

**YENİ JENERASYON BİS VE AMİNO
DİTİYOLPİROL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ**

Ümmügülsüm CAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

Ocak-2013

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ JENERASYON BİS VE AMİNO DİTİYOLPİROL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ümmüğülsüm CAN

Anabilim Dalı: Kimya
Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

KARAMAN-2013

TEZ ONAYI

Ümmügülsüm CAN tarafından hazırlanan “**Yeni Jenerasyon Bis ve Amino Ditiyolpirol Bileşiklerinin Sentezi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

İmza

Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Murat YILDIZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 24 /01/2013

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ümmügülsüm CAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ JENERASYON BİS VE AMİNO DİTİYOLPİROL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ümmügülsüm CAN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ

Ocak, 2013, 70 Sayfa

Ditiyolpirol (DTP) türevlerinin sentezi son birkaç yıldır yaygın çalışılan konudur. Bu bileşiklerin elektronik ve fotovoltajik özelliklerinden dolayı, özellikle son birkaç yıldır ditiyolpirol bileşikleri sentezlenmiş ve optik, elektronik, fotovoltajik, organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik alan etkili transistör (OFET) özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada alkil ve aril grubu içeren daha önceki çalışmalardan farklı olarak elektron verici $-NH_2$ fonksiyonel grubu içeren pek çok nanoteknolojik alanda uygulama imkanı olacak yeni nesil *N*-alkil- NH_2 ditiyolpirol ve *N*-alkil-*N* bisditiyolpirol bileşikleri sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirel, Tiyofen, Ditiyolpirol, Kapling

ABSTRACT

Ms. Thesis

THE SYNTHESIS OF NEW GENERATION BIS and AMINO COMPOUNDS OF DITHIONEPIRROLE

Ümmügülsüm CAN

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Oktay TALAZ

January, 2013, 70 Pages

The synthesis of derivatives of dithionepyrrole is a hot subject that has been studied extensively. Because of electronic and photovoltaic properties of these substances, especially during several years, the compounds of dithionepyrrole has have been synthesized and optical, electrical and photovoltaic properties have been investigated in the preparation of OLEDs and OFETs. In this study, new generation *N*-alkyl-NH₂ dithionepyrrole and *N*-alkyl-*N* bithionepyrrole compounds synthesized. These substances have not only aryl and alkyl groups but also –NH₂ functional groups which are used as electron supplying agents.

Keywords: Pyrrole, Thiophene, Dithionepyrrole, Coupling

ÖN SÖZ

Bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ' ın danışmanlığında hazırlanarak Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında TÜBİTAK-TBAG 111T135 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Çalışmalarım esnasında, tez konusunun belirlenmesinde ve tezin oluşmasında emeği son derece fazla olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak yetişmemde çabalarını esirgemeyen, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve araştırma noktasında laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan, şartlar ne olursa olsun asla pes etmemek gerektiğini öğreten, yüksek lisans eğitimim boyunca göstermiş olduğu iyi niyet, sabır ve anlayış noktasında hiçbir maddi ve manevi yardımını esirgemeyen ve bu tezin başarılı bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Oktay TALAZ' a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın başlaması ve gerçekleşmesini sağlayan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsünden yararlandığım, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine yetişmemde büyük emeği olan, yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardım eden, zorlukla karşılaştığım her yerde bana cesaret verip hayata umutla bakmamı sağlayan, hayatım boyunca beraber çalışmaktan memnuniyet ve gurur duyduğum değerli hocam Arş. Gör. Hacer AZAK' a yapmış olduğu yardım ve göstermiş olduğu ilgiden dolayı sonsuz teşekkür ediyorum.

Daima en büyük desteğim olan sevgili aileme hayatım boyunca sağladıkları bütün imkanlardan, hiç eksik etmedikleri maddi ve manevi desteklerinden, sevgi ve ilgilerinden dolayı en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK' a şükranlarımı sunarım.

Ümmügülsüm CAN

Ocak, 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1. Heterosiklik Bileşikler	1
1.2. Prol ve Türevleri	3
1.2.1. Prol ve Türevleri İçin Yapılan Çalışmalar	8
1.3. Tiyofen	10
1.3.1. Tiyofenin Türevleri	11
1.3.2. Benzotiyofen (Tiyonaften)	11
1.3.3. Politiyofen (PTs)	12
1.3.4. Politiyofen (PTs) Sentezi	12
1.4. 2,5-ditiyofenil-pirol (SNS)	13
1.5. Ditiyolpirol	15
1.6. Kapling Reaksiyonları	16
1.6.1. Heck Reaksiyonu	18
1.6.2. Negishi Reaksiyonu	20
1.6.3. Suzuki Reaksiyonu	21
1.6.4. Buchwald-Hartwig Aminasyon Reaksiyonu	23
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3. MATERYAL VE METOD	30

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	30
3.2. Kullanılan Aletler	31
4. BULGULAR	32
4.1. 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (2)	33
4.2. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (3)	34
4.3. 1,10-bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4)	35
4.3.1. Prosedür A	35
4.3.2. Prosedür B	36
4.4. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (6)	37
4.5. 5-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)naftalin-1-amin	39
4.6. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)- [1,1'-bifenil]-4-amin	40
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
5.1. Tartışma	41
5.1.1. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (3)	41
5.1.2. 1,10-Bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4)	42
5.1.3. 4-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (N-Ph-NH ₂ monomeri) (6)	43
5.2. Sonuç	46
6. KAYNAKLAR	47
EKLER	53
EK 1	54
EK 2	55
EK 3	56
EK 4	57
EK 5	58
EK 6	59
EK 7	60
EK 8	61

EK 9	62
EK 10	63
EK 11	64
EK 12	65
EK 13	66
EK 14	67
EK 15	68
EK 16	69
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Pirol, Tiyofen ve Furanın yapısı	1
Şekil 1.2. Pirol, Furan ve Tiyofenin orbital yapısı	1
Şekil 1.3. Bazı heterosiklik halkaların özel isimleri	2
Şekil 1.4. 3'lü ve daha büyük halkalı yapılara örnekler	2
Şekil 1.5. Hetero atom içeren bazı beşli halkalı yapılar	3
Şekil 1.6. Benzopirol, Triptofan ve Serotonin yapıları	3
Şekil 1.7. Pirol, Sceptin ve Polipirol yapıları	4
Şekil 1.8. İndol (1), izoindol (2), indolenin (3), indolin (4) yapıları	5
Şekil 1.9. α -metilindol (5), β -metilindol (6), karbazol (7), 2-karbolin (8) yapıları ...	5
Şekil 1.10. İndolizin (9), pirolin(10), hidroksipirolin(11), triptofan(12), β -indolilasetik asit (13) yapıları	6
Şekil 1.11. Hemin	6
Şekil 1.12. Bilirubin	6
Şekil 1.13. Vitamin B ₁₂	7
Şekil 1.14. Klorofil-a ve Klorofil-b	8
Şekil 1.15. Porfin ve porfirin yapıları	8
Şekil 1.16. Pirolün çinko tozu yardımıyla sentezi	8
Şekil 1.17. Amonyum mukat kullanılarak pirolün sentezi	9
Şekil 1.18. Pirolün, furan ve amonyağın reaksiyonu ile sentezi	9
Şekil 1.19. Pirolün dikarbonil bileşiklerden eldesi	9
Şekil 1.20. Knorr yöntemiyle pirol sentezi	10
Şekil 1.21. İsonitrosoketondan pirol sentezi	10
Şekil 1.22. Hantzsch yöntemiyle pirol sentezi	10
Şekil 1.23. Tiyofen, Xanthopappins ve Politiyofen yapıları	11
Şekil 1.24. Benzotiyofenin yapısı	11
Şekil 1.25. 2,5-ditiyofenil-pirol (SNS) ve SNS-NH ₂ yapıları	14
Şekil 1.26. SNS-NH ₂ polimeri	14
Şekil 1.27. (SNS-NH ₂) polimerinin glukoz oksidaz ile kovalent bağlanmasının şematik gösterimi	14
Şekil 1.28. Ditiyolpirol (DTP) ve türevi	15
Şekil 1.29. Ditiyolpirol (DTP) türevlerinden elde edilebilen bileşikler	16
Şekil 1.30. Palladyum katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonlar	17

Şekil 1.31. Heck reaksiyonunun genel şeması	19
Şekil 1.32. Heck reaksiyon mekanizması	20
Şekil 1.33. Negishi kapling reaksiyonunun genel mekanizması	21
Şekil 1.34. Organik bir kısım içeren boronik asit ile aril halojenürün reaksiyonu ...	22
Şekil 1.35. Suzuki kapling reaksiyonunun genel mekanizması	23
Şekil 1.36. Bucwald- Hartwig aminasyon reaksiyonunun katalitik döngüsü	24
Şekil 1.37. BINAP	24
Şekil 2.1. 2,5-ditiyofenil-pirolbenzamino (4) sentezi	26
Şekil 2.2. 2,5-ditiyofenil-pirol molekülünün N-pirol (6) analogu sentezi	26
Şekil 2.3. DTP bileşiğinin sentezi	26
Şekil 2.4. N-alkil süstitüe DTP bileşikler sentezi	27
Şekil 2.5. N-asetil grubu içeren DTP molekülü sentezi	27
Şekil 2.6. İndoletditiyofenpirol (20) ve diindoletitoyofenpirol (22) sentezleri	28
Şekil 2.7. N-alkil DTP moleküllerinden dimer ve trimer yapıların sentezleri	29
Şekil 4.1. N-alkil-NH ₂ ditiyolpirol ve N-alkil-N bisditiyolpirol bileşikler sentez şeması	32
Şekil 4.2. N-aril-NH ₂ ditiyolpirol ve N-aril-N bisditiyolpirol bileşikler sentez şeması	33
Şekil 4.3. 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (2) sentezi	33
Şekil 4.4. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin(3) sentezi	35
Şekil 4.5. 1,10-bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4) sentezi	37
Şekil 4.6. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (6) sentezi	38
Şekil 4.7. 5-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)naftalin-1-amin sentezi	39
Şekil 4.8. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin sentezi	40
Şekil 5.1. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin(3) sentezi	41
Şekil 5.2. 1,10-bis(4H-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4) sentezi	42
Şekil 5.3. DTP –alkil –DTP (4) bileşiğinin sentezi	43
Şekil 5.4. Palladyum katalizörler kullanılarak denenen sentezler	44
Şekil 5.5. DTP-N-Ph-NH ₂ monomeri (6) sentezi	45
Şekil 5.6. DTP-N-Ph-Ph-NH ₂ monomeri (10) ve DTP-N-Naf-NH ₂ monomeri (8) sentezi	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AlCl_3	Alüminyum Klorür
Br_2	Bromür
CH_2Cl_2	Diklormetan
CH_3I	İyodoform
CHCl_3	Kloroform
Cu	Bakır
CuCl_2	Bakır (II) klorür
FeCl_3	Demir (III) klorür
g	Gram
mL	Mililitre
NaOH	Sodyum Hidroksit
NiCl_2	Nikel (II) klorür
$^\circ\text{C}$	Santigrat (Celcius) Derece
S	Siemens
Zn	Çinko
ZnCl_2	Çinko Klorür

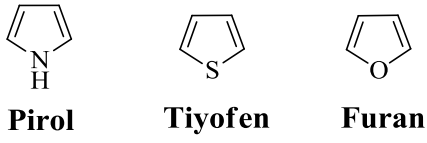
Kısaltmalar**Açıklama**

AcOH	Asetik Asit
BINAP	2,2'-Bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftalin
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTP	Ditiyolpirol
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
NBS	N-Bromosüksinimid
Pd(OAc)₂	Palladyum(II) asetat
Pd₂(dba)₃	Tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0)
PPy	Polipirol
PTs	Politiyofen
PTSA	p-Toluensülfonik asit
SNS	2,5-ditiyofenilpirol
<i>t</i>-BuONa	Sodyum tert bütoksi
THF	Tetrahidrofur

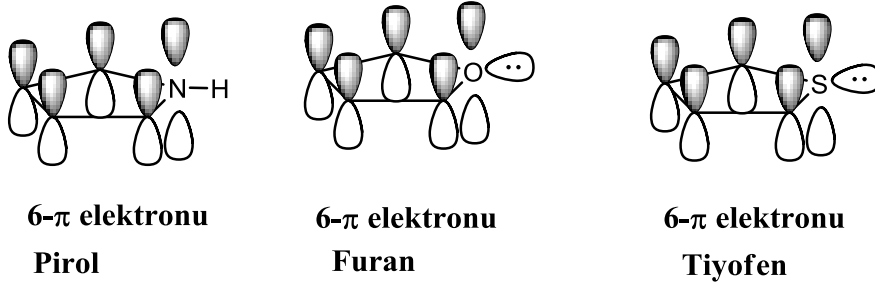
1. GİRİŞ

1.1. Heterosiklik Bileşikler

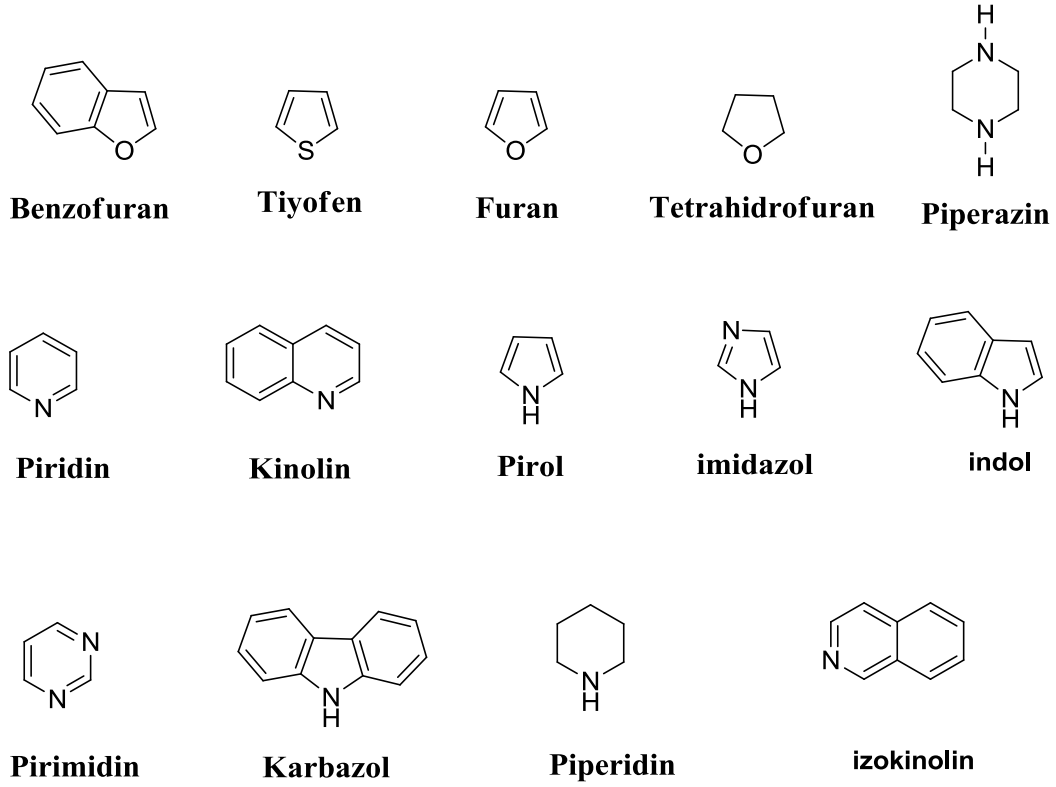
Heterosiklik bileşikler, halka içi atomlarından en az biri hetero-atom (O, N, S) olan halkalı bileşiklerdir. Şekil 1.1’de pirol, tiyofen ve furanın yapıları gösterilmektedir. Ayrıca sırasıyla pirol, furan ve tiyofenin orbital yapıları da Şekil 1.2’deki gibidir. Şekil 1.3’te bazı heterosiklik halkalar ve isimleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Pirol, Tiyofen ve Furanın yapısı



Şekil 1.2. Pirol, Furan ve Tiyofenin orbital yapısı



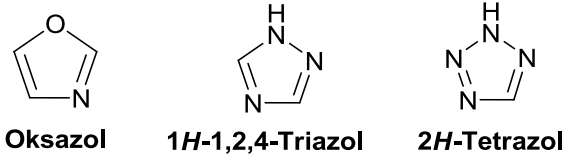
Şekil 1.3. Bazı heterosiklik halkaların özel isimleri

Heterosiklik bileşikler, 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı veya daha büyük halkalı yapıda olabilir (Şekil 1.4). Üçlü ve dördlü halkalı heterosiklik bileşikler, açı gerginliğinden dolayı fazla kararlı yapıya sahip değildir. Ayrıca üçlü ve dördlü halkalı heterosiklik bileşiklerin reaksiyonları, genelde halka açılması şeklindedir.



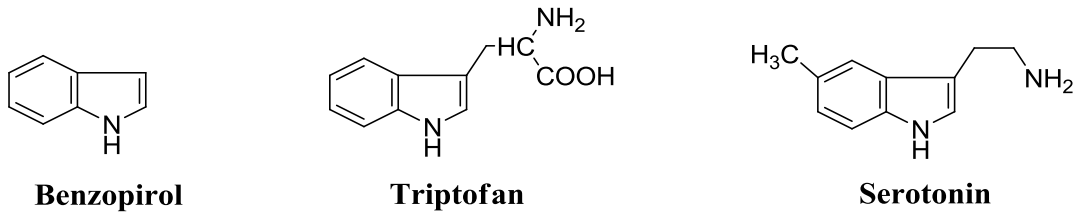
Şekil 1.4. 3'lü ve daha büyük halkalı yapılara örnekler

Beşli halkada tek hetero-atom içeren, iki hetero-atom içeren, üç hetero-atom içeren, dört hetero-atom içeren önemli bileşikler vardır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Hetero atom içeren bazı beşli halkalı yapılar

Beşli halkada tek hetero-atom içeren bileşiklerden, aromatik özellikler gösteren oldukça kararlı bileşikler olan pirol, furan ve tiyofen önemlidirler (bkz. Şekil 1.1). Pirol halkasının benzen halkasıyla kondensasyonundan indol halkası (benzopirol) (Şekil 1.6) oluşur. Benzopirol erime noktası 52°C olan renksiz kristalli bir katıdır. İndol halkası (benzopirol), doğada birçok bileşikte bulunur. Triptofan ve serotonin yapısında indol halkası bulunduran bileşiklere örnek olarak verilebilir (Şekil 1.6).



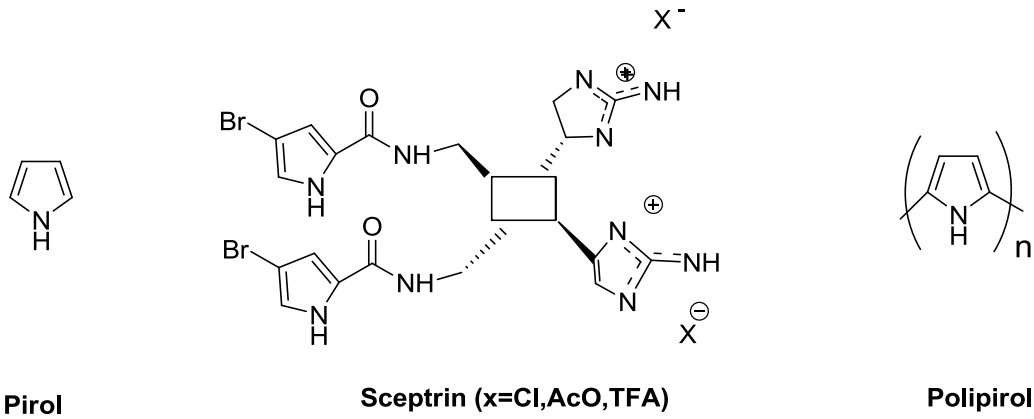
Şekil 1.6. Benzopirol, Triptofan ve Serotonin yapıları

1.2. Pirol ve Türevleri

Pirol, yapısında azot atomu içeren beş üyeli aromatik heterosiklik bir bileşiktir (Şekil 1.7). Pirol 130°C kaynama noktasına sahiptir ve renksiz bir sıvıdır. Havada özellikle asit etkisine maruz kaldığında kararır. Taş kömürü katranında ve kemik, boynuz vb. gibi hayvansal artıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunur. Kemik siyahı elde edilmesi esnasında ele geçen yağda da bulunur ki, en kolay olarak buradan elde edilir. Pirolün kemik yağındaki varlığı buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır. Bu karakteristik hareket şekli pirolün ve basit türevlerinin tanınmasında kalitatif bir deneme olarak kullanılmaktadır. Ancak pirol, 1858'e kadar bu kaynaklardan saf halde elde izole edilememiştir.

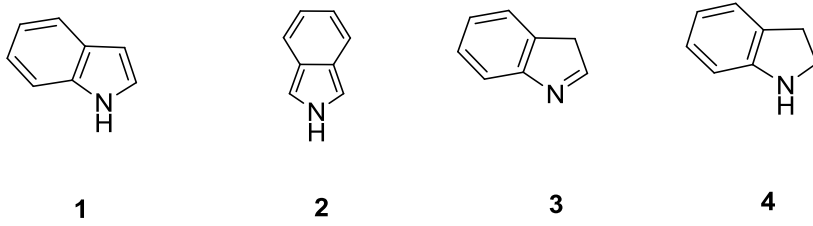
Pirol, derişik asitlerle veya ısıtılınca polimerleşir. Pirol halkası etkin bir aromatik sistem olduğundan kolaylıkla aromatik substitüsyon reaksiyonları verebilir; pirol halkasının halojenleme, nitrolama, sülfolama, açilleme reaksiyonları önemlidir.

Pirolün indirgenme ürünleri, pirolin (dihidropirol) ve pirolidin (tetrahidropirol)'dir. Bunların her ikisi de halkalı birer sekonder amindir; kararlıdır, polimerleşmezler, pirol reaksiyonlarını vermezler; bazik çözücü olarak veya kimyasal sentezlerde kullanılırlar. Doymamış iki çifte bağ hidrojenle doyurulduğu zaman tetrahidropirol veya pirolidin meydana gelir. Pirol ve pirolidin bileşiklerinin türevleri kendilerinden daha kıymetli bileşiklerdir. Pirolin ve hidroksiprolin gibi aminoasitlerin, klorofil, hemoglobindeki hem grubu ve safra pigmentleri gibi tabii pigmentlerin yapısında pirol halkası bulunur. Pirol molekülü pek çok doğal ve sentetik ürünün yapısında bulunduğu için türevlerinin sentezi çok yaygın çalışılan bir konudur (Sundberg, 1984; Lenoid ve Belen, 1994; Saxton, 1997; Toyota ve Ihara, 1998). Sceptrin (Şekil 1.7) yapısında pirol halkası içeren, antihistamik, antibakteriyel aktiviteye sahip, samotostatin inhibitörü ve Alzhemir hastalığı tedavisinde kullanılan doğal bir pirol alkoloittir (Keifer ve ark., 1991; Rosa ve ark., 1992; Vassas ve ark., 1996; Cafieri ve ark., 1997; Baran ve ark., 2004). Polipirol (PPy) (Şekil 1.7), yapısında birbirine bağlı çok sayıda pirol halkası içeren bir bileşiktir. PPy, yüksek iletkenliğinden dolayı elektroorganik aygıtlarda kullanılan polimer bileşiğidir (Ginness, 1974).



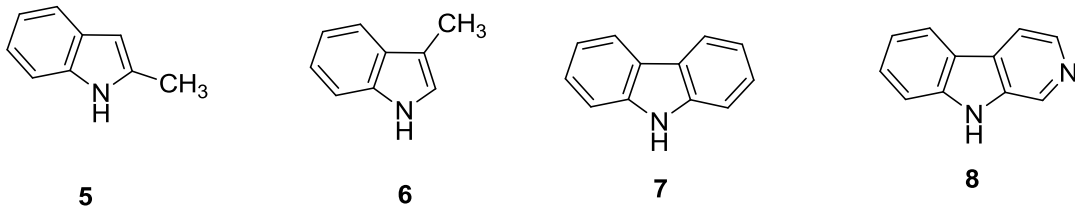
Şekil 1.7. Pirol , Sceptrin ve Polipirol yapıları

Pirolün 2,3-benzo- ve 3,4-benzo- olmak üzere iki tane monobenzo türevi vardır ki bunlar sırasıyla indol (1) ve izoindol (2) adı ile bilinir. İndolenin (3), indolün izomeri, indolin (4) ise dihidro türevidir. 1, 2, 3 ve 4 nolu bileşiklerin yapıları Şekil 1.8'de verilmiştir.



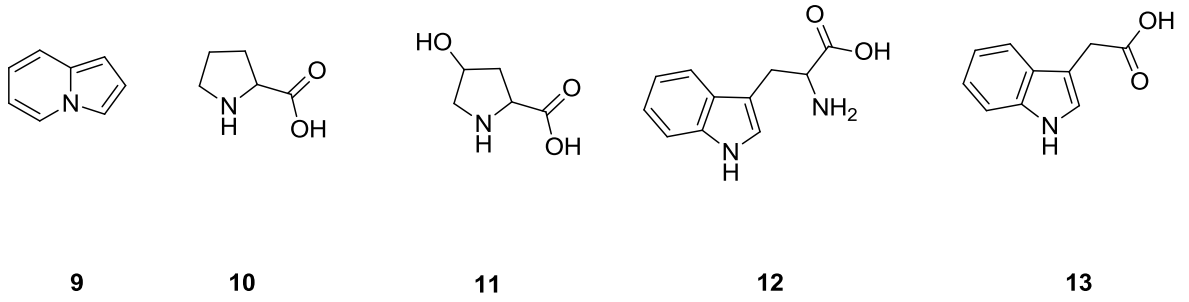
Şekil 1.8. İndol (1), izoindol (2), indolenin (3), indolin (4) yapıları

İndol (benzopirol), erime noktası 52°C olan renksiz kristalli bir katıdır. İndol halkası, doğada birçok bileşikte bulunur: İndolün iki önemli türevi α -metilindol (5) ve β -metilindoldür (6). Skatol adı ile bilinen β -metilindol, triptofanın bağırsaktaki enzimatik bozunmasından oluşur. Dibenzopirole karbazol (7) adı verilir. 2,3-pozisyonlarından bir piridin halkası ile birleşmiş indollere karbolinler denir. Piridin azotunun durumuna göre dört izomer karbolin (örneğin 2-karbolin (8) gibi) vardır. 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin yapıları Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



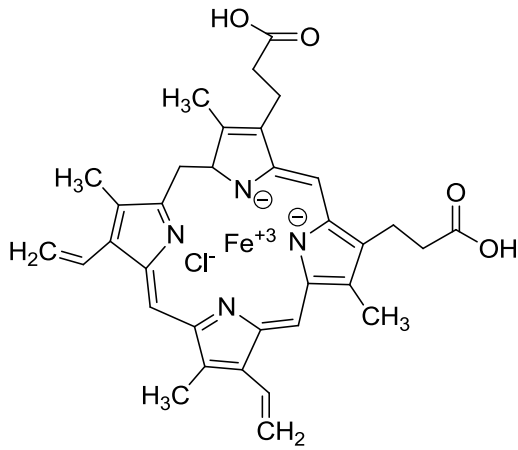
Şekil 1.9. α -metilindol (5), β -metilindol (6), karbazol (7), 2-karbolin (8) yapıları

Birleşmiş pirol ve piridin halkalarını içeren bir halka sistemi indolizin (pirokolin) (9) adını almaktadır. Proteinlerin bileşiminde bulunan doğal aminoasitlerden pirolin (pirolidin-2-karboksilli asit) (10) ile hidrokspirolin (4-hidrokspirolidin-2-karboksilik asit) (11) de pirol türevleri arasındadır. Triptofan (12), birçok proteinde bulunan önemli bir amino asit, β -indolilasetik asit (13) ise bir bitki yetiştirme hormonu olarak da tanınan bir bileşiktir. Şekil 1.10'da 9, 10, 11, 12 ve 13 nolu bileşiklerin yapıları verilmiştir.

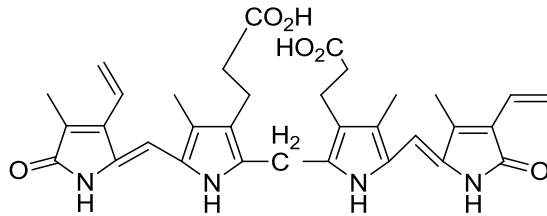


Şekil 1.10.İndolizin (9), pirolin (10), hidroksipirolin (11), triptofan (12), β-indolilasetik asit (13) yapıları

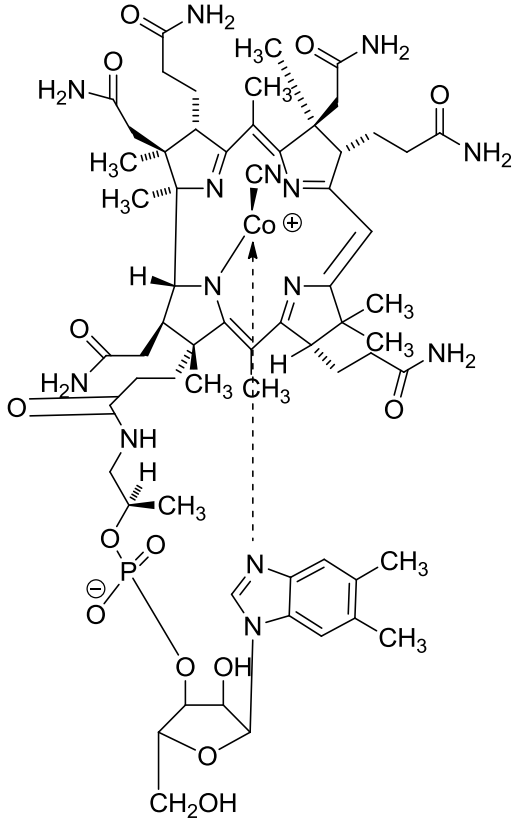
Pirolün hayat için önemli bazı doğal türevleri de vardır. Kan boyar maddesi kırmızı renkli pigment hemin (Şekil 1.11) , bitkilerde yeşil renkli pigment klorofil ve safra boyar maddesi bilirubin (Şekil 1.12), vitamin B₁₂ (Şekil 1.13), alkilenmiş pirol halkalarını içeren bileşiklerdir.



Şekil 1.11. Hemin

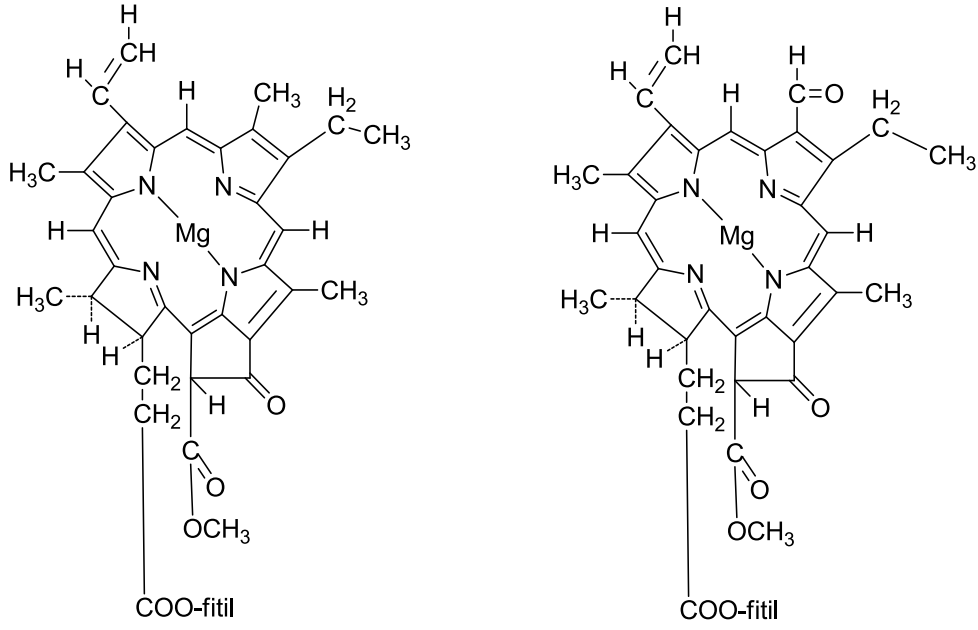


Şekil 1.12. Bilirubin

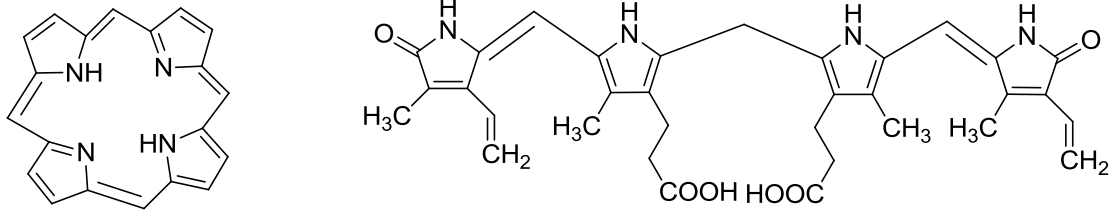


Şekil 1.13. Vitamin B₁₂

Hemin (bkz. Şekil 1.13), klorofil-a ve klorofil-b’de (Şekil 1.14) , kaba formülü C₂₀H₁₄N₄ olan “porfin” çekirdeği bulunur. Porfin çekirdeğinde 16 üyeli bir düzlemsel halka vardır ve bu halkayı içeren bileşiklere “porfirinler” adı verilir (Şekil 1.15).



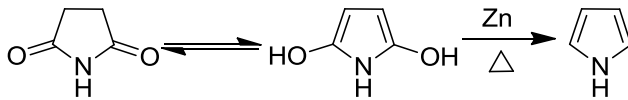
Şekil 1.14. Klorofil-a ve Klorofil-b



Şekil 1.15. Porfin ve porfirin yapıları

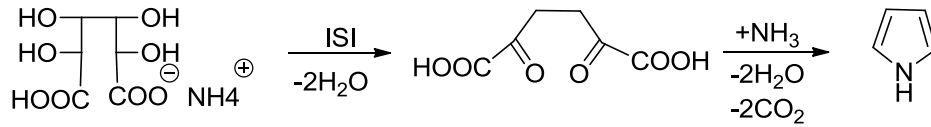
1.2.1. Pirol ve Türevleri İçin Yapılan Çalışmalar

Pirolün yapısı en iyi şekilde süksinimidin çinko tozu ile destilasyonu sonucu oluşması ile anlaşılmıştır (Şekil 1.16).



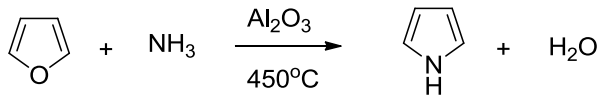
Şekil 1.16. Pirolün çinko tozu yardımıyla sentezi

Pirolerin sentetik olarak elde edilmesi için en iyi yol şeker asitlerinin (glükarik asitlerinin) amonyum tuzlarının amonyak gazı akımında ısıtılmasıdır (Şekil 1.17). En iyi verim veren amonyum sakkarat olsa da elde edilmesinin kolaylığı nedeni ile muhat asidinin (musik asit) amonyum tuzu (amonyum mukat) kullanılır. Bu tuzların kuru kuruya ısıtılmalarından meydana gelen serbest asidin dehidrasyonu, dekarboksilasyonu ve amonyak ile reaksiyonu sonucu pirol oluşur. Bu reaksiyonun yürüyüşü 1,4-dikarbonil ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir.



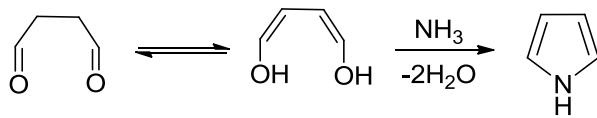
Şekil 1.17. Amonyum mukat kullanılarak pirolün sentezi

Aynı reaksiyon şeker asitlerinin amonyum tuzlarının gliserin içinde 200°C’de ısıtılması ile de gerçekleşmektedir. Günümüzde ticari alanda pirol, furan ile amonyağın 450°C’de Al₂O₃ katalizörlüğünde ısıtılması ile elde edilmektedir (Şekil 1.18). Bu reaksiyon gaz fazında meydana gelmektedir.



Şekil 1.18. Pirolün, furan ve amonyağın reaksiyonu ile sentezi

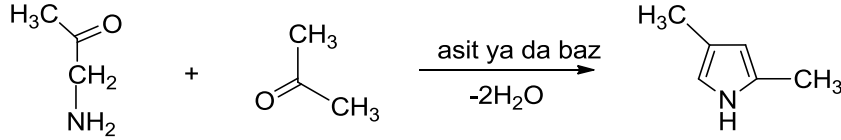
1,4-dikarbonil bileşikleri olan 1,4-diketon veya 1,4-dialdehitlerin amonyak veya primer aminlerle reaksiyonu önce bir nükleofilik katılma ve su ayrılmasıyla ilerler ve sonuçta pirol veya pirol türevleri oluşur (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Pirolün dikarbonil bileşiklerden eldesi

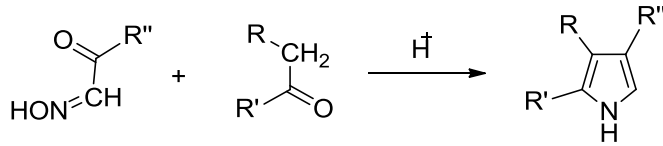
α -Amino karbonil bileşiklerinden de pirol sentezlenebilir. Knorr sentezi olarak bilinen bu yöntemde bir α -aminoketon ile bir β -ketoesterin ya da β -diketonun reaksiyonuna

baóvurulur. Basit ketonların kullanólması halinde reaksiyon óronó dóóók verimle ele geğer (şekil 1.20).



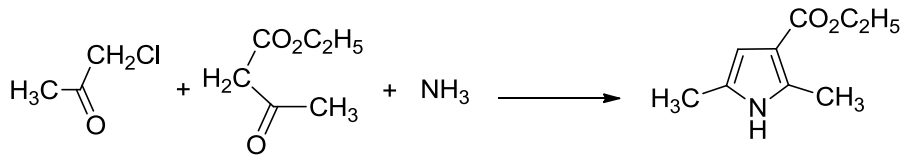
Şekil 1.20. Knorr yöntemiyle pirol sentezi

Aminoaseton yerine isonitrosoketon kullanılırsa yine elde edilecek olan ürün piroldür (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. İsonitrosoketondan pirol sentezi

Hantzsch sentezi olarak bilinen başka bir yöntemde bir α -haloketonun bir β -ketoester ile amonyaklı ortamda reaksiyonundan bir pirol türevine varılır (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Hantzsch yöntemiyle pirol sentezi

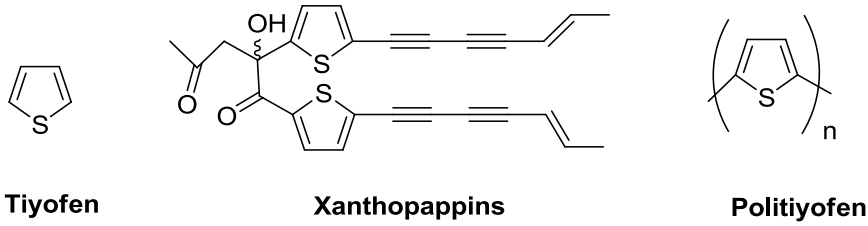
1.3. Tiyofen

Tiyofen, yapısında kükürt atomu içeren beş üyeli aromatik heterosiklik bir bileşiktir (Şekil 1.23). Tiyofen, kaynama noktası 83°C olan, benzen kokusunda bir sıvıdır; taş kömürü katranında bulunur. Tiyofen, pirol ve furandan çok daha zayıf bir bazdır; ancak güçlü ve derişik asitlerle proton bağlayabilir. Tiyofen, aromatik substitüsyon reaksiyonları verebilir; tiyofen halkasını halojenleme, nitrolama, sulfolama, açılme,

alkilleme reaksiyonları önemlidir. Tiyofen halkası çok sayıda doğal ve sentetik bileşiğin yapısında bulunduğundan dolayı türevlerinin sentezi çok yaygın çalışılan bir konudur (Downum, 1995).

1.3.1. Tiyofenin Türevleri

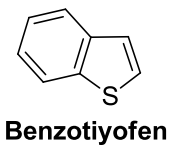
Xanthopappins (Şekil 1.23) yapısında tiyofen halkası içeren bu bileşiklerin ışık Emilimi, fototoksik ve böcek öldürücü etkileri vardır (Downum, 1986; Yongqing ve ark., 2006). Politiyofen (PTs) (Şekil 1.23), tiyofenin polimerizasyonu sonucu birbirine bağlı çok sayıda tiyofen halkası içeren bileşiktir. PTs günümüzde sensörler, bataryalar, optik cihazlar, güneş pilleri ve alan etkili transistörlerde uygulama alanı bulan önemli bir sınıf oluşturmaktadır (Garnier, 1996; Katz, 1997; San Miguel ve ark., 2007).



Şekil 1.23. Tiyofen, Xanthopappins ve Politiyofen yapıları

1.3.2. Benzotiyofen (Tiyonaften)

Benzotiyofen (Tiyonaften) erime noktası 32°C, kaynama noktası 221°C olan renksiz bir bileşiktir. Kimyasal formülü C₈H₆S olan iki halkalı bileşik; tiyofene benzer ve taşkömürü katranında bulunur. İndolün kükürtlü karşıtıdır; sentezi ve reaksiyonları indolünkiyle benzerlik gösterir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Benzotiyofenin yapısı

1.3.3. Politiyofen (PTs)

Politiyofen (PTs) (bkz. Şekil 1.23), tiyofenin polimerizasyonu sonucu birbirine bağlı çok sayıda tiyofen halkası içeren bileşiktir. İletken polimerler arasında tiyofen gruplu polimer ve oligomerlerinin elektriksel özellikleri ve çevresel kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanları olduğundan (Mc Clain ve ark., 1996; Galzi ve Zerbi, 1996; Kossmehl, 1986), dopinglendiğinde yüksek iletkenlik göstermesi, PTs yapısında çok sayıda aromatik halkanın ard arda dizilmesi sonucu delokalize olabilen π orbitallerinin varlığı ve zayıf dopantlarla bile polimerleşebilmesi gibi birçok olumlu özellikleri sayesinde araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Gutierrez ve ark., 1984).

1.3.4. Politiyofen (PTs) Sentezi

Literatürde tiyofenin polimerleşmesinde üç yöntem daha sık kullanılmıştır:

- (1) elektropolimerleşme
- (2) çifte bozunma polimerleşmesi
- (3) kimyasal polimerleşme (Ruo ve Zheng, 2009).

Yapılan bir çalışmada 2,5-dibromtiyofenin NiCl_2 katalizörlüğünde polikondenzasyonu gerçekleştirilmiştir (Yamamoto ve ark., 1980). Benzer sonuçlar Ni, Pd, Co ve Fe katalitik sistemlerinde de bulunmuştur (Lin ve Dudek, 1980).

1983'te elektropolimerleşme yöntemi ile yüksek iletkenlik gösteren PTs filmleri hazırlanmıştır ama bunlar nadiren elektrolüminesans materyallerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Waltman ve ark., 1983).

1984'te tiyofenin kloroform içinde FeCl_3 ile polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir (Yoshino ve ark., 1984).

Yapılan bir çalışmada PTs ve polifuranın (PF), asetilen siyahı ile kimyasal yükseltgenme yoluyla iletken kompozitleri hazırlanmıştır. Tiyofen ve furanın asetilen siyahı ile süspansiyonu CHCl_3 ortamında ve susuz FeCl_3 tuzu kullanılarak oda sıcaklığında polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin

iletkenlikleri 10^{-2} S.cm⁻¹ ile 10^{-3} S.cm⁻¹ aralığında bulunmuştur (Ballav ve Biswas, 2005).

Tiyofen monomeri ile sentezlenen bu PTs'ler yüksek iletkenlik ve ısıl kararlılık gösterebilirler de, genel organik çözücülerde çözünmemektedirler. Bu amaçla tiyofen yerine tiyofen türevleri kullanılarak çözünebilir ve işlenebilir homopolimer ve kompozitler sentezlenmiştir. 3-metil-4-feniltiyofen iletken polimeri kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemiyle sentezlenmiştir (Pokhodenko ve ark., 1993).

Bir diğer çalışmada ise sentezlenen simetrik poli(3,3-dibütoksi-2,2-bitiyofen) ve poli(4,4-dibütoksi-2,2-bitiyofen) bazı çözücülerde kısmen çözünürken, asimetrik poli(3-bütoksi-3-dekil-2,2-bitiyofen) ve poli(4-bütoksi-4-dekil-2,2-bitiyofen) aynı çözücülerde tamamen çözünmüştür (Faid ve ark., 1993).

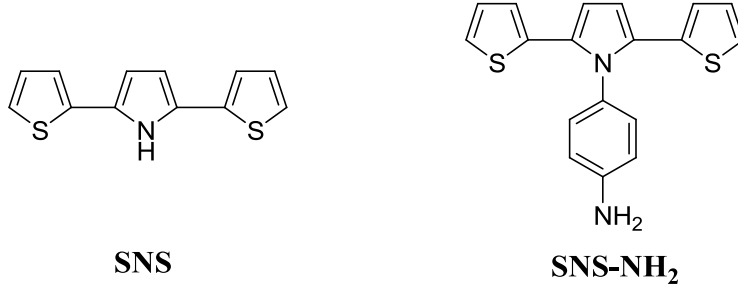
2-iyottiyofen UV lazer yardımı ile polimerleştirilerek I₂ katkılı PTs elde edilmiştir. UV yardımı ile fotokimyasal olarak başlatılan polimerleşmede 2-iyottiyofen ve I₂ arasında yük transfer kompleksi oluşturularak polimerleşme gerçekleştirilmiştir (Wochnowki ve Metev, 2002).

Poli(3-metiltiyofen)-kauçuk iletken kompoziti emülsiyon yoluyla sentezlenmiştir. Polimerleşme gerçekleştikten sonra polimer metanol çözeltisinde çökeltilmiştir. İletkenlik $1,3$ S.cm⁻¹ gibi yüksek bir değer bulunmuş ve iyi mekanik özellikler göstermiştir (Sun ve Ruckenstein, 1995).

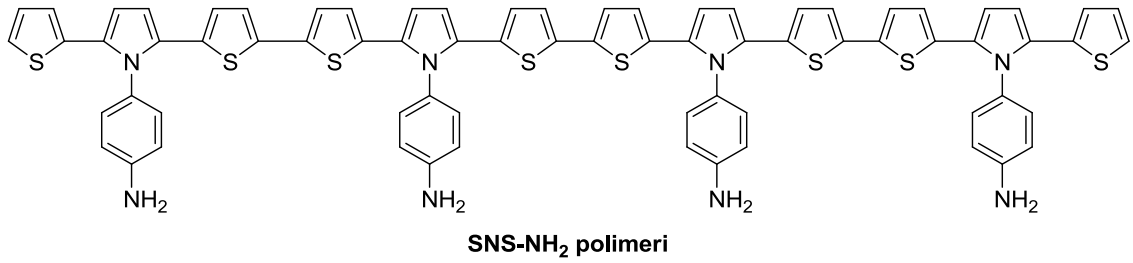
1.4. 2,5-ditiyofenil-pirol (SNS)

Şekil 1.25'te gösterildiği gibi 2,5-ditiyofenil-pirol (SNS), pirol halkasına 2 ve 5 pozisyonlarından iki tane tiyofen bağlı yapılardır. Bu bileşikler pirol halkasının -NH grubunun kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilmesinden dolayı pek çok analogu sentezlenmiştir. π -konjuge sistemleri ve kolaylıkla polimerleştirilebilmesinden dolayı bu bileşiklerin sentez, elektrokimyasal ve optik özellikleri araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Yildiz ve ark., 2008). -NH grubu benzamin ile fonksiyonelleştirilmiş (SNS-NH₂) (Şekil 1.25), monomerlerin en son uygulamalarından biriside elektrot

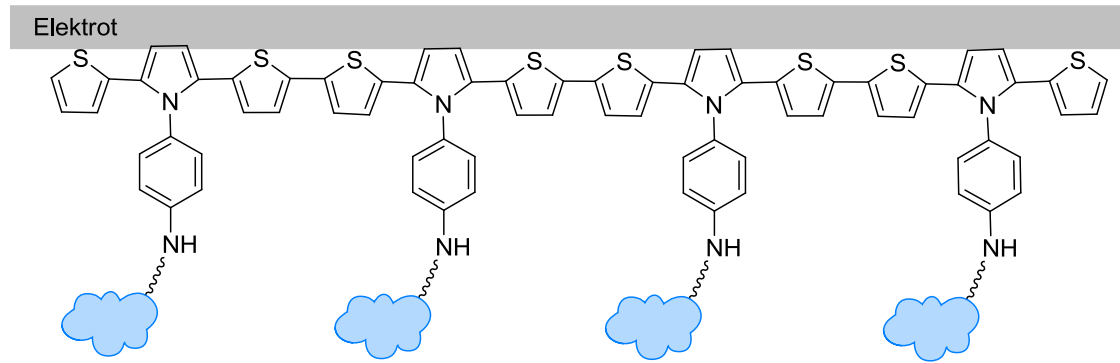
yüzeyinde polimerleştirilip (Şekil 1.26), $-NH_2$ gruplarına da enzim ile kovalent bağlanması sonucu biyosensör uygulaması yapılmıştır (Şekil 1.27) (Röckel ve ark., 1994).



Şekil 1.25. 2,5-ditiofenil-pirol (SNS) ve SNS-NH₂ yapıları



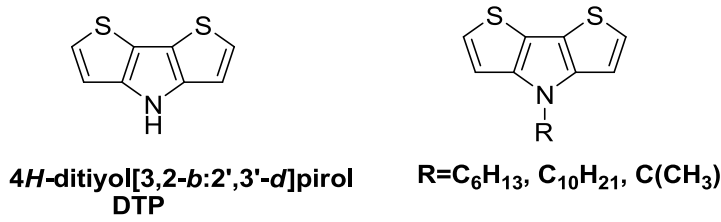
Şekil 1.26. SNS-NH₂ polimeri



Şekil 1.27. (SNS-NH₂) polimerinin glukoz oksidaz ile kovalent bağlanmasının şematik gösterimi

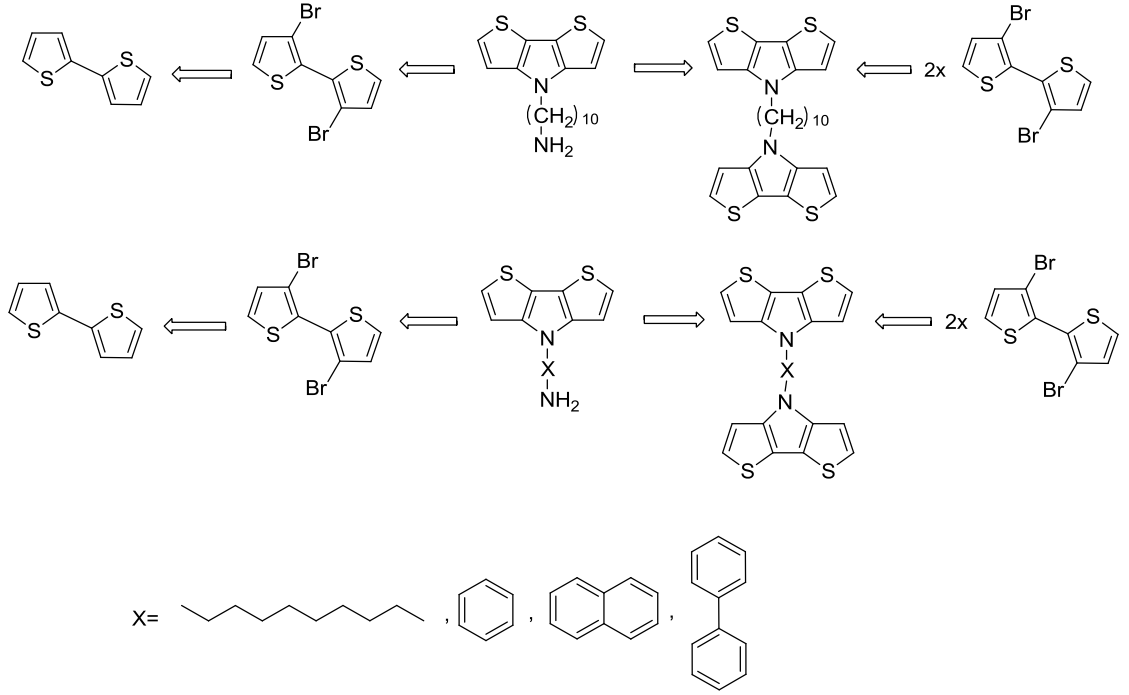
1.5. Ditiyolpirol

Ditiyolpirol (DTP), pirol halkasına kaynaşmış iki tiyofen halkasından oluşan bitişik halka sistemlerini tanımlamak için kullanılan bir terimdir (Şekil 1.28). π -konjuge sistemlere sahip bileşikler optik, elektronik, fotovoltaiik aletlerde uygulamaları (Günes ve ark., 2007; Shirota ve Kageyama, 2007; Soci ve ark., 2007), ışık yayan diyotlar (Gong ve ark., 2002; Liu ve ark., 2007), sensör alan etkili transistör özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Zhang ve ark., 2007). Son yıllarda oligo ve poli ditiyolpiroller, düzlemsel yapısı, yeni bir yapıda konjuge π sistemi ve halka sistemindeki (DTP) N-H bağının alkil gruplarıyla kolay fonksiyonelleştirilebilmesinden dolayı N-alkil DTP (Şekil 1.28) bileşikleri nanoteknoloji, organik sentez kimyası ve polimer kimyası alanından pek çok araştırmacının çalışma konusu olmuştur (Ogawa ve Rasmussen, 2006; Koeckelberghs ve ark., 2007).



Şekil 1.28. Ditiyolpirol (DTP) ve türevi

Ditiyolpirol (DTP) bileşikleri çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada ditiyolpirol bileşiğinde N-H bağının alkil grupları ile fonksiyonelleştirip, yeni jenerasyon ditiyolpirol bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmaktadır (Şekil 1.29). Konjuge- π sistemine sahip bileşikler, iletken polimerler, nanoteknolojik alanda kullanılan malzemeler ve biyoteknoloji gibi alanlarda uygulama sahası bulmaktadır.



Şekil 1.29. Ditiyolpirol (DTP) türevlerinden elde edilebilen bileşikler

1.6. Kapling Reaksiyonları

Kimyasal reaksiyonlar genellikle organik çözücülerde gerçekleştirilir. Organik sentezlerde kullanılan birçok çözücünün alev alıcı, uçucu ve toksik yani çevre ve insana sağlığı için potansiyel bir tehlike yarattığı bilinmektedir. Bu yüzden özellikle son yıllarda tehlikeli organik çözücülerin alternatif çözümlerle yer değiştirilmesi üzerine giderek artan çabalar ortaya çıkmıştır. Bu alternatif çözümlere su, süper kritik ortamlar (karbondioksit) perflorinli çözücüler ve iyonik sıvılar örnek olarak verilebilir. Alternatif çözümler özellikle çevresel yönden bakıldığında sentezlenme işlemleri açısından bir çok avantajı içermesinin yanı sıra ürünün atık maddelerden kolaylıkla ayrılması yönüyle de oldukça avantajlıdır (Anastas ve Kirchoff, 2002; Tzscucke ve ark., 2002).

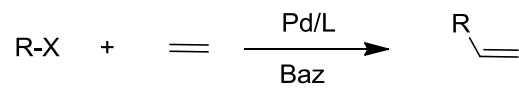
Modern kimyada bütün kimyasalların yaklaşık % 80'i bir veya daha fazla basamakta katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda üretilirler. Katalizörlerin kullanımı bazı reaksiyonları önemli derecede hızlandırırken, aynı zamanda seçicilik sağlamaktadır

(Cornils ve ark., 2000). İdeal bir katalizör reaksiyon hızını artırır ancak tükenmeden ortamda varlığını sürdürür (Bond, 1987).

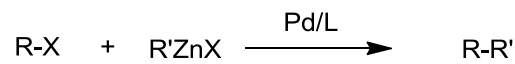
Geçmişten günümüze kadar, geçiş metalleri organik kimyada önem kazanan reaktiflerdir ve geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar modern kimyada büyük öneme sahiptir. Özellikle yüksek seçicilik (kemo, regio ve enantiyoseçicilik) (Diderich ve Stangh, 1998) gerektiren organik dönüşümlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Son yüzyılda, organopalladyum katalizli C-C bağ oluşumu organik moleküllerin sentezi için en etkili yaklaşımlardan biri olmuştur. Periyodik tablodaki 85 metalin sadece bir kaçının organometalik bileşiği bu tür reaksiyonlar için kullanılır. Palladyum bu amaçla öncelikli olarak bir rol oynamasına karşın geçiş metalleri sık sık kullanılmıştır (Tsuji, 1995; Malleron ve ark., 1997). Organopalladyum kompleksleri oldukça kararlı bileşikler olup ve toksik olmamaları avantajdır (Tsuji, 1990). Organik sentezlerdeki sıfır değerlikli palladyumun en büyük katkısı karbon-karbon bağ oluşumunu sağlamasıdır.

Organik moleküllerin sentezinde, aril elektrofiller ve nükleofilik substratlar arasında metal katalize kapling reaksiyonları en yaygın kullanışlı metodlardan biridir (Wu ve ark., 2010). Metal katalize karbon-karbon bağ oluşumunda pek çok reaksiyon bilinmektedir. Bu reaksiyonların en ünlüleri paladyum katalize Suzuki-Miyaura, Heck ve Negishi kapling reaksiyonlarıdır. Suzuki-Miyaura, Heck ve Negishi bilime katkılarından dolayı 2010 yılında kimyada dalında Nobel ödülü almışlardır (Şekil 1.30).

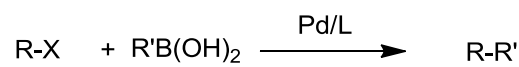
Heck Reaksiyonu



Negishi Reaksiyonu



Suzuki Reaksiyonu



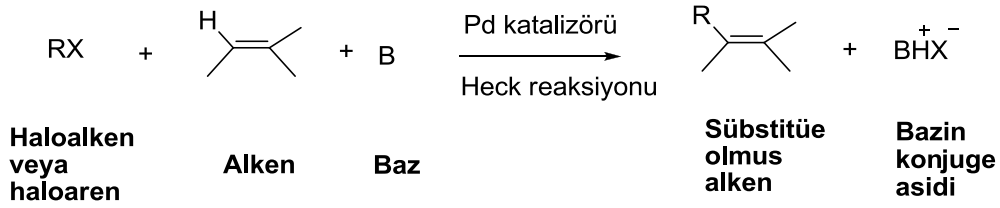
Şekil 1.30. Palladyum katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonlar

Palladyum katalize reaksiyonlar pek çok organik molekülün sentezlenmesinde kullanılmakla birlikte, günümüzde bu reaksiyonların ligandlarla geliştirilmesi kimyacıların en önemli hedeflerinden birisidir. Günümüzde kompleks sentetik doğal ürünlerin sentezleri incelendiğinde bunların büyük bir çoğunluğunda kapling reaksiyonunun bir veya birden fazla kademedede kullanıldığı görülmektedir.

Palladyumun bu kadar çok kullanılmasına karşın homojen metal katalizörünün en büyük dezavantajı katalizörden reaksiyon ürününün ayrılmasının büyük maliyetli yöntemler gerektirmesidir. Homolitik katalizörlü reaksiyonlarda palladyumun bu kadar popüler olmasının nedeni saflaştırma maliyetinin ürün için oldukça uygun olmasıdır. Bazen bu palladyumda da problem olabilmektedir. Bu durumda suda çözünebilen ligantlar kullanılarak bu problem çözülebilir. Bunun için ligantın metal kompleksi yapılı ve böylece organik ortamda çok az çözünen, sulu ortamda çok çözünen ve homojen, heterojen katalizör avantajlarıyla kullanılabilir (Hermann ve Kohlpainter, 1993; Sinou, 1987). Buna ilave olarak suyun kullanılması katalitik yeterlilik ve seçiciliğin artması gibi pozitif bir etki yapabilir. Suda çözünebilen katalizörler, ürünün, katalizörden kolayca ayrılması, yüksek reaktivitesi ve katalizörün geri dönüşebilmesi gibi avantajlarından dolayı endüstride kullanımı son zamanlarda oldukça yaygınlaşmıştır.

1.6.1. Heck Reaksiyonu

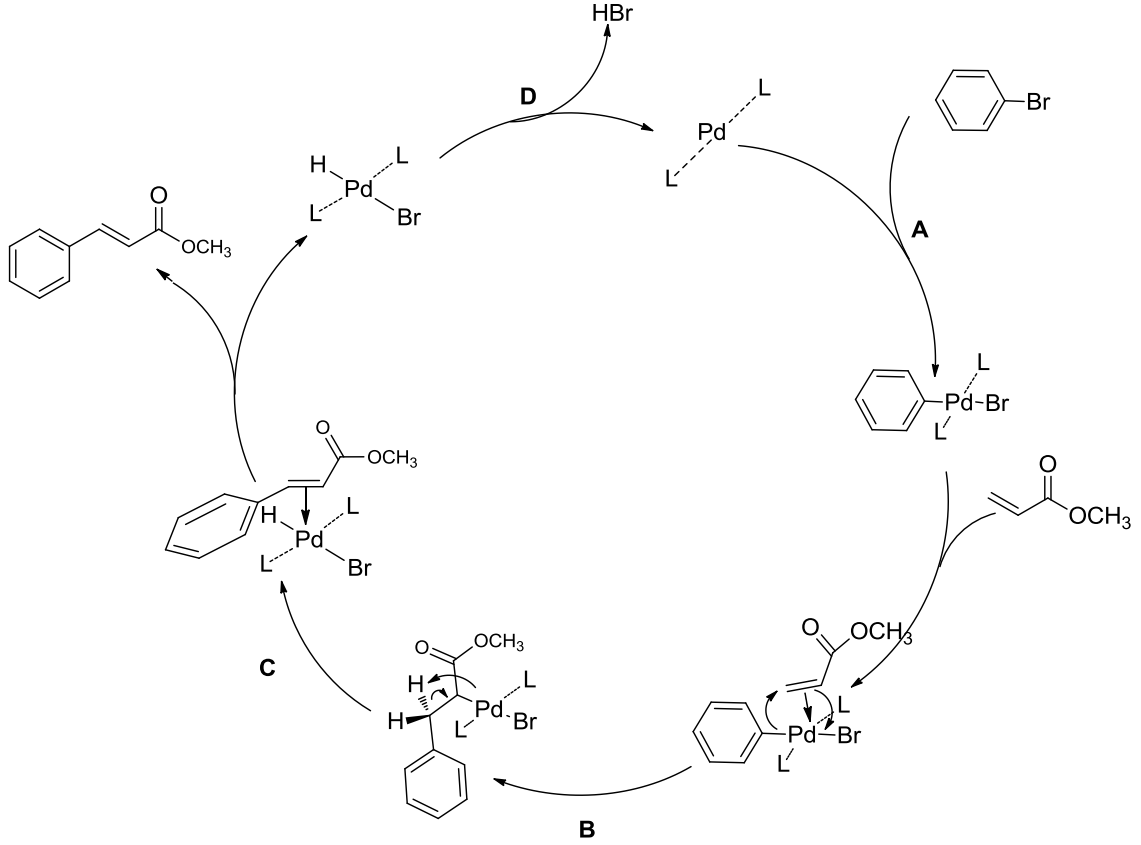
1970'lerin başında Richard Heck ilk önce Hercule Şirketi'nde daha sonrada Dalware Üniversitesi'nde yaptığı çalışmalar sonucu palladyum katalizli reaksiyonları ilk olarak uygulamıştır. Reaksiyon, bir alkenin karbon-karbon çift bağındaki vinilik hidrojen ile haloalken veya haloarenlerin karbon guruplarının yerdeğiştirilmesi şeklindedir ve Heck Reaksiyonu olarak bilinir. Özellikle sentetik organik kimyada önemli bir yere sahip olan bu metot yerdeğiştirme reaksiyonları için sık kullanılan genel metodlardan birisidir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Heck reaksiyonunun genel şeması

Aktif Pd(0), katalizlenen oksidatif bir organik halojenür RX (mekanizmada X olarak Br örnek verilmiştir) ile reaksiyona girdiğinde reaksiyon başlar. Bu reaksiyon oluşumu ile bir organo palladyum bileşik olan RPdX'te Pd(0)'dan Pd(II)'ye yükseltgenir. Bu süreçte yeni bir palladyum-karbon bağı oluşur. Bir sonraki adımda olefin palladyum için koordine olur. Olefin ile R grubu metale monte edilir ve birbiri ile tepkime verebilecek konuma gelir. Bir sonraki adımda ise, palladyum üzerinde R grubu koordine olmuş olefinin karbonlarından biri göç eder ve palladyuma olefinin diğer karbonu bağlanır. Bu süreç, bir göçmen ekleme olarak adlandırılır ve karbon-karbon bağı oluşturur. Son olarak, organik grup organo halojenür RX, R grubu substratı olefin ile bir hidrojen atomu yerine yeni bir olefin, β-eliminasyonu yoluyla oluşur. Bu adımda, kısa ömürlü HPdX türleri Pd(0) vermek için HX kaybeder. Oluşan Pd(0) türleri artık başka bir katalitik döngüsüne girmek için hazır olur.

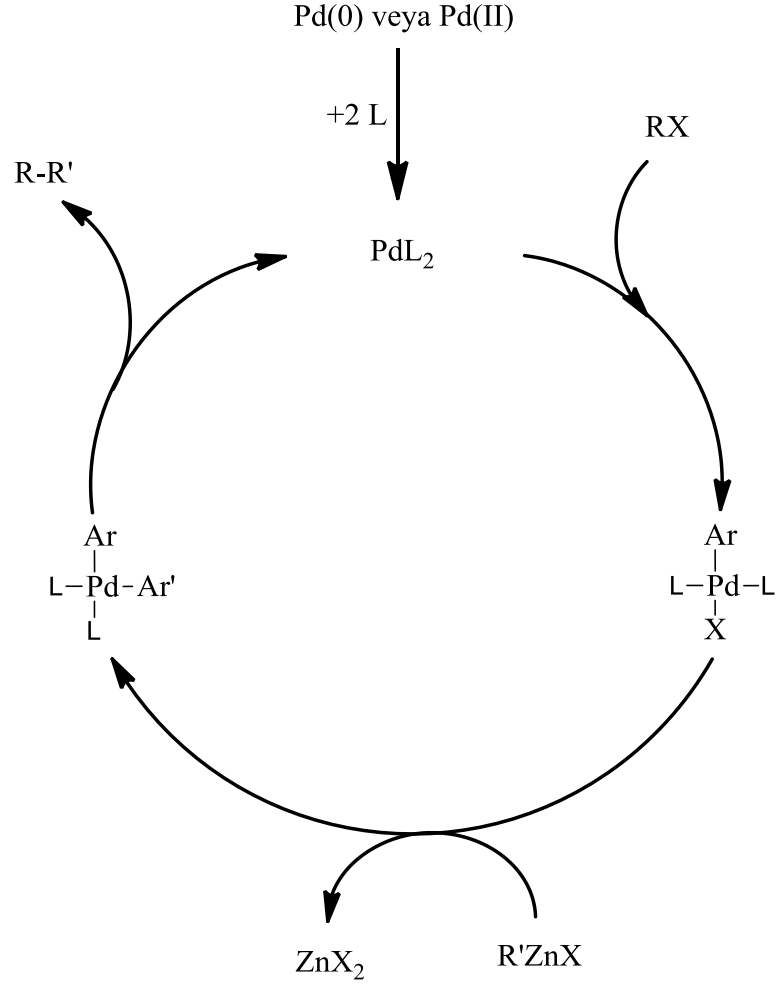
Heck reaksiyon mekanizması Şekil 1.32'de gösterilmektedir (Axel Müller/ Wikimedia Commons/ CC-BY-3.0 & GDFL) (Ozawa ve ark., 1992).



Şekil 1.32. Heck reaksiyon mekanizması

1.6.2. Negishi Reaksiyonu

Alkil ve aril halojenürlerin organo çinko reaktantları ile kapling reaksiyonu 1997 yılında Negishi tarafından bulundu ve bu reaksiyon Negishi kapling reaksiyonu olarak adlandırıldı. Palladyumun aktivasyonu sonucu oluşan Pd(0), PdL₂ yapısına alkil veya aril halojenürlerin oksidatif katılması sonucu Pd(II) merkezli tetra kordine yapı oluşur. Pd(II) merkezli tetra kordine yapıya R'ZnX organo çinko reaktantındaki aril veya alkil grubuyla transmetalasyonu sonucu palladium yapısına transfer olur. Alkil veya aril halojenürdeki, halojen grubu çinko yapısına transfer olarak ZnX₂ şeklinde ayrılır. Oluşan PdL₂R₂ tetra kordine yapısı redüktif eliminasyon sonucu R-R', C-C bağı oluşur. Palladyum (0)'a indirgenerek reaksiyonun katalitik döngüsüne tekrar katılır (Wu ve ark. 2010). Negishi kapling reaksiyonunun genel mekanizması Şekil 1.33'te gösterilmektedir.



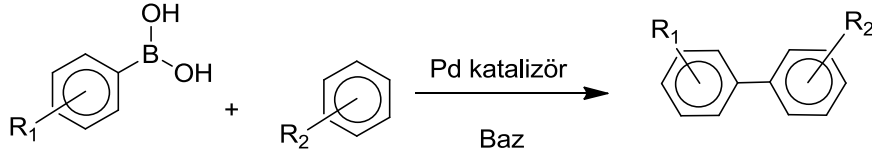
Şekil 1.33. Negishi kapling reaksiyonunun genel mekanizması

1.6.3. Suzuki Reaksiyonu

Palladyum katalizli C-C kapling reaksiyonları arasında Suzuki (Miyaura-Suzuki reaksiyonu olarak da adlandırılır) reaksiyonu amiral gemisi görevini üstlenmiştir. Suzuki reaksiyonu aril veya vinil boronik asitin, Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu olarak tanımlanır (Miyaura ve ark. 1979; Miyaura ve Suzuki, 1979). Bu tip reaksiyonla özellikle poliolefin, süstitüe bifenil ve stiren türevleri sentezlenir. Bu reaksiyon halojenürlerin yerine triflat (OTf) gibi psuodohalojenürler, boronik asit yerine de boron-esterleri ile de çalışılabilir (Miyaura ve Suzuki, 1995; Suzuki, 1999).

Akira Suzuki tarafından yapılan, Suzuki reaksiyonu ile ilgili ilk çalışma 1979 yılında yapılmıştır. Bu reaksiyonda organik bir kısım içeren boronik asit ile bir aril halojenürün

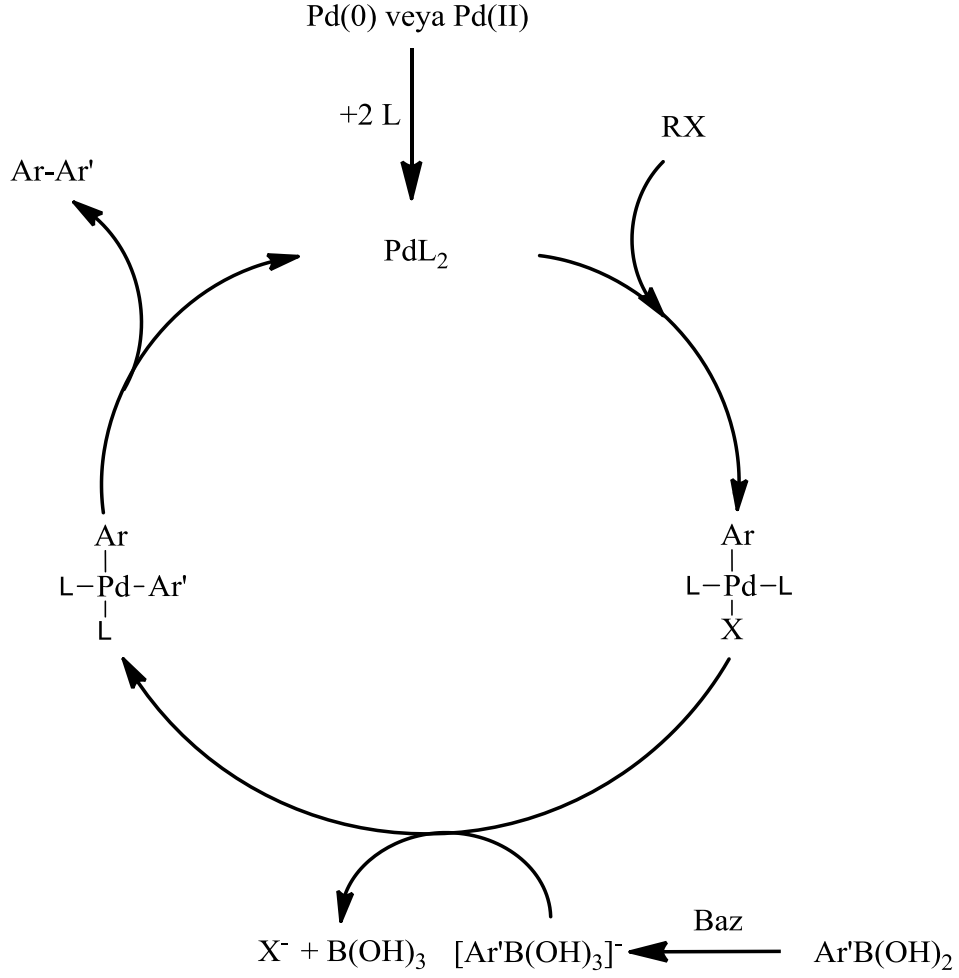
reaksiyonunu içermiştir (Şekil 1.34). Burada dönüşümü tetrakis (trifenilfosfin) palladyum (0) kompleksi sağlamıştır.



Şekil 1.34. Organik bir kısım içeren boronik asit ile aril halojenürün reaksiyonu

Suzuki reaksiyonları, boronik asit türevlerinin ısıya, neme ve havaya karşı kararlı olması, toksik olmayan doğası, çok çeşitli yollarla kolay elde edilebilmeleri, çok çeşitli fonksiyonel yapı içeren gruplara karşı toleranslı davranmaları, basit deney koşullarında kullanılabilmeleri ve oluşan ürünün reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilmesi nedeniyle oldukça avantajlıdır.

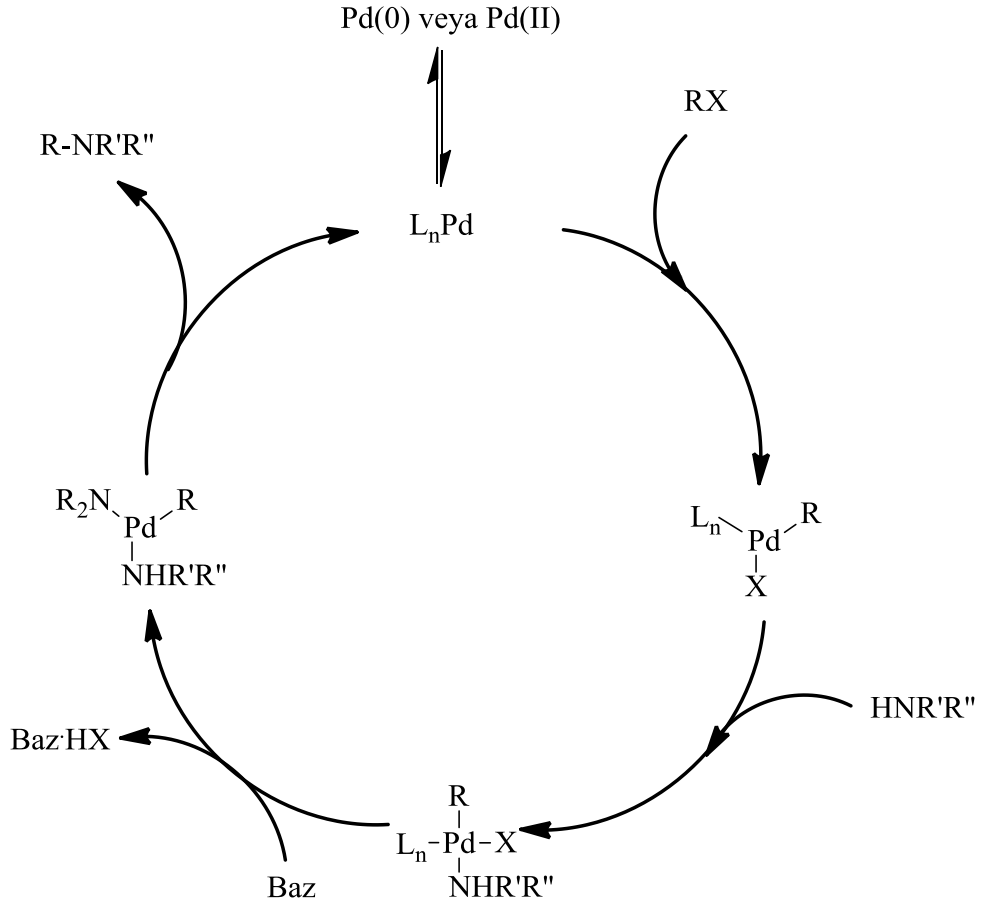
Karbon-karbon kapling reaksiyonlarında en yaygın kullanılan reaksiyon Suzuki-Miyaru reaksiyonudur. Suzuki kapling reaksiyonu Pd(II)'nin Pd(0) indirgenerek aktive edilmesi veya Pd(0) ile başlar. Aril halojenürlerin oksidatif katılması sonucu Pd merkezli tetra kordine yapı oluşur. Aril boranik asitlerin, Pd(II) tetra kordine yapıda transmetalasyonu esnasında, tetra kordine yapıdaki halojen ile aril boranik asitteki aril grubu ile transmetalasyon gerçekleşir. Oluşan 2 mol ligand ve 2 mol aril grubu içeren Pd(II) tetra kordine yapının redüktif eliminasyonu sonucu Ar-Ar' arasında karbon-karbon bağı oluşur. Pd(II)'de redüktif eliminasyondan sonar Pd(0), PdL₂ yapısına dönüşerek tekrar reaksiyon döngüsüne katılır. Suzuki kapling reaksiyonunun genel mekanizması Şekil 1.34'te gösterilmiştir.



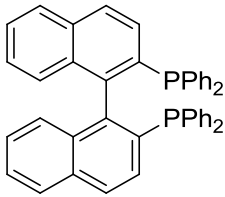
Şekil 1.35. Suzuki kapling reaksiyonunun genel mekanizması

1.6.4. Buchwald-Hartwig Aminasyon Reaksiyonu

Karbon azot arasında C-N oluşturmak için en yaygın reaksiyon palladium temelli Buchwald-Hartwig aminasyon reaksiyonudur. Reaksiyon döngüsü kataliz öncesi palladium aktivasyonu ile başlar. Aril halojenürlerin aktive edilmiş $L_nPd(0)$ 'a oksidatif katılır. Amin grubunun katılması ile Pd(II) tetra kordine yapı oluşur. Amin grubundaki hidrojen bazla deprotonasyonu maruz kalır, halojen ayrılması ve redüktif eliminasyonla arilamin ile $L_nPd(0)$ yapısı oluşur. $L_nPd(0)$ tekrar reaksiyon döngüsüne katılır. Şekil 1.35'te Buchwald-Hartwig aminasyon reaksiyonunun katalitik döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 1.36. Buchwald-Hartwig aminasyon reaksiyonunun katalitik döngüsü



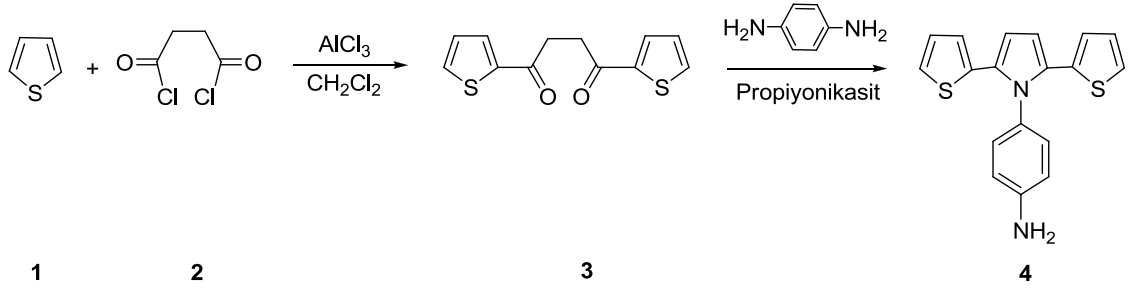
Şekil 1.37. BINAP

Karbon azot arasındaki C-N bağı oluşturmak üzere kapling reaksiyonlarında ilk jenerasyon P(o-tolyl) tek dişli ligandlar kullanılmasına karşın Buchwald ve grubu çift dişli biaril fosfin BİNAP (Şekil 1.37) ligand üzerine çalışmalar yaptı. Çift dişli fosfin ligand BİNAP, β -hidrür eliminasyonun engeller, oksidatif katılma ve redüktif eliminasyona katkı sağlar. Buchwald ve grubu çalışmalarında Pd_2dba_3 ve BİNAP katalize sistemin primer aminlerin monoarilasyonunda başarılı bir şekilde uygulamışlar,

ürün verimini artırarak, inaktif palladium(bis)aminarihlojen yapısında oluşmadığını bulmuşlardır (Wolfe ve ark. 1996).

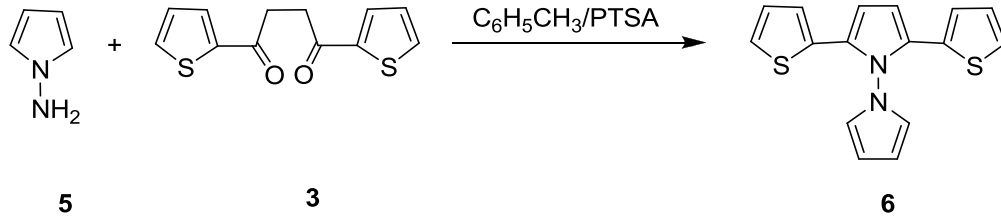
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Toppare ve grubu (2008), 2,5-ditiyofenil-pirolbenzamino (SNS-aril-NH₂) (**4**) yapısında monomer sentezleyerek spektroeletrokimyasal, elektrokromik aygıt özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.1).



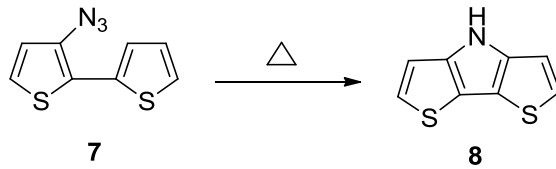
Şekil 2.1. 2,5-ditiyofenil-pirolbenzamino (**4**) sentezi

Demir ve grubu (2008), 2,5-ditiyofenil-pirol molekülünün *N*-pirol (**6**) analogunu sentezleyerek floresans ve elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. 2,5-ditiyofenil-pirol molekülünün *N*-pirol (**6**) analogu sentezi

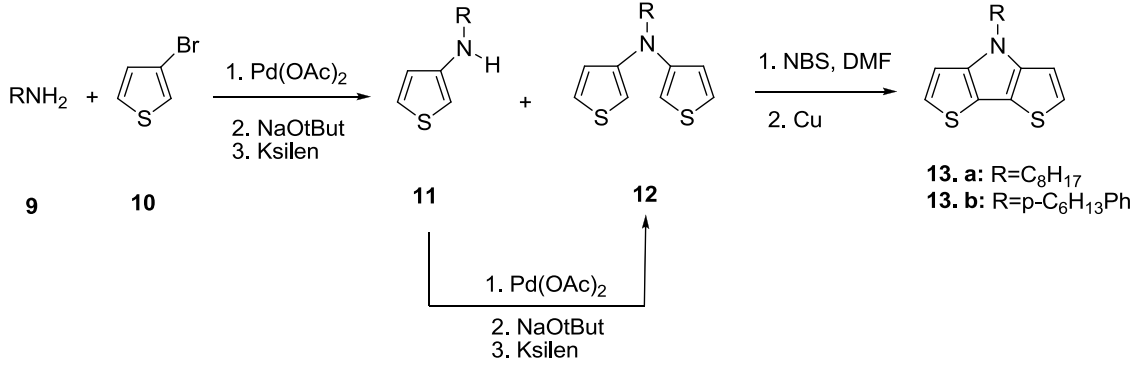
Zanardi ve grubu (1983), *o*-azidobitiyofen bileşiğinin termal olarak düzenlenmesi ile DTP bileşiğinin ilk sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. DTP bileşiğinin sentezi

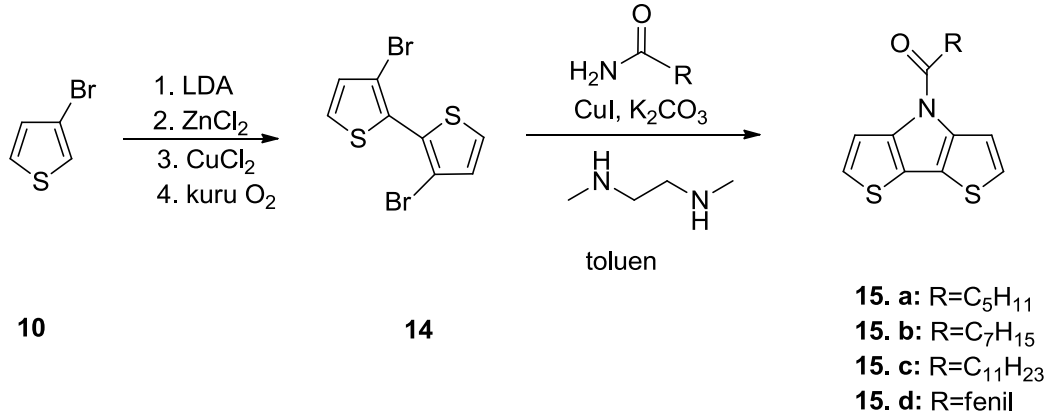
Ramussen ve Ogawa (2003), yaptıkları çalışmada *N*-alkil süstitüe DTP bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.4). Sentezledikleri bileşiklerin X-ray analizinde

son derece düzlemsel konjuge- π sistemi görmüşlerdir. Bundan dolayı elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmadan sonra DTP bileşiği son yıllarda araştırmacıların ilgisini çeken bir molekül olmuştur.



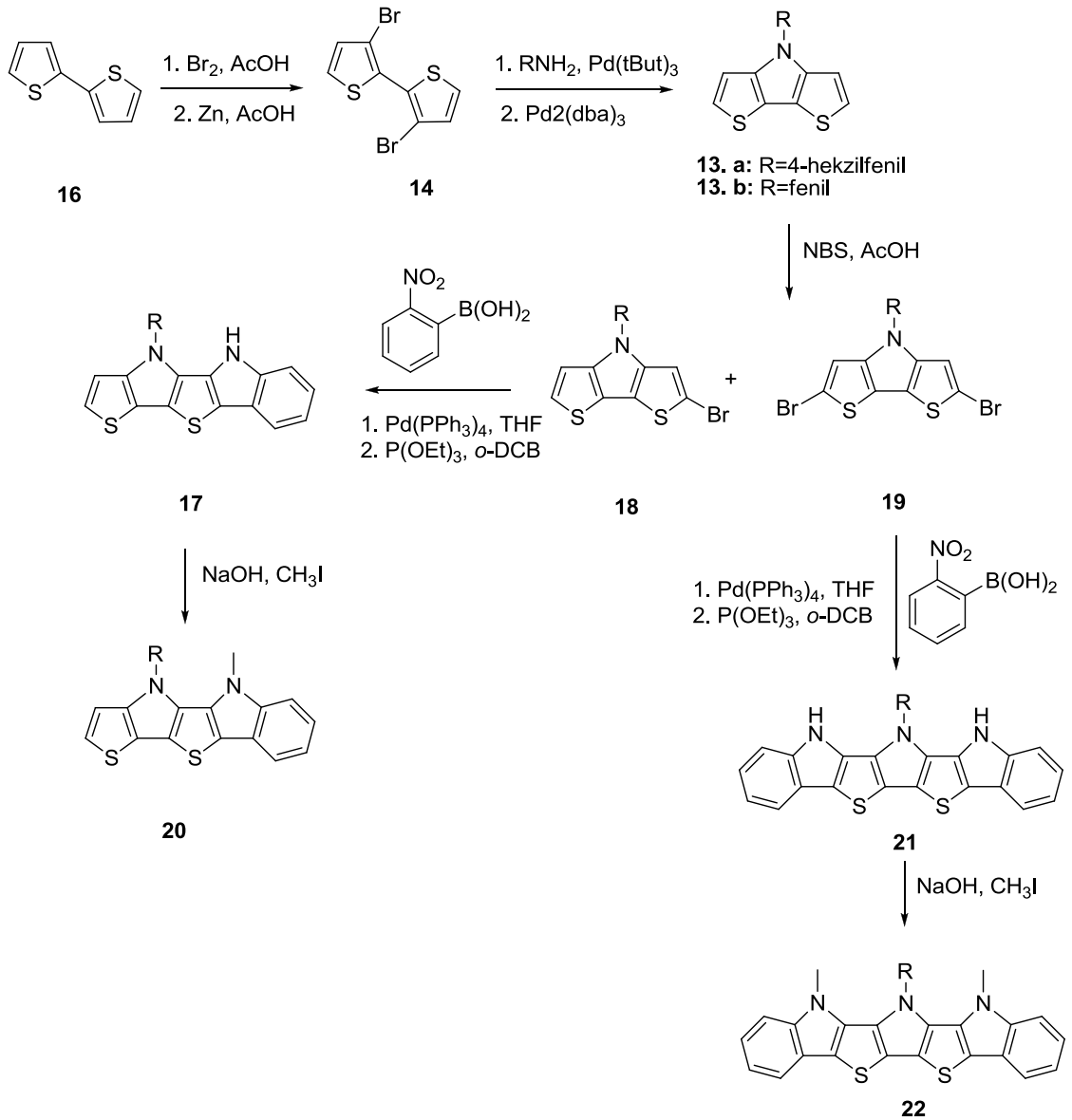
Şekil 2.4. N-alkil süstitüe DTP bileşikleri sentezi

Rasmussen ve Evenson (2010), 3-bromotiyofen molekülünden çıkarak *N*-asetil grubu içeren ikinci jenerasyon DTP molekülleri sentezleyerek elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.5).



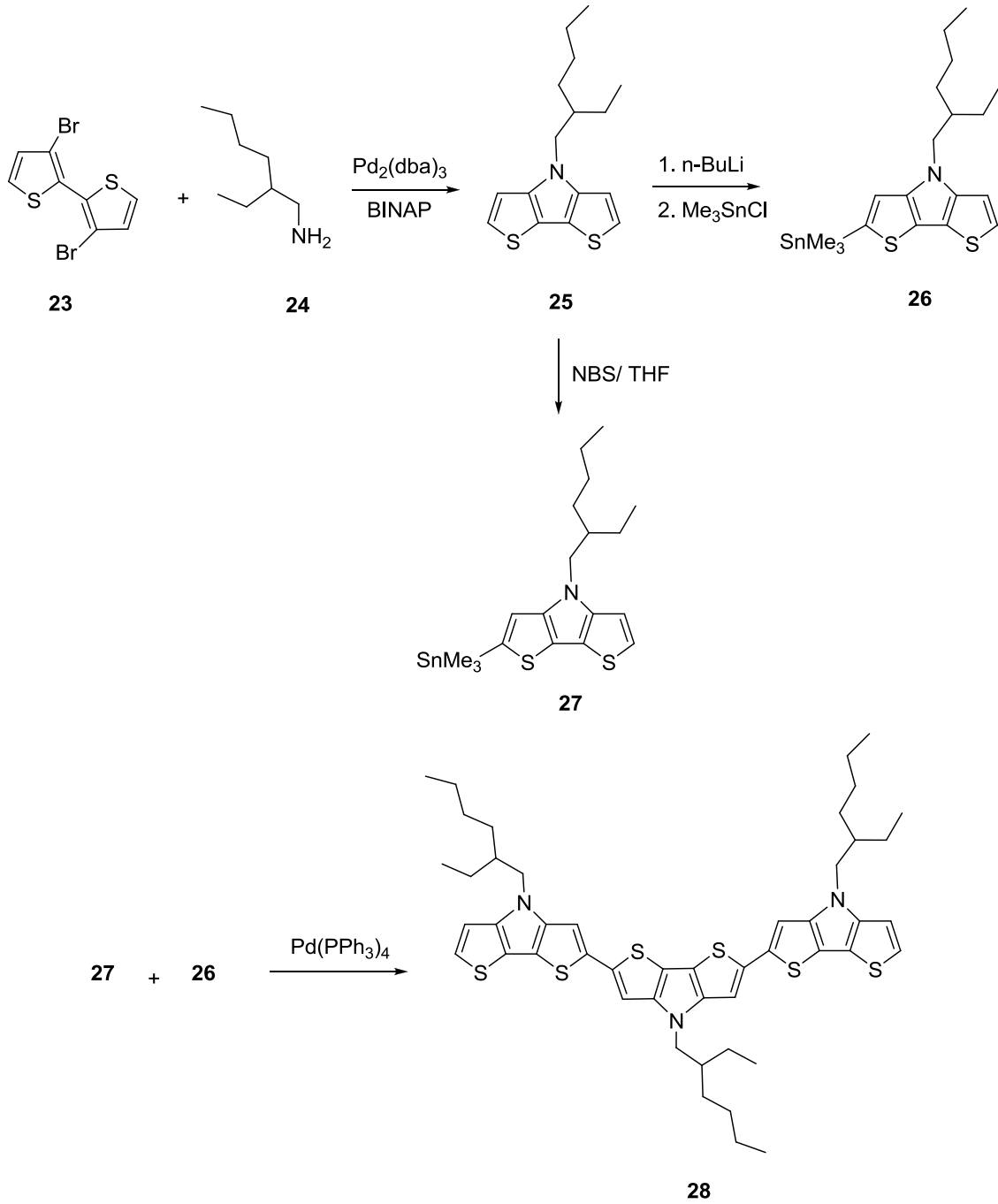
Şekil 2.5. N-asetil grubu içeren DTP molekülü sentezi

Valiyaveetil ve grubu (2009), indoletditiyofenpirol (**20**) ve diindoletitoyofenpirol (**22**) moleküllerini sentezleyerek elektrokimyasal, fotofiziksel ve kristal yapı özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. İndoletditiyofenpirol (**20**) ve diindoletditiyofenpirol (**22**) sentezleri

Roncali ve arkadaşları (2010), *N*-alkil DTP moleküllerinin Stille kapling reaksiyonu ile dimer ve trimer yapılarını elde ederek elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini incelemiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. N-alkil DTP moleküllerinden dimer ve trimer yapıların sentezleri

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler; Merck, Fluka, Aldrich ya da Acros gibi yabancı firmalardan satın alınmıştır. Gerekli olan bazı başlangıç maddeleri ise laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri ve ara maddelerin sentezi inert atmosfer gerektirdiğinden tüm cam malzemeler 110°C’de etüvde bir gece bekletildikten sonra kullanılmıştır. Maddeler reaksiyon ortamına kuru enjektörler yardımıyla eklenmiştir (Syringe Technique).

Çözücülerin çoğu kuru olarak kullanılmıştır. Kloroform, metanol, etil asetat ve hekzan gibi ekstra saf özellikteki çözücüler önce destillenmiş sonra 4Å moleküler sieve (elek) üzerinde saklanmıştır. Toluen ise CaH₂ üzerinden destillenip kurutulduktan sonra N₂ atmosferi altında 4Å moleküler sieve (elek) veya sodyum parçacıkları üzerinde muhafaza edilmiştir. Aseton susuz CaCl₂ üzerinden destillenip 4Å moleküler sieve içerisinde saklanmıştır. THF ise kurulan özel düzenek ile sodyum metali üzerinden destile edilip kullanılmıştır.

Katı maddeler 1-2 gün 110°C’de etüvde bekletildikten sonra desikant olarak MgSO₄, CaCl₂ kullanılan vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir.

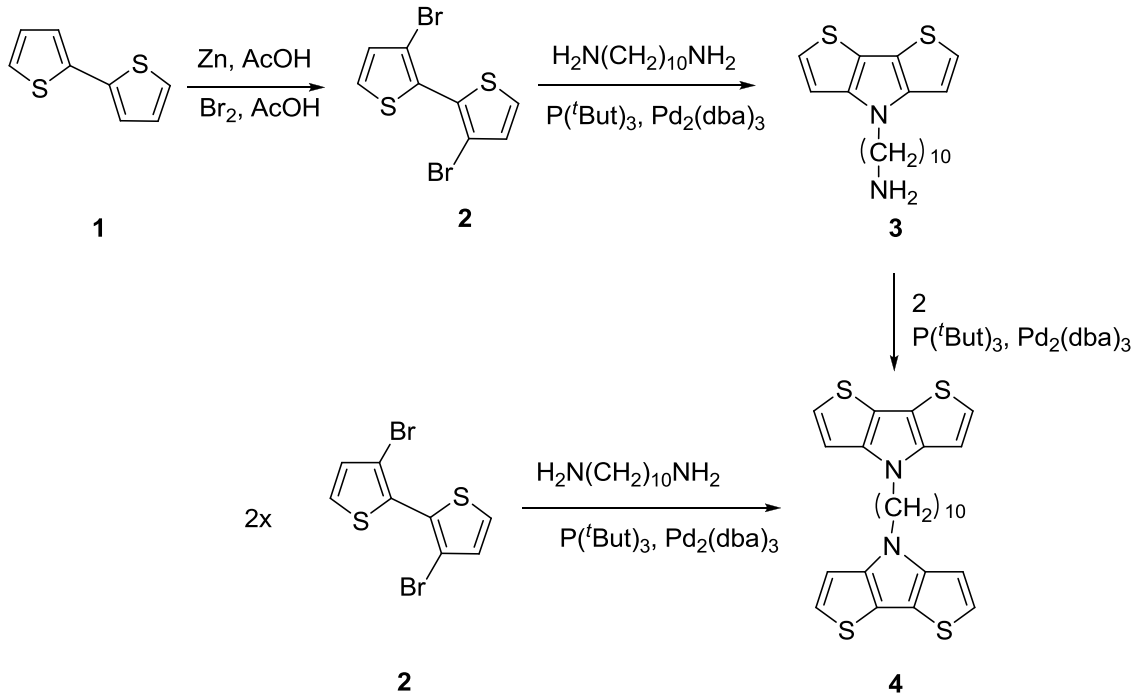
Reaksiyonlar İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlenerek ürünlerin pek çoğu kolon ve flaş kromatografi ile saflaştırılmıştır. İTK’da TLC aluminium sheet Merck 60 F₂₅₄ silika gel kartlar kullanılırken kolon ve flaş kromatografide adsorban olarak Silika Gel 60 (230-400 Mesh) kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası ekstraksiyon işlemlerinde organik fazı kurutmak için susuz MgSO₄ kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

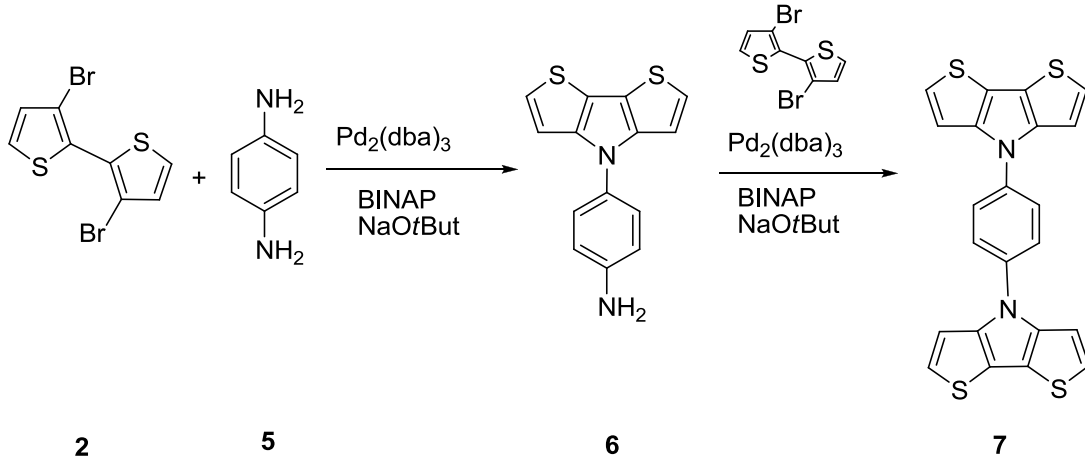
Tartımda kullanılan analitik terazi 0,0000 hassasiyette sahip Metler Toledo JB1603-C/FACT marka hassas terazidir. Erime noktası tayinleri, Electrothermal 9100 marka cihaz ile yapıldı ve literatür değerleriyle karşılaştırıldı. IR spektrumları KBr paletleri halinde Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresinden alındı. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları çözücü olarak CDCl_3 ve $\text{DMSO-}d_6$ kullanılarak Varian ve Bruker 400 MHz spektrometre ile alındı. NMR spektrumunda kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 cihazı ile alındı. İnert atmosfer sağlamak için kullanılan N_2 tüpü OTOJEN firmasından sağlandı. Tüm sulu çözeltiler, Milipore Mili-Q Plus su saflaştırma cihazından elde edilen saf su ile hazırlandı.

4. BULGULAR

Bu çalışmada N-alkil-NH₂ ditiyolpirol ve N-alkil-N bisditiyolpirol bileşikleri, N-aril-NH₂ ditiyolpirol ve N-aril-N bisditiyolpirol bileşiklerinin Pd katalizörler kullanılarak Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterildiği gibi sentezlenmesi amaçlanmıştır. N-aril-NH₂ ditiyolpirol ve N-aril-N bisditiyolpirol monomerleri de aşağıda sentez şeması verildiği gibi, 1 ekivalent 3,3’-Dibrom-2,2’-bitiyofen (**2**) ve 1 ekivalent 1,4-diaminobenzen (**5**) bileşiklerinin kapling reaksiyonu ile N-aril-NH₂ ditiyolpirol, 2 ekivalent 3,3’-Dibrom-2,2’-bitiyofen (**2**) ve 1 ekivalent 1,4 diaminobenzen (**5**) bileşiklerinin kapling reaksiyonu ile N-aril-N bisditiyolpirol monomer sentezlerinin yapılması amaçlanmıştır (Şekil 4.2).



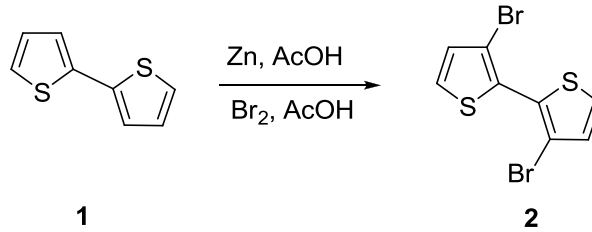
Şekil 4.1. N-alkil-NH₂ ditiyolpirol ve N-alkil-N bisditiyolpirol bileşikleri sentez şeması



Şekil 4.2. N-aril-NH₂ ditiyolpirol ve N-aril-N bisditiyolpirol bileşikleri sentez şeması

4.1. 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (2)

1,39 g (8,36 mmol) 2,2'-bitiyofen (1), 10 mL glasiyal asetik asit içerisinde çözülerek, karışma 10 mL glasiyal asetik asit içerisinde çözünmüş 4,80 g (30,80 mmol) brom oda sıcaklığında 20 dakikada damlatılarak ilave edildi. Karışım 16 saat oda sıcaklığında, daha sonra 24 saat yağ banyosunda 90 °C'de karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulup, üzerine 0,41 g (6,33 mmol) çinko tozu yavaş yavaş ilave edildi. Karışım yağ banyosunda 16 saat 90 °C'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Karışımın glasiyal asetik asit çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Karışım 100 mL CH₂Cl₂'de çözülüp, %10'luk KOH (2x50 mL) ve su (1x50 mL) ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ ile kurutulup, çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün etanolden kristalendirildi (3,20 g, %85). Açık gri renkli kristallerin erime noktası 102 °C'dir. Şekil 4.3'te 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (2) sentezi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (2) sentezi

3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiğine ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektrumu sonuçları şöyledir:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.40 (d, *J* = 5.4 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 7.12 (d, *J* = 5.4 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 130.8, 128.9, 127.5, 112.7.

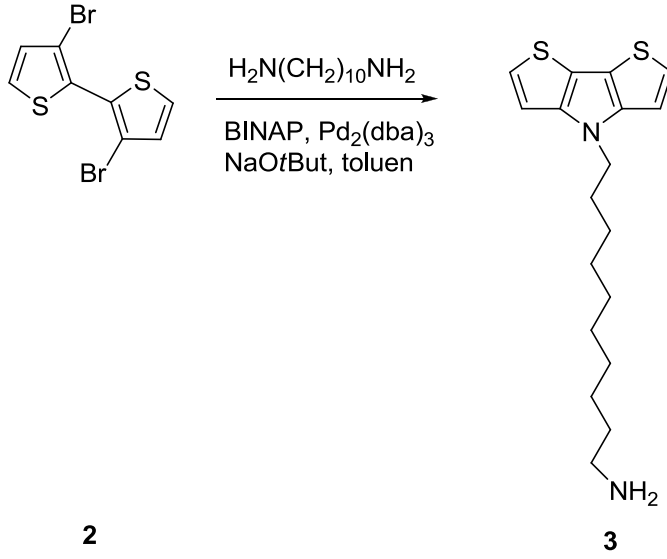
IR (cm⁻¹): 3105.2, 3087.0, 2925.0, 2854.8, 2519.0, 2351.0, 2146.4, 1737.1, 1712.7, 1550.9, 1444.0, 1340.2, 1157.0, 857.6.

3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 1'de, ¹³C-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 2'de, IR spektrumu EK 13'te yer almaktadır.

4.2. 10-(4H-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**)

100 mg (0,31 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (**2**) ve 53 mg (0,31 mmol)

1,10-diaminodekan bileşiği üzerine sırasıyla BINAP 14 mg (0,02 mmol), Pd₂(dba)₃ 14 mg ve (0,015 mmol), *t*-BuONa 65 mg (0,67 mmol) 4 mL kuru toluen içerisinde çözüldü. Karışımın içerisinde 10 dakika azot gazı geçirildi ve azot atmosferinde yağ banyosunda 130 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün 30 mL EtOAc ile çözülerek su (1x20 mL) ile yıkandı. Su fazı tekrar EtOAc (2x30 mL) yıkandı. MgSO₄ ile kurutulan organik çözeltinin çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel (20 g) kolondan metanol ile elüe edildi. Organik çözücü vakumda uzaklaştırılarak %45 verimle (46 mg) elde edildi. Metanol/heksanda kristallendirilen sarı renkli kristallerin erime noktası 147 °C olarak bulundu. Şekil 4.4'te 10-(4H-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**) sentezi gösterilmiştir.



Şekil 4.4. 10-(4H-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin(**3**) sentezi

10-(4H-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu sonuçları şöyledir:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.16 (d, $J = 5.3$ Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 6.99 (d, $J = 5.3$ Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H), 4.18 (t, $J = 7.0$ Hz, CH_2 , 2H), 2.67-2.63 (m, CH_2 , 2H), 1.87-1.83 (m, CH_2 , 2H), 1.42-1.40 (m, CH_2 , 2H), 1.38-1.23 (m, CH_2, NH_2 , 14H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 145.0, 122.7, 114.6, 110.9, 47.4, 42.2, 33.9, 30.3, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 27.0, 26.8.

IR (cm^{-1}): 3102.19, 3077.76, 2922.01, 2851.78, 1663.86, 1523.38, 1462.31, 1404.28, 1367.64, 1279.08, 1187.47, 1095.85, 1077.53, 1043.94, 845.44, 793.53, 720.24, 689.70, 653.05.

10-(4H-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CdCl_3) EK 3'te, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CdCl_3) EK 4'te, IR spektrumu EK 14'te yer almaktadır.

4.3. 1,10-Bis(4H-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (**4**)

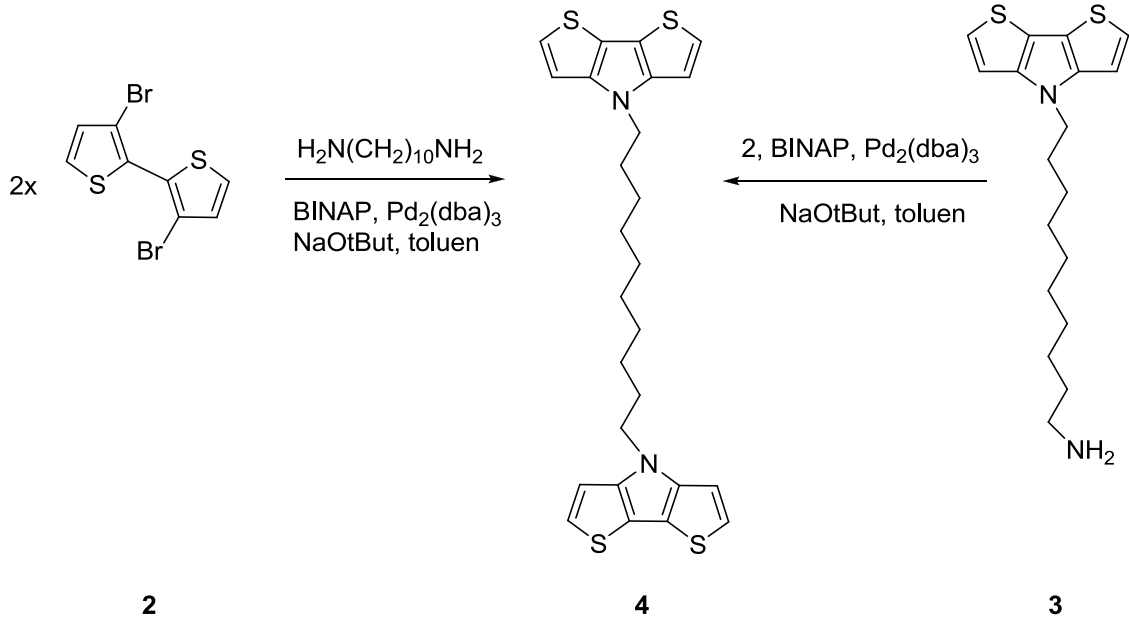
4.3.1. Prosedür A

200 mg (0,62 mmol) 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiği ve 53 mg (0,31 mmol)

1,10-diaminodekan bileşiği üzerine sırasıyla BINAP 35 mg (0,05 mmol), Pd₂(dba)₃ 28 mg (0,030 mmol), *t*-BuONa 140 mg (1,44 mmol) ilave edildi ve 5 mL susuz toluen içerisinde çözölen karışım içerisinden 10 dakika azot gazı geçirilerek azot atmosferinde yağ banyosunda 130 °C’de 5 gün karıştırdı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve özöcüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün 30 mL EtOAc ile çözölerek su (1x20 mL) ile yıkandı. Su fazı tekrar EtOAc (2x30 mL) yıkandı. MgSO₄ ile kurutulan organik fazın özöcüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün metanol ile silikajel (20 g) kolondan elüe edildi. Organik özöcü vakumda uzaklaştırılarak %78 verimle (238 mg) elde edildi. Metilen klorür/hekzandan kristalendirilen sarı renkli kristallerin erime noktası 133 °C olarak bulundu.

4.3.2. Prosedür B

100 mg (0,62 mmol) 3,3-dibrom-2,2’-bitiyofen bileşiği (**2**) ve 103 mg (0,62 mmol) 10-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2’,3’-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**) bileşiği üzerine sırasıyla BINAP 31 mg (0,05 mmol), Pd₂(dba)₃ 28 mg (0,03 mmol), *t*-BuONa 140 mg (1,45 mmol) ilave edildi ve 4 mL susuz toluen içerisinde çözölen karışım azot gazı geçirilerek geri soğutucu altında 5 gün karıştırdı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve özöcü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün 30 mL EtOAc ile çözölerek su (1x20 mL) ile yıkandı. Su fazı tekrar EtOAc (2x30 mL) yıkandı. MgSO₄ ile kurutulan organik çözeltinin özöcüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel (20 g) kolondan metanol ile elüe edildi. Organik özöcü vakumda uzaklaştırılarak %81 verimle (124 mg) elde edildi. Metilen klorür/hekzandan kristalendirilen sarı renkli kristallerin erime noktası 133 °C olarak bulundu. şekil 4.5’te 1,10-Bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2’,3’-*d*]pirol-4-il)dekan (**4**) bileşiğinin sentezi verilmiştir.



Şekil 4.5. 1,10-bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (**4**) sentezi

1,10-Bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (**4**) bileşiğine ait ¹H-NMR,

¹³C-NMR ve IR spektrumu sonuçları şöyledir:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.11 (d, *J* = 5.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 4H), 6.99 (d, *J* = 5.3 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 4H), 4.17 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₂, 4H), 1.86-1.79 (m, CH₂, 4H), 1.23-1.17 (m, CH₂, 12H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 144.9, 122.7, 114.6, 110.9, 47.4, 30.3, 29.2, 29.0, 36.9.

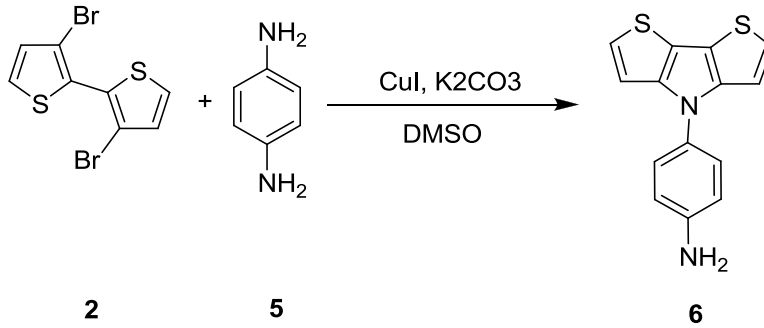
IR (cm⁻¹): 3102.2, 3080.8, 2928.1, 2851.8, 2338.7, 1706.6, 1654.7, 1602.8, 1523.4, 1462.8, 1453.1, 1434.6, 1407.3, 1373.7, 1279.0, 1187.5, 1095.9, 1077.5, 1047.0, 851.5.

1,10-Bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (**4**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 5'te, ¹³C-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 6'da, IR spektrumu EK 15'te yer almaktadır.

4.4. 4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)anilin (**6**)

100 mg (0,308 mmol) 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiği ve 33,37 mg (0,308 mmol) 1,4-diaminobenzen (**5**) bileşiği üzerine sırasıyla K₂CO₃ 85 mg (0,616 mmol), CuI 14 mg (0,074 mmol), L-pirolin 14 mg (0,12 mmol) ilave edildi ve 4 mL DMSO

içerisinde çözülen karışım azot gazı geçirilerek geri soğutucu altında 120 °C'yi aşmayacak şekilde 1 gün süreyle reflüks edildi. Bu süre boyunca reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve doygun NaCl çözeltisiyle doyurulup EtOAc (3x30 mL) ile ekstraksiyon yapıldı , MgSO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel (25 g) kolondan metanol ile elüe edildi. Organik çözücü vakumda uzaklaştırılarak %20 verimle (16 mg) elde edildi. Metanol/hekzanda kristallendirilen açık yeşil renkli kristallerin erime noktası 175 °C olarak bulundu. Şekil 4.6'da 4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)anilin (6) sentezi verilmiştir.



Şekil 4.6. 4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)anilin (6) sentezi

Bileşiğe ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektrumu sonuçları şöyledir:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (d, *J* = 8.6 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 7.16 (d, *J* = 5.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 7.10 (d, *J* = 5.3 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.6 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H), 3.84-3.78 (bs, NH₂, 2H).

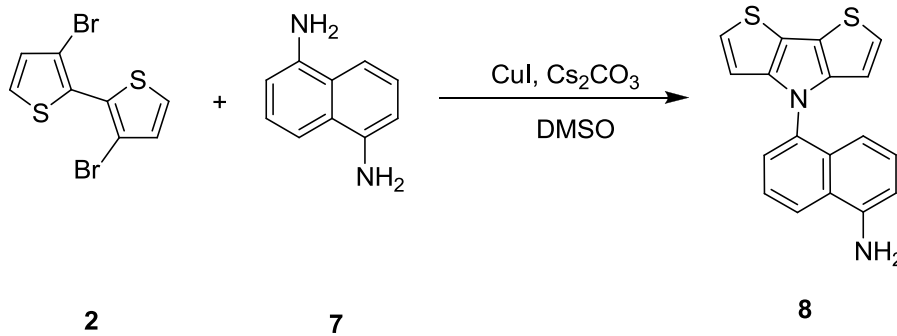
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 144.94, 144.61, 131.15, 124.51, 123.07, 115.92, 115.80, 112.08.

IR (cm⁻¹): 3737.3, 3622.2, 3366.7, 3057.3, 3024.9, 2924.1, 2856.7, 2337.6, 1707.9, 1600.0, 1571.2, 1495.6, 1448.8, 1398.4, 1304.9.

4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)anilin (6) ¹H-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 7'de, ¹³C-NMR spektrumu (CdCl₃) EK 8'de, ¹³C-NMR 110-150 ppm arası açılmış spektrumu (CDCl₃) EK 9'da IR spektrumu EK 16'da yer almaktadır.

4.5. 5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin

200 mg (0,617 mmol) 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiği ve 195 mg (1,233 mmol) 1,5-diaminonaftalin (**7**) bileşiği üzerine sırasıyla Cs₂CO₃ 400 mg (1,134 mmol), CuI 20 mg (0,105 mmol), L-pirolin 15 mg (0,13 mmol) ilave edildi ve 2 mL DMSO içerisinde çözülen karışım azot gazı geçirilerek geri soğutucu altında 110 °C'yi aşmayacak şekilde 8 gün süreyle reflüks edildi. Bu süre boyunca reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve doygun NaCl çözeltisiyle doyurulup EtOAc (3x30 mL) ile ekstraksiyon yapıldı, MgSO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Balonda bulunan madde metilen klorür ve n-Hekzan ile kristallendirildi. Üst faz alınarak organik çözücü vakumda uzaklaştırılarak %30 verimle (118 mg) elde edildi. Şekil 4.7'de 5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin sentezi verilmiştir.



Şekil 4.7. 5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin sentezi

Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu sonuçları şöyledir:

Bileşiğe ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu sonuçları şöyledir:

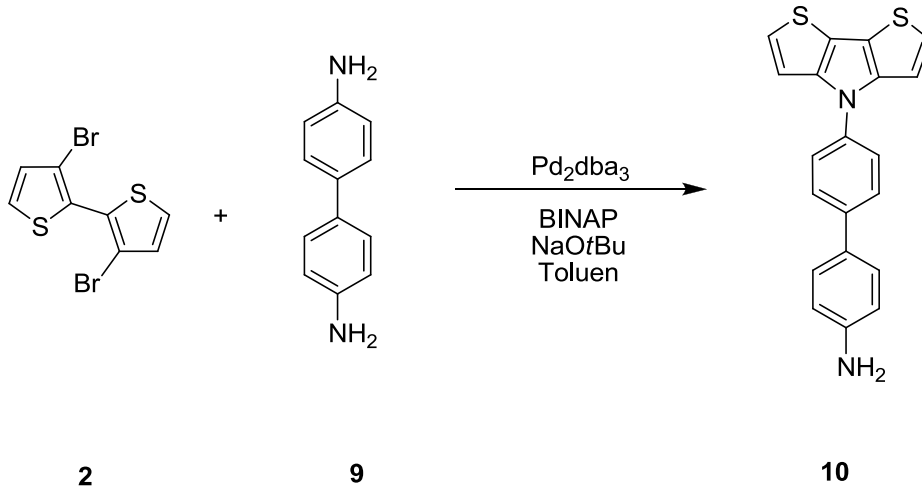
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.42-7.40 (m, =CH, 2H), 7.36-7.35 (m, =CH, 1H), 7.22-7.18 (m, =CH, 3H), 7.09-7.07 (m, =CH, 2H), 7.02-7.00 (m, =CH, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 132.66, 129.58, 1127.52, 127.07, 126.05, 124.13, 122.99, 122.74, 122.48, 122.02, 121.35, 119.63, 119.58, 118.99.

5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin (N-Naf-NH₂ monomerinin) (**8**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) EK 10'da, ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃) EK11'de yer almaktadır.

4.6. 4-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin

225 mg (0,700 mmol) 3,3'-dibromo-2,2'-bitiyofen (**2**) bileşiği ve 124 mg (0,673 mmol) benzidin (**9**) bileşiği üzerine sırasıyla Pd₂dba₃ 55 mg (0,06mmol), BINAP 92 mg (0,148 mmol), NaOtBu 351 mg (3,649 mmol) ilave edildi ve 10 mL susuz toluen içerisinde çözölen karışım azot gazı geçirilerek geri soğutucu altında 110 °C'yi aşmayacak şekilde 2 gün süreyle reflüks edildi. Bu süre boyunca reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilerek başlangıç maddesinin bittiği anda reaksiyon durduruldu ve saf su ve EtOAc (3x30 mL) ile ekstraksiyon yapıldı, MgSO₄ ile kurutuldu. Organik fazın çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün silikajel (20 g) kolondan metilen klorür ile elüe edildi. Organik çözücü vakumda uzaklaştırılarak %45 verimle (104 mg) elde edildi. Şekil 4.8'de 4-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin sentezi verilmiştir.



Şekil 4.8. 4-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin sentezi

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, AB sisteminin A kısmı, =CH, 2H), 7.22-7.18 (m, =CH, 4H), 7.88 (d, *J* = 8.1 Hz, AB sisteminin B kısmı, =CH, 2H).

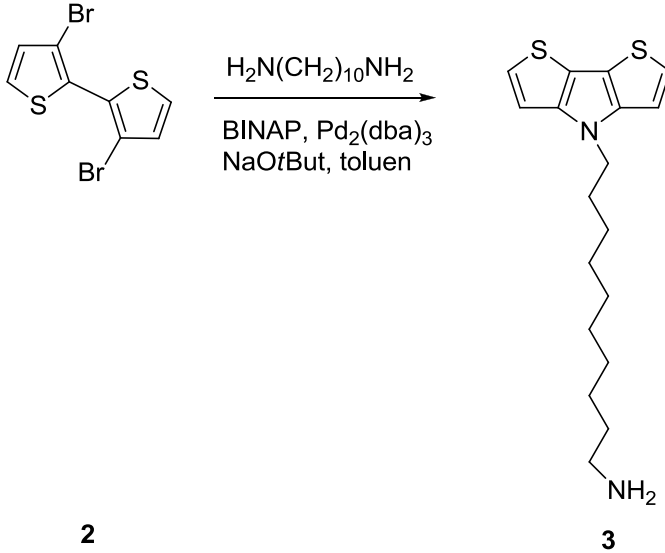
4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin(N-Ph-Ph-NH₂ monomerinin) (**8**) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃) EK13'te yer almaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Tartışma

5.1.1. 10-(4*H*-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (3)

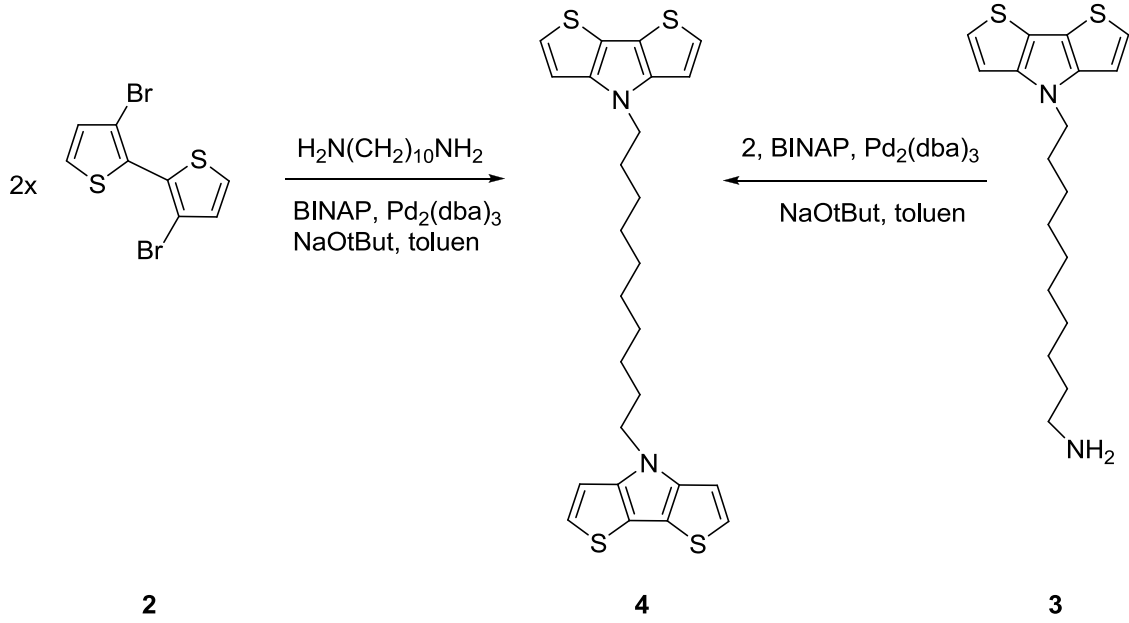
Ekivalent miktarlarda alınan 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (2) ve 1,10-diaminodekan bileşiği, BINAP, *t*-BuONa ve Pd₂(dba)₃ katalizörlüğünde kapling reaksiyonuyla başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Ham ürünün ¹H-NMR'ına göre reaksiyonun yüksek verimle gerçekleştiği görülürken, silikajel kolon kromatografisiyle %45 verimle hedeflenen ürün elde edildi. Bunun nedeni olarak kolon dolgu maddesi SiO₂ asidik karakterde olduğundan 3 nolu molekülümüzdeki amin grubuyla bağ oluşturarak maddemizin bir kısmının SiO₂ kolonda kaldığı düşünülmektedir. Sentezlenen 10-(4*H*-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) molekülünün ¹H-NMR'ında en ayırt edici piklerden birisi azot atomuna bağlı metilenik protonlarının 4.18 ppm'de triplet olarak rezonans olmasıdır. 10-(4*H*-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) sentezi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. 10-(4*H*-Ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) sentezi

5.1.2. 1,10-bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (4)

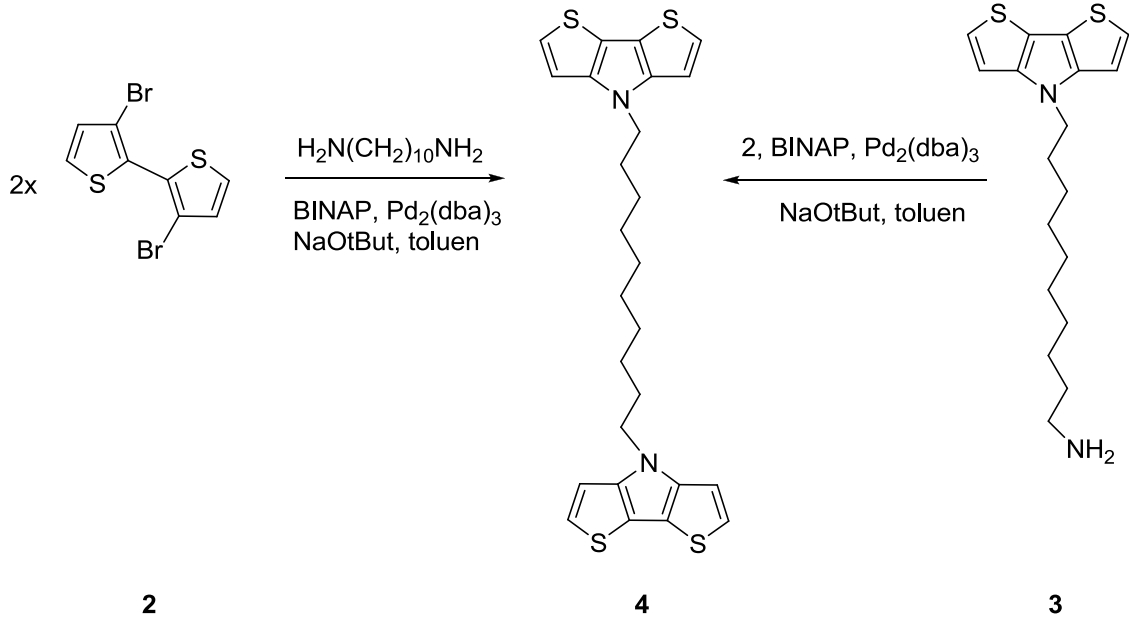
1,10-Bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (4) bileşiğinin sentezi için iki yaklaşım sergilenmiştir. İlk önce, 2 mol dibromürün 1 mol diamin bileşiğiyle palladyum katalizörlüğünde kapling reaksiyonundan bis yapı (4) sentezlenmiştir. Diğer yaklaşımda ise 3 nolu mono amin bileşiğinin, 3,3'-dibrom-2,2'-bitiyofen (2) bileşiği ile kapling reaksiyonuna tabi tutulması sonucu oluşan reaksiyondur. Molekülün yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen 4 nolu molekülün ¹H-NMR'ında en ayırt edici sinyal ditiyolpirol halkasındaki azot atomuna bağlı –CH₂ protonlarının 4.17 ppm'de triplet olarak rezonans olmasıdır. 1,10-bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (4) sentezi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. 1,10-bis(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)dekan (4) sentezi

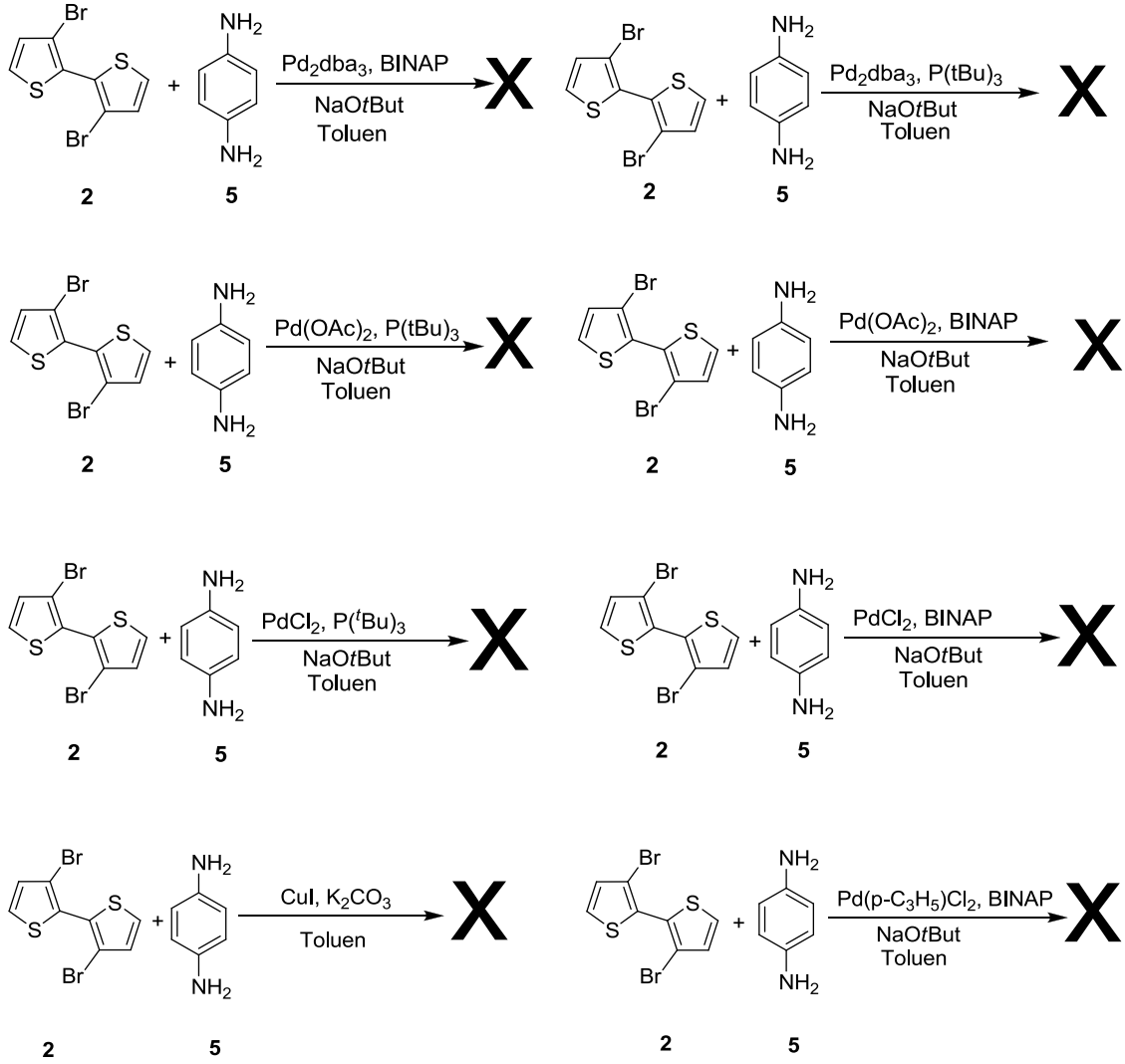
5.1.3. 4-(4*H*-ditiyol[3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)anilin (*N*-Ph-NH₂ monomeri)

Bu bileşiğin kapling reaksiyonları için, 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (**1**) bileşiğinin bir ve iki ekivalent miktarlarında alınarak bis ve mono yapıları, pek çok değişik palladyum katalizörler kullanılarak yapılmaya çalışılmıştır. Şekil 5.3'te elde edilmesi amaçlanan 4 nolu bileşiğin sentezi verilmiştir.



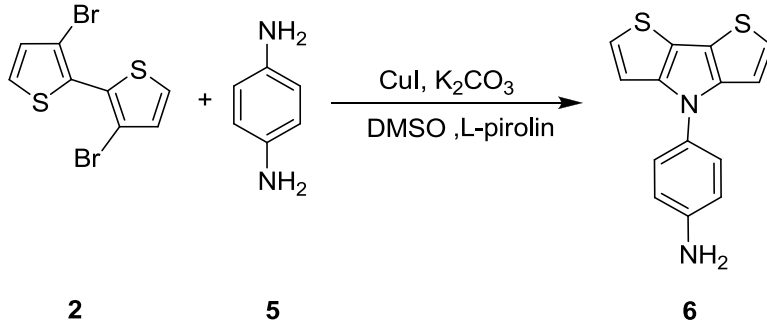
Şekil 5.3. DTP-alkil-DTP (**4**) bileşiğinin sentezi

BINAP, P(^{*t*}Bu)₃, *t*-BuONa ve Pd₂(dba)₃, PdCl₂, Pd(π -C₃H₅) katalizör ve ligandları kullanılmış fakat pek çok reaksiyon denemesinde başarı sağlanamamıştır. Bu aşamada katalizör olarak CuI, baz olarakta K₂CO₃ kullanarak reaksiyon gerçekleştirilmeye çalışılmış. Ancak bu şartlar altında da ürün gözlemlenememiştir. Şekil 5.4'te başarısız olan bazı sentez denemeleri verilmiştir.



Şekil 5.4. Palladyum katalizörler kullanılarak denenen sentezler

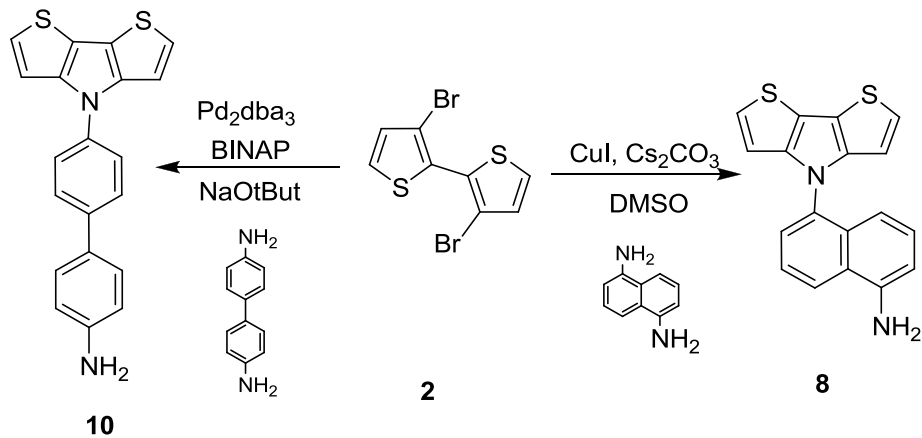
Çözücü olarak kullandığımız toluen içerisinde 1,4-diaminobenzen (5) bileşiğinin polarite farklılığından dolayı çok fazla çözünmeyeceği düşünülmüştür. Ve reaksiyonun çözücüsü değiştirilip sentez çalışmasına devam edilmiştir. CuI , K_2CO_3 , L-pirolin ve çözücü olarak polaritesi daha yüksek kuru dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılarak mono yapı olan *N*-aril- NH_2 ditiyolpirol monomerinin sentezi %25 verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. DTP-*N*-Ph-NH₂ monomeri (6) sentezi

Bis yapı olan *N*-aril-*N* bisditiyolpirol monomerinin sentezi, palladyum ve CuI kullanılarak pek çok şartta denenmiştir. CuI, K₂CO₃ ve DMSO çözücüsü kullanılan şartta çıkış maddelerinin tamamen tükendiği gözlenmiş fakat ortamdan ürün izole edilememiştir. Bu durumda oluşan ürünün karakterize edilemeyen polimerik yapıya dönüştüğü veya bozunduğu düşünülmüştür. Ancak reaksiyon sıcaklığının 120 °C olduğu anda çıkış maddelerinin tükendiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık düşürülerek bozunma veya polimerleşmenin önüne geçilmeye çalışılmış, ancak sıcaklık düşürüldüğünde çıkış maddelerinin ortamda kaldığı ve reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

10 nolu monomer benzidin, palladium ve BINAP reaksiyon ortamında sentezi gerçekleştirilirken, 1,5 amino naftil ile CuI, Cs₂CO₃ ve DMSO çözücü ortamında sentezlendi (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. DTP-*N*-Ph-Ph-NH₂ monomeri (10) ve DTP-*N*-Naf-NH₂ monomeri (8) sentezi

5.2. Sonuç

- ✓ 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (**3**) molekülü literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. ¹H-NMR'ında en ayırt edici piklerden birisi azot atomuna bağlı metilenik protonları 4.18 ppm'de triplet olarak rezonans olmuştur.
- ✓ Sentezlenen (**4**) nolu molekülün ¹H-NMR'ında en ayırt edici sinyal ditiyolpirol halkasındaki azot atomuna bağlı -CH₂ protonlarının 4.17 ppm'de triplet olarak rezonans olmasıdır.
- ✓ Çözücü olarak polaritesi daha yüksek kuru dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılarak mono yapı olan 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (**6**) monomerinin sentezi %25 verimle gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Bis yapı olan *N*-aril-*N* bisditiyolpirol monomerinin sentezi, palladyum ve CuI kullanılarak pek çok şartta denenmiştir. CuI, K₂CO₃ ve DMSO çözücüsü kullanılan şartta çıkış maddelerinin tamamen tükendiği gözlenmiş fakat ortamdaki ürün izole edilememiştir. İleri ki çalışmalarımızda bu polimerik moleküllerin yapı tayinleri hedeflenmektedir.
- ✓ Bu çalışmada diamin bileşiklerinden mono ve bis C-N kapling reaksiyonları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin bir çok aplikasyon uygulaması için çalışmalarına kaynak olacaktır.
- ✓ Sentezlenen mono amin bileşiklerini en temel özelliklerinden birisinde amin grubu içeren organik moleküllerinin sentezinde ilham kaynağı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Anastas, P.A., Kirchoff, M.M., 2002. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686-694.
- Ballav, N., Biswas, M., 2005. Conducting Composites Of Polythiophene And Polyfuran With Acetylene Black, *Polymer International*, 54, 725-729.
- Baran, P.S., Zografos, A.L., O'Malley, D.P., 2004. Short Total Synthesis of (±)-Sceptrin. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3726-3727.
- Bennett J.T., 2012. PhD Thesis, Palladium-Catalyzed Amine Synthesis: Chemoselectivity and Reactivity Under Aqueous Conditions. *Dalhousie University, Department of Chemistry*.
- Bond, G.C., 1987. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications* Clarendon Press, Oxford, UK.
- Cafieri, F., Carnuccio, R., Fattorusso, E., Tagliatela-Scafati, O., Vallefuoco, T., 1997. Anti-histaminic Activity of Bromopyrrole Alkaloids Isolated From Caribbean Agelas Sponges. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 7, 2283-2288.
- Cihaner, A., Mert, O., Demir, A.S., 2009. A Novel Electrochromic and Fluorescent Polythienylpyrrole Bearing 1,1'-Bipyrrole. *Elektrochimica Acta*, 54, 1333-1338.
- Cornils, B., Herrmann, W.A., Schlogl, R., Wong, C.H., 2000. Catalysis from A to Z. *Concise Encyclopedia*, Wiley, VCH, Weinheim.
- Diderich, P. and Stang, P.J., 1998. *Metal Catalysis Cross Coupling Reactions*, Wiley-VCH, 49-97, Weinheim, Germany.
- Downum, K.R. and Wen, J.H., 1995. Eds.; Symp. Ser. 616; American Chemical Society Books: Washington, DC, 134-143.
- Downum, K.R. In *Natural Resistance of Plants to Pests*; Green, M.B., Hedin, P.A., 1986. Eds.; Symp. Ser. 296; American Chemical Society Books: Washington, DC, 197-205.
- Evenson, J.S. and Rasmussen, C.S., 2010. N-Acyldithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles: Second Generation Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole Building Blocks with Stabilized Energy Levels. *Organic Letters*, 12(18), 4054-4057.

- Faid, K., Cloutier, R., Leclerc, M., 1993. Design of Novel Electroactive Polybithiophene Derivatives. *Macromolecules*, 26, 2501-2507.
- G. Kossmehl, 1999. Handbook of Oligo- and Polythiophenes, in: D. Fichou (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim.
- Galzi, C., Zerbi, G., 1996. Poly(thiophenes), Substituted. *In The Polymeric Materials Encyclopedia CRC Press*, Boca Raton, FL, 6923.
- Garnier, F., 1996. Thin Film Transistors Based on Molecular Semiconductors. *Pure and Applied Chemistry*, 68(7), 1455-1462.
- Guinness, M., Corry, J., Proctor, P., 1974. Amorphous Semiconductor Switching in Melanins. *Science*, 183(127), 853-855.
- Gong, X., Robinson, M.R., Ostrowski, J.C., Moses, D., Bazan, G.C., Heeger, A.J., 2002. High-Efficiency Polymer-Based Electrophosphorescent Devices. *Advanced Materials*, 14(8), 581-585.
- Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107(4), 1324-1338.
- Gutierrez, M.H., Ford, W.T., Herbert, A.P., 1984. A Warning About Structures of Thiophene Polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 22, 3789-3794.
- Hermann, W.A., Kohlpainter, C.W., 1993. Process For Cross-Coupling Aromatic Boron Compounds With Aromatic Halogen Compounds or Perfluoroalkylsulfonates. *Angewandte Chemie International Edition*, 32, 1524-1544, England.
- Katz, H.E., 1997. Organic Molecular Solids as Thin Film Transistor Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 369-376.
- Keifer, P.A., Schwartz, R.E., Koker, M.E.S., Hughes, R.G., Rittschof, D., Rinehart, K. L., 1991. Bioactive Bromopyrrole Metabolites From the Caribbean Sponge *Agelas Conifera*. *The Journal of Organic Chemistry*, 56, 2965-2975.
- Koeckelberghs, G., De Cremer, L., Persoons, A., Verbiest, T., 2007. Influence of the Substituent and Polymerization Methodology on the Properties of Chiral Poly(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole)s. *Macromolecules*, 40(12), 4173-4181.
- Kossmehl, G.A., 1986. Semi-conducting and Conducting Polymers With Aromatic and Heteroaromatic Units, *In Handbook of Conducting Polymers*, ed. Skotheim, T.A., Marcel Dekker, 351, New York.

- Leonid, I. and Belen, K., 1994. Relative Stabilities of Hetarenium Ions: Factors Controlling Positional Selectivities of Electrophilic Substitution and Acid-induced Transformations of Pyrrole, Furan and Thiophene Derivatives. *Heterocycles*, 37, 2029–2032.
- Lin, J.W.P., Dudek, L.P., 1980. Synthesis and Properties of Poly(2,5- thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 18, 2869-2873.
- Liu, J., Guo, X., Bu, L., Xie, Z., Cheng, Y., Geng, Y., Wang, L., Jing, X., Wang, F., 2007. White Electroluminescence From a Single-Polymer System With Simultaneous Two-Color Emission: Polyfluorene Blue Host and Side-Chain- Located Orange Dopant. *Advanced Functional Materials*, 17(12), 1917-1925.
- Malleron, J.L., Fiaud, J.C., Legros, J.Y., 1997. *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*, Academic Press, London.
- Mc Clain, M.D., Curtis M.D., 1996. Poly(thiophenes):Organometallic Syntheses. *In The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 6918, Boca Raton, FL.
- Miyaura, N. and Suzuki, A., 1979. Stereoselective Synthesis of Arylated (*E*)-alkenes by the Reaction of Alk-1-enylboranes With Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst. *Chemical Communications*, 19, 866-867.
- Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A., 1979. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes With 1-alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Letters*, 20(36) 3437-3440.
- Miyaura, N. and Suzuki, A., 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds *Chemical Reviews*, 95(7), 2457-2483.
- Ogawa, K. and Rasmussen, C. S., 2003. A Simple and Efficient Route to N-Functionalized Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrroles: Fused-Ring Building Blocks for New Conjugated Polymeric Systems. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(7), 2921-2928.
- Ogawa, K. and Rasmussen, S.C., 2006. N-Functionalized Poly(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole)s: Highly Fluorescent Materials with Reduced Band Gaps. *Macromolecules*, 39(5), 1771-1778.
- Ozawa, F.; Kubo, A.; Hayashi, T., 1992. Generation of Tertiary Phosphine-Coordinated Pd(0) Species from Pd(OAc)₂ in the Catalytic Heck Reaction. *Chemistry Letters*, 11, 2177–2180.
- Parameswaran, M., Balaji, G., Jin, T.M., Vijila, C., Vadukumpully, S., Furong, Z., Valiyaveetli, S., 2009. Charge Transport Studies in Fluorene – Dithieno[3,2-

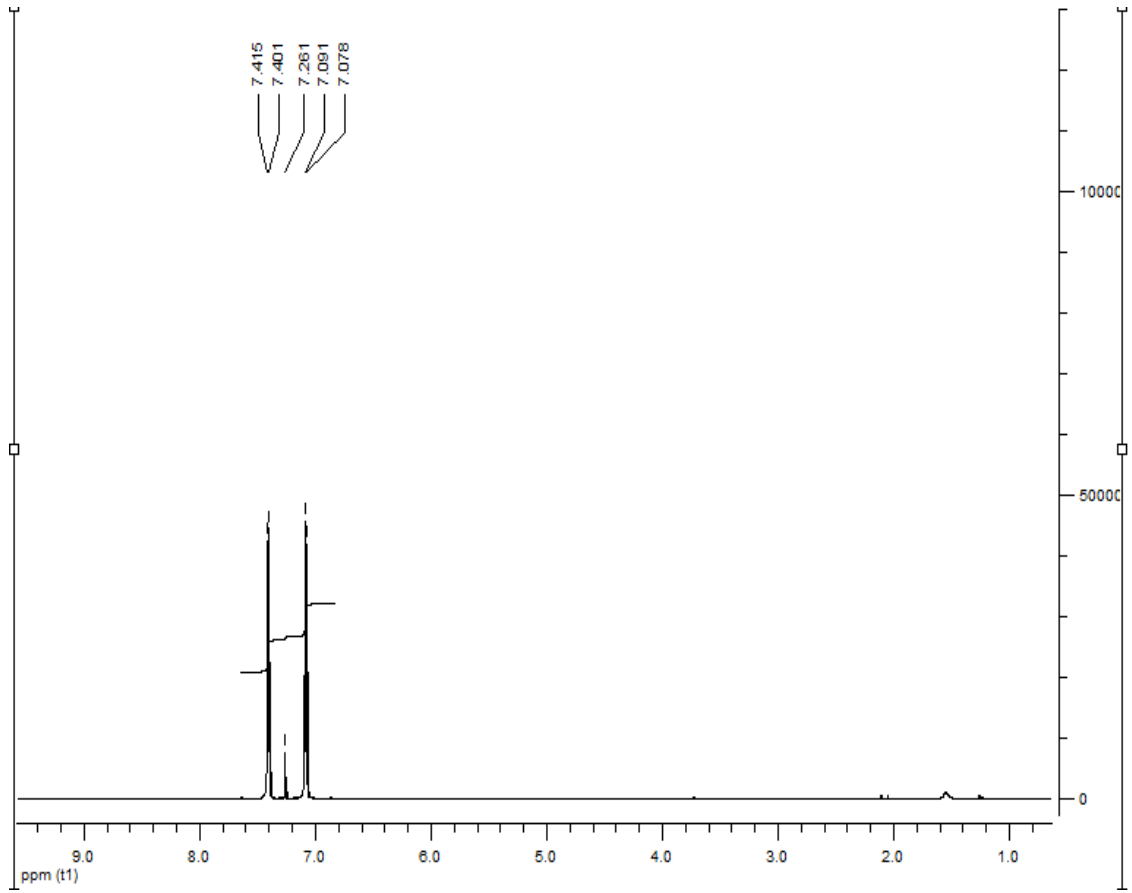
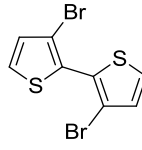
- b:2',3'-d]pyrrole Oligomer Using Time-of-flight Photoconductivity Method. *Organic Electronics*, 10(8), 1534-1540.
- Pokhodenko, V.D., Guba, N.F., Gajduk, O.A., Shakhnin, D.B., 1993. Synthesis and Properties of A New Conducting Polymer Based on 3-Methyl-4-Phenylthiophene. *Synthetic Metals*, 60, 77-79.
- Röckel, B., Huber, J., Gleiter, R., Schumann, W., 1994. Synthesis of Functionalized Poly(dithienylpyrrole) Derivatives and Their Application in Amperometric Biosensors. *Advanced Materials*, 6(7-8), 568–571.
- Rosa, R., Silva, W., de Motta, E., Rodriguez, A.D., Morales, J.J., Ortiz, M., 1992. Antimuscarinic Activity of A Family of C₁₁N₅ Compounds Isolated From Agelas Sponges. *Experientia*, 48, 885-887.
- RuoChen, L., ZhenPing, L., 2009. Polythiophene: Synthesis in Aqueous Medium and Controllable Morphology. *Chinese Science Bulletin*, 54, 2028-2032.
- San Miguel, L., Porter III W.W., Matzger A. J., 2007. Planar β -Linked Oligothiophenes Based on Thieno[3,2-*b*]thiophene and Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene Fused Units. *Organic Letters*, 9(6), 1005-1008.
- Saxton, J.E., 1997. Recent Progress in the Chemistry of the Monoterpenoid Indole Alkaloids. *Natural Product Reports*, 14, 559-590.
- Shirota, Y. and Kageyama, H., 2007. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chemical Reviews*, 107(4), 953-1010.
- Sinou, D., 1987. Phosphines Hydrosolubles, Syntheses et Applications en Catalyse. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 480-486.
- Soci, C., Hwang, I.W., Moses, D., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R., Brabec, C.J., Heeger, A.J., 2007. Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer. *Advanced Functional Materials*, 17(4), 632-636.
- Sun, Y., Ruckenstein, E., 1995. Poly(3-Methylthiophene)-Rubber Conductive Composite Prepared Via an Inverted Emulsion Pathway. *Synthetic Metals*, 74, 145-150.
- Sundberg, R.D., 1984. Pyrroles and their Benzo Derivatives: Synthesis and Applications. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 4, 313–376.
- Suzuki, A., 1999. Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives With Organic Electrophiles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 576(1-2), 147-168.

- Toyota, M. and Ihara, N., 1998. Recent Progress in the Chemistry of Non-monoterpenoid Indole Alkaloids. *Natural Product Reports*, 15, 327-340.
- Tsuji, J., 1990. Expanding Industrial Applications of Palladium Catalysts, *Synthesis*, 9, 739-749.
- Tsuji, J., 1995, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*: John Wiley, Chichester/New York.
- Tzschucke, C.C., Markert, C., Bannwarth, W., Roller, S., Habel, A. Haag, R., 2002. Modern Separation Techniques For The Efficient Workup in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 3964-4000.
- Vassas, A., Bourdy, G., Paillard, J.J., Lavayre, J., Pais, M., Quirion, J.C., Debitus, C., 1996. Naturally Occurring Somatostatin and Vasoactive Intestinal Peptide Inhibitors. Isolation of Alkaloids From Two Marine Sponges. *Planta Medica*, 62, 28- 30.
- Waltman, R.J., Bargon, J., Diaz, A.F., 1983. Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films. *Journal of Physical Chemistry*, 87(8), 1459-1463.
- Wochnowski, C., Metev, S., 2002. UV-Laser-Assisted Synthesis of Iodine-doped Electrical Conductive Polythiophene, *Applied Surface Science*, 186, 34-39.
- Wolfe, J.P, Wagaw, S., Buchwald, S., 1996. An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis (Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7215-7216.
- Wu, X. F., Anbarasan, P., Neumann, H., Beller, M., 2010. From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9047-9050.
- Yamamoto, T., Sanechika, K., Yamamoto, A., 1980. Preparation of Thermostable and Electric-conducting Poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18 (1), 9-12.
- Yassin, A., Leriche, P., Roncali, J., 2010. Synthesis and Chain-Length Dependence of the Electronic Properties of π -Conjugated Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (DTP) Oligomers. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(16), 1467-1472.
- Yildiz, E., Camurlu, P., Tanyeli, C., Akhmedov, I., Toppare, L., 2008. A Soluble Conducting Polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and Its Multichromic Copolymer With EDOT. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612(2), 247-256.

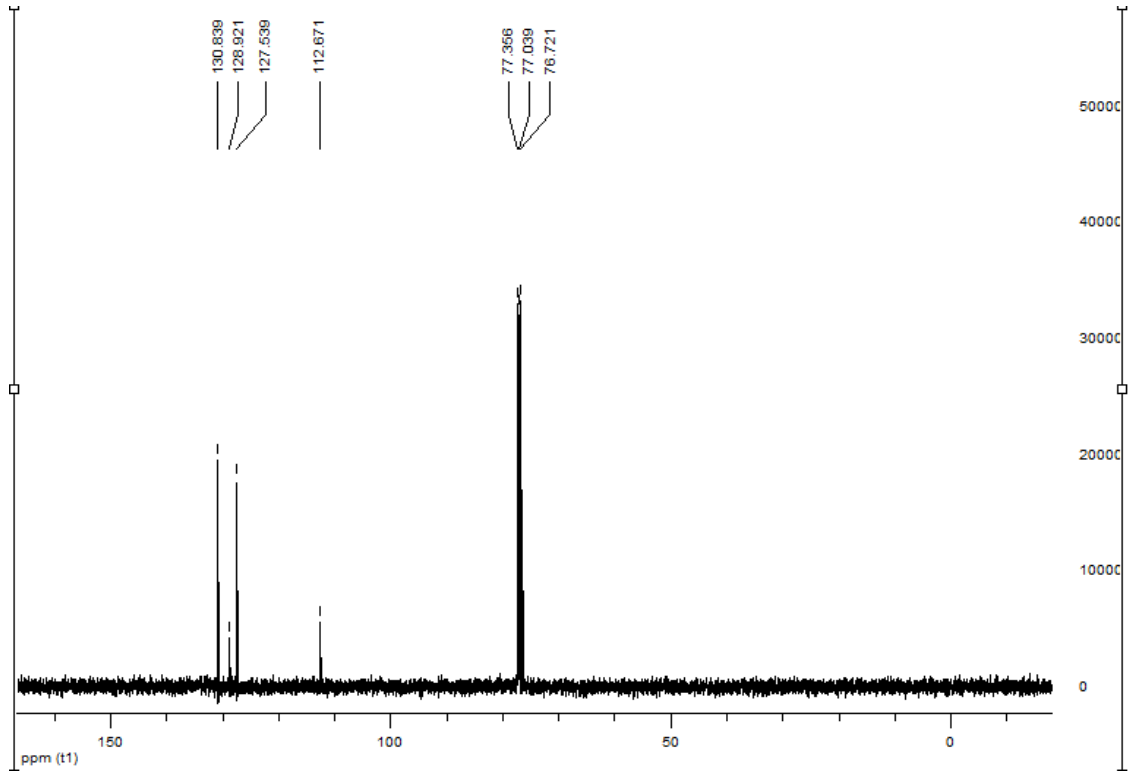
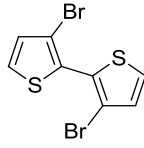
- Yongqing T., Xiaoyi W., Hanhong X., 2006. Photoactivated Insecticidal Thiophene Derivatives From *Xanthopappus Subacaulis*. *Journal of Natural Products*, 69, 1241-1244.
- Yoshino, K., Hayashi, S., Sugimoto, R., 1984. Preparation and Properties of Conducting Heterocyclic Polymer Films by Chemical Method. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, 23, 899-900.
- Zanirato, P., Spagnoio, P., Zanardi, G., 1983. Thermal Decomposition of o-Azidobithienyls. *Journal of the Chemical Society Perkin Trans I*, 2551-2554.
- Zhang, M., Tsao, H.N., Pisula, W., Yang, C., Mishra, A.K., Müllen, K., 2007. Field-Effect Transistors Based on a Benzothiadiazole–Cyclopentadithiophene Copolymer. *Journal of the American Chemical Society*, 129(12), 3472-3473.

EKLER

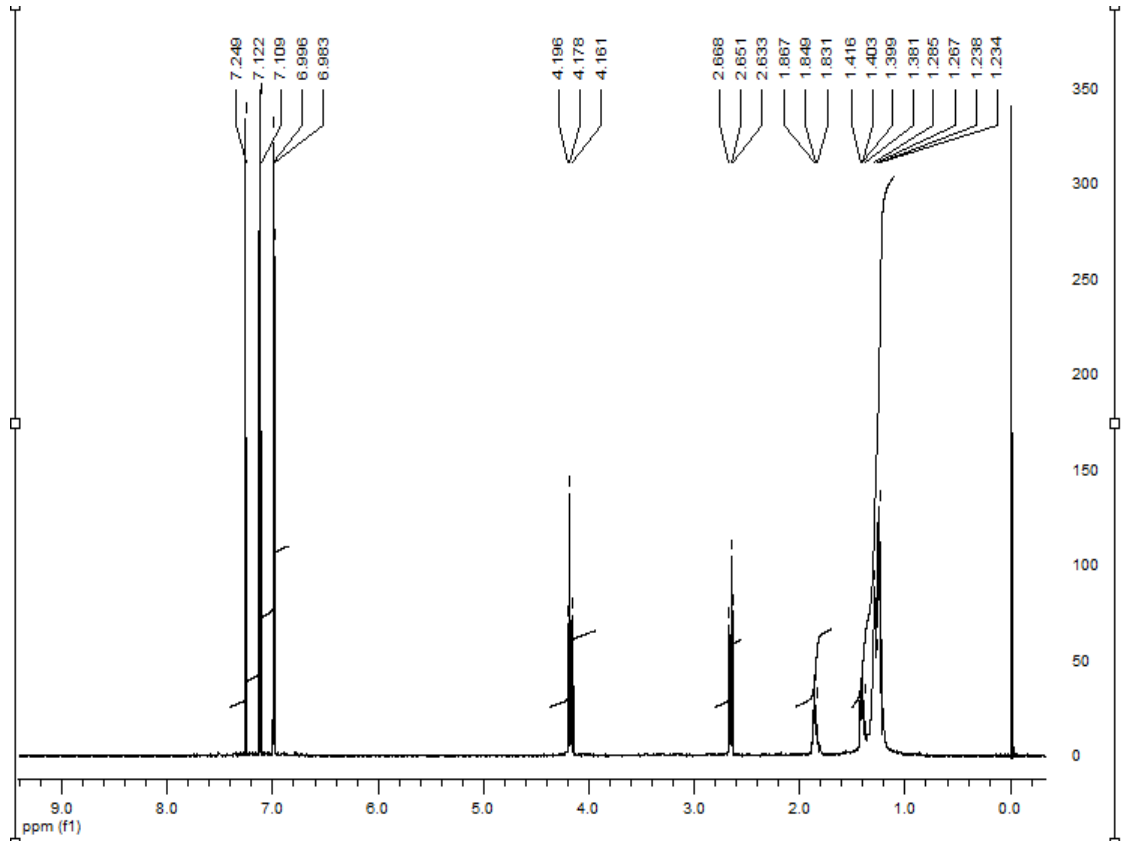
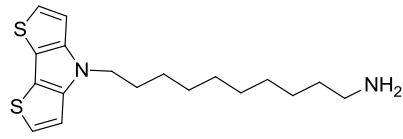
$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ SPEKTRUMLARI



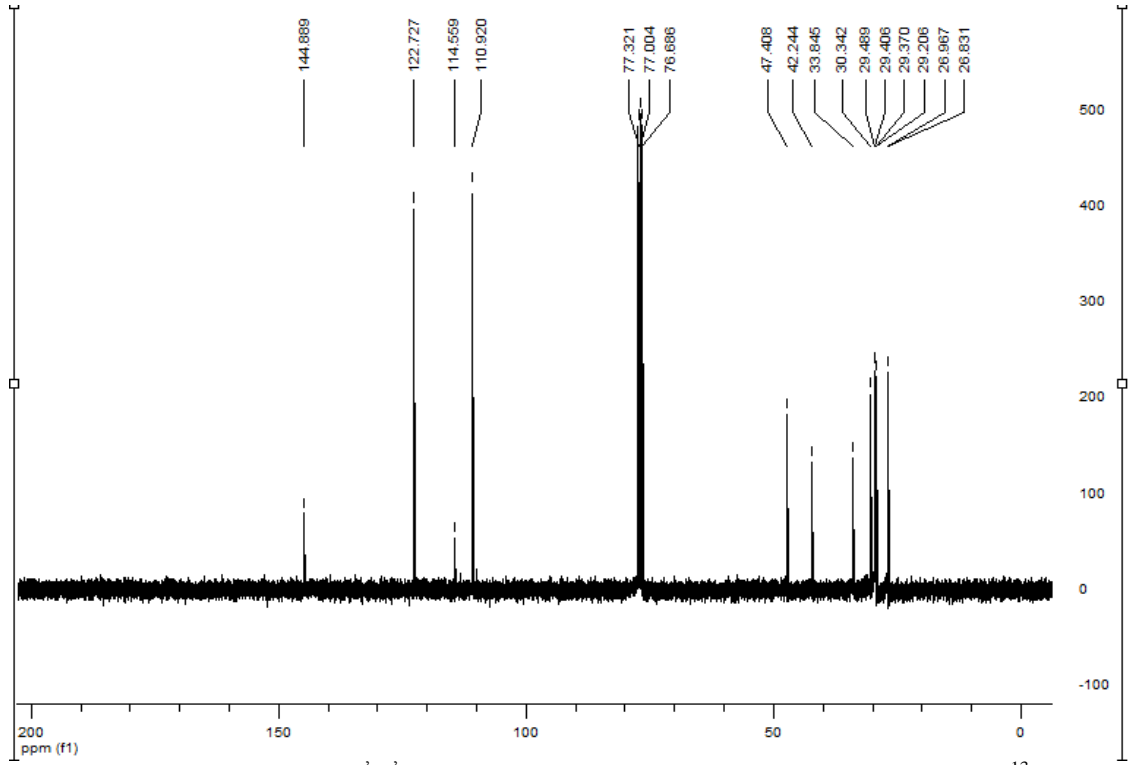
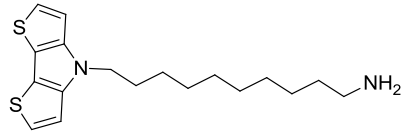
EK 1. 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (2) bileşğinin 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



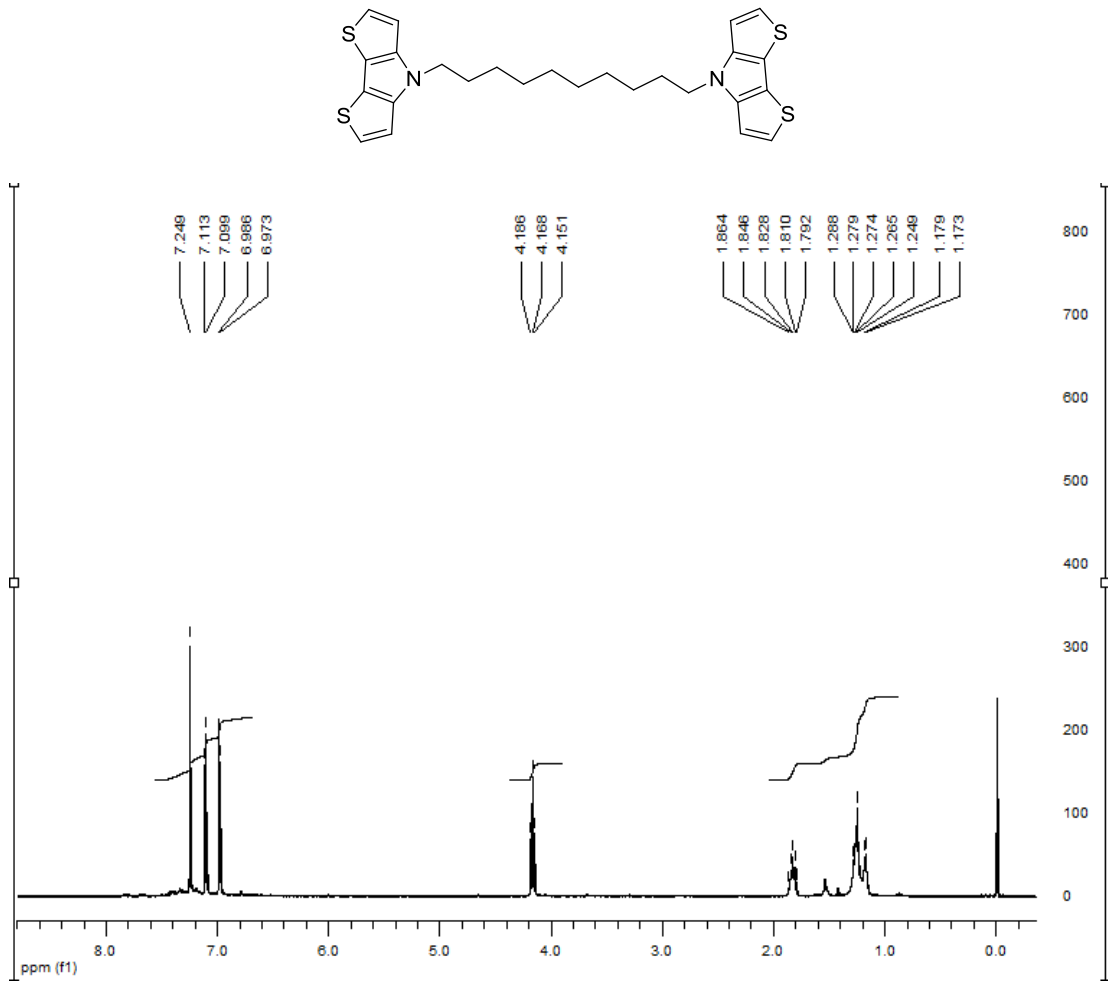
EK 2. 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (2) bileşiginin 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



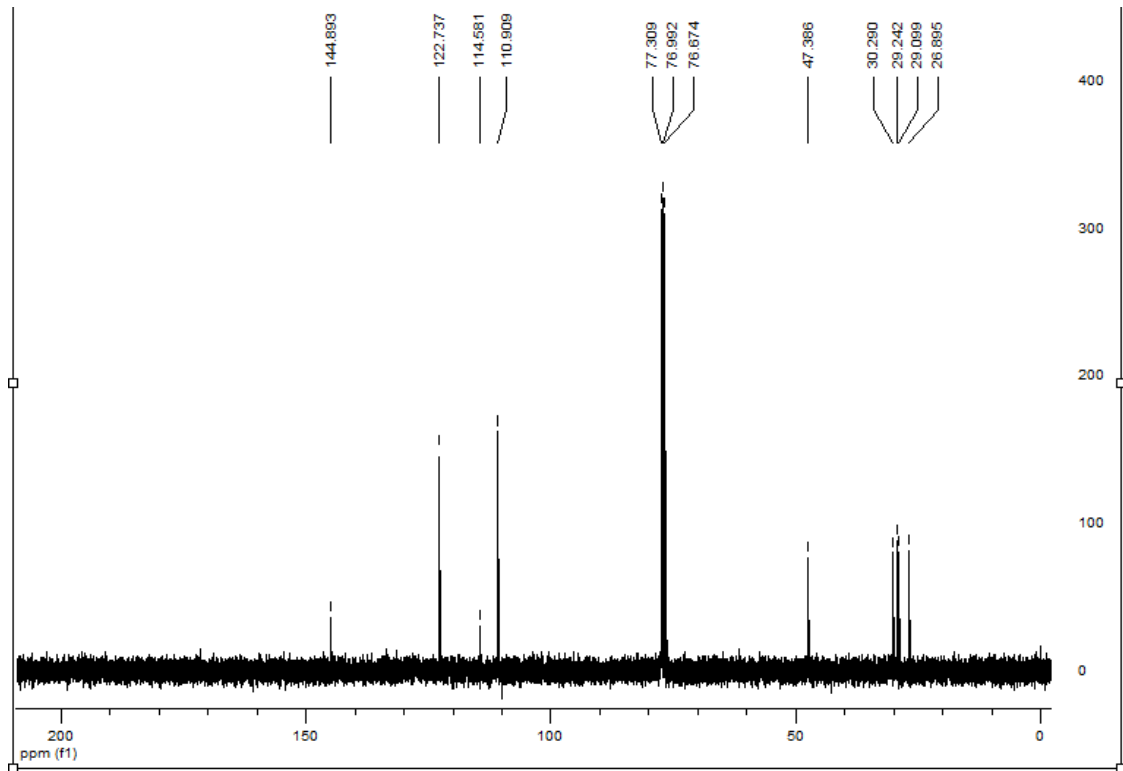
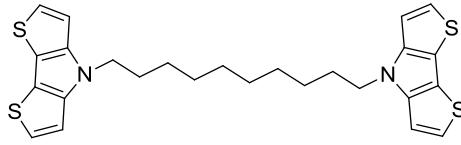
EK 3. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) bileşğinin 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



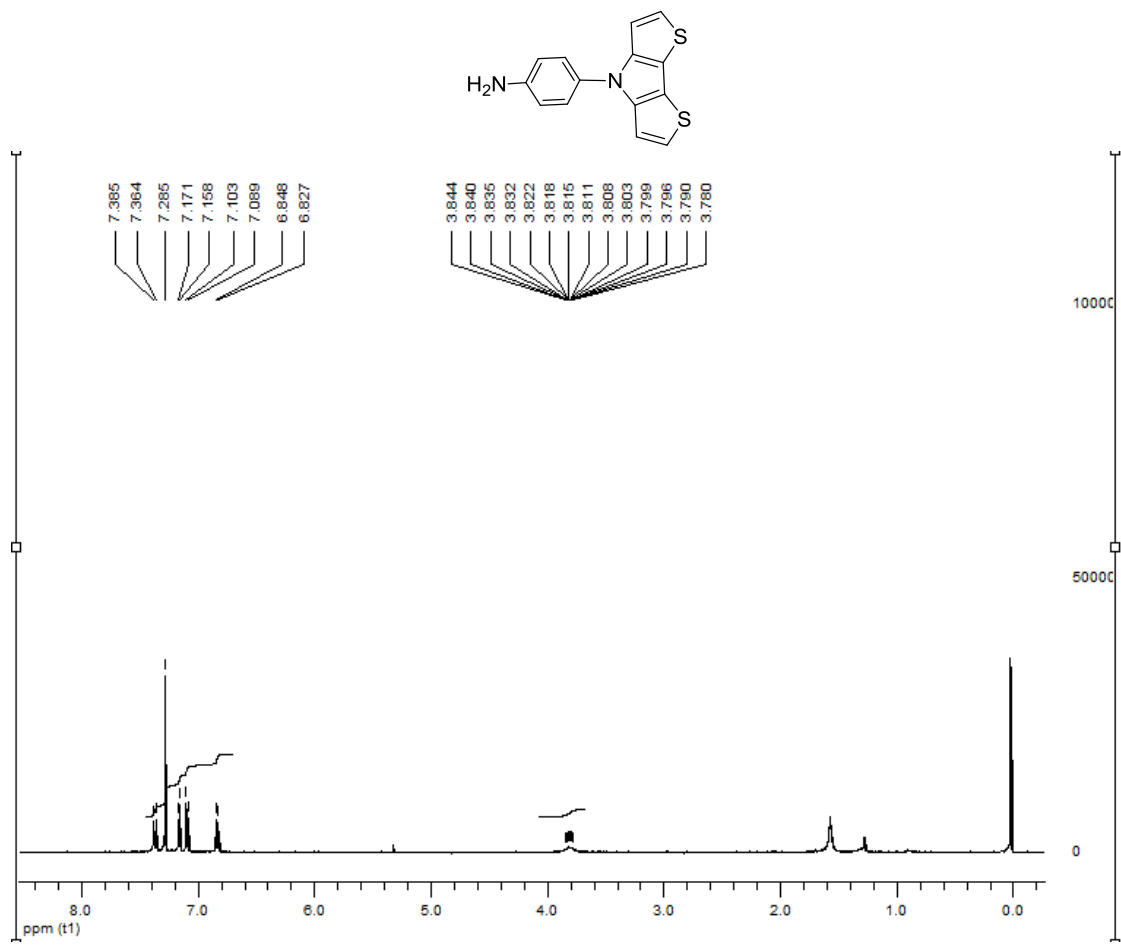
EK 4. 10-(4H-Ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) bileşğinin 100 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).



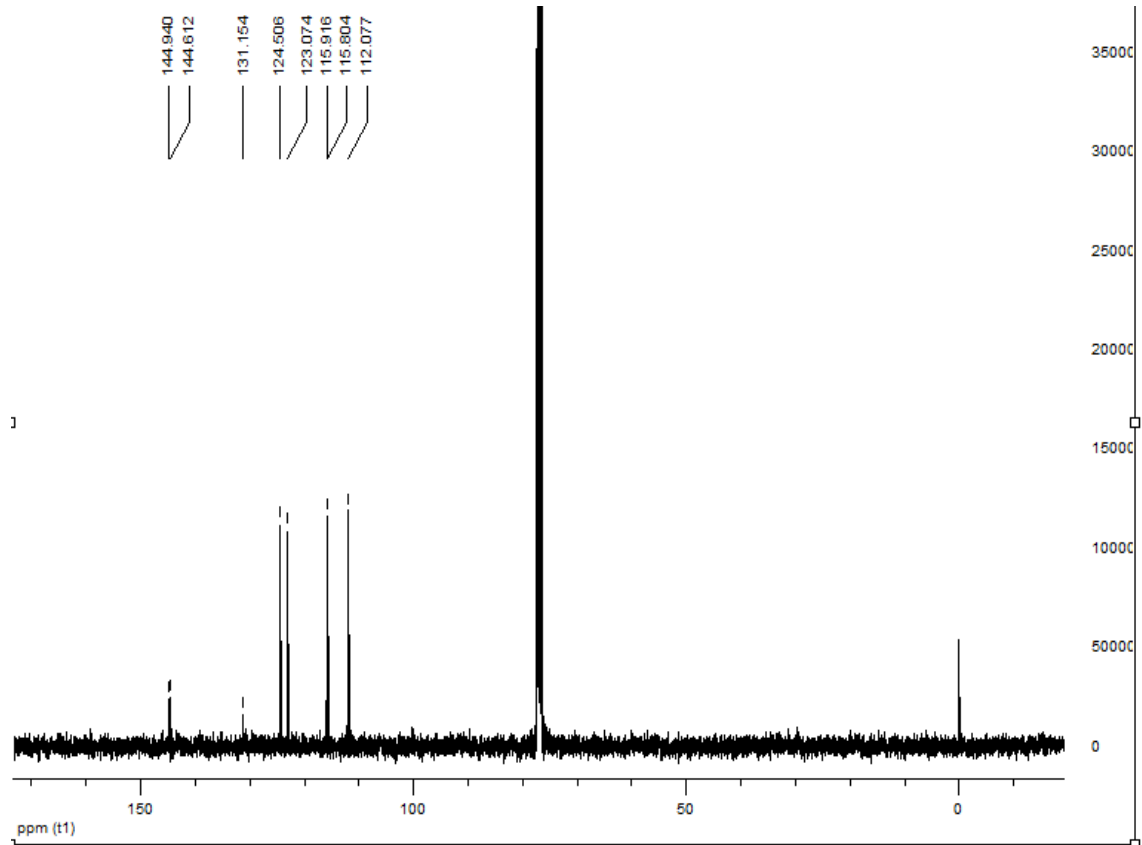
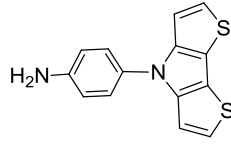
EK 5. 1,10-Bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4) bileşiğinin 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



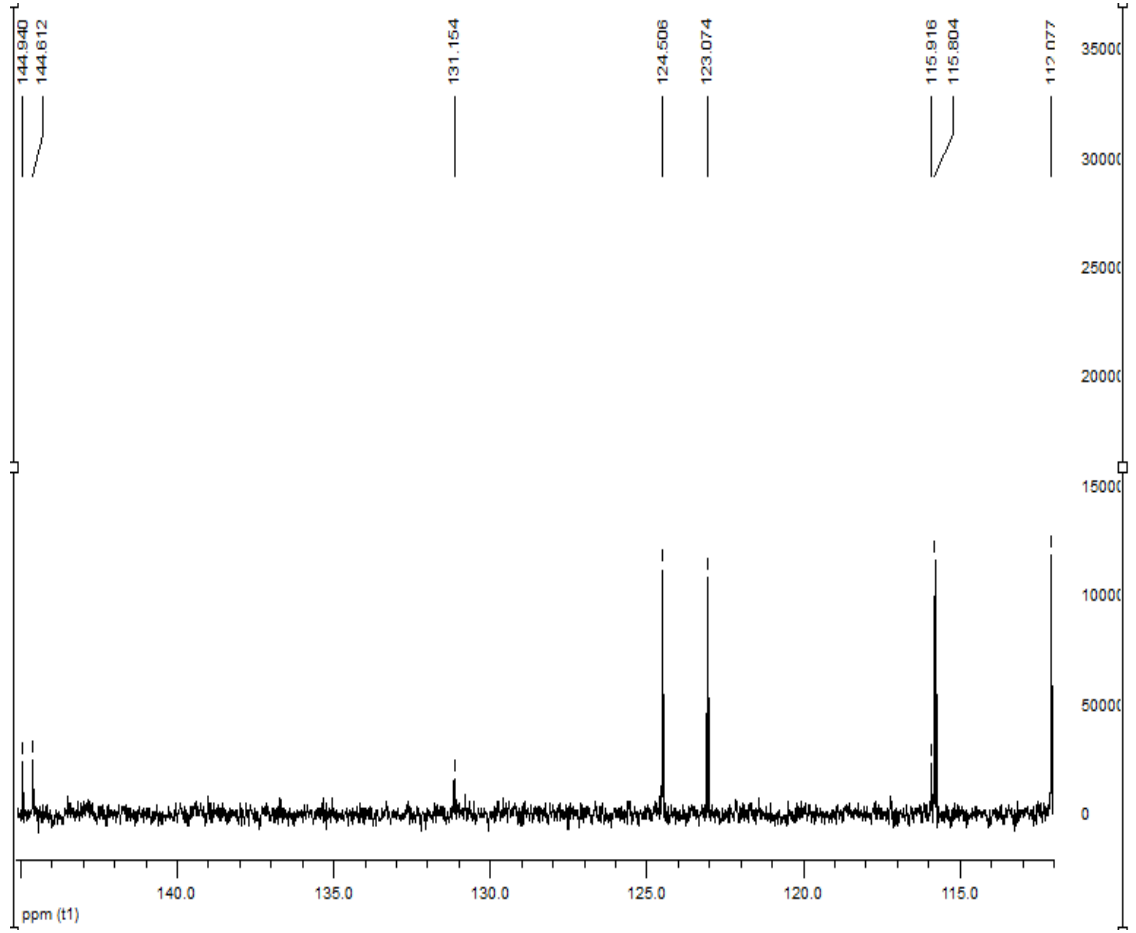
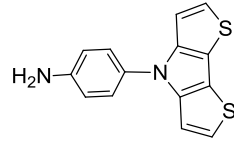
EK 6. 1,10-Bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4) bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



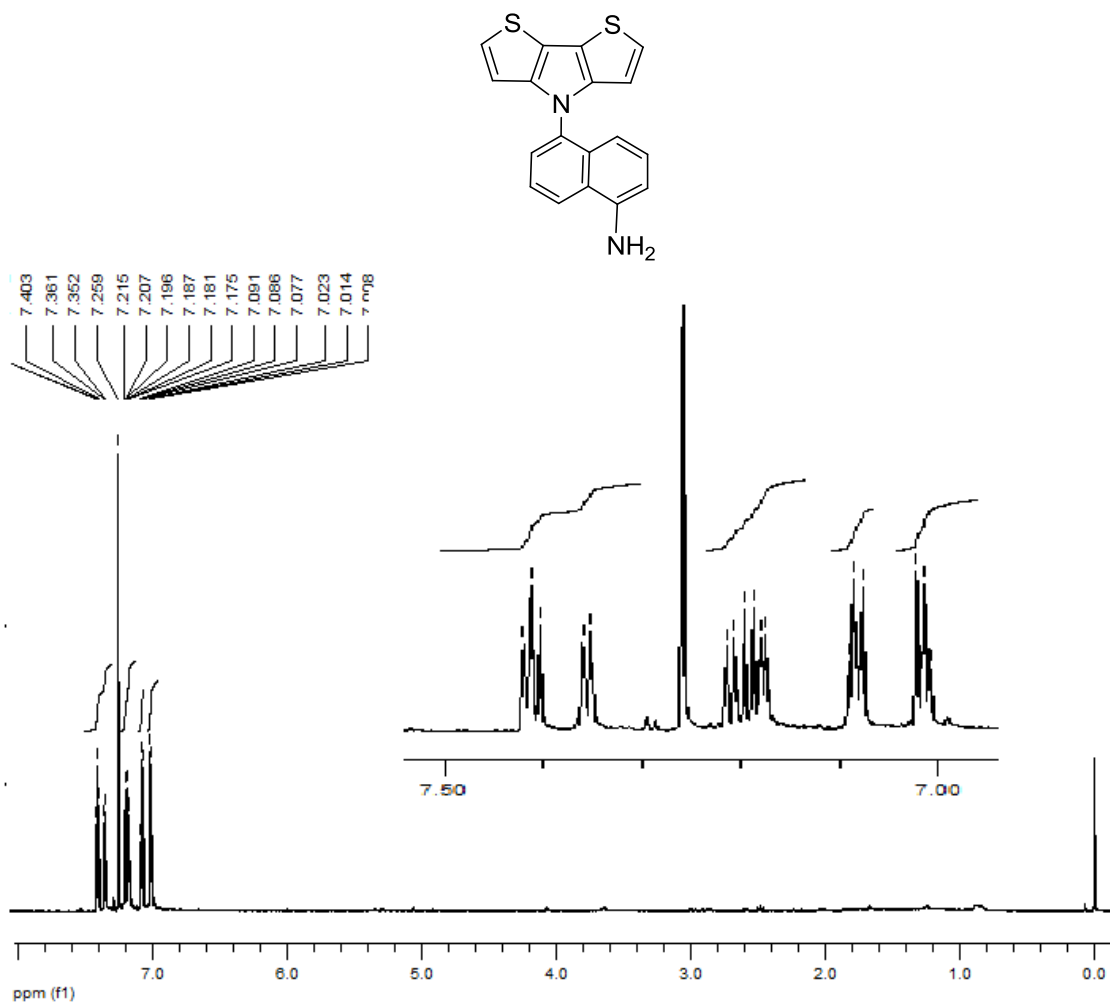
EK 7. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (N-Ph-NH₂ monomerinin) (6) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



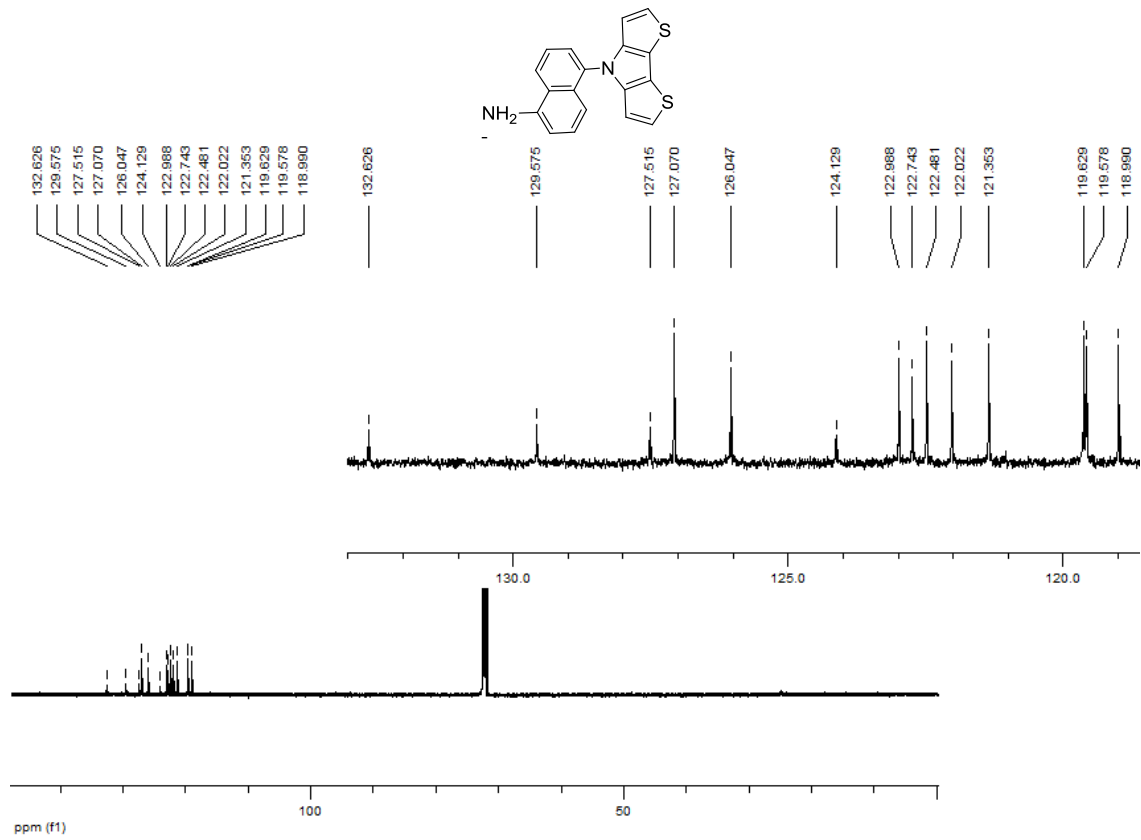
EK 8. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (N-Ph-NH₂ monomerinin) (6) 400 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



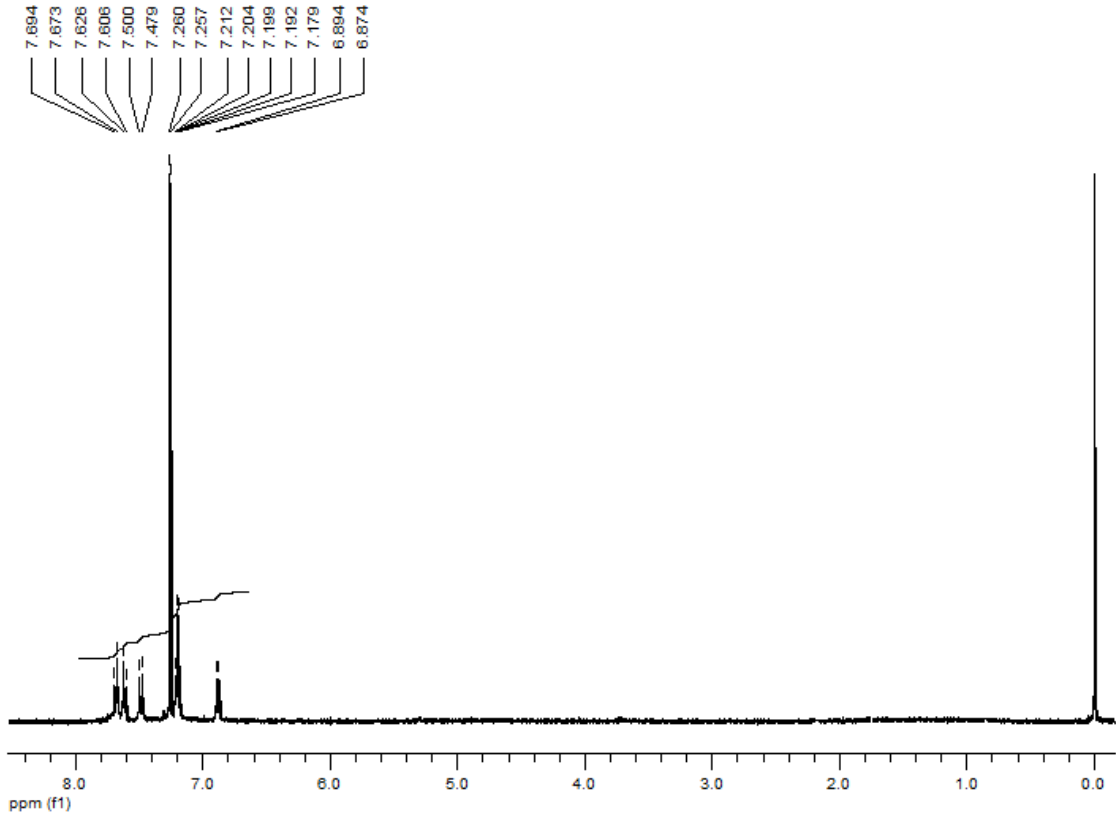
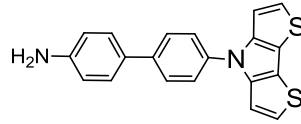
EK 9. 4-(4H-ditiyol [3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (N-Ph-NH₂ monomerinin) (6) 400 MHz ^{13}C -NMR spektrumu 110-150ppm arası açılmış spektrum (CDCl₃).



EK 10. 5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin (N-Naf-NH₂ monomerinin) (8) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

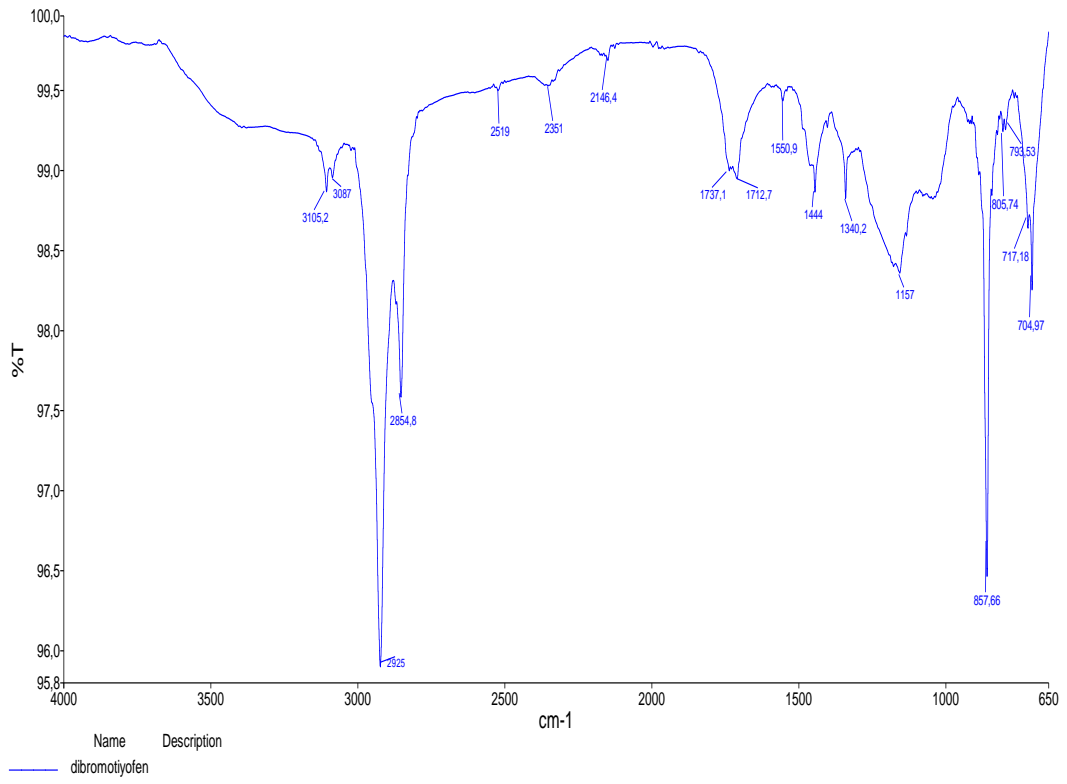
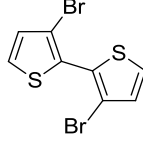


EK 11. 5-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)naftalin-1-amin (N-Naf-NH₂ monomerinin) (8) 400 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

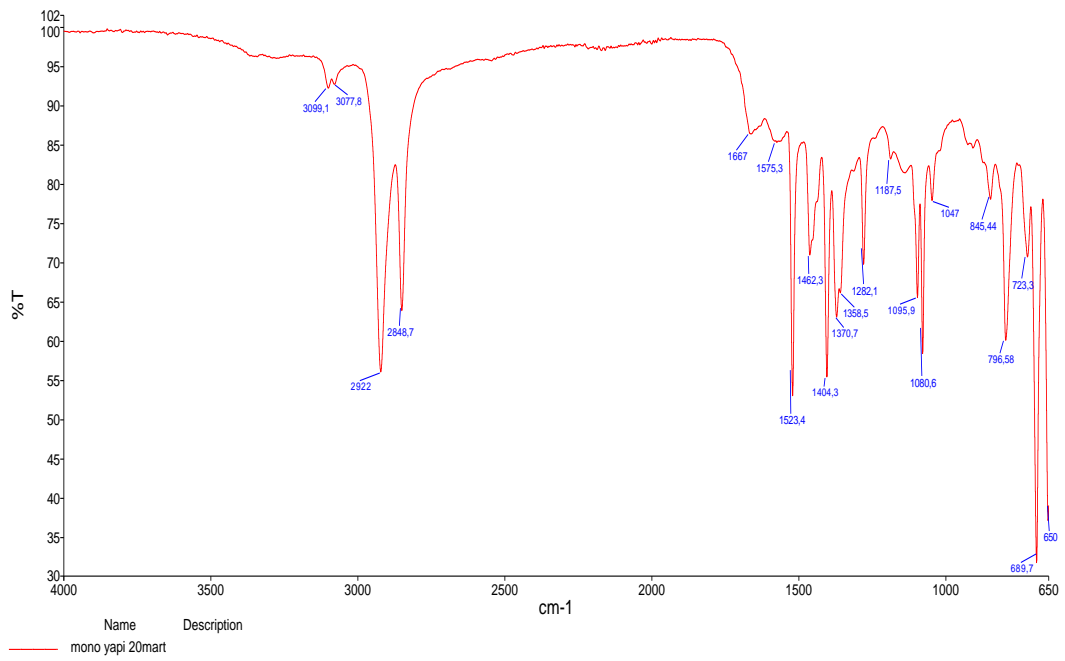
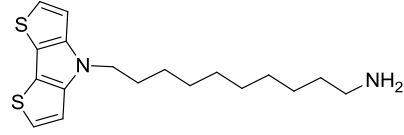


EK 12. 4-(4*H*-ditiyol [3,2-*b*:2',3'-*d*]pirol-4-il)-[1,1'-bifenil]-4-amin (N-Ph-Ph-NH₂ monomerinin) (8) 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

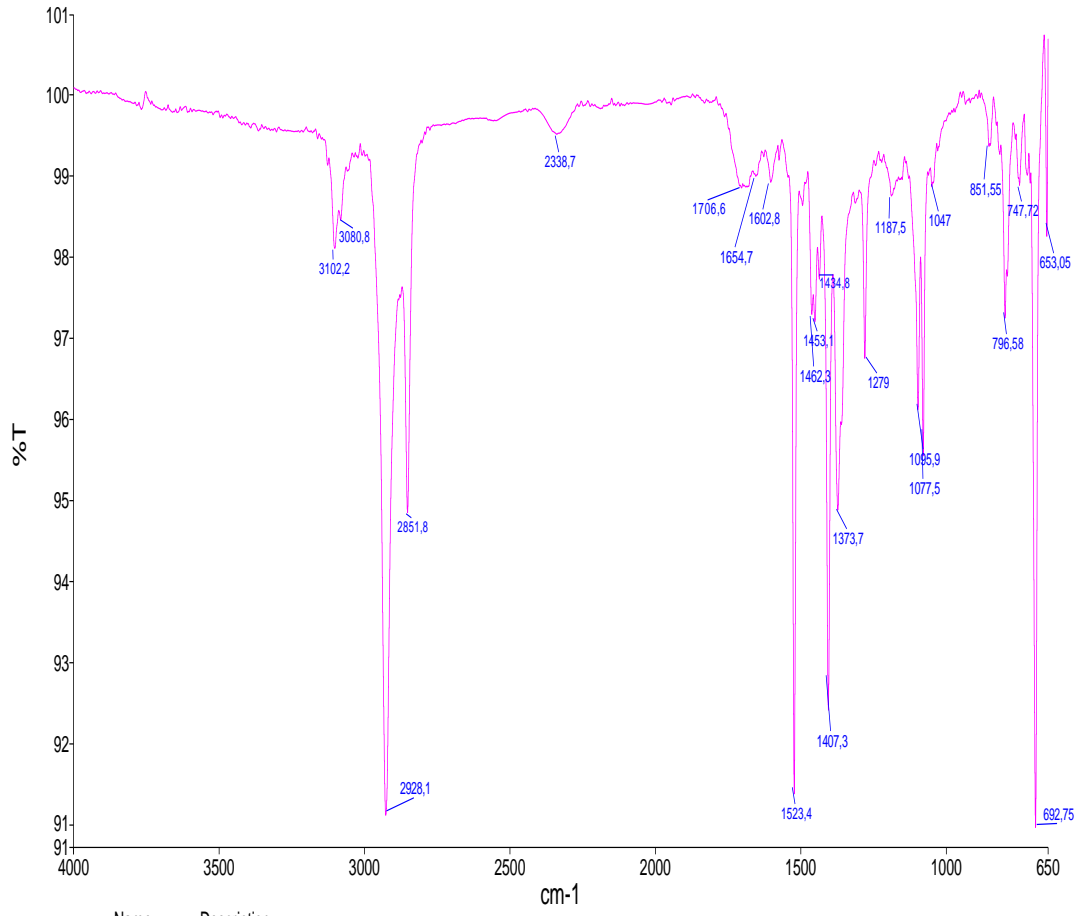
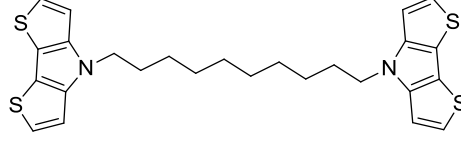
IR SPEKTRUMLARI



EK 13. 3,3'-Dibrom-2,2'-bitiyofen (2) bileşigi IR spektrumu

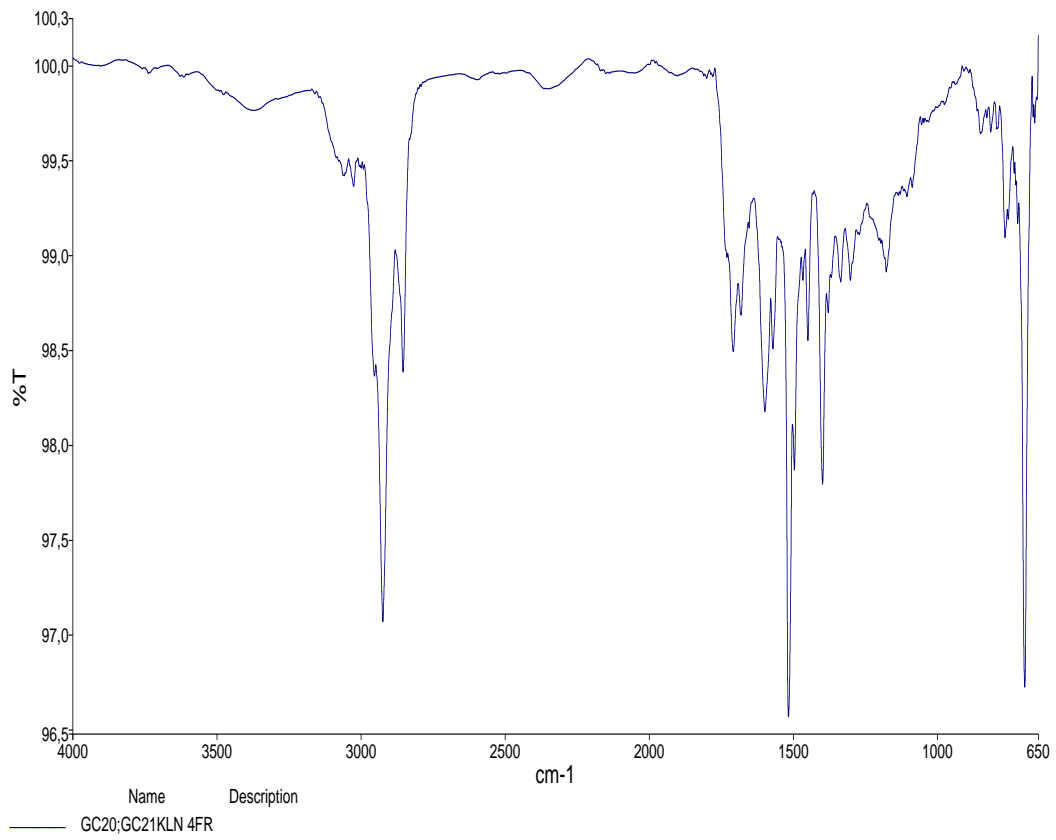
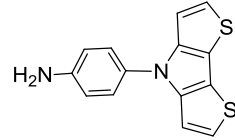


EK 14. 10-(4H-Ditliol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan-1-amin (3) bileşigi IR spektrumu



Name Description
 — b's yapı 20 mart

EK 15. 1,10-Bis(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)dekan (4) bileşiği IR spektrumu



EK 16. 4-(4H-ditiyol[3,2-b:2',3'-d]pirol-4-il)anilin (N-Ph-NH₂ monomerinin) (6) IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ümmügülsüm CAN
Doğum Tarihi ve Yer : 13.11.1988 / KARAMAN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 05462222176 / 05363462962
e-mail : glsm_cn@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2010
Lise	Fatih Y.D.A. Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev

Yayımlar