

**POTANSİYEL YARI İLETKEN ÖZELLİK GÖSTEREBİLECEK TİYOFEN
OLİGOMERLERİ VE ÖNCÜLERİNİN SENTEZİ**

Kevser GÖKTEKE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2016

Kevser GÖKTEKE tarafından hazırlanan “POTANSİYEL YARI İLETKEN ÖZELLİK GÖSTEREBİLECEK TİYOFEN OLİGOMERLERİ VE ÖNCÜLERİNİN SENTEZİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Aliye ALTUNDAŞ

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan : Prof. Dr. Adnan BULUT

Kimya Anabilim Dalı, Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Doç. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 22/01/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kevser GÖKTEKE

21/01/2016

POTANSİYEL YARI İLETKEN ÖZELLİK GÖSTEREBİLECEK TİYOFEN OLİGOMERLERİ VE ÖNCÜLERİNİN SENTEZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Kevser GÖKTEKE

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2016

ÖZET

Bu çalışmada, yarı iletken özellik gösterebilecek, çeşitli fonksiyonel grupların bağlı olduğu oligotiyofen bileşikleri ve öncülerinin sentezleri üzerine denemeler yapılmıştır. Bu amaçla α -tetralon, asetofenon, 4-metilasetofenon ve 4-metoksiasetofenon bileşiklerinden malononitril varlığında 2-(3,4-dihidronaftelen-1(2H)-iliden)malononitril, 2-(1-feniletiliden)malononitril, 2-(1-(*p*-tolil)etiliden)malononitril ve 2-(1-(4-metoksifenil)etiliden)malononitril bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerden de Gewald yöntemi ile elementel kükürt varlığında 2-amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril, 2-amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril, 2-amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşikleri elde edilmiştir. 2-Amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin CuBr_2 varlığında Sandmeyer tepkimesi ile 2-bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril, 2-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin NBS ile tepkimelerinden 2-amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril ve 2-amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşikleri elde edilerek son olarak da kenetleme tepkimeleri sonucunda 5,5''-dibromo-4,4'',4'''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3'''-trikarbonitril ve 5,5"-diamino-3,3"-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4"-dikarbonitril bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları fiziksel ve spektroskopik yöntemler (^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR) ile aydınlatılmıştır.

Bilim Kodu	: 201.1.112
Anahtar Kelimeler	: Tiyofen, polimer, oligomer, iletkenlik, Gewald tepkimesi, Sandmeyer tepkimesi, Stille kenetleme tepkimesi
Sayfa Adedi	: 85
Danışman	: Prof. Dr. Aliye ALTUNDAŞ

SYNTHESIS OF THIOPHENE PRECURSORS AND OLIGOMERS HAVING THE POTENTIAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS

(M. Sc. Thesis)

Kevser GÖKTEKE

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

ABSTRACT

This study can show semiconductive, attempts have been made on the synthesis of oligothiophene precursor wherein the functional groups are attached. For this purpose, α -tetralone, acetophenone, 4-methylacetophenone and 4-methoxyacetophenone presence malononitrile of the compounds include 2-(3,4-dihidronaftel-1-(2H)ylidene) malononitrile, 2-(1-phenylethylidene)malononitrile, 2-(1-(p-tolyl)ethylidene)malononitrile and 2-(1-(4-methoxyphenyl)ethylidene) malononitrile compound were obtained. Of these compounds, the elemental sulfur being the Gewald that 2-amino-4,5-dihidronafto [2,1-b] thiophene-1-carbonitrile, 2-amino-4-phenylthiophene-3-carbonitrile, 2-amino-4-(p-tolyl)thiophene-3-carbonitrile and 2-amino-4-(4-methoxyphenyl)thiophene-3-carbonitrile was obtained. 2-Amino-3-cyanothiophene compound of the Sandmeyer reaction, from the reaction with CuBr_2 2-bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]thiophene-1-carbonitrile, 2-bromo-4-(4-methoxyphenyl)thiophene 3-carbonitrile and 2,5-dibromo-4-(4-methoxyphenyl) thiophene-3-carbonitrile the synthesis of the compound was made. In addition, 2-amino-3-cyano from the reaction with NBS thiophene compound is 2-amino-5-bromo-4-phenylthiophene-3-carbonitrile and 2-amino-5-bromo-4-(4-methoxyphenyl)thiophene-3-carbonitrile as a result finally obtained by coupling reaction of 5,5''''-dibromo-4,4'',4''''-tris(4-methoxyphenyl)-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophene]-3,3'',3''''-tricarbonitrile and 5,5'-diamino-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-[2,2': 5',2''- terthiophene]-4,4'-dicarbonitrile compound were obtained. Structures of the synthesized novel compounds, physical and spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FT-IR) are highlighted.

Science Code	: 201.1.112
Key Words	: Thiophene, polymers, oligomers, conductivity, Gewald reaction, Sandmeyer reaction, Stille coupling reaction
Page Number	: 85
Supervisor	: Prof. Dr. Aliye ALTUNDAŞ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca destek ve ilgisiyle her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. Aliye ALTUNDAŞ' a teşekkür ederim. Bilimsel katkılarından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ' a, laboratuvar çalışmalarımın bir kısmında bana yardımcı olan Emine Yurtoğlu' na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarıma ve Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü' ne, maddi desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne, bugüne kadar her türlü desteğiyle ve sevgisiyle yanımda olan aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

"Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir"

Proje Kodu: 05/2012-61

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	27
3.3. Yöntem	27
3.3.1. Krotonitril bileşiklerinin sentezi	27
3.3.2. Gewald Tepkimesi ile 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin sentezi	28
3.3.3. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin aromatlaştırma tepkimesi	28
3.3.4. Sandmayer yöntemi ile bromlama tepkimesi	29
3.3.5. NBS ile bromlama tepkimesi	30
3.3.6. Stille kenetleme tepkimesi	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-İlidin)Malononitril (35) Bileşiğinin Sentezi	33
4.2. 2-(1-Feniletilden)Malononitril (39) Bileşiğinin Sentezi	33

Sayfa

4.3. 2-(1-(<i>P</i> -Tolil) Etiliden) Malononitril (40) Bileşiğinin Sentezi	34
4.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)Etiliden)Malononitril (41) Bileşiğinin Sentezi	34
4.5. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (36) Bileşiğinin Sentezi.....	35
4.6. 2-Amino-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (42) Bileşiğinin Sentezi	35
4.7. 2-Amino-4-(<i>P</i> -Tolil)Tiyofen-3-Karbonitril (43) Bileşiğinin Sentezi	36
4.8. 2-Amino-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (44) Bileşiğinin Sentezi	36
4.9. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (37) Bileşiğinin Aromatlaştırma Denemeleri	37
4.10. 2-Bromo-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (38) Bileşiğinin Sentezi	37
4.11. 2-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (45) Bileşiği Ve 2,5-Dibromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (46) Bileşiğinin Sentezi ...	38
4.12. 2-Amino-5-Bromo-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (47) Bileşiğinin Sentezi	39
4.13. 2-Amino-5-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (48) Bileşiğinin Sentezi	40
4.14. 5,5"-Diamino-3,3"-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2"-Tertiyofen]-4,4"-Dikarbonitril (49) Bileşiğinin Sentezi	41
4.15. 5,5"-Dibromo-4,4"-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2"-Tertiyofen]-3,3"-Dikarbonitril (50) Bileşiğinin Sentezi	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
5.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-İlidin)Malononitril (35) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu Verileri	43
5.1.1. FT-IR spektrum verileri	43
5.2. 2-(1-Feniletilden)Malononitril (39) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu Verileri	44
5.2.1. FT-IR spektrumu verileri	44
5.3. 2-(1-(<i>P</i> -Tolil)Etiliden)Malononitril (40) Bileşiğinin FT-IR, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumu Verileri	44
5.3.1. FT-IR spektrumu verileri	44

Sayfa

5.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)Etiliden)Malononitril (41) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu Verileri	45
5.4.1. FT-IR spektrumu verileri	45
5.5. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (36) Bileşiğinin FT-IR, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumları Verileri	46
5.5.1. FT-IR spektrumu verileri	46
5.5.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	47
5.5.3. ¹³ C-NMR spektrumu verileri	48
5.6. 2-Amino-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (42) Bileşiğinin FT-IR, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumu Verileri	49
5.6.1. FT-IR spektrumu verileri	49
5.6.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	50
5.6.3. ¹³ C-NMR spektrumu verileri	51
5.7. 2-Amino-4-(<i>P</i> -Tolil)Tiyofen-3-Karbonitril (43) Bileşiğinin FT-IR, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumu Verileri	52
5.7.1. FT-IR spektrumu verileri	52
5.7.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	53
5.7.3. ¹³ C-NMR spektrumu verileri	54
5.8. 2-Amino-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (44) Bileşiğinin FT-IR, ¹ H-NMR Ve ¹³ C-NMR Spektrumu Verileri	55
5.8.1. FT-IR spektrumu verileri	55
5.8.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	56
5.8.3. ¹³ C-NMR spektrumu verileri	57
5.9. 2-Bromo-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (38) Bileşiğinin FT-IR Ve ¹ H-NMR Spektrumu Verileri	58
5.9.1. FT-IR spektrumu verileri	58
5.9.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	59

Sayfa

5.10. 2-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (45) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri	60
5.10.1. FT-IR spektrumu verileri	60
5.10.2. ^1H -NMR spektrumu verileri	61
5.10.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri	62
5.11. 2,5-Dibromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (46) Bileşiğinin FT-IR ^1H -NMR Ve ^{13}C -APT Spektrumu Verileri Ve Elementel Analiz Sonuçları	63
5.11.1. FT-IR spektrumu verileri	63
5.11.2. ^1H -NMR spektrumu verileri	64
5.11.3. ^{13}C -APT spektrumu verileri	65
5.11.4. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin elementel analiz sonuçları	66
5.12. 2-Amino-5-Bromo-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (47) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri	66
5.12.1. FT-IR spektrumu verileri	66
5.12.2. ^1H -NMR spektrumu verileri	67
5.12.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri	68
5.13. 2-Amino-5-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (48) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri	69
5.13.1. FT-IR spektrumu verileri	69
5.13.2. ^1H -NMR spektrumu verileri	70
5.13.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri	71
5.14. 5,5''-Diamino-3,3''-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2''-Tertiyofen]-4,4''- dikarbon nitril (49) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri	72
5.14.1. FT-IR spektrumu verileri	72
5.14.2. ^1H -NMR spektrumu verileri	73
5.14.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri	74

Sayfa

5.15. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-Tris(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2'' .5'',2''':5''',2''''- Kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-Trikarbonitril (50) Bileşiminin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Ve Kütle Spektrumu Verileri	75
5.15.1. FT-IR spektrumu verileri	75
5.15.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri	75
5.15.3. ¹³ C-NMR spektrum verileri	76
5.15.4. Kütle spektrumu verileri	77
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1-(2H)-ilidin)malononitril (35) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	33
Çizelge 4.2. 2-(1-Feniletilden)malononitril (39) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	33
Çizelge 4.3. 2-(1-(<i>p</i> -Tolil)etiliden)malononitril (40) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	34
Çizelge 4.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)etiliden)malononitril (41) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	34
Çizelge 4.5. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1- <i>b</i>]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	35
Çizelge 4.6. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	35
Çizelge 4.7. 2-Amino-4-(<i>p</i> -tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	36
Çizelge 4.8. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	36
Çizelge 4.9. 2-Amino-4,5-dihidronafto [2,1- <i>b</i>] tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiğinin aromatlştırma denemeleri	37
Çizelge 4.10. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1- <i>b</i>]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	38
Çizelge 4.11. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiği ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil) tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	38
Çizelge 4.12. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin bromlama denemeleri	39
Çizelge 4.13. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	40
Çizelge 4.14. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	40
Çizelge 4.15. 5,5"-Diamino-3,3"-bis (4-metoksifenil) - [2,2':5',2"-tertiyofen] -4,4"-dikarbonitril (49) bileşiğinin erime noktası ve % verimi	41

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 3.16. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris (4-metoksifenil)- [2,2':5',2'',5'', 2''':5''',2''''-kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiminin erime noktası ve % verimi	42
---	----



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Aromatik pirol (1), furan (2) ve tiyofen (3) bileşikleri	1
Şekil 1.2. Tiyofen molekülünün rezonans yapıları	1
Şekil 2.1. Halka kapanma tepkimeleri ile tiyofen eldeleri	3
Şekil 2.2. Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevlerinin genel sentezi	4
Şekil 2.3. Böcek öldürücü ilaçların öncü maddelerinden biri	4
Şekil 2.4. H5N1 virüsüne etkili olan (5), (6) ve (7) bileşiklerinin sentez yöntemi	5
Şekil 2.5. Articaine adlı ilacın yapısında bulunan etkin madde	6
Şekil 2.6. Anti-trombosit etkisi olan prasugrel adlı ilacın etkin maddesi	6
Şekil 2.7. Damar içi pıhtı oluşumunu engelleyen tiklopidin maddesi	6
Şekil 2.8. Anti-kanser ajanların (12) ve anti-aterosklerotik ajanların sentezinde (13 ve 14) kullanılan öncül bileşikler	7
Şekil 2.9. Anti-enflamatuar (15) ve Alzheimer hastalığının tedavisinde (16) kullanılan öncül bileşikler	7
Şekil 2.10. Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılan 17 ve 18 bileşikleri	7
Şekil 2.11. Anti-trombotik etki gösteren 2-(bromometil)-5-aril-tiyofen sentezi	8
Şekil 2.12. Elektronik ve optoelektronik cihazların üretiminde kullanılabilecek olan naftotiyofenin çeşitli yollarla sentezi	8
Şekil 2.13. (a) İletken olmayan, (b) yarı iletken, (c) metalik sistem	11
Şekil 2.14. Verici-alıcı sistemleri ve bu sistemlerin genel sentezi	12
Şekil 2.15. Tiyofen bazlı 2,5-disübstitüe 1,3,4-oksadiazollerin sentezi	13
Şekil 2.16. Alkil sübstitüentli üçlü halkalı tiyotiyofen sentezi	13
Şekil 2.17. Tiyofen halkasına sahip floresan özellik gösteren bileşikler (19 ve 20)	14
Şekil 2.18. İletken özellikleri iyi olan bazı 3-alkil politiyofenler	14
Şekil 2.19. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan polimerler	17

Şekil	Sayfa
Şekil 2.20. Elektron çekici gruplar eklenmiş tiyofen sistemi	17
Şekil 2.21. Polimerik yapı oluşturabilecek 2-aminotiyofen türevlerinin sentez tepkimesi	18
Şekil 2.22. Fenilen- tiyofen oligomer türevlerinin molekül yapıları	18
Şekil 2.23. 2,6-Bis-(tiyofen-2-il)-3,5-di-n-heksil-siklopenta [2,1-b;3,4-b0]ditiyofen -4-on bileşiğinin sentezi	19
Şekil 2.24. Fotokromik özellik gösteren diaril eten yapısı	20
Şekil 2.25. Yapılarına bağlı gruplarla çözünürlük ve iletken özellikleri geliştirilmiş polimer yapılar	20
Şekil 2.26. Tiyofenin n-BuLi ile deprotonlanması	21
Şekil 2.27. Tiyofenin bromlanması	21
Şekil 2.28. Ullmann tepkimesi	22
Şekil 2.29. Ullmann tepkimesi ile bromotertiyofen sentezi	22
Şekil 2.30. Politiyofen sentezinin öncü bileşiklerinin eldesi	22
Şekil 2.31. Dietil 3,3'-disiyano-4,4'-dimetil-[2,2'-bitiyofen]-5,5'-dikarboksilat bileşiğinin Stille yöntemiyle sentez tepkimesi	23
Şekil 3.1. α -Tetralon, asetofenon, 4-metilasetofenon ve 4-metoksiasetofenon' dan krotonitril (35, 39, 40 ve 41) bileşiklerinin eldeleri	27
Şekil 3.2. Krotonitril (35, 39, 40 ve 41) bileşiklerinden 2-amino-3-siyanotiyofen (36, 42, 43 ve 44) bileşiklerinin eldesi	28
Şekil 3.3. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinden 2-aminonafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiğinin eldesi	28
Şekil 3.4. Sandmeyer tepkimesi mekanizması	29
Şekil 3.5. 2-Amino-3-siyanotiyofen (36 ve 44) bileşiklerinden 2-bromo-3-siyanoti yofen (38 ve 45) bileşiklerinin ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen -3-karbonitril (46) bileşiğinin eldesi	29
Şekil 3.6. Nükleer bromlama tepkime mekanizması	30
Şekil 3.7. 2-Amino-3-siyanotiyofen (42 ve 44) bileşiklerinden 5-bromo-2-amino-3-siyanotiyofen (47 ve 48) bileşiklerinin eldesi	30

Şekil	Sayfa
Şekil 3.8. Stille kenetleme tepkimesi mekanizması	31
Şekil 3.9. 46 ve 48 Bileşiklerinden 49 ve 50 bileşiklerinin eldesi	31
Şekil 5.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-ilidin)malononitril (35) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 5.2. 2-(1-Feniletiden)malononitril (39) bileşiğinin FT-IR spektrumu	44
Şekil 5.3. 2-(1-(<i>p</i> -Tolil)etiden)malononitril (40) bileşiğinin FT-IR spektrumu	45
Şekil 5.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)etiden)malononitril (41) bileşiğinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 5.5. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin FT-IR spektrumu	47
Şekil 5.6. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	48
Şekil 5.7. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	49
Şekil 5.8. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri	50
Şekil 5.9. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu verileri	51
Şekil 5.10. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu verileri	52
Şekil 5.11. 2-Amino-4-(<i>p</i> -tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 5.12. 2-Amino-4-(<i>p</i> -tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 5.13. 2-Amino-4-(<i>p</i> -tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 5.14. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri	56
Şekil 5.15. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu verileri	57
Şekil 5.16. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu verileri	58

Şekil	Sayfa
Şekil 5.17. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin FT-IR spektrumu	59
Şekil 5.18. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 5.19. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin FT-IR spektrumu	61
Şekil 5.20. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 5.21. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	63
Şekil 5.22. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin FT-IRspektrumu	64
Şekil 5.23. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin -NMR spektrumu	65
Şekil 5.24. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin ¹³ C-spektrumu	66
Şekil 5.25. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin elementel analiz sonuçları	66
Şekil 5.26. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 5.27. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.28. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	69
Şekil 5.29. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin FT- IR spektrumu	70
Şekil 5.30. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 5.31. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin ¹³ C- NMR spektrumu	72
Şekil 5.32. 5,5"-Diamino-3,3"-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2"-tertiyofen]-4,4"-dikarbonitril (49) bileşiğinin FT-IR spektrumu	72

Şekil	Sayfa
Şekil 5.33. 5,5''-Diamino-3,3''-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	73
Şekil 5.34. 5,5''-Diamino-3,3''-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	74
Şekil 5.35. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'''.5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin FT-IR spektrumu	75
Şekil 5.36. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'''.5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	76
Şekil 5.37. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'''.5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	77
Şekil 5.38. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'''.5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin kütle spektrumu	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

Δ

Delta

δ

Kimyasal kayma

ppm

Milyonda bir (parts per million)

Kısaltmalar

Açıklama

^{13}C -NMR

^{13}C -Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

^{13}C -APT

^{13}C -APT (Attached Proton Test)

CDCl_3

Döterokloroform

DMF

Dimetilformamit

FTIR

Fourier TransformInfrared Spektroskopisi

^1H -NMR

^1H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

İTK

İnce Tabaka Kromatografisi

HOMO

Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO

Lowest Unoccupied Molecular Orbital

NBS

N-Bromosüksinimit

PPA

Polifosforik Asit

OLED

Organik Işık Yayan Diyot

OFET

Organik Alan Etkili Transistör

TFT

İnce Film Transistör

PSC

Polimer Güneş Pilleri

Kısaltmalar**Açıklama****DOBT**

5,6-Dioktiloksibenzotiyadiazol

DMF

Dimetil Formamid

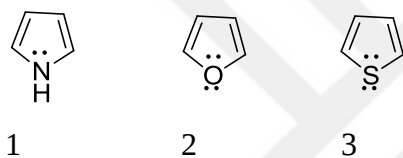
DDQ2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon



1. GİRİŞ

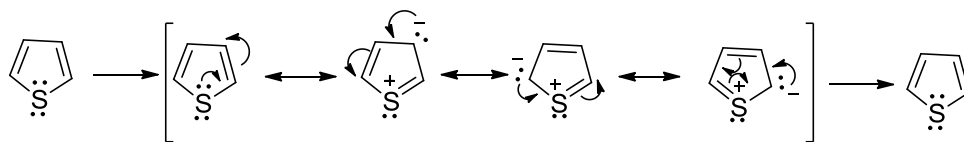
Heterohalkalı bileşikler organik kimya ve ilaç kimyasında çok önemli bir yere sahiptir. Halkada hetero-atom içeren bileşiklerin sentezleri, sentez yöntemlerinin geliştirilmeleri ve elde edilen bu bileşiklerin biyoaktif özelliklerinin incelenmeleri üzerine yapılan çalışmalar günümüzde yaygın olarak devam etmektedir [1].

Heterohalkalı bileşikler, halka içi atomlarından en az biri hetero-atom (O, N, S...) olan halkalı bileşiklerdir ve 3'lü, 4'lü, 5'li, 6'lı veya daha büyük halkalı yapıda olabilirler. Beşli halkada tek hetero-atom içeren bileşiklerden, aromatik özellikler gösteren ve oldukça kararlı bileşikler olan pirol (1), furan (2) ve tiyofen (3) en önemlileridir [2].



Şekil 1.1. Aromatik pirol (1), furan (2) ve tiyofen (3) bileşikleri

Tiyofen, C_4H_4S formülüne sahip beş halkalı karbonlarından birinin yerine kükürt atomu içeren heterohalkalı bir bileşiktir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından benzen ile benzer özellikler göstermektedir. Tiyofenin (121 kJoule/ mol) aromatiklik enerjisi benzenden (150 kJoule/ mol) [3] biraz daha düşüktür. Tiyofen halkası, kükürt üzerinde bulunan bir çift ortaklanmamış elektronun halka ile konjugasyona girmesiyle 6π elektronlu aromatik bir bileşik gibi davranır.

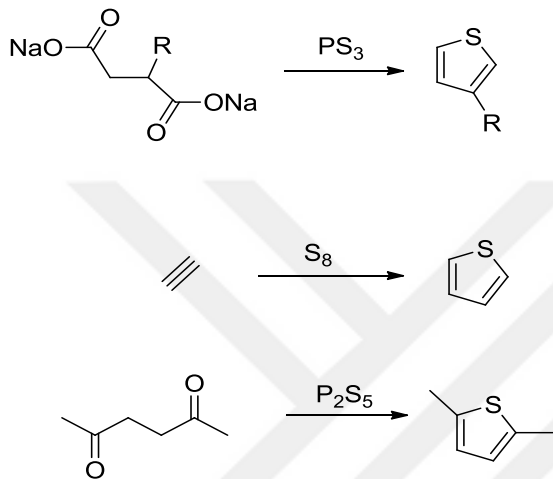


Şekil 1.2. Tiyofen molekülünün rezonans yapıları



2. GENEL BİLGİLER

Tiyofen molekülünün sentezi için birçok yöntem vardır. Fosfor sülfür ile süksinatlardan halka kapanma tepkimesi sonucu başarılı bir şekilde 3-alkiltiyofen elde edilmiştir. Bunun yanı sıra 1,4-diketonların P_2S_5 ile tepkimesi sonucunda da 2,5-disüstitüe tiyofen elde edilmiştir. Ayrıca alkinlerin sıvı kükürtle tepkimesi ile de tiyofen sentezi yapılmıştır [4].



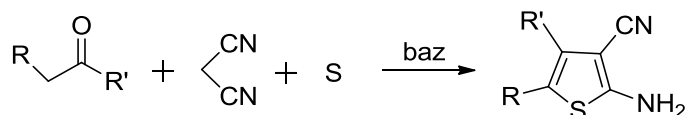
Şekil 2.1. Halka kapanma tepkimeleri ile tiyofen eldeleri

1966 yılında K. Gewald çeşitli 2-aminotiyofenlerin sentezi için bir yöntem geliştirmiştir. Bu çalışmada K. Gewald, etanol, dioksan veya dimetilformamit içerisinde, morfolin, dietilamin veya trietilamin katalizörlüğünde çeşitli aldehitler, ketonlar veya 1,3-dikarbonil bileşiklerinin, malononitril, siyanoasetik esterler, siyanoasetamit veya heteroarilasetonitrillerin ve elementel kükürtün etkileşiminden tek basamakta, yüksek verimlerde çeşitli 2-aminotiyofenler sentezlemiştir [5].

Gewald yöntemi 2-aminotiyofenlerin hazırlanması için en kolay ve en uygun yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kükürt varlığında ılımlı koşullar altında tepkime gerçekleştirilmektedir.

2-Aminotiyofenlerin sentezi için çeşitli asit ve bazlar, iyonik çözeltiler gibi maliyetli maddeler önerilmiştir. Bu koşullar altında tepkimenin gerçekleşmesi sonucunda da tatmin edici verimler alınamamıştır. Gewald yöntemi ile sentez, tepkime koşulları hem ılımlı hem de ucuz maliyetle gerçekleşmekte ve iyi sonuçlar alınabilmektedir.

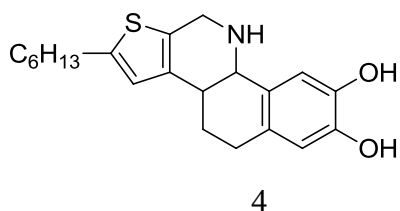
Süstitüe 2-aminotiyofenler ilaç, boya ve zirai ilaç endüstrisinde heterohalkalı bileşiklerin sentezi için önemli yapı taşları haline gelmişlerdir [6]. Bu önemli heterohalkalı bileşikler modern ilaç tasarımı, elektronik ve optoelektronik cihazlar, iletken sensörlerin uygulamaları gibi birçok alanda önemli öncü bileşikler olarak kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.2. Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevlerinin genel sentezi

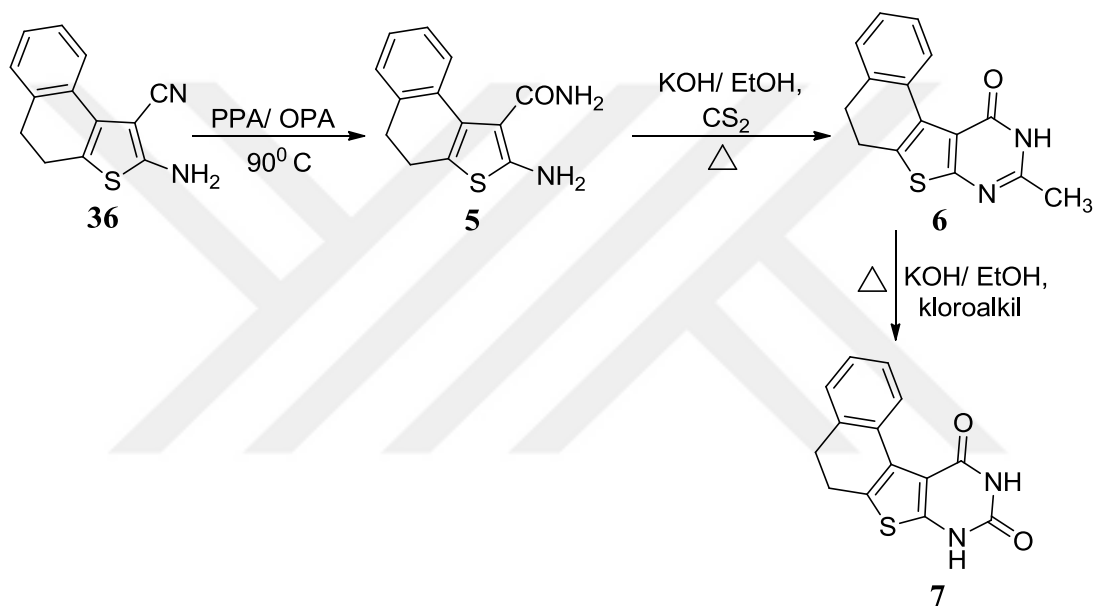
Son günlerde yeni ilaç etken maddelerinin sentezi tıp bilimi ve ilaç alanında büyük bir önem kazanmaktadır. Özellikle kükürt içeren heterohalkalı bileşikler bu alanlarda kullanılmaya uygundurlar. Ayrıca tiyofen halkası içeren bileşikler tedavi edici ilaçların ön maddesi olarak aktivite göstermektedirler. Süstitüe tiyofen türevlerinin de kemoterapik etkileri olduğu bilinmektedir. Tiyofen içeren birçok heterohalkalı bileşik anti-mikrobiyal, anti-parazit, anti-kanser, anti-folatlar, anti-psikotik, diyabet mellitus, anti-konvülsan, analjezik, anti-depresan, anti-histamin, anti-kolinerjik, anti-alerjik gibi farmokolojik etkiler göstermektedir. Buna ek olarak, tiyofen içeren heterohalkalı bileşikler bilgisayar yazıcılarının mürekkeplerinin formüle edilmesinde, herbisitler ve pestisitlerin ham maddelerinin eldesinde de kullanım alanlarına sahiptirler [6].

Tiyofen bileşiklerinin böcek öldürücü ilaçların geliştirilmesinde önemli bir role sahip oldukları bilinmektedir. Yüksek alkil tiyofenler bu amaç için kullanılan maddelerden biridir. Mishra ve arkadaşlarının çalışmalarına göre elde edilen 2-heksiltiyofen türevi olan 2-heksil-3b,4,5,9b,10,11-heksahidrobenzo[h]tiyeno[2,3-c]kinolin-7,8-diol (4) bileşiği bu tür çalışmaların öncü bileşiğidir [3].



Şekil 2.3. Böcek öldürücü ilaçların öncü maddelerinden biri

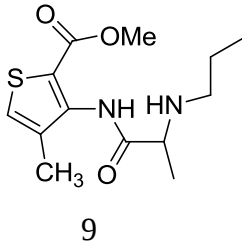
Canlı metabolizmasına etki eden ve hayatı olumsuz şekilde etkileyen grip virüsleri insan hayatının da olumsuz şekilde etkilenmesine neden olmaktadır. Grip virüsleri önemli ölçüde sorunlara yol açan ve hatta ölümle bile sonuçlanabilecek durumlara neden olabilen solunum yolu patojenleridir. Rashad ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları 2-amino-4,5-dihidronafto[2,1-*b*]tiyofen-1-karboksamit (5), 9-tiyokso-5,6,9,10- tetrahidronafto [1',2':4,5]tiyeno [2,3-*d*] pirimidin-11 (*8H*)-on (6) ve 5,6-dihidronafto [1',2':4,5] tiyeno [2,3-*d*]pirimidine-9,11(*8H*,*10H*)-dion (7) bileşiklerinin H5N1 kuş gribi virüsüne karşı etkili olduğu bildirilmiştir [7].



Şekil 2.4. H5N1 virüsüne etkili olan (5), (6) ve (7) bileşiklerinin sentez yöntemi

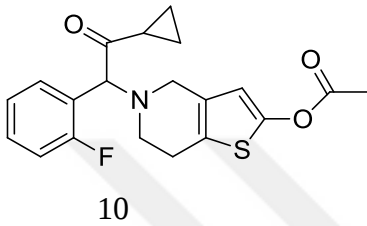
Günümüzde, canlı metabolizmasında direnç kazanan çeşitli virüs ve bakterilerin etkilerini azaltmak, mümkünse yok etmek için yeni ilaçlara ve bunu takiben yeni moleküllerin sentezlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kükürt içeren bileşiklerin anti-bakteriyel, anti-alerjik ve kemoterapatik gibi etkilere sahip olduğu bilindiğinden, bu tür ligantların ve komplekslerin sentezi üzerine çalışmaların oldukça yaygın olduğu görülmektedir [7].

Tiyofen halkası ihtiva eden bir ilaç olan Articaine dental kullanımının lokal anestezide olduğu görülmektedir. İlk kez 1969 yılında Rusching tarafından sentezlenmiştir [8].



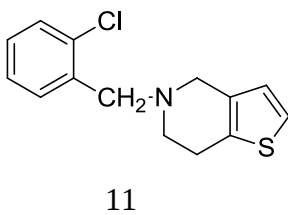
Şekil 2.5. Articaïne adlı ilacın yapısında bulunan etkin madde

Prasugrel adı verilen ilaç da anti-trombosit olarak kullanılmaktadır [9].



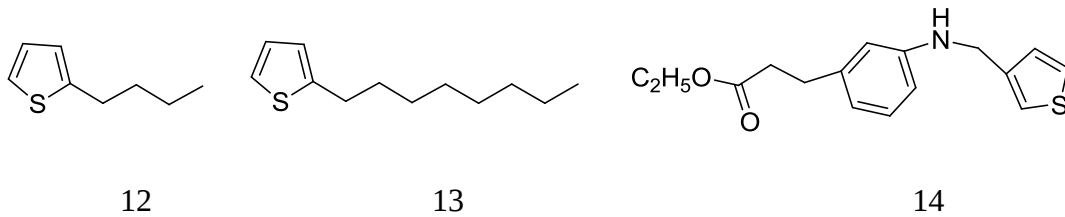
Şekil 2.6. Anti-trombosit etkisi olan prasugrel adlı ilacın etkin maddesi

Antitrombositler (antiplateletler) antiagregan ilaçlardır. Trombus (damar içi pıhtı) oluşumunu engellerler. Antiplatelet ilaçlar, özellikle koroner arter hastalıklarındaki koruyucu etkilerinden dolayı son yıllarda üzerinde çok durulan ve yoğun araştırmalar yapılan bir ilaç grubudur. Bu ilaçların etkin maddesi olan tiklopidin (5-(2-klorobenzil)-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[3,2-c]piridin) (11) Agretik, Ticlid ve Ticlocard isimli ilaçlarda bulunmaktadır [13].



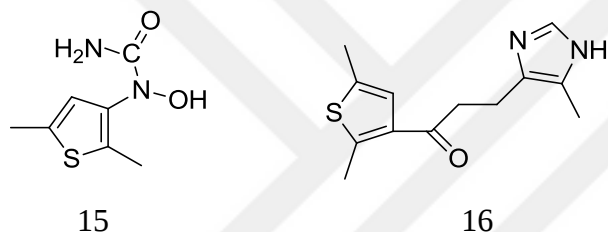
Şekil 2.7. Damar içi pıhtı oluşumunu engelleyen tiklopidin maddesi

İlaç kimyasında tiyofenin ayrıca önemli terapötik özelliğinden yararlanılmaktadır. Birçok tiyofen türevleri kemoterapötik maddeler olarak geliştirilmiştir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. 2-Bütilyotifen (12) bileşiği de anti-kanser ajanların sentezinde hammadde olarak, 2-oktilyotifen (13) bileşiği ise etil 3-(4-((tiyofen-2-ilettil)amino)fenil)propanoat (14) bileşiği gibi anti-aterosklerotik komplekslerin sentezinde öncü olarak kullanılmaktadırlar [3].



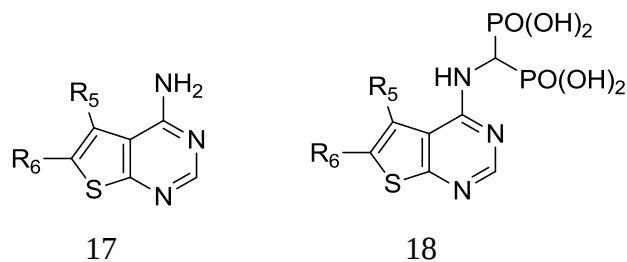
Şekil 2.8. Anti-kanser ajanların (12) ve anti-aterosklerotik ajanların sentezinde (13 ve 14) kullanılan öncül bileşikler

Tiyofen halkası içeren 1-[1-(2,5-dimetiltiyofen-3-il) etil]-1-hidroksiüre (15) bileşiğinin anti-inflamatuvar etkisi olduğu ve yine bir tiyofen halkası içeren 1-(2,5-dimetiltiyofen-3-il)-3-(5-metil-1H-imidazol-4-il) propan-1-on (16) bileşiğinin de serotonin antagonistleri olarak hareket ettiği ve Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanıldığı bulunmuştur [3].



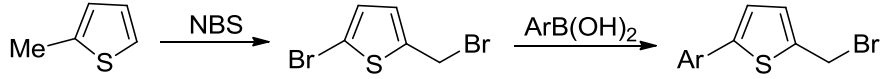
Şekil 2.9. Anti-enflamatuvar (15) ve Alzheimer hastalığının tedavisinde (16) kullanılan öncül bileşikler

Kanser, enflamatuvar, oto bağışıklılık ve nörodejeneratif hastalıkların belirlenmesi ve tedavisinde kullanılan ve üzerlerinde halen çalışılan moleküllerden biri olan tiyopirimidinlerin Alzheimer hastalığının tedavisinde de kullanıldıkları görülmüştür. Bir tiyopirimidin türevi olan tiyopirimidinbifosfat bileşikler Tsantrizos ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. Bu amaçla önce 2-aminotiyofen sentezi yapılmış, daha sonra da 2-aminotiyofenden çok aşamalı olarak tiyeno [2,3-d] pirimidin-4-amin (17)' e dönüştürülmüş ve daha sonra da fosfatlanarak 18 bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiklerin Alzheimer hastalığının tedavisinde etkili oldukları bulunmuştur [10].



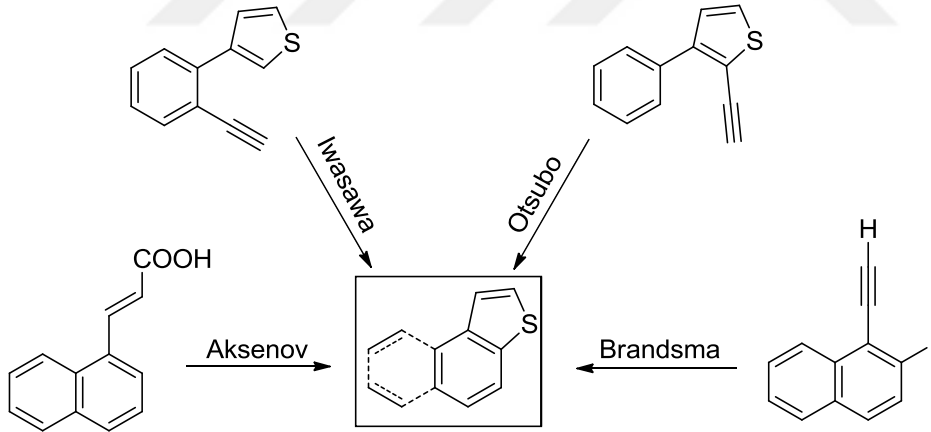
Şekil 2.10. Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılan 17 ve 18 bileşikler

Tiyofenin biyolojik aktivitesinin araştırılması amacıyla Jaafar ve grubunun yaptıkları çalışmada Pd (0) katalizörlüğünde Suzuki reaksiyonu ile 2-bromo-5-(bromometil)tiyofen sentezlenmiştir. Sentezin devamında 2-bromo-5-(bromometil)tiyofen bileşiğinden 2-(bromometil)-5-aril-tiyofen elde edilmiştir. Elde edilen bu 2-(bromometil)-5-aril-tiyofen bileşiği anti-trombotik ve hemolitik etki göstermektedir [26].



Şekil 2.11. Anti-trombotik etki gösteren 2-(bromometil)-5-aril-tiyofen bileşiğinin sentezi

Tiyofen içeren bileşiklerin biyoaktivite özellikleri üzerine yapılan çalışmalardan bazıları da tiyofen bazlı naftotiyofen, naftoditiyofen ve tertiyenobenzen türevlerinin sentezleri olmuştur. Ayrıca elde edilen bu tiyofen bazlı bileşiklerin organik elektronik cihazların yeni uygulamalarda da kullanıldığı bildirilmiştir [11].



Şekil 2.12. Elektronik ve optoelektronik cihazların üretiminde kullanılabilecek olan naftotiyofenin çeşitli yollarla sentezi

Gelişen teknolojik dünyada konjuge moleküllerin önemi daha da artmıştır. Konjuge moleküller olan polimerler de teknolojik dünyada önemli bir yere sahiptir.

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda tekrarlanan molekülün birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Bu sayede elektriksel, mekaniksel, optiksel ve termal özellikleri yönünden polimerler günümüzde ilgi kaynağı olmuştur. Bugüne kadar 20' ye yakın monomer ve binlerce türeyle çok fazla iletken polimer sentezlenmiştir. Polimerler geçmişi çok eskiye dayanan ve geniş kullanım alanı olan makro moleküllerdir. Polimer dünyasındaki en önemli gelişme yalıtkan maddeler olarak bilinen polimerlerin neredeyse bir metal kadar iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olabilmeleri ile ortaya çıkmıştır. 1920 Yılında Staudinger, polimerlerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanan küçük birimlerden meydana geldiğini göstermiştir. Bu kuramın ileri sürülmesini izleyen yıllarda polimer kimyasında büyük gelişmeler olmuştur. İletken polimerler ile ilgili çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1952'de Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir [12].

1970 Yılıının sonuna doğru Heeger, MacDiarmid ve arkadaşları, Hideki Shirakawa ve meslektaşlarının sentez metodunu izleyerek oksitleyici veya indirgeyici reaktifler ile muamele edildiğinde oldukça iletken olan poli-asetileni keşfetmişlerdir. Bu buluş iletken polimerler alanının bir başlangıç noktası olarak kabul edilmiştir. İletken polimerler üzerinde yapmış oldukları bu öncü çalışmaları nedeniyle 2000 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazanmışlardır [12].

İletken polimerlerin zayıf çözünürlük ve mekanik özelliklerini iyileştirmek, kullanım alanlarını artırmak amacıyla konuk materyaller ile kompozitleri hazırlanmaktadır. Kompozit, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. İletken polimer kompozitler günümüzde birçok uygulamada metal malzemelerin yerini almaktadır. Politiyofen, polianilin, polipirol, polifuran gibi iletken polimerlerle hazırlanan kompozitler daha iyi mekanik, termal ve yapısal özelliklere sahip olabilmektedir [14].

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmekteydi. Bunun sebebi, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar

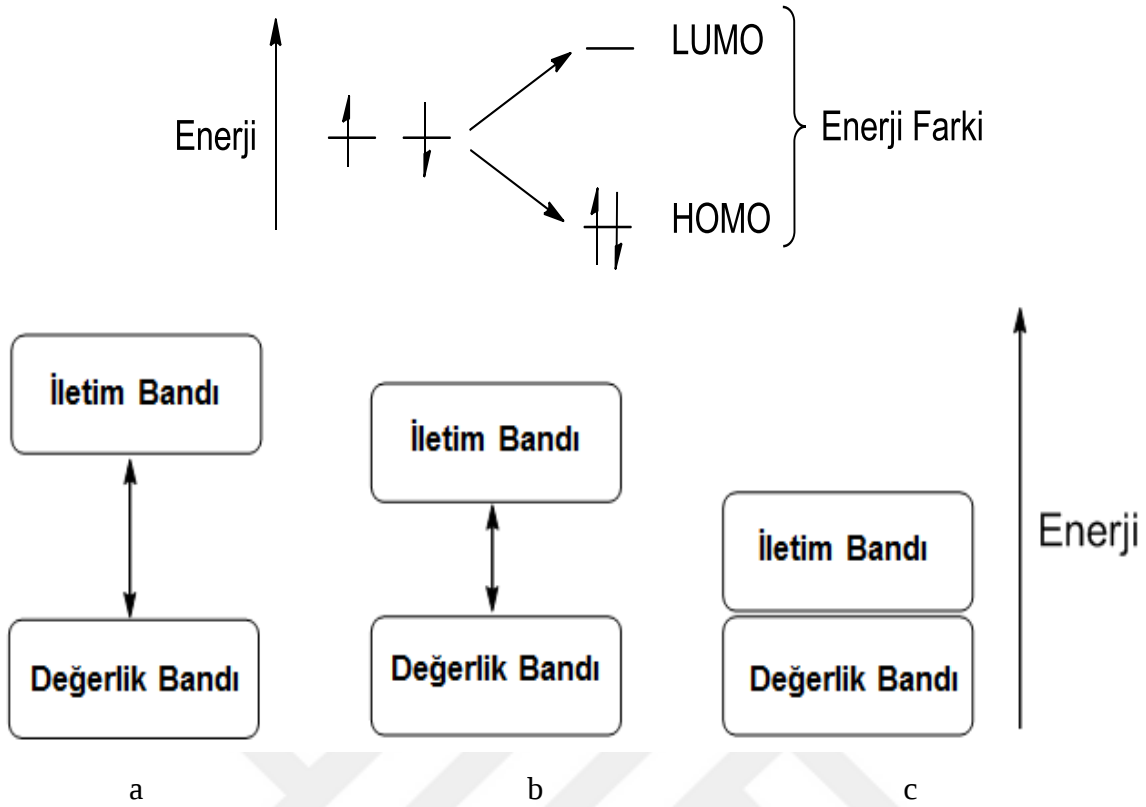
yapabilen iletkenlerdir. Bir karbon atomlu konjuge molekülde π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir.

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemli katıların çekirdeklerinde bulunan elektronlar belli enerji bandlarında dolaşırlar. Her enerji bandı kendisine özgü bir kapasiteye (elektron alabilme yeteneği) sahiptir. Bu bandların dolu ya da boş olmaları elektronların hareket edebilmesi için önemlidir. Moleküler orbital bandları tam boş veya tam dolu olmadığı zaman iletken özellik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu bandlar tam dolu veya boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir [14].

Organik yapılarda π -elektronik sistemine sahip olan konjuge sistemlerin geliştirilmesiyle kimyada iletkenlik alanında yeni bir sınıf ortaya çıkmıştır. Bu maddeler, geleneksel elektrik izolasyonuna sahip organik bileşiklerden farklıdır. π -Elektronları konjuge polimer yapıda zincir boyunca hareket halinde olmaları sebebiyle elektriksel bir iletkenliğe sahip olmuşlardır.

Bir yapının elektriksel iletkenliği band yapısına bağlıdır; enerji farkı (band aralığı), dolu olan değerlik bandı (HOMO) ile boş olan iletim bandı (LUMO) arasındaki farktır. Band aralığı elektronların HOMO ve LUMO arsında taşınması için gerekli olan enerjidir.

Metalik sistemlerde değerlik bandı ile iletim bandı arasında enerji farkı yoktur ve bir örtüşme söz konusudur, yük taşıyıcıları için hareket serbesttir. Yarı iletkenlerde ise bu fark çok azdır ve yük taşıyıcılarının sayısı ısıya bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda iletkenlik düşüktür ve sıcaklık arttığında iletim bandına ulaşan yük taşıyıcılarının sayısı artar. İletken olmayan maddelerde iletim bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı fazladır ve yük taşıyıcıları serbest hareket edemez [15].



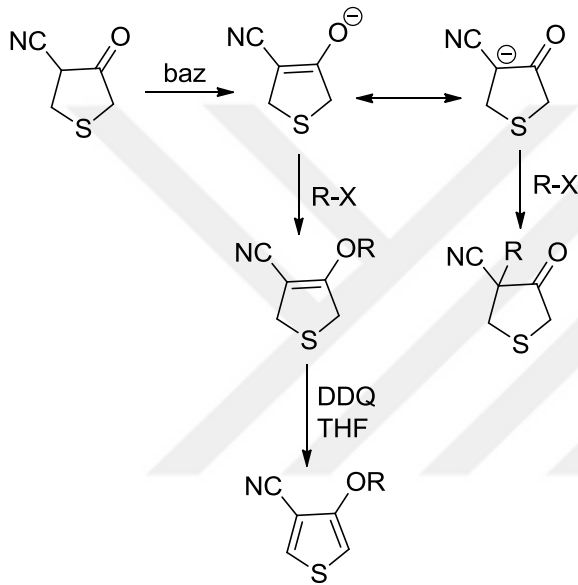
Şekil 2.13. (a) İletken olmayan, (b) yarı iletken, (c) metalik sistem

Polimer boyunca konjugasyon varsa iletkenlik özelliği kazanır. Genelde ‘sentetik metal’ olarak bilinip π -orbital sistemine sahiptir. Böylece elektronlar serbest hareket özelliği kazandığından bazı polimerler elektrik, manyetik ve optik özellikler kazanırlar. İletken polimerlerin en önemli özelliği $C=C$ konjuge bağlarıyla bağlanmalarıdır. Doymuş hidrokarbonlar sp^3 hibriti içeren farklı geometrik yapılarda olabilirler. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan (C-C) tek bağındaki elektronları uyararak fazla enerji gerektirdiğinden bu maddeler yasak bant geçişe sahiptirler ve bu maddeler yalıtıcıdır. sp ve sp^2 içeren bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri olduğundan bu p orbitalindeki elektronların örtüşmesiyle metalik iletkenlik kazanırlar. İletken polimerlerin eldesinde π -elektron konjugasyonu önemli rol oynar [16].

Tiyofen polimerleri yapılarında sahip oldukları konjugasyon sebebiyle iletken özellik gösterebilmekte ve bu özellikleri sayesinde çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlarda yapı taşları olarak kullanılmaktadırlar. Düşük band aralığına sahip konjuge sistemler yıllardır sürdürülen çalışmalar sonucunda ilgi odağı haline gelmiştir. Bandlar arasındaki enerji açığının kapatılması ile yüksek verimlilikte organik güneş hücreleri geliştirilmektedir. Organik metal sentezi ile ilgili çalışmalarda band aralığı enerjisini

düşürmek amacıyla yapıya güçlü elektron verici-alıcı gruplar eklenmektedir. Molekülde bulunan elektron sağlayıcı grubun HOMO enerji düzeyinin yüksek olması istenirken, elektron çeken grubun ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Bu şartlar da güçlü elektron sağlayıcı- elektron çekici gruplar ile sağlanmaktadır.

Frere ve grubunun yaptığı çalışma sonucunda 3-alkoksi-4-siyanotiyofenler elde edilmiştir. Bu bileşikler organik güneş hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla yapı taşları olarak kullanılmaktadırlar [16].



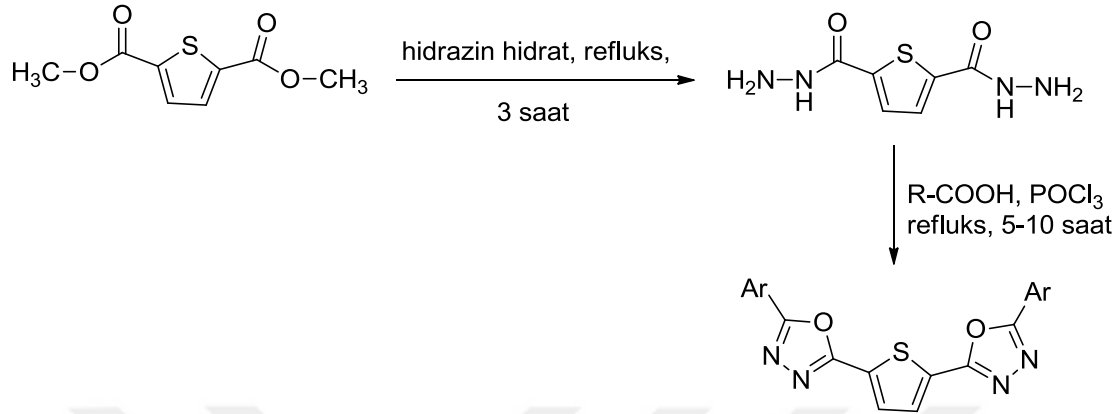
Şekil 2.14. Verici-alıcı sistemleri ve bu sistemlerin genel sentezi

p-Tipi konjuge yapılar yüksek verimlilikte fotoluminesans özellik ve dikkat çekici bir yük taşıyıcılığına sahiptirler. Bu konjuge yapıların konjugasyon derecesi değiştirilerek ya da yapıya kükürt, selenyum, fosfor, azot, oksijen gibi heteroatomlar dahil edilerek fiziksel özellikleri değiştirilebilir.

Fluoren bazlı sistemler de optoelektronik özellik göstermektedir. Bu yapılara benzotiyofen halkaları eklenerek elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu sistemlerin OLED' lerde kullanıldığı görülmektedir.

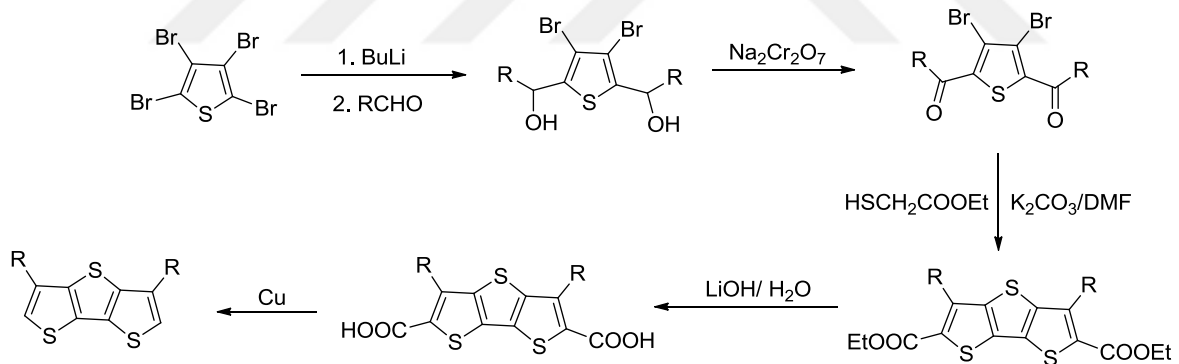
Panchamukhi ve grubunun yaptıkları bir çalışmaya göre 1,3,4-oksadiazol içeren simetrik 2,5-disüstitüe tiyofen türevlerinin sentezi üzerine çalışmalar yapılmış ve yapıya farklı gruplar takılarak farklı emisyon özellikleri görüldüğü bildirilmiştir. Sentezlenen 2-(4-

bifenilil)-5-(4-terbütülfenil)-[1,3,4]oksadiazol bileşiğinin OLED cihazlarında mükemmel bir elektron taşıyıcı olduğu bildirilmiştir [30].



Şekil 2.15. Tiyofen bazlı 2,5-disüstitüe 1,3,4-oksadiazollerin sentezi

3-alkiltiyofenler tiyofen kısmının elektronik ve optik özelliklerinden dolayı organik alan etkili transistörler ve ışık yayan cihazlarda aktif bileşenler olarak kullanılmaktadırlar [31].

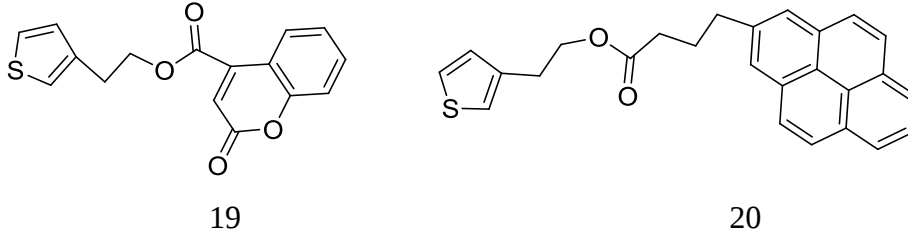


Şekil 2.16. Alkil süstitüentli üçlü halkalı tiyentiyofer sentezi

Abd-El-Aziz ve grubunun yaptıkları bir çalışmada ilk adımları tiyofen içeren naftalen, piren ve kumarin gibi p-tipi elektron birleştirilmesi ile oluşturulan tiyofen türevlerinin monomer birimlerinin floresan özelliklerini incelemek olmuştur. Elde edilen fotofiziksel özellikleri yapının konjuge sistemi ve etkileşimleri hakkında bilgi vermektedir.

Kumarin, piren ve naftalin gibi çeşitli aromatik gruplar içeren bileşikler floresan özellik göstermektedirler. Bu bileşikler aynı zamanda üstün optik özellikleri sayesinde lazer boyalar, doğrusal olmayan optik kromoforlar, floresan beyazlatıcılar, floresan sondaları ve

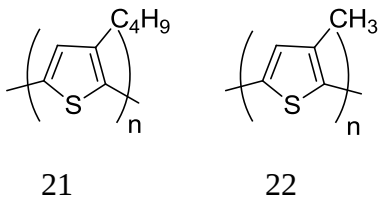
güneş enerjisi kollektörlerinde de kullanılmaktadırlar. Kumarinlerin emisyon kapasiteleri yapılarına tiyofen halkası eklenmesiyle maksimum düzeye çıkmaktadır. Elektrokimyasal aromatik tiyofen türevleri kimyasal floresan özellik gösterirler [17].



Şekil 2.17. Tiyofen halkasına sahip floresan özellik gösteren bileşikler (19 ve 20)

İletken polimerler düşük yoğunlukları, kimyasal aşınmalara karşı dirençli olmaları, üretim kolaylıkları, mekanik dayanım gibi avantajları sebebiyle metallere üstünlük sağlamaktadırlar.

Çevre dostu 3-süstitüe politiyofenin kimyasal sentezi ilk kez 1985 yılında Elsenbaumer ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Bunlar, tiyofen halkasının β -konumuna alkil grubu (metil, etil, n-butil) bağlanmasıyla elde edilmiştir. 3-Alkil politiyofenler (3-n-bütilyofen (21), 3-metilyofen (22)) diğer politiyofenlere göre daha iyi bir çözünürlüğe ve iletkenliğe sahiptirler [15]. Yapılara hidrokarbon takılmasıyla organik çözücülerdeki çözünürlük artırılmıştır.



Şekil 2.18. İletken özellikleri iyi olan bazı 3-alkil politiyofenler

İletken polimerler örneğin, polianilin, polipirol, politiyofen, polikarbazol, polifenol ve poliindol toksik olmayan özellikleri, kolay ayarlanabilir iletken özellikleri, basit ve ekonomik üretim yöntemlerinden dolayı endüstride yoğun bir çalışma alanına sahiptirler. Piller, sensörler, süper kapasitörler, elektromanyetik ve elektrokromik cihazların pratik uygulamalarında ilgi çekici moleküllerdir. Tiyofen polimerleri uygun koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenmektedir.

Oligomerler ise polimerlerden daha kısa organik makromoleküllerdir. Ucuz üretim, kolay işleme ve mekanik esneklik özellikleri sebebiyle birçok uygulamada polimerlerden daha cazip avantajlar sağlamaktadırlar. Ayrıca oligomerlerin çözücü içindeki çözünürlüğü polimerlere göre daha iyidir [12].

Poli ve oligo- α -tiyofen türevleri biyolojik çalışmalar, elektronik yarı iletken malzemeler, uzun sıralı molekül çalışmaları için önemli bileşiklerdir.

Konjuge oligomerler organik alan etkili transistörler (OFET), organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik güneş pilleri gibi ince film etkili cihazların imal edilmesinde geniş bir alanda düşük maliyetlerle kullanılmışlardır. Gelecekte elektronik cihazların temel bileşenlerinden olacak olan yarı iletken organik ince film transistörlerinin (TFT) sentezi birkaç farklı yolla gerçekleştirilmiştir. Organik yarı iletkenlerin yük taşıma kapasiteleri oligomer birimlerinin π - π istiflenme derecelerine bağlıdır. Bu istiflenme derecesini yükseltmek için oligomer birimleri yüz yüze olacak şekilde örtüşmeye uğrarlar.

Düşük maliyetli, hafif ve esnek olmaları sebebiyle çözünür yarı iletken malzemeler elektronik cihazların imali için önemlidir. Organik alan etkili transistörler bu gibi alanlarda oldukça önemli bir yere sahiptirler. Organik yarı iletkenler konjuge sistemlerden hazırlanmaktadırlar. Bunun için taşıma kapasitesi yüksek organik yarı iletkenlerin hazırlanması için yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Çalışmalar politiyofen ve oligotiyofen türevlerinin sentetik olarak elde edilmeleri üzerine devam etmektedir [19].

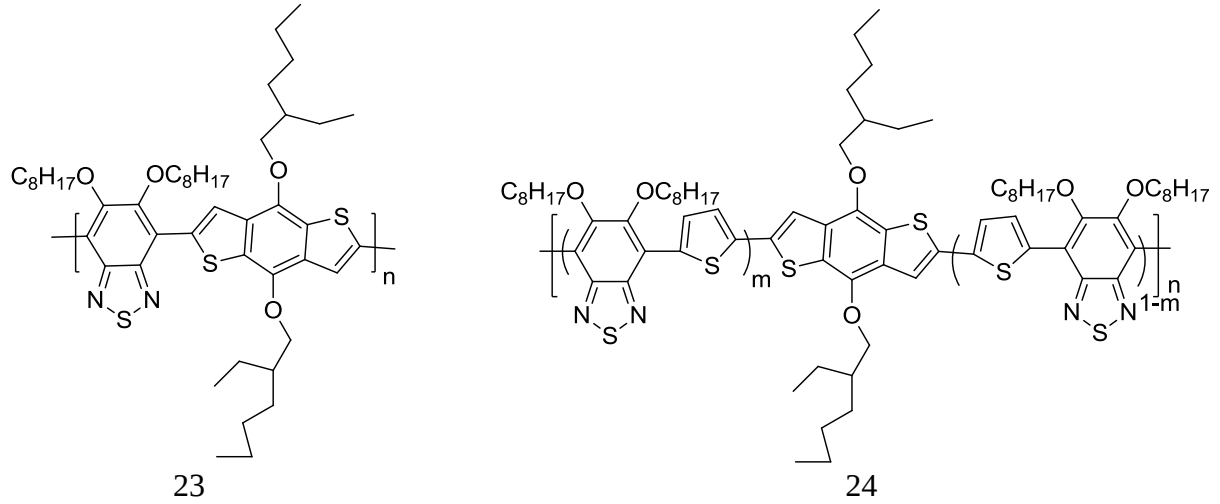
Fotokromik malzemeler umut verici potansiyel özellikleri nedeniyle optik bellek ve devre cihazlarında kullanılmaları açısından da büyük ilgi görmektedirler. Bu özellikleri sebebiyle fotokromik malzemeler, optoelektronik malzeme bilimi ve bilgi teknolojilerinin geliştirilmesi için önemli malzemeler haline gelmişlerdir. Fotokromik malzemeler konjuge yapıda olduklarından dolayı bu ihtiyacı karşılayabilecek düzeydedir, çünkü konjuge sistemlerde elektrik akımı iletilirken konjuge olmayan sistemlerde elektriksel bir akım söz konusu değildir. Böylece optoelektronik cihazlarda anahtar görevi yapan yapılar olarak kullanım alanına sahip olabilmektedirler. Optik belleklerde fotokromik malzemelerin kullanımlarının bir diğer avantajı da cihaza zarar vermeden okuma yeteneğine sahip olmalarıdır. Bu nedenle verilere daha az zarar veren ve verilere ulaşmayı sağlayan yeni bileşikler elde edilmeye çalışılmaktadır [19].

Son yıllarda polimer güneş pilleri (PSC) esnek olmaları, işleme kolaylıkları ve düşük maliyetleri sebebiyle ilgi çekmektedirler.

Elektron verici-alıcı sistemlerine sahip konjuge polimerler güneş pilleri gibi cihazlarda aktif tabaka olarak kabul edilmektedirler. C_{70} türevli ve elektron verici gruplar içeren benzoditiyofen bazlı eşlenik polimerler bu tür cihazlarda kullanılmaktadır. Elektron verici malzeme olarak geliştirilen birleşik polimerlerin genellikle organik çözücüler içinde iyi bir çözünürlüğe sahip, iyi hareket kabiliyetine sahip yan zincirler taşıyan polimerler olması gerekmektedir. Polimer birimlerinin zincir uzunlukları, yapılarında bulunan alkoksil veya alkil gruplarının pozisyonları, molekül ağırlığı, konjuge polimerlerin enerji düzeyi, çözünürlük açısından önemlidir ve bu da cihazların fotovoltaiik performansını etkilemektedir [20].

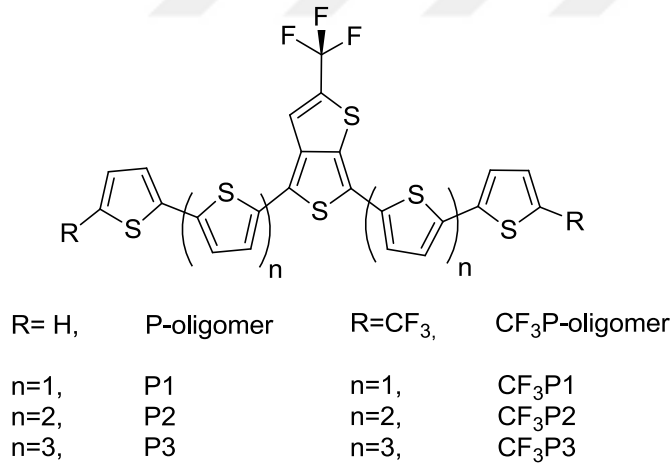
Ding ve arkadaşlarının çalışmasında düşük sterik engelli oktiloksi zinciri bulunan poli(2-{5-[5,6-bis(oktiloksi)-4-(tiyofen-2-il)benzo(c)(1,2,5)tiyadiazol-7-il]tiyofen-2-il}-4,8-di(2-etilhekziloksil)-benzo(1,2-b:3,4-b)ditiyofen) elde edilmiştir. Sonuçlar 5,6-dioktiloksibenzotiyadiazol bileşiğinin fotovoltaiik malzemelerin yapısında kullanılabilecek iyi elektron çekici iyi çözünür bir bileşik olduğunu göstermiştir [20].

Politiyofen ve türevleri ışık yayan diyotlar, alan etkili transistörler gibi geniş uygulamalarda aktif malzemeler olarak incelenmişlerdir ve diğer konjuge polimerlerle kıyaslandığında nispeten daha yüksek elektron taşıma kapasitesine sahip oldukları bilinmektedir. Tiyofen birimli polimerlerin optoelektronik özelliklerinin ayarlanabilmesi de çok önemlidir. Fotovoltaiik uygulamalarda polimerlerin termal, optik ve elektronik özelliklerinin üzerindeki tiyofen birimlerinin etkisini araştırmak amacıyla bileşiğin 5,6-dioktiloksibenzotiyadiazol (DOBT) kısmına tiyofen birimleri takılmıştır. Bu amaçla tiyofen biriminin takılı olmadığı poli{4,7-[5,6-bis(oktiloksi)]benzo(c)(1,2,5)tiyadiazol-*alt*-4,8-di(2-etilhekziloksil)benzo[1,2-b:3,4b]ditiyofen}(23), bir tiyofen birimli 4-(5-(8-((2-etilhekziloksil)-6-metil-4-(oktan-3-iloksi) benzo [1,2-b:4,5-b'] ditiyofen-2-il) tiyofen-2-il)-7-(5-metiltiyofen-2-il)-5,6 bis(oktiloksi) benzo [c] [1,2,5] tiyadiazol (24) bileşiği ve iki tiyofen halkası içeren 7,7'-(5,5'-(4-((2-ethylhekzil) oksi)-8-(heptan-3-iloksi) benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-2,6-diil) bis (tiyofen-5,2-diil)) bis (4-metil-5,6-bis(oktiloksi) benzo[c] [1,2,5] tiyadiazol) bileşiği sentezlenmiştir. Bu çalışmada tiyofen birimlerinin eklenmesiyle boşluk mobilitelerinin arttığı gözlenmiştir [20].



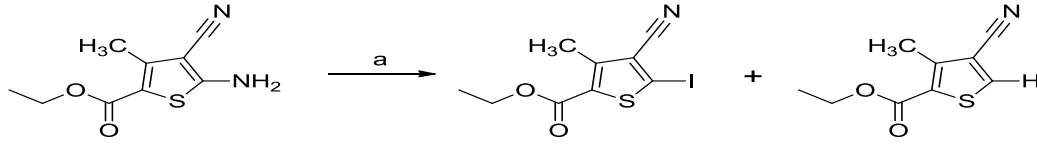
Şekil 2.19. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan polimerler

Wei ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmaya göre π -konjuge polimerlere elektron çekici veya elektron verici grupların eklenmesi ya da çıkarılmasıyla elektronik özellikleri ayarlanabileceği gösterilmiştir. Tiyofen sistemine floro ve triflorometil gibi elektron çekici grupların eklenmesiyle yük transferinin dengeye ulaştığı görülmüştür [21].



Şekil 2.20. Elektron çekici gruplar eklenmiş tiyofen sistemi

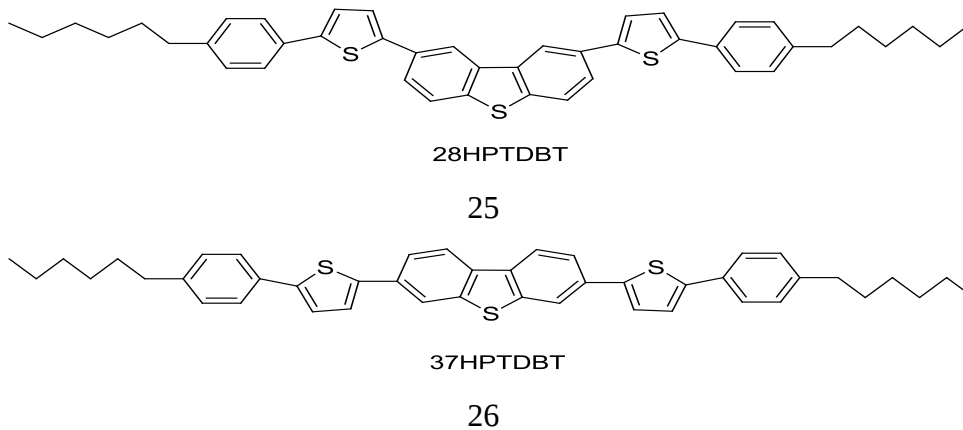
Oligotiyofenlerin çevresel ve termal kararlılıkları ve işlevselliklerinin geniş olması, elektronik ve optik malzemelerin yapımında kullanılmalarını daha da cazip hale getirmektedir. Puterova ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre 2-aminotiyofen türevlerini sentezlenmiştir. Bu 2-aminotiyofen türevleri elektronik ve optik özellikler gösterebilecek polimerik yapıların entegre edilmesi için de kullanılabilirler [23].



Şekil 2.21. Polimerik yapı oluşturabilecek 2-aminotiyofen türevlerinin sentez tepkimesi

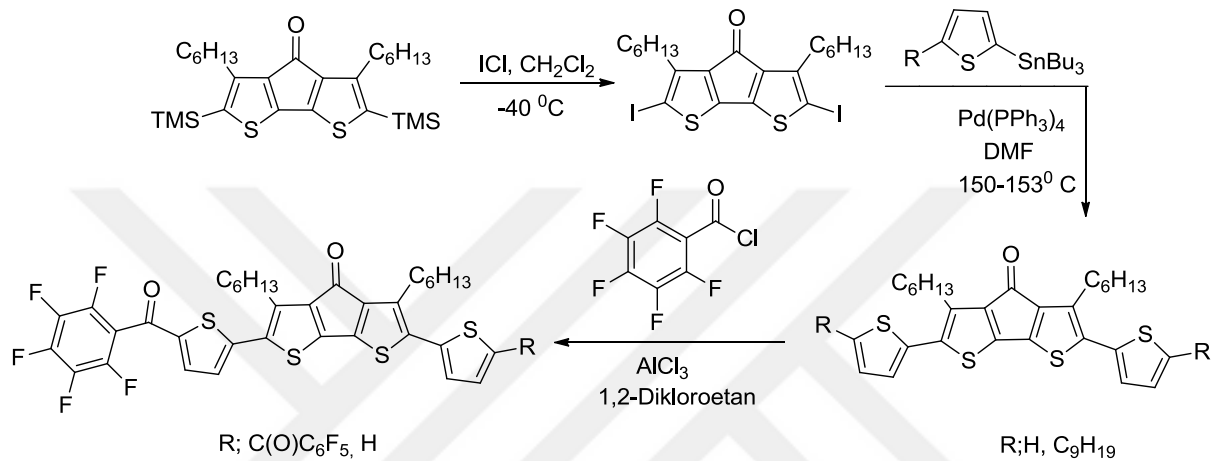
Düzenli sıralı poli(3-heksiltiyofen) polimerik yarı iletkenler arasında en iyi çözünürlüğe sahiptir ve bu özelliği sayesinde TFT'lerin üretiminde yarı iletken malzeme olarak kullanılmaktadır. Ancak oluşan safsızlıklar sebebiyle TFT'lerde kullanılan poli(3-heksiltiyofen)'in sistemdeki açma-kapama kapasitesi düşmektedir. Tiyofen türevleri bu sorunu ortadan kaldırmaktadır. Yüksek açma-kapama kapasitesine sahip oligotiyofenler yüksek saflıkta çeşitli bağlanma reaksiyonları ile sentezlenir. Beş veya daha fazla halkalı oligotiyofenlerin çözünürlüğü düşüktür, bu sebeple bu bileşiklerin saflaştırılması uzun zaman alır. Bu nedenle çözülebilir oligotiyofenlerin sentezi büyük alanlarda kullanım için gereklidir ve elektronik uygulamalar için de yüksek ölçüde saf bileşiklerin elde edilmesi önemlidir. Oligotiyofenlerin çözünürlüğünü artırmak için tiyofen halkaları üzerinde bulunan alkil zincirlerinin sayısı ile ilgili düzenlemeler yapılmıştır. Orta halkalarda bulunan alkil zincirleri büyük ölçüde çözünürlüğü artırırken sterik engel oluşturan alkil zincirleri yapının çözünürlüğünü azaltmaktadır. Çözünürlüğü artırmak için diğer bir alternatif çözüm de halkaya hidroksi, karboksil, fosfat esterleri gibi polar fonksiyonel gruplar takmaktır. Ne yazık ki sentetik olarak hazırlanan oligotiyofenler ve politiyofenlere polar grupların takılması zordur.

28HPTDBT (25) ve 37HPTDBT (26) fenilen/ tiyofen oligomerleri yüksek yük taşıma kapasiteli ve iyi birer yarı iletken olarak sentezlenmişlerdir [18].



Şekil 2.22. Fenilen- tiyofen oligomer türevlerinin molekül yapıları

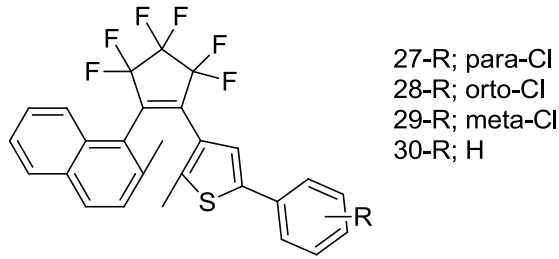
Marder ve grubunun yaptığı bir çalışmaya göre trialkilsilil takılmış dikarbonil köprülü ditiyofenler ve ditiyazol sentezi yapılmıştır. Bu trisiklik yapının OFET' lerde yarı iletken bileşik olarak kullanılabilecek büyük elektron afinitelerine sahip olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada bu yapılara takılmış halojenür ve aril gruplarının etkileri araştırılmıştır. Bu pentaflorobenzoil sistemine tiyofen birimleri eklenerek konjugasyon ile elektronik, optik ve elektrokimyasal özellikleri bildirilmiştir [23].



Şekil 2.23. 2,6-Bis-(tiyofen-2-il)-3,5-di-n-heksil-siklopenta [2,1-b;3,4-b0]ditiyofen-4-on bileşiğinin sentezi

Heterohalkalı aril grupları ile diarietenlerin yüksek reaktivitesi ve termal kararlılıkları sebebiyle bu bileşikler pratik uygulamalarda umut verici adaylar haline gelmişlerdir. Son yıllarda çalışmalar optoelektronik diarieten türevleri üzerine yoğunlaşmıştır ve bu yapıların fotokromik etkileri olduğu gözlenmiştir. Diarietenlerin fotokromik etkileri yapıda bulunan elektron verici-alıcı sistemlerine bağlıdır. Yapıya bağlı tiyofen ve benzotiyofen termal kararlılığı sağlamaktadır.

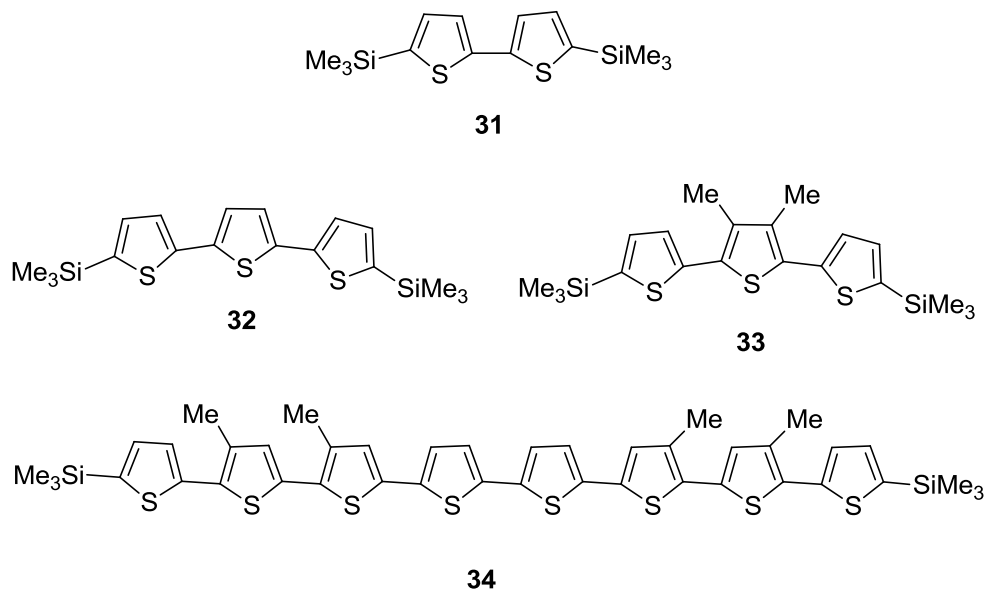
Pu ve arkadaşları da fotokromik özellikler gösterebilecek tiyofen halkası içeren heterohalkalıaril türevlerinden 1-(2- metil-1-naftil)-2-[2-metil-5-(4-klorofenil)-3-tiyenil] perflorosiklopenten (27), 1-(2-metil-1-naftil)-2-[2- metil-5-(3-klorofenil)-3-tiyenil] perflorosiklopenten (28), 1-(2-metil-1-naftil)-2-[2-metil-5-(2-klorofenil)-3- tiyenil] perflorosiklopentil (29) ve 1-(2-metil-1-naftil)-2-(2-metil-5- fenil-3-tiyenil)perflorosiklopenten (30) bileşiklerinin sentezini yapmışlardır [19].



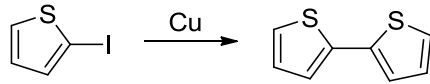
Şekil 2.24. Fotokromik özellik gösteren diaril eten yapısı

Tiyofen halkasına takılı büyük olmayan süstitüentler oligotiyofen türevlerinin yetersiz çözünürlük özellikleri göstermelerine sebep olurlar. Çözünürlük özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Poli- α -tiyofen elektronik açıdan bakıldığında mükemmel yarı iletken özellik gösteren bir materyaldir. Poli- α -tiyofen sert bir yapıda olduğu için işlenebilir özellikte değildir, poli(3-alkil- α -tiyofen) ise iyi çözünür özellikte ve bağlı grubu bulunmayan türevlerine benzer şekilde iyi bir iletkenlik gösterir.

Tour ve grubunun yaptığı bir çalışmada monomer birimlerinden oluşan oktomer oligo- α -tiyofenlerin çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Monomer, dimer, trimer ve daha uzun homologlardaki trimetilsilil gruplarının yanı sıra simetrik olarak bağlanmış metil grupları tiyofen sistemlerinin çözünürlüğünü artırdığını gözlemlemişlerdir [24].

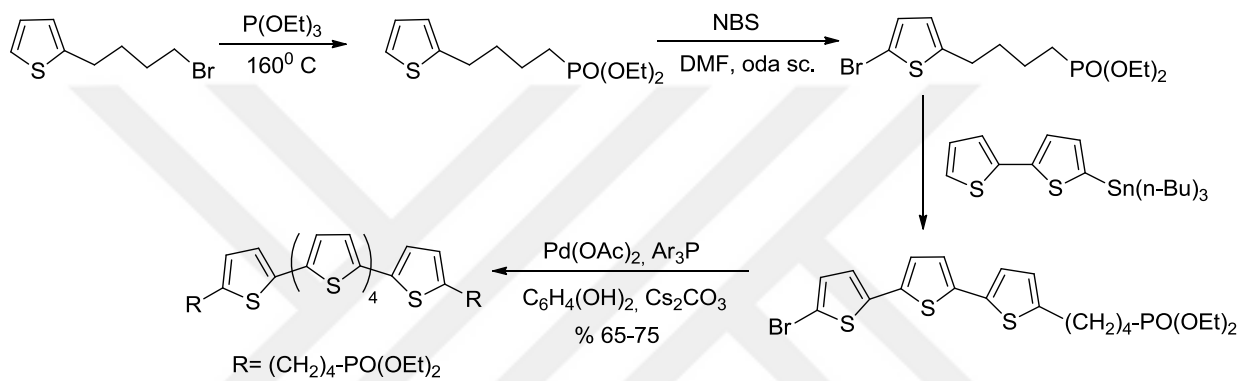


Şekil 2.25. Yapılarına bağlı gruplarla çözünürlük ve iletken özellikleri geliştirilmiş polimer yapılar



Şekil 2.28. Ullmann tepkimesi

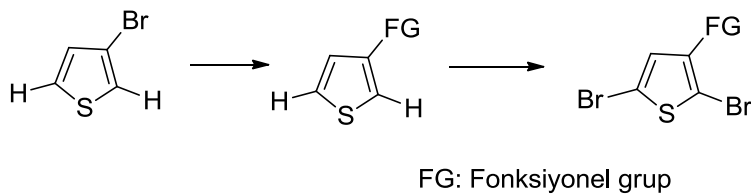
Afzali ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada çözünür politiyofen türevlerinin sentezinde Ullmann reaksiyonu ile α -bromotertiyofen türevleri elde edilmiştir. Bu tepkime fonksiyonel grupların istisnai bir şekilde birleşmesine izin verir. Bu çalışmada yüksek çözünürlükte yarı iletken moleküller sentezi yapılmıştır [25].



Şekil 2.29. Ullmann tepkimesi ile bromotertiyofen sentezi

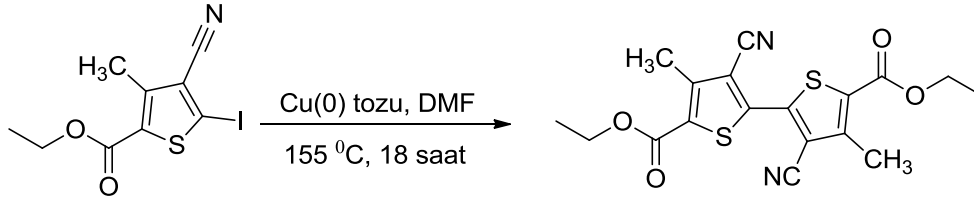
3-Süstitüe tiyofenler politiyofenlerin eldesinde de monomer olarak uygulama alanlarına sahiptirler. Polimer yapısında bulunan fonksiyonel grupların kimyasal ve elektronik özelliklerinin iyi biliniyor olması gerekir. 3-Süstitüe tiyofenler kontrollü bir şekilde elde edilebilmektedir.

Yamamoto ve arkadaşları Ni (0) varlığında polimerizasyon öncülü olan 2,5-dihalotiyofenlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir [27]. 3-Süstitüe 2,5-dibromotiyofen bileşiği politiyofen sentezinin öncü bileşiğidir.



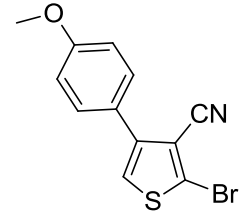
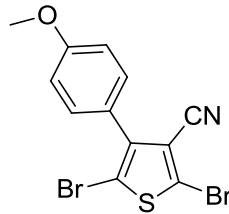
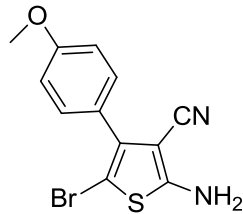
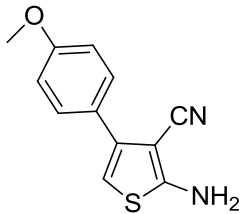
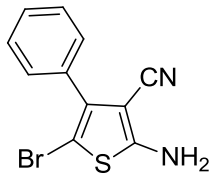
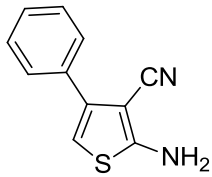
Şekil 2.30. Politiyofen sentezinin öncü bileşiklerinin eldesi

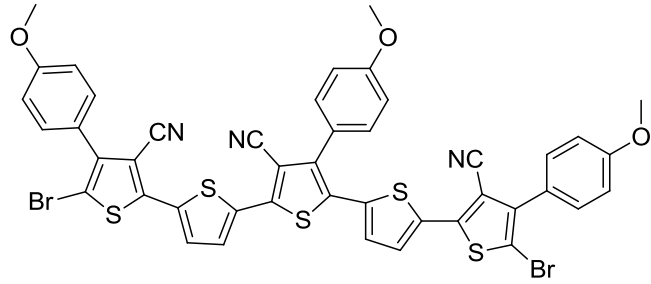
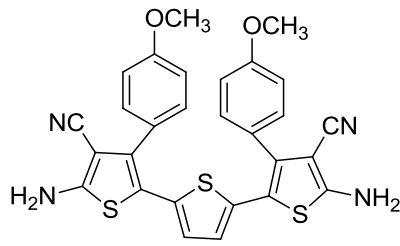
Oligotiyofen ve öncüllerinin sentezinde kullanışlı olan bir başka yöntem de Stille tepkimesidir. Bu yöntem, kalaylı tiyofen bileşiği ile halojenürlü tiyofen bileşiğinin Pd katalizörlüğünde birleşmesi tepkimelerine dayanır [22].



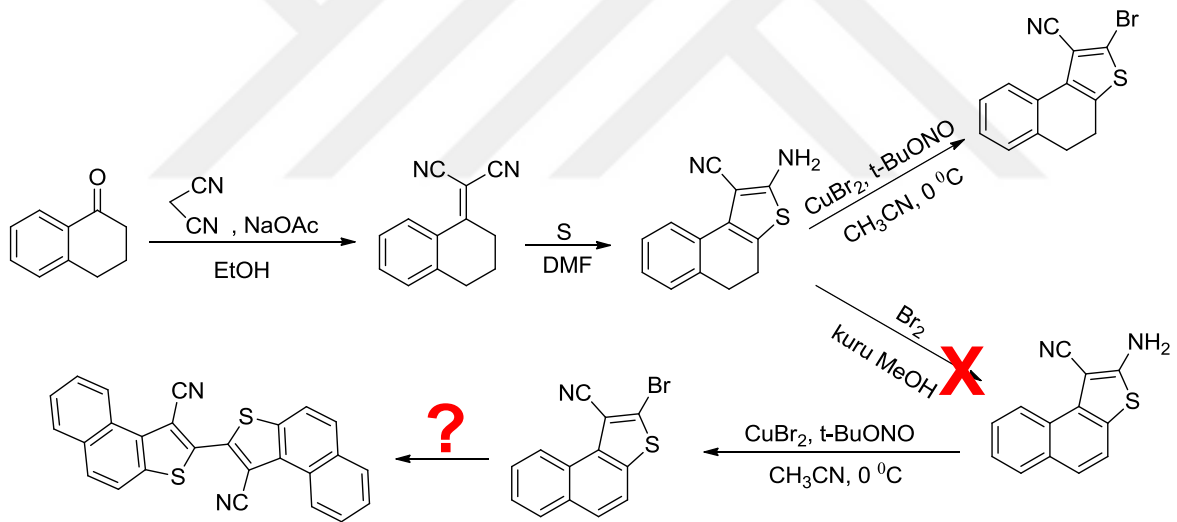
Şekil 2.31. Dietil 3,3'-disiyano-4,4'-dimetil-[2,2'-bitiyofen]-5,5'-dikarboksilat bileşiğinin Stille yöntemiyle sentez tepkimesi

Bu tez çalışmasındaki amacımız iletken özellik gösterebilecek oligotiyofen ve oligotiyofen öncü bileşiklerinin sentezini yapmaktır. Yapısında elektron sağlayıcı ve elektron çekici gruplar bulunan 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin amino fonksiyonel grubunun bir broma dönüştürülmesi ile yeni oligotiyofen öncü bileşiklerinin sentezi amaçlanmıştır. Bir başka işlem olarak da tiyofen halkasının boş kısmı olan 5-konumuna brom bağlanarak, 2- ve 5- konumlarından kenetleme çalışmaları tasarlanmıştır. Bu elde edilen bileşikler oligotiyofen bileşikleri olmakla beraber ayrıca oligotiyofen öncü bileşikleri özelliği taşımaktadır.



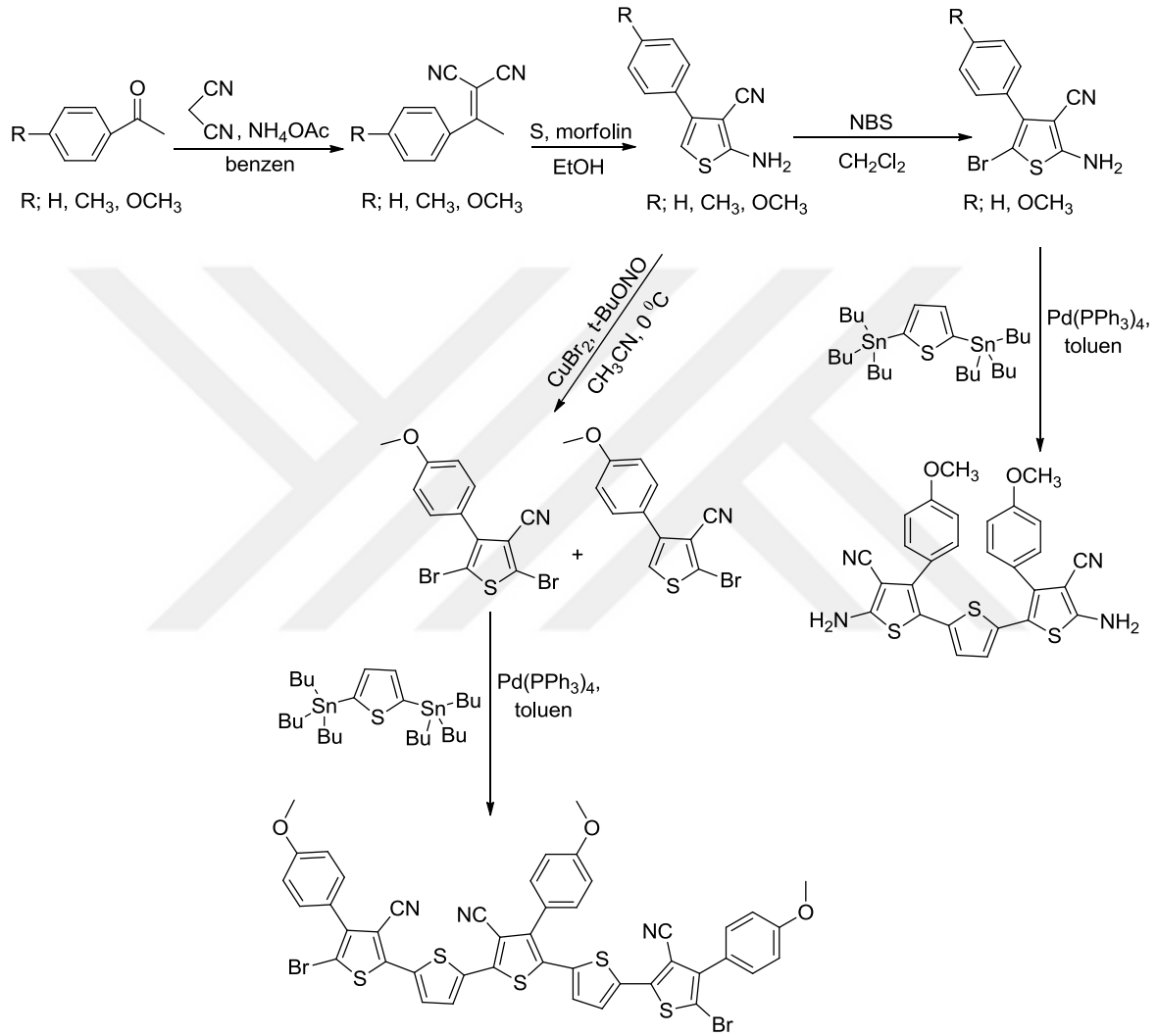


Bu tez çalışmasında iletken özellik gösterebilecek oligotiyofen monomerlerinin sentez denemeleri yapılmıştır. Bu amaçla ilk önce α -tetralon bileşiğinden krotonitril türevinin sentezi yapılmıştır. Daha sonra bu krotonitril bileşiğinden Gewald yöntemi ile 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiğini aromatikleştirme çalışmaları yapılmış, başka bir işlem olarak da 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiğinin amino kısmının bromlanması işlemi uygulanmıştır.



İkinci aşamada yine yarı iletken özellik gösterebilecek oligomer birimlerinin sentezleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla asetofenon, 4-metilasetofenon ve 4-metoksiasetofenon bileşiklerinden krotonitril tiyofen bileşiklerinin sentezi yapılmıştır. Daha sonra bu krotonitril bileşiklerinden Gewald yöntemi ile 2-amino-3-siyanotiyofen bileşikleri sentezlenmiştir. Bu 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin de CuBr_2 varlığında amino kısmından bromlanarak 2-bromo-3-siyanotiyofen ve 2,5-dibromo-3-siyanotiyofen bileşikleri elde edilmiştir. Başka bir bromlama işlemi olarak NBS ile tiyofen halkalarının 5-konumlarından bromlama çalışmaları yapılmış ve 2-amino-5-bromo-3-siyanotiyofen

bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen 2,5-dibromo-3-siyanotiyofen ve 2-amino-5-bromo-3-siyanotiyofen bileşikleri ile iletken özellik gösterebilecek oligotiyofen türevleri elde edilmek üzere kenetleme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin ve çalışmalarımızın genel özeti aşağıda görülmektedir.





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

α - Tetralon, asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-metoksiasetofenon, malononitril, morfolin, kükürt, NaOAc, EtOH, HCl (seyreltik), NH_4OAc , benzen, eter, sodyum sülfat (Na_2SO_4), DMF, Et_3N , MeOH, Br_2 , CuBr_2 , CH_3CN , doygun $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ çözeltisi, EtOAc, hegzan, izopentilnitrit, CHCl_3 , N-bromosüksinimit (NBS), CH_2Cl_2 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, aseton.

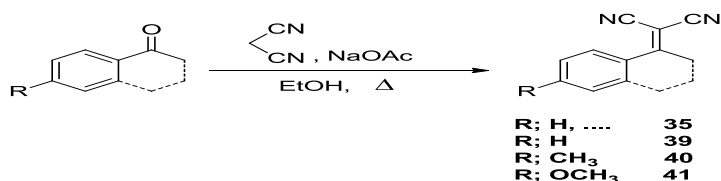
3.2. Kullanılan Cihazlar

- ^1H -NMR spektrumları 300 MHz cihazı ile alındı.
- ^{13}C -NMR-APT spektrumları 75 MHz cihazı ile alındı.
- FT-IR spektrumları Mattson- 1000 FT-IR cihazı ile alındı.
- Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallenkampt cihazı ile tayin edilmiştir.
- Kütle analizi Waters Lct Premier XE oa-TOF Mass Snectrometer cihazı ile yapılmıştır.
- LECO CHNS-932 Elementel Analiz cihazı ile element analizi yapılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Krotonitril bileşiklerinin sentezi

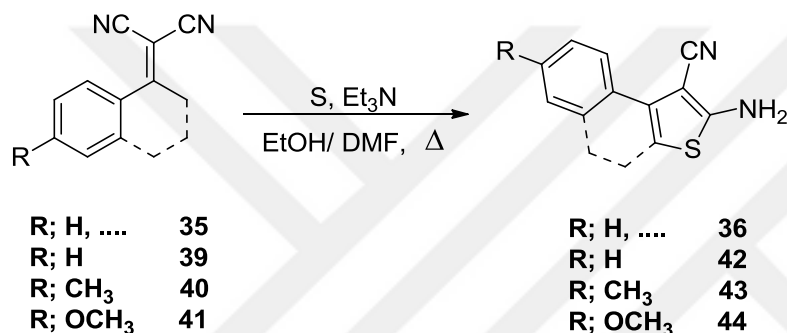
α -Tetralon, asetofenon, 4-metilasetofenon ve 4-metoksiasetofenon'un malononitril ve sodyum asetat varlığında etanol içindeki tepkimesi sonucunda ariliden malononitril bileşikleri 2-(3,4-dihidronaftalen-1(2H)-iliden)malononitril (35), 2-(1-feniletiden)malononitril (39), 2-(1-(*p*-tolil)etiliden)malononitril (40) ve 2-(1-(4-metoksifenil)etiliden)malononitril (41) elde edilmiştir.



Şekil 3.1. α -Tetralon, asetofenon, 4-metilasetofenon ve 4-metoksiasetofenon' dan krotonitril (35, 39, 40 ve 41) bileşiklerinin eldeleri

3.3.2. Gewald Tepkimesi ile 2-amino-3-siyanotiyofen bileşiklerinin sentezi

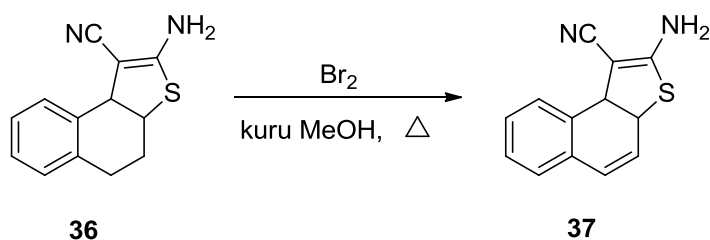
2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-iliden)malononitril (35) bileşiğinin kükürt ile DMF içindeki tepkimesi sonucunda 2-amino-4,5-dihidronafto [2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiği sentezlenmiştir. 2-(1-Feniletilden)malononitril (39), 2-(1-(*p*-tolil)etiliden)malononitril (40) ve 2-(1-(4-metoksifenil)etiliden)malononitril (41) bileşiklerinin susuz etanol içinde elementel kükürt ve Et₃N ile tepkimesinden 2-amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42), 2-amino-4-(*p*-tolil) tiyofen-3-karbonitril (43) ve 2-amino-4- (4-metoksifenil) tiyofen-3-karbonitril (44) bileşikleri sentezlenmiştir.



Şekil 3.2. Krotonitril (35, 39, 40 ve 41) bileşiklerinden 2-amino-3-siyanotiyofen (36, 42, 43 ve 44) bileşiklerinin eldesi

3.3.3. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin aromatlştırma tepkimesi

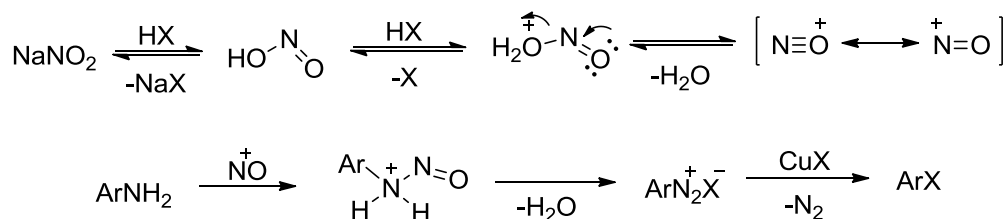
2-Amino-4,5-dihidronafto [2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin brom varlığında kuru metanol içindeki tepkimesi sonucu 2-aminonafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiği sentezlenmiştir.



Şekil 3.3. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinden 2-aminonafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiğinin eldesi

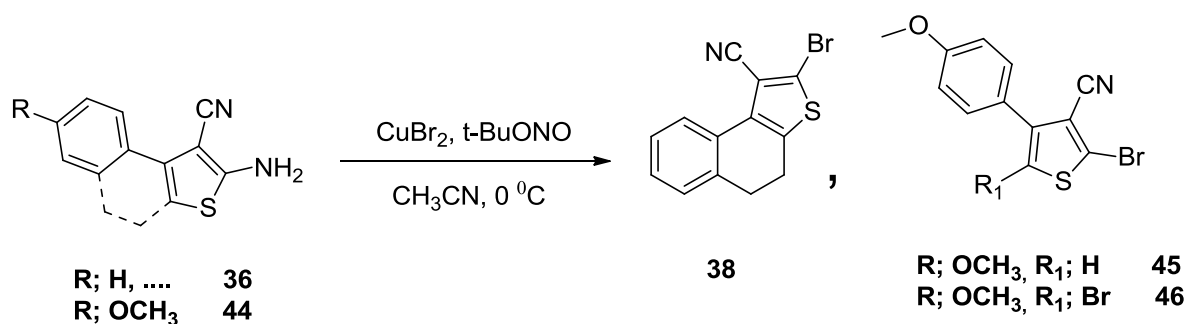
3.3.4. Sandmeyer yöntemi ile bromlama tepkimesi

Tepkime genellikle Cu (I)' in tuzları ile katalize edilen diazonyum tuzunun hazırlanması ve ardından da aromatik amino grubunun bir nükleofil ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir [29].



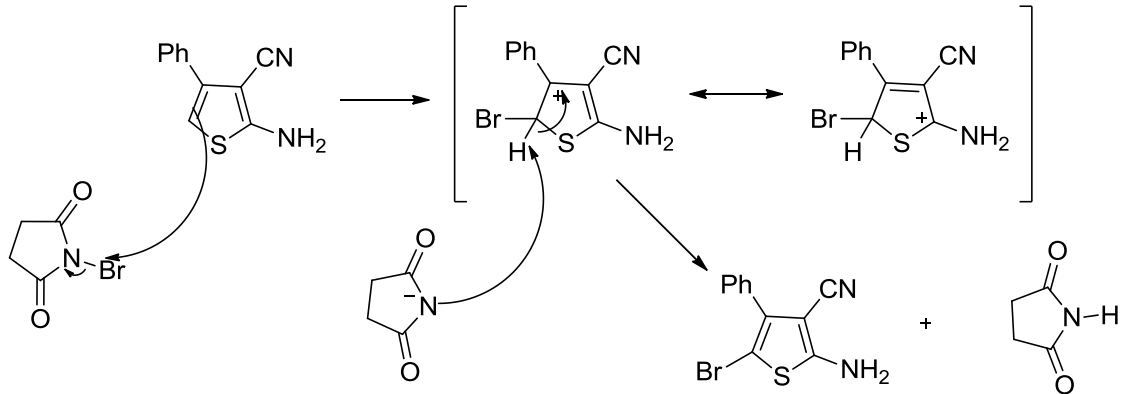
Şekil 3.4. Sandmeyer tepkimesi mekanizması

2-Amino-4,5-dihidronafto [2,1-b] tiyofen-1-karbonitril (36) ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiklerinin CuBr₂ ile ter-bütilnitrit varlığında 0 °C' de CH₃CN içindeki tepkimeleri sonucunda 2-bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38), 2-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşikleri elde edilmiştir.



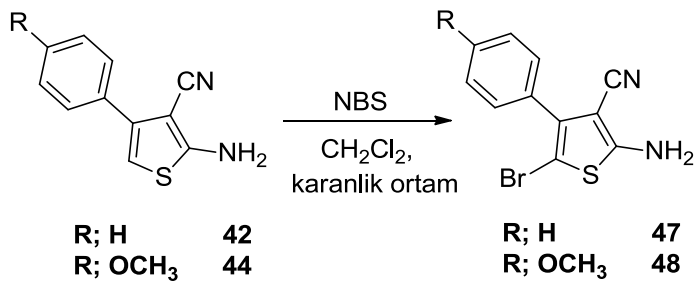
Şekil 3.5. 2-Amino-3-siyanotiyofen (36 ve 44) bileşiklerinden 2-bromo-3-siyanotiyofen (38 ve 45) bileşiklerinin ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin eldesi

3.3.5. NBS ile bromlama tepkimesi



Şekil 3.6. Nükleer bromlama tepkime mekanizması

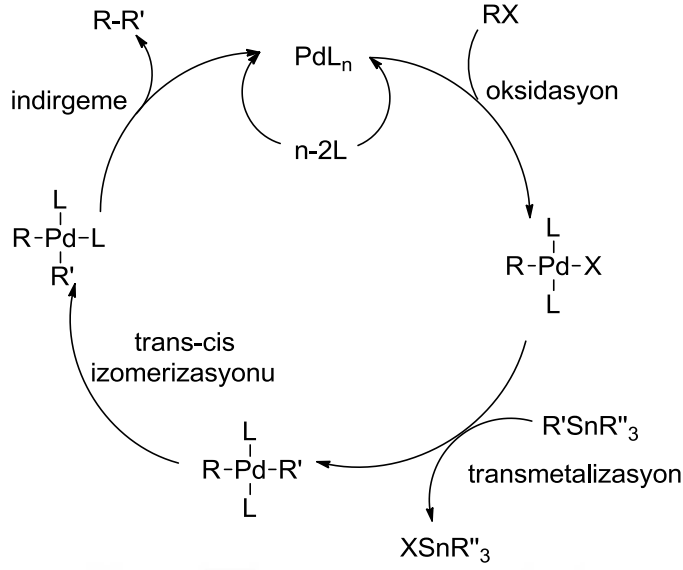
2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) ve 2-amino-4-(4-metoksifenil) tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiklerinin NBS varlığında diklorometan içinde karanlıkta 5-konumlarından bromlanmaları sonucunda 2-amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) ve 2-amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.7. 2-Amino-3-siyanotiyofen (42 ve 44) bileşiklerinden 5-bromo-2-amino-3-siyanotiyofen (47 ve 48) bileşiklerinin eldesi

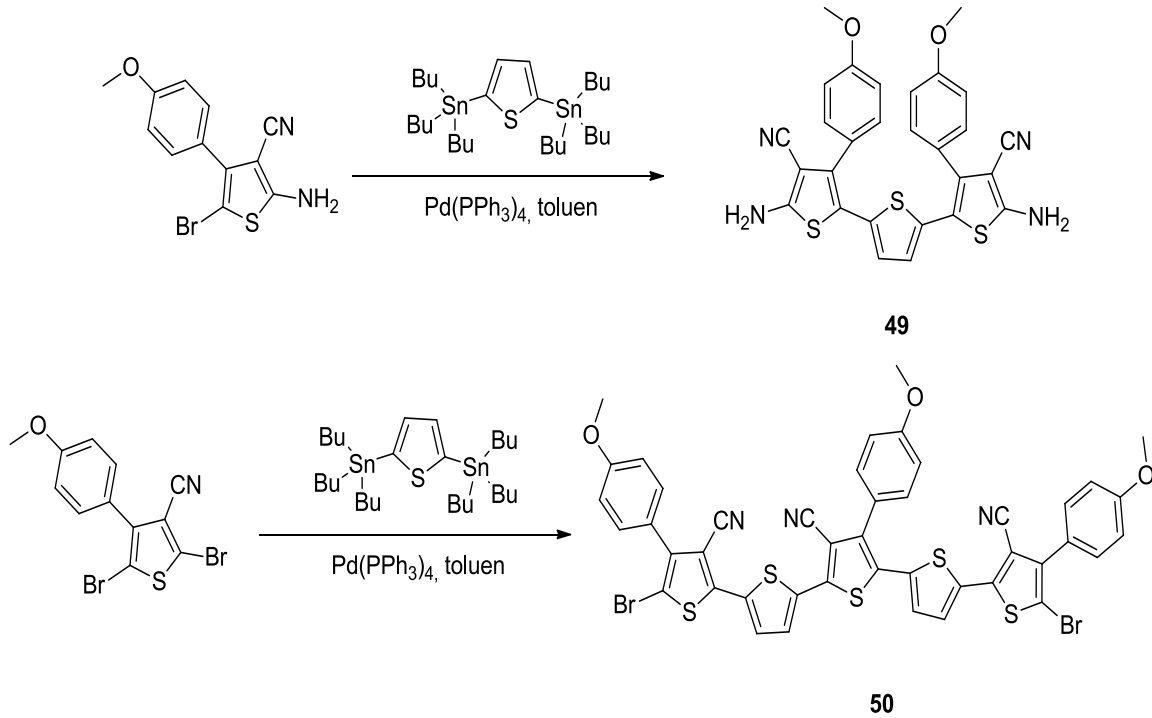
3.3.6. Stille kenetleme tepkimesi

Stille kenetlemesi organo-kalaylarla yapılan birleştirme işleminde özellikle yaygındır. Stille kenetlemesi, işlevsel grupların nötr ortamda daha iyi bir şekilde birleşmesinde avantajlıdır [28].



Şekil 3.8. Stille kenetleme tepkimesi mekanizması

2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil) tiyofen-3-karbonitril (46) ve 2-amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiklerin 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen ile kenetlenme tepkimesi sonucunda 5,5''-dibromo-3,3''-bis (4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) ve 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'''.5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.9. 46 ve 48 Bileşiklerinden 49 ve 50 bileşiklerinin eldesi

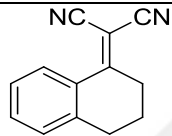


4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-İlidin)Malononitril (35) Bileşiğinin Sentezi

α -Tetralon (2 g, 13,7 mmol), malononitril (0,903 g, 13,7 mmol), NaOAc (1,172 g, 13,7 mmol) bir balona alındı ve (18 mL) etanol içinde oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sırasında renk değişimi gözlemlendi (lacivertten parlak yeşile). 48 Saat sonra balondaki karışımın pH' sı HCl çözeltisi ile 3-4'e ayarlandı ve katı oluşumları gözlemlendi. Oluşan katılar süzüldü, soğuk etanol ve su ile yıkandı, etanolden kristallenmeye bırakıldı.

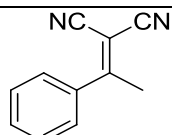
Çizelge 4.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-ilidin)malononitril (35) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

35	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	98-100	35

4.2. 2-(1-Feniletilden)Malononitril (39) Bileşiğinin Sentezi

Asetofenon (2 g, 16 mmol), malononitril (1,09 g, 16 mmol) ve NH_4OAc (1,28 g, 16 mmol) benzen (26 mL) içinde bir balona alındı. Dean-Stark düzeneği altında ısıtılarak karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sırasında renk değişimi (açık sarı renkten koyu kahverengine) gözlemlendi. 6 Saatin sonunda oluşan karışım eter ile (3x10 mL) ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandı, organik fazlar toplandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün etanolden kristallendirildi.

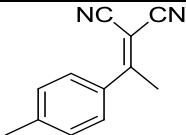
Çizelge 4.2. 2-(1-Feniletilden)malononitril (39) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

39	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	94-95	60

4.3. 2-(1-(*P*-Tolil) Etiliden) Malononitril (40) Bileşiğinin Sentezi

4-Metil asetofenon (3 g, 22,4 mmol), malononitril (1,5 g, 22,4 mmol) ve NH_4OAc (3,25 g, 42,08 mmol) benzen (23 mL) içinde bir balona alındı. Dean-Stark düzeneği altında ısıtılarak karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sırasında renk değişimi (açık sarı renkten koyu kahverengine) gözlemlendi. 210 Dakika sonra tepkimenin bittiği gözlemlendi. Tepkime sonunda oluşan karışım eter ile (3x10 mL) ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandı, organik fazlar toplandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün etanolden kristallendirildi.

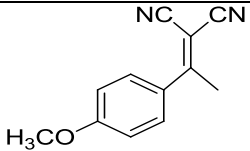
Çizelge 4.3. 2-(1-(*p*-Tolil)etiliden)malononitril (40) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

40	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	92-94	70

4.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)Etiliden)Malononitril (41) Bileşiğinin Sentezi

4-Metoksiasetofenon (4 g, 26 mmol), malononitril (1,73 g, 26 mmol) ve NH_4OAc (3,77 g, 48 mmol) benzen (27 mL) içinde bir balona alındı. Dean-Stark düzeneği altında ısıtılarak karışmaya bırakıldı [30]. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sırasında renk değişimi (sarı renkten kahverengine) gözlemlendi. 6 Saat sonunda oluşan karışım eter ile (3x10 mL) ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandı, organik fazlar toplandı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün etanolden kristallendirildi.

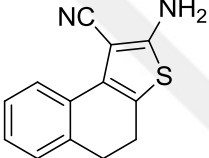
Çizelge 4.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)etiliden)malononitril (41) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

41	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	77-79	72

4.5. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (36) Bileşiğinin Sentezi

2-(3,4-Dihidronaftalen-1-(2H)-ilidin)malononitril (0,42 g, 2,18 mmol), elementel kükürt (0,069 g, 2,18 mmol), Et₃N (0,4 mL) bir balona alındı ve 5 mL DMF içinde geri soğutucu altında ısıtılarak karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan karışım buzlu suya döküldü. Buzlu suya dökülen karışım katı oluşumu (beyaz katılar) gözlemlendi, süzüldü ve etanolden kristallenmeye bırakıldı.

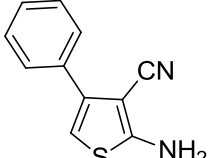
Çizelge 4.5. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

36	Erime Noktası (°C)	% Verim
	165-167 (Lit. E. N: 165-168)	55

4.6. 2-Amino-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (42) Bileşiğinin Sentezi

2-(1-Feniletilden)malononitril (2 g, 13 mmol), kükürt (0,416 g, 13 mmol), Et₃N (0,6 mL) bir balona alınarak EtOH (24 mL) içinde geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen karışıma seyreltik HCl çözeltisi ilave edildi. Katı oluşumu (koyu sarı) gözlemlendi. Oluşan katılar süzüldü, su ile iyice yıkanarak kurutulup etanolden kristallenmeye bırakıldı.

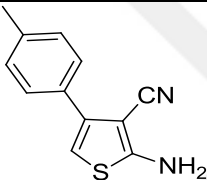
Çizelge 4.6. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

42	Erime Noktası (°C)	% Verim
	197-200	57

4.7. 2-Amino-4-(*p*-Tolil)Tiyofen-3-Karbonitril (43) Bileşiğinin Sentezi

2-(1-(*p*-Tolil)etiliden)malononitril (3,5 g, 19 mmol), kükürt (0,615 g, 19 mmol), Et₃N (0,95 mL) bir balona alınarak EtOH (38 mL) içinde geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen karışıma seyreltik HCl çözeltisi ilave edildi. Katı oluşumu (parlak sarı) gözlemlendi. Oluşan katılar süzüldü, su ile iyice yıkanarak kurutulup etanolden kristallenmeye bırakıldı.

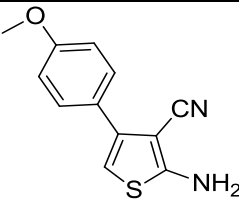
Çizelge 4.7. 2-Amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

43	Erime Noktası (°C)	% Verim
	106-108	75

4.8. 2-Amino-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (44) Bileşiğinin Sentezi

2-(1-(4-Metoksifenil)etiliden)malononitril (3,66 g, 18 mmol), kükürt (0,59 g, 18 mmol), Et₃N (0,9 mL) bir balona alınarak EtOH (37 mL) içinde geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen karışıma seyreltik HCl çözeltisi ilave edildi. Katı oluşumu gözlemlendi (kahverengi), süzüldü, su ile iyice yıkandı ve etanolden kristallenmeye bırakıldı.

Çizelge 4.8. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

44	Erime Noktası (°C)	% Verim
	207-210	50

4.9. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (37) Bileşiğinin

Aromatlaş Tırma Denemeleri

2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (0,226 g, 1 mmol) 20 mL MeOH içinde bir balona alındı. Geri soğutucu düzeneği altında içine enjektör yardımıyla (0,08 mL) Br₂ yavaş yavaş ilave edildi. Geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı [7]. Tepkime İTK ile kontrol edildi. 1 saat sonra oluşan karışım buzlu suya döküldü. Buzlu suda bir süre sonra katı oluşumu gözlemlendi (açık sarı), süzüldü ve soğuk su ile yıkandı.

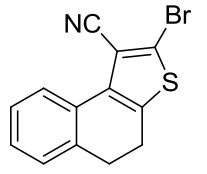
Çizelge 4.9. 2-Amino-4,5-dihidronafto [2,1-b] tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiğinin aromatlştırma denemeleri

	37 bileşiği	Br ₂	MeOH	Süre	% Verim
1. Deneme	0,44 mmol (0,1 g)	1 eq.	18 ml	2 saat	5
2. Deneme	0,44 mmol (0,1 g)	1,5 eq.	18 ml	2saat	10
3. Deneme	0,44 mmol (0,1 g)	1,5 eq.	18 ml	4 saat	7

4.10. 2-Bromo-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (38) Bileşiğinin Sentezi

Dibi yuvarlak bir balona CuBr₂ (3,52 mg, 1,58 mmol) ve t-BuONO (0,23 mL) alınarak CH₃CN (5 mL) içindeki çözeltisi hazırlandı ve karışım buz banyosu içinde 0 °C' ye getirildi, 0 °C' deki karışıma yavaş yavaş 2-aminonafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) (0,3 g, 1,32 mmol) bileşiği ilave edildi. Tekrar karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi, 2 saat sonra tepkime karışımı buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirilip üzerine doygun NH₄Cl/ NH₃ çözeltisi ve (7 mL) EtOAc ilave edildi, tekrar karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. 30 Dakika sonra elde edilen karışım ayırma hunisine alınarak EtOAc ile (3x20 mL) ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilip su ile yıkandı, Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı, %20 EtOAc/ hegzan çözücü karışımı ile silika jel kolonda kolon kromatografisi uygulanarak karışım ayrıldı. 19-30. Fraksiyonlar arasında ürünün geldiği gözlemlendi.

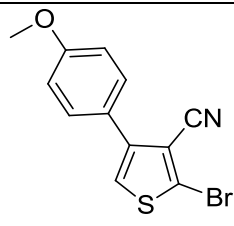
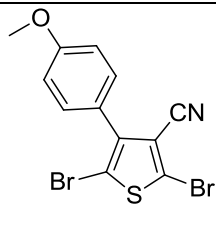
Çizelge 4.10. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

38	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	122-124	35

4.11. 2-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (45) Bileşiği Ve 2,5-Dibromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (46) Bileşiğinin Sentezi

Dibi yuvarlak bir balona CuBr_2 (588 mg, 2,64 mmol) ve ter-bütilnitrit (0,4 mL) alınarak CH_3CN (8 mL) içindeki çözeltisi hazırlandı ve karışım buz banyosu içinde 0°C ' ye getirildi, 0°C ' deki karışıma yavaş yavaş 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (0,5 g, 2,2 mmol) bileşiğini ilave edildi, tekrar karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi, 1 saat sonra tepkime karışımı buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirilip üzerine doygun $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ çözeltisi ve (7 mL) EtOAc ilave edildi, tekrar karışmaya bırakıldı. Tepkime sonrasında karışım ayırma hunisine alınarak EtOAc (3x10 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel kolonda (%5 EtOAc/hegzan) ile yürütülerek ayrıldı. 5-24. Fraksiyonlar ve 25-30. fraksiyonlar arasında iki farklı ürün geldiği gözlemlendi. Bu fraksiyonlar arası toplanarak çözücü çektilirildi ve her iki fraksiyonlar sonucu elde edilen maddeler EtOH ile tekrar kristallendirildi.

Çizelge 4.11. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiği ve 2,5- dibromo-4-(4-metoksifenil) tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

45	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim	46	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	120-122	5		172-175	36

2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin bromlanması için çeşitli denemeler yapılmış, 1 eq 44 bileşiği ve 1,2 eq CuBr₂, 1 eq izopentil nitrit varlığında, 80 °C' de 19 saatte verim yüzdesi % 36' ya kadar çıkarılmıştır.

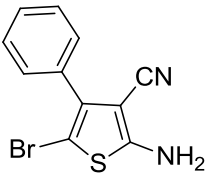
Çizelge 4.12. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin bromlama denemeleri

	44 Bileşiği	CuBr ₂	İzopentil nitrit	ter-bütil nitrit	CH ₃ CN	Sıcaklık	Süre	% Verim
1. Deneme	1 eq	1 eq	-	-	1,5 mL	Oda sıc.	23 saat	X
2. Deneme	1 eq	1,2 eq	1 eq	-	5 mL	70 °C	4 saat	-
3. Deneme	1 eq	1,2 eq	1 eq	-	2,5 mL	Oda sıc.	5 saat	-
4. Deneme	1 eq	1,5 eq	1 eq	-	7 mL	Oda sıc.	19 saat	-
5. Deneme	1 eq	1,2 eq	1 eq	-	20 mL	80 °C	19 saat	% 36
6. Deneme	1 eq	1 eq	-	0,9 mL	18 mL	0 °C	3 saat	% 10
7. Deneme	1 eq	1 eq	-	0,8 mL	15 mL	0 °C	2 saat	-
8. Deneme	1 eq	1 eq	-	0,5 mL	9 mL	0 °C	4 saat	-

4.12. 2-Amino-5-Bromo-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (47) Bileşiğinin Sentezi

2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (1,5 g, 7,5 mmol) bileşiğinin (75 mL) CHCl₃ içinde çözeltisi hazırlandı. Balonun ışık alması engellenerek karanlık bir ortam hazırlandı. Karışımdan argon gazı geçilirken karışıma yavaş yavaş NBS (N-bromosüksinimit) (1,8 g) ilave edildi. Oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sonunda karışım CH₂Cl₂ (3x10 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar suyla iyice yıkandı, fazlar toplanarak Na₂SO₄ üzerinden kurutulularak süzüldü. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı, tepkime karışımına silika jel kolonda (5:1 hegzan/ EtOAc) ayırma işlemi uygulandı ve ürünün 32-37. fraksiyonlar arasında geldiği gözlemlendi. Bu fraksiyonlar toplandı.

Çizelge 4.13. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

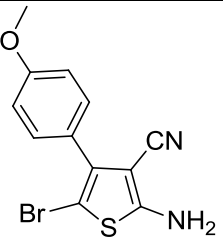
47	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	115-117	42

4.13. 2-Amino-5-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (48) Bileşiğinin

Sentezi

2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (1g, 4,35 mmol) bileşiğinin (43,5 mL) CHCl_3 içinde çözeltisi hazırlandı. Balonun ışık alması engellenerek karanlık bir ortam kullanıldı. Karışımdan argon gazı geçilirken karışıma yavaş yavaş NBS (N-bromosüksinimit) (1,022 g) ilave edildi. Oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Tepkime sonunda karışım CH_2Cl_2 (3x10 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar suyla iyice yıkandı, fazlar toplanarak Na_2SO_4 üzerinden kurutularak süzüldü. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı, tepkime karışımına silika jel kolonda (5:2 hegzan/ EtOAc) ayırma işlemi uygulandı ve ürünün 39-55. fraksiyonlar arasında geldiği gözlemlendi ve bu fraksiyonlar toplandı.

Çizelge 4.14. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

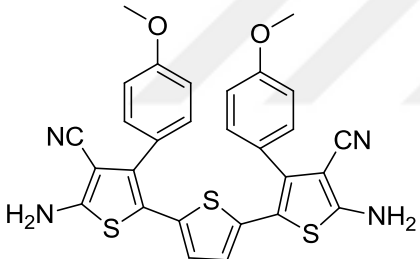
48	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	127-128	59

4.14. 5,5''-Diamino-3,3''-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2''-Tertiyofen]-4,4''-

Dikarbonitril (49) Bileşiğinin Sentezi

2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (250 mg, 0,82 mmol) bileşiği iki boyunlu balona alındı. Üzerine $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (82 mg, 0,0656 mmol) ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (270 mg, 0,43 mmol) eklendi. Maddeler susuz toluen (16 mL) içinde argon gazı geçirilerek geri soğutucu düzeneği altında ısıtılarak karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. 72 saat sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak kalan maddeye silika jel kolonda (3:1 hegzan/ EtOAc) ayırma işlemi uygulanarak 27-45. arası fraksiyonlar alınarak toplandı ve CH_2Cl_2 / hegzan ile kristallenmeye bırakıldı.

Çizelge 4.15. 5,5''-Diamino-3,3''-bis (4-metoksifenil) - [2,2':5',2''-tertiyofen] -4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin erime noktası ve % verimi

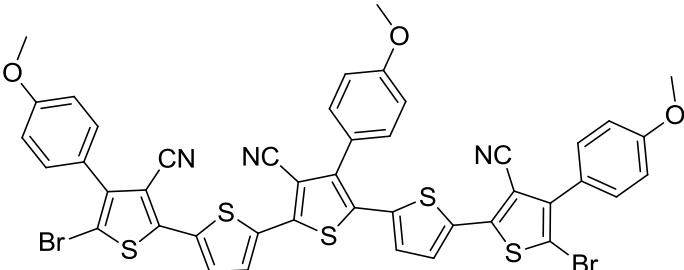
49	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	% Verim
	122-124	15

4.15. 5,5''-Dibromo-4,4''-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2''-Tertiyofen]-3,3''-

Dikarbonitril (50) Bileşiğinin Sentezi

2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (95 mg, 0,3 mmol) bileşiği iki boyunlu balona alındı. Üzerine $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (13,5 mg, 0,3 mmol) ve 2,5-bis(tribütilkalay)tiyofen (96 mg, 0,13 mmol) eklendi. Maddeler susuz toluen (15 mL) içinde argon gazı geçirilerek geri soğutucu düzeneği altında ısıtılarak karışmaya bırakıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. 72 saat sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, karışım silika jel kolonda (3:1 hegzan/ EtOAc) ayrılarak 21-41. fraksiyonlar alındı ve CH_2Cl_2 / hegzan ile kristallenmeye bırakıldı.

Çizelge 3.16. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris (4-metoksifenil)- [2,2':5',2'':5'', 2''':5''',2''''-kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiminin erime noktası ve % Verimi

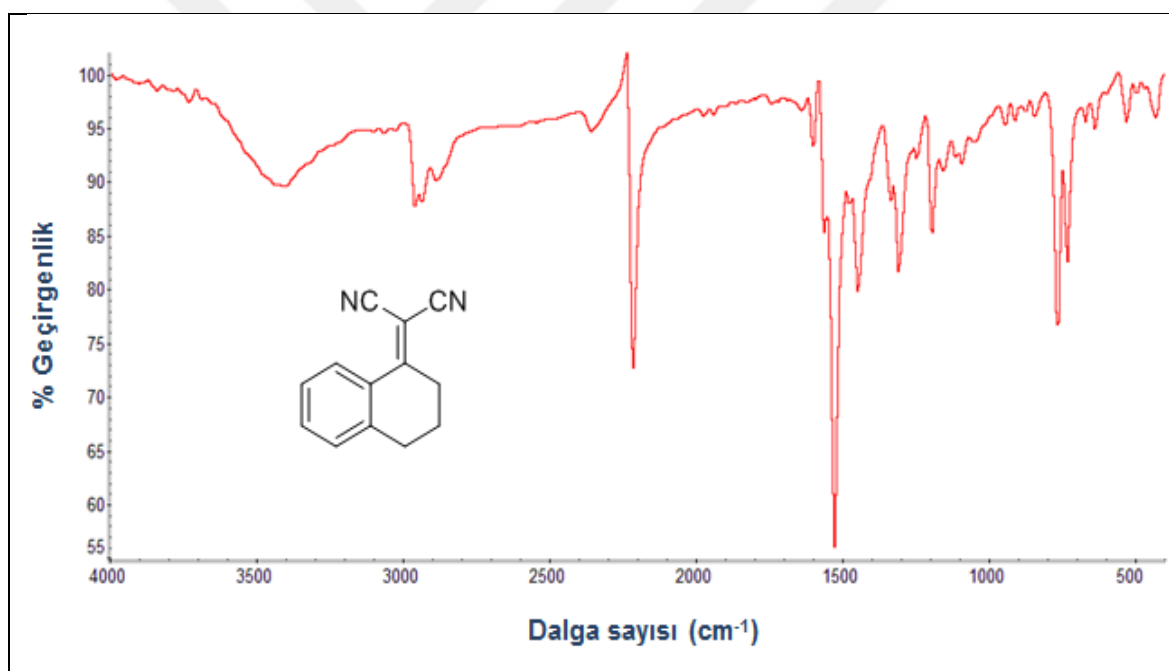
50	Erime Noktası (°C)	% Verim
	220-222	11

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-İlidin)Malononitril (35) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu Verileri

5.1.1. FT-IR spektrum verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.1’ de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki IR grafiğinde çıkış bileşiği olan α -tetralon’ un yapısında bulunan karbonil gerilme pikinin kaybolduğu ve 2215 cm^{-1} ’ de $-\text{CN}$ gruplarına ait pikin ortaya çıktığı görülmektedir.



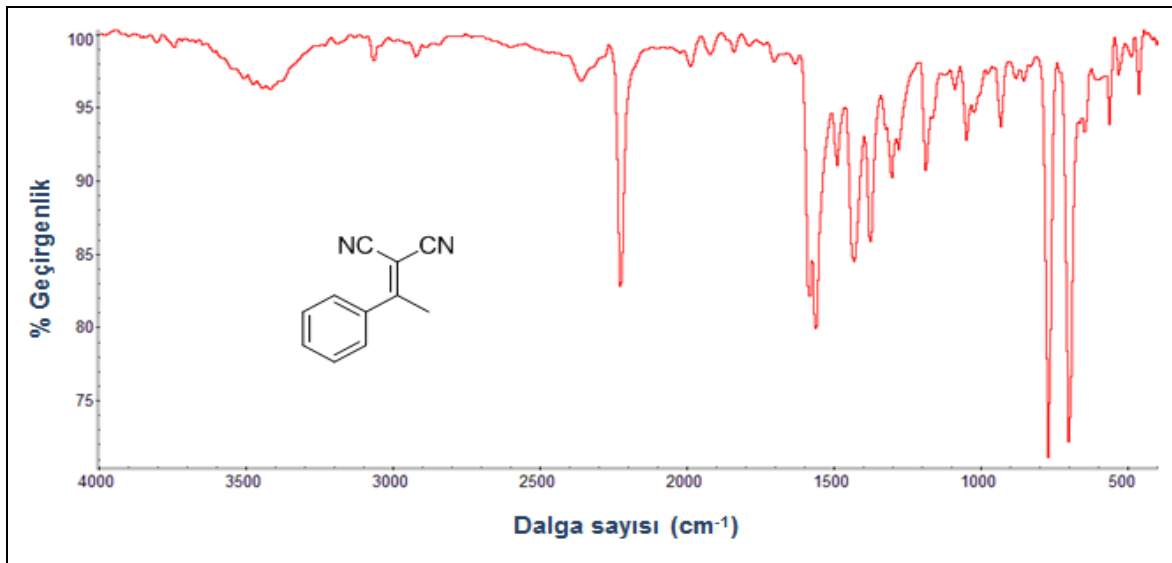
Şekil 5.1. 2-(3,4-Dihidronaftalen-1(2H)-ilidin)malononitril (35) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3013 cm^{-1}	- Aromatik $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ’ a ait gerilme piki
2959 cm^{-1}	- Alifatik $-\text{C}-\text{H}$ ’ a ait gerilme piki
2215 cm^{-1}	- $\text{C}\equiv\text{N}$ ’ ye ait gerilme piki
1601 cm^{-1}	- $\text{C}=\text{C}$ ’ a ait gerilme pikidir.

5.2. 2-(1-Feniletilden)Malononitril (39) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu Verileri

5.2.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.2.' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki IR grafiğinde çıkış bileşiği olan asetofenonun yapısında bulunan karbonil gerilme pikinin kaybolduğu ve 2225 cm^{-1} ' de --CN gruplarına ait pikin ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.2. 2-(1-Feniletilden)malononitril (39) bileşiğinin FT-IR spektrumu

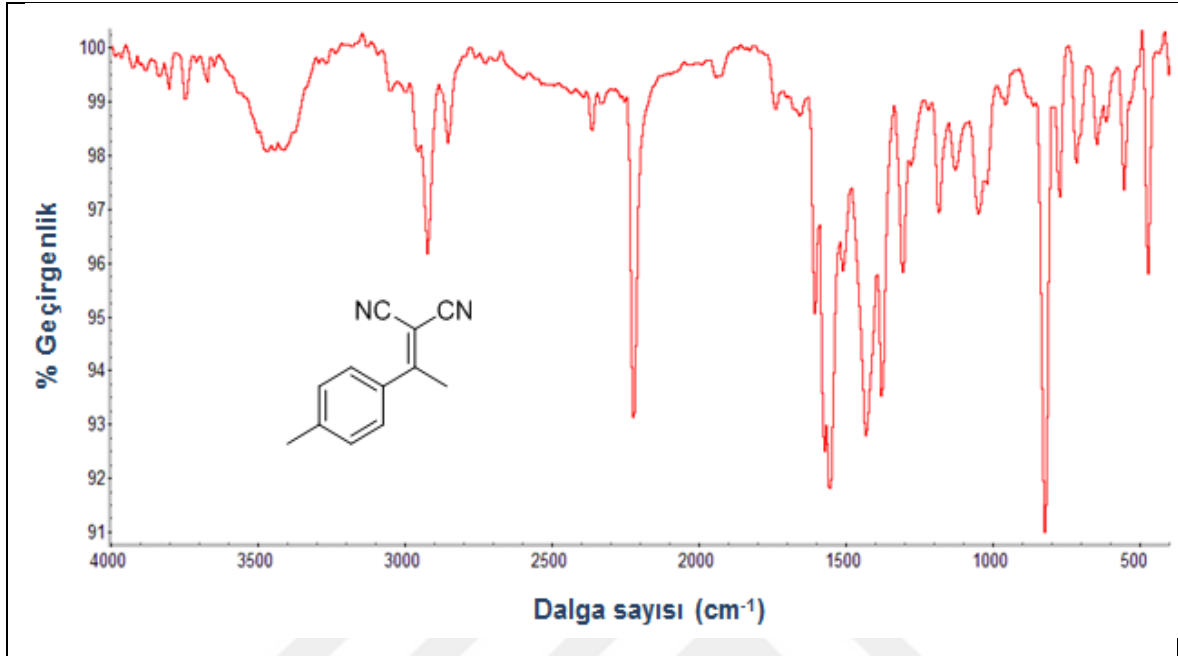
3066 cm^{-1}	- Aromatik --C=C-H ' lara ait gerilme piki
2921 cm^{-1}	- Alifatik --C-H ' lara ait gerilme piki
2225 cm^{-1}	- $\text{C}\equiv\text{N}$ ' a ait gerilme piki
1583 cm^{-1}	- C=C ' a ait gerilme pikidir

5.3. 2-(1-(P-Tolil)Etiliden)Malononitril (40) Bileşiğinin FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ Ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu Verileri

5.3.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.3' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki IR

grafiğinde çıkış bileşiği olan 4-metil asetofenonun yapısında bulunan karbonil gerilme pikinin kaybolduğu ve 2222 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ gruplarına ait pikin ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.3. 2-(1-(*p*-Tolil)etiliden)malononitril (40) bileşiğinin FT-IR spektrumu

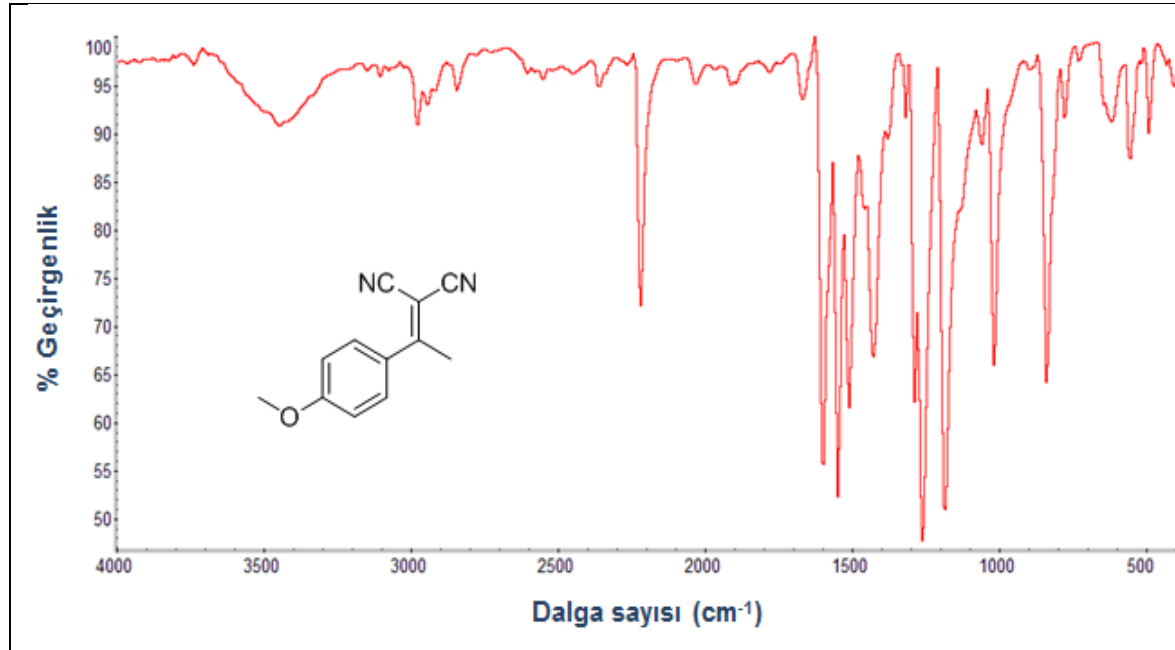
3102 cm^{-1}	- Aromatik $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ' lara ait gerilme piki
2923 cm^{-1}	- Alifatik $-\text{C}-\text{H}$ ' a ait gerilme piki
2222 cm^{-1}	- $\text{C}\equiv\text{N}$ ' a ait gerilme piki
1605 cm^{-1}	- $\text{C}=\text{C}$ ' a ait gerilme pikidir.

4.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)Etiliden)Malononitril (41) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Verileri

4.4.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.4'de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki IR grafiğinde çıkış bileşiği olan 4-metoksi asetofenonun yapısında bulunan karbonil gerilme pikinin kaybolduğu ve 2220 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ gruplarına ait pikin ortaya çıktığı görülmektedir.



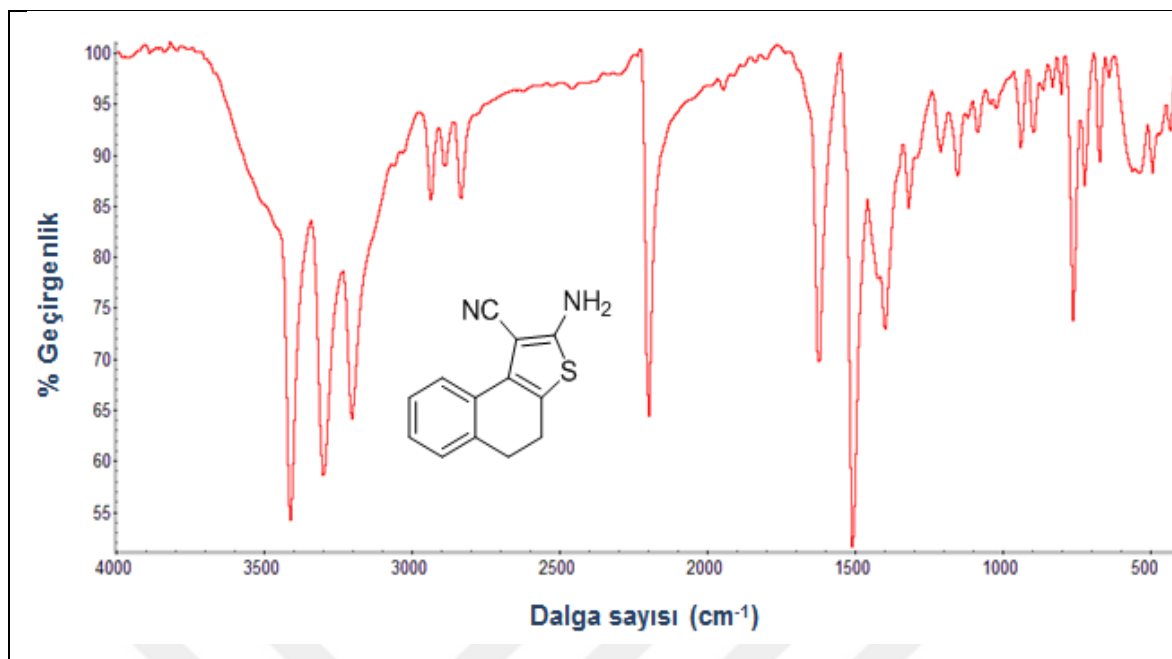
Şekil 5.4. 2-(1-(4-Metoksifenil)etiliden)malononitril (41) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3090 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H’ a ait gerilme piki
2978 cm ⁻¹	- Alifatik –C-H’ a ait gerilme piki
2220 cm ⁻¹	- C≡N’ a ait gerilme piki
1600 cm ⁻¹	- C=C’ a ait gerilme pikidir.

5.5. 2-Amino-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (36) Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumları Verileri

5.5.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.4’ de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki FT-IR spektrumunda bir önceki basamakta sentezlenmiş olan 2-(3,4-dihidronaftalen-1(2H)-iliden)malononitril bileşiğinden farklı olarak yapıda bulunan –NH₂ grubuna ait pikler 3411-3203 cm⁻¹’ de gözlenmektedir.

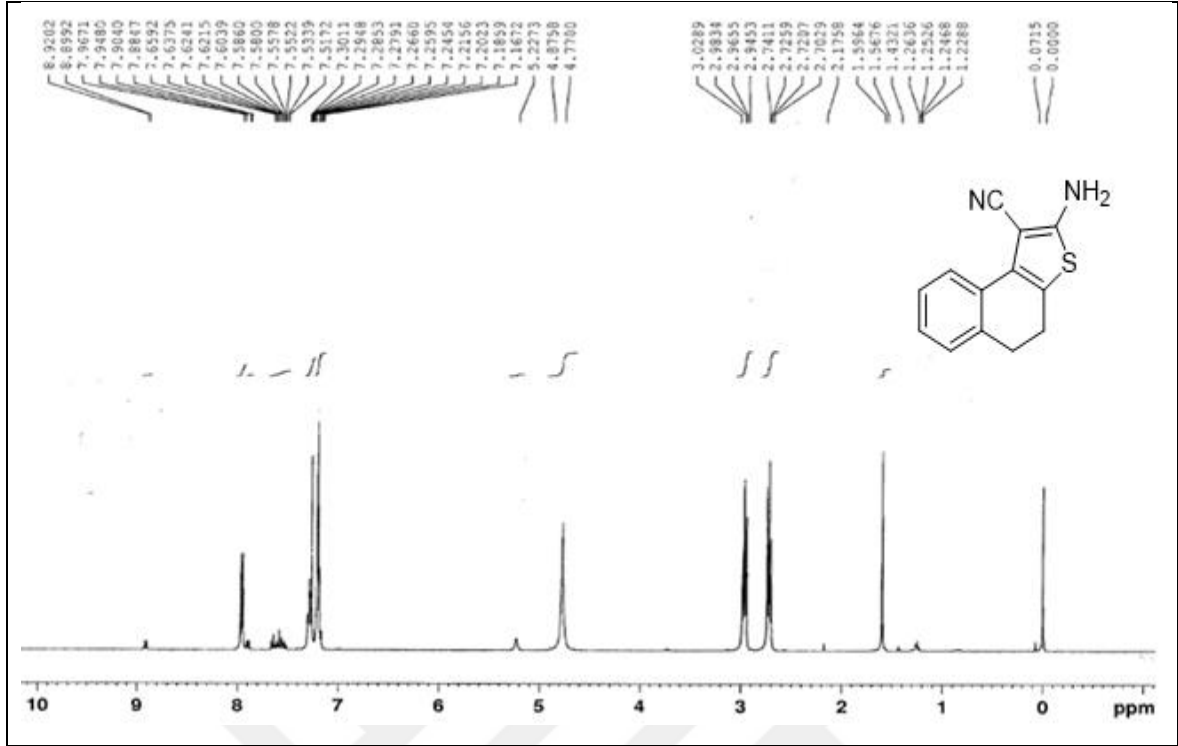


Şekil 5.5. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3411-3203 cm ⁻¹	- NH ₂ ' ye ait gerilme piki
3002 cm ⁻¹	- C=C-H' a ait gerilme piki
2936 cm ⁻¹	- C-H' a ait gerilme piki
2199 cm ⁻¹	- C≡N' ye ait gerilme piki
1623 cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme pikidir.

5.5.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

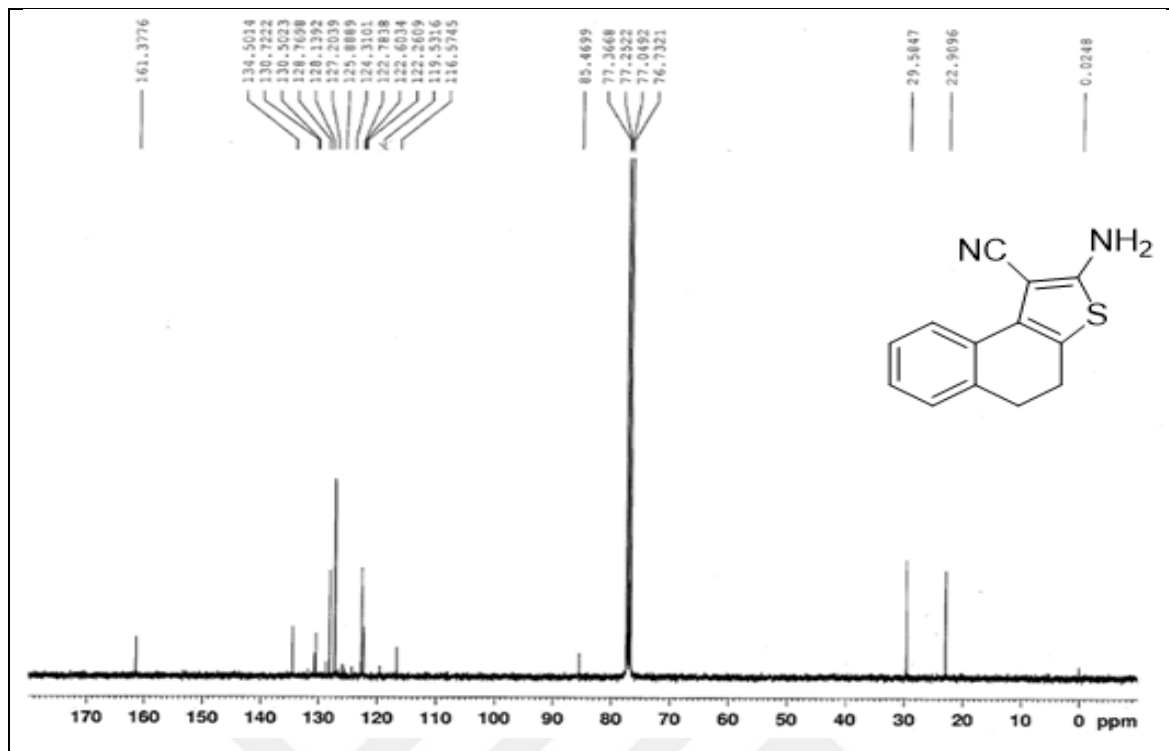
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.5.' de görülmektedir. δ 2,70 (ü, 2H, *J*= 11,9 Hz) ve δ 2,94 (ü, 2H, *J*= 11,9 Hz) ppm de çıkan üçlü pikler alifatik halkadaki metilenik -CH₂' lere aittir. δ 4,77 (b, 2H) ppm deki birli pik -NH₂ hidrojenlere aittir. δ 7,26-7,30 (ç, 4H) ppm deki ikili pikler aromatik halkadaki -CH hidrojenlerine aittir.



Şekil 5.6. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

5.5.3. ¹³C-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen madde CDCl₃'de çözülerek ¹³C-NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.6' de görülmektedir. δ 22,9; 29,5 ppm deki pikler metilenik karbon atomlarına aittir. δ 85,4 ppm deki pik tiyofen halkasındaki -C≡N grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. δ 116,5 ppm deki pik -C≡N grubunun karbon atomuna aittir. δ 119,5-127,2 ppm deki sinyaller aromatik benzen halkasındaki -CH karbonlarına aittir. δ 128,1-128,7 ppm deki sinyaller benzen halkasında bulunan kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 130,5-130,7 ppm deki sinyaller tiyofen halkasındaki kuaterner karbon atomlarına aittir. 161,3 ppm deki sinyaller de tiyofen halkasındaki -NH₂ grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. Toplam karbon sayısı yapı ile uyum içerisindedir.

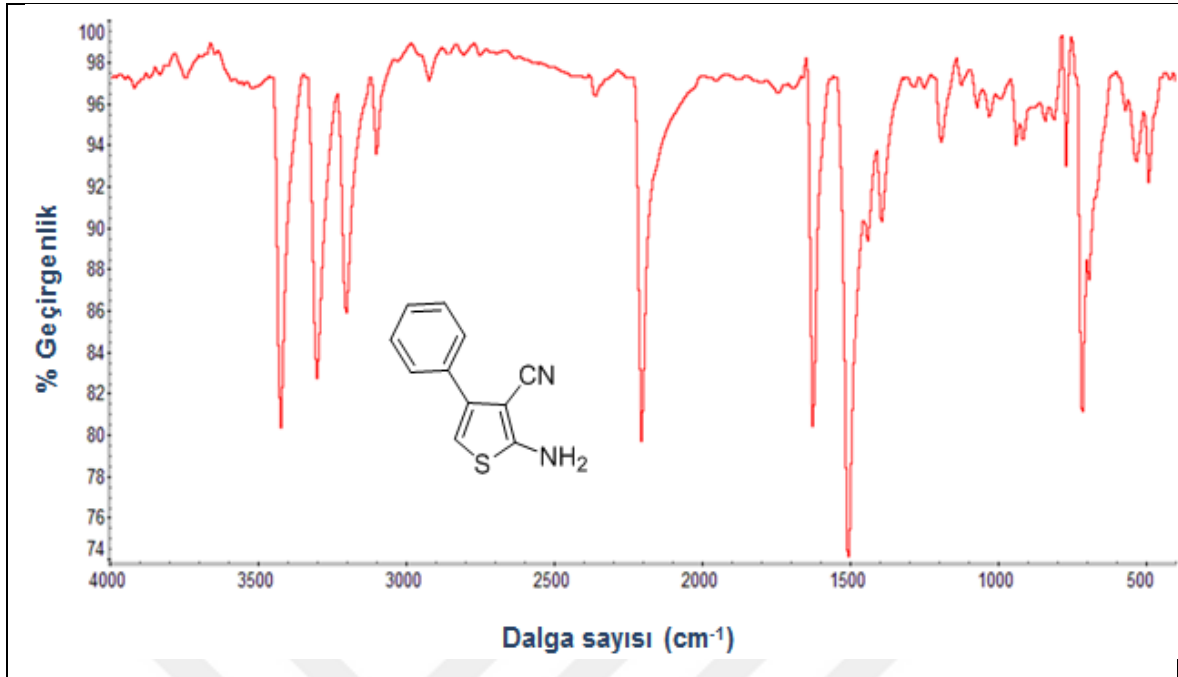


Şekil 5.7. 2-Amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

5.6. 2-Amino-4-Feniltiyofen-3-Karbonitril (42) Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumu Verileri

5.6.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.7.'de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki FT-IR spektrumunda bir önceki basamakta sentezlenmiş olan 2-(1-feniletiliden)malononitril bileşiğinden farklı olarak yapıda bulunan –NH₂ grubuna ait pikler 3424-3203 cm⁻¹ de gözlenmektedir.

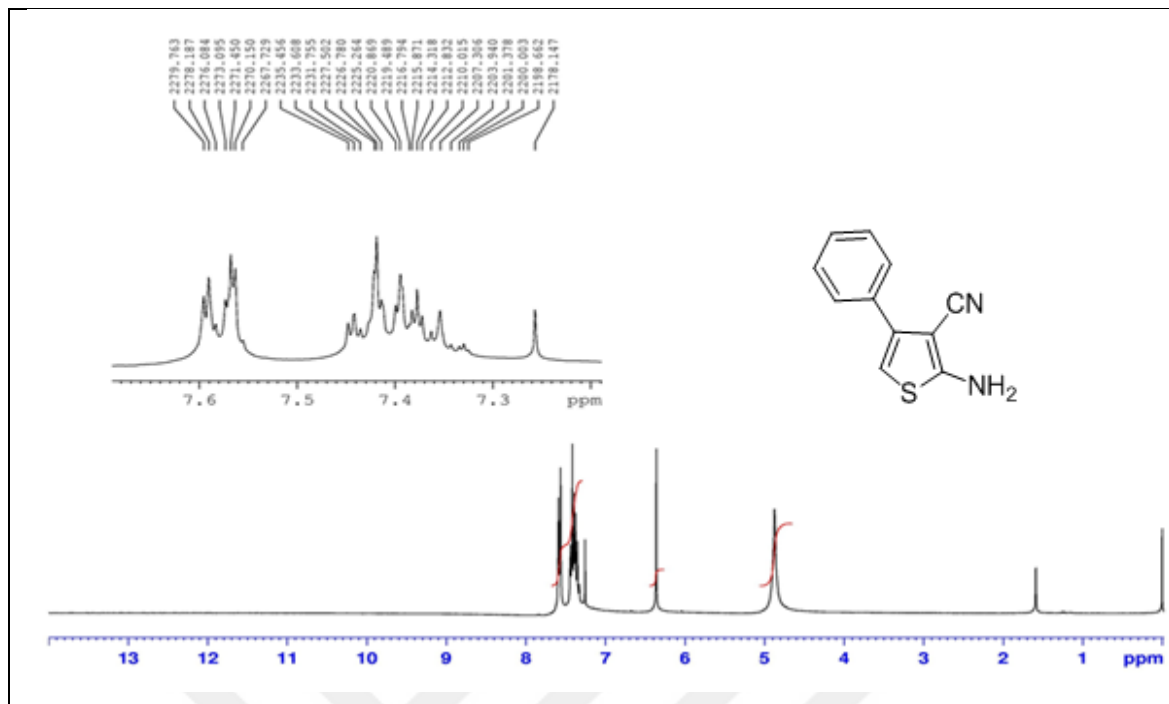


Şekil 5.8. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri

3424-3203 cm ⁻¹	- NH ₂ ' ye ait gerilme piki
3100 cm ⁻¹	- Aromatik -C=CH' lara ait gerilme piki
2205 cm ⁻¹	- C≡N' a ait gerilme piki
1626 cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme pikidir.

5.6.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

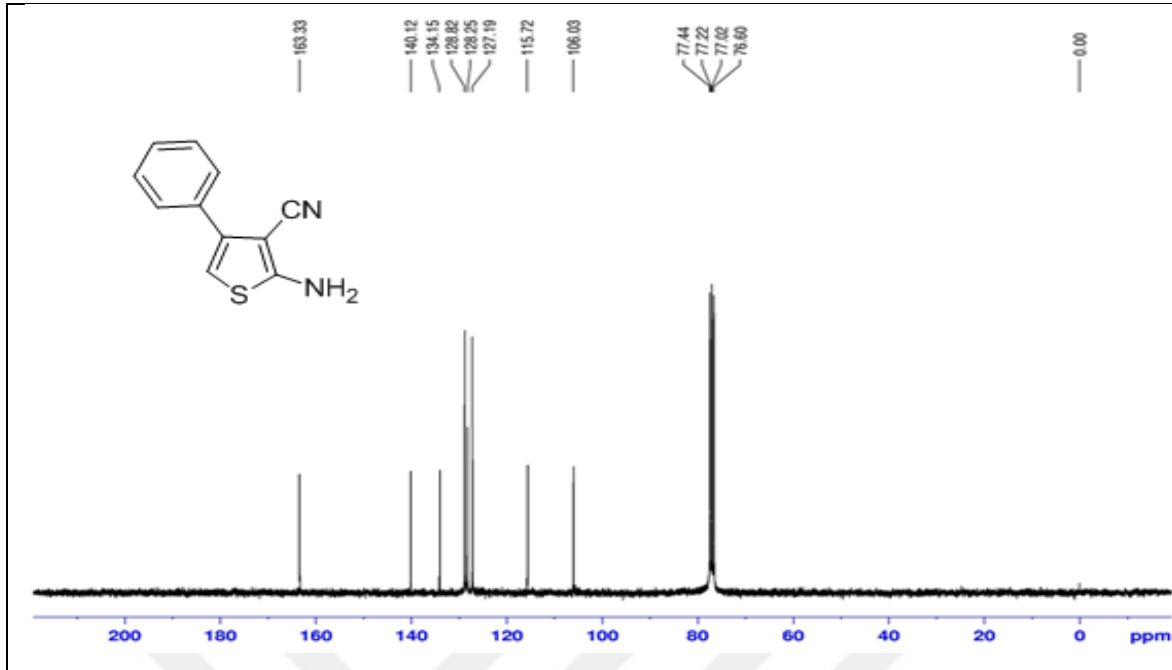
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.8' de görülmektedir. δ 4,89 (b, 2H) ppm deki birli pik -NH₂ hidrojenlerine aittir, δ 6,39 (b, 1H) ppm deki birli pik tiyofen halkasındaki hidrojen atomuna aittir. -NH₂ grubuna ve tiyofen halkasındaki -CH' a ait bulunan pikler amin bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir. δ 7,43-7,59 (ç, 5H) ppm deki çoklu pikler benzen halkasındaki hidrojenlere aittir.



Şekil 5.9. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu verileri

5.6.3. ¹³C-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹³C-NMR'ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.9' de görülmektedir. δ 106,0 ppm deki pik –CN grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. δ 115,7 ppm deki pik –C≡N karbonuna aittir. δ 127,1-128,8 ppm deki pikler benzen halkasının –C-H karbonlarına aittir. δ 134,1 ppm deki pik benzen halkasındaki kuaterner karbon atomuna aittir. δ 140,1 ppm deki pik tiyofen halkasında bulunan kuterner karbon atomuna aittir. δ 163,3 ppm deki pik de tiyofen halkasında bulunan –NH₂ grubunun bağlı olduğu karbona aittir.

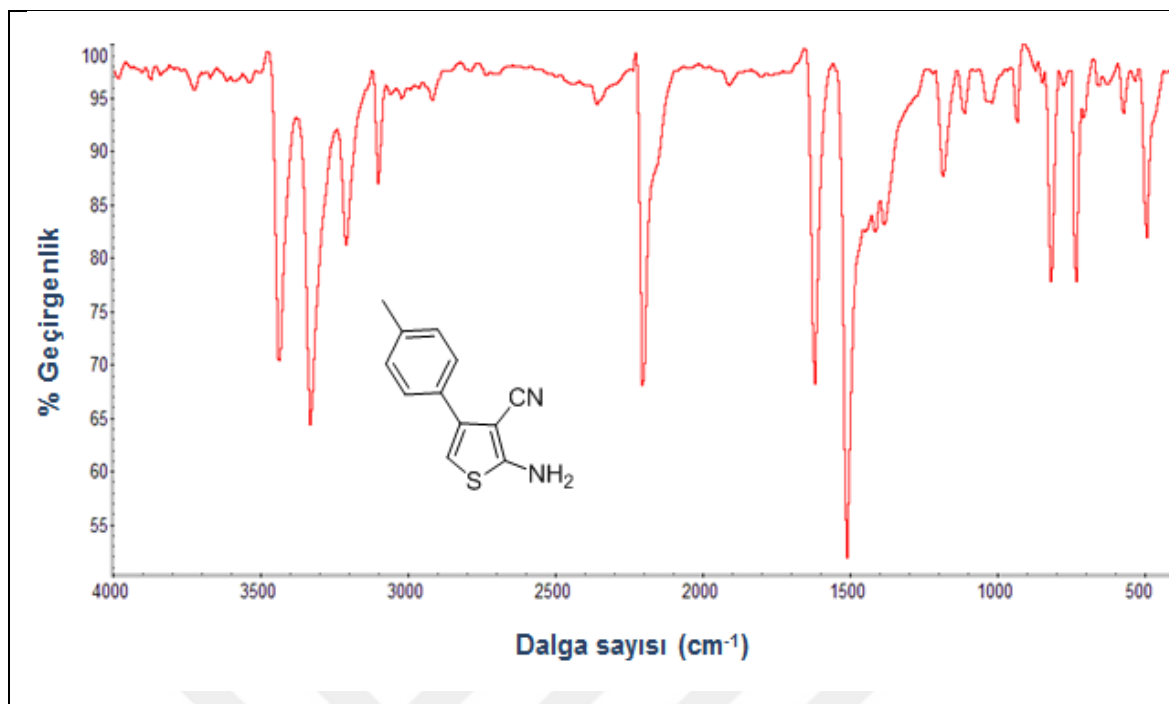


Şekil 5.10. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verileri

5.7. 2-Amino-4-(*P*-Tolil)Tiyofen-3-Karbonitril (43) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri

5.7.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.10.' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki FT-IR spektrumunda bir önceki basamakta sentezlenmiş olan 2-(1-(*p*-tolil)etiliden)malononitril bileşiğinden farklı olarak yapıda bulunan $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler $3437\text{-}3210\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir.

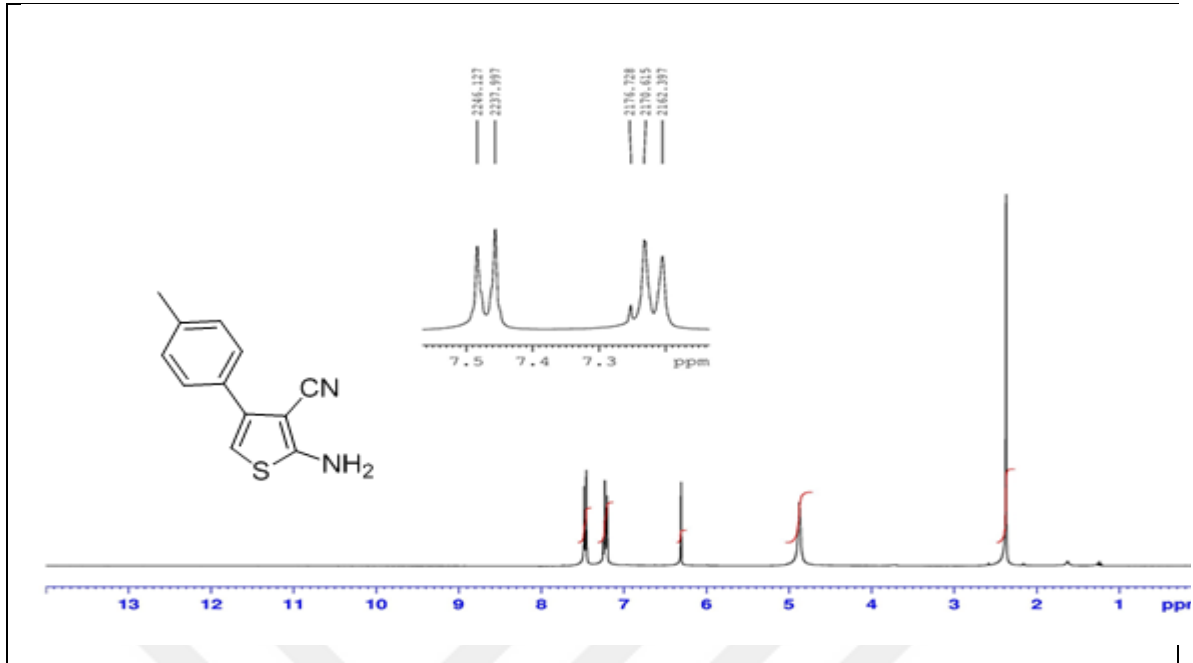


Şekil 5.11. 2-Amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3437-3210 cm ⁻¹	- NH ₂ ' ye ait gerilme piki
3100 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H' a ait gerilme piki
2902 cm ⁻¹	- Alifatik –C-H' a ait gerilme piki
2203cm ⁻¹	- C≡N' a ait gerilme piki
1621cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme pikidir.

5.7.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

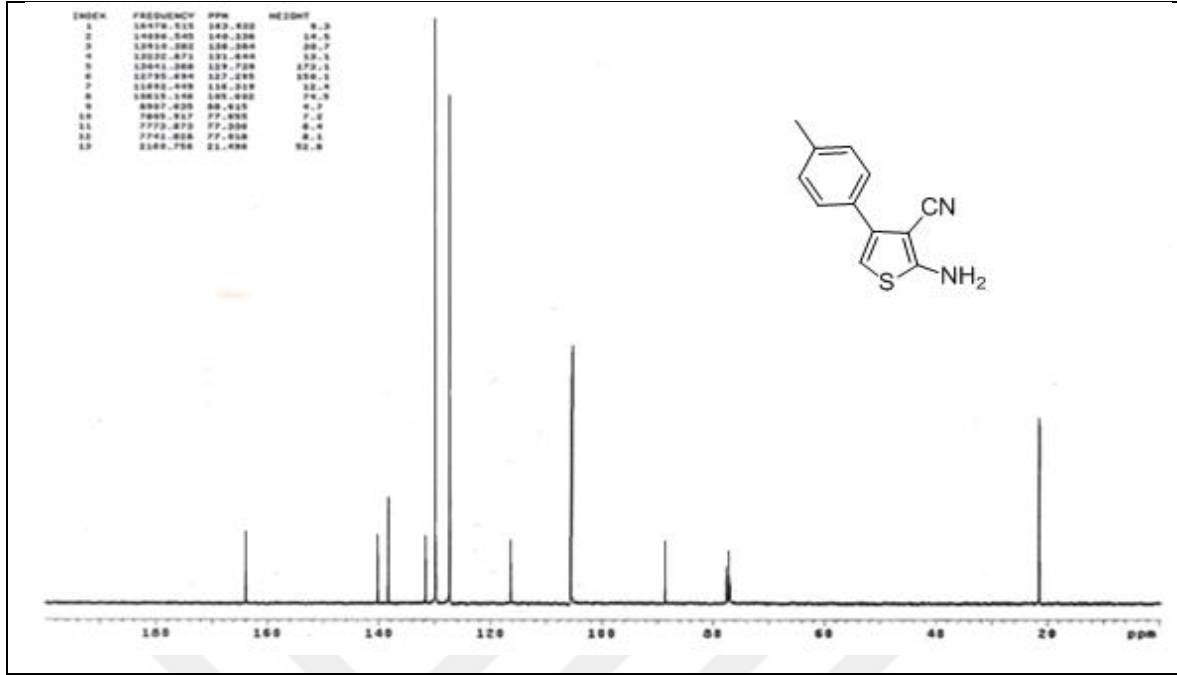
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR'ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.11'de görülmektedir. δ 2,33 (b, 3H) ppm deki birli pik benzen halkasına bağlı bulunan –CH₃ hidrojenlerine aitken, δ 4,86 (b, 2H) ppm deki –NH₂ hidrojenlerine ait birli yayvan pik ve δ 6,30 (b, 1H) ppm deki tekli tiyofen halkasındaki –C-H hidrojenine ait olan pik amin bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir. δ 7,12-7,24 ve δ 7,43-7,50 (i, J= 4,07 Hz, 4H) ppm deki ikili pikler benzen halkasındaki –C-H hidrojenlerine aittir.



Şekil 5.12. 2-Amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5.7.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ^{13}C -NMR' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.12' de görülmektedir. δ 21,5 ppm deki pik $-\text{CH}_3$ karbonuna aittir. δ 88,6 ppm deki pik tiyofen halkasında bulunan $-\text{CN}$ grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 105,6 ppm deki pik tiyofen halkasındaki $-\text{CH}$ karbonuna aittir. δ 116,3 ppm deki pik tiyofen halkasındaki $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun karbon atomuna aittir. δ 127,2-129,7 ppm deki pikler benzen halkasında bulunan $-\text{CH}$ karbon atomlarına aittir. δ 131,6-138,3-140,2 ppm deki pikler benzen ve tiyofen halkasındaki kuaterner karbon atomlarına aitken, δ 163,9 ppm deki pik tiyofen halkasında bulunan $-\text{NH}_2$ grubunun bağlı olduğu karbona aittir.

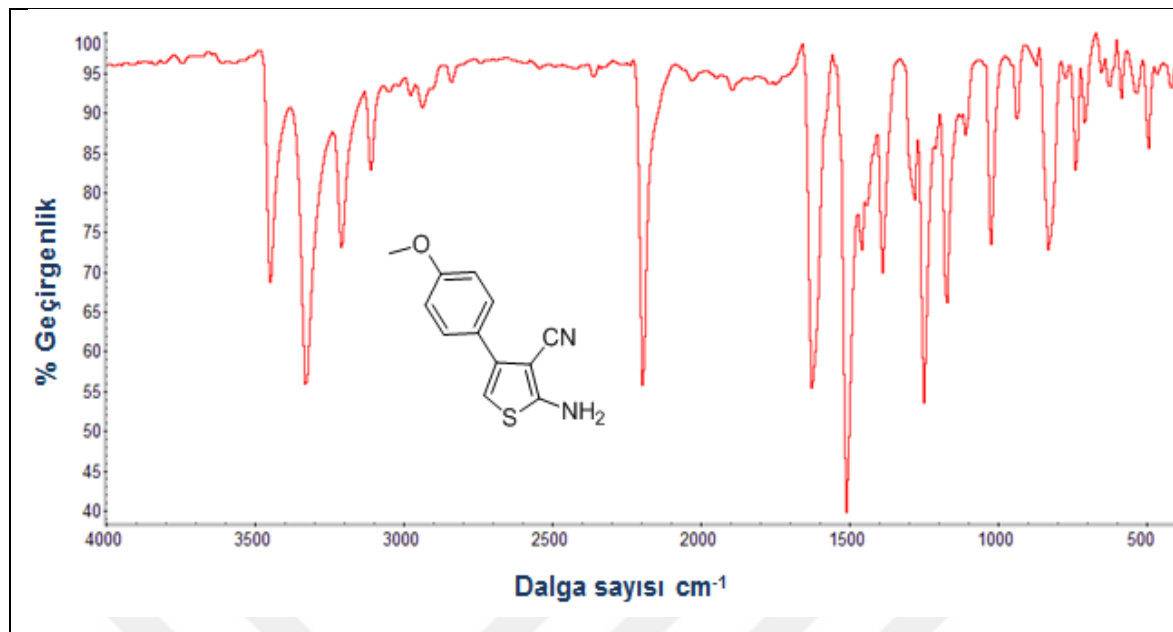


Şekil 5.13. 2-Amino-4-(p-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

5.8. 2-Amino-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (44) Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumu Verileri

5.8.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.13’de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Aşağıdaki FT-IR spektrumunda bir önceki basamakta sentezlenmiş olan 2-(1-(4-metoksifenil)etiliden)malononitril bileşiğinden farklı olarak yapıda bulunan –NH₂ grubuna ait pikler 3448-3209 cm⁻¹’de gözlenmektedir.

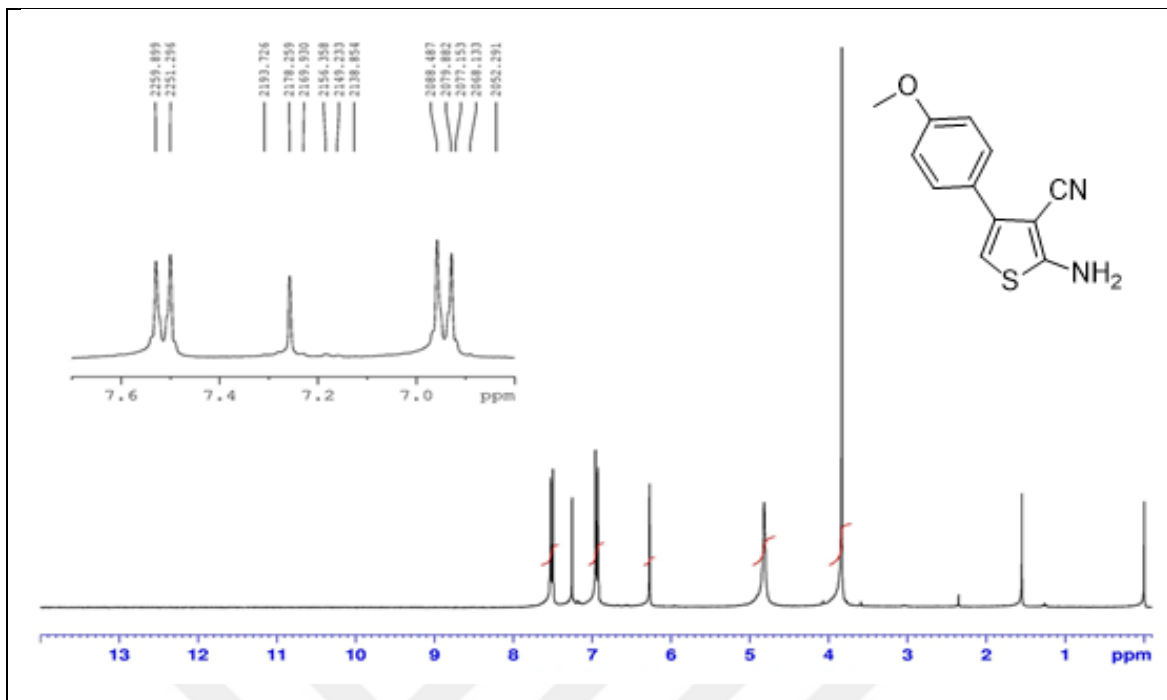


Şekil 5.14. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri

3448-3209 cm ⁻¹	- NH ₂ ' ye ait gerilme piki
3110 cm ⁻¹	- Aromatik -C=C-H' a ait gerilme piki
2937 cm ⁻¹	- Alifatik -C-H' a ait gerime piki
2195 cm ⁻¹	- C≡N' a ait gerilme piki
1625 cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme pikidir.

5.8.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

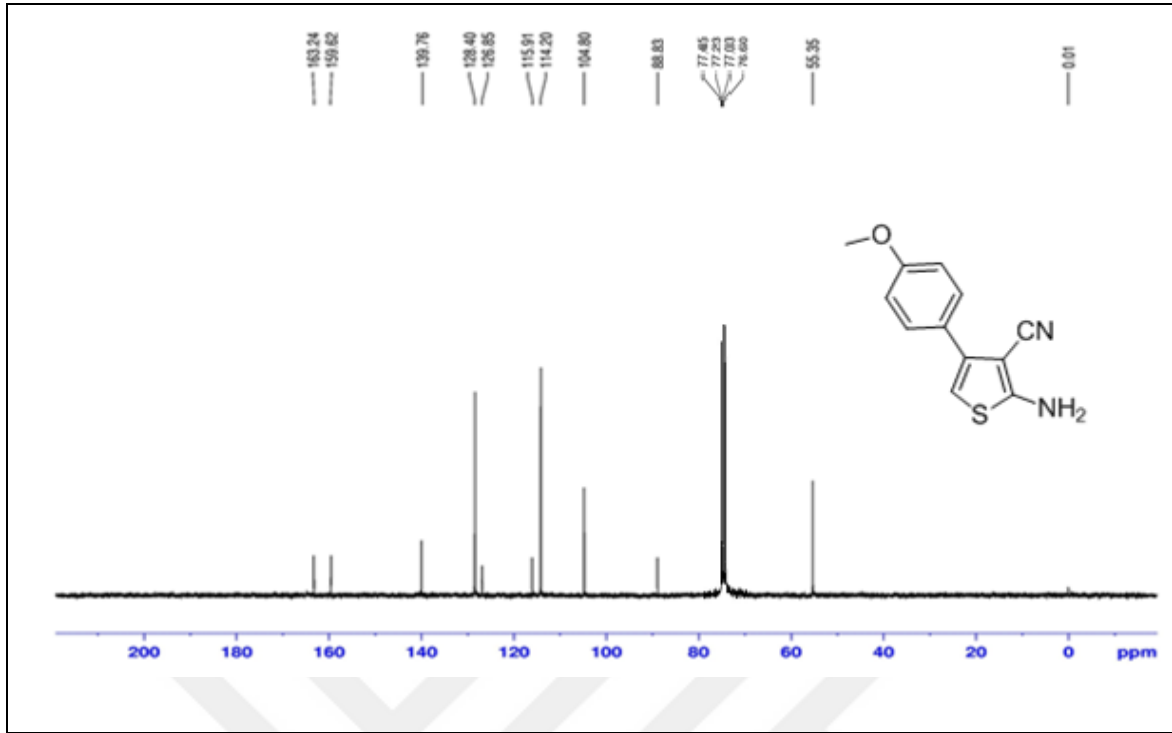
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.14' de görülmektedir. δ 3,89 ppm deki birli geniş pik (b, 3H) -OCH₃ grubunun hidrojenlerine aittir. δ 4,88 ppm deki birli yayvan pik (b, 2H) -NH₂ grubunun hidrojenlerine aittir, δ 6,25 ppm deki birli pik (b, 1H) tiyofen halkasındaki -CH hidrojenine aittir. -NH₂ grubuna ve tiyofen halkasındaki -CH' a ait bulunan pikler amin bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir. δ 6,91-6,98 ppm deki ikili pik (i, J= 8,6 Hz, 2H) benzen halkasındaki metoksi grubuna yakın olan -CH hidrojenlerine aittir. δ 7,49-7,55 ppm deki ikili pik (i, J= 8,6 Hz, 2H) benzen halkasındaki metoksi grubuna uzak olan -CH hidrojenlerine aittir.



Şekil 5.15. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu verileri

5.8.3. ¹³C-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹³C-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.15' de görülmektedir. δ 55,3 ppm deki pik –OCH₃ grubunu karbonuna aittir. δ 88,8 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –CN grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 104,8 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –CH karbonuna aittir. δ 128,4 ppm deki pik benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna yakın –CH karbonuna aitken δ 114,2 ppm deki pik benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna uzak olan –CH karbonuna aittir. δ 115,9 ppm deki pik –C≡N grubunun karbonuna aittir. δ 126,8 ppm deki pik benzen halkasında bulunan kuaterner karbon atomuna aittir. δ 139,7 ppm deki pik tiyofen halkasında bulunan kuaterner karbon atomuna aittir. δ 159,6 ppm deki pik benzen halkasındaki metoksi grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aitken, δ 163,2 ppm deki pik de –NH₂ grubunun bağlı olduğu tiyofen halkasındaki karbona aittir.

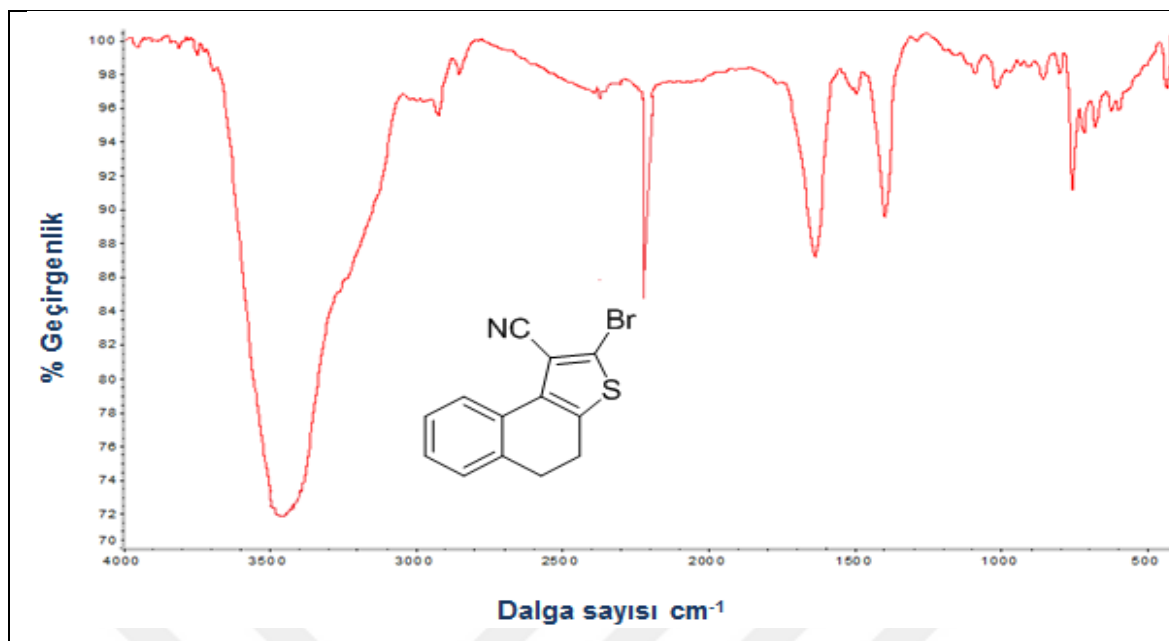


Şekil 5.16. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu verileri

5.9. 2-Bromo-4,5-Dihidronafto[2,1-B]Tiyofen-1-Karbonitril (38) Bileşiğinin FT-IR Ve ^1H -NMR Spektrumu Verileri

5.9.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.16' da görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. $3411\text{--}3203\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen --NH_2 grubuna ait piklerin kaybolması ve 756 cm^{-1} --C--Br ye ait pikin görülmesi 38 bileşiğinin elde edildiğine kanıttır.

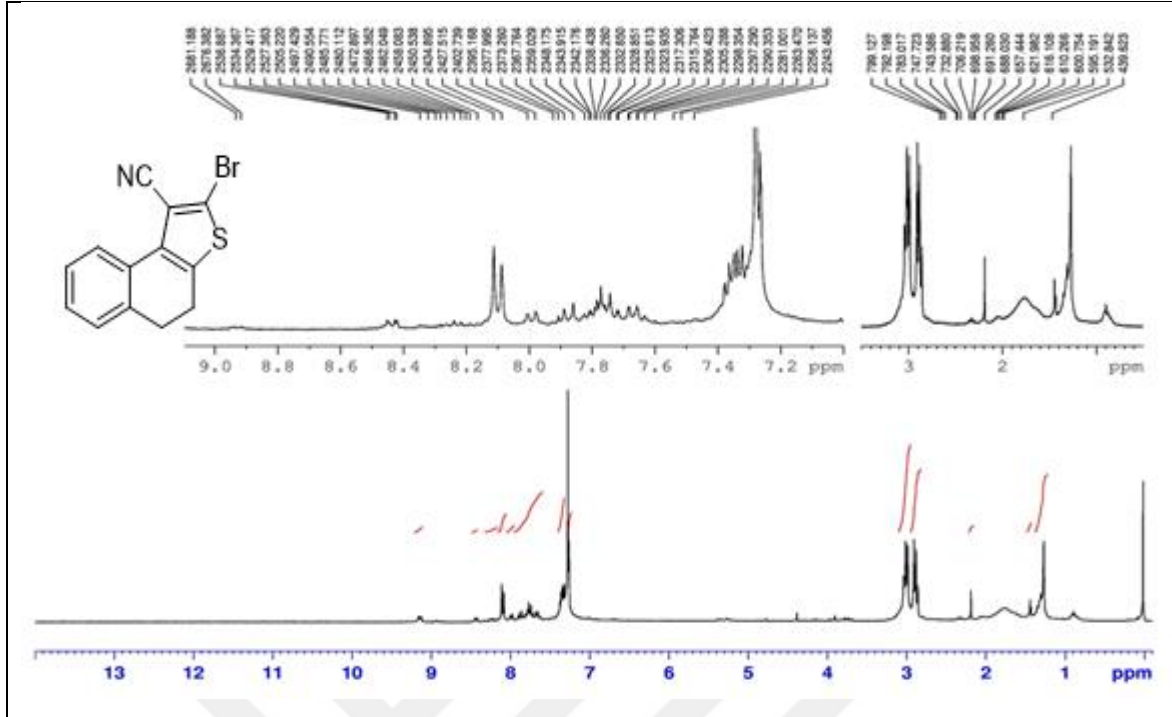


Şekil 5.17. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3002 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H’ a ait gerilme piki
2218 cm ⁻¹	- C≡N’ ye ait gerilme piki
1637 cm ⁻¹	- C=C’ a ait gerilme piki
756 cm ⁻¹	- C-Br’ a ait gerilme pikidir.

5.9.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹H-NMR’ ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.17’ de görülmektedir. δ 2,89-3,15 ppm deki pikler (ç, 2H) metilenik –CH₂ hidrojenlerine aittir. δ 7,25-8,12 (ç, 4H) ppm de görülen çoklu pikler benzen halkasında bulunan –CH hidrojenlerine aittir ve ayrıca spektrumdaki integrasyon oranı (1:3) da tutmaktadır. δ 4,77 ppm de görülen –NH₂ hidrojenlerine ait pikin kaybolması 36 bileşiğinin elde edildiğine kanıttır.

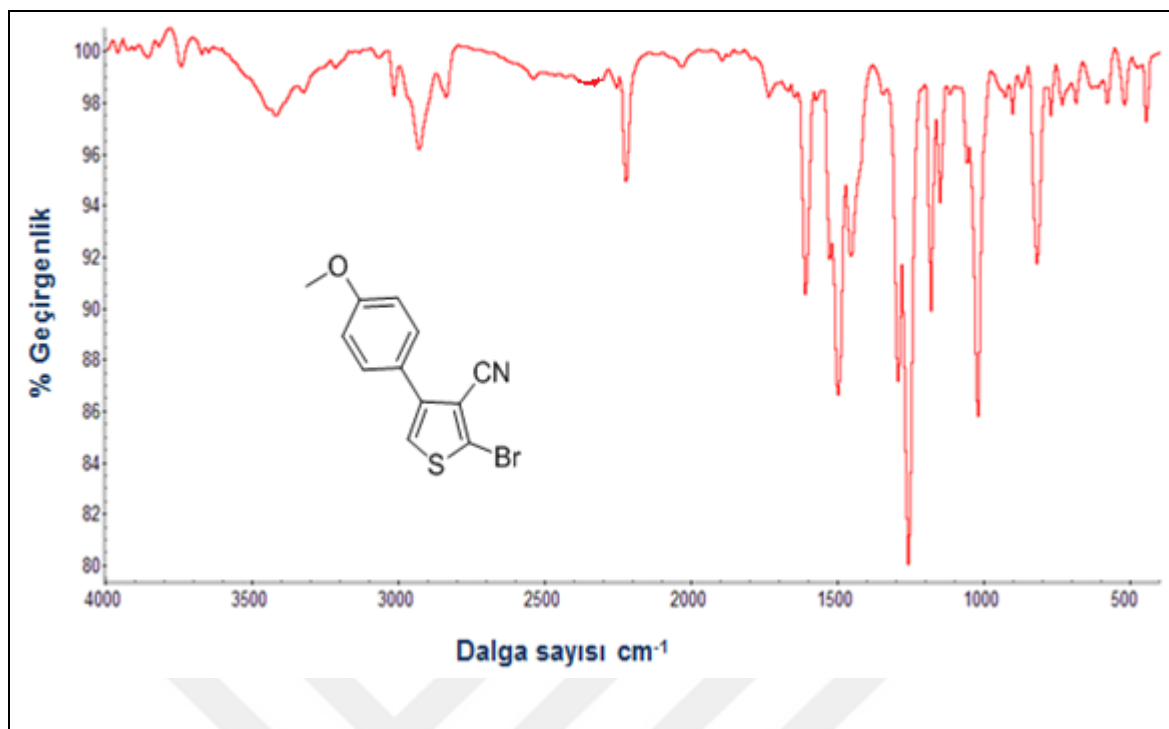


Şekil 5.18. 2-Bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5. 10. 2-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (45) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri

5.10.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.18'de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. $3448\text{-}3209\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen $-\text{NH}_2$ ' ye ait sinyalin kaybolması ve 818 cm^{-1} de $-\text{C-Br}$ pikinin görülmesi 45 bileşiğinin elde edildiğine kanıttır.

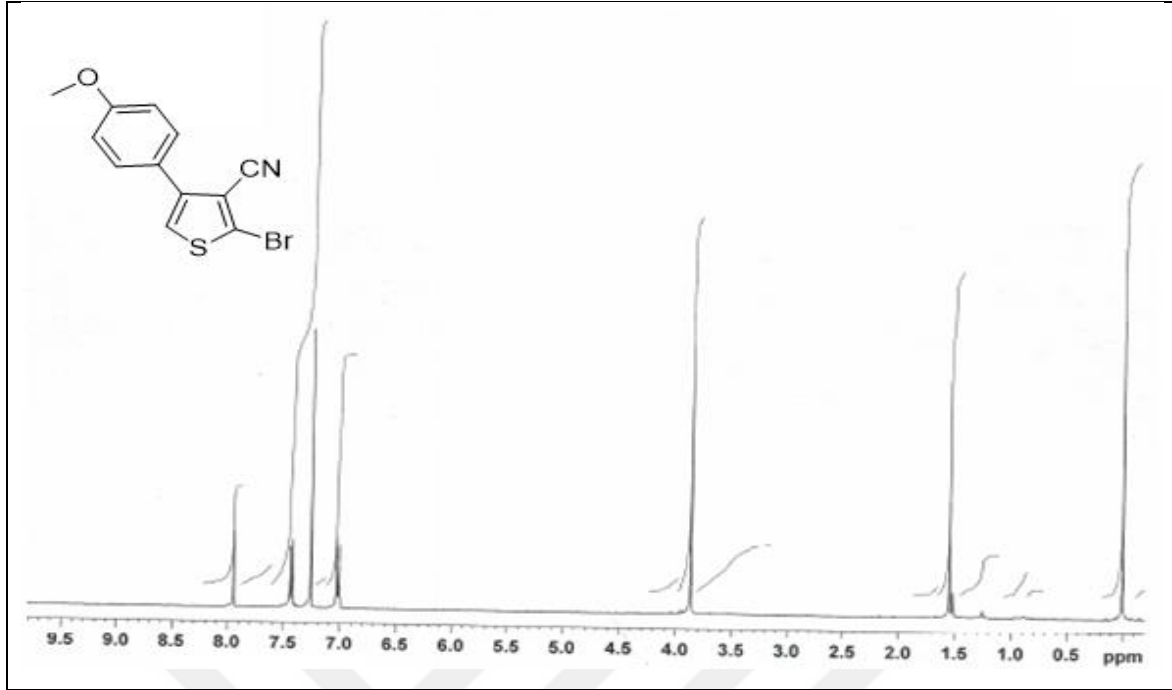


Şekil 5.19. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3015 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H’ a ait gerilme piki
2929 cm ⁻¹	- Alifatik –C-H’ a ait gerilme piki
2222 cm ⁻¹	- CN’ ye ait gerilme piki
1609 cm ⁻¹	- C=C’ a ait gerilme piki
818cm ⁻¹	- C-Br’ a ait gerilme pikidir.

5.10.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

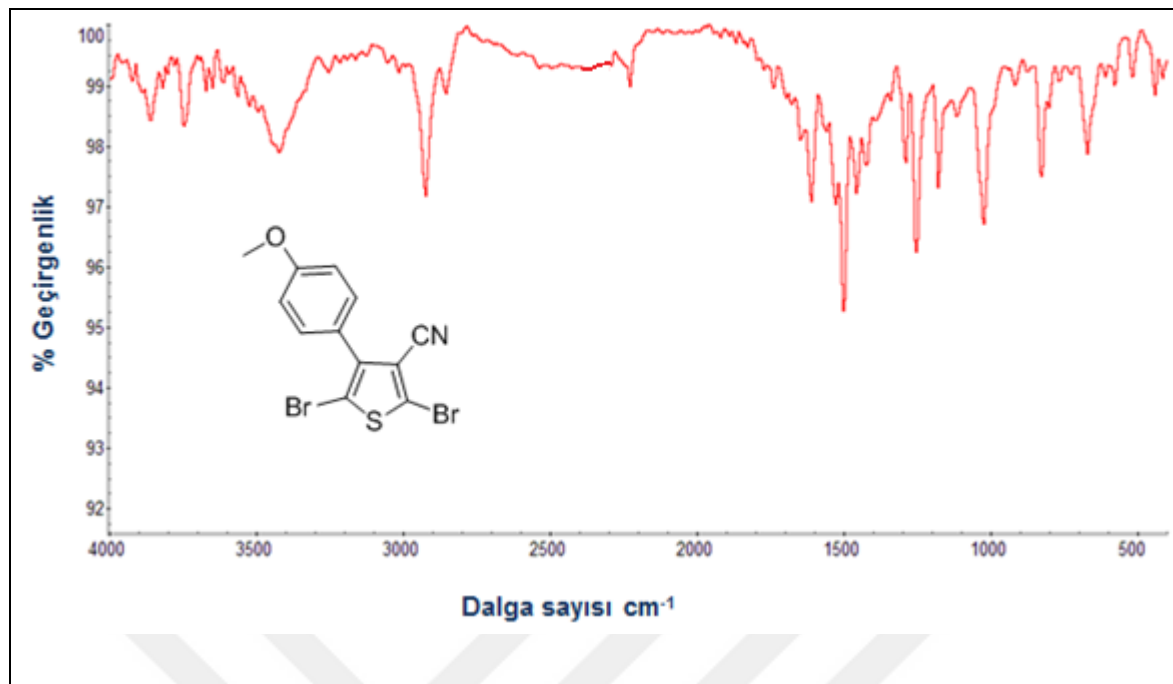
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR’ ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.19’ da görülmektedir. δ 3,85 ppm deki birli pik –OCH₃ grubunun –CH₃ hidrojenlerine aittir. δ 7,00-7,46 ppm deki pikler (i, J= 3,4 Hz, 2H) benzen halkasındaki –CH hidrojenlerine aittir, δ 7,40 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –CH hidrojenine aittir. δ 4.88 ppm de gözlenen –NH₂ hidrojenlerine ait sinyalin kaybolmuş olması 45 bileşiğinin elde edildiğine kanıttır.



Şekil 5.20. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5.10.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ^{13}C -NMR' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.20' de görülmektedir. δ 55,3 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubunun karbon atomuna aittir. δ 111,1 ppm deki pik $-\text{CN}$ grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. δ 112,4 ppm deki sinyal $-\text{CN}$ grubunun karbon atomuna aittir. δ 114,1 ppm deki pik metoksi grubuna uzak olan $-\text{CH}$ karbonlarına aittir, δ 130,6 ppm deki sinyal metoksi grubuna yakın olan karbon atomuna aittir. δ 123,7-114,4 ve δ 142,0 ppm deki pikler benzen ve tiyofen halkalarındaki kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 136,0 ppm deki pik tiyofen halkasındaki metilenik karbon atomuna aittir. δ 160,1 ppm deki pik ise metoksi grubunun karbon atomuna aittir.

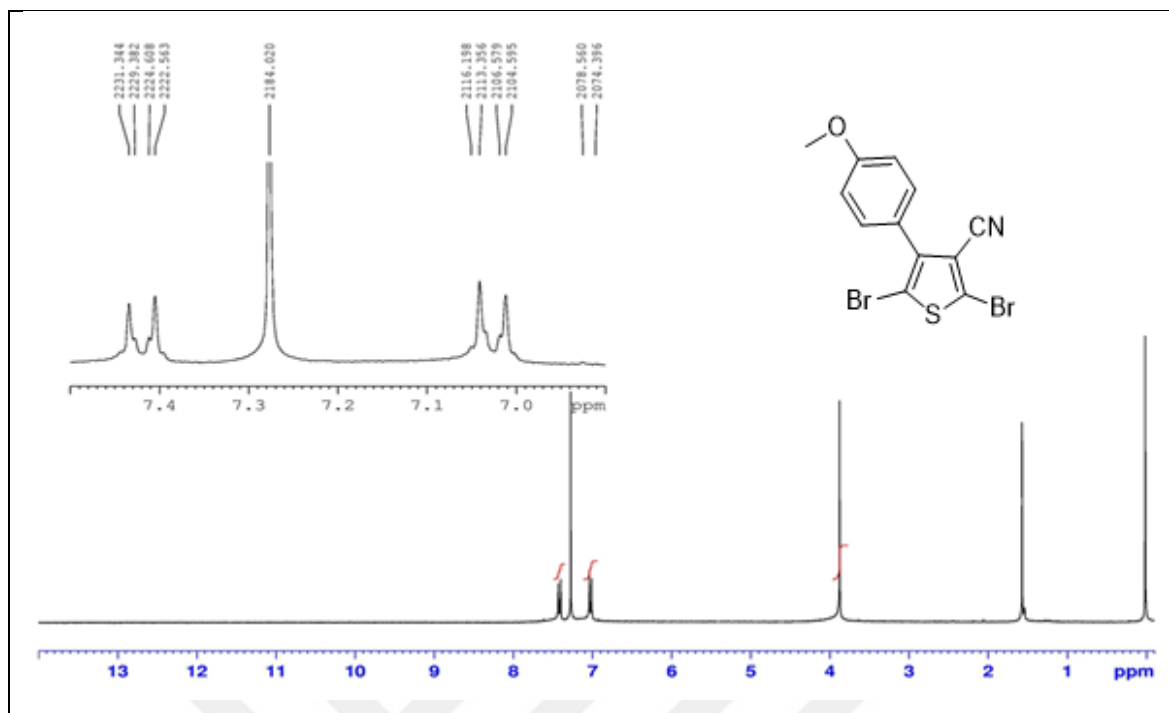


Şekil 5.22. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3011 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H’ lara ait gerilme piki
2925 cm ⁻¹	- Alifatik –CH’ a ait gerilme piki
2230 cm ⁻¹	- C≡N’ a ait gerilme piki
1612 cm ⁻¹	- C=C’ a ait gerilme piki
671 cm ⁻¹	- C-Br’ a ait gerilme piki
828 cm ⁻¹	- C-Br’ a ait gerilme pikidir.

5.11.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

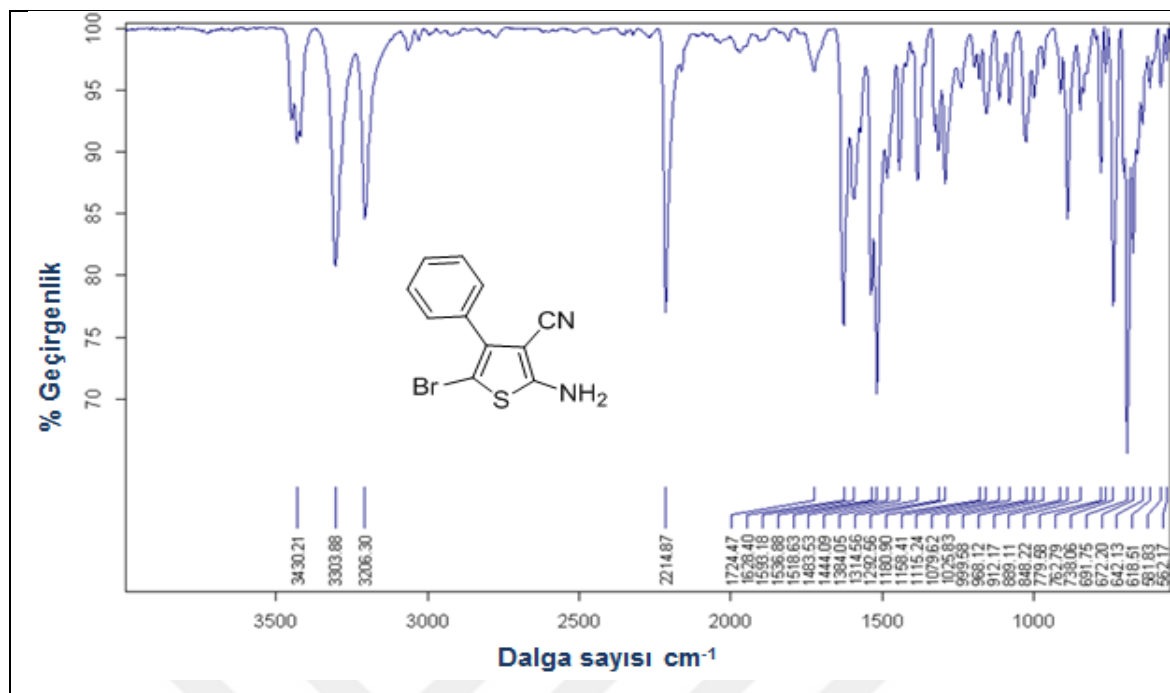
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR’ ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.22’ de görülmektedir. δ 3,87 ppm deki birli pik (b, 3H) –O-CH₃ hidrojenlerine aittir. δ 7,05 ppm deki ikili pik (i, J= 4,2 Hz, 2H) benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna yakın olan –CH hidrojenlerine aittir. δ 7,62 ppm deki ikili pik (i, J= 4,2 Hz, 2H) benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna uzak olan –CH hidrojenlerine aittir. δ 4,88 ppm deki –NH₂’ ye ve δ 6,25 ppm deki –CH’ a ait piklerin kaybolması 46 bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.23. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

5.11.3. ¹³C-APT spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹³C-APT' si CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹³C-APT spektrumu Şekil 5.23' de görülmektedir. δ 55,5 ppm deki negatif genlikli pik –O-CH₃ karbonuna aittir. δ 109,8 ppm deki pozitif genlikli pik tiyofen halkasında bulunan –CN grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 113,5 ppm deki pozitif genlikli pik –C≡N grubunun karbonuna aittir. δ 114,4 ppm deki negatif genlikli pik benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna yakın olan –CH karbonuna aittir. δ 115,9 ppm deki pozitif genlikli pik tiyofen halkasının 5-konumunda bulunan –Br grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 122,9 ppm deki pozitif genlikli pik benzen halkasındaki kuaterner karbona aittir. δ 123,6 ppm deki pozitif genlikli pik benzen halkasındaki –OCH₃ grubuna uzak olan –CH karbonuna aittir. δ 130,7 ppm deki negatif genlikli pik tiyofen halkasında –CN grubunun yakınında bulunan –Br' un bağlı olduğu karbona aittir. δ 142,8 ppm deki pozitif genlikli pik tiyofen halkasındaki kuaterner karbon atomuna aittir. δ 160,5 ppm deki pik –OCH₃ grubunun bağlı olduğu benzen karbonuna aittir. Spektrumdaki karbon atomlarının sayısı ve yapıdaki karbon sayısı uyum içinde olup yapıyı doğrulamaktadır.

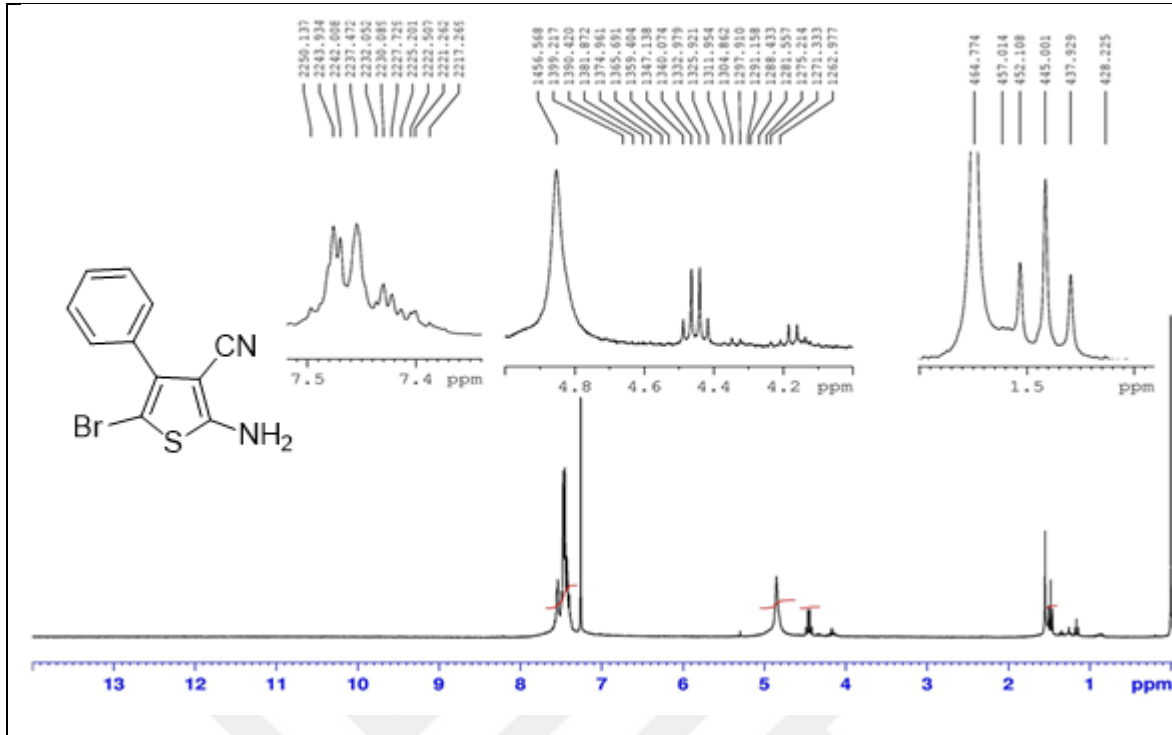


Şekil 5.26. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin FT-IR spektrumu

- | | |
|----------------------------|--|
| 3430-3206 cm^{-1} | - NH_2 ' ye ait gerilme piki |
| 3100 cm^{-1} | - Aromatik -C-H ' a ait gerilme piki |
| 2214 cm^{-1} | - $\text{C}\equiv\text{N}$ ' ye ait gerilme piki |
| 1628 cm^{-1} | - C=C ' a ait gerilme piki |
| 691 cm^{-1} | - C-Br ' a ait gerilme pikidir. |

5.12.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri

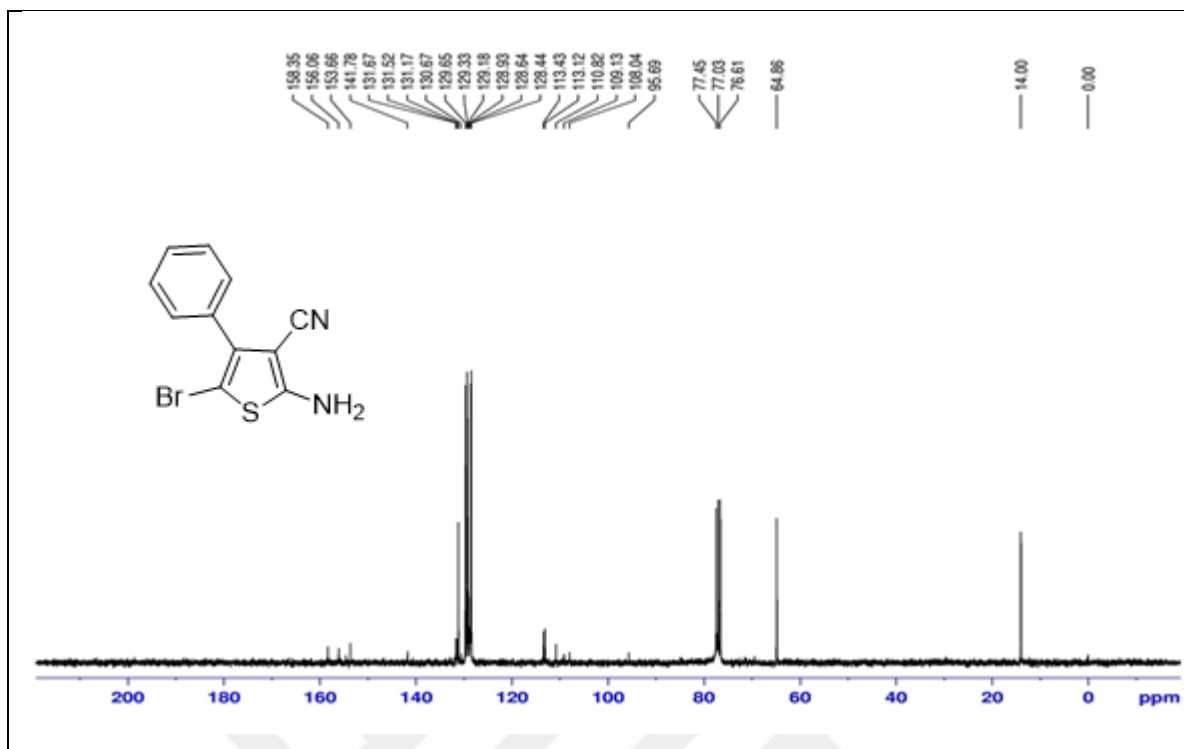
Sentezlenen maddenin $^1\text{H-NMR}$ ' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.26' da görülmektedir. δ 4,82 ppm deki yayvan pik (b, 2H) -NH_2 hidrojenlerine aittir. δ 7,39-7,55 ppm deki çoklu pikler (ç, 5H) benzen halkasındaki -CH ' lara aittir. δ 6,39 ppm deki tiyofen halkasında bulunan -C-H hidrojenine ait tekli pikin kaybolmuş olması tepkimenin gerçekleştiğini ve 47 bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.27. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

5.12.3. ¹³C-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹³C-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.27' de görülmektedir. δ 106,0 ppm deki pik –CN grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aitken, δ 115,7 ppm deki pik –CN grubunun karbon atomuna aittir. δ 163,3 ppm deki pik –NH₂ grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aitken, δ 127,1-140,1 ppm deki pikler tiyofen halkasındaki kuaterner karbon atomlarına ve benzen halkasındaki karbon atomlarına aittir.

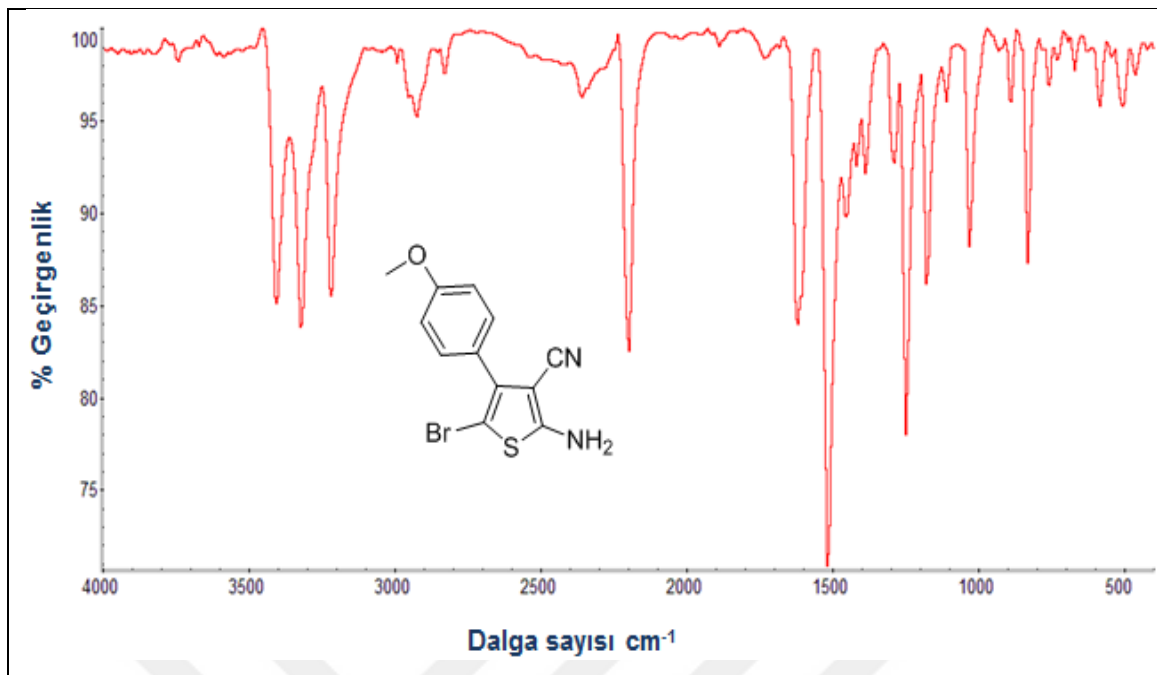


Şekil 5.28. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

5.13. 2-Amino-5-Bromo-4-(4-Metoksifenil)Tiyofen-3-Karbonitril (48) Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR Ve ¹³C-NMR Spektrumu Verileri

5.13.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.28' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Tiyofen halkasında 3102 cm⁻¹ de görülen –CH' a ait sinyalin kaybolması ve 831 cm⁻¹ de –C-Br' a ait pikin gözlenmesi 48 bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

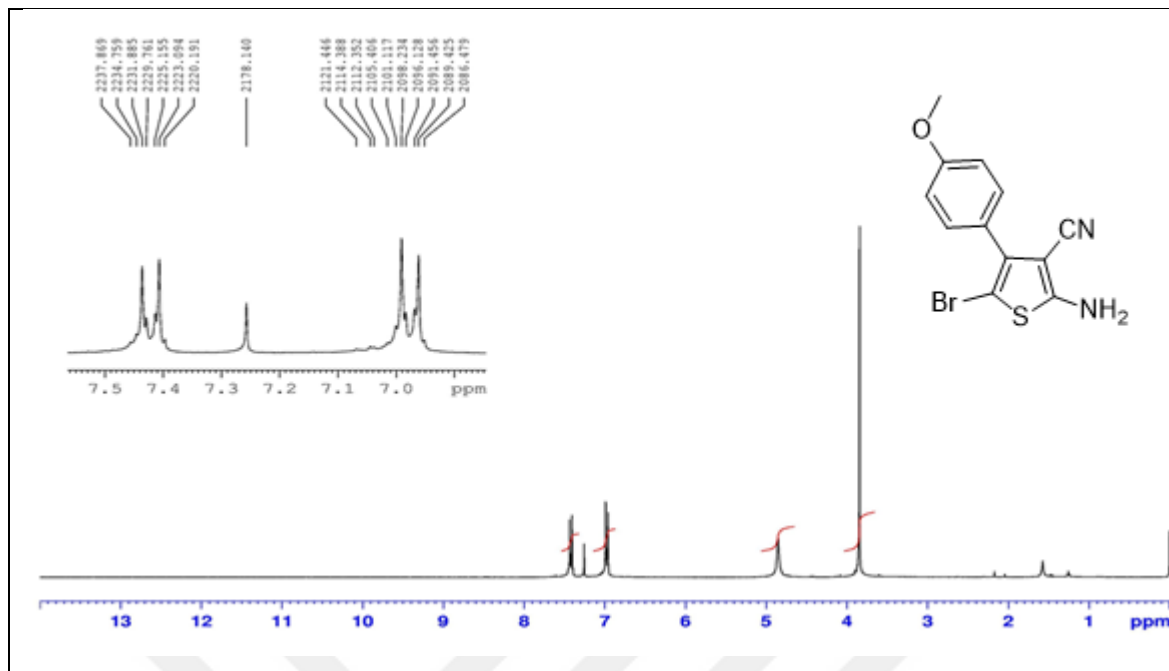


Şekil 5.29. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3406-3219 cm ⁻¹	- NH ₂ ' ye ait gerilme piki
3000 cm ⁻¹	- Aromatik -C=C-H' lara ait gerilme piki
2926 cm ⁻¹	- Alifatik -C-H' a ait gerilme piki
2199 cm ⁻¹	- C≡N' a ait gerilme piki
1621 cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme piki
831 cm ⁻¹	- C-Br' a ait gerilme pikidir.

5.13.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

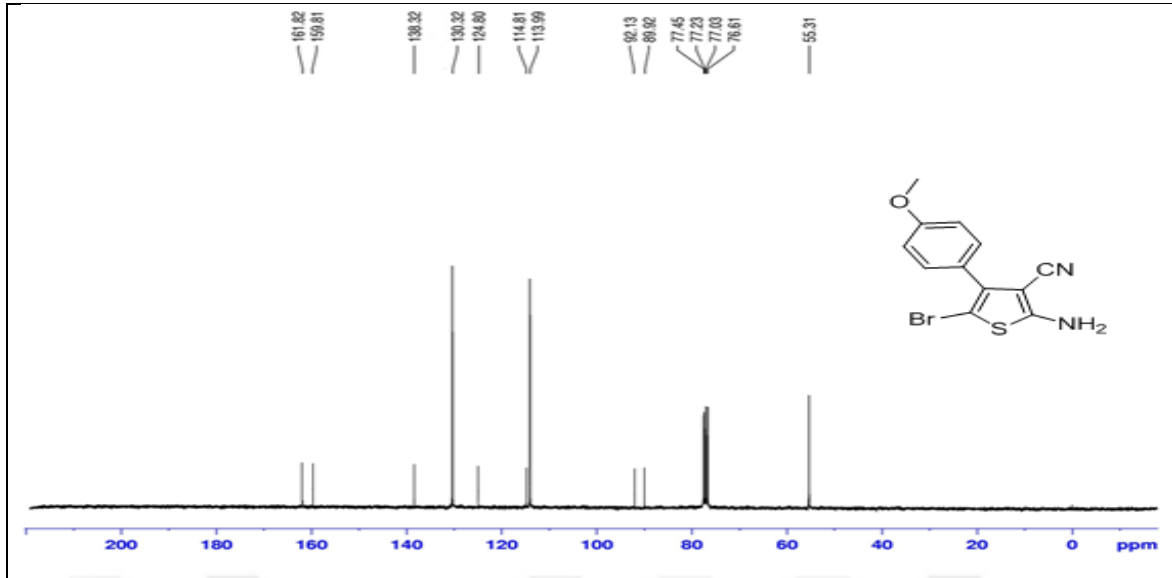
Sentezlenen maddenin ¹H-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.29'da görülmektedir. δ 3,87 ppm deki birli geniş pik (b, 3H) -OCH₃ grubunun hidrojenlerine aittir. δ 4,84 ppm deki yayvan birli pik (b, 2H) -NH₂ grubunun hidrojenlerine aittir. δ 6,95-7,02 ppm deki ikili pik (i, J= 2,8Hz, 1H) ve δ 7,40-7,47 ppm deki ikili pik (i, J= 2,8Hz, 1H) benzen halkasındaki -CH hidrojenlerine aittir. δ 6,25 ppm de gözlenen -CH' a ait pikin kaybolması 48 bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.30. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

5.13.3. ¹³C-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹³C-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 5.30' da görülmektedir. δ 55,3 ppm deki pik –OCH₃ grubunun karbonuna aittir. δ 89,9 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –CN grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 92,1 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –Br grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 113,9ppm deki pik –OCH₃ grubuna yakın olan benzen halkasındaki –CH karbonlarına aittir. δ 114,8 ppm deki pik –CN grubunun karbonuna aittir. δ 124,8 ppm deki pik benzen halkasını tiyofen halkasına bağlayan kuaterner karbon atomuna aittir. δ 130,3 ppm deki sinyal –OCH₃ grubuna uzak olan benzen halkasındaki –CH karbonlarına aittir. δ 138,3 ppm deki pik tiyofen halkasındaki kuaterner karbona aittir. δ 159,8 ppm deki pik tiyofen halkasındaki –NH₂ grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir. δ 161,8 ppm deki pik metoksi grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir.

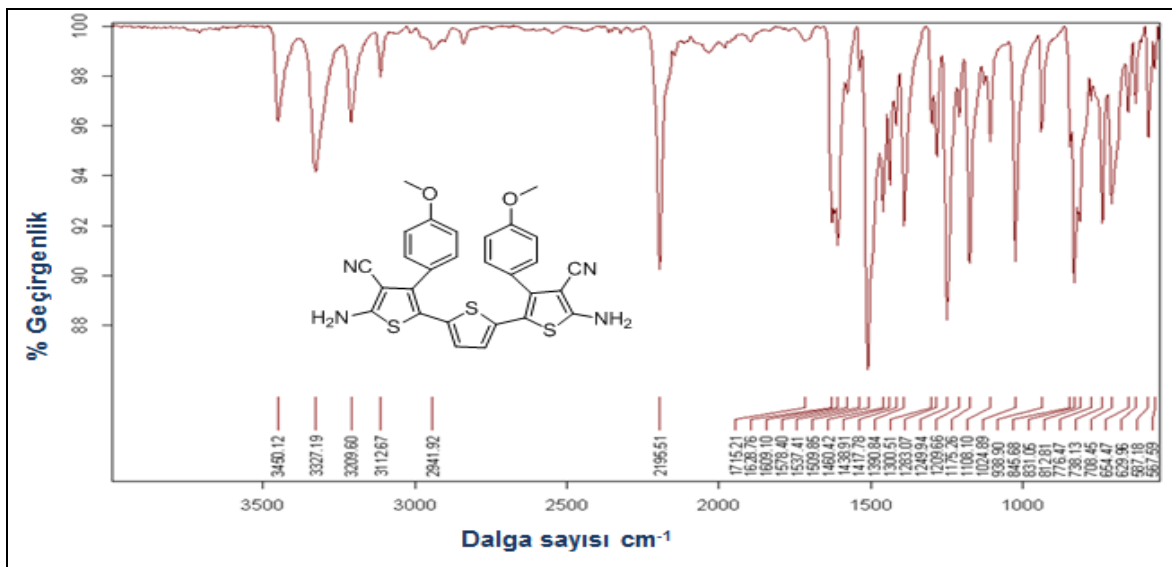


Şekil 5.31. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

5.14. 5,5''-Diamino-3,3''-Bis(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2''-Tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) Bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR Ve ^{13}C -NMR Spektrumu Verileri

5.14.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.31' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

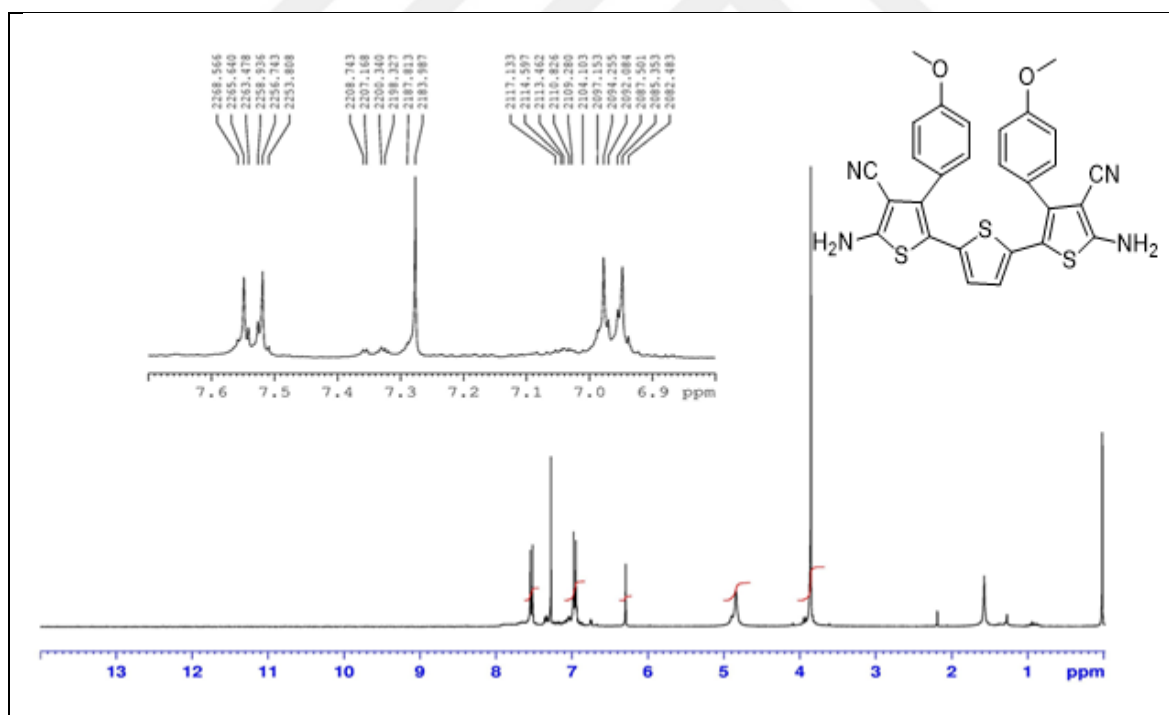


Şekil 5.32. 5,5''-Diamino-3,3''-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3209-3450 cm^{-1}	- NH_2 ' ye ait gerilme piki
3126 cm^{-1}	- Aromatik $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ' a ait gerilme piki
2941 cm^{-1}	- Alifatik $\text{C}-\text{H}$ ' a ait gerilme piki
2195 cm^{-1}	- $\text{C}\equiv\text{N}$ ' a ait gerilme piki
1609 cm^{-1}	- $\text{C}=\text{C}$ ' a ait gerilme pikidir.

5.14.2. ^1H -NMR spektrumu verileri

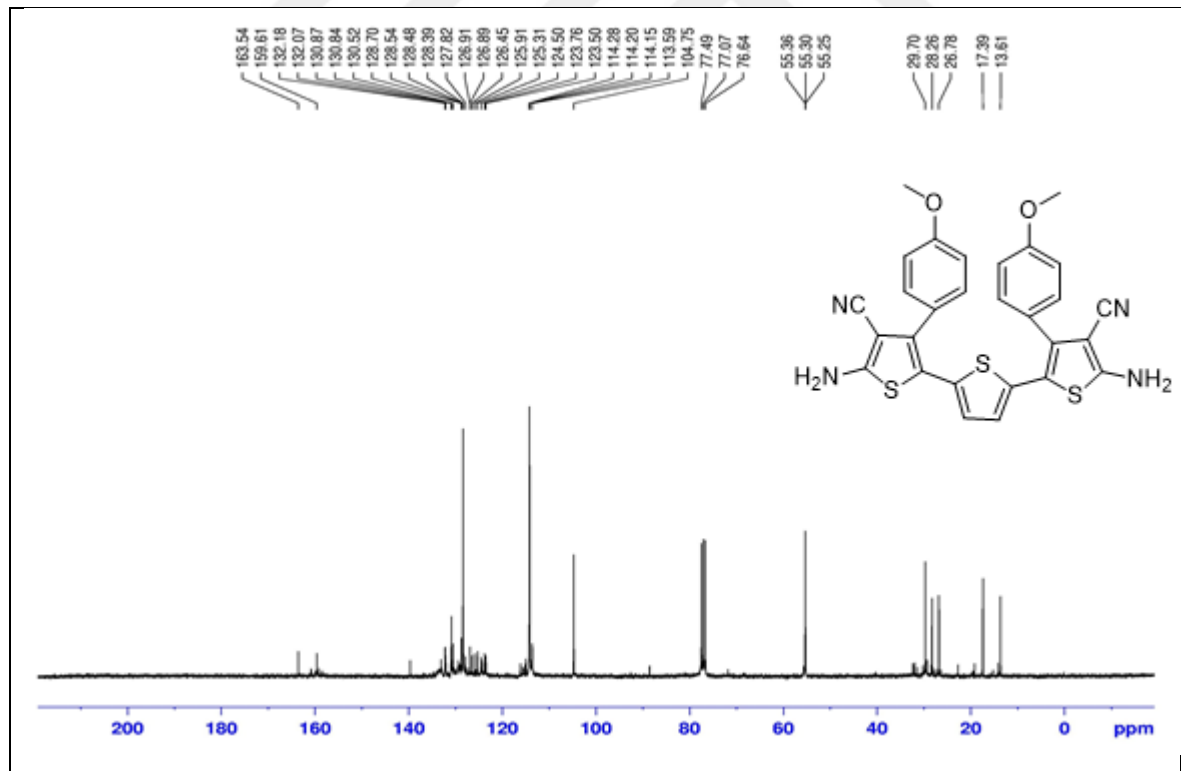
Sentezlenen maddenin ^1H -NMR' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.32' de görülmektedir. δ 3,84 ppm deki birli pik (b, 3H) metoksi grubunun hidrojenlerine aittir. δ 4,88 ppm deki birli pik (b, 2H) $-\text{NH}_2$ grubunun hidrojenlerine aittir. δ 6,27 ppm deki tekli pik (b, 1H) tiyofen halkasındaki $-\text{CH}$ hidrojenlerine aittir. δ 6,92-7,00 ve δ 7,51-7,57 ppm deki ikili pikler (i, $J = 5,9$ Hz, 4H) benzen halkasındaki $-\text{CH}$ hidrojen atomlarına aittir.



Şekil 5.33. 5,5''-Diamino-3,3''-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5.14.3. ^{13}C -NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ^{13}C -NMR' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.33' de görülmektedir. δ 55,3 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubunun karbonuna aittir. δ 80,0 ppm deki pik $-\text{CN}$ grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 113,5 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubuna yakın $-\text{CH}$ karbonlarına aittir. δ 114,2 ppm deki pik $-\text{CN}$ grubunun karbonu aittir. δ 123,5 ppm deki pik köprü konumundaki tiyofen halkasının $-\text{CH}$ karbonlarına aittir. δ 128,5 ppm deki pik benzen halkasındaki tiyofene bağlı olan karbon atomuna aittir. δ 128,7 ppm deki pik benzen halkasındaki $-\text{OCH}_3$ grubuna uzak olan $-\text{CH}$ karbonuna aittir. δ 130,8 ppm deki pik tiyofen halkalarındaki benzene bağlı kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 132,1 ppm deki pik tiyofenlerin birbirlerine bağlı olduğu kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 159,6 ppm deki $-\text{NH}_2$ grubunun bağlı olduğu karbon atomlarına aittir. δ 163,5 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubunun bağlı olduğu karbon atomlarına aittir.

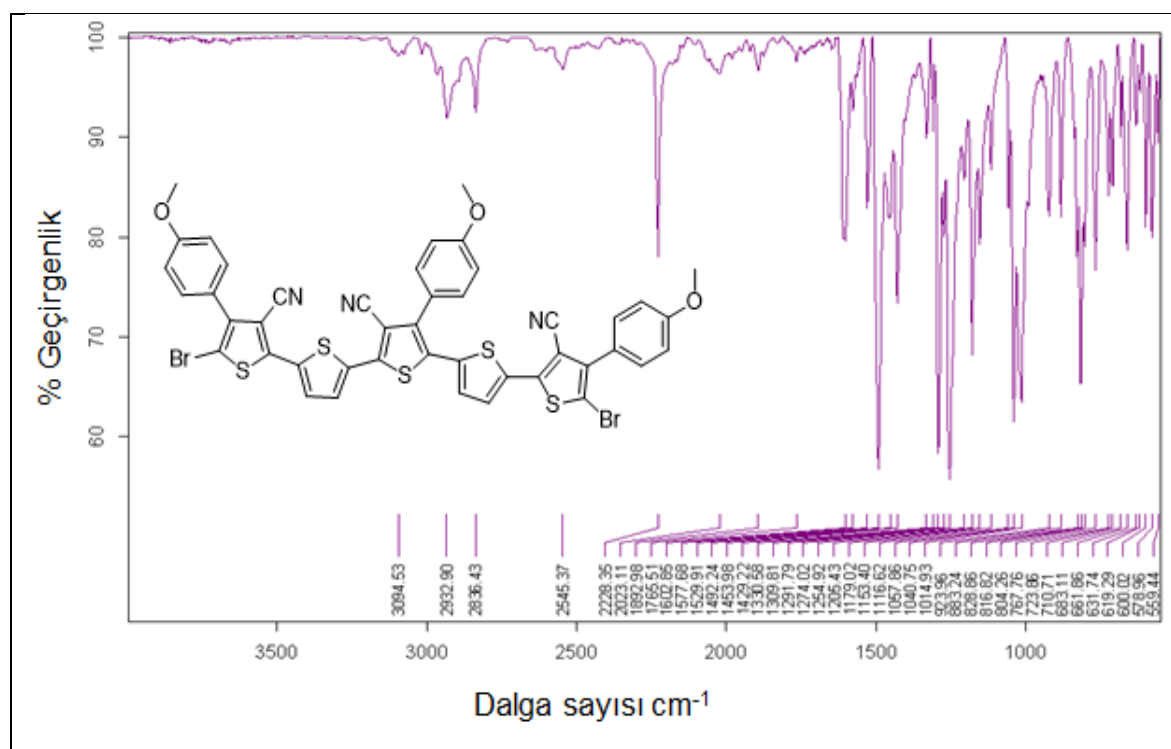


Şekil 5.34. 5,5''-Diamino-3,3''-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2''-tertiyofen]-4,4''-dikarbonitril (49) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

5.15. 5,5'''-Dibromo-4,4'',4'''-Tris(4-Metoksifenil)-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-Kuinkutiyofen]-3,3'',3'''-Trikarbonitril (50) Bileşiğinin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR Ve Kütle Spektrumu Verileri

5.15.1. FT-IR spektrumu verileri

Sentezlenen bileşiğin KBr ile FT-IR spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.34' de görülmektedir. Gözlenen pikler ve yorumlar aşağıda verilmiştir.



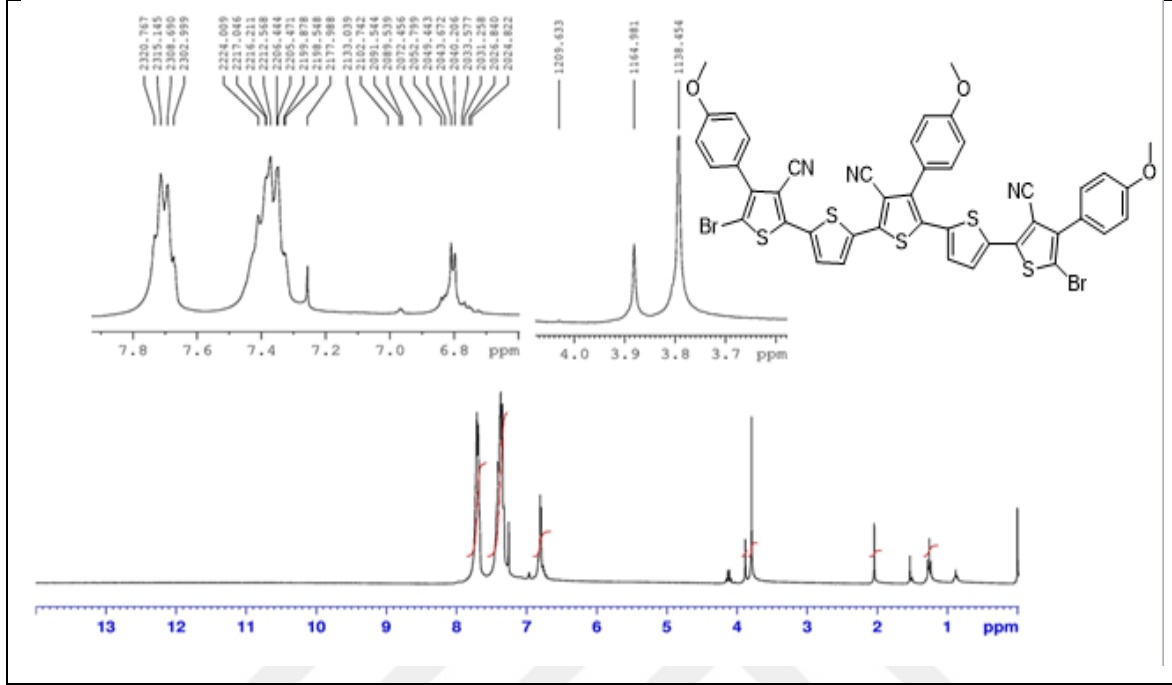
Şekil 5.35. 5,5'''-Dibromo-4,4'',4'''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3'''-trikarbonitril (50) bileşiğinin FT-IR spektrumu

3094 cm ⁻¹	- Aromatik –C=C-H' a ait gerilme piki
2932 cm ⁻¹	- Alifatik –C-H' a ait gerilme piki
2228 cm ⁻¹	- C≡N' a ait gerilme piki
1602 cm ⁻¹	- C=C' a ait gerilme piki
723 cm ⁻¹	- C-Br' a ait gerilme pikidir.

5.15.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin ¹H-NMR' ı CDCl₃ içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.35' de görülmektedir. δ 3,78 ppm deki birli pik (b, 3H) –OCH₃

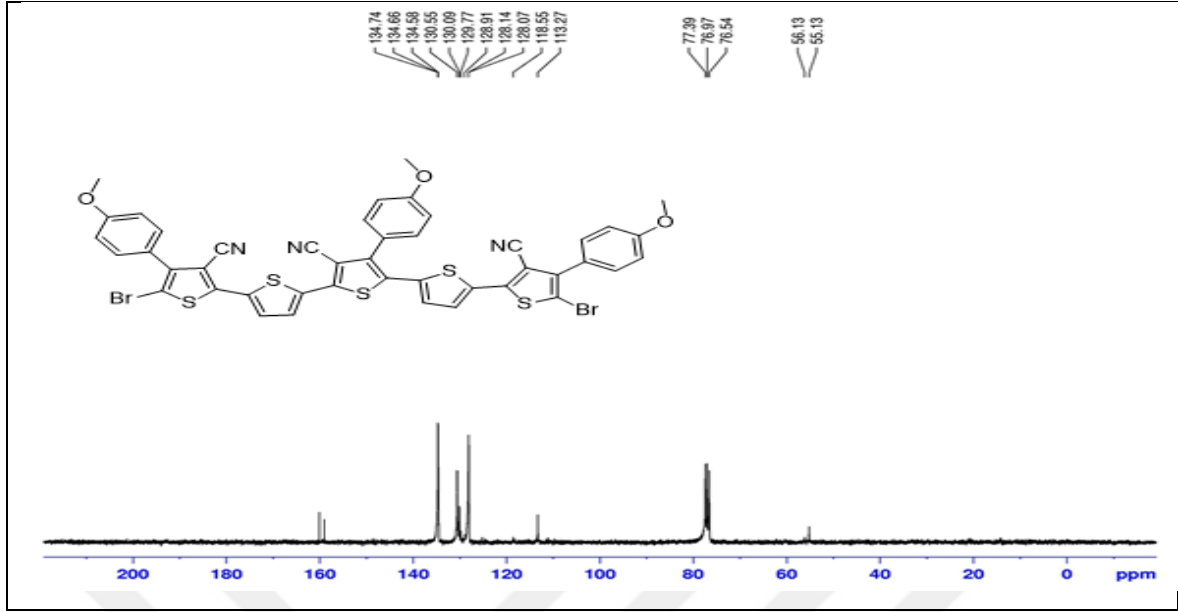
grubunun hidrojenlerine aittir. δ 7,20-7,80 ppm deki ikili pikler (i, $J = 12,7$ Hz, 2H) benzen halkasındaki $-\text{CH}$ hidrojenlerine aittir.



Şekil 5.36. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'',5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3'''-trikarbonitril (50) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

5.15.3. ^{13}C -NMR spektrum verileri

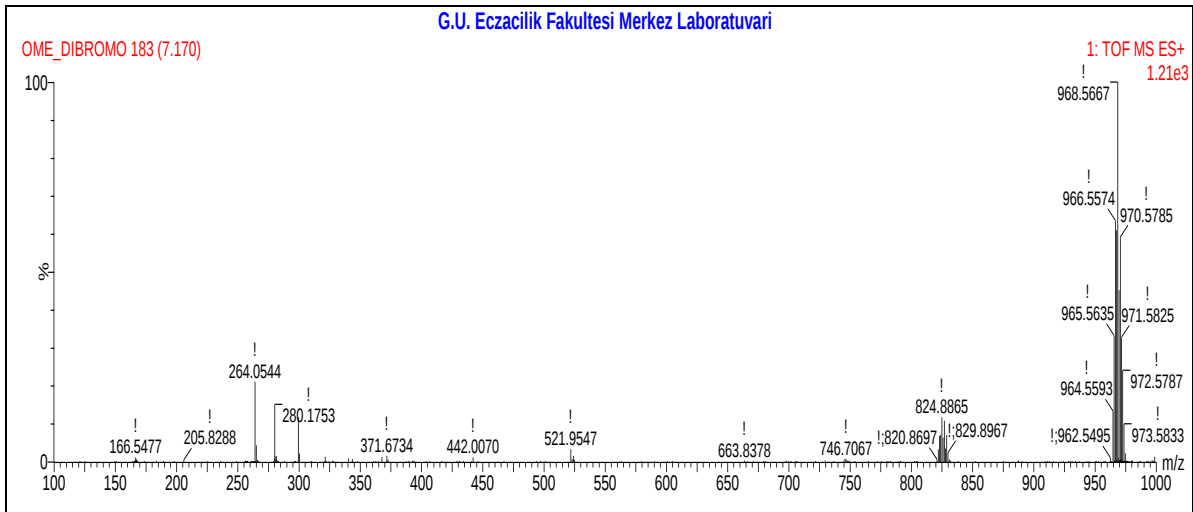
Sentezlenen maddenin ^{13}C -NMR' ı CDCl_3 içinde çözülerek alındı. Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.36.' de görülmektedir. δ 55,1 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubunun karbonuna aittir. δ 110,0 ppm deki pik tiyofen halkasındaki $-\text{Br}$ ' un bağlı olduğu karbona aittir. δ 111,2 ppm deki pik tiyofen halkasındaki $-\text{CN}$ grubunun bağlı olduğu karbona aittir. δ 113,2 ppm deki pik tiyofen halkasında bulunan $-\text{CN}$ grubunun karbon atomuna aittir. δ 118,5 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubuna yakın olan $-\text{CH}$ karbonlarına aittir. δ 128,0 ppm deki pik köprü konumunda bulunan tiyofenin $-\text{CH}$ karbonlarına aittir. δ 128,1 ppm deki pik benzen halkasının kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 130,1 ppm deki $-\text{OCH}_3$ grubuna uzak olan $-\text{CH}$ karbonlarına aittir. δ 130,5 ppm deki pik köprü konumunda bulunan tiyofen halkasının kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 134,5 ppm deki pik benzen halkalarının bağlı olduğu tiyofen halkalarının kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 159,2 ppm deki pik köprü konumundaki tiyofen halkasına bağlı olan tiyofenlerin kuaterner karbon atomlarına aittir. δ 160,0 ppm deki pik $-\text{OCH}_3$ grubunun bağlı olduğu benzendeki karbonlara aittir.



Şekil 5.37. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'',5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

5.15.4. Kütle spektrumu verileri

Sentezlenen maddenin kütle analiz spektrumu alınmıştır. Bileşiğe ait kütle spektrumu Şekil 3.37' de görülmektedir. 264,05' deki sinyal 2-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril bileşiğine, 280,17' deki sinyal 2-bromo-4-(4-hidroksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiğine ve 968,56' daki sinyal de 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'',5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-trikarbonitril bileşiğine aittir.



Şekil 5.38. 5,5''''-Dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'',5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyoferen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiğinin Kütle spektrumu

Bu tez çalışmasında; literatür araştırmaları sonucunda iletken özellik gösterebilecek tiyofen bileşiklerinin sentezi için öncü monobrom ve/ veya dibrom tiyofen türevlerinin sentezi hedeflendi. Bu amaçla ilk önce krotonitril türevi olan 2-(3,4-dihidronaftelen-1(2H)-iliden)malononitril (35) bileşiğinin sentezi yapılmıştır. α -Tetralon' dan farklı olarak FT-IR spektrumunda 2215 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ pikinin gözlenmesi 35 bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir. Daha sonra bu krotonitril bileşiğinden Gewald yöntemi ile 2-amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin elde edildiği 35 bileşiğinin FT-IR spektrumundan farklı olarak $3411\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ ' de $-\text{NH}_2$ grubuna ait piklerin gözlenmesinden anlaşılmaktadır. Elde edilen 2-amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin aromatik olmayan kısmının aromatlştırılması için çalışmalar yapılmış, 2-aminonafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (37) bileşiğinin elde edilmesi beklenmiştir, ancak çeşitli denemeler yapılmasına rağmen 37 bileşiğinin elde edilemediği gözlenmiştir. Başka bir işlem olarak da 2-amino-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (36) bileşiğinin amino kısmının bromlanması işlemi uygulanmış ve 2-bromo-4,5-dihidronafto[2,1-b]tiyofen-1-karbonitril (38) bileşiğinin elde edilmiş olduğu $3411\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen $-\text{NH}_2$ grubuna ait piklerin kaybolması ve 756 cm^{-1} $-\text{C-Br}$ ' ye ait pikin görülmesinden anlaşılmaktadır.

37 bileşiğinin sentezlenememesi sonucunda başka iletken moleküllerin sentezi tasarlanmıştır. Bu amaçla krotonitril tiyofen bileşikler olan 2-(1-feniletiden)malononitril (39) bileşiğinin elde edilmiş olduğu asetofenon' dan farklı olarak FT-IR spektrumunda 2225 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ pikinin gözlenmiş olmasından, 2-(1-(*p*-tolil)etiliden)malononitril (40) bileşiğinin elde edildiği 4-metilasetofenon' dan farklı olarak FT-IR spektrumunda 2222 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ pikinin gözlenmiş olmasından ve 2-(1-(4-metoksifenil)etiliden)malononitril (41) bileşiğinin elde edilmiş olması da 4-metoksiasetofenon' dan farklı olarak FT-IR spektrumunda 2220 cm^{-1} ' de $-\text{CN}$ pikinin gözlenmiş olmasından anlaşılmaktadır. Daha sonra bu krotonitril bileşiklerinden Gewald yöntemi ile 2-amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42), 2-amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşikler sentezlenmiştir. 2-Amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3424\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler, 2-amino-4-(*p*-tolil)tiyofen-3-karbonitril (43) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3437\text{-}3210\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3448\text{-}3209\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikler tepkimelerin gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.

Elde edilen 2-amino-3-karbonitril bileşikleri ilaç, boya ve zirai ilaç endüstrisinde heterohalkalı bileşiklerin sentezi için önemli yapı taşlarıdır. Bu önemli heterohalkalı bileşikler modern ilaç tasarımı, elektronik ve optoelektronik cihazlar, iletken sensörlerin uygulamaları gibi birçok alanda önemli yapı taşları olarak kullanılmaktadırlar. Bu sentezlenen maddeler oligotiyofen öncü bileşiklerinin elde edilmesi amacıyla bromlu türevlerine dönüştürülmüş, bunun için iki farklı yöntem uygulanmış, 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşiğinin CuBr_2 varlığında amino kısmından bromlanarak Sandmeyer tepkimesiyle 2-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) ve 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşikler elde edilmiş ve 2-amino-4-feniltiyofen-3-karbonitril (42) ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (44) bileşikler NBS ile tiyofen halkalarının boş kısmı olan 5-konumlarından bromlama yapılmış ve 2-amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) ve 2-amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşikler elde edilmiştir. 2-Bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (45) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3448\text{--}3209\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen --NH_2 ’ ye ait sinyalin kaybolması ve 818 cm^{-1} de --C--Br pikinin görülmesi ve ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta\ 4.88\text{ ppm}$ de gözlenen --NH_2 hidrojenlerine ait sinyalin kaybolmuş olması 45 bileşiğinin elde edildiğine kanıttır. 2,5-Dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3448\text{--}3209\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen --NH_2 grubuna ve tiyofen halkasının boş kısmı olan 5-konumundaki --CH' a ait piklerin kaybolması, $671\text{--}828\text{ cm}^{-1}$ de --C--Br' a ait piklerin gözlenmesi ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta\ 4.88\text{ ppm}$ deki --NH_2 ’ ye ve $\delta\ 6.25\text{ ppm}$ deki --CH' a ait piklerin kaybolmuş olduğu görülmekte, bu sayede 46 bileşiğinin elde edildiği anlaşılmaktadır. 2-Amino-5-bromo-4-feniltiyofen-3-karbonitril (47) bileşiğinin FT-IR spektrumunda tiyofen halkasının boş kısmı olan 5-konumundaki --CH' a ait pikin kaybolması, 691 cm^{-1} de --C--Br' a ait pikin gözlenmesi, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise $\delta\ 6.39\text{ ppm}$ deki tiyofen halkasında bulunan --C--H hidrojenine ait tekli pikin kaybolmuş olması tepkimenin gerçekleştiğini ve 47 bileşiğinin elde edildiğini göstermektedir. 2-Amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşiğinin FT-IR spektrumunda tiyofen halkasındaki --CH' a ait pikin kaybolması ve 831 cm^{-1} de --C--Br' a ait pikin gözlenmesi ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta\ 6.25\text{ ppm}$ de gözlenen tiyofen halkasındaki protona ait rezonans sinyalinin kaybolmasından 48 bileşiğinin elde edildiği anlaşılmaktadır. 2-Amino-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin bromlanma ürün verimini artırmak için değişen tepkime şartlarında denemeler yapılarak verim artırılmaya çalışıldı ve 20 mL çözücünde 300 mg 44 bileşiği, 583 mg izopentilnitrit, 80°C ve 19 saat süren tepkime şartlarında verim yüzdesi % 36’ ya kadar

çıkarılmıştır. CuBr_2 ile yapılan bromlama işleminde amino grubunun bromlanması sonucu elde edilen ürün beklenirken dibromlu ürünün de elde edildiği görülmektedir. Dibromlu tiyofen bileşikleri kenetleme tepkimeleri için önemli çıkış bileşikleridir. Brom bağlı olan 2- ve 5-konumları Stille kenetleme tepkimeleri için aktiftir. Böylece bu konumlardan kenetleme tepkimeleri gerçekleştirilerek oligo- ve/ veya politiyofen eldeleri mümkündür. Daha sonra elde edilen 2,5-dibromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (46) ve 2-amino-5-bromo-4-(4-metoksifenil)tiyofen-3-karbonitril (48) bileşikleri ile iletken özellik gösterebilecek oligotiyofen türevleri elde edilmek üzere kenetleme tepkimeleri denenmiştir. Kenetleme tepkimeleri sonucunda 5,5"-diamino-3,3"-bis(4-metoksifenil)-[2,2':5',2"-tertiyofen]-4,4"-dikarbonitril (49) ve 5,5''''-dibromo-4,4'',4''''-tris(4-metoksifenil)-[2,2':5',2'' .5'',2''':5''',2''''-kuinkutiyofen]-3,3'',3''''-trikarbonitril (50) bileşiklerinin elde edildiği gözlenmiştir. 49 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 6,27 ppm de köprü konumundaki tiyofen halkasındaki $-\text{CH}$ hidrojenlerine ait piklerin gözlenmesi tepkimenin gerçekleştiğine kanıttır. 50 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda köprü konumunda olan tiyofenin $-\text{CH}$ hidrojenlerine ait pikin δ 6,89 ppm de gözlenmesi ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda C-Br a ait pikin δ 102,0 ppm de gözlenmesi tepkimenin gerçekleştiğini düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

1. Turgut, Z., Öztürkcan, S. A. (2009). *1,3-Disübstitue-2,3-dihidro-1H-naft-[1,3]oksazin bileşiklerinin sentezi*, Araştırma Makalesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul, 171-176.
2. Çobanoğlu, S. (2005). *Sübstituetiyosemikarbozanlar ve tiyodiazollerin sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1.
3. Mishra, R. , Jha, K. K. , Kumar, S. , Tomer, I. (2011), "Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review", Araştırma Makalesi, *Der Pharma Chemica*, 3 (4), 38-54.
4. Degenhart, G. H. (2008). "The Preparation and Characterization of Oligothiophenes and Oligophenyls", Araştırma Makalesi, 1-124.
5. Sabnis, R. W., Rangnekar, D. W., Sonawane, N. D.(1999). "2-Aminothiophenes by the Gewald Reaction", *J. Heterocyclic Chem.*, 36, 333-345
6. Behbehani, H., Ibrahim, H. M., Makhseed, S., Elnagdi, M. H., Mahmoud, H. (2012). "2-Aminothiophenes as building blocks in heterocyclic synthesis: Synthesis and antimicrobial evaluation of a new class of pyrido[1,2-a]thieno[3,2-e]pyrimidine, quinoline and pyridin-2-one derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 51-65.
7. Rashad, A. E., Shamroukh, A.H., Abdel-Megeid, R. E., Mostafa, A., El-Shesheny, R., Kandeil, A., Ali, M. A., Banert, K. (2010). "Synthesis and screening of some novel fused thiophene and thienopyrimidine derivatives for anti-avian influenza virus (H5N1) activity" *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 5251-5257.
8. İnternet: URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FArticaine&date=2015-11-17>, Son Erişim Tarihi: 17. 11. 2017
9. İnternet:URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FPrasugrel&date=2015-11-17>, Son Erişim Tarihi: 17. 11. 2015
10. Leung, C. Y., Langille, A. M., Mancuso, J., Tsantrizos, Y. S. (2013). "Discovery of thienopyrimidine-based inhibitors of the human farnesyl pyrophosphate synthase—Parallel synthesis of analogs via a trimethylsilyl ylidene intermediate", Araştırma Makalesi, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 2229–2240.
11. Rungtaweeworanit, B., Butsuri, A., Wongma, K., Sadorn, K., Neranon, K., Nerungsi, C., Thongpanchang, T. (2012). "A facile two-step synthesis of thiophene end-capped aromatic systems", *Tetrahedron Letters*, 53, 1816–1818.
12. MacDiarmid, A.G.(2001). "Synthetic metals" : a novel role for organic polymers, *Current Applied Physics*, 1, 269-279.

13. İnternet:URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fhome.anadolu.edu.tr%2F%7Eyozykay%2FFarmas%25C3%25B6tik%2520Kimya%2520II%2520Ders%2520Notlar%25C4%25B1-Kardiyo.doc&date=2015-11-28>, Son Erişim Tarihi: 28. 11. 2015
14. Sukumar, M. (1994). "Recent trends in conducting polymers: problems and promises", *Indian Journal of Chemistry*, 33,524-539.
15. Turkman, N. (2008). "Synthesis and Study Of Fluorinated Thiophenes, Bithiophenes and Trithiophenes: Models For The Polimeric Material", Doktora Tezi, *The University Of Texas at Arlington*, 1-39.
16. Hergue, N., Mallet, C., Savitha, G., Allain, M., Frere, P., Roncali, J. (2011). "Facile Synthesis of 3-Alkoxy-4-cyanothiophenes As New Building Blocks for Donor-Acceptor Conjugated Systems", *Organic Letters*, 13 (7), 1762-1765.
17. Abd-El-Aziz, A. S., Dalgakiran, S., Kucukkaya, I., Wagner, B. D. (2013). "Synthesis, electrochemistry and fluorescence behavior of thiophene derivatives decorated with coumarin, pyrene and naphthalene moieties", *Electrochimica Acta*, 89, 445– 453.
18. Duan, Z. , Ohuchi, H. , Yanagi, Y. , Takayanagi, Y. , Zhao, G. , Nishioka, Y. (2013). "Phenylene–Thiophene Oligomer Derivatives for Thin-Film Transistors: Structure and Semiconductor Performances", *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, 1-4.
19. Wang, R. , Pu, S. , Liu, G. , Cui, S. , Liu, W. (2012). "Synthesis and photochromism of isomeric unsymmetrical diarylethenes bearing both naphthalene and thiophene moieties", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 243, 47– 55.
20. Ding, P. , Zou, Y. , Chu, C. C. , Xiao, D. , Hsu, C. S. (2012). "Effects of Thiophene Units on Substituted Benzothiadiazole and Benzodithiophene Copolymers for Photovoltaic Applications", *University of New Haven*, 9, 1-35.
21. Wei, W, Bai F. Q. , Xia, B. H. , Zhang, H. X. (2012). "Theoretical studies on the electronic structures and optical properties of the thiophene oligomer containing 2-(trifluoromethyl) thieno [3, 4-b] thiophene moiety and the CF₃ end-caps", *J Polym Res*, 19, 9972.
22. Puterova, Z. , Andicsova, A. , Moncol, J. , Rabong, C. , Vegh, D. (2009), "A facile synthesis of a-substituted thiophenes from a functionalized 2-aminothiophene by homo- and cross-coupling reactions", *Tetrahedron Letters*, 50, 4670–4673.
23. Getmanenko, Y. A. , Fonari, M. , Risko, C. , Sandhu, B. , Galan, E. , Zhu, L. , Tongwa, P. , Hwang, D. , K. , Singh, S. , Wang, H. , Tiwari, S. , P. , Loo, Y. , L. , Bredas, J. , L. , Kippelen, B. , Timofeevac. , T. , Marder, S. , R., (2013). "Benzo[1,2-b:6,5-b']dithiophene(dithiazole)-4,5 dione derivatives: synthesis, electronic properties, crystal packing and charge transport", *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 1467.
24. Tour, J. M. , Wu, R. (1992). Synthesis of Soluble c,-Thiophene Oligomers. Monomer to Octamer. , University of South Carolina, Columbia, 9, 1-29.

25. Afzali, A. , Breen, T. L. , Kagan, C. , R. (2002). "An Efficient Synthesis of Symmetrical Oligothiophenes: Synthesis and Transport Properties of a Soluble Sexithiophene Derivative", *Chemical Material*, 14(4),1742-1746.
26. Rizwan, K. , Zubair, M. , Rasool, N. , Ali, S. , Zahoor, A. F. , Rana, U. R. , Khan, S. U. D. , Shahid, M. , Zia-Ul-Haq, M. , Jaafar, H. Z. E. (2014). "Regioselective synthesis of 2-(bromomethyl)-5-aryl-thiophene derivatives via palladium (0) catalyzed suzuki cross-coupling reactions: as antithrombotic and haemolytically active molecules", *Rizwan et al. Chemistry Central Journal*, 8, 74, 1-8.
27. Mellah, M. , Labbe, E. , Nedelec, J. Y. , Perichon, J. (2001). "New and efficient access to 3-substituted 2,5-dibromothiophenes. Consecutive nickel-catalyzed electrochemical conversion to thienylzinc species", *New Journal Chemical*, , 25, 318-321.
28. Espine, P. , Echavarren, A. M. (2004). "*The Mechanism of the Stille Reaction*, *Angewandte Chemie International Edition*", 43, 4704-4734.
29. Kochi, J. K. (1956). "The Mechanism of the Sandmeyer and Meerwein Reactions", *Iowa State College*, 79, 2942-2948.
30. Panchamukhi, S. I. , Belavagi, N. , Rabinal, M. H. , Khazi, I. A. (2011). "Synthesis and Optoelectronic Properties of Symmetrical Thiophene Based 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles: Highly Fluorescent Materials for OLED Applications", 21, 1515-1519.
31. He, M. , Zhang, F. (2007). "Synthesis and Structure of Alkyl-Substituted Fused Thiophenes Containing up to Seven Rings", *Journal Organic Chemistry*, 72, 442-451.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖKTEKE, Kevser
 Uyruğu : T. C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03/06/1989 Kastamonu
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 05064281582
 e-posta : kevser_omu_@hotmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/ Program	Mezuniyet yılı
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2016
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2011
Lise	M. Kaya Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi	Çalıştığı yer	Görev
2015- 5 ay	A. G. A. Yem. G. İnş. T. Tur. San. ve Tic. Ltd. Şti.	Kimyager

Yabancı Dili

İngilizce

Katıldığı Kongreler

2. Ulusal Organik Kimya Kongresi, Bilkent Üniversitesi, Ankara, 24-26 Eylül 2014