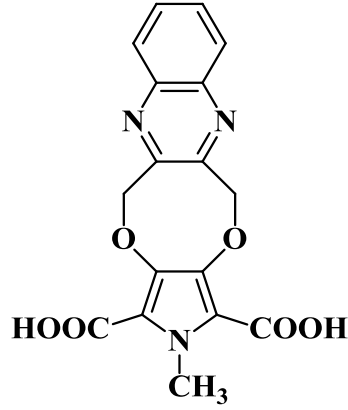
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 2980, 2920 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1716 (ş, ester C-O gerilmesi), 1444, 1416 (oş, alifatik C-H eğilmeleri), 1356 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilme), 1254 (ş, ester C-O-C asimetrik gerilmesi), 1159 (oş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 1068, 1021 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 762.

Kütle spektrumu m/e: 411.0 (100) (M^+ , $C_{21}H_{21}N_3O_6$, m.k: 411.0), 366 (21), 354 (36), 338 (8), 310 (15), 297 (77), 282 (29), 264 (7), 251 (12), 236 (6), 226 (20), 208 (14), 195 (10), 185 (10), 169 (12), 155 (37), 143 (5), 129 (15), 114 (5), 103 (14), 89 (8), 82 (11), 42 (28), 29 (19).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta\text{H/ppm}$: 1.42 (ü, $J=6.8$ Hz, 6H, ester $-\text{CH}_3$), 4.10 (t, 3H, N- CH_3), 4.37 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ester $-\text{CH}_2$), 5.75 (t, 4H), 7.80 (ii, 2H, arom.), 8.16 (ii, 2H, arom.).

4.2.7.2 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (217) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-2,5-dikarboksilat (2.00 g, 4.86 mmol) konularak 15 mL etil alkol (EtOH) içerisinde çözüldü. KOH pelletlerinin (0.96 g, 17.03 mmol) 5 mL EtOH ve 1 mL H_2O içerisindeki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında beş saat ısıtarak karıştırmaya devam edildi. Tepkime sonlandırılırken, EtOH fazlası damıtılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan yoğun kıvamlı çözelti üzerine su eklendi. HCl (der.) ile çözeltinin pH:2'ye ayarlandı. Oluşan kahverengi katılar süzülerek kurutuldu.



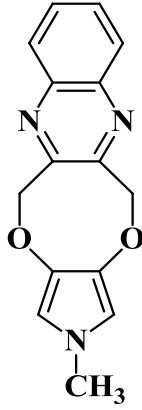
E.n: 205-208°C

Verim: %91

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 2966-2923 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1709 (ş, asit C-O gerilmesi), 1547, 1427 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1227 (ş, C-O asimetrik eğilmesi), 1073 (z, C-O simetrik gerilmesi), 761.

4.2.7.3 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin (218) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.4 mmol) konularak 5mL trietanolamin içerisinde çözüldü. Çözeltinin üzerine Cu tozu (0.005 g) ilave edilerek 160°C'de CO₂ çıkışı bitene kadar ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülüp ham ürün etil asetatla ekstrakte edildi. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. DCM ile flaş kromatografi işlemi uygulanarak saflaştırıldı. Sarı renkli katı ürün izole edildi.



E.n: 100-102°C

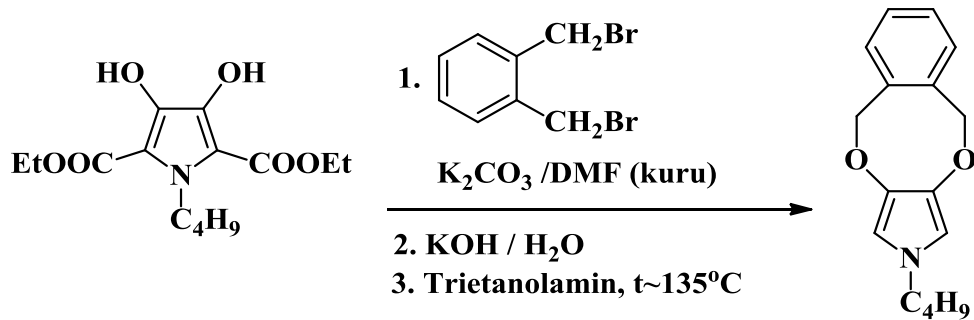
Verim: %70

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3143-3050 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2954, 2920 ve 2850 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1350 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1031, 1016 (z, eter C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 267.1 (100) (M^+ , $C_{15}H_{13}N_3O_2$, m.k: 267.1), 238 (5), 225 (11), 210 (31), 196 (37,5), 181 (21.5), 169 (92), 155 (28), 129 (14), 103 (13), 89 (13), 76 (14), 68 (8), 55 (8), 42 (54.5).

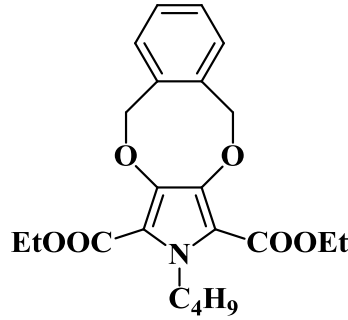
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta\text{H/ppm}$: 3.43 (t, 3H, N- CH_3), 5.60 (t, 4H), 6.10 (t, 2H), 7.75 (ii, 2H, arom.), 8.06 (ii, 2H, arom.).

4.2.8 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksoino[3,4-c]pirol (M8) sentezi



4.2.8.1 Dietil 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilat (219) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat (1.70 g, 5.68 mmol) konularak 20 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. Yağ banyosunun sıcaklığı 120°C'ye getirildi. Çözeltinin üzerine K₂CO₃ (3.03 g, 21.8 mmol) ilave edilerek yarım saat süreyle karıştırılır. 1,2-bis(brommetil)benzen (1.50 g, 5.68 mmol) da eklendi ve altı saat aynı sıcaklıkta ısıtılarak karıştırma işlemi sürdürüldü. Vakum damıtması düzeneği kurularak, sıcak su banyosu içerisinde DMF'nin fazlası uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözelti buzlu suya dökülerek oluşan katılar süzüldü, dietil eterden kristallendirildi.



E.n: 65-68°C

Verim: %78

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 2987-2870 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1709, 1689 (ş, ester C-O gerilmeleri), 1438 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 1312 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilme), 1245 (ş, ester C-O-C asimetrik gerilmesi), 1153, 1039 (ş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 1025 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi).

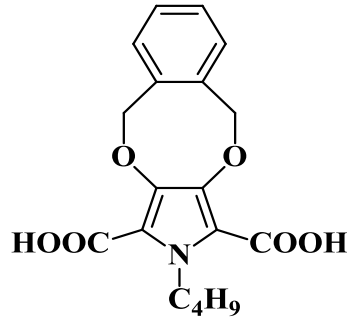
Kütle spektrumu m/e: 401.3 (70) (M⁺, C₂₂H₂₇NO₆, m.k: 401.3), 356 (25), 344 (20), 328 (35), 300 (30), 282 (20), 272 (35), 245 (95), 226 (25), 170 (10), 104 (100), 78 (30).

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.87 (ü, J=7.6 Hz, 3H, bütül -CH₃), 1.24 (a, J=7.9 Hz, 2H, bütül -CH₂), 1.40 (ü, J=6.8 Hz, 6H, ester -CH₃), 1.60 (b, J=7.6 Hz, 2H,

bütil -CH₂), 4.33 (d, J=7.2 Hz, 4H, ester -CH₂), 4.53 (ü, J=7.8 Hz, 2H, N-CH₂), 5.48 (t, 4H), 7.22 (ii, 2H), 7.34 (ii, 2H).

4.2.8.2 2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asit (220) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, dietil 2-bütil-5,10-dihidrobenzo[f]pirolo[3,4-b][1,4]dioksin-2,5-dikarboksilat (0.78 g, 1.94 mmol) konularak 10 mL etil alkol (EtOH) içerisinde çözüldü. KOH pelletlerinin (0.33 g, 5.8 mmol) 5 mL EtOH ve 1 mL H₂O içerisindeki çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında beş saat ısıtarak karıştırmaya devam edildi. Tepkime sonlandırılırken, EtOH fazlası damıtılarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan yoğun kıvamlı çözelti üzerine su eklendi. HCl (der.) ile çözeltinin pH:2'ye ayarlandı. Oluşan krem rengindeki katılar süzüldü.



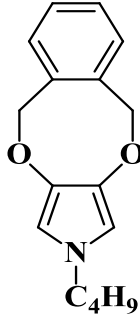
E.n: 148-149°C

Verim: %97

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3500-2500 (g, O-H gerilmesi), 3063 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2969-2870 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1687 (ş, asit C-O gerilmesi), 1439 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1343 (oş, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1270, 1253, 1239 (ş, C-O asimetric eğilmeleri), 1041 (oş, C-O simetrik gerilmesi).

4.2.8.3 2-Bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol (221) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine, 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino [6,7-b]kinoksalin-2,5-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.45 mmol) konularak üzerine 5 mL trietanolamin ilave edildi. CO₂ çıkışı bitene kadar yarım saat boyunca (135°C) kaynatıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp bir gece bekletildi. DCM ile ekstrakte edildi, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcı yardımıyla DCM uzaklaştırıldı. Yağimsı karakterde, sarı-kahverengi arası bir madde elde edildi. DCM ile flaş kromatografi işlemi uygulanarak beyaz renkli yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %43).



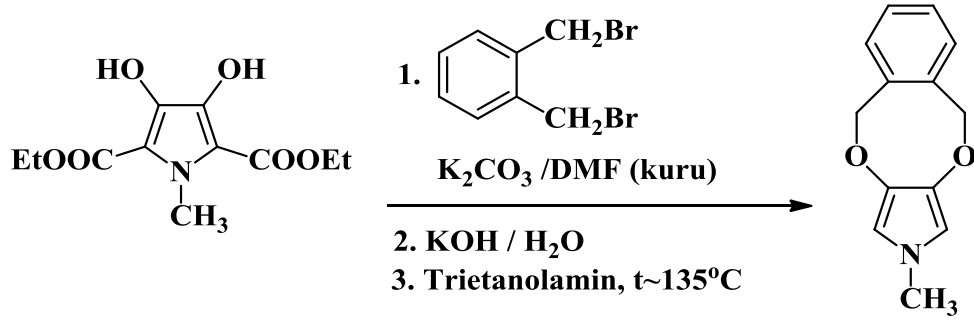
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 2958, 2871 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1354 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1015 (z, eter C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 257.1 (100) (M⁺, C₁₈H₁₉N₃O₂, m.k: 257.1), 186.1 (50), 145.1 (30), 128 (35), 104 (60), 78 (20).

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.87 (ü, J=7.6 Hz, 3H, bütil -CH₃), 1.23 (a, J=7.9 Hz, 2H, bütil -CH₂), 1.60 (b, J=7.6 Hz, 2H, bütil -CH₂), 3.57 (ü, J=7.2 Hz, 2H, N-CH₂), 5.29 (t, 4H), 6.10 (t, 2H, pirol), 7.25 (ç, 4H).

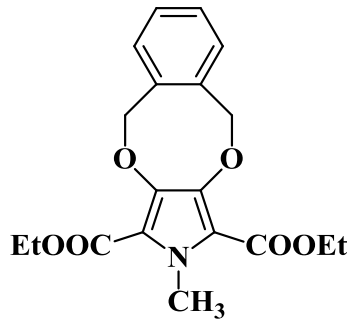
¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 13.8, 20.0, 33.4, 50.2, 75.2, 106.1, 128.6, 130.3, 135.8, 136.9.

4.2.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol (M9) sentezi



4.2.9.1 Dietil 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilat (222) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisinde dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat (0.77 g, 3.0 mmol) konularak 20 mL kuru DMF içerisinde çözüldü. Yağ banyosunun sıcaklığı 110°C 'ye getirildi. Çözeltinin üzerine K_2CO_3 (1.45 g, 10.5 mmol) ilave edilerek yarım saat süreyle karıştırılır. 1,2-bis(bromometil)benzen (0.80 g, 3.0 mmol) da eklendi ve beş saat aynı sıcaklıkta ısıtılarak karıştırma işlemi sürdürüldü. Vakum damıtması düzeneği kurularak, sıcak su banyosu içerisinde DMF'nin fazlası uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözelti buzlu suya dökülerek oluşan katılar süzüldü, dietil eterden kristallendirildi.



E.n: $72-75^\circ\text{C}$

Verim: %77

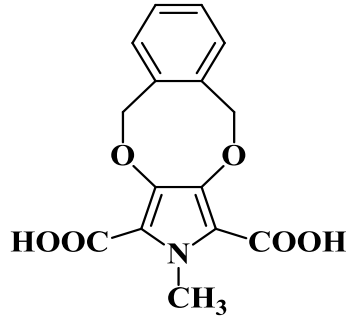
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 2992, 2981, 2974, 2872 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1709, 1680 (ş, ester C-O gerilmeleri), 1416 (oş, alifatik C-H eğilmesi), 1349

(oş, C-H düzlem içi simetrik eğilme), 1249 (ş, ester C-O-C asimetric gerilmesi), 1160 (oş, ester C-O-C simetrik gerilmesi), 1055, 1033 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 359.1 (65) (M^+ , $C_{19}H_{21}NO_6$, m.k: 359.1), 314 (17), 302 (14), 286 (17), 258 (20), 245 (45), 230 (40), 212 (9), 200 (12,5), 184 (11), 171 (9), 156 (8), 143 (10), 131 (4), 115 (14), 104 (100), 78 (26), 42 (26), 28 (17).

4.2.9.2 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asit (223) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilat (0.50 g, 1.39 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.28 g, 4.9 mmol) 10 mL etil alkol /1 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH:2-3'e getirildi. Oluşan krem renkli ham ürün süzülerek ayrıldı.



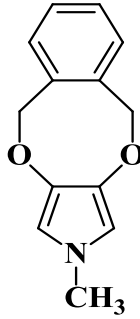
E.n: 136-137°C

Verim: %85

FT-IR spektrumu (ATR), ν_{maks}/cm^{-1} : 3200-2500 (g, O-H gerilmesi), 2938-2876 (oş, alifatik C-H gerilmesi), 1705 (ş, asit C-O gerilmesi), 1651, 1426 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1265, 1241 (ş, C-O asimetric eğilmeleri), 1033 (oş, C-O simetrik gerilmesi).

4.2.9.3 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol (224) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisinde, 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.65 mmol) konularak 5mL trietanolamin içerisinde çözüldü. Çözeltinin üzerine Cu tozu (0.005 g) ilave edilerek 135°C’de CO₂ çıkışı bitene kadar ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım buzlu suya dökülüp ham ürün etil asetatla ekstrakte edildi. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. DCM ile flaş kromatografi işlemi uygulanarak beyaz renkli yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %52).

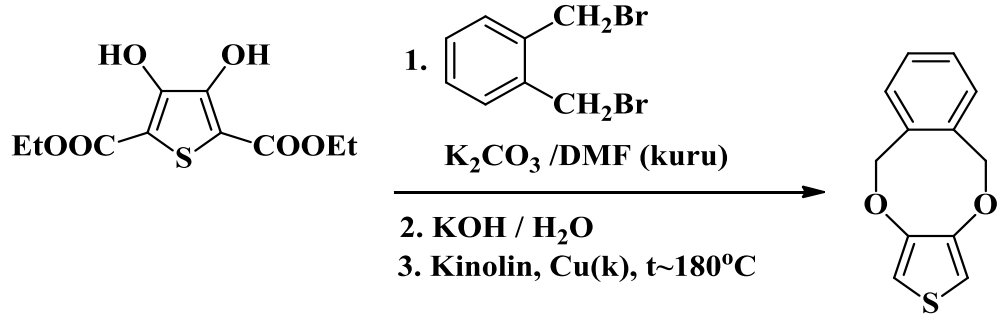


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3051-3024 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2961, 2928, 2901 ve 2868 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1356 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1057, 1017 (z, eter C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 215.1 (96) (M⁺, C₁₅H₁₃N₃O₂, m.k: 215.1), 186 (5.5), 173 (5), 158 (25), 144 (73), 128 (50), 116 (36), 104 (100), 83 (16), 78 (41), 42 (70).

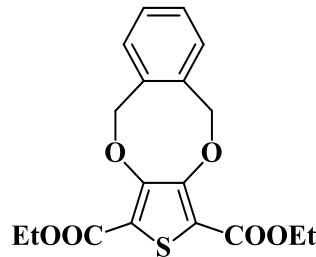
¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 3.40 (t, 3H), 5.30 (t, 4H), 6.10 (t, 2H), 7.20-7.30 (ç, 4H, arom.).

4.2.10 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan (M10) sentezi



4.2.10.1 Dietil 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilat (225) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (0.75 g, 2.9 mmol) ve K_2CO_3 (1.38 g, 10.0 mmol) konuldu ve 10mL kuru DMF içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca 90°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 1,2-bis(brommetil)benzen (0.76 g, 2.9 mmol) ilave edildi. Karışım 7 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra DMF'nin fazlası vakum damıtması ile ayrıldı. Geriye kalan karışım buzlu suya döküldü ve çöken sarı renkli katı ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: $146-148^\circ\text{C}$ (Lit e.n: $147-148^\circ\text{C}$, Kumar, 1998)

Verim: %87

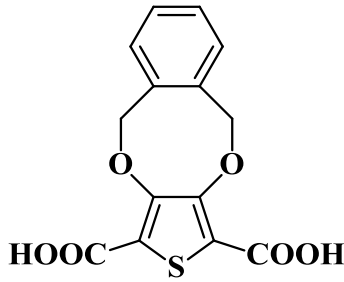
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2981-2909 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1725, 1709 (ş, ester C=O gerilmesi), 1557, 1487 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1372-1242 (ş, ester C-O-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1059 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 846, 765.

Kütle spektrumu m/e: 362.0 (75) (M^+ , $C_{18}H_{18}O_6S$, m.k: 362.0). 317 (23), 248 (28), 217 (20), 189 (29), 175 (21), 161 (13), 135 (18), 118 (7), 104 (100), 78 (36), 29 (13).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 1.35 (ü, 6H, $J=6.8$ Hz), 4.30 (d, 4H, $J=7.2$ Hz), 5.60 (t, 4H), 7.30 (ç, 4H).

4.2.10.2 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilik asit (226) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine dietil 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-1,3-dikarboksilat (1.00 g, 2.8 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.54 g, 9.9 mmol) 15 mL etil alkol / 2 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH:2-3' e getirildi. Oluşan açık sarı renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı.



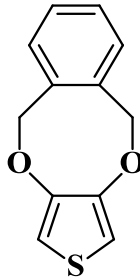
E.n: 250°C (bozularak)

Verim: %92

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3400-2500 (g, O-H gerilmesi), 2976-2918 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1672 (ş, asit C=O gerilmesi), 1489 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilme), 1453 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1279 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1039 (oş, C-O simetric gerilmesi).

4.2.10.3 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan (227) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine, 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asit (0.35 g, 1.6 mmol) konularak üzerine Cu tozu (0.005 g) ve 5 mL kinolin ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 180°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp, der. HCl eklenerek pH:1' e ayarlandı. İTK ile kinolin kalıntısı görünmeyene kadar, asit ile yıkama işlemine devam edildi. Bordo renkli çözeltide katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Sarı renkli katı ham ürün elde edildi. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: diklormetan).



E.n: 81°C (Lit e.n: 80-83°C, Kumar, 1998)

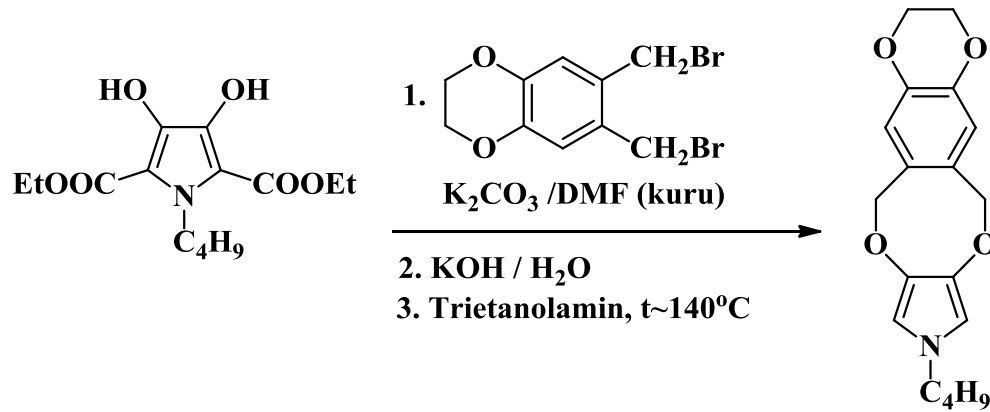
Verim: %50

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3057-3032 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2934 ve 2878 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1373 (ş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1180, 1170, 1136 (z, C-O simetric gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 218.0 (80) (M^+ , $C_{12}H_{10}O_2S$, m.k: 218.0), 173 (24), 162 (17), 145 (17), 129 (21), 117 (89), 104 (100), 91 (11), 78 (42).

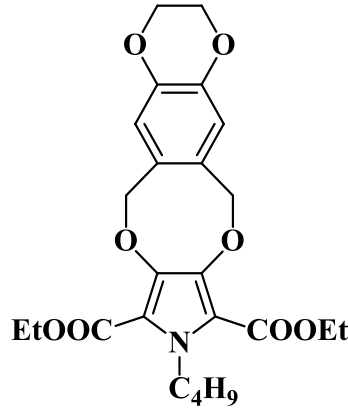
1H -NMR Spektrumu ($CDCl_3$), δ_H /ppm: 5.35 (t, 4H), 6.50 (t, 2H), 7.19-7.30 (ç, 4H, arom.)

4.2.11 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol (M11) sentezi



4.2.11.1 Dietil 9-bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilat (228) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine dietil 1-bütil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.3 mmol) ve K_2CO_3 (2.20 g, 15.8 mmol) konuldu ve 15 mL kuru N,N-dimetilformamit içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca $120^\circ C$ sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan (1.28 g, 4.0 mmol) ilave edildi. Karışım 8 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım buzlu suya döküldü ve çöken turuncu renkli katı ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: 132-134°C

Verim: %75

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2984-2872 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1703, 1682 (ş, ester C=O gerilmesi), 1509, 1439 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1300-1243 (ş, ester C-O-C asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 1156, 1042 (ş, eter C-O simetrik gerilmesi), 884, 776.

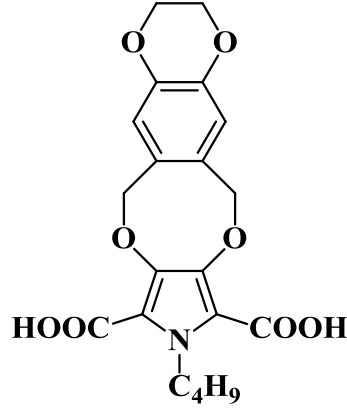
Kütle spektrumu m/e: 459.2 (8) (M^+ , $C_{24}H_{29}NO_8$, m.k: 459.2), 414 (7), 386 (33), 358 (20), 340 (20), 330 (25), 247 (11), 162 (100), 147 (11), 106 (18), 78 (26).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.88 (ü, 3H, $J=7.6$ Hz), 1.26 (a, 2H, $J=7.8$ Hz), 1.40 (ü, 6H, $J=6.8$ Hz), 1.59 (b, 2H, $J=7.6$ Hz), 4.24 (t, 4H), 4.34 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 4.53 (ü, 2H, $J=7.8$ Hz), 5.34 (t, 4H), 6.72 (t, 2H, arom.).

4.2.11.2 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3''':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit (229) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine Dietil 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3''':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilat (1.00 g, 2.17 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.43 g, 7.6 mmol) 15 mL etil alkol / 2 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti

oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH:2-3'e getirildi. Oluşan açık krem katılar süzülerek ham ürün ayrıldı. Bileşğin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile değerlendirildi.



E.n: 210°C (bozunarak)

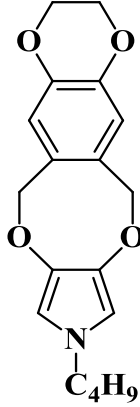
Verim: %87

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3400-2500 (g, O-H gerilmesi), 2988-2901 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1664 (ş, asit C=O gerilmesi), 1453 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1439 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1303 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1053 (oş, C-O simetric gerilmesi).

4.2.11.3 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksinosino[2,3-c]pirol (230) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine, 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksinosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.24 mmol) konularak üzerine 5 mL trietanolamin ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 140°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp bir gece bekletildi. Bordo renkli çözeltilde katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner

buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Sarı renkli yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %35). Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: diklormetan)



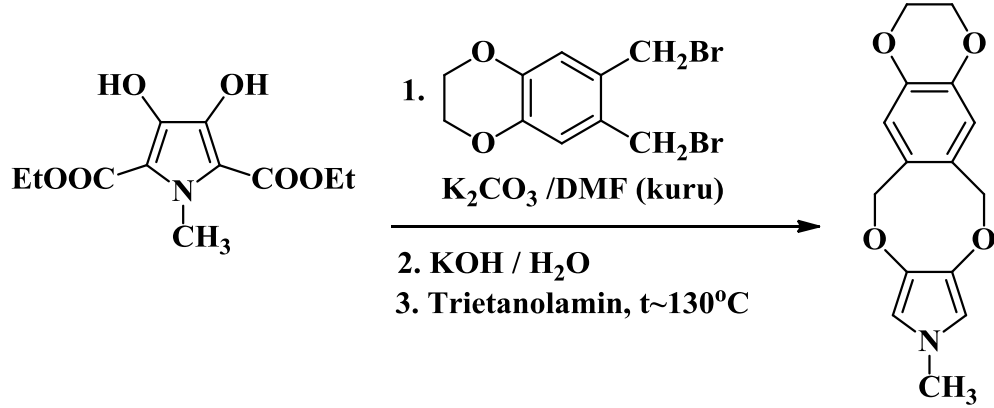
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3053 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2958-2873 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1300 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1014 (z, C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 315.2 (4), (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, m.k: 315.2), 259.2 (68), 216.1 (35), 203.1 (22), 188.1 (37), 176.1 (44), 162.1 (100), 120.1 (10), 103.1 (10), 96.1 (29), 89.1 (6), 77.1 (7).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.87 (ü, $J=7.6$ Hz, 3H, bütül $-\text{CH}_3$), 1.23 (a, $J=7.9$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 1.61 (b, $J=7.6$ Hz, 2H, bütül $-\text{CH}_2$), 3.58 (ü, $J=7.2$ Hz, 2H, N- CH_2), 4.22 (t, 4H), 5.15 (t, 4H), 6.10 (t, 2H, pirol), 6.74 (t, 2H, benzen).

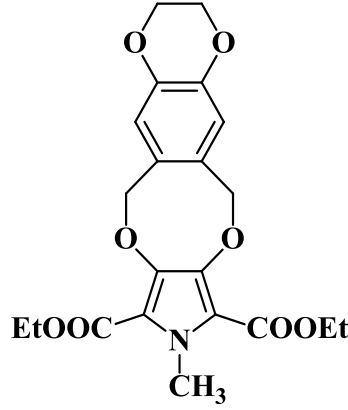
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 13.8, 20.0, 33.3, 50.2, 64.6, 74.6, 106.2, 119.0, 130.2, 135.9, 143.3.

4.2.12 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol (M12) sentezi



4.2.12.1 Dietil9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilat () sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.9 mmol) ve K_2CO_3 (2.20 g, 15.8 mmol) konuldu ve 15mL kuru N,N-dimetilformamit içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca 120°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan (1.28 g, 4.0 mmol) ilave edildi. Karışım 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım buzlu suya döküldü ve çöken sarı renkli katı ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: 103-104°C

Verim: %70

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3057 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2982-2878 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1710 (ş, ester C=O gerilmesi), 1508, 1416 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1303-1260 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1157-1024 (ş, eter C-O simetric gerilmeleri), 882, 737.

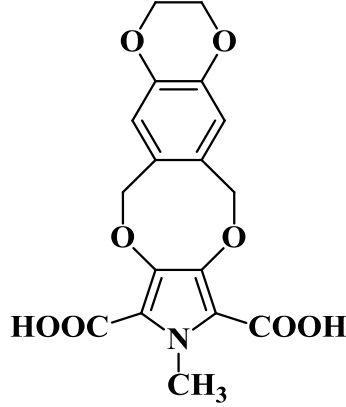
Kütle spektrumu m/e: 417.2 (8) (M^+ , $C_{21}H_{23}NO_8$, m.k: 417.0), 372 (8), 344 (25), 316 (19), 288 (28), 162 (100), 147 (10), 106 (16.5), 78 (28).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 1.39 (ü, 6H, $J=6.8$ Hz), 3.98 (t, 3H), 4.24 (t, 4H), 4.33 (d, 4H, $J=7.8$ Hz), 5.30 (t, 4H), 6.72 (t, 2H, benzen).

4.2.12.2 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit (231) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine Dietil 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilat (1.00 g, 2.4 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.47 g, 8.40 mmol) 15 mL etil alkol / 2 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile

pH:2-3' e getirildi. Oluşan açık pembe renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı. Bileşiğin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirildi.



E.n: 198°C

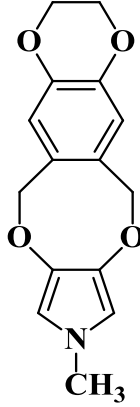
Verim: %90

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3400-2500 (g, O-H gerilmesi), 3041 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2988-2853(z, alifatik C-H gerilmeleri), 1582 (ş, asit C=O gerilmesi), 1510 (ş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1458 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1304 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1067 (oş, C-O simetrik gerilmesi).

4.2.12.3 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol (232) sentezi

Öncelikle deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine, 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.39 mmol) konularak üzerine Cu tozu (0.005 g) ve 5 mL trietanolamin ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 130°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp bir gece bekletildi. Bordo renkli çözeltilde katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner

buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Sarı renkli yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %38). Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: diklormetan).

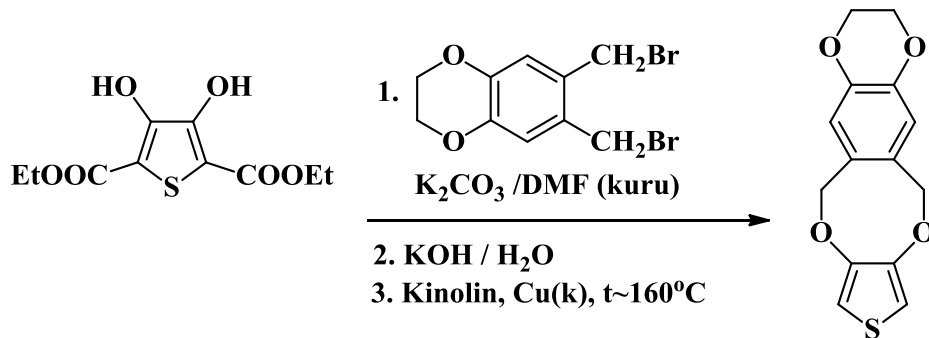


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3050 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2987-2875 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1307 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1069 (z, C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 273.0 (45), (M^+ , $C_{15}H_{15}NO_4$, m.k: 273.0), 217 (17), 202 (62.5), 162 (100), 136 (5), 106 (24), 78 (45).

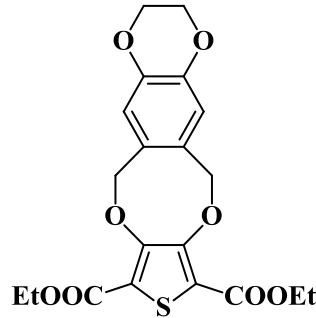
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 4.22 (t, 3H), 5.15 (t, 4H), 5.30 (t, 4H), 6.06 (t, 2H, pirol), 6.74 (t, 2H, benzen).

4.2.13 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin (M13) sentezi



4.2.13.1 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilat (233) sentezi:

Deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.9 mmol) ve K₂CO₃ (1.38 g, 10.0 mmol) konuldu ve 10 mL kuru DMF içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca 80°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan (1.60 g, 2.9 mmol) ilave edildi. Karışım 9 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra DMF'nin fazlası vakum damıtması ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışım buzlu suya döküldü ve çöken parlak sarı renkli katı ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: 152°C

Verim: %82

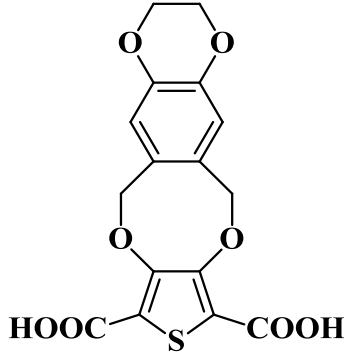
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2981-2881 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1721, 1707 (ş, ester C=O gerilmesi), 1511, 1485 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1302-1238 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1053 (ş, eter C-O simetric gerilmeleri), 894, 765.

Kütle spektrumu m/e: 420.1 (14) (M⁺, C₂₀H₂₀O₈S, m.k: 420.1) 391 (8), 375 (9), 247 (38), 229 (22), 219 (11), 162 (100), 147 (13), 106 (19), 78 (33).

¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), δ_H/ppm: 1.36 (ü, 6H), 4.23 (t, 4H), 4.32 (d, 4H), 5.50 (t, 4H), 6.76 (t, 2H, benzen).

4.2.13.2 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-*f*]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilik asit (234) sentezi:

Tek ağızlı bir balon içerisine Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-*f*]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilat (1.00 g, 2.38 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.47 g, 8.33 mmol) 15 mL etil alkol / 2 mL H₂O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH: 2-3' e getirildi. Oluşan krem renkli katılar süzülerek ham ürün ayrıldı. Bileşiğin yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir.



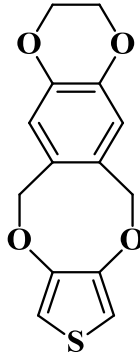
E.n: 185°C

Verim: %91

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3400-2500 (g, O-H gerilmesi), 1674 (ş, asit C=O gerilmesi), 1511 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilme), 1483 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1302 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1050 (oş, C-O simetric gerilmesi).

4.2.13.3 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin (235) sentezi:

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.37 mmol) konularak üzerine Cu tozu (0.005 g) ve 5 mL kinolin ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 160°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp bir gece bekletildi. Bordo renkli çözeltide katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Sarı renkli yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %35). Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: diklormetan).

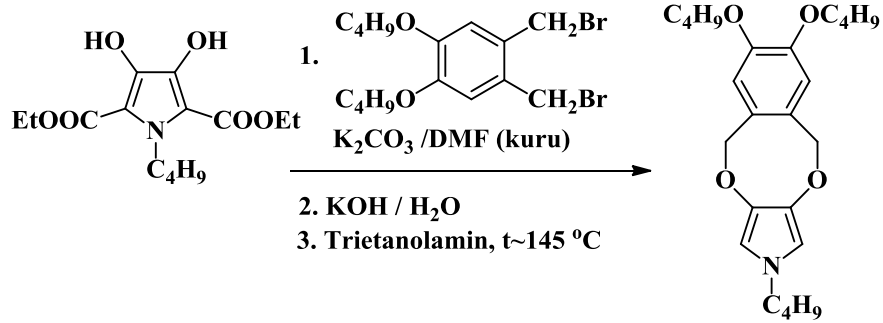


FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$: 3040 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2962, 2850 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1303 (ş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1257, 1066, 1012 (z, C-O simetrik gerilmesi).

Kütle spektrumu m/e: 276.1 (88) (M⁺, C₁₄H₁₂O₄S, m.k: 276.1), 220,1 (16), 203,1 (24), 187,1 (44), 175,1 (81), 162,1 (100), 147,1 (20), 138 (4), 131,1 (7), 106 (27), 89 (16), 78 (54).

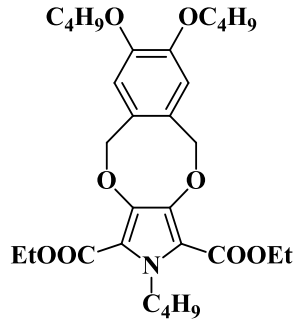
¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 4.24 (t, 4H), 5.23 (t, 4H), 6.50 (t, 2H, tiyofen), 6.70 (t, 2H, benzen).

4.2.14 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c] pirol (M14) sentezi



4.2.14.1 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4] dioksosino [2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilat (236) sentezi

Deney düzeneğini nemden arındırmak için, sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca ısıtıldı. İki ağızlı balon içerisine dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.3 mmol) ve K_2CO_3 (2.20 g, 15.8 mmol) konuldu ve 15 mL kuru DMF içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca 110°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen (1.62 g, 4.0 mmol) tek seferde ilave edildi. Karışım 8 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra DMF'nin fazlası vakum damıtması ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışım buzlu suya döküldü ve çöken parlak sarı renkli ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: $138-140^\circ\text{C}$

Verim: %63

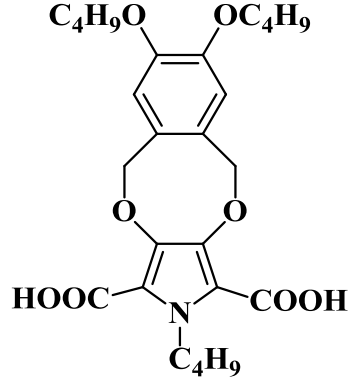
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3055 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2982-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1710, 1694 (ş, ester C=O gerilmesi), 1508, 1435 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1307-1209 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1155, 1044, 1026 (ş, eter C-O simetric gerilmesi), 894, 702.

Kütle spektrumu m/e: 545.6 (7) (M^+ , $C_{30}H_{43}NO_8$, m.k: 545.6), 472 (32), 426 (29), 360 (8), 315 (5), 248 (19), 192 (9), 136 (100), 84 (5).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.88 (ü, 3H, $J=7.2$ Hz), 0.97 (ü, 6H, $J=7.6$ Hz), 1.26 (a, 2H, $J=7.6$ Hz), 1.40 (ü, 6H, $J=6.8$ Hz), 1.47 (a, 4H, $J=7.6$ Hz), 1.59 (b, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.77 (b, 4H, $J=7.6$ Hz), 3.97 (ü, 4H, $J=6.8$ Hz), 4.34 (d, 4H, $J=6.8$ Hz), 4.52 (ü, 2H, $J=7.6$ Hz), 5.38 (t, 4H), 6.69 (t, 2H).

4.2.14.2 7,8-Bütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c] pirol-1,3-dikarboksilik asit (237) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo [6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilat (1.00 g, 1.83 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.36 g, 6.4 mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 7 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH:2-3'e getirildi. Oluşan kahverengi katılar süzülerek ham ürün ayrıldı. Bileşğin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirildi.



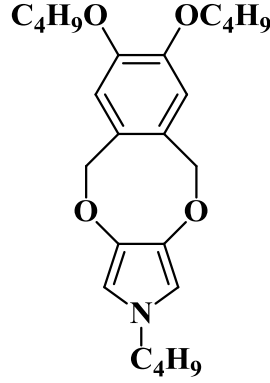
E.n: 210-214°C

Verim: %85

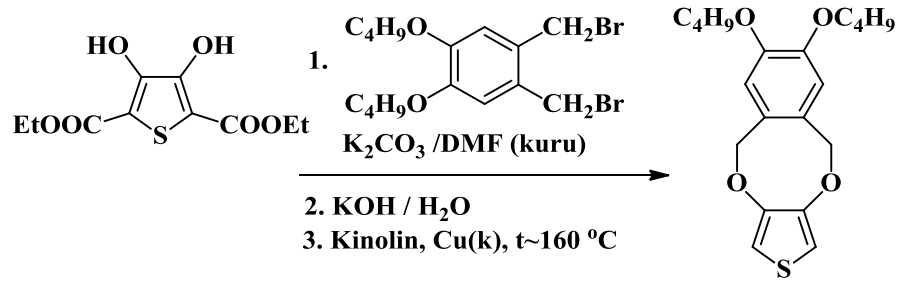
FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3400-2500 (g, O-H gerilmesi), 2956-2868 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1697, 1672 (ş, asit C=O gerilmesi), 1452 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetric eğilmesi), 1436 (oş, C-H düzlem içi simetric eğilmesi), 1340 (ş, C-O asimetric gerilmesi), 1053 (oş, eter C-O simetric gerilmesi).

4.2.14.3 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirol (238) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisine, 7,8-Bütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.02 mmol) konularak üzerine 5 mL trietanolamin ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 145°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp bir gece bekletildi. Bordo renkli çözeltilerde katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Çözelti Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Kahverengi yağimsı karakterde ürün elde edildi (Verim: %30). Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: etil asetat).

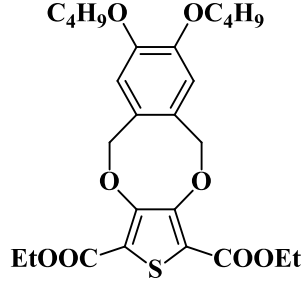


4.2.15 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin (M15) sentezi



4.2.15.1 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksin-1,3-dikarboksilat (239) sentezi

Deney düzeneğini nemden arındırmak için, sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca ısıtıldı. İki ağızlı balon içerisine dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat (1.00 g, 3.9 mmol) ve K_2CO_3 (1.86 g, 13.5 mmol) konuldu ve 15 mL kuru DMF içerisinde çözülerek 10 dakika boyunca $120^\circ C$ sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Daha sonra tepkime balonuna 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen (1.89 g, 4.7 mmol) tek seferde ilave edildi. Karışım 9 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra DMF'nin fazlası vakum damıtması ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışım buzlu suya döküldü ve çöken sarı renkli ürün ortamda eser miktarda kalan çıkış maddesini (dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat) uzaklaştırabilmek amacıyla KOH çözeltisi ve su ile yıkandı, kurutuldu.



E.n: 161-163°C

Verim: %78

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3057 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2959-2874 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1711 (ş, ester C=O gerilmesi), 1514, 1487 (ş, alifatik C-H eğilmeleri), 1284, 1266-1250 (ş, ester C-O-C asimetric ve simetric gerilmeleri), 1152, 1053 (ş, eter C-O simetric gerilmesi), 702.

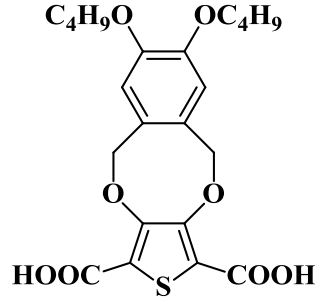
Kütle spektrumu m/e: 506.3 (40.5) (M^+ , $C_{26}H_{34}O_8S$, m.k: 506.3), 477 (2), 461 (7), 433 (3), 399 (4), 387 (6), 361 (4), 351 (5), 333 (31), 315 (7), 301 (7), 277 (11), 259 (8), 248 (26), 220 (9), 203 (6), 192 (12.5), 177 (5), 147 (13), 136 (100), 107 (17).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3), $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 0.96 (ü, 6H, $J=7.6$ Hz), 1.35 (ü, 6H, $J=7.2$ Hz), 1.48 (a, 4H, $J=7.6$ Hz), 1.76 (b, 4H, $J=7.6$ Hz), 3.96 (ü, 4H, $J=6.8$ Hz), 4.32 (d, 4H, $J=7.2$ Hz), 5.55 (t, 4H), 6.72 (t, 2H, arom.).

4.2.15.2 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asit (240) sentezi

Tek ağızlı bir balon içerisine dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f] tiyeno [3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilat (1.00 g, 2.0 mmol) konularak üzerine KOH' in (0.39 g, 7.0 mmol) 10 mL etil alkol / 1 mL H_2O içerisindeki bazik çözeltisi ilave edildi. Karışım 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Etil alkolün fazlası adi damıtma ile uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım buzlu suya döküldü ve ardından derişik HCl ile pH:2-3'e getirildi. Oluşan krem renkli katılar

süzülerek ham ürün ayrıldı. Bileşiğin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile değerlendirildi.



E.n: 202-204°C

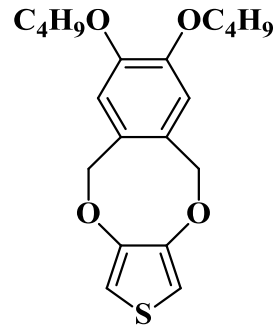
Verim: %81

FT-IR spektrumu (ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3600-2500 (g, O-H gerilmesi), 2953-2860 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1672 (ş, asit C=O gerilmesi), 1469 (oş, alifatik C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi), 1456 (oş, C-H düzlem içi simetrik eğilmesi), 1344 (ş, C-O asimetrik gerilmesi), 1045 (oş, C-O simetrik gerilmesi).

4.2.15.3 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin (241) sentezi

İlk olarak deney düzeneğini nemden arındırmak amacıyla sistem azot atmosferi altında bek alevi ile 15 dakika boyunca yavaş yavaş ısıtıldı. İki ağızlı bir balon içerisinde, 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asit (0.50 g, 1.11 mmol) konularak üzerine 3 mL kinolin ve katalitik miktarda Cu(k) ilave edildi. Karışım CO₂ çıkışı bitene kadar 140°C sıcaklıktaki yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. Soğutulan karışım buzlu suya dökülüp, der. HCl ile muamele edilerek, kinolinin uzaklaştırılması sağlandı. Koyu kahverengi çözeltide katı oluşumu gözlenmediği için, sulu faz diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra diklormetan döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldı. Kahverengi yağimsı karakterde ürün elde edildi (E.n: 161-163°C

Verim: %32). Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (çözücü sistemi: etil asetat).



5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tezin giriş bölümünde de ifade edildiği gibi, iletken polimerlerden; elektrokromik ve fotovoltaiik cihaz, süperkapasitör, organik ışık saçan diyot (OLED), alan etkili transistör (FET), güneş pili vb. farklı kullanım alanları bulunan ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında yararlanılmaktadır. İleri teknoloji malzemelerinde kullanılacak iletken polimerlerin düşük bant aralığı değerine sahip olması, aranan bir özelliktir. Bu sebeple, son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, iletken polimer sentezi için tasarlanan monomerlerin yapısında; elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) grupların bulunmasının, polimer davranışlarını iyileştirerek, bant aralığının ($E_{HOMO}-E_{LUMO}$) düşürülmesine katkı sağladığı görüşünün ön plana çıktığı görülmektedir.

Bu bakış açısına göre, tez kapsamında sentezi hedeflenen monomerlerin eldesi ve polimerleştirilmesine yönelik çalışmaların üç basamak üzerinden yürütülmesi planlanmıştır.

Çalışmaların ilk basamağını, öncelikle çıkış maddesi olarak kullanılacak olan ve tiyofen ya da pirol heterohalka sistemlerini içeren; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın sentezi ve deney koşullarının optimize edilmesi oluşturmuştur. Ardından, sentezlenen bu bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri incelenen brommetiltiyofen, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin, 1,2-bis(brommetil)benzen, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobzeno[b][1,4]dioksan, 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ve 2,2'-(etilendioksi)dietil ditosilat bileşiklerinin sentezi başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir.

İkinci basamakta, tasarlanan bütün monomerlerin halkalı diester türevlerini elde etmek üzere, nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri ve bu çalışmaları takiben, sırasıyla hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri yürütülerek, nihai monomerlerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Gerek literatürde, gerekse de bu tez kapsamında yürütülen çalışmalarda, dekarboksilasyon tepkimesi basamağının, hedef monomerin eldesi için

gerçekleştirilen tepkime serisinde verimi düşürdüğü tespit edilmiştir. Ancak, pirol ve tiyofen türevi bileşiklerin polimerleşebilmesi için, 2 ve 5 konumlarının sübstitüent içermemesi de gerekmektedir. Ne var ki, tepkimelerde çıkış maddesi olarak 3,4-dihidroksitiyofenin ve N-alkil-3,4-dihidroksipirolün kullanılması, bu bileşiklerin son derece kararsız olmaları, kendiliğinden polimerleşme tepkimesine girmeleri sebebiyle olanaklı olmamıştır. Bu sebeple, tepkimelerde pirol ve tiyofen kaynağı olarak, kararlı 2,5-dikarboksilik asit esteri türevlerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilirken; FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR tekniklerinden yararlanılmıştır.

Son basamak, monomerlerin dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı çözücü-elektrolit sistemlerindeki yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi ve sabit potansiyel altında homopolimer ve/veya farklı monomerler kullanılarak, kopolimer filmleri hazırlanmasına yönelik çalışmalardan oluşmaktadır. Bu çalışmalarla birlikte, elde edilen polimerlerin spektroeletrokimyasal, kinetik (tepki süresi, kararlılık, vb.), kolorimetrik özellikleri ve elektrokromik malzeme olarak kullanım alanı bulabilme potansiyelleri de değerlendirilmiştir.

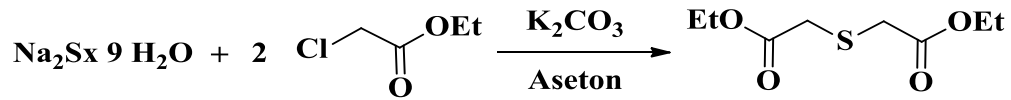
Gerçekleştirilen deneysel ve elektrokimyasal çalışmalara paralel olarak, sübstitüent içermeyen pirol monomer ve oligomerlerinin (n= 1-9 birim) temel ve uyarılmış halleri, Gaussian 09W (revision B.01) paket programı kullanılarak; HF ve DFT – TDDFT teknikleri ile teorik olarak incelenmiştir.

Bölümün ilerleyen kısımlarında, yukarıda verilen çalışma planı çerçevesinde, optimize edilen deney koşullarına detaylıca yer verilmiş ve sentezlenen bileşiklere ait spektral veriler yorumlanmıştır.

5.1 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

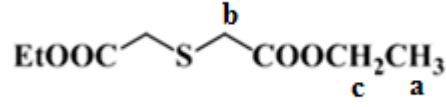
Tez çalışmasının ilk aşamasında, substrat olarak kullanılacak olan dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın sentezi iki basamakta gerçekleştirilmiştir.

Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat eldesinde çıkış maddesi olarak kullanılacak olan dietil 2,2'-tiyodiasetat; sodyum sülfür nonahidrat ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ile etil klorasetatın, oda sıcaklığında ve çözücü olarak asetonun kullanıldığı, yirmi dört saat boyunca sürdürülen tepkimesi sonucunda yüksek verimle (%80) sentezlenmiştir. Öncelikle sıcak su banyosu (60°C) içerisinde karıştırılan sistem, homojen çözelti içerisinde NaCl kristallerinin çökerek ayrıldığı gözlemlenmesiyle birlikte, su banyosundan çekilerek, oda sıcaklığında reaktif ilavesi tamamlanmıştır. NaCl vakumda süzme işlemiyle ayrılmış, aseton adi damıtma ile uzaklaştırılmıştır. Batıcı kokulu, açık sarı renkli, yağimsı ham ürün, vakum damıtması ile tepkimeye girmeden kalan etil kloroasetat ve olası diğer yan ürünlerden ayrılarak, saflaştırılmıştır. Bileşiğin belirlenen kaynama noktası ($140\text{-}145^\circ\text{C}/10\text{-}15\text{ mmHg}$), literatürde belirtilen kaynama noktası ($150^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$) ile uyumludur.



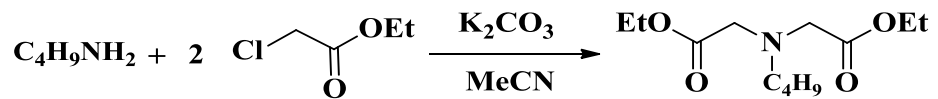
İzole edilen bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 1); 2984 , 2939 ve 2909 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1732 cm^{-1} 'de yapıda yer alan ester gruplarındaki C=O grubu gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik bulunmaktadır. 1447 ve 1367 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H eğilmelerine ait pikler görülmektedir. 1276 cm^{-1} 'de ester C-O-C asimetric gerilmesine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ve 1154 , 1029 cm^{-1} 'de, şiddetli ester C-O-C simetric gerilmeleri bulunmakta, nihai ürünün yapısını desteklemektedir.

Bileşiğin kütle spektrumunda (EK 2); dietil 2,2'-tiyodiasetata ait olan (M^+ , $C_8H_{14}O_4S$, m.k: 206.1) 206.1 (%33 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Alifatik ester türevi bileşiklerde, molekül iyon piklerinin bağıl bolluklarının zayıf olduğu bilinmektedir. Spektrumda, C türü bölünme ile ester grubunu oluşturan etoksi-karbonil ($C_2H_5O-C=O$) bağının heterolitik olarak kopması sonucunda meydana gelen ($C_6H_9O_3S$)⁺ parçalanma ürününe ait 160.0 kütleli pik, temel pik olarak görülmektedir. Bu yapıdan bir etil grubunun daha A_5 türü ayrılması ile oluşan ($C_4H_4O_3S$)⁺ ise 133.0 kütleli pik olarak yer almaktadır. Devam eden parçalanmalar da yapıyla uyumludur.



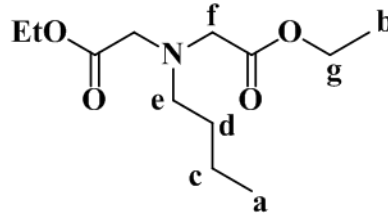
Simetrik bir yapıya sahip olan dietil 2,2'-tiyodiasetatın, $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda (EK 3); 1.20 ppm'de yer alan üçlü pikin (6H, $J=8.8$ Hz) ester grubuna ait metil Ha hidrojenlerine ait olduğu görülmektedir. Kükürt atomuna bağlı olan Hb metilen ($-CH_2-$) hidrojenleri (4H) spektrumda 3.30 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. Ester grubuna doğrudan bağlı Hc protonları (4H, $J=8.8$ Hz) ise 4.15 ppm'de komşu CH_3 protonları ile dörde yarılmış halde bulunmaktadır.

Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan dietil N-bütül iminodiasetat, polar aprotik bir çözücü olan asetonitril içerisinde, n-bütülin ve etiklorasetatın baz katalizli (K_2CO_3) tepkimesi sonucunda başarılı bir şekilde (verim: %85) elde edilmiştir. Dokuz saat süren tepkime İTK ile kontrol edilerek sonlandırıldıktan sonra, K_2CO_3 süzülerek uzaklaştırılmıştır. Çözücü döner buharlaştırıcıdan geri kazanıldıktan sonra, sarı renkli yağimsı ham ürün, vakum damıtması ile saflaştırılmıştır. Bileşiğin kaynama noktası ($165-170^\circ C/10-15$ mmHg), literatürde mevcut olan verilerle ($100-105^\circ C/1.1$ mmHg) uyumludur.



Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 4); 2982, 2960, 2936 ve 2874 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait olan zayıf pikler yer almaktadır. 1747 cm^{-1} 'de yapıdaki ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik gözlemlenmektedir. 1467 ve 1376 cm^{-1} 'de alifatik C-H eğilmelerine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1190 cm^{-1} 'de ester C-O-C asimetrik gerilmesine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ve 1031 cm^{-1} 'de, şiddetli ester C-O-C simetrik gerilmeleri bulunmaktadır. Spektrum, ürünün yapısını desteklemektedir.

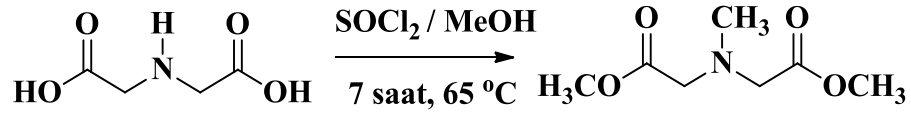
Kütle spektrumunda (EK 5); dietil N-bütül iminodiasetat ait olan (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_4$, m.k: 245.2) 245.2 (%6 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Yapıdaki α -C'u ile karbonil grubu arasındaki bağın C türü bir bölünme ile kopması sonucunda oluşan $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_2)^+$ parçalanma ürününe ait 172.2 kütleli pik, temel pik olarak görülmektedir. Bu yapıdan, B türü bölünme sonucu N atomuna bağlı bütül grubundan 43 kütleli C_3H_7 'nin ayrılmasıyla 130.1 kütleli $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)^+$ immonyum iyonu meydana gelmiştir. Diğer parçalanmalar da yapıyla uyumlu bir biçimde gerçekleşmektedir.



Dietil N-bütül iminodiasetatın, CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK 6); 0.85 ppm'de yer alan üçlü pik (3H, $J=7.1$ Hz) bütül grubunun Ha hidrojenlerine aittir. 1.20 ppm'de yer alan üçlü pik (6H, $J=7.1$ Hz) ise, ester fonksiyonlu grubunun, Hb metil hidrojenlerine karşılık gelmektedir. 1.25 ppm'de; bütül grubunun, uçtaki metil grubuna komşu Hc metilen protonları (2H, $J=7.3$ Hz) altılı pik olarak yer almaktadır. Yine bütül grubunda bulunan bir diğer Hd metilen protonları; 1.40 ppm'de her iki komşu metilen grubundaki protonların (Hc ve He) etkisiyle beşe yarılmış olarak (2H, $J=6.2$ Hz) görülmektedir. He doğrudan azot atomuna bağlı olduğu için, beklendiği gibi kimyasal kayma değeri 2.65 ppm'de, komşu Hd protonlarının etkisiyle üçe yarılmış olarak (2H, $J=8.0$ Hz) yer almaktadır. Azot ile karbonil karbonu arasında yer alan Hf protonları ise,

tekli pik olarak 3.50 ppm'de (4H) görülmektedir. Son olarak, ester grubuna ait metilen Hg protonları 4.10 ppm'de komşu metil grubunun etkisiyle dörde yarılmış olarak (4H, J=6.1 Hz) yer almaktadır. ¹H-NMR spektrumu yapıyla uyum içerisindedir.

Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın sentezinde çıkış maddesi olan dimetil N-metil iminodiasetatın eldesi için, ticari olarak satın alınan iminodiasetik asit kullanılmıştır. Tepkime ekzotermik olup, damlatma hunisinden SOCl₂'nin, iminodiasetik asitin metil alkol içerisindeki homojen çözeltisine, buz banyosunda, dikkatli bir biçimde ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Tepkime İTK ile takip edilerek, sekiz saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra sonlandırılmıştır. Ham ürünün izole edilmesi için sırasıyla DCM ile ekstraksiyon, KOH çözeltisi ile yıkama, Na₂SO₄ üzerinden kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Geriye kalan açık sarı renkli ve karakteristik kokulu, yağimsı ürün vakum damıtması ile saflaştırılmıştır. Bileşiğin kaynama noktası 175-180°C (10-15 mmHg) olarak belirlenmiştir. Vakum damıtması sonrası nihai ürün verimi %75 olarak hesaplanmıştır.

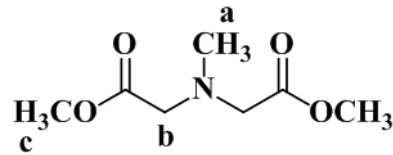


Tasarlanan tepkimede, esas olarak, çıkış maddesi dikarboksilik asitin, Fischer esterleşme tepkimesinin gerçekleşerek, nihai ürünün dimetil iminodiasetat olacağı düşünülmüştür. Ancak, literatürde de belirtildiği üzere, azot üzerinde yer alan ve asidik özelliğe sahip olan hidrojen, etkinliği oldukça yüksek bir türdür ve ortamda bulunan tanyonil klorür ile metil alkolün tepkimesi sonucunda meydana gelen metil klorür ile etkileşerek, azot üzerinden metilleme de meydana gelmiştir. İzole edilen bileşiğin yapısal karakterizasyonu da bu mekanizma sonucunda dimetil N-metil iminodiasetat oluştuğunu desteklemektedir.

Ürünün FT-IR spektrumunda (EK 7); 2955 ve 2867cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait olan zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1737 cm⁻¹'de yapıda yer alan ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesinden kaynaklı, şiddetli bir pik görülmektedir. 1437

cm⁻¹'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1198 cm⁻¹'de ester C-O-C asimetric gerilmesine ait orta şiddetli bir pik ve 1033 cm⁻¹'de, şiddetli ester C-O-C simetric gerilmeleri yer almaktadır. Spektrum, ürünün yapısını tam olarak yansıtmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 8); dimetil N-metil iminodiasetat ait olan (M⁺, C₇H₁₃NO₄, m.k: 175.1) 175.1 (%6 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Parçalanma ürünlerine bakılacak olursa, α-C ile karbonil grubu arasındaki bağımlı C türü bir bölünme sonucunda kopması ile 116.1 kütleli (C₅H₁₀NO₂)⁺ oluşmaktadır. Yapıdaki temel pik olan 102.1 kütleli parçalanma ürününün, γ-H içeren ester türevlerinde gözlemlenen McLafferty çevrilmesi (H türü bölünme) sonucunda elde edilecek (C₄H₈NO₂)⁺ yapısında olması muhtemel görülmektedir. Diğer parçalanmalar da bileşiğin yapısını desteklemektedir.

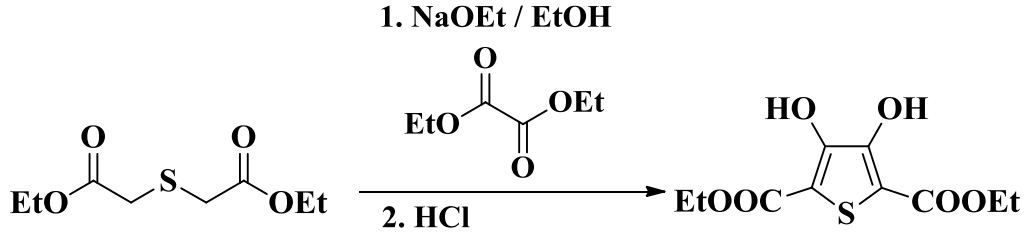


Dimetil N-metil iminodiasetatın, CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (EK 9); 2.10 ppm'de yer alan tekli pikin (3H) azot atomuna doğrudan bağlı olan metil grubuna ait Ha protonlarına ait olduğu görülmektedir. 3.20 ppm'de gözlemlenen tekli pik ise, azot atomu ile karbonil karbonu arasında yer alan Hb metilen protonlarına (4H) aittir. 3.60 ppm'de görülen tekli pik ise, ester grubunun Hc metil protonlarına (6H) denk gelmektedir. Yapı ile ¹H-NMR spektrumu uyumludur.

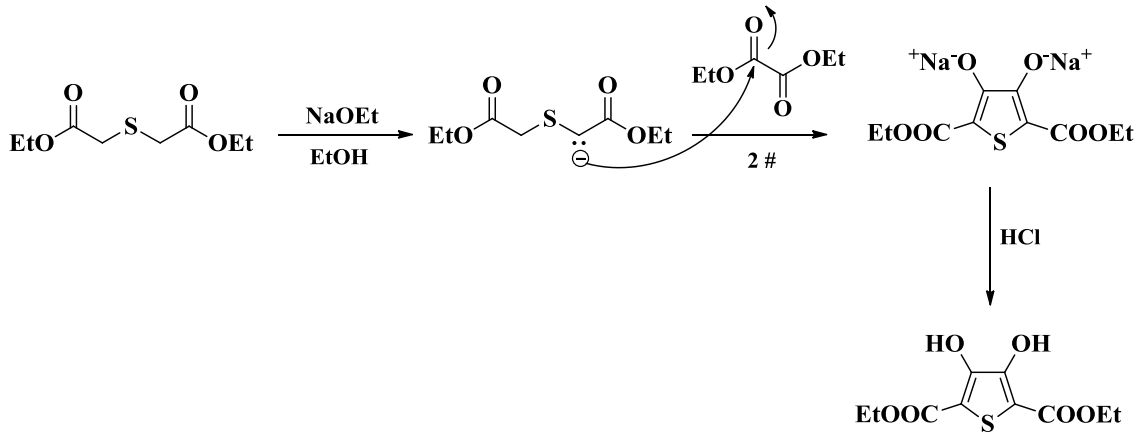
Bu bileşiklerin sentezini takiben, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın eldesine yönelik çalışmalara geçilmiştir.

Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, literatürde (Hinsberg, 1910) yer alan prosedürle uyumlu olarak, sentez yöntemi yukarıda aktarılan dietil 2,2'-tiyodiasetatın,

dietil okzalat ile bazik ortamda meydana gelen kondenzasyon tepkimesi sonucunda yüksek verimle (%77) elde edilmiştir.



Tepkime mekanizması; kuvvetli bir baz olan etoksit anyonları tarafından, asidik karakter taşıyan metilen karbonu üzerindeki (S-CH₂-C=O) α-hidrojeninin koparılması sonucunda meydana gelen karbanyonun, dietil okzalatta bulunan karbonil karbonuna nükleofilik etkisiyle yürümektedir. Dietil 2,2'-tiyodiasetat yapısında, kükürte bağlı her iki metilen protonunun da bu şekilde koparılması ve akabinde dietil okzalatla etkileşmesi sonucunda meydana gelen halkalı ürün, disodyum tuzu olarak elde edilmektedir. Ardından, ortam asitlendirilerek nihai ürün izole edilmektedir.



Deney gerçekleştirilirken; azot atmosferinde NaOEt çözeltisi hazırlandıktan sonra, damlatma hunisine aktarılan dietil 2,2'-tiyodiasetat ve dietil okzalatın etil alkol içindeki çözeltisi, buz banyosu içerisinde, ortama yavaş bir biçimde ilave edilmiş, ardından oda sıcaklığında on üç saat süreyle karıştırılmıştır. Bu esnada, açık sarı renkli katıların çökerek ortamdan ayrıldığı gözlemlenmiştir. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan sarı-kahverengi bulamaç görünümündeki karışıma HCl çözeltisi ilave

edilerek ortam pH:1-2 olacak şekilde ayarlanmış ve pamuk görünümündeki katı ham ürün süzülerek ayrılmıştır. Metil alkolden yeniden kristallendirilen bileşiğin belirlenen erime noktası (132-134°C), literatürdeki erime noktası (134.5°C, Hinsberg, 1910) ile uyum göstermektedir.

Çizelge 5.1 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat eldesi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışması.

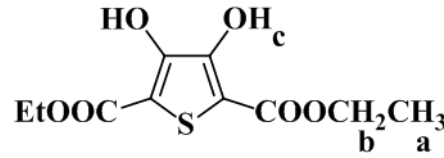
Tepkime Süresi (saat)	Verim (%)
6	42
8	55
10	63
13	77
16	79
24	76

Deneyin gerçekleştirileceği optimum koşulları belirlemek için, süre ile ilgili parametre değiştirilerek, çok sayıda deneme yapılmıştır. Tepkime süresinin on üç saatin üzerinde gerçekleştirildiği koşullarda anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Ayrıca, tepkimede reaktif ilavesinin mümkün olduğunca yavaş gerçekleştirilmesinin de önemli bir etken olduğu belirlenmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 10); 3324 cm^{-1} 'de orta şiddetli ve yayvan, karakteristik O-H bandı görülmektedir. 2982, 2934, 2910 ve 2874 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1670 cm^{-1} 'de yapıda yer alan ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesinden kaynaklı, şiddetli bir pik görülmektedir (çıkış maddesi olarak kullanılan dietil 2,2'-tiyodiasetatta ise C=O grubuna ait gerilme piki 1734 cm^{-1} 'de yer almaktaydı). 1373 cm^{-1} 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1309 cm^{-1} 'de ester C-O-C asimetrik gerilmesine ait orta şiddetli bir pik ve 1150 cm^{-1} 'de, şiddetli ester C-O-C simetrik gerilmeleri yer almaktadır. Spektrum, ürünün yapısını tam anlamıyla desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (EK 11); dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilata ait olan (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$, m.k: 260.0) 260.0 (%38 bağlı bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Parçalanmaların da yapıyla uyumlu bir biçimde gerçekleştiği

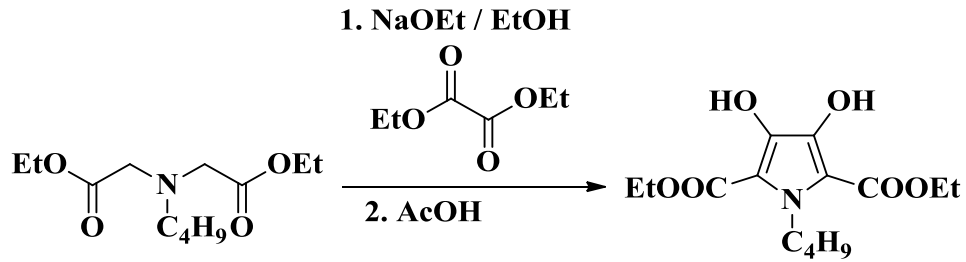
görülmektedir. Örneğin, 214.0 kütleli, aynı zamanda spektrumdaki temel pik, ester grubundan 45.0 kütleli C_2H_5O ayrılması sonucunda oluşan $(C_8H_7O_5S)^+$ yapısına aittir. Yapıdan C_2H_5 grubunun ayrılması ile oluşacak olan 187.0 kütleli $(C_6H_2O_5S)^+$ düşük bağıl bolluğa sahip ancak yapıyı destekler nitelikte bir pik olarak değerlendirilebilir. Bileşikteki ikinci ester grubundan da C_2H_5O 'nun ayrılması ile meydana gelen 167.9 kütleli $(C_6H_2O_4S)^+$ spektrumda yüksek bağıl bolluğa (61) sahip bir pik olarak görülmektedir.



Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda (EK 12); 1.20 ppm'de ester grubuna ait Ha metil protonları, komşu Hb metilen protonları ile eşleşerek, üçe yarılmış olarak (6H, $J=7.3$ Hz) görülmektedir. Yine ester grubuna ait, Hb metilen protonları ise, 4.30 ppm'de komşusu Ha metil protonlarının etkisiyle dörde yarılmış olarak (4H, $J=7.4$ Hz) bulunmaktadır. Tiyofen halkasının 3 ve 4 konumlarında yer alan hidroksil gruplarına ait Hc protonları (2H) ise; 9.40 ppm'de ve beklenildiği gibi tekli pik olarak görülmektedir.

Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın sentezi için de, tıpkı dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat eldesinde kullanılan düzeneğin bir benzeri kurulmuştur. Ancak bu sefer tepkimede, reaktif olarak dietil N-bütül iminodiasetat ve dietil okzalot kullanılmıştır. Reaktif ilavesi tamamlandıktan sonra, sıcak su banyosu hazırlanarak, sistem iki saat süreyle ısıtılarak karıştırılmıştır. Tepkimenin sonlarına doğru, kısa bir süre içerisinde, parlak sarı renkli ve magnetik balığın dönmesini engelleyecek kadar yoğun bir katının çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu aşamada deney sonlandırılmıştır. Asetik asit ilavesiyle çözelti pH:5'e ayarlanmıştır. Ham ürün asetonun kristallendirilmiştir. Bileşiğin erime noktası 58-60°C saptanmıştır. Kristallendirmeden sonra elde edilen nihai ürün verimi %75 olarak hesaplanmıştır.

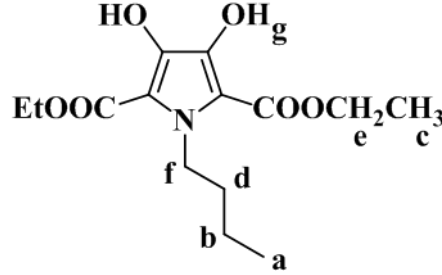
Deney koşulları optimize edilirken, son aşamada gerçekleştirilen asitlendirmenin oldukça kritik bir basamak olduğu ve ürün oluşumunda pH'ın iyi ayarlanması gerektiği tecrübe edilmiştir. Başlangıçta der. HCl ile gerçekleştirilmeye çalışılan işlemlerde, katı ürünü çöktürebilmek olanaklı olmamıştır. Bu sebeple, deneylerde daha zayıf bir asit olan asetik asitle çalışılmasına karar verilmiştir. Yukarıda aktarılan koşullarda, yüksek verimlerle ürün eldesi olanaklı kılınmıştır.



Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın FT-IR spektrumu incelenecek olursa (EK 13); 3337 ve 3248 cm^{-1} 'de orta şiddetli ve karakteristik O-H bandı bulunmaktadır. 2984, 2960, 2931, 2881 ve 2864 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait pikler yer almaktadır. 1641 cm^{-1} 'de yapıda yer alan ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesinden kaynaklı, şiddetli bir pik görülmektedir (çıkış maddesi olarak kullanılan dietil N-bütül iminodiasetatta ise C=O grubuna ait gerilme piki 1747 cm^{-1} 'de bulunmaktaydı). 1467-1305 cm^{-1} 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmelerine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1262 cm^{-1} 'de ester C-O-C asimetrik gerilmesine ait orta şiddetli bir pik ve 1126 cm^{-1} 'de, şiddetli ester C-O-C simetrik gerilmeleri yer almaktadır. Spektrum, ürünün yapısı ile uyumludur.

Kütle spektrumunda (EK 14); dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilata ait (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_6$, m.k: 299.1) 299.1 (% 28 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Spektrumdaki temel pik, yapıdaki ester grubundan 45 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması sonucunda oluşan 253.0 kütleli ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5$)⁺ 'a ait olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, yapıdaki diğer ester grubundan da $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması ile 207.0 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_4$)⁺ görülmektedir. Ardından yapıdan karbonil (C=O) grubuna denk gelen 28 kütleli birimin ayrılması ile 179.0 kütleli ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3$)⁺ ve

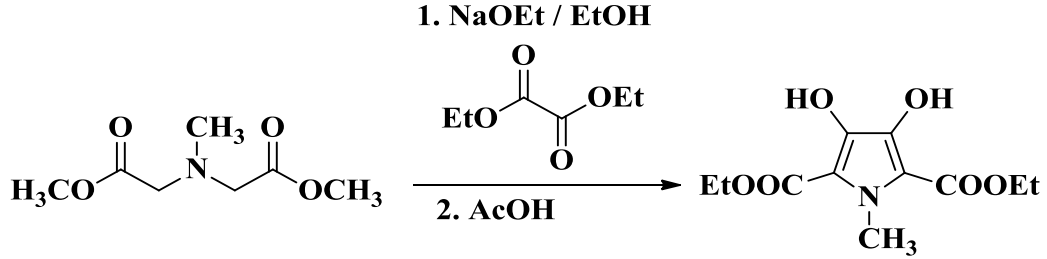
ikinci karbonil grubunun da çıkması ile 150.9 kütleli $(C_8H_{12}NO_2)^+$ 'nın görülmesi, ürün yapısını destekleyen verilere sahip olduğumuzu kanıtlamaktadır.



Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu gözden geçirilirse (EK 15); 0.90 ppm'de yer alan üçlü pik (3H, $J=7.2$ Hz) bütül grubunun Ha hidrojenlerine aittir. 1.30 ppm kimyasal kayma değerine sahip pik ise, bütül grubunun ucunda yer alan metil grubuna komşu Hb protonlarına aittir ve komşu Ha ve Hd protonlarının etkisiyle altıya yarılmış (2H, $J=8.0$ Hz) olarak görülmektedir. Ester fonksiyonlu grubuna ait Hc metil protonları ise 1.40 ppm'de üçe yarılmış (6H, $J=6.8$ Hz) olarak bulunmaktadır. Bütül grubunda bulunan Hd metilen protonları komşu Hf ve Hb protonlarının etkisiyle, beşe yarılmış (2H, $J=7.6$ Hz) olarak 1.60 ppm'de görülmektedir. 4.40 ppm'de ise, ester grubunun He metilen protonları, Hc protonları ile etkileşerek dörde yarılmış (4H, $J=7.2$ Hz) olarak yer almaktadır. Azot atomuna doğrudan bağlı olan Hf protonları ise, beklenildiği gibi 4.50 ppm'de (2H, $J=7.8$ Hz) yer almaktadır. Son olarak, pirol halkasının 3 ve 4 konumlarında yer alan hidroksil gruplarına ait Hg protonları (2H) 7.8 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. 1H -NMR spektrumu yapıyla tam olarak uyumludur.

Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın eldesi için, N-bütül homologuna benzer bir yöntem izlenmiştir. Tepkimede reaktif olarak dimetil N-metil iminodiasetat ve dietil okzalat kullanılarak, sıcak su banyosu içerisinde dört saat boyunca sürdürülmüştür. Tepkime sonlanırken, magnetik balığın karışmasını engelleyecek kadar yoğun, parlak sarı renkli katı çökmüştür. Buzlu su eklenen karışım, asetik asit ilavesiyle pH:5'e ayarlanmıştır. Pamuk görünümüne sahip, krem renge katılar vakumda süzme ile ayrılıp, ham ürün asetondan yeniden kristallendirilmiştir. Bileşiğin erime noktası 93-

95°C olarak belirlenmiştir. Kristallendirme işlemini sonucunda elde edilen nihai ürün verimi %68 olarak hesaplanmıştır.

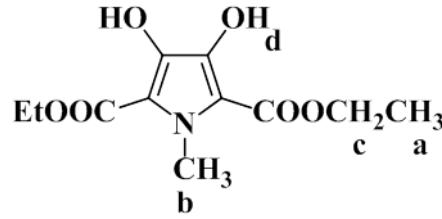


Nihai ürünün yapı analizi için alınan FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR spektrumları değerlendirildiğinde, tepkime ortamında baz olarak NaOEt, çözücü olarak etil alkolün kullanılması sebebiyle, pirol halkasına sahip ürünün meydana geldiği kondenzasyon tepkimesi beraberinde, ester değişmesi (transesterifikasyon) tepkimesinin de yürüdüğü ve nihai ürün olarak dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın meydana geldiği belirlenmiştir.

İzole edilen ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 16); 3415 ve 3282 cm⁻¹'de orta şiddetli ve karakteristik özellikte O-H bandı görülmektedir. 2973, 2937 ve 2874 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1708 ve 1658 cm⁻¹'de yapıda yer alan ester gruplarına ait C=O grubu gerilmesinden kaynaklı, şiddetli bir pik görülmektedir (çıkış maddesi olarak kullanılan dimetil N-metil iminodiasetatta ise C=O grubuna ait gerilme piki 1737 cm⁻¹'de yer almaktaydı). 1491-1321 cm⁻¹'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmelerine ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1232 cm⁻¹'de ester C-O-C asimetric gerilmesine ait orta şiddetli bir pik ve 1104 cm⁻¹'de, şiddetli ester C-O-C simetric gerilmeleri yer almaktadır. Ürün yapısı FT-IR spektrumu ile uyum göstermektedir.

Kütle spektrumunda (EK 17); dietil 1-bütül-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilata ait (M⁺, C₁₁H₁₅NO₆, m.k: 257.1) 257.1 (% 37 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Yapıda yer alan ester grubundaki C₂H₅ grubunun ayrılması ile meydana gelen ve 228.0 kütleli (C₉H₁₀NO₆)⁺ bağıl bolluğu çok düşük olmasına rağmen

görülmektedir. Yüksek bağıl bolluğa sahip ve 211.1 kütleli $(C_9H_{10}NO_5)^+$, ester grubundan 45.0 kütleli C_2H_5O 'nun ayrılması sonucunda oluşmaktadır. 211.1 kütleli sahip parçalanma ürününden ikinci ester grubunda yer alan C_2H_5 grubunun ayrılması ile oluşacak 182.1 kütleli $(C_7H_5NO_5)^+$, düşük bağıl bolluğa sahip bir pik olarak yer almaktadır. Spektrumdaki temel pik ise, 211.1 kütleli $(C_9H_{10}NO_5)^+$ ara yapısının oluşmasını takiben, yapıdaki ikinci ester grubunun 45.0 kütleli C_2H_5O 'nun ayrılması sonucunda meydana gelen 165.1 kütleli $(C_7H_5NO_4)^+$ 'e aittir. Bu parçalanmaların devamında, karbonil (C=O) grubuna denk gelen 28 kütleli birimin ayrılması ile 137.1 kütleli $(C_6H_5NO_3)^+$ ve ikinci karbonil grubunun ayrılması ile 110.1 kütleli $(C_5H_5NO_2)^+$ 'nin oluştuğu da gözlemlenmektedir. Dolayısıyla, moleküldeki bu parçalanma ürünlerinin varlığının belirlenmesi, yapıyı desteklemektedir.



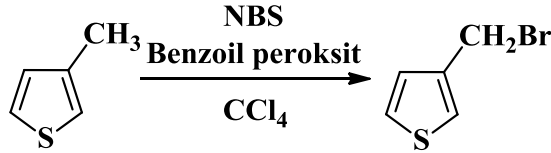
Simetrik bir yapıya sahip olan dietil 1-metil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın, $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu incelenecek olursa (EK 18); 1.40 ppm'de yer alan üçlü pik (6H, $J=6.8$ Hz) ester grubunda yer alan Ha metil protonlarını göstermektedir. 3.97 ppm'de gözlemlenen tekli pik (3H), azota doğrudan bağlı olan metil grubuna ait Hb protonlarına aittir. Kimyasal kayma değeri 4.41 ppm olan Hc protonları, komşusu olan Ha protonlarıyla eşleşerek dörde yarılmış (4H, $J=7.1$ Hz) olarak görülmektedir. 7.60 ppm'de görülen tekli pik ise, pirol halkasının 3 ve 4 konumlarına bağlı olan hidroksil gruplarının Hd protonlarına (2H) aittir. Bileşiğin 1H -NMR spektrumu yapıyı desteklemektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmalarla birlikte, hedef monomerlerin sentezinde kullanılacak, pirol ve tiyofen heterohalkalı sistemlerini oluşturan; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilat ve dietil 1-metil-3,4-

dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın eldesi için kullanılacak deney koşulları başarılı bir şekilde optimize edilmiştir.

Tezin bu bölümünde, yukarıda sentezi gerçekleştirilen tiyofen ve pirol türevi bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri incelenecek olan, yapılarında halojen veya tosilat grupları gibi kolay ayrılabilir gruplar taşıyan bileşiklerin sentezi ve deneyler sonucunda izole edilen ürünlerin yapı analizleri ile ilgili spektral veriler değerlendirilecektir.

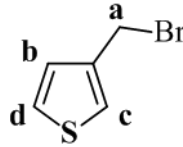
3-Brommetiltiyofen sentezi, 3-metiltiyofenin radikalik bromlanması ile gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, aromatik elektrofilik yer değiştirme mekanizması üzerinden, tiyofen halkasının bromlanması ile meydana gelebilecek olası yan ürünleri en aza indirecek şekilde tepkime koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, radikalik tepkime şartlarına uygun, inert bir çözücü olan CCl₄'ün çözücü olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bromlama aracı olarak N-bromsüksinimit (NBS), radikal başlatıcı olarak ise benzoil peroksit kullanılmıştır.



Tepkime koşulları optimize edilirken, sıcak yağ banyosu içerisinde, öncelikli olarak 3-metiltiyofenin karbontetraklorür içerisindeki çözeltisinin geri soğutucu altında kaynatılmasının, ardından reaktiflerin ve katalizörün ortama küçük parçalar halinde ilave edilmesinin tepkimenin daha yüksek verimle sonuçlanmasında ve yan ürün olarak meydana gelen 2-brom-3-metiltiyofen oranının düşürülmesinde etkili olduğu belirlenmiştir. Tepkime İTK ile takip edilerek, 3-metiltiyofenin tükendikten sonra sonlandırılmıştır. Yan ürün olarak meydana gelen 2-brom-3-metiltiyofen ile nihai ürün olan 3-brommetiltiyofenin R_f değerleri sırasıyla 0.45 ve 0.70 olarak bulunmuştur. Bileşikler birbirinden sorunsuz bir biçimde, vakum damıtması ile ayrılabilmiştir. Hedef ürünün vakum damıtması esnasında belirlenen kaynama noktası (90°C/10 mmHg) literatür verilerinde (Lesuer, 1948) yer alan kaynama noktası ile (70°C/2 mmHg) uyum

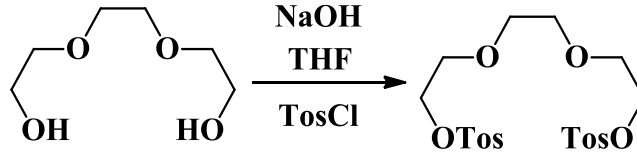
göstermektedir. Lakrimatör ve korozif özelliğe sahip olan 3-brommetiltiyofenle çalışırken, tepkime balonunun ve diğer ilgili malzemelerin çeker ocak dışarısına çıkartılmamasına özen gösterilmiştir. Saf bileşiğin, derin dondurucu bölmesinde ve alüminyum folyo ile sarılı olarak, N₂ gazı geçirilmiş kapaklı bir şişede saklanmasına rağmen, kısa süre içerisinde bozunmaya uğradığı ve yeşil renkli, koyu bir kıvam aldığı belirlendiği için, bu bileşikle ilgili gerçekleştirilecek deneyler, vakum damıtması ile saflaştırılan ürünün, vakit kaybetmeden tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin kütle spektrumu incelenecek olursa (EK 19); 3-brommetiltiyofene ait (M⁺, C₅H₅BrS, m.k: 175.9) 177.9 kütleli (M+2)⁺ izotop piki %51 bağıl bolluğa sahip olarak gözlemlenmektedir. 175.9 kütleli molekül iyon piki ise yine %51 bağıl bolluğuna sahiptir ve [(M+2)⁺/M⁺]=1 olması, yapıda bir tane Br bulunduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. Parçalanmalar incelendiğinde yapıdan bromun ayrılması ile temel pik olan 97.0 kütleli (C₅H₅S)⁺ görülmektedir. Tiyofenin 3 konumuna bağlı metilen grubunun ayrılmasıyla meydana gelen (C₄H₃S)⁺ 82.9 kütleli pik şeklinde bulunmakta ve yapı analizi sonucu, 3-brommetiltiyofen ile uyum sağlamaktadır.



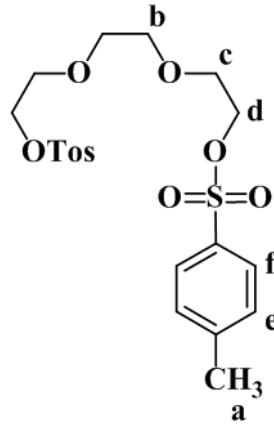
3-Brommetiltiyofenin, CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (EK 20); 4.50 ppm'de yer alan tekli pikin (2H) alifatik Ha metilen grubuna ait olduğu görülmektedir. Nihai üründeki tiyofen halkasına ait Hb, Hc ve Hd hidrojenlerinin, kimyasal çevrelerinin farklı olması nedeniyle, kimyasal kayma değerlerinin de farklılaşması beklenmektedir. Hb ve Hd protonlarının komşu olması sebebiyle birbirleriyle eşleşerek ikili pik vermeleri, Hc protonunun ise komşuluğunda eşleşeceği herhangi bir proton bulunmaması sebebiyle tekli pik şeklinde görülmesi gerekmektedir. Nitekim ürünün ¹H-NMR spektrumunda da Hb protonu 7.06 ppm'de Hd ile etkileşmesi sonucu ikili pik olarak, Hc protonu 7.20 ppm'de tekli pik olarak, yine Hd protonu 7.30 ppm'de komşu Hb protonu ile eşleşerek ikili pik olarak bulunmaktadır. Bileşiğin yapısı ile spektrum uyum içerisinde.

2,2'-(Etilendioksi)dietyl ditosilat; trietilen glikolün, p-toluensülfolil klorür ile oda sıcaklığında ve oldukça iyi verimlerle yürüyen tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. Bu tepkimenin gerçekleştirilmesindeki amaç, trietilen glikolde yer alan hidroksil gruplarını daha kolay ayrılabilen bir gruba çevirerek, bileşiğin kullanılacağı nükleofilik yer değiştirme tepkimesindeki etkinliğini arttırmaktır.



Deneyde, trietilen glikolün THF içerisindeki homojen çözeltisine, doymun NaOH çözeltisi eklenerek, asidik karakterdeki hidroksil grubu protonları kopartılmış ve bileşiğin in-situ olarak disodyum tuzu hazırlanmıştır. Hemen akabinde, trietilen glikolün 3 eşdeğer katı kadar p-toluensülfolil klorür azar azar eklenmeye başlanmış ve tepkime reaktif ilavesini takiben üç saat süresince oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Tuz-buz banyosu içerisinde, derişik HCl ilavesi yapılarak ortamdandan çökerek ayrılan ham ürün vakumda süzülerek, yeniden kristallendirme işlemini metil alkolden gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin erime noktası 80-82°C olarak belirlenmiştir. Nihai ürün verimi ise %80 olarak hesaplanmıştır.

İzole edilen bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 21); 3111 cm^{-1} 'de tosil grubunda yer alan aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 2918, 2867 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1450 cm^{-1} 'de şiddetli alifatik C-H eğilmeleri yer almaktadır. 1131 ve 1101 cm^{-1} 'de S=O gerilmelerine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1061 ve 1036 cm^{-1} 'de eter grubuna ait C-O gerilmeleri gözlemlenmektedir. Analiz sonucu, 2,2'-(etilendioksi)dietyl ditosilat yapısını desteklemektedir.



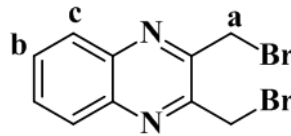
2,2'-(etilendioksi)diethyl ditosilatın CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (EK 22); tekli pik olarak 2.40 ppm'de gözlemlenen pikin aromatik halkaya bağlı Ha metil grubuna (6H) aittir. 3.50 ppm'de görülmekte olan tekli pik ise, simetri düzlemi sebebiyle komşu karbondaki yer alan protonlarla eşleşmeye uğramamış olan ve köprü metilen gruplarına ait Hb protonlarına (4H) aittir. 3.60 ppm'de üçlü pik ile bir diğer köprü metilen grubunda yer alan Hc protonları (4H) görülmektedir. Komşusu olan Hd protonları tosilat grubuna bağlı bulunduğu için, kimyasal kayma değerleri farklılık göstermektedir. Buna göre Hd protonları da 4.10 ppm'de üçlü pik olarak (4H) spektrumda yer almaktadır. Yapıdaki aromatik hidrojenlerden He protonları (4H) 7.30 ppm'de ikili pik olarak ve sülfonat grubuna komşu olan Hf protonları (4H) ise 7.80 ppm'de ikili pik şeklinde görülmektedir.

2,3-Bis(brommetil)kinoksalin sentezi 1,2-diaminobenzen (o-fenilendiamin) ile 1,4-dibrom-2,3-bütandionun kondenzasyon tepkimesi sonucunda, yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Kriyostata bağlı çift cidarlı özel yapım bir balon içerisine 1,4-dibrom-2,3-bütandion çözeltisi alınarak, üzerine damla damla 1,2-diaminobenzen çözeltisi ilave edilmiştir. 0°C 'de gerçekleştirilen tepkimeye, reaktif ilavesinin bitmesinin ardından bir saat daha aynı sıcaklıkta devam edilmiştir. Oluşan ham ürün, süzülerek ayrılmış ve soğuk etil alkol ile yıkanmıştır. Bileşiğin erime noktası 150°C olarak belirlenmiştir ve literatürdeki erime noktası ile (152°C) uyumludur. Ürün verimi %82 olarak hesaplanmıştır.

Tepkime gerçekleştirilirken; 1,2-diaminobenzenin etil alkoldeki çözünürlüğünün zayıf olması sebebiyle, sıcak su banyosu kullanarak homojen çözeltisinin hazırlanması gerekmiştir. Aynı zamanda bu durum, reaktiflerin eklenme sıralarını da belirleyici unsur olmuştur ve soğukta hazırlanan 1,4-dibrom-2,3-bütandion çözeltisinin üzerine, taze hazırlanmış 1,2-diaminobenzen ilave edilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumu gözden geçirildiğinde (EK 23); 3019 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmelerine karşılık gelen zayıf absorpsiyon piki görülmektedir. 2978 ve 2901 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H gerilmeleri yer almaktadır. 1456 cm^{-1} 'de orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenirken, 764 cm^{-1} 'de şiddetli aromatik C-H eğilmeleri bulunmaktadır.

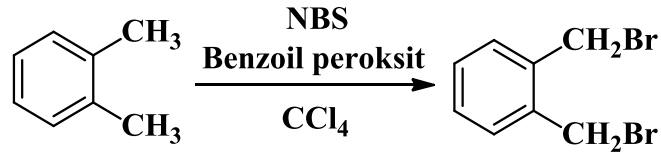
Kütle spektrumunda (EK 24); 2,3-bis(brommetil)kinoksaline ait (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$, m.k: 313.9) 315.9 kütleli ($\text{M}+2$)⁺ izotop piki %16 bağıl bolluğa sahip olarak gözlemlenmektedir. Yapıda iki tane bromun bulunduğu; 313.9 kütleli M^+ molekül iyon pikinin %8, 317.9 kütleli ($\text{M}+4$)⁺ izotop pikinin de %8 bağıl bolluğa sahip olarak, 1:2:1 oranında spektrumda yer alması ile kanıtlanmaktadır. Yapıdan A_5 türü bölünmeyle bir bromun ayrılması ile 235.0 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_2$)⁺ meydana gelmektedir. İzotop oranlarının 1:1 olması, parçalanma ürününde bir tane brom olduğunu göstermektedir. Yapıdan bir tane daha brom ayrılması ile 156.0 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)⁺ oluşmaktadır ve izotop pikleri değerlendirildiğinde, yapının brom içermediği görülmektedir. Devam eden parçalanmalarda, yapıdan toplamda 28.0 kütleli iki tane CH_2 grubunun ayrılmasıyla geriye 129.1 kütleli ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$)⁺ kinoksalin halka sistemi kalmaktadır. Sonuç olarak, elde edilen veriler, bileşiğin yapısını desteklemektedir.



2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK 25); 4.90 ppm'de görülen tekli pik H_a metilen protonlarına (4H) aittir. Aromatik H_b protonları (2H) ikili pik olarak 7.80 ppm'de ve yine aromatik H_c protonları (2H) ikili

pik olarak 8.10 ppm'de gözlemlenmiştir. Spektrum bileşiğin yapısıyla uyum içerisindedir.

1,2-Bis(brommetil)benzen eldesi için çıkış maddesi olarak o-ksilen kullanılmıştır. Aromatik halkaya bağlı bulunan iki metil grubunun da radikalik mekanizma üzerinden bromlanma tepkimesi, apolar karakterde ve inert karbontetraklorür içerisinde, bromlama aracı olarak N-bromsüksinimit (NBS), radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şiddetli lakrimatör özelliğe sahip ham ürünün, çeker ocakta muhafaza edilmesine özen gösterilmiştir. Krem renginde katıların yeniden kristallendirme işlemi dietil eter ile gerçekleştirilmiştir. Kristallendirme sonrası elde edilen beyaz renkli iri kristallerin erime noktası 95°C olarak belirlenmiştir ve literatür verileriyle (99°C) uyumludur.

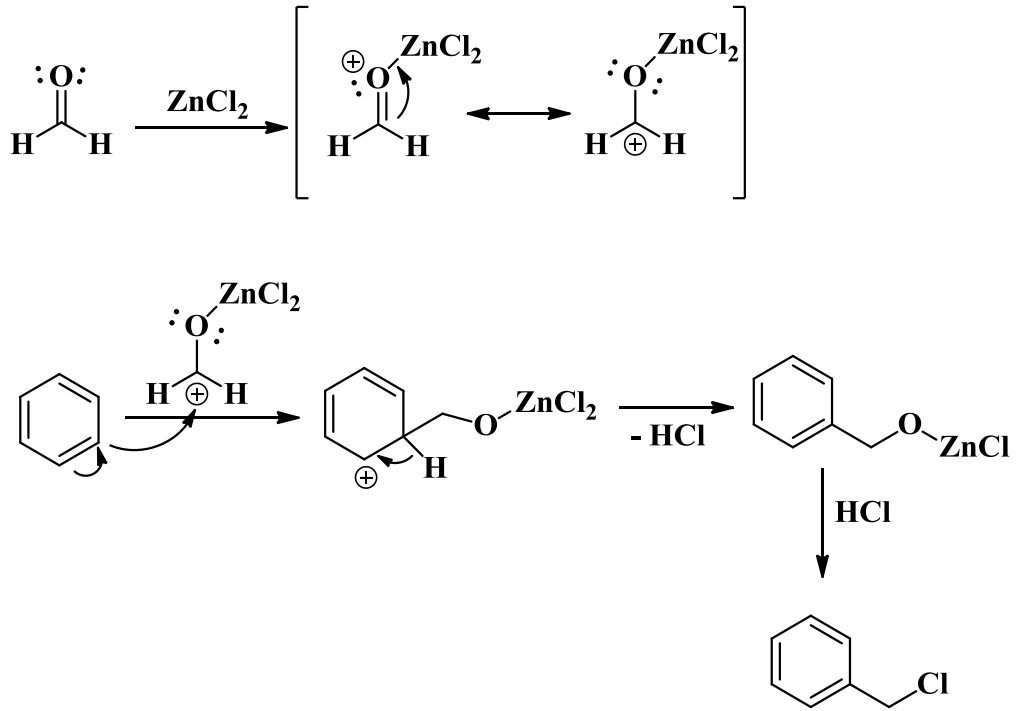


1,2-Bis(brommetil)benzenin FT-IR spektrumu incelenecek olursa (EK 26); 3052 ve 3021 cm⁻¹'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri tayin edilmektedir. 2965 cm⁻¹'de ise alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pik bulunmaktadır. Alifatik C-H gerilmeleri ise 1489 cm⁻¹'de orta şiddetli absorpsiyon pikleri olarak yer almaktadır. 768 cm⁻¹'de şiddetli aromatik C-H eğilmesine ait pik görülmektedir.

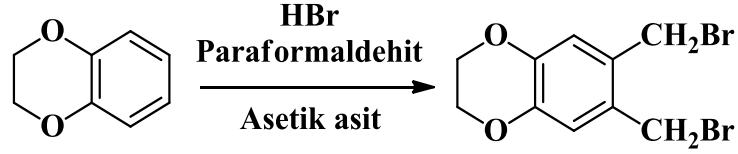
Kütle spektrumunda (EK 27); 1,2-bis(brommetil)benzene ait (M⁺, C₈H₈Br₂ m.k: 262.0) 264.0 kütleli (M+2)⁺ izotop piki %11 bağıl bolluğa sahip olarak yer almaktadır. Bileşikte iki tane bromun bulunduğu; 262.0 kütleli M⁺ molekül iyon pikinin %5.5 266.0 kütleli (M+4)⁺ izotop pikinin de %5.5 bağıl bolluğa sahip olarak, 1:2:1 oranında spektrumda bulunması ile saptanmaktadır. A₅ türü bölünmeyle bir bromun ayrılması ile 183.1 kütleli (C₈H₈Br)⁺ meydana gelmektedir. İzotop oranlarının 1:1 olması, parçalanma ürününde bir tane brom olduğunu kanıtlamaktadır. Yapıdan bir bromun daha ayrılması ile spektrumdaki temel pik olan 104.2 kütleli (C₈H₈)⁺ oluşmaktadır ve

izotop pikleri değerlendirildiğinde, parçalanma ürününde bromun olmadığı görülmektedir. Süregelen parçalanmalarda, yapıdan toplamda 28.0 kütleli iki tane CH₂ grubunun ayrılmasıyla 78.2 kütleli (C₆H₆)⁺ benzen halka sistemi kalmaktadır. Spektrum, yapı ile uyum göstermektedir.

Literatürde yer almayan, özgün bir molekül olan 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın sentezi için, çıkış maddesi olarak 1,4-benzodioksanın kullanılması ve bu amaçla brommetilleme tepkimesinden yararlanılması düşünülmüştür. Literatürde, aromatik bileşiklerin halometilleme tepkimelerine, ZnCl₂ veya TiCl₄ gibi Lewis asitlerinin katalizörlüğünde gerçekleştirilen Blanc ve Quillet tepkimeleri örnek verilebilir (Fang, 2008). Bu tepkimeler; formaldehit, HCl ve katalizör varlığında, aşağıda kısaca özetlenen mekanizmaya göre ilerlemektedir.



Tepkimede, herhangi bir katalizör kullanımına gerek duyulmaksızın, hidrojen bromürün asetik asit içerisindeki çözeltisi (%33'lük), paraformaldehit ve çözücü olarak da buzlu asetik asit kullanılmıştır.

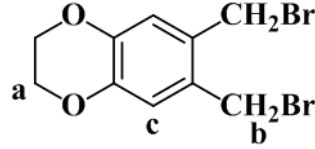


Deneyleerde; azot atmosferi altında, su - buz banyosu içerisinde; 1,4-benzodioxan ve buzlu asetik asit çözeltisine damla damla hidrojen bromür ilave edilmiştir. Tepkime İTK ile takip edilmiştir. Reaktif ilavesini takiben kırk sekiz saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılan sistem, ham ürünün ortamdan çökerek ayrılmasıyla sonlandırılmış ve diklormetandan kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Nihai ürünün erime noktası 138-139°C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %87 olarak hesaplanmıştır. Deney koşulları optimize edilirken, reaktiflerin katma sırası, tepkime sıcaklığı ve süre ile ilgili parametreler değiştirilerek, çok sayıda deneme gerçekleştirilmiştir.

6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın FT-IR spektrumu gözden geçirildiğinde (EK 28); 3010 cm^{-1} 'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 2985, 2938, 2901 ve 2884 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1439 cm^{-1} 'de şiddetli alifatik H gerilmeleri bulunmaktadır. 1065 cm^{-1} 'de ise şiddetli eter grubuna özgü C-O simetrik gerilmesi bulunmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 29); 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksana ait (M^+ , $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, m.k: 320.0) 322.0 kütleli ($M+2$)⁺ izotop piki %11 bağıl bolluğa sahip olarak yer almaktadır. İki tane brom bulunan yapıda, 320.0 kütleli M^+ molekül iyon piki %5.5, 324.0 kütleli ($M+4$)⁺ izotop piki ise %5.5 bağıl bolluğa sahiptir. İzotop oranlarının 1:2:1 oranında bulunması, yapıdaki bromların sayısının iki olduğunu da ispatlamaktadır. Yapıdan A_5 türü bölünmeyle bir bromun ayrılması sonucunda 241.1 kütleli ($C_{10}H_{10}BrO_2$)⁺ meydana gelmektedir. Parçalanma ürününün izotop oranı değerlendirildiğinde 1:1 olduğu saptanmıştır. Bu da yapısında bir tane brom bulunduğunu doğrulamaktadır. Parçalanmanın devam etmesiyle, bir bromun daha ayrılması durumunda oluşması beklenen 162.1 kütleli ($C_{10}H_{10}O_2$)⁺'de temel pik olarak görülmektedir. İzotop piklerinin incelenmesi durumunda, parçalanma ürününün brom içermediği belirlenebilmektedir. Devam eden parçalanmalarda, 28.0 kütleli iki adet CH_2 grubunun ayrılmasıyla 134.1 kütleli ($C_8H_6O_2$)⁺; 1,4-

benzodioksan halka sistemi görülmektedir. Yapı analizi, bileşik ile uyum göstermektedir.



Bileşiğin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (EK 30); 4.20 ppm'de görülen tekli pik, benzodioksan halkasında yer alan ve simetri düzlemi sebebiyle birbirleriyle etkileşmeyen Ha metilen protonlarına (4H) aittir. Brommetil grubunda yer alan Hb protonları (4 H) tekli pik olarak 4.60 ppm'de görülmektedir. Aromatik Hc protonları (2H) ise yine tekli pik olarak 6.90 ppm'de yer almaktadır.

1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen sentezi, iki basamaklı bir tepkime dizisi sonucunda başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. İlk etapta, ticari olarak temin edilen 1,2-dihidroksibenzen (katekol) ve 2,5 eşdeğer mol n-bütül bromürün, Williamson eter sentezine uygun olarak gerçekleşen tepkimesi sonucunda, 1,2-dibütoksibenzen yüksek verimle elde edilmiştir. Tepkime S_N2 mekanizması üzerinden yüreyeceği için; 1,2-dihidroksibenzen polar aprotik bir çözücü olan DMF içerisinde çözülmüştür. Bileşiğin nükleofilik gücünü arttırabilmek için K₂CO₃ ilavesiyle, in-situ olarak tuzu hazırlanmıştır. Reaktif olarak kullanılan n-bütül bromürün damla damla ilave edilmesinin ardından, tepkimeye on saat boyunca 90°C'de devam edilmiştir. Tepkimenin gidişatı İTK ile kontrol edilerek, çıkış maddesi olarak kullanılan 1,2-dihidroksibenzenin ortamda kalmadığı saptandığında, deney sonlandırılmıştır. Karışıma su eklenerek, DCM ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz sırasıyla doygun NaOH, NaCl çözeltileriyle ve saf su ile yıkanmıştır. Ham ürün vakum damıtması ile saflaştırılmıştır. Bileşiğin kaynama noktası 135°C (15 mmHg) olarak belirlenmiştir. Nihai ürün verimi ise %78 olarak hesaplanmıştır.

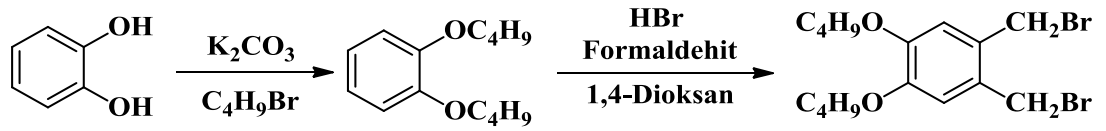
Tepkime esnasında, reaktif olarak kullanılan n-bütül bromürün ortalama 2,5 eşdeğer mol olarak alınmasının, yan ürün olarak meydana gelen 2-bütoksifenol yan ürününün oranını

azaltmakta etkili olduğu saptanmıştır. Yine tepkime süresinin, optimize edilen koşullardan daha kısa tutulması durumunda, oluşan yan ürün miktarının arttığı belirlenmiştir. Kaynama noktası farklılığından yararlanılarak iki ürün birbirinden kolaylıkla ayrılabilmiştir.

İzole edilen bileşiğin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 31); 3062 ve 3034 cm^{-1} 'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri yer almaktadır. 2954, 2929 ve 2860 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1500 cm^{-1} 'de şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. şiddetli eter C-O simetrik gerilmesi ise 1124 cm^{-1} 'de görölmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 32); 1,2-dibütoksibenzene ait (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, m.k: 222.2) 222.2 (%19 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Parçalanmalar değerlendirilecek olursa; A_5 türü bölünme ile yapıdan 57.0 kütleli C_4H_9 grubunun ayrılması sonucunda 166.2 kütleli $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2)^+$ meydana gelmektedir. Yine benzer bir bölünme ile ikinci C_4H_9 grubunun ayrılması, spektrumda temel pik olan 110.1 kütleli $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^+$ 'yı oluşurmaktadır. Başka bir ifadeyle, spektrum bileşiğin yapısı ile uyum göstermektedir.

Hedef bileşiğin sentezi için ikinci basamakta, brommetilleme tepkimesi yürütölmüştür. Deneyde; substrat olarak kullanılan 1,2-Dibütoksibenzenin, 1,4-dioksan içerisindeki homojen çözeltilisine, buz banyosu içerisinde, formaldehit (%37'lik), ve HBr (%32'lik sudaki çöz.), damla damla ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında ortalama on saat boyunca karıştırıldıktan sonra, ortamdan çökerek ayrılan ham ürün dietil eterde çözümlenerek, saf su ilave edilerek ekstraksiyon işlemi gerçekteşirilmiştir. Organik faz tepkimeye girmeden kalan bileşenlerin bertaraf edilmesi için sırasıyla doygun NaHCO_3 , NaCl çözeltileri ve saf su ile yıkanmıştır. İzole edilen sarı – krem renkli ham ürün, soğuk etil alkolle yıkanmıştır. Bileşiğin erime noktası 115°C olarak belirlenmiştir. Verim ise %65 olarak hesaplanmıştır.



1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin FT-IR spektrumunda (EK 33); 3074 ve 3028 cm^{-1} de zayıf aromatik C-H gerilmeleri bulunmaktadır. 2954, 2927, 2872 ve 2856 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1195 cm^{-1} de ise, şiddetli eter grubuna özgü C-O simetrik gerilmesi bulunmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 34); 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzene ait (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2$, m.k: 406.0) 408.0 kütleli ($\text{M}+2$)⁺ izotop piki %8 bağıl bolluğa sahip olarak görülmektedir. Yapıda iki tane brom bulunmaktadır ve bu durum, 406.0 kütleli M^+ molekül iyon pikinin %4, 410.0 kütleli ($\text{M}+4$)⁺ izotop pikinin %4 bağıl bolluğa sahip olması ile kanıtlanmaktadır. İzotop oranlarının 1:2:1 oranında bulunması, iki brom atomunun varlığını ispatlamaktadır. Yapıdan A_5 türü bölünmeyle bir bromun ayrılması sonucunda 327.2 kütleli ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrO}_2$)⁺ meydana gelmektedir. Parçalanma ürününün izotop oranı, 1:1 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, bu durum, yapısında bir tane brom atomu bulunduğunu göstermektedir. Yapıdan diğer bromun da ayrılmasıyla, 248.2 kütleli ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$)⁺ oluşmaktadır ve spektrumda bağıl bolluğu düşük, tekli pik olarak görülmektedir. Ayrıca, 327.2 kütleli ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrO}_2$)⁺ yapısından 56.0 kütleli C_4H_9 grubunun ayrılmasına denk gelen 271.1 kütleli ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$)⁺ de gözlemlenmektedir. Temel pik olan 215.0 ise; 271.1 kütleli ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$)⁺ den 56.0 kütleli ikinci C_4H_9 grubunun ayrılması ile elde edilmektedir. Spektrumdan elde edilen veriler, bileşiğin yapısını desteklemektedir.

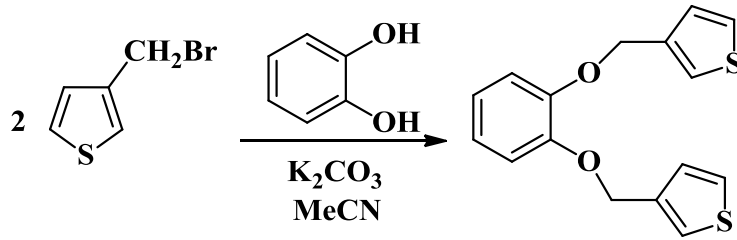


İzole edilen bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelenecek olursa (EK 35); 0.90 ppm'de bütoksi grubunun uç metil grubuna ait H_a protonları üçe ayrılmış

olarak (6H, J=7.2 Hz) görülmektedir. 1.50 ppm'de Hb metilen protonları (4H, J=7.4 Hz) komşu Ha ve Hc protonlarının etkisiyle altıya yarılmış olarak bulunmaktadır. Yine bütoksi grubunda yer alan Hc metilen protonları (4H, J=7.4 Hz) ise 1.80 ppm'de beşe yarılmış olarak gözlemlenmektedir. Hd metilen protonları ise komşu Hc protonları ile etkileşerek üçlü pik olarak 4.00 ppm'de (4H, J=7.1 Hz) bulunmaktadır. Brommetil grubunda yer alan He metilen protonları ise, 4.60 ppm'de tekli pik (4H) olarak görülmektedir. Son olarak, aromatik halkaya ait eşdeğer Hf protonları ise 6.80 ppm'de tekli pik (2H) olarak yer almaktadır. Bileşiğin yapısı ile spektral verileri uyumludur.

5.2 Eter Köprülü Tiyofen ve Pirel Türevlerinin Sentezi

5.2.1 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin (Monomer-1, M₁) sentezi



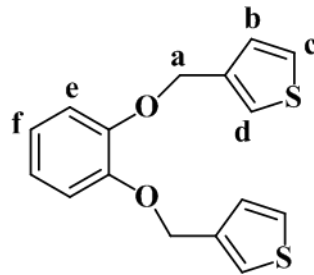
Tez kapsamında sentezi hedeflenen tiyofen türevi monomerlerin ilk örneği olan 1,2-bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzen; tek basamakta ve iyi bir verimle elde edilmiştir. Nihai ürünün yapısında yer alan iki tiyofen biriminin de 2 ve 5 konumlarında herhangi bir süstitüentin yer almayor olması, Monomer-1'in elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeye uygun bir aday olmasını sağlamıştır. Tepkime nükleofilik yer değiştirme mekanizmasına göre (S_N2) yürümektedir. Dolayısıyla, çözücü olarak polar aprotik karakterde asetonitrilin (MeCN) kullanılması tercih edilmiştir.

Azot atmosferi içerisinde yürütölen tepkimede, 1,2-dihidroksibenzenin asetonitril içerisindeki çözeltisine K₂CO₃ eklenmesiyle, dipotasyum tuzuna çevrilerek nükleofilik etkinliği arttırılmıştır. Tepkime, önceki bölümde sentezi detaylı bir biçimde aktarılan, taze damıtılmış 3-brommetiltiyofenin ilavesiyle, sıcak su banyosu içerisinde, 60°C'de,

sekiz saat sürdürülmüştür. Çıkış maddesi olarak kullanılan bileşiklerin tükendiği İTK ile belirlendikten sonra, karışım buzlu su içerisine dökülerek, asetik asit ilavesiyle çözeltinin pH:5'e getirilmiştir. Oluşan açık sarı renkli katılar, süzülerek asetondan kristallendirilmiştir. Bileşiğin erime noktası 145°C olarak belirlenmiştir. Nihai ürün verimi ise %75 olarak hesaplanmıştır.

1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin FT-IR spektrumu incelenecek olursa (EK 36); 3200 cm^{-1} 'de zayıf aromatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon piki bulunmaktadır. 2900 ve 2850 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler izlenmektedir. 1373 cm^{-1} 'de ise, zayıf alifatik C-H eğilme pikleri yer almaktadır. 1120 cm^{-1} 'de, eter grubuna özgü C-O simetrik gerilmesi görülmektedir.

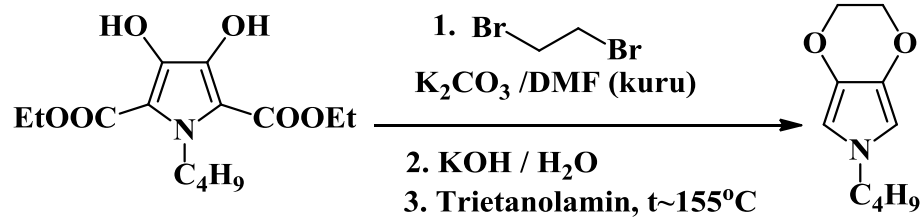
Kütle spektrumunda (EK 37); 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzene ait (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$, m.k: 302.0) 302.0 (%9 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Parçalanma eter köprüleri üzerinden başlayarak meydana gelmektedir ve 97.0 kütleli $\text{CH}_2\text{-Ty}$ 'nin (Ty: Tiyofen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$) yapıdan ayrılması sonucunda meydana gelen 207.0 kütleli $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{S})^+$ 'e denk gelmektedir. 176.9 kütleli parçalanma ürünü ise yapıdan 125 kütleli $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OS})$ ayrılması sonucunda oluşan $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{S})^+$ 'e aittir. $(\text{CH}_2\text{-Ty}, \text{C}_5\text{H}_5\text{S})^+$ 97.0 kütleli temel pik olarak gözlemlenmektedir. Parçalanmalar yapıyla uyumludur.



Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu gözden geçirildiğinde (EK 38); 5.15 ppm'de gözlemlenen tekli pik, tiyofen halkası ile eter köprüsünü oluşturan Ha metilen protonlarına (4H) aittir. Tiyofen halkasına ait Hb ve Hc protonları 6.90-7.00 ppm'de (4H) ikiye yarılmış olarak görülmektedir. Hd protonları ise 7.15 ppm'de (2H)

tekli pik olarak yer almaktadır. Benzen halkasına ait He ve Hf protonları ise 7.20-7.40 ppm aralığında sırasıyla ikili (2H) ve üçlü (2H) pik olarak gözlemlenmektedir.

5.2.2 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün (Monomer-2, M₂) sentezi



Hedeflenen pirol türevi monomerin sentezi için, üç basamaklı bir tepkime dizisinin gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Birinci basamakta, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın, ticari olarak temin edilen 1,2-dibrometan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi, polar aprotik bir çözücü içerisinde, bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Monomer-2-diester türevi, bazik ortamda hidroliz edilerek, Monomer-2-dikarboksilik asit türevi elde edilmiştir. Son basamakta, yüksek kaynama noktasına sahip inert bir çözücü olan trietanolin içerisinde, dekarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilerek, nihai ürün olan Monomer-2 izole edilmiştir.

Monomer-2-diester türevinin sentezi için gerçekleştirilen tepkimede çıkış maddesi olarak kullanılan dietil 1-bütil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın kuru DMF içerisindeki çözeltisine K₂CO₃ eklenerek, tuzu hazırlanmış ve gerçekleşecek yer değiştirme tepkimesindeki etkinliğinin artırılması hedeflenmiştir. Yağ banyosu içerisinde, 120°C’de, reaktif olarak kullanılan 1,2-dibrometan yavaş bir biçimde eklenmiştir. Tepkime altı saat boyunca İTK ile takip edilmiştir. İnce tabaka uygulamasında, verdiği spot net bir biçimde gözlemlenebilen dietil 1-bütil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın ortamda tükendiğinin saptanmasıyla, tepkime sonlandırılmıştır. Vakum damıtması ile DMF uzaklaştırıldıktan sonra karışıma buzlu su ilavesiyle oluşan parlak sarı renkli ham ürün doygun KOH çözeltisi ile yıkanmıştır.

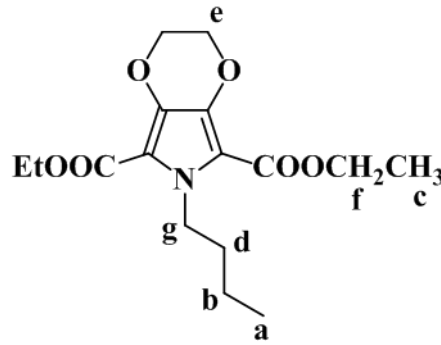
Bileşğin erime noktası 104-105°C olarak belirlenmiştir. Tepkimenin verimi ise %91 olarak hesaplanmıştır.

Tepkime koşullarının optimizasyonu için yürütülen çalışmalarda, çözücü olarak kuru DMF ve MeCN kullanılmıştır. Ancak DMF ile elde edilen ürün veriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, reaktifin 2 eşdeğer molen biraz daha fazla (~2,2-2,5 mol eşdeğeri) kullanılmasının tepkime verimini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Bileşğin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 39); 2983, 2960, 2935 ve 2874 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1714 ve 1685 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1438 cm^{-1} 'de ise şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlenmektedir. 1307 cm^{-1} 'de ester grubu C-O-C asimetric gerilmeleri, 1256 cm^{-1} 'de ise yine ester grubu C-O-C simetric gerilmeleri görülmektedir. Son olarak 1081 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetric gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 40); Monomer-2-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_6$, m.k: 325.4) 325.2 (%45 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Yapıdaki ester grubundan 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması sonucunda oluşan 280.2 kütleli ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_5$)⁺'e aittir. Düşük bağıl bolluğa sahip 268.1 piki ise 280.2 kütleli ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_5$)⁺'den 29.0 kütleli C_2H_5 grubunun çıkmasıyla elde edilmektedir. Spektrumdaki temel pik olan 252.2 ise, molekülden 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ grubunun ayrılmasına denk gelmektedir ve ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_4$)⁺ yapısında bulunmaktadır. Bu parçalanma ürününün, 280.2 kütleli ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_5$)⁺'den bir (C=O) grubunun uzaklaşması ile meydana geldiği düşünülmektedir. Yapıdaki diğer ester grubundan da 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 'in ayrılması sonucunda 178.1 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$)⁺'i meydana gelmektedir. Spektrumdaki 164.1 kütleli parçalanma ürününün, 178.1 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$)⁺'den, azot üzerinde bulunan bütül grubunun, uç metil grubunun kopması ile oluştuğu düşünülmektedir. Nitekim 151.1, 139.1 ve 124.1 pikleri de sırasıyla birer CH_2 grubuna denk gelen 13.0 kütle birimlik azalışları göstermektedir. Bileşğin yapısı ile spektrum uyum içerisindedir.

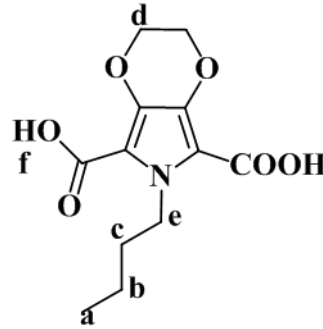
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK 41); 0.91 ppm'de bütül grubunun uç metil grubuna ait H_a protonları (3H, $J=7.6$ Hz) üçe yarılmış olarak görülmektedir. 1.30 ppm'de H_a ve H_d protonlarına komşu olan H_b protonları (2H, $J=8$ Hz), altılı pik olarak gözlemlenmektedir. Ardından ester grubuna ait H_c metil protonları 1.38 ppm'de (6H, $J=7.2$ Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Bütül grubuna ait H_d protonları 1.63 ppm'de (2H) beşli pik şeklinde bulunmaktadır.



Eter köprüsünü oluşturan metilen gruplarının H_e protonları (4H) moleküldeki simetri düzlemi sebebiyle, etkileşmeye uğramadan tekli pik olarak 4.30 ppm'de gözlemlenmektedir. Ester grubunda yer alan H_f metilen grubu protonları (4H, $J=7.6$) ise 4.35 ppm'de komşu H_c protonlarının etkisiyle dörde yarılmış şekilde yer almaktadır. Doğrudan azota bağlı olan H_g protonlarının kimyasal kayma değerinin, yapıdaki diğer protonlara kıyasla daha düşük alana kayması beklenmektedir. Nitekim spektrumda 4.66 ppm'de üçe yarılmış olarak gözlemlenen pik (2H, $J=7.6$ Hz) H_g protonlarına aittir.

İkinci basamakta, Monomer-2-diester türevinin hidroliz tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisine sıcak su banyosu içerisinde (80°C 'de) KOH çözeltisi eklenerek, beş saat boyunca ısıtılarak, karıştırılmıştır. Çıkış maddesinin tükendiğinin saptanmasıyla, tepkime sonlandırılmıştır. Etil alkol damıtıldıktan sonra kalan karışım safsızlıkları gidermek için diklormetan ile ekstrakte edilmiştir. Sulu fazın asitlendirilmesi ile oluşan krem renkli katılar süzülerek, kurutulmuştur. Bileşiğin erime noktası $170-171^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %96 olarak hesaplanmıştır.

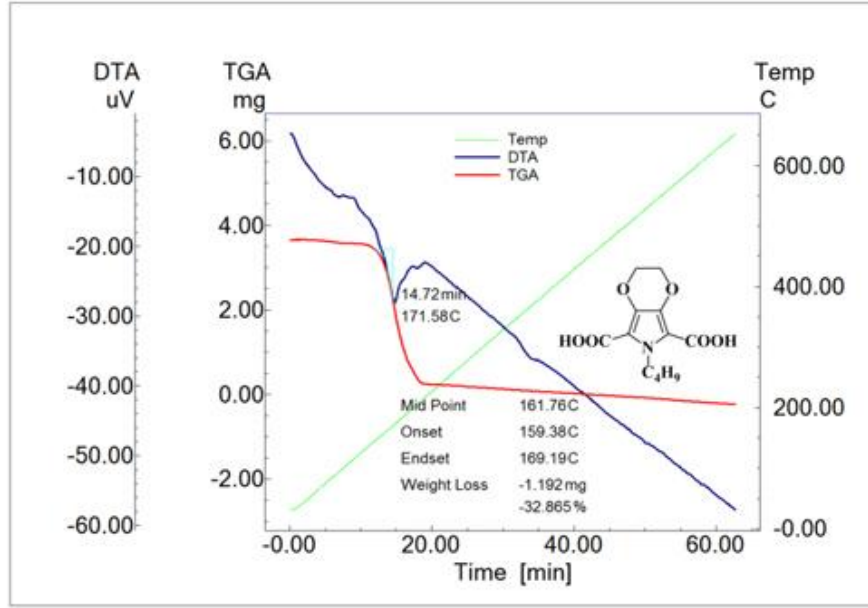
Bileşğin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 42); 3500-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2979, 2934, 2876, 2856, 2789 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait pikler yer almaktadır. 1655 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik bulunmaktadır. 1457 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi ile 1436 cm^{-1} 'de yine orta şiddetli C-H düzlem içi simetrik eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1236 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetrik gerilmesi bulunurken, 1074 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-O simetrik gerilmesi görülmektedir.



Monomer-2-dikarboksilik asitin DMSO içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu gözden geçirilecek olursa (EK 43); 0.81 ppm'de bütül grubunun uç metil grubuna ait Ha protonları üçlü pik olarak (3H, J=7.6 Hz) bulunmaktadır. Hb protonları ise 1.12 ppm'de altıya yarılmış olarak (2H, J=7.6 Hz) görülmektedir. 1.46 ppm'de Hb ve He metilen protonları ile eşleşerek beşli pik şeklinde, yine bütül grubunun bir diğer metilen grubuna ait Hc protonları (2H, J=7.6 Hz) yer almaktadır. 4.17 ppm'de molekül simetrisi sebebiyle komşu karbondaki yer alan eşdeğer protonlarla eşleşmeyen ve tekli pik olarak görülen Hd protonları (4H) gözlemlenmektedir. Son olarak, 4.60 ppm'de ise, azot atomuna doğrudan bağlı olan metilen grubuna ait He protonları (2H, J=7.6 Hz) görülmektedir.

Tepkime serisinin son basamağında, Monomer-2-dikarboksilik asit türevinin dekarboksilasyonu gerçekleştirilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklığın tam olarak belirlenmesi, yan ürün olarak meydana gelebilecek

polimerleşmenin mümkün olduğunca engellenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu işlemi gerçekleştirebilmek için, monomerlerin dikarboksilik asit türevlerinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Monomer-2-dikarboksilik asitin termogramı

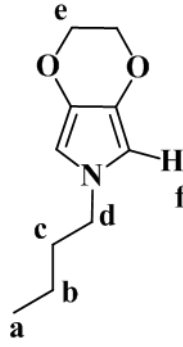
Monomer-2-dikarboksilik asit için bu veriler değerlendirilecek olursa, öncelikle diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde görülmekte olan endoterm pikten alınan ölçüme göre bileşiğin erime noktası 171.6°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 170-171°C).

Diğer taraftan, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 161-169°C aralığında (ortalama değer: 159°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %32.68'lik [(88/269.2)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu yüzden, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 155°C olarak belirlenmiştir.

Dekarboksilasyon tepkimesi için çözücü olarak, yüksek kaynama noktasına sahip ve inert trietanolamin kullanılmıştır. Tepkime balonuna Monomer-2-dikarboksilik asit türevi tek seferde konulduktan sonra, azot atmosferinde, 155°C'de yağ banyosu içerisinde, 20 dakika süreyle karıştırılmıştır. Tepkimenin takibi hem CO₂ çıkışının kontrolüyle, hem de İTK (hareketli faz: DCM) gerçekleştirilmiştir. Karışıma buzlu su ilave edilerek oluşan sarı renkli çözelti, DCM ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz NaOH çözeltisi ile yıkanarak, tepkimeye girmeden kalan çıkış maddesinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Sarı-yeşil renkli yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi tekniği (hareketli faz: DCM) ile saflaştırılmıştır. Bileşiğin sentez koşullarının optimize edildiği çalışmalar sonucunda, kısa bir süre içerisinde bozunduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bileşiğin hem spektral analiz işlemleri hem de elektrokimyasal polimerleştirme çalışmaları taze hazırlanan Monomer-2 örnekleri üzerinden, fazla zaman kaybetmeden gerçekleştirilmiştir. Tepkime verimi %36 olarak belirlenmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumu incelenecek olursa (EK 44); 2960, 2931 ve 2871 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1359 cm⁻¹'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlenmektedir. Eter grubuna karşılık gelen C-O gerilmeleri 1057 cm⁻¹'de yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 45); Monomer-2'ye ait (M⁺, C₁₀H₁₅NO₂, m.k: 181.2) 181.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, aynı zamanda da temel pik olarak gözlemlenmektedir. Molekülde öncelikle eter köprüsünün bozulmasıyla 15.0 kütlelik bir kayıpla 166.1 kütleli ve düşük bağıl bolluğa sahip (C₉H₁₂NO₂)⁺ meydana gelmektedir. Ardından aynı yapıdan 14.0 kütleli bir CH₂ grubunun daha ayrılmasıyla 152.1 kütleli (C₈H₁₀NO₂)⁺ gözlemlenmektedir. Bundan sonra gözlemlenen parçalanmalar, bütil grubu üzerinden gerçekleşerek, önce 15.0 kütleli CH₃ grubunun 139.1 kütleli (C₇H₁₀NO₂)⁺ parçalanma ürününden ayrılmasıyla 125.1 kütleli (C₆H₇NO₂)⁺ meydana gelmektedir. Bu yapıdan 14.0 kütleli bir CH₂ grubunun daha ayrılmasıyla 111.1 kütleli (C₅H₅NO₂)⁺ gözlemlenmektedir.



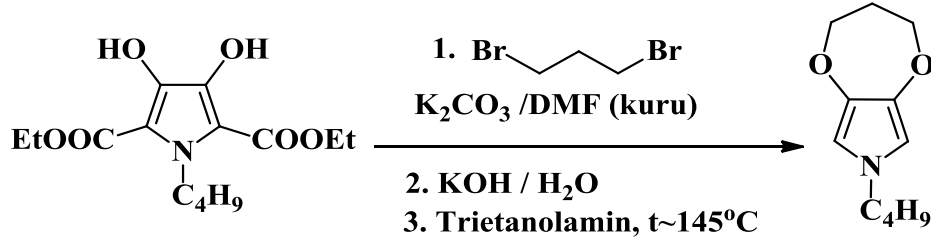
Monomer-2'nin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK 46); yapıda yer alan bütül grubunun ucunda yer alan metil grubundaki H_a protonları (3H, $J=7.6$ Hz) 0.90 ppm'de üçe yarılmış olarak bulunmaktadır. 1.28 ppm'de H_a ve H_c protonlarına komşu metilen grubuna ait H_b protonları (2H, $J=8$ Hz), altıya yarılmış olarak görülmektedir. H_b ve H_d komşuluğunda bulunan H_c protonları ise, 1.65 ppm'de beşe yarılmış (2H, $J=7.2$ Hz) olarak yer almaktadır. Azota doğrudan bağlı olan H_d protonları ise 3.64 ppm'de H_c protonları ile eşleşmesi sonucunda üçlü pik olarak (2H, $J=7.2$ Hz) bulunmaktadır. Eter köprüsünü oluşturan metilen gruplarının H_e protonları (4H) molekülde simetri düzlemi bulunması sebebiyle, komşu eşdeğer protonlarla eşleşmeye uğramadan tekli pik olarak 4.15 ppm'de (4H) gözlemlenmektedir. 6.04 ppm'de ise, süstitüent içermeyen pirol halkasının 2 ve 5 konumlarında yer alan H_f protonlarına (2H) ait tekli pik görülmektedir. Bileşiğin yapısı ile spektrum uyumludur.

İlerleyen bölümlerde sentezi gerçekleştirilen bütün monomerlerin eldesi için, benzer yaklaşımla çalışılmıştır. Tepkimelerde yalnızca çıkış maddeleri, reaktifler, katalizör kullanımı, çözücü seçimi ve tepkime koşulları bakımından değişiklikler bulunmaktadır. Bu koşullar özet biçiminde kısaca değerlendirilecek olursa; monomerlerin diester türevlerinin eldesi basamağında, tepkime süresi ve kullanılan polar aprotik çözücü (DMF veya MeCN); hidroliz basamağı için, tepkime süresi değişmektedir. Dekarboksilasyon basamağında ise pirol türevi bir monomer sentezlenecekse, çözücü olarak trietanolamin; tiyofen türevleri için kinolin tercih edilmiştir. Ayrıca, yine dekarboksilasyon basamağında, pirol türevi monomerlerin eldesinde $\text{Cu}(k)$ katalizörü ilavesine gerek kalmamışken, tiyofen türevi monomerlerin eldesinde katalitik miktarda $\text{Cu}(k)$ tepkime ortamına eklenmiştir. Dekarboksilasyonun gerçekleştirileceği en uygun

sıcaklığın belirlenmesi için, monomerlerin dikarboksilik asit türevlerinin termogravimetrik analiz sonuçlarından istifade edilmiştir.

5.2.3 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün (Monomer-3, M₃) sentezi

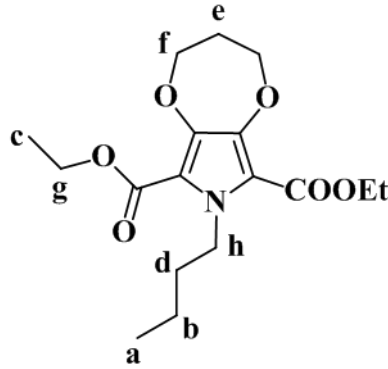
Monomer-3 olarak kodlanan, 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol, aşağıdaki tepkimede de gösterildiği gibi üç basamakta, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, 1,3-dibrompropan ile tepkimesiyle elde edilen diester ürünün sırasıyla gerçekleştirilen hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda sentezlenmiştir.



İlk basamakta, Monomer-3-diester türevinin sentezi, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, 1,3-dibrompropan ile DMF içerisinde K₂CO₃ varlığında, altı saat süreyle, 120°C'de ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Tepkime sonrasında, izole edilen yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Silica Gel 60, DCM). Tekrar edilen deneylerde, yukarıda verilen deneysel koşullar optimal koşullar olarak belirlenmiş ve hedef ürün %62 verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Saf ürünün yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Monomer-3-diester türevinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 47); 2961, 2936 ve 2873 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1709 cm⁻¹ de şiddetli ester C=O gerilme piki yer almaktadır. 1434 cm⁻¹ de ise şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlenmektedir. 1307 cm⁻¹ de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmesi, 1248 cm⁻¹ de ise yine ester grubu C-O-C simetrik gerilmesi şiddetli bir pik olarak yer almaktadır. 1078 cm⁻¹ de şiddetli eter C-O gerilmeleri görülmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 48); Monomer-3-diester türevine ait (M^+ , $C_{17}H_{25}NO_6$, m.k: 339.2) 339.2 (%27 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Ester grubundan 45.0 kütleli C_2H_5O 'nun ayrılması sonucunda oluşan 294.2 kütleli ($C_{15}H_{20}NO_5$)⁺ spektrumda yer almaktadır. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli bir karbonil (C=O) grubunun ayrılması sonucunda temel pik olan 266.2 kütleli ($C_{14}H_{20}NO_4$)⁺ görülmektedir. Yapıdaki diğer ester grubundan da 45.0 kütleli C_2H_5O 'nun ayrılması ile düşük bağıl bolluğa sahip olan 221.1 kütleli ($C_{12}H_{15}NO_3$)⁺ meydana gelmektedir. Tekrar 28.0 kütleli karbonil grubunun çıkması sonucunda 192.1 kütleli ($C_{11}H_{15}NO_2$)⁺ oluşmaktadır. Bundan sonraki parçalanma ürünlerinde, sırasıyla bütül grubundan ardarda 29.0 kütleli iki C_2H_5 fraksiyonunun çıkması ile sırasıyla 165.1 kütleli ($C_9H_{10}NO_2$)⁺ ve 136.1 kütleli ($C_7H_5NO_2$)⁺ meydana gelmektedir ve bileşiğin yapısı ile uyumludur.



Bileşiğin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda (EK 49); 0.90 ppm'de bütül grubunun uç metil grubuna ait Ha protonları (3H, $J=7.6$ Hz) üçe yarılmış olarak görülmektedir. 1.29 ppm'de Ha ve Hd protonlarına komşu olan Hb protonları (2H, $J=7.6$ Hz), altılı pik olarak bulunmaktadır. Ester grubuna ait Hc metil protonları ise 1.37 ppm'de (6H, $J=7.2$ Hz) üçlü pik şeklinde görülmektedir. Bütül grubuna ait Hd protonları 1.64 ppm'de (2H) beşli pik olarak bulunmaktadır. Eter köprüsünü oluşturan metilen gruplarının He protonları (2H, $J=5.2$ Hz) 2.23 ppm'de komşu metilen gruplarının Hf protonları ile etkileşerek beşli pik olarak yer almaktadır. Hf metilen protonları ise 4.16 ppm'de üçlü pik (4H, $J=5.6$ Hz) şeklinde görülmektedir. Ester grubunda yer alan Hg metilen grubu protonları (4H, $J=6.8$) ise 4.34 ppm'de komşu Hc protonlarının etkisiyle dörde yarılmış şekilde gözlenmektedir. Doğrudan azot atomuna bağlı olan Hh

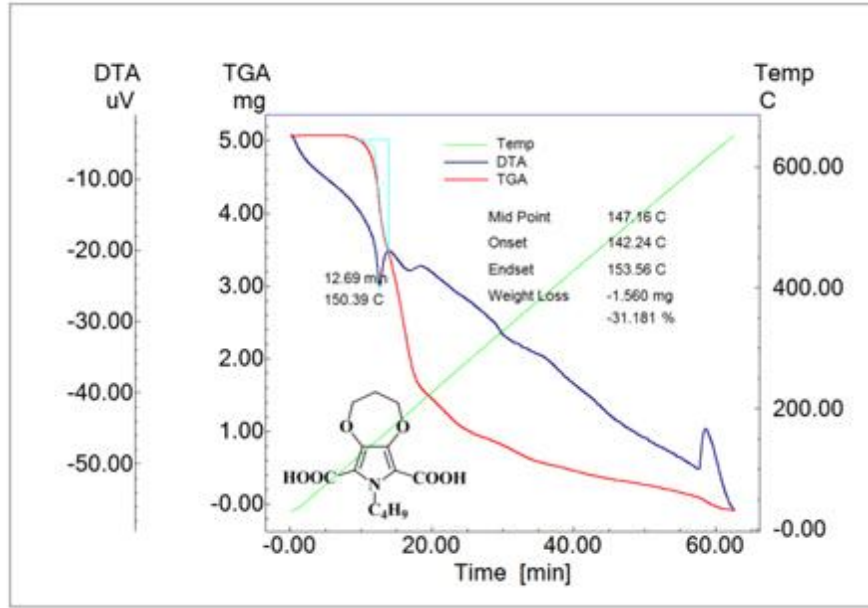
protonlarının kimyasal kayma değerinin, yapıdaki diğer protonlara kıyasla daha düşük alana kayması beklenmektedir. Dolayısıyla, spektrumda 4.57 ppm'de üçe yarılmış olarak gözlemlenen pik (2H, J=7.6 Hz) Hh protonlarına aittir.

Monomer-3-dikarboksilik asit türevi, bileşiğin diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisinin, su banyosu içerisinde (80°C), KOH çözeltisi ile beş saat süreyle gerçekleştirilen hidroliz tepkimesiyle, oldukça yüksek bir verimle (%92) elde edilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 147-148°C olarak belirlenmiştir. İTK ile yapılan takip sonucunda, tepkime süresi rahatlıkla optimize edilebilmiştir. Hidroliz tepkimelerinde, kullanılacak KOH miktarının, diester türevinin miktarına göre 3-3,5 eşdeğer mol fazla olmasının ideal olduğu saptanmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 50); 3500-2500 cm⁻¹'de geniş ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görölmektedir. 2956, 2871 ve 2786 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1678 ve 1644 cm⁻¹'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pikler bulunmaktadır. 1455 cm⁻¹'de orta şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1434 cm⁻¹'de yine orta şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1265 cm⁻¹'de şiddetli C-O-C asimetric gerilmesi, 1082 cm⁻¹'de ise orta şiddetli C-O-C simetric gerilmeleri yer almaktadır.

Üçüncü basamakta, Monomer-3-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime, yürütüleceği 145°C sıcaklığa önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, yüksek kaynama noktasına sahip ve inert bir çözücü olan trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, herhangi bir katalizör ilavesine gerek kalmadan gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında, tepkime süresinin uzamasıyla, yan ürün olarak kontrolsüz bir şekilde meydana gelen polimerik ürün oranının da arttığı belirlenmiştir. Daha düşük sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise, tepkimenin tamamlanmadığı gözlemlenmiş ve çıkış maddesi olarak kullanılan dikarboksilik asit türevi deney sonrası işlemlerle geri kazanılmıştır. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklık, Monomer-3-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve

diferansiyel taramalı analizleri (DTA) sonucunda daha yüksek bir doğrulukla belirlenebilmiştir. Monomer-3-dikarboksilik asit için değerlendirme yapılacak olursa (Şekil 5.2) diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisindeki endoterm pikten alınan ölçüme göre bileşiğin erime noktası 150°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 147-148°C)



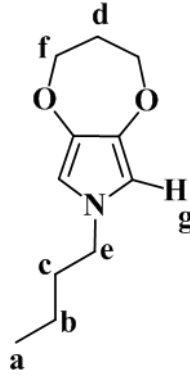
Şekil 5.2 Monomer-3-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 147-153°C aralığında (orta nokta: 142°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %31.07'lik [(88/283.2)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği saptanmıştır. Bu yüzden, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 145°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen dekarboksilasyon sonrasında elde edilen yağmsı ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış (Silica Gel 60, DCM), FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR analizleri ile yapısı aydınlatılmıştır. Tepkime verimi ise %44 olarak belirlenmiştir.

Monomer-3'ün FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 51); 2959, 2934 ve 2863 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1365 cm⁻¹

¹de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri görülmektedir. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmesine ait pik ise 1058 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 52); Monomer-3'ye ait (M⁺, C₁₁H₁₇NO₂, m.k: 195.2) 195.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, spektrumdaki temel pik olarak da gözlemlenmektedir. Molekülde yer alan eter köprüsünün bozulmasıyla 15.0 kütlelik bir kayıpla, 180.1 kütleli ve bağıl bolluğu düşük (C₁₀H₁₄NO₂)⁺ oluşmaktadır. Ardından her biri 14.0 kütlelik üç parçalanmayla sırasıyla 166.1 kütleli (C₉H₁₂NO₂)⁺, 153.1 kütleli (C₈H₁₀NO₂)⁺ ve 139.1 kütleli (C₈H₁₀NO)⁺ meydana gelmektedir. Bundan sonra meydana gelen parçalanma, tıpkı Monomer-2 türevinde olduğu gibi bütül grubu üzerinden devam etmektedir. Bu bileşik sınıfında, öncelikli olarak eter köprüsünün parçalandığı, kütle spektrumlarının karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Öyle ki Monomer-2'de molekül iyon piki olan 181.2 ile yüksek bağıl bolluğa sahip 139.1 kütleli parçalanma ürünü arasında üç pik yer alırken, Monomer-3'de köprü karbonlarının bir CH₂ birimi artmasıyla pik sayısı dörde çıkmıştır. Benzer bir yorum eter köprüsünü 4 CH₂ biriminin oluşturduğu Monomer-4 türevi için de geçerlidir, molekül iyon piki olan 209.2 kütleli yapı ile 139.1 kütleli parçalanma ürünü arasında beş pik tayin edilmiştir.

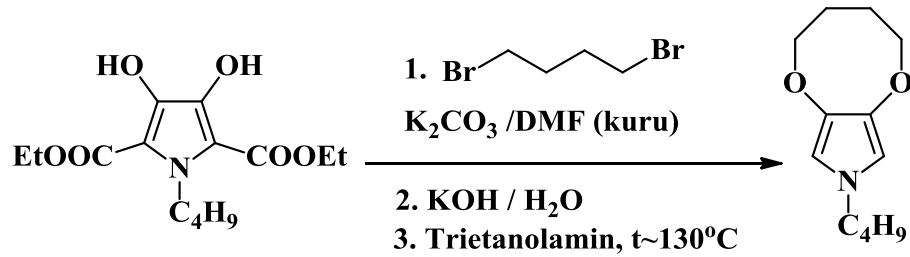


Monomer-3'ün CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 53); bütül grubunun ucunda yer alan metil grubundaki Ha protonları (3H, J=7.6 Hz) spektrumda 0.91 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.29 ppm'de Ha ve Hc protonlarına komşu metilen grubuna ait Hb protonları (2H, J=8 Hz), altıya yarılmış şekilde bulunmaktadır. Hb ve Hd komşuluğunda bulunan Hc protonları ise, 1.66

ppm'de beşe yarılmış (2H, J=7.6 Hz) olarak yer almaktadır. 2.13 ppm'de eter köprüsünü oluşturan Hd metilen protonları (2H, J=8 Hz), komşu Hf metilen grubunda yer alan protonlarla eşleşerek, beşli pik olarak gözlemlenmektedir. Azot atomuna doğrudan bağlı olan He protonları ise 3.63 ppm'de Hc protonları ile eşleşmesi sonucunda üçlü pik olarak (2H, J=7.2 Hz) bulunmaktadır. Eter köprüsünde bulunan Hf metilen protonları 3.97 ppm'de (4H, J=6.8 Hz) üçlü pik olarak gözlemlenmektedir. 6.18 ppm'de ise, süstitüent bulunmayan pirol halkasının 2 ve 5 konumlarında yer alan Hf protonlarına (2H) ait tekli pik görülmektedir. Bileşiğin yapısı ile spektrum uyum içerisindedir.

5.2.4 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün (Monomer-4, M₄) sentezi

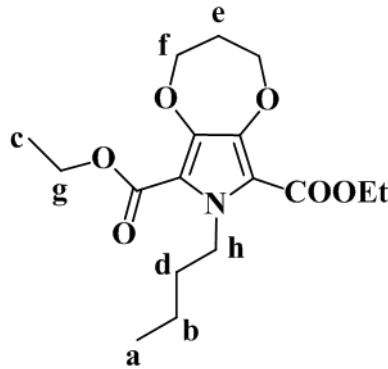
Monomer-4 kod numarası verilen, 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol, aşağıdaki tepkimede belirtildiği gibi üç basamakta, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın, 1,4-dibrompropan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda sentezlenmiştir.



İlk olarak, Monomer-4-diester türevinin sentezi; dietil 1-bütül-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın, 1,4-dibrombütan ile kuru DMF içerisinde K₂CO₃ varlığında, altı saat süreyle, 120°C'de ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Tepkime tamamlandığında, izole edilen yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Silica Gel 60, DCM). Tekrarı gerçekleştirilen deneylerde, yukarıda verilen deneysel koşullar optimal koşullar olarak belirlenmiş ve hedef ürün %65 verimle sentezlenmiştir. Saf ürünün yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Monomer-4-diester türevinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 54); 2980, 2960, 2905, 2874 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1711 ve 1695 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1435 cm^{-1} 'de ise şiddetli alifatik C-H eğilmeleri görülmektedir. 1308 cm^{-1} 'de ester grubu C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1255 cm^{-1} 'de ise yine ester grubu C-O-C simetrik gerilmelerine ait şiddetli absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1026 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetrik gerilmeleri gözlemlenmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 55); Monomer-4-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_6$, m.k: 353.2) 353.2 (%36 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Ester grubundan 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması sonucunda oluşan 308.2 kütleli ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_5$)⁺ spektrumda yer almaktadır. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli bir karbonil (C=O) grubunun ayrılması sonucunda temel pik olan 280.2 kütleli ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_4$)⁺ görülmektedir. Yapıdaki ikinci ester grubundan da 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması ile düşük bağıl bolluğa sahip olan 235.1 kütleli ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$)⁺ meydana gelmektedir. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli karbonil grubunun çıkması sonucunda 206.1 kütleli ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$)⁺ oluşmaktadır. Bundan sonraki parçalanma ürünlerinde, bütül grubundan ardarda 29.0 kütleli iki tane C_2H_5 fraksiyonunun çıkması ile sırasıyla 178.1 kütleli ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2$)⁺ ve 150.1 kütleli ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$)⁺ meydana gelmektedir ve bileşiğin yapısı ile uyum göstermektedir.



Nihai ürünün CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (EK 56); 0.90 ppm'de bütül grubunda yer alan metil grubuna ait H_a protonları (3H, $J=7.6$ Hz) üçe

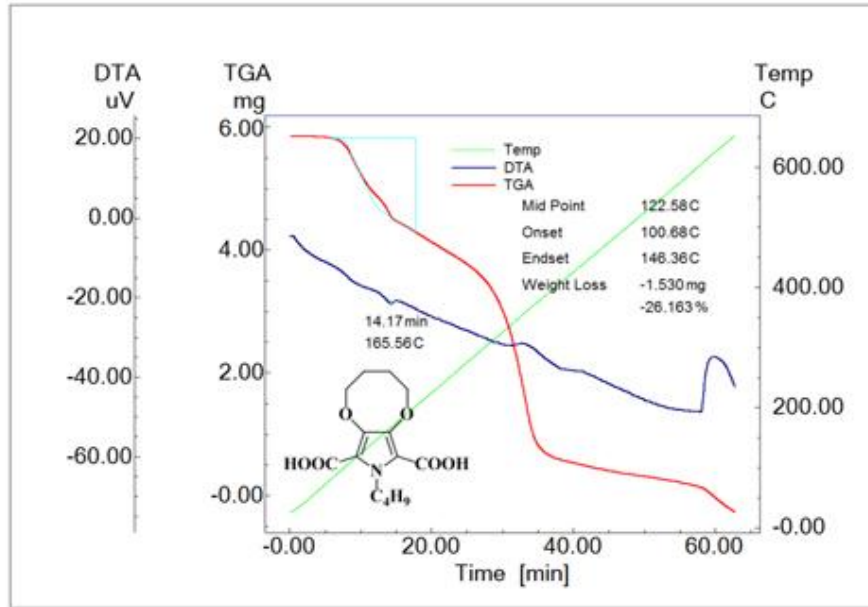
yarılmış olarak görülmektedir. 1.31 ppm'de Ha ve Hd protonlarına komşu olan Hb protonları (2H, J=7.6 Hz), altılı pik olarak gözlemlenmektedir. Ester grubuna ait Hc metil protonlarının 1.37 ppm'de (6H, J=7.2 Hz) üçlü piki bulunmaktadır. Bütil grubuna ait Hd metilen protonları 1.65 ppm'de (2H) beşli pik olarak görülmektedir. Simetri düzlemine sahip olan yapıda, eter köprüsünü oluşturan metilen gruplarının He protonları (4H) 1.93 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. Hf metilen protonları ise 4.06 ppm'de üçlü pik (4H, J=5.6 Hz) şeklinde görülmektedir. Ester grubunda yer alan Hg metilen grubu protonları (4H, J=6.8) ise 4.33 ppm'de komşu Hc protonlarının etkisiyle dörde yarılmış şekilde bulunmaktadır. Doğrudan azota bağlı olan Hh protonlarının kimyasal kayma değerinin, yapıdaki diğer protonlara göre daha düşük alana kayması beklenmektedir. Nitekim spektrumda 4.59 ppm'de üçe yarılmış olarak gözlemlenen pik (2H, J=7.6 Hz) Hh protonlarına aittir.

Monomer-4-dikarboksilik asit türevi, bileşiğin diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisinin, su banyosu içerisinde (80°C), KOH çözeltisi ile altı saat süreyle gerçekleştirilen hidroliz tepkimesiyle, yüksek bir verimle (%92) elde edilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 166-168°C olarak belirlenmiştir. İTK ile yapılan takip sonucunda, tepkime süresi optimize edilmiştir.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 57); 3500-2500 cm^{-1} 'de geniş ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı bulunmaktadır. 2954, 2933, 2873 ve 2785 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler gözlemlenmektedir. 1693 ve 1651 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pikler bulunmaktadır. 1435 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1355 cm^{-1} 'de yine orta şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1263 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1041 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri belirlenmiştir.

Son basamakta, Monomer-4-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime, yürütüleceği 130°C sıcaklığa önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, yüksek kaynama noktasına sahip ve inert bir çözücü olan trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, katalizör

kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-4-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur. Monomer-4-dikarboksilik asit için değerlendirme yapılacak olursa (Şekil 5.3), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerinde bulunan endoterm pikten alınan ölçüme göre bileşiğin erime noktası 165,5°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 166-168°C).

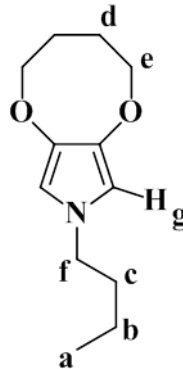


Şekil 5.3 Monomer-4-dikarboksilik asitin termogramı

Bununla birlikte, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 122-146°C aralığında (orta nokta: 100°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %29.59'lük [(88/297.3)*100] kütle kaybına yaklaşık bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği saptanmıştır. Bu yüzden, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 130°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen dekarboksilasyon sonrasında elde edilen yağsı ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, yapısı FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır. Tepkime verimi %41 olarak hesaplanmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 58); 2934 ve 2872 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1360 cm^{-1} de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri görülmektedir. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait pik ise 1180 cm^{-1} de gözlemlenmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 59); Monomer-4'ye ait M^+ , $C_{12}H_{19}NO_2$, m.k: 209.2) 209.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, spektrumdaki temel pik olarak da gözlemlenmektedir. Molekülde yer alan eter köprüsünün parçalanmasıyla sırasıyla 194.1 kütleli $(C_{11}H_{17}NO_2)^+$, 181.1 kütleli $(C_{10}H_{15}NO_2)^+$, 167.1 kütleli $(C_9H_9NO_2)^+$ ve 153.1 kütleli $(C_8H_{10}NO_2)^+$ ve 139.1 kütleli $(C_8H_{10}NO)^+$ meydana gelmektedir. Devam eden parçalanmalar, Monomer-3'e ait kütle spektrumu değerlendirilmesine de açıklandığı gibi, bütül grubu üzerinden meydana gelmektedir. Spektrum, bileşiğin yapısı ile uyumludur.

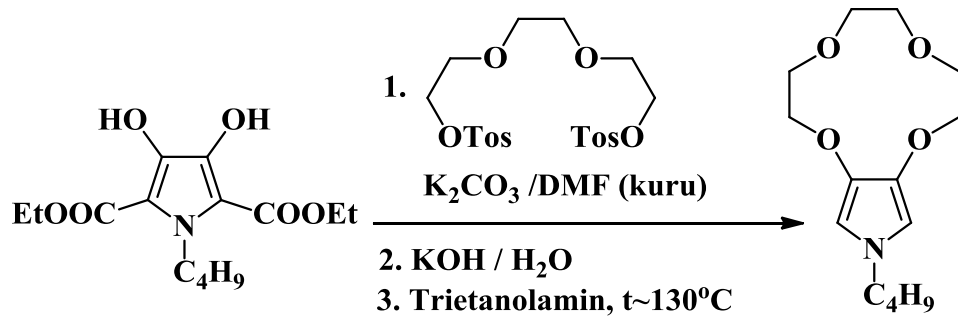


Monomer-4'ün $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda (EK 60); bütül grubunun ucunda yer alan metil grubundaki Ha protonları (3H, $J=7.6$ Hz) 0.90 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.27 ppm'de Ha ve Hc protonlarına komşu metilen grubuna ait Hb protonları (2H, $J=7.6$ Hz), altıya yarılmış olarak görülmektedir. Hb ve Hf komşuluğunda bulunan Hc protonları ise, 1.64 ppm'de beşe yarılmış (2H, $J=7.6$ Hz) olarak bulunmaktadır. Eter köprüsünü oluşturan metilen gruplarının Hd protonları (4H) üçe yarılmış olarak 1.89 ppm'de (4H, $J=7.2$ Hz) gözlemlenmektedir. Hd metilen protonlarına komşu He protonlarının (4H, $J=7.2$ Hz) kimyasal kayma değeri ise, komşu heteroatomun perdelememe etkisiyle daha düşük alana kaymıştır ve 3.64 ppm'de yer

almaktadır. Azota doğrudan bağlı olan Hd protonları ise 3.94 ppm'de Hc protonları ile eşleşmesi sonucunda üçlü pik olarak (2H, J=6.8 Hz) bulunmaktadır. 6.10 ppm'de ise, süstitüent içermeyen pirol halkasının 2 ve 5 konumlarında yer alan Hf protonlarına (2H) ait tekli pik gözlemlenmektedir.

5.2.5 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün (Monomer-5, M₅) sentezi

Monomer-5 kodu ile kısaltılan, 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol, aşağıdaki tepkimede özetlendiği gibi; dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın, 2,2'-(Etilendioksi)dietil ditosilat ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda üç basamakta sentezlenmiştir.

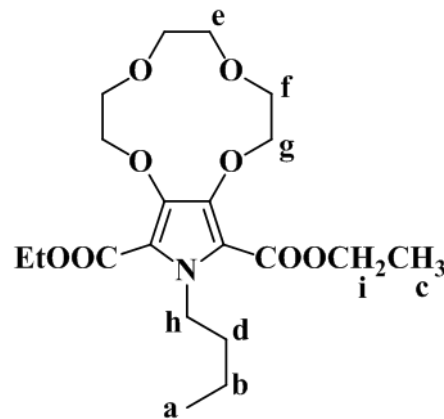


Gerçekleştirilen ilk basamakta, Monomer-5-diester türevinin eldesi için; dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilat, reaktif olarak kullanılan 2,2'-(etilendioksi)dietil ditosilat ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, on altı saat süreyle, 120°C'de ısıtılmıştır. Tepkime sonlandırıldığında, izole edilen yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Silica Gel 60, DCM). Devam eden deneylerde, yukarıda verilen deneysel koşullar optimal koşullar olarak belirlenmiş ve hedef ürün %60 verimle sentezlenmiştir. Saf ürünün yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Monomer-5-diester türevinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 61); 2959, 2933, 2902 ve 2873 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer

almaktadır. 1712 cm^{-1} 'de şiddetli ester $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki bulunmaktadır. 1433 cm^{-1} 'de ise şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1308 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmesi, 1255 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetrik gerilmesi şiddetli bir pik olarak yer almaktadır. 1025 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetrik gerilmesi görülmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 62); Monomer-5-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_8$, m.k: 413.2) 413.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, aynı zamanda temel pik olarak gözlemlenmektedir. Yapıdaki ester grubundan 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması sonucunda oluşan $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_7)^+$ 370.1 kütleli pik görülmektedir. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli bir karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubunun ayrılmasıyla 340.0 kütleli $(\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_6)^+$ meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıdaki ikinci ester grubunun da benzer şekilde 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ kaybetmesi sonucunda 294.1 kütleli $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_5)^+$ oluşmaktadır. Bu üründen de 28.0 kütleli karbonil grubunun ayrılması ile 266.1 kütleli $(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_4)^+$ gözlemlenmiştir. Akabinde eter köprülerinin parçalanması ile sırasıyla 253.1 kütleli $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4)^+$ ve 207.0 kütleli $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2)^+$ oluşmaktadır. Devam eden parçalanma ürünlerinde, bütül grubundan ardarda 29.0 kütleli iki tane C_2H_5 biriminin çıkması ile sırasıyla 178.0 kütleli $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2)^+$ ve 150.0 kütleli $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2)^+$ meydana gelmektedir ve bileşiğin yapısı ile uyumludur.



Monomer-5-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (EK 63); 0.90 ppm'de bütül grubunun uç metil grubunda yer alan Ha protonları (3H, $J=7.2$ Hz) üçe yarılmış olarak görülmektedir. 1.28 ppm'de Ha ve Hd

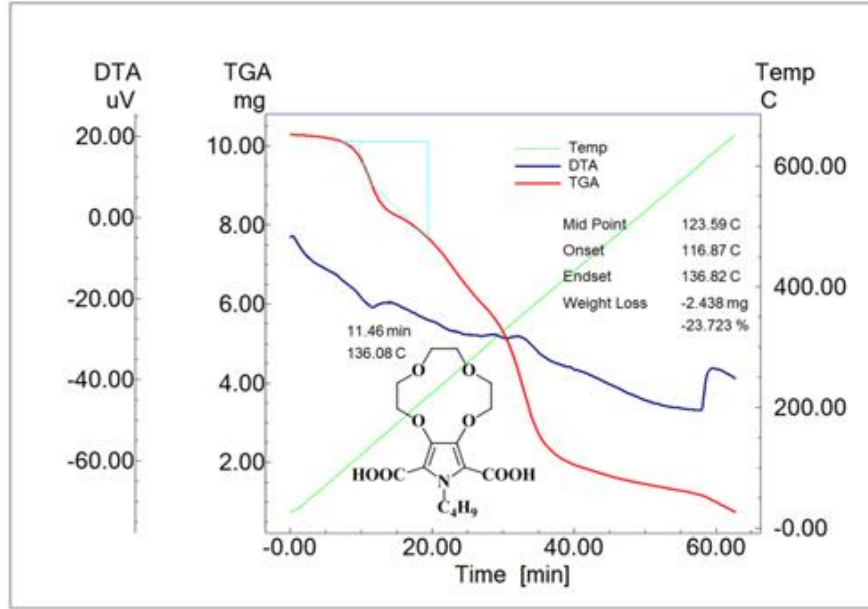
protonlarının komşuluğunda bulunan Hb protonları (2H, J=7.6 Hz), altılı pik olarak gözlemlenmektedir. Ester grubuna ait Hc metil protonları ise 1.36 ppm'de (6H, J=7.2 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Bütil grubuna ait Hd protonları 1.60 ppm'de (2H) pik çokluğu olarak yer almaktadır. Molekülün simetrik yapıda olması sebebiyle eterik köprüde yer alan He metilen protonları (4H), 3.74 ppm'de tekli pik olarak gözlemlenmektedir. Hf protonları ise, 3.80-3.84 ppm aralığında (4H) pik çokluğu olarak görülmektedir. 4.10 ppm'de Hg protonları (4H) yer almaktadır. Azota bağlı Hh metilen protonları (2H, J=7.8 Hz) ise 4.30 ppm'de üçlü pik olarak görülmektedir. Son olarak, ester grubuna ait Hi metilen protonları (4H) komşu Hc protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.60 ppm'de yer almaktadır.

Monomer-5-dikarboksilik asit türevinin sentezi, diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisinin, su banyosu içerisinde (80°C), KOH çözeltisi ile sekiz saat süreyle gerçekleştirilen hidroliz tepkimesiyle, yüksek bir verimle (%90) gerçekleştirilmiştir. İzole edilen yağimsı bileşiğin yapısı FT-IR analizi ile belirlenmiştir.

Dikarboksilik asit türevinin FT-IR spektrumunda (EK 64); 3500-2500 cm^{-1} de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2930, 2862 ve 2784 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler bulunmaktadır. 1703 ve 1646 cm^{-1} de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pikler yer almaktadır. 1438 cm^{-1} de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1430 cm^{-1} de yine şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler görülmektedir. 1257 cm^{-1} de şiddetli C-O-C asimetric gerilmesi, 1042 cm^{-1} de ise orta şiddetli C-O-C simetric gerilmeleri belirlenmiştir.

Üçüncü basamakta, Monomer-5-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon tepkimesi, 130°C sıcaklığa önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, yüksek kaynama noktasına sahip ve inert bir çözücü olan trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-5-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verileri değerlendirilmiştir. Monomer-5-dikarboksilik asit için (Şekil 5.4), diferansiyel taramalı

analiz (DTA) eğrisi üzerinde yer alan endoterm pikten alınan ölçüme göre bileşiğin erime noktası 136°C olarak belirlenmiştir.

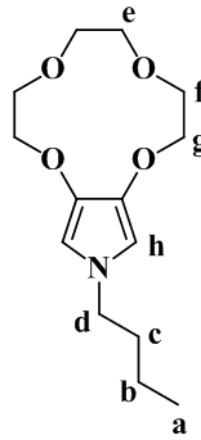


Şekil 5.4 Monomer-5-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 123-137°C aralığında (orta nokta: 117°C) molekülden iki adet $-\text{CO}_2$ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %24.63 $[(88/357.36)*100]$ kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği saptanmıştır. Bu yüzden, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 130°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen dekarboksilasyon sonrasında elde edilen yağimsı ham ürüne kolon kromatografisi uygulanmış, bileşiğin yapı tayini FT-IR, GC-MS ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında elde edilen en yüksek verim, %47 olarak belirlenmiştir.

Monomer-5'in FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 65); 2983, 2928 ve 2856 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1373 cm^{-1} de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri yer almaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O gerilmelerine ait pik ise 1045 cm^{-1} de gözlemlenmektedir.

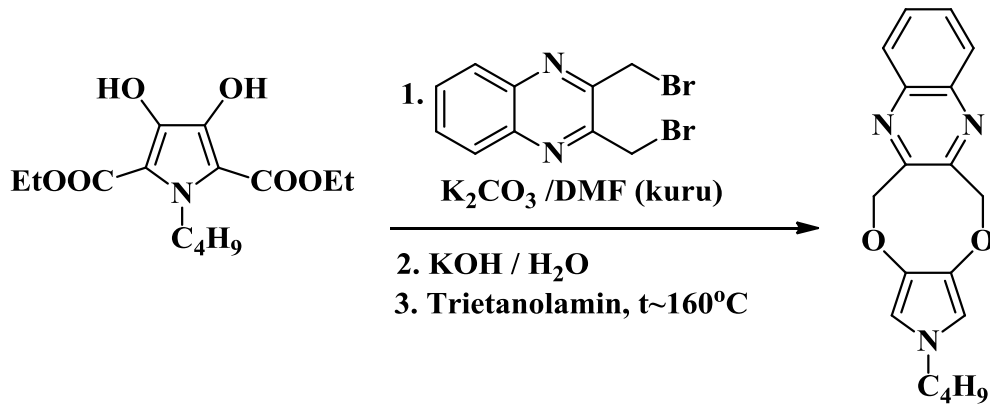
Kütle spektrumunda (EK 66); Monomer-5'ye ait (M^+ , $C_{14}H_{23}NO_4$, m.k: 269.2) 269.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, spektrumdaki temel pik olarak da yer almaktadır. Yapıda öncelikle eter köprülerinin parçalanmasıyla önce 253.1 kütleli ($C_{13}H_{19}NO_4$)⁺, 240.1 kütleli ($C_{12}H_{18}NO_4$)⁺, 226.1 kütleli ($C_{12}H_{20}NO_3$)⁺, 212.1 kütleli ($C_{10}H_{16}NO_2$)⁺ meydana gelmektedir. Ardından yapıdan bütül grubu parçalanmaları ile yüksek bağıl bolluğa sahip 155.1 , 139.1, 125.1 ve 112.1 kütleli parçalanma ürünleri görülmektedir. Bileşiğin yapısı ile parçalanmalar uyumlu bir biçimde gerçekleşmektedir.



Monomer-5'in $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde (EK 67); bütül grubunun uç metil grubundaki Ha protonları (3H, $J=7.2$ Hz) 0.91 ppm'de üçe yarılmış olarak bulunmaktadır. 1.28 ppm'de Ha ve Hc protonlarına komşu metilen grubuna ait Hb protonları (2H, $J=7.6$ Hz), altıya yarılmış olarak görülmektedir. Hb ve Hd metilen protonlarına komşu Hc protonları ise, 1.66 ppm'de beşe yarılmış (2H, $J=7.2$ Hz) olarak yer almaktadır. Azot atomuna doğrudan bağlı olan Hd protonları ise 3.65 ppm'de Hc protonları ile eşleşmesi sonucunda üçlü pik olarak (2H, $J=7.2$ Hz) gözlemlenmektedir. Simetrik molekülde eter köprüsüne ait He metilen protonları (4H) tekli pik olarak 3.78 ppm'de yer almaktadır. Hf (iü, 4H, $J=8.8$ Hz) ve Hg (iü, 4H, $J=8.8$ Hz, $J=4.4$ Hz) metilen protonları birbirleriyle eşleşerek sırasıyla 3.81 ppm ve 4.1 ppm'de görülmektedir. Sübstitüent içermeyen Hh protonları (2H) ise 6.2 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır.

5.2.6 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalinin (Monomer-6, M₆) sentezi

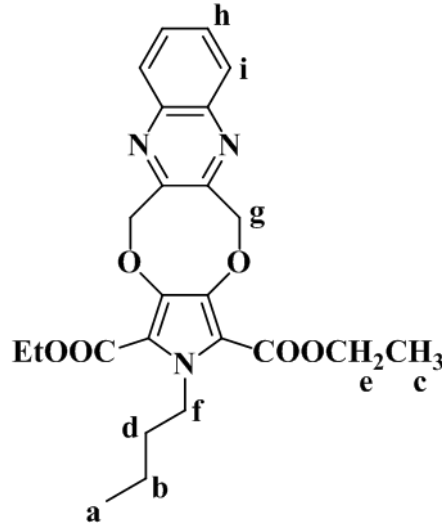
Kısaltması Monomer-6 kodu ile yapılan, 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalinin sentezi, aşağıdaki tepkimede görülebileceği gibi; dietil 1-bütil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleştirilmiştir.



Tepkime dizisinin ilk basamağında, Monomer-6-diester türevi, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, sekiz saat süreyle, 110°C 'de ısıtılmasıyla başarılı bir biçimde elde edilmiştir. İzole edilen ürünün erime noktası $145-147^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tepkimenin verimi ise %88 olarak hesaplanmıştır.

Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 68); 2962 , 2932 ve 2872 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1713 , 1689 cm^{-1} de şiddetli ester C=O gerilme pikleri görülmektedir. 1463 ve 1439 cm^{-1} de ise şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1309 cm^{-1} alifatik C-H düzlem içi simetrik eğilmesi, 1263 ve 1256 cm^{-1} de ise ester grubu C-O-C asimetrik gerilmelerine ait şiddetli pikler olarak yer almaktadır. 1153 cm^{-1} de ester grubu C-O-C simetrik gerilmesi, 1069 ve 1031 cm^{-1} de ise şiddetli eter C-O gerilmeleri bulunmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 69); Monomer-6-diester türevine ait (M^+ , $C_{27}H_{27}N_3O_6$, m.k: 453.2) 453.2 (%90 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Yapıdan 73.0 kütleli $CO_2CH_2CH_3$ grubunun ayrılması ile 380.2 kütleli $(C_{24}H_{22}N_3O_4)^+$ meydana gelmektedir. İkinci ester grubuna ait 45.0 kütleli C_2H_5O grubunun ayrılması sonucunda ise 338.1 kütleli $(C_{22}H_{17}N_3O_3)^+$ oluşmaktadır. 297.1 kütleli temel pik ise bu yapıdan karbonil grubunun ayrılması ile $(C_{21}H_{17}N_3O_2)^+$ gözlemlenmektedir. Devam eden parçalanmalarda, öncelikle bütıl grubunun yapıdan ayrıldığı, ardından kinoksalin halka sistemine ait 130.1 kütleli $(C_8H_6N_2)^+$ oluşumu görülmektedir. Spektrum bileşiğin yapısını desteklemektedir.



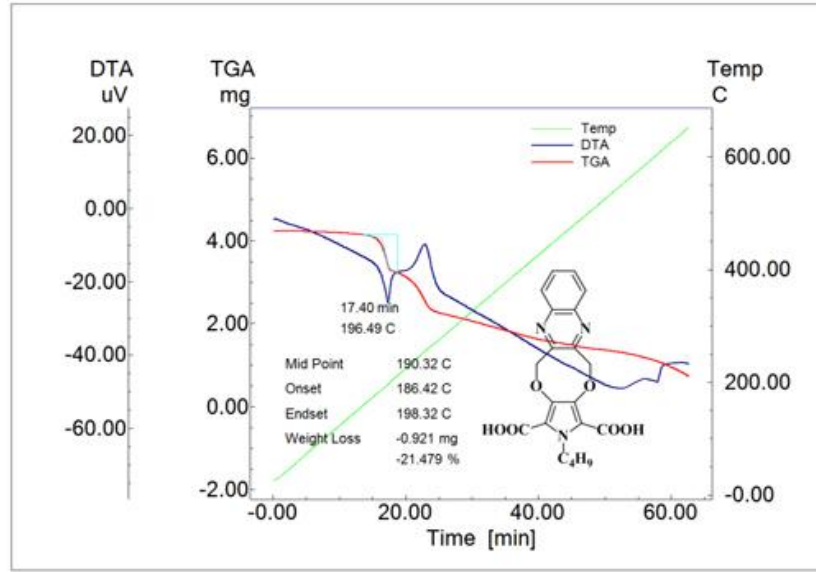
Monomer-6-diester türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde (EK 70); 0.90 ppm'de bütıl grubunun uç metil grubunda yer alan Ha protonları (3H, $J=7.2$ Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. 1.29 ppm'de Ha ve Hd protonlarına komşu Hb protonları (2H, $J=7.9$ Hz), altılı pik olarak bulunmaktadır. Ester grubuna ait Hc metil protonları ise 1.43 ppm'de (6H, $J=6.8$ Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Bütıl grubuna ait Hd metilen protonları 1.63 ppm'de (2H, $J=7.6$ Hz) beşli pik olarak yer almaktadır. Ester grubuna ait He metilen protonları (4H, $J=7.2$ Hz) komşu Hc protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.37 ppm'de bulunmaktadır. Azot atomuna bağlı Hf metilen protonları (2H, $J=7.8$ Hz) ise 4.60 ppm'de üçlü pik olarak görülmektedir. Eter köprüsünü oluşturan Hg metilen protonları (4H) tekli pik

olarak 5.74 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya ait Hh protonları (2H) ikilinin ikilisi olarak 7.78 ppm'de, Hi protonları (2H) ise 8.07 ppm'de gözlemlenmektedir.

İkinci basamakta, Monomer-6-dikarboksilik asit türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hidroliz tepkimesi; KOH ve etil alkol varlığında, beş saat süreyle, 80°C'de gerçekleştirilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 199°C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %95'tir. Bileşiğin yapısı FT-IR analizi ile kanıtlanmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 71); 3500-2500 cm^{-1} 'de geniş ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı bulunmaktadır. 2961, 2931 ve 2873 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler görülmektedir. 1705 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pikler yer almaktadır. 1440 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi ile 1354 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetrik eğilmesine ait pikler görülmektedir. 1237 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetrik gerilmesi, 1074 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetrik gerilmeleri gözlemlenmektedir.

Son basamakta, Monomer-6-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon tepkimesi, 160°C sıcaklığa önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, yüksek kaynama noktasına sahip ve inert bir çözücü olan trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-6-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verileri değerlendirilmiştir. Monomer-6-dikarboksilik asit için (Şekil 5.5), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerindeki endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 196.5°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 199°C).



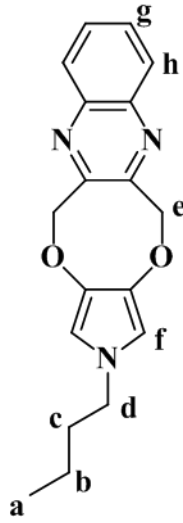
Şekil 5.5 Monomer-6-dikarboksilik asit termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 186-198°C aralığında (orta nokta: 190°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %22.16 [(88/397.13)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği saptanmıştır. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 160°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen dekarboksilasyon sonrasında elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, erime noktası 98°C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %65 olarak hesaplanmıştır. Nihai ürünün yapısı FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Tepkime verimi ise %65 olarak belirlenmiştir.

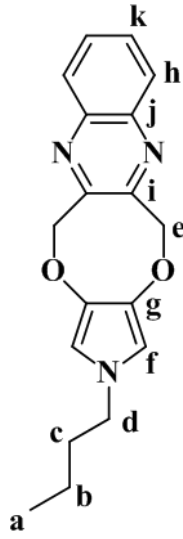
Monomer-6'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 72); 3015 cm⁻¹ de zayıf aromatik C-H gerilmesi görülmektedir. 2964, 2942, 2924 ve 2870 cm⁻¹ de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1352 cm⁻¹ de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri yer almaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki ise 1019 cm⁻¹ de görülmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 73); Monomer-6'ya ait (M⁺, C₁₈H₁₉N₃O₂, m.k: 309.2) 309.2 (%65 bağıllık) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıdaki ilk bölünme, eter köprüleri üzerinden gerçekleşmektedir. Nitekim spektrumdaki 169.1 kütleli temel pik,

bu parçalanma sonucunda geriye kalan ve N-Bütilpirol halka sistemini içeren ($C_9H_{15}NO_2$)⁺a aittir. Devam eden bölünmeler, öncelikle pirol halkasının 3 ve 4 konumlarında bulunan CH₂-O grubunun ayrılmasıyla 139.1 kütleli ($C_8H_{13}NO$)⁺ ve oksijenin ayrılması ile 123.1 kütleli ($C_8H_{13}N$)⁺ oluşumunu, ardından bütıl grubunun kademeli olarak bileşikden ayrılmasını içermektedir. Yapı bölünmeleri, bileşik ile uyumlu bir biçimde gerçekleşmektedir.



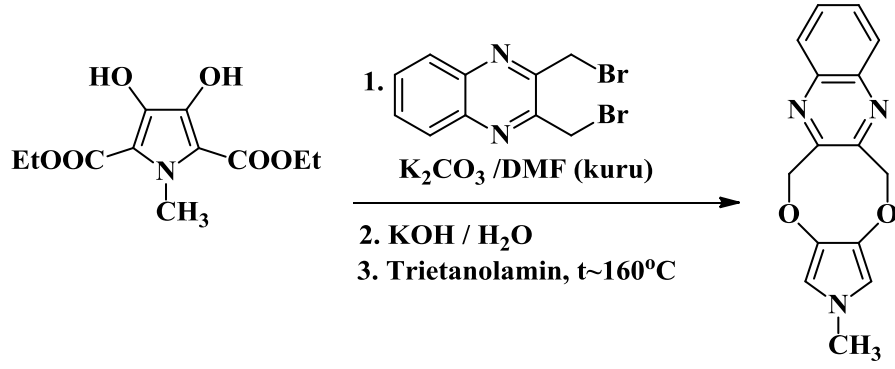
Nihai ürün olan Monomer-6'nın CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 74); bütıl grubunun uç metil grubunda yer alan Ha protonları (3H, J=7.5 Hz) 0.91 ppm'de üçe yarılmış olarak görülmektedir. 1.30 ppm'de Ha ve Hc protonlarının komşuluğunda bulunan metilen grubuna ait Hb protonları (2H, J=7.9 Hz), altıya yarılmış olarak yer almaktadır. Hb ve Hd metilen protonlarına komşu Hc protonları ise, 1.65 ppm'de beşli pik (2H, J=7.8 Hz) olarak bulunmaktadır. Pirol halkasının azot atomuna doğrudan bağlı olan Hd protonları ise 3.65 ppm'de Hc protonları ile eşleşmesi sonucunda üçlü pik olarak (2H, J=7.5 Hz) görülmektedir. Eter köprüsünde yer alan He metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.5 ppm'de yer almaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait Hf protonları (2H), 6.2 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait Hg (ii, 2H) ve Hh (ii, 2H) protonları birbirleriyle eşleşerek sırasıyla 7.75 ppm ve 8.00 ppm'de temsil edilmektedir.



Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumunda (EK 75); Bütil grubuna ait Ca karbonu 13.8 ppm'de, Ca karbonuna komşu Cb karbonu 20.0 ppm'de, Cc karbonu 33.3 ppm'de ve Cd karbonu ise 50.3 ppm'de rezonansa gelmektedir. Eter köprüsünde yer alan Ce karbonu 76.8 ppm'de, pirol halkasının 2 ve 5 pozisyonlarında bulunan Cf karbonları 136.2 ppm'de, yine pirol halkasının 3 ve 4 pozisyonlarında bulunan Cg karbonları ise 106.1 ppm'de görülmektedir. Kinoksalin halkası üzerinde bulunan Ch karbonları 130.4 ppm'de, Ci karbonları 152.4 ppm'de, Cj karbonları 141.4 ppm'de ve son olarak da Ck karbonları 129.1 ppm'de bulunmaktadır.

5.2.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin (Monomer-7, M₇) sentezi

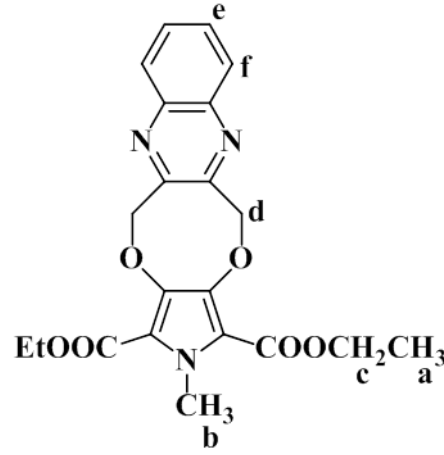
Monomer-7 kodlu 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin sentezi, aşağıdaki tepkimede gösterilen; dietil 1-metil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilatın, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle elde edilen diester ürünün, sırasıyla hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda başarılı bir biçimde tamamlanmıştır.



Tepkime serisinin ilk basamağında, Monomer-7-diester türevinin elde edilmesi için, dietil 1-metil-3,4-dihidroksirol-2,5-dikarboksilat, 2,3-bis(brommetil)kinoksalin ile kuru DMF içerisinde ve K_2CO_3 varlığında, beş saat süreyle, 120°C 'de ısıtılmıştır. Sentezlenen ürünün erime noktası $168-170^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tepkimede ulaşılan en yüksek verim ise %87 olarak hesaplanmıştır.

Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 76); 2980 ve 2920 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1716 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme piki yer almaktadır. 1444 ve 1416 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1356 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi simetrik eğilmesi, 1254 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C asimetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1159 cm^{-1} 'de orta şiddetli ester C-O-C simetrik gerilmeleri bulunmaktadır. 1068 ve 1021 cm^{-1} 'de ise şiddetli eter C-O gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 77); Monomer-7-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$, m.k: 411.0) 411.2 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, aynı zamanda temel pik olarak gözlemlenmektedir. Bileşikten 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ grubunun ayrılması ile 338.1 kütleli $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4)^+$ meydana gelmektedir. İkinci ester grubuna ait 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ grubunun ayrılması sonucunda ise 293.1 kütleli $(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3)^+$ oluşmaktadır. 264.1 kütleli pik ise bu yapıdan karbonil grubunun ayrılması ile $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2)^+$ gözlemlenmektedir. Devam eden parçalanmalarda, öncelikle bütül grubunun yapıdan ayrıldığı, ardından kinoksalin halka sistemine ait 130.1 kütleli $(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)^{+}$ 'nın oluşumu görülmektedir. Spektrum bileşiğin yapısını desteklemektedir.



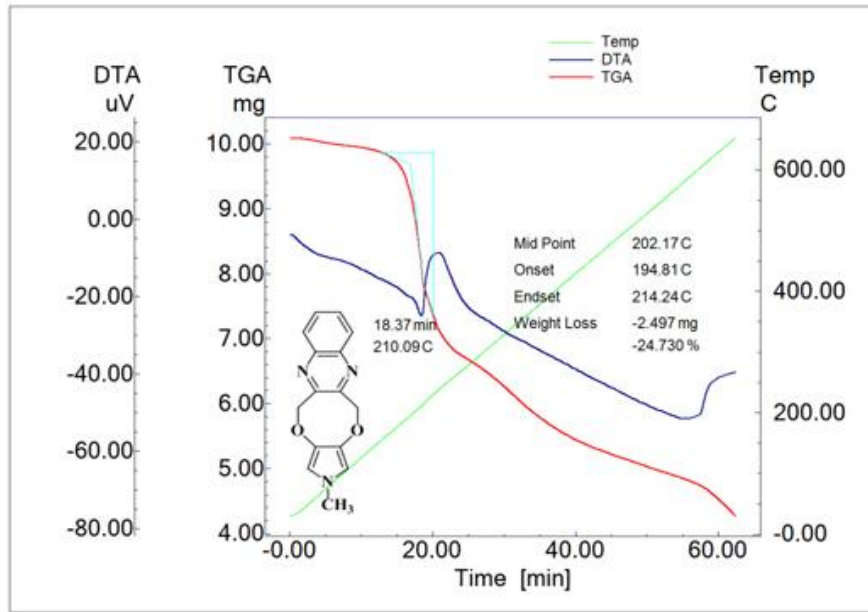
Monomer-7-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakılacak olursa (EK 78); ester grubuna ait Ha metil protonları 1.42 ppm'de (6H, $J=6.8$ Hz) üçlü pik olarak yer almaktadır. Prol halkasındaki azot atomuna bağlı olan metil grubuna ait Hb protonları 4.10 ppm'de (3H) tekli pik olarak görülmektedir. Ester grubuna ait Hc metilen protonları ise (4H, $J=7.2$ Hz) komşu Hc protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.37 ppm'de bulunmaktadır. Eter köprüsünü oluşturan Hd metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.75 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkada bulunan He protonları (2H) ikilinin ikilisi olarak 7.80 ppm'de, Hf protonları (2H) ise 8.16 ppm'de görülmektedir.

İkinci basamakta, Monomer-7-diester türevinin KOH ve etil alkol içerisinde, beş saat süren ve 80°C 'de gerçekleştirilen hidroliz tepkimesi yürütülmüştür. İzole edilen ürünün erime noktası $205\text{-}208^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %91 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısal analizi FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 79); $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2966 ve 2923 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler bulunmaktadır. 1709 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik yer almaktadır. 1427 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi ile 1359 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetrik eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1227 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetrik

gerilmesi, 1073 cm^{-1} de ise orta şiddetli C-O simetrik gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Üçüncü basamakta, dekarboksilasyon tepkimesi 160°C 'de, önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-7-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verileri gözden geçirilmiştir. Monomer-7-dikarboksilik asit için (EK 145), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerindeki endoterm pikten alınan ölçüm sonucunda, bileşiğin erime noktası 210°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: $205\text{-}208^\circ\text{C}$).



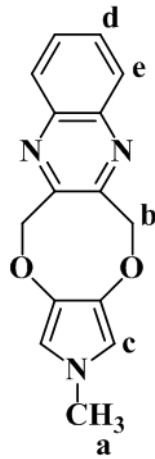
Şekil 5.6 Monomer-7-dikarboksilik asitin termogramı

Diğer taraftan, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, $195\text{-}214^\circ\text{C}$ aralığında (orta nokta: 202°C) molekülden iki adet CO_2 grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen $\%24.79$ $[(88/355.08)*100]$ kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 160°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen

dekarboksilasyon sonrasında elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmış, izole edilen bileşiğin erime noktası 100-102°C olarak saptanmıştır. Tepkimede elde edilen en yüksek verim ise %70'dir. Bileşiğin yapısı FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR analizleri ile belirlenmiştir.

Monomer-7'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 80); 3143 ve 3050 cm⁻¹'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 2954, 2920 ve 2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1350 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri yer almaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1016 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir.

Kütle spektrumunda (EK 81); Monomer-7'ye ait (M⁺, C₁₅H₁₃N₃O₂, m.k: 267.1) 267.1 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, temel pik olarak da görülmektedir. Yapıdaki parçalanmalar, tıpkı Monomer-6'da gözlemlendiği gibi, eter köprüleri üzerinden gerçekleşmektedir. Spektrumdaki 169.1 kütleli temel pik, bu parçalanma sonucunda geriye kalan ve N-Metilpirol halka sistemini de içeren (C₉H₁₅NO₂)⁺'a aittir. Devam eden bölünmeler, öncelikle pirol halkasının 3 ve 4 konumlarında bulunan CH₂-O grubunun ayrılmasıyla 139.1 kütleli (C₈H₁₃NO)⁺ ve ardından pirol ve kinoksalin halkalarının kademeli olarak parçalanmasını içermektedir.

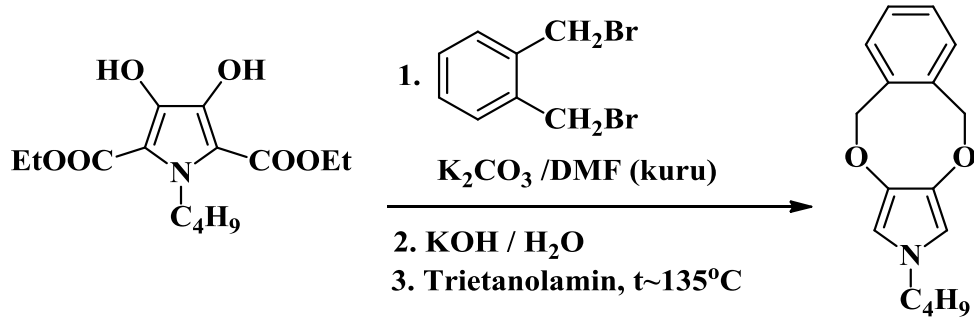


Monomer 7'nin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 82); pirol halkasının azot atomuna doğrudan bağlı olan Ha metil protonları 3.43 ppm'de

tekli pik olarak (3H) görülmektedir. Eter köprüsünde yer alan Hb metilen protonları (4H) yine tekli pik olarak 5.60 ppm'de yer almaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait Hc protonları (2H), 6.1 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait Hd (ii, 2H) ve He (ii, 2H) protonları birbirleriyle eşleşerek sırasıyla 7.75 ppm ve 8.06 ppm'de temsil edilmektedir.

5.2.8 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün (Monomer-8, M₈) sentezi

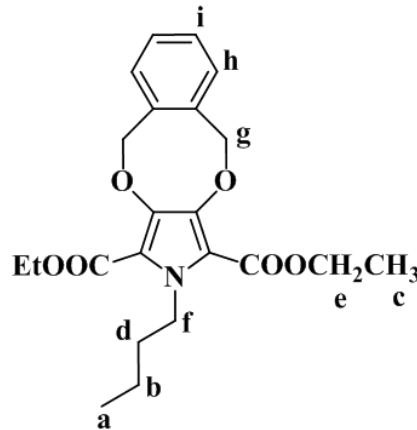
Monomer-8 olarak kısaltılan 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün sentezi, aşağıdaki tepkimede gösterilen; dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)benzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir.



Tepkimenin ilk basamağında, Monomer-8-diester türevi eldesinde, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)benzen ile kuru DMF ve K₂CO₃ varlığında, altı saat süreyle, 120°C'de nükleofilik yer değiştirme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime tamamlandığında, izole edilen ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Silica Gel 60, DCM). Ürünün erime noktası 65-68°C olarak belirlenmiştir. Devam eden deneylerde, yukarıda verilen deneysel koşullar optimal koşullar olarak belirlenmiş ve hedef ürün en fazla %78 verimle sentezlenmiştir. Saf ürünün yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 83); 2987, 2961, 2933 ve 2870 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1709 ve 1689 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1438 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1312 cm^{-1} 'de C-H düzlem içi simetrik eğilmesi, 1245 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C asimetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1039 cm^{-1} 'de ester grubu C-O-C simetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pik ve 1025 cm^{-1} 'de ise, şiddetli eter C-O simetrik gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 84); Monomer-8-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_6$, m.k: 401.3) 401.3 (%70 bağlı bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Bileşikten 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ grubunun ayrılması ile 356.1 kütleli ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_6$)⁺ meydana gelmektedir. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli bir C=O grubunun ayrılmasıyla oluşan 328.1 kütleli ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_5$)⁺ a ait pik de spektrumda görülmektedir. İkinci ester grubundan 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ grubunun ayrılması sonucunda ise 283.1 kütleli ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$)⁺ düşük bağlı bolluğa sahip olarak bulunmaktadır. Yapıdaki bütül grubundan 27 kütleli C_2H_5 'in ayrılmasıyla, 245.1 kütleli ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4$)⁺ gözlemlenmektedir. Devam eden parçalanmalar da, yapıyla uyumlu olarak meydana gelmektedir. Nitekim ksilen halkasına ait 104.1 kütleli (C_8H_8)⁺ spektrumda temel pik olarak görülmektedir.



Monomer-8-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirildiğinde (EK 85); 0.87 ppm'de bütül grubunda yer alan H_a protonları (3H, $J=7.6$ Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. 1.24 ppm'de H_a ve H_d protonlarına komşu H_b protonları (2H, $J=7.9$ Hz), altılı pik olarak bulunmaktadır. Ester grubuna ait H_c metil

protonları 1.40 ppm'de (6H, J=6.8 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Bütil grubuna ait Hd metilen protonları 1.60 ppm'de (2H, J=7.6 Hz) beşli pik olarak gözlemlenmektedir. Ester grubuna ait He metilen protonları (4H, J=7.2 Hz) komşu Hc protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.33 ppm'de bulunmaktadır. Azot atomuna bağlı Hf metilen protonları (2H, J=7.8 Hz) ise 4.53 ppm'de üçlü pik olarak görülmektedir. Eter köprüsünü oluşturan Hg metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.48 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya ait Hh protonları (2H) ikilinin ikilisi olarak 7.22 ppm'de, Hi protonları (2H) ise 7.34 ppm'de bulunmaktadır.

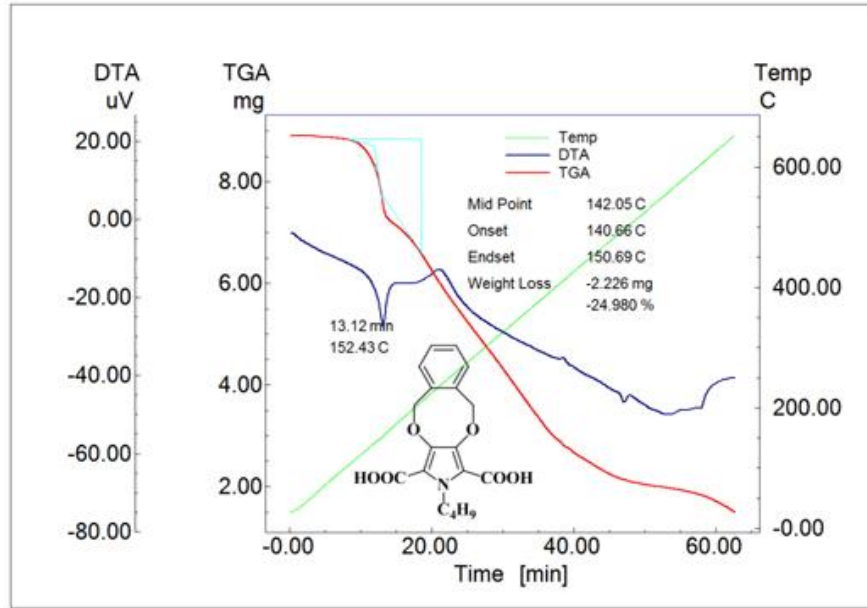
İkinci basamakta, Monomer-8-dikarboksilik asit türevinin sentezi için, diester türevinin etil alkol içerisindeki çözeltisinin, su banyosu içerisinde (80°C), KOH çözeltisi ile beş saat süreyle gerçekleştirilen hidroliz tepkimesiyle, yüksek bir verimle (%97) gerçekleştirilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 148-149°C olarak saptanmıştır. Yapısı ise FT-IR analizi ile aydınlatılmıştır.

Bileşiğin FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 86); 3500-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 3063 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesine ait zayıf pik bulunmaktadır. 2969, 2955, 2931 ve 2870 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1687 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik temsil edilmektedir. 1439 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1343 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1253 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1041 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Son basamak, Monomer-8-dikarboksilik asit türevinin dekarboksilasyon tepkimesini içermektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen tepkimede optimum koşullar, 135°C sıcaklığa önceden ısıtılarak hazırlanmış yağ banyosunda, azot atmosferi altında, trietanolamin içerisinde, İTK ile takip edilerek, katalizör kullanılmadan elde edilmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-8-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur. Monomer-8-dikarboksilik asit için

(Şekil 5.7), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerindeki endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 152°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 148-149°C).

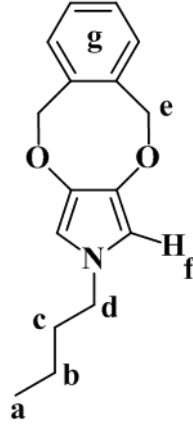
Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 140-151°C aralığında (orta nokta: 142°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %25.48 [(88/345.35)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 135°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen dekarboksilasyon sonrasında izole edilen yağimsı ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Tepkimede elde edilen en yüksek verim %43 olarak belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.



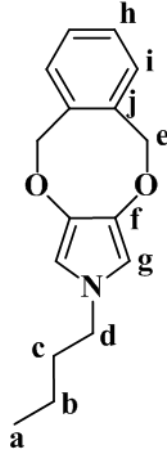
Şekil 5.7 Monomer-8-dikarboksilik asitin termogramı

Monomer-8'in FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 87); 2958 ve 2871 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1354 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri bulunmaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1015 cm⁻¹'de yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 88); Monomer-8'e ait (M^+ , $C_{18}H_{19}N_3O_2$, m.k: 257.1) 257.1 (%100 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki, aynı zamanda temel pik olarak da görülmektedir. Parçalanmaların, öncelikle eter köprüsü üzerinden meydana geldiği düşünülmektedir. Nitekim yapıdan bütıl grubunun kopması ilk olarak gerçekleşiyor olsaydı, spektrumda 242.1, 228.1, 214.1 kütleli parçalanmaların net bir biçimde görünmesi gerekmektedir. Spektrumda yer alan 186.1 kütleli yüksek bağıl bolluğa sahip pik, $(C_{12}H_{13}NO)^+$ parçalanma ürününe aittir. Devam eden parçalanmalar bu yapı üzerinden meydana gelmektedir. Ksilen halkasına ait 104.1 kütleli $(C_8H_8)^+$ de, spektrumda yüksek bağıl bolluğa sahip bir pik olarak gözlemlenmektedir. Spektrum, yapı ile uyumludur.



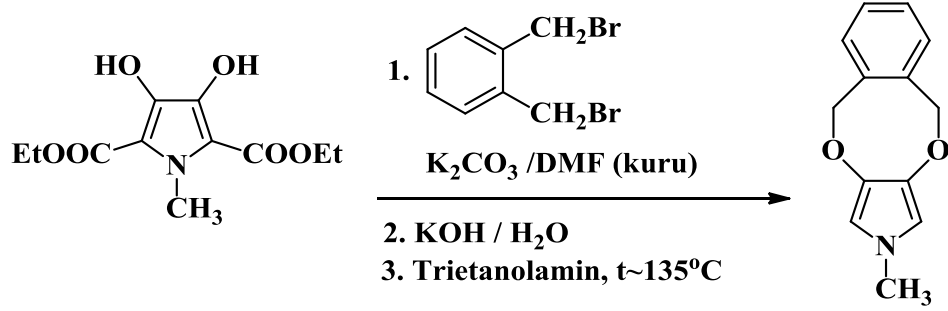
Nihai ürün Monomer 8'in $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde (EK 89); bütıl grubunun uç metil grubunda yer alan Ha protonları (3H, $J=7.6$ Hz) 0.87 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.23 ppm'de Ha ve Hc protonlarının komşuluğunda bulunan metilen grubuna ait Hb protonları (2H, $J=7.9$ Hz), altıya yarılmış olarak bulunmaktadır. Hb ve Hd metilen protonlarına komşu Hc protonları ise, 1.60 ppm'de beşli pik (2H, $J=7.6$ Hz) olarak yer almaktadır. Azota doğrudan bağlı olan Hd protonları ise 3.57 ppm'de Hc protonları ile eşleşerek, üçlü pik olarak (2H, $J=7.2$ Hz) görülmektedir. Eter köprüsünde yer alan He metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.29 ppm'de yer almaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait Hf protonları (2H), 6.10 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait Hg (4H) protonları birbirleriyle eşleşerek 7.25 ppm'de pik çokluğu şeklinde temsil edilmektedir.



Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumuna bakılacak olursa (EK 90); Bütil grubuna ait Ca karbonu 13.8 ppm'de, Ca karbonuna komşu Cb karbonu 20.0 ppm'de, Cc karbonu 33.4 ppm'de ve Cd karbonu ise 50.2 ppm'de rezonansa gelmektedir. Eter köprüsünde yer alan Ce karbonu 75.2 ppm'de, pirol halkasının 3 ve 4 pozisyonlarında bulunan Cf karbonları 106.1 ppm'de, yine pirol halkasının 2 ve 5 pozisyonlarında bulunan Cg karbonları ise 128.6 ppm'de görülmektedir. Benzen üzerinde bulunan Ch karbonları 130.3 ppm'de, Ci karbonları 135.8 ppm'de ve Cj karbonları ise 136.9 ppm'de yer almaktadır.

5.2.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün (Monomer-9, M₉) sentezi

Monomer-9 kodu verilerek kısaltılan 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün sentezi, aşağıdaki tepkimede gösterilen; dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)benzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleştirilmiştir.



İlk olarak, dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilat ile 1,2-bis(brommetil)benzenin, kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, beş saat süreyle, 110°C 'de ısıtılmasıyla Monomer-9-diester türevi başarılı bir biçimde sentezlenmiştir. İTK ile kontrol edilen tepkime tamamlandığında, izole edilen ham ürün, dietil eterden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Bileşiğin erime noktası $72-75^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiş ve tepkime verim %77 olarak belirlenmiştir. Saf ürünün yapı analizi FT-IR ve GC-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 91); 2992, 2981, 2974, 2936, 2872 ve 2845 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1709 cm^{-1} de şiddetli ester C=O gerilme piki yer almaktadır. 1445 ve 1416 cm^{-1} de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1349 cm^{-1} de C-H düzlem içi simetrik eğilmesi, 1249 cm^{-1} de ise ester grubu C-O-C asimetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1160 cm^{-1} de ester grubu C-O-C simetrik gerilmesi ve 1033 cm^{-1} de şiddetli eter C-O simetrik gerilmesi bulunmaktadır.

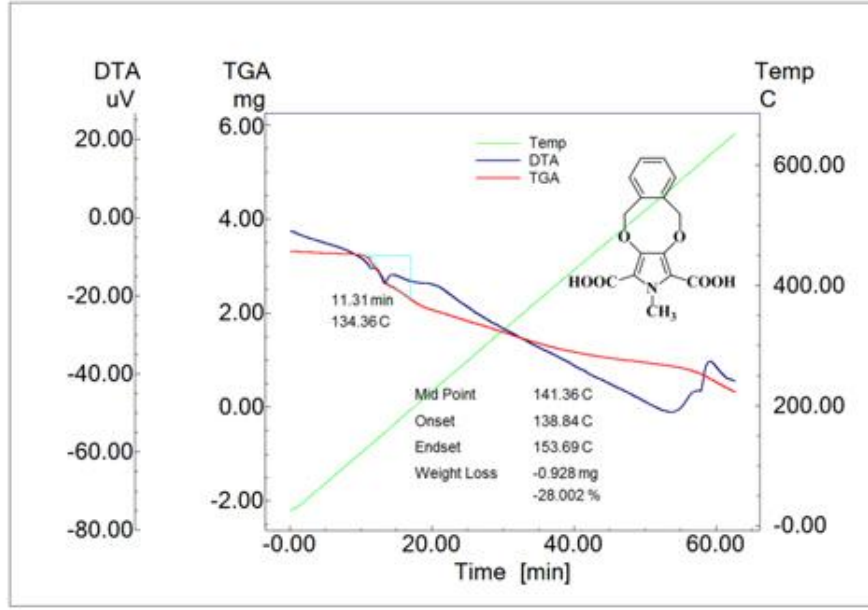
Kütle spektrumunda (EK 92); Monomer-9-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_6$, m.k: 359.1) 359.1 (%65 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. İlk parçalanma ürünü 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ grubunun ayrılması ile meydana gelen ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_5$)⁺ tir. Bu yapıdan 28.0 kütleli C=O grubunun ayrılması ile 286.1 kütleli ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_4$)⁺ oluşmaktadır. Yapıdan ikinci ester grubunun da benzer şekilde ayrılması sonucunda 213.1 kütleli düşük bağıl bolluğa sahip ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$)⁺ de görülmektedir. Spektrumdaki diğer parçalanmalar da yapıyla uyum göstermektedir. Temel pik ise, ksilen halkasına ait 104.1 kütleli (C_8H_8)⁺ dir.

Tepkime serisinin ikinci adımı olan hidroliz basamağı, Monomer-9-diester türevinin KOH ve EtOH varlığında, su banyosu içerisinde (80°C), altı saatte tamamlanmış ve nihai ürün yüksek bir verimle (%85) elde edilmiştir. Erime noktasının 136-137°C olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı ise FT-IR analizi ile aydınlatılmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 93); 3200-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2938 ve 2876 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler bulunmaktadır. 1705 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik görülmektedir. 1426 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetrik eğilmesi ile 1350 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetrik eğilmelerine ait pikler yer almaktadır. 1265 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetrik gerilmesi, 1033 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetrik gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Son basamakta, Monomer-9-dikarboksilik asit türevinin, azot atmosferinde, trietanolamin içerisinde, önceden 135°C'ye ısıtılmış yağ banyosunda dekarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. İzole edilen yağimsı karakterdeki ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-9-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verileri değerlendirilmiştir. Monomer-9-dikarboksilik asit için (Şekil 5.8), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerindeki endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 134°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 136-137°C).

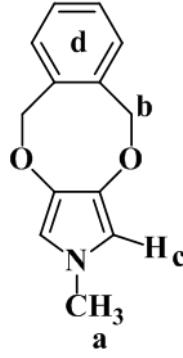
Öte taraftan, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 139-154°C aralığında (orta nokta: 141°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %29.02 [(88/303.27)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu bilgilerin ışığında dekarboksilasyon tepkimesinin 135°C'de yürütülmesine karar verilmiştir. Tepkime verimi %52 olarak hesaplanmıştır. Ürünün yapı analizinde FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR tekniklerinden yararlanılmıştır.



Şekil 5.8 Monomer-9-dikarboksilik asitin termogramı

Monomer-9'un FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 94); 3051 ve 3024 cm^{-1} 'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri yer almaktadır. 2961, 2928, 2901 ve 2868 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1356 cm^{-1} 'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri görülmektedir. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1017 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir.

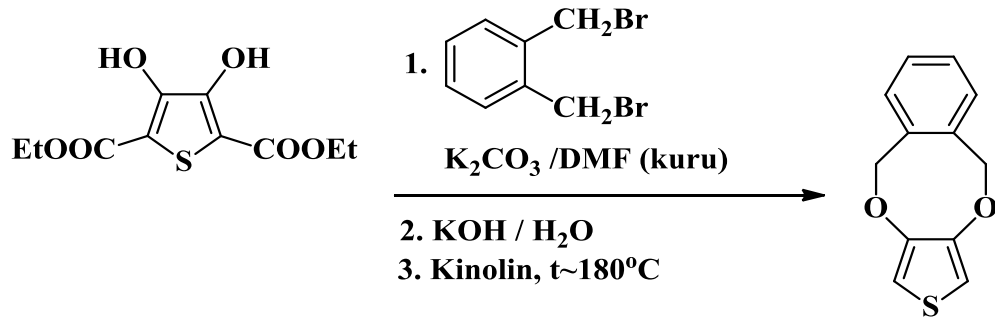
Kütle spektrumunda (EK 95); Monomer-9'ye ait (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, m.k: 215.1) 215.1 (%96 bağlı bolluk) kütleli molekül iyon pik gözlemlenmektedir. Yapıdan ilk kopma eter bağı üzerinden meydana gelmektedir. 186.1 kütleli parçalanma ürünü ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$)⁺'ya aittir. Devam eden bölünmeler bu yapı üzerinden meydana gelmektedir. Spektrumdaki temel pik ise, Monomer-9-diester türevinde olduğu gibi ksilen halkasına ait 104.1 kütleli (C_8H_8)⁺ dir.



Monomer 9'un CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirildiğinde (EK 96); pirol halkasının azot atomuna doğrudan bağlı olan metil grubuna ait H_a protonları 3.40 ppm'de tekli pik olarak (3H) görülmektedir. Eter köprüsünde yer alan H_b metilen protonları (4H) yine tekli pik olarak 5.30 ppm'de yer almaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait H_c protonları (2H), 6.10 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait H_d (ii, 2H) ve H_e (ii, 2H) protonları birbirleriyle eşleşerek 7.30 ppm'de pik çokluğu olarak bulunmaktadır.

5.2.10 5,10-Dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın (Monomer-10, M_{10}) sentezi

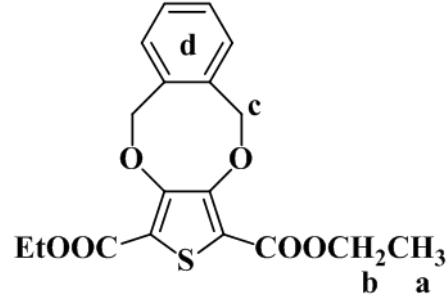
Monomer-10 kodlu 5,10-Dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın sentezi, aşağıdaki tepkime özetinde de görülebileceği gibi; dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)benzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda elde edilen diester ürünün, sırasıyla hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleştirilmiştir.



Birinci aşamada, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilat ile 1,2-bis(brommetil)benzenin, azot atmosferinde, kuru DMF ve K_2CO_3 varlığında, yedi saat süreyle, $90^\circ C$ 'de ısıtılmasıyla Monomer-10-diester türevi %87 verimle, başarılı bir biçimde sentezlenmiştir. Bileşiğin erime noktası $146-148^\circ C$ olup, literatürde yer alan verilerle ($147-148^\circ C$) uyumludur (Kumar, 1998). Ürünün yapısal karakterizasyonu FT-IR, GC-MS ve ^1H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 97); 2981 ve 2909 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1709 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme piki saptanmıştır. 1557 ve 1487 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1372 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1242 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1059 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetrik gerilmeleri bulunmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 98); Monomer-10-diester türevine ait (M^+ , $C_{18}H_{18}O_6S$, m.k: 362.0) 362.0 (%75 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki gözlemlenmektedir. Yapıda bulunan ester grubundan 45.0 kütleli C_2H_5O 'nun ayrılması sonucunda oluşan 317.1 kütleli ($C_{16}H_{13}O_5S$)⁺ spektrumda yer almaktadır. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli C=O grubunun ayrılması ile 287.1 kütleli ($C_{15}H_{13}O_4S$)⁺ meydana gelmektedir. Bu aşamadan sonra gözlemlenen 31 kütleli parçalanmanın, yapıdaki eter köprüsünün bozulması sonucunda yapıdan CH_3O biriminin ayrılmasına denk gelen ($C_{14}H_{10}O_3S$)⁺ olabileceği düşünülmektedir. Yapıdan diğer ester grubunu oluşturan 73.0 kütleli $CO_2C_2H_5$ 'in ayrılması ile 217.0 kütleli ($C_{12}H_8O_2S$)⁺ görülmektedir. Devam eden parçalanmalar da, yapı ile uyum içerisinde gerçekleşmektedir. Spektrumdaki temel pik, 104.1 kütleli ksilen halkasına (C_8H_8)⁺ aittir.



Monomer-10-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakılacak olursa (EK 99); ester grubuna ait Ha metil protonları 1.35 ppm'de (6H, $J=6.8$ Hz) üçlü pik olarak yer almaktadır. Ester grubuna ait Hb metilen protonları ise (4H, $J=7.2$ Hz) komşu Ha protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.30 ppm'de bulunmaktadır. Eter köprüsünü oluşturan Hc metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.60 ppm'de görülmektedir. Aromatik halkada bulunan Hd protonları (4H) pik çokluğu olarak 7.30 ppm'de saptanmıştır.

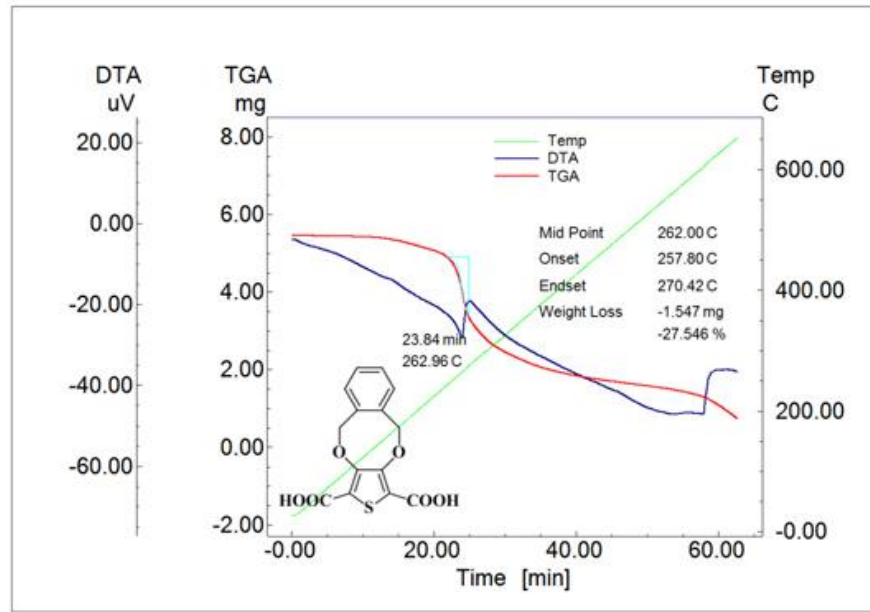
Hidroliz basamağına gelindiğinde, Monomer-10-dikarboksilik asit türevinin eldesi için diester türevinin diğer hidroliz tepkimeleri ile benzer şekilde KOH ve EtOH varlığında, 80°C 'de tutulan su banyosu içerisinde 6 saat süreyle ısıtılması sonucunda başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. İzole edilen ürünün 250°C 'de bozularak eridiği gözlemlenmiştir. Tepkime verimi ise %92'ye ulaşmıştır. Bileşiğin yapısı FT-IR analizi ile aydınlatılmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 100); $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2976 ve 2918 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler saptanmıştır. 1672 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik görülmektedir. 1489 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1453 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler yer almaktadır. 1279 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1039 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Son aşamada, Monomer-10-dikarboksilik asitin dekarboksilasyon tepkimesi, kinolin ve Cu(k) katalizörlüğünde, önceden 180°C 'ye ısıtılarak hazırlanan yağ banyosu içerisinde,

azot atmosferi altında, pirol türevi monomerlere göre daha uzun bir sürede tamamlanarak (40 dakika) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşik kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Ürünün erime noktası 81°C olarak belirlenmiştir ve literatür verileriyle de uyum göstermektedir (Kumar, 1998). Yapı karakterizasyonu için FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR analizleri kullanılmıştır.

Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-10-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verileri değerlendirilmiştir. Monomer-10-dikarboksilik asit için (Şekil 5.9), diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisi üzerinde yer alan endoterm pikten yapılan ölçüm sonucunda, bileşiğin erime noktası 263°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile saptanan: 250°C -bozularak-).



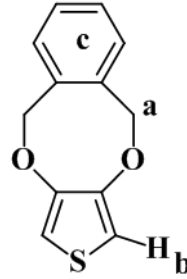
Şekil 5.9 Monomer-10-dikarboksilik asitin termogramı

Diğer taraftan, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 257-270°C aralığında (orta nokta: 262°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %28.73 [(88/306.29)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu veriler ışığında, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 180°C olarak belirlenmiştir.

Bileşğin yapısı FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Monomer-10'un FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 101); 3057 ve 3032 cm⁻¹'de zayıf aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 2934 ve 2878 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1373 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri yer almaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1136 cm⁻¹'de saptanmıştır.

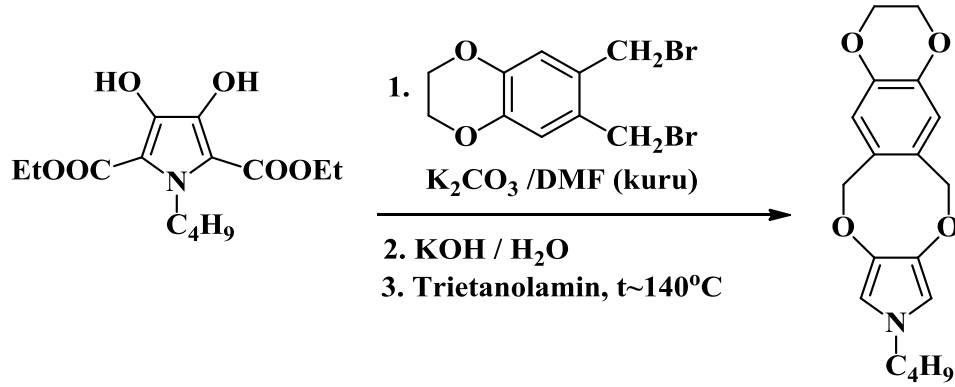
Kütle spektrumunda (EK 102); Monomer-10'a ait (M⁺, C₁₂H₁₀O₂S, m.k: 218.0) 218.0 (%80 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon pik gözlemlenmektedir. Eter köprüsünün bozulması ve yapıdan 28.0 kütleli bir CO biriminin ayrılmasıyla 190.0 kütleli (C₁₂H₁₀O₂S)⁺, 45.0 kütleli C₂H₅O'nun çıkmasıyla 173.1 kütleli (C₁₀H₅OS)⁺ meydana gelmektedir. Devam eden parçalanmalar da yapıyla uyumludur. Spektrumdaki temel pik ise 104.1 kütleli ksilen halkasına (C₈H₈)⁺ aittir.



Monomer-10'un CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 103); eter köprüsünde yer alan Ha metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.35 ppm'de görülmektedir. Sübstitüent içermeyen tiyofen halkasına ait Hb protonları (2H), 6.50 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. Aromatik halkaya ait Hc (4H) protonları birbirleriyle eşleşerek 7.19-7.30 ppm'de pik çokluğu olarak bulunmaktadır.

5.2.11 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün (Monomer-11, M₁₁) sentezi

Monomer-11 kodu verilerek kısaltılan 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün sentezi, aşağıdaki tepkimede de görülebileceği gibi; dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, reaktif olarak kullanılan 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda elde edilen diester ürününün, bu basamağı takip eden hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleştirilmiştir.

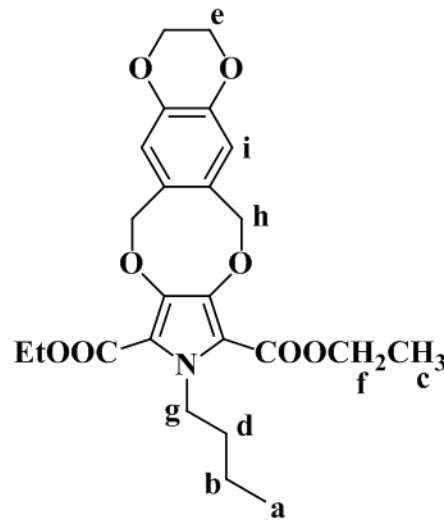


Birinci basamakta, dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, sekiz saat süreyle, 120°C'de ısıtılması sonucunda Monomer-11-diester türevi elde edilmiştir. Tepkime tamamlandığında, izole edilen ham ürünün erime noktası 132-134°C olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deney koşullarında tekrarlanan deneylerde ulaşılan en yüksek verim %75 olmuştur. Bileşiğin yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 104); 2984, 2934 ve 2872 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 1703 ve 1682 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1439 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1300 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1243 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetrik gerilmelerini temsil eden

şiddetli pikler görülmektedir. 1156 ve 1042 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetrik gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 105); Monomer-11-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_8$, m.k: 459.2) 459.2 (%8 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıda meydana gelen ilk parçalanma, 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ester grubunun ayrılması ile oluşan 386.2 kütleli ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_6$)⁺'ya aittir. İkinci ester grubunun da uzaklaşmasıyla 313.2 kütleli ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$)⁺ düşük bağıl bolluğa sahip olarak spektrumda yer almaktadır. Takip eden bölünmeler, eter köprüsünün bozulması ile gerçekleşmektedir. Spektrumdaki temel pik olan 162.1 kütleli parçalanma ürünü 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$)⁺ yapısına aittir.



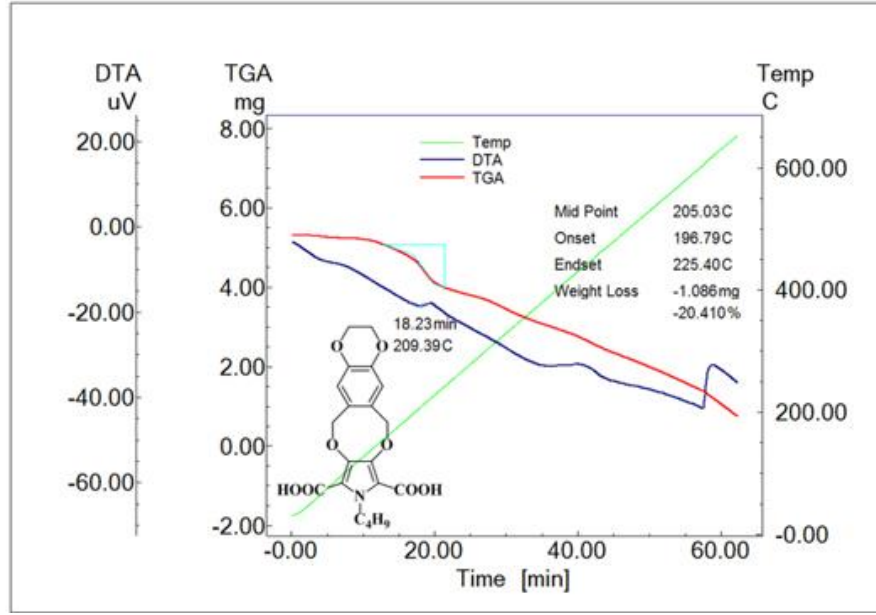
Monomer-11-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (EK 106); 0.88 ppm'de bütül grubunda yer alan Ha protonları (3H, J=7.6 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. 1.26 ppm'de Ha ve Hd protonlarına komşu Hb protonları (2H, J=7.8 Hz), altılı pik olarak saptanmıştır. Ester grubuna ait Hc metil protonları 1.40 ppm'de (6H, J=6.8 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Bütül grubuna ait Hd metilen protonları 1.59 ppm'de (2H, J=7.6 Hz) beşli pik olarak gözlemlenmektedir. 1,4-Dioksan halka sisteminde yer alan He metilen protonları (4H), 4,24 ppm'de tekli pik olarak yer almaktadır. Ester grubuna ait Hf metilen protonları (4H, J=7.2 Hz) komşu Hc protonları ile eşleşerek dörde yarılmış olarak 4.34 ppm'de bulunmaktadır. Azot

atomuna bağlı metilen grubuna ait H_g protonları (2H, J=7.8 Hz) ise 4.53 ppm'de üçlü pik olarak görölmektedir. Eter köprüsünü oluşturan H_h metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.34 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya ait H_i protonları (2H) tekli pik olarak 6.72 ppm'de bulunmaktadır.

İkinci basamakta, Monomer-11-dikarboksilik asit türevi; KOH ve EtOH ortamında, 80°C (su banyosu) içerisinde altı saat süren hidroliz tepkimesi ile yüksek verimle (%87) sentezlenmiştir. İzole edilen ürünün erime noktasının 210°C olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR analizi ile açıklanmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 107); 3400-2500 cm⁻¹de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görölmektedir. 2988, 2971 ve 2901 cm⁻¹de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1664 cm⁻¹de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik temsil edilmektedir. 1453 cm⁻¹de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1439 cm⁻¹de yine şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1303 cm⁻¹de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1053 cm⁻¹de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Üçüncü basamakta, Monomer-11-dikarboksilik asitin, trietanolamin içerisinde, 140°C'ye ısıtılarak hazırlanan yağ banyosunda, yirmi beş dakika sürdürölen dekarboksilasyon tepkimesi sonucunda nihai ürün olan Monomer-11 elde edilmiştir. İzole edilen yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Tepkime verimi %35 olarak belirlenmiştir. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-11-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.10). Monomer-11-dikarboksilik asit için diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde yer alan endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 209°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile tespit edilen: 210°C-bozunarak-).



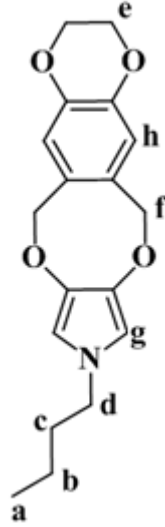
Şekil 5.10 Monomer-11-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 197-225°C aralığında (orta nokta: 205°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %21.81 [(88/403.38)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 140°C olarak belirlenmiştir. Tepkimede ürün verimi %35 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısı FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

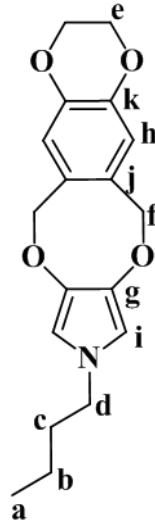
Monomer-11'in FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 108); 3053 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf pik saptanmıştır. 2958 ve 2873 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1300 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri yer almaktadır. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1014 cm⁻¹'de bulunmaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 109); Monomer-11'e ait (M⁺, C₁₈H₂₁NO₄, m.k: 315.2) 315.2 (%4 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Eter köprüsünün parçalanması ve yapıdan 28.0 kütleli bir CO biriminin ayrılmasıyla 287.2 kütleli (C₁₇H₂₁NO₃)⁺, 45.0 kütleli C₂H₅O'nun uzaklaşmasıyla, 242.2 kütleli (C₁₅H₁₇NO₂)⁺

meydana gelmektedir. Devam eden parçalanmalar da yapıyla uyumludur. Spektrumdaki temel pik olan 162.1 kütleli parçalanma ürünü 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan halka sistemini bulunduran (C₁₀H₁₀O₂)⁺ yapısına aittir.



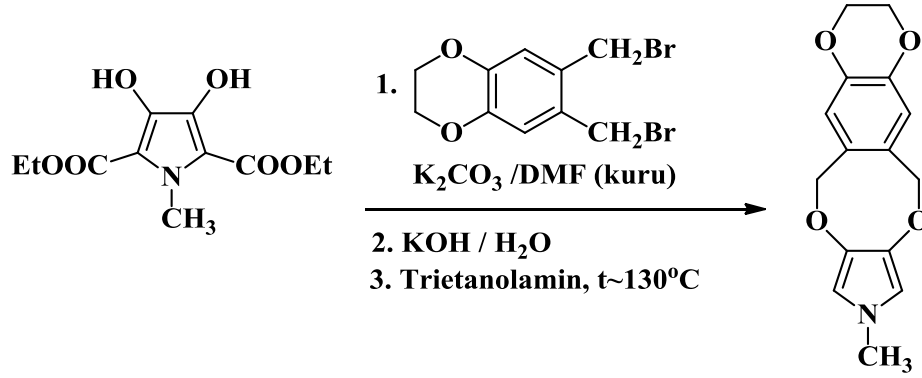
Monomer-11'in CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (EK 110); bütül grubunda yer alan Ha protonları (3H, J=7.6 Hz) 0.87 ppm'de üçe yarılmış olarak yer almaktadır. 1.23 ppm'de Ha ve Hc protonlarının komşuluğunda bulunan metilen grubuna ait Hb protonları (2H, J=7.9 Hz), altıya yarılmış olarak bulunmaktadır. Hb ve Hd metilen protonlarına komşu Hc protonları ise, 1.61 ppm'de beşli pik (2H, J=7.6 Hz) olarak görülmektedir. Azota doğrudan bağlı olan metilen grubuna ait Hd protonları ise 3.58 ppm'de Hc protonları ile eşleşerek, üçlü pik olarak (2H, J=7.2 Hz) görülmektedir. 1,4-Dioksan halka sisteminde yer alan He metilen protonları (4H) tekli pik olarak 4.22 ppm'de yer almaktadır. Eter köprüsünün Hf protonları (4H) tekli pik olarak 5.15 ppm'de bulunmaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait Hg protonları (2H), 6.10 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait Hh (2H) protonları ise 6.74 ppm'de tekli pik olarak temsil edilmektedir.



Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumuna bakılacak olursa (EK 111); Bütil grubuna ait Ca karbonu 13.8 ppm'de, Ca karbonuna komşu Cb karbonu 20.0 ppm'de, Cc karbonu 33.3 ppm'de ve Cd karbonu ise 50.2 ppm'de saptanmıştır. 1,4-dioksan halka sisteminde yer alan Ce karbonu 64.6 ppm'de, eter köprüsünde yer alan Cf karbonu 74.6 ppm'de, pirol halkasının 3 ve 4 pozisyonlarında bulunan Cg karbonları 106.2 ppm'de, benzen halkasında bulunan Ch karbonları 119.0 ppm'de, pirol halkasının 2 ve 5 pozisyonlarında bulunan Ci karbonları ise 130.2 ppm'de görülmektedir. Benzen halkasına ait Cj karbonları 135.9 ppm'de ve Ck karbonları ise 143.3 ppm'de yer almaktadır.

5.2.12 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol (M12) sentezi

Monomer-12 kodu verilerek kısaltılmış olan 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün sentezi, aşağıdaki tepkime özetinden de görülebileceği üzere; dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi üzerinden elde edilen diester ürünün, sırasıyla hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

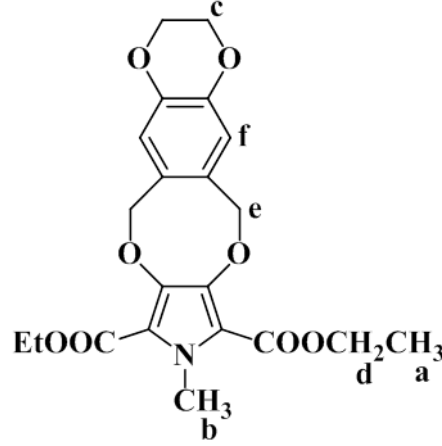


İlk basamakta, dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, altı saat süreyle, 120°C 'de ısıtılması sonucunda, Monomer-12-diester türevi sentezlenmiştir. Tepkime tamamlandığında, izole edilen ham ürünün erime noktası $103-104^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deney koşullarında gerçekleştirilen tekrar deneylerinde elde edilen en yüksek %70 verime ulaşılabilmektedir. Bileşiğin yapı analizi FT-IR, GC-MS ve $^1\text{H-NMR}$ ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 112); 3057 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 2982 , 2938 ve 2878 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler görülmektedir. 1710 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1416 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1303 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetric gerilmeleri, 1260 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetric gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1157 ve 1024 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetric gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 113); Monomer-12-diester türevine ait M^+ , $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_8$, m.k: 417.2) 417.2 (%8 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıdan 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ester grubunun ayrılması ile 344.2 kütleli $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_6)^+$ oluşmaktadır. İkinci ester grubunun da uzaklaşması sonucunda 271.2 kütleli $(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$ düşük bağıl bolluğa sahip olarak spektrumda yer almaktadır. Takip eden bölünmeler, eter köprüsünün kopması ile meydana gelmektedir. Spektrumdaki temel pik olan 162.1

kütleli parçalanma ürünü ise, 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ($C_{10}H_{10}O_2$)⁺ yapısına aittir.



Monomer-12-diester türevinin $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde (EK 114); İlk olarak ester grubuna ait Ha metil protonları 1.39 ppm'de (6H, $J=6.8$ Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Ardından, azot atomuna bağlı metil grubuna ait Hb protonları (3H) 3.98 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. 1,4-Dioksan halka sisteminde yer alan simetrik Hc protonları (4H) da tekli pik olarak 4.24 ppm'de yer almaktadır. Ester grubuna ait olan ve Ha protonları ile komşu Hd protonları (4H, $J=7.8$ Hz) ise, dörde yarılmış olarak 4.33 ppm'de görülmektedir. Eter köprüsünü oluşturan He metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.30 ppm'de yer almaktadır. Son olarak, aromatik halkaya ait Hf protonları (2H) tekli pik olarak 6.72 ppm'de bulunmaktadır. Spektrum bileşiğin yapısını desteklemektedir.

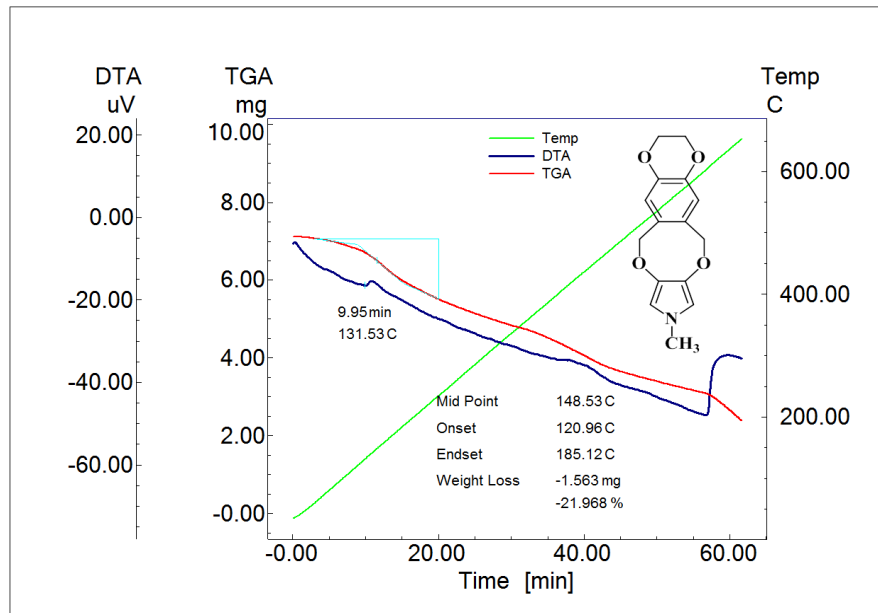
Hidroliz basamağı, Monomer-12-diester türevinin; KOH ve EtOH varlığında, 80°C (su banyosu) içerisinde beş saat süren tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. İzole edilen bileşiğin erime noktası 198°C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi %90 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısı ise FT-IR analizi ile açıklanmıştır.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 115); 3400-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 3041 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmelerine karşılık gelen zayıf absorpsiyon piki bulunmaktadır. 2988, 2938, 2886 ve

2853 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1582 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik temsil edilmektedir. 1510 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1458 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1304 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1067 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Üçüncü basamakta, Monomer-12-dikarboksilik asit türevinin, trietanolamin içerisinde, 130°C'ye ısıtılarak hazırlanan yağ banyosunda, yirmi dakika sürdürülen dekarboksilasyon tepkimesi sonucunda nihai ürün olan Monomer-12 elde edilmiştir. İzole edilen yağsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Tepkime verimi %38 olarak belirlenmiştir.

Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-12-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.11). Monomer-12-dikarboksilik asit için diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde yer alan endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 131°C olarak belirlenmiştir.

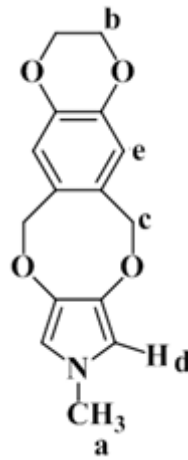


Şekil 5.11 Monomer-12-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 197-225°C aralığında (orta nokta: 205°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %24.38 [(88/361.30)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 130°C olarak belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Monomer-12'nin FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 116); 3050 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf pik görülmektedir. 2987 ve 2875 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1307 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmelerine aittir. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1069 cm⁻¹'de yer almaktadır.

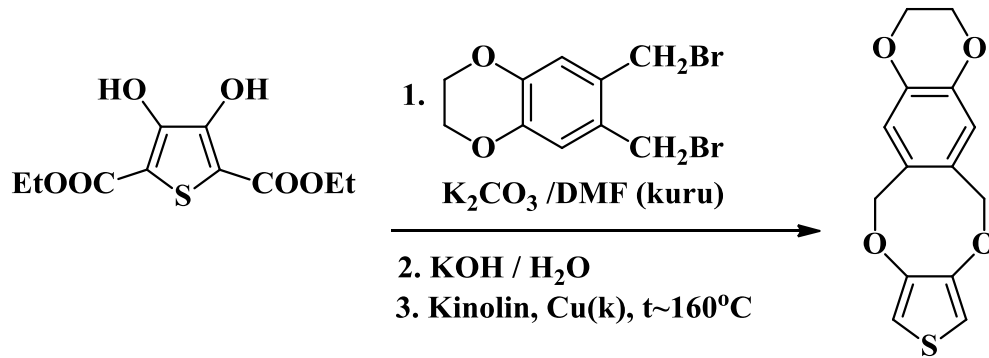
Kütle spektrumunda (EK 117); Monomer-12'e ait (M⁺, C₁₅H₁₅NO₄, m.k: 273.1) 273.1 (%45 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Eter köprüsünün parçalanması ve yapıdan 73.0 kütleli bir ayrılmanın gerçekleşmesiyle 202.1 kütleli (C₁₂H₁₀NO₂)⁺ meydana gelmektedir. Devam eden parçalanmalar da yapıyla uyum göstermektedir. Spektrumdaki temel pik olan 162.1 kütleli parçalanma ürünü 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan halka sistemini içeren (C₁₀H₁₀O₂)⁺ yapısına aittir.



Monomer-12'in CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (EK 118); azot atomuna doğrudan bağlı olan metil grubunda yer alan Ha protonları (3H), 4.22 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. 1,4-Dioksan halka sisteminde yer alan Hb metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.15 ppm'de yer almaktadır. Eter köprüsünün Hc protonları (4H) tekli pik olarak 5.30 ppm'de bulunmaktadır. Sübstitüent içermeyen pirol halkasına ait Hd protonları (2H), 6.06 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait He(2H) protonları 6.74 ppm'de tekli pik olarak temsil edilmektedir.

5.2.13 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosinin (Monomer-13, M₁₃) sentezi

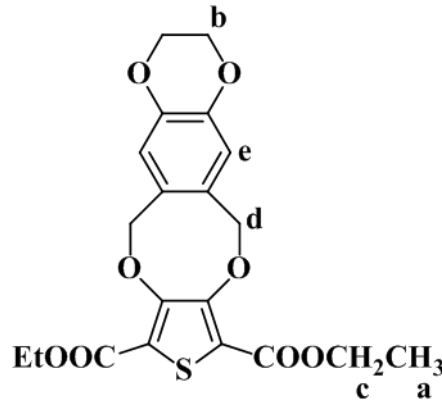
Monomer-13 kodlu 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosinin sentezi için, aşağıdaki tepkimede de görülmekte olduğu gibi; öncelikle dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi üzerinden elde edilen diester ürünün, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir.



Birinci basamakta, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 6,7-bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ile kuru DMF içerisinde, K₂CO₃ ortamında, dokuz saat süreyle, yağ banyosu içerisinde, 80°C'de ısıtılması sonucunda, Monomer-13-diester türevi elde edilmiştir. Tepkime sonlandırıldığında, izole edilen ham ürünün erime noktası 152°C olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deney koşullarında, en yüksek %82 verime ulaşılabilmektedir. Bileşiğin yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 119); 2981, 2938, 2907 ve 2881 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1721 ve 1707 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1485 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1302 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetric gerilmeleri, 1238 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetric gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1053 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetric gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 120); Monomer-13-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$, m.k: 420.1) 420.1 (%14 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıdaki ester grubundan 45.0 kütleli $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 'nun ayrılması ile 375.0 kütleli ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{S}$)⁺ oluşmaktadır. Bu parçalanma ürününden 28.0 kütleli C=O'nun ayrılması sonucunda 347.0 kütleli ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}$)⁺ meydana gelmektedir. İkinci ester grubunun da (73.0 kütleli) uzaklaşması sonucunda 275.1 kütleli ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$)⁺ düşük bağıl bolluğa sahip olarak spektrumda yer almaktadır. Takip eden bölünmeler, eter köprüsünün kopması ile meydana gelmektedir. Spektrumdaki temel pik olan 162.1 kütleli parçalanma ürünü, 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$)⁺ yapısına aittir.



Monomer-13-diester türevinin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (EK 121); İlk olarak ester grubuna ait Ha metil protonları 1.36 ppm'de (6H, J=6.8 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. Ardından, 1,4-dioksan halka sisteminde yer alan simetric Hb protonları (4H) da tekli pik olarak 4.23 ppm'de yer almaktadır. Ester grubuna ait olan ve Ha protonları ile eşleşen komşu Hc protonları (4H, J=7.8Hz)

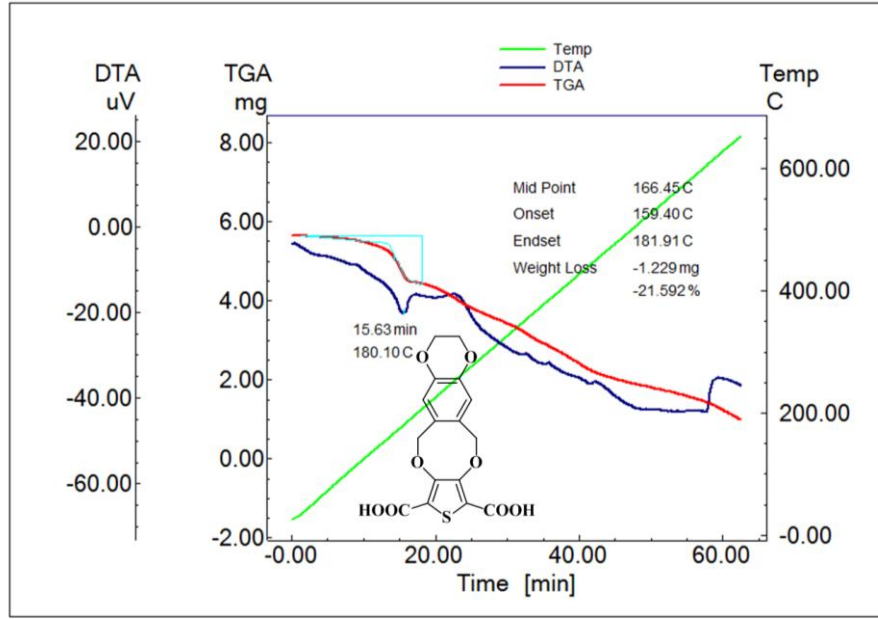
ise, dörde yarılmış olarak 4.32 ppm'de görülmektedir. Eter köprüsünü oluşturan Hd metilen protonları (4H) tekli pik olarak 5.50 ppm'de yer almaktadır. Son olarak, aromatik halkaya ait He protonları (2H) tekli pik olarak 6.76 ppm'de bulunmaktadır. Spektrum bileşiğin yapısı ile uyumludur.

Hedef monomer sentezi için gerçekleştirilen ikinci tepkime, Monomer-13-diester türevinin KOH ve EtOH ortamında, sıcak su banyosu içerisinde 80°C'de yürütülen hidroliz basamağıdır. İzole edilen bileşiğin erime noktası 185°C olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %91 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 122); 3400-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı bulunmaktadır. 2979, 2935 ve 2884 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1674 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik görülmektedir. 1511 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1483 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1302 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1050 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Son basamakta, Monomer-13-dikarboksilik asit türevinin, kinolin içerisinde, Cu(k) katalitik miktarda ilavesiyle, 160°C'ye ısıtılarak hazırlanan yağ banyosunda, yarım saat sürdürülen dekarboksilasyon tepkimesi sonucunda nihai ürün olan Monomer-13 elde edilmiştir. İzole edilen yağimsı ham ürün, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Tepkime verimi %38 olarak belirlenmiştir.

Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-13-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.12). Monomer-13-dikarboksilik asit için diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde yer alan endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 180°C olarak belirlenmiştir.



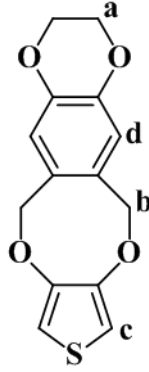
Şekil 5.12 Monomer-13-dikarboksilik asitin termogramı

Diğer taraftan, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 159-182°C aralığında (orta nokta: 159°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %24.14 [(88/364.33)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu bilgiler ışığında, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 160°C olarak belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR, GC-MS ve ¹H-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Monomer-13'ün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 123); 3040 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf pik görülmektedir. 2962 ve 2850 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1303 cm⁻¹'de şiddetli alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri gözlemlenmektedir. Eter grubuna karşılık gelen C-O simetrik gerilmelerine ait orta şiddetli absorpsiyon piki ise 1066 ve 1012 cm⁻¹'de yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 124); Monomer-13'e ait (M⁺, C₁₄H₁₂O₄S, m.k: 276.1) 276.1 (%88 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Eter köprüsünün parçalanması ve yapıdan 73.0 kütleli bir ayrılmanın gerçekleşmesiyle 203.1 kütleli (C₁₁H₇O₂S)⁺ meydana gelmektedir. Devam eden parçalanmalar da yapıyla uyum

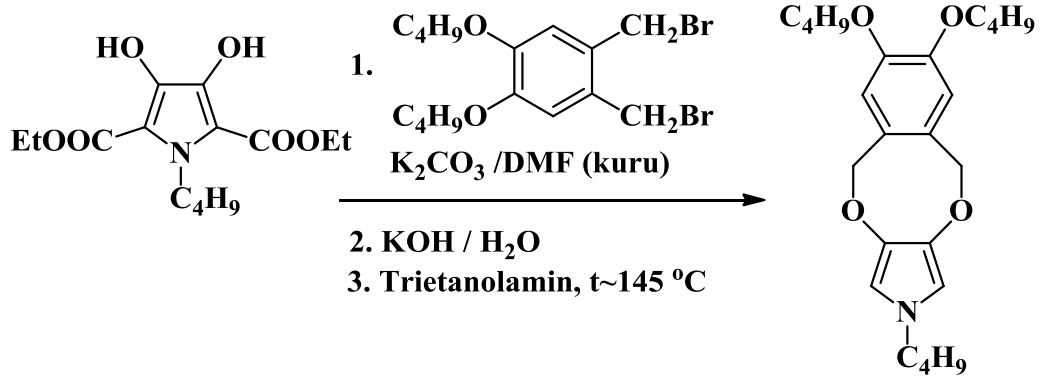
göstermektedir. Spektrumdaki temel pik olarak, 162.1 kütleli parçalanma ürünü olan 6,7-dimetilen-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksan halkasını içeren $(C_{10}H_{10}O_2)^+$ bulunmaktadır.



Monomer-13'ün $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda (EK 125); 1,4-dioksan halka sisteminde yer alan Ha metilen protonları (4H) tekli pik olarak 4.24 ppm'de yer almaktadır. Eter köprüsünün Hb protonları da (4H) tekli pik olarak 5.23 ppm'de bulunmaktadır. Sübstitüent içermeyen tiyofen halkasına ait Hc protonları (2H), 6.50 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya ait Hd (2H) protonları 6.70 ppm'de tekli pik olarak temsil edilmektedir.

5.2.14 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirolün (Monomer-14, M14) sentezi

Monomer-14 kodu ile kısaltılmakta olan 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]diokso[2,3-c]pirolün elde için aşağıdaki tepkime şemasında özetlendiği gibi; dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, reaktif olarak kullanılmakta olan 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda elde edilen diester ürününün, bu basamağı takip eden hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

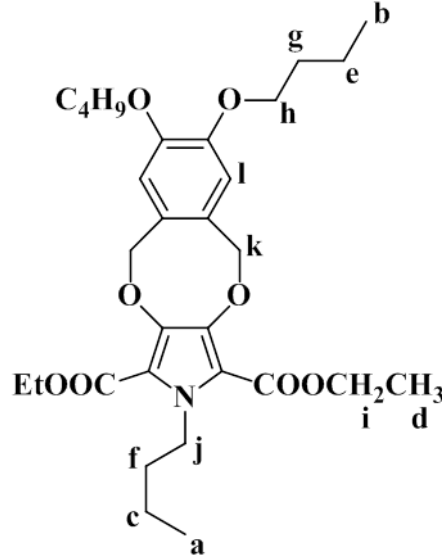


İlk basamakta, dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ile kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında, sekiz saat süreyle, 110°C 'de ısıtılması sonucunda Monomer-14-diester türevi başarılı bir biçimde elde edilmiştir. Tepkime sonlandırıldıktan sonra, izole edilen ham ürünün erime noktası 138 - 140°C olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deney koşullarında tekrarlanan deneylerde ulaşılan en yüksek verim %63 olmuştur. Bileşiğin yapı analizi FT-IR, GC-MS ve ^1H -NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 126); 3055 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilmelerine ait zayıf absorpsiyon piki görülmektedir. 2982 , 2963 , 2936 ve 2874 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1710 ve 1694 cm^{-1} 'de şiddetli ester C=O gerilme pikleri bulunmaktadır. 1435 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1304 cm^{-1} 'de ester grubuna ait C-O-C asimetric gerilmeleri, 1263 ve 1254 cm^{-1} 'de ise ester grubu C-O-C simetric gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1044 ve 1026 cm^{-1} 'de şiddetli eter C-O simetric gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 127); Monomer-14-diester türevine ait (M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_8$, m.k: 545.6) 545.6 (%7 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıda meydana gelen ilk parçalanma, 73.0 kütleli $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ester grubunun ayrılması ile oluşan 472.3 kütleli ($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{NO}_6$)⁺'ya aittir. İkinci ester grubunun da uzaklaşmasıyla 399.3 kütleli ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4$)⁺ düşük bağıl bolluğa sahip olarak spektrumda yer almaktadır. Takip eden bölünmeler, eter köprüsünün bozulması ile gerçekleşmektedir. N-Bütül ve bütoksi gruplarının da kademeli olarak yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Spektrumdaki

temel pik olan 136.1 kütleli parçalanma ürünü 1,2-bis(hidroksimetil)benzen halka sistemini içeren (C₈H₈O₂)⁺ yapısına aittir.



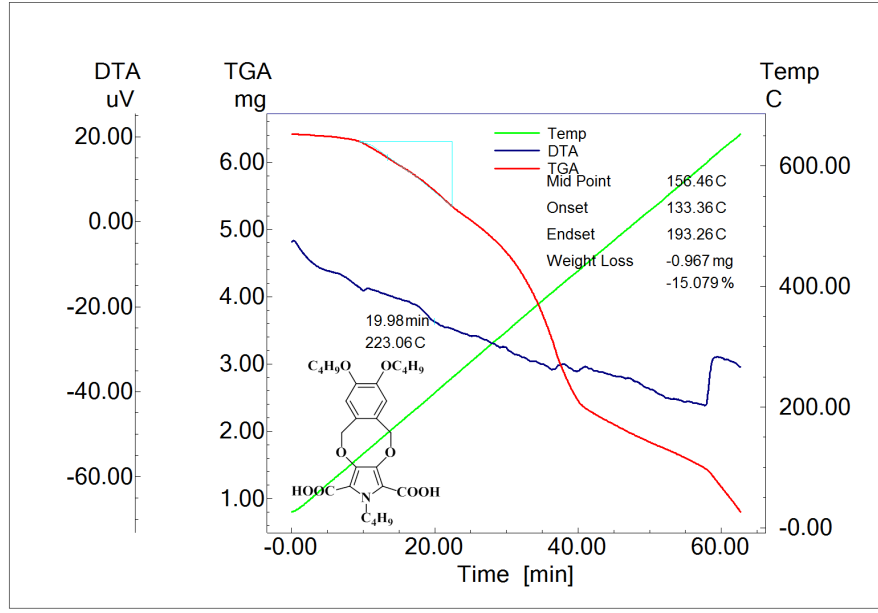
Monomer-14-diester türevinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (EK 128); 0.88 ppm'de bütül grubunda yer alan Ha protonları (3H, J=7.2 Hz) üçlü pik olarak görülmektedir. 0.97 ppm'de bütoksi grubunda yer alan Hb metil protonları (6H, J=7.6 Hz) üçlü pik olarak yer almaktadır. Azot üzerinde süstitüe olmuş bütül grubunun Hc metilen protonları 1.26 ppm'de komşu Ha ve Hf protonları ile eşleşerek, altılı pik (2H, J=7.6 Hz) olarak bulunmaktadır. 1.40 ppm'de ester grubunda bulunan Hd protonları (6H, J=6.8 Hz) komşuluğundaki Hi protonları ile etkileşerek, üçlü pik olarak görülmektedir. Bütoksi grubunun He metilen protonları (4H, J=8 Hz) ise komşu Hb ve Hg protonları ile eşleşerek altılı pik olarak 1.47 ppm'de yer almaktadır. Hf protonları (2H, J=7.2 Hz) ise 1.59 ppm'de beşli pik olarak görülmektedir. Hg protonları (4H, J=8 Hz), komşu Hh ve He protonları ile etkileşerek, beşli pik olarak 1.77 ppm'de bulunmaktadır. 3.97 ppm'de Hh protonları (4H, J=6.8 Hz) üçe yarılmış olarak gözlemlenmektedir. Ester grubunda, Hd protonlarına komşu olarak bulunan Hi protonları (4H, J=6.8 Hz), 4.34 ppm'de dördü pik olarak yer almaktadır. Azota doğrudan bağlı bulunan metilen grubuna ait Hj protonları (2H, J=7.6 Hz), 4.52 ppm'de Hf protonları ile eşleşerek üçlü pik olarak görülmektedir. Eter köprüsünü oluşturan Hk protonları (4H) ise 5.38 ppm'de tekli pik olarak bulunmaktadır. Son

olarak, aromatik halka üzerinde bulunan H1 protonları (2H) tekli pik olarak 6.69 ppm'de gözlemlenmektedir. Spektrum yapı ile uyumludur.

İkinci basamakta, Monomer-14-dikarboksilik asit türevidir; KOH ve EtOH varlığında 80°C (su banyosu) içerisinde yedi saat süren hidroliz tepkimesi ile yüksek verimle (%85) sentezlenmiştir. İzole edilen ürünün erime noktasının 210-214°C olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR analizi ile açıklanmıştır.

Ürünün FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde (EK 129); 3400-2500 cm^{-1} 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2956, 2931 ve 2868 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1697 ve 1672 cm^{-1} 'de karboksilik asit C=O gerilmesine ait şiddetli pik temsil edilmektedir. 1452 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1436 cm^{-1} 'de yine şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1340 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1053 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Üçüncü basamakta, Monomer-14-dikarboksilik asitin, trietanolamin içerisinde, 130-150°C aralığındaki farklı sıcaklık değerlerinde, kademeli olarak, on dakika ile yarım saat arasında sürdürülen dekarboksilasyon tepkimeleri ile nihai ürün olarak Monomer-14'ün sentezi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Tepkimeler sonucunda izole edilen yağimsı bileşikler, kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışılmıştır. Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-14-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.13). Monomer-14-dikarboksilik asit için diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde yer alan endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 223°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile tespit edilen: 210-214°C).

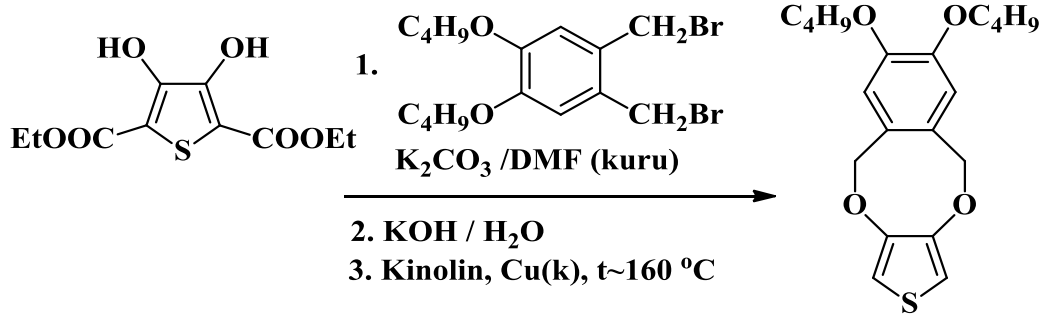


Şekil 5.13 Monomer-14-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 133-193°C aralığında (orta nokta: 156°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %17.97 [(88/489.56)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 145°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen tepkimede ürün verimi %30 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısı FT-IR ile incelenmiştir. Bileşiğin yapı analizi ile ilgili işlemler ve deney koşullarının optimizasyonu çalışmaları sürdürülmektedir.

5.2.15 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksinin (Monomer-15, M₁₅) sentezi

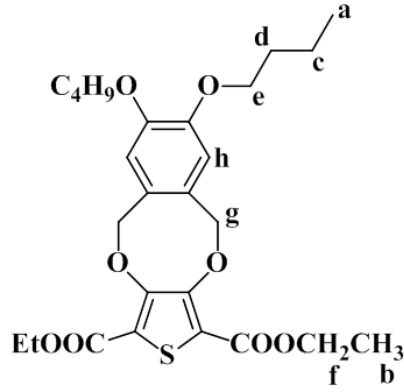
Monomer-15 olarak kısaltılan 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksinin sentezi için, aşağıdaki tepkimede de görülmekte olduğu gibi; öncelikle dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi sonucunda izole edilen diester türevinin, hidroliz ve dekarboksilasyon tepkimeleri araştırılmıştır.



Birinci basamakta, dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın, 1,2-bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzen ile kuru DMF içerisinde, K_2CO_3 ortamında, dokuz saat süreyle, yağ banyosu içerisinde, $120^\circ C$ 'de ısıtılması sonucunda, Monomer-15-diester türevi başarılı bir biçimde elde edilmiştir. Tepkime sonlandırıldığında, izole edilen ham ürünün erime noktası $161-163^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Optimize edilen deney koşullarında, en yüksek %78 verime ulaşılabilmektedir. Bileşiğin yapısal karakterizasyonu FT-IR, GC-MS ve 1H -NMR ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 132); 3057 cm^{-1} de zayıf aromatik C-H absorpsiyon pikleri yer almaktadır. 2959 , 2928 ve 2874 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler görülmektedir. 1711 cm^{-1} de şiddetli ester C=O gerilme piki bulunmaktadır. 1487 cm^{-1} de ise orta şiddetli alifatik C-H eğilmeleri gözlemlenmektedir. 1266 cm^{-1} de ester grubuna ait C-O-C asimetrik gerilmeleri, 1250 cm^{-1} de ise ester grubu C-O-C simetrik gerilmelerini temsil eden şiddetli pikler görülmektedir. 1053 cm^{-1} de şiddetli eter C-O simetrik gerilmeleri yer almaktadır.

Kütle spektrumunda (EK 133); Monomer-15-diester türevine ait (M^+ , $C_{26}H_{34}O_8S$, m.k: 506.3) 506.3 (%40.5 bağıl bolluk) kütleli molekül iyon piki görülmektedir. Yapıdaki 73.0 kütleli $CO_2C_2H_5$ ester grubunun ayrılması ile 399.0 kütleli ($C_{23}H_{29}O_6S$)⁺ oluşmaktadır. İkinci ester grubunun da kopmasıyla birlikte $326,3$ kütleli ($C_{20}H_{24}O_4S$)⁺ düşük bağıl bolluğa sahip olarak spektrumda yer almaktadır. Takip eden bölünmeler, eter köprüsünün bozulması ile gerçekleşmektedir. Bütoksi gruplarının da bu parçalanma ürünleri oluştuktan sonra yapıdan peşpeşe metil ve metilen grupları olarak ayrıldıkları görülmektedir. Spektrumdaki temel pik ise, 136.1 kütleli parçalanma ürünü 1,2-bis(hidroksimetil)benzen halka sistemini içeren ($C_8H_8O_2$)⁺ yapısına aittir.



Monomer-15-diester bileşiminin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK 134); İlk olarak 0.96 ppm'de bütoksi grubunda bulunan Ha metil protonları (6H, $J=7.6$ Hz), üçlü pik olarak görülmektedir. 1.35 ppm'de ise ester grubunda yer alan Hb metil protonları (6H, $J=7.2$ Hz), komşu Hf protonları ile eşleşerek üçe yarılmış şekilde görülmektedir. Hc metilen protonları (4H, $J=7.6$ Hz), 1.48 ppm'de Hd ve Ha protonları ile etkileşmesi sonucunda altıya yarılmış olarak bulunmaktadır. 1.76 ppm'de Hd metilen protonları (4H, $J=7.6$ Hz), Hc ve He protonları ile eşleşerek, beşli pik olarak yer almaktadır. Oksijene bağlı metilen grubunda yer alan He metilen protonları ise (4H, $J=6.8$ Hz), 3.96 ppm'de üçe yarılmış olarak görülmektedir. Ester grubunda Hb protonlarına komşu olarak bulunan Hf protonları (4H, $J=7.2$ Hz), dördü pik olarak 4.32 ppm'de yer almaktadır. Eter köprüsüne ait Hg protonları 5.5 ppm'de tekli pik, aromatik halka üzerinde yer alan Hh protonları da 6.72 ppm'de tekli pik olarak gözlemlenmektedir. Bileşimin yapısı ile spektrumu uyum göstermektedir.

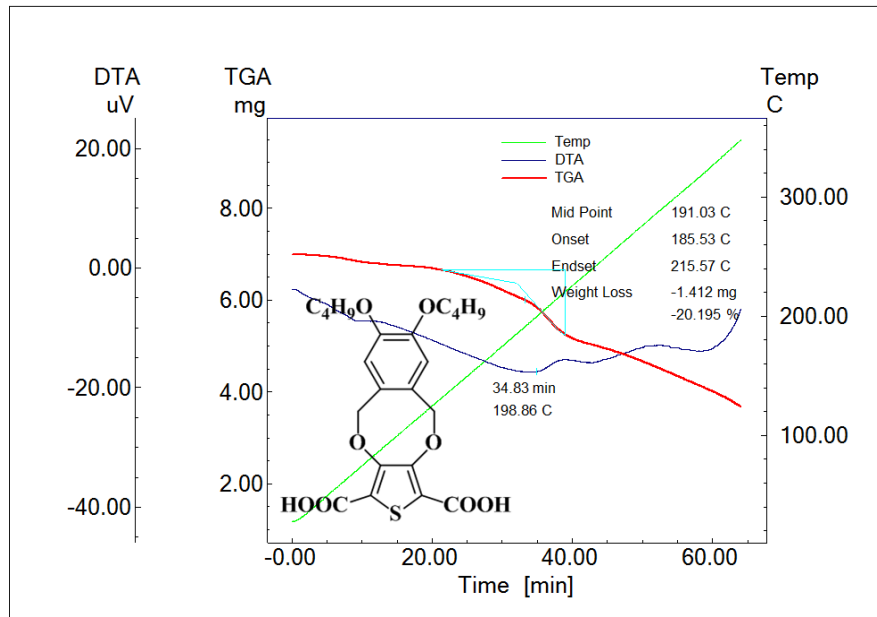
Hedef monomer sentezi için gerçekleştirilen ikinci tepkime, Monomer-15-diester türevinin KOH ve EtOH ortamında, sıcak su banyosu içerisinde 80°C 'de yürütülen hidroliz basamağını içermektedir. İzole edilen ürünün erime noktası $202-204^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Tepkime verimi ise %81 olarak hesaplanmıştır. Bileşimin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşimin FT-IR spektrumunda (EK 135); $3600-2500\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan ve karakteristik O-H gerilmesine ait absorpsiyon bandı bulunmaktadır. 2953, 2930, 2870 ve 2860 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmelerine ait zayıf pikler yer almaktadır. 1672 cm^{-1} 'de karboksilik asit

C=O gerilmesine ait şiddetli pik görülmektedir. 1469 cm^{-1} 'de şiddetli C-H düzlem içi asimetric eğilmesi ile 1456 cm^{-1} 'de orta şiddetli C-H düzlem içi simetric eğilmelerine ait pikler gözlemlenmektedir. 1344 cm^{-1} 'de şiddetli C-O asimetric gerilmesi, 1045 cm^{-1} 'de ise orta şiddetli C-O simetric gerilmeleri, yapıyı desteklemektedir.

Son basamakta, Monomer-15-dikarboksilik asit türevinin, kinolin içerisinde, Cu(k) katalitik miktarda ilavesiyle, 160-180°C aralığında, farklı sıcaklık değerlerinde ve kademeli olarak ısıtma işlemi de uygulanarak, on dakika ile yarım saat sürdürülen dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda nihai ürün olan Monomer-15 elde edilmesi için çalışmalar yürütülmüştür. İzole edilen yağmsı bileşikler, kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

Dekarboksilasyon tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığın belirlenmesi için Monomer-15-dikarboksilik asit türevinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı analiz (DTA) verilerine başvurulmuştur (Şekil 5.14). Monomer-15-dikarboksilik asit için diferansiyel taramalı analiz (DTA) eğrisinde yer alan endoterm pikten alınan ölçümden, bileşiğin erime noktası 199°C olarak belirlenmiştir (Erime noktası cihazı ile tespit edilen: 202-204°C).



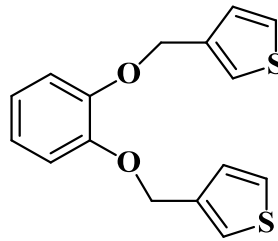
Şekil 5.14 Monomer-15-dikarboksilik asitin termogramı

Ayrıca, aynı grafikte yer alan termogravimetrik analiz eğrisinden ise, 185-215°C aralığında (orta nokta: 191°C) molekülden iki adet CO₂ grubunun (m.k: 88 g/mol) ayrılmasına karşılık gelen %19.53 [(88/450.50)*100] kütle kaybına yakın bir değerde parçalanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Bu bilgiler ışığında, dekarboksilasyon tepkimesinin yürütüleceği sıcaklık 160°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen tepkimede ürün verimi %32 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile incelenmiştir. Bileşiğin yapı analizi ile ilgili işlemler ve deney koşullarının optimizasyonu çalışmaları sürdürülmektedir.

5.3 Sentezlenen Monomerlerden Elektrokimyasal Yöntemle Elde Edilen Polimerlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen monomerlerin, elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla öncelikli olarak dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, farklı çözücü-destek elektroliti sistemleri içerisinde alınan voltamogramlar değerlendirilmiştir. Monomerlerin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenerek, homopolimerlerinin eldesinin olanaklı olup olmadığı tespit edilmiştir.

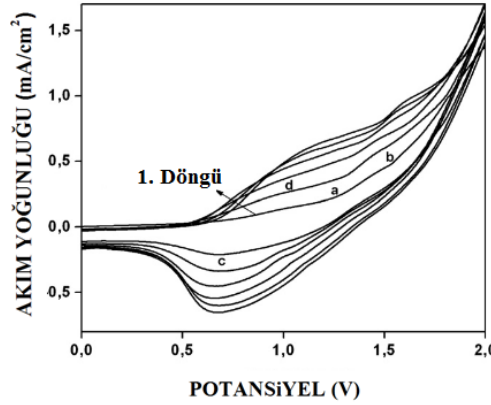
5.3.1 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin (Monomer-1, M₁) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-1 (M₁)

Monomer-1'in yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag pseudo referans elektrodu kullanılmıştır. Voltamogram; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak TBAPF₆ (0.2 M)

kullanılarak, azot atmosferi altında, oda sıcaklığında ve 100 mV/s tarama hızında alınmıştır. Monomerin, +1.1 V ve +1.6 V olmak üzere iki yükseltgenme potansiyeline ve +0.65 V indirgenme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin artması, polimerin elektrot yüzeyine kaplandığını göstermektedir (Şekil 5.15).

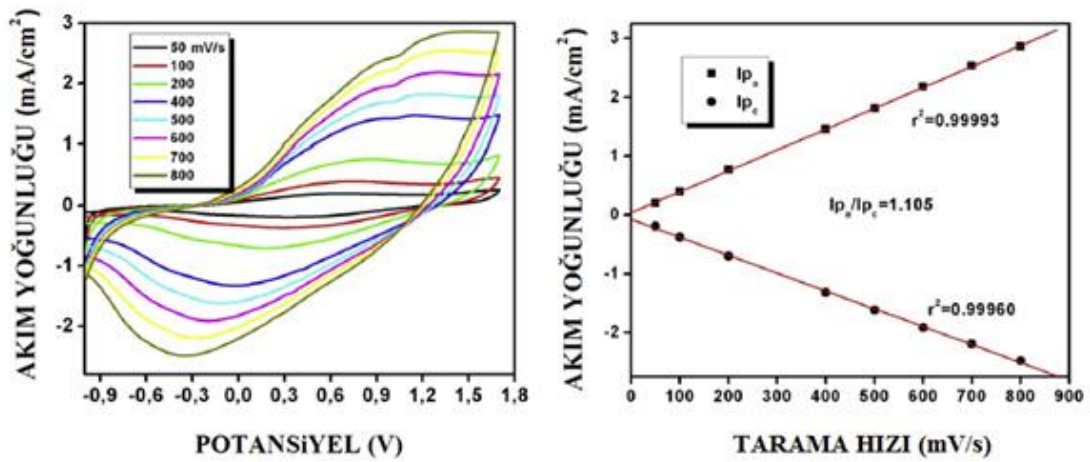


Şekil 5.15 Monomer-1'in dönüştümlü voltamogramı

Şekil 5.15'de belirtilen a noktasında ölçülen potansiyel değeri olan +1.27 V'un; monomeri, radikal katyonuna yükseltgeyebilmek için yeterli olduğu görülmektedir. Anodik akımın yükselmesi (a noktasından, b noktasına), M_1 'in yükseltgenmesini, kimyasal olarak eşleşmenin takip ettiğini ve elektrot etrafında oligomerlerin meydana geldiğini açıklamaktadır. Oligomerlerin belirli bir zincir uzunluğuna ulaşmasıyla birlikte, elektrot yüzeyinde birikerek, daha uzun polimerik zincirin oluşmasını desteklemektedir. Çalışma elektrodu üzerine kaplanan polimerin elektroetkinliğinin önemli bir göstergesi, katodik yönde tarama yapıldığında +0.72V'da gözlemlenen ve yükseltgenen polimerin indirgenmesine karşılık gelen indirgenme potansiyelinin varlığıdır (c noktası). İkinci döngü yapıldığında, monomerin yükseltgenme potansiyelinden biraz daha düşük bir potansiyelde +0.87 V'a yakın bir değerde, ikinci bir yükseltgenme piki (d noktası) görülmektedir. Bu durum, nötral polimerin yükseltgenmeye uğradığının bir işareti olarak yorumlanabilir. Nitekim polimerin yükseltgenme pikinin olduğu bölgedeki akım yoğunluğunun her döngü ile daha da artması, bu sonucu detekleyen önemli bir parametredir. Randles-Sevcik denklemi ile akım yoğunluğunun, elektrot yüzeyi ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Elektroaktif

özelliik taşıyan bir polimerin, elektrot yüzeyine kaplanmasıyla, akım değerlerinde artış olması gerektiğinden, M1'in elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elde edilen polimerin de elektroaktif olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan polimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değışimi de incelenmiştir (Şekil 5.16).



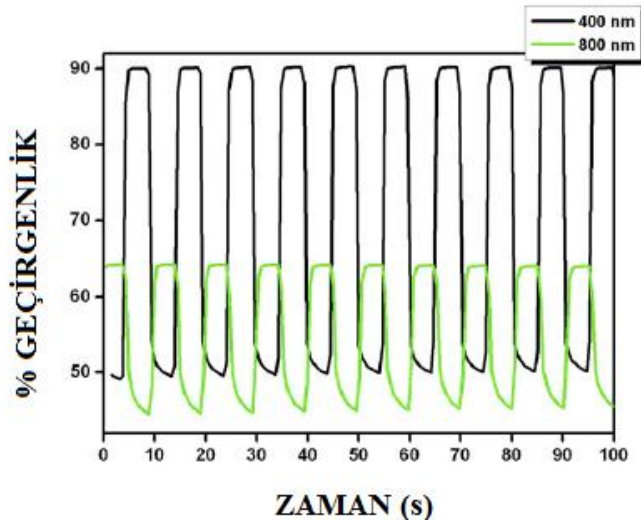
Şekil 5.16 Monomer-1'in farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değıştiğı belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir.

Elde edilen bu sonuçları takiben, yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belirlenen monomerin, sabit potansiyel altında, elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi çalışmalarına geçilmiştir. Deneyde, üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmıştır. Hücrede çalışma elektrodu olarak platin levha (1 cm²), karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag pseudo (yalancı) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla, Monomer-1 (M₁)'den (40 mg, 0.013M) örnek alınarak, asetonitril (10 mL) içerisinde çözülmüştür. Destek elektroliti olarak TBAPF₆ (0.66 g, 0.2 M) kullanılmıştır. Polimerin elektrot yüzeyine kaplanması için gerçekleştirilen elektroliz işlemi +1.8 V'da, 1 saatte gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinden kazınarak izole edilen polimer filmi, tepkimeye

girmeyen monomer, oligomer ve TBAPF₆ kalıntılarından uzaklaştırabilmek için birkaç defa asetonitril ile yıkanmıştır.

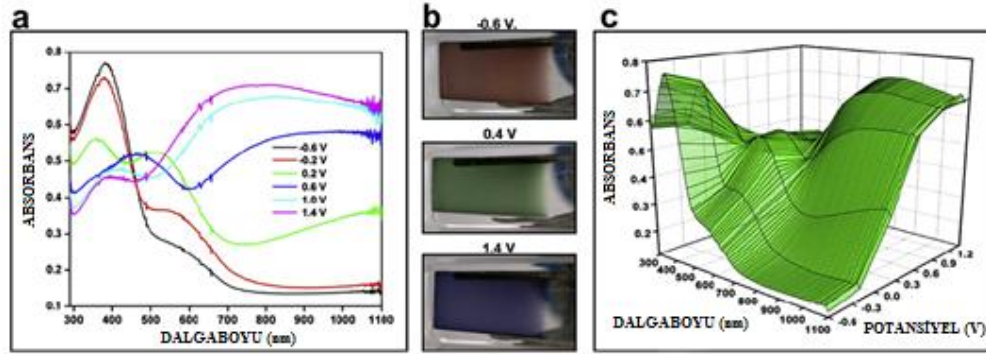
Spektroelektrokimya çalışmalarında kullanılmak üzere gerekli olan polimer filmini hazırlamak için bu sefer, çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da Ag tel seçilmiştir. Polimer +1.8 V sabit potansiyel altında, 1 saat süreyle çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmıştır. Polimer filmi kaplı elektrot kurutulduktan sonra, UV-vis spektrumları farklı potansiyel değerlerinde ve sadece asetonitril / TBAPF₆ (0.2 M) içeren kuartz hücre içerisinde alınmıştır. Optik spektroskopisi ile kare dalga potansiyel uygulaması birarada yürütülerek, malzemenin geçirgenlik değerlerindeki yüzde değişim (% ΔT), tepki süresi ve kararlılığı belirlenmiştir. Bu çalışmalarda, homopolimerin absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyunda, dönüşümlü voltametri ile belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırayla ve 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Deney süresince, yüzde geçirgenlik (% ΔT) değerleri ve renk değiştirme zamanları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Buna göre, sentezlenen homopolimer için renk değiştirme zamanı 1,4 saniye ve % ΔT değeri 400 nm için %21, 800 nm için %40 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Polimer-1 filminin 400 nm ve 800 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Nötralde durumda kırmızı renkli olan polimerin π - π^* geçişlerine karşılık gelen λ_{maks} değeri 400 nm olarak bulunmuştur. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve π - π^* geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi ise 2.41 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla birlikte, yük taşıyıcısı olarak davranan polaronların oluşumuyla paralel olarak 520 nm’de yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu görülmüştür. Aynı zamanda bu durumla birlikte, maksimum dalga boyundaki bantların yoğunluğunun da kademeli olarak azaldığı belirlenmiştir. Uygulanan potansiyel aralığının orta değerlerinde, polimer yeşil renktedir. Yüksek doplama seviyesine geldiğinde ise (+1.4 V) 720 nm’de bipolaron bantları gözlenmektedir. Polimerin rengi bu aralıkta mavime dönmüştür. Şekil 5.18’de -0.6 V ile +1.4 V potansiyel değerleri arasında polimerin spektroelektrokimyasal davranışı (a, c) ve farklı potansiyeldeki renkleri (b) verilmektedir.

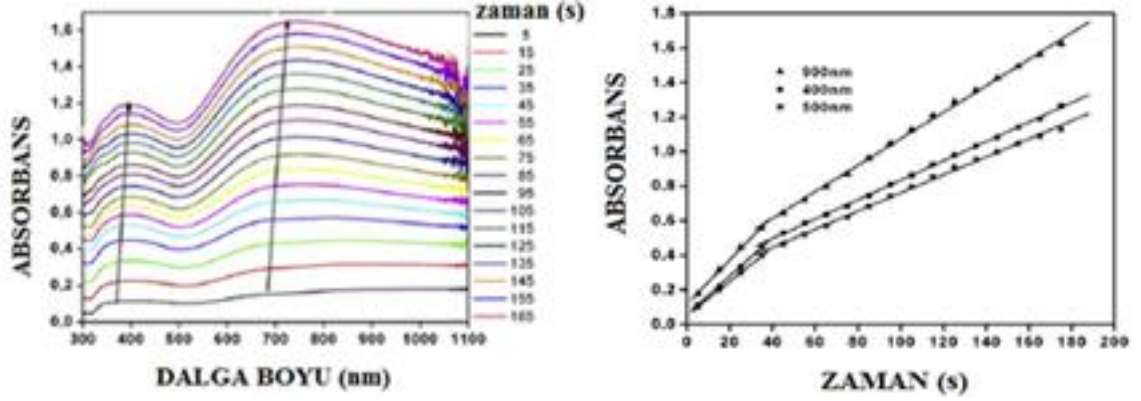
Araştırmada, yeni bir yöntem olan monomerin in-situ olarak polimerleştirilmesi de çalışılmıştır. Bu amaçla monomer örneği (0.013M); çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak TBAPF6 (0.2 M) varlığında ve +1.8 V uygulanarak, yine ITO kaplı cam elektrot yüzeyine kaplanırken, belirli aralıklarla UV-vis spektrumları alınmıştır.



Şekil 5.18 Polimer-1’in optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Polimerleşmenin başlangıcında, oligomerlerin 350 nm ve 670 nm olmak üzere iki absorpsiyon bandı verdiği tespit edilmiştir. Polimerleşme devam ettikçe, absorpsiyonun daha uzun dalga boylarına (400 ve 740 nm) kaydığı görülmektedir. Bu durum, polimerleşmenin bir sonucu olarak artan π konjügasyonundan kaynaklanmaktadır.

Polimerin farklı zamanlarda alınan absorpsiyon spektrumu belirli bir seviyeye kadar sürekli artış eğilimi göstermektedir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 Monomer-1'in in-situ polimerleştirilmesi

Bu noktadan sonra gözlemlenen doğrusallığın, polimerleşme tepkimesinin yavaşlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Homopolimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinin ardından, PEDOT ile elektrokromik cihazı hazırlanmıştır. Bu işlem için öncelikli olarak ITO kaplı cam elektrot üzerine, elektrokimyasal olarak yükseltildiğinde renk değiştiren (anodik olarak renklenen) Polimer-1, +1.8 V sabit potansiyeli altında kaplanmıştır. Ardından, başka bir ITO kaplı cam elektrot alınarak, bu sefer indirildiğinde renk değiştiren (katodik olarak renklenen) PEDOT +1.4 V sabit potansiyeli ile kaplanmıştır. Hazırlanan bu iki polimer filminin yükseltgenme ve indirgenme yükleri, kronokulometri ile eşitlenmiş ve polimerle kaplı olan yüzeyleri birbirine bakacak şekilde, aralarına jel elektrolit uygulanarak, sandviç tipi elektrokromik cihaz kurulmuştur.

Elektrokromik cihaz testlerine geçilmeden önce yük denkleştirilmesi oldukça önemli bir aşamayı oluşturmaktadır. Bu basamağın gerçekleştirilmemesi durumunda, elektrokromik tepkime tamamlanamamaktadır. Bu sebeple, çalışmaya başlarken, anodik olarak renklenen polimerin nötral durumda, katodik olarak renklenen polimerin ise tamamen yükseltgenmiş (bipolaronik yapı) durumda olması sağlanmıştır. Cihaz

yapımında kullanılacak jel elektrolit ise; TBAPF₆:Asetonitril (ACN) : Polimetilmetakrilat (PMMA) : Propilen karbonat (PC) için kütlece 3 : 70 : 7 : 20 oranlarında alınarak hazırlanmıştır. İşlem için öncelikle TBAPF₆ asetonitril içerisinde çözüldükten sonra, homojen çözeltiye polimetilmetakrilat eklenmiştir. PMMA'nın çözünürlüğü düşük olduğu için çözelti ısıtılarak, kuvvetle karıştırılmıştır. Propilen karbonat, plastikleştirici olarak PMMA tamamen çözüldükten sonra ortama ilave edilmiştir. Karışım renksiz ve berrak jel kıvamında bir karışım elde edilinceye kadar ısıtılarak, karıştırılmıştır.

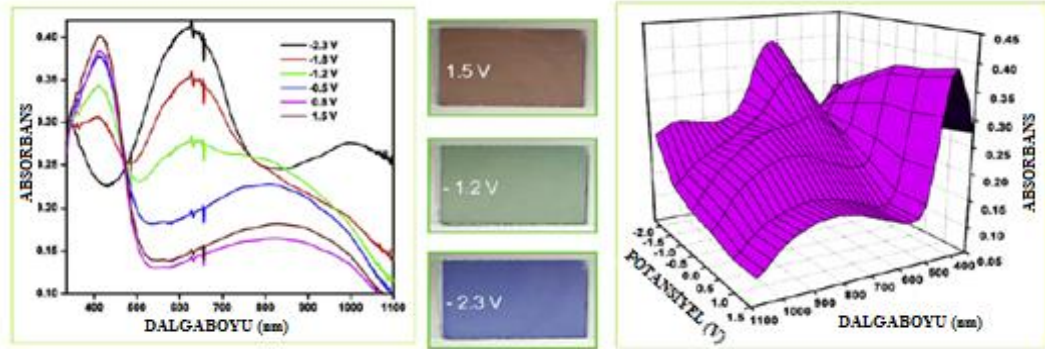
Elektrokromik cihazın karakterizasyonu için standart ve kinetik UV çalışmaları yapılmış, cihazın farklı potansiyeller uygulandığındaki %T değişimi ve kararlılığı incelenmiştir. Ayrıca elektrokromik cihazın renk karakterizasyonu kolorimetri kullanılarak, L, a, b değerlerinin ölçülmesi ile yapılmıştır. Oluşturulan elektrokromik cihazın tepki zamanı, optik hafızası, renklenme etkinliği, kararlılığı araştırılmıştır.

Yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan elektrokromik cihaza potansiyel uygulandığında, nötral durumdaki polimer filmi yükseltgenirken (Polimer-1), tamamen yükseltgenmiş (bipolaronik yapıdaki) durumdaki polimer filmi (PEDOT) ise nötral duruma geçmektedir. Böylelikle renk değişimi net bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Kurulan cihaz, düşük potansiyellerde mavi renkteyken, yüksek potansiyel değerlerinde kırmızı, ortalama potansiyellerde ise yeşil renktedir. Gözlemlenen renklerin kolorimetri çalışmasının sonuçları tablo olarak Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.2 Polimer-1 ile Polimer-1/PEDOT elektrokromik cihazının kolorimetrik analiz sonuçları

Polimer / Cihaz	λ_{maks} (nm)	Redoks durumu	L	a	b	Renk	E _g (eV)
Polimer-1	400	Aşırı yükseltgenmiş	43	12	-40	Mavi	2.41
	-	Yükseltgenmiş	70	-38	38	Yeşil	-
	-	Nötral	38	28	18	Kırmızı	-
Polimer-1 / PEDOT Elektrokromik Cihaz	400	Aşırı yükseltgenmiş	49	32	33	Kırmızı	-
	-	Yükseltgenmiş	55	-21	30	Yeşil	-
	605	Nötral	34	0	-26	Mavi	-

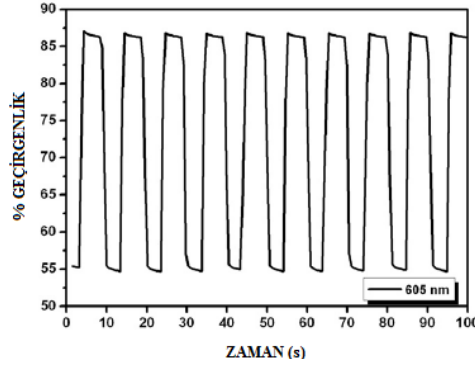
Hazırlanan elektrokromik cihazın, uygulanan potansiyelin değişmesiyle birlikte, elektronik geçişlerinde gözlemlenecek değişikliklerin belirlenebilmesi için spektroeletrokimyasal deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, -2.3 V ile +1.5 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. -2.3 V potansiyel uygulandığında, PEDOT'un kaplı olduğu tabaka nötral durumdayken (mavi renk), cihazın absorpsiyon yaptığı dalga boyu 610 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer, PEDOT'un π - π^* geçişine denk gelmektedir. Uygulanan bu potansiyelde, Polimer-1'in yükseltgenmiş durumundaki rengi de mavi olduğu için, cihaz mavi renktedir. Potansiyel arttırıldığında, Polimer-1 tabakası nötralleşmeye başlarken, PEDOT'un kaplı olduğu tabaka ise yükseltgenmektedir. 400 nm'de gözlemlenen absorpsiyon, Polimer-1'in π - π^* geçişinden kaynaklanmaktadır. Yükseltgenmiş durumunda PEDOT UV-vis spektrumunda görünür bölgede absorpsiyon yapmadığı için rensizken; elektrokromik cihaz, Polimer-1'in absorpsiyonundan ötürü kırmızı renktedir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 Polimer-1'in PEDOT ile hazırlanan elektrokromik cihazının optoeletrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Elektrokromik cihazların tepki zamanı, etkinliklerini değerlendirirken yararlanılan en önemli karakteristik özelliklerinden birisidir ve nötral hal ile yükseltgenmiş hal arasındaki geçiş için gerekli olan süreyi ifade etmektedir. Bu amaçla kronoabsorptometri tekniğinden yararlanılmaktadır. Böylelikle, tekrar eden döngüler süresince, elektrokromik cihazın kararlılığı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Kare dalga potansiyeli uygulamasıyla; +1.5 V ile -2.3 V arasında, 5'er saniyelik aralıklarla tarama yapılmıştır. % Geçirgenlik değerleri ve renk değiştirme zamanları UV-vis spektrumundan belirlenmiştir. Elektrokromik cihazın optik kontrastı (% ΔT) 605 nm'de

%35, 400 nm’de ise %18 olarak belirlenmiştir. Renk değiştirme zamanı ise 1.7 s olarak bulunmuştur (şekil 5.21).

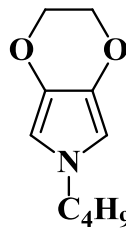


şekil 5.21 Polimer-1’in, PEDOT ile hazırlanan elektrokromik cihazının elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Hem sahip olduğu multikromik özellik sebebiyle hem de optik kontrast ve tepki

zamanı değerleri gözönüne alındığında, hazırlanan elektrokromik cihazın, literatürde mevcut elektrokromik cihazlarla yarışabilir nitelikte olduğu düşünülmektedir.

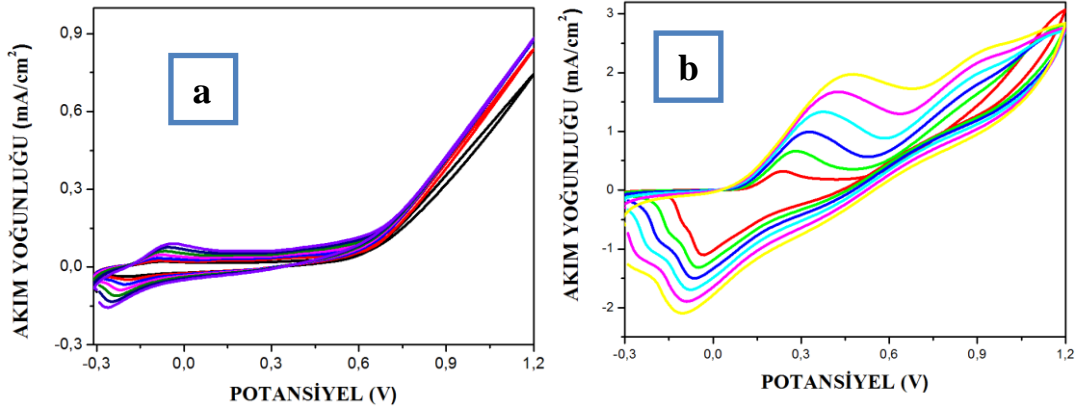
5.3.2 6-Bütil-3,6-dihidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün (Monomer-2, M2) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-2 (M₂)

Sentezi başarılı bir biçimde gerçekleşen ve yapısal karakterizasyonu tamamlanan Monomer-2’nin, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve üzücü sistemleri içerisinde belirlenmiştir. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot

olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.2 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.22).



GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük.}}$ (V) (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük.}}$ (V) (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}}$ (V)
5.22a	LiClO ₄	Asetonitril	0,242	0,490	-0,060
5.22b	TBAPF ₆	Diklormetan	-0,090	-0,030	-0,250

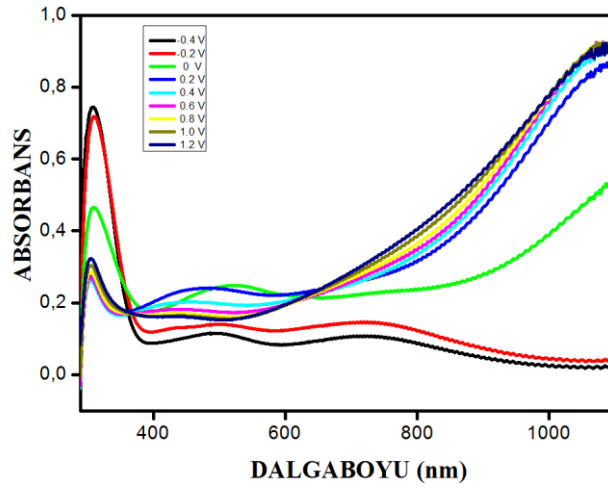
Şekil 5.22 Monomer-2'nin dönüşümlü voltamogramları

Dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur.

Polimer-2'in spektroeletrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-2 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.5 V sabit potansiyel altında 0.5 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.2 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin

artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (310 nm) bant yoğunluğunun azaldığı ve yük taşıyıcı polaronların oluşumuyla paralel olarak yeni absorpsiyon bantlarının (478 nm) oluştuğu gözlemlenmiştir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 3.20 eV olarak hesaplanmıştır.

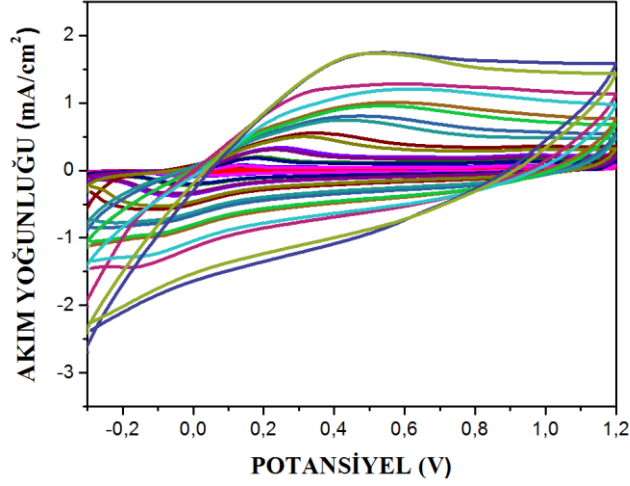
Polimer-2 ile yapılan kolorimetrik çalışmalar sonucunda, homopolimerin multikromik özellikte olduğu tespit edilmiştir. Polimer-2 filmi tamamen indirgenmiş haldeyken (-0.3 V) eflatun renkte, yükseltgenmiş halde ise (+1.0V) açık mavi renktedir. Potansiyel taraması esnasında sırasıyla kahverengi ve gri renk geçişleri de gözlemlenmiştir (Şekil 5.23).



Şekil 5.23 Polimer-2'nin optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

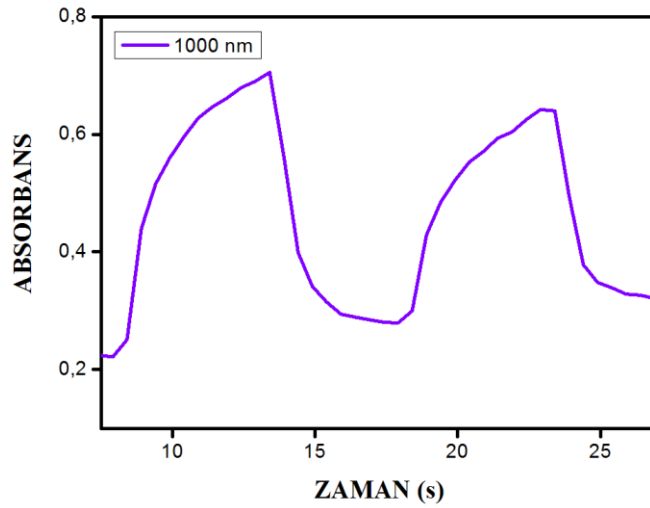
Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi de incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği

belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.24).



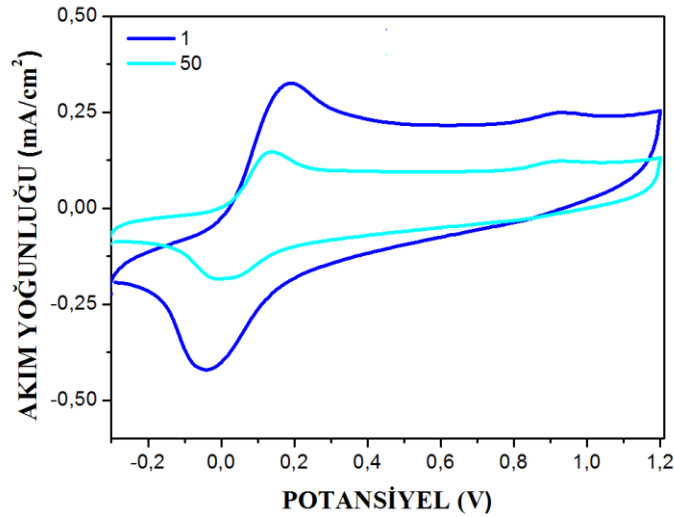
Şekil 5.24 Monomer-2'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

Bu çalışmalara paralel olarak kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-8'in geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı belirlenmiştir. Bu amaçla, homopolimerin absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyunda, dönüşümlü voltametri ile belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırayla ve 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Deney süresince, yüzde geçirgenlik ($\% \Delta T$) değerleri ve renk değiştirme zamanları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Buna göre, sentezlenen homopolimer için -0.3 V ile +1.2 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı $\% \Delta T$ değeri 1000 nm için $\% \Delta T$ değeri %33, renk değiştirme zamanı 2.5 saniye olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.25).



Şekil 5.25 Polimer-2 filminin 1000 nm’de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Homopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.3 V ile +1.2 V potansiyel değerleri aralığında, 500 mV/s tarama hızında, 50 döngü yaptırılmıştır. Polimer-2 ilk döngüdeki elektroaktifliğini yaklaşık %35 oranında kaybetmiş olduğu belirlenmiştir. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının ortalama değerlerde olduğunu göstermektedir (Şekil 5.26).

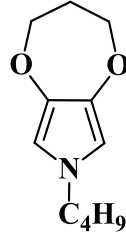


Şekil 5.26 Polimer-2 filminin redoks kararlılık çalışması

Özetle ifade edilecek olursa, Polimer-2 multikromik özellik taşıması bakımından elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabilecek nitelikte bir iletken polimer

örneği oluşturmaktadır. Redoks kararlılığını arttırabilmek için, bu çalışmalara ilave olarak farklı monomerlerle elektrokimyasal olarak kopolimerinin hazırlanması planlanmaktadır.

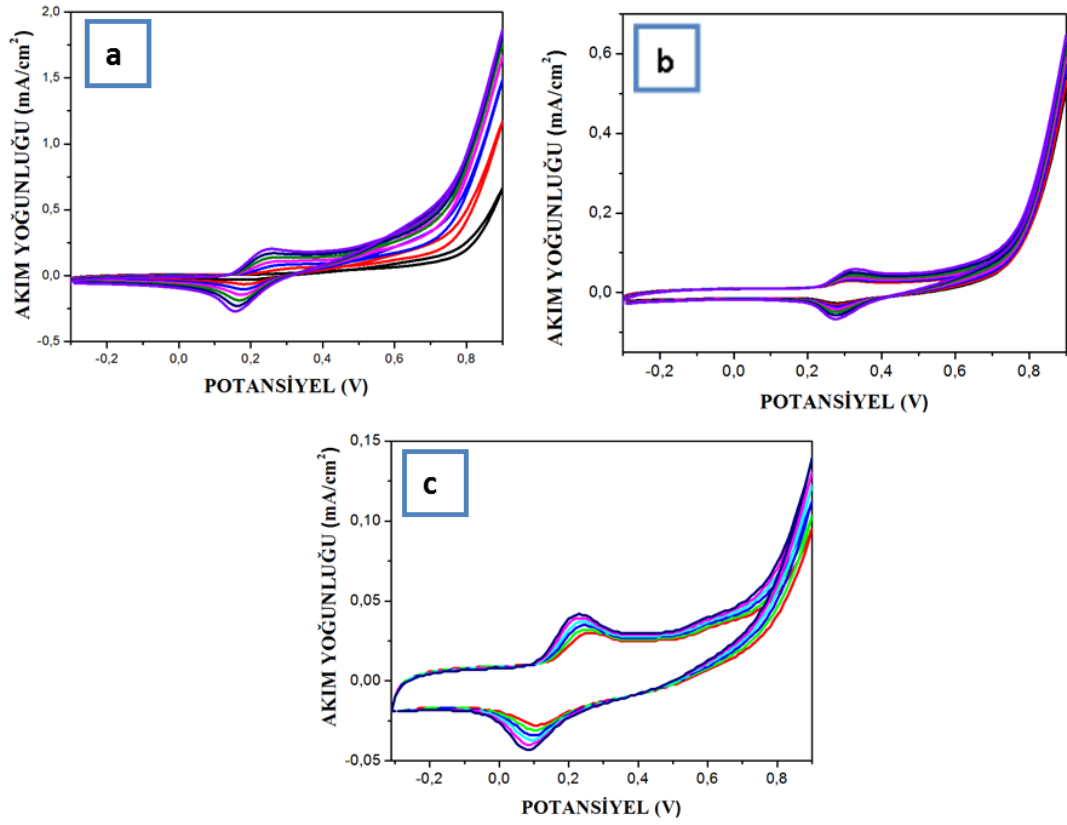
5.3.3 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün (Monomer 3, M3) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-3 (M₃)

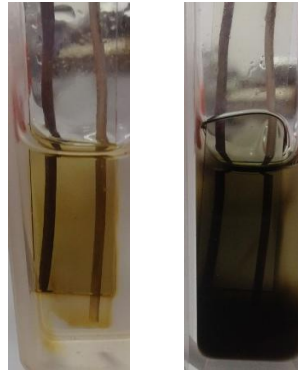
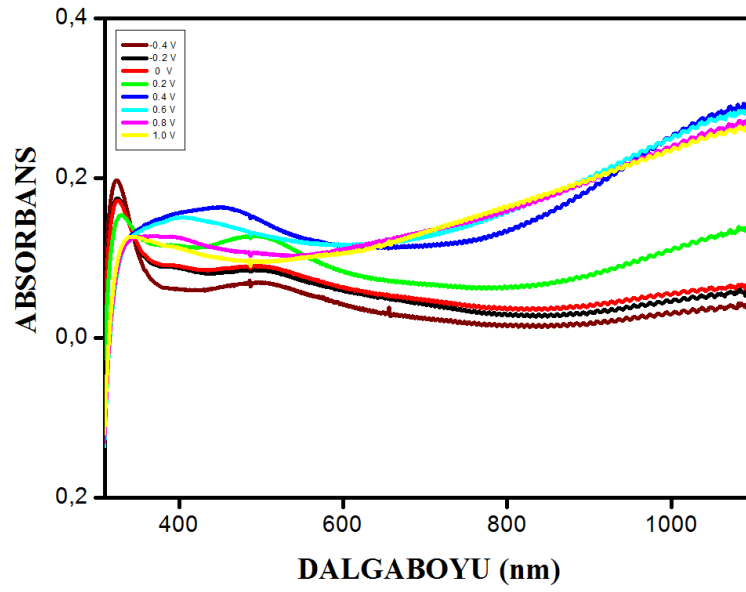
Sentezi başarılı bir biçimde gerçekteşen ve yapısal karakterizasyonu tamamlanan Monomer 3'ün, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve çözücü sistemleri içerisinde belirlenmiştir. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.2 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.27).

Dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğuunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur.



GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük.}} (V)$ (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük.}} (V)$ (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}} (V)$
5.27a	$LiClO_4$	Asetonitril	0,248	0,262	0,170
5.27b	$TBAPF_6$	Asetonitril	0,313	0,334	0,274
5.27c	$TBAPF_6$	Diklormetan	0,237	0,241	0,085

Şekil 5.27 Monomer-3'ün dönüşümlü voltamogramları

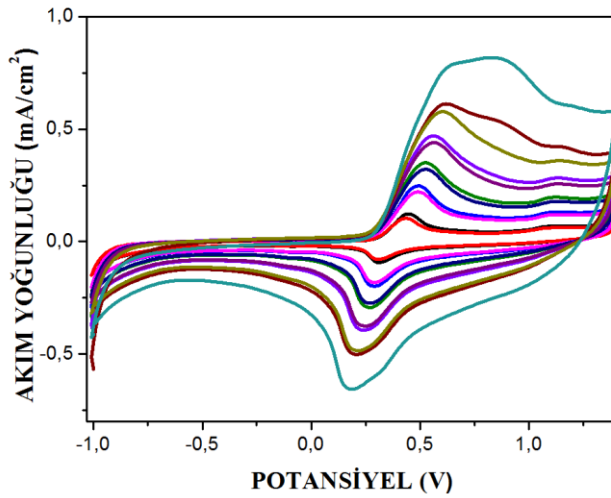


Şekil 5.28 Polimer-3'ün optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Polimer-3'ün spektroelektrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-3 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.2 V sabit potansiyel altında 1 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.2 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır.

Uygulama esnasında, çalışma elektrodu etrafında çok ince bir film kaplamasının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinden yoğun miktarda madde akarak çözelti içerisinde dispers olmuştur (Şekil 5.28).

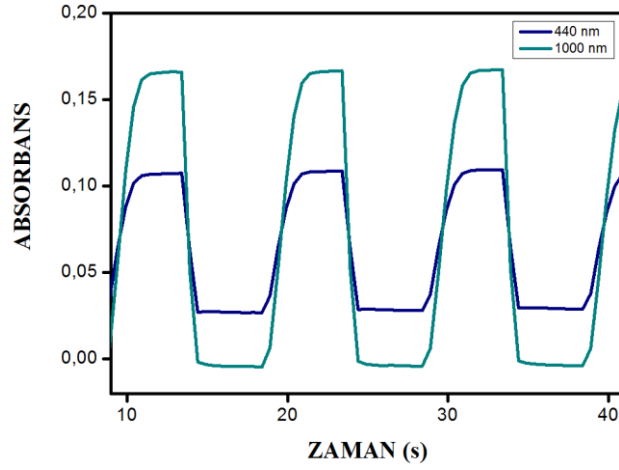
Polimer-3 filmi -0.3 V ile 0.0 V aralığında açık mavi renkteyken, daha yüksek potansiyel uygulamasıyla birlikte (0.0 V ile +1,3V aralığında) saydamlaşmaktadır.



Şekil 5.29 Monomer-3'ün farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

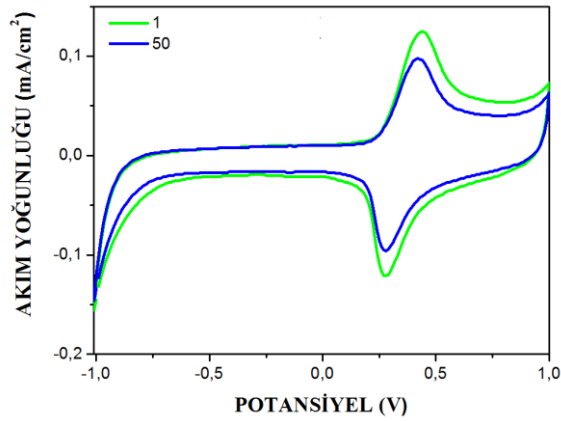
Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi de incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.29).

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-3 filminin geçirgenlik değerlerindeki % değişim (% ΔT), tepki süresi ve kararlılığı da belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan homopolimer için -0.3 V ile +1.2 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 440 nm için 1.5 saniye ve % ΔT değeri %15, 1000 nm için ise renk değiştirme zamanı 2.0 saniye ve % ΔT değeri %30 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.30).



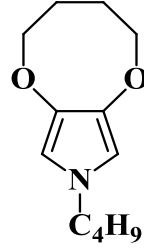
Şekil 5.30 Polimer-3 filminin 440 nm ve 1000 nm’de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Homopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.3 V ile +1.5 V potansiyel değerleri aralığında, 250 mV/s tarama hızında, 50 döngü yaptırılmıştır. Polimer-3’ün ilk döngüdeki elektroaktifliğini yaklaşık %5 oranında kaybetmiş olduğu belirlenmiştir. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının çok iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 5.31).



Şekil 5.31 Polimer-3 filminin redoks kararlılık çalışması

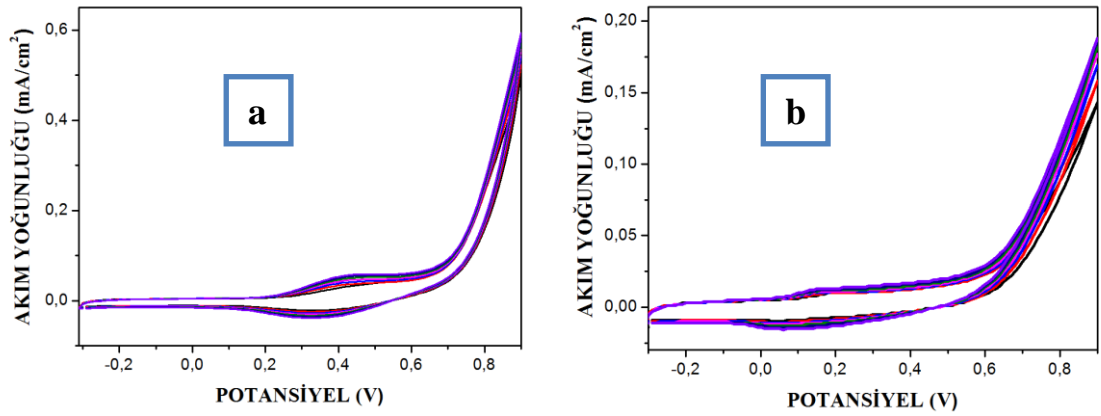
5.3.4 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün (Monomer 4, M4) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-4 (M₄)

Monomer-4'ün dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme - indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Monomerin dönüşümlü voltamogramları iki farklı çözücü-destek elektroliti sistemi [(DCM / TBAPF₆), (ACN / LiClO₄)] içerisinde, azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.5 V olacak şekilde çalışılmıştır.

Her iki sistemde de, polimerleşme tepkimesi sürecinde, elektroaktif özellik taşıyan polimer filminin çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı çözücü ortamında alınan dönüşümlü voltamogramların görüntüsü ve yükseltgenme – indirgenme potansiyel değerleri birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 5.32).

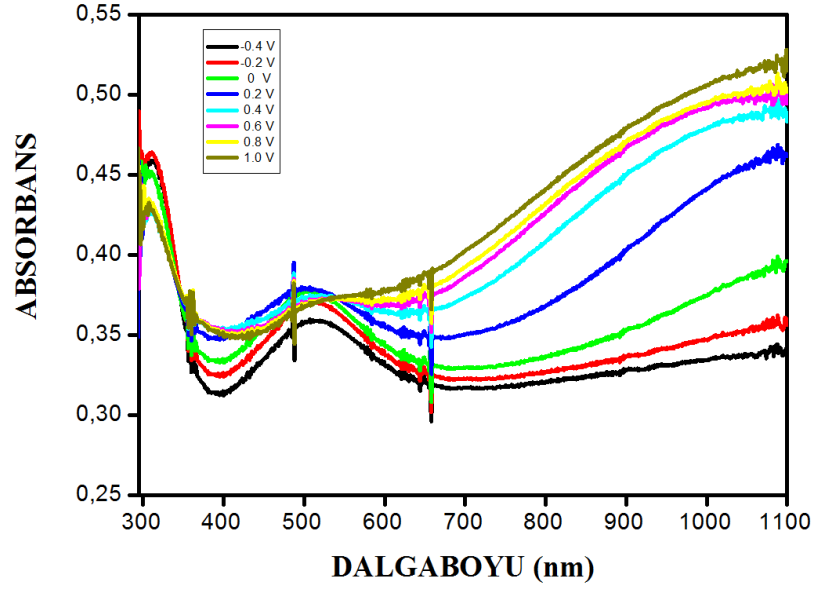


GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük.}} (V)$ (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük.}} (V)$ (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}} (V)$
5.32a	LiClO ₄	Asetonitril	0.384	0.448	0,330
5.32b	TBAPF ₆	Diklormetan	0.110	0.130	0.06

Şekil 5.32 Monomer-4'ün dönüşümlü voltamogramları

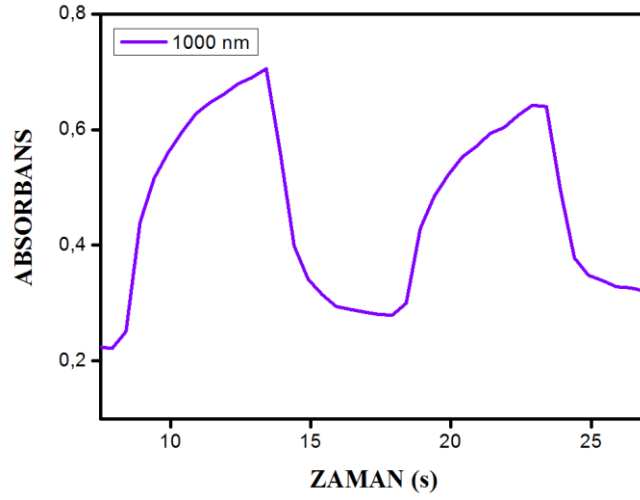
Polimer-4'ün spektrokimyasal özelliklerini belirlemek için; dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu amaçla; Monomer-4 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.5 V sabit potansiyel altında 1.0 saat süresince kaplanmıştır. Uygulama esnasında, çalışma elektrodu etrafında çok ince bir film kaplamasının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve TBAPF₆ (0.05 M) bulunan hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.5 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bant net olarak gözlemlenememiştir. Bu sebeple elektronik bant enerjisi hesaplanamamıştır. Polaron ve bipolaron bantları ise sırasıyla 490 nm ve 1000 nm civarında görülmektedir (Şekil 5.33). Elde edilen verilerden hareketle kinetik çalışmalarının 1000 nm'de yürütülmesine karar verilmiştir.

Polimer-4 filmi -0.3 V ile 0.0 V aralığında açık mavi renkteyken, daha yüksek potansiyel uygulamasıyla birlikte (0.0 V ile +1,5V aralığında) açık kahverengidir (Şekil 5.33).



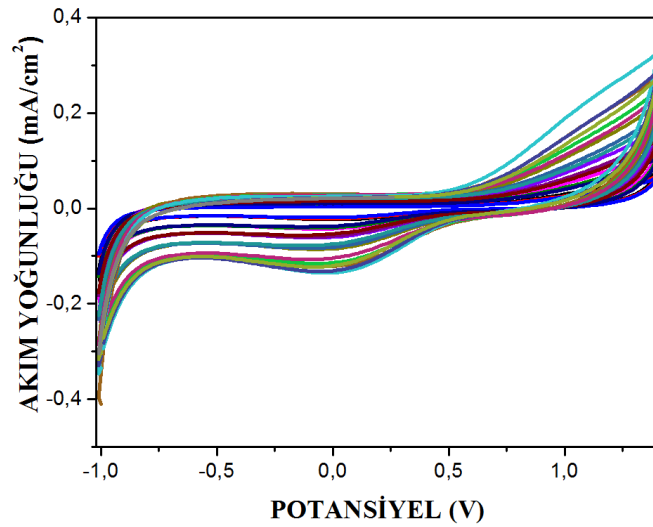
Şekil 5.33 Polimer-4'ün optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-4 filminin geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı da belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan homopolimer için -0.3 V ile +1.5 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 1000 nm için 2.0 saniye ve $\% \Delta T$ değeri $\%20$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.34).



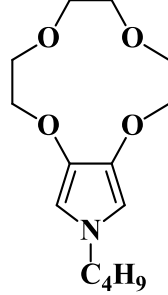
Şekil 5.34 Polimer-4 filminin 1000 nm’de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değişmekle birlikte, akım yoğunluğundaki artışın çok belirgin olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını, ancak polimerleşmenin yavaş olduğunu göstermektedir (Şekil 5.35).



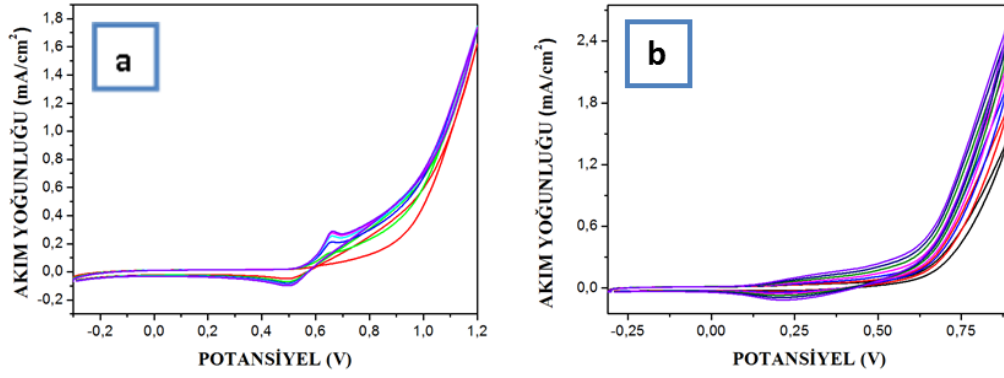
Şekil 5.35 Polimer-4 filminin redoks kararlılık çalışması

5.3.5 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol (Monomer 5, M5) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-5 (M₅)

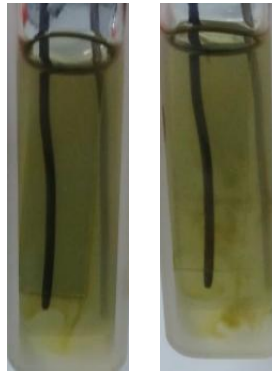
Monomer-5'in dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Monomerin dönüşümlü voltamogramları iki farklı çözücü-destek elektroliti sistemi [(ACN / LiClO₄), (DCM / TBAPF₆)] içerisinde, azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.2 V olacak şekilde çalışılmıştır. Her iki sistemde de, polimerleşme tepkimesi sürecinde, elektroaktif özellik taşıyan polimer filminin çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı çözücü ortamında alınan dönüşümlü voltamogramların görüntüsü ve yükseltgenme – indirgenme potansiyel değerleri değişiklik göstermektedir (Şekil 5.36).



GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük.}} (V)$ (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük.}} (V)$ (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}} (V)$
5.36a	LiClO ₄	Asetonitril	0,295	0,360	0,168
5.36b	TBAPF ₆	Diklormetan	0,142	0,203	0,061

Şekil 5.36 Monomer-5'in dönüşümlü voltamogramları

Polimer-5'in spektroeletrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-5 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.2 V sabit potansiyel altında 1,5 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.2 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır.



Şekil 5.37 Polimer-5'in renk değişimi

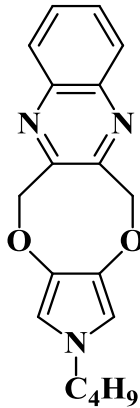
Uygulama esnasında, çalışma elektrodu etrafında çok ince bir film kaplamasının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinden yoğun miktarda madde akarak çözelti içerisinde dispers olmuştur (Şekil 5.37).

Polimer-5'in homopolimer filmi hazırlanamadığı için, spektroeletrokimyasal, kinetik ve optik özellikleri incelenememiştir. Piyol ile hazırlanan kopolimeri ile ilgili çalışmalara devam edilmektedir (Şekil 5.38).



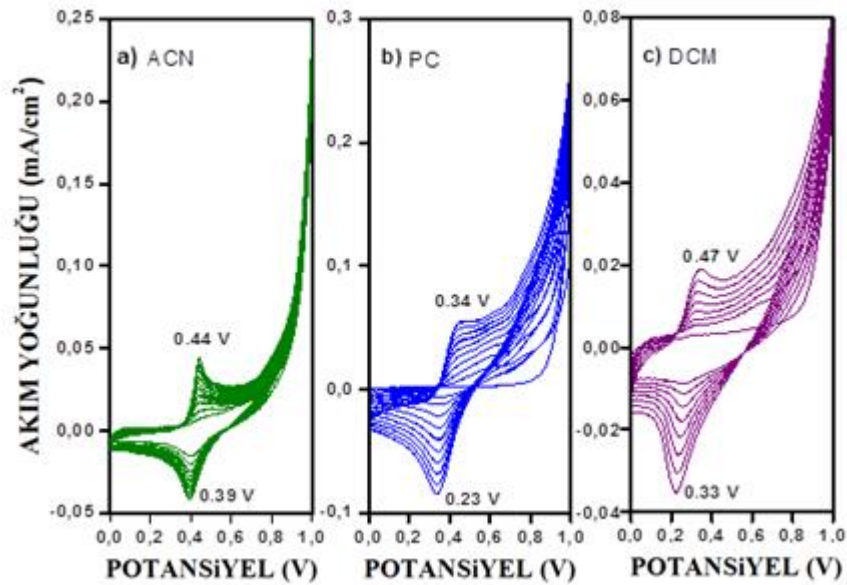
Şekil 5.38 Polimer-5-co-piyol'ün renk değişimi

5.3.6 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-piyolo[3',4':2,3][1,4]dioksoino[6,7-b]kinoksalinin (Monomer-6, M6) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-6 (M₆)

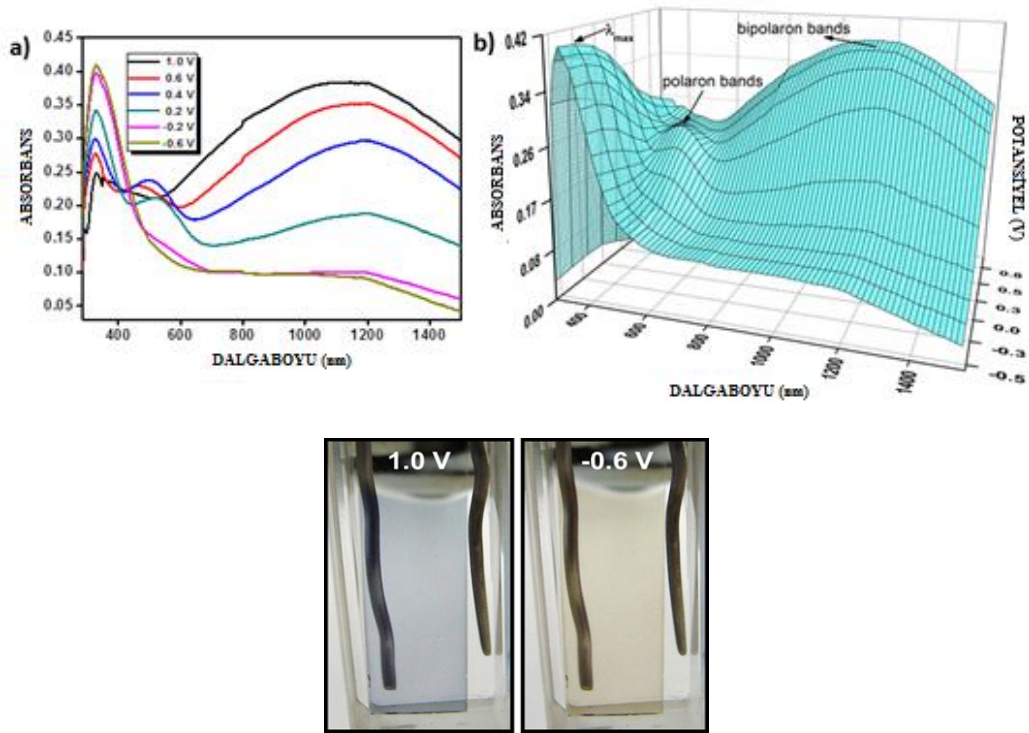
Monomer-6'nın dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme - indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag pseudo referans elektrodu seçilmiştir. Monomerin dönüşümlü voltamogramları üç farklı çözücü [diklormetan (DCM), asetonitril (ACN) ve propilen karbonat (PC)] içerisinde, azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Destek elektroliti olarak her üç sistem için de TBAPF₆ (0.2 M) kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise 0.0 V ile +1.0 V olacak şekilde çalışılmıştır. Her üç sistemde de, polimerleşme tepkimesi sürecinde, elektroaktif özellik taşıyan polimer filminin çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı çözücü ortamında alınan dönüşümlü voltamogramların görüntüsü ve yükseltgenme – indirgenme potansiyel değerleri birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 5.39).



Şekil 5.39 Monomer-6'nın dönüşümlü voltamogramları

Polimer-6'nın spektroelettrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-6 (0.01 M), destek elektroliti olarak TBAPF₆ (0.05 M) kullanılarak, propilen karbonat ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.2 V sabit potansiyel altında 1 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece propilen

karbonat ve TBAPF6 (0.05 M) bulunan hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.6 V ile +1.0 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (328 nm) bant yoğunluğunun azaldığı ve yük taşıyıcı polaronların oluşumuyla paralel olarak yeni absorpsiyon bantlarının (~500nm) oluştuğu gözlemlenmiştir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 2.30 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.40).

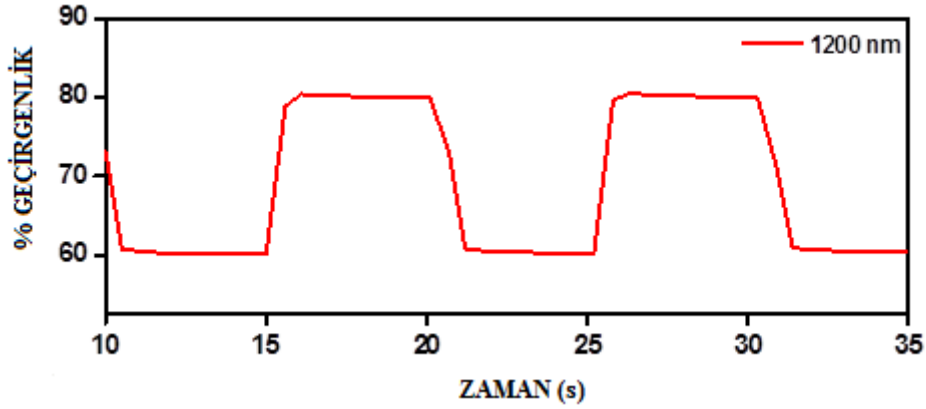


Şekil 5.40 Polimer-6'nın optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Polimer-6 filmi tamamen indirgenmiş haldeyken (-0.6 V) sarı renkte, yükseltgenmiş halde ise (+1.0V) mavi renktedir.

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-6'nın geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, homopolimerin absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyunda, dönüşümlü voltametri ile belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırayla ve 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Deney süresince, yüzde geçirgenlik ($\% \Delta T$) değerleri ve renk değiştirme

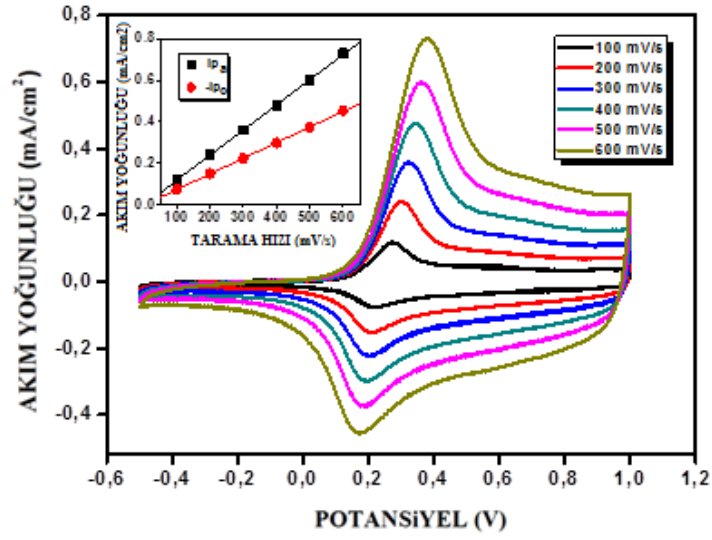
zamanları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Buna göre, sentezlenen homopolimer için -0.6 V ile +1.0 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 0,4 saniye ve % ΔT değeri 1200 nm için %32 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.41).



Şekil 5.41 Polimer-6 filminin 1200 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

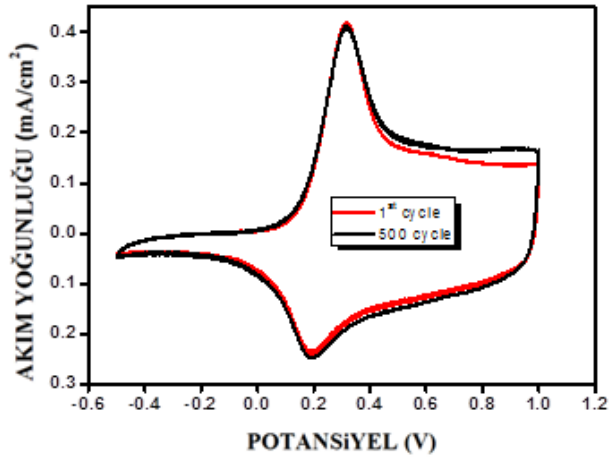
Polimer-6 filmi +1.2 V sabit potansiyel uygulanarak ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplandıktan sonra; tepkimeye girmemiş monomer, oligomer ve destek elektroliti kalıntılarının giderilmesi için birkaç defa propilen karbonat ile yıkanmıştır. Ardından, sadece çözücü ve destek elektroliti içeren sistem içerisinde, dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Oldukça net bir şekilde gözlemlenebilen ve tekli redoks prosesi bulunan bir voltamogram elde edilmiştir. Tarama hızının artması ile doğrusal olarak artan bir akım yoğunluğunun tespit edilmesi, çalışma elektrodu yüzeyine kaplanan polimer filminin elektroaktif karakterde olduğunu ve yüzeye iyi tutunabildiğini göstermektedir. Hazırlanan polimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi incelenmiştir (Şekil 5.42).

Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir.



Şekil 5.42 Polimer-6 filminin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

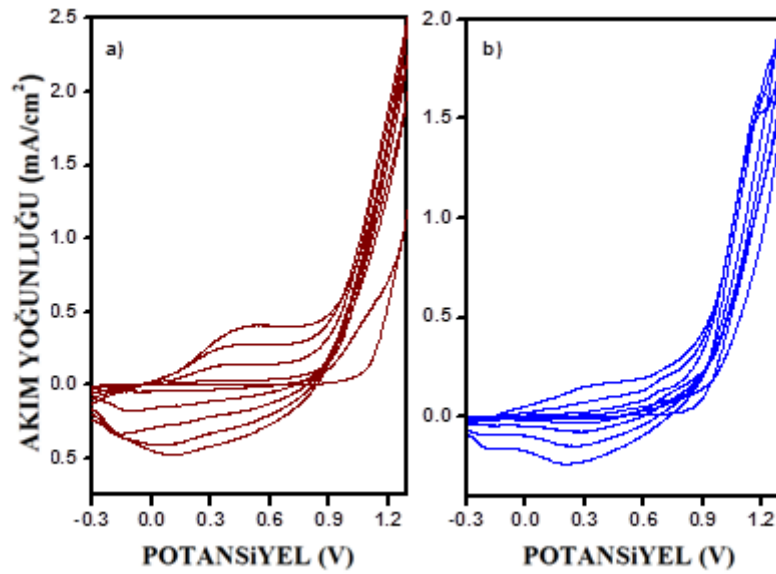
Polimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.5 V ile +1.0 V potansiyel değerleri aralığında, 500 mV/s tarama hızında, 500 döngü yaptırılmıştır. Şekil 5.3'den de görülebileceği gibi, Polimer-6 neredeyse ilk baştaki elektroaktifliğini korumaktadır. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 5.43).



Şekil 5.43 Polimer-6 filminin redoks kararlılık çalışması

Homopolimer ile ilgili gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalara paralel olarak, monomerin, pirol ile kopolimeri de elektrokimyasal

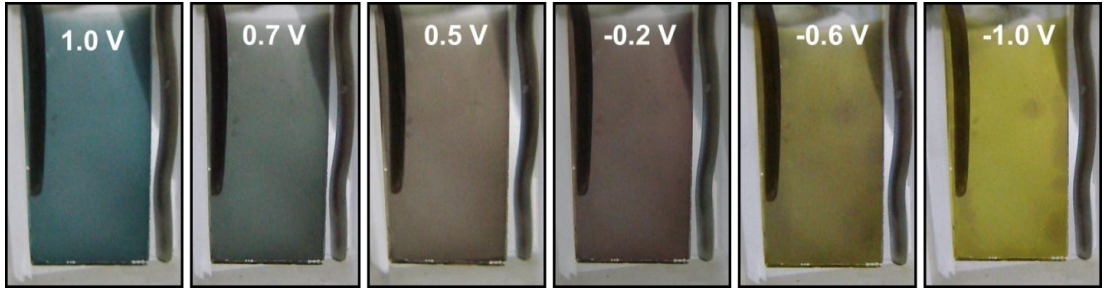
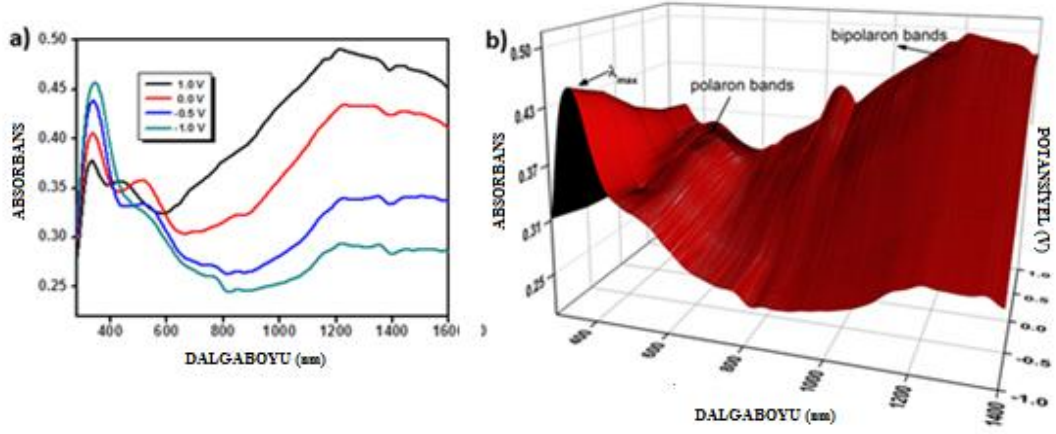
yöntemle hazırlanmıştır. Bu amaçla, Monomer-6 (0.01 M), çözücü olarak kullanılan propilen karbonat (10 mL) içerisinde çözülmüştür. Homojen çözeltiye pirol (2.5 mM) eklenmiştir. Elektrokimyasal hücre olarak yine üç elektrot sisteminden yararlanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag pseudo referans elektrodu seçilmiştir. Tarama potansiyel aralığı -0.3 V ile +1.2 V olarak belirlenmiştir. Alınan dönüşümlü voltamogram incelendiğinde, saf pirolün (b) ve Monomer-6'nın homopolimerine ait voltamogramlardan oldukça farklı olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuç aynı zamanda, kopolimerin başarılı bir şekilde elde edildiğini de göstermektedir (Şekil 5.44).



Şekil 5.44 Pirolün (a) ve polimer-6 (b) filminin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları

Polimer-6-co-Pirol filminin spektroeletrokimyasal özelliklerini belirleyebilmek için, polimer filmi ITO kaplı cam elektrot yüzeyi üzerine, propilen karbonat ortamında, TBAPF₆ destek elektroliti kullanılarak, potansiyodinamik olarak -1.0 V ve 1.0 V aralığında potansiyel taraması uygulanarak kaplanmıştır. Polimer filmi, tepkimeye girmemiş monomer, oligomer ve destek elektroliti kalıntılarında arındırmak için birkaç defa propilen karbonat ile yıkanmış, ardından kurutulmuştur. Sadece destek elektroliti (TBAPF₆) ve propilen karbonat bulunduran elektrokimyasal hücre içerisinde spektroeletrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin nötral haldeyken, π -

π^* geçişlerine karşılık gelen λ_{maks} değeri 346 nm olarak ölçülmüştür. Bu dalga boyunda gerçekleşen absorpsiyon sebebiyle kopolimer açık turuncu renktedir ki bu durum saf polipirol ve Polimer-6'nın spektroeletrokimyasal özelliklerinden oldukça farklılık göstermektedir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 2.24 eV olarak hesaplanmıştır. Potansiyelin artırılmasıyla birlikte, 518 nm'de yük taşıyıcı (polaron) bantlarının oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Bununla paralel olarak, beklendiği şekilde $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen λ_{maks} dalga boyuna yakın bantların yoğunluğu kademeli olarak azalmaktadır (Şekil 5.45).



Şekil 5.45 Polimer-6-co-pirolün optoeletrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

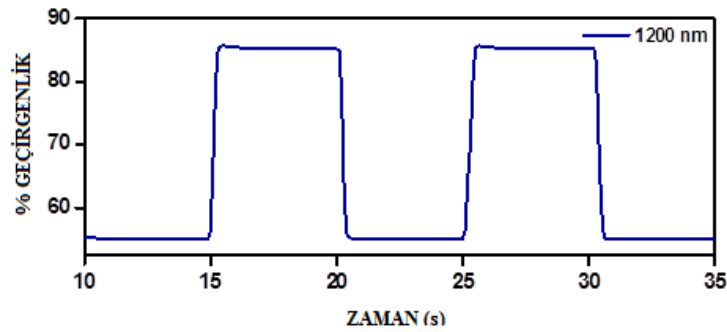
Literatürde, polipirolün elektrokromik özelliklerinin çok iyi olmadığı ifade edilmektedir. Bunun başlıca sebebi, bant aralığı değerinin oldukça yüksek olmasıdır. Potansiyel taramalarında, elektrokromik renk geçişleri gri ve turkuaz renkleri arasında olmaktadır, bu da homopolimerinin elektrokromik cihaz yapımında tercih edilmemesine yol açmaktadır. İki koyu renk arasında değişim gösterdiği için optik kontrast değeri

düşüktür ve görünür bölgede ortalama bir renk geçiş zamanına sahip bulunmaktadır. Sentezi gerçekleştirilen Polimer-6-co-pirol ise uygulanan -1.0 ve $+1.0$ V aralığında multikromik özellik göstererek 6 farklı renkte bulunmaktadır. Homopolimerin ve kopolimerin kolorimetrik verileri tablo halinde (Çizelge 5.3'de) verilmektedir.

Çizelge 5.3 Polimer-6 ve Polimer-6-co-pirolün kolorimetrik analiz sonuçları

Polimer	Potansiyel	L	a	b
Polimer-6	-0.6 V	85	-4	21
	1.0 V	73	-2	-3
Polimer-6-co-Pirol	-1.0 V	77	-10	60
	-0.6 V	51	-5	33
	-0.2 V	37	7	4
	0.5 V	46	5	11
	0.7 V	43	-7	2
	1.0 V	39	-11	-4

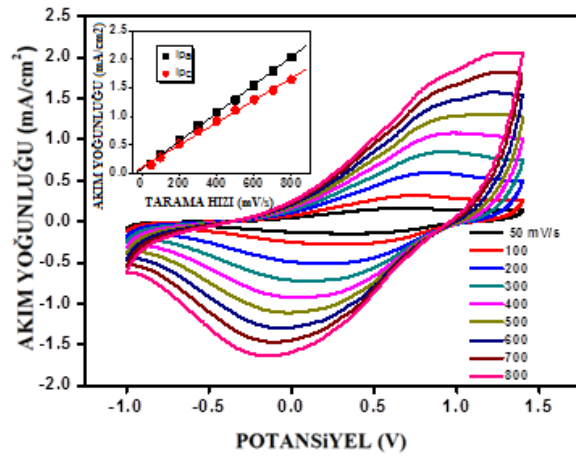
Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-6-co-Pirol filminin geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı da belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan kopolimer için -0.6 V ile $+1.0$ V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 1200 nm için 1.1 saniye ve $\% \Delta T$ değeri $\%21$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.46).



Şekil 5.46 Polimer-6-co-pirol filminin 1200 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

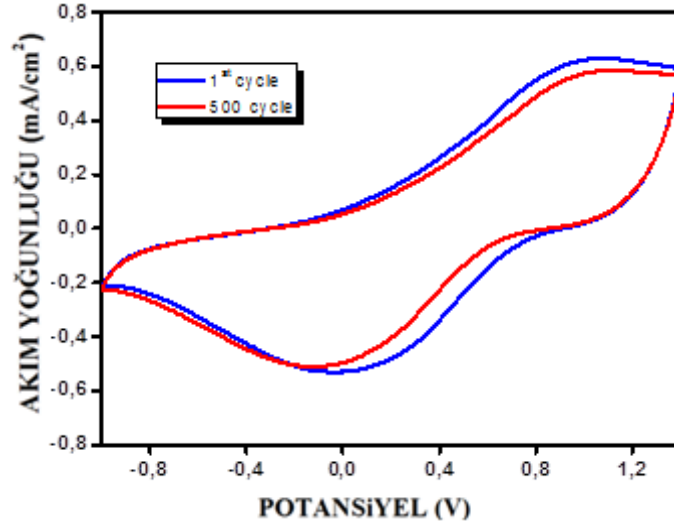
Polimer-6-co-pirol filminin dönüşümlü voltamogramı da alınmıştır. Tarama hızının artması ile doğrusal olarak artan bir akım yoğunluğunun tespit edilmesi, çalışma elektrodu yüzeyine kaplanan kopolimer filminin elektroaktif karakterde olduğunu

belirlememize imkan sağlamaktadır. Hazırlanan polimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan kopolimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.47).



Şekil 5.47 Polimer-6-co-pirol filminin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

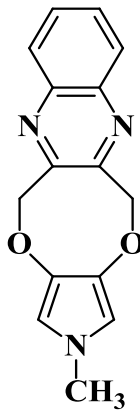
Kopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.7 V ile +1.3 V potansiyel değerleri aralığında, 500 mV/s tarama hızında, 500 döngü yaptırılmıştır. Kopolimerin elektroaktifliğinin yaklaşık %5 kadar azaldığı belirlenmiştir. Bir başka ifadeyle kopolimerin, çevresel dayanıklılığı ve redoks kararlılığı yüksektir (Şekil 5.48).



Şekil 5.48 Polimer-6-co-pirol filminin redoks kararlılık çalışması

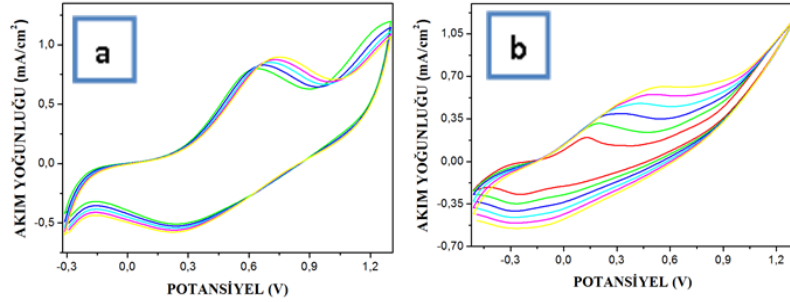
Sonuç olarak; Monomer-6'nın elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elde edilen Polimer-6 ve Polimer-6-co-Pirol kendilerine özgü elektrokromik ve spektroeletrokimyasal özelliklere sahip malzemelerdir. Özellikle de, multikromik niteliğe sahip kopolimerin, optoelektronik cihazlarda kullanım alanı bulması olanaklı görülmektedir.

5.3.7 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b] kinoksalinin (Monomer-7, M7) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-7 (M₇)

Monomer-7'nin Diklormetan ortamında ve farklı destek elektrolitleri kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme - indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.3 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.49).



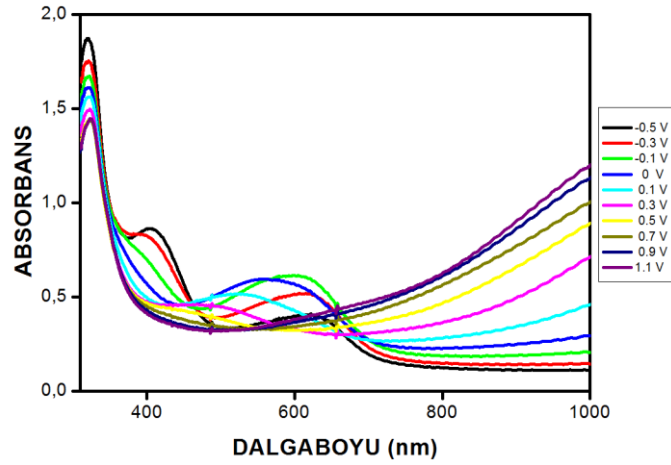
GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{y.k.}} (V)$ (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{y.k.}} (V)$ (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}} (V)$
5.49a	LiClO ₄	Asetonitril	0,638	0,748	0,219
5.49b	TBAPF ₆	Diklormetan	0,129	0,527	-0,254

Şekil 5.49 Monomer-7'nin dönüşümlü voltamogramları

Bileşiğin asetonitril içerisinde çözünürlüğünün iyi olmaması sebebiyle, çalışmalar diklormetan ortamında gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelenerek, bileşiğin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak diklormetan, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur.

Polimer-7'in spektroeletrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-7 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, diklormetan ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.4 V sabit potansiyel altında 0.5 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece diklormetan ve LiClO₄

(0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.3 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (405 nm) bant yoğunluğunun azaldığı ve yük taşıyıcı polaronların oluşumuyla paralel olarak yeni absorpsiyon bantlarının (484 nm) olduğu gözlemlenmiştir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 2.36 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.50).



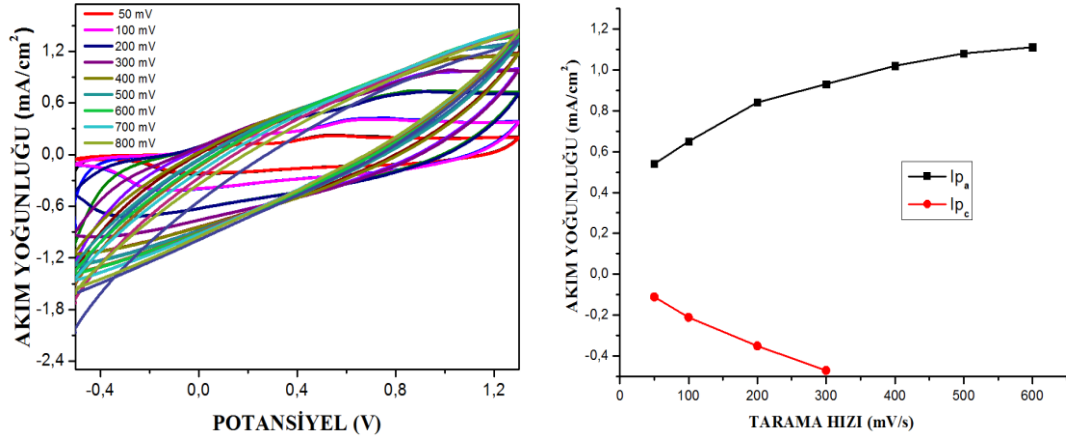
Şekil 5.50 Polimer-7'nin optoelektrokimyasal spektrumu



Şekil 5.51 Polimer-7'nin renk değişimi

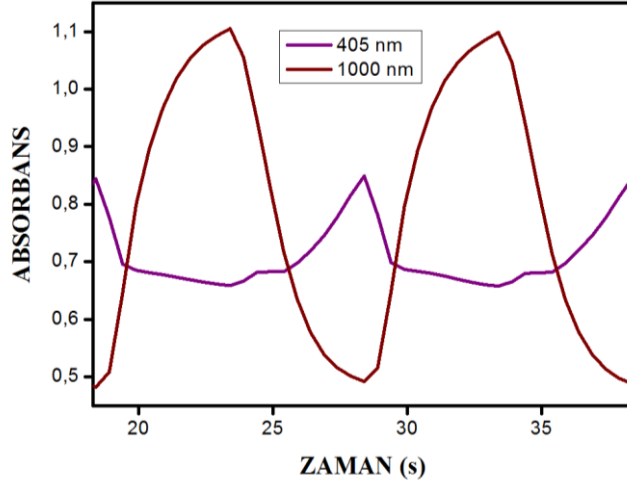
Kolorimetrik çalışmaların neticesinde; homopolimerin multikromik özellik taşıdığı; -0.5 V ile 0.0 V potansiyelleri arasında sarı-turuncu, 0.0 V ile +0.5 V arasında yeşil, +0.5 V ile +1.0 V arasında gri-füme, +1.2 V civarında mavi-mor, +1.3 V'da ise mavi renkte olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.51). Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik

yüksekliklerinin değişimi incelendiğinde, tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığının bir göstergesidir (Şekil 5.52).

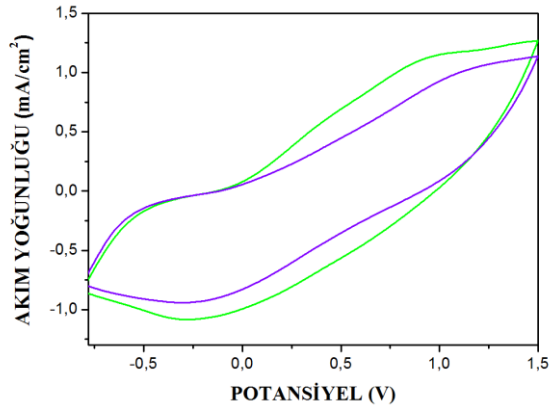


Şekil 5.52 Polimer-7 filminin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-7'nin geçirgenlik değerlerindeki % değişim (% ΔT), tepki süresi ve kararlılığı belirlenmiştir. Bu amaçla, homopolimerin absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyunda, dönüşümlü voltametri ile belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırayla ve 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Deney süresince, yüzde geçirgenlik (% ΔT) değerleri ve renk değiştirme zamanları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Buna göre, -0.5 V ile +1.3 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı % ΔT değeri 405 nm için %6, renk değiştirme zamanı 2.5 saniye ve 1000 nm için % ΔT değeri %22, renk değiştirme zamanı 2.5 saniye olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.53).



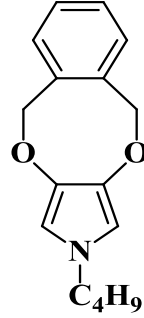
Şekil 5.53 Polimer-7 filminin 405 nm ve 1000 nm’de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi



Şekil 5.54 Polimer-7’nin filminin redoks kararlılık çalışması

Homopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.8 V ile +1.5 V potansiyel değerleri aralığında, 250 mV/s tarama hızında, 250 döngü yaptırılmıştır. Polimer-7 ilk döngüdeki elektroaktifliğini yaklaşık %12 oranında kaybetmiş olduğu belirlenmiştir. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 5.54).

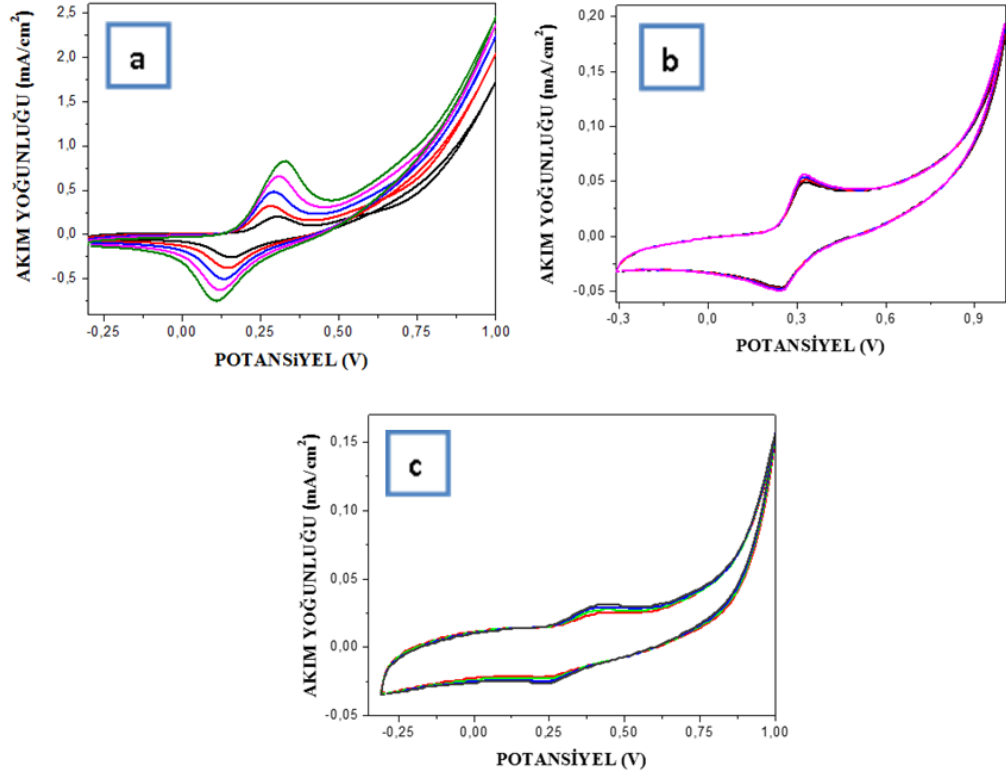
5.3.8 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirolün (Monomer-8, M8) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-8 (M₈)

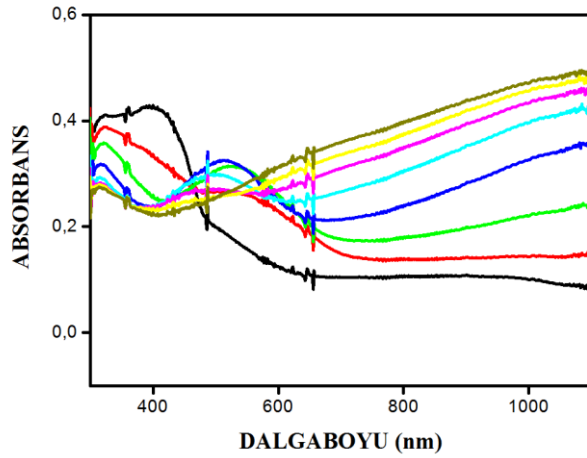
Sentezi başarılı bir biçimde gerçekleşen ve yapısal karakterizasyonu tamamlanan Monomer 8'in, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve çözücü sistemleri içerisinde belirlenmiştir. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.0 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.55).

Dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonytril, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur.



GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{y\ddot{u}k.}} (V)$ (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{y\ddot{u}k.}} (V)$ (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}} (V)$
5.55a	LiClO ₄	Asetonitril	0,3241	0,3301	0,250
5.55b	TBAPF ₆	Asetonitril	0,3237	0,3289	0,250
5.55c	TBAPF ₆	Propilen karbonat	0,4131	0,4230	0,260

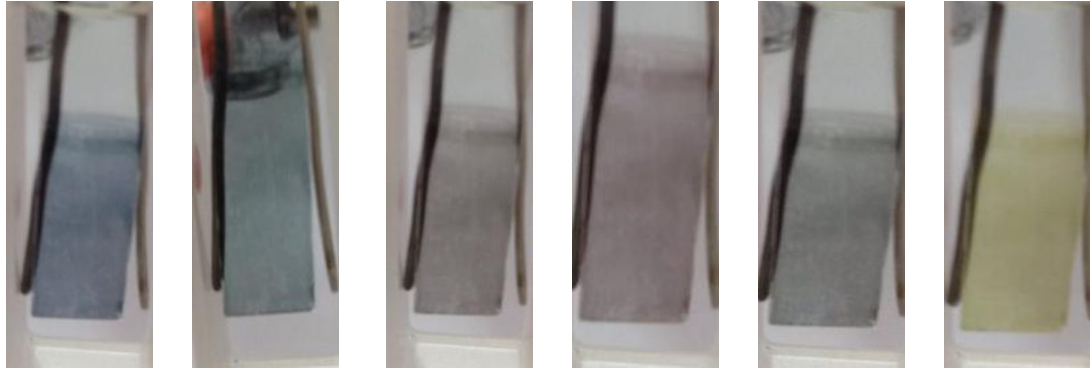
Şekil 5.55 Monomer-8'in dönüşümlü voltamogramları



Şekil 5.56 Polimer-8'in optoelektrokimyasal spektrumu

Polimer-8'in spektroelektrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-8 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.2 V sabit potansiyel altında 1 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.0 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (400 nm) bant yoğunluğunun azaldığı ve yük taşıyıcı polaronların oluşumuyla paralel olarak yeni absorpsiyon bantlarının (521 nm) oluştuğu gözlemlenmiştir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 2.16 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.56).

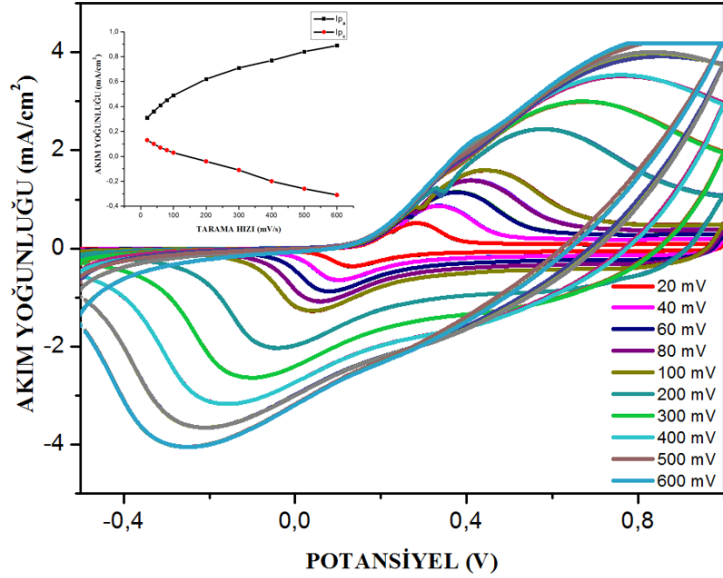
Polimer-8 ile yapılan kolorimetrik çalışmalar sonucunda, homopolimerin multikromik özellikte olduğu tespit edilmiştir. Polimer-8 filmi tamamen indirgenmiş haldeyken (-0.3 V) sarı renkte, yükseltgenmiş halde ise (+1.0V) mavi renktedir. Potansiyel taraması esnasında sırasıyla yeşil, kahverengi, kırmızı ve gri renk geçişleri de gözlemlenmiştir (Şekil 5.57).



Şekil 5.57 Polimer-8'in renk değişimi

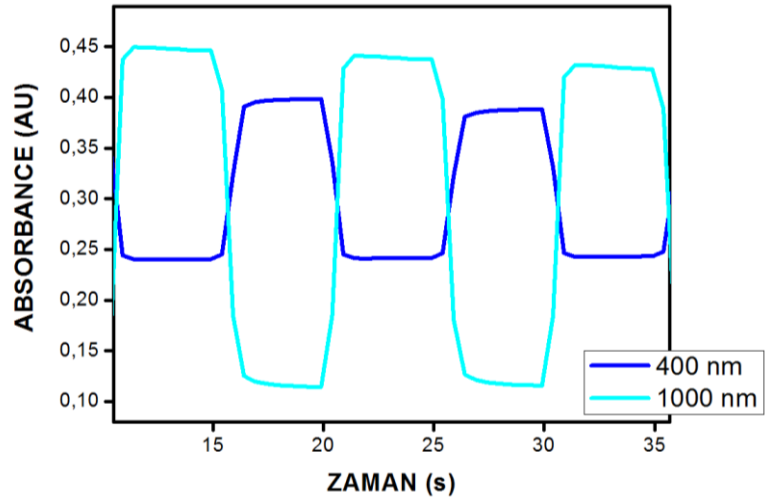
Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi de incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü

olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.58).



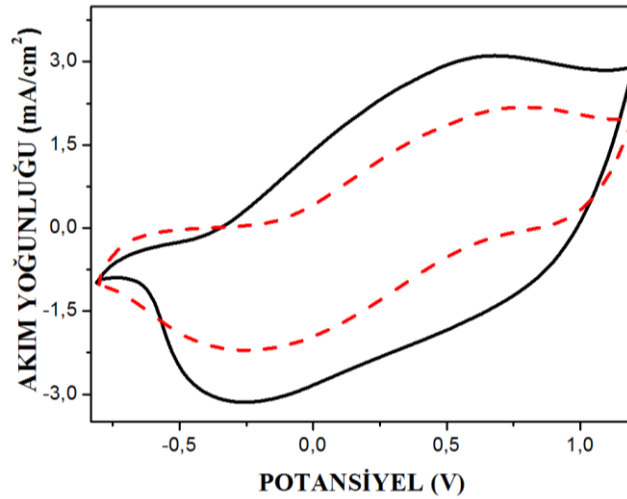
Şekil 5.58 Monomer-8'in farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

Bu çalışmalara paralel olarak kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-8'in geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı belirlenmiştir. Bu amaçla, homopolimerin absorpsiyon yaptığı maksimum dalga boyunda, dönüşümlü voltametri ile belirlenen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırayla ve 5'er saniye aralıklarla uygulanmıştır. Deney süresince, yüzde geçirgenlik ($\% \Delta T$) değerleri ve renk değiştirme zamanları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Buna göre, sentezlenen homopolimer için 0.3 V ile +1.0 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı $\% \Delta T$ değeri 400 nm için %17, renk değiştirme zamanı 1.0 saniye ve 1000 nm için $\% \Delta T$ değeri %40, renk değiştirme zamanı 1.0 saniye olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.59).



Şekil 5.59 Polimer-8 filminin 400 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

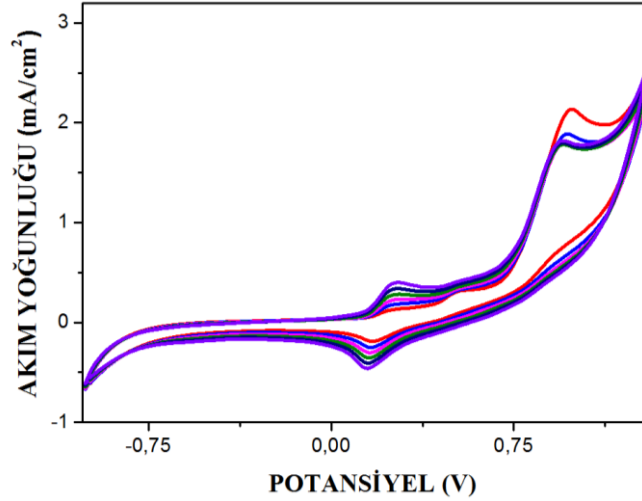
Homopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.8 V ile +1.2 V potansiyel değerleri aralığında, 500 mV/s tarama hızında, 250 döngü yaptırılmıştır. Polimer-8 ilk döngüdeki elektroaktifliğini yaklaşık %30 oranında kaybetmiş olduğu belirlenmiştir. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının ortalama değerlerde olduğunu göstermektedir (Şekil 5.60).



Şekil 5.60 Polimer-8 filminin redoks kararlılık çalışması

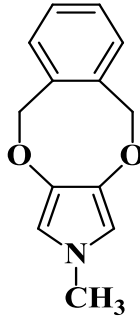
Özetle ifade edilecek olursa, Polimer-8 multikromik özellik taşıması bakımından elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabilecek nitelikte bir iletken polimer

örneği oluşturmaktadır. Redoks kararlılığını arttırabilmek için, bu çalışmalara ilave olarak farklı monomerlerle elektrokimyasal olarak kopolimerinin hazırlanması düşünölmüştür. Aşağıda şekil 5.61’de örneğ olarak EDOT ile hazırlanmış kopolimerinin dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Kopolimerin spektroeletrokimyasal ve optik özellikleri ile ilgili çalışmalar sürdürölmektedir



şekil 5.61 Polimer-8-co-EDOT’un dönüşümlü voltamogramı

5.3.9 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün (Monomer-9, M9) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

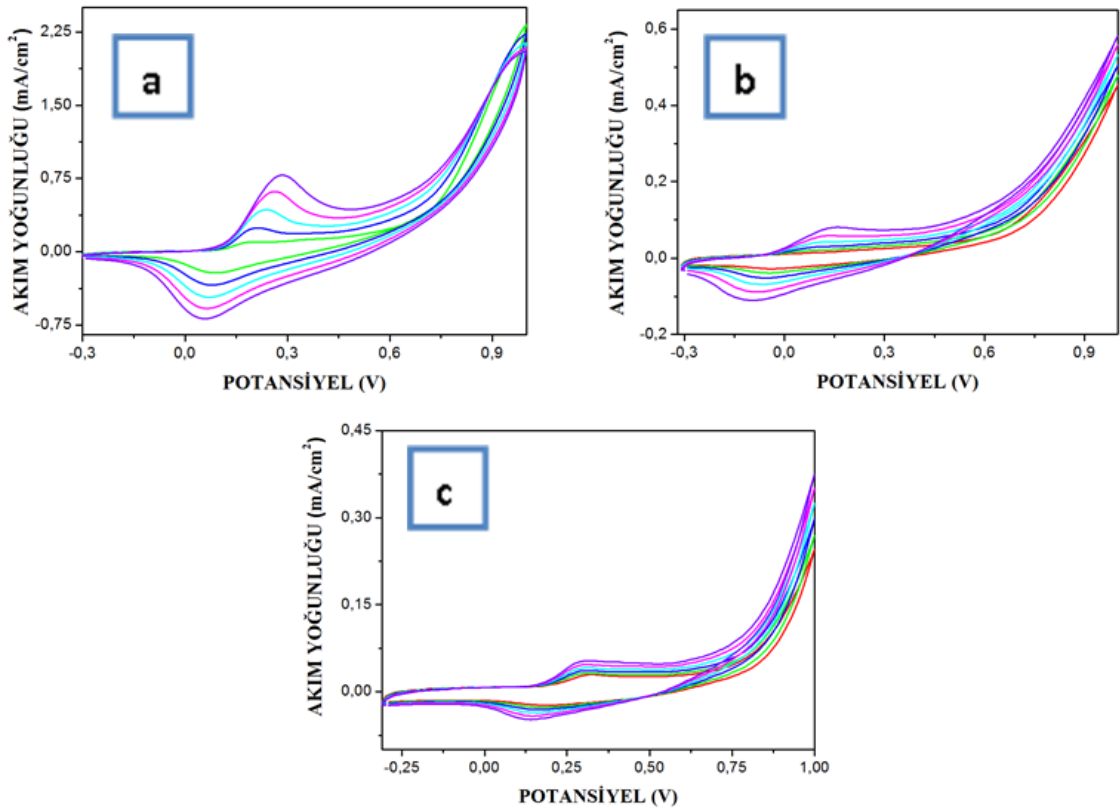


Monomer-9 (M₉)

Sentezi ve yapısal karakterizasyonu tamamlanan Monomer 9’un, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve çözücü sistemleri içerisinde belirlenmiştir. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır.

Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.0 V olarak seçilmiştir. Çalışmaların yürütüldüğü çözücü-destek elektroliti sistemleri ile elde edilen potansiyel değerleri şekil 5.62’de sunulmaktadır.

Dönüşümlü voltamogramlar incelenerek, bileşiğin spektroelektrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO₄’ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur (Şekil 5.63).



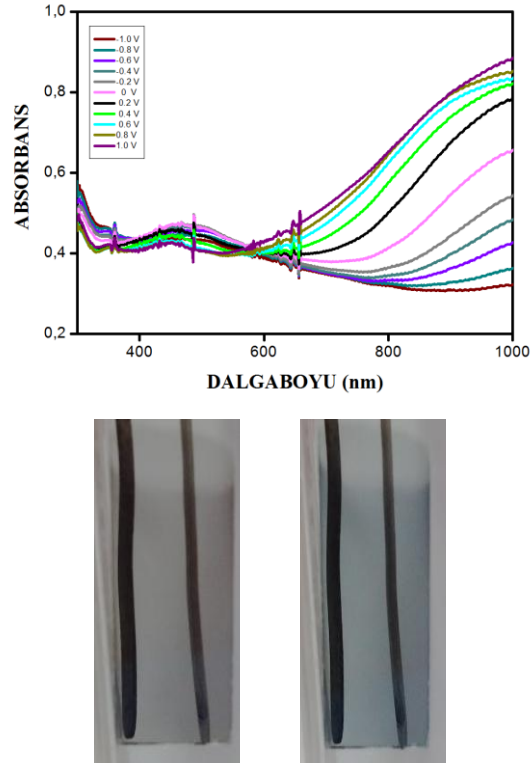
Şekil 5.62 Monomer-9’un dönüşümlü voltamogramları

GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	E _{p_{yük.}} (V) (İLK DÖNGÜ)	E _{p_{yük.}} (V) (SON DÖNGÜ)	E _{p_{ind.}} (V)
5.63a	LiClO ₄	Asetonitril	0,176	0,286	0,067
5.63b	TBAPF ₆	Diklormetan	0,095	0,157	-0,055
5.63c	TBAPF ₆	Propilen karbonat	0,293	0,304	0,145

Şekil 5.63 Monomer-9'un dönüşümlü voltamogram verileri

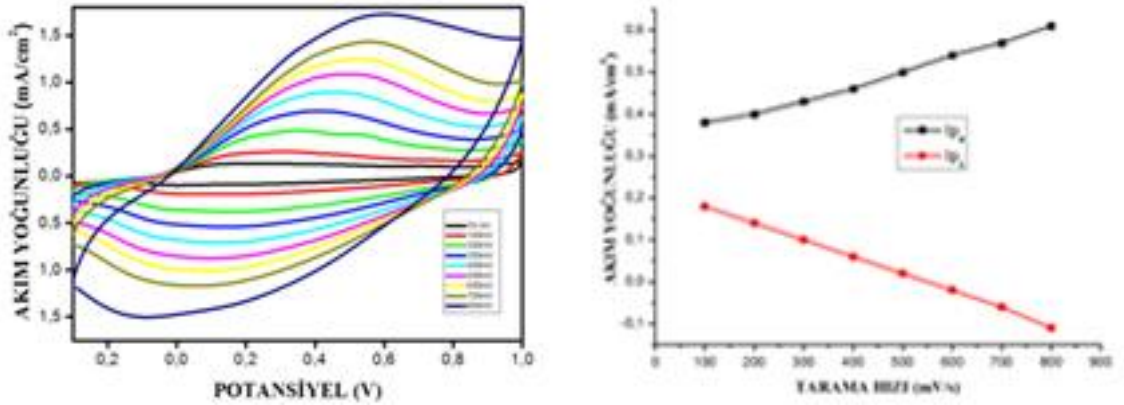
Polimer-9'un spektroeletrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-9 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.0 V sabit potansiyel altında 0.3 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece diklormetan ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.4 V ile +1.2 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, π - π^* geçişlerine karşılık gelen bant net olarak gözlemlenememiştir. Bu sebeple elektronik bant enerjisi hesaplanamamıştır. Polaron ve bipolaron bantları ise sırasıyla 466 nm ve 1000 nm'de görülmektedir. Elde edilen verilerden hareketle kinetik çalışmalarının 1000 nm'de yürütülmesine karar verilmiştir (Şekil 5.64).

Homopolimerin elektrokromik özellik taşıdığı belirlenmiştir. Polimer-9 potansiyel taraması süresince gri (-0.4 V) ile mavi (+1.3 V) renkleri arasında renk değiştirmektedir.



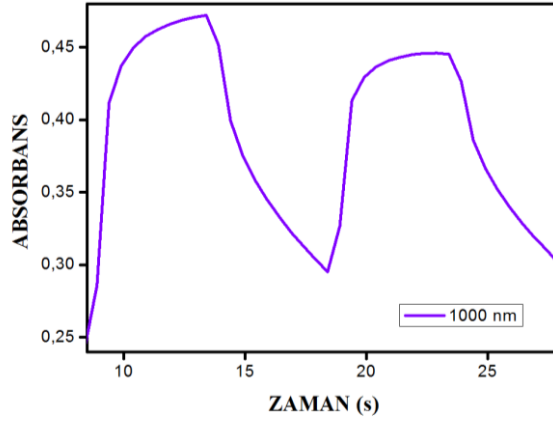
Şekil 5.64 Polimer-9'un optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

Hazırlanan polimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.65).



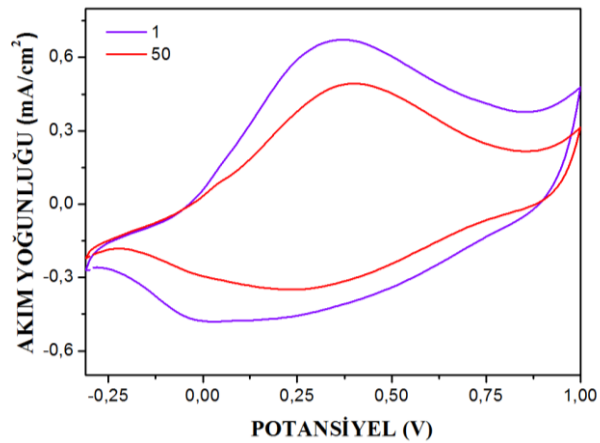
Şekil 5.65 Monomer-9'un farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-9 filminin geçirgenlik değerlerindeki % değişim (% ΔT), tepki süresi ve kararlılığı da belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan homopolimer için -0.4 V ile +1.3 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 1000 nm için 1.0 saniye ve % ΔT değeri %17 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.66).



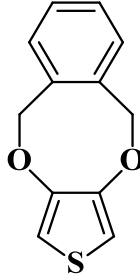
Şekil 5.66 Polimer-9 filminin 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Polimer-9 filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.3 V ile +1.0 V potansiyel değerleri aralığında, 250 mV/s tarama hızında, 50 döngü yaptırılmıştır. İlk döngü ile son döngü sonucunda elde edilen voltamogramlar değerlendirildiğinde, homopolimerin elektroaktifliğinin yaklaşık %13 kadar azaldığı belirlenmiştir. Bir başka ifadeyle homopolimerin, çevresel dayanıklılığı ve redoks kararlılığı yüksektir (Şekil 5.67).



Şekil 5.67 Polimer-9 filminin redoks kararlılık çalışması

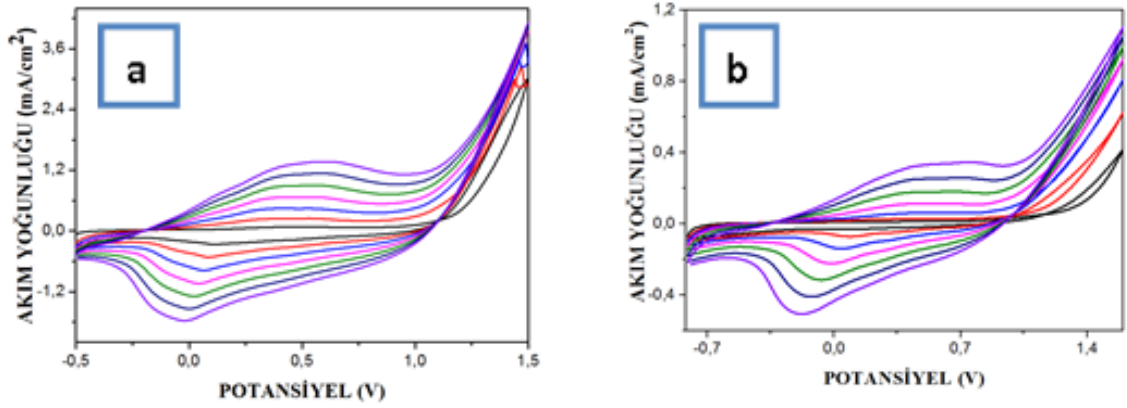
5.3.10 5,10-Dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın (Monomer-10, M10) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-10 (M₁₀)

Monomer-10'un dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme - indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Monomerin dönüşümlü voltamogramları iki farklı çözücü-destek elektroliti sistemi [(DCM / TBAPF₆), (ACN / LiClO₄)] içerisinde, azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında alınmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.5 V ile +1.5 V olacak şekilde çalışılmıştır. Her iki sistemde de, polimerleşme tepkimesi sürecinde, elektroaktif özellik taşıyan polimer filminin çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı çözücü ortamında alınan dönüşümlü voltamogramların görüntüsü ve yükseltgenme – indirgenme potansiyel değerleri farklıdır (Şekil 5.68).

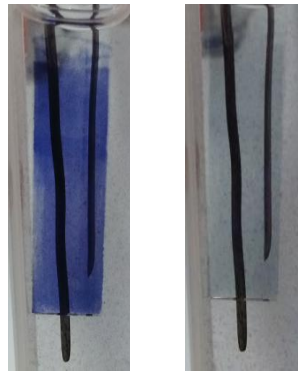
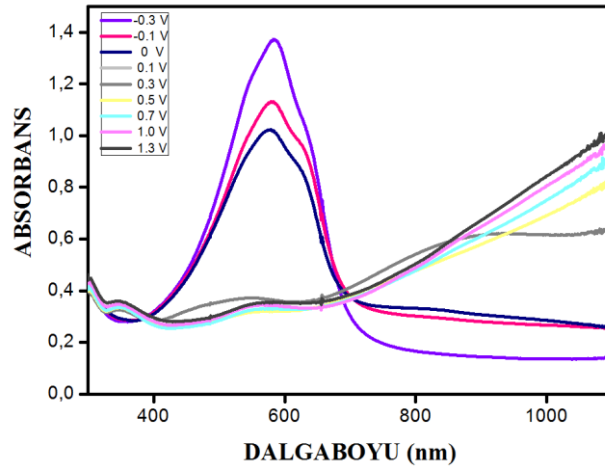
Polimer-10'un spektroeletrokimyasal özelliklerini belirlemek için; dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO₄'ün seçilmesine karar verilmiştir.



GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük.}}$ (V) (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük.}}$ (V) (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}}$ (V)
5.68a	LiClO ₄	Asetonitril	0,383	0,573	0,080
5.68b	TBAPF ₆	Diklormetan	0,411	0,735	0,076

Şekil 5.68 Monomer-10'un dönüşümlü voltamogramları

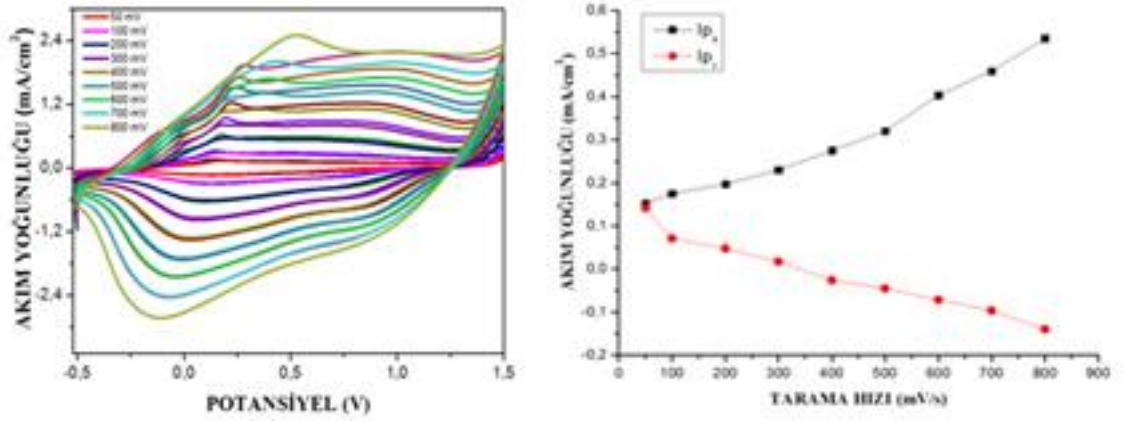
Bu amaçla; Monomer-10 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.05 M) kullanılarak, asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.5 V sabit potansiyel altında 0.5 saat süresince kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve TBAPF₆ (0.05 M) bulunan hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.5 V ile +1.5 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, π - π^* geçişlerine karşılık gelen bant net olarak gözlemlenememiştir. Bu sebeple elektronik bant enerjisi hesaplanamamıştır. Polaron ve bipolaron bantları ise sırasıyla 579 nm ve 1000 nm civarında görülmektedir. Elde edilen verilerden hareketle kinetik çalışmalarının 585 nm ve 1070 nm'de yürütülmesine karar verilmiştir (Şekil 5.69).



Şekil 5.69 Polimer-10'un optoelektrokimyasal spektrumu ve renk değişimi

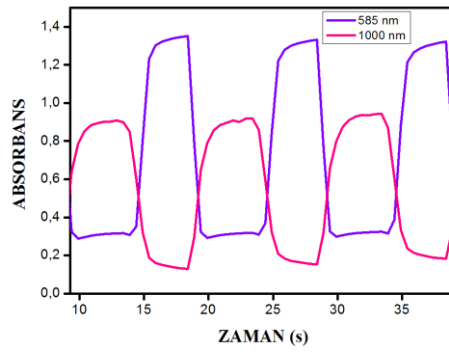
Polimer-10 filmi -0.3 V ile 0.0 V aralığında koyu mavi renkteyken, daha yüksek potansiyel uygulamasıyla birlikte (0.0 V ile +1,3V aralığında) saydamlaşmaktadır.

Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi de incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir (Şekil 5.70).



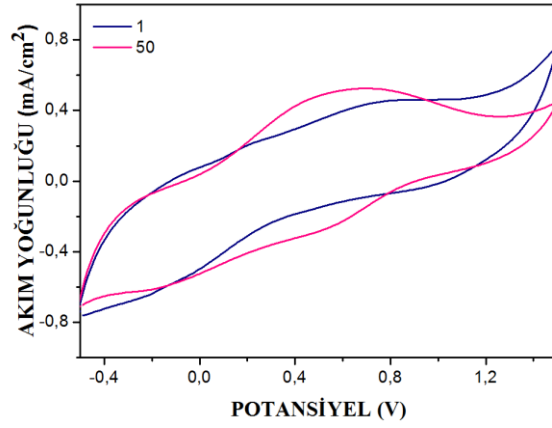
Şekil 5.70 Monomer-10'un farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları

Kare dalga potansiyel uygulaması ile Polimer-10 filminin geçirgenlik değerlerindeki % değişim ($\% \Delta T$), tepki süresi ve kararlılığı da belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan homopolimer için -0.5 V ile +1.5 V arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasına bağlı renk değiştirme zamanı 585 nm için 1.0 saniye ve $\% \Delta T$ değeri %40, 1000 nm için ise renk değiştirme zamanı 1.5 saniye ve $\% \Delta T$ değeri %65 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.71).



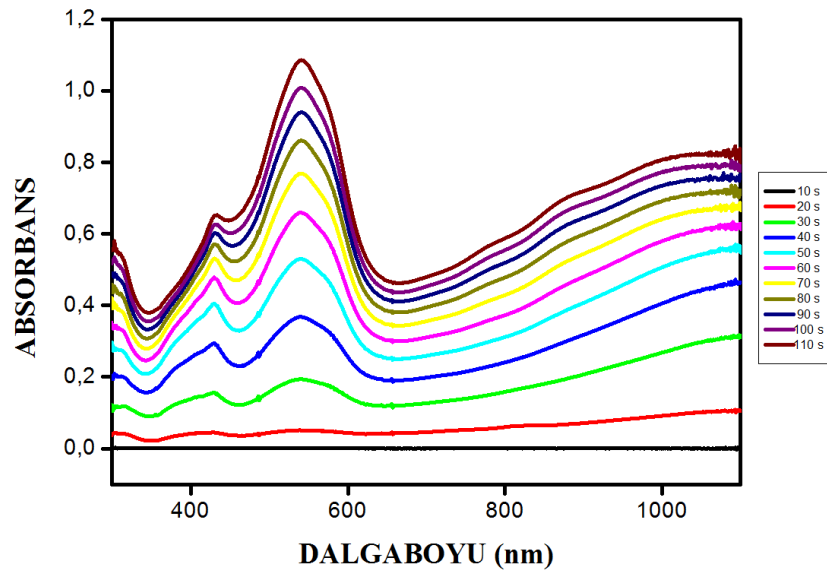
Şekil 5.71 Polimer-10 filminin 585 nm ve 1000 nm'de elektrokromik tepki ve optik geçirgenlik değişimi

Homopolimer filminin redoks kararlılığını belirleyebilmek için, -0.5 V ile +1.5 V potansiyel değerleri aralığında, 250 mV/s tarama hızında, 50 döngü yaptırılmıştır. Polimer-10'un ilk döngüdeki elektroaktifliğini yaklaşık %7 oranında kaybetmiş olduğu belirlenmiştir. Bu da çevresel dayanıklılığının ve redoks kararlılığının çok iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 5.72).



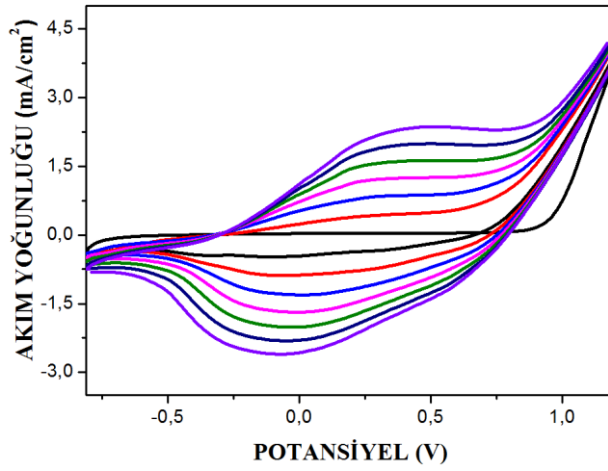
Şekil 5.72 Polimer-10 filminin redoks kararlılık çalışması

Monomer-10'un in-situ olarak polimerleşmesi de incelenmiştir. Bu amaçla monomer örneği (0.010M); çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak LiClO₄ (0.1 M) varlığında ve +1.5 V uygulanarak, ITO kaplı cam çalışma elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanılarak, sabit potansiyel altında (+1.5 V) 10'ar saniye aralıklarla UV-vis spektrumu alınmıştır. Gerçekleşen polimerleşme tepkimesiyle paralel olarak 427 nm ve 539 nm olmak üzere iki absorpsiyon bandı tespit edilmiştir. Polimerleşme devam ettikçe, absorpsiyonun daha uzun dalga boylarına (435 ve 543 nm) kaydığı görülmektedir. Bu durum, polimerleşmenin bir sonucu olarak artan π konjügasyonundan kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.73).



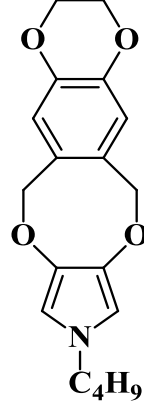
Şekil 5.73 Monomer-10'un in-situ polimerleştirilmesi

Homopolimer ile ilgili gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaların beraberinde; monomerin, pirol ile kopolimeri de elektrokimyasal yöntemle hazırlanmıştır. Bu amaçla, Monomer-10 (0.030 g) asetonitril (10 mL) içerisinde çözülmüştür. Homojen çözeltiye pirol (2.0 μ L) eklenmiştir. Elektrokimyasal hücre olarak yine üç elektrot sisteminden yararlanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel seçilmiştir. Tarama potansiyel aralığı -0.3 V ile +1.5 V olarak belirlenmiştir. Alınan dönüşümlü voltamogram incelendiğinde, saf pirolün ve Monomer-10'un homopolimerine ait voltamogramlardan oldukça farklı olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuç aynı zamanda, kopolimerin başarılı bir şekilde elde edildiğini de göstermektedir. Kopolimerin spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili olan çalışmalar devam etmektedir (Şekil 5.74).



Şekil 5.74 Polimer-10-co-pirolun dönüşümlü voltamogramı

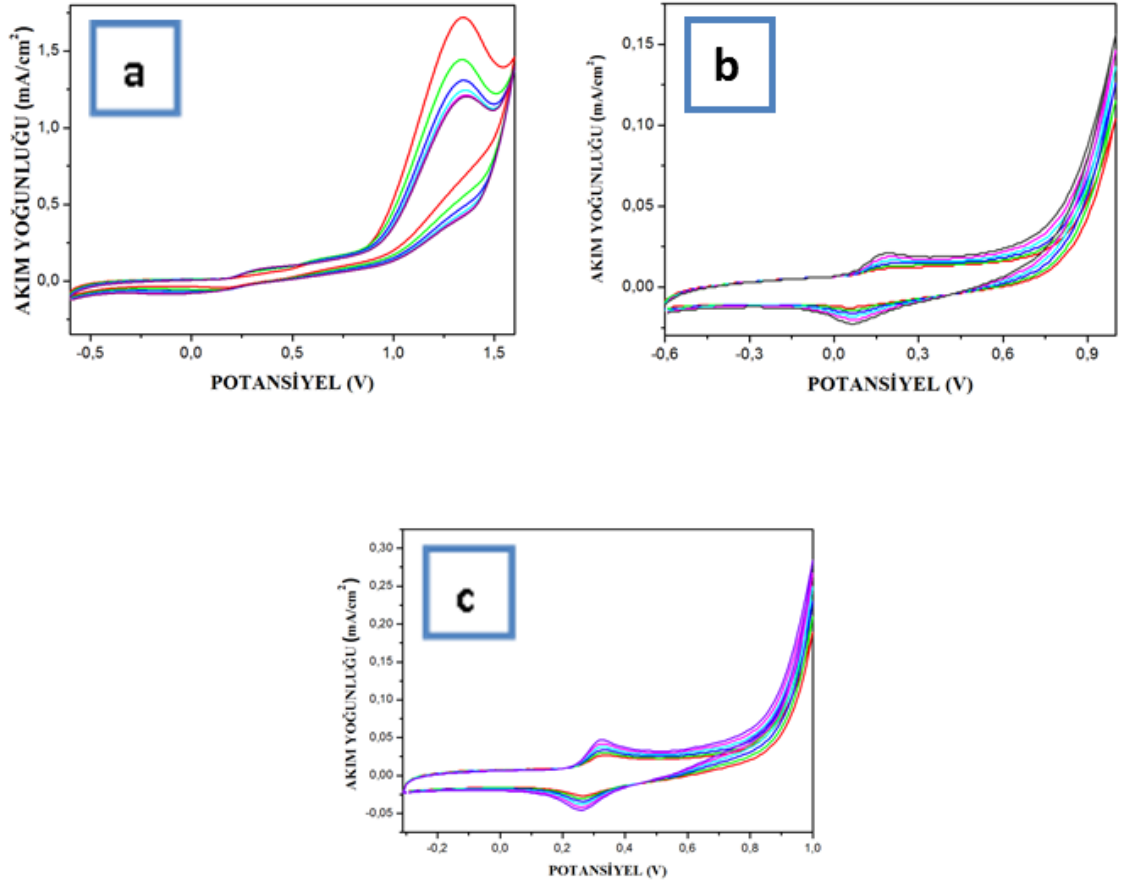
5.3.11 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]dioksinosino[2,3-c]pirolün (Monomer-11, M11) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-11 (M₁₁)

Sentezi başarılı bir biçimde gerçekleşen ve yapısal karakterizasyonu tamamlanan Monomer 11'in, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve çözücü sistemleri içerisinde belirlenmesi için çalışılmıştır. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.6 V ile +1.5 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.75).

Voltamogramlar değerlendirildiğinde, diklormetan ve propilen karbonat ortamında, artan döngü sayısı ile birlikte düşük miktarda da olsa akım yoğunluğunda artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.76).

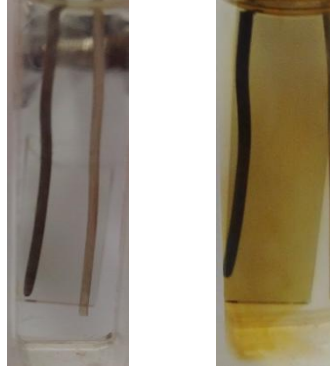


Şekil 5.75 Monomer-11'in dönüşümlü voltamogramları

GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük}}$ (V) (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük}}$ (V) (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}}$ (V)
5.75a	$LiClO_4$	Asetonitril	0,295	0,360	0,168
5.75b	$TBAPF_6$	Diklormetan	0,142	0,203	0,061
5.75c	$TBAPF_6$	Propilen karbonat	0,318	0,324	0,260

Şekil 5.76 Monomer-11'in dönüşümlü voltamogram verileri

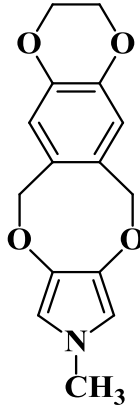
Potansiyel taramaları süresince, çalışma elektrodu yüzeyine çok ince bir yüzey oluşturacak şekilde film tabakasının kaplandığı gözlemlenmiş ancak bir süre sonra elektrot yüzeyinden akmıştır (Şekil 5.77).



Şekil 5.77 Polimer-11'in renk değişimi

Monomer-11'in farklı monomerlerle elektrokimyasal olarak kopolimerlerinin hazırlanarak, spektroelettrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir.

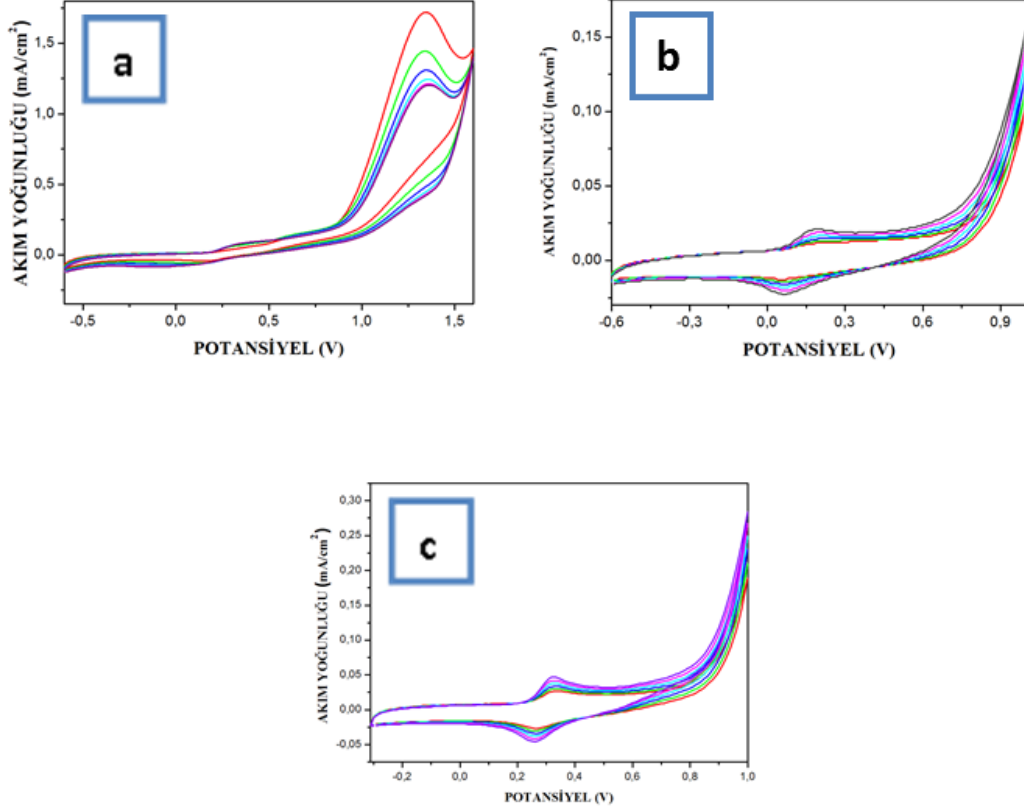
5.3.12 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün (Monomer 12, M12) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-12 (M₁₂)

Monomer-12'nin yükseltgenme - indirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag pseudo referans elektrodu kullanılmıştır. Voltamogram; iki farklı çözücü – destek elektroliti sistemi içerisinde,

azot atmosferi altında, oda sıcaklığında ve 250 mV/s tarama hızında; -0,3 V ile +1.2 V potansiyel aralığında alınmıştır (Şekil 5.78).

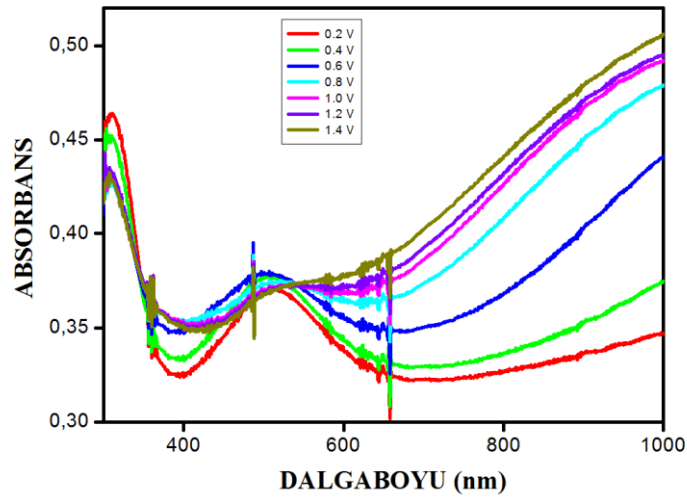


Şekil 5.78 Monomer-12'nin dönüşümlü voltamogramları

Dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde, bileşiğin spektrokimyasal ve optik özelliklerin incelenmesi için kurulacak elektrokimyasal hücrelerde; çözücü olarak asetonitril, destek elektroliti olarak da LiClO_4 'ün seçilmesine karar verilmiştir. Bu seçimde, söz konusu sistem içerisinde alınan voltamogramdan da net bir şekilde görülebileceği üzere, elektrot yüzeyinde meydana gelen polimerleşme tepkimesi sonucunda oluşan elektroaktif polimerin, döngü sayısının artması ile akım yoğunluğunda gözlemlenen düzenli artış belirleyici olmuştur.

Polimer-12'nin spektrokimyasal özelliklerini belirlemek için; Monomer-12 (0.01 M), destek elektroliti olarak LiClO_4 (0.05 M) kullanılarak, Asetonitril ortamında, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ile kurulan hücre içerisinde, ITO kaplı cam çalışma elektroduna +1.5 V sabit potansiyel altında 1 saat süresince

kaplanmıştır. Uv-vis-NIR spektrometresi ile ölçümler, sadece asetonitril ve LiClO₄ (0.05 M) bulunan kuartz hücre içerisine daldırılan polimer kaplı film üzerinden, -0.3 V ile +1.2 V arasında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla, $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen (310 nm) bant yoğunluğunun azaldığı ve yük taşıyıcı polaronların oluşumuyla paralel olarak yeni absorpsiyon bantlarının (507 nm) oluştuğu gözlemlenmiştir. Spektrumdan, elektronik bant aralığı değeri olan ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen başlangıç enerjisi 3.26 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.79).



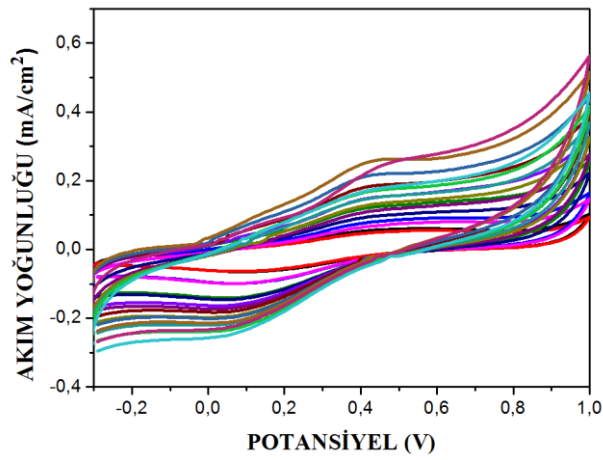
Şekil 5.79 Polimer-12'nin optoelektrokimyasal spektrumu

Uygulama esnasında, çalışma elektrodu etrafında çok ince bir film kaplamasının meydana geldiği gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinden yoğun miktarda madde akarak çözelti içerisinde dispers olmuştur (Şekil 5.80).



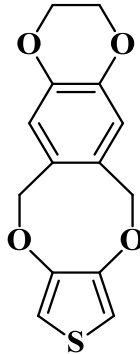
Şekil 5.80 Polimer-12'nin renk değişimi

Hazırlanan homopolimer filminin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak anodik ve katodik pik yüksekliklerinin değişimi de incelenmiştir. Tarama hızının artışı ile anodik ve katodik akım pik değerlerinin doğrusal olarak değişmekle birlikte, akım yoğunluğundaki artışın çok belirgin olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyine polimerin kaplanmasının difüzyon kontrollü olmadığını, yüksek tarama hızlarında bile tersinir olma özelliğini koruduğunu ve oluşan polimerin elektrot yüzeyden ayrılmadığını, ancak polimerleşmenin yavaş olduğunu göstermektedir (Şekil 5.81).



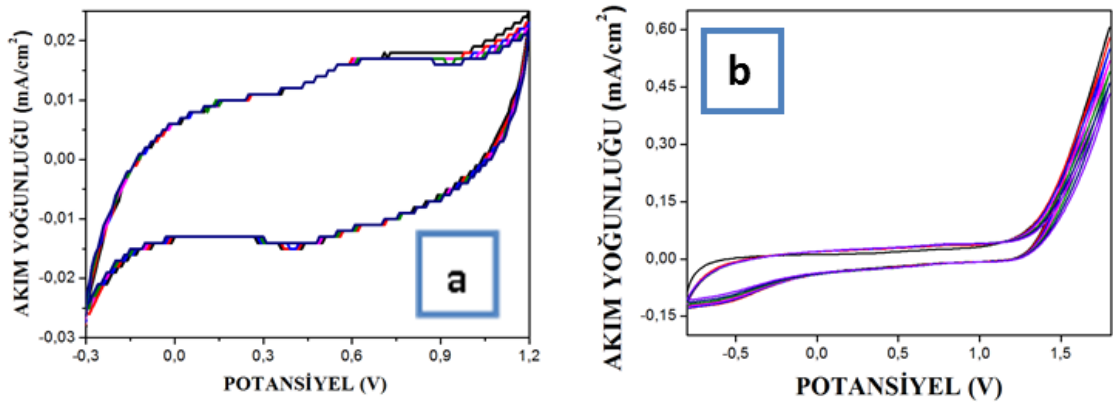
Şekil 5.81 Monomer-12'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramı

5.3.13 2,3,6,12-Tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin (Monomer-13, M13) polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi



Monomer-13 (M₁₃)

Sentezi ve yapısal karakterizasyon çalışmaları başarılı bir biçimde gerçekleşen Monomer 13'ün, dönüşümlü voltametri tekniği ile yükseltgenme – indirgenme potansiyelleri, farklı destek elektroliti ve çözücü sistemleri içerisinde belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 5.82). Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag tel kullanılmıştır. Tarama hızı 250 mV/s, taranan potansiyel aralığı ise -0.3 V ile +1.8 V olarak seçilmiştir (Şekil 5.83). Farklı tarama hızlarında ve farklı potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalarda, elektrot yüzeyinde kahverengi asıltı şeklinde oligomerik türevlerin oluştuğu ancak kısa süre içerisinde, elektrot yüzeyinden akarak ayrıldıkları tespit edilmiştir (Şekil 5.84). Dolayısıyla, elektrokimyasal olarak homopolimer eldesi gerçekleştirilememiştir.



Şekil 5.82 Monomer-13'ün voltamogramları

GRAFİK KODU	DESTEK ELEKTROLİTİ	ÇÖZÜCÜ	$E_{p_{yük}}$ (V) (İLK DÖNGÜ)	$E_{p_{yük}}$ (V) (SON DÖNGÜ)	$E_{p_{ind.}}$ (V)
5.82a	LiClO ₄	Asetonitril	0,927	0,930	0,398
5.82b	TBAPF ₆	Diklormetan	-	-	-

Şekil 5.83 Monomer-13'ün voltamogram verileri



Şekil 5.84 Polimer-13'ün renk değişimi

Monomer-13'ün farklı monomerlerle elektrokimyasal olarak kopolimerlerinin hazırlanarak, spektroeletrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir.

5.4. Hesaplamalı Kimya Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirme

Son yıllarda, organik iletken polimerlerin tasarlanması aşamasında, kuantum mekaniksel yöntemlerden yararlanılarak, bu bileşiklerin elektronik (yapı, bağlanma, reaktivlik vb.) ve optik özelliklerinin önceden tahmin edilebilmesi amacıyla çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, çizgisel polienler ve poliasetilen ile ilgili olarak, basit yapıda olmaları sebebiyle kolaylıkla yürütülen deneysel ve teorik araştırmaların sonucunda, zincir boyunca devam eden konjügasyonda ve molekülün elektronik yapısında, fotouyarılma sürecinde meydana gelen değişimlerin yorumlanması olanaklı olmuştur. Nitekim konjüge sistemlerin ve iletken polimer sentezinde kullanılması hedeflenen monomerlerin, elektronik ve optik karakterleri hakkında, sentez aşamasına geçilmeden önce ön bilgi edinebilmek amacıyla kuantum mekaniksel çalışmaların yürütülmesi anlayışı giderek daha fazla tercih edilmektedir.

Politiyofen ve polipirol türevleri, iletken polimerler içerisinde iletkenlik ve kararlılık özelliklerinin yüksek olması sebebiyle, oldukça önemli ve ilgi çeken bileşik sınıflarındandır. Tezin bu bölümünde, iki farklı kuantum mekaniksel yöntemle (HF/3-21G(d) ve B3LYP/6-31G(d,p)) polipirol ve N-süstitüe analogları ile çalışılmıştır. Bu

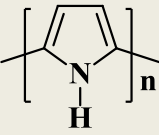
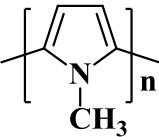
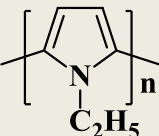
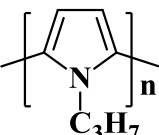
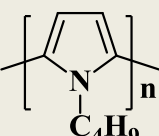
amaçla, sübstitüent içermeyen pirol halkası (PPy, R=H) ile N atomu üzerinde alkil grubu olarak metil, etil, propil ve bütil sübstitüe pirol türevlerinin (kısaltmaları sırasıyla; PPy, R=Me; PPy, R=Et; PPy, R=Pro ve PPy, R=But) fiziksel ve elektronik özellikleri irdelenmiştir. Literatürde, oligotiyofenlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çok fazla çalışma bulunmasına karşılık, oligopirol türevleri ile ilgili araştırmalar sınırlı sayıda kalmıştır. Yürütülen bu teorik çalışmanın ışığında, yapısında N-alkil sübstitüenti içeren ve içermeyen oligopirolerin genel özellikleri hakkında bilgi sahibi olunması hedeflenmiştir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalar GAUSSIAN 09 paket programı (Windows ve UNIX versiyonları) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tam geometri optimizasyonu çalışmaları hem nötral hem de katyonik (+1) yapılar için yürütülmüş ve nötral haller için RHF/3-21G(d), uyarılmış haller için UHF/3-21G(d) ile geometri tayini gerçekleştirilmiştir. Bu temel kümelerin seçilmesinde, pirol ve bipirol üzerine literatürde yer alan deneysel ve teorik çalışmaların uyumlu bir şekilde sonuçlanması belirleyici olmuştur. Katyonik yapılardaki elektron korelasyonu etkisinin tespit edilebilmesi için DFT yöntemi ile B3LYP fonksiyonu kullanılarak 6-31G(d,p) temel kümesi ile yeniden optimizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Düşük enerjili hale karşılık gelen denge geometrisi, enerji ifadesinin ikinci türevi ile (NIMAG=0) kontrol edilmiştir. Çalışmalarda elde edilen harmonik frekanslar, sıfır noktası titreşim enerjisinin (ZPVE: Zero Point Vibrational Energy) hesaplanması için kullanılmıştır. Sıfır noktası titreşim enerjisini de içeren bağıl enerji hesaplamasında (T=0 K); HF/3-21G(d) için 0.9409, B3LYP/6-31G(d,p) için 0.9804 düzeltme faktörleri ile işlem yapılmıştır. HOMO ve LUMO seviyeleri enerjileri ile bant aralığı enerji değeri olarak ΔE_{bant} ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) değerleri hesaplanmıştır. Yapılardaki dipol moment değişimi, bağ açıları, dihedral açıları, kısmi atomik yükler ve toplam yük ile bağ uzunlukları da belirlenmiştir. Oligomerlerin (n: birim sayısı olmak üzere, n:1-9) yukarıda sıralanan parametreler için bulunan sayısal verilerinin, doğrusal yakınsama (ekstrapolasyon) gerçekleştirilerek, karşılık gelen polimerlere (n: ∞) uyarlanmıştır. Elde edilen bütün verileri özetler nitelikteki tablolar EK-134, EK-135, EK-136, EK-137 ve EK-138'de verilmektedir.

5.4.1 Pirel ve oligomerlerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi

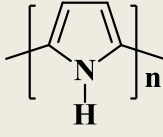
Sübstitüent içermeyen pirel halkası (R=H) ve N üzerinde alkil grubu içeren (R=Me, Et, Pro, But) bileşikler ile yürütölen teorik hesaplamalarla ilgili olarak kullanılan yöntemler ve bileşiklere verilen kısaltma kodları Çizelge 5.4’de sunulmaktadır.

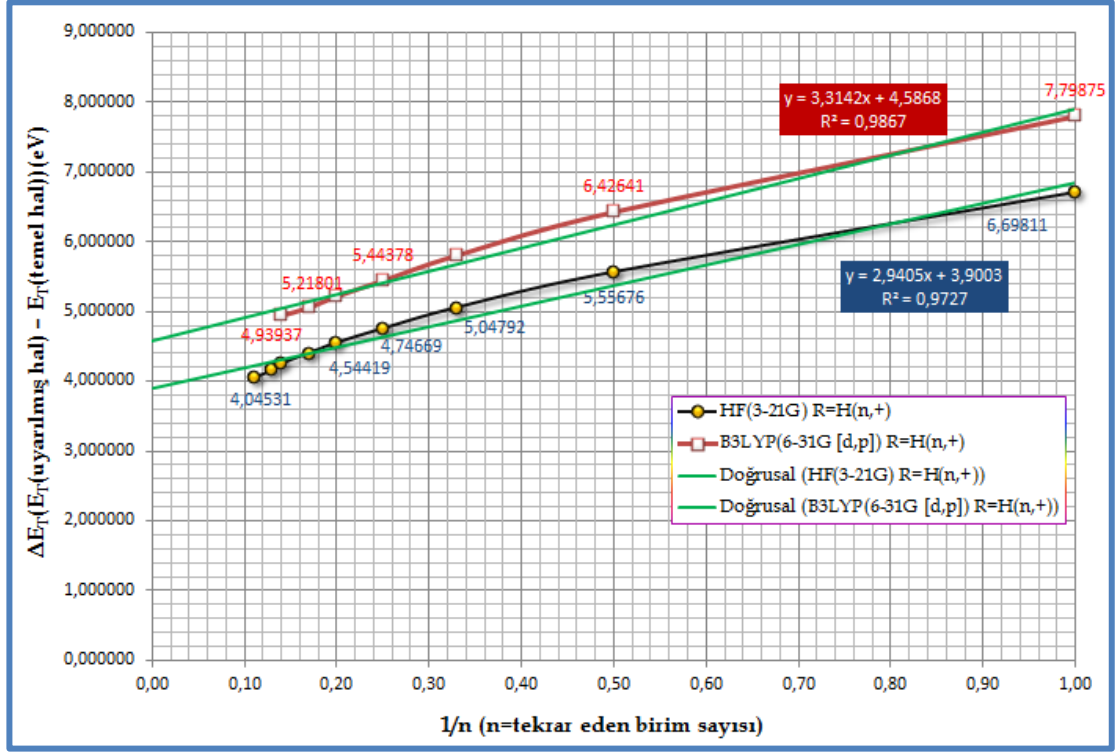
Çizelge 5.4 Kuantum mekaniksel yöntemle incelenen molekül yapıları-kısaltmaları

KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=H	HF(3-21G) R=H(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=H	B3LYP(6-31G[d,p]) R=H(+)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Me	HF(3-21G) R=Me(n,+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me(+)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Et	HF(3-21G) R=Et(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et(+)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Pro	HF(3-21G) R=Pro(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro(+)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=But	HF(3-21G) R=But(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=But	B3LYP(6-31G[d,p]) R=But (+)

5.4.1.1 Enerji farkı değeriinin (ΔE) hesaplanması ve değeriendirme

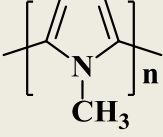
Uyarılmış haldeki (katyonik) yapı ile karşılık gelen temel haldeki (nötröl) yapının toplam enerji değeriinin farkı alınarak ΔE (eV) hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen veriler aşağıda özetlenmektedir.

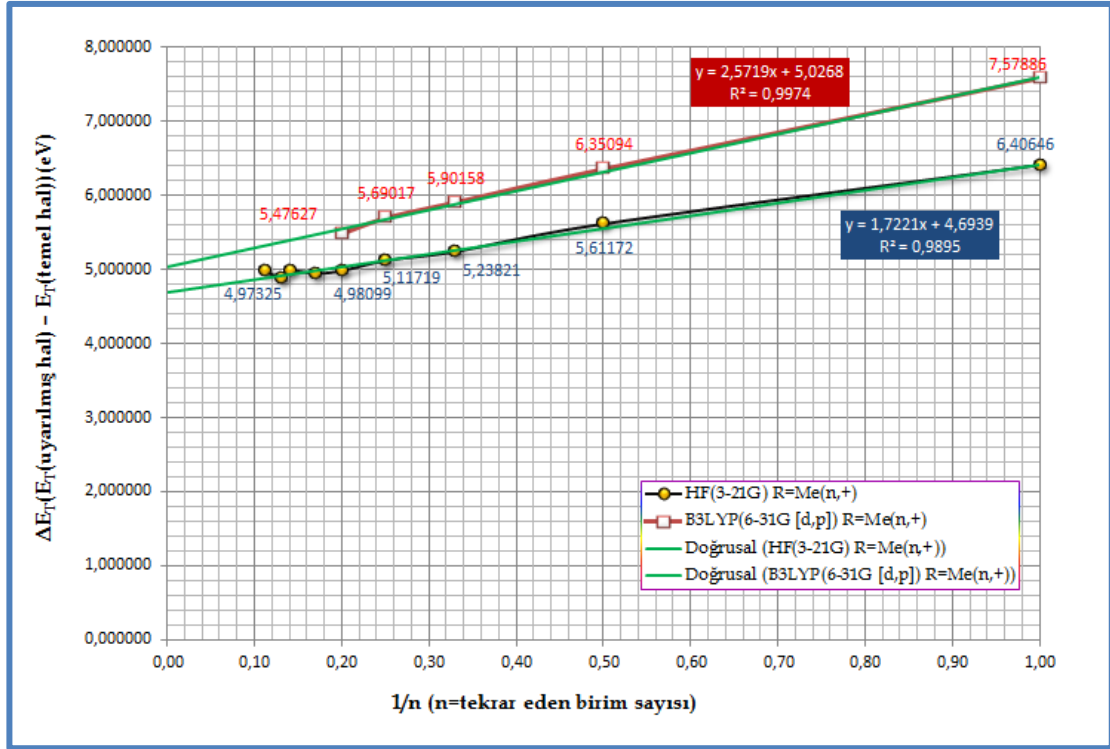
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=H	HF(3-21G) R=H(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=H	B3LYP(6-31G[d,p]) R=H(+)



Şekil 5.85 Sübstitüent içermeyen pirol için ΔE (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

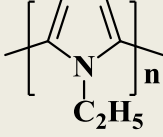
Sübstitüent içermeyen pirol halkalarının birim sayısı arttıkça, ΔE enerji farkı değerinin doğrusala yakın bir oranda azaldığı görülmektedir (Şekil 5.85).

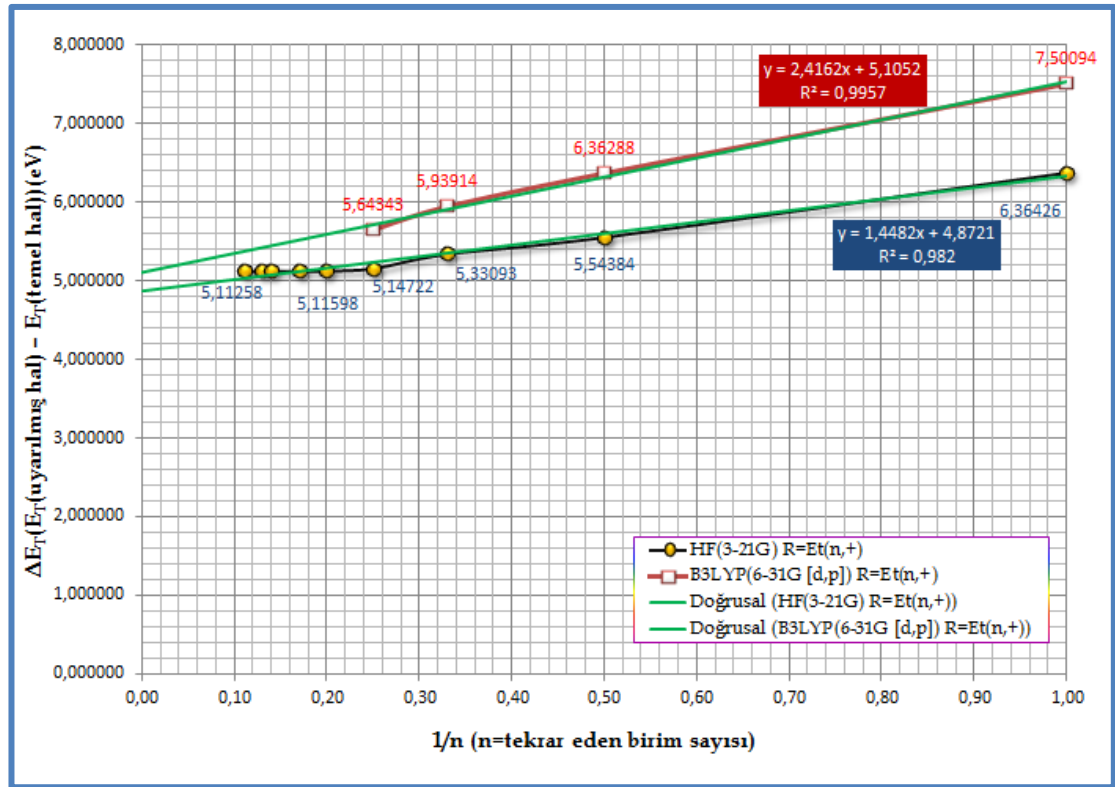
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Me	HF(3-21G) R=Me(n,+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me(+)



Şekil 5.86 N-Metilpirol için ΔE (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

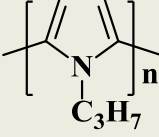
Süstitüent içermeyen oligopirol yapısına oldukça benzer şekilde, azot üzerinde metil grubu bulunduran N-metilpirol oligomerlerinde de birim sayısı arttıkça, ΔE enerji farkı değerinin doğrusala yakın bir oranda azaldığı görülmektedir. Ancak, enerji değerleri R=H durumundaki homologlarına göre bir miktar daha yüksektir (Şekil 5.86).

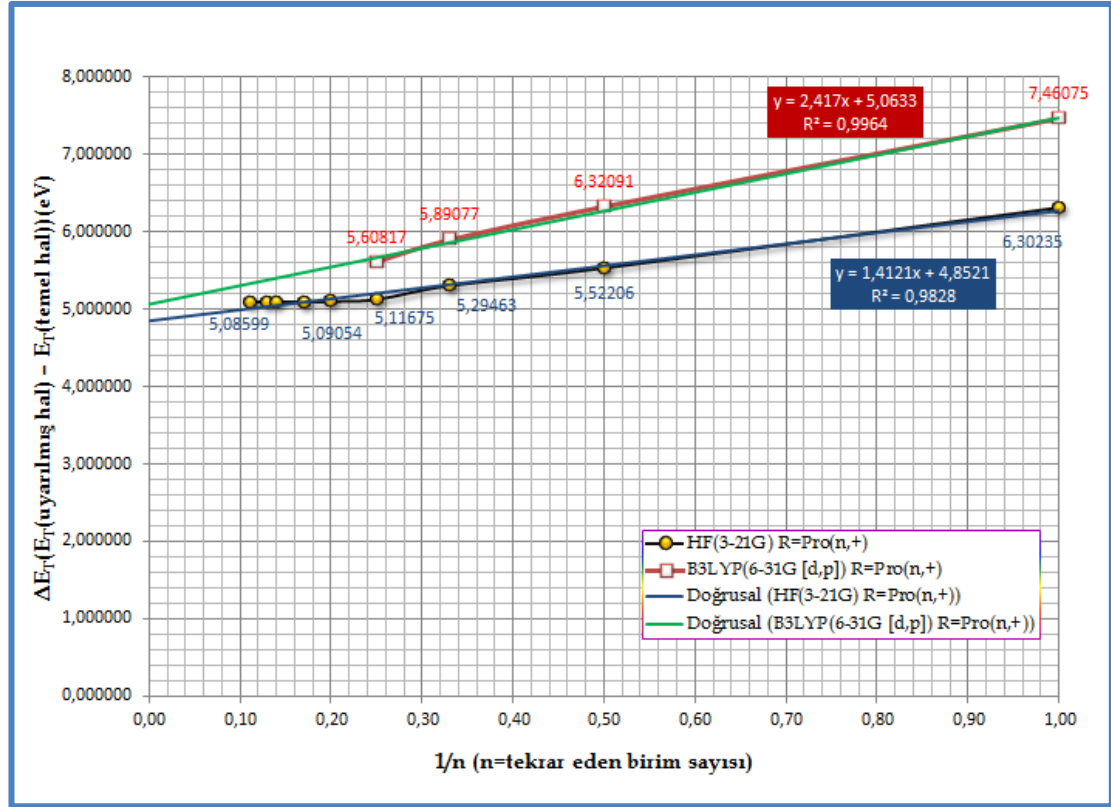
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Et	HF(3-21G) R=Et(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et(+)



Şekil 5.87 N-Etilpirol için ΔE (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

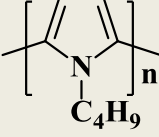
N-Etilpirol monomeri ve oligomerlerinde de, yukarıdaki örneklerle benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öyle ki, polimere doğru gerçekleştirilen ekstrapolasyon sonucunda, başlangıçtaki monomere göre daha düşük ΔE değerleri bulunmuştur. Sonuçlar N-Metilpirol ile karşılaştırıldığında, enerji değerlerinin az da olsa daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.87).

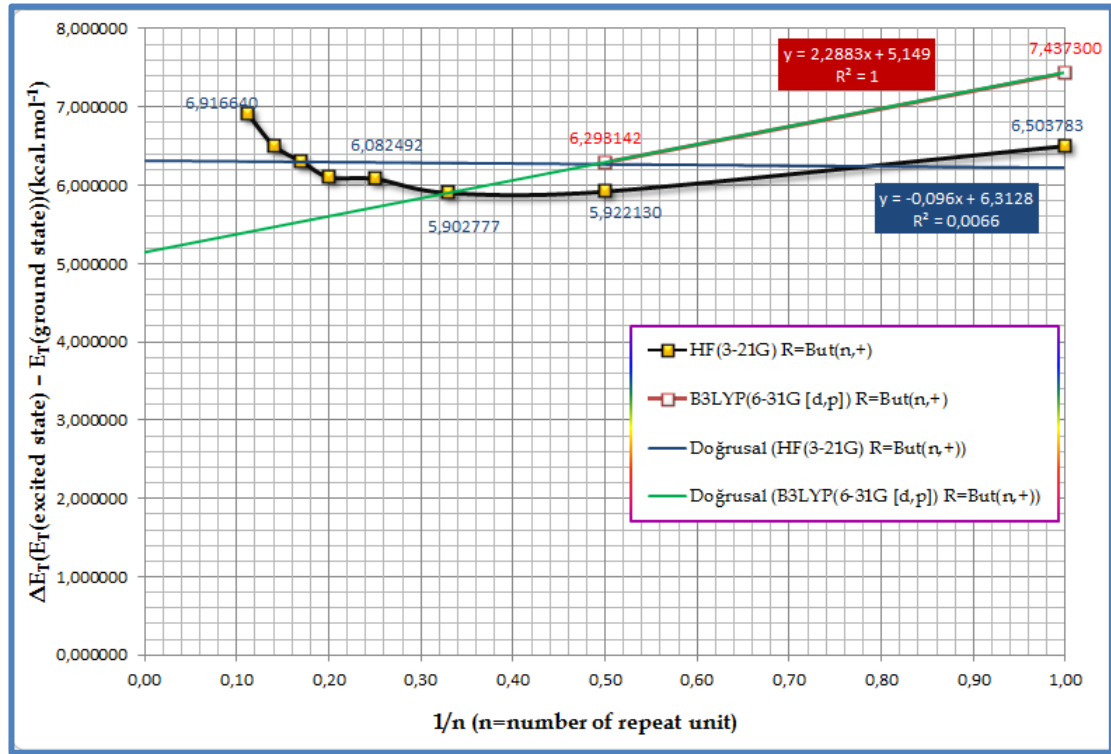
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Pro	HF(3-21G) R=Pro(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro(+)



Şekil 5.88 N-Propilpirol için ΔE (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

N-Propilpirol ve oligomerleri incelendiğinde de, önceki verilerle aynı doğrultuda sonuçlara ulaşılmaktadır. Öyle ki sonsuza yakınsama yapıldığında, polimer yapısına yaklaşıldığı düşünülecek olduğunda, katyonik haldeki yapı ile nötral haldeki yapı arasındaki enerji farkı değerleri yine doğrusal olarak azalmaktadır (Şekil 5.88).

KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=But	HF(3-21G) R=But(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=But	B3LYP(6-31G[d,p]) R=But (+)

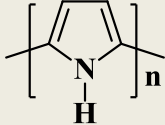


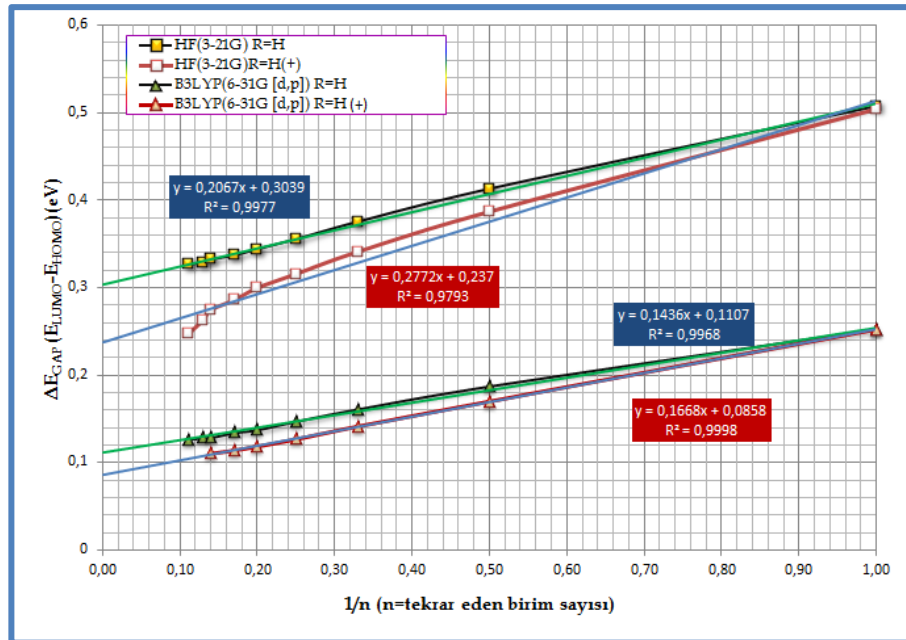
Şekil 5.89 N-Bütülprirol için ΔE (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

İncelenen son seri olan N-bütülprirol ve oligomerleri ile olan çalışmalar, özellikle n=5 ve daha büyük olduğu uyarılmış haldeki yapılar için B3LYP(6-31G[d,p]) hesaplamaları, hata vererek sonlanmış, bu sebeple de grafikten anlamlı bir sonuç elde edilememiştir. Sadece, serinin ilk dört (n=1-4) verisi değerlendirilecek olursa, enerji farkı değerlerinde doğrusal olarak azalmanın gözlemlendiği söylenebilmektedir (Şekil 5.89). Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, hesaplamalar sonucunda elde edilen enerji verileri, yapıdaki zincir sayısının artmasıyla, oligomer kararlılığının arttığını göstermektedir. N-üzerinde süstitüsyon ile birlikte, homolog sıra boyunca enerji değerleri ise artmaktadır.

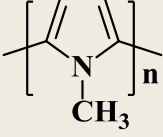
5.4.1.2 Bant aralığı değerlerinin (ΔE_{bant}) hesaplanması ve değerlendirme

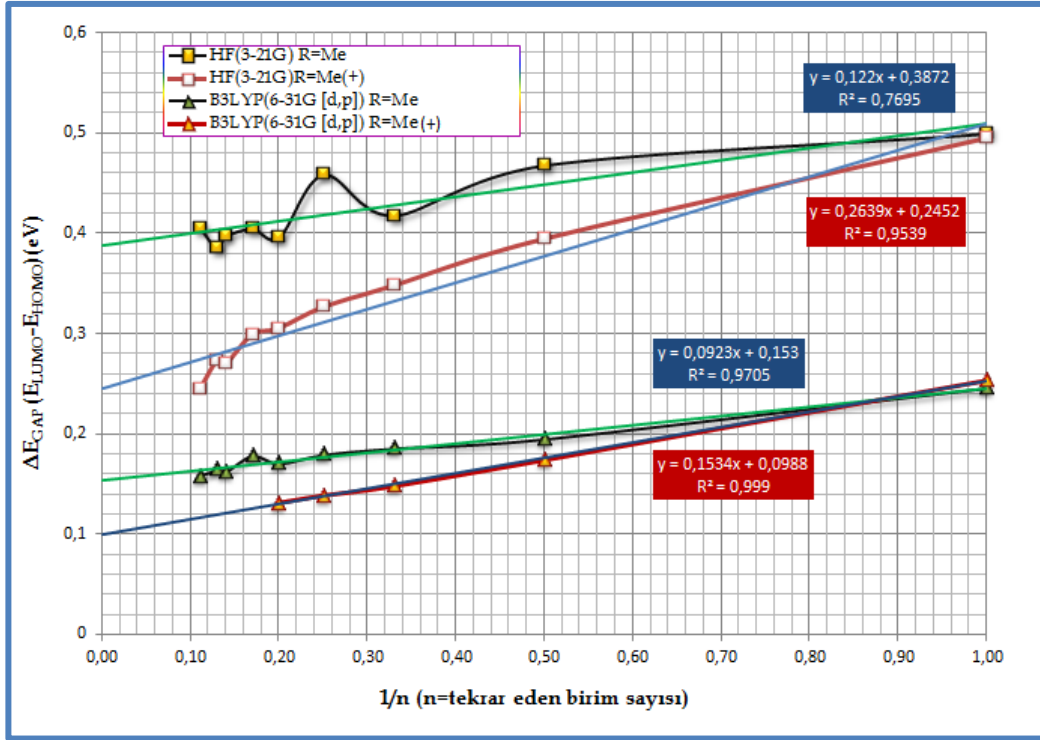
En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) ile ilgili sayısal veriler, özellikle iletken polimerler alanında çalışma yapan araştırmacılar tarafından sıklıkla yararlanılan kimyasal parametrelerdendir. HOMO enerjisinin iyonlaşma potansiyeli ile LUMO enerjisinin ise elektron ilgisiyle bağlantılı olduğu bilinmektedir. $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ ifadesi ile bulunabilen bant aralığı enerjisi, hem kararlılık, hem de iletken polimerin etkinliğinin önemli bir göstergesidir (Lewis vd. 1994). Bant aralığı değerinin yüksek olması, reaksiyonlarda düşük etkinlik ve polimer iletkenliğinin düşük olması ile ilişkilendirilmekte olup, bu konuda çalışan araştırmacılara önemli bilgiler sunmaktadır (Pearson 1989, Zhou ve Parr 1990).

KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=H	HF(3-21G) R=H(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=H	B3LYP(6-31G[d,p]) R=H(+)



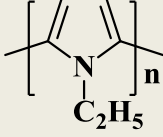
Şekil 5.90 Sübstitüent içermeyen pirol için ΔE_{bant} (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

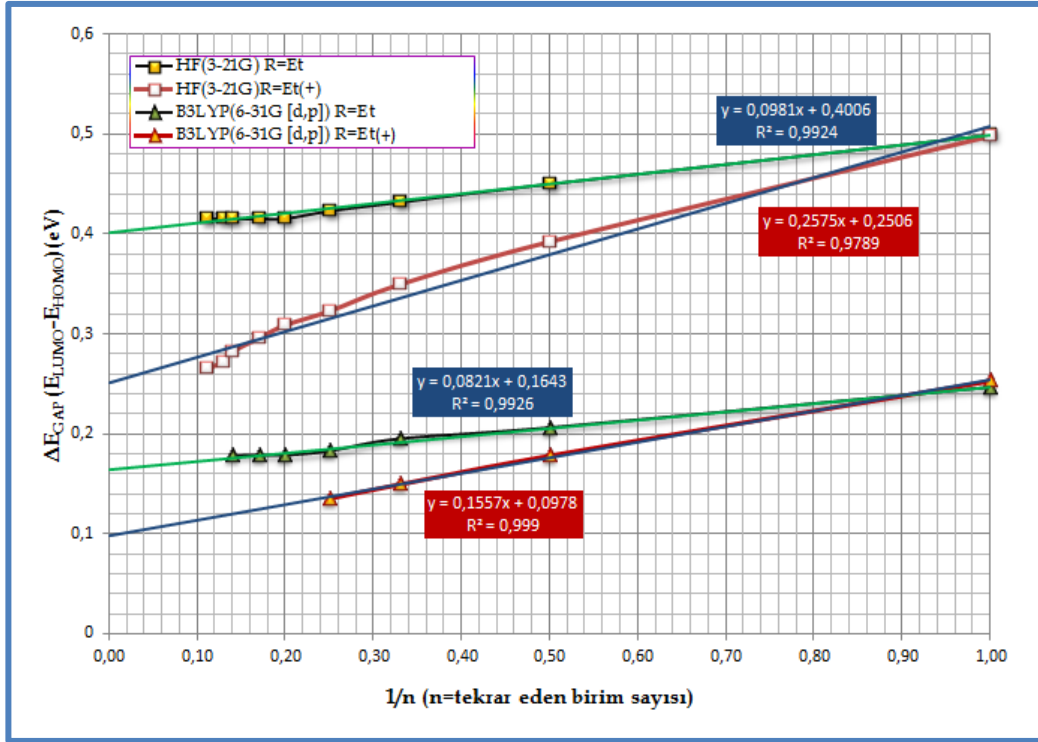
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Me(n)	HF(3-21G) R=Me(n,+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Me(+)



Şekil 5.91 N-Metilpirol için ΔE_{bant} (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

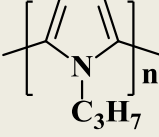
Yukarıdaki grafiklerden süstitüent içermeyen pirol ve oligomerlerinin bant aralığı değerleri ile N-metilpirol ve oligomerlerinin bant aralığı değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülebilmektedir (Şekil 5.90). N-metilpirol ile gerçekleştirilen çalışmada n=4 (kuarterpirol) için korelasyon eğrisinden ciddi bir sapma görülmektedir (Şekil 5.91). Bu durum, molekül geometrisinin hesabından kaynaklanan bir hatadan kaynaklanabileceği düşünüldüğünden, değerlendirme dışında bırakılarak, yapının yeniden geometri optimizasyonunun yapılarak, verilerin kontrol edilmesini gerekmektedir. Sonsuza yakınsama yapıldığında elde edilen veriler, polipirolün beklenildiği gibi düşük bant aralığı enerjisine sahip olduğu sonucunu desteklemektedir.

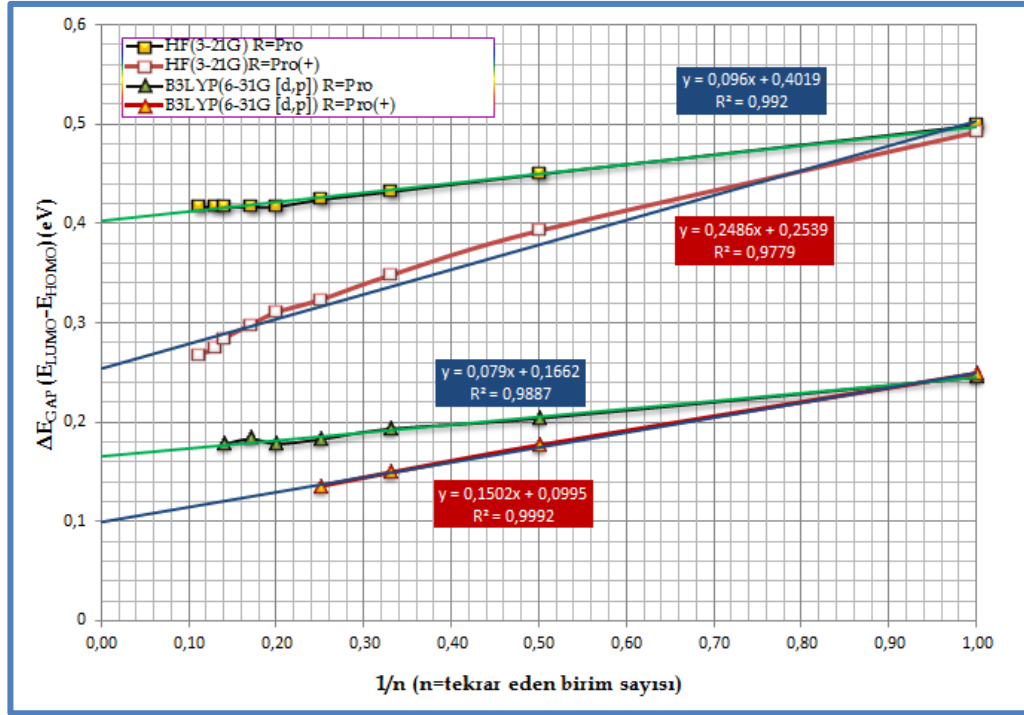
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Et	HF(3-21G) R=Et(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Et(+)



Şekil 5.92 N-Etilpirol için ΔE_{bant} (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

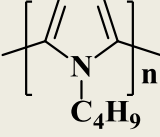
N-Etilpirol ve oligomerlerinin bant aralığı enerjileri değerlendirilecek olursa, önceki iki seri ile benzer biçimde, polimerin bant aralığı enerjisinin, oligomerlerine kıyasla daha düşük bir değere sahip olmasının beklendiği görülebilmektedir. Ancak, bu yapı için, N-metilpirol ve süstitüent içermeyen pirole kıyasla, bir miktar daha yüksek bir bant aralığı değeri bulunmuştur (Şekil 5.92).

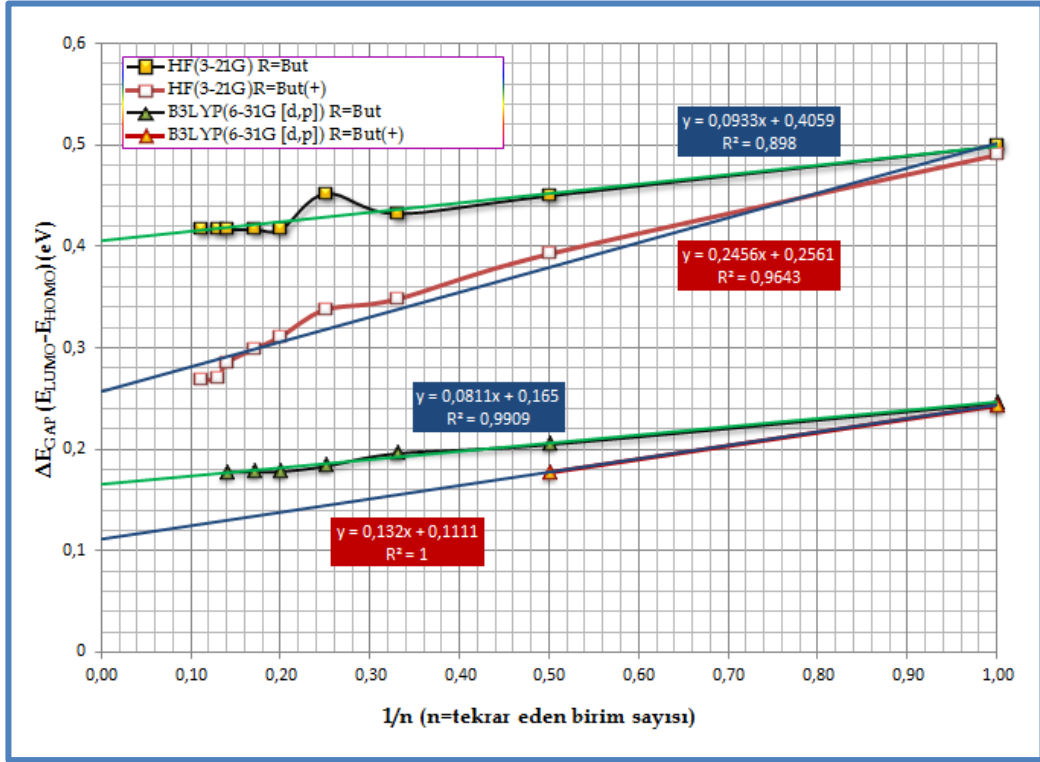
KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=Pro	HF(3-21G) R=Pro(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro	B3LYP(6-31G[d,p]) R=Pro(+)



Şekil 5.93 N-Propilpirol için ΔE_{bant} (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

N-Propilpirol ve oligomerleri için bant aralığı değerlerinin, N-etilpirol ve oligomerlerine oldukça yakın sonuçlara sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlarla birlikte, alkil grubunun bir metilen (CH_2) birimi kadar uzamasının bant aralığı değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlenmektedir. Ancak, önemle belirtilmesi gereken bir husus, şimdiye kadar incelenen bütün serilerde, farklı hesaplama yöntemleri sonucunda elde edilen bant enerjisi değerleri arasında ve yapıların temel halleri ile uyarılmış halleri arasında önemli farklılıkların göze çarpmakta olduğudur (Şekil 5.93).

KULLANILAN YÖNTEM	MOLEKÜL YAPISI	KISALTMA (Temel Hal)	KISALTMA (Uyarılmış Hal)
HF(3-21G)		HF(3-21G) R=But	HF(3-21G) R=But(+)
B3LYP(6-31G[d,p])		B3LYP(6-31G[d,p]) R=But	B3LYP(6-31G[d,p]) R=But (+)



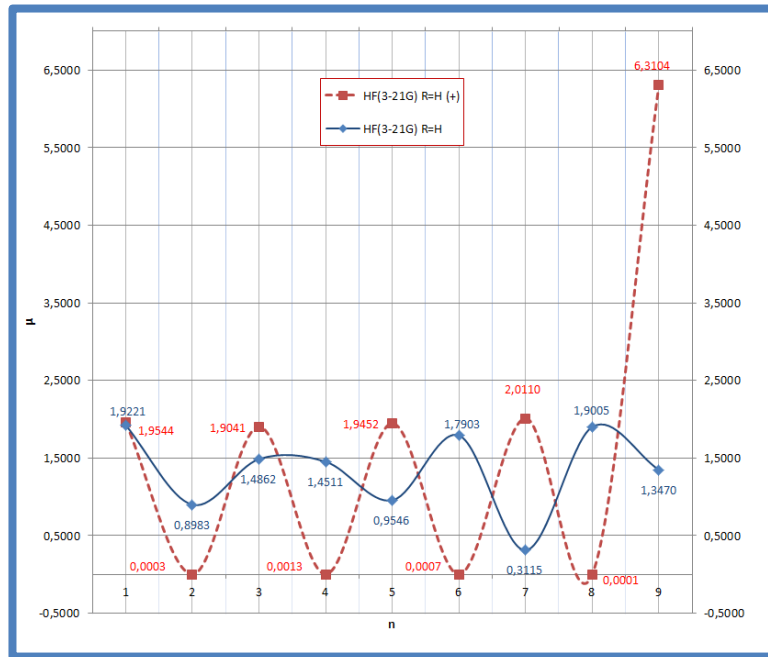
Şekil 5.94 N-Bütilpirol için ΔE_{bant} (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1,9)

Son seri olan ve N-bütilpirol ve oligomerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda, yine n=5 ve daha büyük olduğu uyarılmış haldeki yapılar için B3LYP(6-31G[d,p]) hesaplamaları, hata vererek sonlandığı için tam anlamıyla bir değerlendirme yapabilmek söz konusu olmamıştır (Şekil 5.94). Bununla birlikte, N-propilpirol türevine (poli(N-propilpirol) için: 0.4019 eV) göre bant aralığı değerinin (poli(N-bütilpirol) için: 0.4059 eV) yine çok az miktarda arttığı görülmektedir. HF/3-21G ile gerçekleştirilen hesaplamalar arasında, belirgin bir korelasyon sağlanabilmişken, B3LYP(6-31G[d,p]) yönteminin, bant aralığı değerlerini oldukça düşük hesapladığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, tez sonrasında sürdürülecek çalışmalarda, daha büyük bir temel küme kullanılarak, sonuçların yeniden değerlendirilmesi planlanmaktadır.

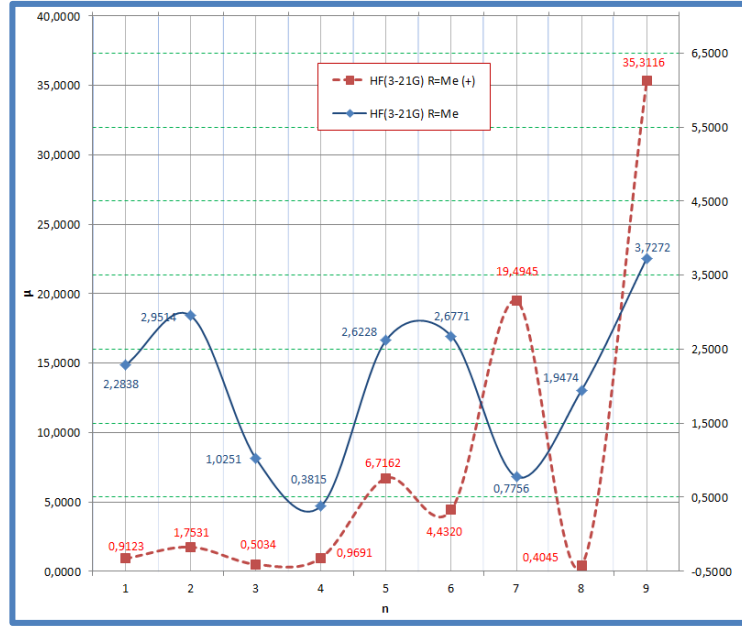
5.4.1.3 Dipol moment değerlerinin (μ) hesaplanması ve değerlendirme

Molekülün polaritesini tanımlayabilmek için kullanılan en yaygın ölçüt, dipol moment değerine dayanmaktadır (Kikuchi 1987). Pirel ve süstitüe pirel türevlerinin, monomerden oligomere kadar artan birim sayısına bağılı olarak dipol moment değerlerinde gözlemlenen değişikliklerin irdelenmesi, polimerin yapısı ve kimyasal özellikleri ile ilgili önemli bilgiler edinilmesine imkan sağlamaktadır.

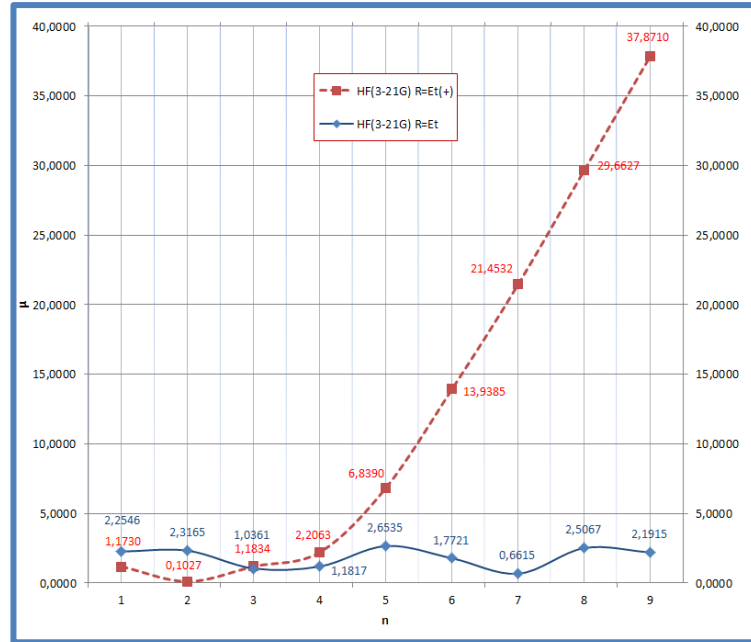
Her iki hesaplama yöntemi ile de gerçekleştirilen hesaplamalarda, paralel sonuçlar elde edildiği için, aşağıda sadece HF/3-21G yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarına ait grafiklere yer verilmektedir.



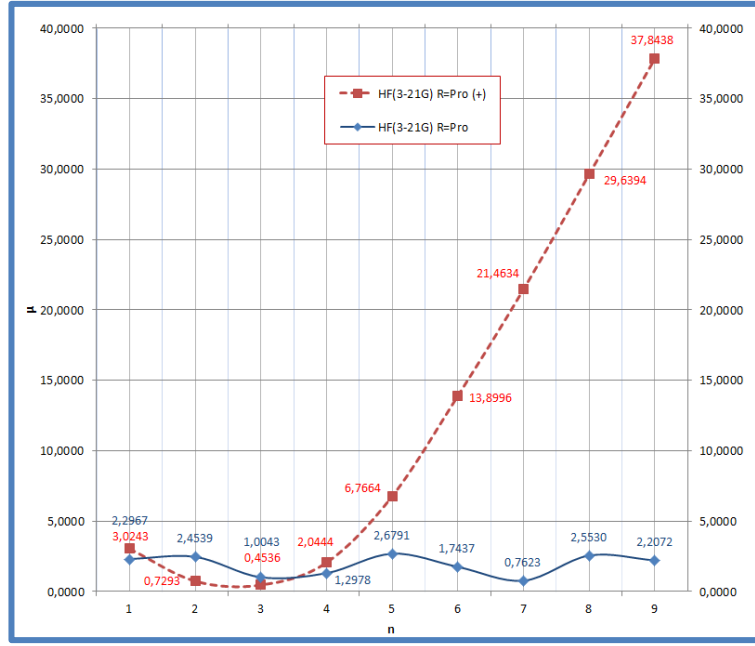
Şekil 5.95 Süstitüent içermeyen pirol için μ (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)



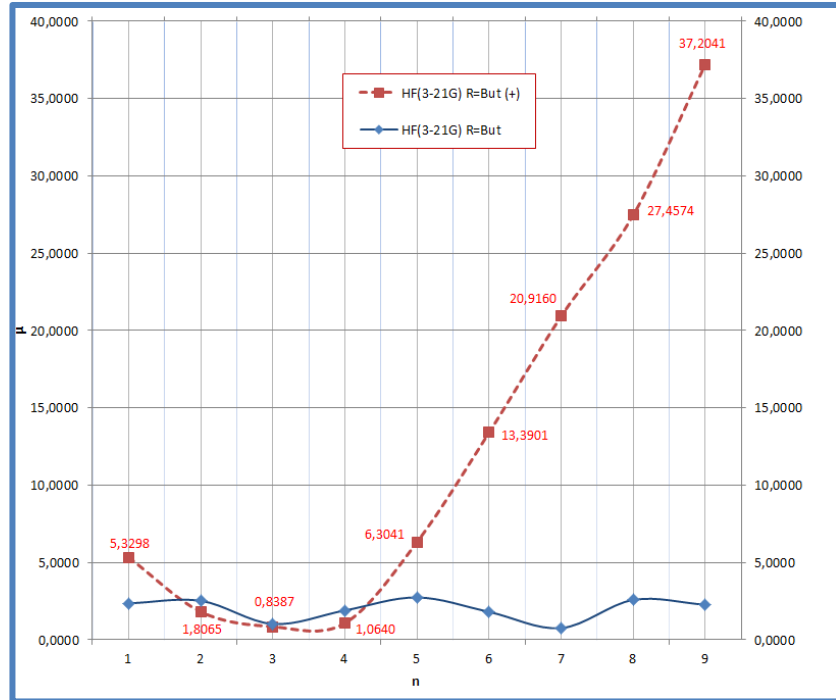
Şekil 5.96 N-Metilpirol için μ (R=Me; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)



Şekil 5.97 N-Etilpirol için μ (R=Et; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)



Şekil 5.98 N-Propilpirol için μ (R=Pro; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)



Şekil 5.99 N-Bütilpirol için μ (R=But; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

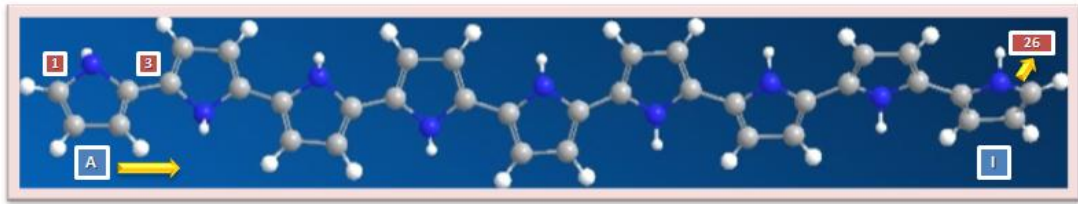
Dipol moment verilerinin genel bir değerlendirmesi yapılacak olursa, öncelikle temel hal durumunda olan yapılar için, n=1'den n=9'a kadar, N-alkilpirol türevleri için

birbirleriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 5.95; Şekil 5.99). Trimer (n=3) ve heptamer (n=7) yapılarının dipol moment değerleri seri içerisindeki en düşük değerler olarak dikkat çekmektedir. Ne var ki, her beş serinin de kendi içerisinde anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır. Bu durum, literatürde de ab initio teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen pirol halkasının dipol moment değerlerindeki uyumsuzlukla benzerlik göstermektedir (De Brouckère vd. 1982). Dolayısıyla, bu çalışmada da zincir uzunluğunun artmasıyla, dipol moment değişimi hakkında anlamlı bir ilişki elde edilememiştir ve sonucun, temel kümede difüze fonksiyonlarının bulunmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

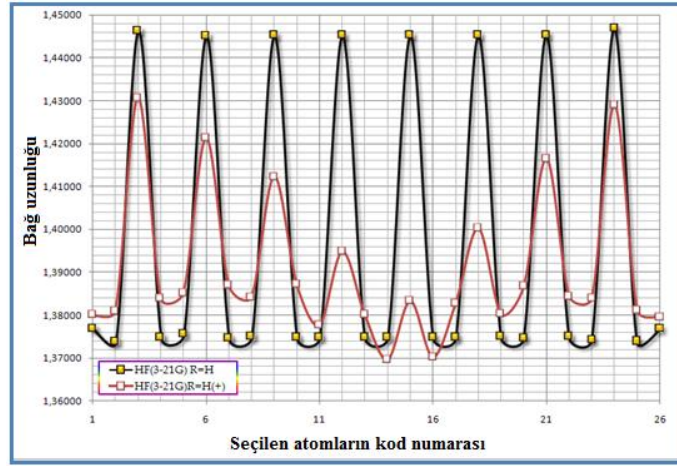
5.4.1.4 Bağ uzunluğu, kısmi yük, toplam yük ile dihedral açı değerlerinin hesaplanması ve değerlendirme

Tez çalışması kapsamında, bütün bileşik serilerine ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıların değerleri tablo olarak hazırlanmıştır.

Her beş ana bileşik serisi için de, birbirleriyle paralel sonuçlar elde edilmiştir. Aşağıda, sübstitüent içermeyen pirol oligomeri için HF/3-21G yöntemi ile elde edilen veriler yorumlanmaktadır (Şekil 5.100).



Şekil 5.100 Sübstitüent içermeyen pirol nonomeri için atomların numaralandırılması



Şekil 5.101 Sübstitüent içermeyen pirol için bağ uzunlukları (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=9)

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, bağ uzunluğu değerleri, temel haldeki nonamer için düzgün bir biçimde değişiklik gösterirken, kationik yapıda, özellikle oligomer merkezine yakın konumdaki (n=4-5-6) birimlerde, yapının anti konumda bulunması ve düzlemsellikten sapmasından ötürü dikkate değer miktarda farklılık gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.101).

Elde edilen bu veriler ışığında, ilerleyen çalışmalarda, n>15 olan, daha uzun birimlerdeki yönelmeler ve bağ uzunluğu değerlerinin incelenmesi planlanmıştır. Literatürde bu çalışma ile karşılaştırma yapılabilecek nitelikte benzer herhangi bir veri bulunmadığı için, sonuçların tutarlılığı ancak diğer çalışma serileri arasında da benzerliğin sağlanmış olmasıyla değerlendirilebilmiştir.

R=H	H1	H2	C1	C2	H3	C3	C4	N	N-H	Kısmi Yük	Toplam Yük
9A	0,232	0,223	-0,326	-0,300	0,253	0,109	0,376	-0,943	0,371	-0,005	0,003
9B	0,225	0,225	-0,298	-0,295		0,400	0,387	-1,014	0,376	0,006	
9C	0,226	0,226	-0,296	-0,295		0,390	0,389	-1,017	0,376	-0,001	
9D	0,226	0,226	-0,296	-0,295		0,389	0,389	-1,017	0,376	-0,002	
9E	0,227	0,226	-0,295	-0,295		0,389	0,389	-1,017	0,376	0,000	
9F	0,226	0,226	-0,296	-0,295		0,389	0,389	-1,017	0,376	-0,002	
9G	0,227	0,226	-0,295	-0,295		0,388	0,388	-1,016	0,375	-0,002	
9H	0,226	0,226	-0,298	-0,295		0,398	0,385	-1,010	0,377	0,009	
9I	0,232	0,223	-0,326	-0,299	0,253	0,374	0,109	-0,943	0,371	-0,006	

R=H(+)	H1	H2	C1	C2	H3	C3	C4	N	N-H	Kısmi Yük	Toplam Yük
9A	0,242	0,220	-0,322	-0,276	0,261	0,116	0,373	-0,961	0,369	0,022	0,999
9B	0,234	0,226	-0,275	-0,263		0,411	0,382	-1,044	0,370	0,041	
9C	0,245	0,233	-0,266	-0,254		0,398	0,382	-1,048	0,372	0,062	
9D	0,260	0,250	-0,257	-0,237		0,404	0,391	-1,048	0,381	0,144	
9E	0,277	0,275	-0,240	-0,225		0,418	0,413	-1,048	0,396	0,266	
9F	0,274	0,270	-0,246	-0,224		0,413	0,411	-1,048	0,393	0,243	
9G	0,256	0,245	-0,261	-0,242		0,404	0,386	-1,048	0,378	0,118	
9H	0,240	0,230	-0,273	-0,257		0,416	0,381	-1,046	0,373	0,064	
9I	0,246	0,221	-0,321	-0,272	0,265	0,372	0,120	-0,962	0,370	0,039	

Şekil 5.102 Sübstitüent içermeyen pirol için kısmi ve toplam yükler (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=9)

Bütün nonamerler için (R=H, R=Me, R=Et, R=Pro, R=But) kısmi yük dağılımları, her bir heterohalka biriminin etkinliğinin bir ifadesi olarak değerlendirilmiştir. Hem temel hal hem de uyarılmış hal durumlarında, yük delokalizasyonunun etkisi oldukça net bir biçimde görülebilmektedir ve hesaplanan Mulliken yüklerinin neredeyse tamamının merkezi dört birimde toplandığı belirlenmiştir (Şekil 5.102).

		1	2	3	4	5	6	7	8
R=H	monomer	-							
	dimer	-155,28207							
	trimer	-156,55400	-156,56280						
	tetramer	-156,65640	-158,90733	-156,66266					
	pentamer	-156,46097	-158,82217	-159,15651	-156,47596				
	hexamer	-156,61964	-158,80246	-158,88676	-158,78401	-156,62902			
	heptamer	-156,59283	-158,85970	-158,80745	-158,79956	-158,82359	-156,59640		
	octamer	-156,62524	-158,80914	-158,82784	-158,71029	-158,84386	-158,81545	-156,60318	
	nonamer	-156,59476	-158,83358	-158,80978	-158,72814	-158,77483	-158,76247	-157,68215	-155,98042
R=H(+)	monomer	-							
	dimer	-180,00000							
	trimer	-179,99695	-179,99705						
	tetramer	-179,99575	179,98698	-179,99580					
	pentamer	-179,98590	179,96813	179,98147	-180,00000				
	hexamer	179,99502	-179,99737	-179,99253	-179,99737	179,99492			
	heptamer	179,97850	-179,98694	-180,00000	-179,98988	179,98916	-179,98607		
	octamer	180,00000	179,99496	-179,99252	179,99657	-179,99304	179,99650	180,00000	
	nonamer	174,89536	-177,36825	179,28568	-179,91299	-179,98832	-179,98832	179,91376	-179,73713

Şekil 5.103 Sübstitüent içermeyen pirol için dihedral açılar (R=H; birim sayısı (n) olmak üzere n=1-9)

Kısmi ve toplam yükler için geçerli olduğu gibi, dihedral açı değerlerinde de tüm nonamerler için (R=H, R=Me, R=Et, R=Pro, R=But) genel bir değerlendirme yapılacak olursa, temel halde merkeze yakın olan birimlerin düzlemsel, uç birimlerin ise düzlemsellikten saptığı görülmektedir. Uyarılmış halde ise, oligomer yapısının tamamının düzlemselliğe oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.103).

KAYNAKLAR

- Amaladass, P., Clement, J.A. and Mohanakrishnan, A.K. 2008. Synthesis and characterization of benzannelated thienyl oligomers. *European Journal of Organic Chemistry*, 22; 3798-3810.
- 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.
- Anderson, H.J., Loader, C.E., Xu, R.X., Le, N., Gogan, N., McDonald, R. and Edwards, L.G. 2011. Pyrrole chemistry. XXVIII. Substitution reactions of 1-(phenylsulfonyl)Pyrrole and some derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 63(4); 896-902.
- Anonim, 2014. Web Sitesi. <http://www.diyot.net/fet.htm>, Erişim Tarihi: 02.01.2014.
- Anonymous. 1987. Enzyme engineering. Proceedings of the Eighth International Enzyme Engineering Conference. September 22-27, 1985, Helsingör, Denmark. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 501; 1-573.
- Anonymous, 2014. Web Sitesi. <http://www.cultofmac.com>, Erişim Tarihi: 21.12.2014
- Anonymous, 2014. Web Sitesi. <https://reaxys.com/reaxys/secured/search.do>, Erişim Tarihi: 07.01.2014.
- Ansari, R. 1995. Thermal studies of conducting electroactive polymers. Doktora tezi, University of Wollongong, 234 p., Dubai.
- Aoyama, Y., Hatakeyama, K., Mukai, T. and Koizumi, H. 2013. Electronic properties of poly[3-(1,1-dimethylpropyl)thiophene] and poly(3-cyclohexylthiophene). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 86(1); 51-56.
- Argun, A.A. and Reynolds J.R. 2005. Line patterning for flexible and laterally configured electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, 15; 1793-1800.
- Audebert, A., 1993. Soluble and film-forming substituted polypyrroles from Pyrrole monomers substituted in the 3- and 4-positions by alkyl and ester groups. *Synthetic Metals*, 53(3); 251-262.
- Aydın, Y. 2012. İletken polimerlerin içerisinde enzim tutuklamasıyla yapılan biyosensörler. Yüksek lisans tezi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, 66s., Karaman.
- 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.
- Barnard, G.P. 1928. The selenium cell: its properties and applications. *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 67(384); 97.

- Belletete, M., Leclerc, M. and Durocher, G. 1994. Potentialities of semiempirical calculations (AMPAC and INDO/S) in determining the conformation and electronic properties of 2,2'-bithiophene. *Journal of Physical Chemistry*, 98; 9450-9456.
- Bird, C.L. and Kuhn, A.T. 1981. Electrochemistry of the viologens. *Chemical Society Reviews*, 10; 49-82.
- Beaujuge, P. and Reynolds, J. 2010. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical Reviews* 110(1); 268-320.
- Beyazyıldırım, S., Çamurlu, P., Yılmaz, D., Güllü, M. and Toppare, L. 2006. Synthesis and electrochromic properties of conducting copolymers of dioxocino- and dithiocino-quinoxalines with bithiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587(2); 235-246.
- Bulut, U., Kolay, M., Tarkuç, S., Udum, Y.A., Toppare, L. 2012. Quinoxaline derivatives as long wavelength photosensitizers in photoinitiated cationic polymerization by diaryliodonium salts. *Progress in Organic Coatings*,
- Cameron, M.D. 1949. Victor Meyer and the thiophene compounds. *Journal of Chemical Education*, 26(10); 521.
- Can, M. 1997. İletken politiyofen filminin susuz ortamda elektropolimerizasyon ile eldesi ve özelliklerinin elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara.
- Caseli, L., Gruber, J., Li, R. and Péres, L. 2013. Investigation of the conformational changes of a conducting polymer in gas sensor active layers by means of polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS). *Langmuir*: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 29(8); 2640-2645.
- Cava, M.P., Pollack, N.M., Mamer, O.M. and Mitchell, M.J. 1971. Synthetic route to benzo[c]thiophene and the naphtho[c]thiophenes. *The Journal of Organic Chemistry*. 36(25); 3932-3937
- Cempini, M., De Rossi, S. M., Lenzi, T. and Cortese, M. 2013. Kinematics and design of a portable and wearable exoskeleton for hand rehabilitation. *IEEE International Conference on Rehabilitation Robotics*; 1-6.
- Chen, S.A., Jhuo, H.J., Yeh, P.N., Liao, S.H., Li, Y.L. and Cheng, Y.S. 2014. Review on the recent progress in low band gap conjugated polymers for bulk hetero-junction polymer solar cells. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 61(1); 115-126.
- Chénais, S. and Forget, S. 2012. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polymer International*, 61; 390-406.

- Chernova, N.A., Roppolo, M., Dillon, A.C., Whittingham, M.S. 2009. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, 19; 2526-2552.
- Clement, J. A. and Mohanakrishnan, A.K. 2010. Synthesis and characterization of naphth-annelated thiophene analogs. *Tetrahedron*, 66(13); 2340-2350.
- Coclite, A., Howden, R., Borrelli, D. and Petruczuk, C. 2013. 25th anniversary article: CVD polymers: a new paradigm for surface modification and device fabrication. *Advanced Materials*, 25(38); 5392-5423.
- Cramer, C.J. 2013. *Essentials of computational chemistry*, John Wiley&Sons, 624 p., USA.
- Çamurlu, P., Çırpan, A. and Toppare, L. Conducting polymers of octanoic acid 2-thiophen-3-yl-ethyl ester and their electrochromic properties. *Material Chemistry and Physics*, 92; 413-418.
- Çırpan, A. 2004. Synthesis of block conducting copolymers of cholesteryl functionalized thiophene and their use in the immobilization of cholesterol oxidase, Doktora tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Czerwinski, A., Cunningham, D.D. and Amer, A. 1987. The electrochemical behavior in aqueous media of conducting polymers. *Journal of Electrochemical Society*, 134; 1158-1164.
- Danieli, R., Taliani, C., Zamboni, R., Giro, G., Biserni, M., Mastrogostino, M. and Testoni, A. 1986. Optical, electrical and electrochemical characterization of electrosynthesized polythieno(3,2-b)thiophene. *Synthetic Metals*, 13; 325-328.
- Das, S., Dutta, P.K., Panda, S. and Zade, S. 2010. 3,4-Ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxysephenone: synthesis and reactivity of C(alpha)-Si bond. *The Journal of Organic Chemistry*, 75(14); 4868-4871.
- Das, T. and Prusty, S. 2012. Review on conducting polymers and their applications. *Polymers-Plastics Technology and Engineering*, 51(12); 1487-1500.
- Deb, S.K and Shaw, R.F. Electro-optical device having variable optical density. U.S. Cl. 350-160, 1970.
- Deb, S.K and Witzke, H. Electrochromic cell with protective overcoat layer. U.S. Cl. 350-357, 1978.
- De Brouckère, G., Nieuwpoort, W.C., Broer, R. and Berthier, G. 1982. Ab initio one electron properties calculations. III. Pentacyclic molecules: cyclopentadiene, pyrrolidine, THF, thiophene, and dihydrothiophene. *Molecular Physics*, 45; 649-661.

- Deepa, M., Awadhia, A. and Bhandari, S. 2009. Electrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polyaniline/Prussian blue electrochromic devices containing an ionic liquid based gel electrolyte film. *Physical Chemistry Chemical Physics*: PCCP, 11(27); 5674-5685.
- Deepa, M., Kharkwal, A., Joshi, A. and Srivastava, A. 2011. Charge transport and electrochemical response of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films improved by noble-metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(22); 7321-7331.
- Dewitt, L., Blanchard, G.J., Legoff, E., Benz, M.E., Liao, J.H. and Kanatzidis, M.G. 1993. Determination of ground- and excited-state isomerization barriers for the oligothiophene 3',4'-dibutyl-2,2':5',2''-terthiophene. *Journal of The American Chemical Society*, 115(25); 12158-12164.
- Diaz, A.F. 1981. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129; 115-132.
- Diaz, A.F. and Hall, B. 1983. Mechanical properties of electrochemically prepared polypyrrole films. *IBM Journal of Research and Development*, 27; 342-347.
- Ding, J. 2001. Separation and recovery of metal ions using conducting polymers. *Doktora tezi, University of Wollongong*, 268 p., Dubai.
- Do, L.M., Kang, B.S., Hwang, D.H., Choi, K.H., Lee, H.M., Shin, S.C. and Zyung T. 1998. Polymeric light emitting devices utilizing poly(phenylene oligothiophene) derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 316(1); 273-276.
- Dolores, C.Q. and Baeuerle, P. 2002. Efficient synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOT) by Mitsunobu reaction. *Chemical Communications*, 22; 2690-2691.
- Don, T.-M., Chen, C. and Chan, T.-H. 2006. Preparation and characterization of poly(hydroxyalkanoate) from the fermentation of *Haloferax mediterranei*. *Journal of biomaterials science. Polymer Edition*, 17(12); 1425-1438.
- Durmuş, A., Günbaş, G.E. and Toppare, L. 2007. New, highly stable electrochromic polymers from 3,4-ethylenedioxythiophene-bis-substituted quinoxalines toward green polymeric materials. *Chemistry of Materials*, 19(25); 6247-6251.
- Elschner, A., Kirshmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U. and Reuter, K. PEDOT Principles and applications of an intrinsically conductive polymer, CRC Press LLC, 380p., New York.
- Elsenbaumer, R.L., Jen, K.Y., Miller, G.G., Eckhardt, H., Shacklette, L.W. and Jow, R. 1987. Poly(alkylthiophenes) and poly(substituted heteroaromatic vinylenes):

versatile, highly conductive, processible polymers with tunable properties. *Solid State Sciences*, 76; 400-406.

- Erdem, S.S. 2006. Hesapsal organik kimya ders notları, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı, 78s., İstanbul.
- Erdem, S.S. 2007. Organik kimyada teorik yöntemler, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı, 107s., İstanbul.
- Erden, A. Sahin, E., Güllü, M., Toppare, L. 2006. Synthesis, characterization and electrochromic properties of copolymer of 3-{[4-(thien-3-yl-methoxy)phenoxy]methyl}thiophene with thiophene. *European Polymer Journal*, 42; 1866-1874.
- Faid, K. and Leclerc, M. 1994. In-situ conductivity and spectroelectrochemistry of asymmetrically disubstituted polybithiophenes: a multi-step behaviour. *Chemical Materials*, 6; 107-109.
- Feldhues, M. Kampf, G., Litterer, H., Mecklenburg, T. and Wegener, P. 1989. Polyalkoxythiophenes, soluble electrically conducting polymers. *Synthetic Metals*, 28(1-2); 487-493.
- Ferraris, J.P., Bravo, A., Kim, W. and Hrcir, D.C. 1994. Reduction of steric interactions in thiophene-pyridino[c]thiophene copolymers. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 8; 991-992.
- Freund, M. and Lewis, N. 1995. A chemically diverse conducting polymer-based "electronic nose". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 92(7); 2652-2656.
- Finley, J.P. 2003. Using the local density approximation and the LYP, BLYP and B3LYP functionals with reference-state one-particle density matrix theory. *Chemical Physics*, 102(7); 627-639.
- Fischou, D. 2008. *Handbook of oligo- and polythiophenes*, John Wiley&Sons, 558p., USA.
- Funt, B.L. and Lowen, S.V. 1985. Mechanistic studies of the electropolymerization of 2,2'-bithiophene and of pyrrole to form conducting polymers. *Synthetic Metals*, 11; 129-137.
- Garjonyte, R. and Malinauskas, A. 2000. Amperometric glucose biosensors based on Prussian Blue and polyaniline glucose oxidase modified electrodes. *Biosensors&Bioelectronics*, 15; 445-451.
- Geçkinli, A.E. 1991. İleri teknoloji malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, 287 s., İstanbul.
- Genies, E.M. and Bidan, G. 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149; 101-113.

- Gilchrist, T.L. and Higgins, S.J. 2001. Product class 5: benzo[c]thiophenes. *Science of Synthesis*, 10; 185-210.
- Gogte, V.N., Shah, L.G., Tilak, B.D., Kadekar, K.N. and Sahasrabudhe, M.B. 1967. Synthesis of potential anti cancer agent-I: synthesis of substituted thiophenes. *Tetrahedron*, 23; 2437-2441.
- Grandstrom, M., Petrisch, K., Arias, A.C., Lux, A., Andersson, M.R. and Friend R.H. 1998. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395; 257-260.
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. and Reynolds, J.R. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Advanced Materials*, 12(7); 481-494.
- Hagiwara, T., Yamaura, M., Sato, K., Hirasaka, M. and Iwata, K. 1989. Synthesis and properties of poly(3,4-dimethoxythiophene). *Synthetic Metals*, 32(3); 367-379.
- Han, J., Wang, L. and Guo, R. 2011. Facile synthesis of hierarchical conducting polymer nanotubes derived from nanofibers and their application for controlled drug release. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(9-10); 729-735.
- Hanack, M. 1987. Synthesis and properties of conducting bridged macrocyclic metal complexes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 105; 133-149.
- Hanack, M. 1994. Conduction in polymeric macrocyclic complexes. *Macromolecular Symposia*, 80; 83-93.
- Hargittai, M. and Hargittai, I. 2002. Experiments, calculation, computation: in a shifting balance. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1-3; 1-6.
- Hartough, H.D. 1952. Thiophene and its derivatives, Interscience Publishers, Inc., 515p., New York.
- 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.
- Hinchliffe, A. 1989. *Computational quantum chemistry*, John Wiley, 124p., USA.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136; 864-871.

- Horike, S., Umeyama, D. and Kitagawa, S. 2013. Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and metal-organic frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 46(11); 2376-2384.
- Horowitz, G. 1998. Organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 10(5); 365-377.
- Ikenoue, Y., Wudl, F. and Heeger, A.J. 1991. A novel substituted poly(isothianaphthene). *Synthetic Metals*, 40(1); 1-12.
- Imanishi, K., Satoh, M. and Yasuda, Y. 1988. Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 242; 203-208.
- Imle, E.P. 1978. Hevea rubber-past and future. *Economic Botany*, 32(3); 264-277.
- Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S. 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 12; 11-20.
- İkizler, A. 1985. Heterohalkalı bileşikler, Karadeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 247s., Trabzon.
- Jaeger, W. and Blankenagel, A. 1985. Most recent developments in the field of optical and electronic visual aids for severely visually handicapped and blind patients. *Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde*, 186(4); 251-253.
- Jang, K.S., Lee, H. and Moon, B. 2004. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants. *Synthetic Metals*, 143; 289-294.
- Jensen, F. 2007. Introduction to computational chemistry, John Wiley&Sons, 620p., USA.
- Johnson, K.A. and Kriz, D. 1997. Development of a three-electrode cell containing a polypyrrole coated auxiliary electrode. *Instrumentation Science&Technology*, 25(1); 29-38.
- Jonas, F., Heywang, G., Schmidtberg, W., Heinze, J. and Dietrich, M. EP 339-340, 1988.
- Jonas, F. and Krafft, W. 1991. EP 440597 (Bayer AG).
- Jow, T.R., Jen, K.Y., Elsenbaumer, R.L., Shacklette, L.W., Angelopoulos, M. and Cava, M.P. 1986. Electrochemical studies of fused-thiophene systems. *Synthetic Metals*, 14; 53-60.
- Kaneto, K. and Yoshino, K. 1982. Electrical properties of conducting polymer, polythiophene, prepared by electrochemical polymerization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21; 567-568.

- Karakuş, M., Balan, A., Baran, D., Toppare, L. and Çırpan, A. 2012. Electrochemical and optical properties of solution processable benzotriazole and benzothiadiazole containing copolymers. *Synthetic Metals*, 162(1-2); 79-84.
- Katayose, M., Tai, S., Kamijima, K., Hagiwara, H. and Hayashi, N. 1992. Novel silicon naphthalocyanines: synthesis and molecular arrangement in thin films. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(3); 403-409.
- Kaynak, A. and Foitzik, R. 2010. Synthesis and characterization of soluble conducting polymers. *Research Journal of Textile and Apparel*, 14(2), 45-52.
- Kazancı, G. 2010. Polimer Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Çukurova Üniversitesi, 108 s., Adana.
- Kieseretizky, F.V., Allared, F., Dahlstedt, E., Hellberg, J. 2004. Simple one-step synthesis of 3,4-dimethoxythiophene and its conversion into 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Tetrahedron*, 45; 6049-6050.
- Kikuchi, O. 1987. Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 6; 179-184.
- Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T.C., Moraes, F., Heeger, A.J. and Wudl, F. 1984. Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene). *Synthetic Metals*, 9(1); 77-86.
- 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.
- Korlyakov, E.D. 1969. The becquerel effect. *Soviet Physics Journal*, 12(8); 1054-1056.
- Köse, M.E. 2012. Evaluation of acceptor strength in thiophene coupled donor-acceptor chromophores for optimal design of organic photovoltaic materials. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(51); 12503-12509.
- Köuppel, H., Domcke, W., Prigogine, I., Rice, S.A. and Cederbaum, L.S. 2011. Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Advances in Chemical Physics*, Vol.57, John Wiley&Sons, USA.
- Kumar, A., Welsh, D. M., Morvant, F. P., Abboud, K. A. and Reynolds, J. R. 1998. Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios. *Chemical Materials*, 10; 896-902.
- Kumar, D. and Sharma, R.C. 1998. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8); 1053-1060.

- Lachiver, G., Vachon, J. and Seufert, W. 1984. An optoelectronic device to read and spell braille-braillect. *IEEE Transactions on Bio-medical Engineering*, 31(8); 560-563.
- Lakshmikantham, M.V., Lorey, D., Scordilis K.C., Wu, X.L., Parakka, J.P., Metzger, R.M. and Cava, M.P. 1993. Poly(naphtho[2,3-c]thiophene-alt-bithiophene): a novel low band gap polymer. *Advanced Materials*, 5(10); 723-726.
- Lapkowski, M., Kiebooms, R., Gelan, J., Vanderzande, D., Pron, A. Louarn, G. and Lefrant, S. 1999. Spectroelectrochemical behavior of poly(2,5-dithienylene-isothianaphthene) and its analogue deuterated on the benzene ring. *Polish Journal of Chemistry*, 73(8); 1379-1389.
- Law, K.Y. 1993. Organic photoconductive materials. Recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93; 449-486.
- Law, K.Y. 1997. Absorption, fluorescence emission and photophysics of squaraines. *Organic Photochemistry*, Vol.1, edited by Ramamurthy/Schanze, Marcel Dekker, 608p., New York.
- Lee, G.J., Jo, S.H., Yang, J.W. and Kim, J.Y. 2012. Hall mobility and characteristics of gas-phase polymerized poly(3-iodothiophene) thin films. *Current Applied Physics*, 12(4); 1148-1152.
- Leger, J., Berggren, M. and Carter, S. 2010. *Iontronics: Ionic carriers in organic electronic materials and devices*, CRC Press LLC, 247p., Washington, DC.
- Lewis, D.F.V., Ioannides, C. and Parke, D.V. 1994. Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure-reactivity relationships. *Xenobiotica*, 24; 401-408.
- Li, C., Bai, H. and Shi, G. 2009. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(8); 2397-2409.
- Li, C., Liang, T., Lu, W. and Tang, C. 2004. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 64(13-14); 2089-2096.
- Li, N.-N., Zheng, B.-N., Lin, J.-T. and Zhang, L.-M. 2014. New heparin-indomethacin conjugate with an ester linkage: synthesis, self aggregation and drug delivery behavior. *Materials Science & Engineering. C, Materials for biological applications*, 34; 229-235.
- Li, X.G., Wang, L.X., Jin, Y., Zhu, Z.L. and Yang, Y.L. 2001. Preparation and identification of a soluble copolymer from pyrrole and o-toluidine. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(2); 510-518.
- Llabrés i Xamena, F., Teruel, L., Alvaro, M. and Garcia, H. 2007. Donor/conductor/acceptor triads spatially organized on the micrometer-

- length scale: an alternative approach to photovoltaic cells. *Chemistry* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 13(2); 515-319.
- Lund, H. and Hammerich, O. 2001. *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., 1347 p., USA.
- Malhotra, D., Kumar, N. and Chandra, S. 1986. Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers. *Progress in Polymer Science*, 12(3); 179-214.
- Malinauskas, A. 2001. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42; 3957-3972.
- Mannoor, M., Jiang, Z., James, T. and Kong, Y. 2013. 3D printed bionic ears. *Nano Letters*, 13(6); 2634-2639.
- McCullough, R.D. 1998. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2); 93-116.
- McQuarrie, D.A. 2008. *Quantum chemistry*, University Science Books, 690p., USA.
- Metz, S., Jiguet, S., Bertsch, A. and Renaud, P. 2004. Polyimide and SU-8 microfluidic devices manufactured by heat-depolymerizable sacrificial material technique. *Lab on a Chip*, 4(2); 114-120.
- Minh, Y.C., Irvine, W.M. and Ziurys, L.M. 1988. Observation of interstellar HOCO⁺: abundance enhancements toward the galactic center. *The Astrophysical Journal*, 334(1); 175-181.
- Minhai H. and Mingku, Y. 1985. Polyacetylene film formed by electrochemical technique. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1(02); 193-195.
- Mitschke, U. and Bauerle, P. 2001. Synthesis, characterization, and electrogenerated chemiluminescence of phenyl-substituted, phenyl-annulated, and spirofluorenyl-bridged oligothiophenes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1(7); 740-753.
- Mizoguchi, K., Kachi, N., Sakamoto, H., Kume, K., Yoshioka, K., Masubuchi, S. and Kazama, S. 1997. Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopant. *Synthetic Metals*, 84; 695-698.
- Mohammad, F. 2007. *Specialty polymers: materials and applications*. I. K. International Publishing House Pvt. Ltd., 588p., India.
- Moller, C. and Plesset, M.S. 1934. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7); 618-622.
- Moore, W.J. 2011. *Schrödinger: life and thought*, Cambridge University Press, UK.

- Moura, G.L.C. and Simas, A.M. 2012. Quantum molecular mechanics - a noniterative procedure for the fast ab initio calculation of closed shell systems. *Journal of Computational Chemistry*, 33(9); 958-969.
- Mullekom, H.A.M., Vekemans, J.A.J.M. and Meijer, E.W. 1998. Band-gap engineering of donor-acceptor-substituted π -conjugated polymers. *Chemistry-A European Journal*, 4(7); 1235-1243.
- Nalwa, S.H. 1997. *Handbook of organic conductive molecules and polymers Vol.2 conductive polymers*, John Wiley&Sons, 888 p., USA.
- Nalwa, S.H. 2001. *Advanced functional molecules and polymers*, CRC Press LLC, 386 p., Washington, DC.
- Nalwa, S.H. 2003. Magnetic susceptibility of polypyrrole and polythiophene conducting polymers. *Journal of Polymer Science*, 26(8); 351-355.
- Nan, A., Craciunescu, I., Turcu, R., Reichert, D. and Liebscher, J. 2008. Synthesis and characterization of new functionalised pyrrole copolymers. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(9); 2265-2270.
- Nutama, Y., Ashraful, I., Shirai, Y. and Han, L. 2011. Preparation of donor-acceptor type organic dyes bearing various electron-withdrawing groups for dye-sensitized solar cell application. *Chemical Communication*, 47; 6159-6161.
- Omrani, A., Rostami, A.A. and Sharifirad, M. 2013. Synthesize, characterization, and corrosion inhibition of polypyrrole thin films on copper. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50(5); 513-521.
- Panero, S., Passerini, S. and Scrosati, B. 1993. Conducting polymers: New electrochromic materials for advanced optical devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 229(1); 97-109.
- Park, Y.D., Lim, J.A., Lee, H.S. and Cho, K. 2007. Interface engineering in organic transistors. *Materials Today*, 10; 46-54.
- Pearson, R.G. 1989. Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 54; 1423-1430.
- Perepichka, I.F. and Perepichka, D.F. *Handbook of thiophene-based materials: Application in organic electronics and photonics*, John Wiley&Sons, 910 p., USA.
- Petritsch, K. 2000. *Organic Solar Cell Architectures*. PhD Thesis, Technische-Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität, 142 p., Graz.

- Plakhutin, B.N. 1978. Chemical bond order in the MO LCAO method. The approximation of zero differential overlap (ZDO). *Journal of Structural Chemistry*, 19(1); 10-14.
- Platt, J.R. 1961. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3); 862-863.
- Pomerantz, M., Reynolds, J.R., Rajeshwar, K. and Marynick, D.S. 1991. Electronic and ionic transport in processable conducting polymers, Defense Technical Information Center, 7 p., USA.
- Pomerantz, M., Chaloner-Gill, B., Harding, L.O., Tseng, J.J. and Pomerantz, W.J. 1993. New processable low band-gap, conjugated polyheterocycles. *Synthetic Metals*, 55(2-3); 960-965.
- Poplawski, J., Ehrenfreund, E. and Danno, T. 1992. Photoinduced bipolaron bands and vibrational modes in poly(isothianaphene). *Solid State Sciences*, 107; 161-171.
- 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.
- Rao, V.P., Jen, K.Y., Wong, K.Y. and Drost, K.J. 1993. Novel push-pull thiophenes for second order nonlinear optical applications. *Tetrahedron Letters*, 34; 1747-1750.
- Raposo, M.M.M., Fonseca, A.M.C. and Kirsch, G. 2004. Synthesis of donor-acceptor substituted oligothiophenes by Stille coupling. *Tetrahedron*, 60; 4071-4078.
- Roncali, J. 1992. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4); 711-738.
- Roncali, J. 1997. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97; 173-206.
- Roothaan, C.C.J. 1951. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23; 69-89.
- Roth, S. and Bleir, H. 1987. Temperature dependence of transient photoconductivity in polyacetylene. *Advances in Physics*, 36(4); 385-462.
- Saçak, M. 2002. *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, 483 s., Ankara.
- Saraç, A.S., Özgül, S.E., Gençtürk, A., Schulz, B., Gilsing, H.D. and Faltz, H. 2010. Morphological and impedance studies on electropolymerized 3,4-(2,2-dibenzylpropylenedioxy)thiophene nanostructures on micron sized single carbon fiber. *Progress in Organic Coatings*, 69(4); 527-533.

- Samuelson, L.A. and Druy, M.A. 1986. Kinetics of degradation of electrical conductivity in polypyrrole. *Journal of American Chemical Society*, 19; 824-828.
- Sato, M., Tanaka, S. and Kaeriyama, K. 1986. Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). *Synthetic Metals*, 14(4); 279-288.
- Schaefer, M., Bartels, C., Leclerc, F. and Karplus M. 2001. Effective atom volumes for implicit solvent models: comparison between Voronoi volumes and minimum fluctuation volumes. *Journal of Computational Chemistry*, 22(15); 1857-1879.
- Schiffer, S.H. and Andersen, H.C. 1993. Ab initio and semiempirical methods for molecular dynamics simulations based on general Hartree-Fock theory. *Journal of Chemical Physics*, 99(1); 523-532.
- Shen, J.Y., Lee, C.Y., Huang, T.H., Lin, J.T., Tao, Y.T., Chien, C.H. and Tsai, C. 2005. High Tg blue emitting materials for electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 15(25); 2455-2463.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., Macdiarmid, A.G., Chiang, C K. and Heeger, A.J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*; 578-580.
- Sholl, D. and Steckel, J.A. 2009. Density functional theory. A practical introduction, John Wiley&Sons, 252 p., USA.
- Shriver, D.F. and Atkins, P.W. 1999. *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, 864 p., Oxford.
- Si, P., Mortensen, J., Komolov, A., Denborg, J. and Møller, P. 2007. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. *Analytica Chimica Acta*, 597(2); 223-230.
- Somani, P.R. and Radhakrishnan, S. 2002. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77; 117-133.
- Soutif, J.C. and Brosse, J.C. 1990. Chemical modification of polymers I. Applications and synthetic strategies. *Reactive Polymers*, 12(1); 3-29.
- Sönmez, G. 2005. Polymeric electrochromics. *Chemical Communications*; 5251-5259.
- Steybe, F., Effenberger, F., Beckmann, S., Kramer, P., Glania, C. and Wortmann, R. 1997. Enhanced nonlinear optical properties and thermal stability of donor-acceptor substituted oligothiophenes. *Chemical Physics*, 219; 317-331.
- Steybe, F., Effenberger, F., Gubler, U., Bosshard, C. and Gunter, P. 1998. Highly polarizable chromophores for nonlinear optics: syntheses, structures and

properties of donor–acceptor substituted thiophenes and oligothiophenes. *Tetrahedron*, 54; 8469-8480.

- Storm, E.T. and Rasmussen, S. 2012. 100+ Years of plastics: Leo Baekeland and beyond, ACS-American Chemical Society Symposium Series 1080, 208 p., Washington, DC.
- Sugimoto, R., Taketa, S., Gu, H.B. and Yoshino, K. 1986. Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chemistry Express*, 1(11); 635-638.
- Suzuki, K., Tomura, M. and Yamashita, Y. 1998. New electron acceptors containing thieno[3,4-b]pyrazine units. *Journal of Materials Chemistry*, 8; 1117-1119.
- Szabo, A. 1996. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Dover Publications, 466p., USA.
- Tachibana, M., Tanaka, S., Yamashita, Y. and Yoshizawa, K. 2002. Small band-gap polymers involving tricyclic nonclassical thiophene as a building block. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(14); 3549-3556.
- Takakubo, M. 1987. Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, 18; 53-58.
- Taliani, C., Zamboni, R., Danieli, R., Ostojica, P., Porzio, W., Lazzaroni, R. and Bredas, J.L. 1989. Influence of molecular architecture on electronic and transport properties in sulfur-containing heterocyclic conducting polymers. *Physica Scripta*, 40; 781-785.
- Tamao, K., Kodama, S., Nakajima, I. and Kumada, M. 1982. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling-II Grignard coupling of heterocyclic compounds. *Tetrahedron*, 38(22); 3347-3354.
- Tanaka, S. and Yamashita, Y. 1993. Synthesis of a narrow band gap heterocyclic polymer: poly[4,6-di(2-thienyl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole]. *Synthetic Metals*, 55(2-3); 1251-1254.
- Tanaka, S. and Yamashita, Y. 1995. Syntheses of narrow band gap heterocyclic copolymers of aromatic-donor and quinonoid-acceptor units. *Synthetic Metals*, 69(1-3); 599-600.
- Tangorra, J., Anquetil, P., Fofonoff, T. and Chen, A. 2007. The application of conducting polymers to a biorobotic fin propulsor. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(2); 6-17.
- Tarkuç, S., Udum, Y.A. and Toppare, L. 2009. Tuning of the neutral state color of the π -conjugated donor-acceptor-donor type polymer from blue to green via changing the donor strength on the polymer. *Polymer*, 50(15); 3458-3464.

- Thiel, W. 2013. Semiempirical quantum-chemical methods. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science (early view).
- Thomas, C.A., Schottland, P., Zong, K. and Reynolds, J.R. 1999. Poly(3,4-alkylenedioxyppyroles), aqueous switchable polymers with low formal redox potentials: stable materials for biological applications. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 40(2); 615.
- Thomas, K.R., Lin, J.T., Velusamy, M., Tao, Y.T. and Chuen, C.H. 2004. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-emitting OLEDs. *Advanced Functional Materials*, 14; 83-90.
- Torresi, S.I.C., Torresi, R.M., Ciampi, G. and Luengo, C.A. 1994. Electrochromic phenomena in fullerene thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 377, 283-285.
- Toshima, N. and Hara, S. 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20; 155-183.
- Tourillon, G. and Garnier, F. 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135; 173-178.
- Tsuchimoto, T. 2011. Selective synthesis of β -alkylpyrroles. *Chemistry - A European Journal*, 17(15); 4064-4075.
- 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-ethylenedithiathiophene). A new soluble conductive polythiophene derivative. *Chemical Materials*, 7; 58-68.
- Wang, G.F., Tao, X.M., Xin, J. and Fei, B. 2009. Modification of conductive polymer for polymeric anodes of flexible organic light-emitting diodes. *Nanoscale Research Letters*, 4(7); 613-617.
- Wang, L., Fine, D., Sharma, D., Torsi, L. and Dodabalapur, A. 2006. Nanoscale organic and polymeric field-effect transistors as chemical sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(2); 310-321.
- Wang, Y.H., Zhang, L. and Shen, Y.H. 2010. Synthesis of 2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxin-2-methanol. *Huadong Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 36(2), 239-244.
- Watson, K.J., Wolfe, P.S., Nguyen, S.T., Zhu, J. and Mirkin, C.A. 2000. Norbornenyl-substituted thiophenes and terthiophenes: novel doubly polymerizable monomers. *Macromolecules*, 33(13); 4628-4633.

- Welzel, H.P., Kossmehl, G., Schneider, J. and Plieth, W. 1995. Reactive groups on polymer-covered electrodes. 2. Functionalized thiophene polymers by electrochemical polymerization and their application as polymeric reagents. *Macromolecules*, 28(6); 5575-5580.
- Wen, L., Duck, B.C., Dastoor, P.C. and Rasmussen, S.C. 2008. Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine) via grim polymerization: simple preparation of a solution processable, low-band-gap conjugated polymer. *Macromolecules*, 41(13); 4576-4578.
- Whitlock, J.B., Panayotatos, P., Sharma, G.D., Cox, M.D., Sauers, R.R and Bird, G.R. 1993. Investigations of materials and device structures for organic semiconductor solar cells. *Optical Engineering*, 32; 1921-1934.
- Wudl, F., Kobayashi, M. and Heeger, A.J. 1984. Poly(isothianaphthene). *Journal of Organic Chemistry*, 49; 3382-3384.
- Wudl, F., Heeger, A., Yoshiaki, Y. and Kobayashi, M. Conducting substituted polyheterocycles, especially polyisothianaphthenes, EP 273643, 1988.
- Wöhrle, D. and Meissner, D. 1991. Organic solar cells. *Advanced Materials*, 3(3); 129-138.
- Xia, X., Chao, D., Qi, X. and Xiong, Q. 2013. Controllable growth of conducting polymers shell for constructing high-quality organic/inorganic core/shell nanostructures and their optical-electrochemical properties. *Nano Letters*, 13(9); 4562-4568.
- Xu, J., Hou, J., Zhang, S. and Xiao, Q. 2006. Electrochemical polymerization of fluoranthene and characterization of its polymers. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110(6); 2643-2648.
- Yan, Y., Zhang, C., Yao, J. and Zhao, Y. 2013. Recent advances in organic one-dimensional composite materials: design, construction, and photonic elements for information processing. *Advanced Materials*, 25(27); 3627-3638.
- Zhao, Y. and Truhlar, D.G. 2008. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 41(2); 157-167.
- Zhou, Z. and Parr, R.G. 1990. Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 112; 5720-5724.
- Zong, K., Madrigal, L., Groonendaal, L.B. and Reynolds J.R. 2002. 3,4-Alkylenedioxy ring formation via double Mitsunobu reactions: an efficient route for the synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-propylenedioxythiophene (ProDOT) derivatives as monomers for electron-rich conducting polymers. *Chemical Communications*, 21; 2498-2499

Zourob, M., Elwary, S. and Turner, A.P.F. 2008. Principles of bacterial detection: Biosensors, recognition receptors and microsystems, Springer, 1002p., New York.

EKLER

- Ek 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın FT-IR Spektrumu
- Ek 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu
- Ek 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 4 Dietil N-bütil iminodiasetatın FT-IR Spektrumu
- Ek 5 Dietil N-bütil iminodiasetatın Kütle Spektrumu
- Ek 6 Dietil N-bütil iminodiasetatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 7 Dimetil N-metil iminodiasetatın FT-IR Spektrumu
- Ek 8 Dimetil N-metil iminodiasetatın Kütle Spektrumu
- Ek 9 Dimetil N-metil iminodiasetatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 10 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 11 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 12 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 13 Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 14 Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 15 Dietil 1-bütil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 16 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 17 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 18 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 19 3-Brommetil tiyofenin Kütle Spektrumu
- Ek 20 3-Brommetil tiyofenin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 21 Trietilenglikol-p-ditosilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 22 Trietilenglikol-p-ditosilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 23 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin FT-IR Spektrumu
- Ek 24 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin Kütle Spektrumu

- Ek 25 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 26 1,2-Bis(brommetil)benzenin FT-IR Spektrumu
- Ek 27 1,2-Bis(brommetil)benzenin Kütle Spektrumu
- Ek 28 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu
- Ek 29 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın Kütle Spektrumu
- Ek 30 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 31 1,2-Dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu
- Ek 32 1,2-Dibütoksibenzenin Kütle Spektrumu
- Ek 33 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu
- Ek 34 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin Kütle Spektrumu
- Ek 35 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 36 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin FT-IR Spektrumu
- Ek 37 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin Kütle Spektrumu
- Ek 38 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 39 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 40 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 41 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 42 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 43 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 44 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 45 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 46 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 47 Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu

- Ek 48 Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 49 Dietil 7-bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 50 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 51 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 52 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 53 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 54 Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 55 Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 56 Dietil 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 57 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-7,9- dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 58 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 59 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 60 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksosino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 61 Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 62 Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 63 Dietil 12-bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 64 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c] pirol-11,13-dikarboksilik asidin FT-IR Spektrumu
- Ek 65 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c] pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 66 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c] pirolün Kütle Spektrumu

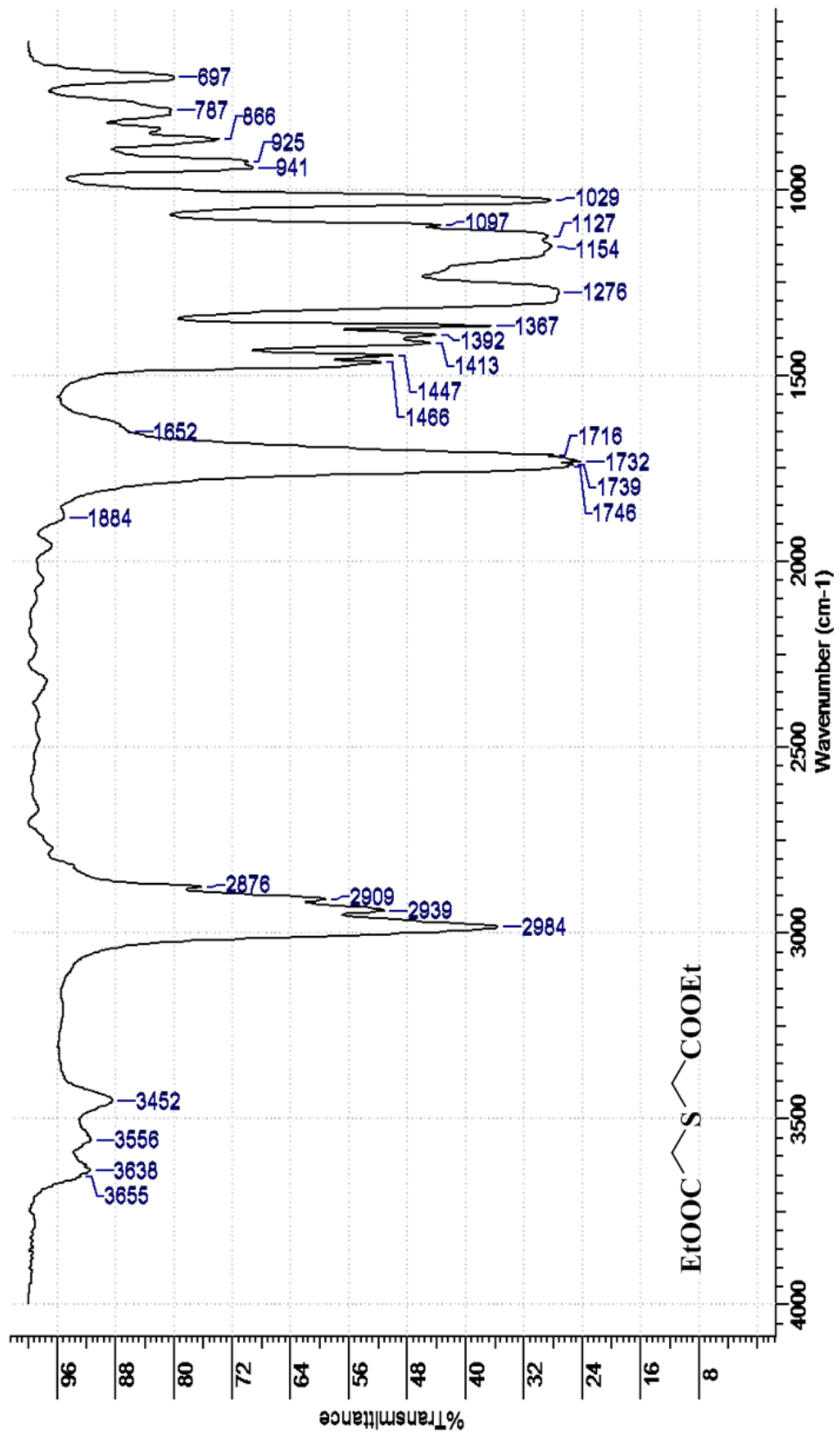
- Ek 67 12-Bütil-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino [2,3-c] pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 68 Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 69 Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 70 Dietil 2-bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 71 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 72 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin FT-IR Spektrumu
- Ek 73 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin Kütle Spektrumu
- Ek 74 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 75 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin ¹³C-NMR Spektrumu
- Ek 76 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 77 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 78 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 79 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 80 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin FT-IR Spektrumu
- Ek 81 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin Kütle Spektrumu
- Ek 82 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalinin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 83 Dietil 2-bütil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodiokso[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu

- Ek 84 Dietil 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 85 Dietil 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 86 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 87 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 88 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 89 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 90 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ¹³C-NMR Spektrumu
- Ek 91 Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 92 Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 93 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 94 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 95 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 96 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 97 Dietil 5,10-dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 98 Dietil 5,10-Dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 99 Dietil 5,10-dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 100 Dietil 5,10-dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 101 Dietil 5,10-dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu
- Ek 102 Dietil 5,10-dihidrobzeno[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın Kütle Spektrumu

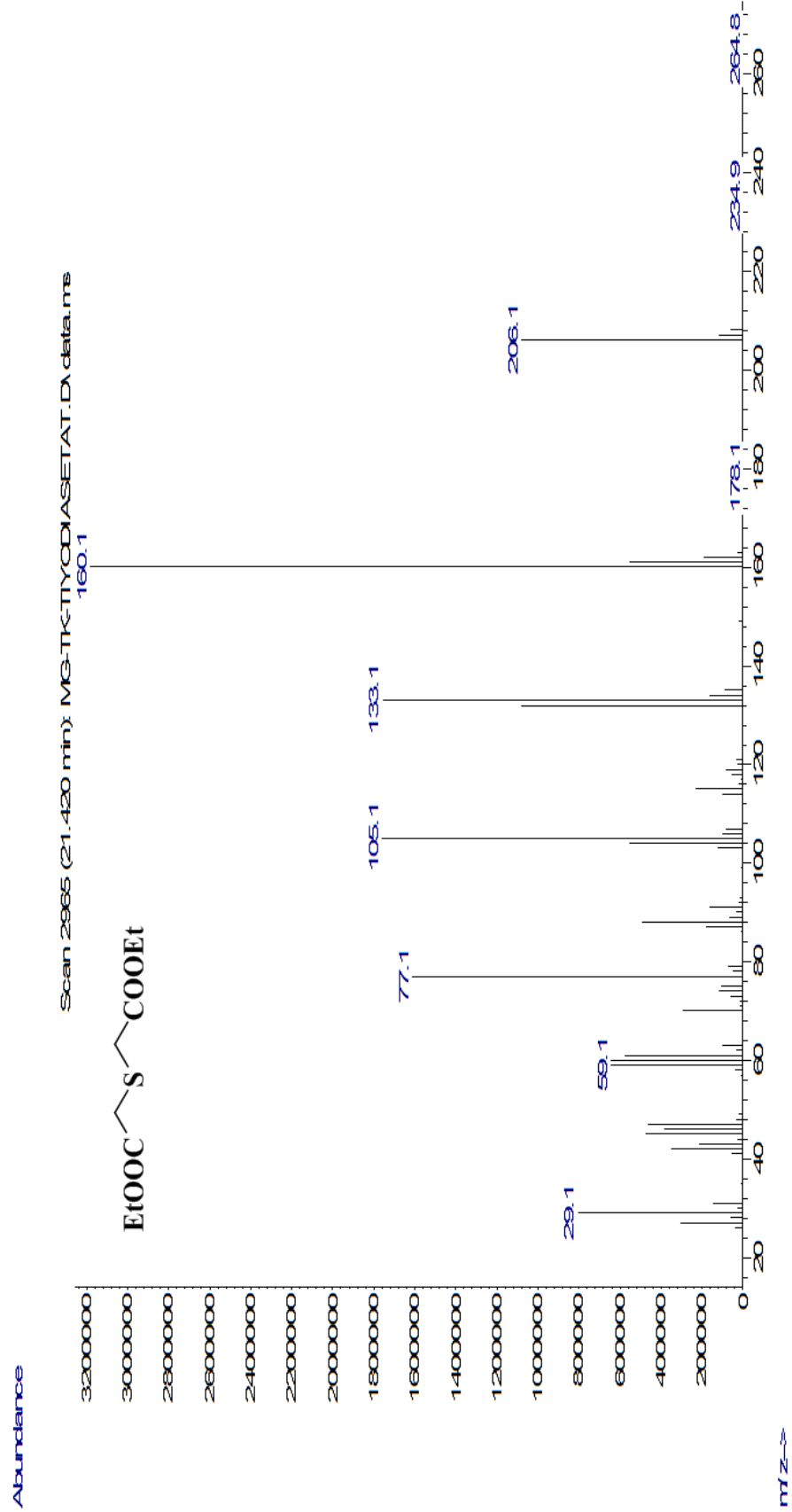
- Ek 103 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksanın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 104 Dietil 9-bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5'] benzo[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 105 Dietil 9-bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 106 Dietil 9-bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 107 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 108 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 109 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 110 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 111 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün ¹³C-NMR Spektrumu
- Ek 112 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 113 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 114 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 115 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 116 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu
- Ek 117 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu
- Ek 118 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo[1',2':6,7] dioksosino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 119 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksozin-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu

- Ek 120 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 121 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 122 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilik asit FT-IR Spektrumu
- Ek 123 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin FT-IR Spektrumu
- Ek 124 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin Kütle Spektrumu
- Ek 125 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 126 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c] pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 127 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c] pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 128 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c] pirol-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 129 7,8-Dibütoksi-2-bütil-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 130 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu
- Ek 131 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu
- Ek 132 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu
- Ek 133 6 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu
- Ek 134 Sübstitüent içermeyen pirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları
- Ek 135 N-Metilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları
- Ek 136 N-Etilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları
- Ek 137 N-Propilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları
- Ek 138 N-Bütilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları

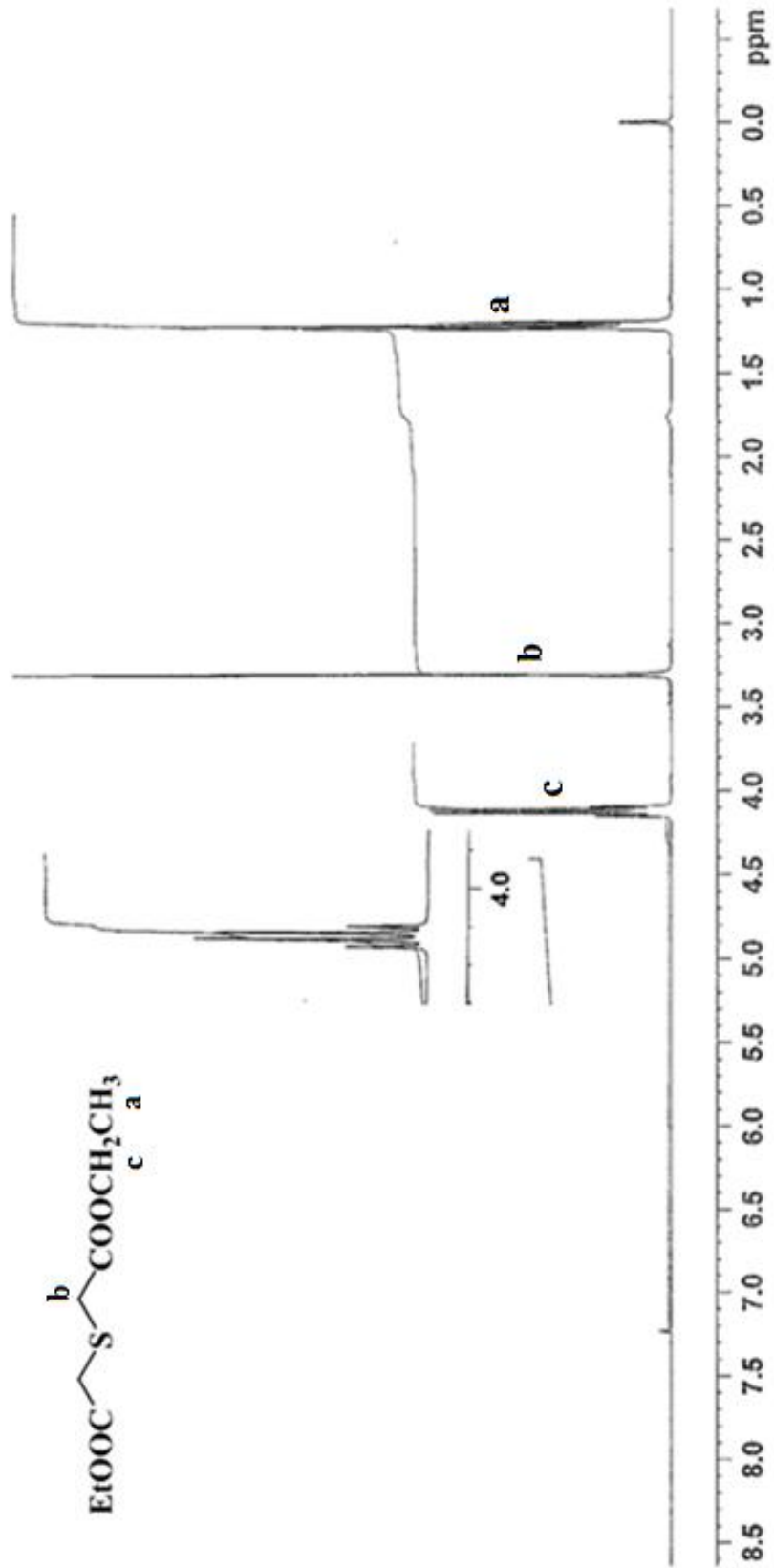
Ek 1 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın FT-IR Spektrumu



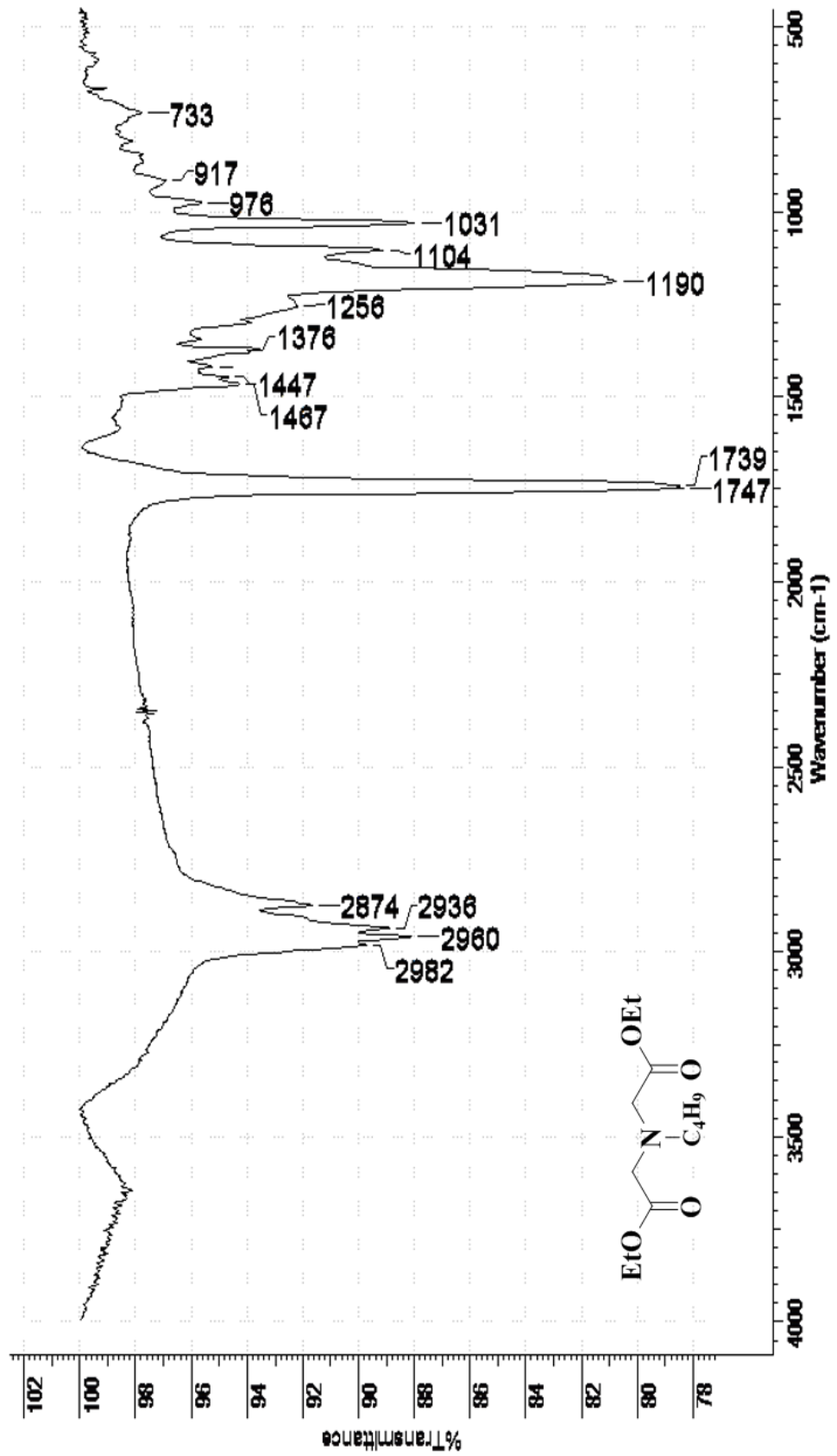
Ek 2 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın Kütle Spektrumu



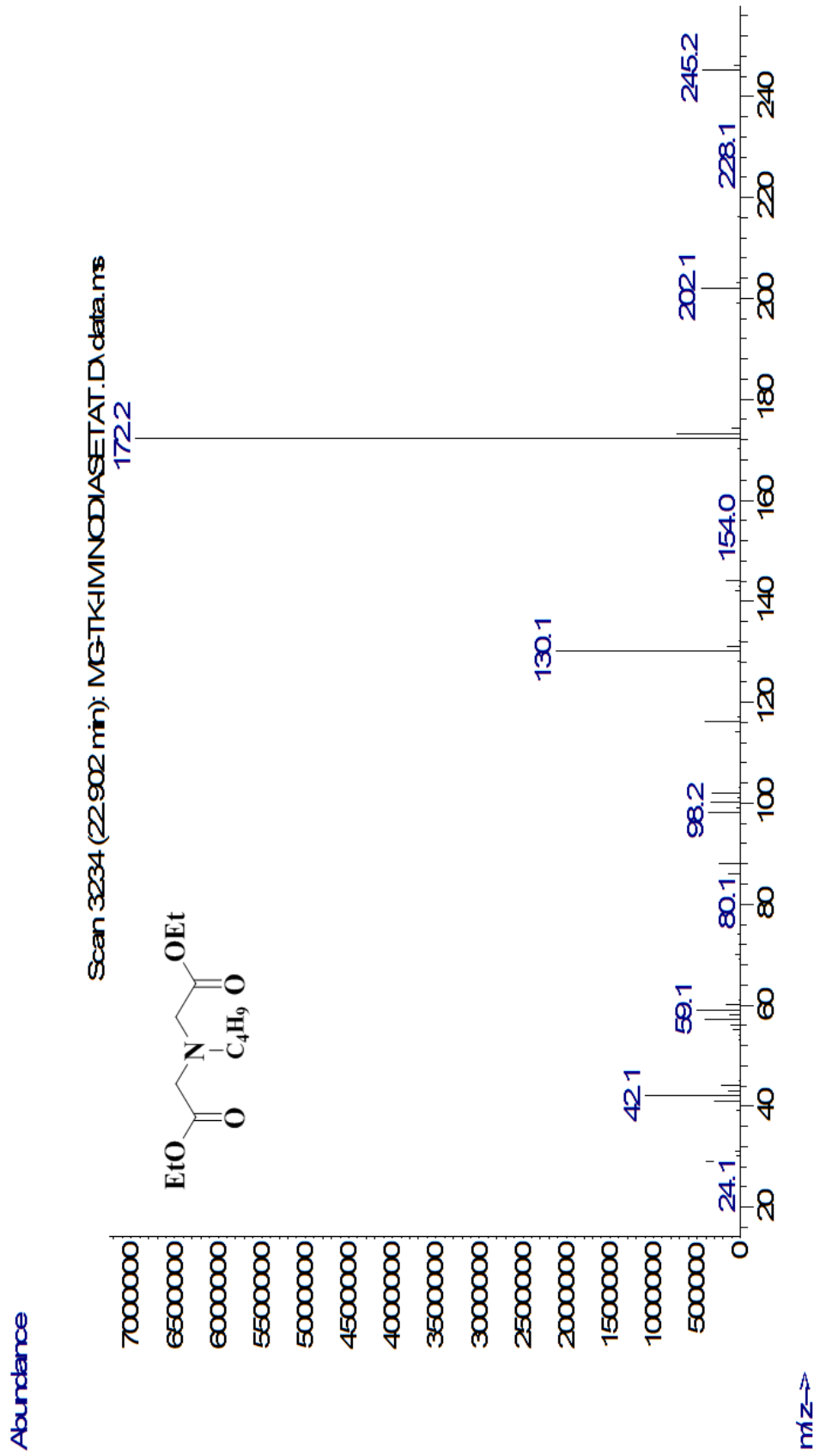
Ek 3 Dietil 2,2'-tiyodiasetatın ^1H -NMR Spektrumu



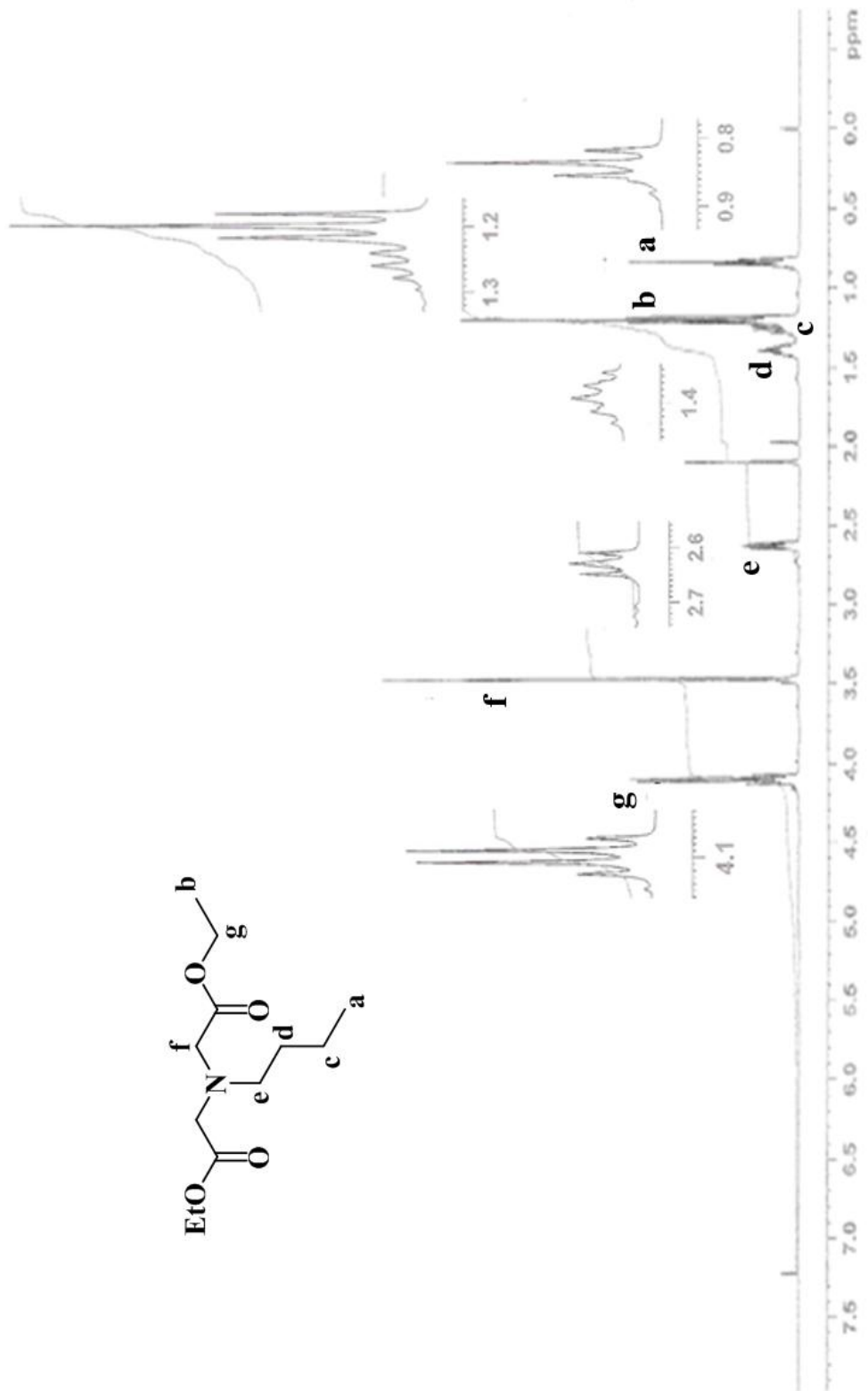
Ek 4 Dietil N-bütül iminodiasetatın FT-IR Spektrumu



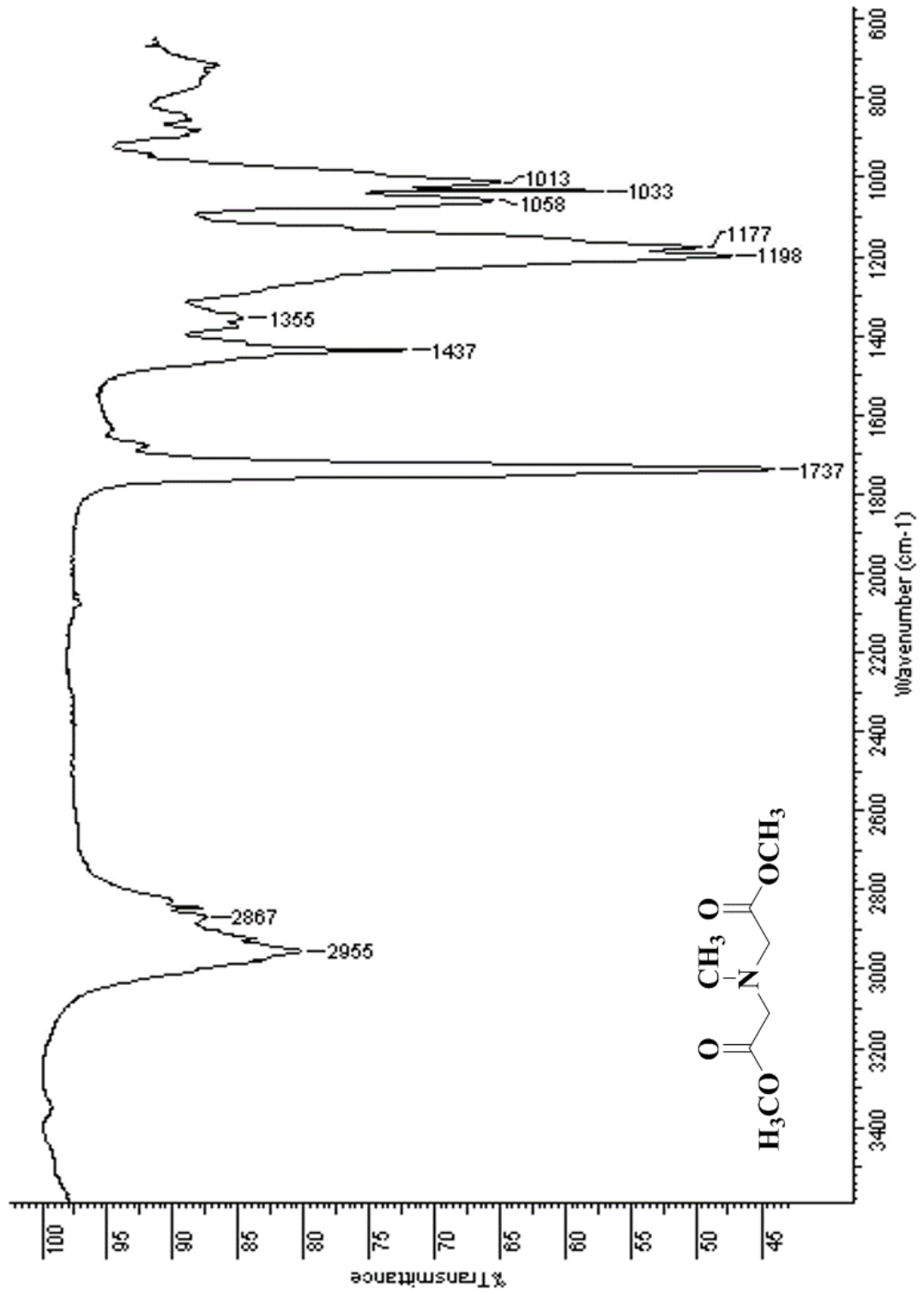
Ek 5 Dietil N-bütül iminodiasetatın Kütle Spektrumu



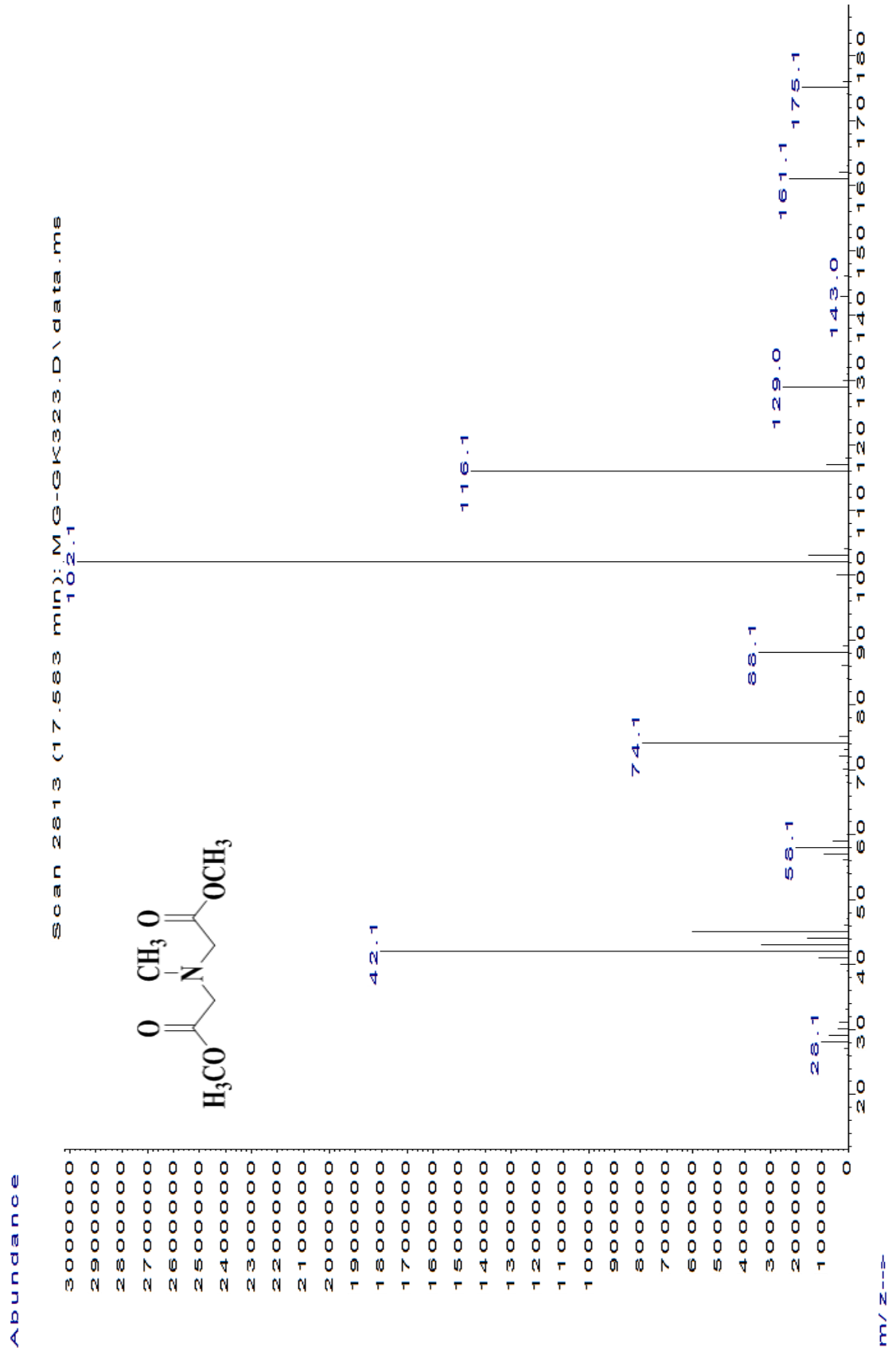
Ek 6 Dietil N-bütül iminodiasetatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



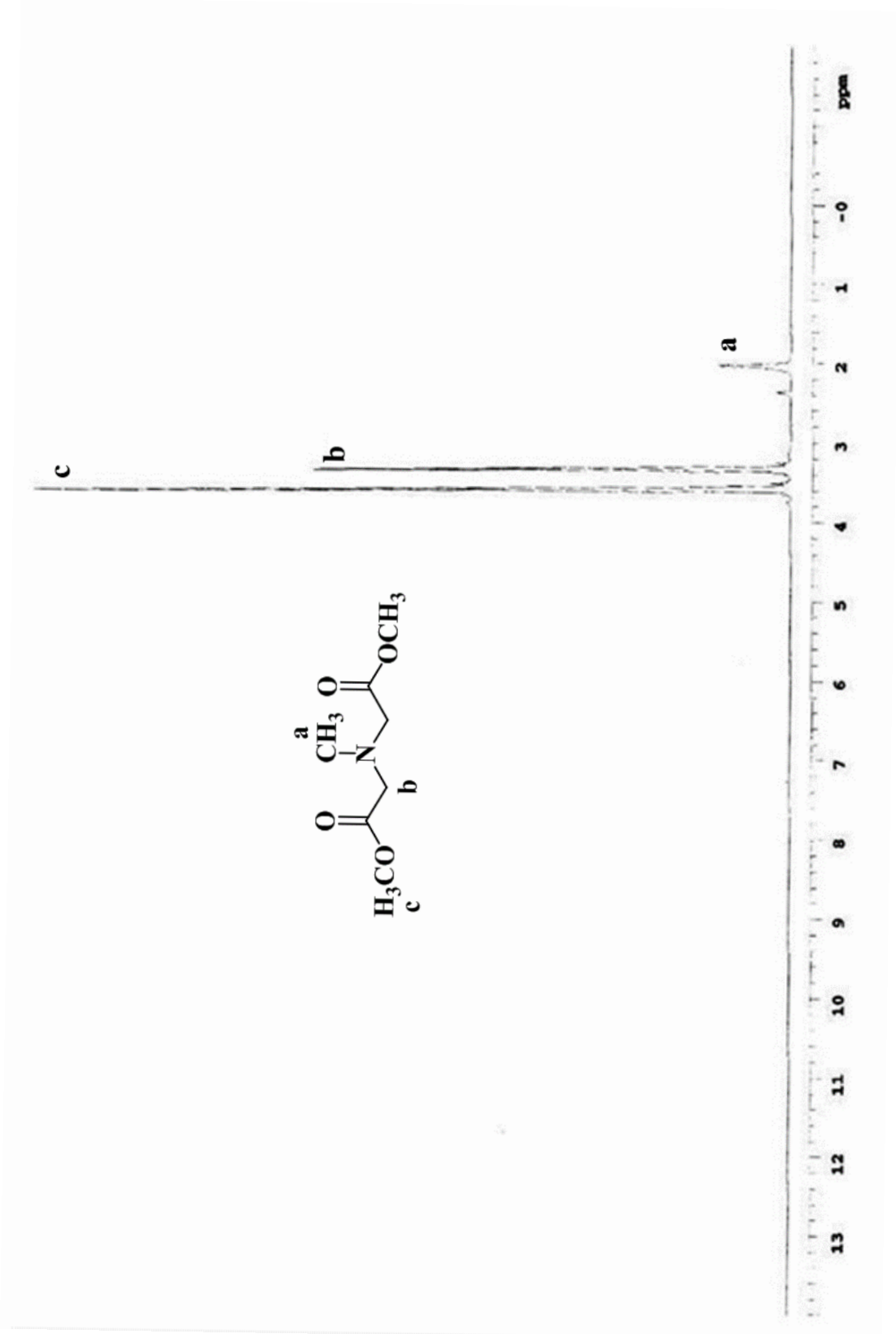
Ek 7 Dimetil N-metil iminodiasetatın FT-IR Spektrumu



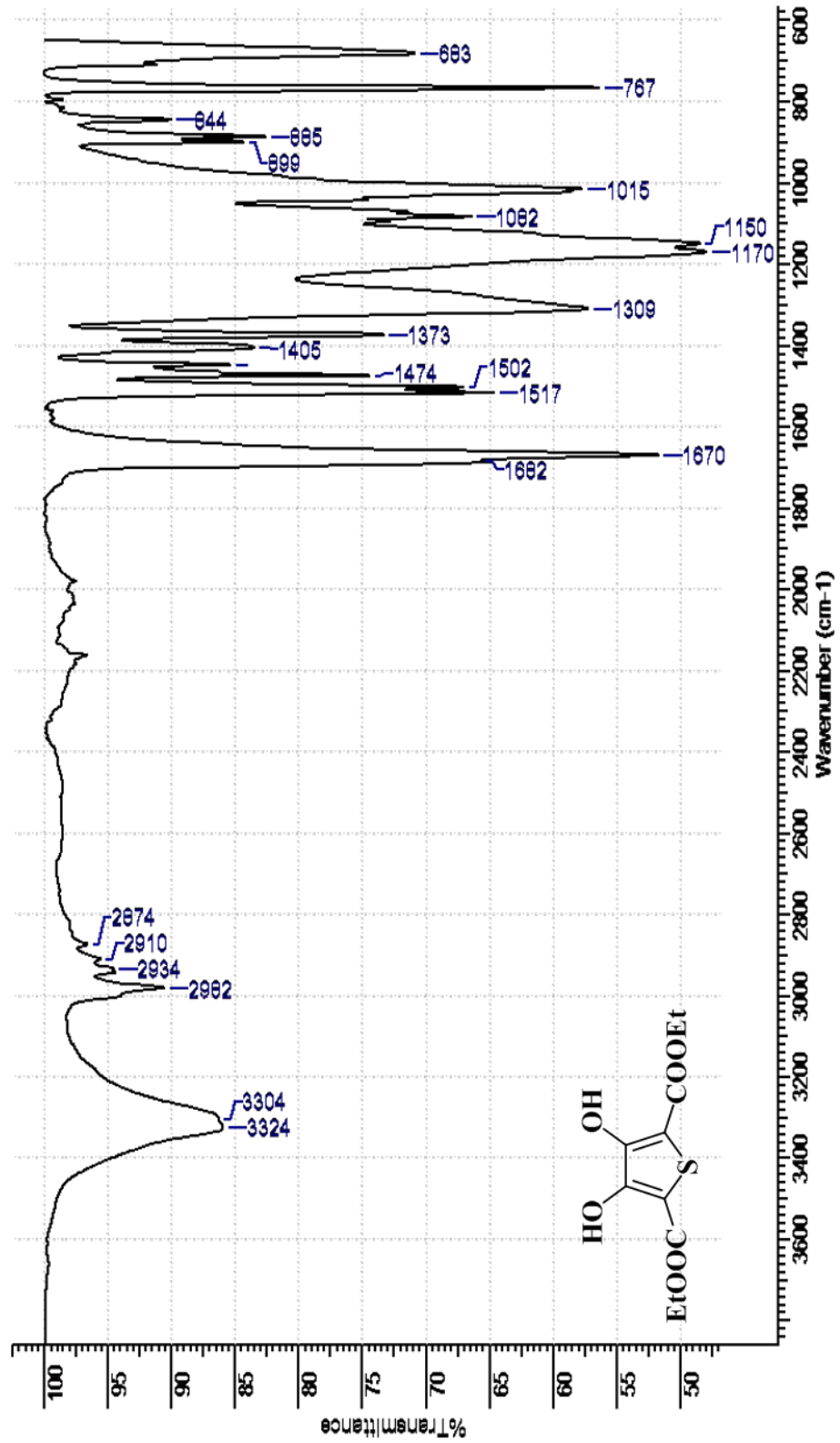
Ek 8 Dimetil N-metil iminodiasetatın Kütle Spektrumu



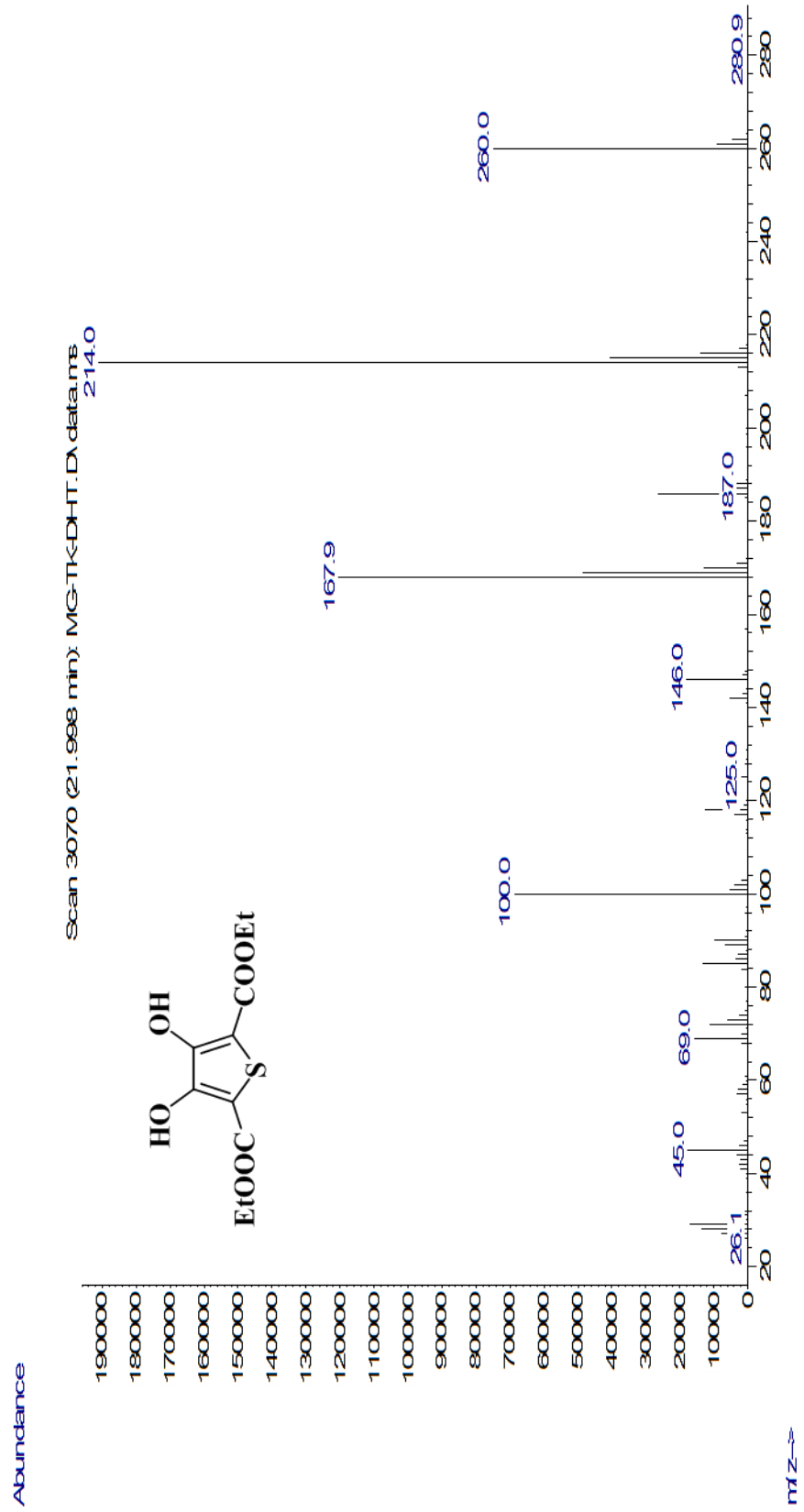
Ek 9 Dimetil N-metil iminodiasetatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



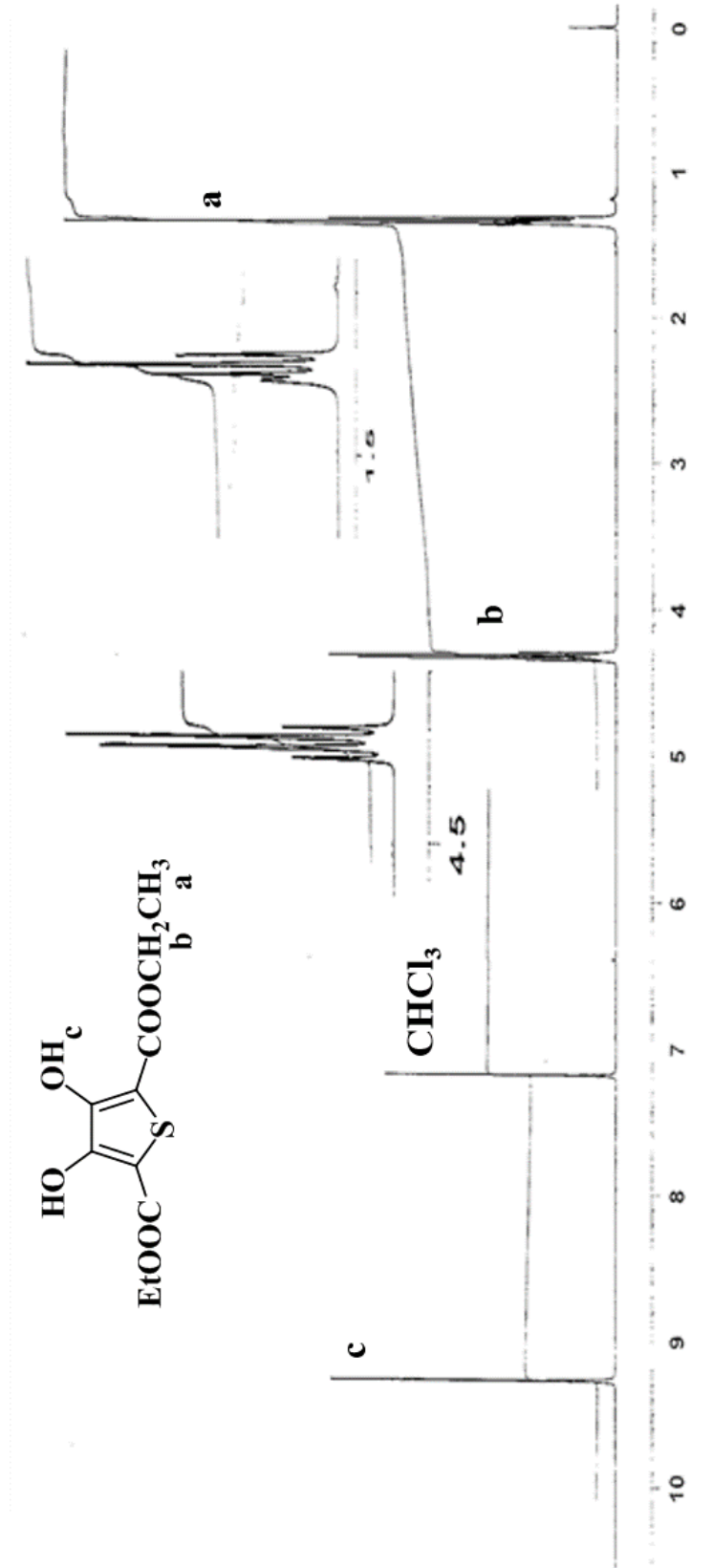
Ek 10 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



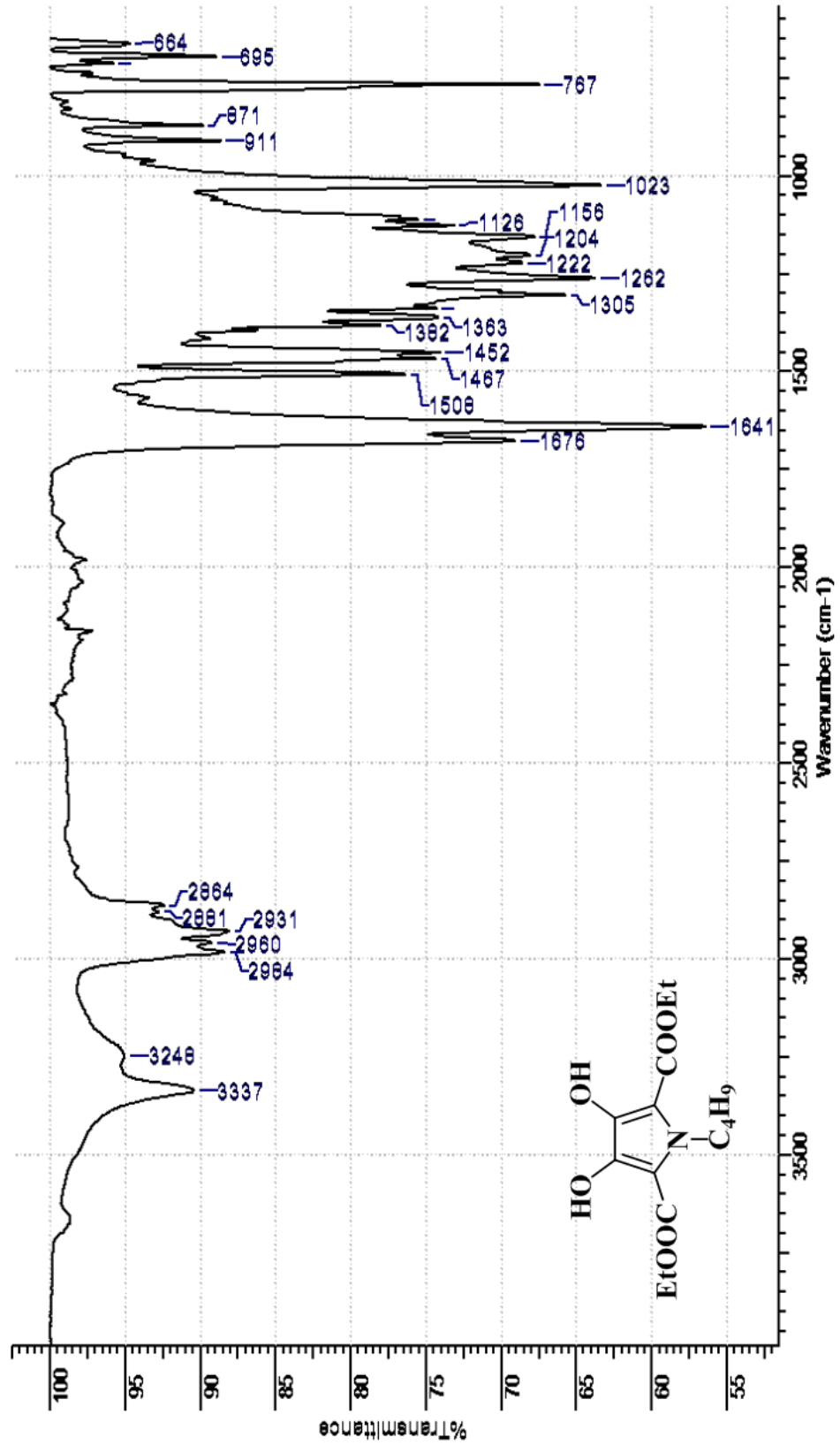
Ek 11 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



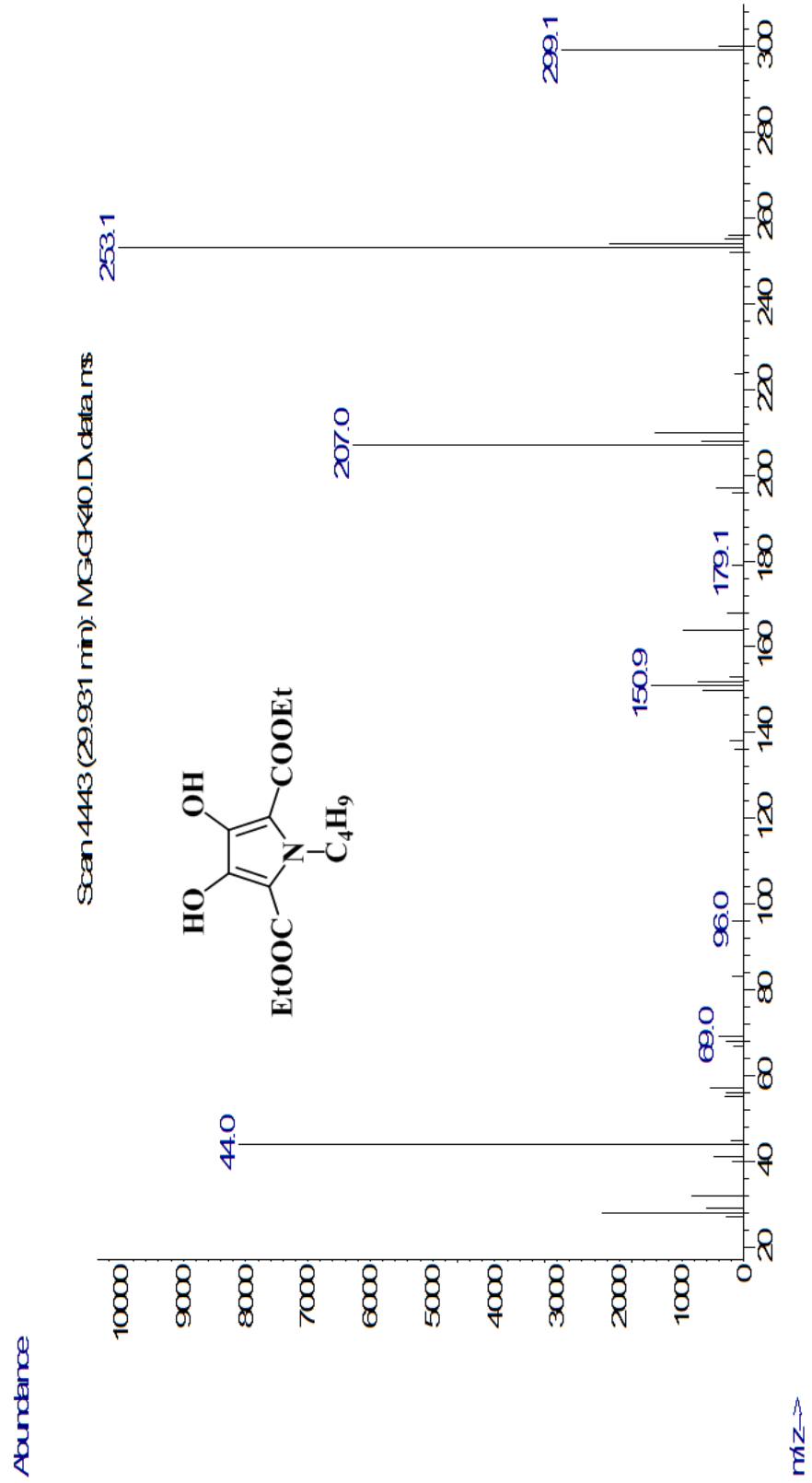
Ek 12 Dietil 3,4-dihidroksitiyofen-2,5-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



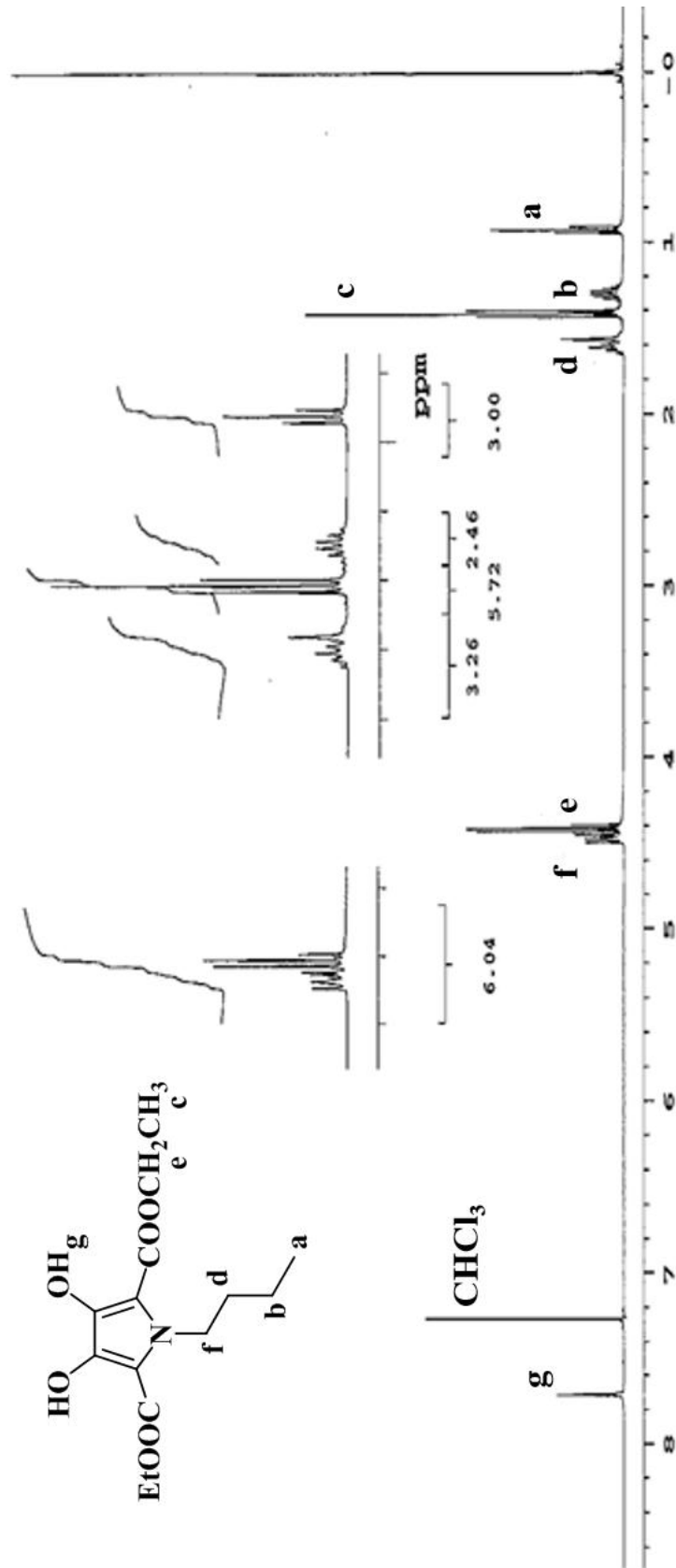
Ek 13 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



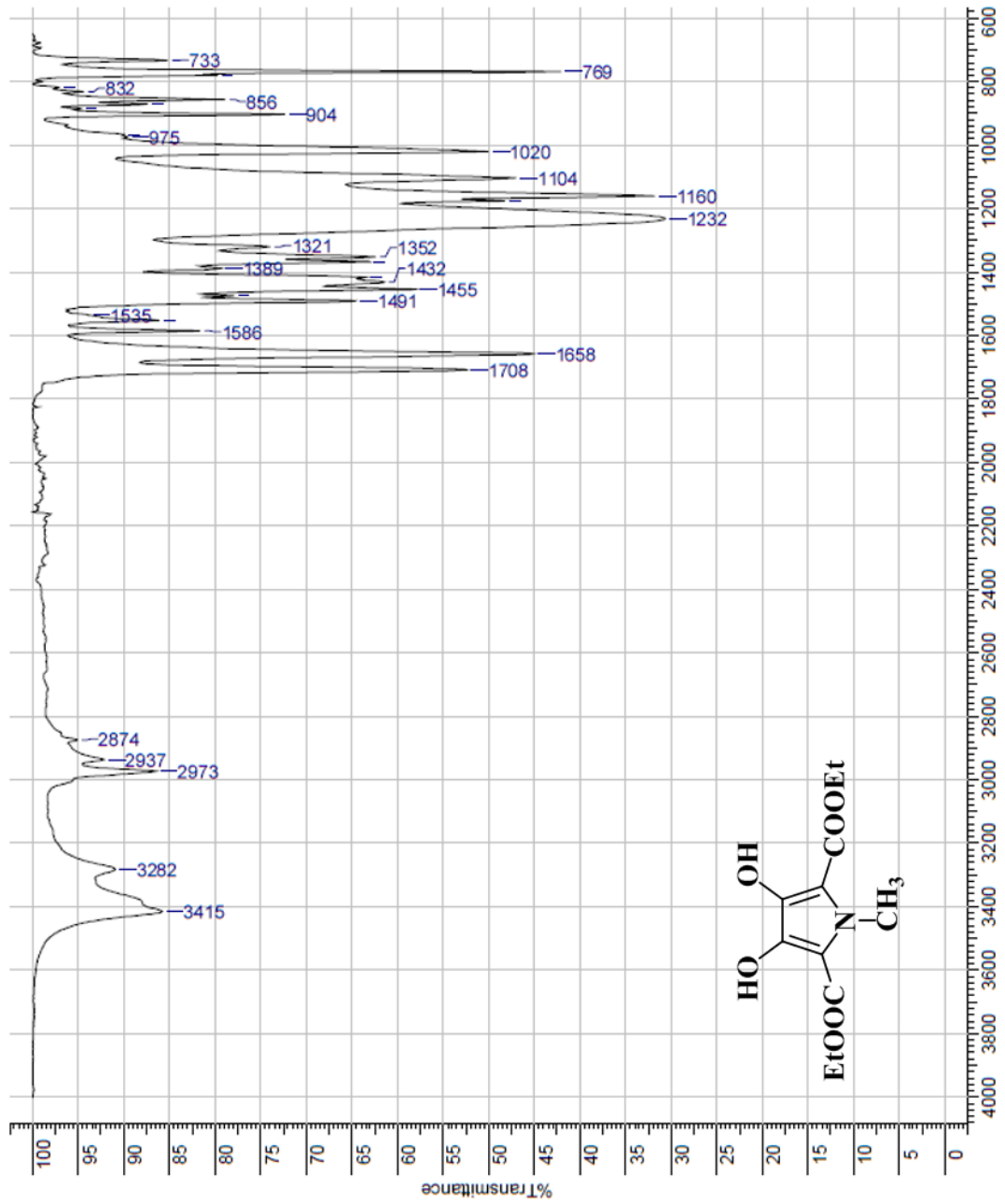
Ek 14 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



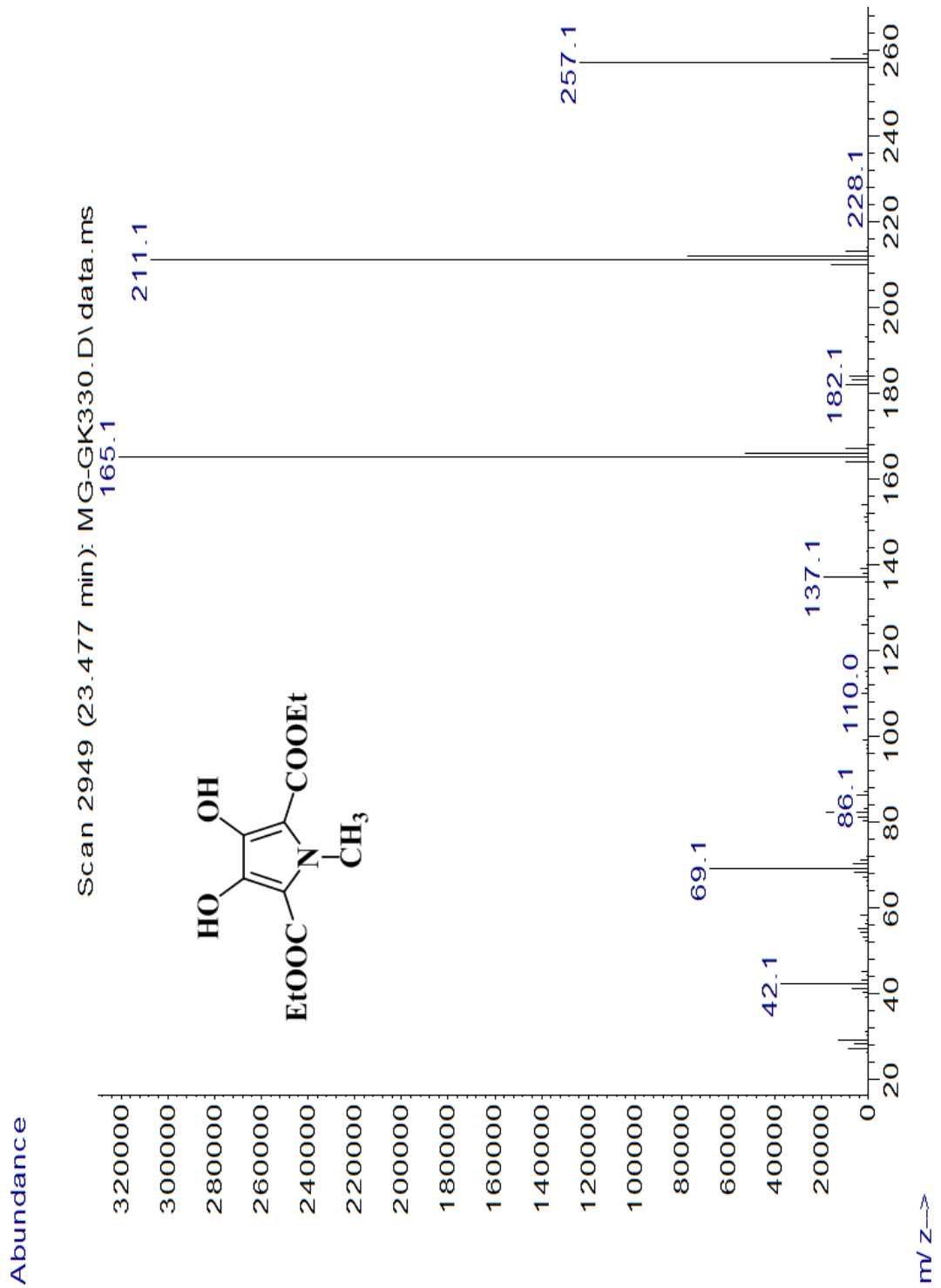
Ek 15 Dietil 1-bütül-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



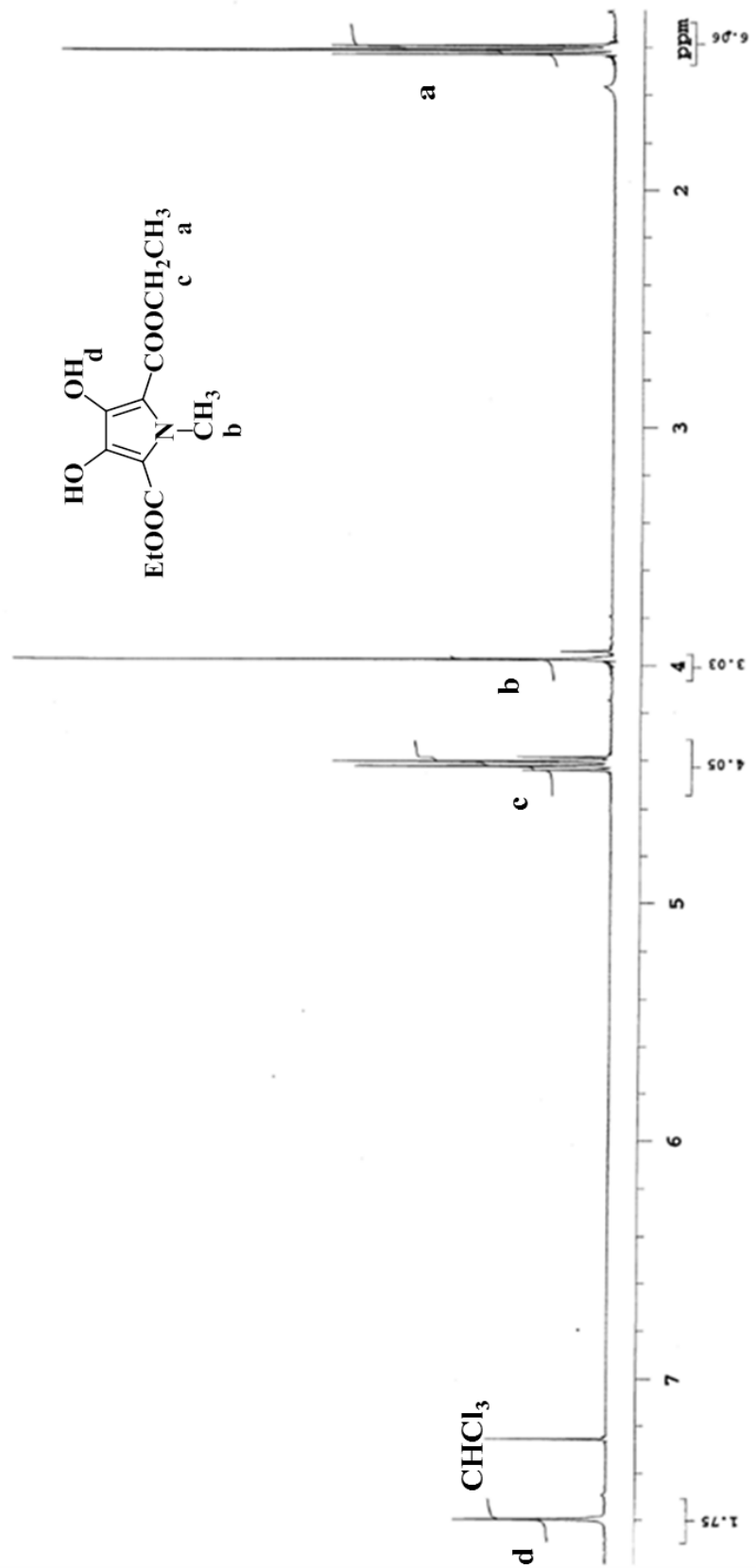
Ek 16 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksi-pirol-2,5-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



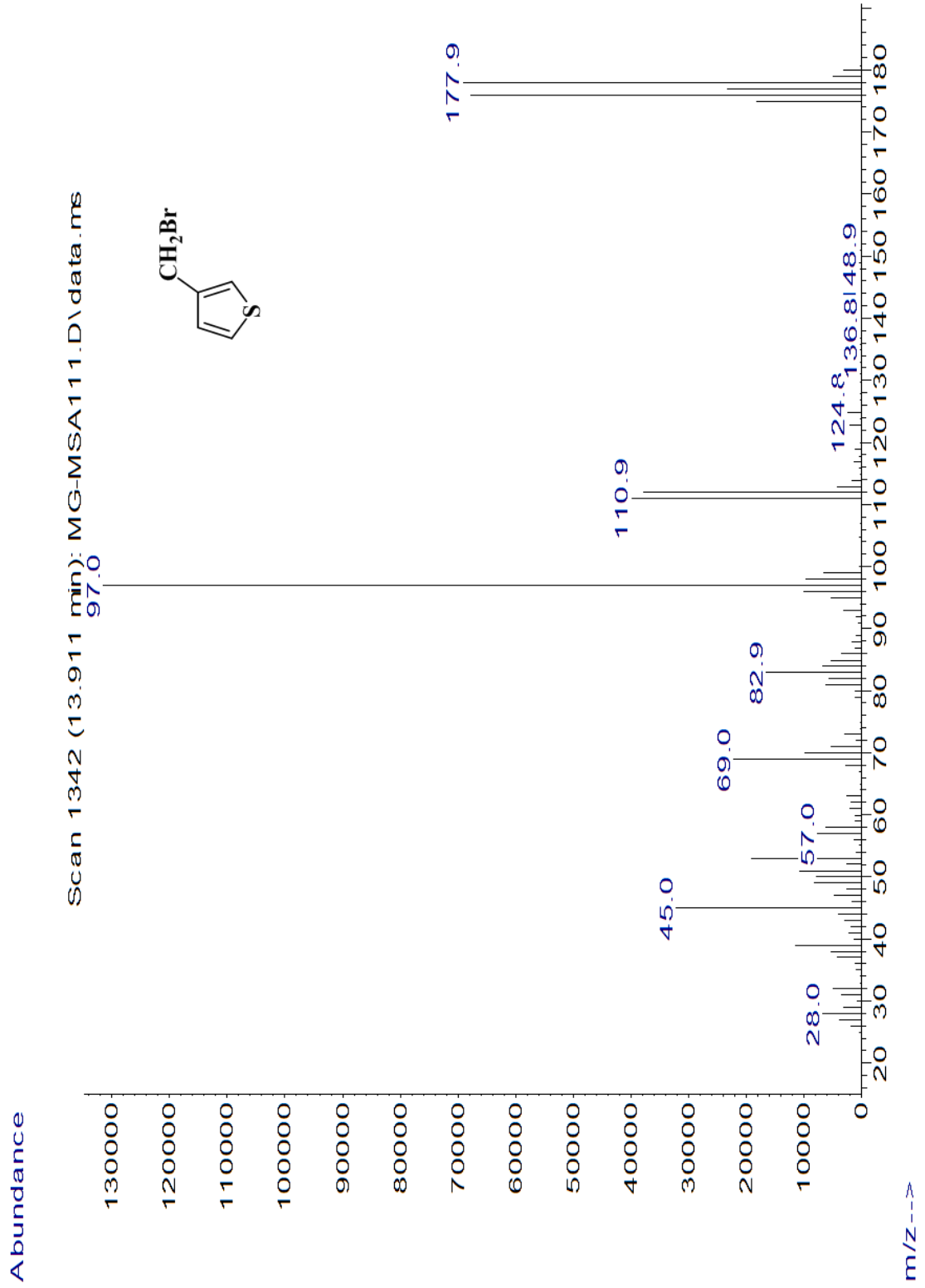
Ek 17 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirol-2,5-dikarboksilatın Kütle Spektromu



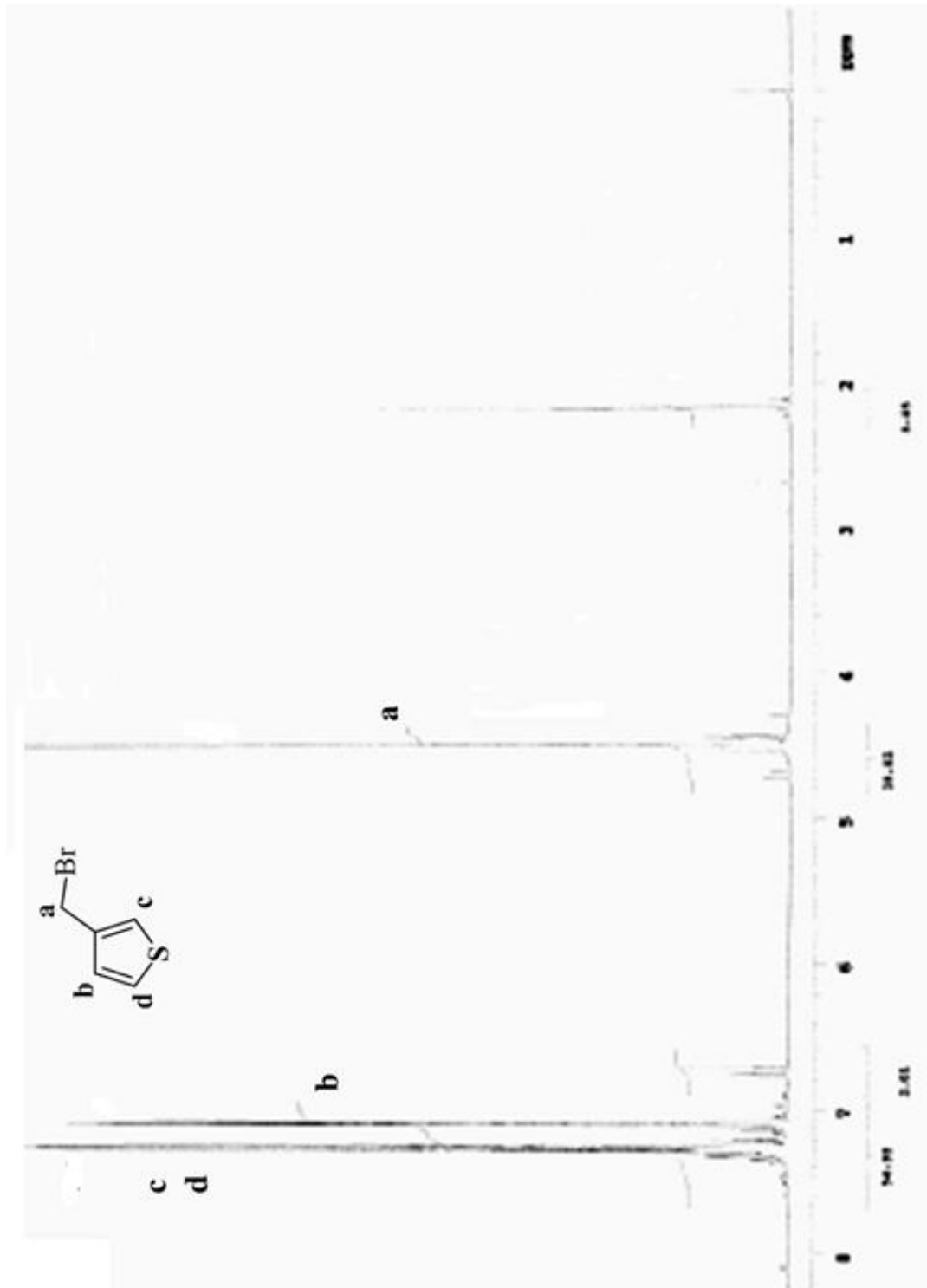
Ek 18 Dietil 1-metil-3,4-dihidroksipirrol-2,5-dikarboksilatn ¹H-NMR Spektrumu



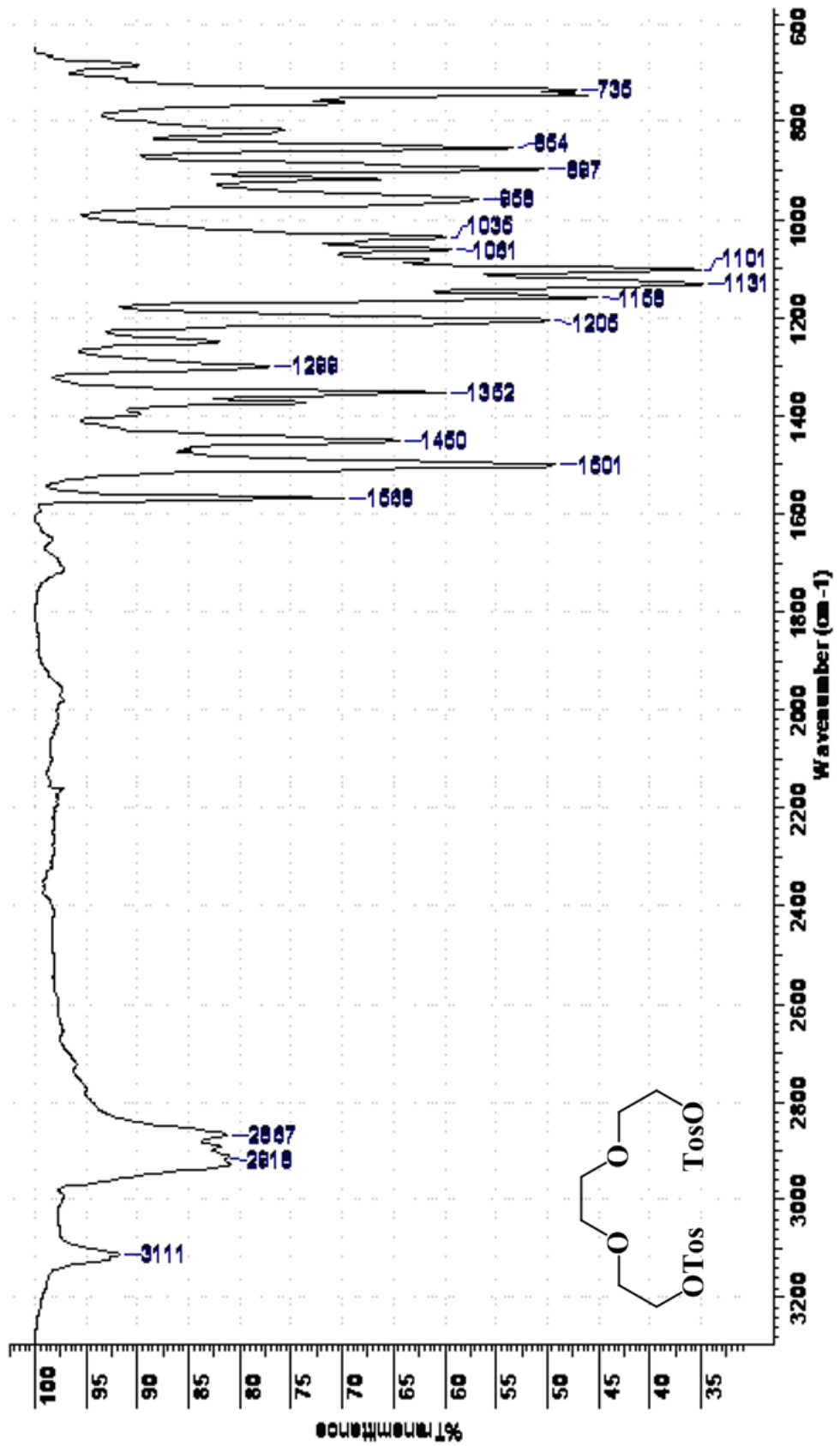
Ek 19 3-Brommetil tiyofenin Kütle Spektrumu



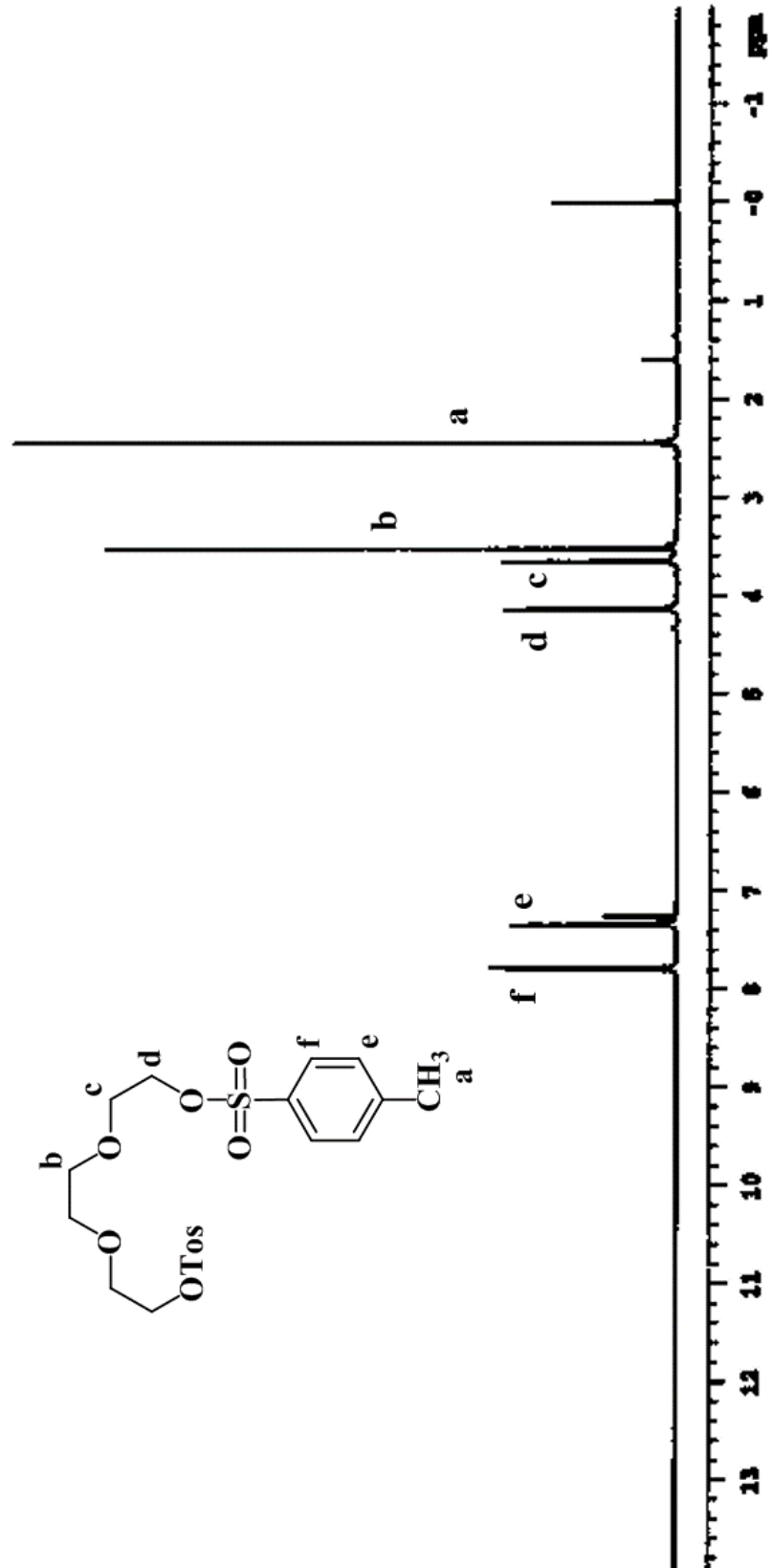
Ek 20 3-Brommetil tiyofenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



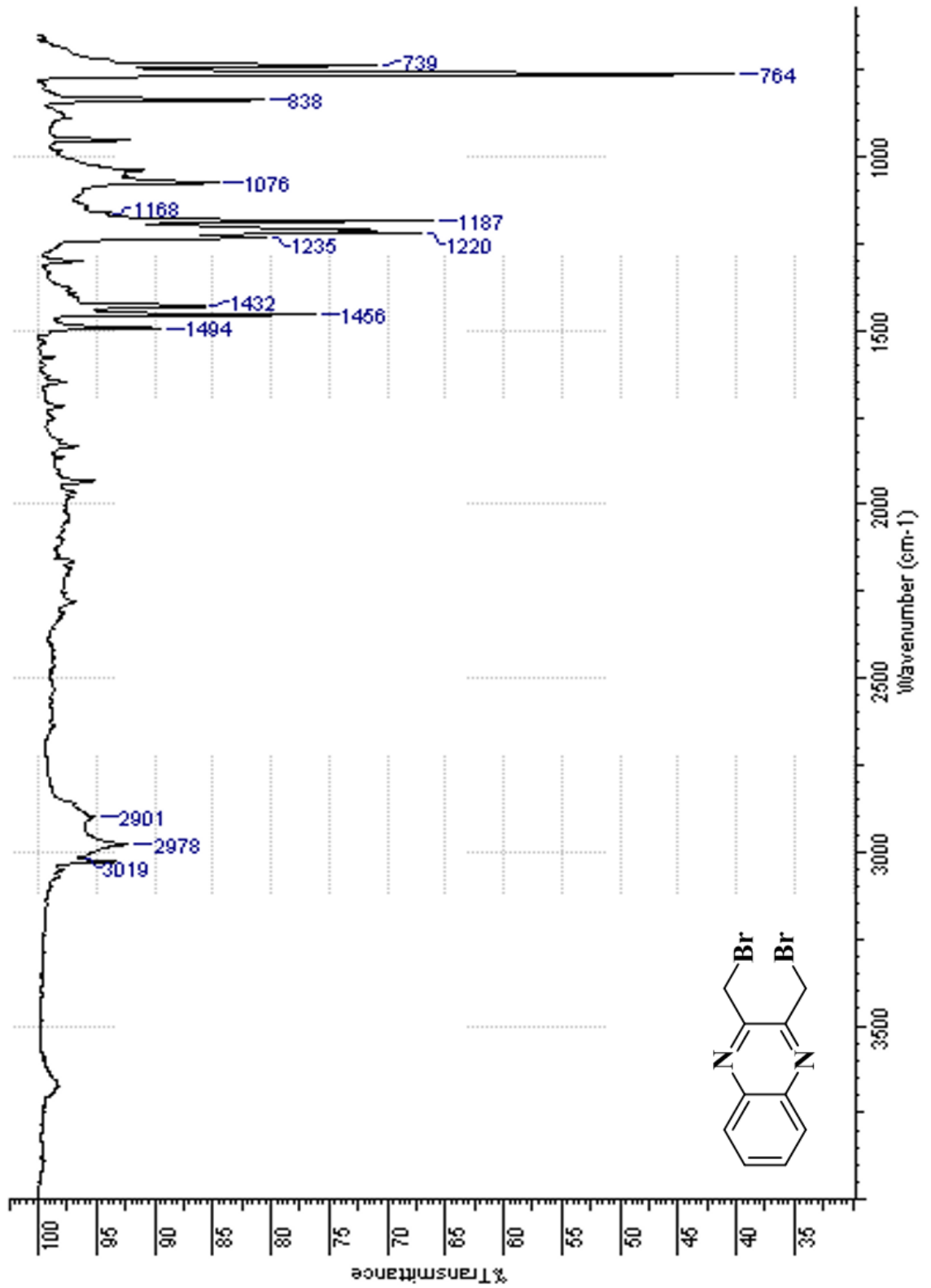
Ek 21 Trietilenglikol-p-ditosilatın FT-IR Spektrumu



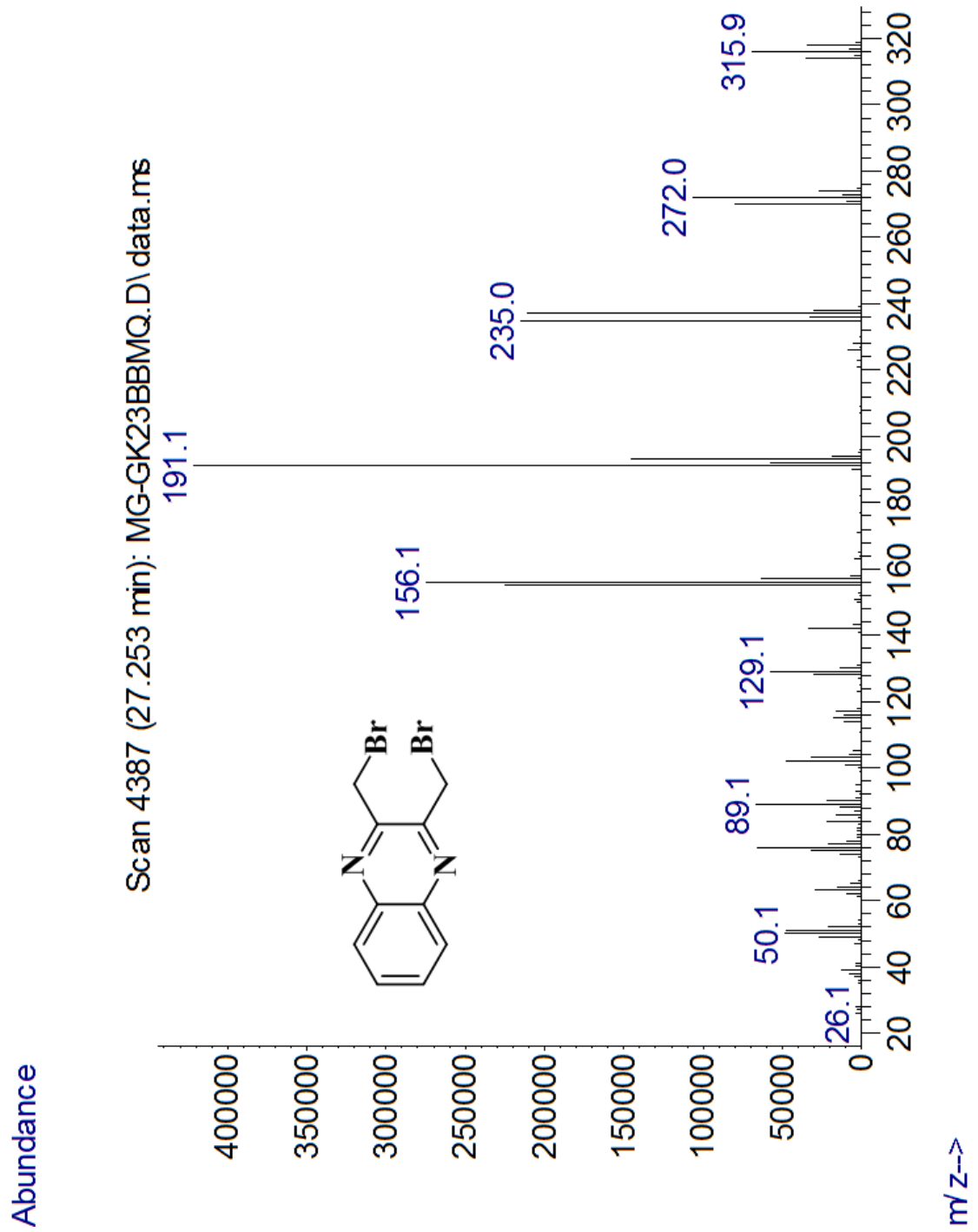
Ek 22 Trietilenglikol-p-ditosilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



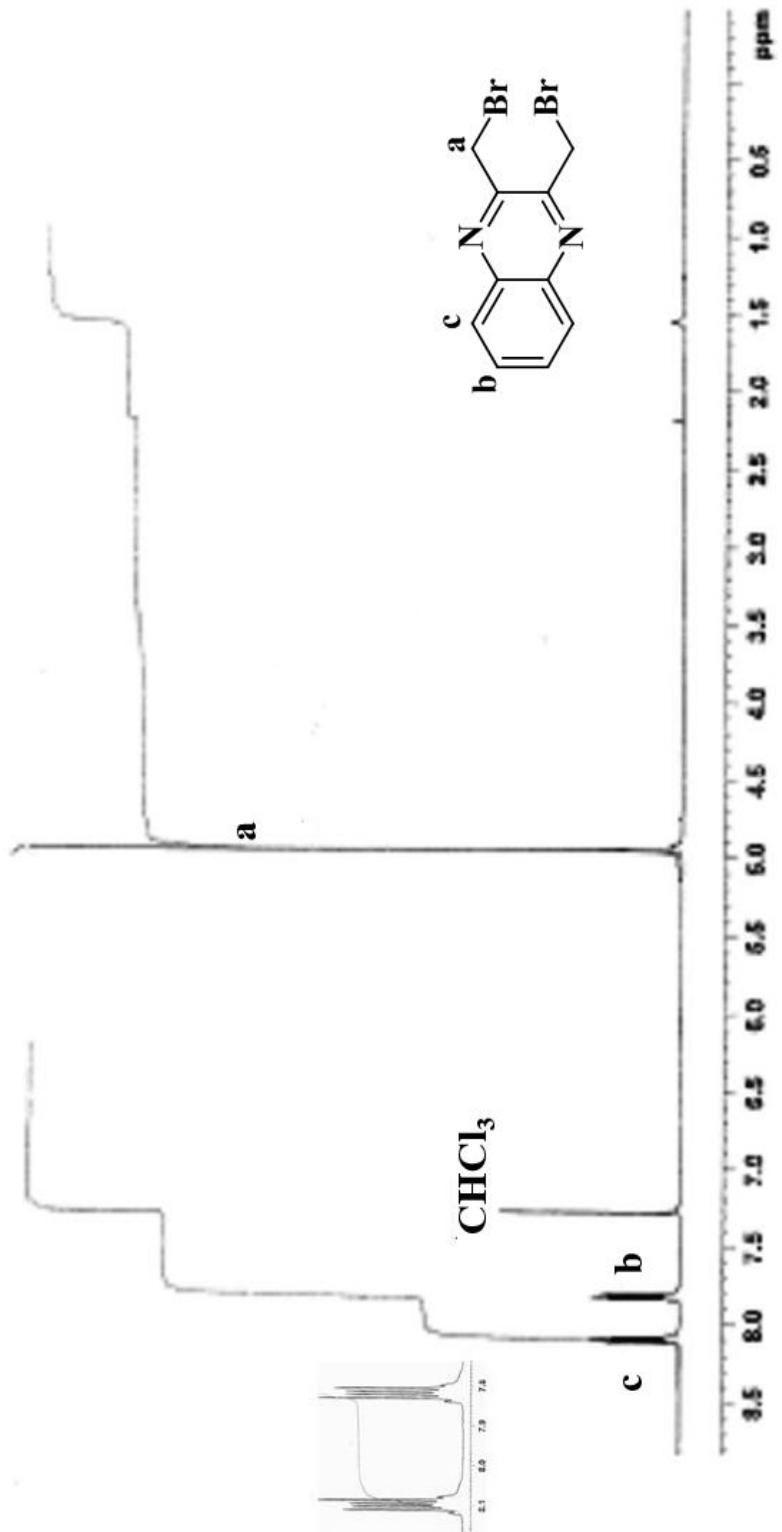
Ek 23 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin FT-IR Spektrumu



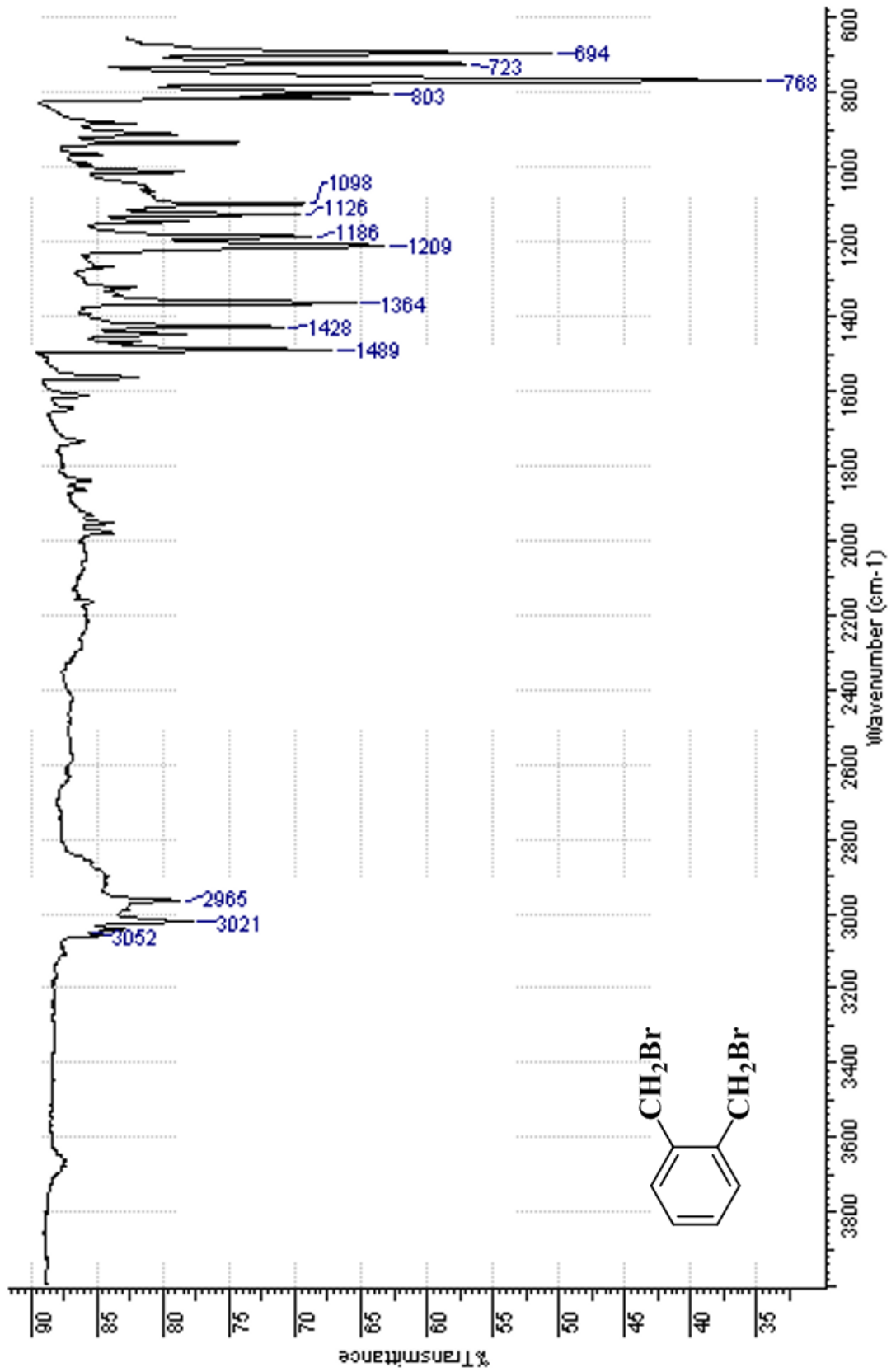
Ek 24 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin Kütle Spektrumu



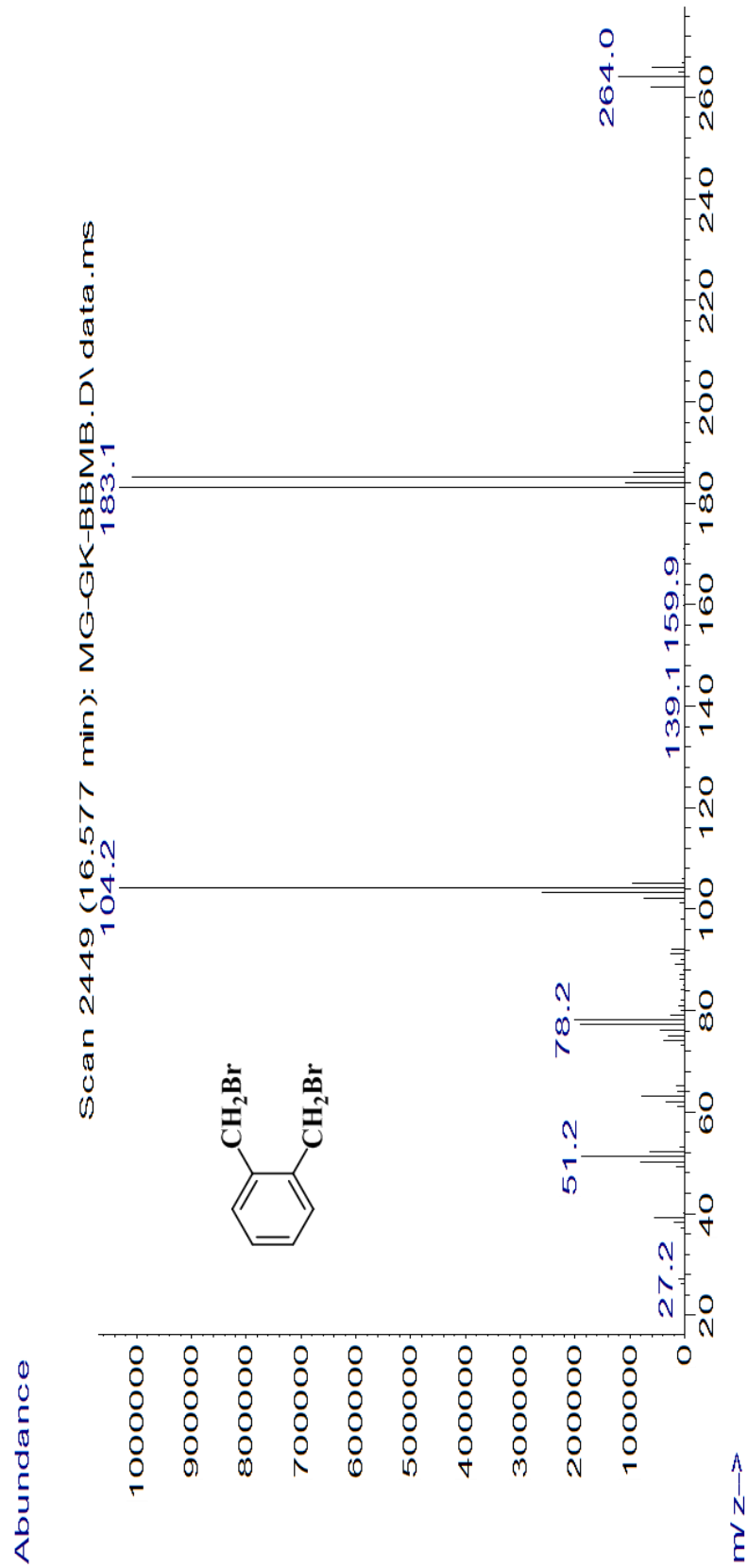
Ek 25 2,3-Bis(brommetil)kinoksalinin ¹H-NMR Spektrumu



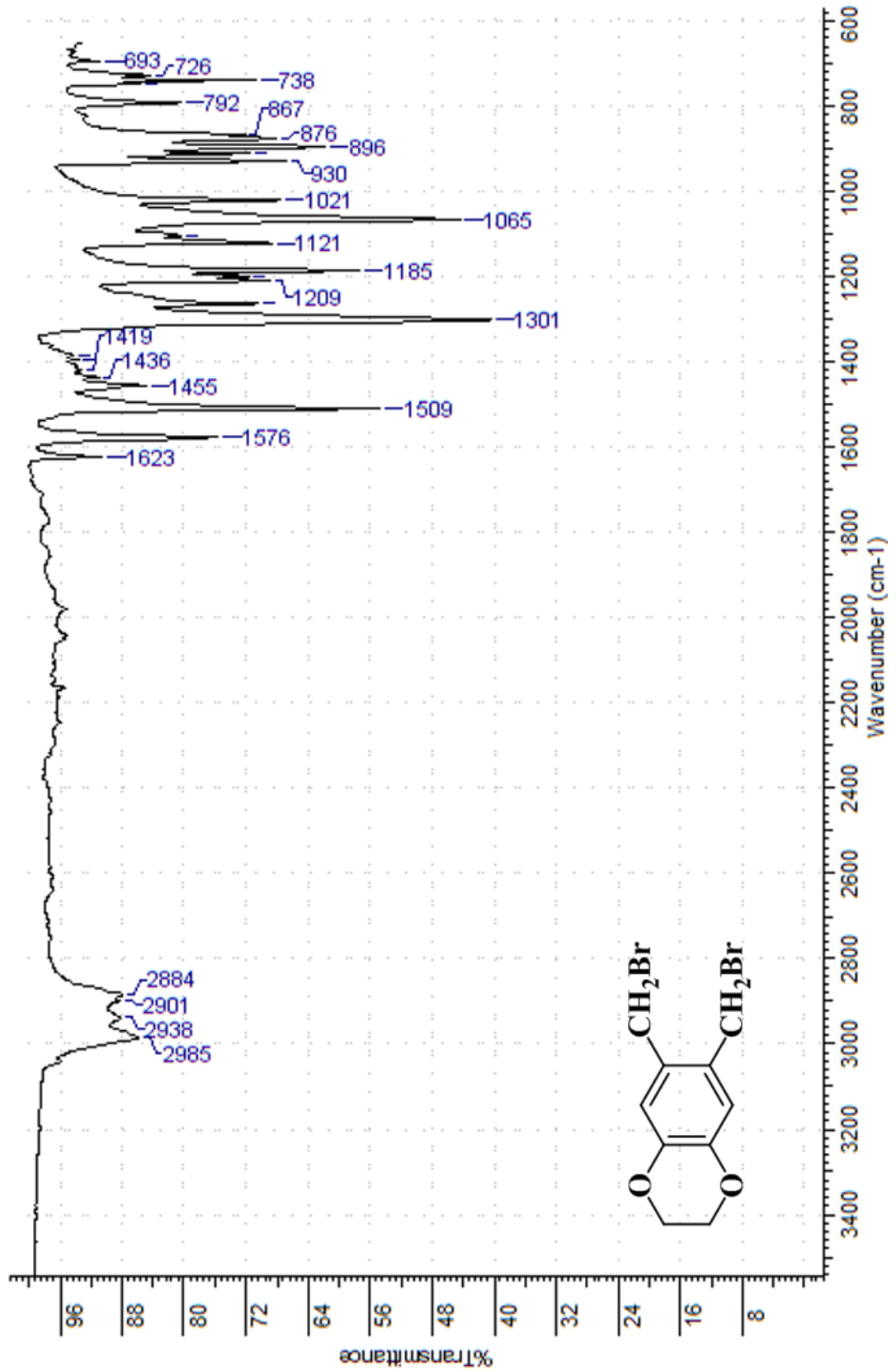
Ek 26 1,2-Bis(brommetil)benzenin FT-IR Spektrumu



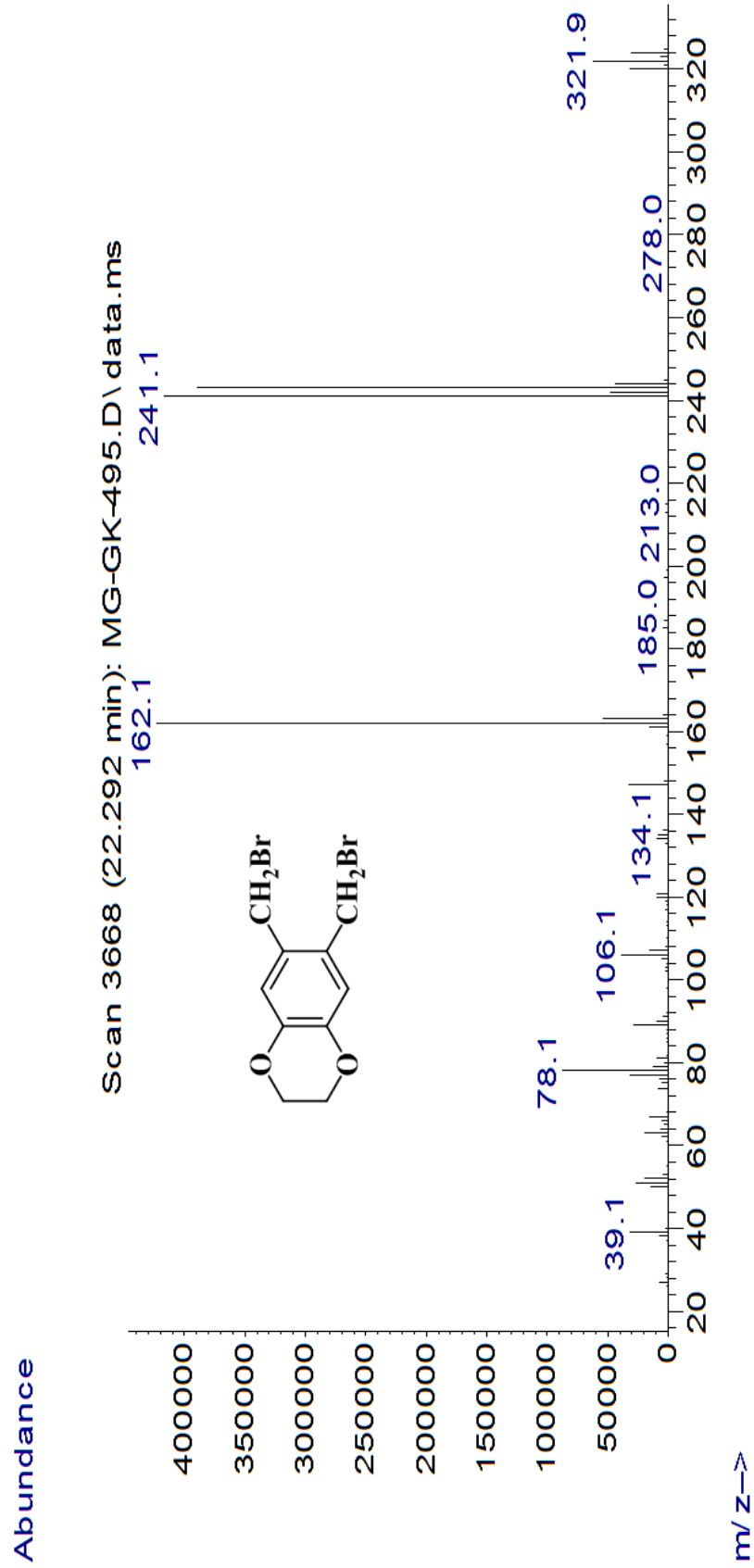
Ek 27 1,2-Bis(brommetil)benzenin Kütle Spektrumu



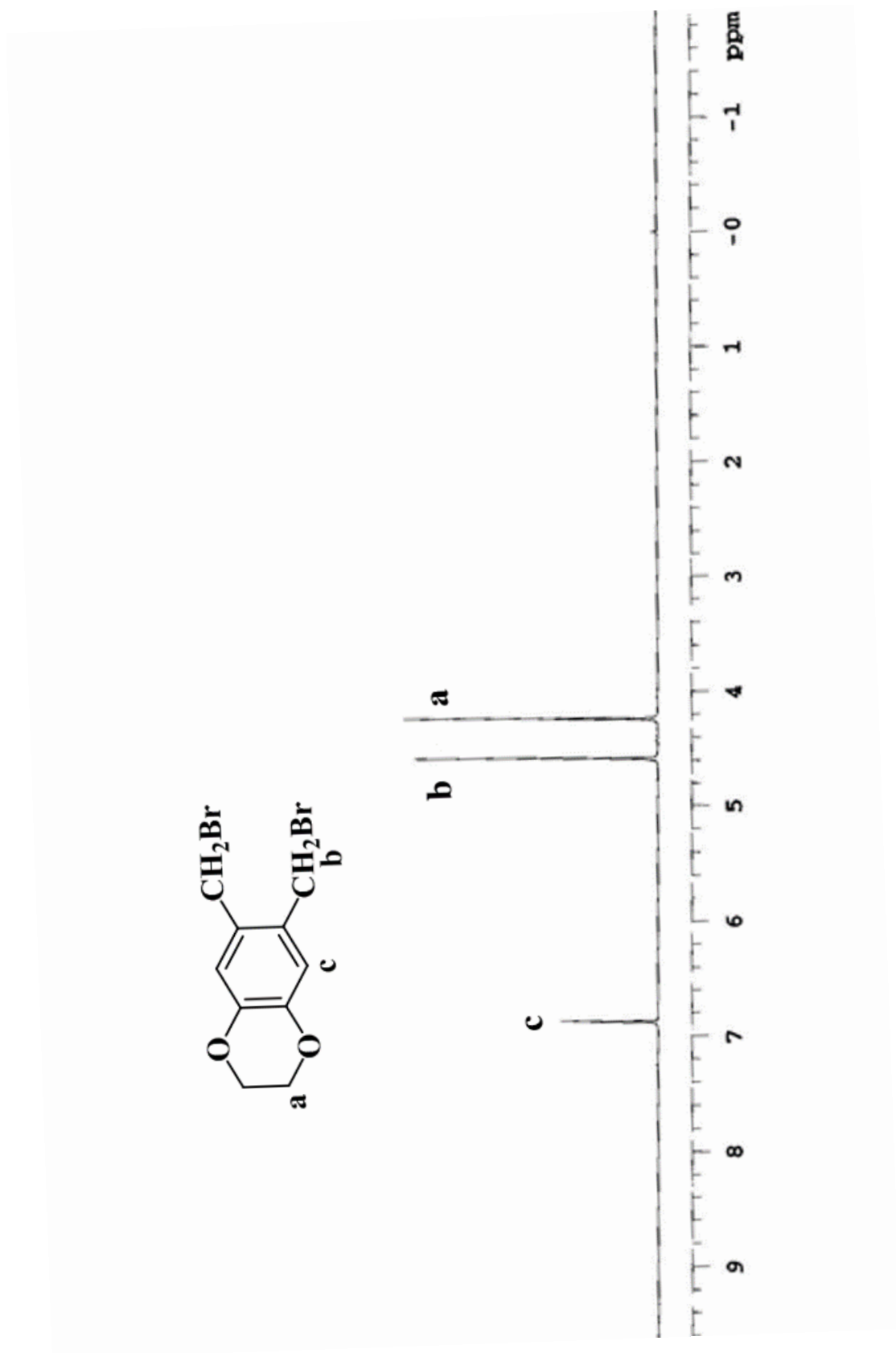
Ek 28 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu



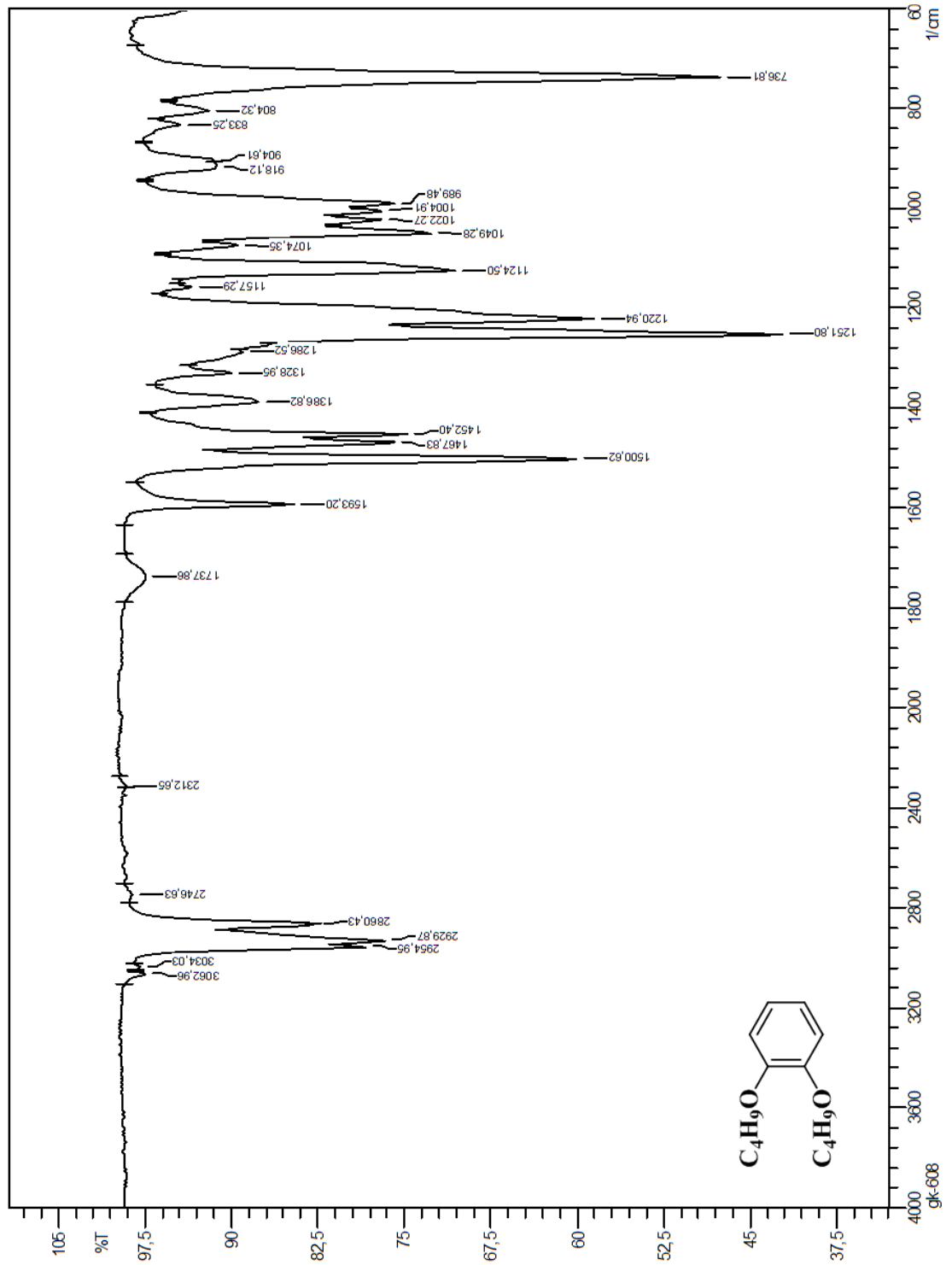
Ek 29 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın Kütle Spektrumu



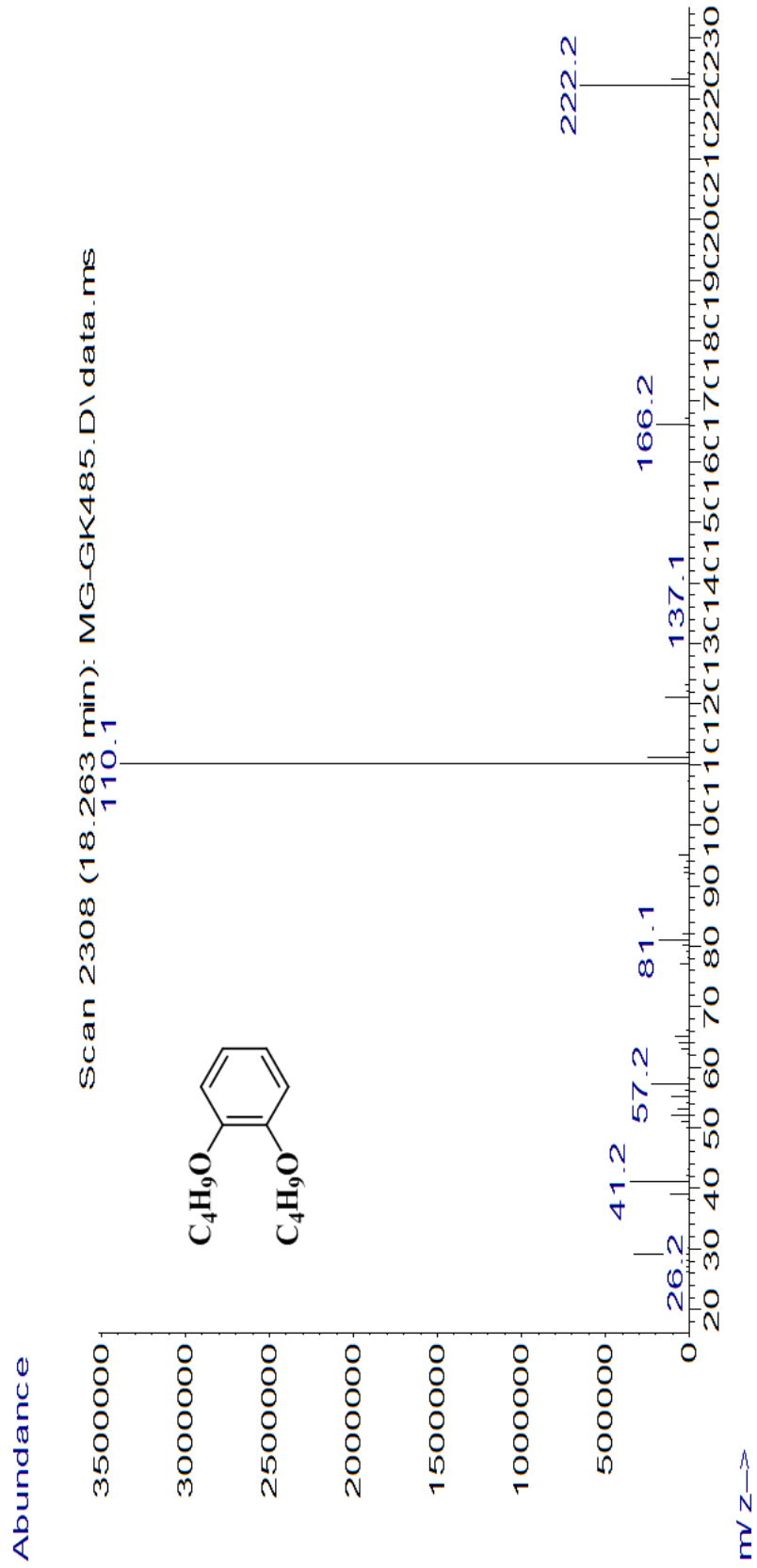
Ek 30 6,7-Bis(brommetil)-2,3-dihidrobenzo[b][1,4]dioksanın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



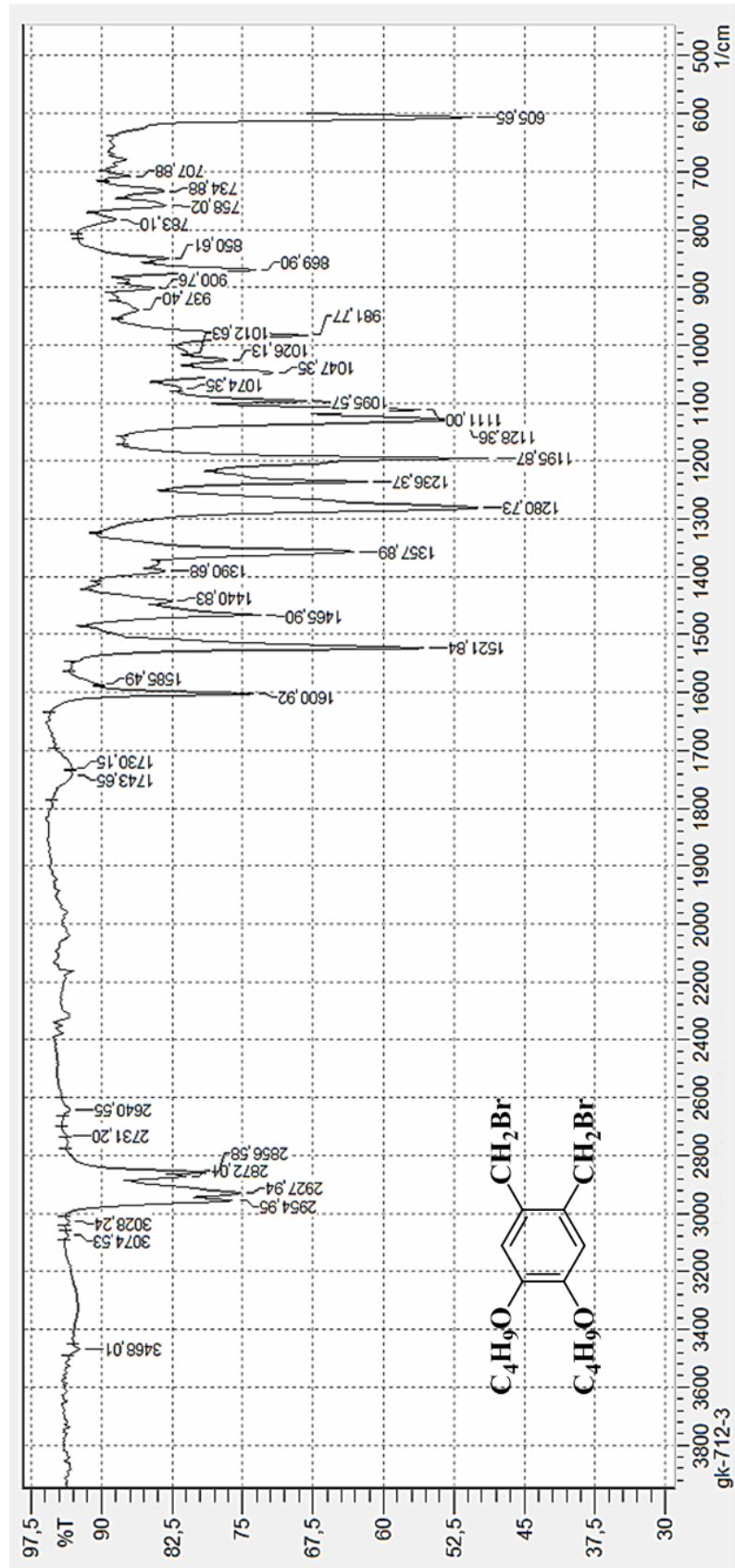
Ek 31 1,2-Dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu



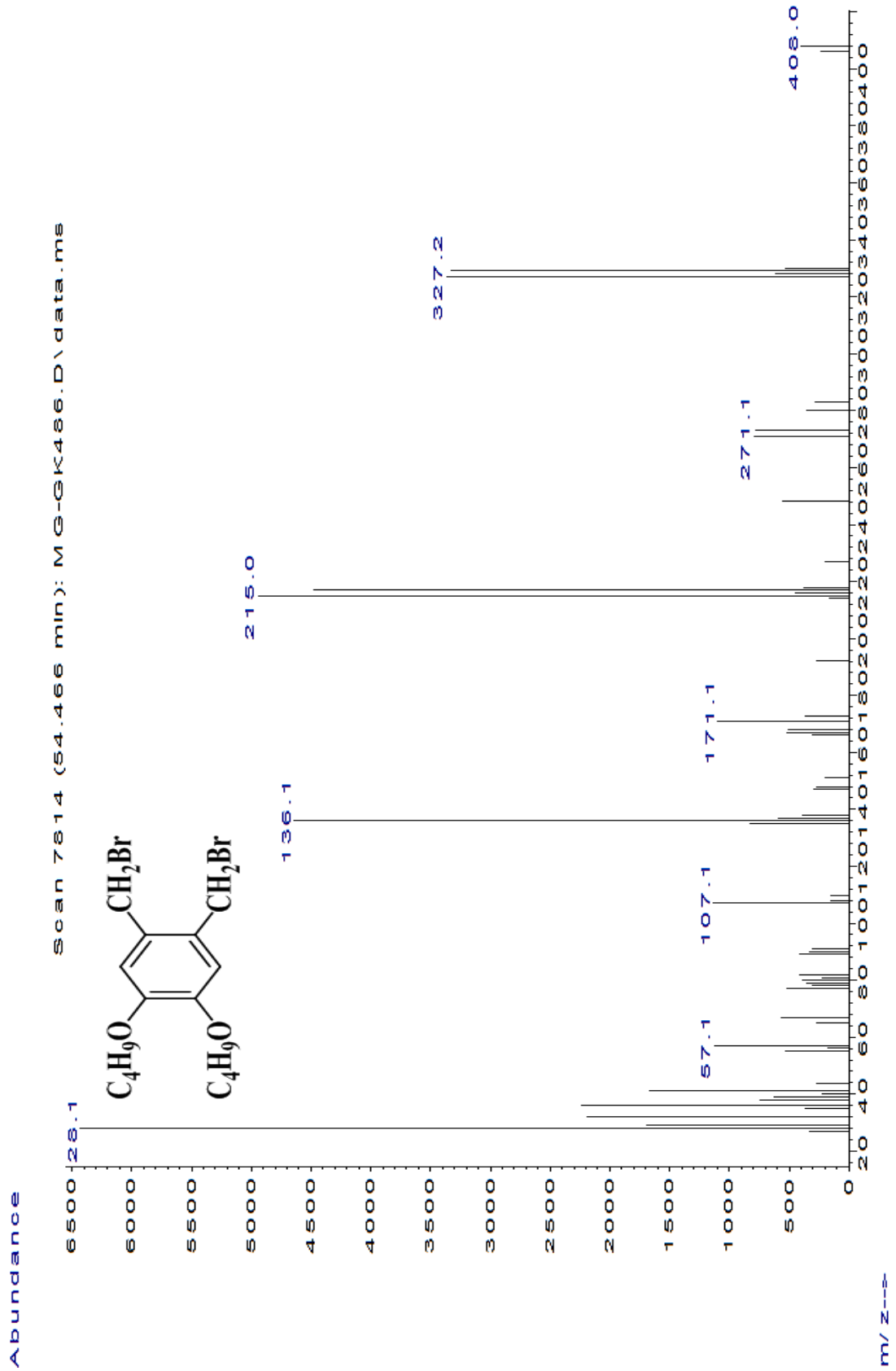
Ek 32 1,2-Dibütoksibenzenin Kütte Spektrumu



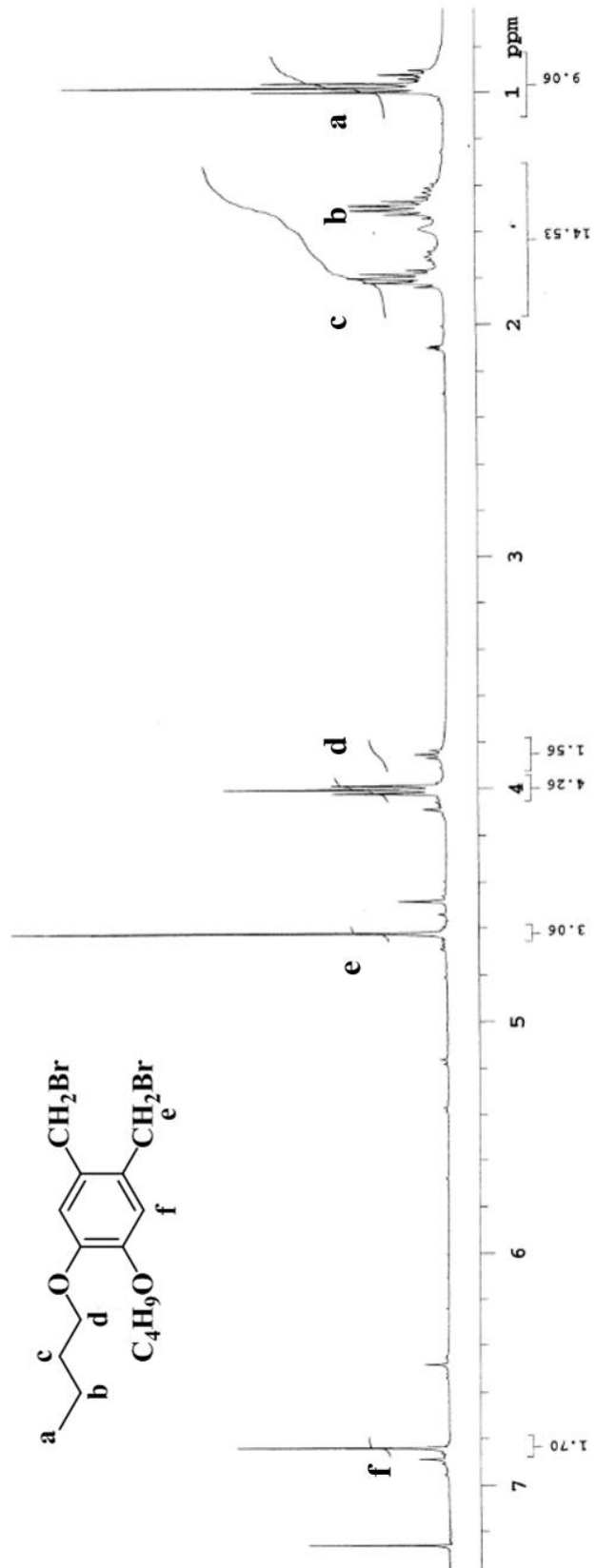
Ek 33 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin FT-IR Spektrumu



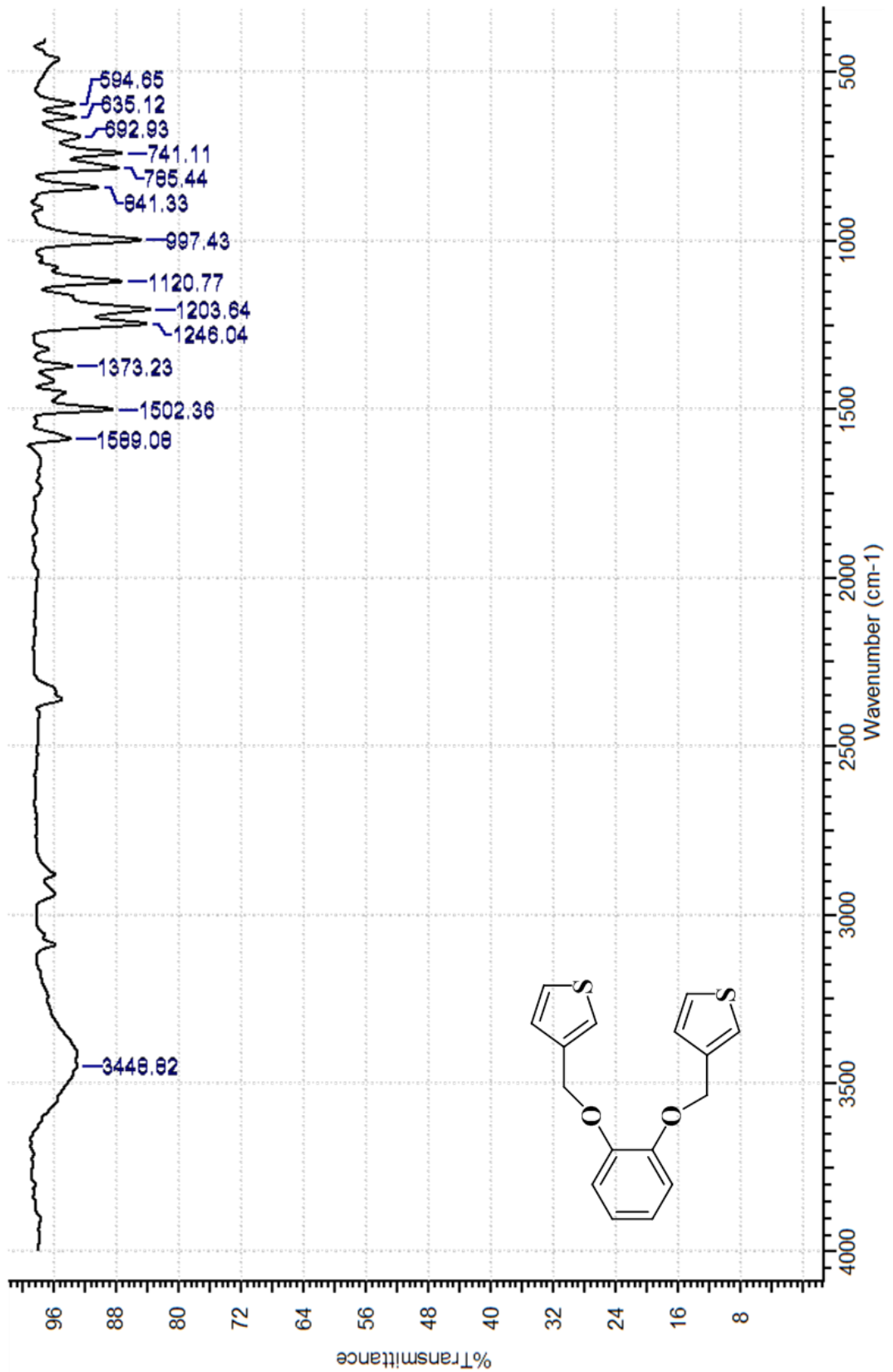
Ek 34 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin Kütle Spektrumu



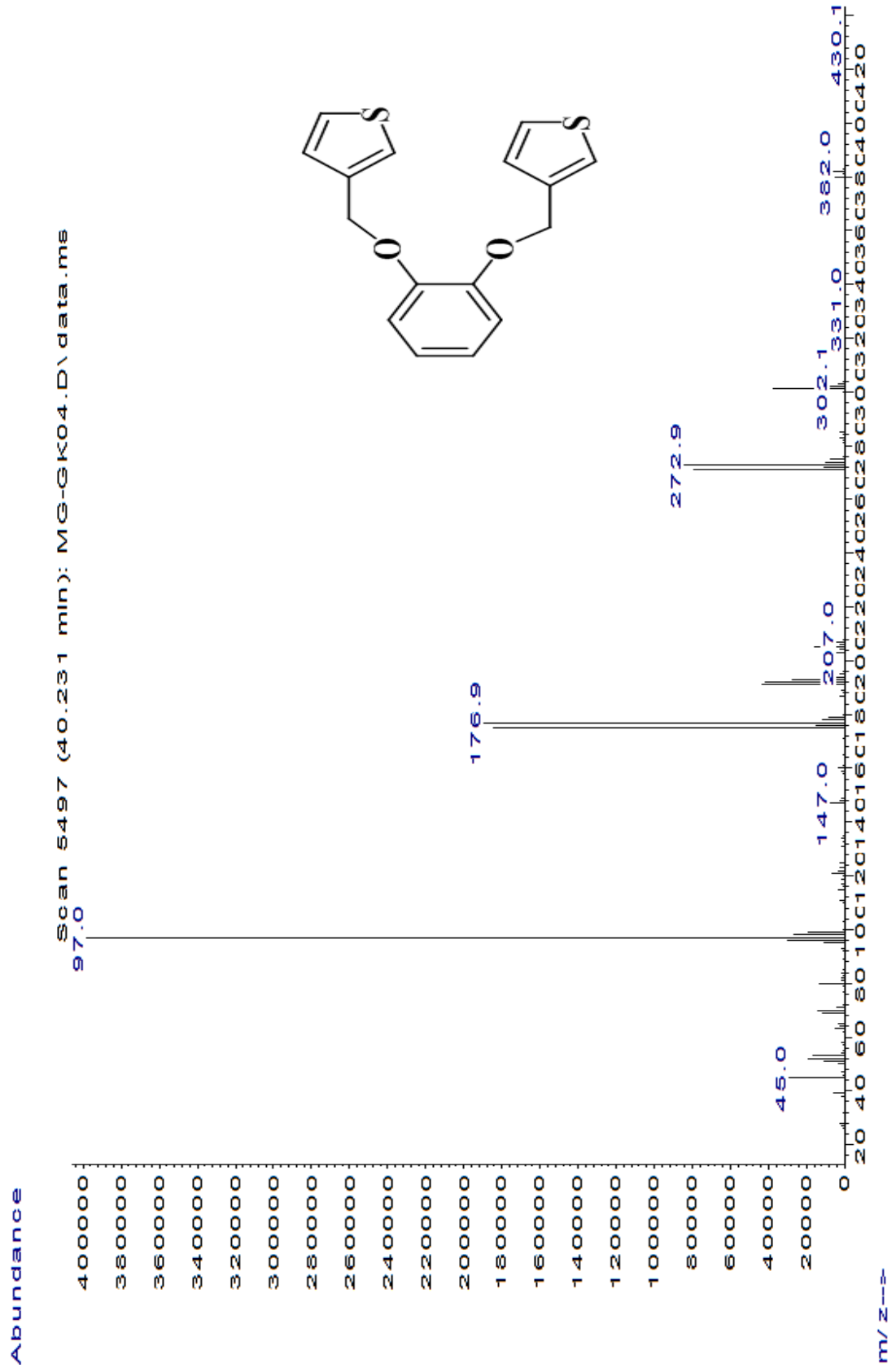
Ek 35 1,2-Bis(brommetil)-4,5-dibütoksibenzenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



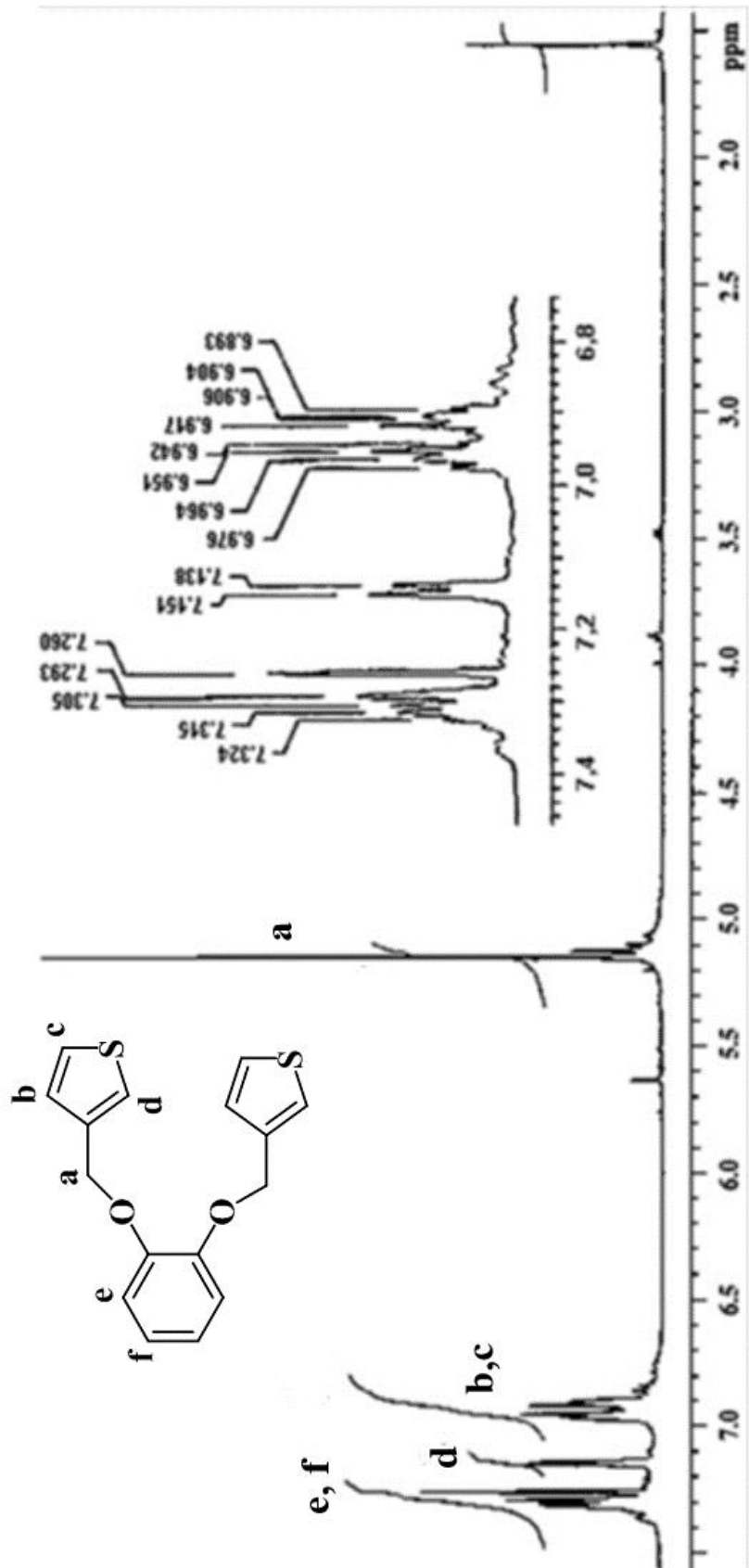
Ek 36 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin FT-IR Spektrumu



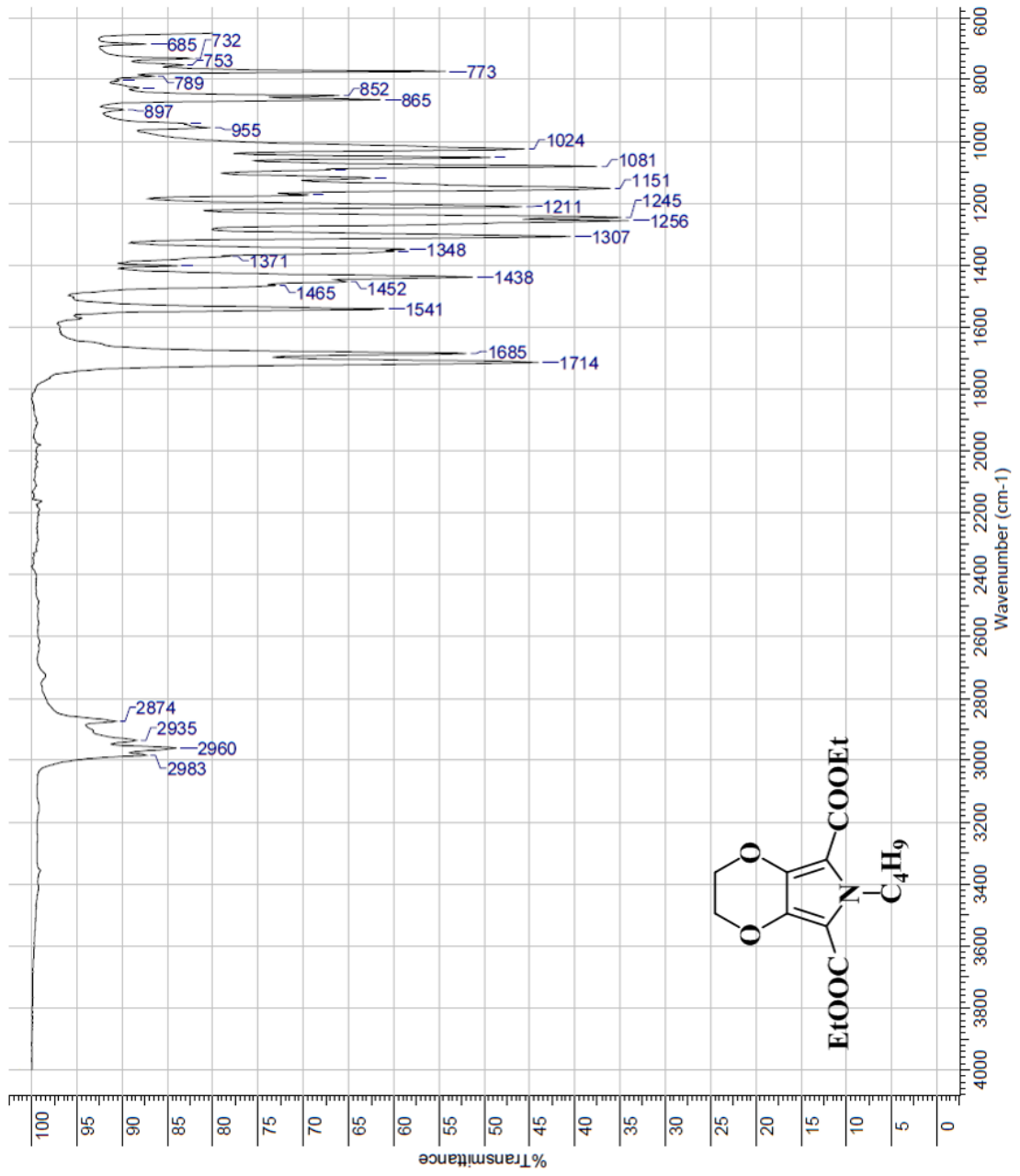
Ek 37 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin Kütle Spektrumu



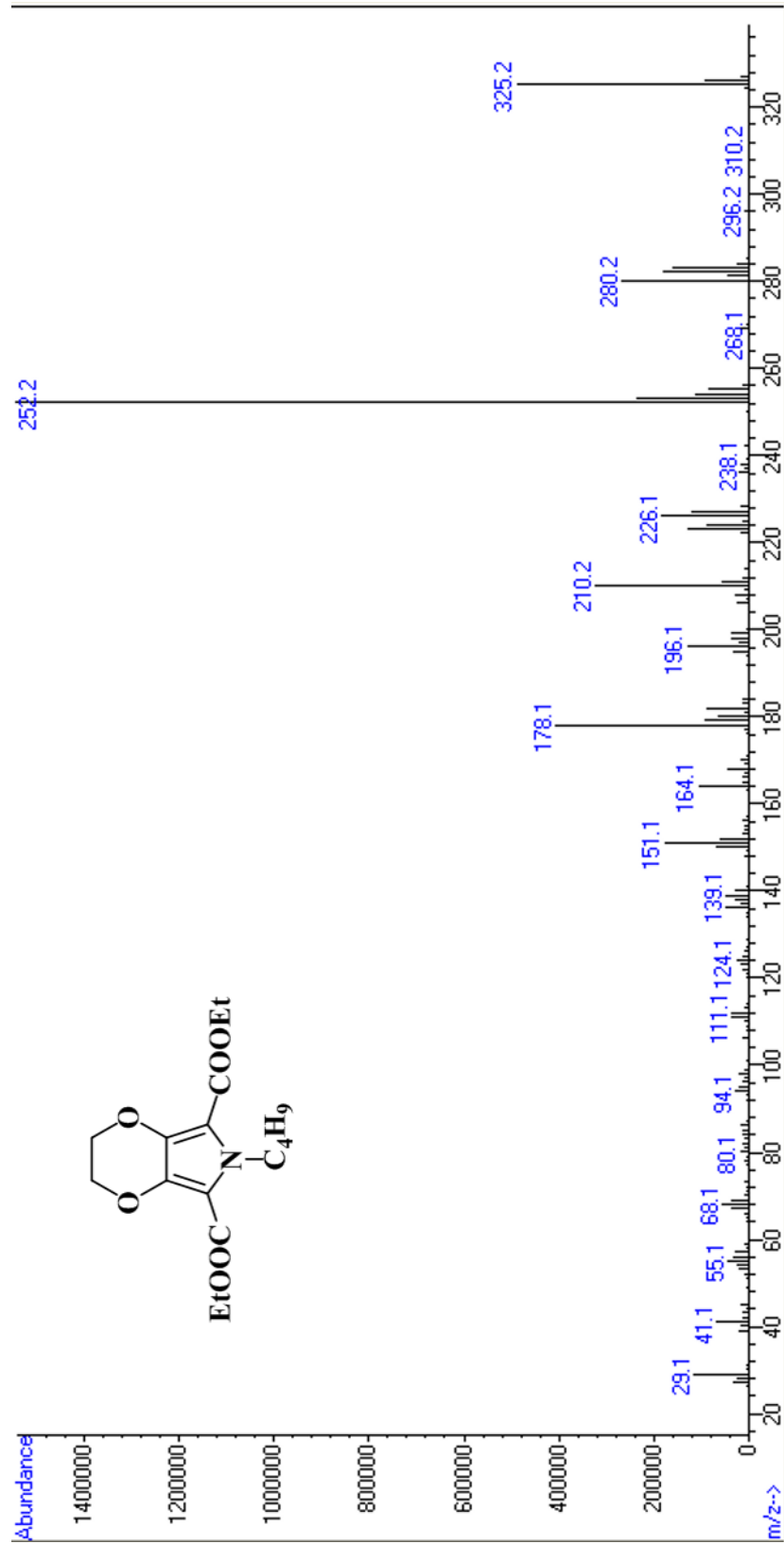
Ek 38 1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



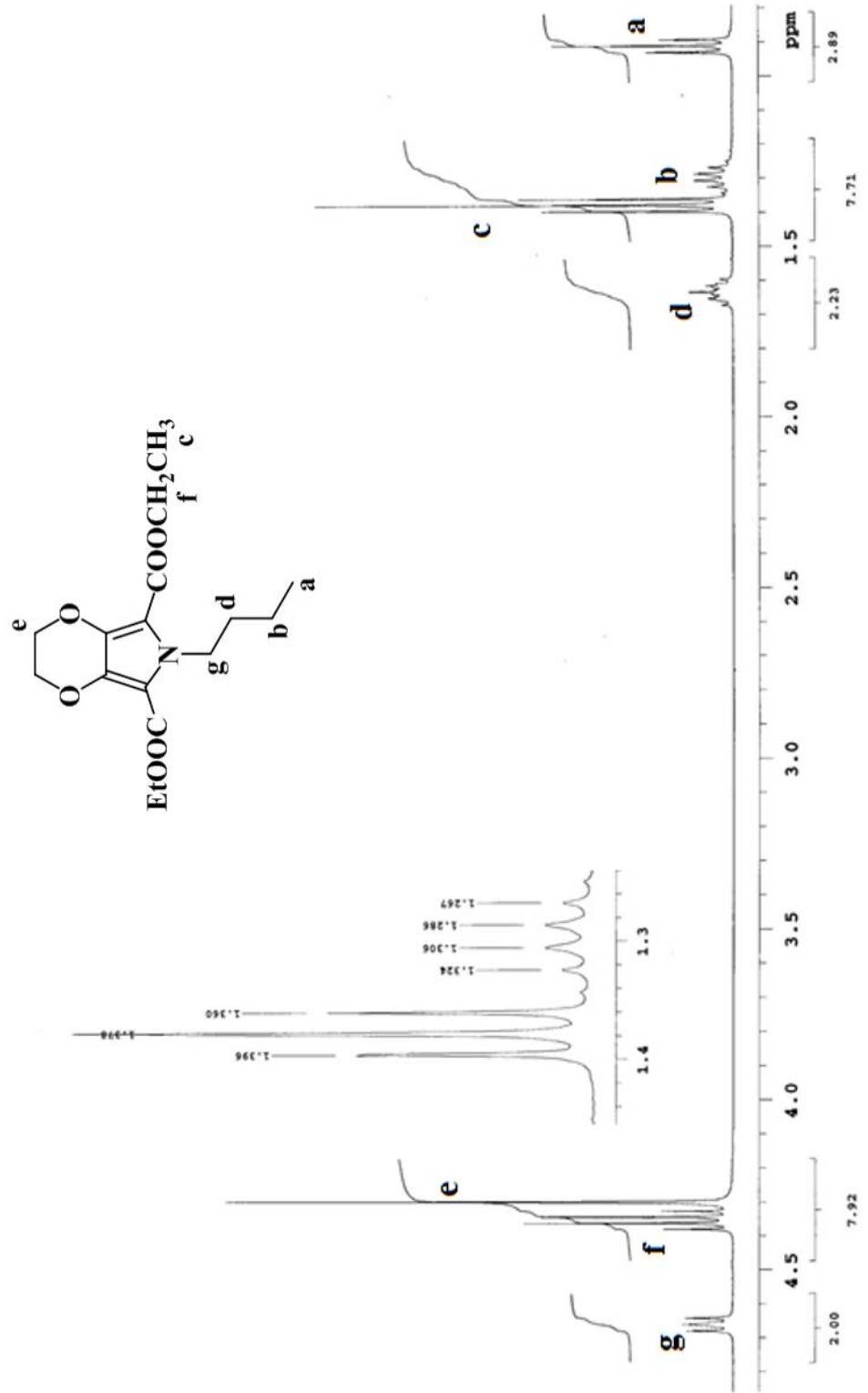
Ek 39 Dietyl 6-bütül-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



Ek 40 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın Kütle Spektrumu

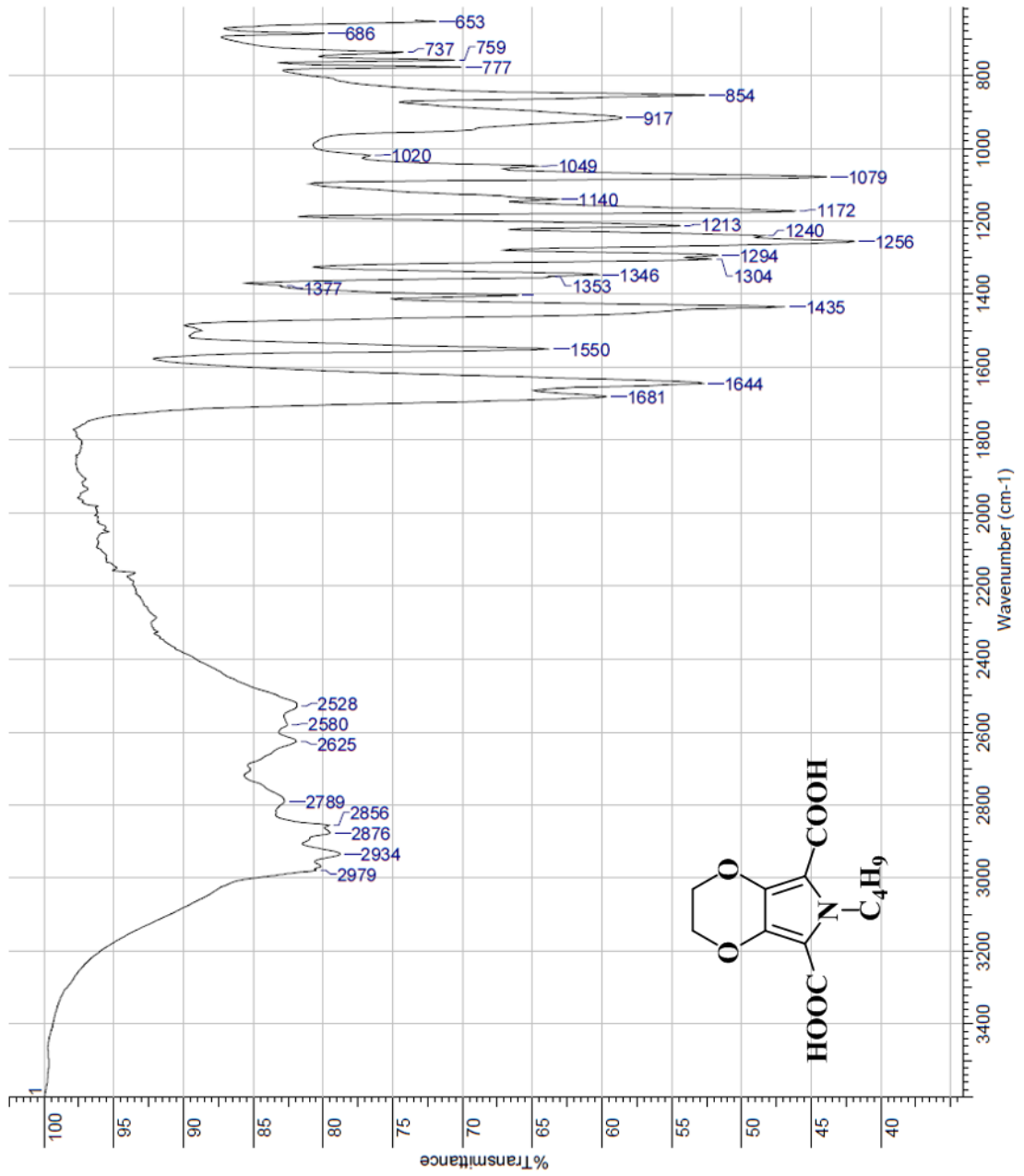


Ek 41 Dietil 6-bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu

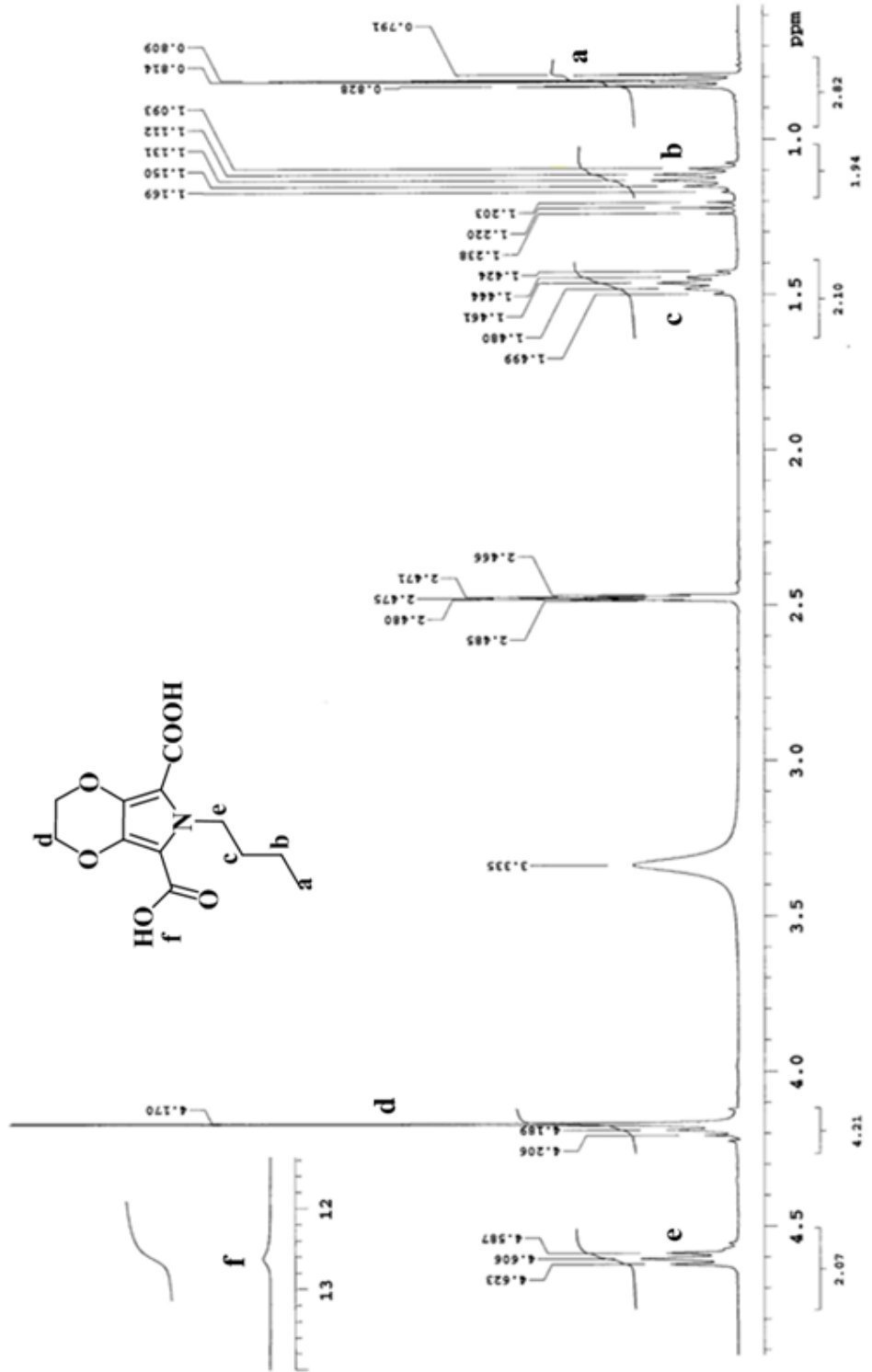


Ek 42 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın Spektrumu

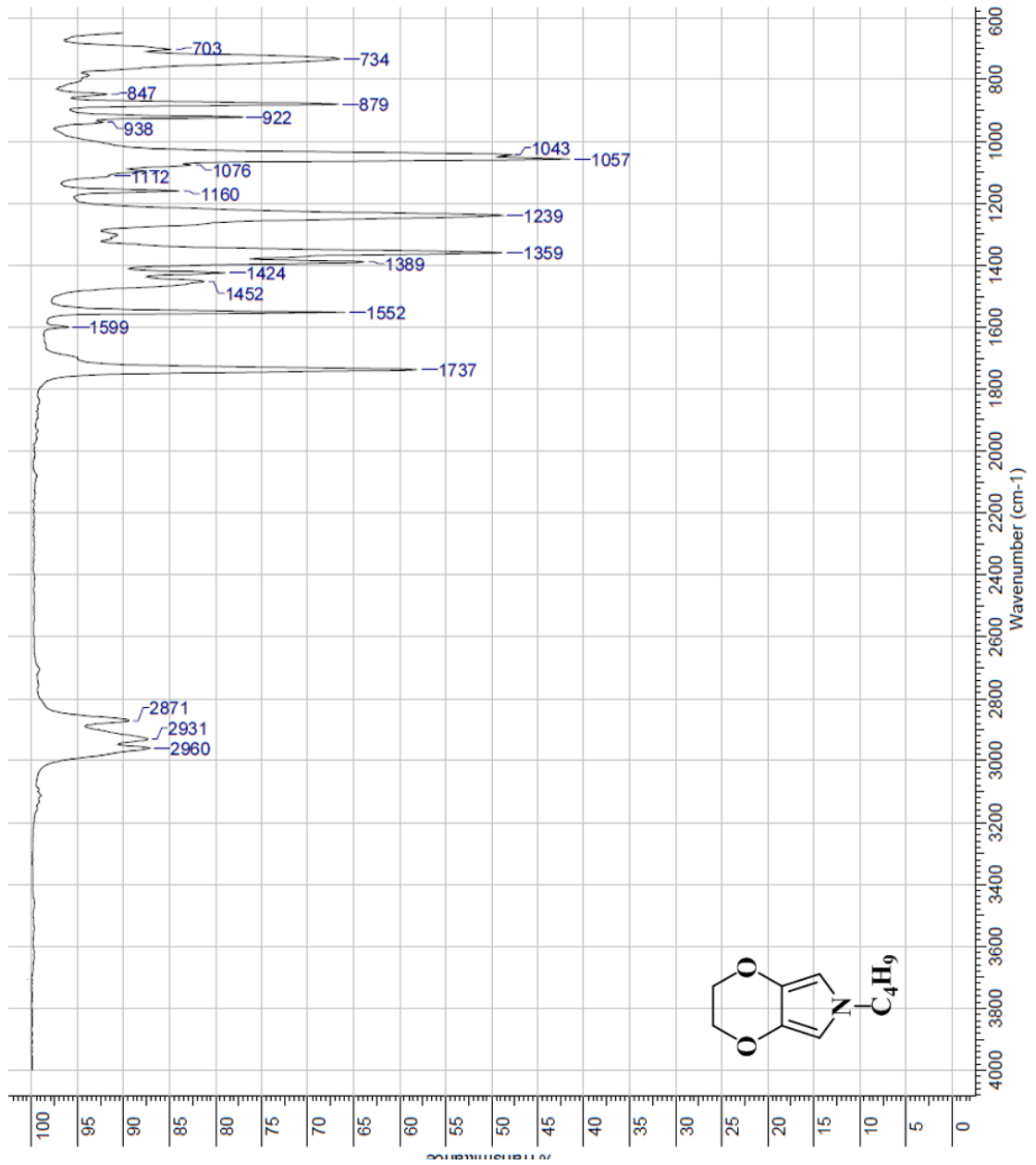
FT-IR



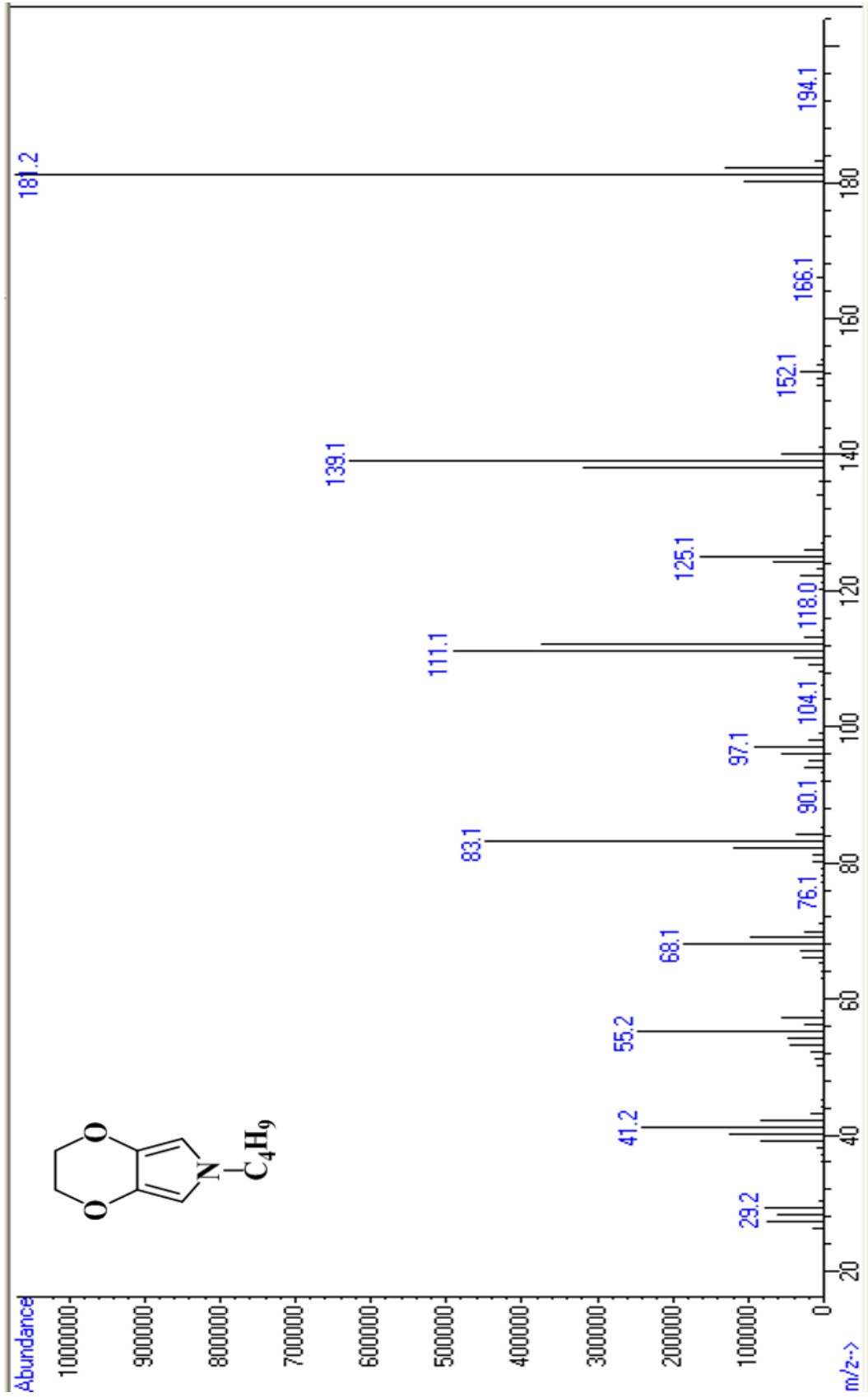
Ek 43 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-5,7-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



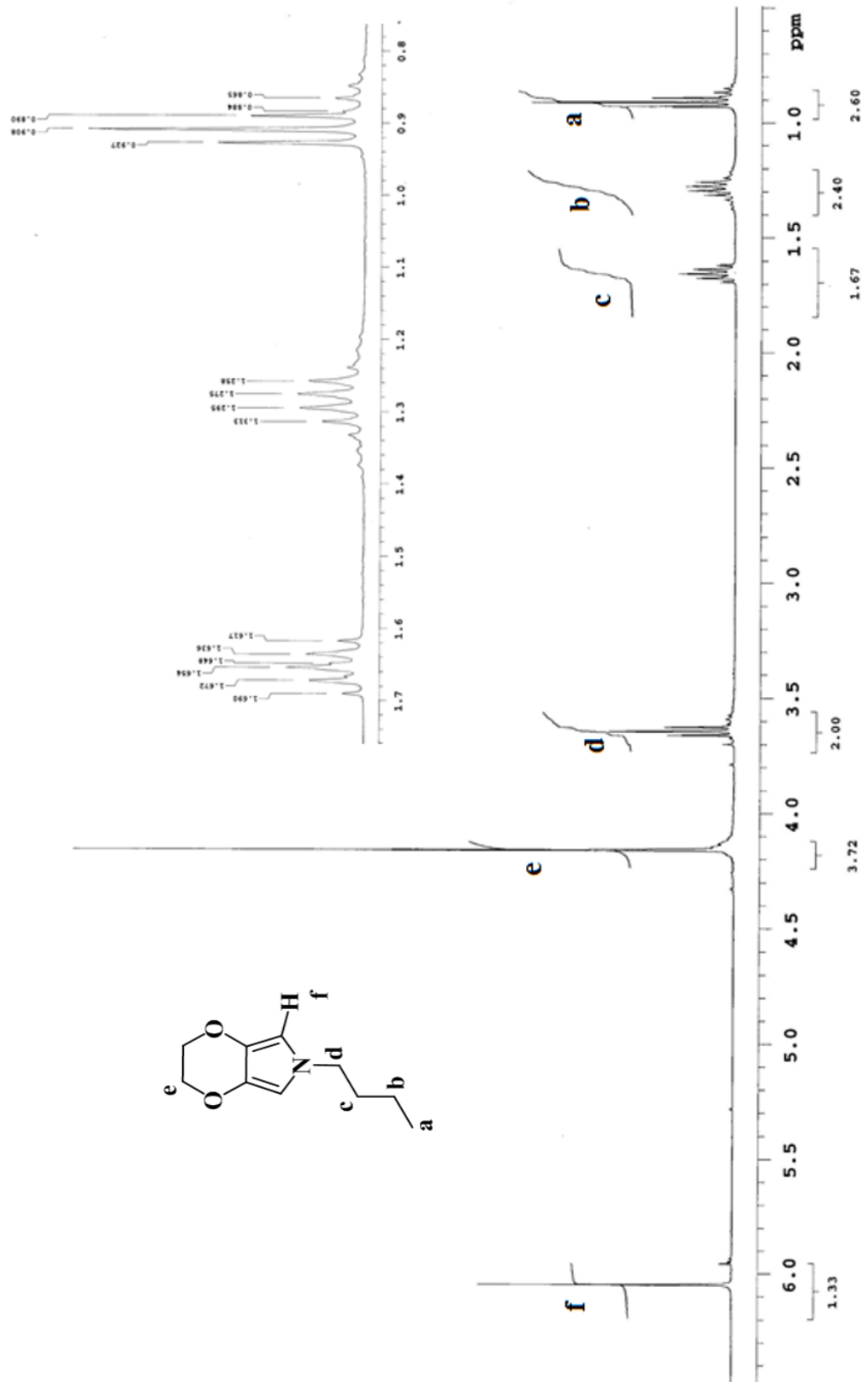
Ek 44 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



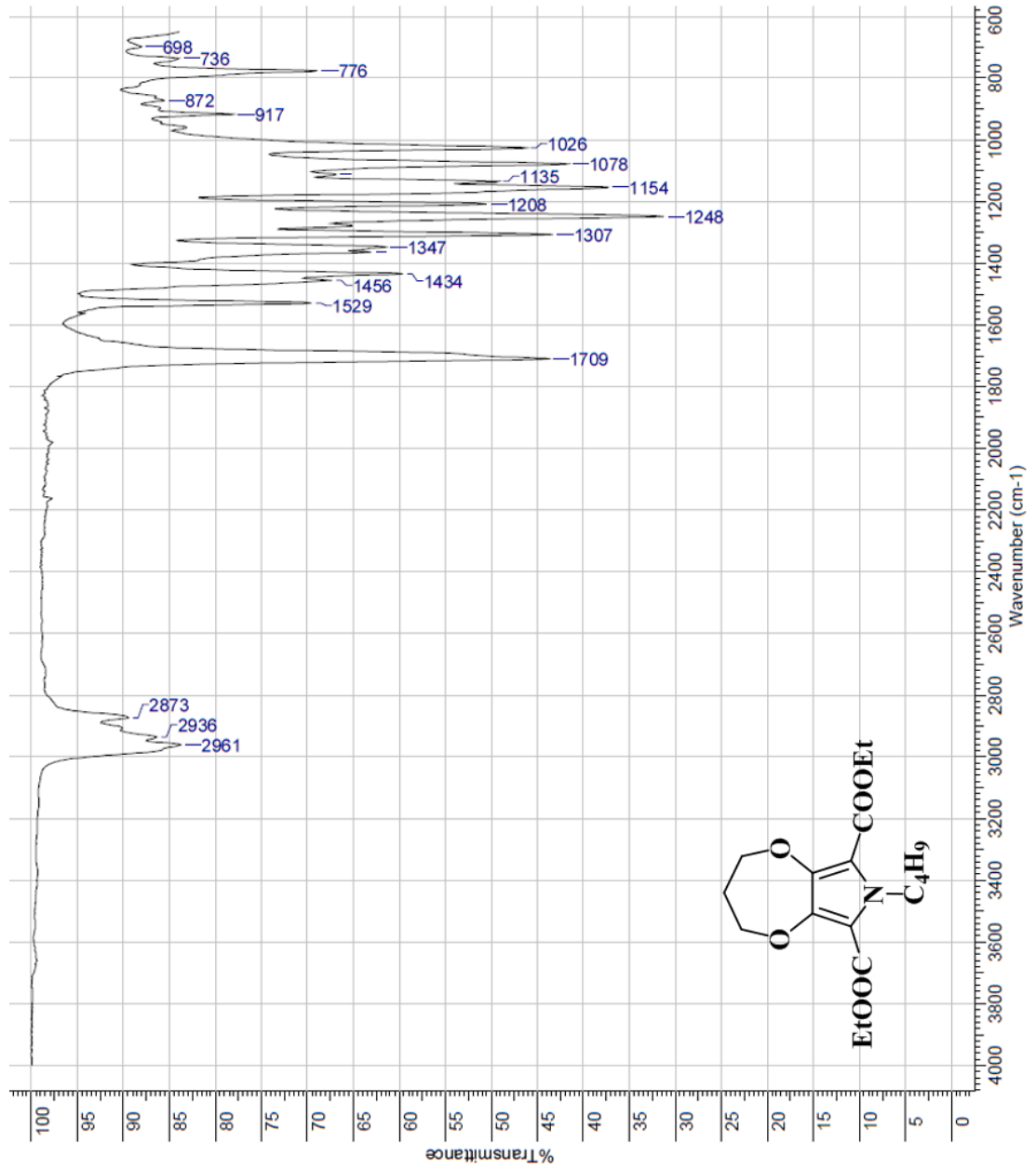
Ek 45 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün Kütle Spektromu



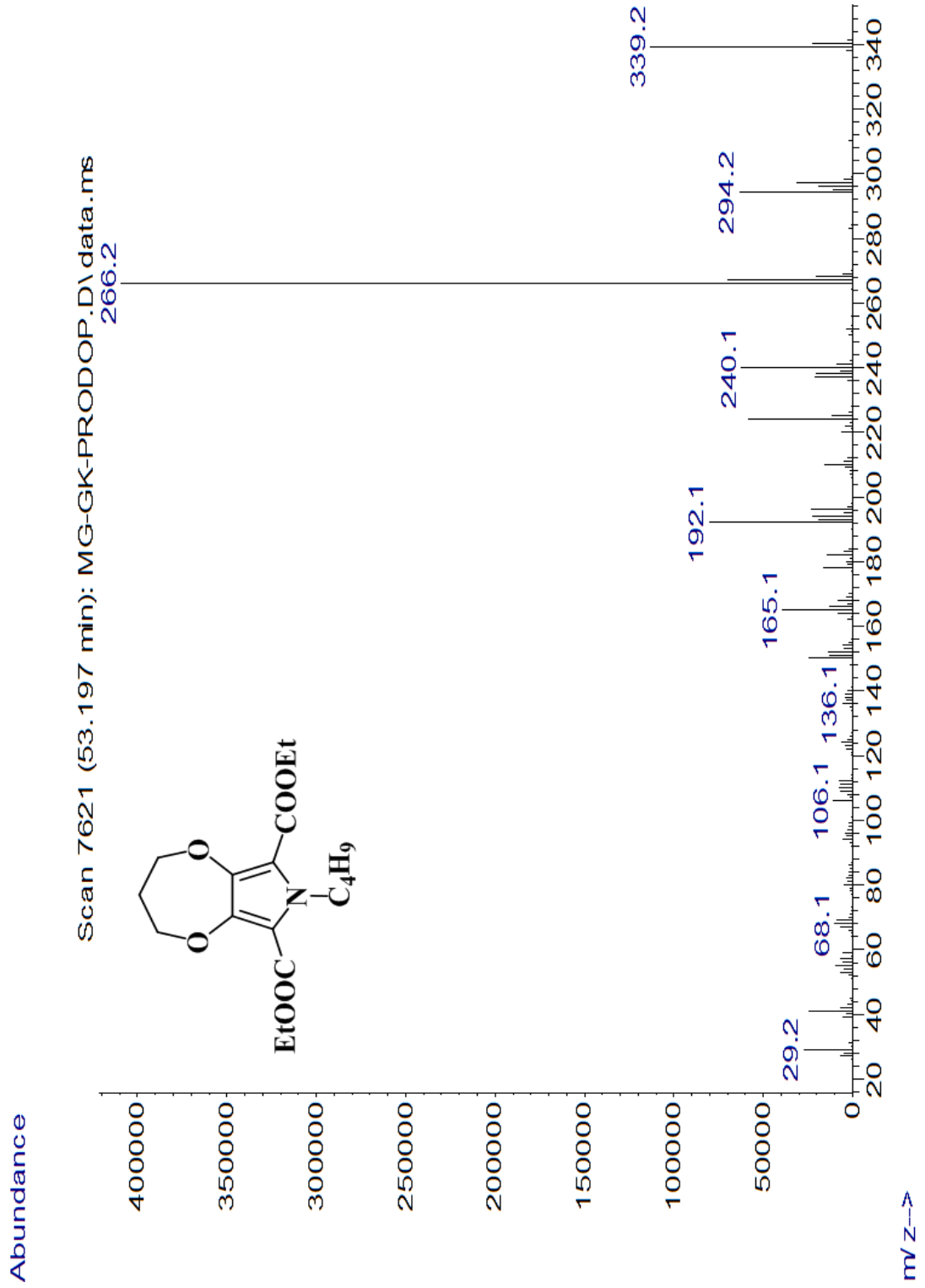
Ek 46 6-Bütil-2,3-dihidro-6H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirolün ^1H -NMR Spektrumu



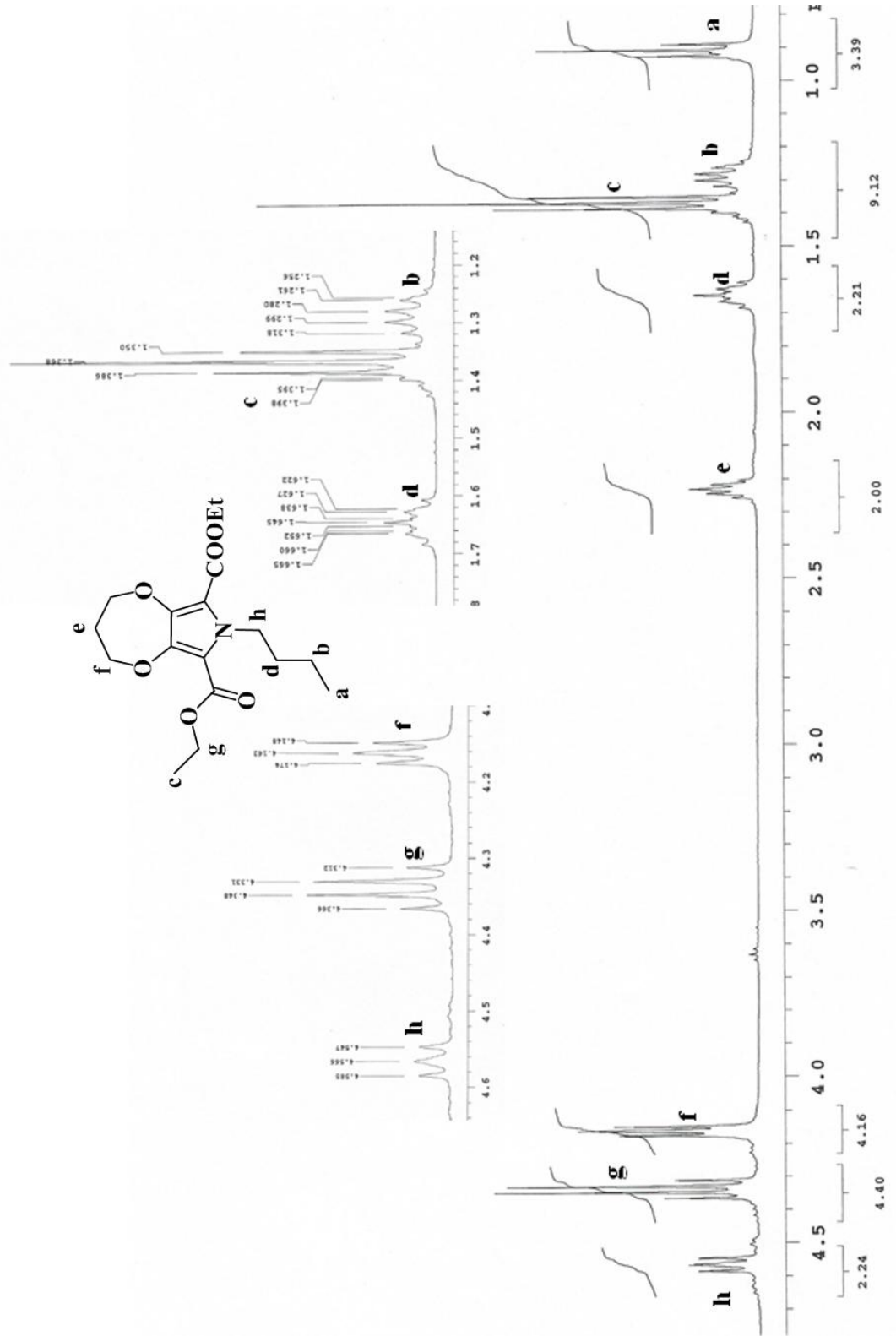
Ek 47 Dietyl 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



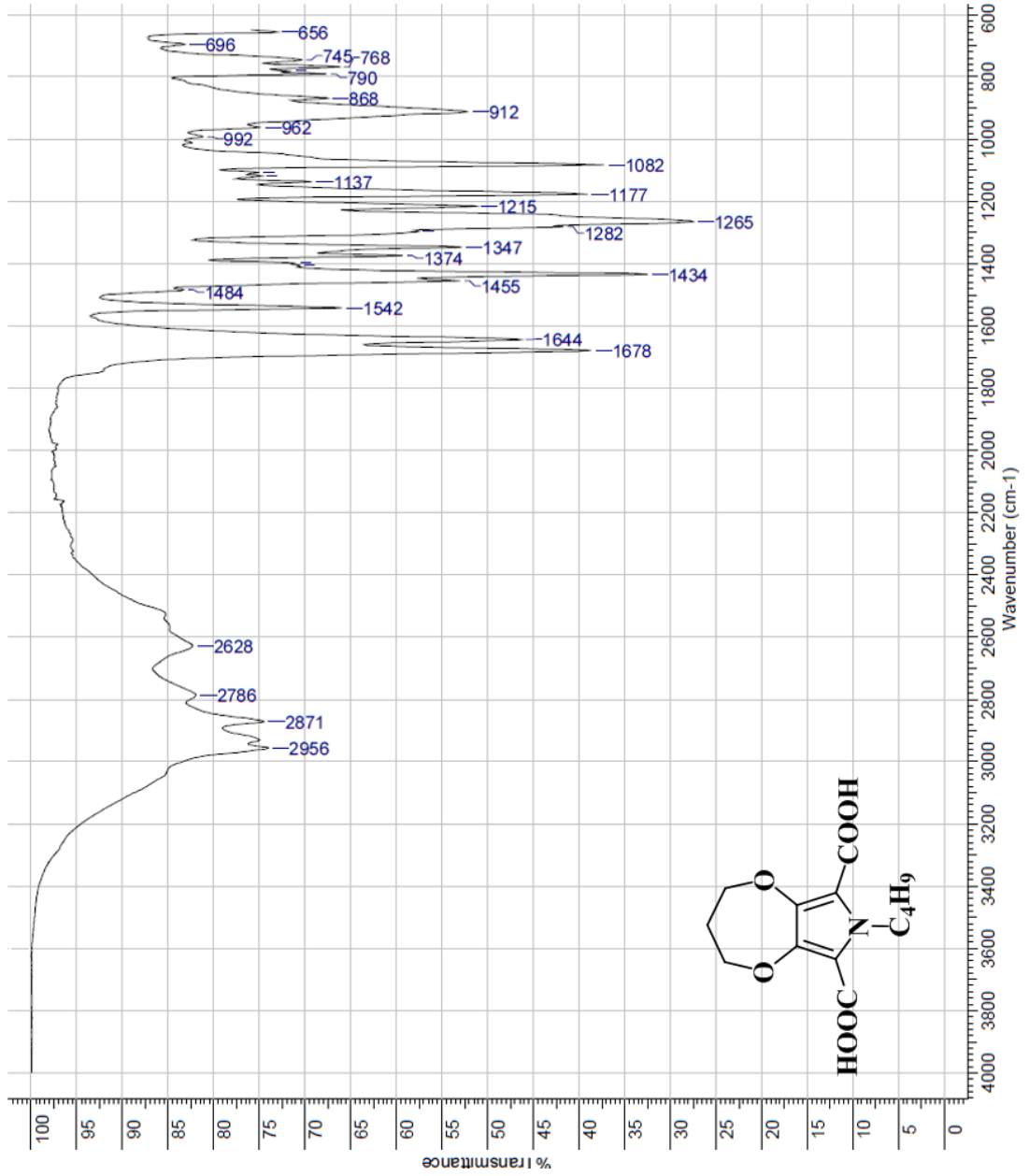
Ek 48 Dietil 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



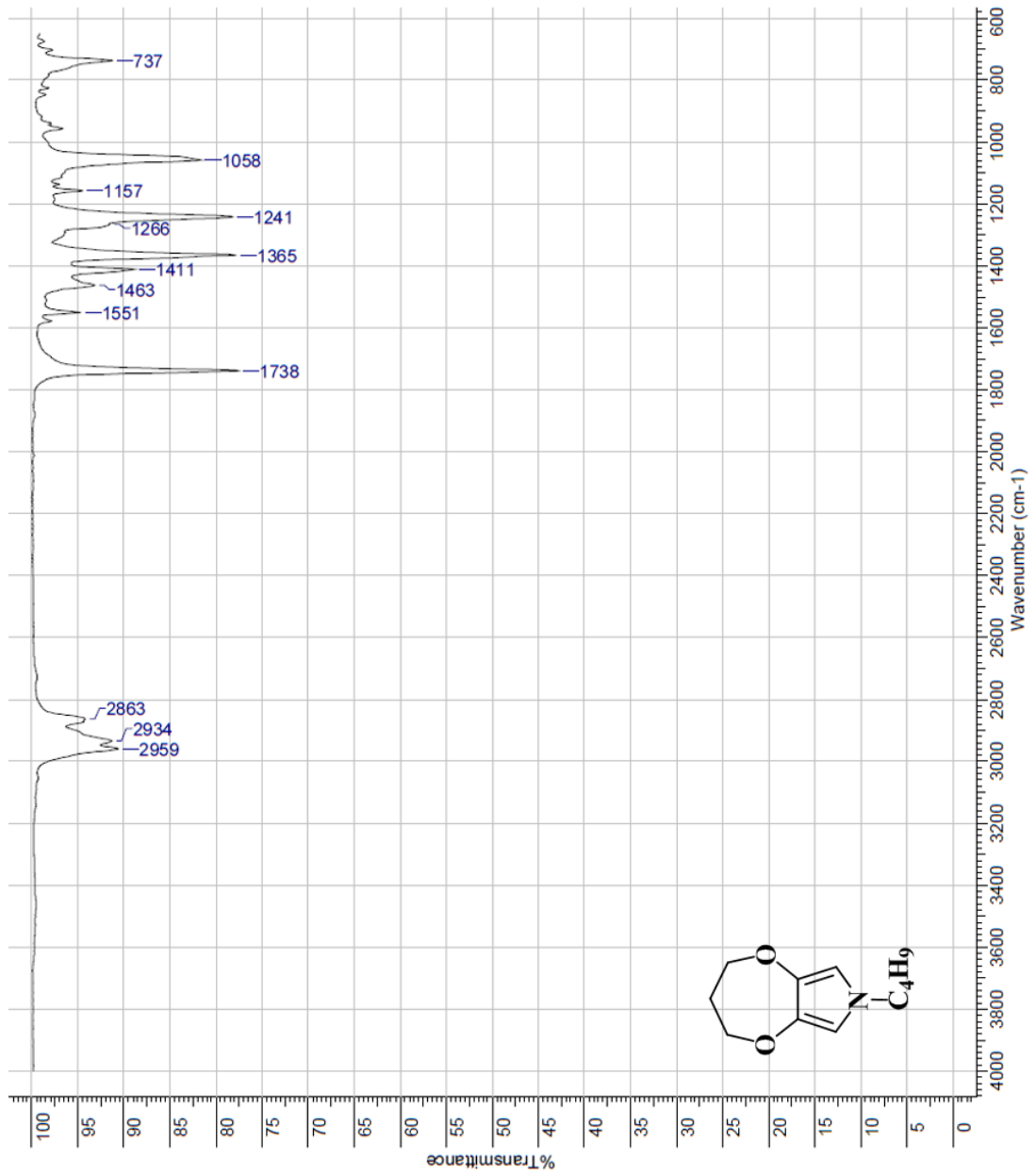
Ek 49 Dietyl 7-bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilatın 1H-NMR Spektrumu



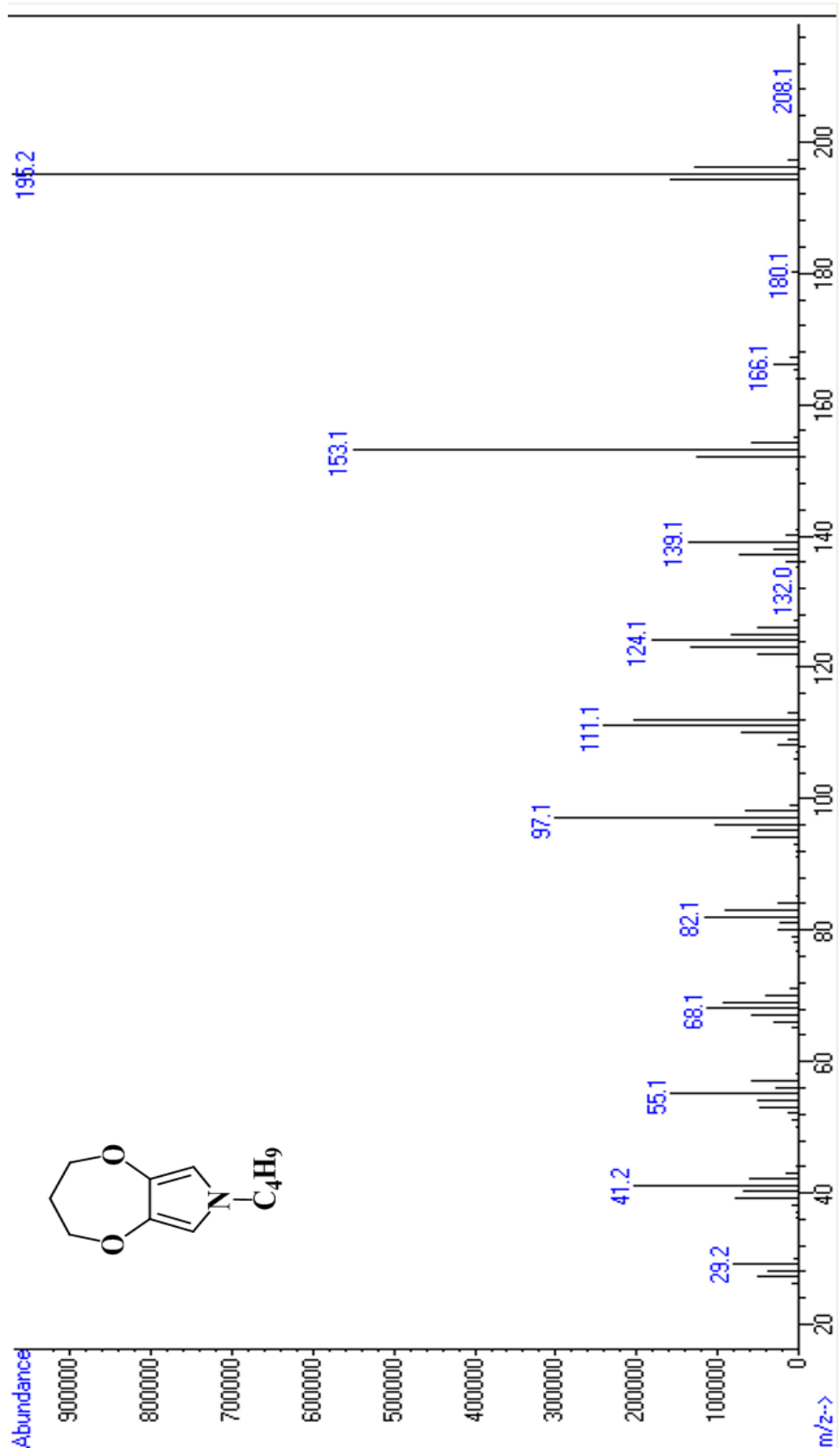
Ek 50 7-Bütil-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirol-6,8-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



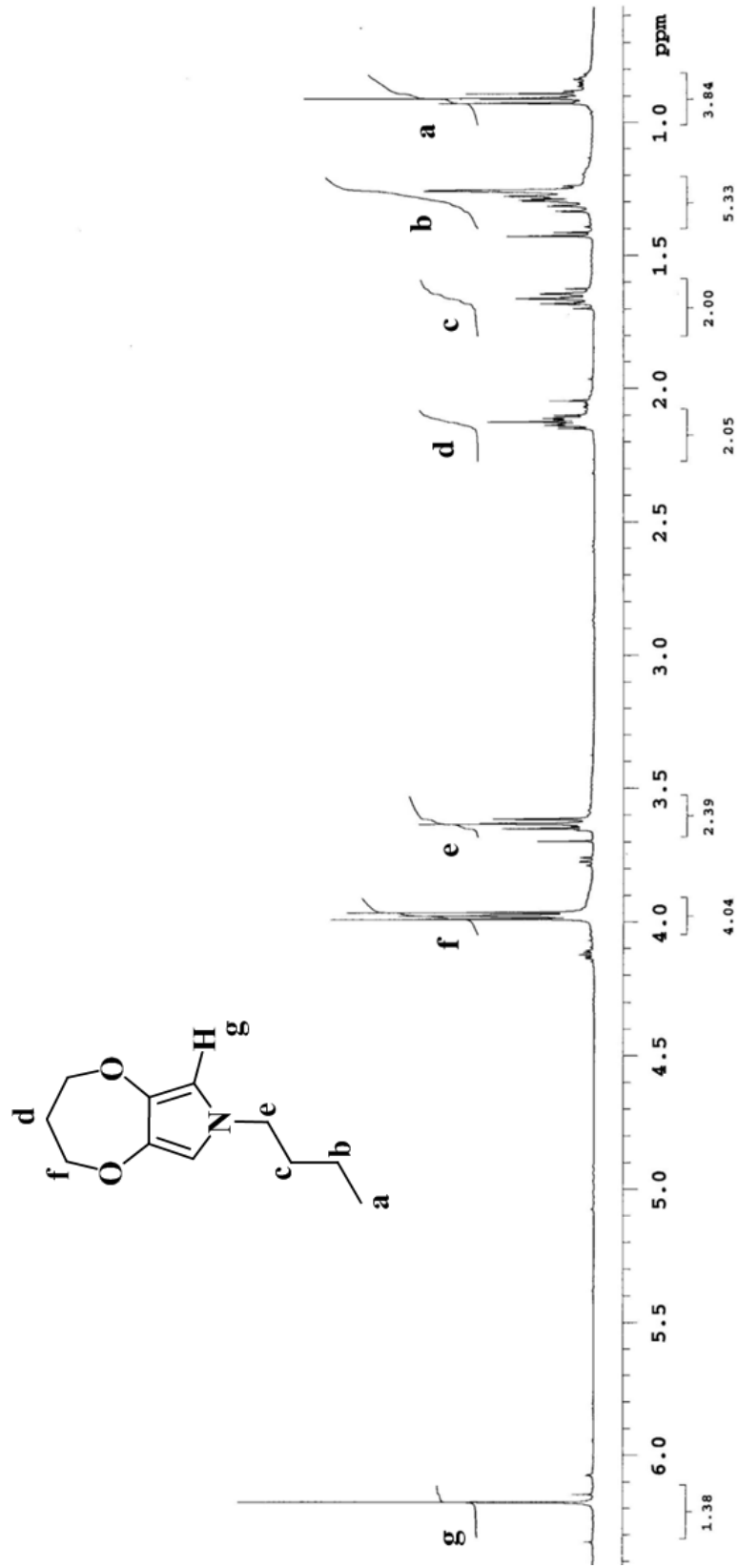
Ek 51 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



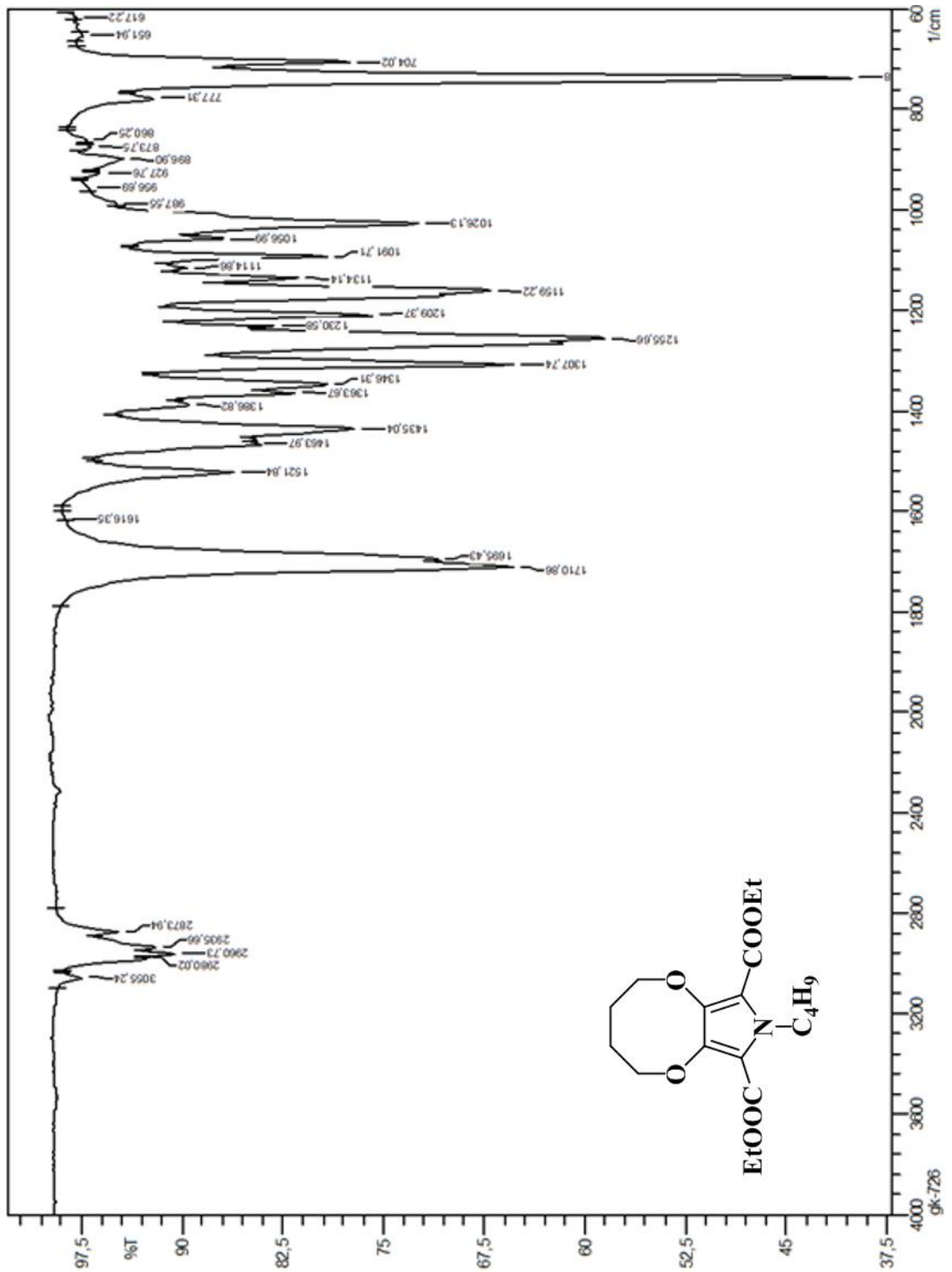
Ek 52 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu



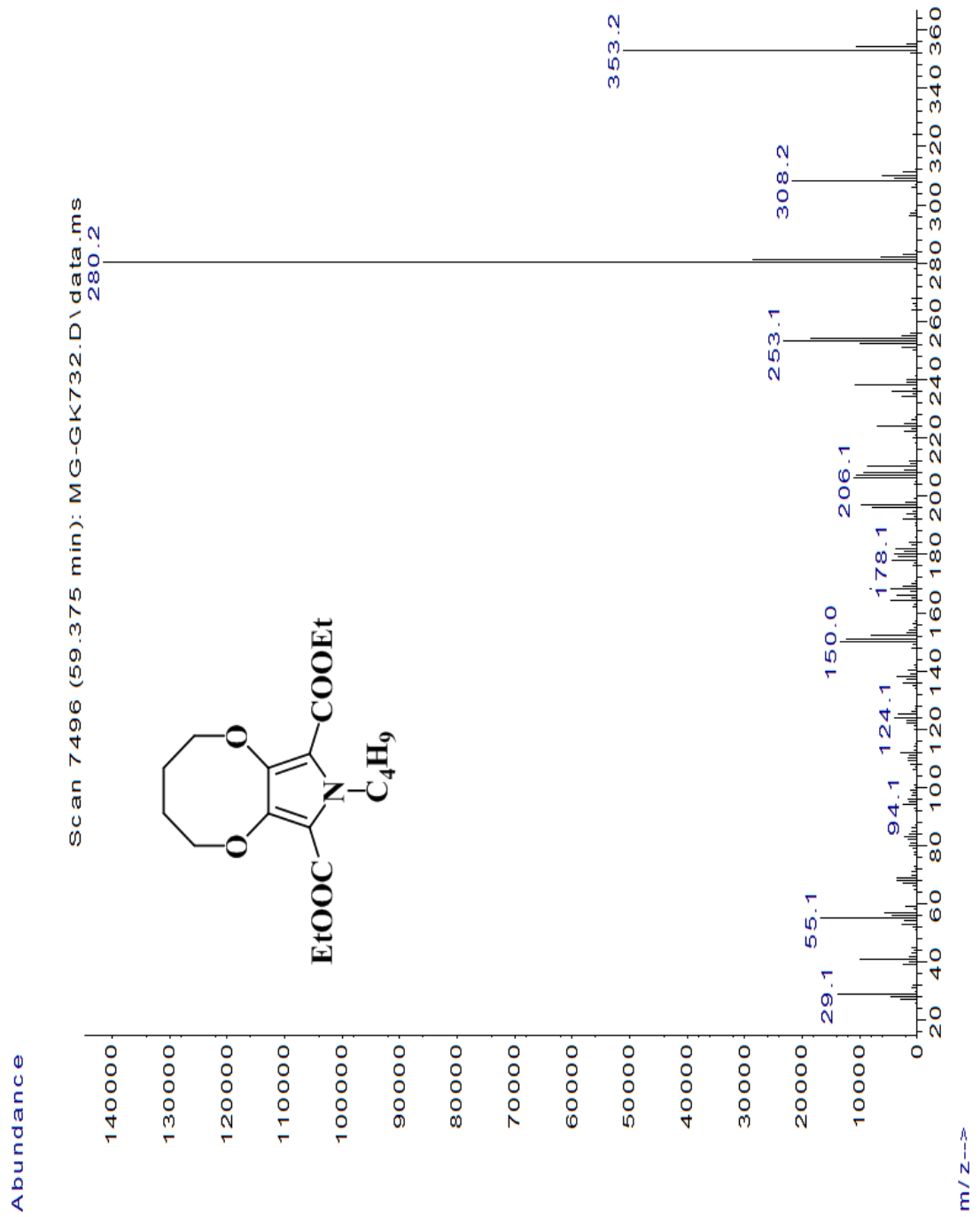
Ek 53 7-Bütül-3,4-dihidro-2H-7H-[1,4]dioksepino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu



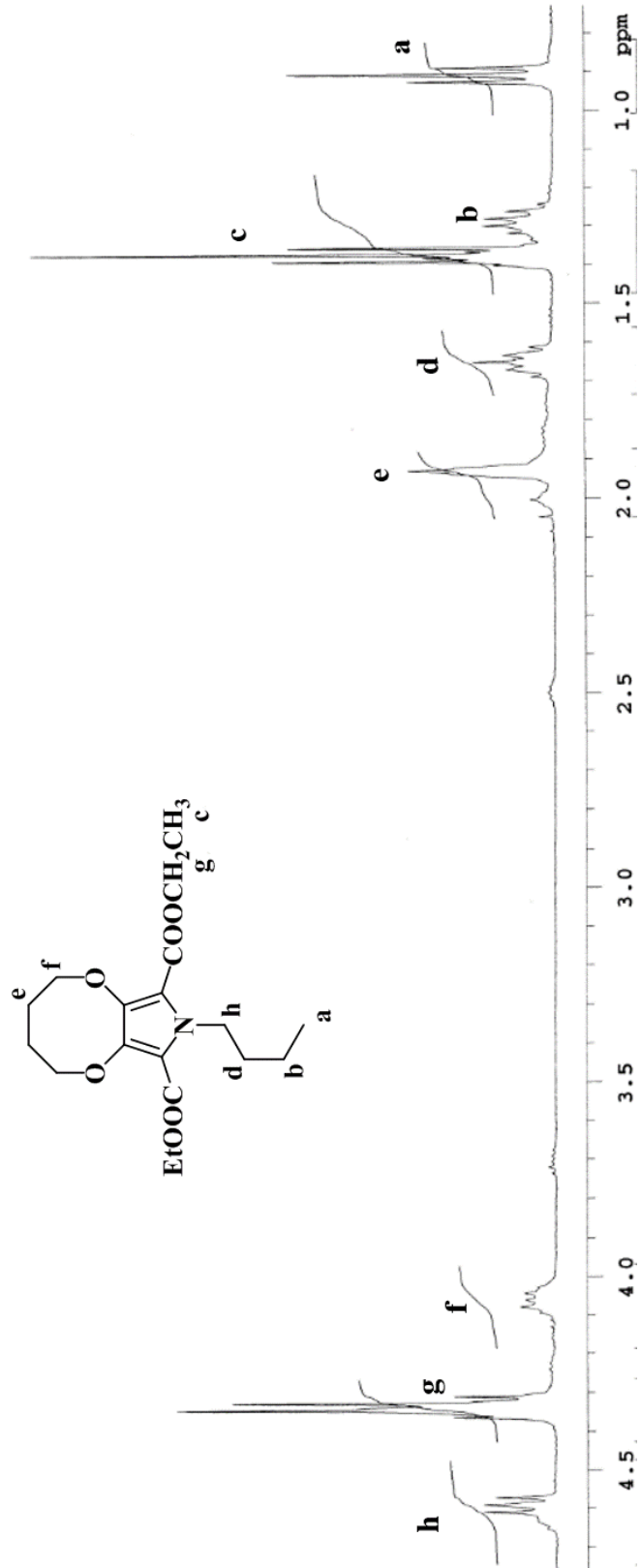
Ek 54 Diethyl 8-bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



Ek 55 Dietil 8-bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın Kütle Spektromu

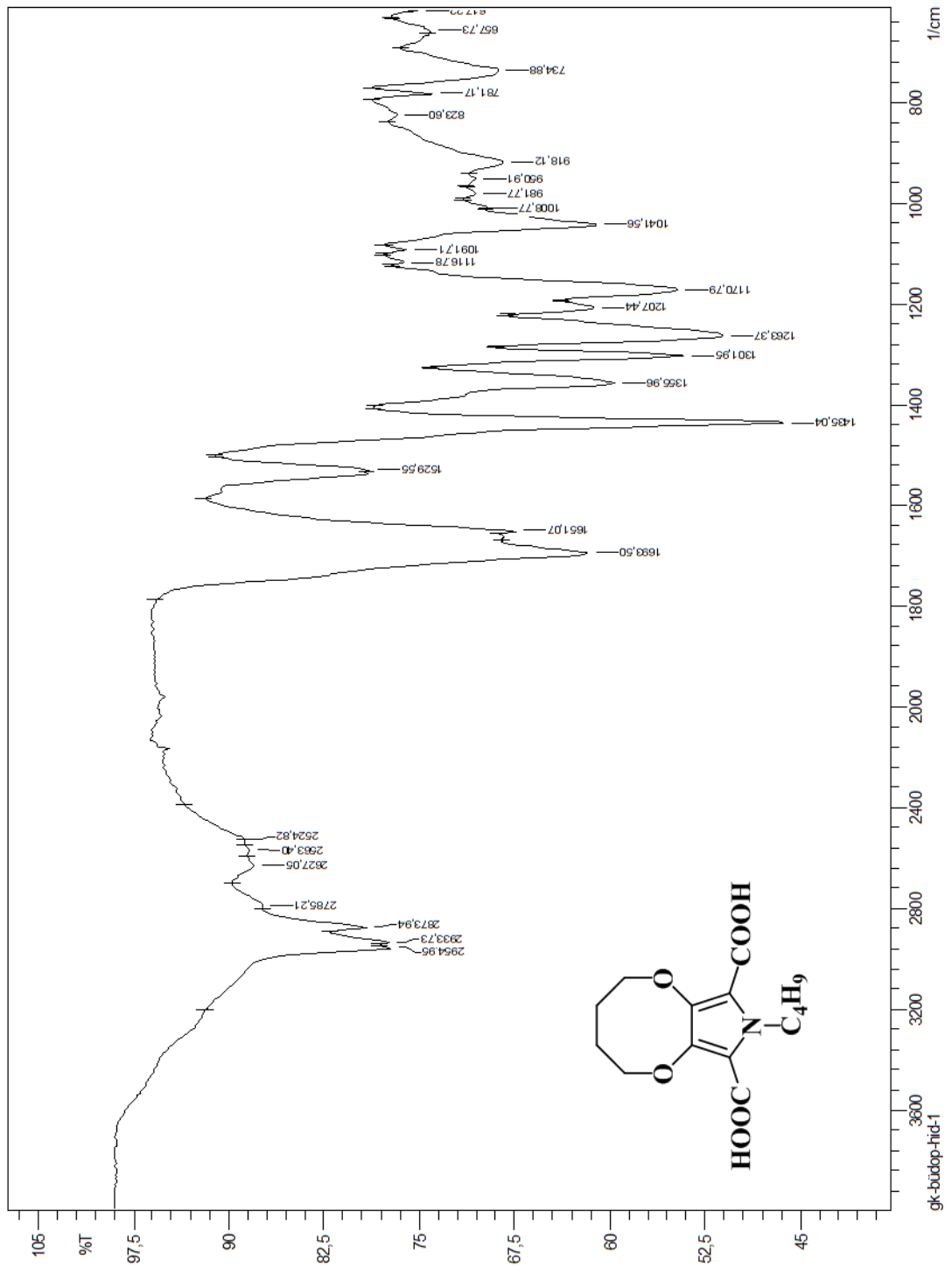


Ek 56 Dietil 8-bütül-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2,3-c]pirol-7,9-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

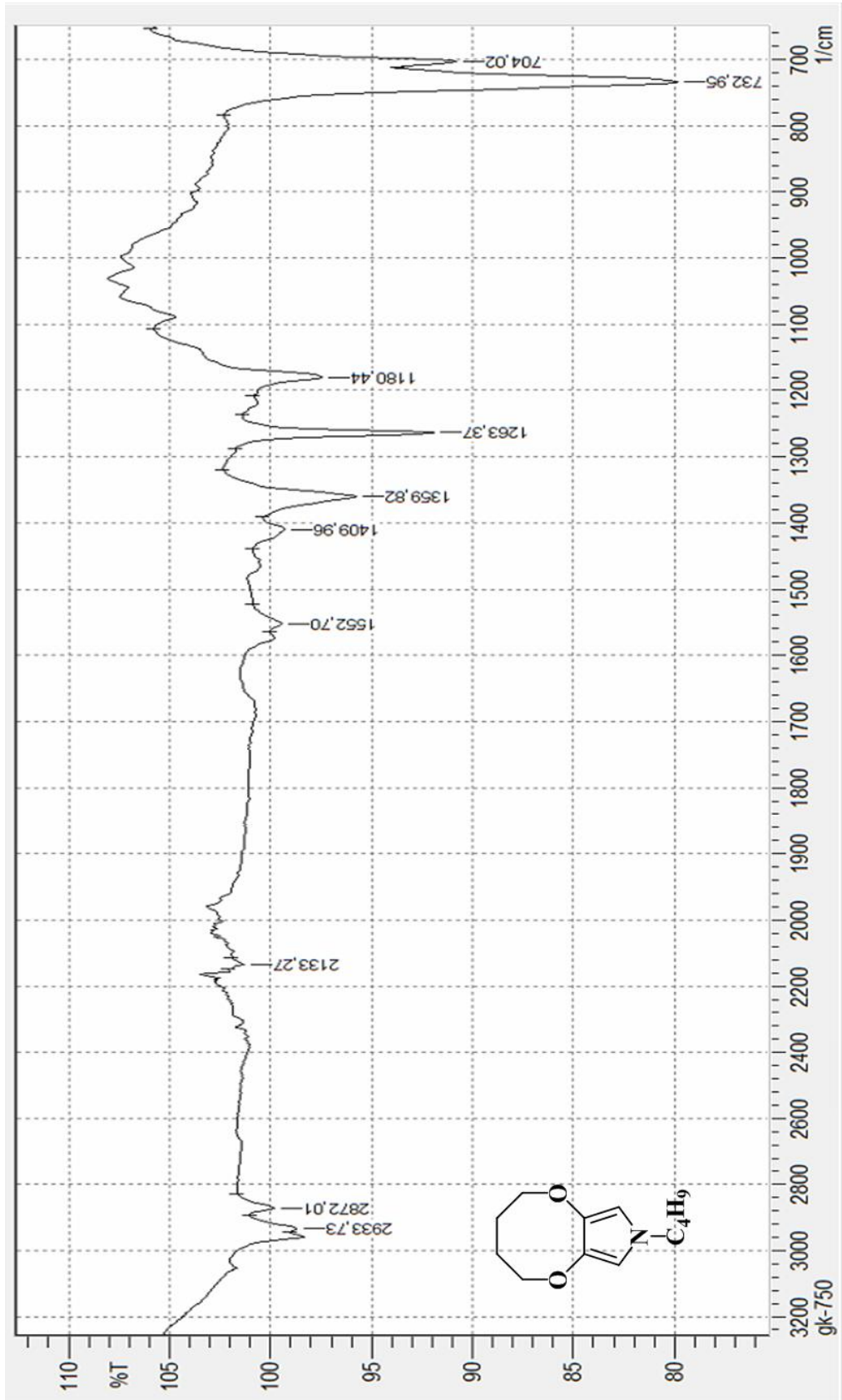


Ek 57 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahidro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirol-7,9-
asitin FT-IR Spektrumu

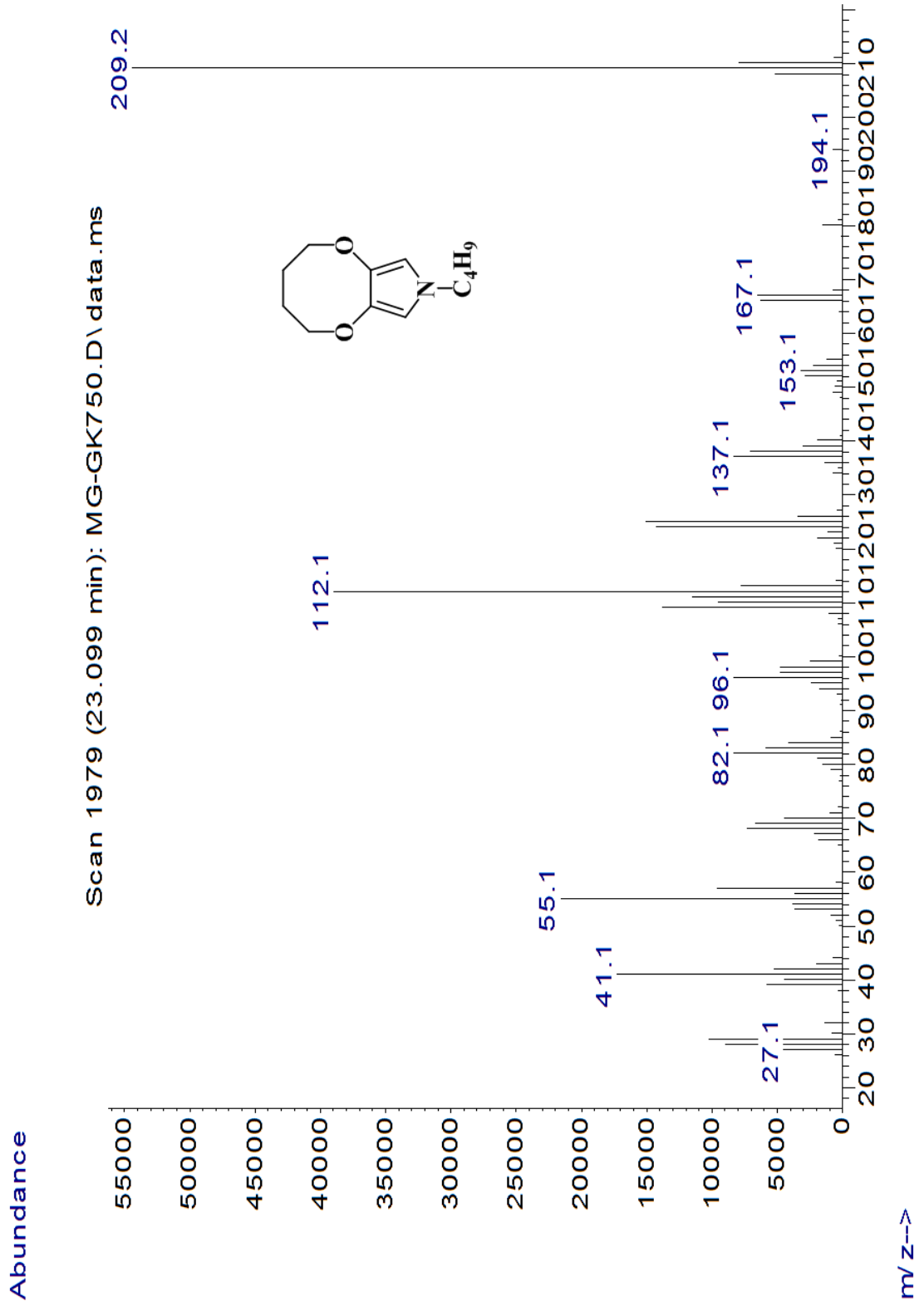
dikarboksilik



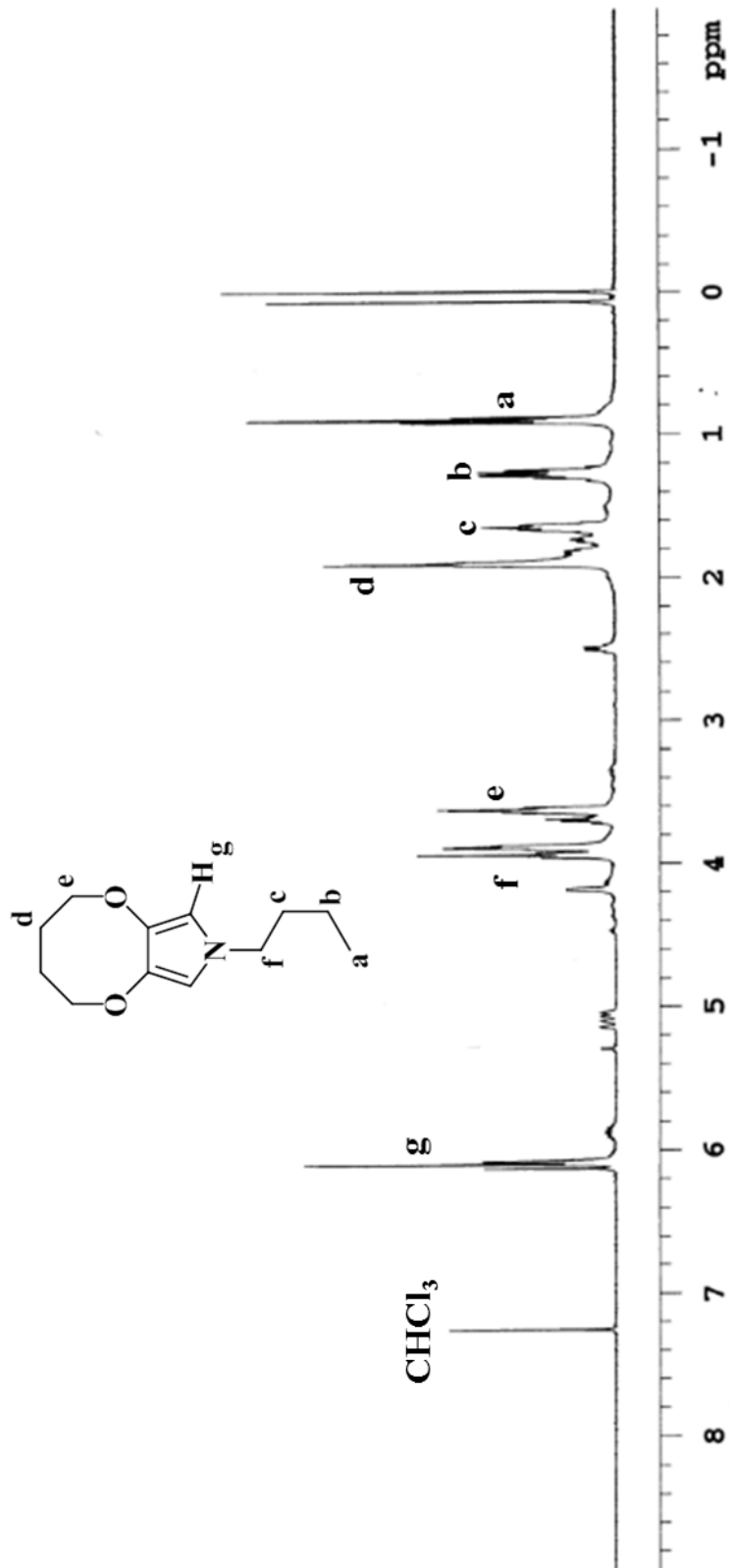
Ek 58 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahydro-2H-[1,4]dioksoino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



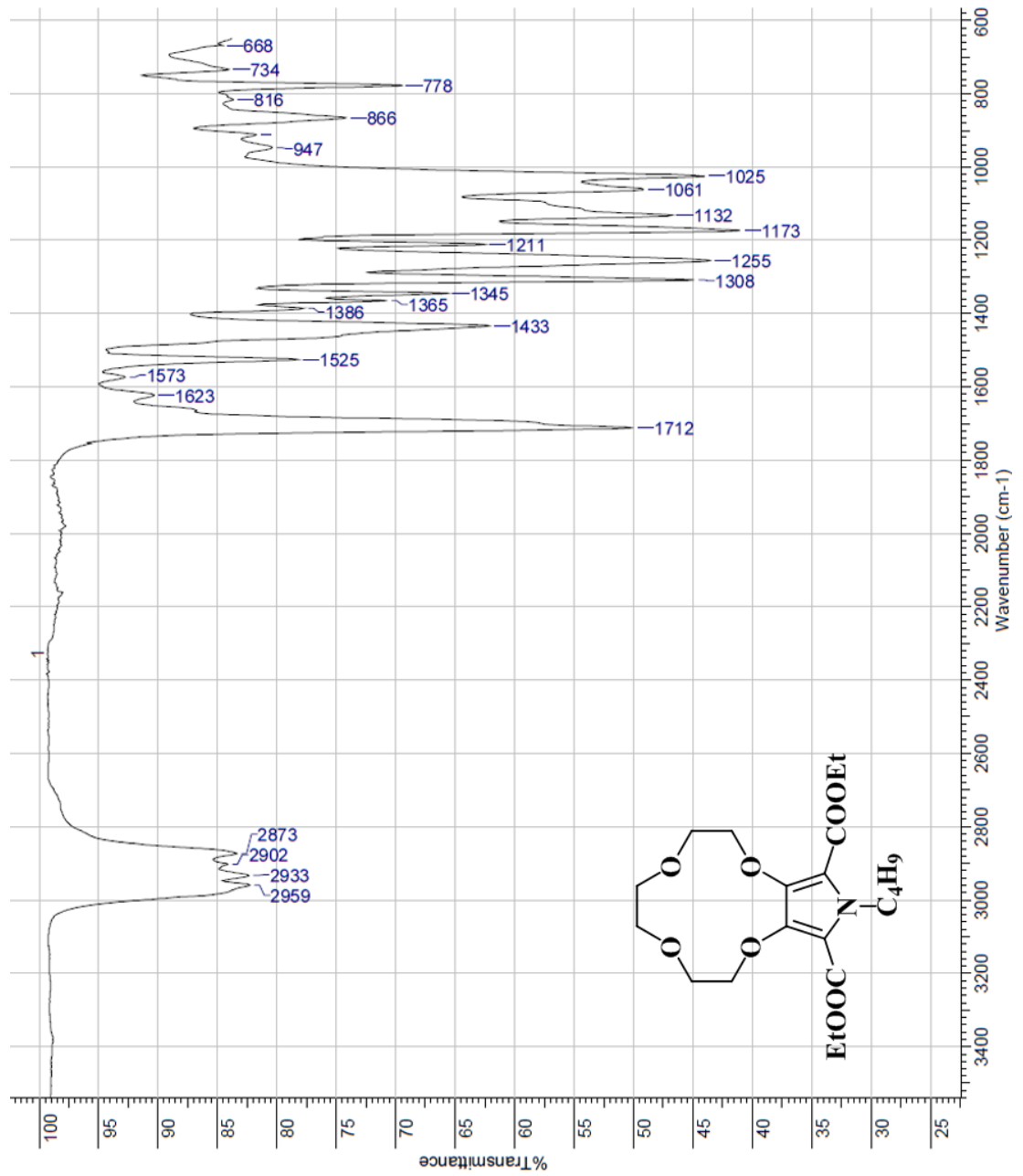
Ek 59 8-Bütil-3,4,5,8-tetrahydro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu



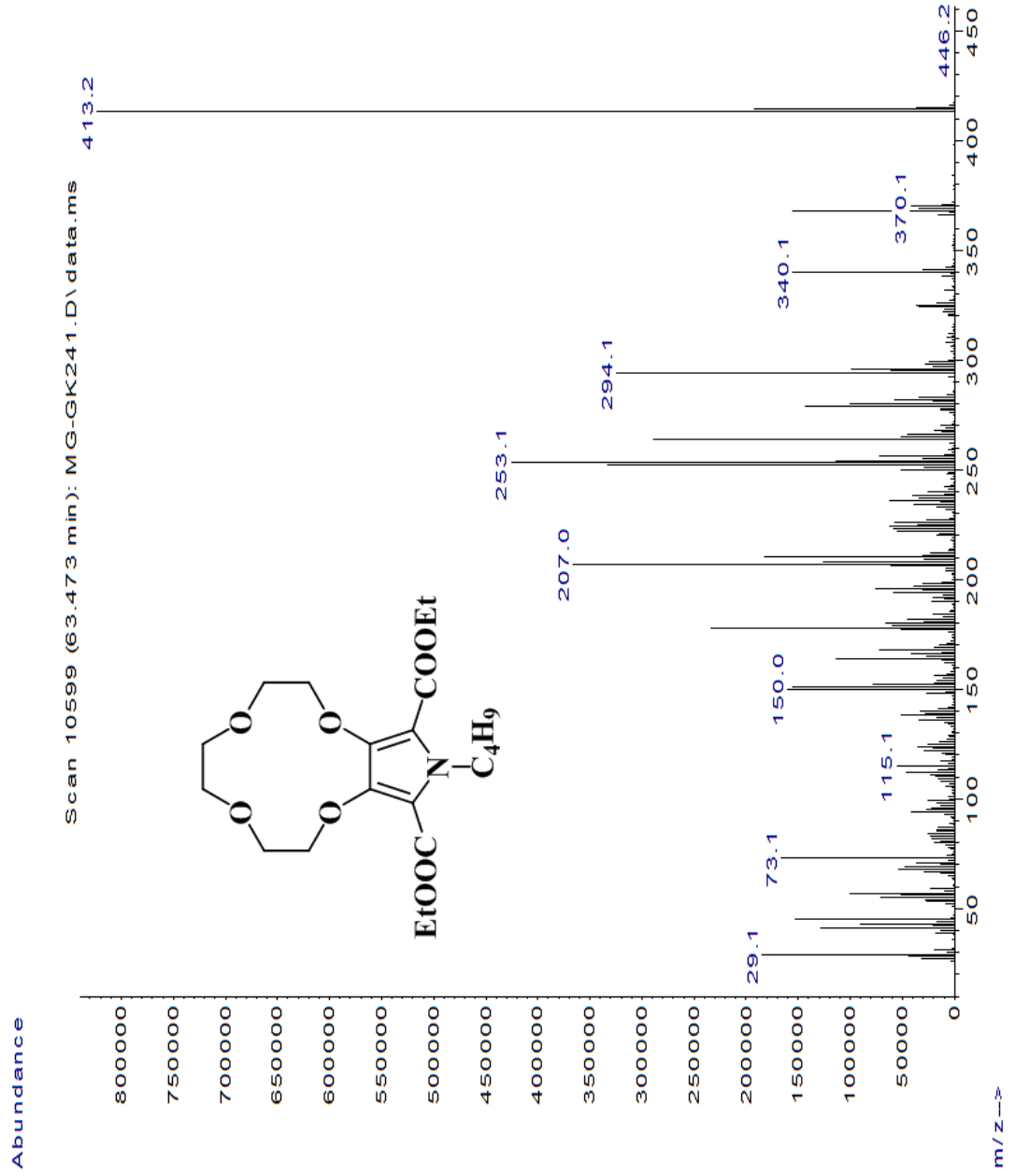
Ek 60 8-Bütül-3,4,5,8-tetrahydro-2H-[1,4]diokso[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu



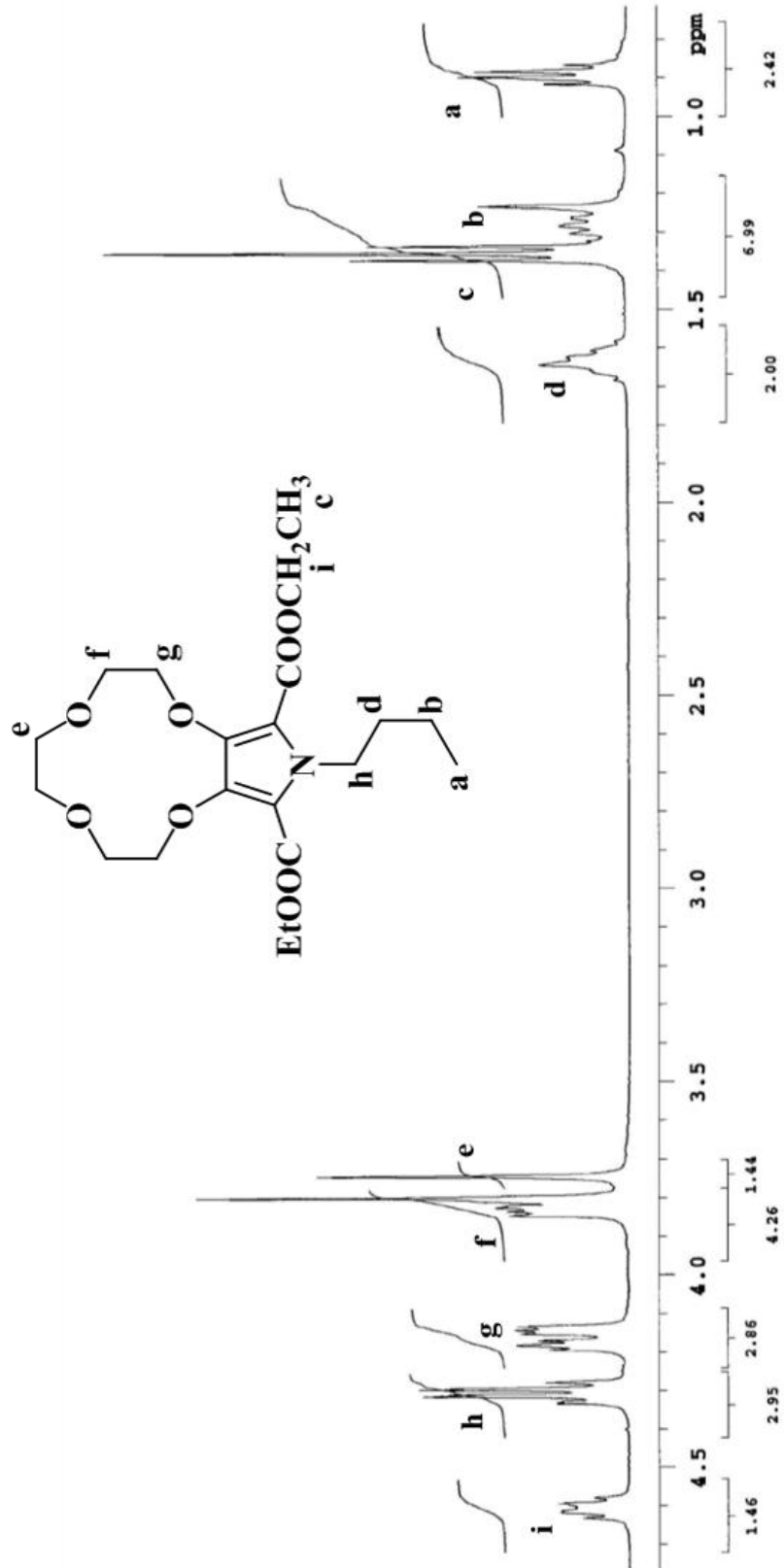
Ek 61 Dietil 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



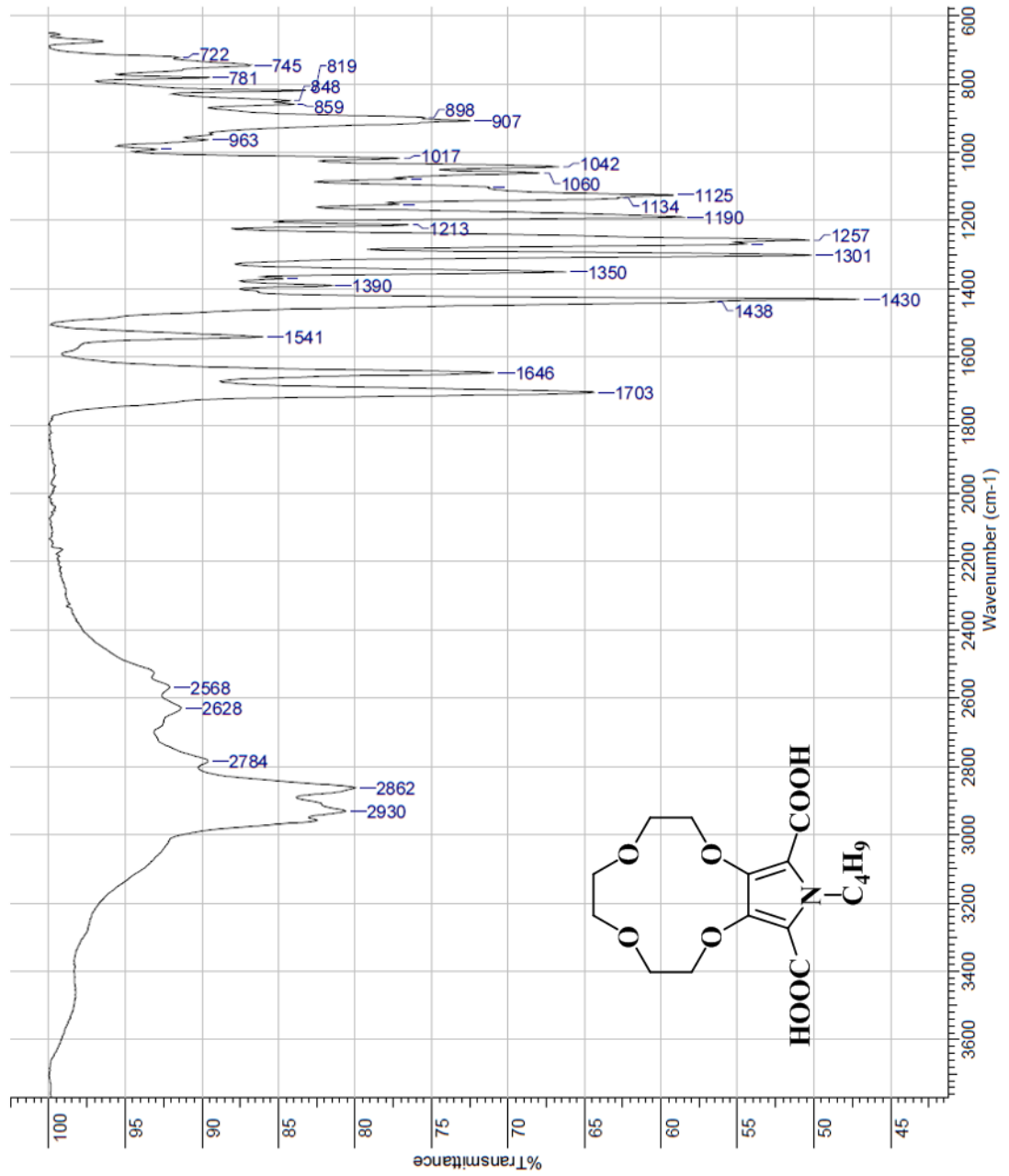
Ek 62 Dietil 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



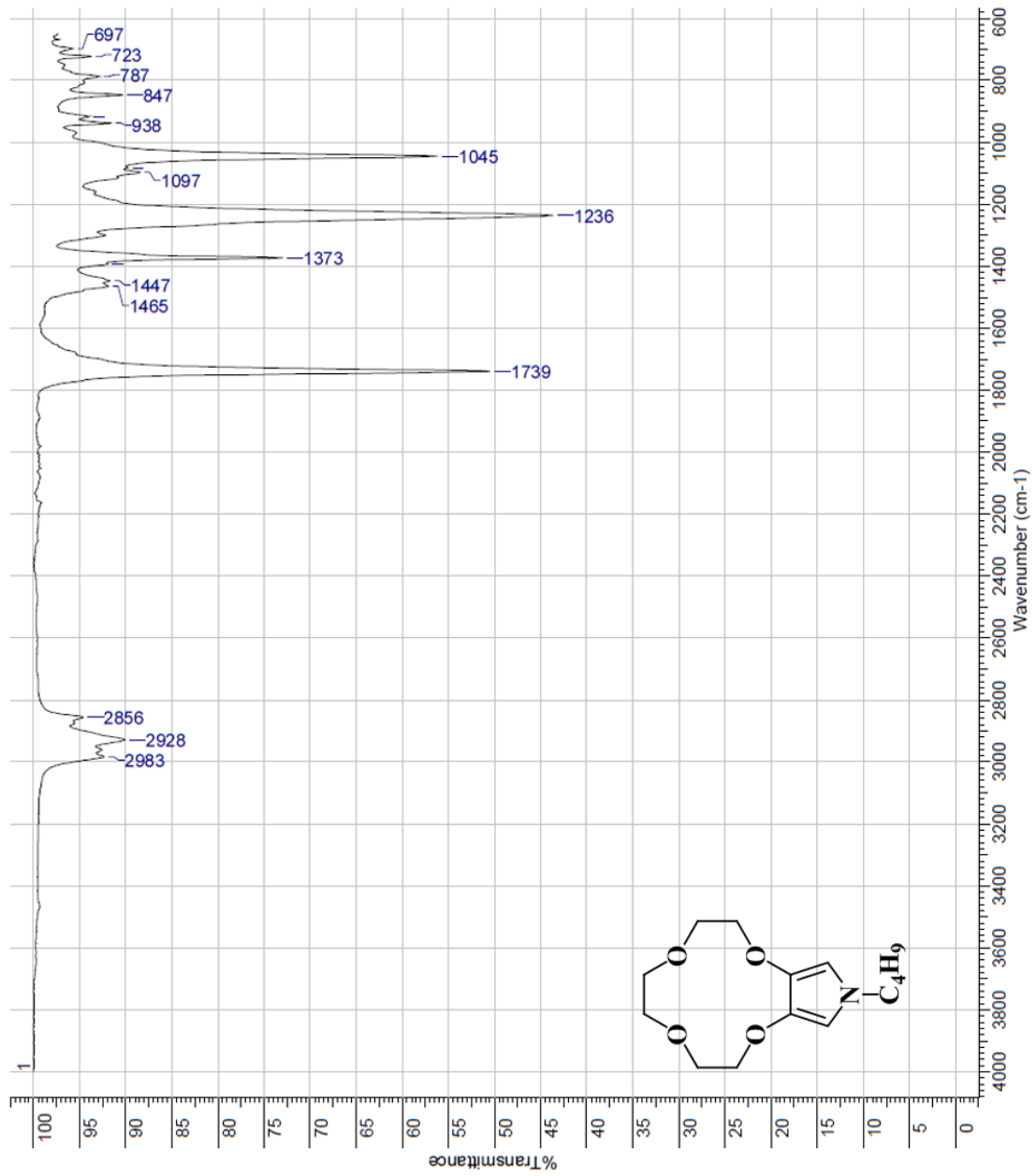
Ek 63 Dietil 12-bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10] tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirol-11,13-dikarboksilatın 1H-NMR Spektrumu



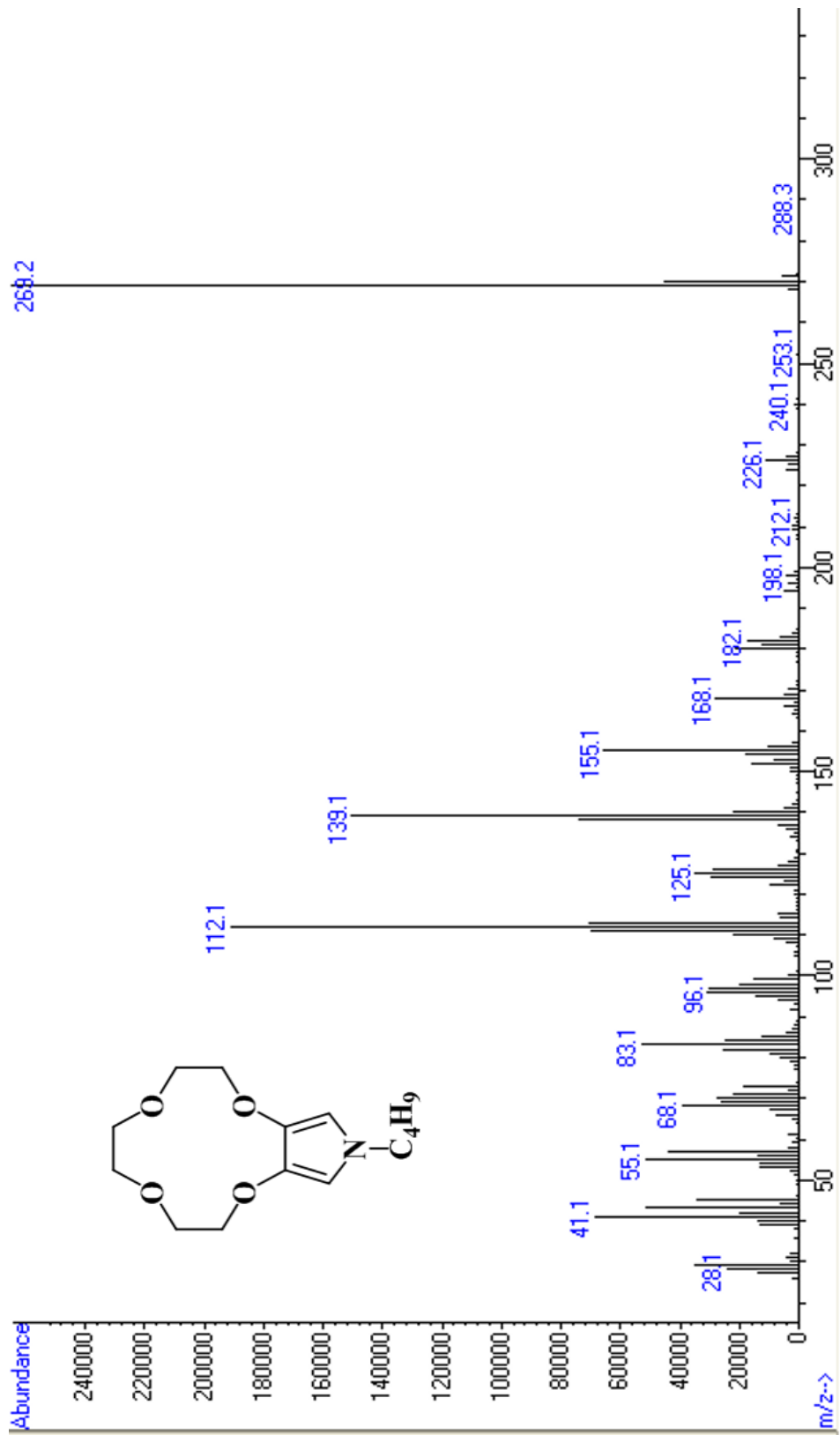
Ek 64 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c] piro-11,13-dikarboksilik asidin FT-IR Spektrumu



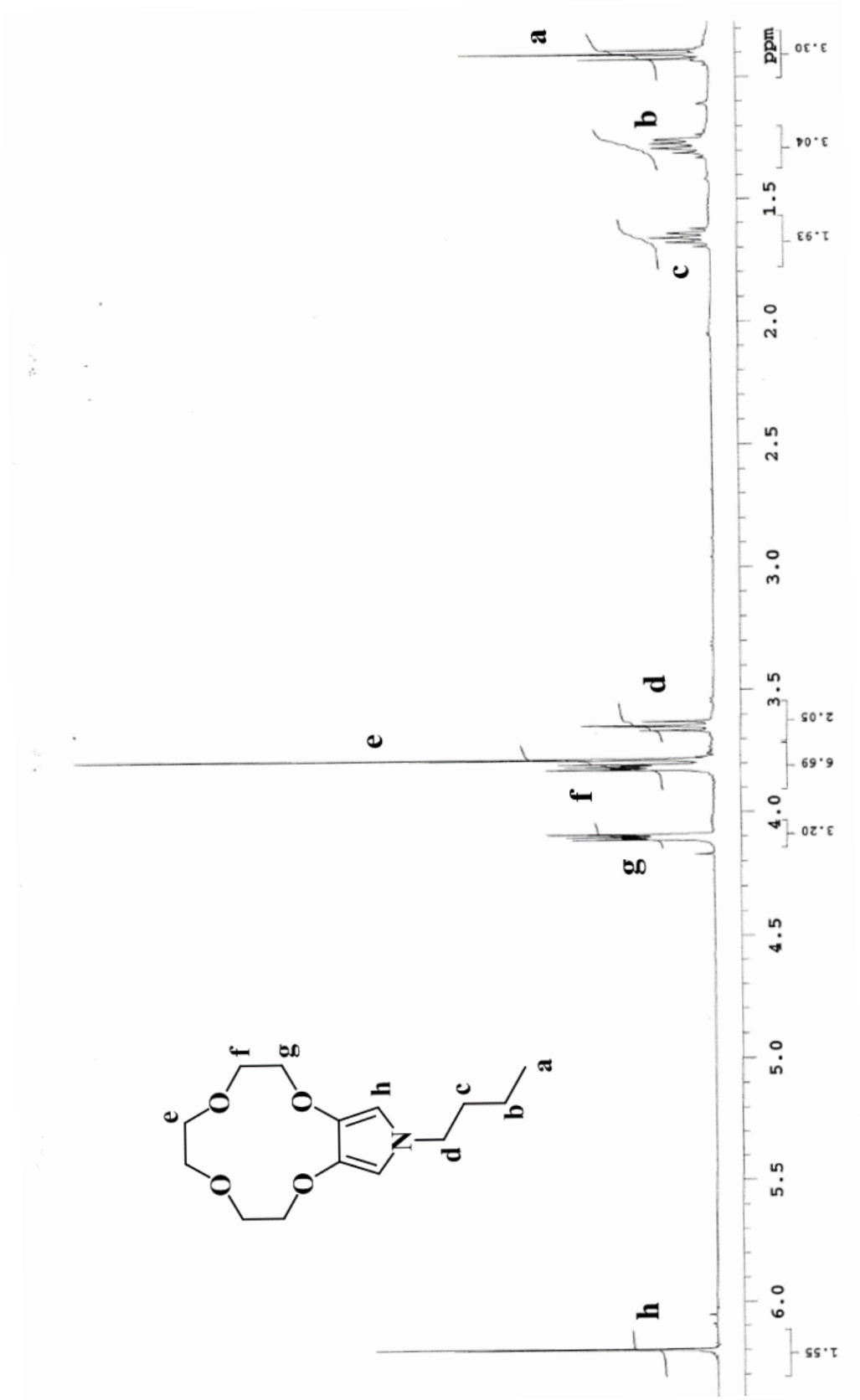
Ek 65 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



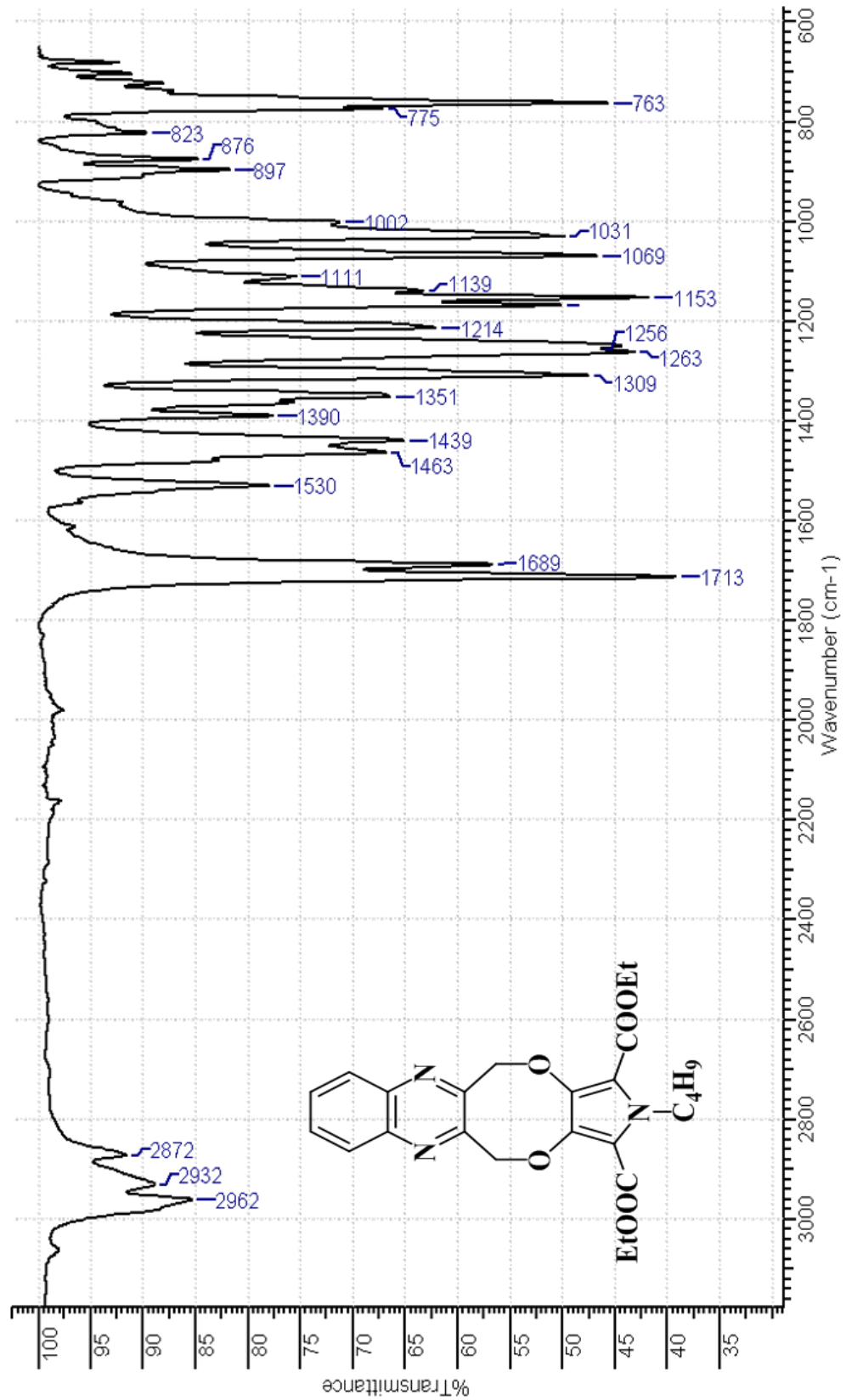
Ek 66 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu



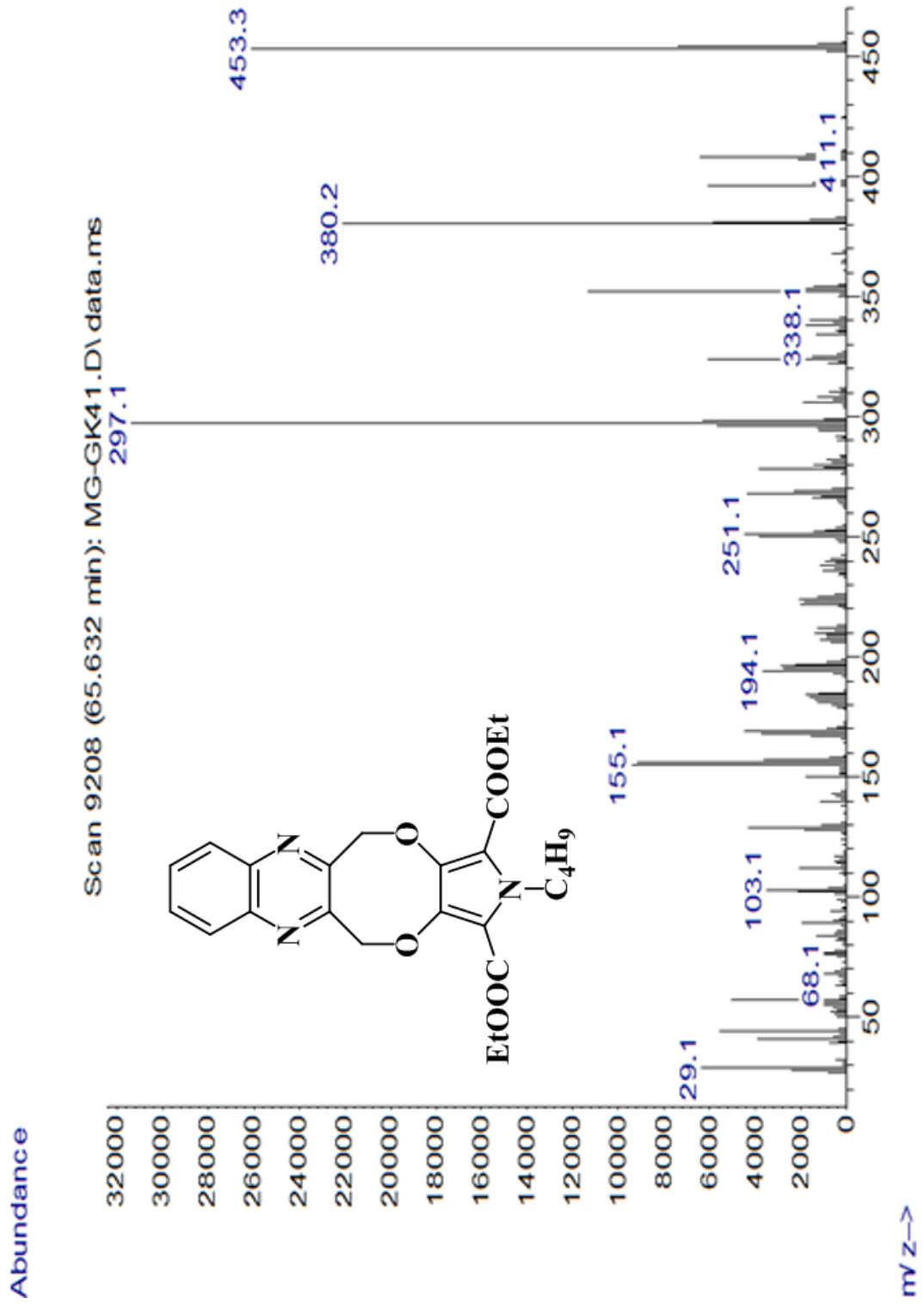
Ek 67 12-Bütül-2,3,5,6,8,9-hekzahidro-12H-[1,4,7,10]tetraokzasiklododesino[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu



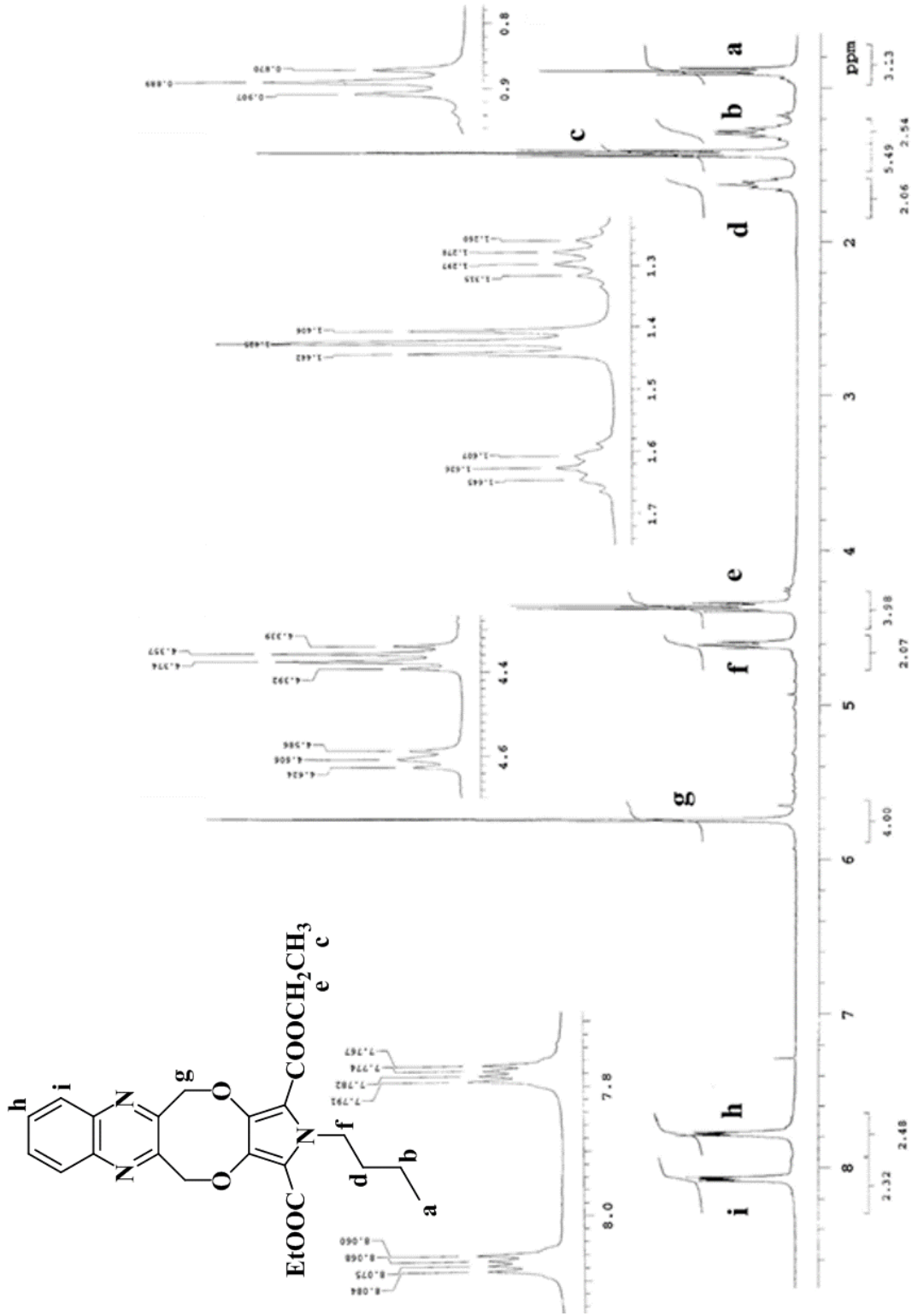
Ek 68 Dietil 2-bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



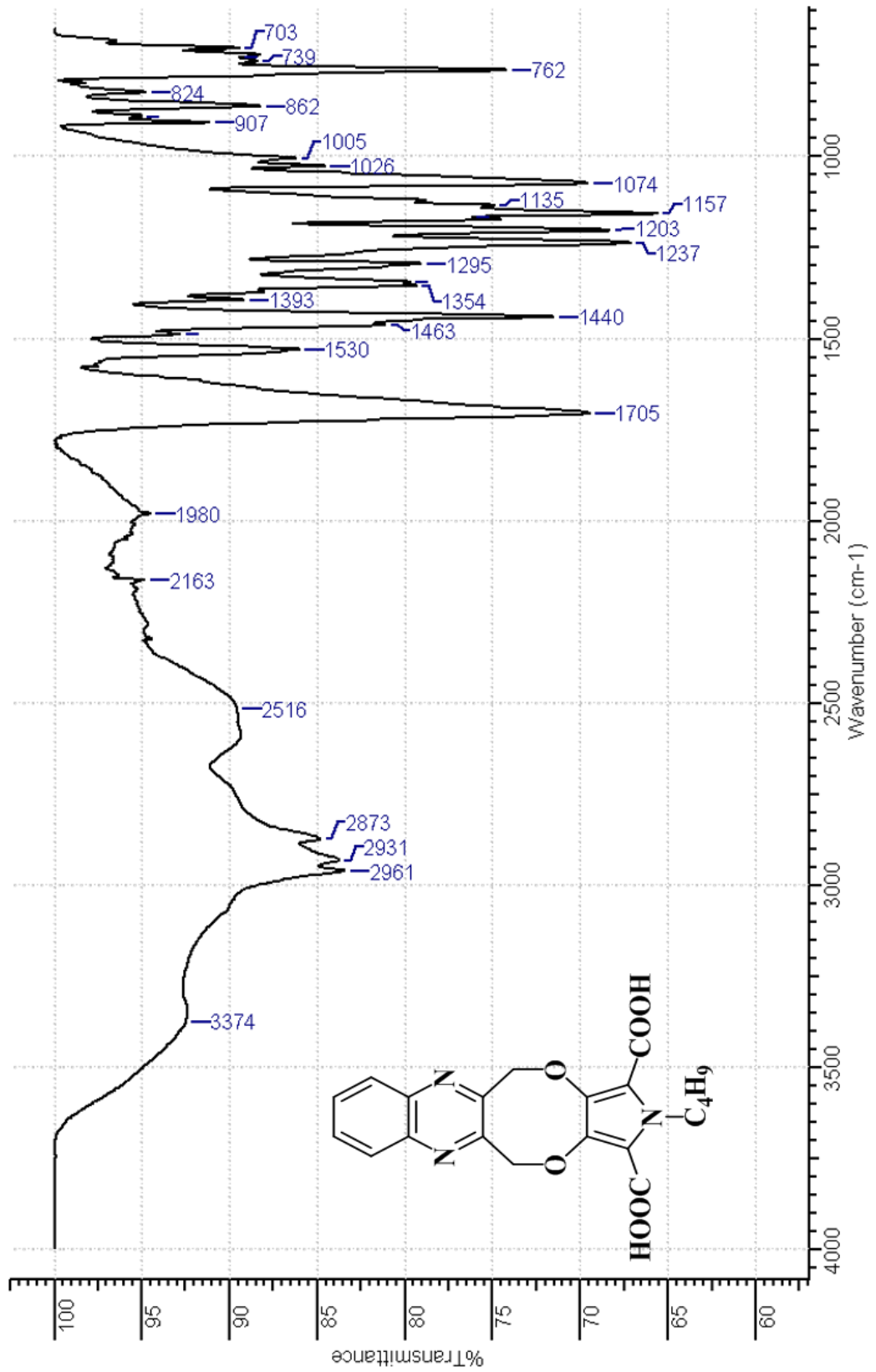
Ek 69 Dietil 2-bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



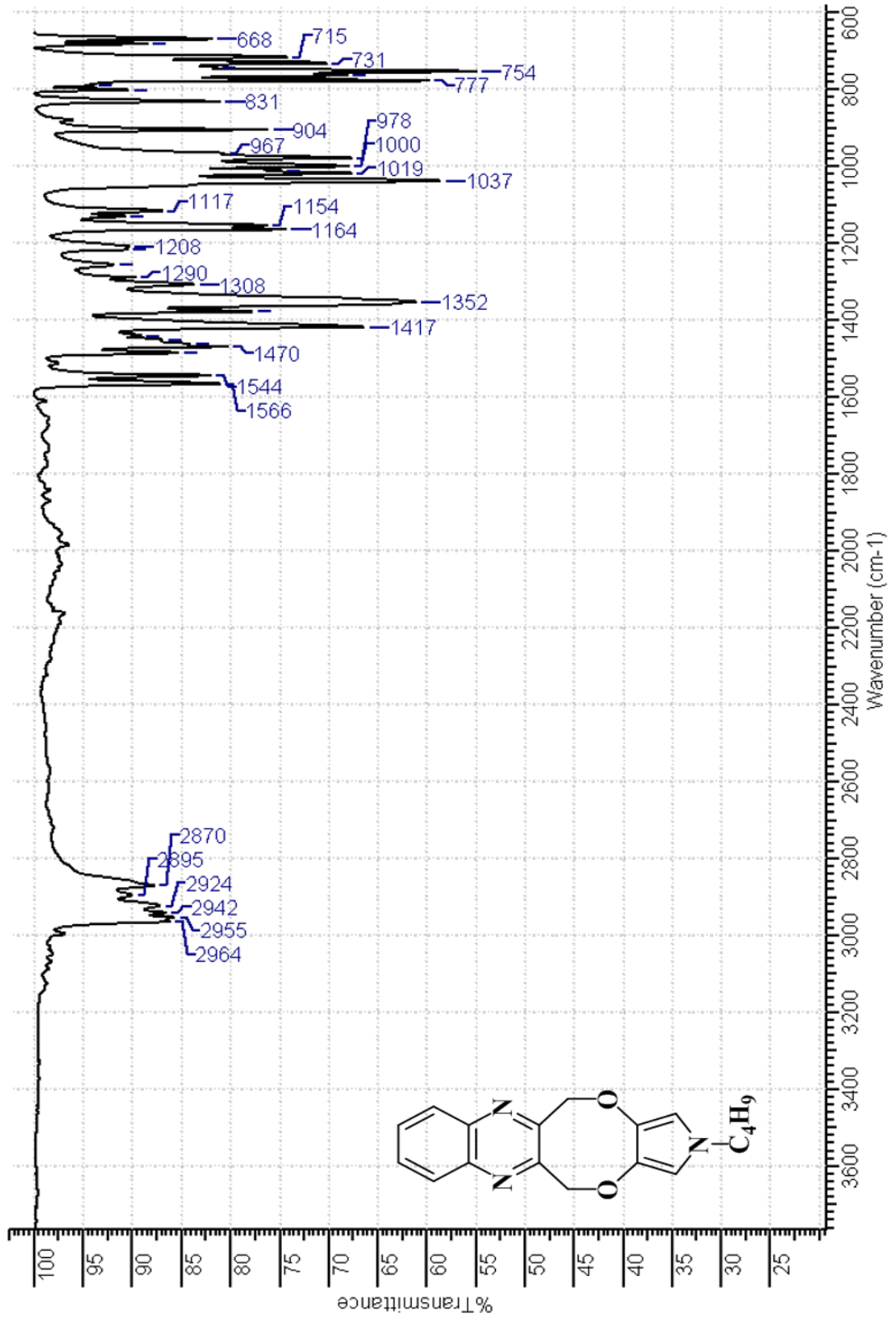
Ek 70 Dietil 2-bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



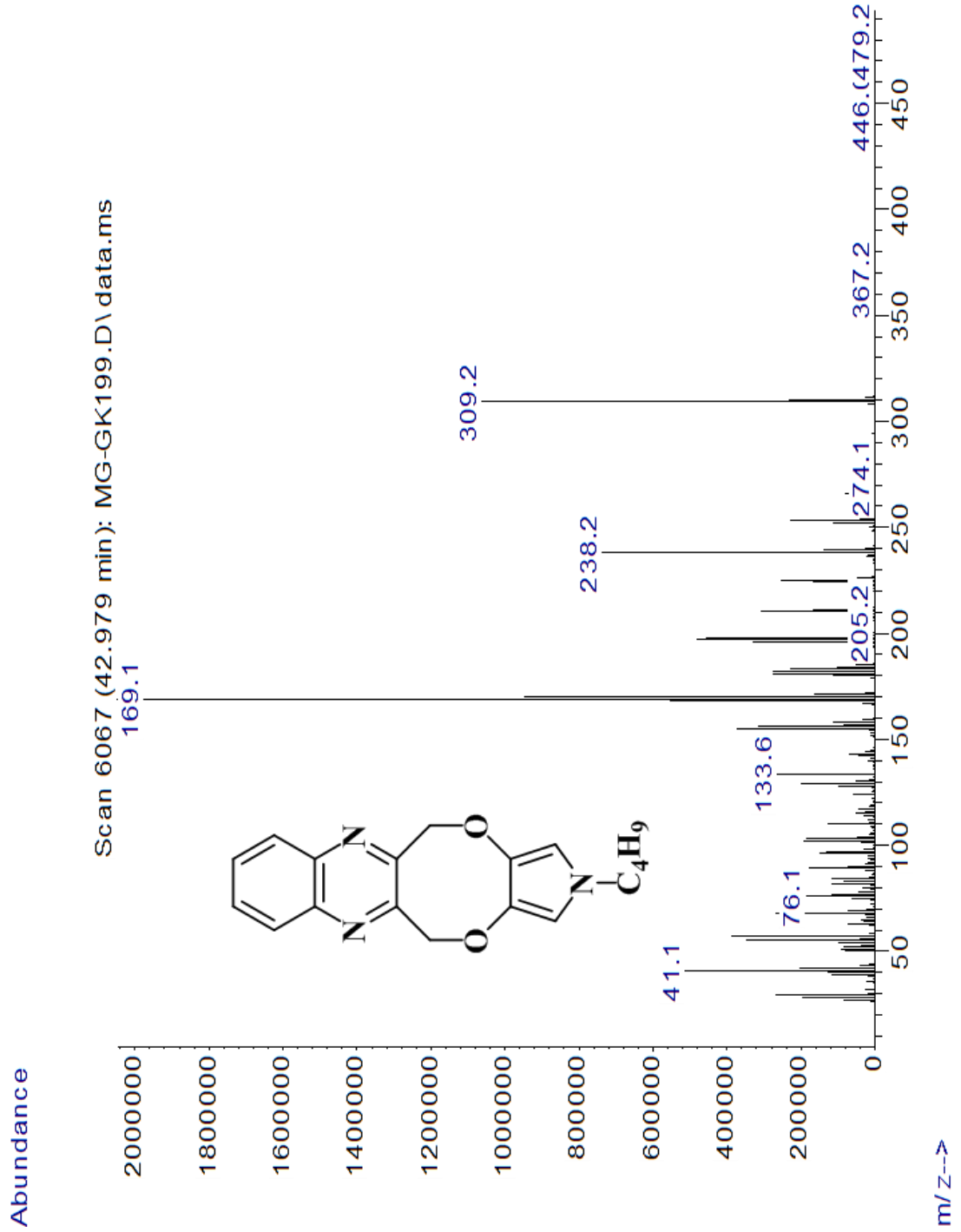
Ek 71 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



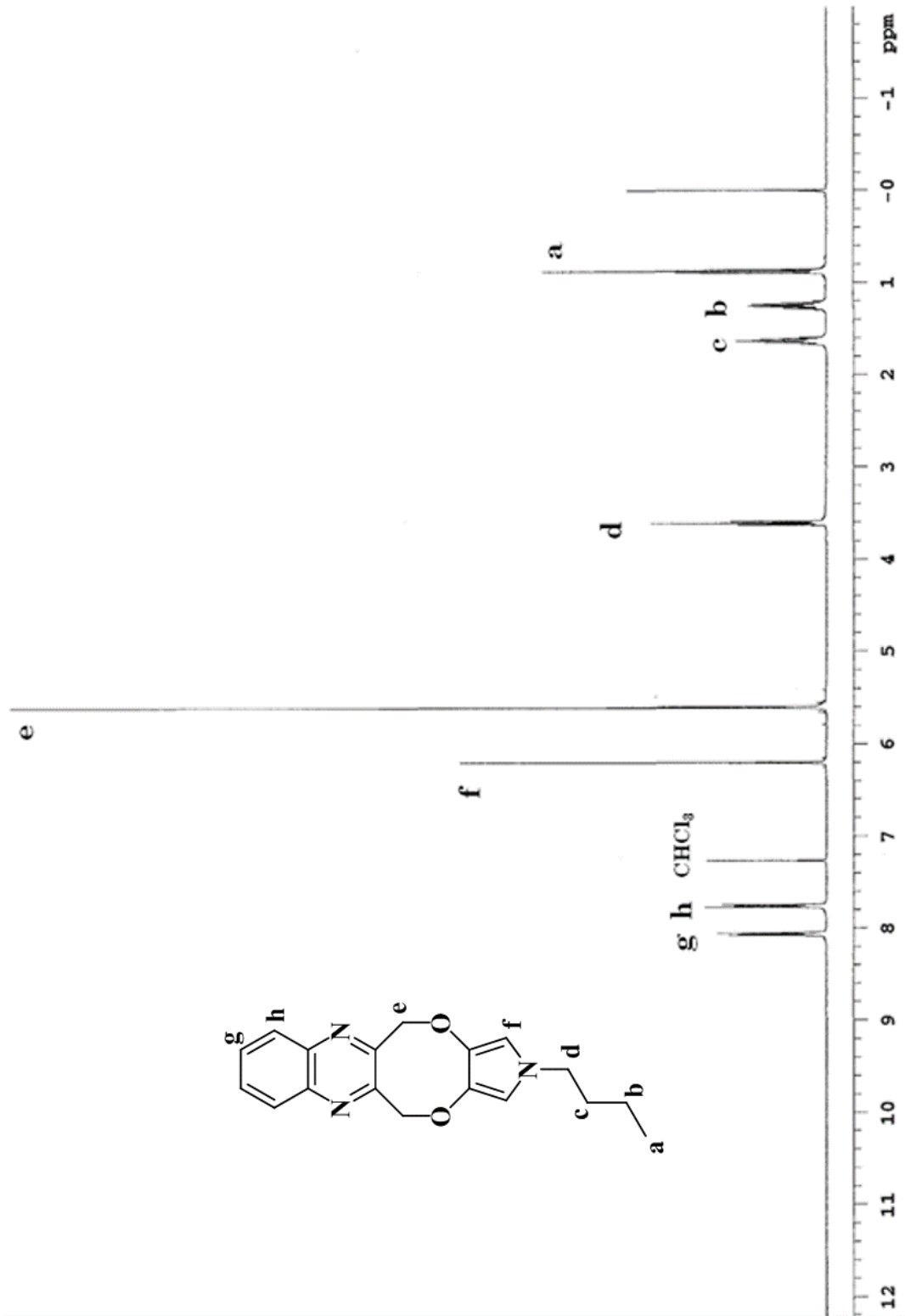
Ek 72 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin
FT-IR Spektrumu



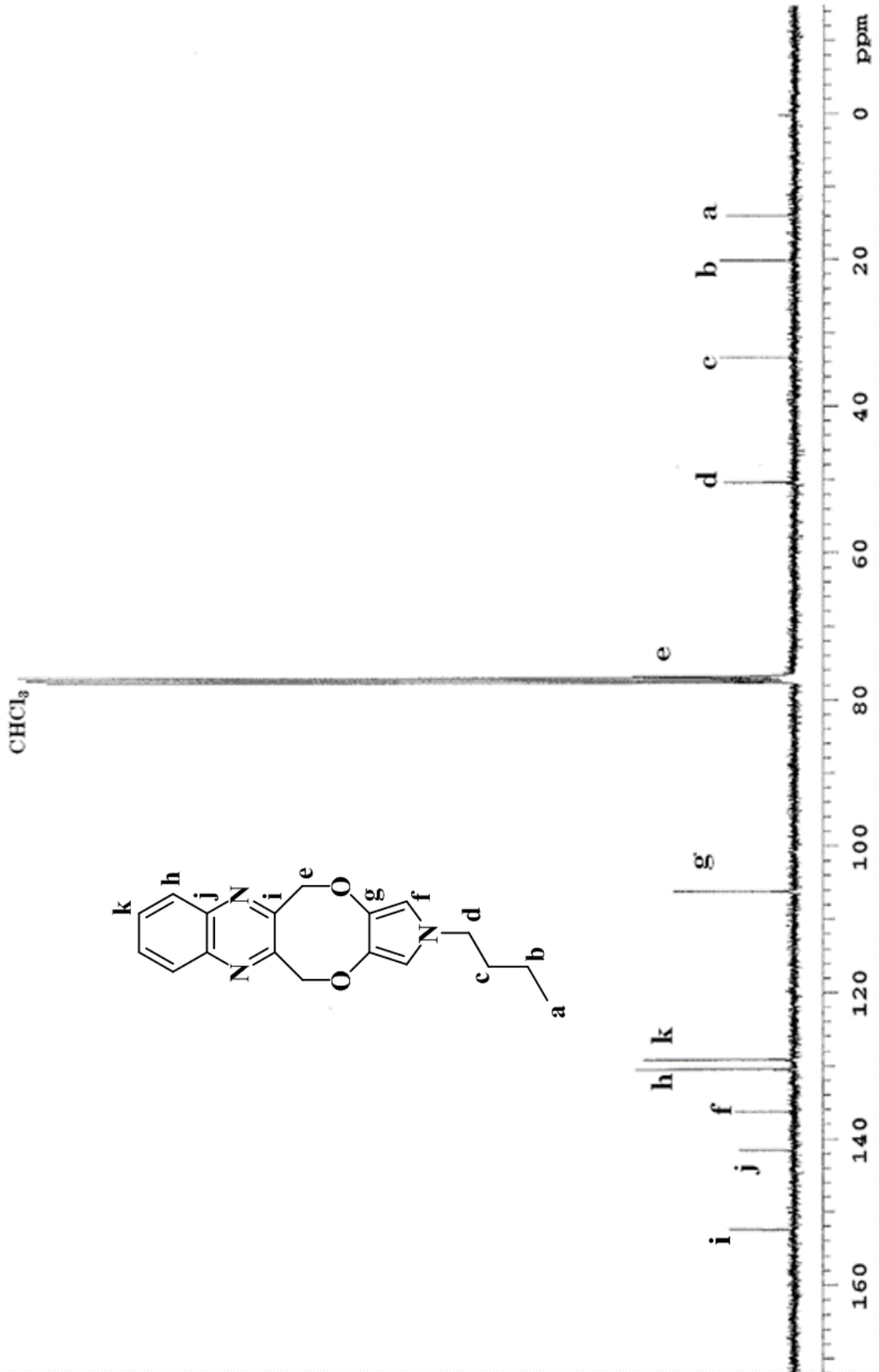
Ek 73 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin
Kütle Spektrumu



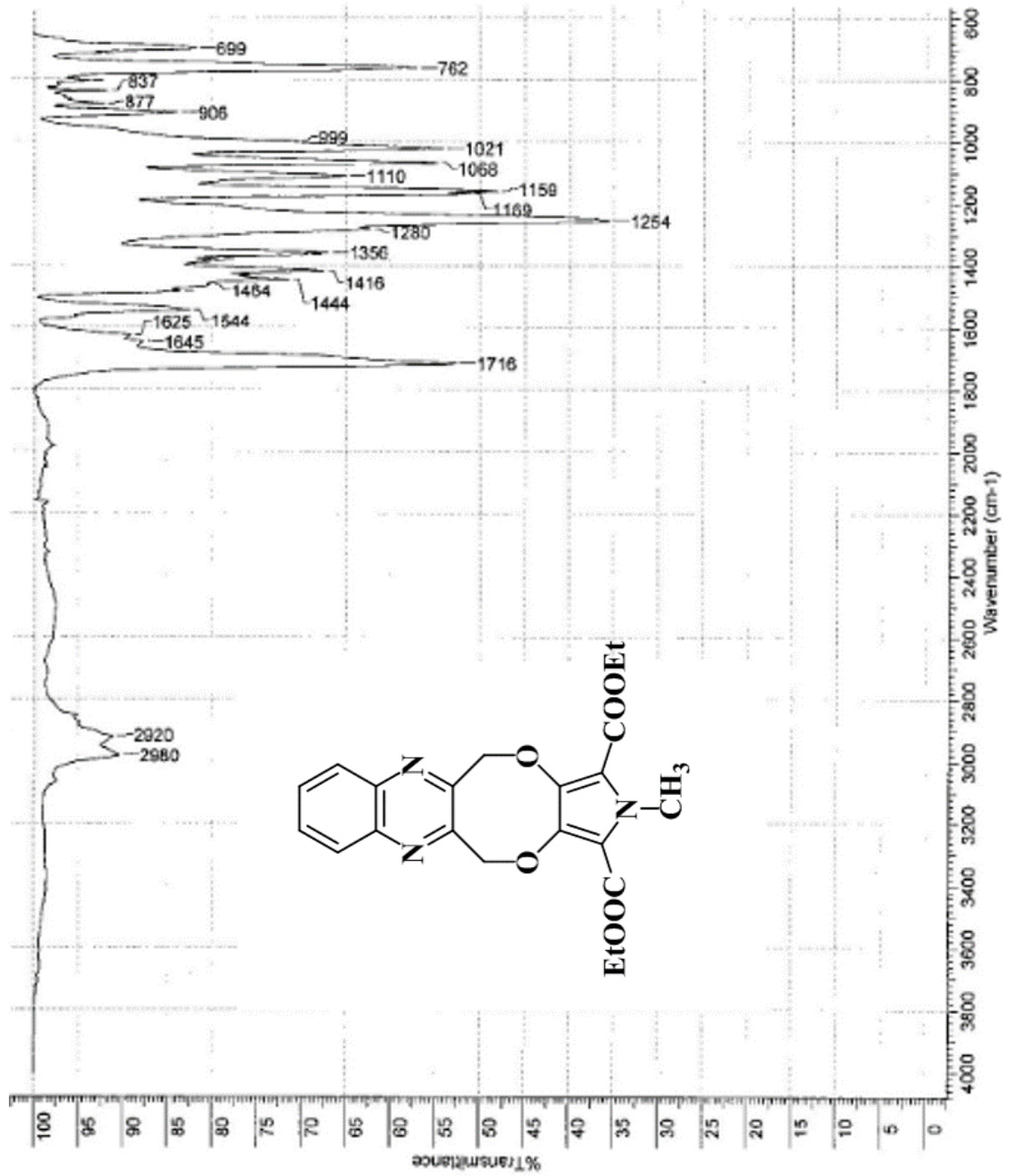
Ek 74 2-Bütül-5,12-dihidro-2-H-pirololo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin ¹H-NMR Spektrumu



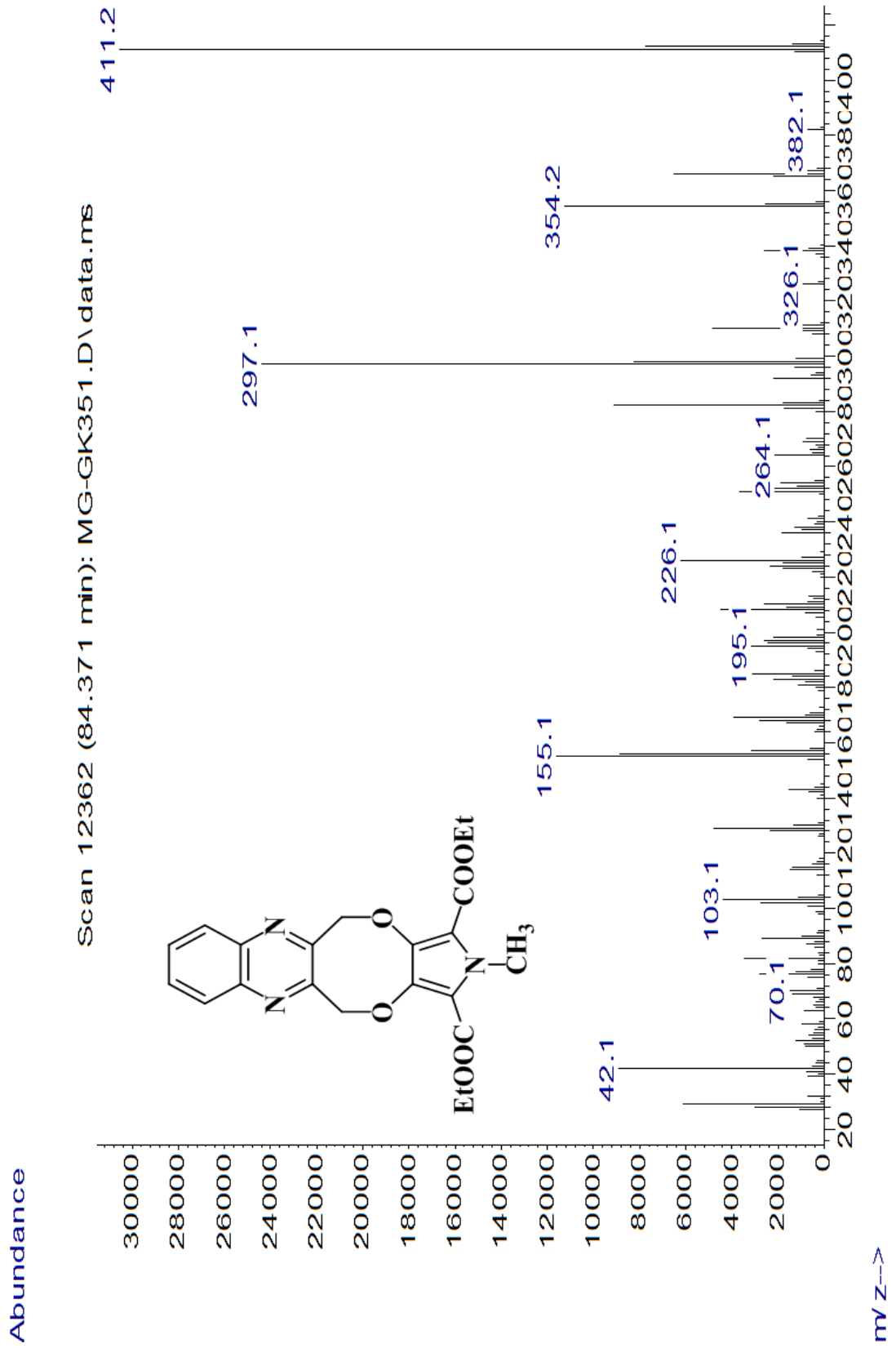
Ek 75 2-Bütil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin ¹³C-NMR Spektrumu



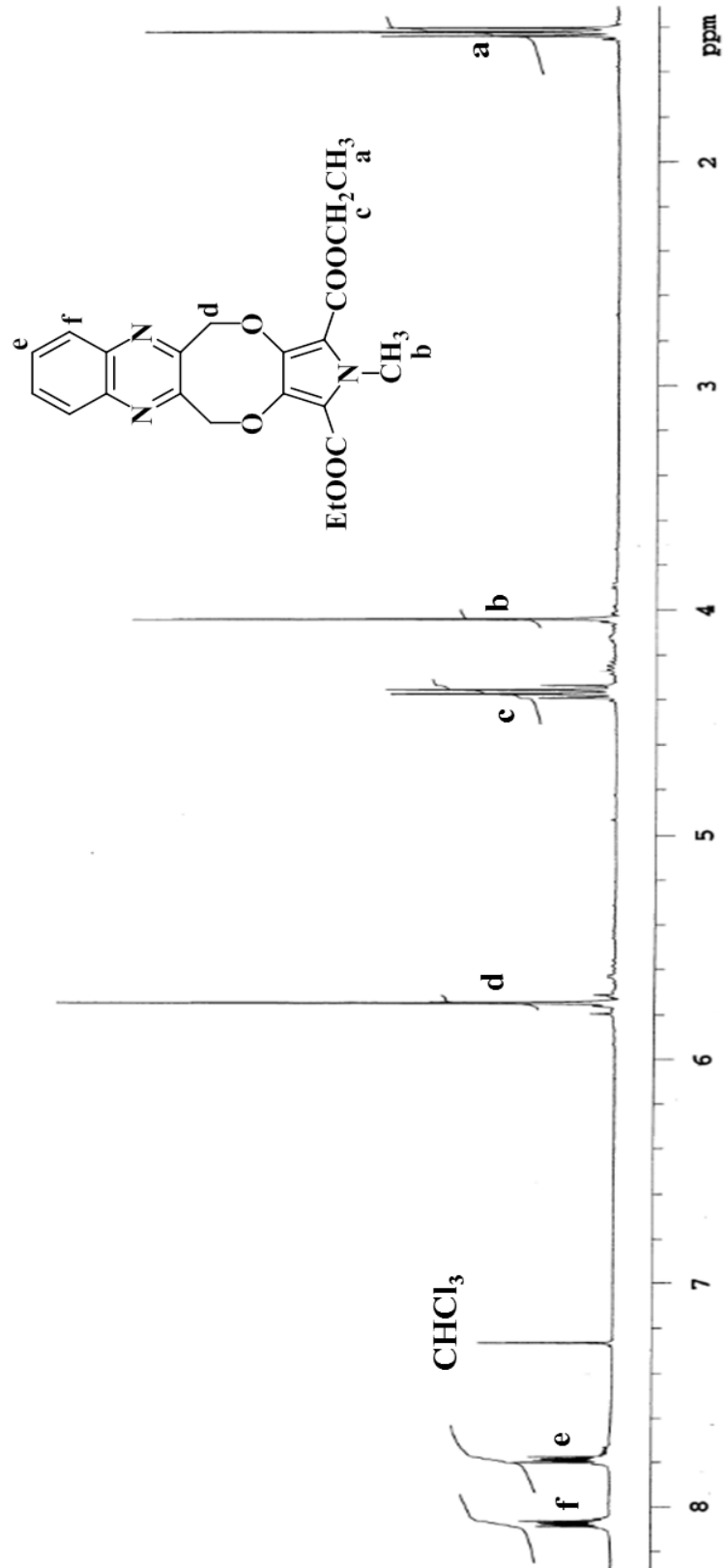
Ek 76 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



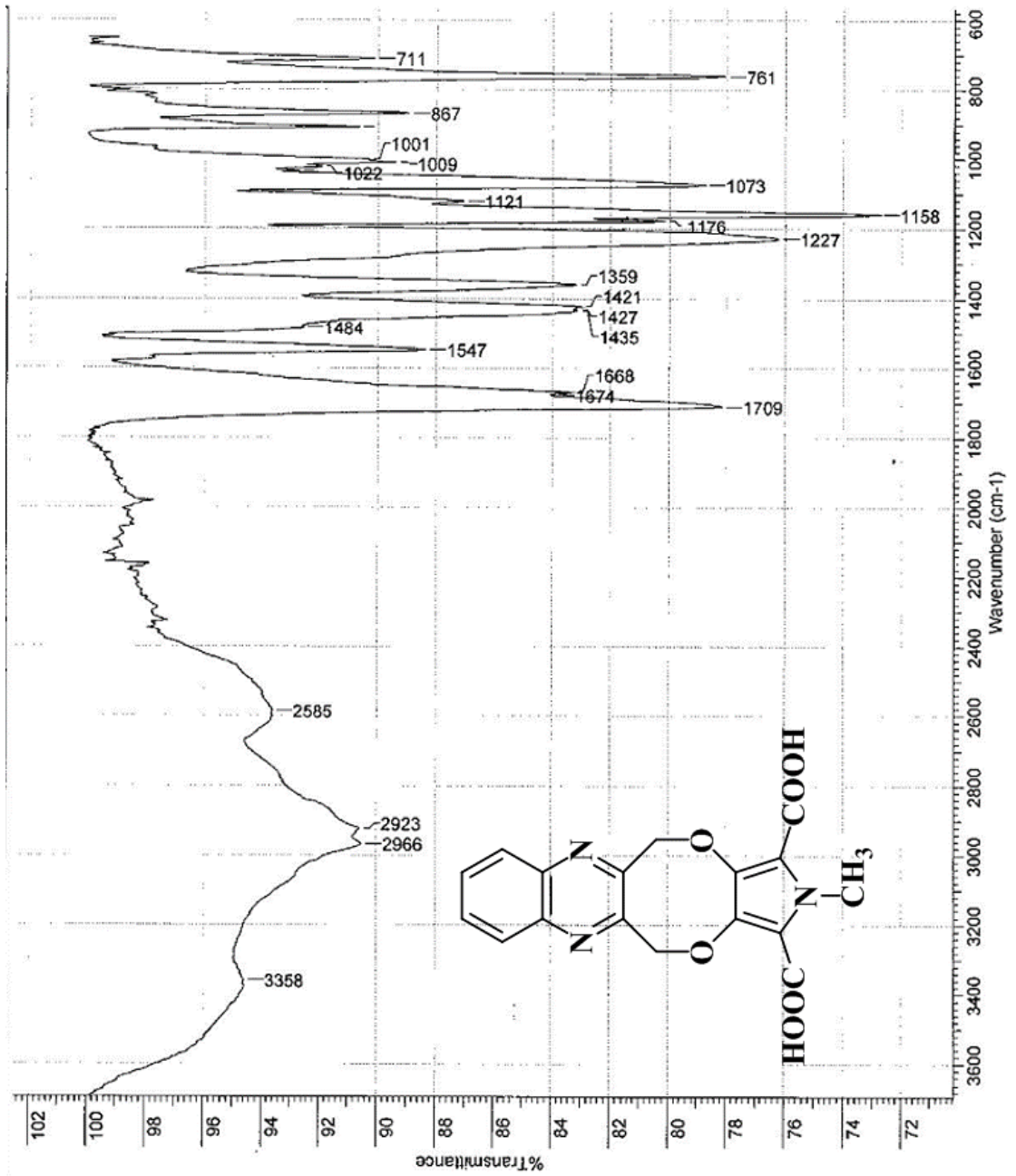
Ek 77 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksin[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektromu



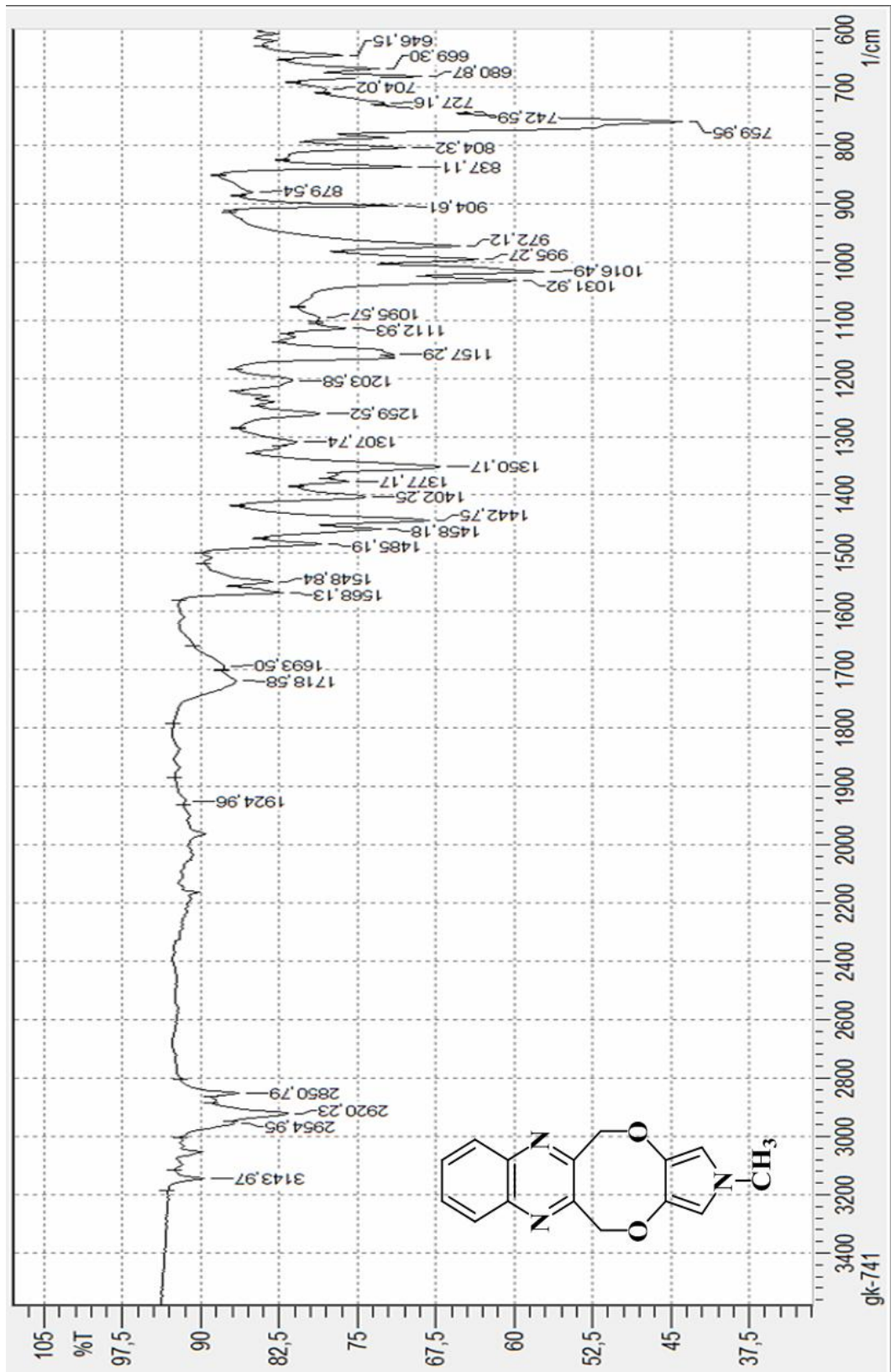
Ek 78 Dietil 2-metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b] kinoksalin-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



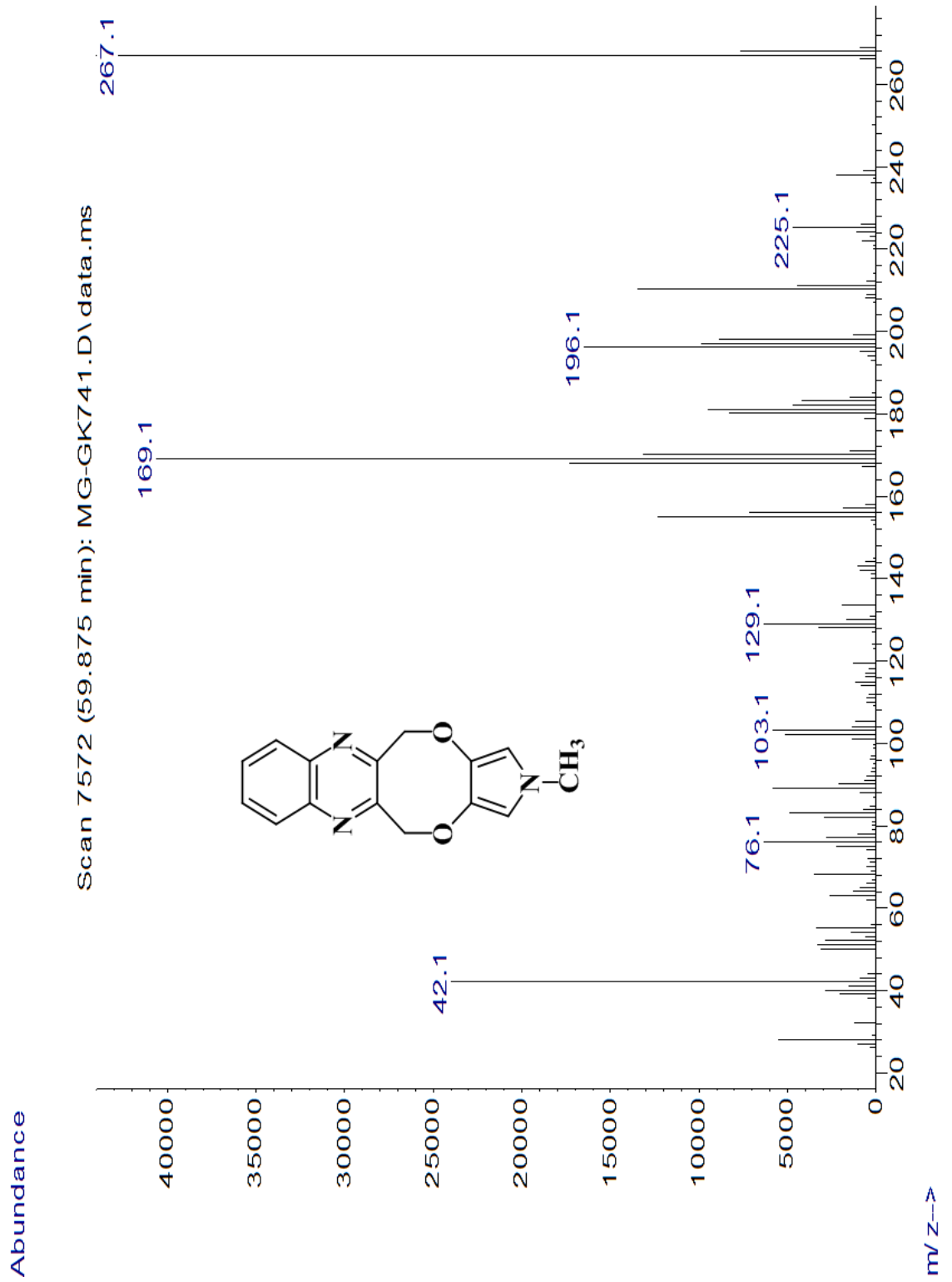
Ek 79 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-piolo[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



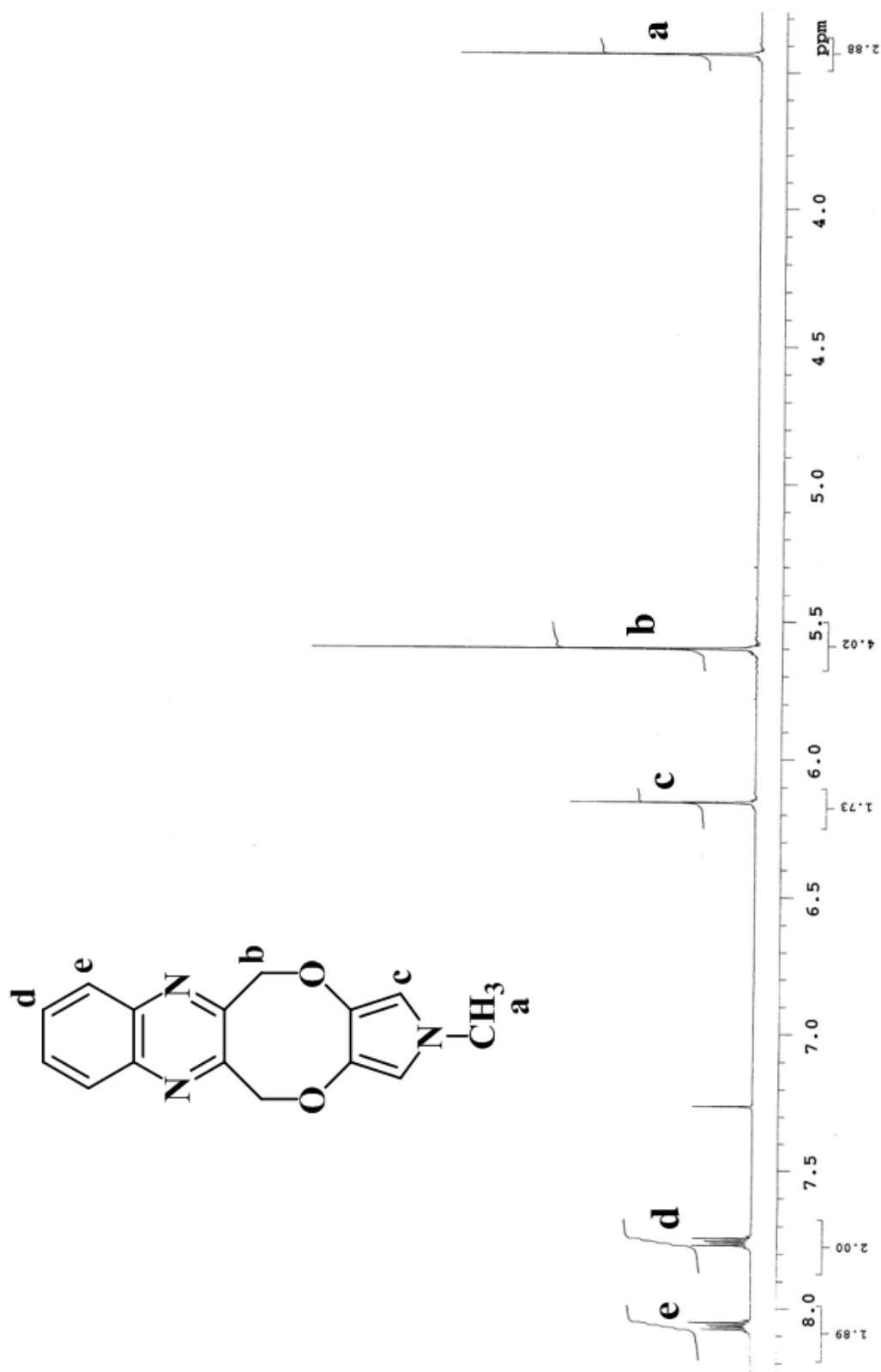
Ek 80 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kinoksalinin FT-IR Spektrumu



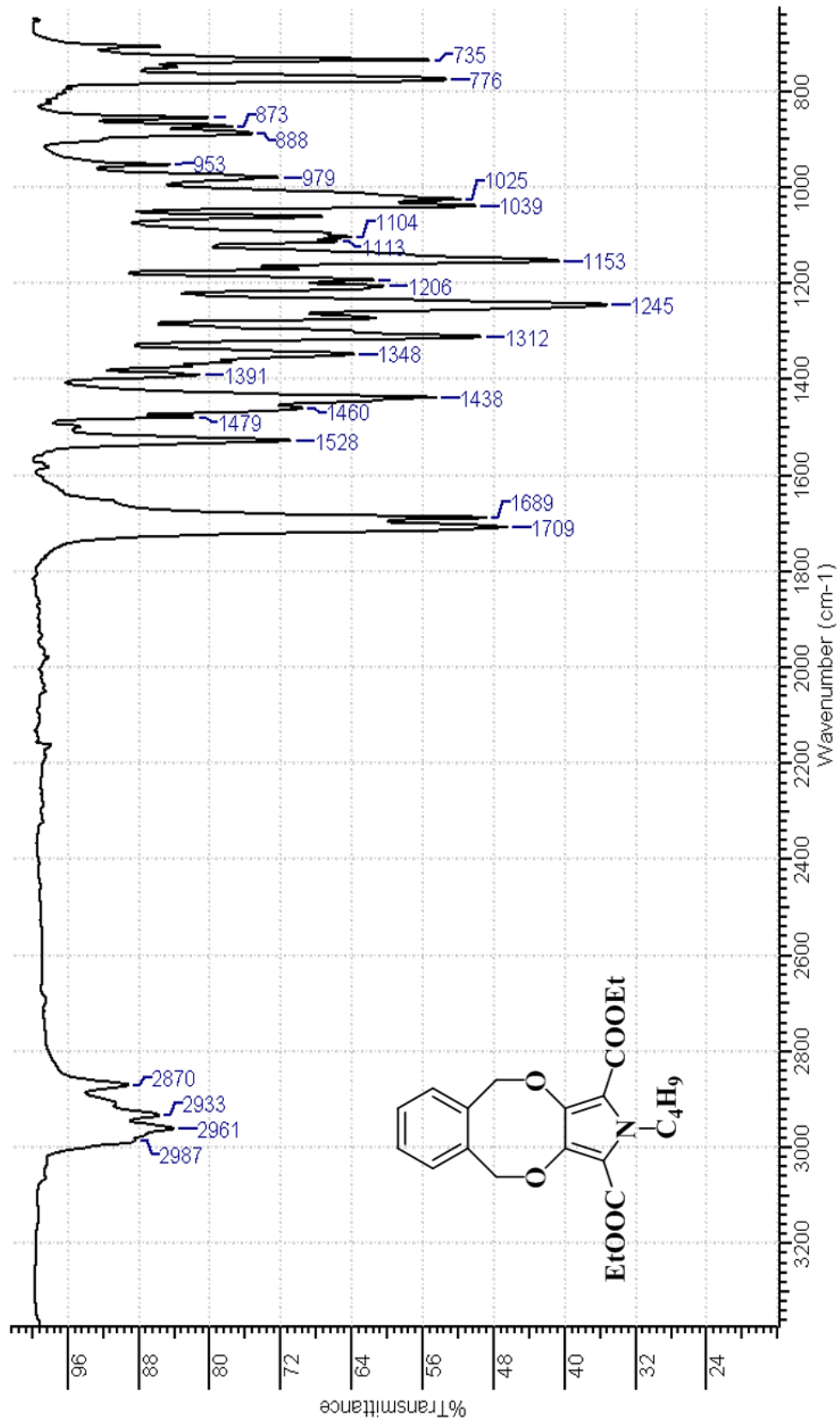
Ek 81 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin
Kütle Spektrumu



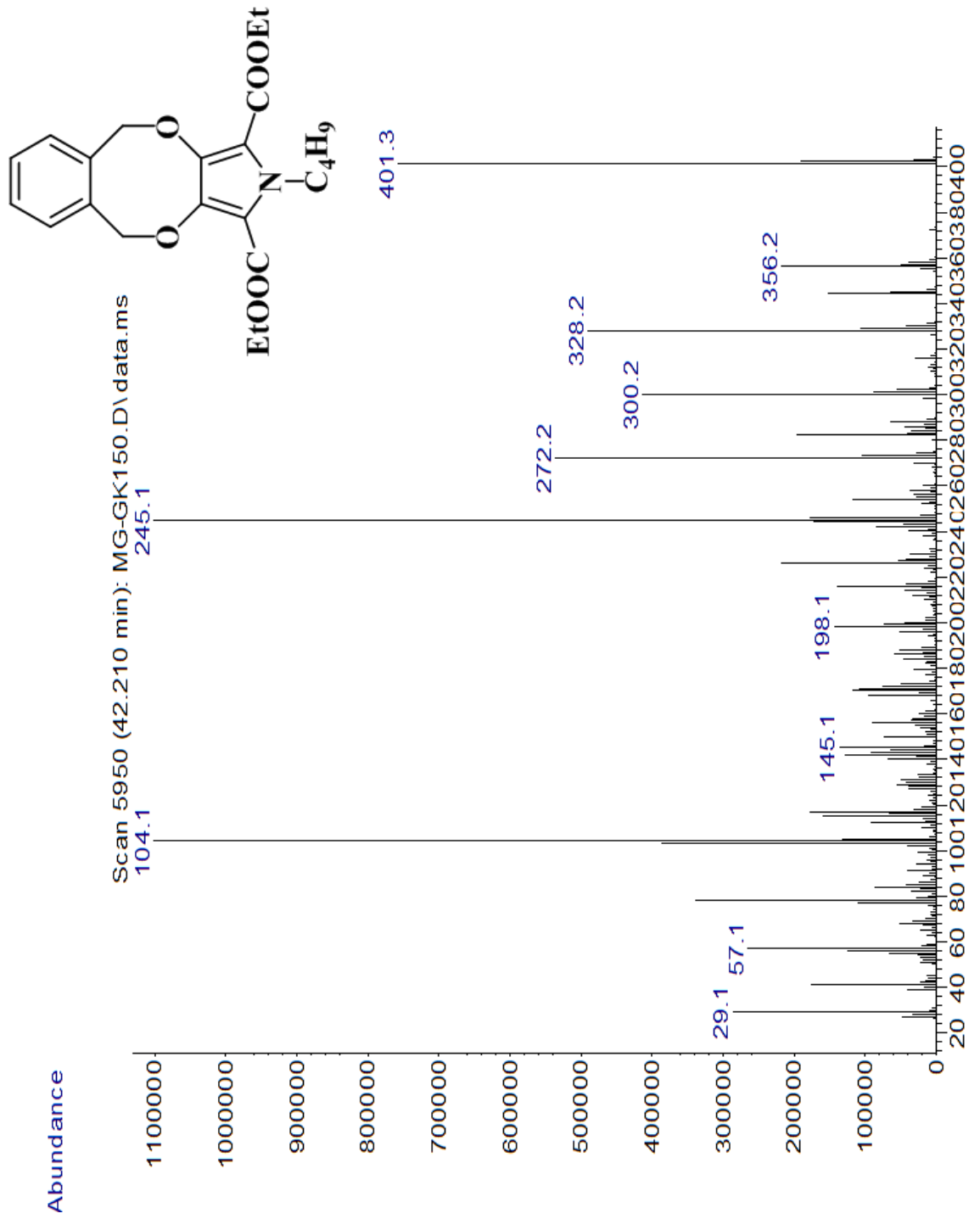
Ek 82 2-Metil-5,12-dihidro-2-H-pirol[3',4':2,3][1,4]diokso[6,7-b]kinoksalinin
¹H-NMR Spektrumu



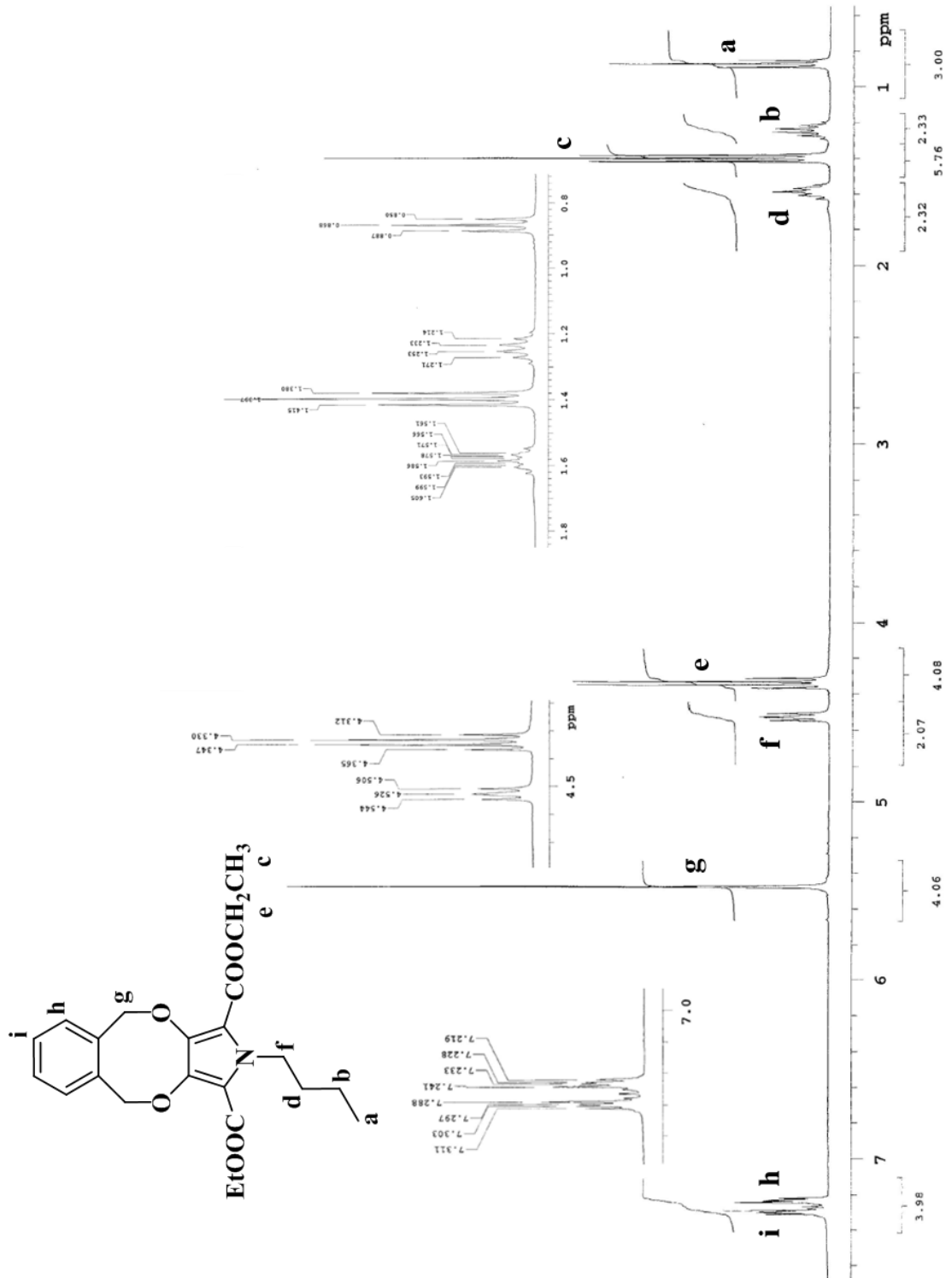
Ek 83 Dietil 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



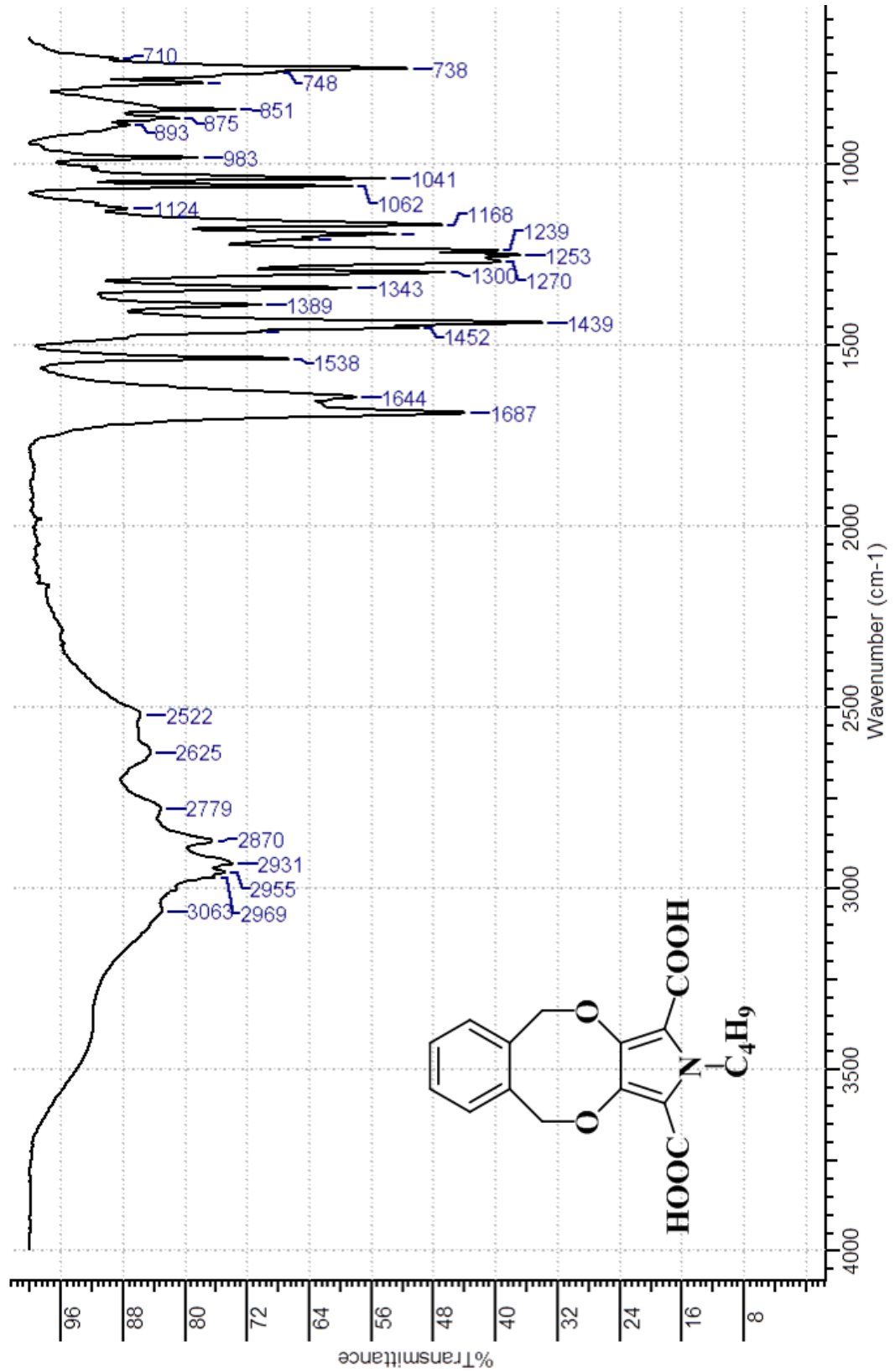
Ek 84 Diethyl 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



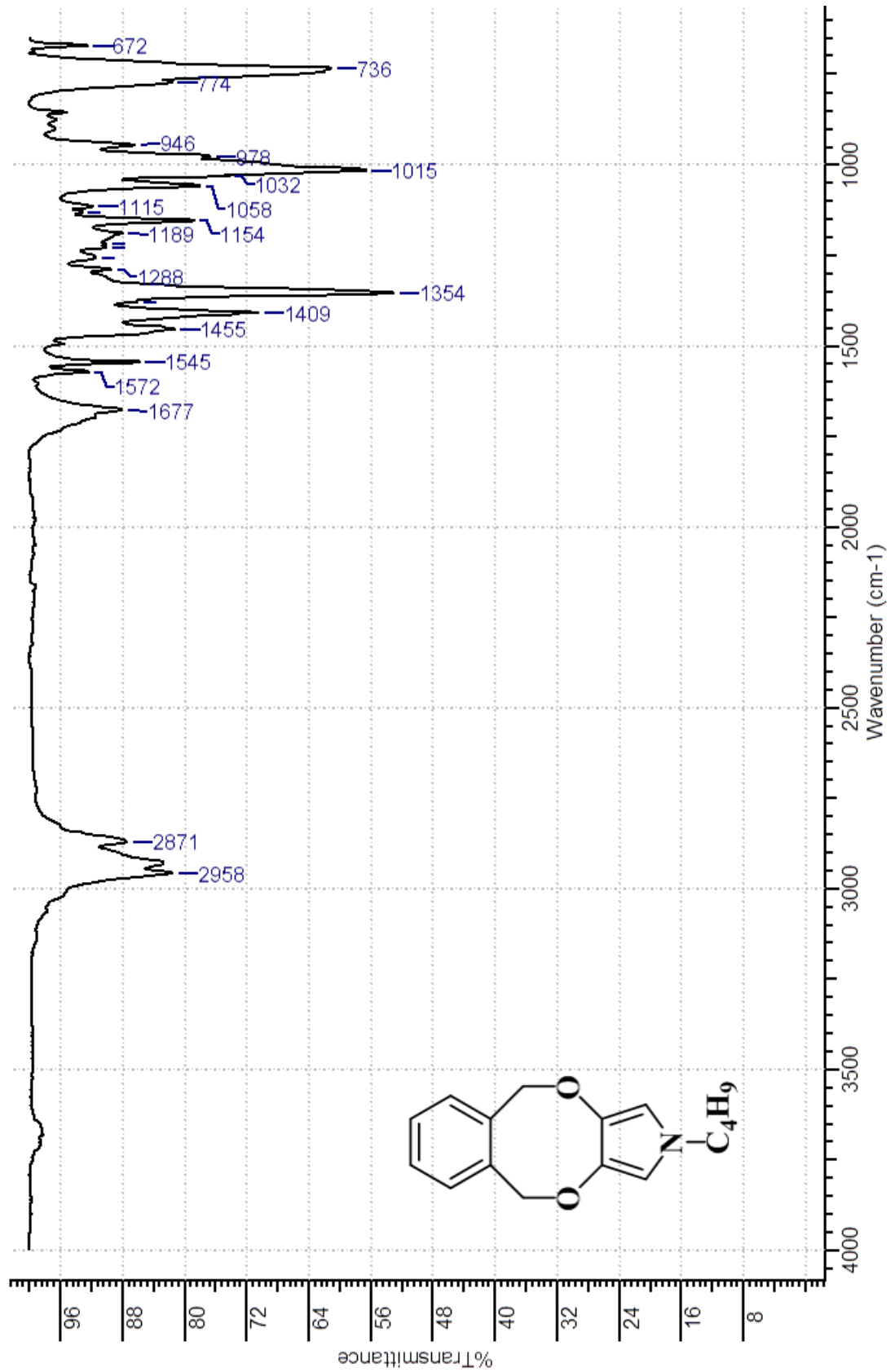
Ek 85 Diethyl 2-bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



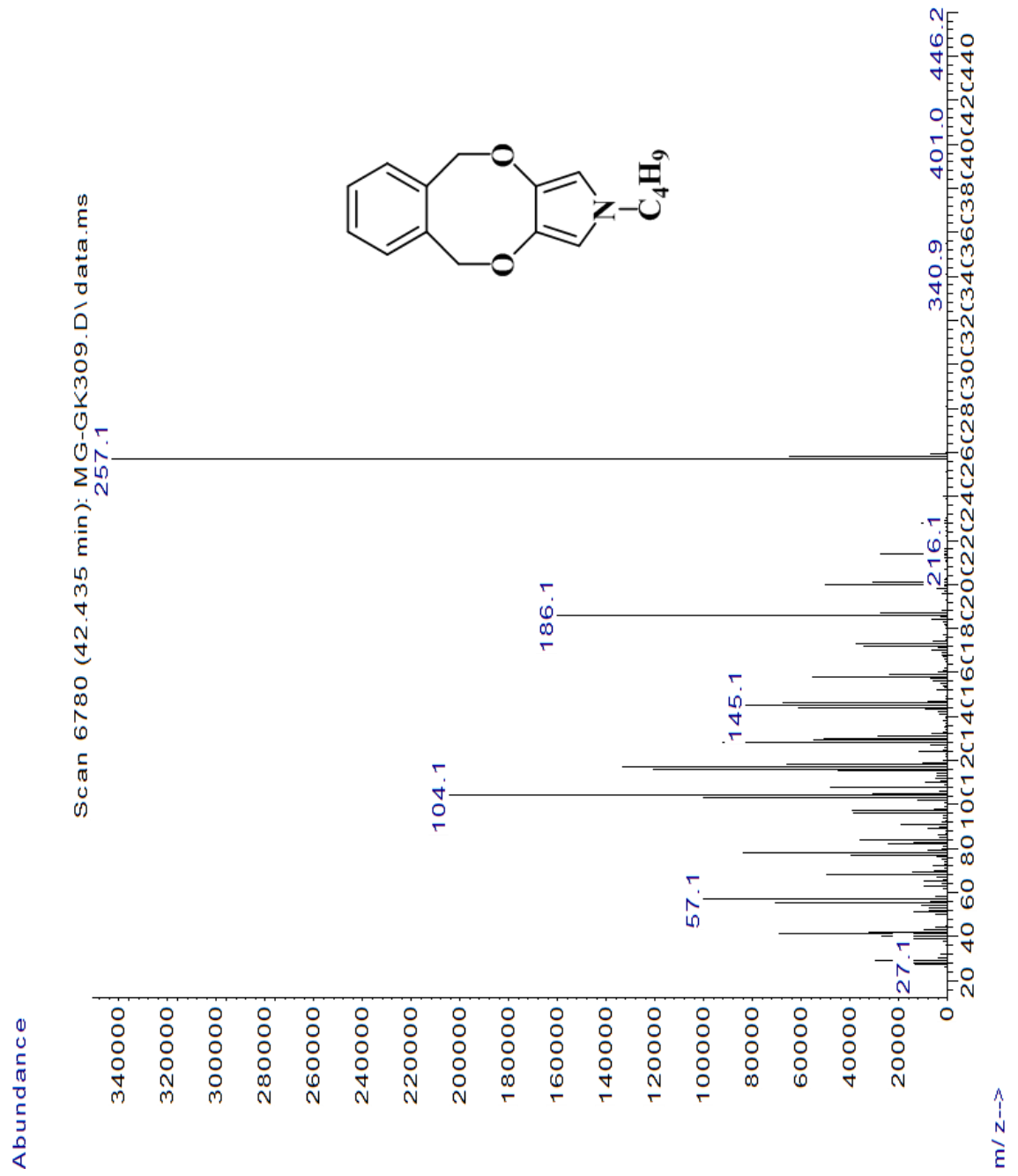
Ek 86 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



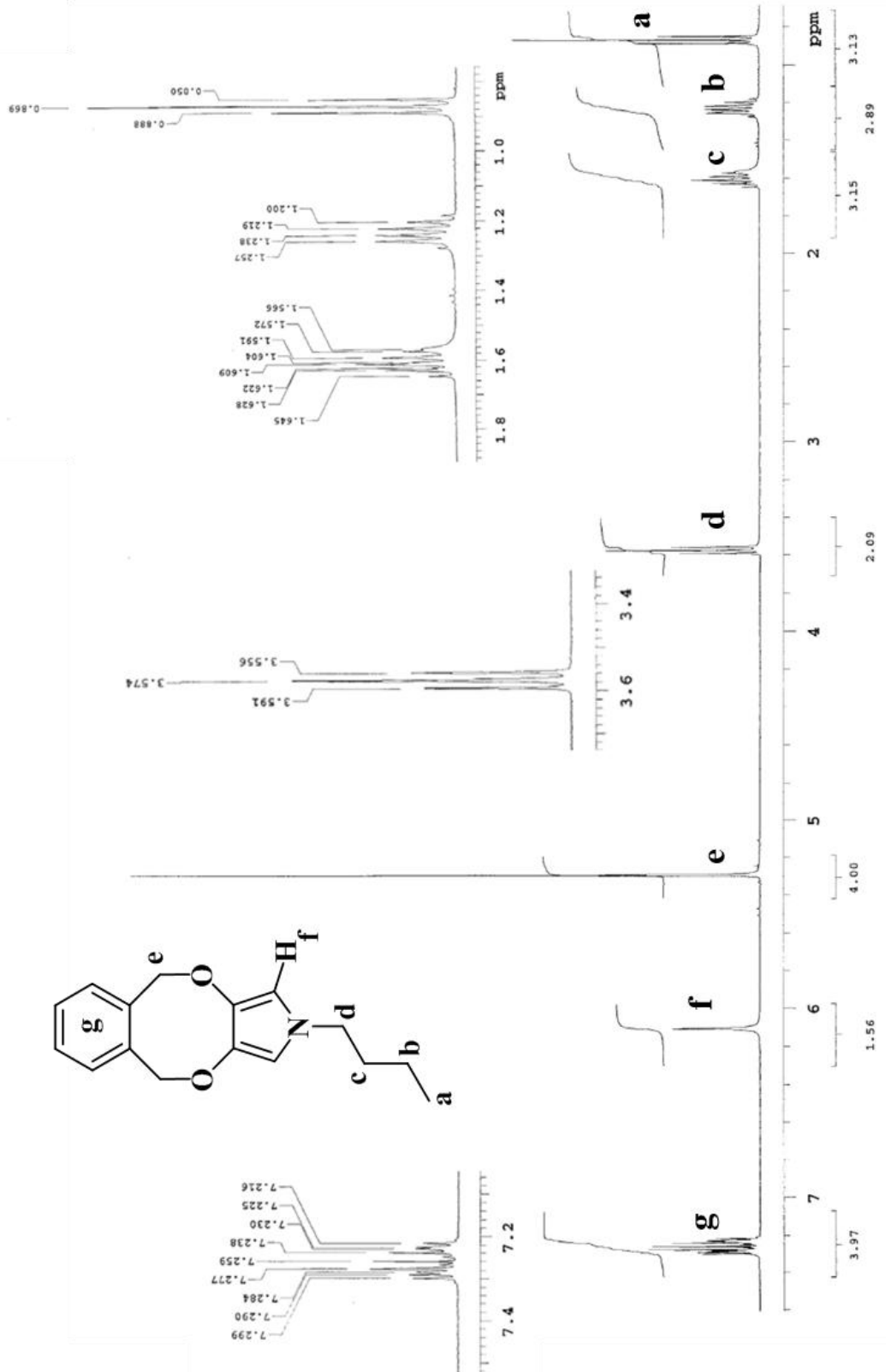
Ek 87 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu



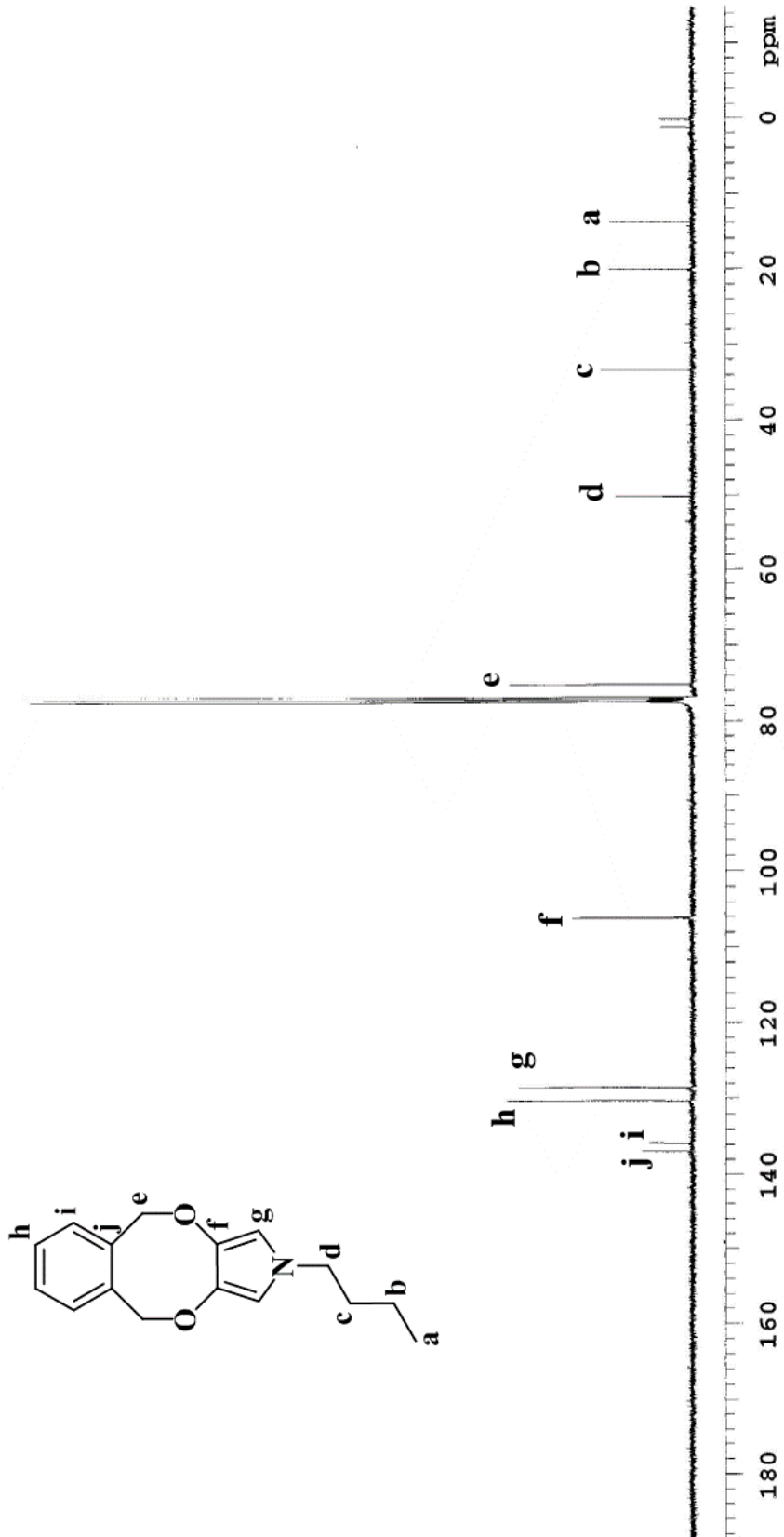
Ek 88 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün Kütle Spektrumu



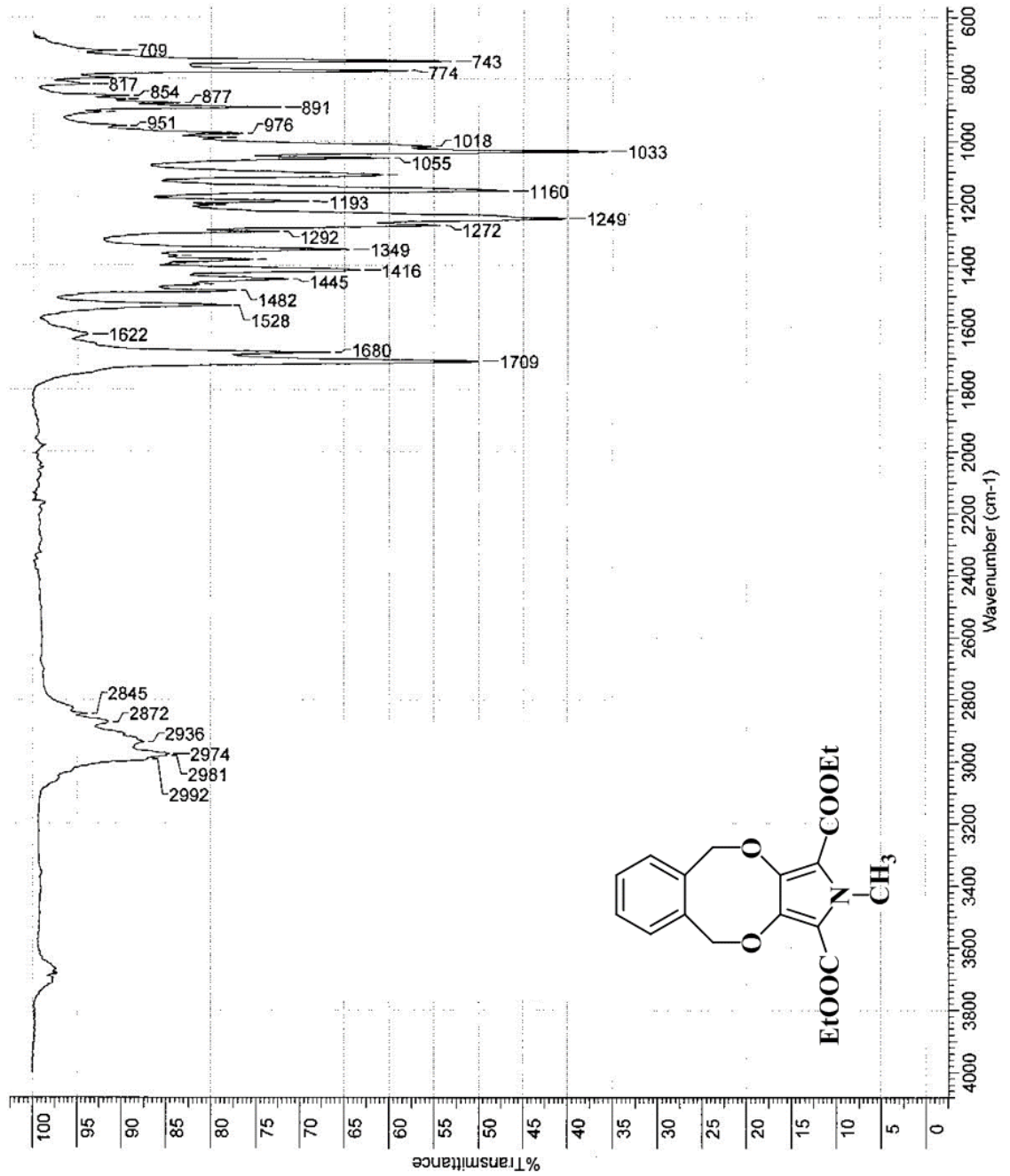
Ek 89 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün 1H-NMR Spektrumu



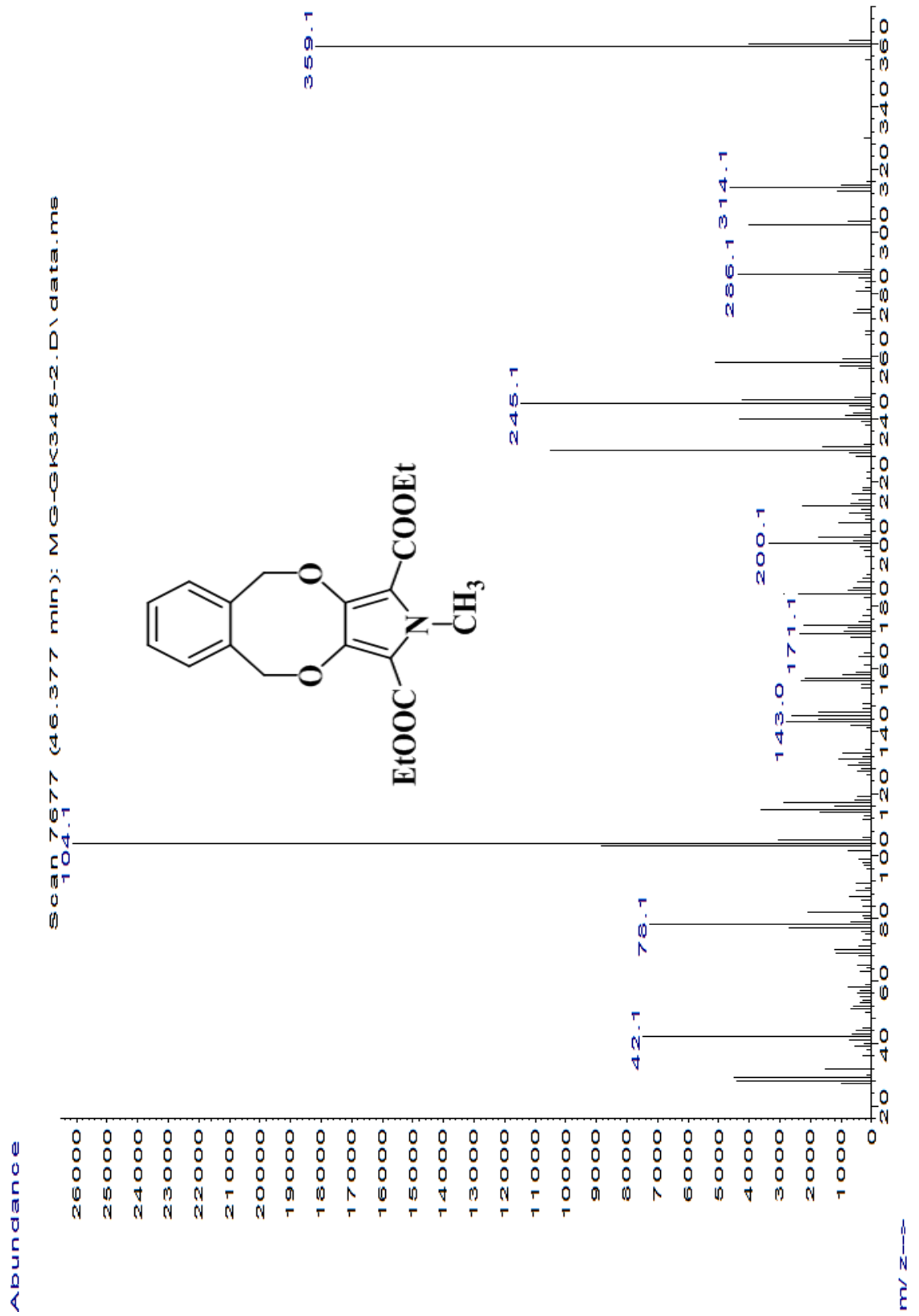
Ek 90 2-Bütül-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün ^{13}C -NMR Spektrumu



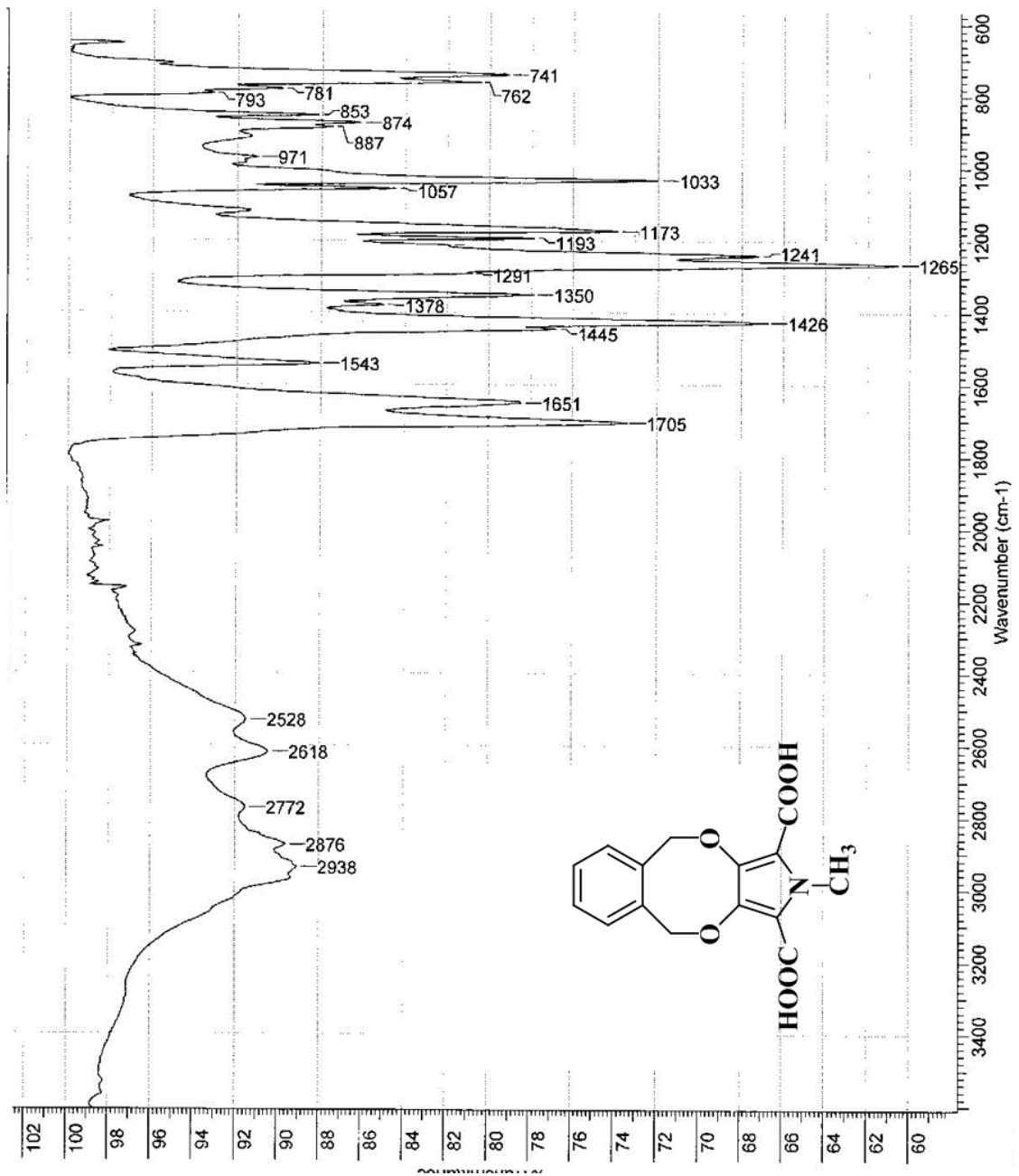
Ek 91 Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



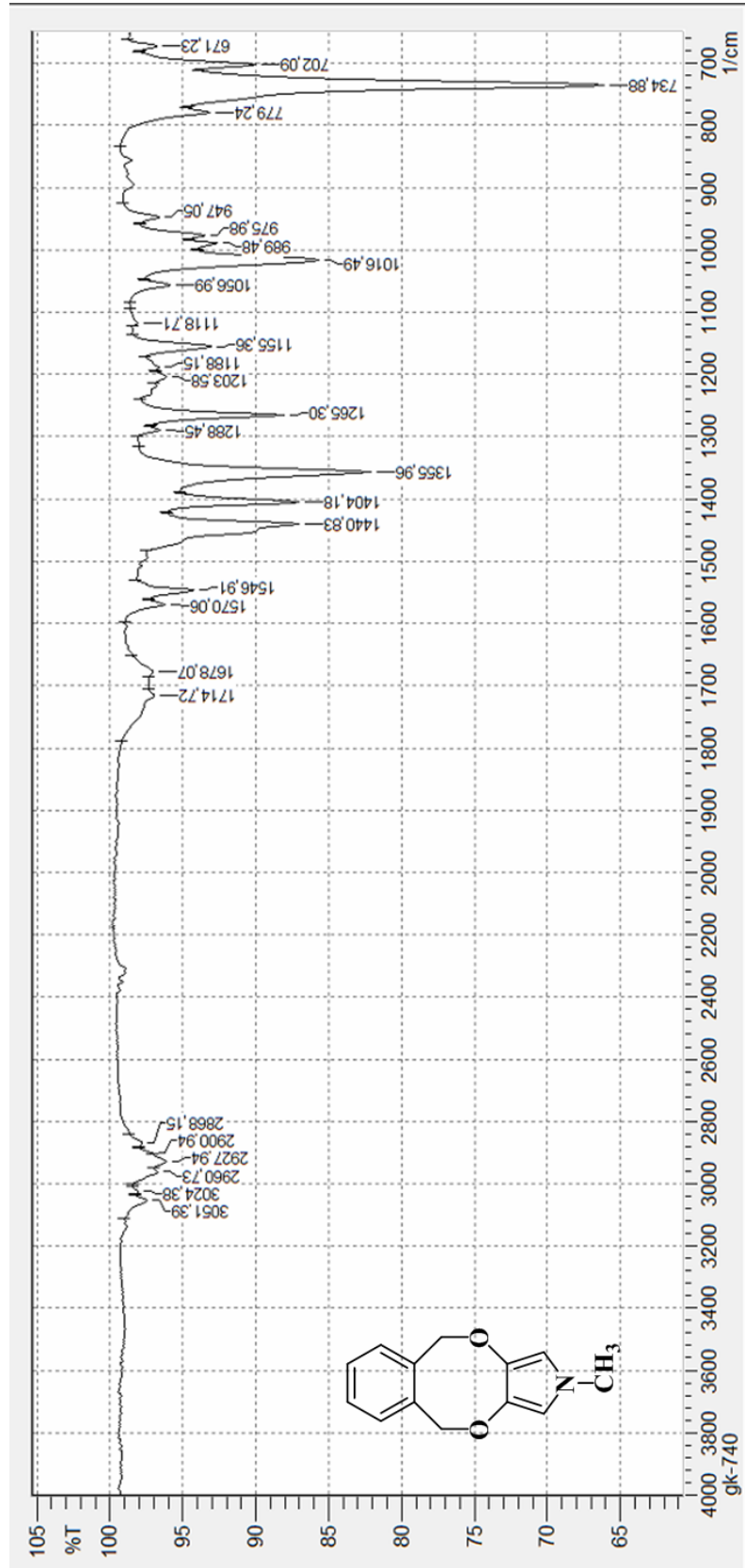
Ek 92 Dietil 2-metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektromu



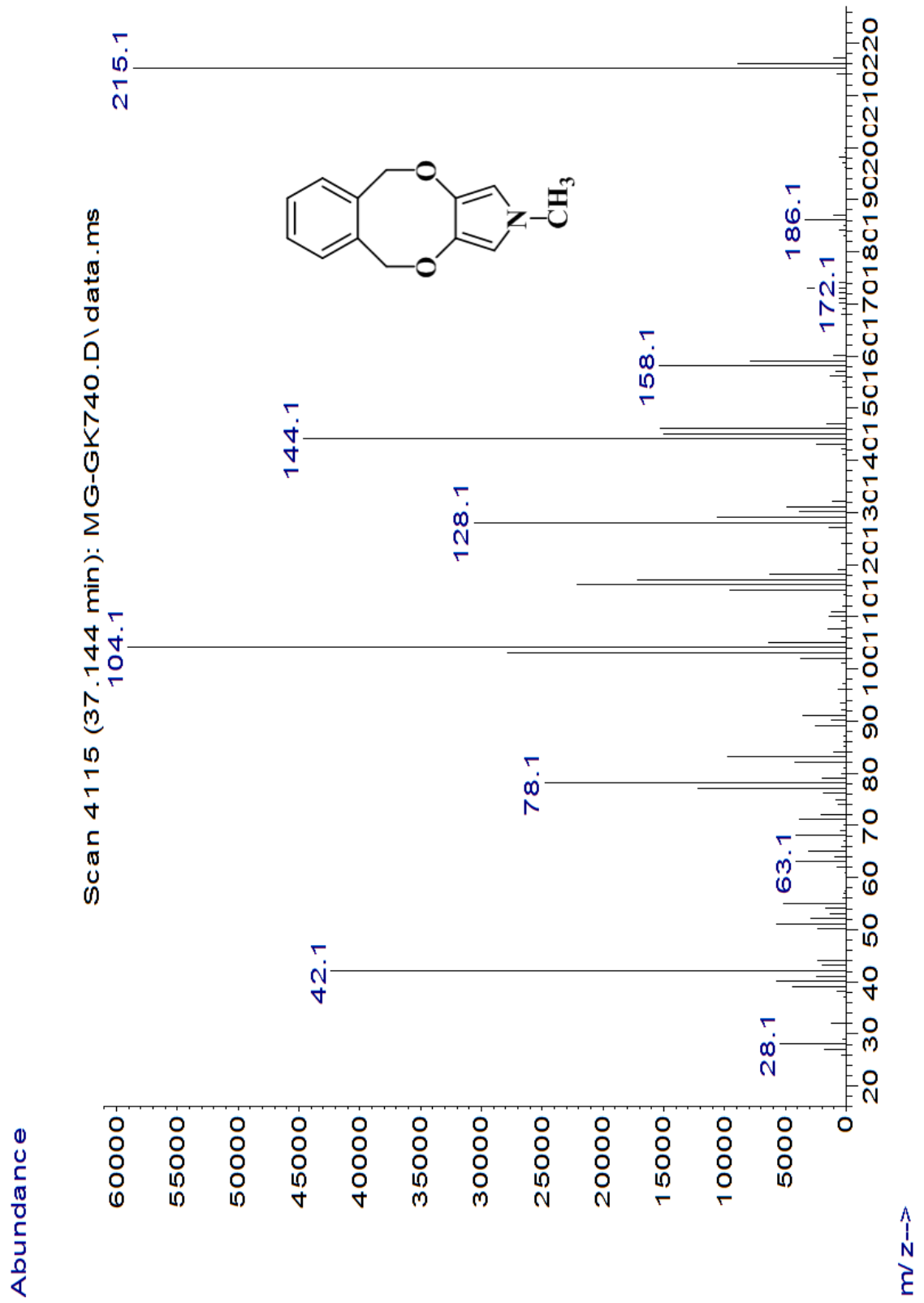
Ek 93 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



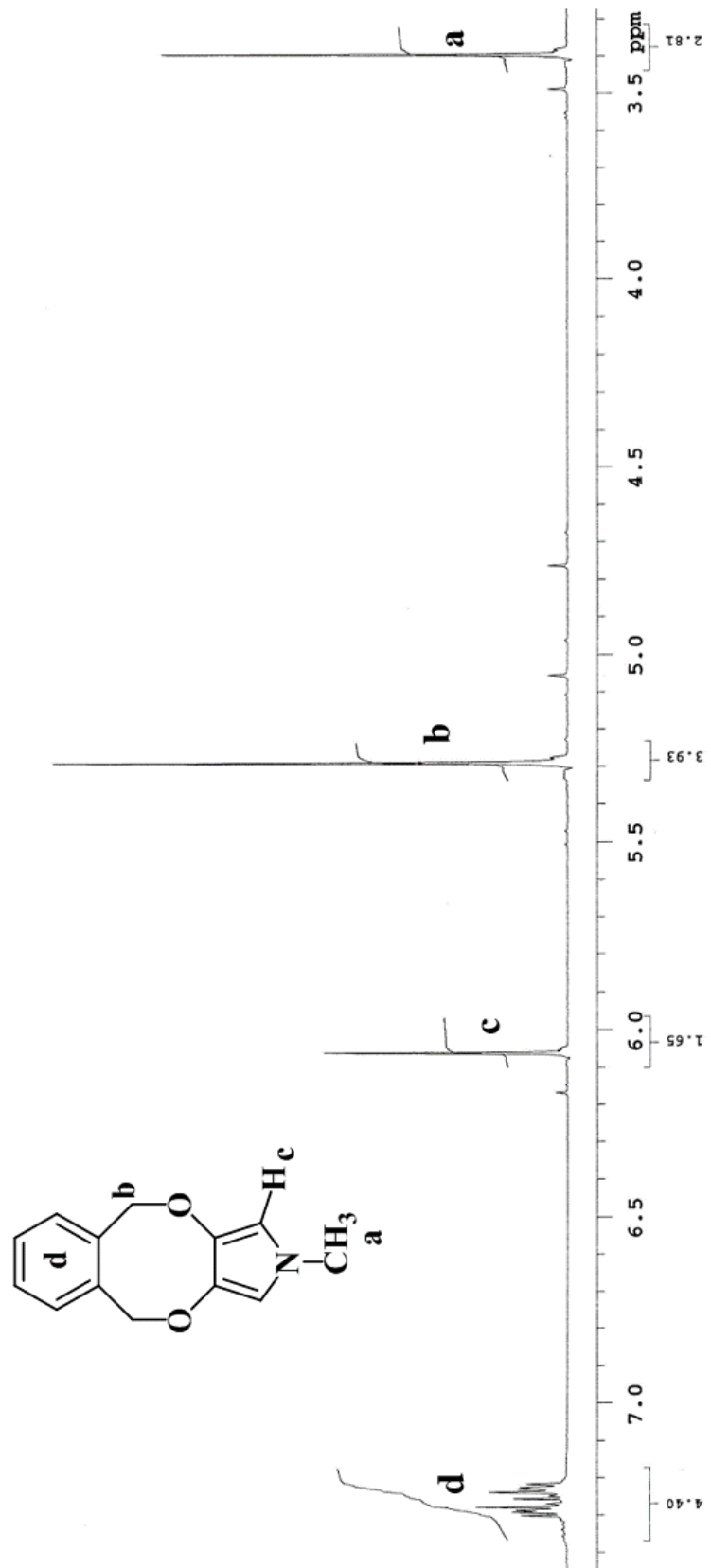
Ek 94 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioksosino[3,4-c]pirolün FT-IR Spektrumu



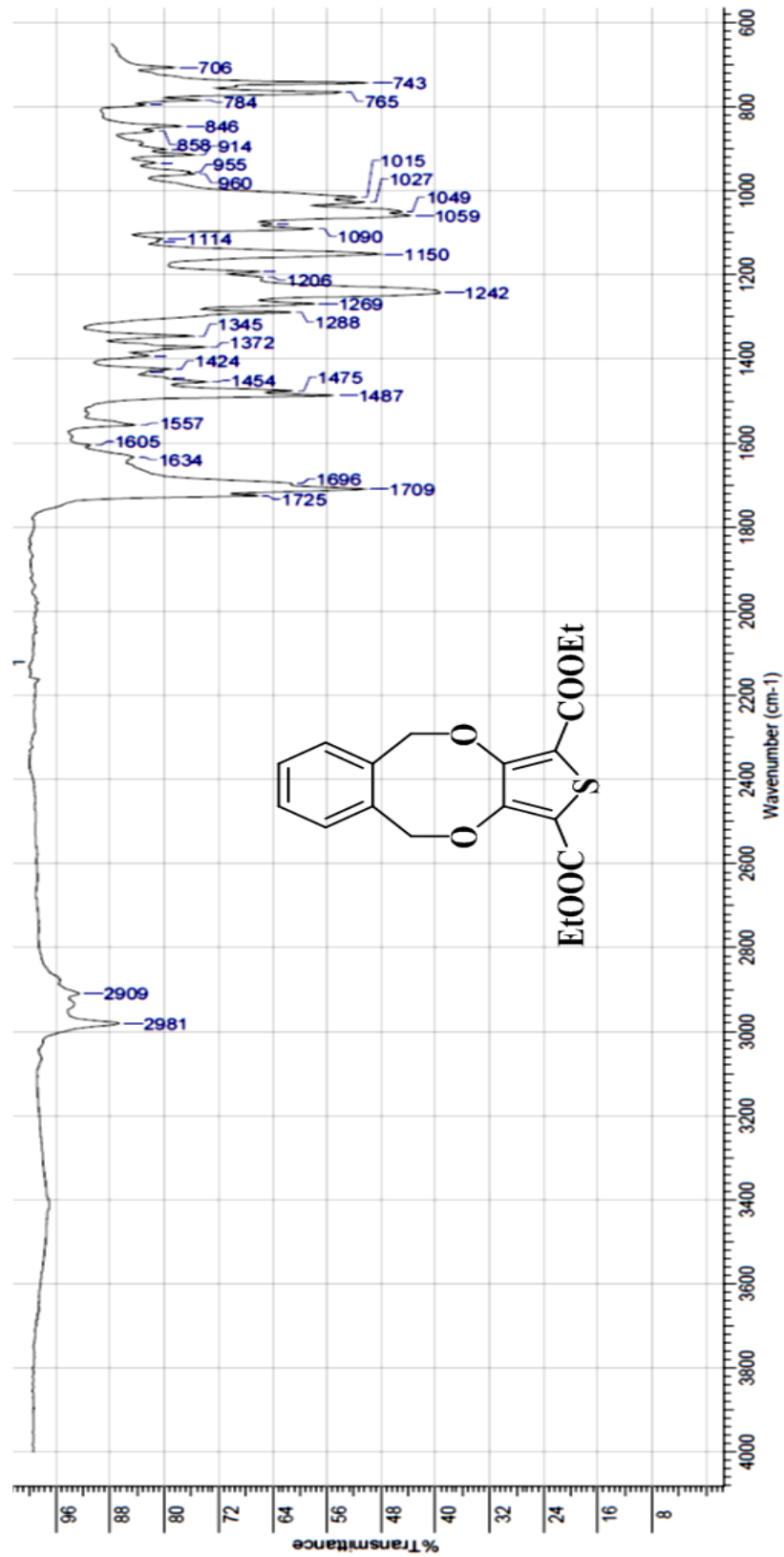
Ek 95 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün Kütüle Spektrumu



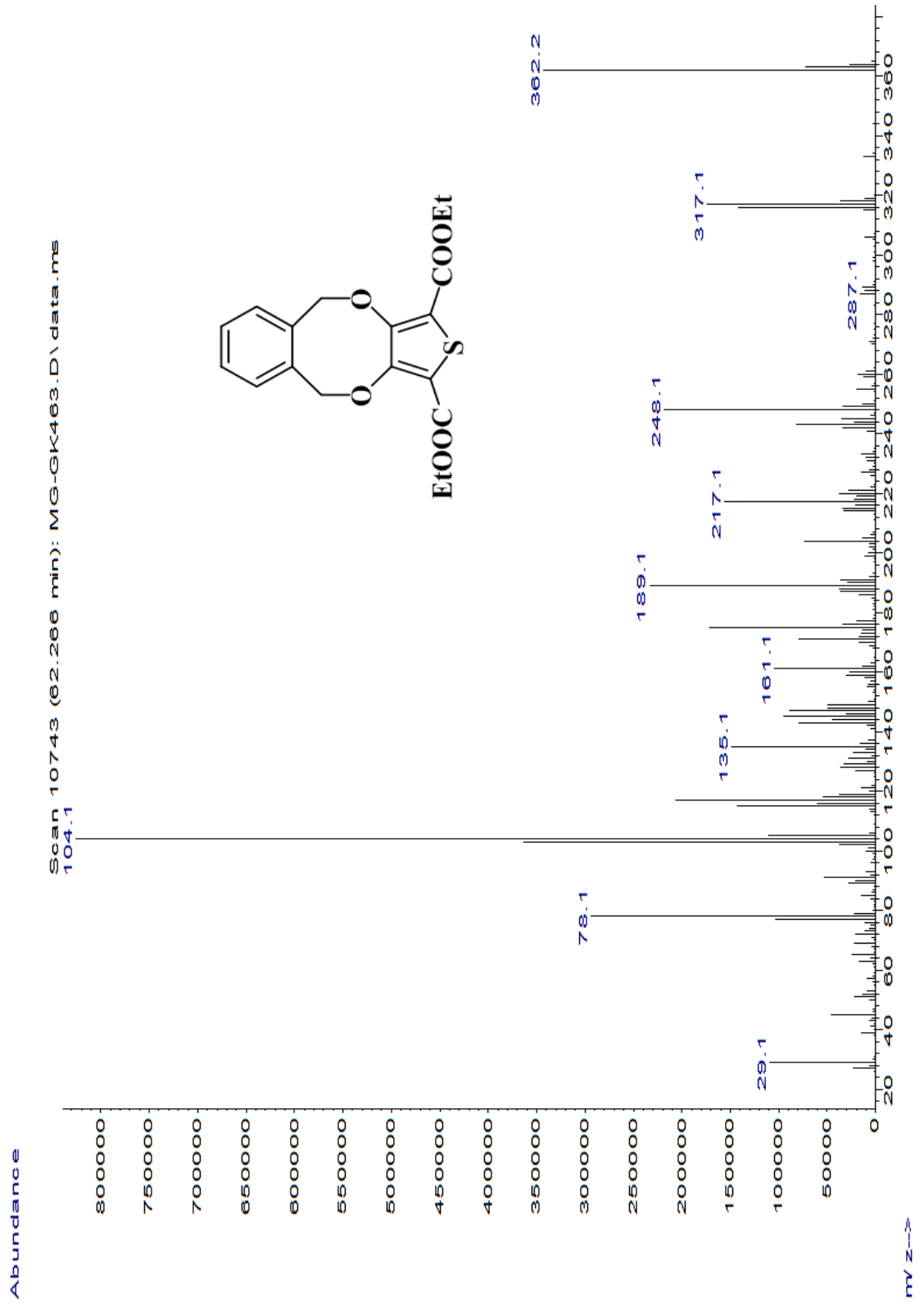
Ek 96 2-Metil-5,10-dihidro-2-H-[2,5]benzodioxosino[3,4-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu



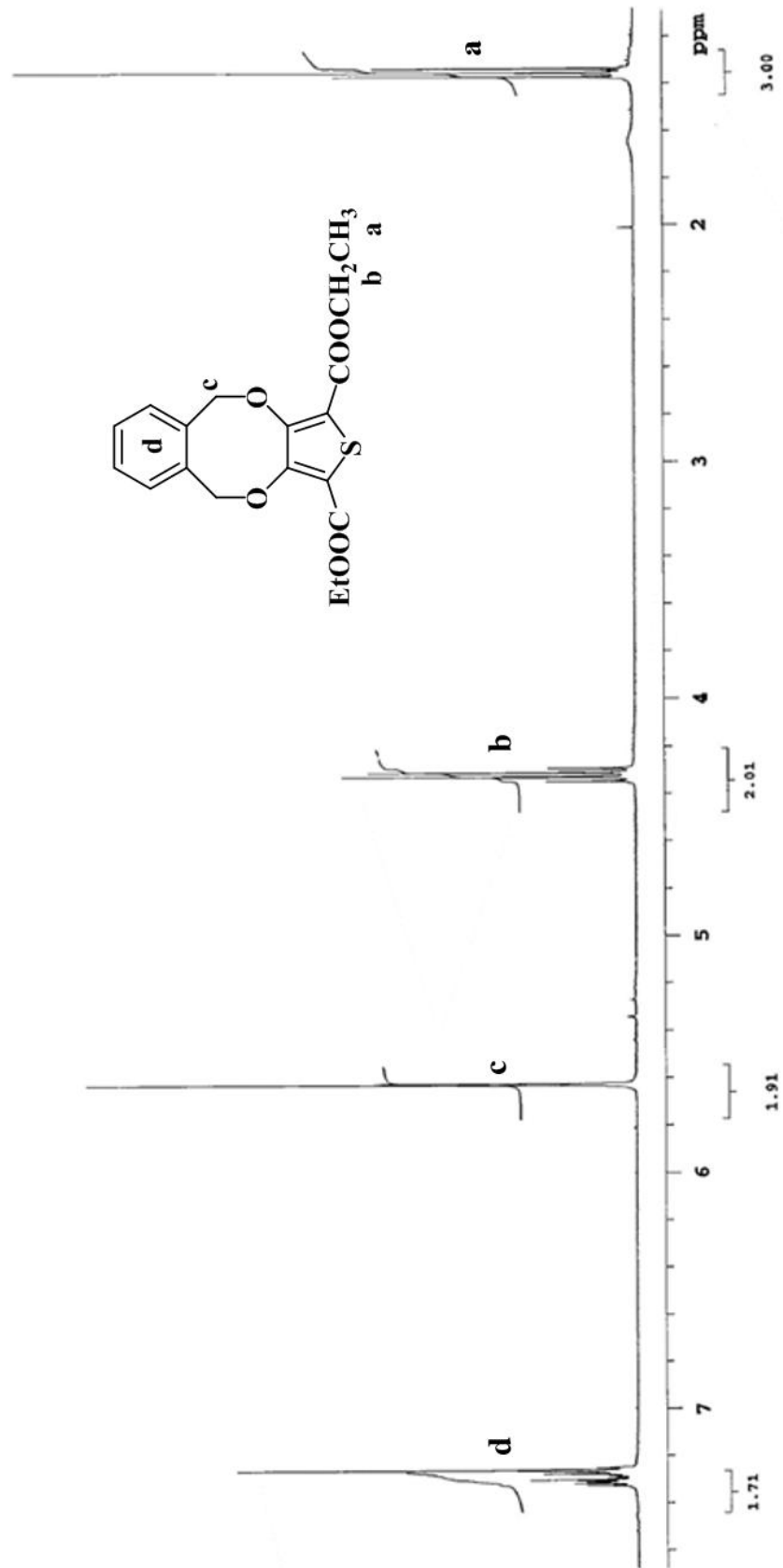
Ek 97 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tieno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



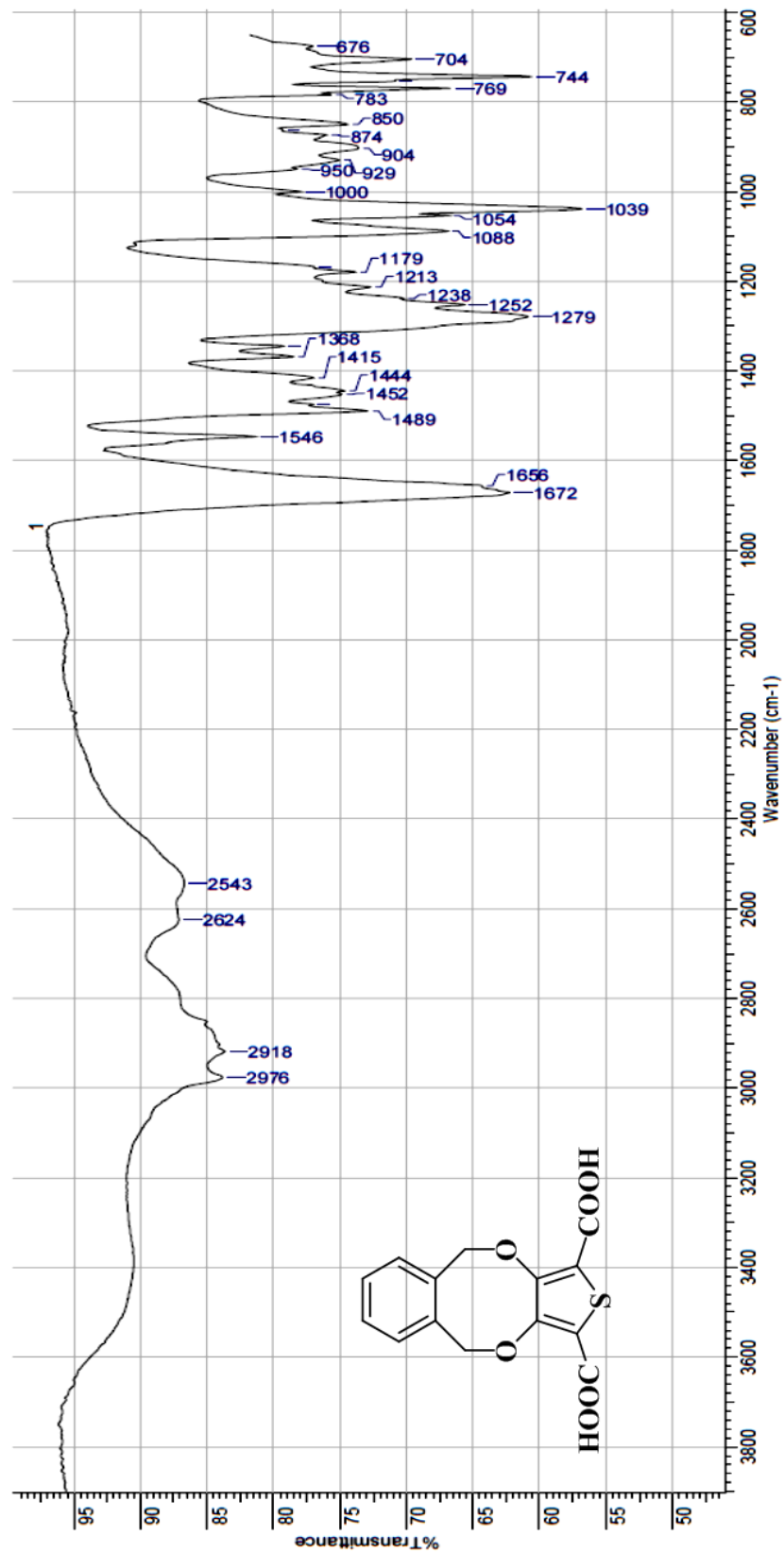
Ek 98 Dietil 5,10-Dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



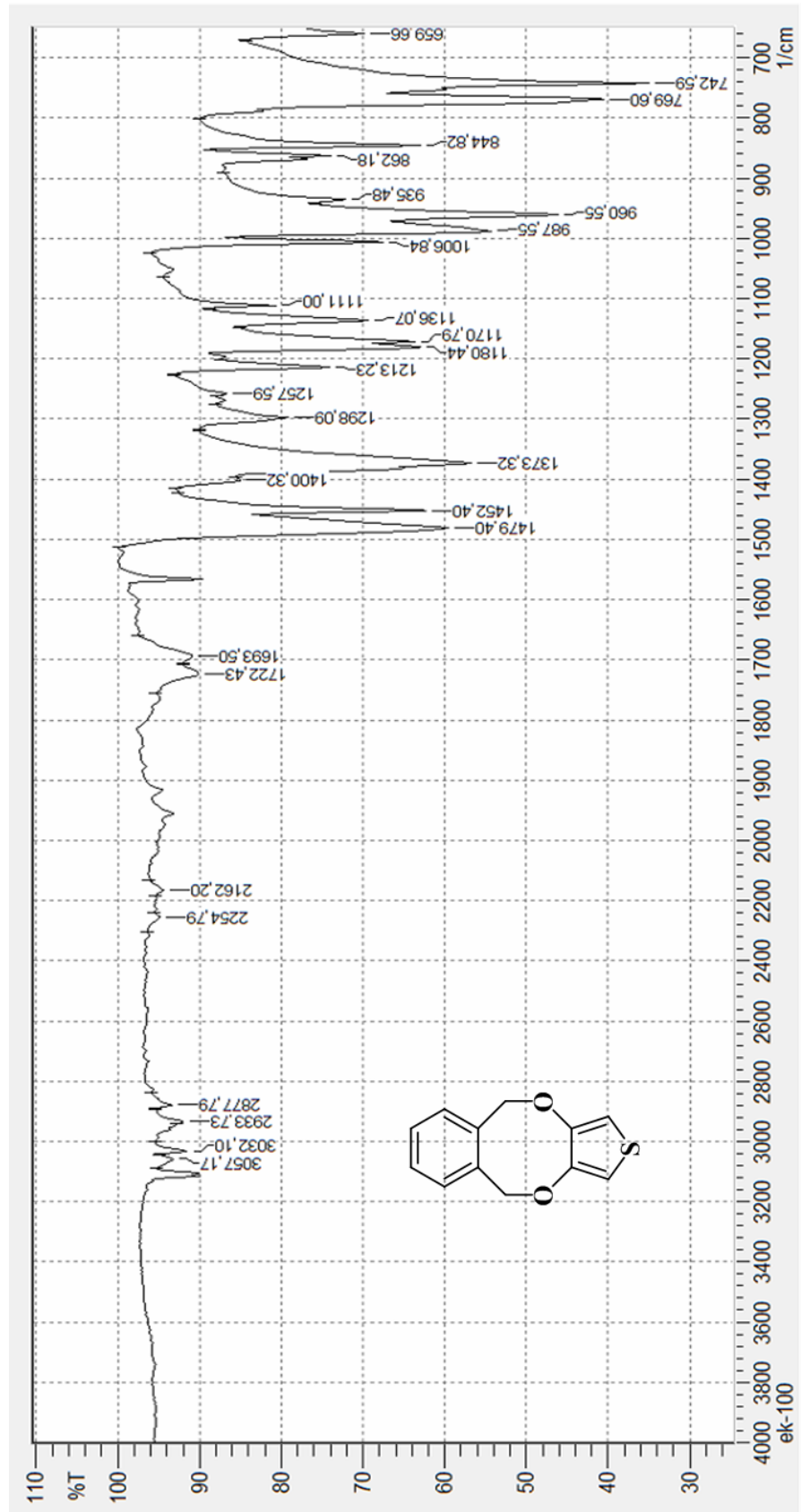
Ek 99 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tieno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



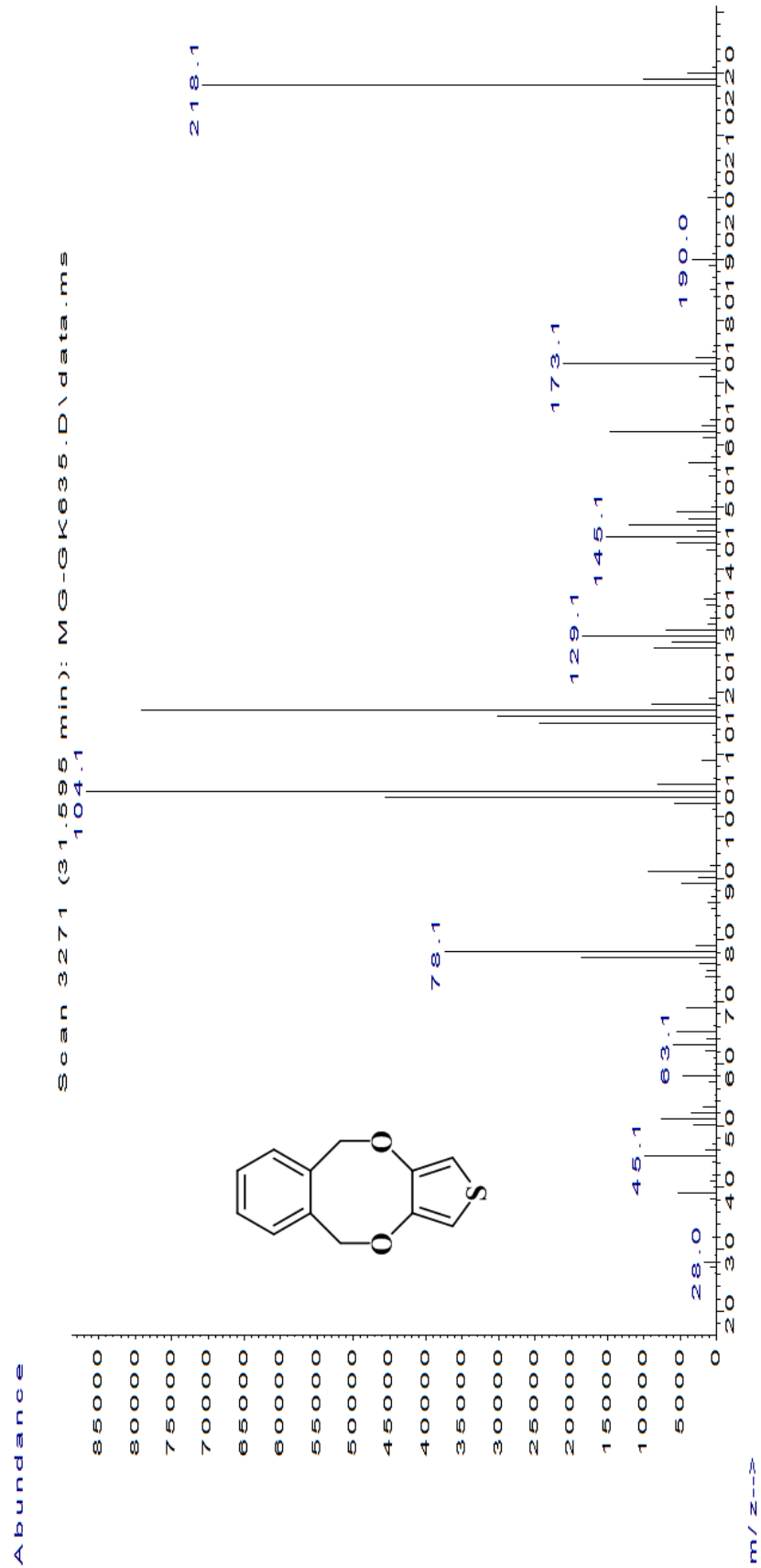
Ek 100 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tieno[3,4-b][1,4]dioksan-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



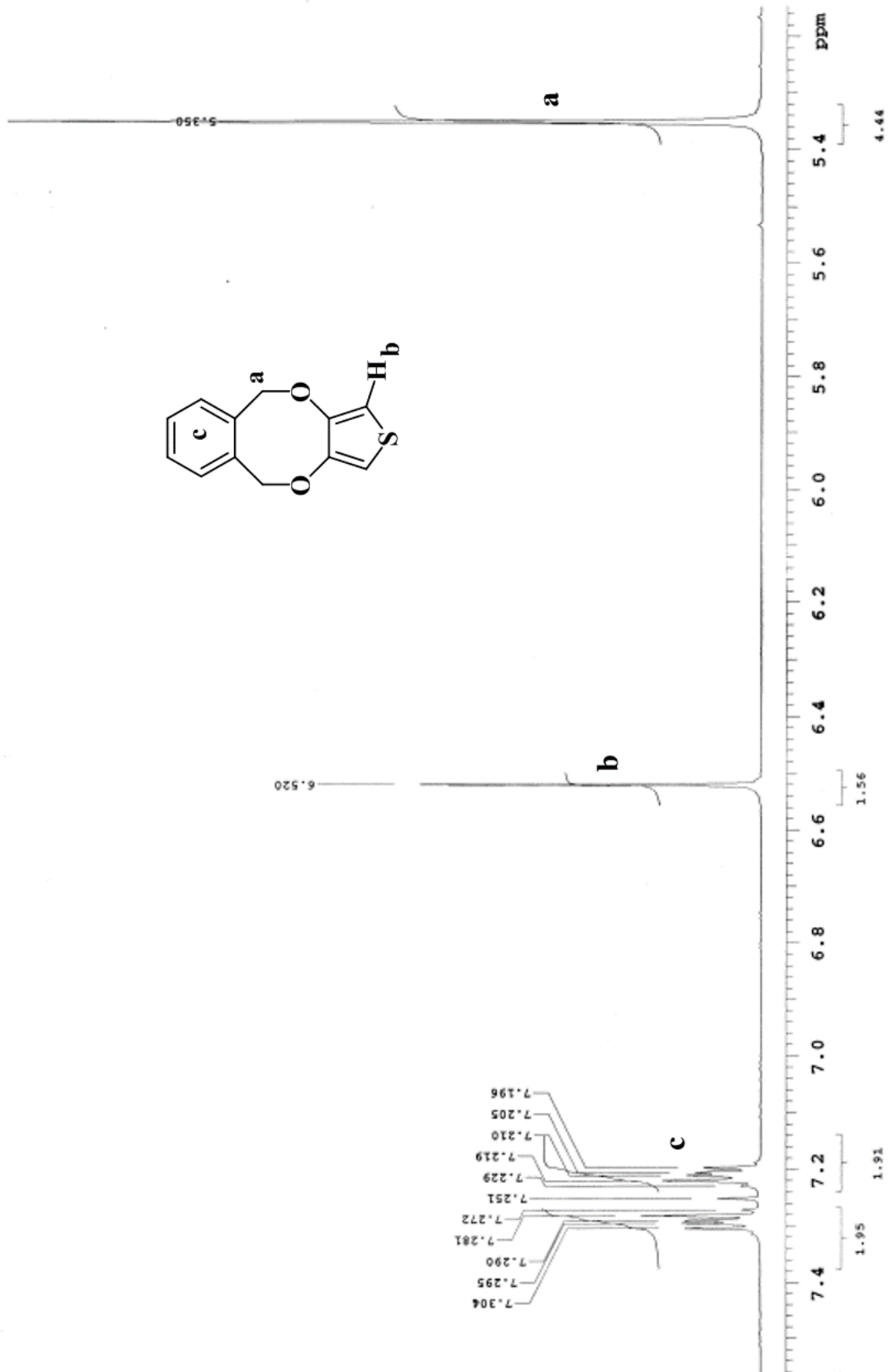
Ek 101 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tieno[3,4-b][1,4]dioksanın FT-IR Spektrumu



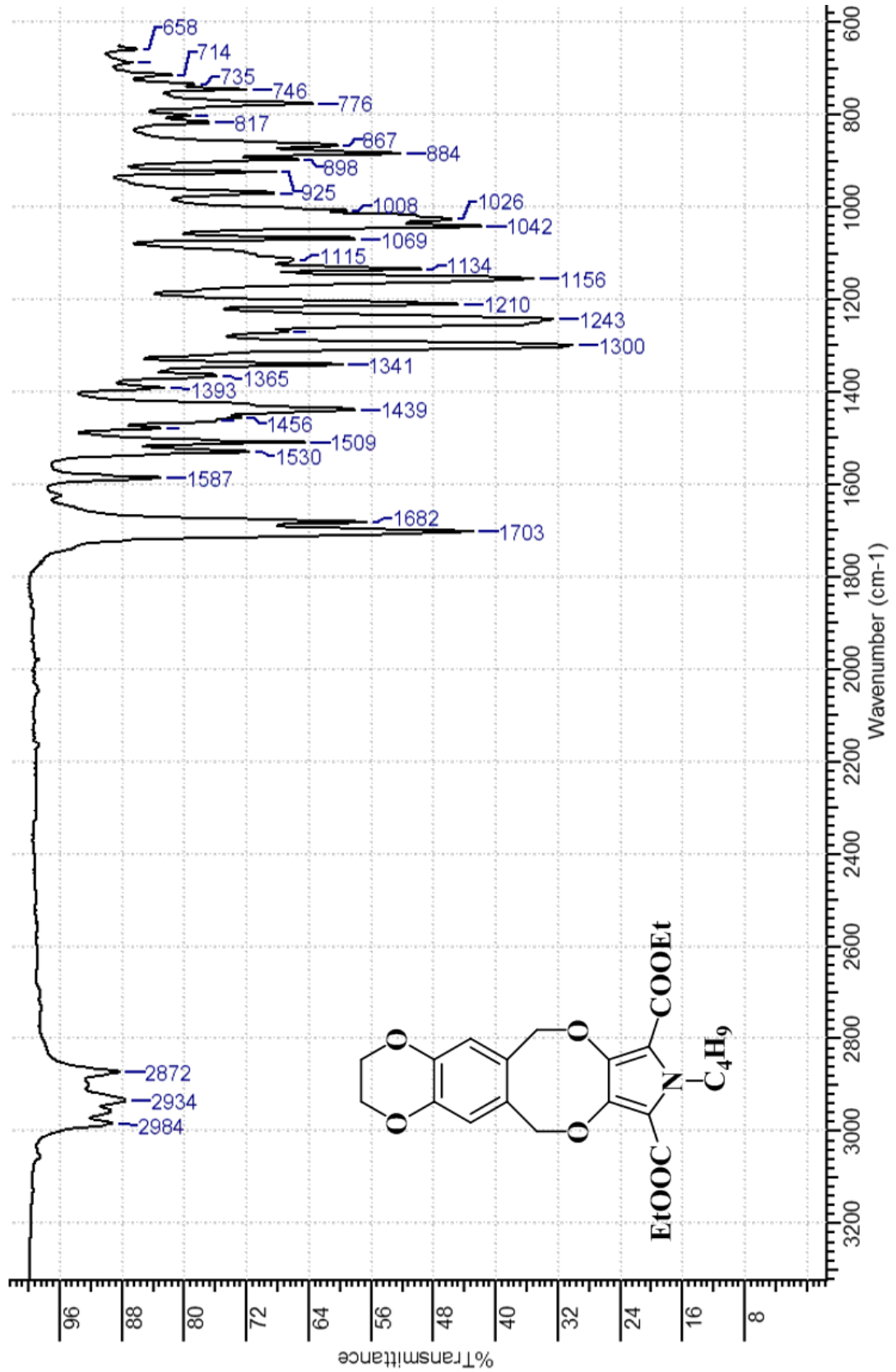
Ek 102 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksannın Kütle Spektrumu



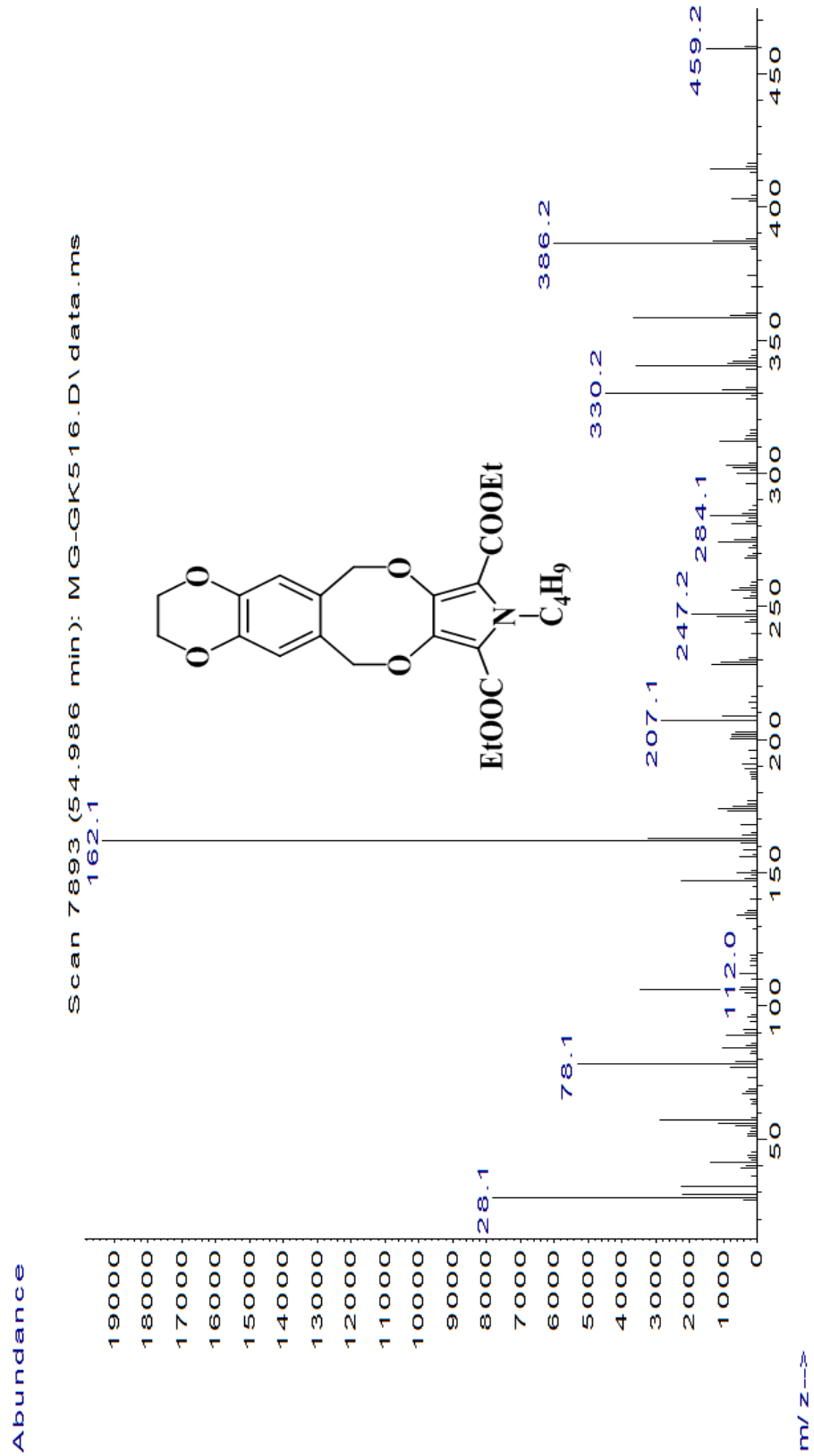
Ek 103 Dietil 5,10-dihidrobenzo[f]tieno[3,4-b][1,4]dioksannın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



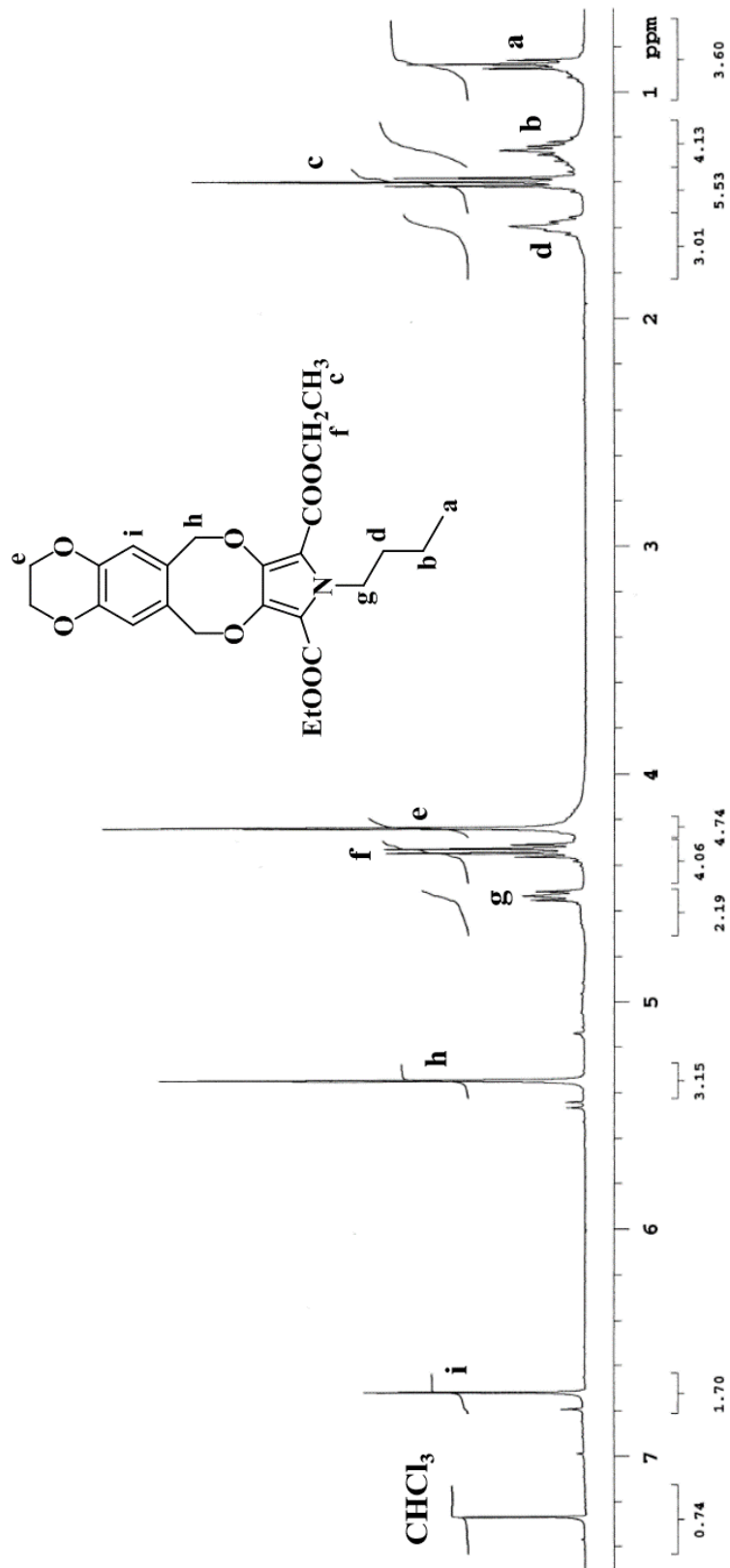
Ek 104 Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



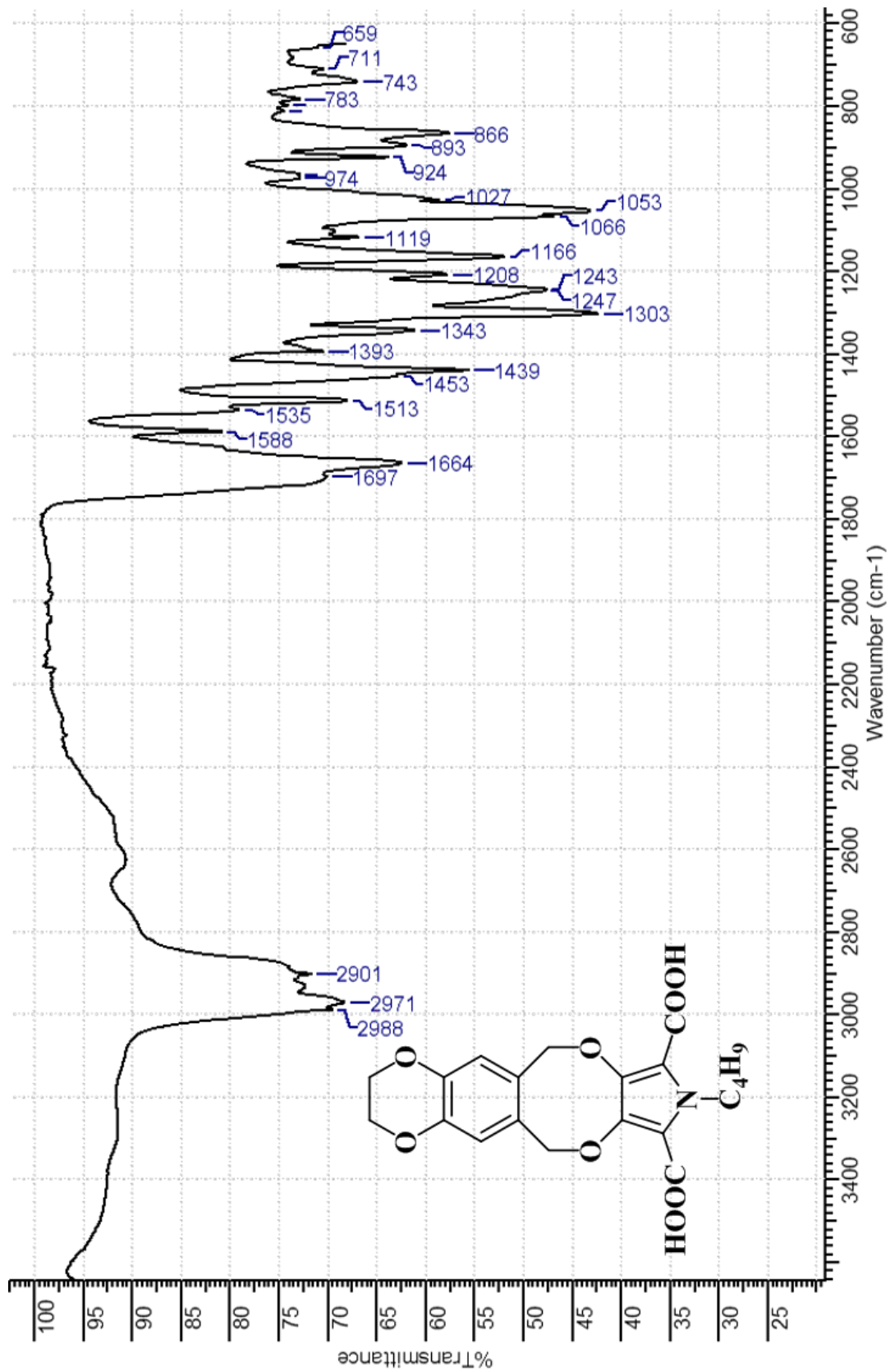
Ek 105 Dietil 9-bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



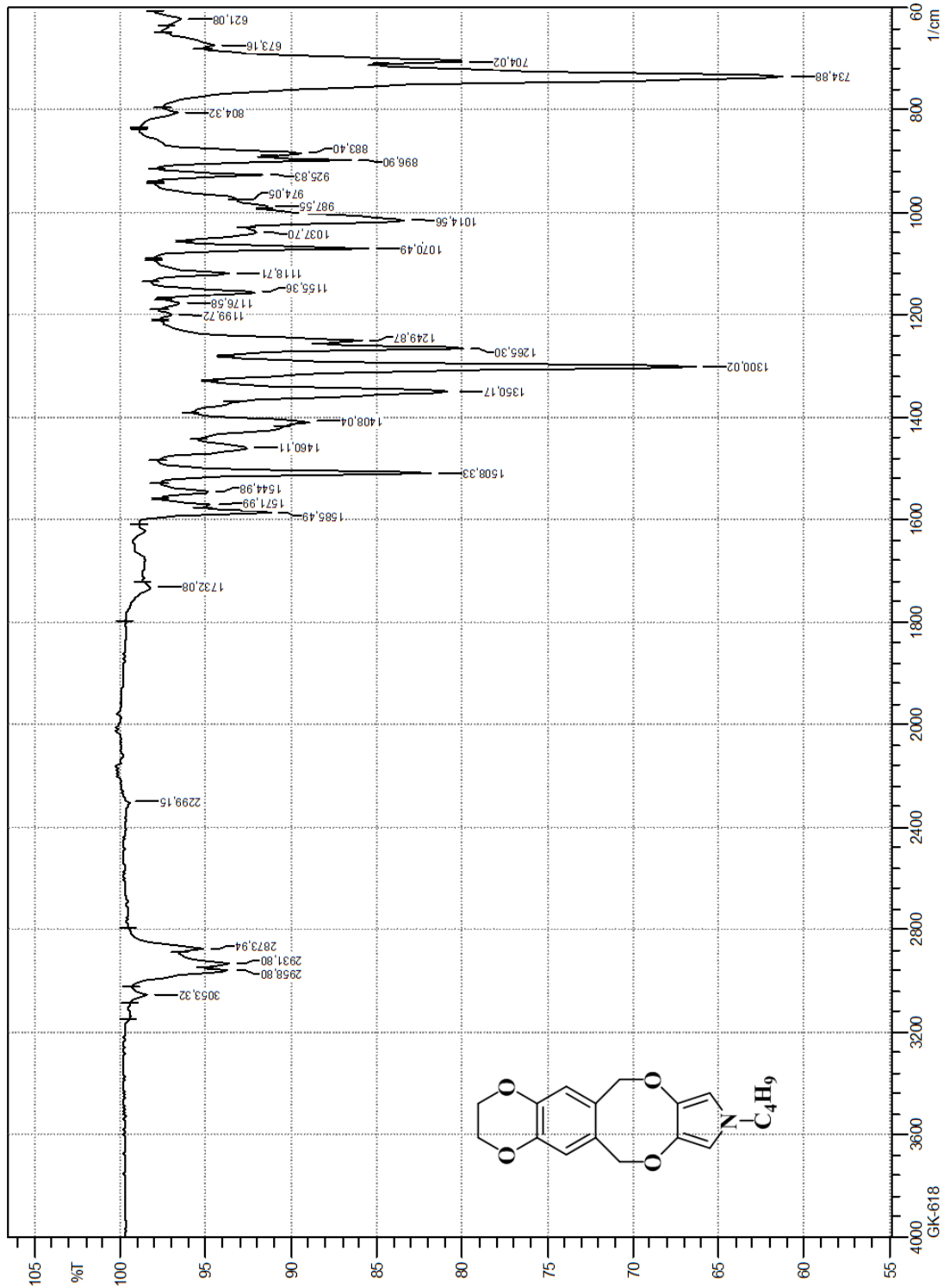
Ek 106 Dietil 9-bütil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
 [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



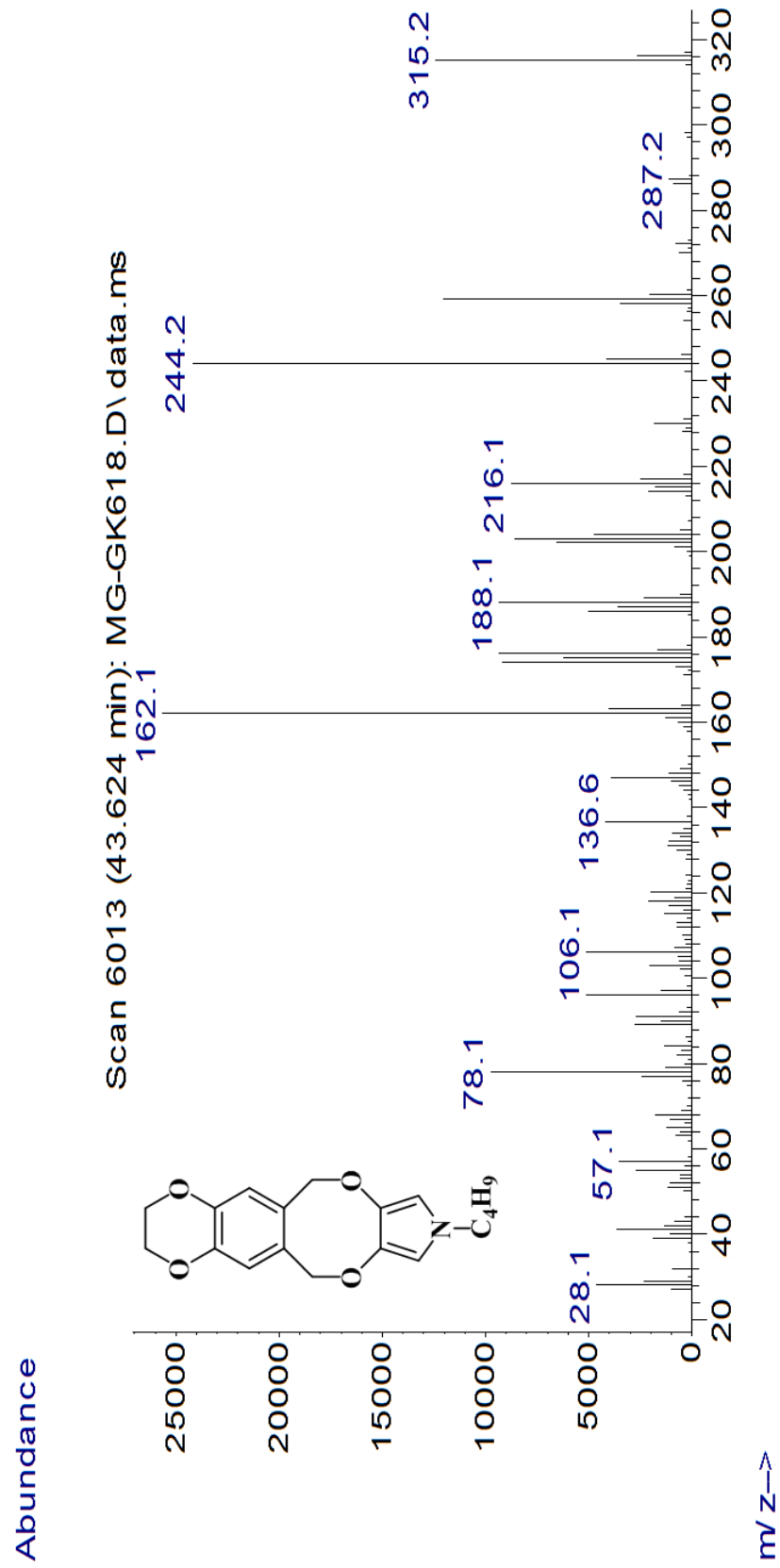
Ek 107 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3''':4',5']benzo
 [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



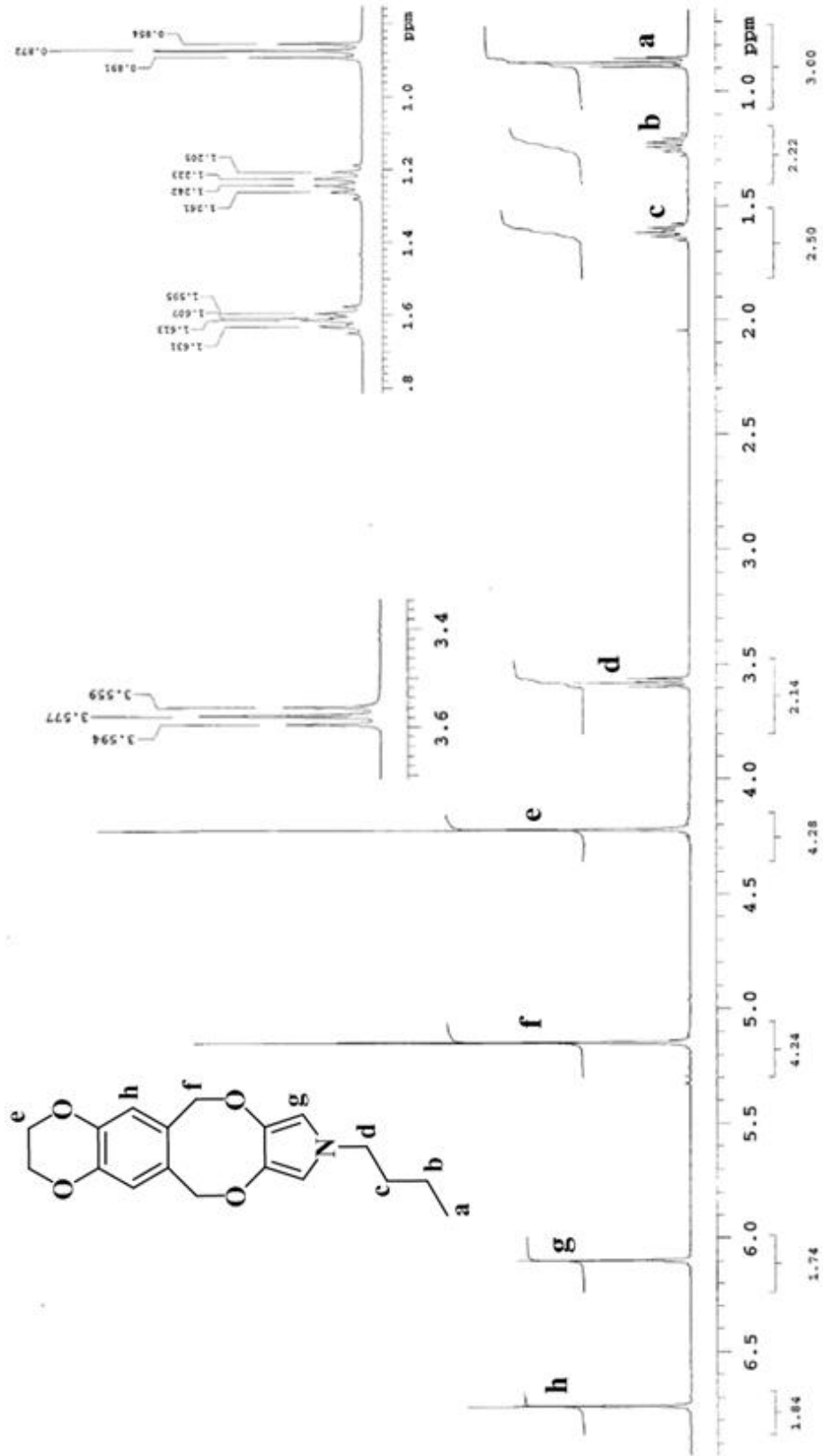
Ek 108 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]dioksosino[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



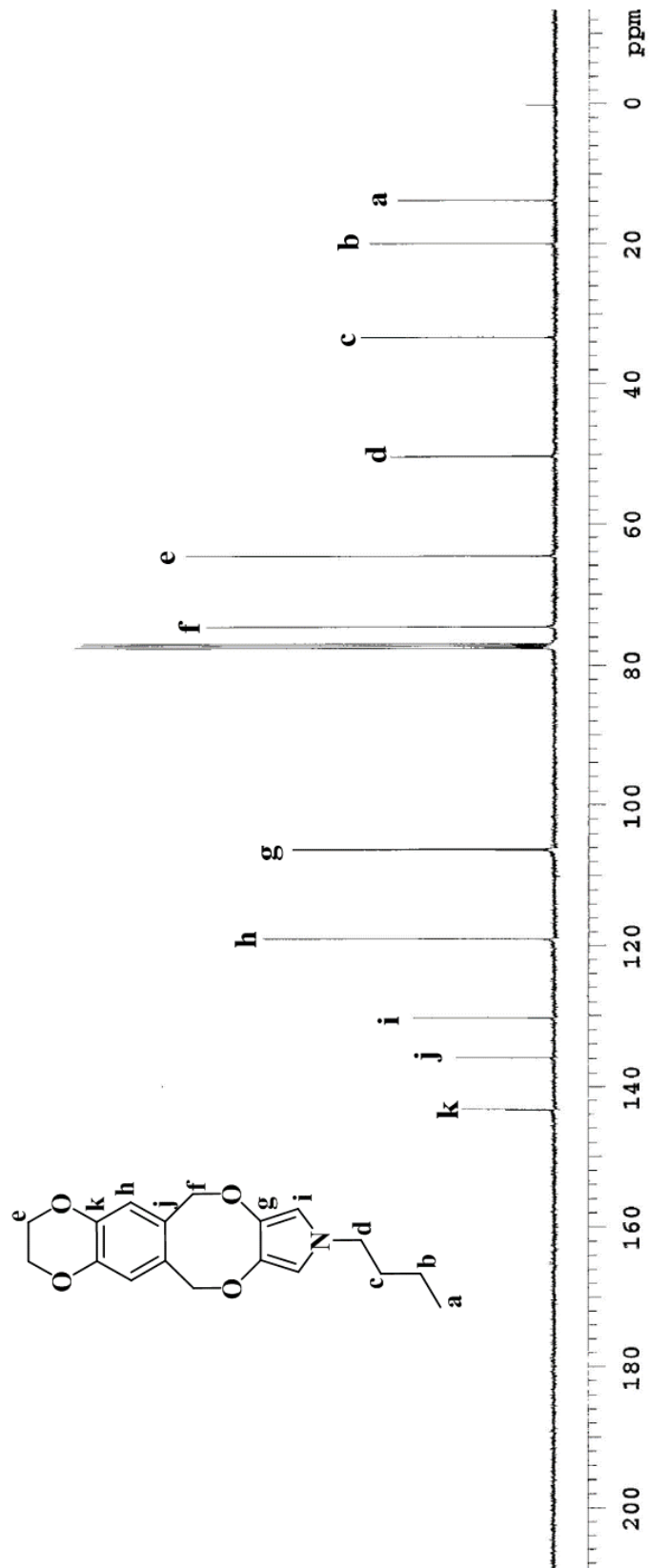
Ek 109 9-Bütil-3,6,9,12-tetrahydro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu



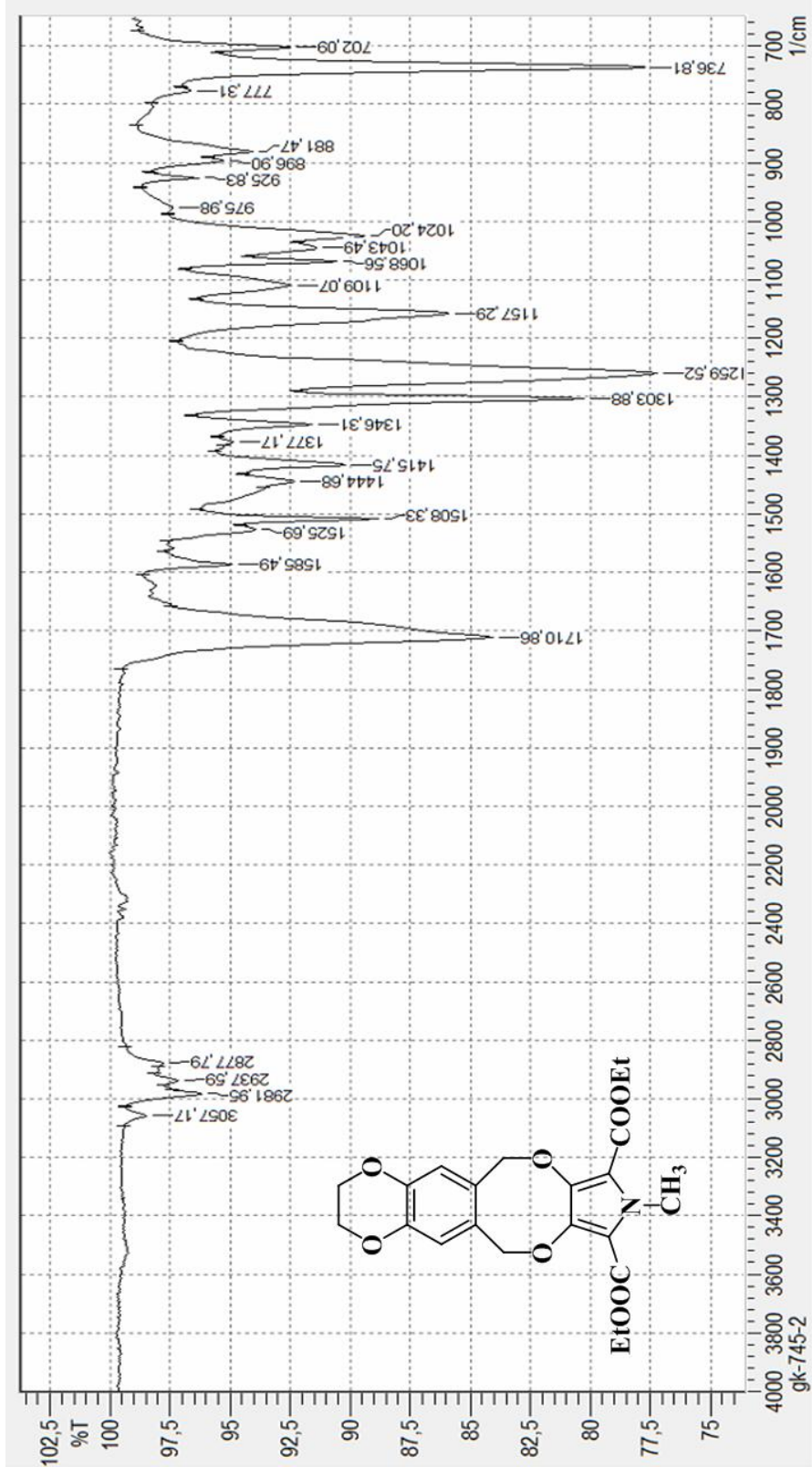
Ek 110 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3''':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün ¹H-NMR Spektrumu



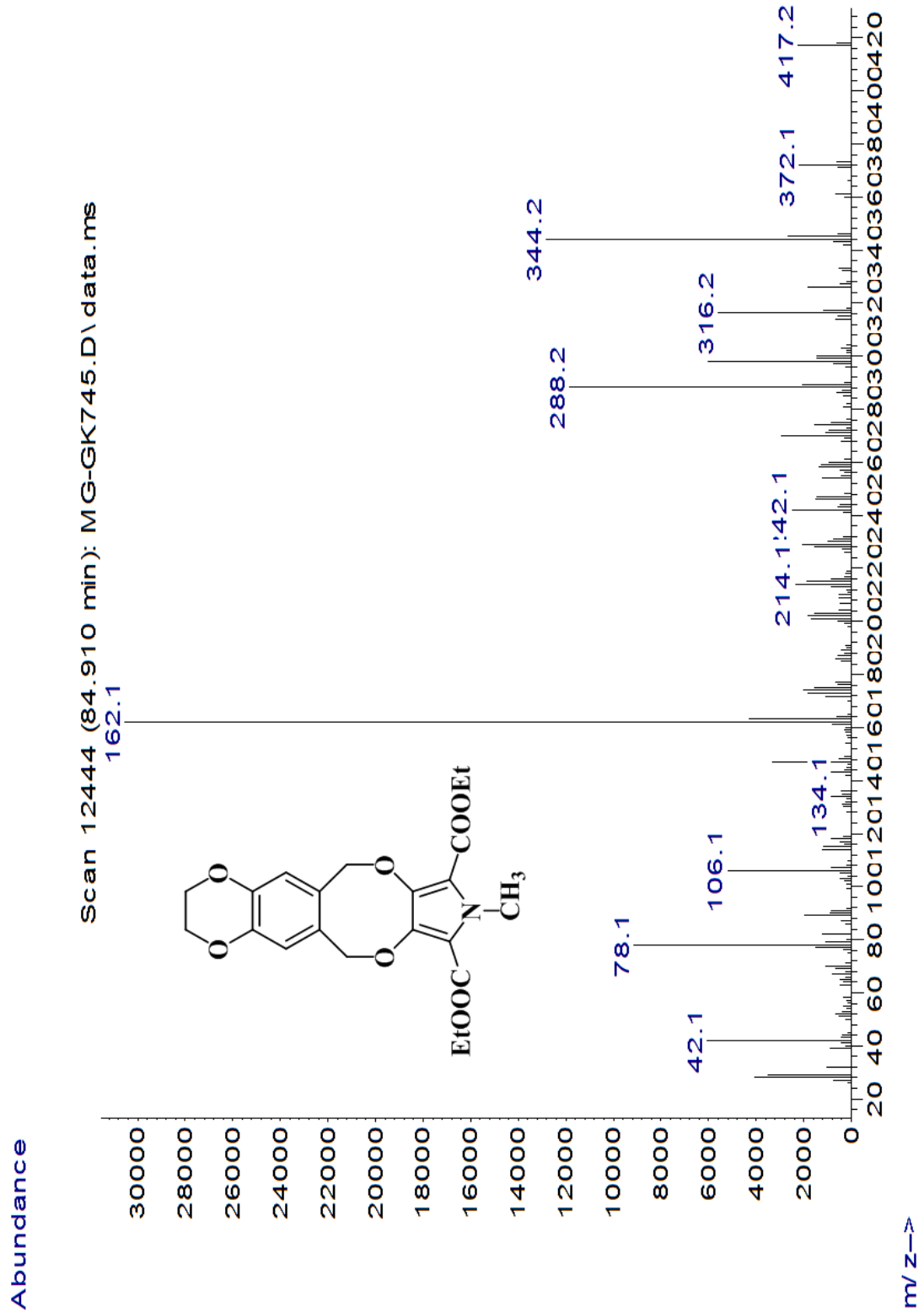
Ek 111 9-Bütül-3,6,9,12-tetrahydro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün ¹³C-NMR Spektrumu



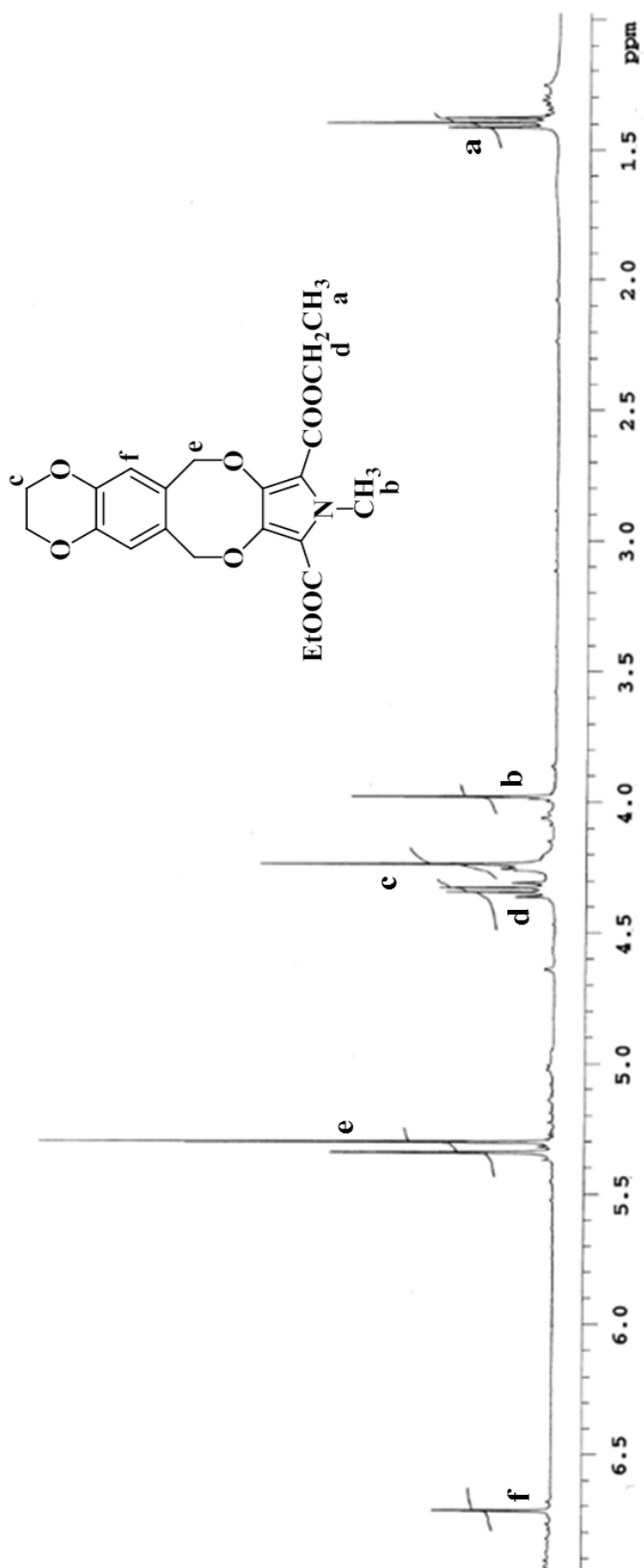
Ek 112 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



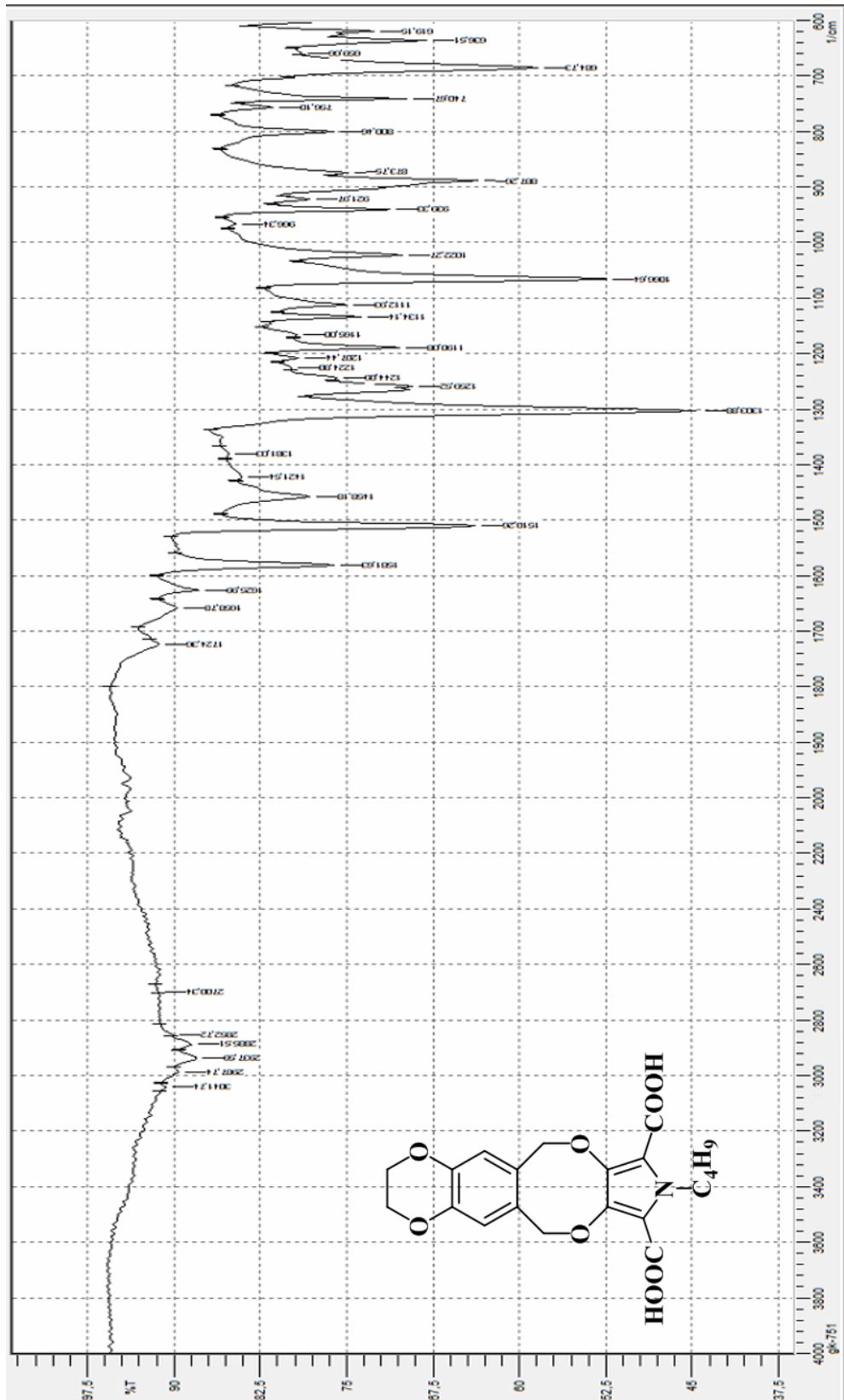
Ek 113 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



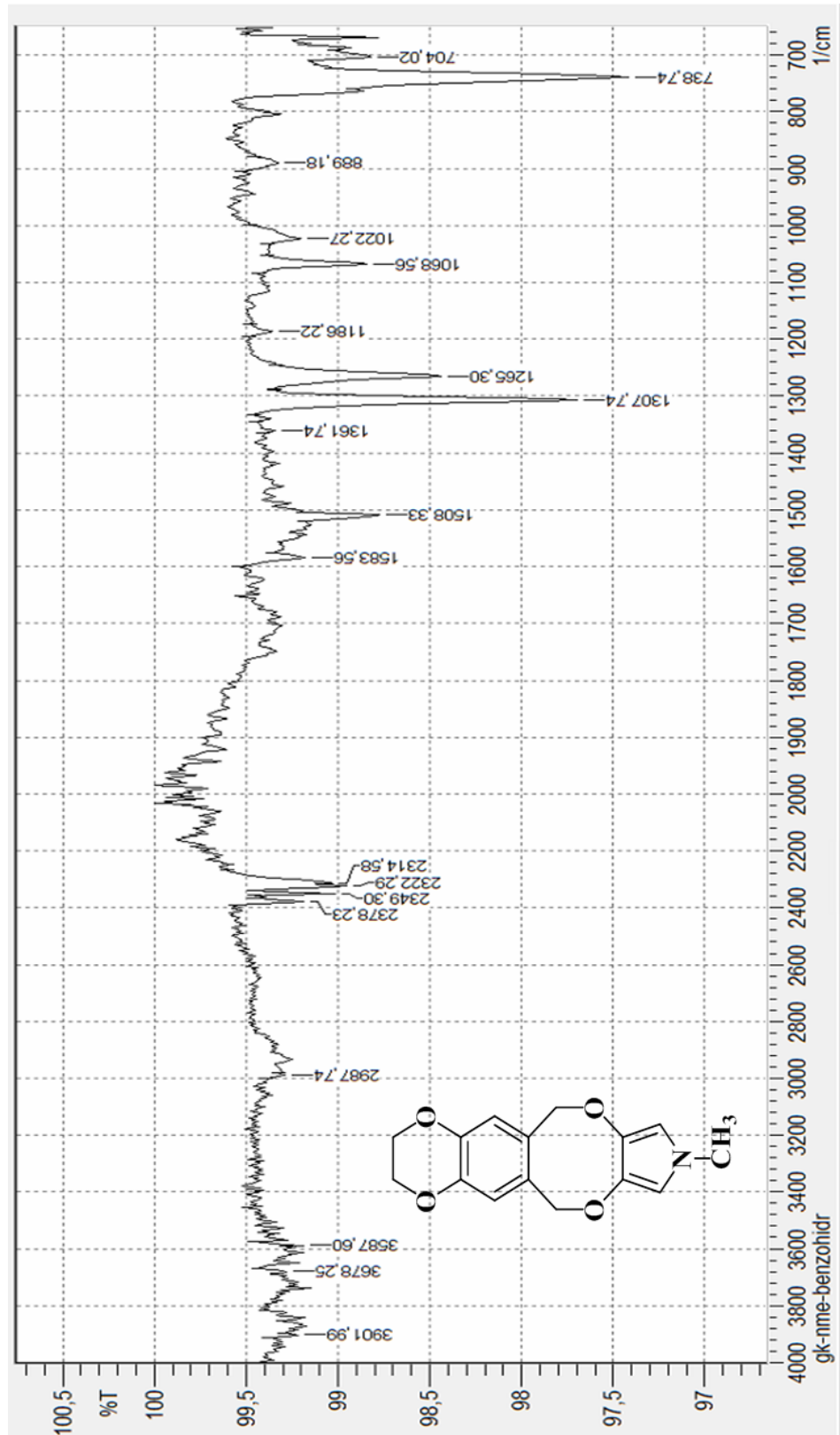
Ek 114 Dietil 9-metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
 [1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



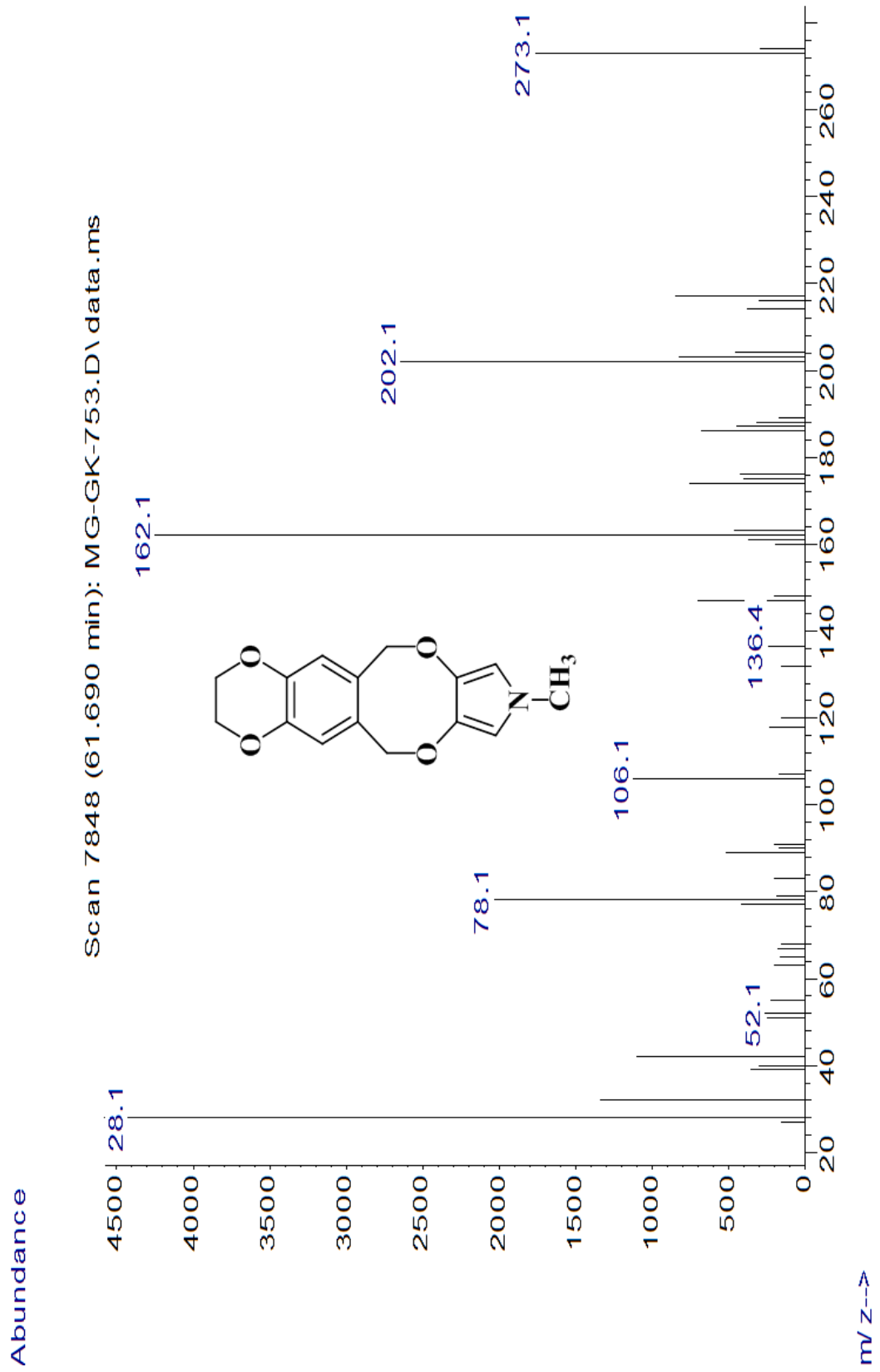
Ek 115 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirol-8,10-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



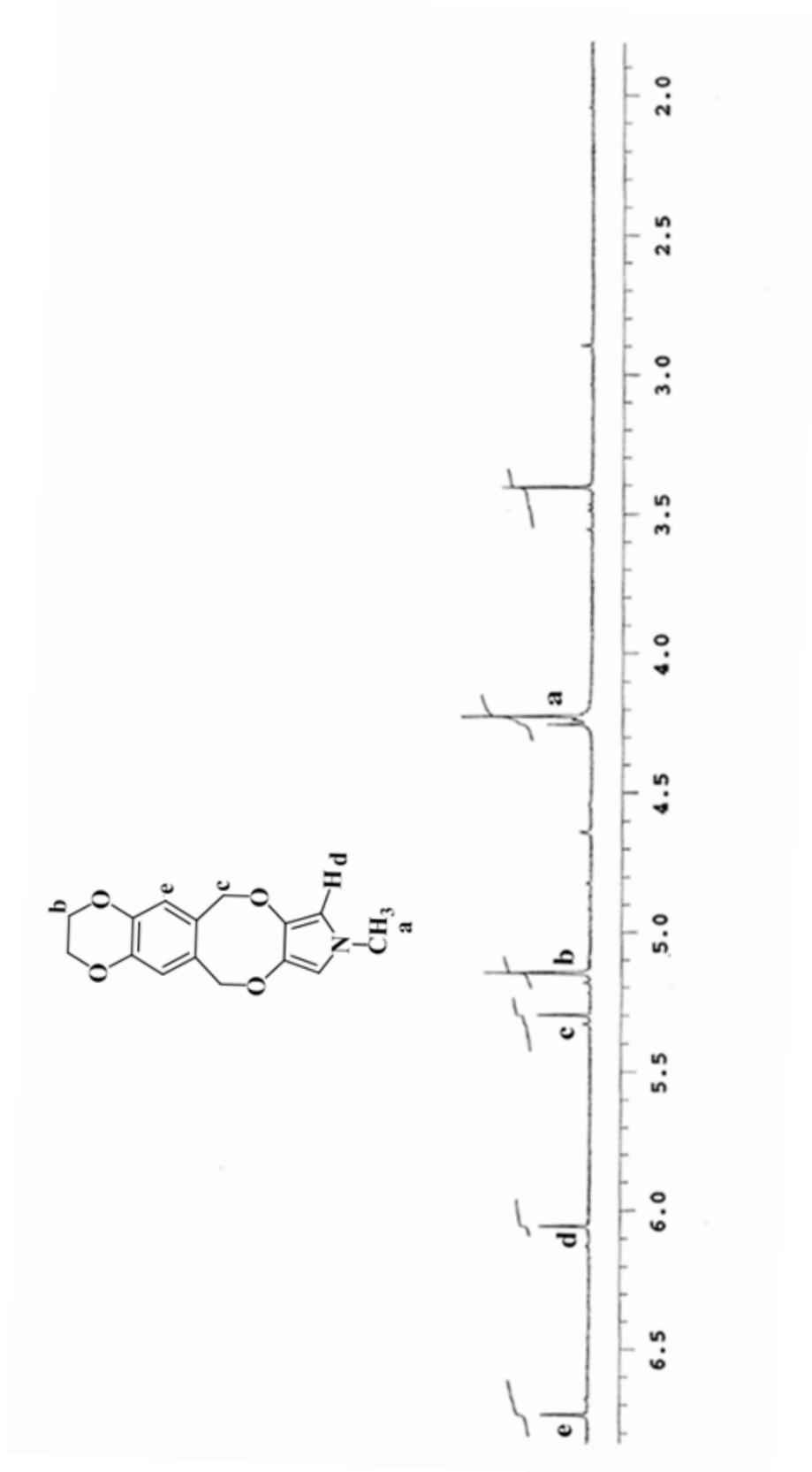
Ek 116 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün FT-IR Spektrumu



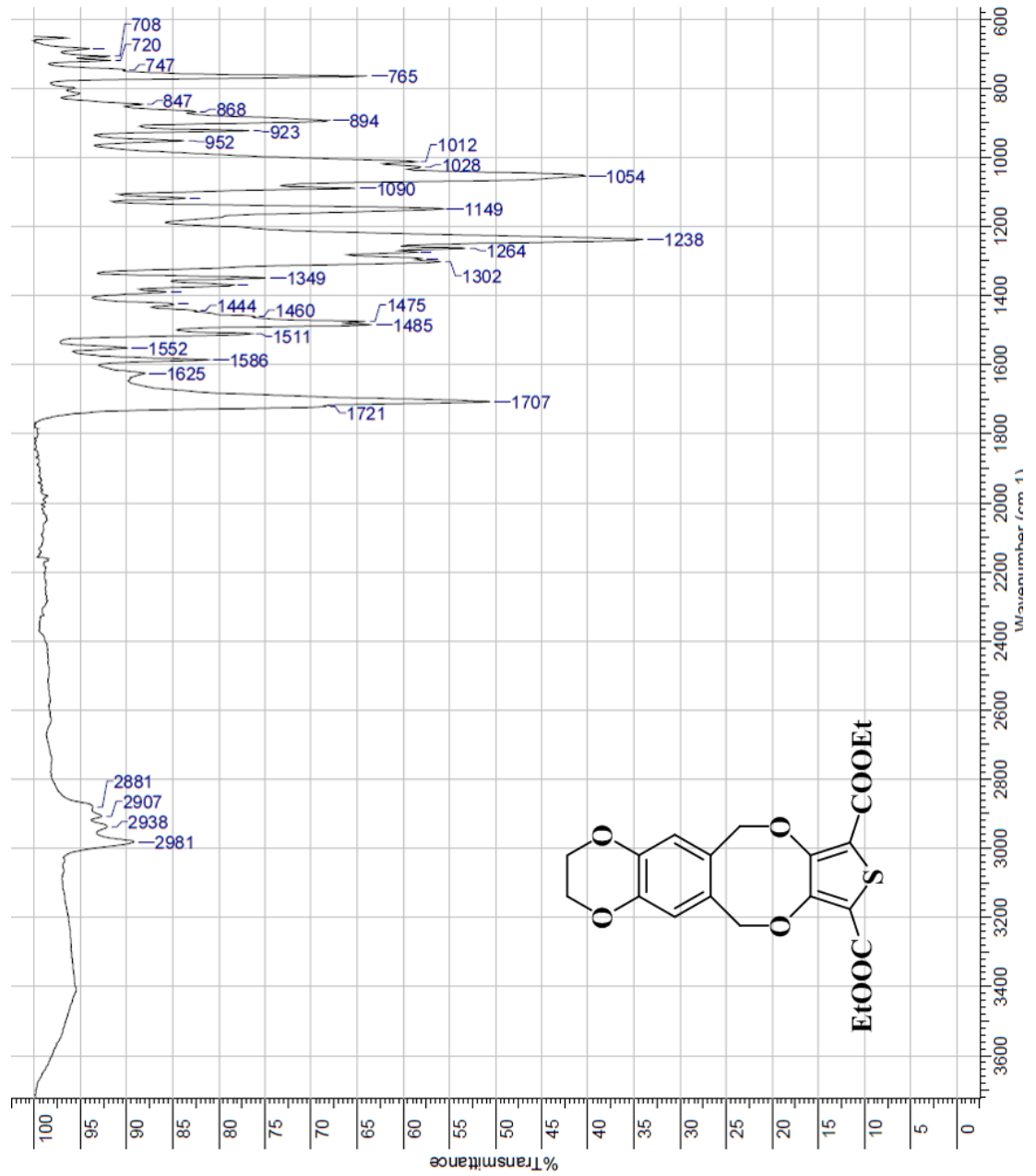
Ek 117 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolün Kütle Spektrumu



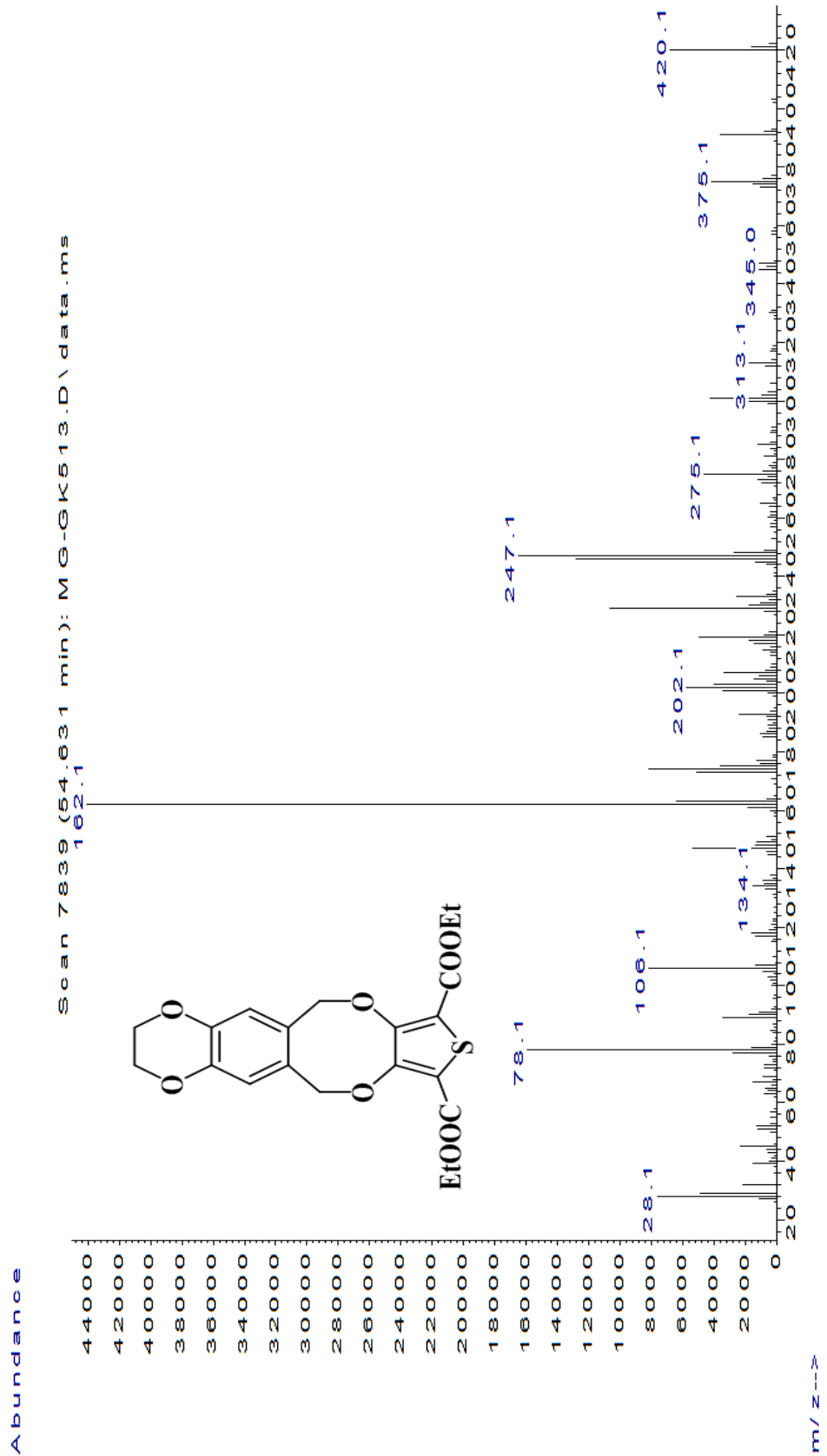
Ek 118 9-Metil-3,6,9,12-tetrahidro-2H-[1,4]dioksino[2'',3'':4',5']benzo
[1',2':6,7]diokso[2,3-c]pirolinün ¹H-NMR Spektrumu



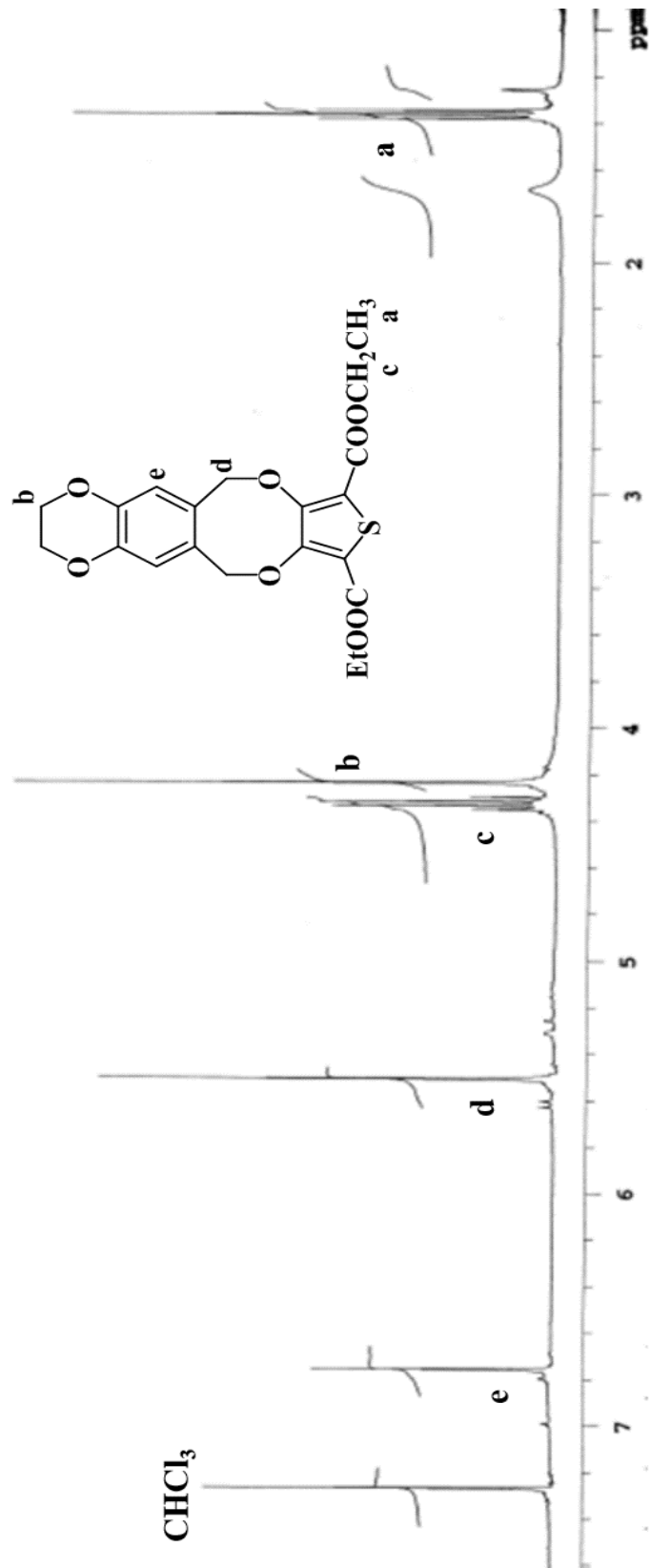
Ek 119 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tieno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



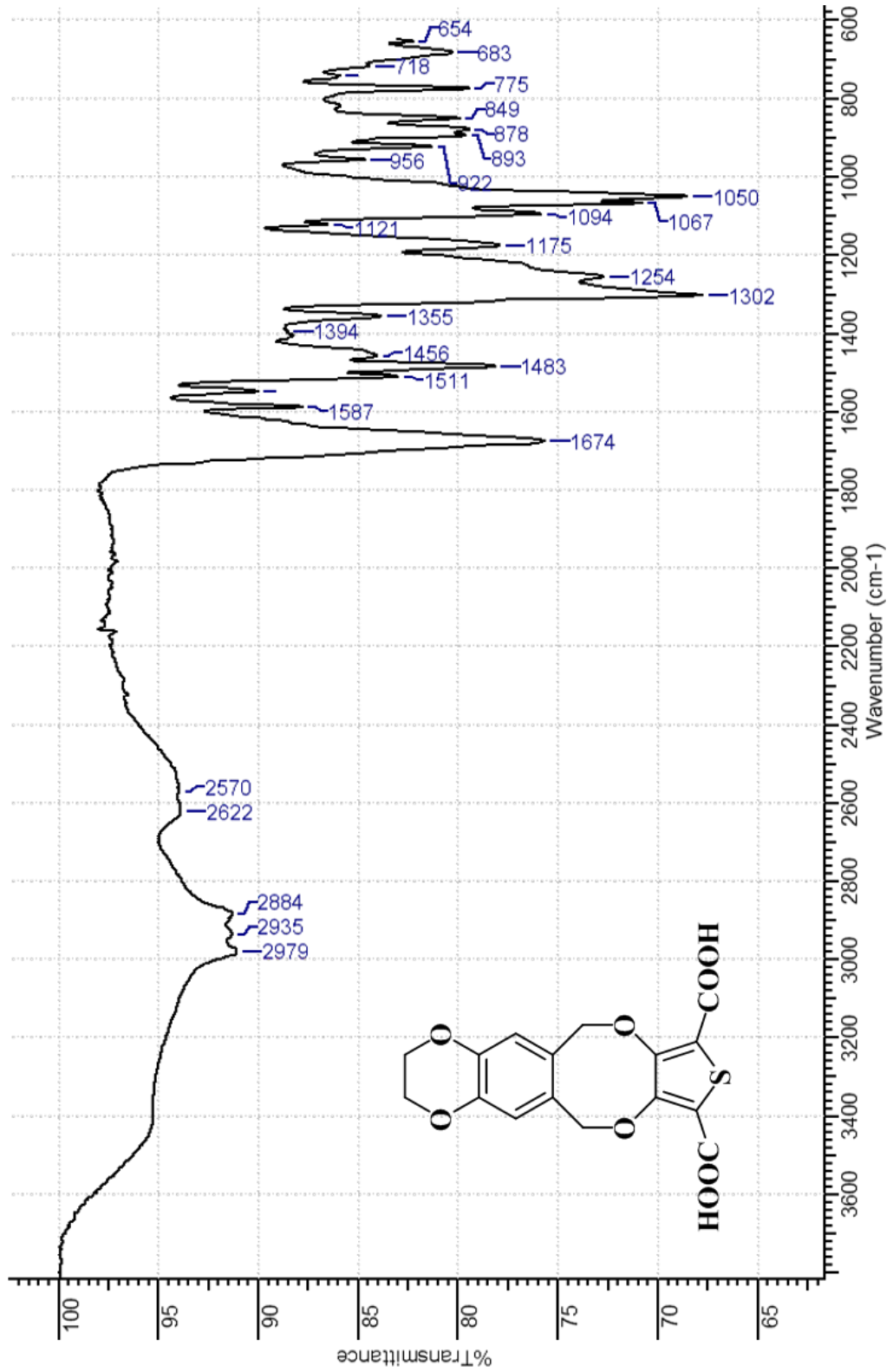
Ek 120 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksosin-8,10-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



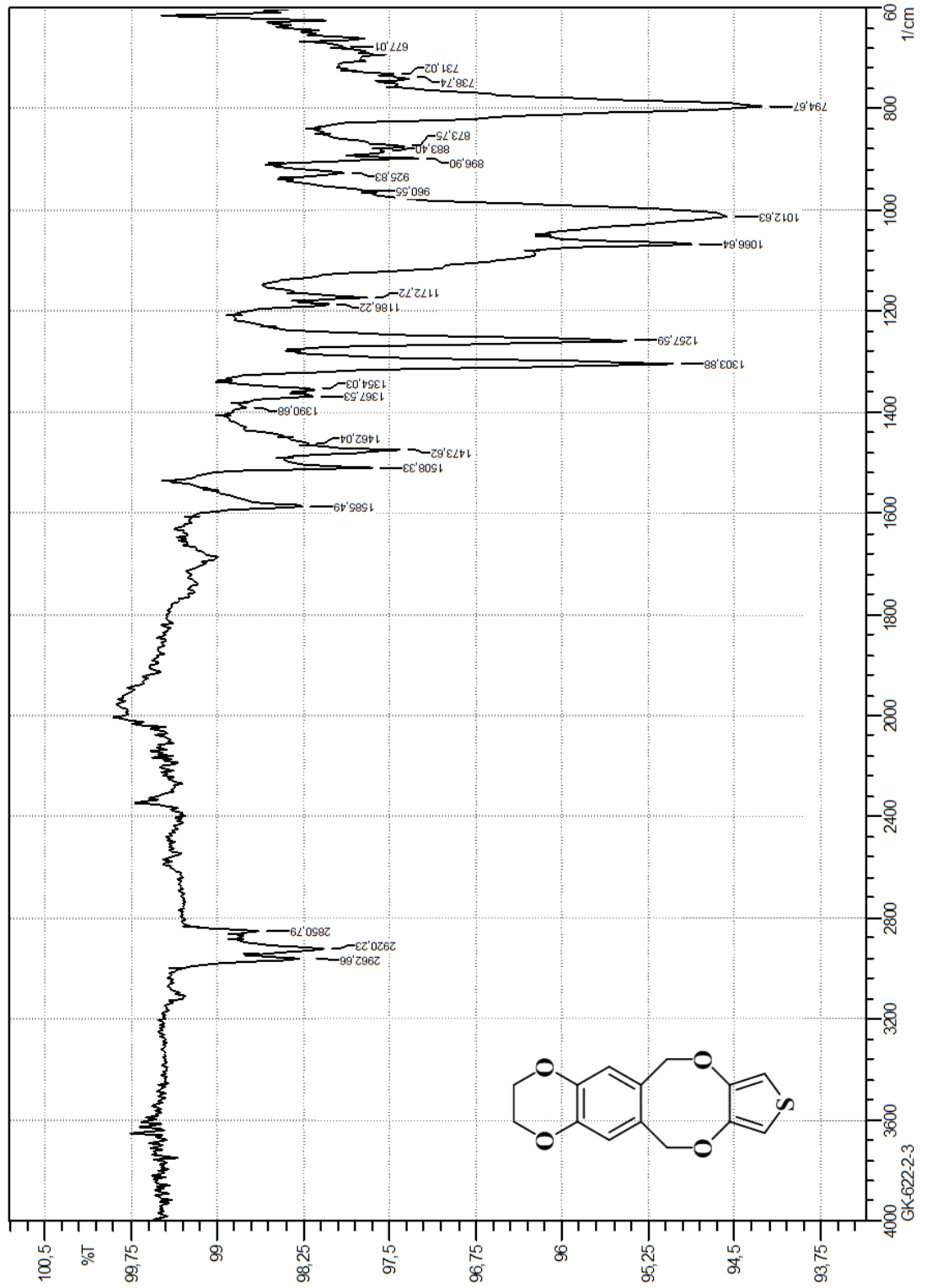
Ek 121 Dietil 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b]
[1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilatın ¹H-NMR Spektrumu



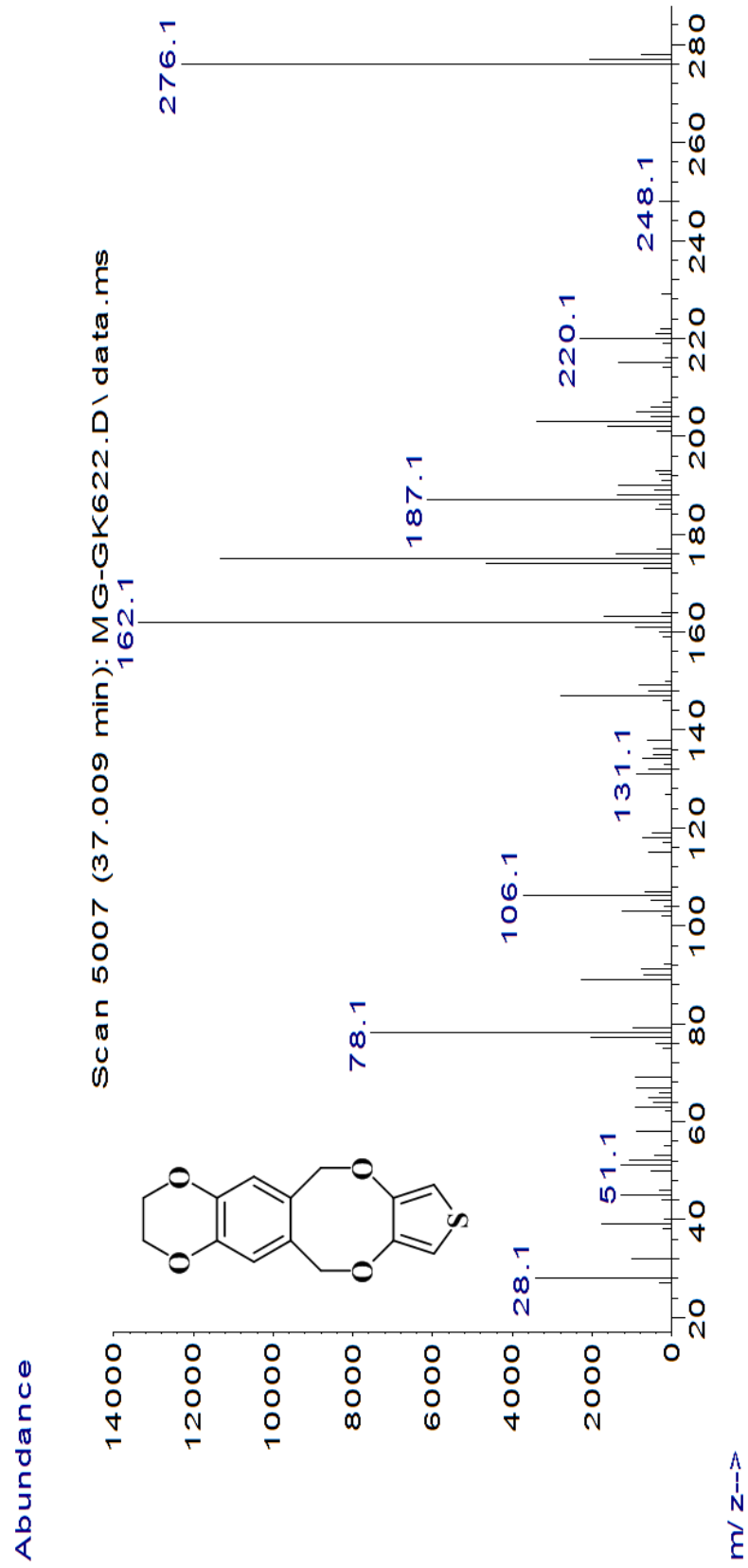
Ek 122 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosin-8,10-dikarboksilik asit FT-IR Spektrumu



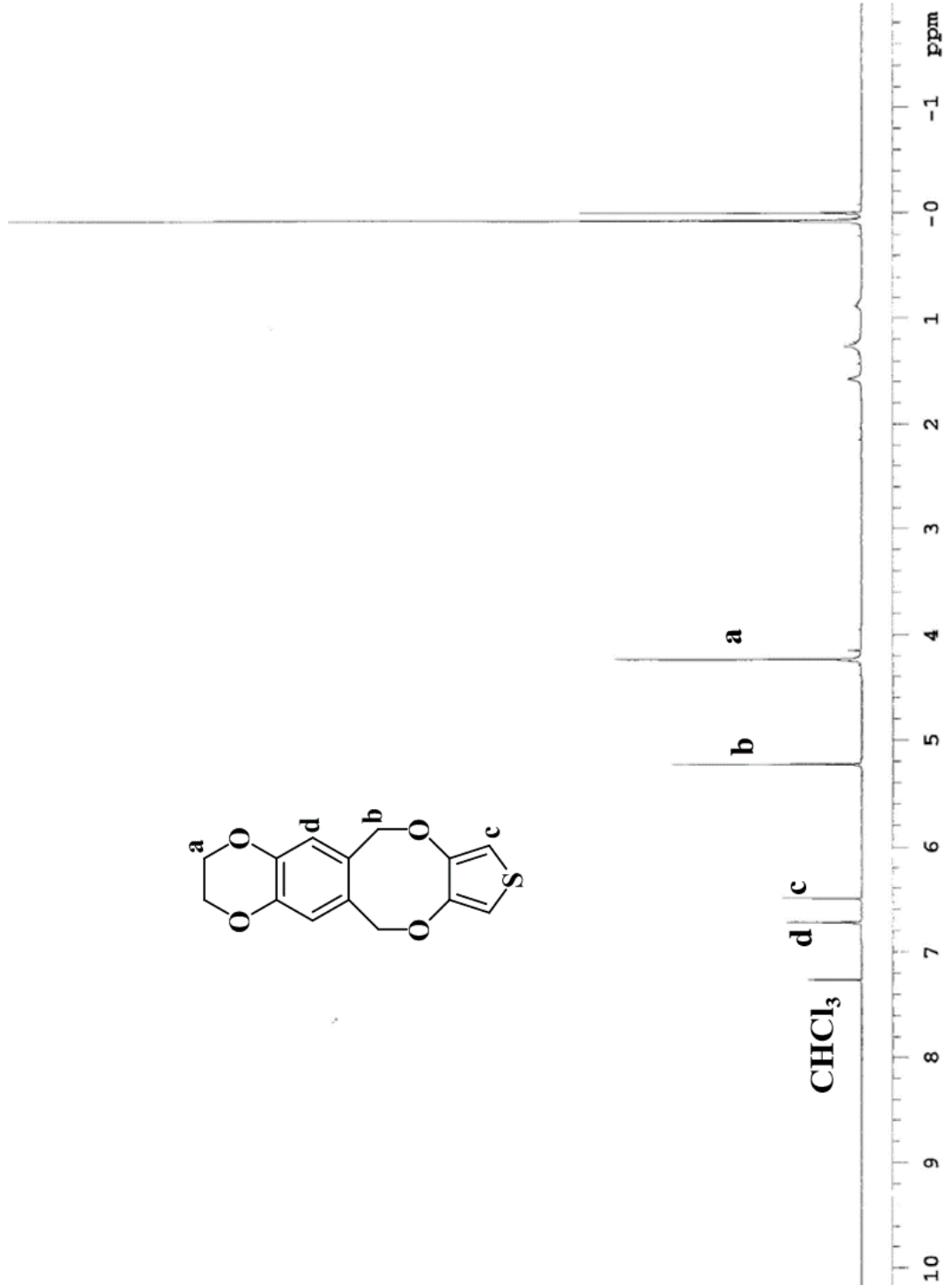
Ek 123 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin FT-IR Spektrumu



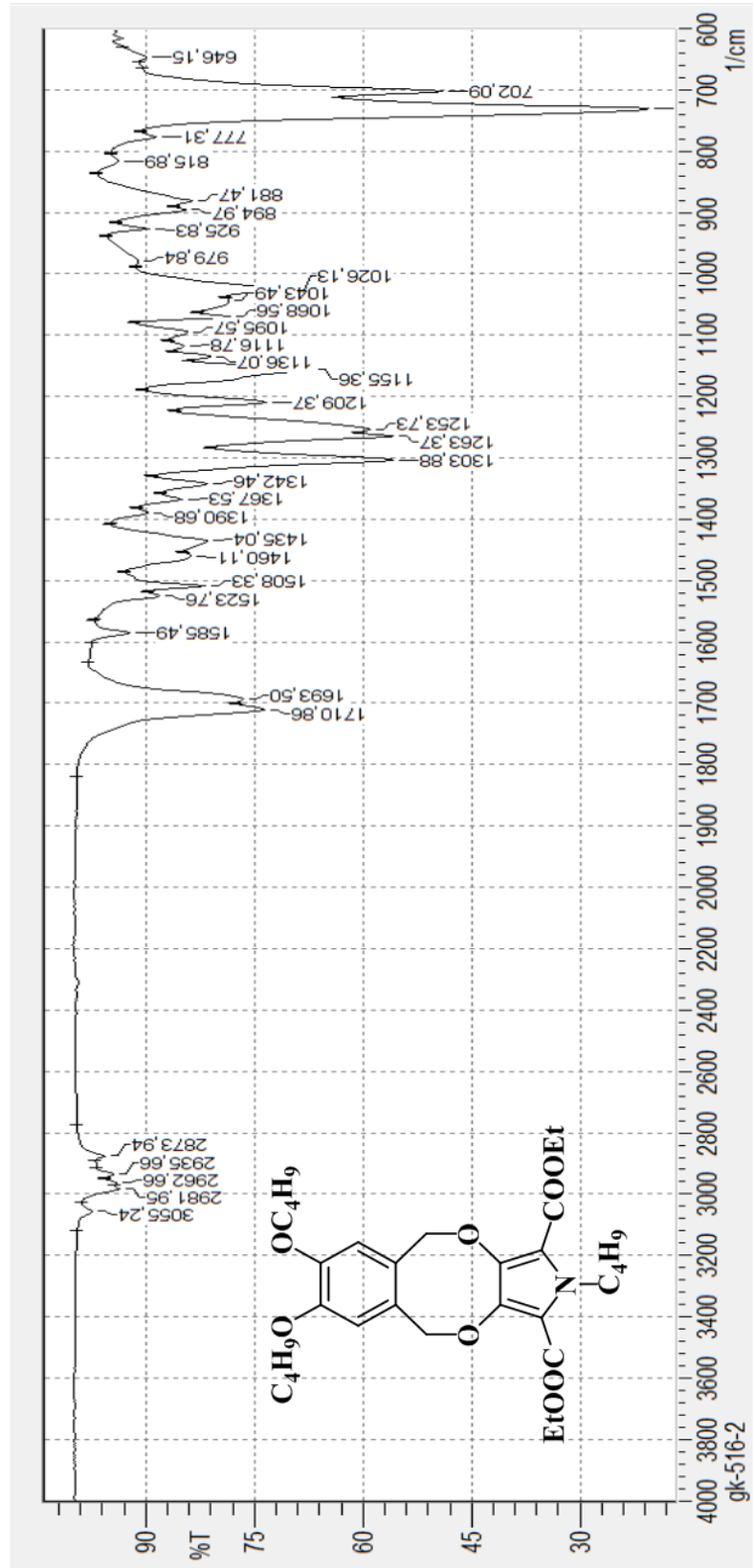
Ek 124 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin Kütle Spektrumu



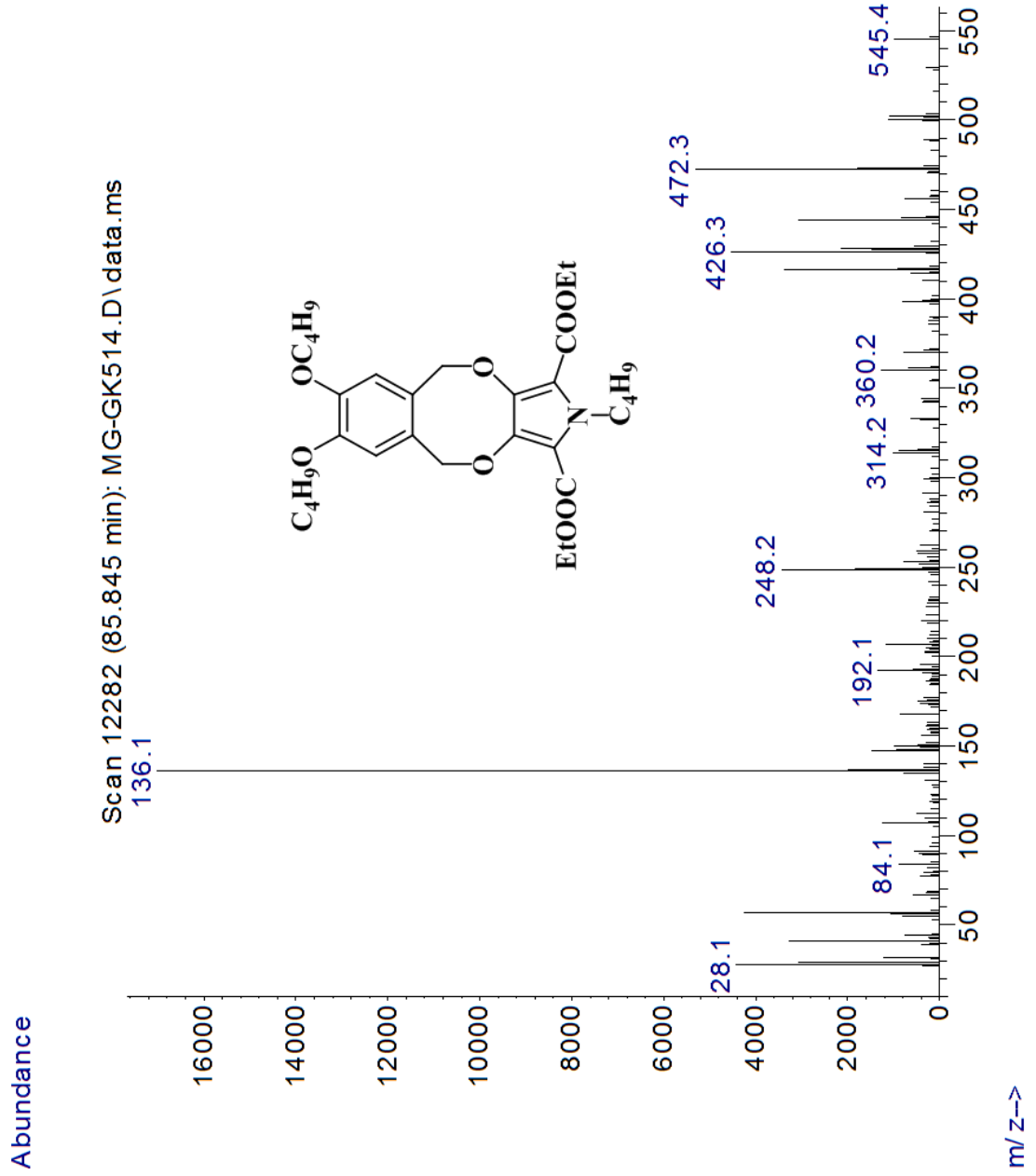
Ek 125 2,3,6,12-tetrahidro-[1,4]dioksino[2',3':4,5]benzo[1,2-f]tiyeno[3,4-b][1,4] dioksosinin ¹H-NMR Spektrumu



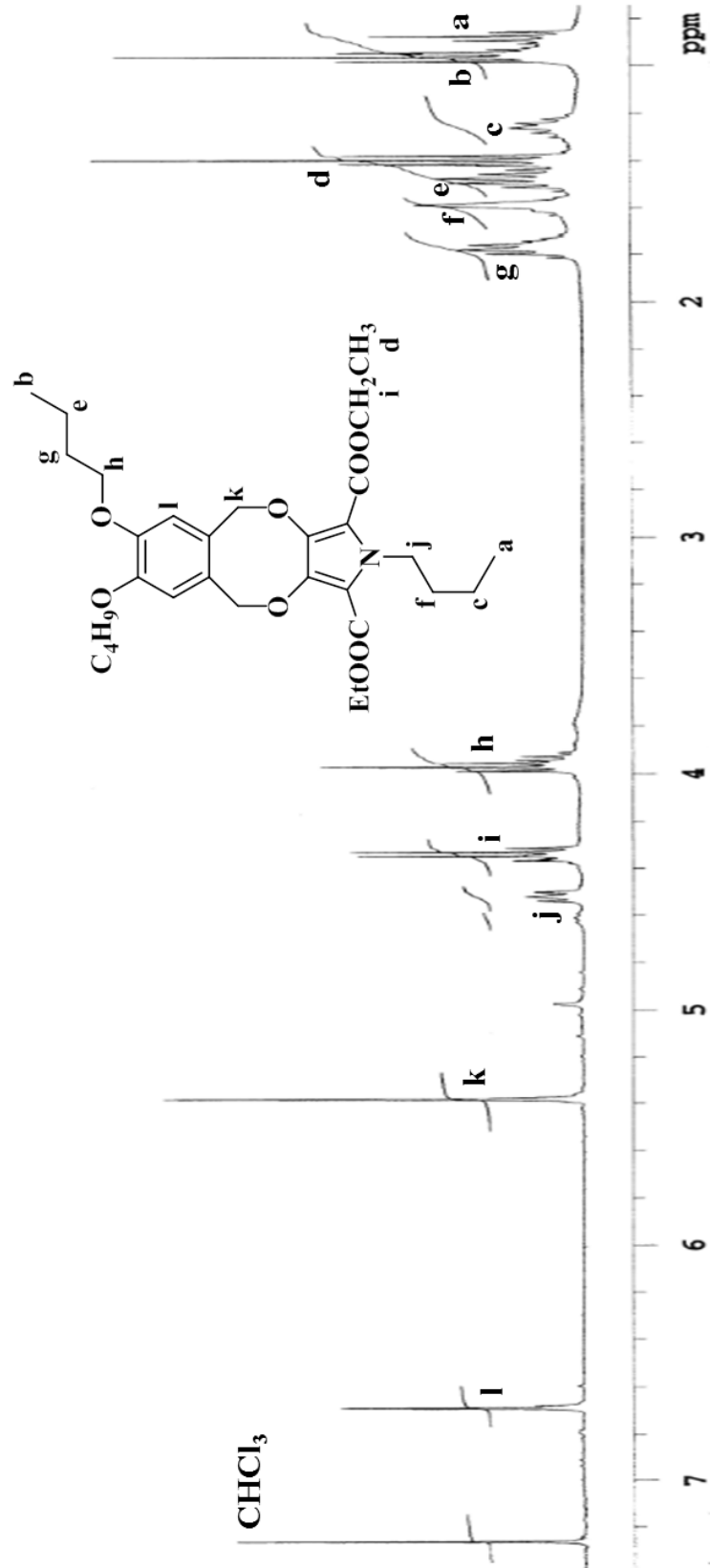
Ek 126 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksinolo [2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



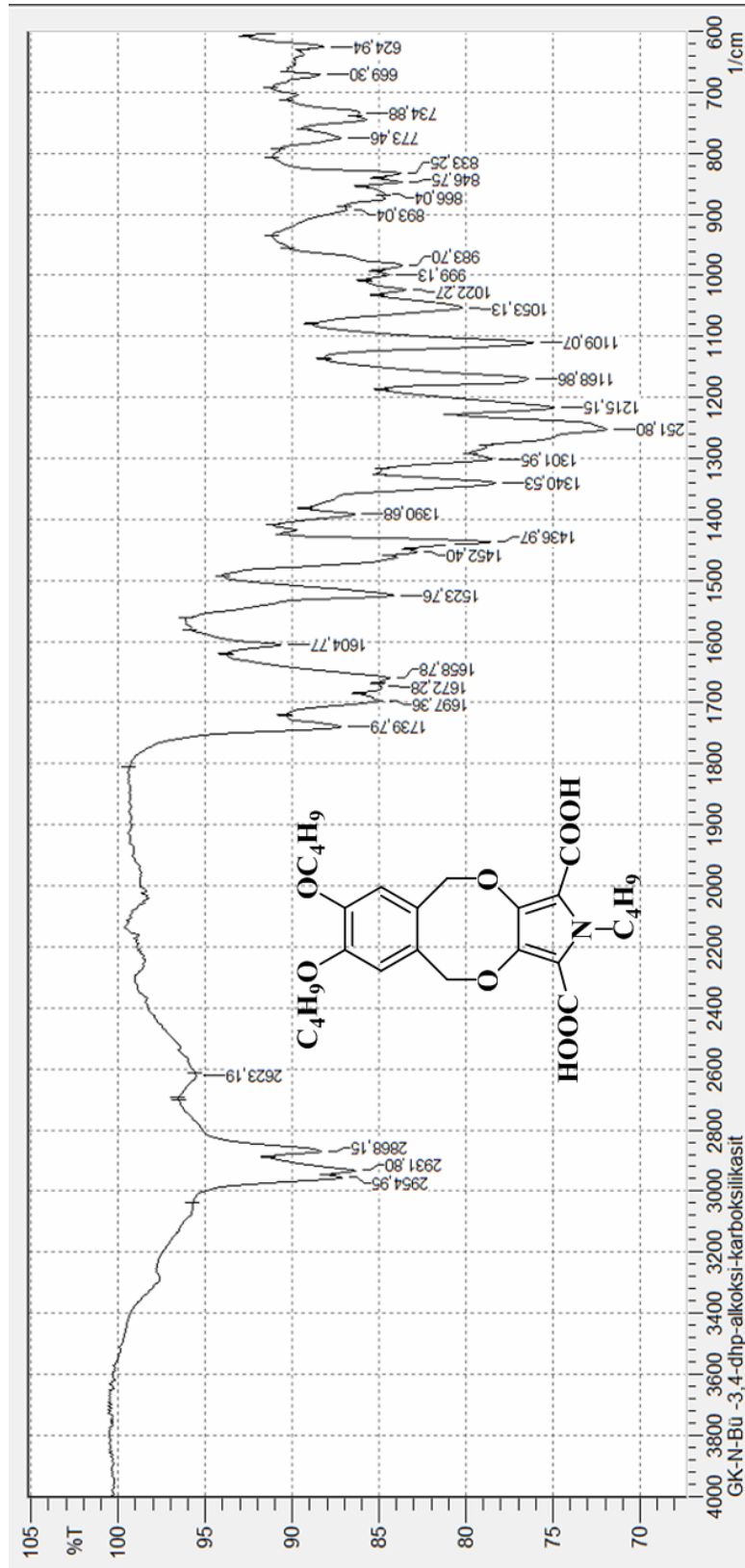
Ek 127 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksinolo [2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektromu



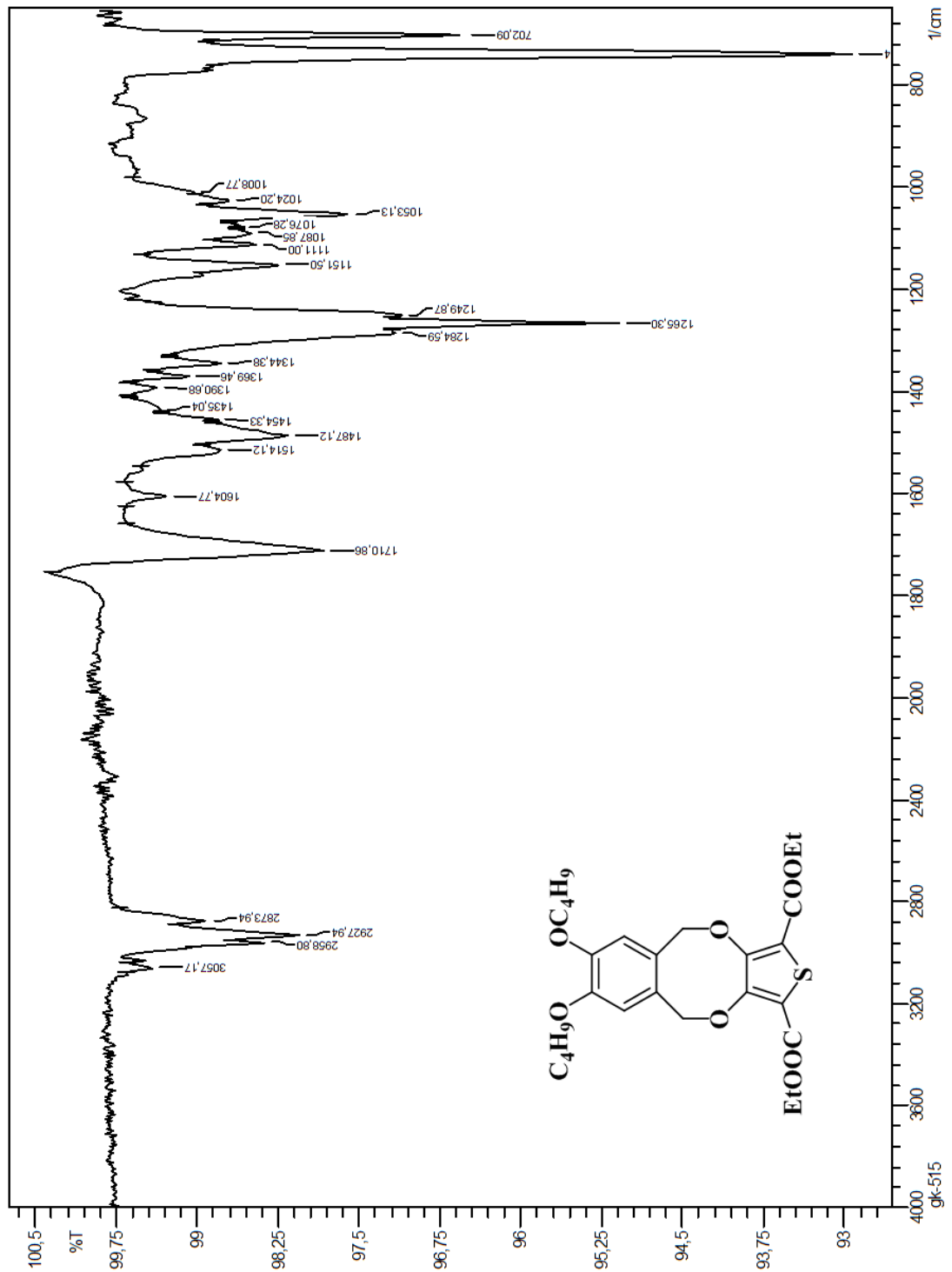
Ek 128 Dietil 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksin-2-yl-1,3-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu [2,3-c]pirol-1,3-dikarboksilatın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



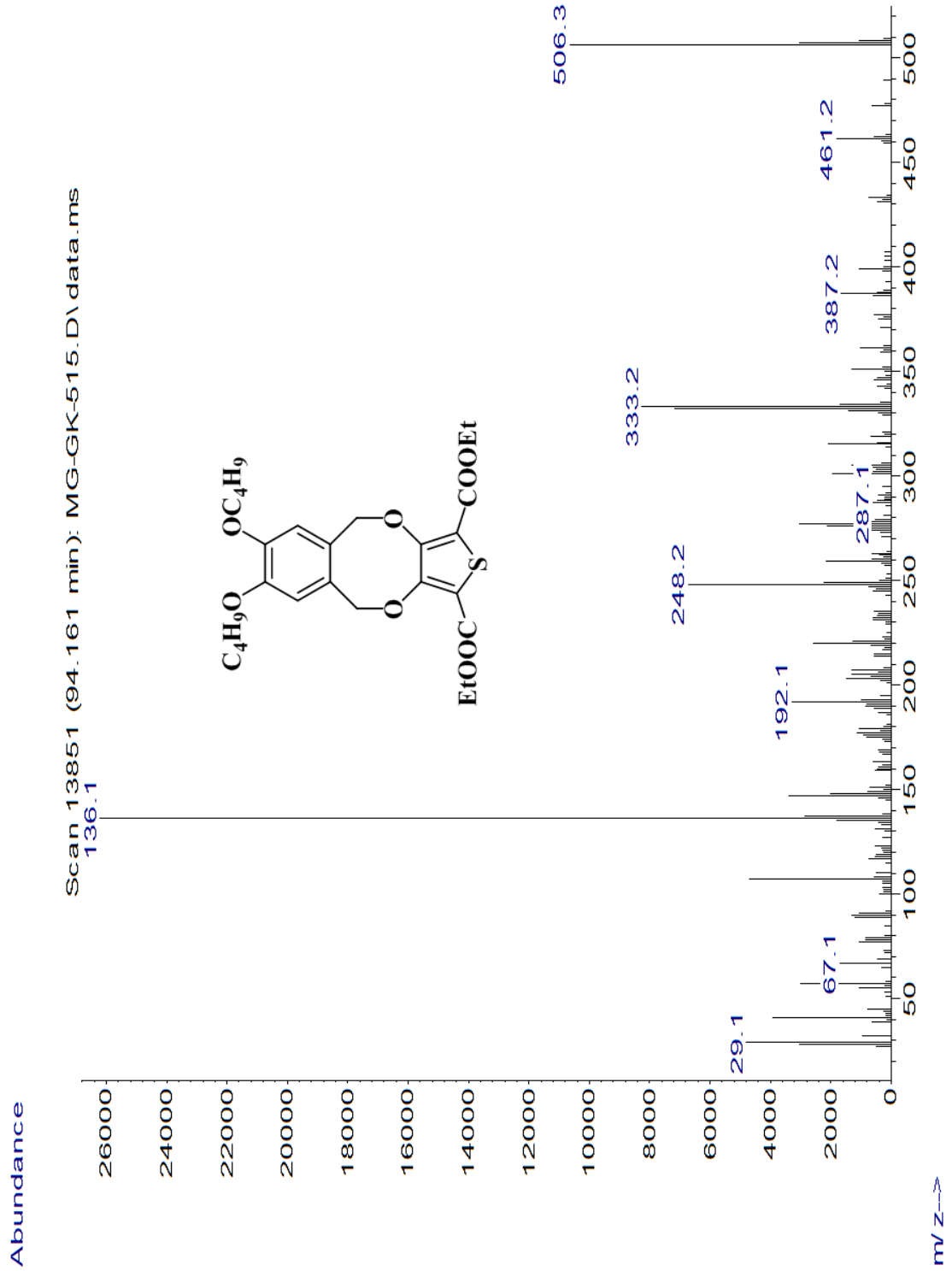
Ek 129 7,8-Dibütoksi-2-bütül-5,10-dihidro-2H-benzo[6,7][1,4]dioksosino[2,3-c] pirol-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



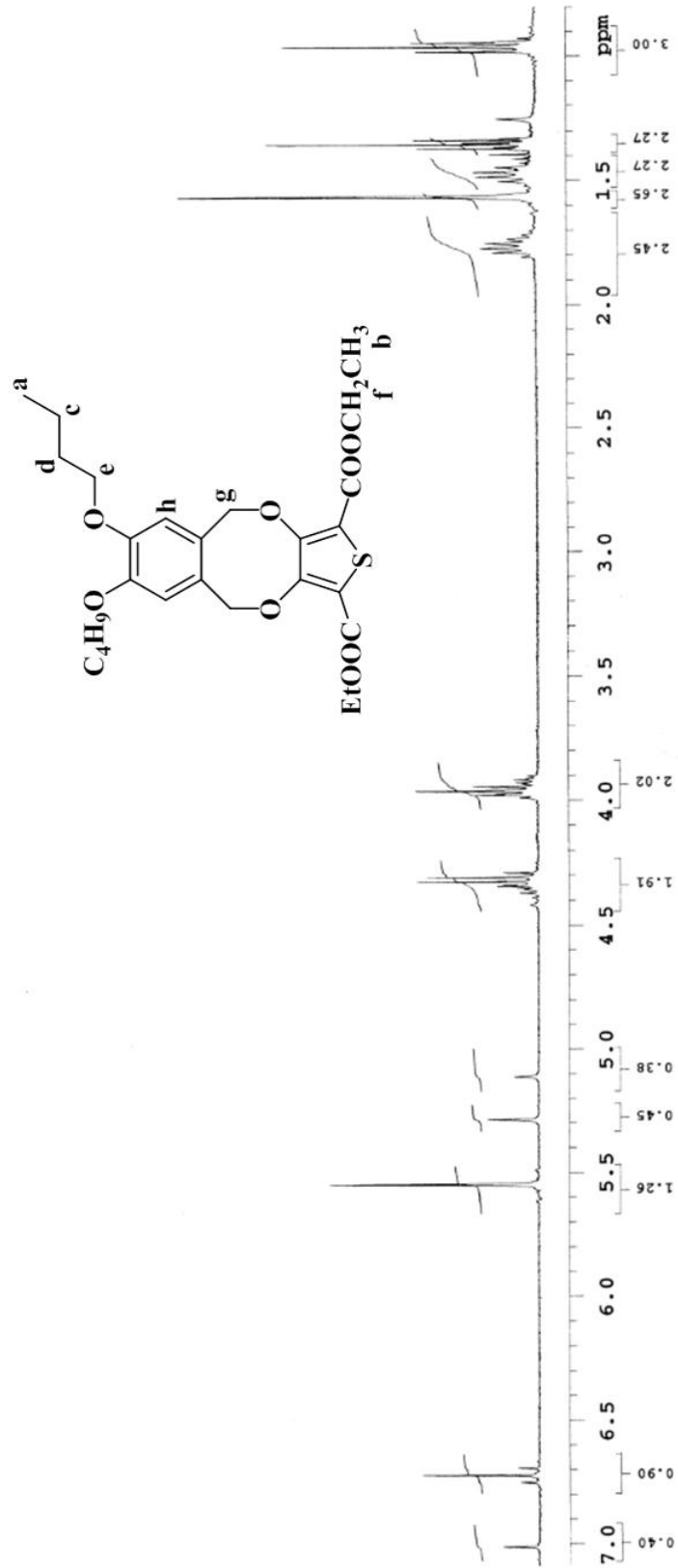
Ek 130 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın FT-IR Spektrumu



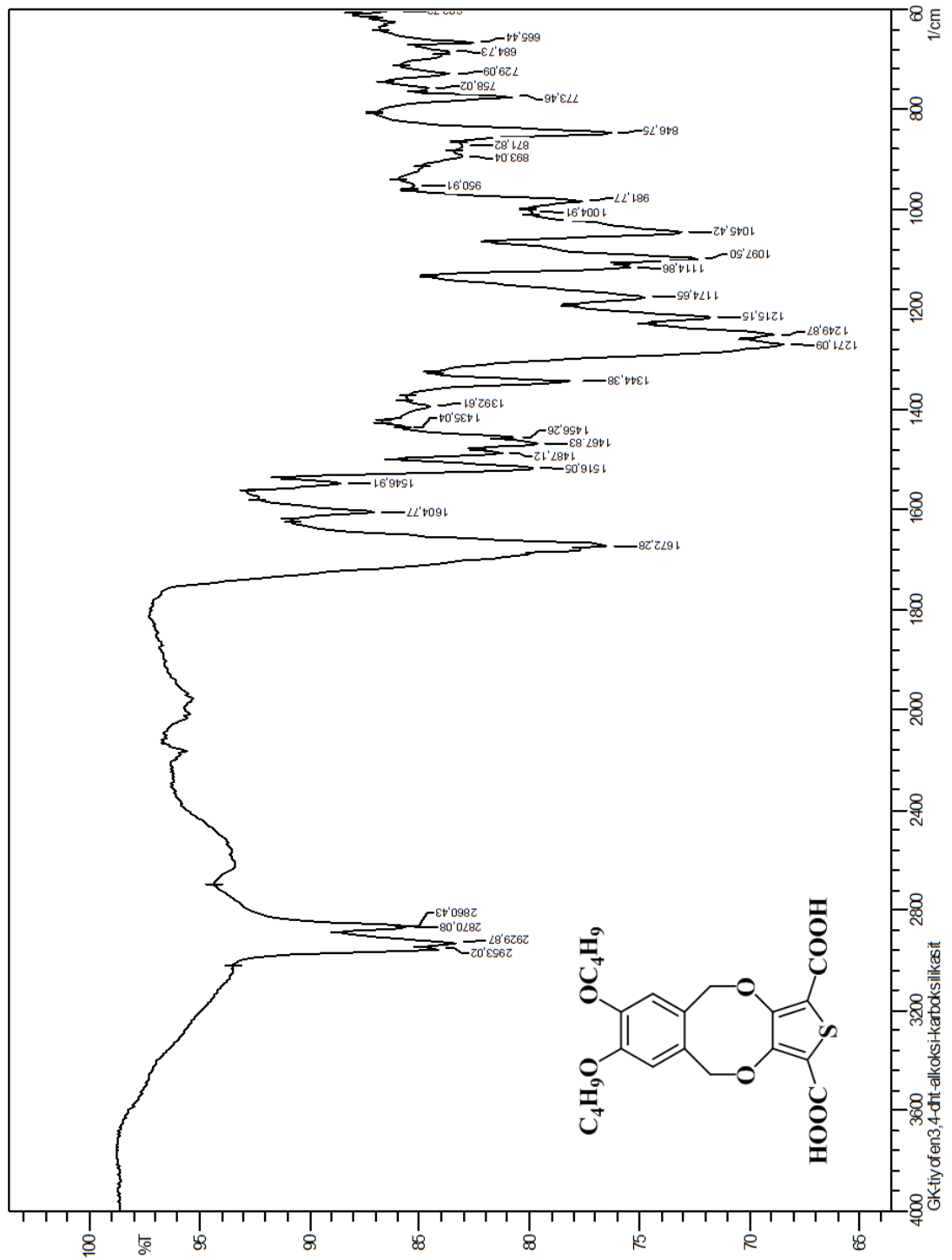
Ek 131 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın Kütle Spektrumu



Ek 132 Dietil 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilatın 1H-NMR Spektrumu



Ek 133 7,8-Dibütoksi-5,10-dihidro-2H-benzo[f]tiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-1,3-dikarboksilik asitin FT-IR Spektrumu



Ek 135 N-Metilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları

Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO)/eV	μ/Debye	HF / 3-21G	
										EHOMO/eV	ELUMO/eV
1_PPy_Me_monomer	-246,46131530	74,17160	-154656,61673	70,30179	-154586,51494	-0,295070	0,204180	0,499250	2,2838		
2_PPy_Me_dimer	-491,77837370	136,44974	-308595,60139	128,38556	-308467,21583	-0,283880	0,183860	0,467740	2,9514		
3_PPy_Me_trimer	-737,09598730	198,34493	-462534,67169	186,62274	-462348,04895	-0,262370	0,155350	0,417720	3,0251		
4_PPy_Me_tetramer	-982,41173420	259,63874	-616472,69612	244,20000	-616228,49612	-0,285500	0,172800	0,458300	0,3815		
5_PPy_Me_pentamer	-1227,73008580	321,81677	-770412,29228	302,79740	-770109,49488	-0,253800	0,142060	0,395860	2,6228		
6_PPy_Me_hexamer	-1473,04592260	383,01465	-924350,31037	360,37848	-923989,93188	-0,259870	0,144560	0,404430	2,6771		
7_PPy_Me_heptamer	-1718,36372760	445,18457	-1078289,56352	418,87416	-1077870,68936	-0,254770	0,142380	0,397150	0,7756		
8_PPy_Me_oktamer	-1963,68151090	507,14184	-1232228,80306	477,16976	-1231751,63331	-0,249190	0,135540	0,384730	1,9474		
9_PPy_Me_nonamer	-2208,99657480	567,90428	-1386166,33615	534,34114	-1385631,99502	-0,261360	0,144060	0,405420	3,7272		
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO)/eV	μ/Debye		
1_PPy_Me_monomer_uy	-246,22246110	72,43891	-154506,93345	68,15777	-154438,77568	-0,563120	-0,068380	0,494740	0,9123		
2_PPy_Me_dimer_uy	-491,57140770	135,95946	-308465,72826	127,92426	-308337,80400	-0,456790	-0,062490	0,394300	1,7531		
3_PPy_Me_trimer_uy	-736,90271260	197,89779	-462413,45273	186,20203	-462227,25070	-0,401660	-0,053910	0,347750	0,5034		
4_PPy_Me_tetramer_uy	-982,22336880	259,33314	-616354,49504	244,00655	-616110,48849	-0,377250	-0,051040	0,326210	0,9691		
5_PPy_Me_pentamer_uy	-1227,54584960	321,02683	-770296,68231	302,05414	-769994,62817	-0,353940	-0,048780	0,305160	6,7162		
6_PPy_Me_hexamer_uy	-1472,86344350	382,42443	-924235,80300	359,82315	-923875,97985	-0,346870	-0,047920	0,298950	4,4320		
7_PPy_Me_heptamer_uy	-1718,17971590	444,40351	-1078174,09443	418,13926	-1077755,95517	-0,317180	-0,047790	0,269390	19,4945		
8_PPy_Me_oktamer_uy	-1963,49978890	505,45542	-1232114,77078	475,58300	-1231639,18770	-0,317950	-0,045140	0,272810	0,4045		
9_PPy_Me_nonamer_uy	-2208,81371030	567,83935	-1386051,58694	534,28004	-1385517,30690	-0,292770	-0,047870	0,244900	35,3116		
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO)/eV	μ/Debye		
1_PPy_Me_monomer	-249,48868390	69,32492	-156556,51929	67,96615	-156488,55314	-0,199760	0,046070	0,245830	2,0899		
2_PPy_Me_dimer	-497,78685080	126,78179	-312365,97785	124,29687	-312241,68099	-0,177390	0,017530	0,194920	1,5107		
3_PPy_Me_trimer	-746,08335380	183,98841	-468174,39230	180,38224	-467994,01006	-0,175130	0,010420	0,185550	0,8091		
4_PPy_Me_tetramer	-994,37985710	241,12884	-623982,80694	236,40371	-623746,40422	-0,173260	0,005920	0,179180	2,2537		
5_PPy_Me_pentamer	-1242,67832430	298,41650	-779792,45394	292,56754	-779499,88641	-0,168970	0,001510	0,170480	1,3726		
6_PPy_Me_hexamer	-1490,97502500	355,70327	-935600,99245	348,73149	-935252,26096	-0,168410	0,009840	0,178250	1,1015		
7_PPy_Me_heptamer	-1739,27332160	412,97638	-1091410,53240	404,88204	-1091005,65036	-0,166000	-0,003690	0,162310	1,4690		
8_PPy_Me_oktamer	-1987,56983950	470,13015	-1247218,95620	460,91560	-1246758,04060	-0,167400	-0,003100	0,164300	1,5443		
9_PPy_Me_nonamer	-2235,86831050	527,52656	-1403028,60559	517,18704	-1402511,41855	-0,164460	-0,006690	0,157770	0,5104		
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO)/eV	μ/Debye		
1_PPy_Me_monomer_uy	-249,20913940	68,67136	-156381,10246	67,32540	-156313,77706	-0,468360	-0,215290	0,253070	0,6295		
2_PPy_Me_dimer_uy	-497,55495200	127,74098	-312220,45915	125,23726	-312095,22190	-0,355510	-0,181770	0,173740	0,5236		
3_PPy_Me_trimer_uy	-745,86833320	185,18073	-468039,46483	181,55119	-467857,91364	-0,312660	-0,164990	0,147670	0,9659		
4_PPy_Me_tetramer_uy	-994,17320210	242,70266	-623853,12896	237,94569	-623615,18328	-0,288700	-0,150470	0,138230	2,4143		
5_PPy_Me_pentamer_uy	-1242,47972370	300,11425	-779667,83018	294,23201	-779375,98817	-0,270820	-0,139810	0,131010	1,6013		
6_PPy_Me_hexamer_uy	-1490,77970640	357,37056	-935478,42817	350,36610	-935126,06208	-0,260380	-0,132880	0,127500	1,1024		
7_PPy_Me_heptamer_uy	-1739,08211730	414,52385	-1091290,54989	406,39918	-1090884,15070	-0,249820	-0,126010	0,123810	2,6095		
8_PPy_Me_oktamer_uy	-1987,37955220	471,70820	-1247099,54911	462,46272	-1246637,08639	-0,243530	-0,117290	0,126240	1,8880		
9_PPy_Me_nonamer_uy	-2235,68121980	529,06299	-1402911,20440	518,69336	-1402392,51104	-0,236590	-0,113710	0,122880	2,4005		

Ek 136 N-Etilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları

Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(T)/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/dbye	HF / 3-21G	
															μ/dbye	ΔE(LUMO-HOMO) / ev
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(T)/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/dbye	B3LYP / 6-31G(d,p)	
															μ/dbye	ΔE(LUMO-HOMO) / ev
1_PPy_Et_monomer	-285,28364280	93,39051	-179018,19605	88,43567	-178929,76038	-0,294530	0,204760	0,450290	2,2546							
2_PPy_Et_dimer	-569,42231370	175,19063	-357317,91136	164,03686	-357153,07449	-0,273910	0,176470	0,450380	2,3165							
3_PPy_Et_trimer	-853,56179710	256,18055	-535618,13652	241,04781	-535377,08871	-0,268460	0,163650	0,432110	3,0361							
4_PPy_Et_tetramer	-1137,70038340	337,09083	-713917,79874	317,16676	-713600,62988	-0,265460	0,157900	0,423360	3,8117							
5_PPy_Et_pentamer	-1421,83805360	417,97115	-892126,88610	393,26906	-891823,61704	-0,263650	0,152230	0,415880	2,6535							
6_PPy_Et_hexamer	-1705,97651800	498,89379	-1070516,47182	469,40917	-1070047,06265	-0,264010	0,151520	0,415530	3,7721							
7_PPy_Et_heptamer	-1990,11499000	579,81306	-1248816,06232	545,54611	-1248270,51621	-0,264210	0,151240	0,415450	0,6615							
8_PPy_Et_oktamer	-2274,25345670	660,73129	-1427115,64949	621,68207	-1426493,96742	-0,264340	0,151070	0,415410	2,5067							
9_PPy_Et_nonamer	-2558,39192780	741,65033	-1605415,23942	697,81880	-1604717,42062	-0,264440	0,150990	0,415430	2,1915							
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(T)/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/dbye	HF / 3-21G	
1_PPy_Et_monomer_uy	-285,04758080	92,53994	-178870,06490	87,07083	-178782,89407	-0,560660	-0,062950	0,497710	3,1730							
2_PPy_Et_dimer_uy	-569,21774290	174,63405	-357189,54124	164,31318	-357025,22806	-0,445090	-0,053030	0,392060	0,1027							
3_PPy_Et_trimer_uy	-853,36390480	254,86788	-535493,95722	239,80519	-535254,15203	-0,399920	-0,050720	0,349200	1,1834							
4_PPy_Et_tetramer_uy	-1137,50866480	335,36478	-713797,49349	315,56354	-713481,92995	-0,373170	-0,050580	0,322590	2,2063							
5_PPy_Et_pentamer_uy	-1421,64763270	416,36499	-892097,39517	391,75782	-891705,63735	-0,357810	-0,049260	0,308550	6,8390							
6_PPy_Et_hexamer_uy	-1705,78616610	497,24642	-1070397,02420	467,85916	-1069929,16504	-0,344450	-0,048980	0,295470	13,9385							
7_PPy_Et_heptamer_uy	-1989,92467140	578,14167	-1248696,63559	543,97350	-1248152,66209	-0,330590	-0,048750	0,281840	21,4632							
8_PPy_Et_oktamer_uy	-2274,06308880	659,04865	-1426996,19182	620,09887	-1426376,09295	-0,320730	-0,048730	0,272000	29,6627							
9_PPy_Et_nonamer_uy	-2558,20151200	739,96411	-1605295,75169	696,23223	-1604599,51946	-0,313680	-0,048750	0,264930	37,8710							
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(T)/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/dbye	B3LYP / 6-31G(d,p)	
1_PPy_Et_monomer	-288,80829100	87,33328	-181229,94628	85,62155	-181144,32473	-0,198930	0,047130	0,246060	2,1273							
2_PPy_Et_dimer	-576,42447520	162,61883	-361711,83422	159,43150	-361552,40272	-0,182120	0,023630	0,205750	2,0473							
3_PPy_Et_trimer	-864,04021880	237,81112	-542193,44568	233,15002	-541960,29566	-0,179380	0,015230	0,194610	0,8538							
4_PPy_Et_tetramer	-1151,65635550	312,95571	-722675,30381	306,82178	-722368,48203	-0,174270	0,008010	0,182280	1,2533							
5_PPy_Et_pentamer	-1439,27179050	388,11127	-903156,72162	380,50429	-902776,21733	-0,172860	0,005280	0,178140	2,0817							
6_PPy_Et_hexamer	-1726,88744810	463,41178	-1083638,27911	454,32891	-1083183,95020	-0,173330	0,004850	0,178180	0,9194							
7_PPy_Et_heptamer	-2014,50310010	538,66736	-1264119,83309	528,10948	-1263591,72361	-0,173320	0,004540	0,177760	1,2256							
8_PPy_Et_oktamer	-2302,11875230	613,79614	-1444601,38720	603,76574	-1443999,62146	-0,173630	0,004680	0,178310	2,0063							
9_PPy_Et_nonamer	-2589,73429350	688,80073	-1625082,87185	675,30024	-1624407,57141	-0,174460	0,005180	0,179640	1,0392							
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(PVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(T)/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/dbye	B3LYP / 6-31G(d,p)	
1_PPy_Et_monomer_uy	-288,53168820	86,72986	-181056,37540	85,02995	-180971,34544	-0,461950	-0,209260	0,252690	1,0608							
2_PPy_Et_dimer_uy	-576,19119310	162,97337	-361565,44749	159,77909	-361405,66839	-0,353710	-0,175790	0,177920	0,0921							
3_PPy_Et_trimer_uy	-863,82312220	238,55803	-542057,21550	233,88229	-541823,33321	-0,311780	-0,162590	0,149190	0,5484							
4_PPy_Et_tetramer_uy	-1151,45037750	313,86341	-722546,05066	307,71169	-722238,33897	-0,286330	-0,151220	0,135110	1,0064							
5_PPy_Et_pentamer_uy	-1439,07093080	389,17466	-903030,68025	381,54684	-902649,13341	-0,271470	-0,140780	0,130690	1,7070							
6_PPy_Et_hexamer_uy	-1726,68886390	464,44182	-1083058,32688	455,33876	-1083058,32688	-0,261350	-0,130280	0,131070	1,9476							
7_PPy_Et_heptamer_uy	-2014,30587380	539,62753	-1263996,07172	529,05083	-1263467,02088	-0,253320	-0,120350	0,132970	3,5201							
8_PPy_Et_oktamer_uy	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
9_PPy_Et_nonamer_uy	-	-	-	-	-	-	-	-	-							

Ek 137 N-Propilpirol ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları

HF / 3-21G										B3LYP / 6-31G(d,p)									
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	ET/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO) / eV	μ/debye	Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	ET/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO) / eV	μ/debye
1_PPY_Pro_monomer	-324,10338900	113,14773	-203271,49488	106,46070	-203271,49488	-0,294210	0,204820	0,499030	2,2967	1_PPY_Pro_monomer	-328,12501250	105,19661	-205901,56253	103,13476	-205798,42777	-0,198480	0,047320	0,245800	2,1991
2_PPY_Pro_dimer	-647,06194340	213,50312	-408637,51657	200,27295	-405709,28734	-0,442580	-0,050010	0,392570	0,7293	2_PPY_Pro_dimer	-655,05786110	198,37138	-411055,03089	194,48330	-410860,54759	-0,181120	0,023400	0,204520	2,2088
3_PPY_Pro_trimer	-970,02122080	313,60693	-608697,53125	293,75161	-608280,35895	-0,397500	-0,049830	0,347670	0,4536	3_PPY_Pro_trimer	-981,99038360	291,45635	-616208,29462	285,74381	-615922,55081	-0,178420	0,015380	0,193800	0,8587
4_PPY_Pro_tetramer	-1292,97962840	413,64643	-811357,00013	389,19993	-810849,80282	-0,371020	-0,047870	0,323050	2,0444	4_PPY_Pro_tetramer	-1306,92319490	384,34413	-821361,73957	376,81099	-820984,92859	-0,174150	0,009240	0,183390	1,3914
5_PPY_Pro_pentamer	-1615,93721930	513,66827	-1014015,95651	483,31048	-1013415,25299	-0,357170	-0,046670	0,310500	6,7664	5_PPY_Pro_pentamer	-1635,85539330	477,49839	-1026514,79992	468,13942	-1026046,66050	-0,172410	0,006340	0,178750	2,0945
6_PPY_Pro_hekzamer	-1938,89551250	613,71933	-1216675,35360	577,44852	-1215980,61752	-0,343840	-0,046350	0,297490	13,8996	6_PPY_Pro_hekzamer	-1962,78759270	570,43930	-1231667,86090	559,25869	-1231108,60221	-0,175270	0,008520	0,183790	0,8070
7_PPY_Pro_heptamer	-2261,85382160	713,76662	-1419334,76067	671,58301	-1418663,17765	-0,264480	0,152210	0,416690	0,7623	7_PPY_Pro_heptamer	-2289,72021000	663,62207	-14366821,18412	650,61508	-1436170,56904	-0,172820	0,005310	0,178130	1,4228
8_PPY_Pro_oktamer	-2584,81212630	813,81481	-1621994,16497	765,71835	-1621111,18839	-0,320580	-0,046080	0,274500	29,6394	8_PPY_Pro_oktamer	-2584,62268950	812,10138	-1621875,29158	764,10619	-1621111,18839	-0,320580	-0,046080	0,274500	29,6394
9_PPY_Pro_nonamer	-2907,77043560	913,86325	-1824853,57216	859,85393	-1823793,71823	-0,264700	0,151940	0,416640	2,2072	9_PPY_Pro_nonamer	-2907,58095100	912,14651	-1824634,66877	858,23885	-1823676,43012	-0,313640	-0,046110	0,267530	37,8438
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	ET/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO) / eV	μ/debye	Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	E(HF)/Kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/Kcal.mol ⁻¹	ET/Kcal.mol ⁻¹	EHOMO/eV	ELUMO/eV	ΔE(LUMO-HOMO) / eV	μ/debye
1_PPY_Pro_monomer_uy	-323,86830710	110,83326	-203230,43945	104,28301	-203126,15644	-0,551880	-0,059920	0,491960	3,0243	1_PPY_Pro_monomer_uy	-327,84988150	104,58969	-205728,31522	102,53973	-205626,37548	-0,455510	-0,206500	0,249010	3,1010
2_PPY_Pro_dimer_uy	-646,85803210	212,85254	-405909,56029	200,27295	-405709,28734	-0,442580	-0,050010	0,392570	0,7293	2_PPY_Pro_dimer_uy	-654,82641960	198,91686	-410909,79915	195,01809	-410714,78106	-0,350750	-0,174170	0,176580	1,2448
3_PPY_Pro_trimer_uy	-969,82453740	312,20279	-608574,11055	293,75161	-608280,35895	-0,397500	-0,049830	0,347670	0,4536	3_PPY_Pro_trimer_uy	-981,77486490	292,07544	-616073,05459	286,35076	-615786,70382	-0,309050	-0,159940	0,149110	0,4064
4_PPY_Pro_tetramer_uy	-1292,78904190	411,94863	-811237,40529	387,60247	-810849,80282	-0,371020	-0,047870	0,323050	2,0444	4_PPY_Pro_tetramer_uy	-1306,71873290	385,39293	-821233,43772	377,83923	-820855,59849	-0,283890	-0,148290	0,135600	0,8617
5_PPY_Pro_pentamer_uy	-1615,74768620	512,03072	-1013897,02269	481,76970	-1013415,25299	-0,357170	-0,046670	0,310500	6,7664	5_PPY_Pro_pentamer_uy	-1635,65580070	478,54578	-1026389,55367	469,16628	-1025920,38739	-0,269220	-0,138110	0,131110	1,4737
6_PPY_Pro_hekzamer_uy	-1938,70608050	612,03709	-1216556,48322	575,86570	-1215980,61752	-0,343840	-0,046350	0,297490	13,8996	6_PPY_Pro_hekzamer_uy	-1962,52397326	664,48485	-1436698,04370	651,46095	-1436046,58275	-0,251540	-0,117620	0,133920	3,4056
7_PPY_Pro_heptamer_uy	-2261,66443160	712,06335	-1419215,91664	669,98041	-1418545,93624	-0,330210	-0,046120	0,284090	21,4634	7_PPY_Pro_heptamer_uy	-2289,52397326	664,48485	-1436698,04370	651,46095	-1436046,58275	-0,251540	-0,117620	0,133920	3,4056
8_PPY_Pro_oktamer_uy	-2584,62268950	812,10138	-1621875,29158	764,10619	-1621111,18839	-0,320580	-0,046080	0,274500	29,6394	8_PPY_Pro_oktamer_uy	-2584,62268950	812,10138	-1621875,29158	764,10619	-1621111,18839	-0,320580	-0,046080	0,274500	29,6394
9_PPY_Pro_nonamer_uy	-2907,58095100	912,14651	-1824634,66877	858,23885	-1823676,43012	-0,313640	-0,046110	0,267530	37,8438	9_PPY_Pro_nonamer_uy	-2907,58095100	912,14651	-1824634,66877	858,23885	-1823676,43012	-0,313640	-0,046110	0,267530	37,8438

Ek 138 N-Bütülpirel ve oligomerleri için teorik çalışma sonuçları

HF / 3-21G										B3LYP / 6-31G(d,p)											
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye	Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye
1_PPy_But_monomer	-362,92239050	132,33662	-227737,24780	-227737,24780	124,51553	-227612,73228	-0,293900	0,205080	0,498960	2,3518	1_PPy_But_monomer	-367,44134800	123,00067	-230572,33656	-230572,33656	120,58986	-230452,34671	-0,198190	0,047460	0,245650	2,2617
2_PPy_But_dimer	-724,69997660	251,84967	-454756,11987	-454628,86537	246,28100	-454382,58437	-0,440700	-0,048310	0,392390	1,8065	2_PPy_But_dimer	-733,69066450	234,28736	-460397,86204	-460168,16671	229,69533	-460168,16671	-0,181120	0,024000	0,205110	2,2610
3_PPy_But_trimer	-1086,47827890	371,11167	-681775,44155	-681652,61102	362,47238	-681290,13864	-0,395940	-0,048090	0,347850	0,8387	3_PPy_But_trimer	-1099,93952860	345,10214	-690222,50362	-689884,16548	338,33814	-689884,16548	-0,179910	0,016960	0,196270	0,7316
4_PPy_But_tetramer	-1448,25519980	490,11277	-908793,89630	-908672,32600	479,84514	-908192,48085	-0,372990	-0,035570	0,337420	1,0640	4_PPy_But_tetramer	-1466,18878010	455,91651	-920047,38831	-919600,40776	446,28055	-919600,40776	-0,173990	0,009680	0,183670	1,4259
5_PPy_But_pentamer	-1810,03250900	609,49721	-1135812,43275	-1135694,11727	595,94248	-1135098,17479	-0,355790	-0,044930	0,310860	6,3041	5_PPy_But_pentamer	-1832,43733800	566,87165	-1149871,83775	-1149316,07678	555,76097	-1149316,07678	-0,171890	0,006510	0,178400	2,1443
6_PPy_But_hexamer	-2171,80955510	728,70271	-1362831,12802	-1362712,86770	712,75890	-1362000,10880	-0,343060	-0,044610	0,298450	13,3901	6_PPy_But_hexamer	-2198,68618140	677,88074	-1379696,46635	-1379031,87207	664,59428	-1379031,87207	-0,172260	0,005930	0,178190	0,9189
7_PPy_But_heptamer	-2533,58686510	847,89904	-1589849,82693	-1589731,59596	829,59964	-1588901,99634	-0,329580	-0,044370	0,285210	20,9160	7_PPy_But_heptamer	-2554,93497430	788,91970	-1609521,06326	-1608747,60638	773,45687	-1608747,60638	-0,172250	0,006350	0,177600	1,4297
8_PPy_But_oktamer	-2895,36160430	967,22992	-1816866,91263	-1816866,91263	910,06663	-1815956,84600	-0,264140	0,152300	0,416440	2,5711	8_PPy_But_oktamer	-2895,36160430	967,22992	-1816866,91263	-1816866,91263	910,06663	-1815956,84600	-0,264140	0,152300	0,416440	2,5711
9_PPy_But_nonamer	-3257,14148380	1086,29717	-2043887,22393	-2043887,22393	1022,09701	-2042865,12692	-0,264440	0,152190	0,416630	2,2639	9_PPy_But_nonamer	-3257,14148380	1086,29717	-2043887,22393	-2043887,22393	1022,09701	-2042865,12692	-0,264440	0,152190	0,416630	2,2639
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye	Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye
1_PPy_But_monomer_uy	-362,68808730	130,02016	-227590,22032	-227590,22032	127,47176	-227462,74855	-0,548410	-0,058300	0,490110	5,3298	1_PPy_But_monomer_uy	-367,44134800	123,00067	-230572,33656	-230572,33656	120,58986	-230452,34671	-0,198190	0,047460	0,245650	2,2617
2_PPy_But_dimer_uy	-724,49718350	251,20461	-454628,86537	-454628,86537	246,28100	-454382,58437	-0,440700	-0,048310	0,392390	1,8065	2_PPy_But_dimer_uy	-733,69066450	234,28736	-460397,86204	-460397,86204	229,69533	-460168,16671	-0,181120	0,024000	0,205110	2,2610
3_PPy_But_trimer_uy	-1086,28236000	369,71887	-681652,61102	-681652,61102	362,47238	-681290,13864	-0,395940	-0,048090	0,347850	0,8387	3_PPy_But_trimer_uy	-1099,93952860	345,10214	-690222,50362	-690222,50362	338,33814	-689884,16548	-0,179910	0,016960	0,196270	0,7316
4_PPy_But_tetramer_uy	-1448,06146520	489,43813	-908672,32600	-908672,32600	479,84514	-908192,48085	-0,372990	-0,035570	0,337420	1,0640	4_PPy_But_tetramer_uy	-1466,18878010	455,91651	-920047,38831	-920047,38831	446,28055	-919600,40776	-0,173990	0,009680	0,183670	1,4259
5_PPy_But_pentamer_uy	-1809,84370320	607,85647	-1135694,11727	-1135694,11727	595,94248	-1135098,17479	-0,355790	-0,044930	0,310860	6,3041	5_PPy_But_pentamer_uy	-1832,43733800	566,87165	-1149871,83775	-1149871,83775	555,76097	-1149316,07678	-0,171890	0,006510	0,178400	2,1443
6_PPy_But_hexamer_uy	-2171,62109590	727,00826	-1362712,86770	-1362712,86770	712,75890	-1362000,10880	-0,343060	-0,044610	0,298450	13,3901	6_PPy_But_hexamer_uy	-2198,68618140	677,88074	-1379696,46635	-1379696,46635	664,59428	-1379031,87207	-0,172260	0,005930	0,178190	0,9189
7_PPy_But_heptamer_uy	-2533,39845210	846,18486	-1589731,59596	-1589731,59596	829,59964	-1588901,99634	-0,329580	-0,044370	0,285210	20,9160	7_PPy_But_heptamer_uy	-2554,93497430	788,91970	-1609521,06326	-1609521,06326	773,45687	-1608747,60638	-0,172250	0,006350	0,177600	1,4297
8_PPy_But_oktamer_uy	-2896,34727090	979,32279	-1817485,42779	-1817485,42779	960,12806	-1816525,29973	-0,312010	-0,042740	0,269270	27,4574	8_PPy_But_oktamer_uy	-2896,34727090	979,32279	-1817485,42779	-1817485,42779	960,12806	-1816525,29973	-0,312010	-0,042740	0,269270	27,4574
9_PPy_But_nonamer_uy	-3256,95297570	1084,56856	-2043766,93331	-2043766,93331	1063,31102	-2042705,62229	-0,313250	-0,044340	0,268910	37,2041	9_PPy_But_nonamer_uy	-3256,95297570	1084,56856	-2043766,93331	-2043766,93331	1063,31102	-2042705,62229	-0,313250	-0,044340	0,268910	37,2041
Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye	Bileşik kodu	E(HF)/H	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(HF)/kcal.mol ⁻¹	E(ZPVE)/kcal.mol ⁻¹	ET/kcal.mol ⁻¹	EHOMO/ev	ELUMO/ev	ΔE(LUMO-HOMO) / ev	μ/delbye
1_PPy_But_monomer_uy	-367,16703910	122,36840	-230400,80512	-230400,80512	119,26998	-230280,83514	-0,447980	-0,204940	0,243040	5,3586	1_PPy_But_monomer_uy	-367,16703910	122,36840	-230400,80512	-230400,80512	119,26998	-230280,83514	-0,447980	-0,204940	0,243040	5,3586
2_PPy_But_dimer_uy	-733,46012840	234,75915	-460253,19844	-460253,19844	230,15787	-460023,04057	-0,349140	-0,172090	0,177050	3,0402	2_PPy_But_dimer_uy	-733,46012840	234,75915	-460253,19844	-460253,19844	230,15787	-460023,04057	-0,349140	-0,172090	0,177050	3,0402
3_PPy_But_trimer_uy	-1086,98530210	345,89848	-681652,61102	-681652,61102	338,33814	-681290,13864	-0,395940	-0,048090	0,347850	0,8387	3_PPy_But_trimer_uy	-1099,93952860	345,10214	-690222,50362	-690222,50362	338,33814	-689884,16548	-0,179910	0,016960	0,196270	0,7316
4_PPy_But_tetramer_uy	-1448,06146520	489,43813	-908672,32600	-908672,32600	479,84514	-908192,48085	-0,372990	-0,035570	0,337420	1,0640	4_PPy_But_tetramer_uy	-1466,18878010	455,91651	-920047,38831	-920047,38831	446,28055	-919600,40776	-0,173990	0,009680	0,183670	1,4259
5_PPy_But_pentamer_uy	-1809,84370320	607,85647	-1135694,11727	-1135694,11727	595,94248	-1135098,17479	-0,355790	-0,044930	0,310860	6,3041	5_PPy_But_pentamer_uy	-1832,43733800	566,87165	-1149871,83775	-1149871,83775	555,76097	-1149316,07678	-0,171890	0,006510	0,178400	2,1443
6_PPy_But_hexamer_uy	-2171,62109590	727,00826	-1362712,86770	-1362712,86770	712,75890	-1362000,10880	-0,343060	-0,044610	0,298450	13,3901	6_PPy_But_hexamer_uy	-2198,68618140	677,88074	-1379696,46635	-1379696,46635	664,59428	-1379031,87207	-0,172260	0,005930	0,178190	0,9189
7_PPy_But_heptamer_uy	-2533,39845210	846,18486	-1589731,59596	-1589731,59596	829,59964	-1588901,99634	-0,329580	-0,044370	0,285210	20,9160	7_PPy_But_heptamer_uy	-2554,93497430	788,91970	-1609521,06326	-1609521,06326	773,45687	-1608747,60638	-0,172250	0,006350	0,177600	1,4297
8_PPy_But_oktamer_uy	-2896,34727090	979,32279	-1817485,42779	-1817485,42779	960,12806	-1816525,29973	-0,312010	-0,042740	0,269270	27,4574	8_PPy_But_oktamer_uy	-2896,34727090	979,32279	-1817485,42779	-1817485,42779	960,12806	-1816525,29973	-0,312010	-0,042740	0,269270	27,4574
9_PPy_But_nonamer_uy	-3256,95297570	1084,56856	-2043766,93331	-2043766,93331	1063,31102	-2042705,62229	-0,313250	-0,044340	0,268910	37,2041	9_PPy_But_nonamer_uy	-3256,95297570	1084,56856	-2043766,93331	-2043766,93331	1063,31102	-2042705,62229	-0,313250	-0,044340	0,268910	37,2041

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülbin KURTAY

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 21.12.1981

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : Fransızca, İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Özel Tefvik Fikret Lisesi (1999)

Lisans (1) : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2006)

Lisans (2) : Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Çalışma Ekonomisi ve Endüstri İlişkileri Bölümü (2007)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi; Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı (2011-devam ediyor).

I. AKADEMİK FAALİYETLER:

SCI Kapsamında Yayımlanan Makaleler:

1. Metin Ak, Mine Sulak Ak, **Gülbin Kurtay**, Mustafa Güllü, Levent Toppare, "Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-yl-methoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application", *Solide State Sciences*, 12, 2010, 1199-1204.

A) ULUSAL ve ULUSLARARASI KONGRELERDE SUNULAN POSTERLER:

1. **Gülbin Kurtay**, Mine Sulak Ak, Metin Ak, Mustafa Güllü, Levent Toppare, "1,2-Bis(tiyofen-3-il-metoksi)benzenin sentezi ve polimer özelliklerinin incelenmesi", XXI. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniv. 23-27 Ağustos 2007, Malatya.

2. **Gülbin Kurtay**, Mine Sulak Ak, Metin Ak, Mustafa Güllü, Levent Toppare, "Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-yl-methoxy)benzene and its electrochromic properties", 8th International Electrochemistry Meeting in Turkey, 8-11 Ekim 2009, Antalya.
3. Pervin Ünal Cıvırcı, **Gülbin Kurtay**, Mustafa Güllü, "Structures and Electronic Properties of Some Oligomers Containing Pyrrole and Thiophene for Use in Advanced Technological Materials", Chemical Physics Congress IX, 14-16 Ekim 2010, İzmir.
4. **Gülbin Kurtay**, Pervin Ünal Cıvırcı, Mustafa Güllü, "Modelling of Conductive Organic Polymers Containing Pyrrole and Thiophene", Chemical Physics Congress IX, 14-16 Ekim 2010, İzmir.
5. Mine Sulak Ak, **Gülbin Kurtay**, Metin Ak, Mustafa Güllü, Levent Toppare, "Optoelectrochemical Properties of Poly(2-alkyl-5,10-dihydro-2H-[2,5]-benzodioxocino[3,4-c]pyrrole)" The 11th International Chemistry Conference and Exhibition in Africa (11 ICCA), 20-23 Kasım 2010, Luxor, Mısır.
6. **Gülbin Kurtay**, Metin Ak, Mine Sulak Ak, Levent Toppare, Mustafa Güllü, "Synthesis and Electropolymerization of Novel Quinoxaline Functionalized Pyrrole and Optoelectronic Properties of its Polymer", IUPAC 44th World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul.
7. **Gülbin Kurtay**, Pervin Ünal Cıvırcı, Mustafa Güllü, "Effects of Electron Donating and Electron Withdrawing Groups on Pyrrole Ring System: A Detailed Hartree-Fock and DFT Study" IUPAC 44th World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul.

B) ULUSLARARASI KONGRELERDE ALINAN GÖREVLER:

1. 8th International Electrochemistry Meeting: Organizasyon Komitesi, Teknik Komite, 2009.

C) GÖREV ALINAN BİLİMSEL PROJELER:

1. "Tiyofen ve Piyrol İçerikli İletken Polimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi" - Ankara Üniversitesi BAP Proje No: **09B4240003** (09.03.2009 - 09.03.2011) - Görev Tanımı: **Proje Yardımcısı (Görev Süresi: 09.03.2009 – 09.03.2011).**

2. “Geniş Bir Spektrum Aralığında Fotoduyarlı, Donör-Akseptör Gruplar ve Farklı Boyarmaddeler İçeren İletken Polimerler Üretmek Amacıyla Tiyofen ve Pirool Esaslı Monomerlerin Tasarımı, Sentezi ve Polimerizasyonu” TÜBİTAK Proje No: **110T071** (01.11.2010 – 01.06.2013) Görev Tanımı: **Araştırmacı (Görev Süresi: 1 Eylül 2012 – Ocak 2013).**

D) EĞİTİM FAALİYETLERİ:

1. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-01 Şubat 2011). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

2. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-01 Haziran 2011). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

3. TÜBİTAK Ortaöğretim Öğrencileri Arası Araştırma Projeleri Yarışması - 2011 **Teknik Personel (tamamlandı).**

4. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-02 Eylül 2011). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

5. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-01 Şubat 2012). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

6. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-03 Şubat 2012). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

7. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-01 Haziran 2012). Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

8. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-02 Eylül 2012).
Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

9. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-03 Şubat 2013).
Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

10. TÜBİTAK Kimya Olimpiyatlarına Yönelik Öğretmen Eğitimi (KEP-02 Eylül 2013).
Görev Tanımı: **Web Sayfası Tasarımı ve Dokümantasyon, Teknik Personel (tamamlandı).**

E. EK FAALİYETLER, KATILIM BELGELERİ:

1. TR-12-158-2010-R1 kodlu **Dumansız Ankara (Smoke-Free Ankara) Projesi (SAĞLIK-DER)**, Avrupa Birliği Eğitim ve Gençlik Programları, Eylem 1-2 Gençlik Girişimleri. Görev Tanımı: **Proje Yürütücüsü, 2010 (tamamlandı).**

2. Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama ve Paralel Programlama 6. Yaz Okulu, Kimya Çalıştayı, 15-17 Haziran 2011, İTÜ, İstanbul. **(katılımcı).**

3. TÜBİTAK 2237 Tez Aşamasındaki Doktora Öğrencileri İçin Proje Eğitimi Çalıştayı, 2012 **(katılımcı).**