İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTROPHENYL-BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuz TURAN

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NITROPHENYL-BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuz TURAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2008

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

Diğer Jüri Üyeleri **Prof. Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.)**

Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (MARMARA)

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışmada; iletken polimer ve süperiletken maddelere yeni türevler kazandırmak amacıyla, tetratiyofulvalen türevli bileşikler sentezlenmiştir.

Tez çalışmam boyunca sevgi, bilgi ve sabrıyla bize gösterdiği yol ve verdiği destek için, değerli hocam Prof. Dr. Turan Öztürk'e,
Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Erdal Ertaş'a ve Olcay Mert'e,
Destek ve yardımlarından dolayı proje arkadaşım Engin Aytaç Aydın 'a,
Her türlü yardımları ve destekleri için çalışma arkadaşlarım; Aslı Çapan, Ali Şenol Gündoğan ve İpek Ösken'e;
Bana olan sevgi ve inancıyla her zaman yanımda olan anneme
çok teşekkür ederim.

Ocak 2008 Oğuz TURAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **ix**
ÖZET **x**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1. Süperiletkenlik 3
2.1.1. Giriş 3
2.1.2. Süperiletkenliğin Tarihçesi 4
2.1.3. Organik Molekülden Süperiletkenler 8
2.1.3.1. 1D-Organik Süperiletkenler 9
2.1.3.2. 2D-Organik Süperiletkenler 10
2.1.3.3. 3D-Organik Süperiletkenler 10
2.1.4. Maddenin Elektriksel İletkenliği 11
2.1.4.1. İletkenlik mekanizması : Band kuramı 12
2.1.4.2. Katkılama (Doped) ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi 14
2.1.4.3. Katkılama Mekanizmalarının Çözülmesi ve Geliştirilmesi 15
2.1.5. Donor Moleküller 15
2.1.5.1. Yük Transfer Tuzları 16
2.1.5.2. Yük transfer ve Katkılama Tekniklerinde Stokiyometri Çalışmaları 16
2.1.6. Bileşiklerin Elektrokimyası 17
2.1.6.1. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) 17
2.2. Lawesson Reaktantı (LR) vve Fosfor Pentasülfit (P_4S_{10}) ile olan Kimyasal Reaksiyonlar 20
2.2.1. Lawesson reaktantı (LR) 20
2.2.2. Fosforpentasülfit (P_4S_{10}) (PPS) 23
2.2.3. LR ve P_4S_{10} ile Halka Kapanma Reaksiyonları 24
2.3. Tetratiyofulvalenler (TTF'ler) 28
2.3.1. Tetratiyofulvalen Türevleri 29
2.3.2. Tetratiyofulvalen Türevlerinin Sentez Edilmesi 30

3. DENEYSEL KISIM **35**
3.1. Kimyasallar ve Cihazlar 35

3.2. Bileşiklerin Sentezi 35
3.2.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2-tiyooxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat] sentezi, (1) 35
3.2.2.1-(3-nitrophenyl)-3-{5-[3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl]-2-thioxo-1,3-dithiol-4-yl}propan-1-one sentezi (3) 37
3.2.3. 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione (4) sentezi ve 4-(4-nitrophenyl)[2,3-d]-1,3-ditiyol-2-tiyon (5) eldesi 38
3.2.4. 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one sentezi 38
3.2.5. 5,5'-bis(4-nitrophenyl)-2,2'-bi[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine sentezi (10) 39
3.2.6. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon sentezi, (11) 39
3.2.7. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on sentezi, (12) 40
3.2.8. 2-[4,5-bis(methylthio) - 1,3-dithiol-2-ylidene] – 5 - (4-(4-nitrophenyl) [1,3] dithiolo [4,5-b] [1,4]dithiine sentezi, (13) 41
3.2.9. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon sentezi, (16) 42
3.2.10. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (17) 42
3.2.11. 5'-(4-nitrophenyl)-5,6-dihydro-2,2'-bi[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine sentezi, (18) 43

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44

4.1. Bileşiklerin sentezi 44
4.1.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyo oxoditiyole- 4,5-ditiyolat)zinkat] (1) oluşum mekanizması 44
4.1.2. 1,4-Ditiyin ve Tiyofen Halkalarının oluşum mekanizması 45
4.1.3. Yan Ürünlerin Oluşum Mekanizması 46
4.1.3.1. 2,4-Disubstitue Tiyofen 46
4.1.3.2. 1 nolu yan ürünün oluşum mekanizması 47
4.1.2.3. 2,5-Disubstitue Tiyofen Oluşum Mekanizması 47
4.1.4. Tiyoketon bileşiklerinin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyonları 48
4.1.5. Kenetleme (Couple) Reaksiyonu 49
4.2. Dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV) 50

5. KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 56

KISALTMALAR

ET	: Etilentetratiyofulvalen
TTF	: Tetratiyofulvalen
TSF	: Tetraselenafulvalen
ET-BEDT	: Bis(etilenditiyo)tetratiyafulvalen
TMTSF	: Tetrametiltetraselenefulvalen
TMTTF	: Tetrametlitetratiyafulvalen
TCNQ	: Tetrasiyanokuinolin
DTT	: Ditiyenotiyofen
IIIA –IVA	: Periyodik cetvelin III. ve IV.A grubu
TMTSF	: Tetrametiltetraselenefulvalen
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
CT	: Yük transfer tuzu
A	: Akseptör (Elektron alan)
D	: Donör(Elektron veren)
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
OLEDs	: “Organic light emitting diode”lar
OTFT	: “Organic thin film transistor”
FET	: “Field effect transistor”
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
MRI	: Görüntülü magnetik rezonans
DME	: Etilen glikol dimetil eter
THF	: Tetrahidrofuran
LDA	: Lityum diizopropilamin
MEM	: Metoksietoksimetil
DMF	: Dimetilformamid
NBS	: N-Bromosüksinimid
TCNEO	: Tetrasiyanoetilenoksit
FAB-MS	: Hızlı atom bombardıman – Kütle spektroskopisi
EI	: Elektron Çarpışma
HMPA	: Hekzametilfosforamid

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Yük transfer tuzları için kullanılan bazı önemli akseptör ve donörler…....6
Tablo 2.2 Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi……..……..19
Tablo 4.1 TTF bileşiklerin I. ve II. oksidasyon potansiyelleri…...……...45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı materyallerin iletkenlik seviyeleri..…….4
Şekil 2.2: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri…….7
Şekil 2.3: Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı…..…….9
Şekil 2.4: Katkılanmamış (a) ve katkılanmış (b, bipolaran) maddelerindeki optiksel geçişler……..10
Şekil 2.5: Poliasetilenin "dope" 'lama ile oluşturulan polaran yapısı…...……11
Şekil 2.6: Poliasetilenin yüksek derecede "dope"lanması...…….……..11
Şekil 2.7: Başlıca oluşan yük transfer tuzları...……..12
Şekil 2.8: Donor (D) ve anyonların (X-) 1:1 ve 2:1 oranındaki stokiyometrilerin ayrı kısımlar halinde yük transfer tuzlarının oluşturulması……13
Şekil 2.9: Siklik voltametri Düzeneği..……..14
Şekil 2.10: Tek elektro "donor" ferrosen ve iki elektro "donor" TTF (Tetratiyofulvalen) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları…15
Şekil 2.11: Anisolden Lawesson's Reaktantı (LR) eldesi…...……...16
Şekil 2.12: Lawesson's reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturması....…….17
Şekil 2.13: Fosforpentasülfit reaktifi…...……...17
Şekil 2.14: LR veya P_4S_{10} ile halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi…….……..18
Şekil 2.15: Poli 1,4-diketon bileşiğinin halka kapanma reaksiyonundan politiyofen bileşiğinin eldesi…..……..18
Şekil 2.16: 2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiğinin eldesi……18
Şekil 2.17: Piridin –2(1H)-tiyon bileşiğinin eldesi…….18
Şekil 2.18: Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR ile elde edilmesi....……..20
Şekil 2.19: TTF'in geri dönüşümlü oksidasyonu…...…….20
Şekil 2.20: Tetratiyofulvalen türevlerinin gösterimi…..……21
Şekil 2.21: Sensör uygulamaları için sentez edilen taç eter türevli TTF ler……...…21
Şekil 2.22: 2H-1,3-dithiolium tuzu ve 2-chalcogenone-1,3-dithiole...……..22
Şekil 2.23: 2H-1,3-dithiolium tuzunun sentez edilmesi...……..22
Şekil 2.24: 2H-1,3-thiolium tuzunun "couple" reaksiyonu ile TTF türevlerinin sentez edilmesi…..……23
Şekil 2.25: Trietilfosfat reaktantı kullanarak ET türevlerinin sentez edilmesi...……23
Şekil 2.26: "Couple" reaksiyonları…...…….……24
Şekil 2.27: 1,3-ditiyoliyum tuzundan "couple" reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması…….……24
Şekil 2.28: Farklı iki keton veya tiyonların "couple" reaksiyonları……...25
Şekil 4.1: Çinko kompleksinin oluşum mekanizması…...…….38
Şekil 4.2: 5,6-Diphenyl-[1,3]dithiolo[4,5-*b*]1,4]dithiine-2-thione (**6**) maddesiden 4,5-difeniltiyeno[2,3-*d*]1,3ditiyol-2-tiyofen (**8**) elde edilme mekanizması……40

Şekil 4.3: Ditiyin halkasının tiyofen halkasına dönüşümü...…….41
Şekil 4.4: 2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene'in oluşum mekanizması…..……41
Şekil 4.5: Tiyoketon bileşiklerin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyon mekanizması……...42
Şekil 4.6: Yarım TTF türevli keton bileşiklerin trietilfosfat ile olan "couple" (kenetleme) reaksiyon mekanizması……...43
Şekil 4.7: TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması…....44
Şekil 4.8: TTF türevli bileşiğin siklik voltametri diyagramı……...……...44

SEMBOL LİSTESİ

K	: Mutlak sıcaklık birimi (Kelvin)
sp	: Üçlü doymamış bağ hibritleşmesi
sp^2	: İkili doymamış bağ hibritleşmesi
σ	: İletkenlik birimi (S/cm)
μ	: Moleküldeki yüklerin kolay hareket etme katsayısı
e	: Elektron
n	: İletkenliği sağlayan yük sayısı
S/cm	: İletkenlik birimi
eV	: Enerji ve potansiyel birimi
^oC	: Sıcaklık birimi
E	: Enerji
I	: Elektrik akımı
$E^1_{1/2}$	: Birinci yarım dalga potansiyeli
$E^2_{1/2}$	: İkinci yarım dalga potansiyeli
ΔE	: Enerji farkı
mL	: Mililitre
δ	: Delta (NMR da frekans birimi olup birimi ppm dir.)
ppm	: Milyonda bir (Analitik kimyada konsantrasyon birimi olarak geçmekte)
nm	: Nanometre
cm^{-1}	: Infrared de maddenin dalga boyu birimi
M^+	: Kütle spektroskopisinde iyon halinde maddenin molekül ağırlığı
m/z	: Yük/kütle
g	: Gram
mg	: Miligram
C-q	: Quarterner karbon (proton içermeyen karbon atomu)
V	: Potansiyel

BEDT-TTF TEMELLİ YENİ ORGANİK SÜPERİLETKENLERİN SENTEZLERİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde en çok çalışılan organik süperiletken olan bis(etilenditiyo)tetratiyofulvalenin (BEDT-TTF veya ET), κ-(BEDT-TTF)Cu[$N(CN)_2$ tuzu 12.8 K'de süperiletkenlik göstermiştir. Bu gelişme, daha yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren moleküllerin sentezinin mümkün olduğu ihtimalini kuvvetlendirmiştir. Bu sebeple ET türevlerinin sentezi büyük bir önem kazanmıştır.

Bu çalışmada; ET türevlerinin sentezi için yeni yöntemler uygulanmış ve bu amaçla organik süperiletken bileşikler sınıfına giren yeni türevli donor bileşikler sentezlenmiş, yükseltgenme ve indirgenme potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Organik süperiletken özellik gösteren tetratiyofulvalen (TTF) bileşiklerinin sentezlerinde karbon disülfür (CS_2) gibi küçük moleküllü bir başlangıç maddesinden başlayarak birçok basamak sonunda tiyofen ve ditiyine halkalarına sahip bileşikler elde edilmiştir. Bu amaçla Lawesson's ve fosforpentasulfit (P_4S_{10}) reaktifleri kullanılarak 1,8-diketon bileşiklerinden halka oluşturma yöntemi ile tiyofen ve ditiyin halkaları oluşturulmuştur. Tiyofen ve ditiyin halkasına sahip bu bileşikler, civa asetat ile ketonlarına dönüştürülmüş ve trietilfosfit ile reaksiyonları sonucunda donör özellikli yeni TTF türevli bileşikler sentez edilmiştir.

Bu metod ile elde edilen ET türevlerinde, ET molekülünden farklı olarak periferal etilen köprüleri üzerindeki konjugasyon sağlanmıştır. TTF molekülleri üzerinde tiyofen ve ditiyin halkalarının eldesi için grubumuzca geliştirilen bu yöntem, literatürde yer alan en iyi yöntem olarak bilinmektedir.

Bu bileşiklerin oksidasyon potansiyelleri siklik voltametriyle ölçülerek bis(etilenditiyo)tetratiyofulvalen (ET) ile kıyaslandı. Bu bileşiklerin potansiyelleri siklik voltammetri ile 0.1 M $NaClO_4$, Ag/AgCl, MeCN çözeltisinde 1.33 mA geçirilerek yapıldı.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NEW ORGANIC SUPERCONDUCTING MATERIALS BASED ON BEDT-TTF

ABSTRACT

Nowadays, mostly worked organic superconductor is bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene (BEDT-TTF or ET). Its κ-(BEDT-TTF)Cu[$N(CN)_2$ salt presented superconductivity at 12.8 K. This has demonstrated the possibility of synthesis new molecules which can obtain superconductivity at higher temperature. For this reason, the synthesis of ET analogues has gained more importance.

This thesis deals with the synthesis of new donor compounds as organic superconductors and their redox potentials measurements. For the sythesis of tetrathiofulvalene as an organic superconductor, thiophene and dithiine rings containing molecules are obtained starting from a small molecule, carbon disulfide (CS_2). For this purpose, starting from 1,8-diketone compounds, thiophene and dithiiine rings sythesized by ring-closure method, using Lawesson's Reagent and Phosphorouspentasulfide (P_4S_{10}).

Thiophene and dithiine ring containing compounds, transformed to their ketones by using mercury acetate and they were coupled with triethylphosphite to form TTF derivatives.

ET derivatives, obtained by this method, has conjugation on peripheral ethylene bridges, differing from ET molecule.

The method for the synthesis of thiophene and dithiine rings on TTF molecules which is developped by our group is known as the best method in the literature.

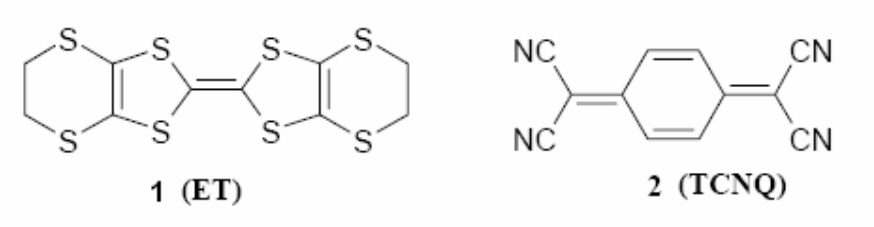
Oxidation potentials of these molecules measured by cyclic voltammetry and compaired with ethylenetetrathiofulvalene (ET). For the cyclic voltammetry measurements, 1.33 mA current is conducted on 0.1 M $NaClO_4$, Ag/AgCl, MeCN solution.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Özellikle elektronik teknolojisinde, giderek değişik özelliklerde iletken yapılara gereksinim duyulması ve iletken malzemelerin stratejik önemlerinin yüksek olması, organik süper iletken materyaller ve iletken polimerler alanlarında araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Teknolojik önemi yüksek, potansiyel süperiletkenlik özelliğine sahip organik maddelerin dizaynı ve sentezi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

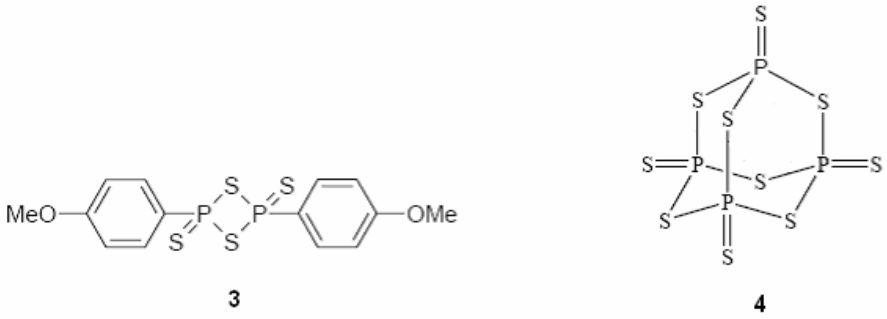
Süperiletkenlik oldukça düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Bu durum maliyet açısından pratik kullanımı zayıflatmaktadır ve bilimsel çalışmalar yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği gösteren materyalleri sentezleme yönünde yoğunlaşmıştır. Bu materyallerin önemli potensiyel uygulama alanlarına örnek olarak; kimyada "nükleer manyetik rezonans" (NMR), süperiletkenlerle çalışan manyetler, tıpta "manyetik rezonans imaging" (MRI), "mag-lev" trenler, dijital elektronikte kullanılan "Josephson junction"lar, sensörler ve kablolar gösterilebilir.

Organik süperiletken olarak, sentetik organik kimyanın heterosiklik grubunda bulunan bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalenenin (BEDT – TTF veya ET **1**) analoglarını sentez etme çabaları sürmektedir. Bu moleküllerin elektron verici (donor) özelliğinden dolayı, kinonlar (TCNQ **2**) gibi elektron alıcı (accepter) moleküllerle oluşturduğu yük–transfer tuzları düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik göstermektedir. Geliştirilen maddenin düşük oksidasyon potansiyeline sahip olması, o maddenin potansiyel süper iletken özellik taşıdığı anlamına geldiği bilinmektedir. TTF sınıfını oluşturan ve literatürde şimdiye kadar sentezlenmiş en iyi organik süperiletken olan etilenetetratiyofulvalenden (ET) (κ-(BEDT-TTF)Cu[$N(CN)_2$ tuzu ile 12.8 K) daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip yeni organik bileşikler sentezlenmesi hedeflenmiştir [1].



Şekil 1.1 ET ve TCNQ molekülleri

Bu çalışmanın amacı, ET **1** türevli tetratiyofulvalen (TTF) bileşiklerinin değişik analoglarının yeni bir yöntem ile sentezlenmesi ve bu moleküllerin yükseltgenme - indirgenme potansiyellerinin ölçülerek, özelliklerinin incelenmesidir. . Bunun için Lawesson reaktantı **3** veya fosforpentasülfit (P_4S_{10}) **4** ile 1,8-diketon bileşiklerinden halka kapama reaksiyonu ile ditiyin ve tiyofen halkalarını içeren geniş konjugasyona sahip ET türevleri elde edildi. Moleküllerin, siklik voltametri ile oksidasyon ölçümleri yapılıp, ET ile karşılaştırıldı.



Şekil 1.2 Lawesson reaktantı ve P_4S_{10}

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Süper İletkenlik

2.1.1. Giriş

Doğal elementlerin yaklaşık dörtte birinin sahip olduğu elektrik akımını enerji kaybı olmaksızın iletebilme yeteneği süperiletken materyallerin en önemli özelliğidir..

Elektrik akımına karşı direnç az ya da çok doğadaki bütün materyallerde gözlenir. Elektrik akımı elektron hareketi ile oluşur ve kullanılan materyalin çeşidine bağlı olarak belirli bir elektriksel akım üretmek için bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulur. Enerji için başvurulan elektronlar voltaj olarak adlandırılır ve birim içerisindeki akım amper ile ölçülür. Bir amperin akımı her bir saniyede geçen elektronların 10^{19} dan daha fazlasına karşılık gelir.

Akımın asıl miktarı kullandığımız materyalin doğasına bağlı olarak verdiğimiz voltajdır. Materyalin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç materyalin direnci olarak adlandırılır. Örneğin materyale uygulanan 1 volt gerilim, 1 amperlik akım meydana getirir ve materyal 1 ohm'luk dirence sahip olur. Bakır yığını 1 ohm'un birkaç milyonda biri dirence sahipken diğer taraftan bir parça cam 1 ohm'un katrilyonu kadar direnç gösterir.

Genelde metaller akımı tutmak için voltaja ihtiyaç duyarlar çünkü bunlar ısı formunda enerjiyi yakalarlar. Metalin ısınmasıyla elektronlar hareketini kaybeder ve kaybolan enerjiye "Joule ısınması" denir.

Süperiletkenler, Joule ısınması etkisinden muaf oldukları için olağandışıdırlar. Bir süperiletkende akım elde etmek için enerji alışverişi olmaması gerekir.

Süperiletkenler mükemmel iletkenler olup aynı zamanda mükemmel diamanyetlerdir. Süperiletkenlerin diamanyetizmi 1933 yılında Walther Meissner tarafında keşfedilmiş olup "Meissner etki" olarak adlandırılmıştır. Meissner etki materyallerin nasıl süperiletken olmaya başladıklarını çözmede kullanılan en önemli ipuçlarından birisidir[1]. Bir metalde iletken elektronların akışı iki yolla engellenir:

Fonon olarak bilinen kafes atomlarının termal titreşimiyle ve safsızlıkla dağılmasıdır. İletken soğutulduğu zaman termal titreşim sıfıra kadar düşer. Fakat safsızlık kalır, bunun anlamı 0 K'de hala elektronların akışı için biraz direnç olduğudur.

Fakat bazı metaller ve alaşımlar farklı bir model davranışı gösterirler. Elektriksel direnci düşürmek için belirli bir dereceye kadar düşürülen sıcaklığa "kritik veya geçiş sıcaklığı" denir(Tc).

Küçük miktarlarda safsızlık geçiş sıcaklığını etkilemez, fakat normal durumdan süperiletkenlik durumuna geçişimin doğasını etkileyebilir. Süperiletken durumun Gibbs serbest enerjisi geçiş meydana geldiği için normal durumundan daha düşüktür. Fakat bu enerji oldukça geniş bir manyetik alan uygulanmasıyla dengelenerek materyalin normal durumuna dönmesine sebep olur. Sıcaklık Tc'nin altına düştüğü zaman süperiletkenlik tahrip olmaya başlar.

Tc değeri düşmüş iletken elektronlar süperelektron ve normal elektron olarak iki gruba ayrılır. Süperelektronlarda çağrışma olmadığı için dirence katkısı yoktur fakat normal elektronlar saçıldığı için dirence katkıları olur. 0 K'de iletken elektronların hepsi süperelektron gibi davranır fakat süperelektronların fraksiyonu düştüğü için iletken elektronların tamamı Tc'de normal davranan kadar sıcaklık artar [1].

Genel olarak akım her iki elektron çeşidi tarafından taşınır. Metal sürekli bir akım için elektrik alan olma zorunluluğu yoktur, aksi takdirde akım artmaya devam eder. Normal elektronlarda elektrik alan olmadığı için iletkenlik gelişiminde yer alamaz ve sonuç olarak materyal sıfır dirence sahip olur. Eğer alternatif bir alan yaratılıp alternatif bir akım uygulanırsa farklı bir senaryo olur. Elektronların hızlandırılması ve yavaşlatılması için materyal içerisinde bir elektrik alan olması gerekir. Normal elektronlar hala saçılarak materyalin küçük bir dirence sahip olmasına neden olur. Bu yüzden alternatif bir alan bulunduğu zaman materyal A.C. direnci olarak biline direnci gösterir[1].

2.1.2 Süperiletkenliğin Tarihçesi

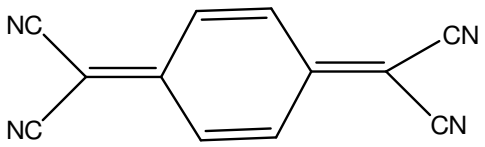
Süperiletkenlik olayı ilk defa 1911 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından keşfedildi. Bundan 3 yıl önce helyumu sıvılaştırmayı başararak safsızlığın metaller üzerine etkisini incelemeye başlamıştır. Platinyum üzerine yapılan çalışmalar direncin, örneğin saflığına bağlı olduğunu göstermiştir. Onnes en

saf metaller üzerindeki çalışmalarını tekrarlayıp sonuçta cıvayı buldu. Cıvada 4K civarında direnç keskin bir şekilde düşmektedir. Bu durum Onnes tarafında "Süperiletkenlik durumu" olarak adlandırılmıştır [2].

1911 yılında McCoy metalik özelliğe sahip moleküler materyallerle ilgili öneriler sunmuştur. Bu denemelerle amonyum amalgam ile yüksek elektrot potansiyeli ve iyi tanımlanmış kristal yapılı bileşikler elde edilmiştir. Bu materyaller normal metallerle benzer elektronik özellikler gösterir [3].

Amakatsu π-konjuge perilen molekülünün brom tuzunu hazırlayarak, nötral perilen molekülü ile karşılaştırdığında, iletkenlikte artma olduğunu bulmuştur [4].

Bunu takip eden yıllarda oldukça iletken maddeler üretilmiştir. 1962 yılında Melby (Şekil1.1) güçlü π-elektron akseptör molekülü olan TCNQ sentezledi [5]. Akseptör olarak TCNQ ile hazırlanan "charge-transfer" tuzları elektronik olarak iletken bulunmuştur. 1968'e kadar bu özellikler gösteren moleküller materyal görülmemiştir. Krogmann's iletkenlik özelliğe sahip materyal olan fakat stokiyometrik olmayan Platinyum kompleksleriyle çalışmıştır [6].

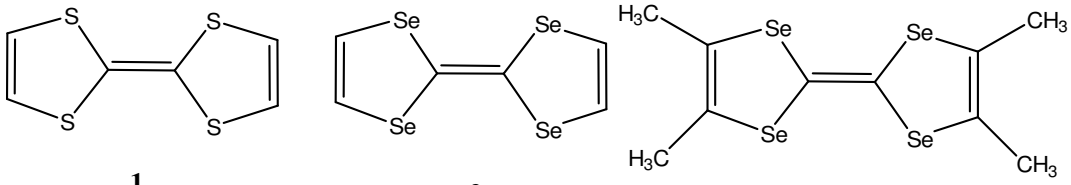


Şekil 2.1 TCNQ Molekülünün yapısı

1970 yılında, Wudl bir elektron donor molekülü olan Şekil 2.2'de gösterilen TTF'i sentezledi [7]. TTF'in tek kristal ile yapılan X-Ray difraksiyon analizi molekülün iyi düzenlenmiş yığınlar olduğunu ve moleküllerin yüz yüze olduğunu göstermiştir. Diğer materyal kristal yapısı benzer özellikler sahip TCNQ molekülüdür. X-Ray analizi TTF ve TCNQ moleküllerinin bitişik durumda bulunduğunu ve yığınlar üzerinde kısmi bir

yük olduğunu göstermiştir. Kolonlar nötral ve yüklü moleküllerden oluşmuştur [2]. TTF-TCNQ sentetik olarak üretilmiş ilk organik metaller olmuştur. Kullanılan donor ve/veya akseptör molekülünün kimyasal olarak değişmesiyle TTF-TCNQ tuzlarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu arada sisteme çeşitli sayıda modifikasyonlar yapılmıştır. Örneğin TTF grubunda sülfür atomu yerine selenyum atomu kullanılmıştır [8]. 1976 yılında, Şekil 2.2 'de gösterilen TSF'in ilk defa

tetrametillenmiş türevi sentezlenmiştir. Şekil 2.2'de gösterilen TMTSF, TSF'ne benzer donor özellikler gösterir [9].

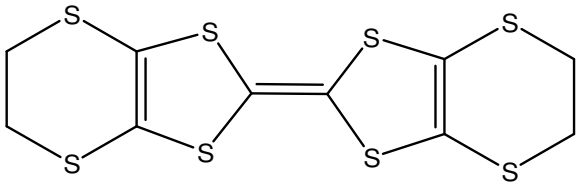


1 **2** **3**

TTF TSF TMTSF

Şekil 2.2 TTF, TSF ve TMTSF moleküllerin

1978 yılında Mizuno TTF molekülünün bazı genişletilmiş türevleri sentezlendi [10]. Bu molekülden birisi Şekil 1.3.'de gösterilen bis(etilendithio)tetrathiafulvalene, BEDT-TTF (5) veya kısa adıyla "ET" dir. ET molekülü sekiz tane sülfür atomu içerir ve polarize olabilir bir molekül olup TCNQ ile "charge-transfer" tuzu yapılabilir. Parkin ve arkadaşları ET molekülünden süperiletken yapan ilk grup olmuştur [11]. $(ET)_4(ReO_4)_2$ elektrokristallenmiş bir tuzdur, 2k'in altında basınç uygulanmasıyla süperiletkenlik durumu için bir geçişe uğradığı görülmüştür. Keşiften bu yana ET'nin katyon ve "charge-transfer" tuzları üretildi. ET'in radikal katyon tuzu κ – $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ 12.8 K (300 kbar basınçta) organik süperiletkenler için kaydedilen en yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. Hem ET hem de TMTSF'nin simetrik π-moleküler elektron donor molekülleri olduğu söylenebilir.



4

Şekil 2.3 BEDT-TTF

1980'li yıllarda Bechgaard grubu TMTSF'in radikal katyon tuzlarını elektrokimyasal oksidasyonla hazırladılar [12]. Okside olmuş TMTSF molekülü elektrolit solüsyonunda

anyonları içeren tuz formundadır. Bu tuz elektrokimyasal hücrenin anodu üzerinde siyah kristal formunda gelişir. Bu teknik elektrokristalizasyon olarak bilinir.

$(TMTSF)_2X$ X= PF_6^-, AsF_6^-, TaF_6^-, NbF_6^-, SbF_6^-, ClO_4^-, BrO_4^-, IO_4^-, NO_3^-, FSO_3 tuzları şeklinde olup tuzun her biri oldukça iletkendir, PF_6^- ve NO_3^- 10^5 Scm^{-1} den yüksek iletkenliğe sahiptir ve yapıları X-ray analiziyle belirlenir. Genel olarak 20K'in altında metal-yalıtkan geçisleriyle sadece dört tuz üretilmiştir. Fakat $(TMTSF)_2PF_6$'nın 0.9 K'de 12 kbar basınç altında süperiletken olmaya başladığı belirtilmiştri. 1983 yılında IBM'de araştırmacı çalışan San Jose Tc=1.4 K, 4 kbar basınçta $(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$ (Tc=1.4'den 1.5 K) ve $(BEDT\text{-}TTF)_2IBr_2$ (TC=2.8 K) ambient basınçta süperiletken olmuştur. Yeni sınıf yüksek kaydedilen geçiş sıcaklığı κ-fazında 10.4-11K'dir [13]. Tc arttırmak için çalışmalar devam etmektedir.

Yeni süperiletken materyallerle birlikte başlıca metaller, alaşımlar ve süperiletken fazların yeni özellikleri keşfedildi. Fakat 1986'ya kadar en yüksek geçiş sıcaklığı 23K olarak, niobium alaşımında kaydedildi. 1986 yılında Karl Alex Müller baryum, lantanyum, bakır ve oksijenin 30K'de geçiş sıcaklığını keşfetti. Müller bu keşfi duyururken çok dikkatli davrandı bulduklarından emin olana kadar denemelerini tekrarladı. Yaptığı çalışmaları şirket arkadaşlarına bile söylemedi ta ki "Ba-La-Cu-O sisteminde mümkün olan yüksek Tc Süperiletkenlik" başlıklı yayın " Zeitschrift für Physik" adlı dergide yayınlana kadar. Bu keşfi takip eden yıl Müler ve arkadaşı Bednorz fizikte Nobel Ödülünü aldı. Bu yayın yüksek sıcaklık süperiletkenleri için yeni umut olmuştur.

Organik dönor molekülünün iletken tuzlarının hazırlanması şimdiye kadar keşfedilen en önemli konulardan birisidir. Süperiletken materyallerin teknolojide tercih edilmesi büyük avantaj sağlar çoğunlukla "driving force" ihtiyaç olmadan bir süperiletken ortamda devam eden bir akım kurulabilir.

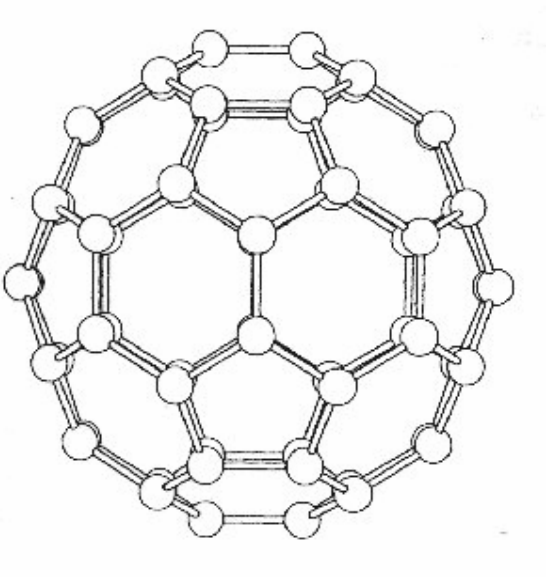
Süperiletkenlik olayı üç tane fiziksel özellik ile karakterize edilir.

1. Örneğin elektriksel direnci sıfıra düşer veya tersi olur.
2. Manyetik alan örnek tarafında kovulur (Meissner etki).
3. Sıcaklığın düşmesi ile ikinci düzenli geçişin görüldüğü Tc'de süperiletkenliğin başlaması üzerine örneğin spesifik sıcaklığında artma görülür.

Organik materyallerin yoğunluğunun (1.5-2.0 g/cm^3) ve seramik süperiletkeni (yoğunluk = $7g/cm^3$)ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Bakır yüksek ambient sıcaklıkta elektriksel iletkendir ($10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$). Fakat en düşük sıcaklıkta bile süperiletken olmayı başaramaz. Bu materyallerin önemini anlamak açısından bazı uygulama alanları şöyle sıralanabilir: Süperiletkenlerle çalışan

manyetler (kimyada "NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), tıpta MRI (Manyetik Rezonans Imaging) "mag-lev" trenler, dijital elektronikte "Josephson Junction"lar sensörler, kablolar vb.

Allotropik karbon molekülüne dayalı buckminsterfullerene C_{60} yeni tip süperiletkenleri oluşturmaktadır.

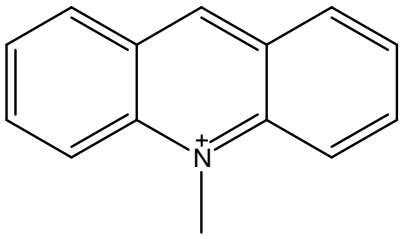


Şekil 2.4 Fullerene C_{60} Molekülü

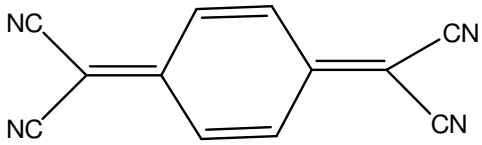
C_{60} molekülü, oldukça konjuge π-elektron sisteminden dolayı güçlü bir elektron akseptörüdür. Bunun keşfinden altı yıl sonra alkali metal tuzlarında ilk süperiletken keşfedildi. Tc değeri 18K, ET'ye dayalı tuzlarda gördüklerimizden daha yüksektir. Bir fullerene tuzu olan $RbTl_2C_{60}$ için en yüksek Tc 45K'dir. Diğer ilginç gerçek fullerene süperiletkenlerinin kübik yapıya sahip olmalarıdır. Bunlar üç boyutlu süperiletkenlerdir [14].

2.1.3 Organik Molekülden Süperiletkenler

TCNQ tuzlarının keşfiyle Şekil de gösterilen NMP – TCNQ gibi tuzlar ilk tahminlerin doğru olduğunu kanıtlamıştır [15] ve özellikle 1973 yılında keşfedilen Şekil 2.5'de gösterilen TTF-TCNQ [16] bugün ilk organik metal olarak göz önüne alınmaktadır.



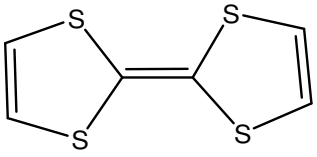
5



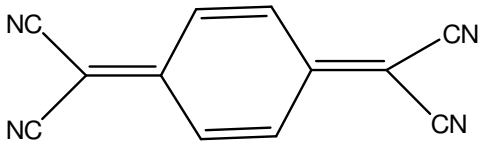
6

NMP-TCNQ σ = 150 Scm^{-1}

Şekil 2.5 NMP-TCNQ tuzu



7



8

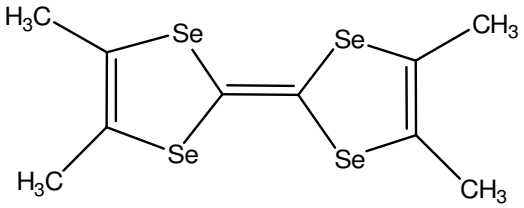
TTF-TCNQ σ = 500 Scm^{-1}

Şekil 2.6 TTF-TCNQ tuzu

Jerome ve çalışma arkadaşları 1980 yılında tahminler kısmen olarak onaylandı. Bechgaard tuzları olarak isimlendirilen TMTSF tuzlar düşük sıcaklıklarda ilk organik süperiletken oluşmuştur [18]. Farklı süper iletkenlerin kimyasal yapıları daha sonraki keşiflerde ortaya çıkmıştır.

2.1.3.1 1D-Organik Süperiletkenler (Tc = yaklaşık 1K)

Şekil… de görülen TTF'in tetrametil türevi olan TMTTF ilk organik süperiletkenlerin analiziyle elde edilmiştir. [19]



TMTTF(**9**)

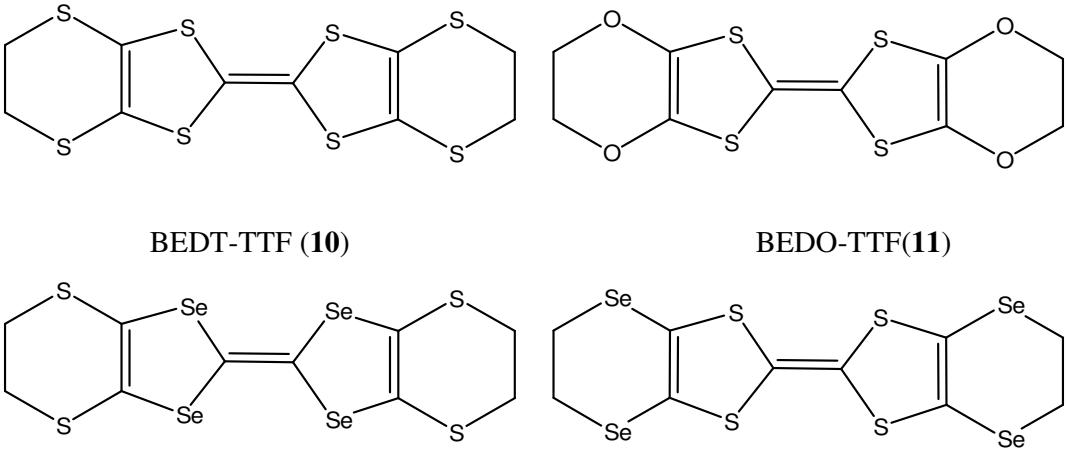
Şekil 2.7 TMTTF Molekülü

Bechgaard Tuzlarında olduğu gibi selenyum türevleri (TMTSF) yaklaşık 1K civarında süperiletkenlik gösterir ($TMTSF_2ClO_4$, Tc =1.3K) [20]. TMTSF ve TMTTF donor yığının oluşturduğu kristal yapılarının benzerlik gösterdiği bulunmuştur."Quasi-tek-boyut" tuzları molekül içi zayıf titreşimler ile oluşur [21].

Molekül içi ve molekül dışı "chalcogen-chalcogen" girişimleri $TMTSF_2X$ çeşidi süperiletkenlerde oldukça zayıf bulunmuştur. Aynı zamanda daha iyi süperiletkenlik için bu tuzların boyutluluklarını arttırmak gerekmektedir. $TMMTTF_2Br$ basınç uygulamasıyla çalıştığı gözlenmiştir.0.8 K altında 26 kbar'da süperiletkenlik elde edilmiştir.[22]

2.1.3.2 2D Organik Süperiletkenler (Tc=1'den 12.5 K'e)

Polychalkonlanmış moleküllerden elde edilen tuzlarda zincir içi moleküllerin girişiminin artmasına yardımcı olmak için Şekil 2.8'de gösterilen selenyum türevleri ve oksijenlenmiş çeşitleri hazırlanmıştır [2]. Selenyum bileşiklerinin sentezi pahalı ve tehlikeli olduğu için sülfür türevleriyle çalışılmaya devam edilmiştir. BEDT-TTF_2BrO_4 kısa iç ve dış yığın sülfür-sülfür bağlantısı vasıtasıyla "quasi-2D" karakteri göstermektedir [23]. BEDT-TTF dayalı diğer bidimensional tuzlarının araştırılmasını bu sonu. Sebep olmuştur. TTF türü BEDT-$TTF_2Cu[N(CN)_2Cl]$ organik süperiletken tuzlarında 12.5 K şimdiye kadar bulunan en iyi Tc değeridir.



BEDT-TTF (**10**) BEDO-TTF(**11**)

BETS (**12**) BEST (**12**)

Şekil 2.8 BEDT-TTF Türevi Moleküller

Güçlü bidimensional girişimlerin tuzlarda organik donor ve anyonların doğasına bağlı olarak yüksek Tc'de bir süperiletkenlik durumunun ortaya çıkmasını sağlandığı gözlenmiştir.

2.1.3.3 3D-Organik Süperiletken (Tc=18K'den 45K'e)

1990 yılında tuzların boyutunun artmasıyla iletkenliğinin artması yeni bir süperiletken ailesinin keşfiyle tamamlandı. Süperiletken alkaline dayalı küre şekilde

donor molekülü olan C_{60} (fullerene) şimdiye kadar bilinen "quasi-2D" ve "quasi-1D" den daha yüksek Tc değerine sahiptir. Oluşturduğu kristal ve elektronik yapısından dolayı "quasi-3D" olarak adlandırılır [25]. Organik süperiletkenin boyutluğu artırılması Tc değerinin artışına sebep olur.

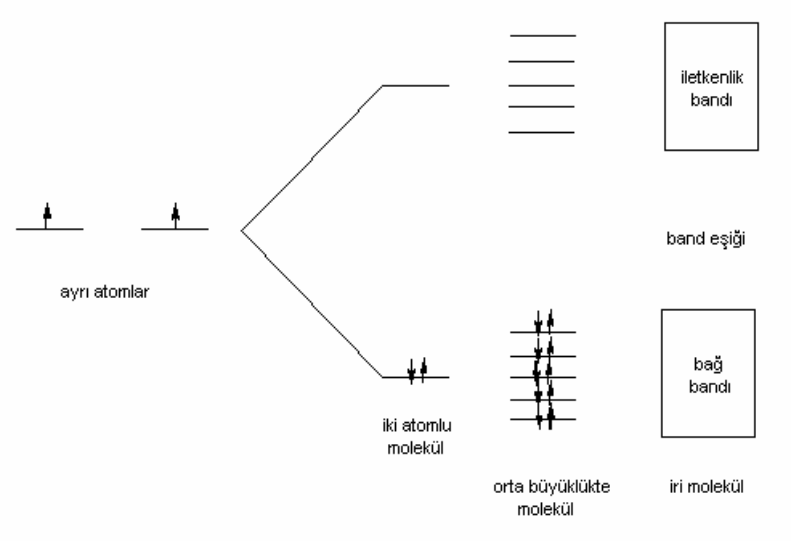
2.1.4. Maddenin Elektriksel İletkenliği

2.1.4.1. İletkenlik mekanizması : Band kuramı

Bir maddenin elektrik iletme kabiliyeti o maddenin elektronik yapısı ile ilgilidir. Elektronlar, bir molekülün veya atomun değerlik orbitalinde bir veya daha fazla boşluk var ise maddenin içinden hareket edebilirler. Bir metalde, molekülün veya komşu atomların atomik orbitalleri üst üste çakışmaktadır. Bu atomik orbitallerin çakışması ile moleküler orbital oluşmaktadır. Birçok moleküler orbitale sahip olan metaller geniş bir enerji dağılımına sahiptirler ve sürekli görünümde enerji bandı oluşturmaktadırlar.

Elektriği elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Band kuramı elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal bir yaklaşımdır [24].

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron düzeyleri Şekil 2.2' de görülmektedir [24].



Şekil 2.9 Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerjileri düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler [24].

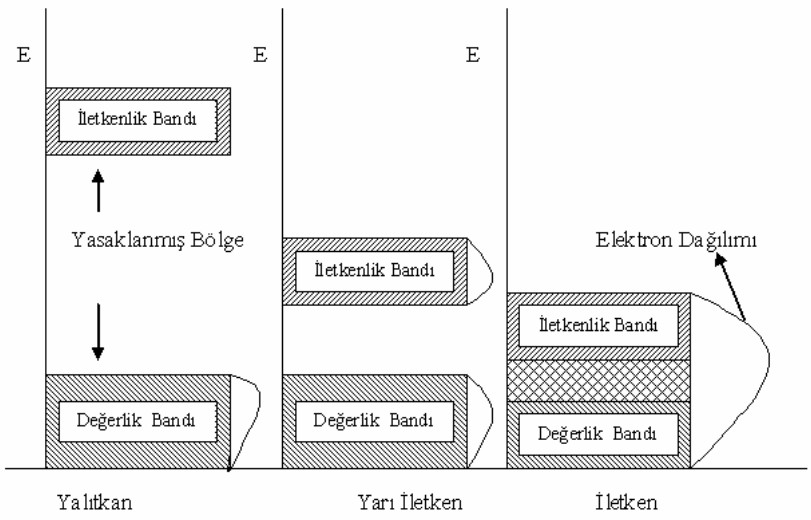
Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir [24]. Bu durum, yine Şekil 2.2.'de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler [24].

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır [24].

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin

yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.3) [24].



Şekil 2.10. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler [24].

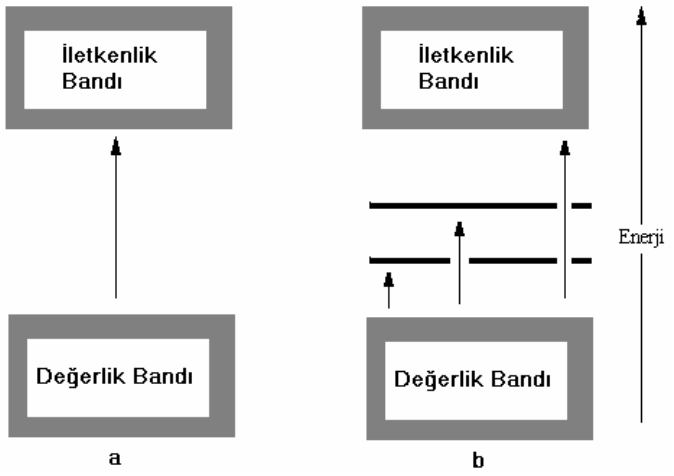
Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkandırlar [24].

Yarı-iletken polimerlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletken polimerlerde ise iletkenliği arttırmak için daha öncede bahsedildiği gibi "doplama" yapılır. Doplama işlemiyle

yük taşıyıcıların sayısı arttırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür [24].

2.1.4.2. Katkılama (Doped) ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi

Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılmasına doplama veya dope etme denir. Doplama ile yük taşıyıcıların sayısı arttırılır. Organik süper iletkenlerde bu yöntem tuz transfer tuzları oluşturularak yapılırken iletken polimerde ise genelde AsF_5, I_2, Br_2, BF_2, HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li, K, Na gibi indirgeyiciler (n-doping) ile yük oluşturularak yapılmaktadır. Doplama, polimerlerde özellikle iletken özellik gösteren ve polietilen birimi yapısında taşıyan polimerlere uygulanmıştır. Konjuge yapıya sahip bir polimer doplandığında polimerde polaran yada bipolaran yapılar oluşurken polimerin iletkenlik bandı ile değerlik bandları arasında iletkenlik bandına yakın olan orbitallere elektronlar geçtiğinde değerlik bandı ile iletkenlik bandının birbirine yakınlaşmasına yada kısmen çakışmasına neden olmaktadır. Oluşan bu enerji seviyeleri ile polaran yapısındaki elektronların geçiş yoğunluğu, temel yapılı olandan daha fazla olmaktadır (şekil 2.4).



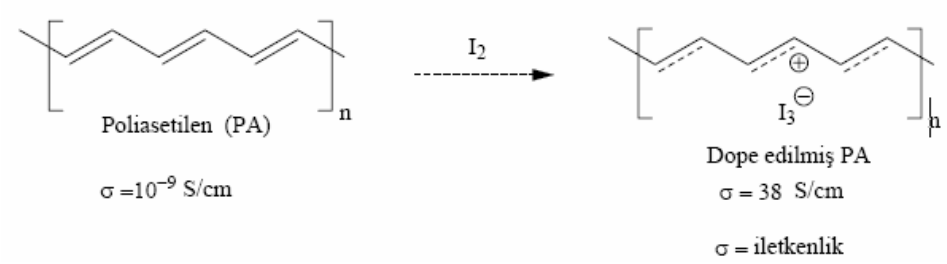
Şekil 2.11. Katkılanmamış (a) ve katkılanmış bipolaran (b) maddelerindeki optiksel geçişler

Polimere yapılan doplamaya bağlı olarak oluşturulan polaran veya bipolaran yapılardaki serbest elektronlar metaldeki elektron akımı oluşturan serbest

elektronlara benzemektedir [27]. Polaran ile oluşturulan yüklerin akışı rezonans ile sağlandığı için metallerdeki yüklerin çarpışması polimerde bulunmamaktadır.

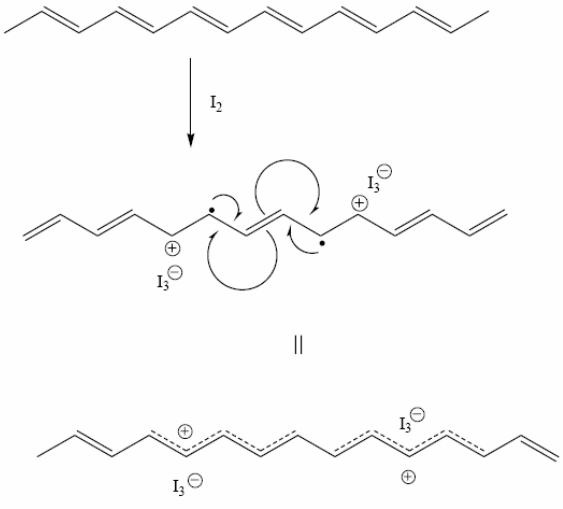
2.1.4.3. Katkılama Mekanizmalarının Çözülmesi ve Geliştirilmesi

1977 yılında H. Shirakawa ve arkadaşları, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm den $\sigma = 38$ S/cm'ye arttığını gözlemişlerdir[14]. Şekil 2.5 de doplama ile oluşan polaran yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Poliasetilenin "dope" 'lama ile oluşturulan polaran yapısı

Doplanan poliasetilen polimerinin yapısı incelenerek, doplama ile oluşan polaran ve bipolaran yapıların iletkenlik mekanizmaları üzerinde çalışmalar yapıldı. **Şekil 2.6** 'da oluşan polaran yapılı polimerin konjuge sistemi ile elektronun zincir boyunca hareketi gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Poliasetilenin yüksek derecede "dope"lanması

2.1.5. Donor Moleküller

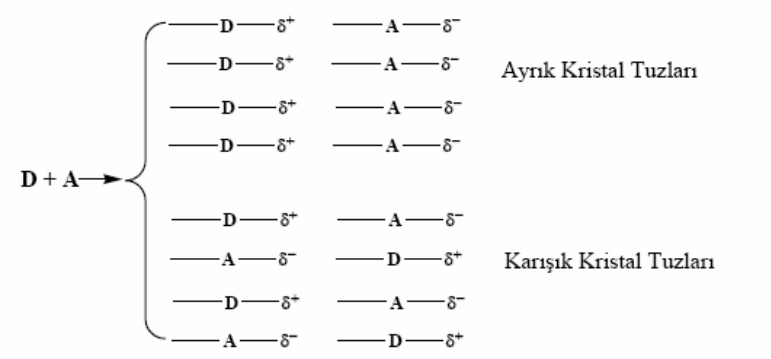
Organik materyallerin elektriksel iletkenliklerinin sağlanması için değerlik band seviyelerindeki elektronlarının iletkenlik bandına uyarılabilecek enerjiye sahip olması gerekir. Elektronca zengin moleküller en dış yörüngelerindeki elektron veya elektronlarını verdiği molekülün enerji seviyesini değiştirir. Bu moleküller elektronlarını verdikleri için "donor" moleküllerdir. "Donor" moleküllerin tersine TCNQ **2** gibi elektronları alan moleküllere "acceptor" moleküller denir. Acceptor moleküller elektronca fakir ve elektron alma eğiliminde bileşiklerdir. Organik elektroaktif materyaller yük transfer tuzları ve iyonik radikal tuzları olarak iki sınıfa ayrılabilir.

2.1.5.1. Yük Transfer Tuzları

"Acceptor"(A) ve "donor"(D) moleküllerden oluşan yük transfer tuzları (charge transfer salts, CT) "donor" ve "acceptor" moleküllerin çözeltilerinin karışımı ile oluşturulmaktadır.

$$A + D \xrightarrow{\text{Yük Transferi}} A^{\delta-}D^{\delta+}$$

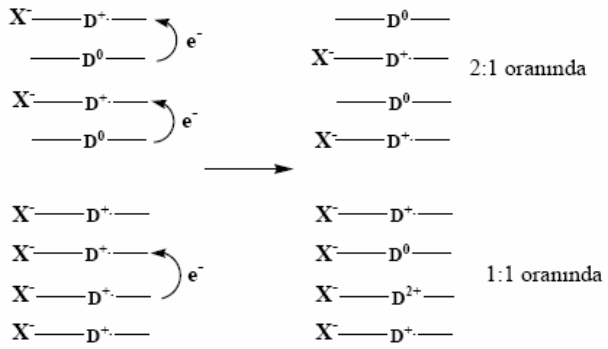
Uygun koşullar altında oluşturulabilen yük transfer tuzları kristalik özellik kazanmaktadır. Çözelti ortamında yük transfer tuzları oluşturulurken katı halde çökerler. Şekil 2.1 deki TTF-TCNQ örnek verilebilir. Yük transfer tuzları ayrı ayrı kısımlar halinde veya karışık kısımlar halinde oluşabilmektedir. Fakat ayrı ayrı kısımlar daha fazla iletkenlik sergilemektedir (Şekil 2.7) [28].



Şekil 2.14. Başlıca oluşan yük transfer tuzları

2.1.5.2 Yük transfer ve Katkılama Tekniklerinde Stokiyometri Çalışmalar

Katyon radikal tuzlarının oluşturulmasında en çok uygulanan stokiyometrik çalışma 1:1 veya 2:1 oranında Donor (D) ve anyon (A^-) karışımıdır. Metalik iletkenliğin oluşturulmasında en iyi birleşim oranı 2:1 dır. Bu orandaki fraksiyonel yük transfer tuzları oksidasyon ile elde edildiklerinden tam olarak iyonize değildirler. Bunun aksine 1:1 oranındaki karışımlarında elektronun hareketi sağlandığında tamamen iyonize olabilmektedir. Elektronların hareket etmesi yük ayrılması oluşturduğundan maddenin yalıtkan olmasına neden olmaktadır (Şekil 2.8).



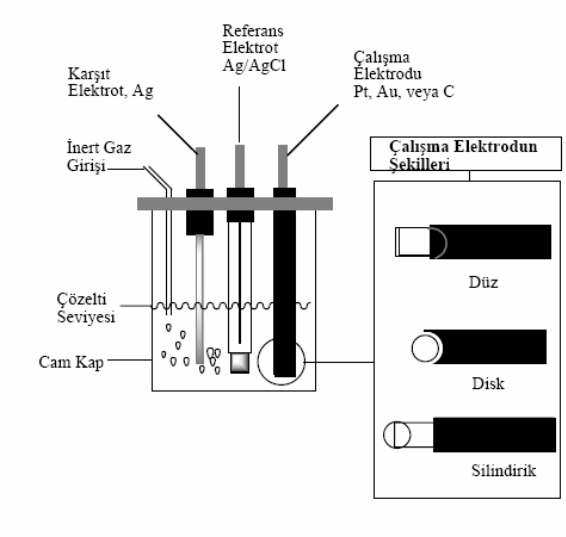
Şekil 2.15. Donor (D) ve anyonların (X-) 1:1 ve 2:1 oranındaki stokiyometrilerin ayrı kısımlar halinde yük transfer tuzlarının oluşturulması

2.1.6. Bileşiklerin Elektrokimyası

Elektrokimya elektronun bir maddeden diğer bir maddeye olan transferini ele almaktadır. Bu transfer maddelerin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi veren akımı oluşturmaktadır. Bir katyon radikal tuzunun sadece yapısına bakılarak özelliklerinden bahsetmek çok zor olması ile birlikte bazı yorumlar getirilebilir. Fakat en iyi metot gerçek bir elektrokristalizasyon deneyi ile "donor"un katyon radikal tuzu oluşturularak yapılabilmektedir [16]. Buna rağmen "donor" bileşiklerden kararlı radikal tuzların elde edilme çalışmalarının yerine çok pratik olan ve yaygın olarak kullanılan döngülü voltametri (cyclic voltammetry) metodu tercih edilmektedir [29]. Bu metot elektrokimyada kullanılan en önemli teknikler arasında yer almaktadır. Organik kimyacılar tarafından organik iletken bileşiklerin iletken özelliklerinin belirlemesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.6.1 Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry)

Siklik voltammetrinin tam olarak Türkçe karşılığı dönüşümlü voltammetri olup, siklik voltammetri veya cyclic voltammetry olarak Türkçe kaynaklarda yer almaktadır. Dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler siklik voltametrinin cihazında kullanılırken, elektron verme kolaylığına sahip donor veya benzeri kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlandıktan sonra üç elektrod çözeltiye sırası ile yerleştirilir (Şekil 2.9). Daha sonra çalışma elektroduna zamana bağlı olarak değişen bir akım potansiyel uygulanır. Referans elektrot doğrultusunda meydana gelen akım potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Siklik voltametri, bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmesi işleminin yanı sıra, bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrodlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda da kullanılmaktadır.



Şekil 2.16. Siklik voltametri Düzeneği

Siklik voltametri de kullanılan elektrotlar çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Bu elektrotların özellikleri ve işlevleri aşağıda kısa olarak açıklanmıştır:

Referans elektrot; genellikle gümüş /gümüş klorür(Ag/AgCl) veya doymuş kalomel

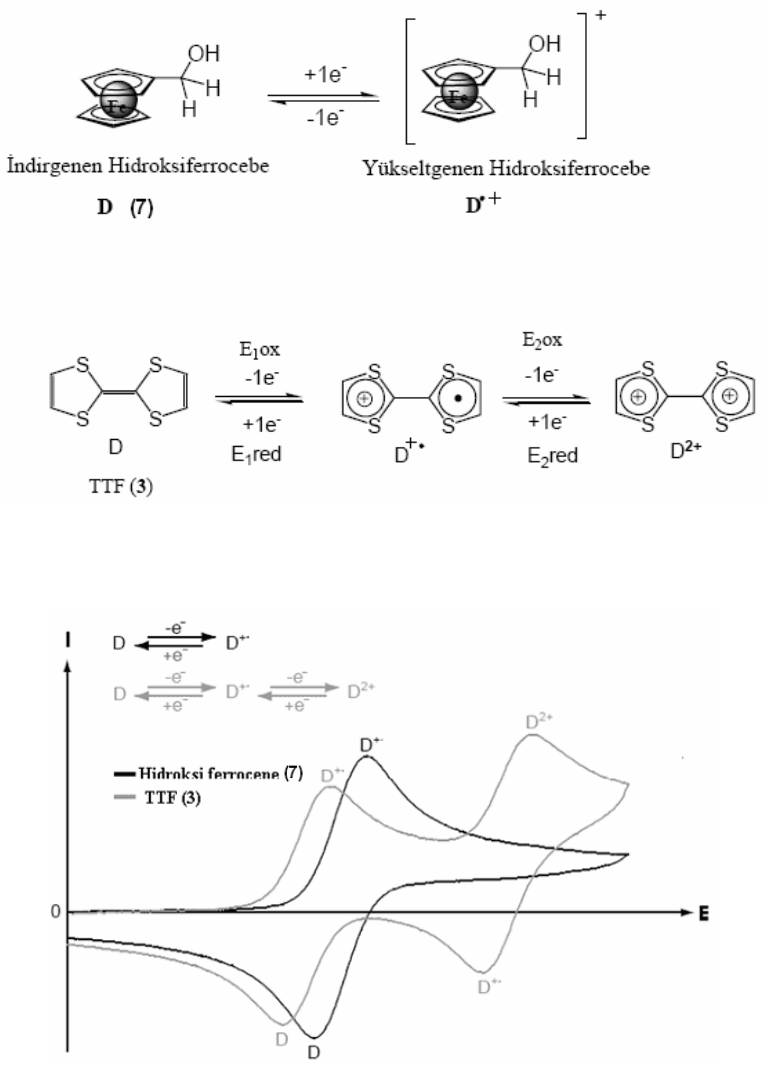
(SCE) den yapılmıştır. Sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir.

Karşıt elektrot; aynı zamanda iletken elektrot (counter) olarak da bilinmektedir.

Karşıt elektrodun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir.

Çalışma elektrodu; siklik voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektrottur. Analitin (elektrolit çözeltisinde çözünen madde), yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir.

Siklik voltametri çalışmalarında çok yaygın olarak örnek verilen bir elektron donor, hidroksiferrocene **7** ve iki elektro-donor TTF (**3**) maddelerinin dönüşüm voltametri diyagramları şekil 2.10 da gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Tek elektro "donör" ferrosen ve iki elektro "donör" TTF (Tetratiyofulvalen) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları

Voltaj (E) sıfırdan başlayarak arttırıldığında akımda (I) sıfırdan başlayarak artmaktadır. Bu olay "donör" bir madde olan ferrosen maddesinin (D) katyon radikal "donör"e($D^{+\cdot}$) yükselmesine neden olmaktadır. TTF bileşiklerinde ise yükseltgenme ($D^{2+\cdot}$) kadar devam etmektedir. Oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri arasındaki fark yarım dalga potansiyel ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Bu potansiyel, donörün ne kadar kolay okside olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bir donör ne kadar kolay okside olursa o derece iyi bir iletkenliğe aday olacağı hakkında bilgi vermektedir.

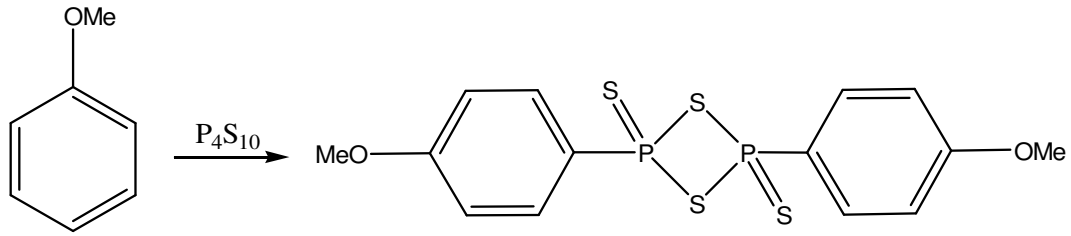
2.2. LAWESSON REAKTANTI (LR) ve FOSFORPENTA SÜLFİT (P_4S_{10}) İLE OLAN KİMYASAL REAKSİYONLAR

Organik kimya reaksiyonlarında tiyonlama önemli bir yer tutmaktadır. Lawesson Reaktantı (Lawesson's reagent) ve fosforpentasülfit reaktantları karbonil grubun tiyonil grubuna dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Bu reaktantların reaksiyonları genelde sıcak toluen, kisilen veya piridin çözeltilerinde fazla miktarlarda kullanılarak yapılmaktadır. Reaksiyon süreleri ve ürün verimleri ürünün türüne göre değişmektedir [30]. 1956 yıllarında çeşitli aril tiyonofosfine sülfid bileşikler Lecher ve arkadaşları tarafından tiyonlama reaksiyonlarında kullanılmıştır [31]. 1967 yılında, Hoffman ve Schuhmacher benzofenon maddesini ve 2,4-bis(p-methoxyphenyll)-1,3-dithiadi-phosphatene-2,4-disulfide 14 kullanarak tiyobenzofenon maddesini sentezlediler [32]. 1978 yıllında Lawesson ve grubu çalışmalarında sistematik olarak bu reaktifi çok kullanarak yayınladıkları için Lawesson reaktifi (LR, 14) olarak literatürlerde bilinmektedir

2.2.1. Lawesson reaktantı (LR)

Lawesson reaktifi (LR) **(2)** olarak bilinen "2,4-bis-(p-metoksifenil)-1,2,3,4,-dithiadifosfaten-2,4-disülfit, "metoksifenilditiyofosfonik asit" dimerik anhidriti olarak bilinen "tiyonlama" reaktiflerinin en etkilileri arasındadır. Reaktif Lawesson's ve arkadaşları tarafından 1978 yılında ilk olarak tiyoketon, tiyoamid, tiyoester, ditiyokarboksilikasit ve tiyopeptit sentezlerinde kullanılarak geliştirildi.

LR bileşiğinin **(10)** elde edilmesinde iki temel yöntem geliştrilmiştir. Bunlardan biri, anisolun **(9)** P_4S_{10} **(11)** ile (150^oC, 6 saat) diğeri ise, anisolun **(9)** kırmızı fosfor ile etkileşiminden elde edilmiştir[34].



9

2,4 - bis (p-metoksifenil)-1,3-ditiyadifosfetandisülfid(LR)
Lawesson Reaktanti(LR) **10**

Şekil 2.11. Anisolden Lawesson Reaktantı (LR) eldesi

Tiyofosfonil sülfitlerin en çok bilinen özelliği, nükleofillere karşı çok iyi reaktif olmalarıdır. LR hafifce ısıtıldığında tiyofosfonil yapısını oluşturmaktadır (şekil 2.11). Bu yapı nükleofillere karşı daha fazla reaktiftir. Rezonans yapılarındaki fosfor atomu elektrofil yapısındadır. Sonuç olarak, nükleofiller fosfor atomuna saldırarak reaksiyon verirler [33].

LR'nin genel kimyasal reaksiyonları aşağıdaki gibidir. [49]

1. LR, aromatik ve heterosiklik halkalar, halojen, nitro, nitril, alkil, alkilamin ve ester fonksiyonel grup içeren varlığında bile ketonların okso gruplarını tiyonlara çevirir.

2. Birçok örnek, ester ve laktonlarda bir veya daha çok oksijen atomunun LR ile sülfür atomuna dönüştüğünü göstermiştir.

3. Amidlerdeki okso grupların, tiyo gruplara başarılı bir şekilde çevrildiği gözlenmiştir.

4. Amid gibi laktanlar, çeşitli fonksiyonel grup varlığında bile tiyolaktanlara dönüştürür.

5. İmidlerin okso gruplarının, tiyo gruplarına çevriminde yüksek verim göstermiştir.

6. LR ile 1-4 diketondan, tiyofen sentezi iyi yürüyen bir stratejidir.

7. 1,4-dikarboksililerde LR ile tiyozole çevirimi önemli bir LR reaksiyonudur.

8. Tiyofen sentezine benzer şekilde, 1,4-diamitlerden LR ile tiyadiazol elde edilmiştir.

9. Alkollerde hidroksi gruplarının keton ve amit varlığında bile tiyollere çevrilmiştir.

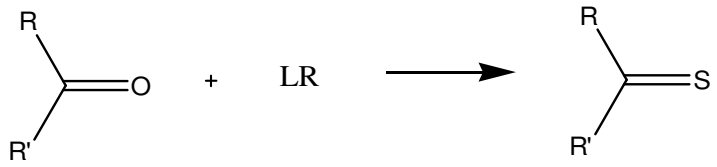
10. aldehitlerdeki okso gruplarının tiyonlara çevrimi

11. Hidroksi, amin ve tiyol gibi nükleofilik merkezlere sahip birleşiklerin "S" ve "P" atomlarına sahip heterosiklik halkalarının dönüştüğü gözlenmiştir.

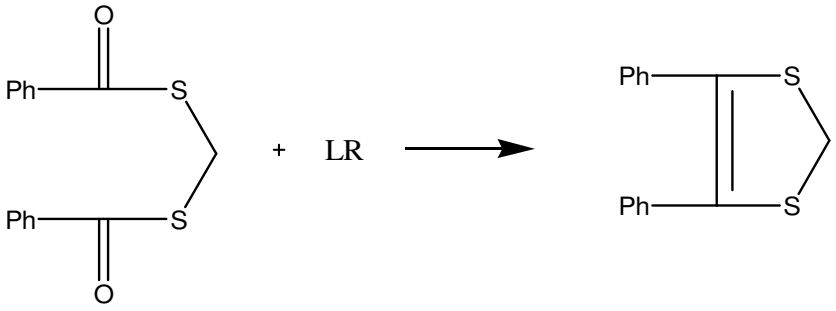
12. P=O, P=S değişimi

13. 1,4-diketonlarda olduğu gibi1,5 diketonlardanda LR ile tiyofen eldesi mümkündür.

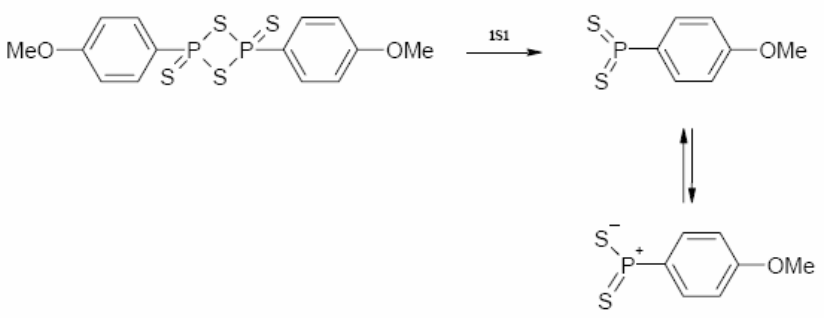
.



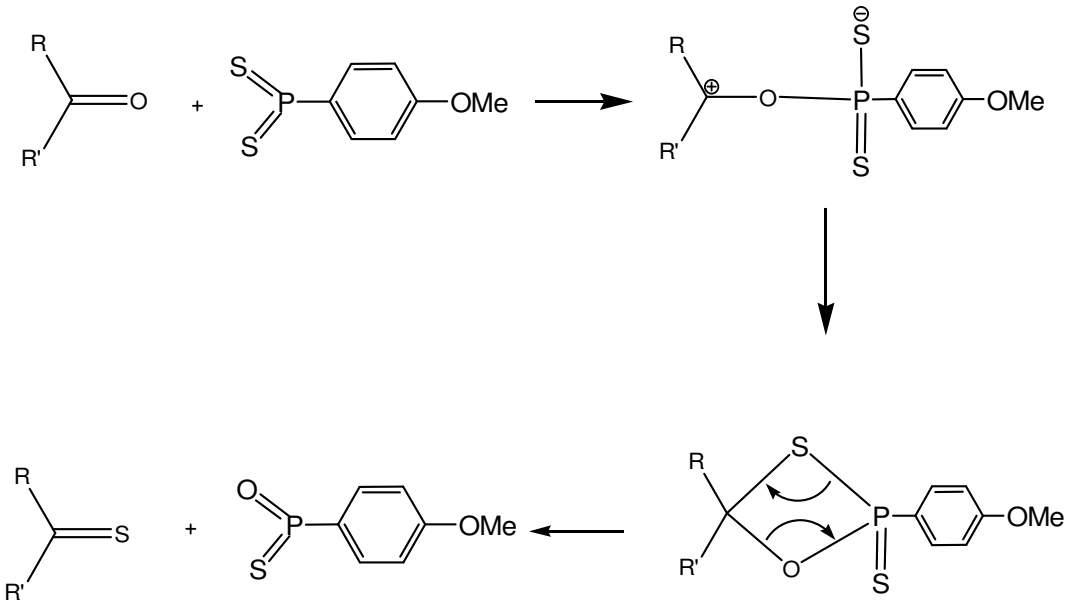
Şekil 2.12. Ketonların LR ile reaksiyonları



Şekil 2.13. Tiyobenzoikasitin LR ile reaksiyonu



Şekil 2.14. Lawesson's reaktantının (LR) tiyofosfonil yapısını oluşturması



Şekil 2.15. O,S değişim reaksiyonu

Bu mekanizma fosforditiyoasitlerin O,S-değişim reaksiyonu için önerilene benzerdir. Her iki durumda tiyonasyonyonun ara adımlarında fosfor atomu koordinasyon sayısını ditiyofosfotta 4'den 5'e ve tiyofosfinsülfitte 3'ten 5'e çıkartır.

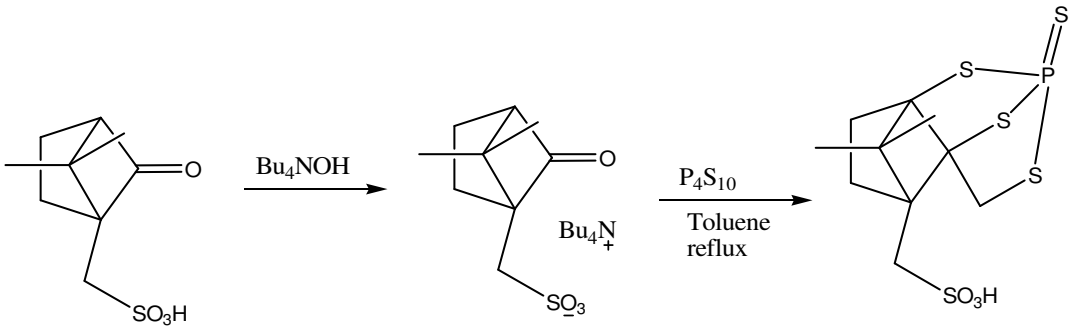
Fosforditiyo türevlerinin O,S-ddeğişimi iki önemli faktörle belirlenir.

1.Fosfor atomunun koordinasyon sayısının değişimiyle bağlantılı kinetik faktör

2. P=S (90 kcal/mol) bağı yerine P=O (130 kcal/mol) güçlü bir bağın oluşumunu içeren termodinamik faktör.

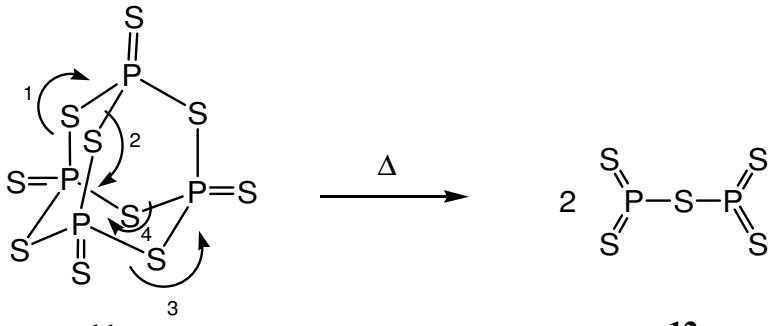
2.2.2. Fosforpentasülfit (P_4S_{10}) (PPS)

Asimetrik sentezlerde tiyol, sülfid ve sülfoksit gibi sülfür türevleri yyagın olarak kullanılmaktadır. Şekil…'da gösterildiği gibi Kamforsülfonik asit'in Bu_4NOH ile reaksiyonu sonucu tuz elde edilir [36].



Şekil 2.16. Kamforsülfonik asit'in P_4S_{10} ile reaksiyonu

Fosforpentasülfit **11** de LR gibi ısıtıldığında parçalanarak reaktif fosfosülfidleri **12** oluşturur. Parçalanma mekanizması şekil 2.13 'te görüldüğü gibidir. Ayrıca literatürde fosforpentasülfit halkasının parçalanmadan reaksiyona girdiğini gösteren mekanizmalarda bulunmaktadır [36].

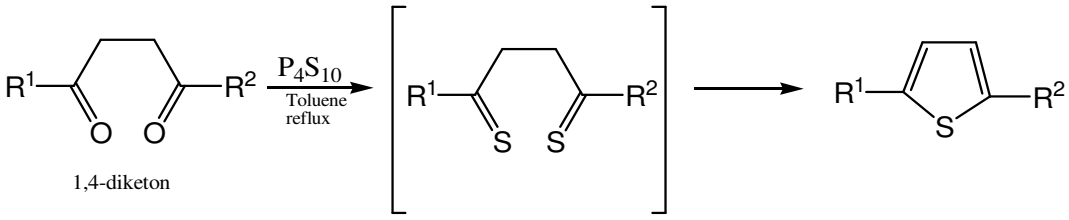


11 **12**

Şekil 2.17. Fosforpentasülfit (**11**) reaktifi

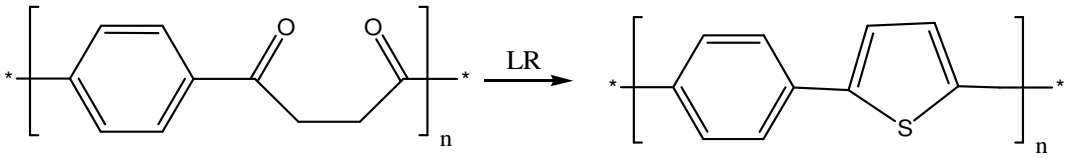
2.2.3. LR ve P_4S_{10} ile Halka Kapanma Reaksiyonları

Lawesson's reaktantı ve fosforpentasülfitin en önemli reaksiyonları tiyonlama, sülfürleme ve halka kapanmasıdır. Bu reaksiyonlardaki halka kapanmasının büyük çoğunluğu tiyonlama aşamasından sonra gerçekleşmektedir. LR **10** ve P_4S_{10} **11** reaktantları ile tiyofen, dithiine gibi önemli heterohalkalı bileşikler elde edilebilmektedir. 1,4-diketon bileşiklerin LR veya P_4S_{10} ile olan halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiği elde edilir (Şekil 2.14) [37].



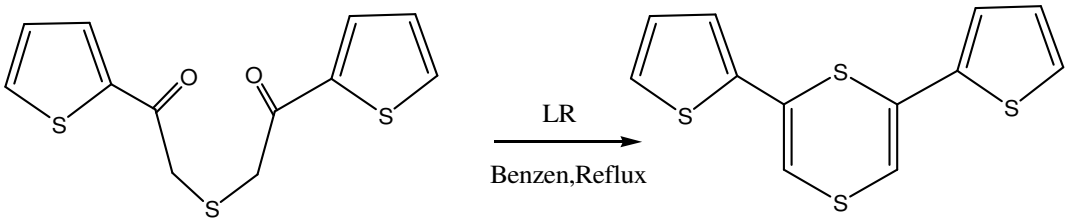
Şekil 2.18. LR veya P_4S_{10} ile halka kapanma reaksiyonlarında 2,5-disübstitüe tiyofen bileşiğinin eldesi

LR ve P_4S_{10} reaktanlar ile makro moleküller veya poli 1,4-diketon bileşiğinin **11** halka kapanma reaksiyonundan politiyofen **12** bileşiği sentez edilebilmektedir Şekil 2.15 [38].



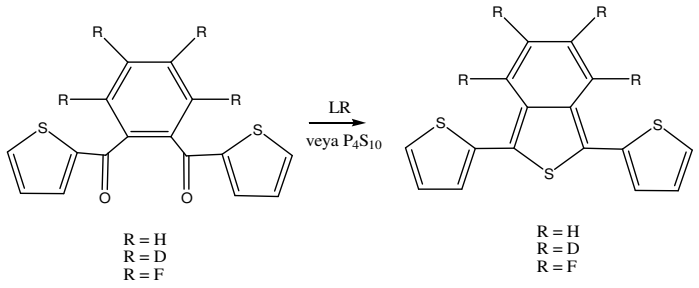
Şekil 2.19. Poli 1,4-diketon bileşiğinin halka kapanma reaksiyonundan politiyofen bileşiğinin eldesi

2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiği **14**, sülfid türevli **13** bileşiğinin LR ile benzen çözeltisinde reflux edilmesiyle, % 65 verimle sentez edilebilmektedir (şekil 2.16) [24].



Şekil 2.20. 2,6-diaril-1,4-dithiin halkalı bileşiğinin eldesi

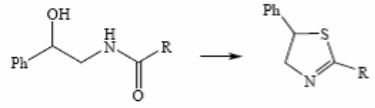
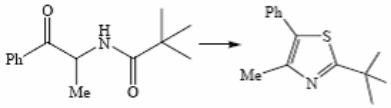
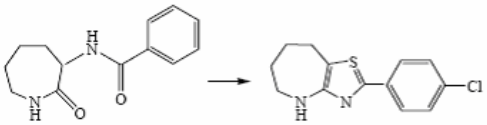
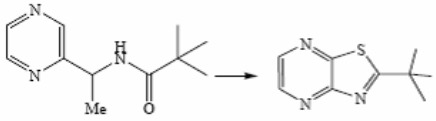
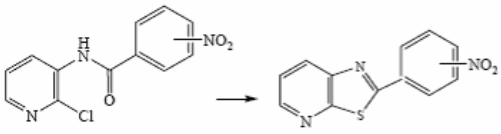
İletken polimerler son zamanlarda etkili araştırma konularından birisidir. En iyi bilinen iletken polimerler poli(aniline), poli(p-fenilvinilen), poli(pirol) (PP), ve poli(tiyofen) (PT)'dir. Şekil 2.21'de gösterildiği gibi farklı türde monomerik isotiyanaphthene türevleri sentezlemek amaçlanmıştır [40].



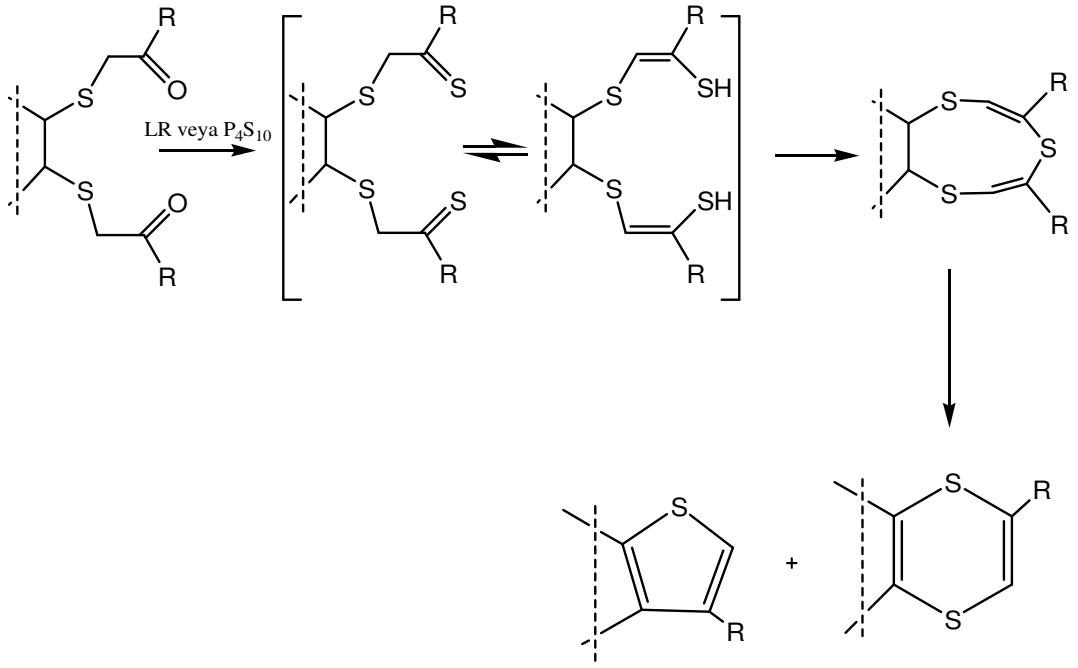
Şekil 2.21. İsotiyanapthene türevleri

Heterohalkalı bileşik olan tiyoazol LR'nin halka kapanma reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Tiyoazol ürünlerin verimleri %30 ile %95 aralığında fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. LR ile sentez edilen önemli tiyoazol bileşikleri reaksiyon koşulları ve verimleri ile birlikte Tablo 2.2 de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Tiyoazol bileşiklerin LR ile sentez edilmesi

Halka Kapanma Reaksiyonu	Reaksiyon Koşulu	Verim %
	LR, Toluene, Reflux	56
	LR, Toluene, Reflux	92
	LR, Toluene, Reflux	90
	1.1 eqv. LR, Toluene Reflux, 115 Saat	70
	LR, Toluene, Reflux	72

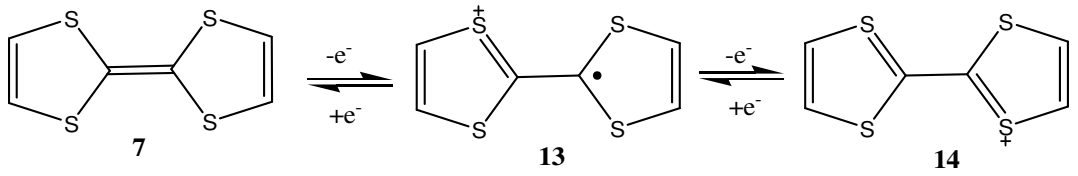
1,8 diketon bileşikleri LR veya P4S10 ile reaksiyona girdiklerinde tiyo ketonlara dönüşerek ditayin ve tiyofen halkalı bileşikler elde edilir [26].



Şekil 2.22. Ditiyin ve tiyofen bileşiklerinin LR ile elde edilmesi

2.3. Tetratiyofulvalenler (TTF'ler)

Organik iletken moleküler sistemler için organosülfür donör bileşikler önemli bir araştırma konusu olmuştur. TTF **7** ve türevleri bu sistemler için üzerinde çalışılan ilk bileşiklerdir [41]. Tetratiyofulvalen **7,** 14π elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik olmayan bileşiklerdir. Tetratiyofulvalenler geri dönüşümlü ve iki eletronunu verebilen kararlı donor bileşiklerdir (Şekil 2.23). 1,3-ditiyolim katyon **13** ve dikatyon **14** bileşikler termodinamik olarak çok kararlı bileşiklerdir.



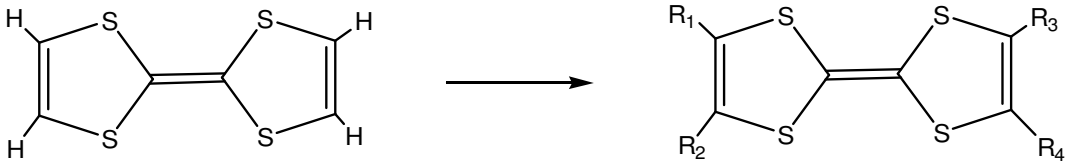
Şekil 2.23 TTF'in geri dönüşümlü oksidasyonu

Tetratiyofulvalen **3** bileşiğinin siklik voltammetri deneysel çalışmalarından elde edilen oksidasyon potansiyelleri oldukça düşük değerdedir. TTF 'in yarım dalga potansiyelleri sırası ile E11/2 =0.33 ve E2 1/2 = 0.71 dir [28]. Tetratiyofuvalen ve türevlerin yük transfer ve katyon radikal tuzlarının π-elektron donor kabiliyetleri

üzerinde yaklaşık otuz yıldan beri çalışılmaktadır. TTF bileşiğinin hidrojenleri farklı fonksiyonel grupları ile yer değiştirerek farklı özellikte yükseltgeme potansiyeline sahip türevler sentez edilebilmektedir. Bu özellikteki bileşikler farklı sentez yöntemleri ile elde edilmektedir. Özellikle molekülde genişletilmiş konjugasyona sahip bileşiklerin sentez edilmesi önemlidir. Bu nedenle tez çalışmasında dizayn edilen bileşikler genişletilmiş konjugasyona sahip ve fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler tamamen literatürde mevcut olan yöntemlerden farklı teknik kullanılarak sentezlenecektir. Sentez edilecek olan TTF türevli bileşikler ile organik süper iletkenler ve iletken polimer alanında yeni bileşikler kazandırılmış olunacak.

2.3.1. Tetratiyofulvalen Türevleri

Tetratiyofulvalen **7** bileşiğinin sahip olduğu hidrojenler R grupları ile yer değiştirilerek değişik oksidasyon potansiyeline sahip yeni türevleri **15** sentez edilmiştir (Şekil 2.24).



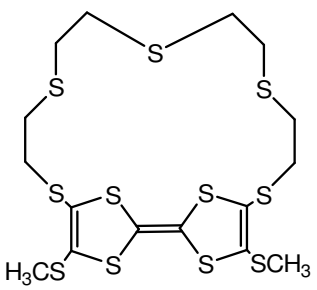
7 **15**

Şekil 2.24. Tetratiyofulvalen türevlerinin gösterimi

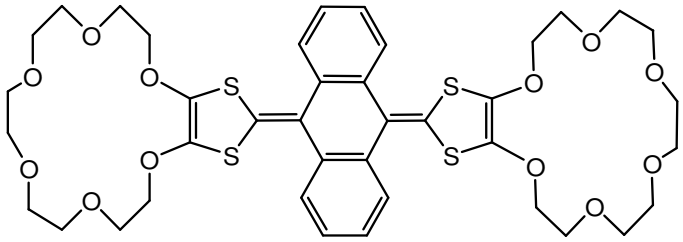
TTF türevlerinin sentez edilmesindeki en önemli nedenlerden biri moleküler iletkenlik ve organik süper iletkenliklerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Türevlendirme sadece hidrojenin yerine "R" grupların getirilmesi ile sınırlı kalmayıp halkadaki sülfür elementinin diğer elementler ile yer değiştirmesi çalışmaları yapılmıştır.

Özellikle "S" atomu ile selenyumun (Se) yer değiştirilmesi ile elde edilen selenyum bileşiği tuzunun oldukça yüksek iletkenlik verdiği gözlenmiştir. TTF bileşiğinin türevlendirilmesi ile ilgili bir çok çalışma literatürlerde yayınlanmıştır [30, 31, 32]. Tetratiyofulvalen bileşiklerinin değişik türevleri olan taç eterler **16** ve genişletilmiş π sisteme sahip taç eterler **17** sentez edilerek siklik voltammetre ile elektronik özellikleri incelenmiştir (şekil 2.21). Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak bu tür

bileşiklerin metal katyonlar için moleküler dedektörler olarak kullanılabildikleri belirlenmiştir [42].



16



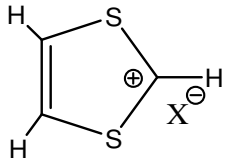
17

Şekil 2.25. Sensör uygulamaları için sentez edilen taç eter türevli TTF ler

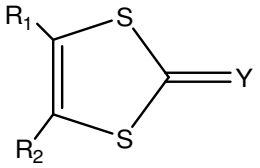
BEDT-TTF (ET) **6** bileşiğinin 12.8K de süperiletken özellik sergilemesi bilimsel çalışmaların yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik özellik gösteren materyaller sentez etme yönünde yoğunlaşmasına neden olmuştur.

2.3.2. Tetratiyofulvalen Türevlerinin Sentez Edilmesi

TTF ve türevlerinin sentez edilmesinde geliştirilen birçok sentez yöntemi literatürlerde bulunmaktadır [43]. TTF ve türevleri, 2H-1,3-dithiolium tuzu **23** veya 2-chalcogenone-1,3-dithiole **24** bileşiklerinin "couple" reaksiyonundan elde edilmektedir.



18

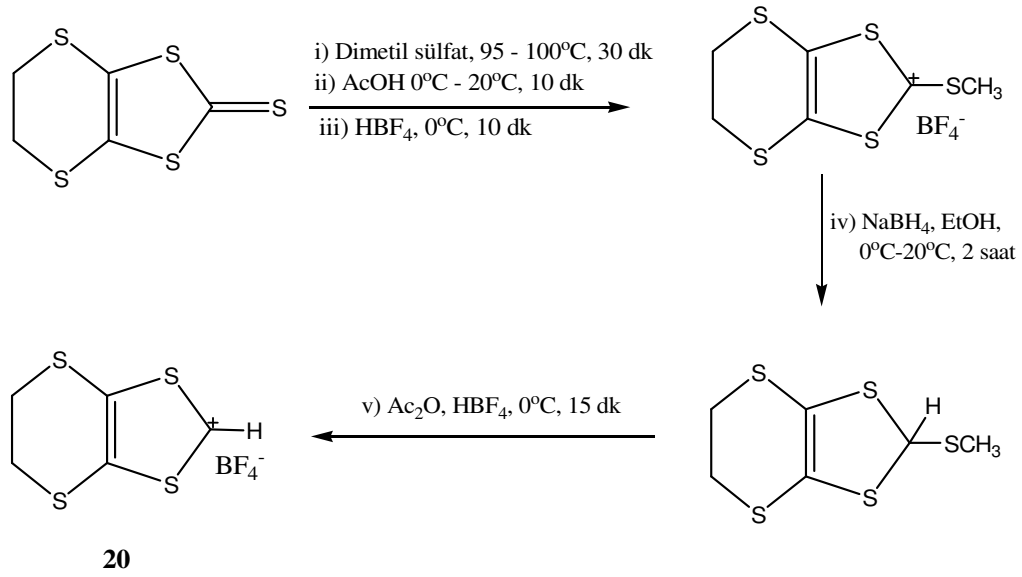


19

Y = O,S veya Se
X = PF_6 veya BF_4

Şekil 2.26.2H-1,3-dithiolium tuzu ve 2-chalcogenone-1,3-dithiole

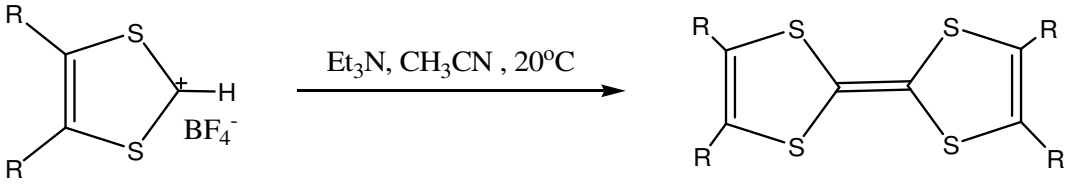
Bu bileşikler aseton içinde direk perklorik asit ile muamele edilerek veya dimetil sülfat ile alkillendirerek **20** elde edilmektedir. **Şekil 2.27** de 2H-1,3-dithiolium tuzu eldesi koşulları ile birlikte gösterilmiştir [34].



20

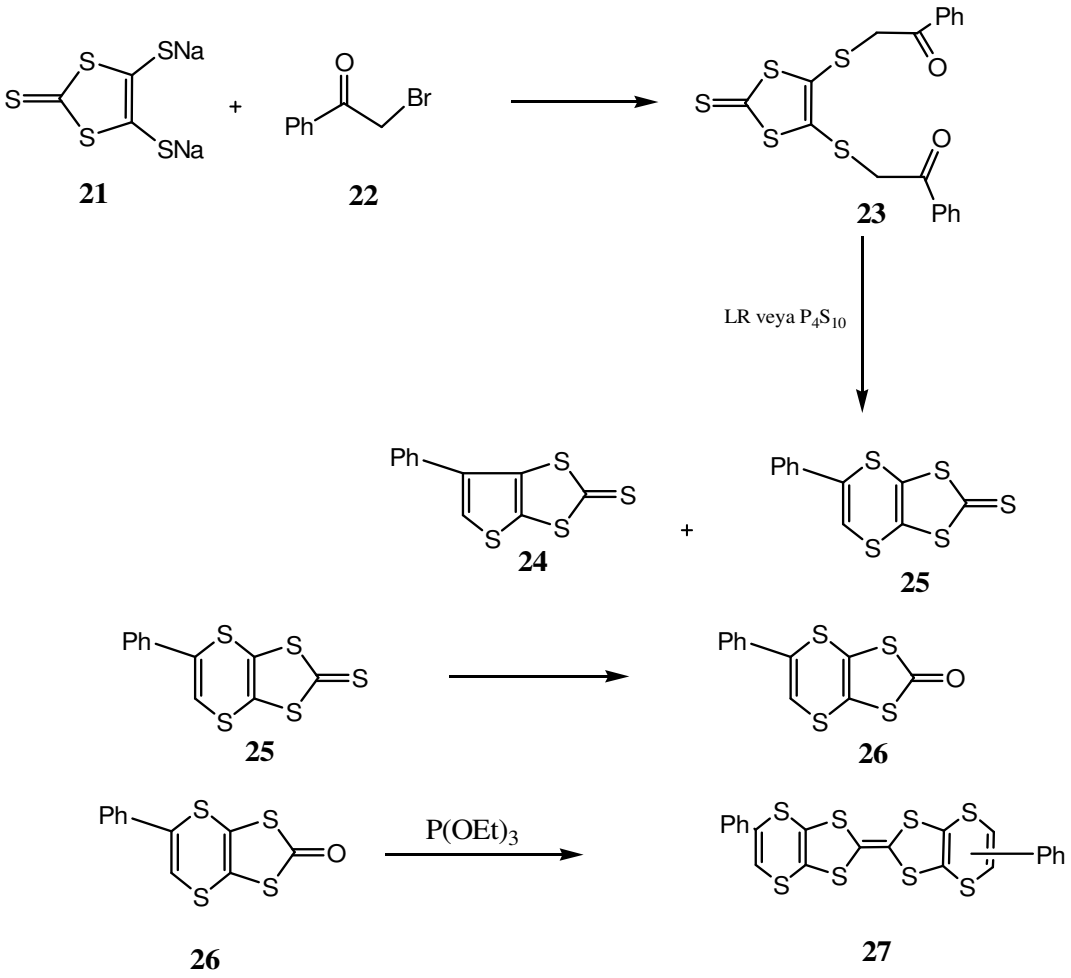
Şekil 2.27. 2H-1,3-dithiolium tuzunun sentez edilmesi

TTF veya türevleri 2H-1,3-dithiolium tuzlarının tetraarilalifatikaminler ile olan "couple" reaksiyonundan elde edilmektedir (**Şekil 2.28**).



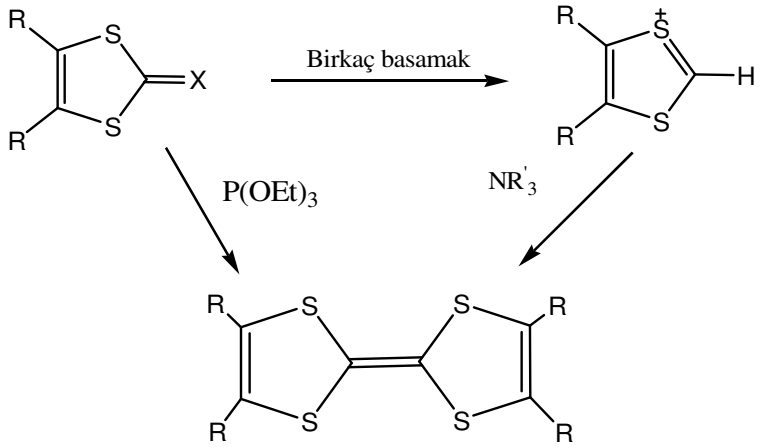
Şekil 2.28. 2H-1,3-thiolium tuzunun "couple" reaksiyonu ile TTF türevlerinin sentez edilmesi

TTF türevlerinden biri olan ET türevli bileşiklerin sentez edilmesinde kullanılan en önemli reaksiyon türü dianyon tuzu **21** başlangıç maddesinden sentez edilen 1,8-diketon bileşiklerinin **23**, LR veya P_4S_{10} ile kuru toluen içerisinde, 110^0C'de 3 saat reflux edilerek halka kapanma reaksiyonları sonucunda yarım ET türevli tiyofen **24** ve dithiine **25** temelli bileşikleri ile sentez edilir. Daha sonra bu bileşikler trietilfosfit ile "couple" edilerek ET türevleri **27** sentez edilmiştir (**Şekil 2.29**) [44]. Bu sentez yöntemi TTF türevlerinin sentezinde önemli bir yön kazandırmıştır. Özellikle TTF sisteminde en önemli organik süper iletken bileşik olan ET bileşiğinin temel yapısı baz alınarak geliştirilmiş konjuge sistemine sahip daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip çeşitli bileşikler sentez edilebilmektedir.



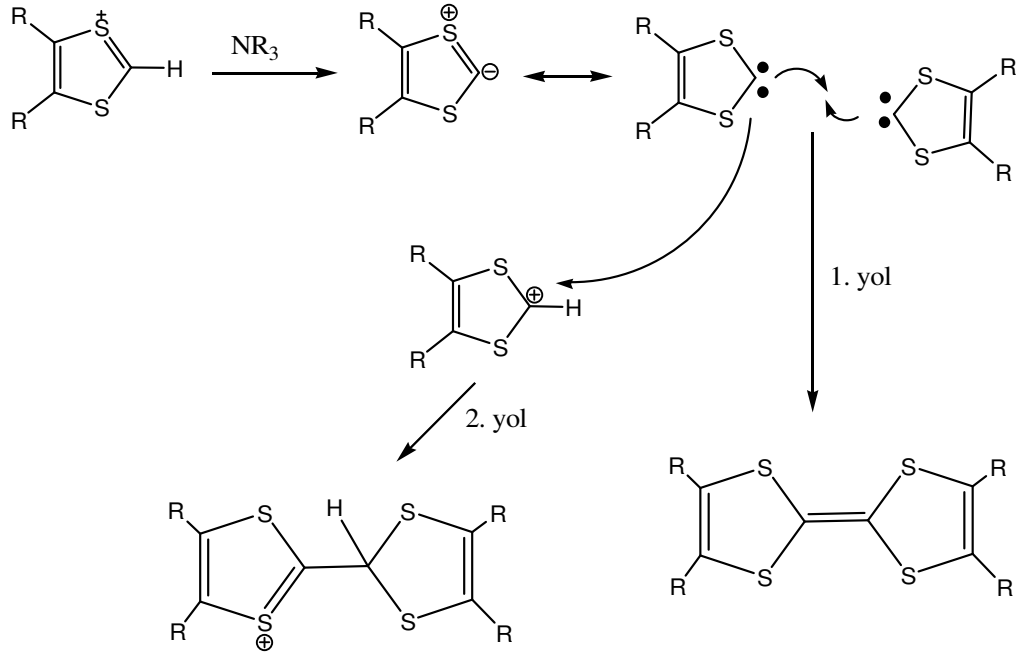
Şekil 2.29 Trietilfosfat reaktantı kullanarak ET türevlerinin sentez edilmesi

TTF eldesinde kullanılan iki önemli "couple" yöntemlerinde trietilfosfit tek bir aşamada ürün verirken diğeri birkaç basamakta 1,3-ditiyoliyum tuzu **21** oluşturarak trietil amin ile protonun uzaklaştırılması ile "couple" reaksiyonu vererek TTF bileşiğine dönüşür (şekil 2.26). 2H-1,3-thiolium tuzunda, farklı iki R grubu bulunduğunda "couple" reaksiyonunda izomerlerin karışımı sentez edilir. "Couple" reaksiyonu, 6π elektronlarına sahip kararlı karben ara ürünün üzerinde gerçekleştiği tahmin edilmektedir [35].



Şekil 2.26. "Couple" reaksiyonları

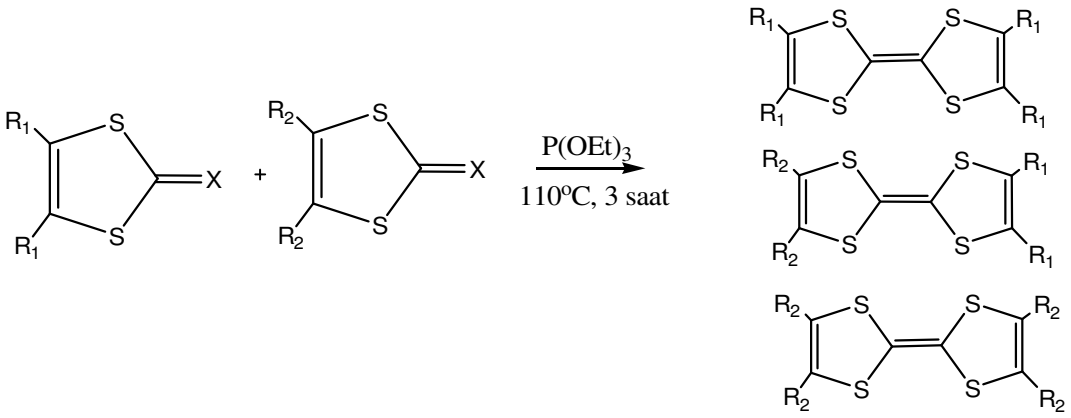
1,3-ditiyoliyum tuzu **21** dan "couple" reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon mekanizması için iki yol izlenmiştir (Şekil 2.27) [46].



Şekil 2.27. 1,3-ditiyoliyum tuzundan "couple" reaksiyonu için önerilen reaksiyon mekanizması

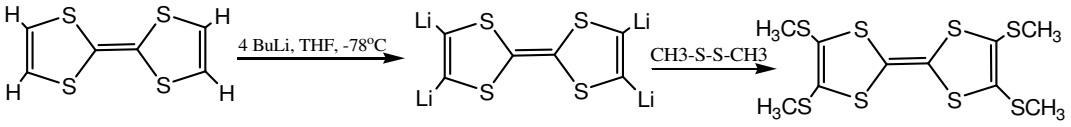
Trietilfosfit ile yapılan "couple" reaksiyonlarının tek bir basamakta olmasının yanında ayrıca "cross couple" reaksiyonuda gerçekleşmektedir. İki farklı dihiin keton veya tiyo keton bileşikleri trietilfosfit ile reaksiyonunda bir "cross-couple" ve iki "self-couple" ürünleri olarak üç farklı ürün oluşturmaktadır. Dolayısı ile tek bir reaksiyon kabında üç farklı TTF türevli ürün sentezlenebilmektedir. Bu ürünlerin

verimleri “couple” reaksiyonuna giren ürünlerin mol oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.28’de “couple” ile oluşan ürünler verilmiştir.



Şekil 2.28. Farklı iki keton veya tiyonların "couple" reaksiyonları

TTF bileşikler bazik ve zayıf asidik koşullar altında kararlı bileşiklerdir. Bu özellik sayesinde temel TTF iskeletini bozmadan modifiye edilmesi sağlanabilmektedir. Özellikle TTF üzerindeki protonlar n-BuLi ve lityumdiizopropilamid (LDA) gibi kuvvetli bazlar ile –78^{o}C de deprotone edilerek lityumlu tuzları elde edilebilmektedir. Bu reaktif tuzlar değişik elektrofiller ile reaksiyon vererek değişik türevli TTF bileşikler sentez edilebilmektedir [47].



Yeni TTF ve ET bileşikleri sentez edilmesi çalışmaları değişik araştırma grupları tarafından sürdürülmektedir. Özellikle bu bileşiklerin metaller ile kompleks oluşturma çalışmaları da yapılmaktadır.

3 . DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasallar ve Cihazlar

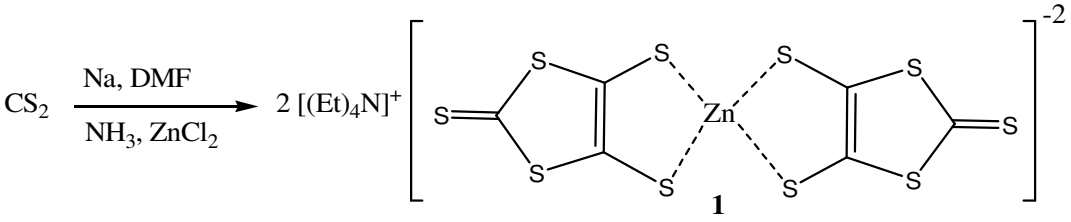
Bu çalışmada NMR spektrumları Bruker AC 200 L aletinde alınmıştır. Referans olarak tetrametilsilan (TMS) ve solvent olarak dötorokloroform ($CDCl_3$) kullanılmıştır.

Kütle spektroskopisinin sonuçları VG ZAB Spec GC- MS aleti ile EI-MS ve FAB-MS spektrumları ile alındı.

Deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç maddeleri Merck firmasından, temin edilmiştir.

3.2. Bileşiklerin Sentezi

3.2.1. Çinko Kompleksinin[Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyooxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat] sentezi, (1)



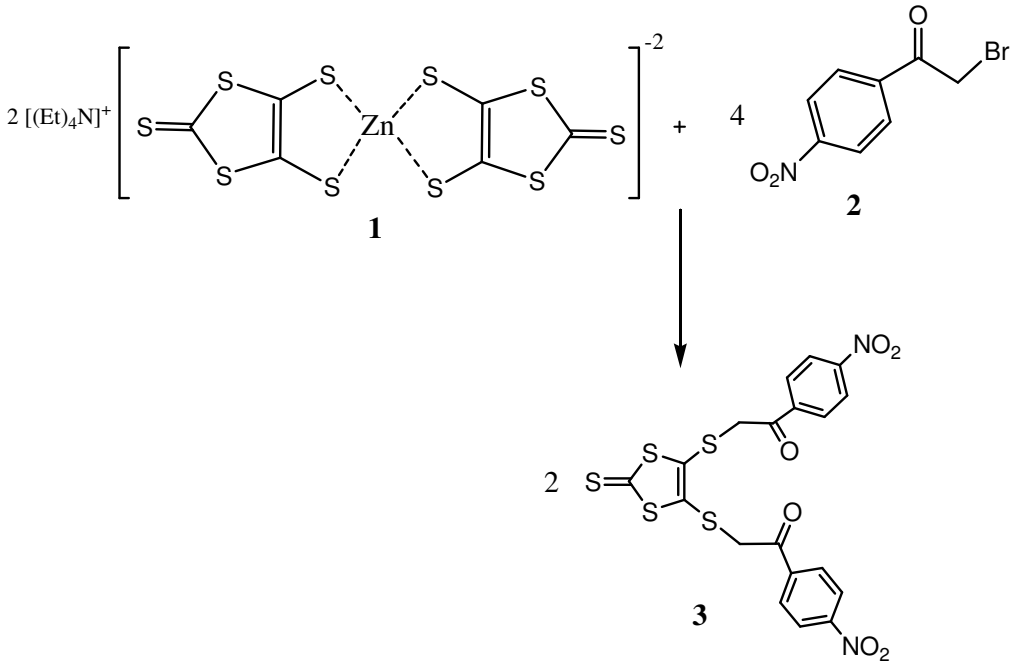
1

Azot atmosferi altında olan üç boyunlu 3 lt lik balona 180 mL (3 mol) CS_2 ilave edilir. Daha sonra 23 g (1 mol) sodyum parçaları yavaş yavaş karışmakta olan reaksiyon balonuna ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra balon buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 200 mL DMF (N,N-dimetilformamid) damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatılır. Damlatma bittikten sonra reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında azot altında karıştırılarak devam eder. Reaksiyon balonunda kalan sodyumları imha etmek için reaksiyon balonuna buz banyosuna alınarak yaklaşık 50 mL MeOH damlatma hunisi ile damlatılır. Sırası ile reaksiyon balonuna 500 mL saf su ve 400 mL MeOH ilave edilir. Çinko kompleksinin oluşturulması için bu reaksiyon balonuna kuru NH_3(amonyak) içinde çözülen 20 g $ZnCl_2$ (0.5 mol) yaklaşık 4 saat lik bir süre içinde yavaş yavaş damlatılır. Reaksiyon balonuna tekrar

gece boyunca oda sıcaklığında karıştıktan sonra 53 g (0.25 mol) 250 mL deiyonize suda çözülmüş tetraetilamonyumbromid yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon tekrar gece boyunca oda sıcaklığında karışır. Reaksiyon balonunda oluşan kırmızı çökelti vakum altında süzülür. Daha sonra bu çökelti sırası ile 500 mL saf su, 100 mL isopropanol ve son olarak da 200 mL dietil eter ile yıkanır. Kırmızı renkli çökelti filtre kağıdından numune kabına alınarak desikatör altında kurutulur. Ürün verimi % 80 - %90 aralığında değişmektedir. Bu ürün bir sonraki aşama için başlangıç maddesi olarak kullanılır.

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz), 7.95 (4H, dd, 4 x orto-*H*), 7.66 (2H, tt, 2 x para-*H*), 7.50 (4h, t, 4 x meta-*H*)
MS: (M^+) $C_{17}H_{10}O_2S_5$ hesaplanan 405.9287; ölçülen 405.9284

3.2.2. 1-(3-nitrophenyl)-3-{5-[3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl]-2-thioxo-1,3-dithiol-4-yl}propan-1-one sentezi, (3)



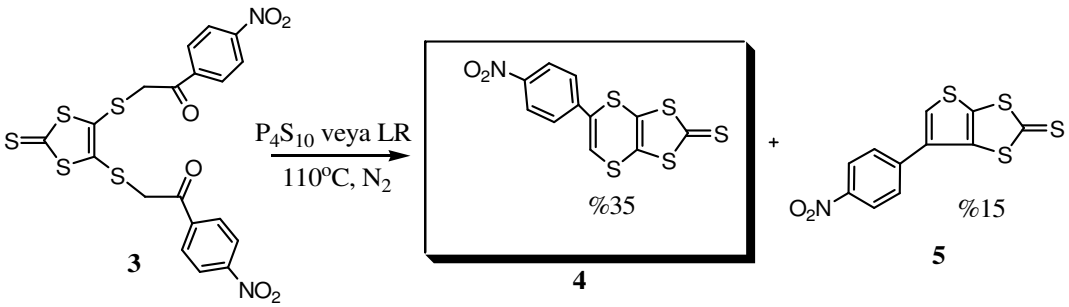
1 g (1,39 mmol) çinko kompleksi **3** ve 1,366 g (5,57 mmol) 2-bromo-4-nitroacetophenone azot atmosferi altında Merck aseton ile çözünür. 60°C'de 2 saat refluks edilen karışımın çözücü asetonu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırır. Daha

sonra 150 ml diklorometanda çözülür ve 2x100 ml su ile ekstraksiyon yapılır, reaksiyon sonucu oluşan ZnBr tuzu uzaklaştırılır. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulur. Daha sonra diklorometanda çöktürme yapılarak, 1-(3-nitrophenyl)-3-{5-[3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl]-2-thioxo-1,3-dithiol-4-yl}propan-1-one maddesi ayıklanır.

Verim: (0,85g, 85 %)

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 8.10 (4H, d), 8.18 (4H, d), 4.13 (4H, s,SCH_2CO)

3.2.3. 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione (4) sentezi ve 4-(4-nitrophenyl)[2,3-d]-1,3-ditiyol-2-tiyon (5) eldesi



0,6536 g (1,2 mmol) 1-(3-nitrophenyl)-3-{5-[3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl]-2-thioxo-1,3-dithiol-4-yl}propan-1-one **5** ve 1,663 g (3,6 mmol) P_4S_{10} reaktifi azot altında kuru toluende karanlık ortamda 3 saat reflaks edilir. Reaksiyonun bittiğini gözlemek için TLC kontrol edilir. Reaksiyon sonunda toluen döner buharlaştırıcıda uçurulur. Geri kalan koyu kırmızı renginde vizkoz madde karışımı 3/1 oranında Hekzan /diklorometan solvent karışımı ile kolon kromatografisinde oluşan **4** ve **5** nolu ürün karışımları sırası ile saflaştırılarak ayrılırlar. Saf olarak elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanır. Verim: **4** % 35 ve **5** % 15 nolu madde elde edilmiştir.

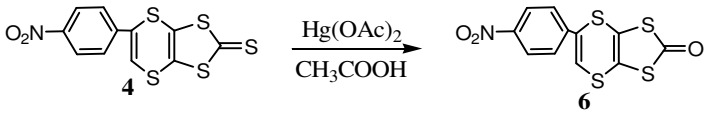
<u>5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine-2-thione</u>:

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 7.56 (2H, d), 8.14 (2H, d), 6.88 (1H, s, =CH)

<u>4-(4-nitrophenyl)[2,3-d]-1,3-ditiyol-2-tiyon:</u>

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 7.56 (2H, d), 8.14 (2H, d), 7.12 (1H, s, Thiophene)

3.2.4. 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one sentezi, (9)

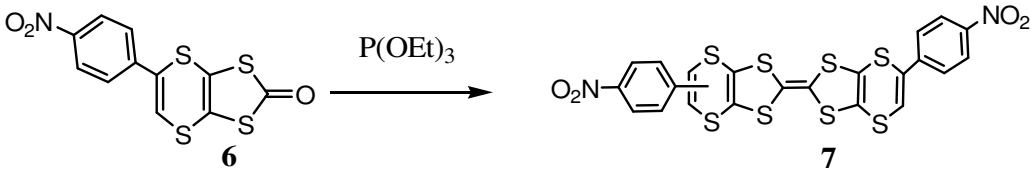


0,1 g (0,291 mmol) 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one **4** 20 mL kloroformda çözülür. Üzerine 0,24 g (0,728 mmol) cıva asetat ($Hg(OAc)_2$) ve 10 mL glacial asetik asit ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı direk selit üzerinden süzülür. Süzüntü sodyum karbonat ile (2x50 mL) ekstrakte edilir. Daha sonra saf su ile (2x50 mL) ekstraksiyon yapılır. Çözelti fazı kuru sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda uçurularak katı turuncu - beyaz renkli ürün verimi hesaplanır.

Verim: 0,8 g (80%), E.N: 116-118 ^oC

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 7.59 (2H, d), 8.17 (2H, d), 6.89 (1H, s, =CH)

3.2.5. 5,5'-bis(4-nitrophenyl)-2,2'-bi[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine sentezi, (10)

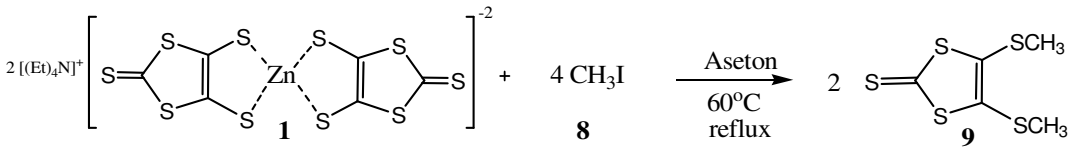


0,08 g (2.8 mmol) 5,6-Difenil-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-on **9** maddesi ve 20mL yeni distillenmiş trietilfosfit $(EtO)_3P$ azot (N_2) atmosferinde 110 ^oC sıcaklığında 3 saat reflux edilir. Daha sonra $(EtO)_3P$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Geri kalan madde metanolde kristallendirilir. Elde edilen sarı renkteki katı madde **10,** desikatörde kurutularak verim hesaplanır. Ürün safsızlığı TLC ile kontrol edilir (30/1 hekzan /etil asetat karışımında tek spot gözlendi).

Verim: (0,077 g, 90 %), EN : 248- 250 ^oC,

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 7.52 (4H, d), 8.11(4H, d), 6.86 (2H, s, =CH)

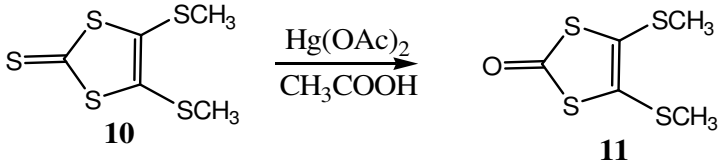
3.2.6. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon sentezi, (11)



1 g (1,39 mmol) çinko kompleksi **1,** azot atmosferi altında 50 mL merck asetonda çözünür.İki boyunlu reaksiyon boluna alınan kompleksin üzerine 1,107g (5,2 mmol) metil iyodür **8** eklenir ve yaklaşık 2 saat 60°C da karışıtırılır ve daha sonra aseton döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve diklorometanda çözünür ve 2x50ml saf su ile ekstraksyon yapılır. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulur ve diklorometan uçulur. Verim = %90

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) 2.45 (6H, s, S-CH_3)

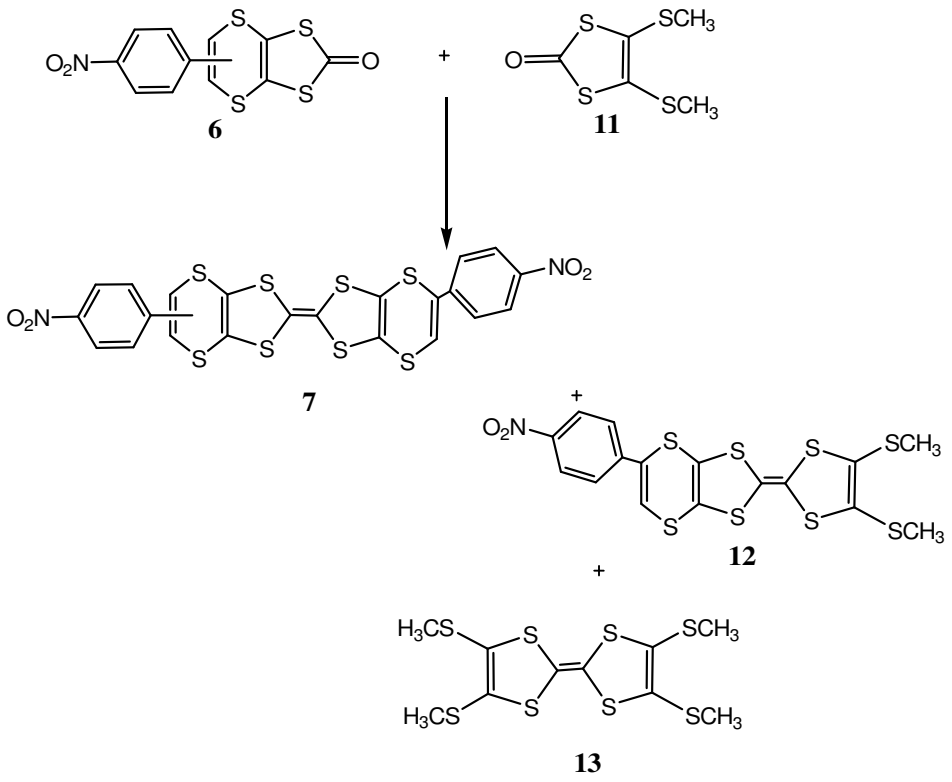
3.2.7. 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on sentezi, (12)



1,15 g (5 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-tiyon **10** 20 mL kloroformda çözülür. Üzerine 5g (15mmol) cıva asetat ($Hg(OAc)_2$) ve 20 mL glacial asetik asit ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı direk selit üzerinden süzülür. Süzüntü sodyum karbonat ile (2x50 mL) ekstrakte edilir. Daha sonra saf su ile (2x50 mL) ekstraksiyon yapılır. Çözelti fazı kuru sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 85 verimde **11** elde edildi.

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) 2.48 (6H, s, S-CH_3)

3.2.8. 2-[4,5-bis(methylthio) - 1,3-dithiol-2-ylidene] – 5 - (4-nitrophenyl) [1,3] dithiolo [4,5-b] [1,4]dithiine sentezi, (13)



0,1 g (0,305 mmol) 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one **9** maddesi ve 0.63 g (8 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyolo-2-on **12** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit $(EtO)_3P$ içinde azot (N_2) atmosferinde 130^oC sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **7**, **12**, **13.** Daha sonra $(EtO)_3P$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 3/1 hekzan/diklorometan çözücü karışımı ile saflaştırılır.

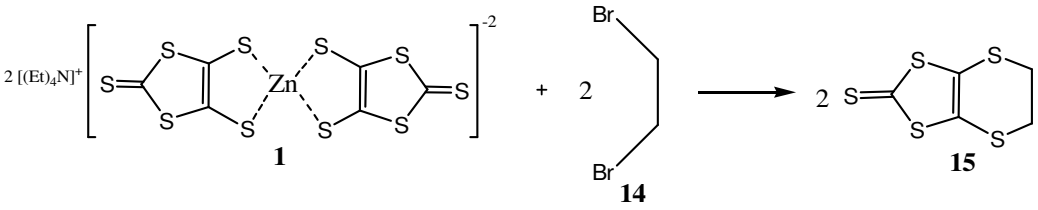
2-[4,5-bis(methylthio) - 1,3-dithiol-2-ylidene] – 5 - (4-nitrophenyl) [1,3] dithiolo [4,5-b] [1,4]dithiine

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 7.52 (2H, d), 8.11(2H, d), 6.86 (1H, s, =CH), 2.53(6H, s, SCH_3)

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-4,5-(metilsülfanil)-1,3-diyole

δ_H ($CDCl_3$, 200 MHz) : 2.43 (12H, s, CH_3)

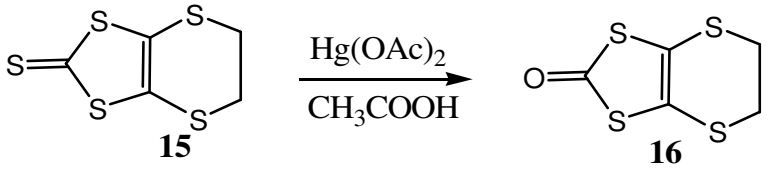
3.2.9. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon sentezi, (16)



1 **14** **15**

1 g (1,39 mmol) çinko kompleksi **1** ve 0.9 gr 1,2-dibromoetan **14** (2,4 mmol, 0.20 ml) 2 saat 60°C Merck asetonda reflux edilir. Daha sonra aseton döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve karışım diklorometanda çözünür ve 2x50ml saf su ile ekstraksyon yapılır.Daha sonra karışım 1/2 (Heksan/Diklorometan) kolonunda sarı madde olarak elde edilir.

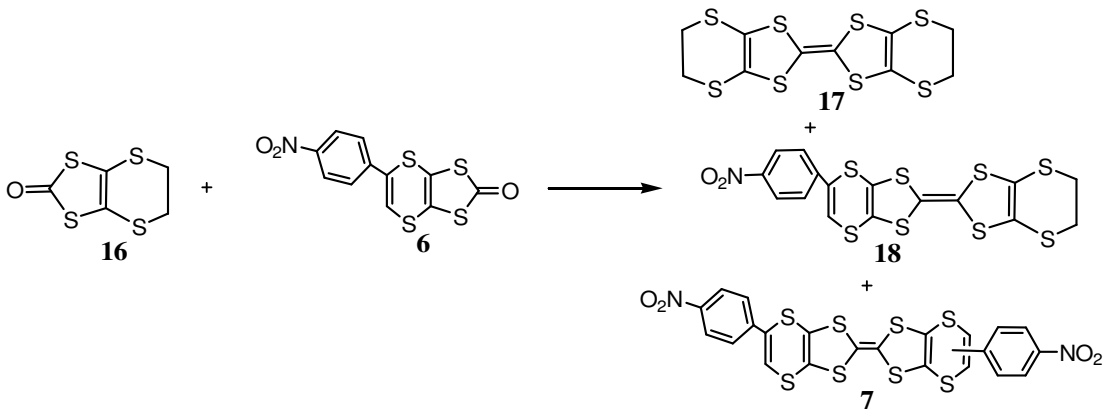
3.2.10. 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-on sentezi, (17)



15 **16**

0.48 g (2.14 mmol) 5,6-dihidro-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon, **15**, 5 ml $CHCl_3$'de çözülür. 1.70 gr (5.33 mmol) civa asetat ($Hg(OAc)_2$) ve 5 ml glacial asetik asit ilave edilir. Selitten süzülür. Sodyum karbonat-saf su çözeltisi (2x50 ml) ve saf su (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur, süzülür. Döner buharlaştırıcıda uçurularak katı beyaz renkli % 90 verimle **16** elde edildi. Ürün : 0,39 gr

3.2.11 5'-(4-nitrophenyl)-5,6-dihydro-2,2'-bi[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine sentezi, (18)



0,1 g (0,305 mmol) 5-(4-nitrophenyl)[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one **6** maddesi ve 0.58g (2.8 mmol) 5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiin-2-one **16** maddeleri karışımı yeni distillenmiş 20 mL trietilfosfit $(EtO)_3P$ içinde azot (N_2) atmosferinde 130^oC sıcaklığında 2 boyunlu reaksiyon balonu içinde 3 saat karıştırılarak reflux edilir. Reaksiyon sonucunda 3 adet madde oluştu **7**, **17**, **18**. Daha sonra $(EtO)_3P$ vakum pompası aracılığı ile uçurulur. Karışım 25/1 hekzan/diklorometan çözücü karışımı ile saflaştırılır. Kolondan gelen ikinci fraksiyon **18** saf olarak elde edildi.

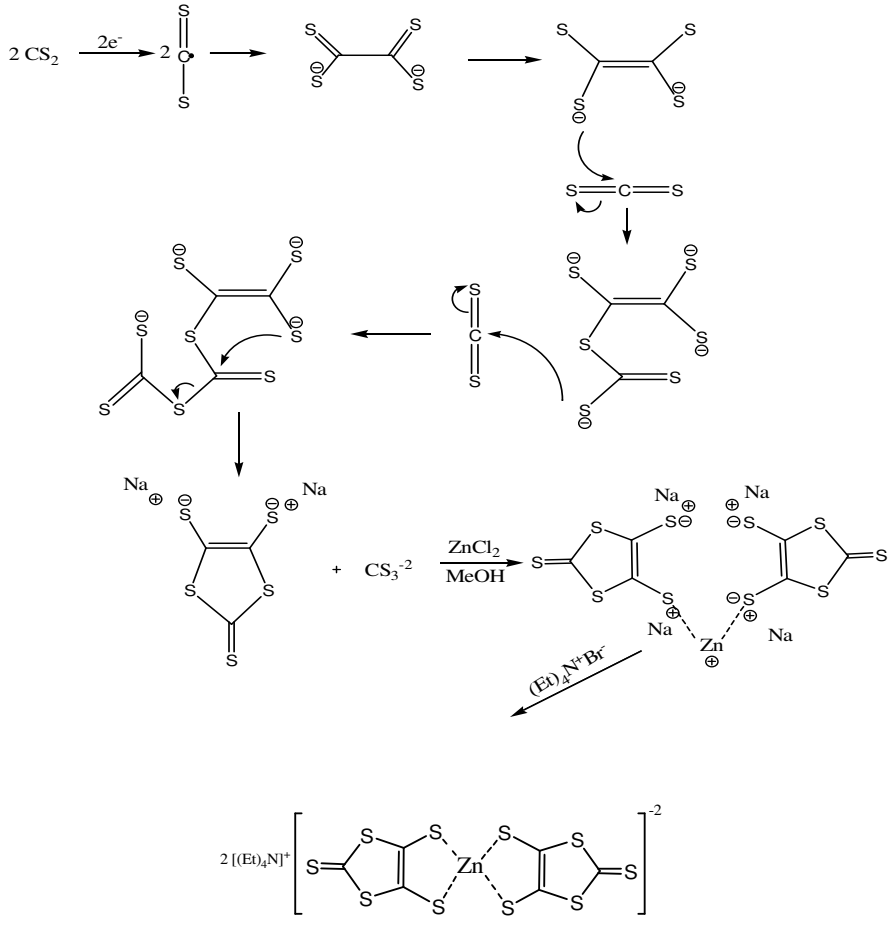
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezi

4.1.1. Çinko Kompleksinin [Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2tiyo oxoditiyole -4,5-ditiyolat)zinkat] (1) oluşum mekanizması

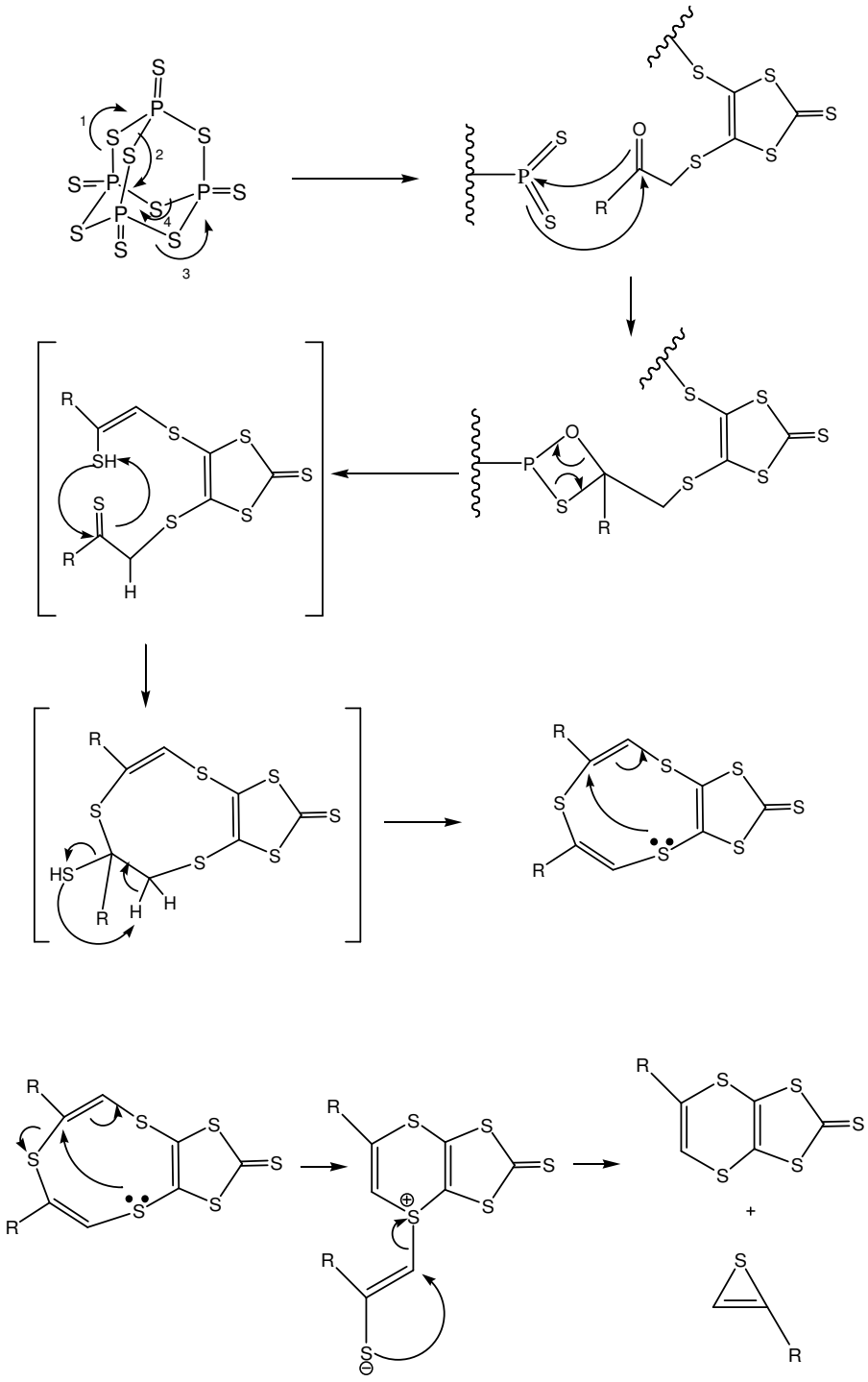
Çinko kompleksi sentez edilmesi karbon disülfür gibi küçük molekülden çıkarak kompleks yapılı bir bileşik sentez edilmiştir. Bileşiğin sentez aşamaları fazla olmasına rağmen elde edilen ürünün verimi %80 ile %90 aralığındadır. Bu ürün için önerilen

mekanizma Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Çinko kompleksinin oluşum mekanizması

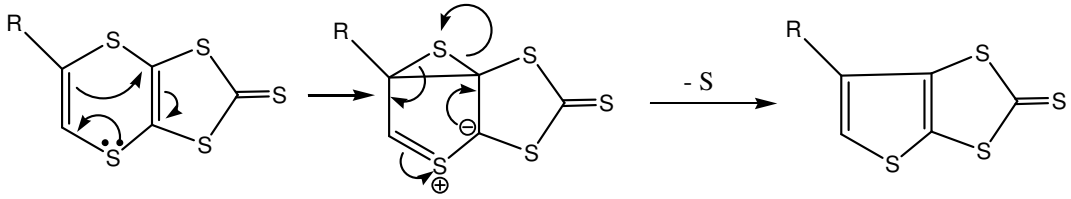
4.1.2. 1,4-Ditiyin ve Tiyofen Halkalarının oluşum mekanizması



Şekil 4.2. 1-(3-nitrophenyl)-3-{5-[3-(4-nitrophenyl)-3-oxopropyl]-2-thioxo-1,3-dithiol-4-yl}propan-1-one (**3**) maddesiden 4,5-difeniltiyeno[2,3-*d*]1,3ditiyol-2-tiyofen (**4**) elde edilme mekanizması

1,8-diketon **3** ürünün fosfor pentasülfit ile olan halka kapanma reaksiyonu sonucunda **4**, **5** nolu ürünler sentez edilmiştir. Halka kapanmasının gerçekleşmesi için ürünün

LR veya P_4S_{10} ile tiyoketonlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu sonuçlar mekanizmanın doğruluğunu destekleyen özelliklerden birkaçıdır.

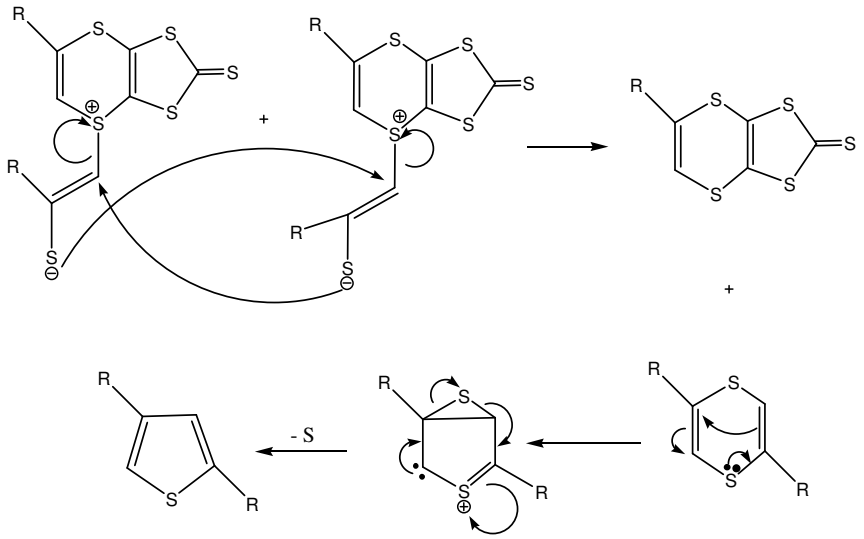


Şekil 4.3. Ditiyin halkasının tiyofen halkasına dönüşümü

1,8-diketonun Lawesson's reaktanı ve P_4S_{10} ile yapılan halka kapama reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin ve tiyofen halkaları oluştuğu yukarda izah edilmiştir.1,4-ditiyin halkası P_4S_{10}'da LR'a göre daha yüksek verimle elde edilmektedir.

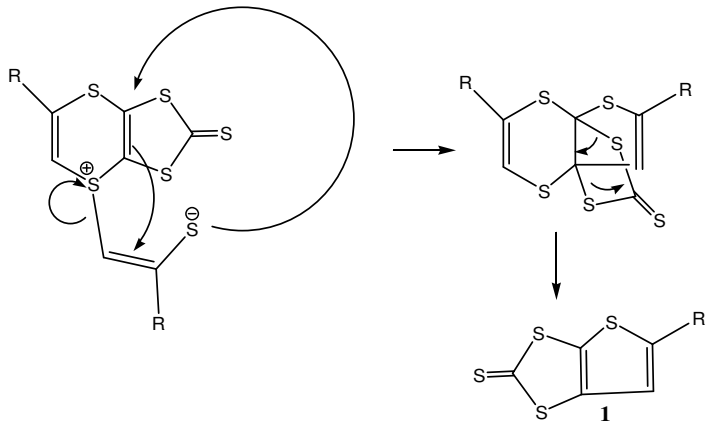
4.1.3. Yan Ürünlerin Oluşum Mekanizması

4.1.3.1. 2,4-Disubstitue Tiyofen



Şekil 4.4. 2,5-bis(4-bromophenyl)thiophene'in oluşum mekanizması

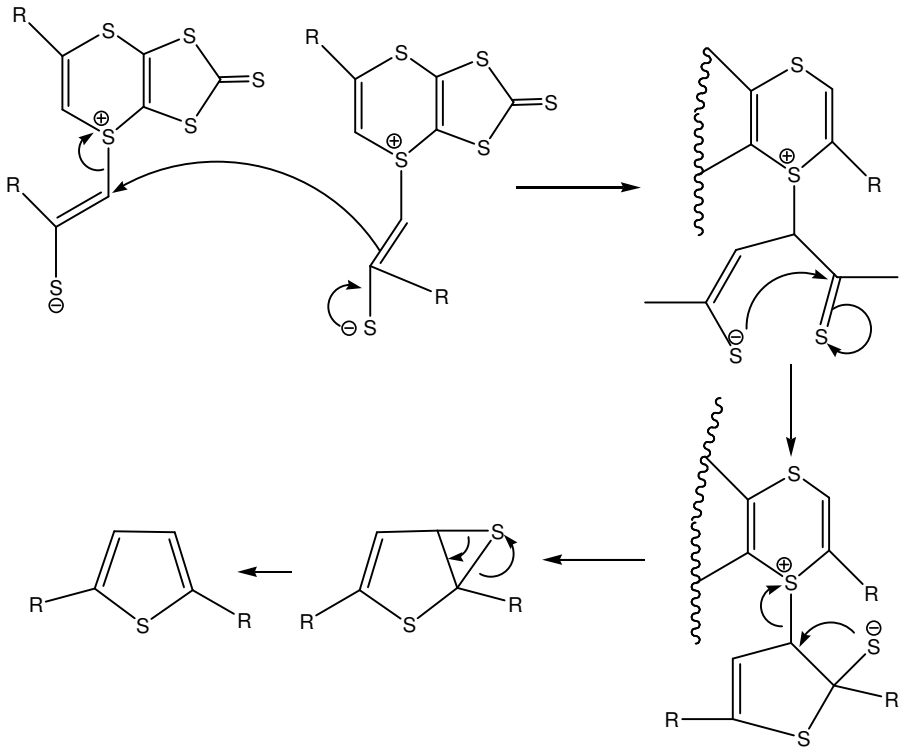
4.1.3.2. 1 nolu yan ürünün oluşum mekanizması



Şekil 4.5.1 nolu yan ürünün oluşumu için düşünülen mekanizma

Belirtilen yan ürün R yerine fenil grubu olduğunda ayrılabilmiştir.[26]

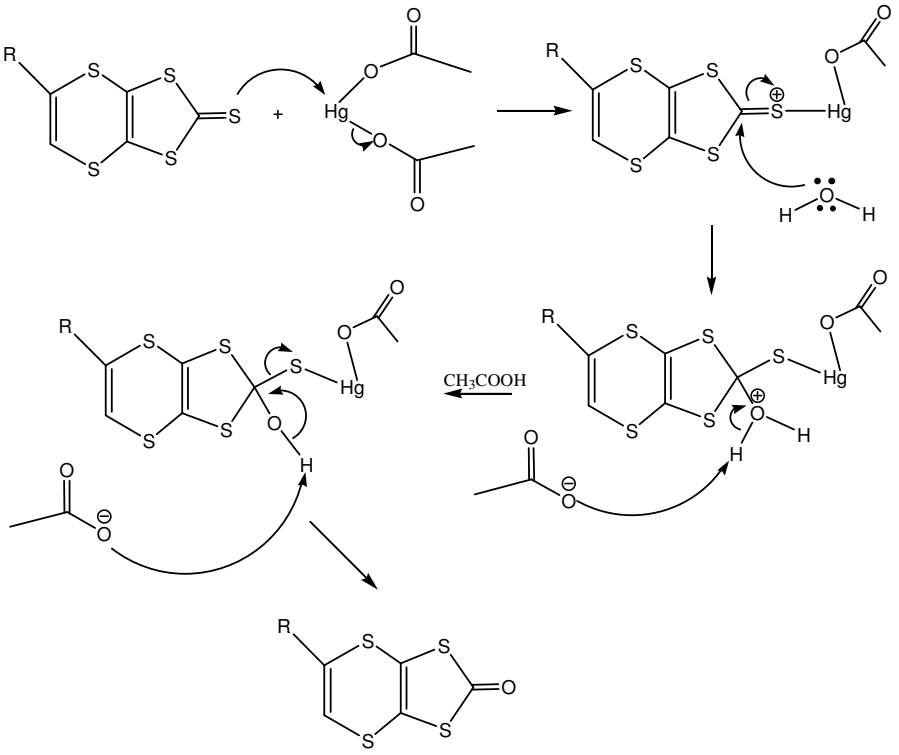
4.1.2.3. 2,5-Disubstitue Tiyofen Oluşum Mekanizması



Şekil 4.5. 2,5-disubstitue tiyofen oluşum mekanizması

4.1.4. Tiyoketon bileşiklerinin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyonları

1.8-diketonların LR ve P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonu sonucu oluşan 1,4-ditiyin ve tiyofen halkalarının $Hg(OAc)_2$, $CHCL_3$ ve Glacial asetik asit içerisinde reaksiyon sonucu exosiklik sülfür atomu oksijen atomuyla yer değiştirir. Bu reaksiyon mekanizmasının Şekil4.6'da olduğu gibi düşünülmektedir.

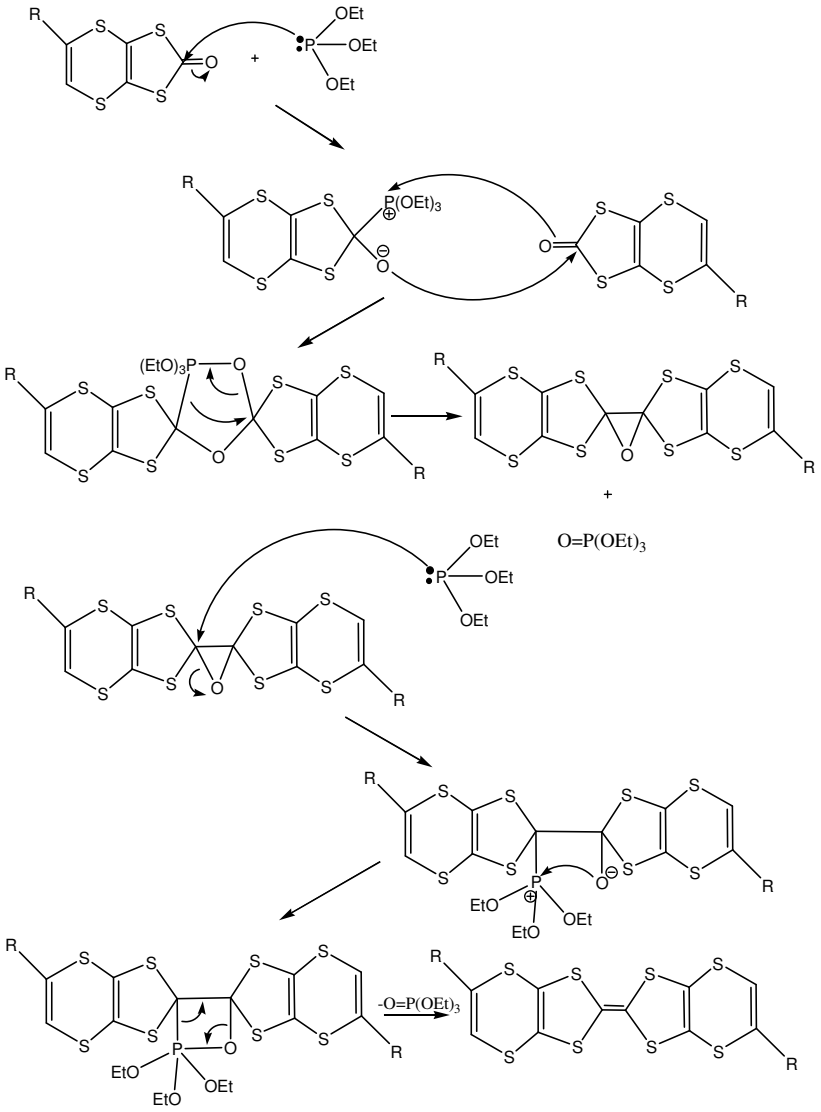


Şekil 4.6. Tiyoketon bileşiklerin Civa asetat ile keton bileşiklerine dönüştürülme reaksiyon mekanizması

4.1.5. Kenetleme (Couple) Reaksiyonu

Karbonil gruplar trietilfosfat ile "couple" reaksiyonlarıyla alkenleri oluştururlar. Literatürlerde en yaygın olarak bilinen alken sentezi witting reaksiyonudur. Bu reaksiyonda ketonlar witting ylide ile reaksiyona girerek alkenleri oluştururlar. Bu yöntemin bu tür bileşiklere uygulanması ile "couple" sonucunda alken ürünleri oluşturmamaktadır. Bu nedenle direk ketonların birbirleri ile olan 'couple' reaksiyonu sonucunda alkenlerin elde edilmesinde trietilfosfat kullanılmaktadır. Trietilfosfatın alken oluşturma mekanizması ile trifenil fosfit ylide tamamen farklıdır. Tez çalışmasında sentez edilen yarım TTF bileşikler **7, 12,13,17** ve **18**,

trietilfosfat "couple" reaksiyonuna girerek TTF'lerini oluşturdu. Farklı iki keton trietilfosfat ile reaksiyona girdiğinde cross couple reaksiyon ürünü ve kendi self 'couple' olarak toplam üç ürün elde edilmektedir. Yarım TTF trietilfosfat içinde 130^{o}C de azot atmosferi altında 3 saat içinde reaksiyona girerek TTF lerini oluşturmaktadır.

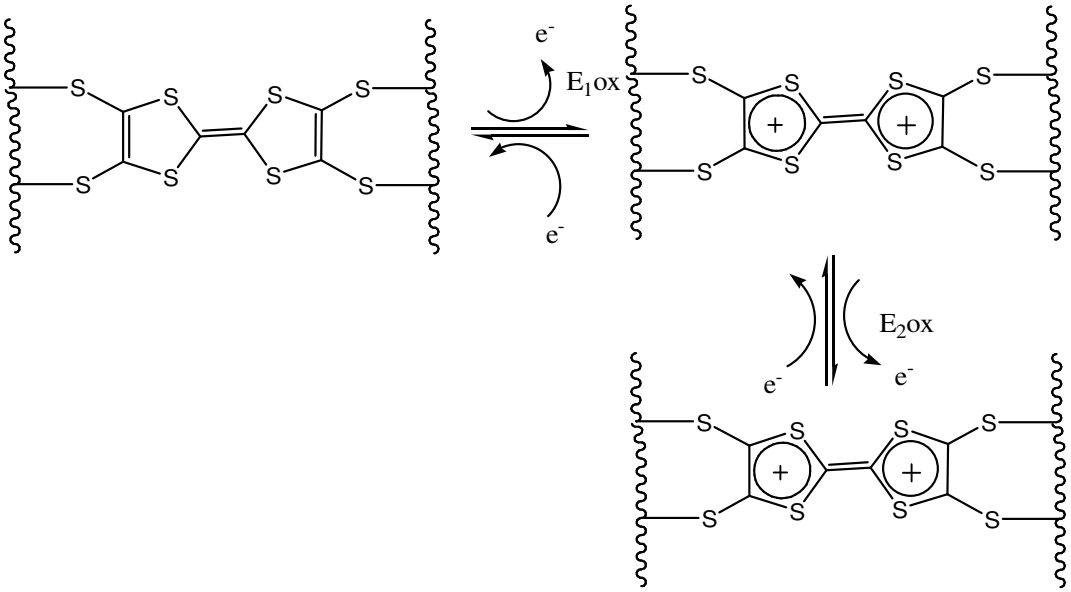


Şekil 4.7. Yarım TTF türevli keton bileşiklerin trietilfosfat ile olan "couple" (kenetleme) reaksiyon mekanizması

4.2. Döngülü voltametri ölçümleri (CV)

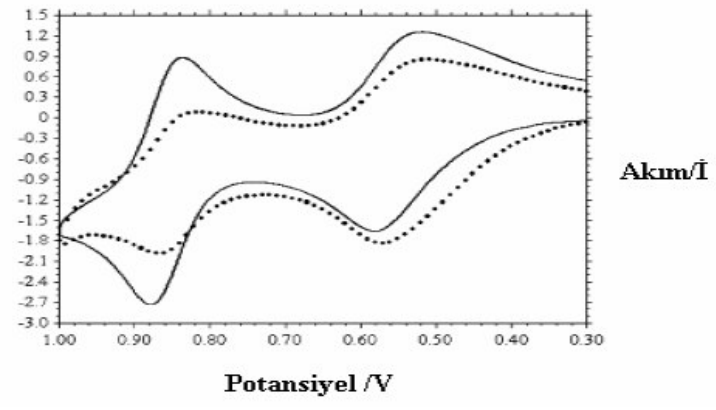
Döngülü voltametri ile bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ölçülebilmektedir. Bir bileşiğin yükseltgenme potansiyeli düşük ise yapısındaki elektronu kolay uzaklaştırır. Bu özellikteki bileşikler iyi birer potansiyel organik

süper iletken özellik sergileyebilmektedirler. TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması tiyol birimlerinde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal mekanizmaları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



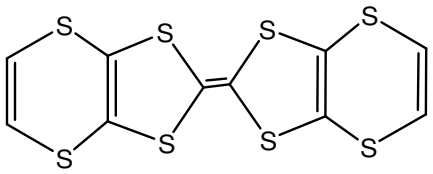
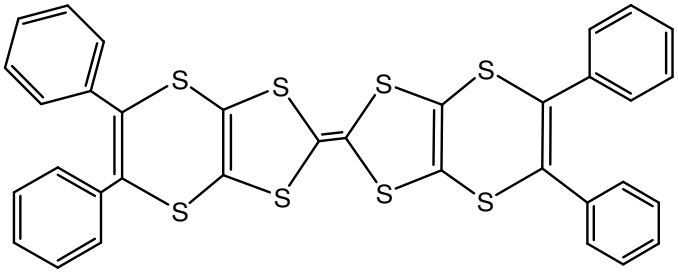
Şekil 4.8. TTF türevli bileşiklerin yükseltgenme ve indirgenme mekanizması

Sentez edilen TTF türevli bileşiklerin CV ölçümü 1mM CH_2Cl_2 çözeltisi, $TBABF_4$ (0 .1 M), Ag/AgCl, 115 mVs^{-1} koşullarında yapılmıştır. Bileşiklerin I. Ve II. Oksidasyon potansiyelleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir. TTF türevli bir bileşiğinin oksidasyon ve indirgeme potansiyel değerleri ile birlikte akım aynı değerdedir.



Şekil 4.9. TTF türevli bileşiğin döngülü voltametri diyagramı

Tablo 4.1. TTF bileşiklerin I. ve II. oksidasyon potansiyelleri

Couple Maddeler	$E^1_{1/2}$V	$E^2_{1/2}$V	*ΔE*
	0.51	0.85	*0.34*
	*0.54*	*0.72*	*0.18*

KAYNAKLAR

[1] **Simon, R. And Smith, A.,** 1988. Superconductors, Conquering Techology's New Frontier Plenum Press, New York and London

[2] **Williams, J.M., Ferraro, J.R., Thorn, R.J., Carlson, K.D., Geiser, U., Wang, H.H., Kini, A.M., Whangbo, M.H.,** 1992. Organic Superconductors (Including Fullerens) Synthesis, Properties and Theory, Prentice Hall, New Jersey

[3] **McCoy, H.N., Moore, W.C.,** 1911. Electronic properties of superconductors, J.Am.Chem. Soc., **33,** 273

[4] **Amakatsu, H., Inokuchi, H., Matsunaga, Y.,** 1954. New electron donor molecules, Nature, **173**, 168

[5] **Melby, L.R., Harder, R.J., Herther, W.R., Mahler, W.,Benson, R.E., Mochel, W.E.,** 1962. Substituted Quinodimethans, II. Anion radical Derivativesand complexes of 7,7,8,8-Tetracynaquinodimethan. J. Am. Chem. Soc., **84**, 3374-3387

[6] **Krogmann, K.,** 1969. Organic solids, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **8,** 35

[7] **Wuld, F., Smith, G.M., Hufnagel, E.J.,** 1970. Synthesis of Tetrathiafulvalene, J. Chem.Soc.Chem.Commun., 1453

[8] **Johannsen, I., Lerstrup, K., Henriksen, L., Bechgaard, K.,** 1984. A Novel Exchange-Reaction Between Diselenides And Bis(N,N-Dialkylselenocarbamoyl)Selenides – Application in The Synthesis of Tetraselenafulvalene (TSF), Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications. (**2**), 89-90

[9] **Conwell, E.M., Jacobsen, C., Mortensen, K., Bechgaard, K.,** 1980. Low-Temperature Mobility in $(TMTSF)_2PF_6$, A new Quasi 1-D Conductor, Bull.of Rhe Am.Chem., **25** (3): 216-216

[10] **Mizuno, M., Garito, A.F., Cava, M.P.,** 1978. Organic Metals – Alkylthio Substitution Effects in tetrathiafulvalene-Tetracynaoquinodimethane Charge-Transfer Complexes, Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications, (**1**), 18-19

[11] **Parkin, S.S.P., Engler, E.M., Schumaker, R.R., Lagier, R., Lee, V.Y., Scott, J.C., Grene, R.L.,** 1983. Superconductivity in a New Family of Organic Conductors, Physical Review Letters, **50** (4), 270-273

[12] **Pedersen, H.J., Scott, J.C., Bechgaard, K., Jacobsen, C.S., Mortensen, K.,** 1980. Properties Of 5 Highly Conducting 1-Dimensional Organic Salts – $(TMTSF)_2X$, X= Pf-6(-), Asf-6(-), Sbf-6(-), Bf-4(-), And No-3(-), Derived From Tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF), Bulletin of the American Physical Society, **25** (3), 216-216

[13] **Awano, H., Kawase, K. Asai, M., Ohigashi, H., Ohshima, S., Akiyama, K., Kato, M.,** 1992. Thin-Films of $(BEDt\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$ Prepared By An Electrodeposition MEthod, Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers, **31** (6A), 1899-1900

[14] **Echegoyen, L., Echegoyen, L.E.** 1998. Electrochemistry of fullerenes and their derivativves, Accounts Of Chemical Research, **31** (9), 593-601

[15] **Melby, L.R.,** 1965. Synthesis of TCNQ, Can.J.Chem., **43,** 1448

[16] **Ferraris, D., Cowan, D.O., Walatka, V.V. and Perstein, J.H.,** 1992. Organic superconductors, J.Am.Chem.Soc., **94,** 3372

[17] **Heinze J.,** 1984. Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **23**, 831.

[18] **Bechgaard, K. Jacobsen, C.S., Mortensen, K., Pedersen, H.J., Thorup, N.,** 1980. Properties of 5 higly conducting salts - $(TMTSF)_2X$, X= PF_6^-, AsF_6^-, BF_6^- and NO_3^- derived from tetramethyltetraselenafulvane (TMTSF), Solid State Communications., **33** (11), 119-1125

[19] **Coulon, C., Delhaes, P., Flandrois, S., Langier, R., Bonjour, E., Fabre, J.M.** 1982. A New Survey of The Physical-Properties Of The $(TMTTF)_2X$ – series Role Of The Counterion Orfering, Journal De Phyique., **43** (7), 1059-1067

[20] **Bechgaard, K.,** 1982. TMTSF 'X Salts – Preparation, Structure And Effect Of The Anions, Molecular Crystals And Liquid Crystals, **79** (1-4), 1-13

[21] **Ishiguro, T and Yamaji, K.,** 1990. Organic Superconductors, Solid State Sciences, Springer Verlag

[22] **Balicas, L., Behnia K., Kang, W., Aubansenzier, P., Canadell, E., Jerome D., Ribault, M., Fabre J.M.,** 1994. $(TMTTF)_2Br$ – The 1st Organic Superconductor in the $(TMTTF)_2X$ Family, Advanced Materials, **6** (10), 762-765

[23] **Williams, J.M. and Carneiro, K.,** 1985. Organic Superconductors Synthesis, Structure, Conductivity and Magnetic Properties, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., **29,** 294-296

[24] **Saçak, Mehmet,** 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.

[25] **Iqbal, Z., Baughman, R.H., Ramakrishna, B.L., Khare, S., Murthy, N.S., Bornemann, H.J., Morris D.E.,** 1991. Superconductivity At 45-K in Rb/Rl Cıdoped C_{60}/C_{70} Mixtures, Science, **254** (5033), 826-829

[26] **Turksoy F., Wallis J. D., Tunca U. and Ozturk T.,** 2003, An in depth study of the formation of new tetrathiafulvalene derivatives from 1,8-diketones, *Tetrahedron*, **59**, 8107.

[27] **Roth S., Ehringer K., Menke K., Peo M. and Schweizer R J.,** 1983. Magnetoresistance And Corbino Resistance Of Iodine Doped-Polyacetylene, *J. Phys. Suppl.,* **C3**, 69

[28] **Torrance J. B.,** 1979. Difference Between Metallic And Insulating Salts of Tetracyanoquınodimethane (Tcnq) - How To Design An Organic Metal, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79.

[29] **Heinze J.,** 1984. Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **23**, 831.

[30] **Schukat G., and Richter A.M.,** 1993. Fanghanel E. *Sulfer Reports*, **14**, 245.

[31] **Becher, J., Lau J. And Mork P.,** 1998. Tetrathıafulvalenes .27. Syntheses And Properties of Cis-Isomers And Transisomers Of Dihydrophenanthreno-Tetrathiafulvalenes, *Electronic Materials.*

[32] **Bryce M.,** 2000. Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile pi-electron systems in materials chemistry, *J.Mater.Chem.*, **10 (2)**, 589

[33] **Bertrand G. and Baceiredo A.,** 1980. Photolytic rearrangement of phosphorus azide : evidence for a transient metaphosphonimidate, *Tetrahedron Lett*. **21**, 5015.

[34] **Moore A. J.,and Bryce M. R.,** 1991. The synthesis of 2H-1,3-dithiolium salt direct through TTF analogue, *Synthesis*, **26**.

[35] **Ozturk T.,** 1996. An unusual reaction of Lawesson's reagent with 1,8-diketones: A synthesis of fused 1,4-dithiins and thiophenes, *Tetrahedron Lett.,* **37**, 2821

[36] **Sudalai A., Kanagasabapathy S. and Beniewicz B.C.,** 2000. Phosphorus Pentasulfide: A Mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters, *Org. Lett.*, Vol.2, No.20, 3213.

[37] **Kiryanov A., Sampson P., and Seed A.,** 2001. Synthesis of 2-Alkoxy-Substituted Thiophenes, 1,3-Thiazoles, and Related S-Heterocycles via Lawesson's Reagent-Mediated Cyclization under Microwave Irradiation: Applications for Liquid Crystal Synthesis, *J.Org. Chem.*, **66**, 7925.

[38] **Pouwer K., Vries T.R., Havinga E.E., Meijer E.W. and Wynberg H.,** 1988. Poly-1,4-Diketones Obtained By The Stetter Reaction - A New Route To Conducting Heterocyclic Polymers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 1432.

[39] **Nakayama J., Nakamura Y., Murabayashi S. and Hoshino M.,** 1987. Preparation Of Alpha-Quinquethiophenes And Alpha-Septithiophenes And Their Positional Isomers, *Heterocycles,* **26**, 939.

[40] **Kiebooms, R.H.L., Adriaensens, P.J.A., Vanderzande, D.J.M. Gelan J.M.J.V.,** 1997. Grignard reactions on ortho dicarboxylic arene derivatives. Synthesis of 1,3-dithienylisothianaphthene compounds, Journal of Organic Chemistry, **62** (5), 1473-1480

[41] **Wallis J.D., and Griffiths J.-P.,** 2005. Substituted BEDT-TTF derivatives: synthesis, chirality, properties potential applications, *J.Mater.Chem.*, **15**, 347 –365.

[42] **Bryce M. R., Batsanov A. S., Finn T., Hansen T. K., Moore A. J., Howard J. A. K., Kamenjicki M., Lednev I. K.,and Asher S. A.,** 2000. ab initio studies on molecular conductor (BEDSe-TTF)(2)[Fe(CN)(5)NO], *Eur*. J. *Org. Chem.*, 933.

[43] **Krief A.,** 1986. Syntheses of tetraheterofulvalenes and of vinylene triheterocarbonates-strategy and practice, *Tetrahedron*, **42,** 1204.

[44] **Prinzbach H., Berger H., Lüttringhaus A.,** 1965. Couple Reaction of new TTF analogues, *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*. *Engl*., **4**, 435.

[45] **Klingsberg E.,** 1964. The 1,3-Dithiolium Cation and Some Related Dithioles, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., **86,** 5290**.**

[46] **Hsu S.-Y., and Chiang L.Y.,** 1987. An efficient synthesis of alkyl and aryl chalcogenated derivatives of tetrathiafulvalene", *J*. *Org*. *Chem*., **52**, 3444.

[47] **Ozturk T., Ertas E., Mert O.,** 2007. Use of Lawesson's Reagent in Organic Syntheses, *Chem. Rev.* **107**, 5210-5278

ÖZGEÇMİŞ

Oğuz Turan, 1982 yılında Niğde'de dünyaya geldi. Orta Öğrenimini İstek Vakfı Özel Atanur Oğuz Lisesinde tamamladı. 2000 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Ed. Fak. Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. Halen 2006 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik programında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.