

1,8-diketonlardan halka kapama reaksiyonuyla BEDT-TTF türevlerinin sentezi

Figen TÜRKSOY*, Ümit TUNCA, Turan ÖZTÜRK

TÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayaza a, stanbul

Özet

TTF türevlerinin sentezine yönelik çal, malar son y,llarda art, göstermi tir. Günümüzde otetratiyafulvalenö s,n,f, organik süperiletkenlerde süperiletkenlik özelli i en yüksek 12.8Køde bis(etilenditiyo)tetratiyafulvalen (BEDT-TTF veya ET)nin Cu[N(CN)₂]Cl ile yapt, , õcharge-transferö tuzu ile gözlenmi tir. Süperiletkenlik; elektrik ak,m,n,n iletilmesi s,ras,nda direncin yok olmas, ve materyalin üzerine uygulanan manyetik alan,n süperiletken taraf,ndan itilmesi (Meissner etki) ile aç,klanmaktadır. Bu çal, man,n amac, 1,8-diketonlardan Lawessonø reaktant, ve P₄S₁₀ ile halka kapama reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin ve tiyofen elde etmektir. Ph, 4-CH₃OPh, 4-BrPh ve CH₃ gibi fonksiyonel gruplar ta ,yan bu maddeler 4,5-di(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one ile birle tirilerek üç ürün elde edilmi tir. Bu ürünlerin yap,s, NMR(¹H, ¹³C), MASS ve Elementel Analiz ile karakterize edilmi tir.

Anahtar Kelimeler: Süperiletkenlik, TTF türevleri, LR ve P₄S₁₀

1,8-diketone ring closure reaction to the synthesis of BEDT-TTF derivatives

Abstract

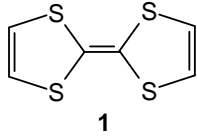
For the past 25 years there has been considerable interest in crystalline organic materials that possess unusual electronic and magnetic properties. This is due to metallic behaviour of its radical cation salts with mono anions and electron acceptors such as TCNQ, which exhibit semiconducting, conducting and superconducting properties. The most widely studied derivative, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF or ET) which shows superconducting property, has the highest critical temperature, T_c=12.8 K, with κ-(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂Br]. The aim of this work is to synthesise new derivatives of bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. Use of Lawessonø reagent (LR) and Phosphoruspentasulfide (P₄S₁₀) leads such a ring formation via chemical conversion of carbonil groups to thiocarbonyls, which is called 1,8-diketone ring closure reaction. In both cases, with LR and P₄S₁₀, the reaction resulted in the formation of six membered 1,4-dithiin and five-membered thiophene rings along with the side products. The dithiins and the thiophenes was coupled with the readily available 4,5-di(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one in neat triethylphosphite at 110 °C under nitrogen atmosphere. A successful column chromatography achieved their separation as the crosscoupled and selfcoupled products. The cross coupled and self coupled products were characterized by NMR (¹H, ¹³C), MASS and Elementel Analysis. Oxidation potentials of organosulfur donors, which are the coupled products were measured by cyclic voltammetry and are compared with data for ET.

Keywords: Superconducting, TTF derivatives, LR and P₄S₁₀

*Yaz, malar,n yap,laca , yazar: Figen TÜRKSOY. Figen.turksoy@mam.gov.tr; Tel: (262) 641 23 00 dahili: 3818.

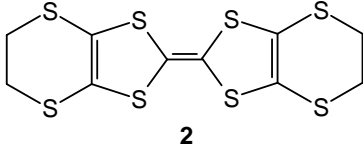
Bu makale, birinci yazar taraf,ndan TÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanm, olan "1,8-Diketondan halka olu turma yöntemi ile fonksiyonel gruplu potansiyel organik süperiletkenlerin dizayn ve sentezleri" adl, doktora tezinden haz,rılanm, t,r. Makale metni 19.02.2004 tarihinde dergiye ula m, , 07.06.2004 tarihinde bas,m karar, al,nm, t,r. Makale ile ilgili tart, malar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

erinin sentezine yönelik ilgi son yıllarda art, göstermi tir. TTF türevleri mono anyonlar, n radikal kasyon tuzlar, n, n metalik davran, ndan ve TCNQ gibi moleküllerin elektron çekici özelli inden dolayı, yar,iletken, iletken ve süperiletken özellikler gösterirler. TTF türevlerinin elektronik ve yapısal özellikleri radikal kasyon tuzlar, n, n fiziksel özelliklerine ba lıdır (Williams vd., 1992; Bryce, 1995; Bryce, 2000).



ekil 1. TTF molekülü

En yaygın olarak çalışılan türev, bis(etilendiyo)tetratiyafülvalen **2** (BEDT-TTF veya ET)dir (ekil 2). Bu materyal süperiletkenlik özelli ini 12.8 K'de $Cu[N(CN)_2Cl]$ ile yapı, , öcharge-transferö tuzu ile kazanmaktadır (Kini, 1990).

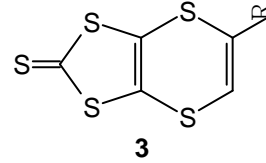


ekil 2. BEDT-TTF veya ET molekülü

Son zamanlarda, BEDT-TTF'nin elektron verme özelli inden dolayı, çe itli türevleri sentezlenerek farklı potansiyel uygulama alanlar, geli tirilmi tir. Örne in boyalar için kromofor gruplar, non-linear optik, likit kristal (Andreu vd., 1998), dendrimerler, ftalosiyanınlar (Bryce vd., 1998; Christensen vd., 1998; Christensen vd., 2000), polimerler (Skabara vd., 2000) ve supermoleküler switch (Damgaard vd., 2000; Nielsen vd., 1999; Asakawa vd., 1998) verilebilir.

Organik süperiletken materyaller dizayn etmede literatürdeki geli meler iki nokta üzerinde toplanm, bulunmaktadı, r; i) donorun yüzeyinin geni letilmesi, bu yolla öcharge-transferö tuzunda olu an pozitif yükün molekül üzerine da t, lmas, ve kararlı, l, n arttır, lmas, ii) moleküler

aras, vibrasyonu azaltmak amac, ile moleküller aras, hidrojen ba lar, yapabilecek gruplar, n ödonörö üzerine tak, lmas,. Yeni materyallerin sentezinde, hem hidrojen ba lar, yapabilecek hem de gruplar, üzerinde ta ,yan yeni materyaller dizayn edilmeye çalış, lmaktadır (Bryce, 1995). Grubumuz taraf,ndan üzerinde çe itli fonksiyonel gruplar, bulunan 1,4-ditiyin **3** halka sistemi geli tirilmi tir (Ozturk, 1996).



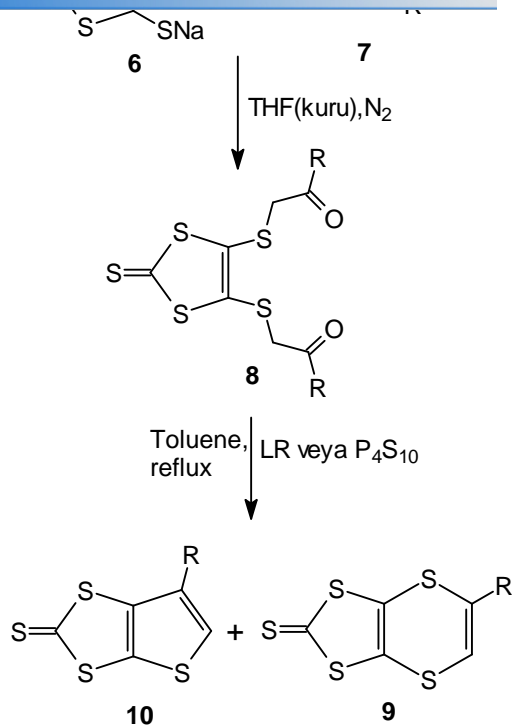
ekil 3.1,4-ditiyin molekülü

Bu metod BEDT-TTF sisteminde periferaletilen köprüleri üzerindeki konjugasyonu arttır, rmaya yönelik olup 1,4-ditiyin halka kapama sentezlerinde kullan, lan en iyi yöntemlerden birisidir (Klar, 1997). Fonksiyonel grup olarak 4- CH_3OPh ve 4- $BrPh$ kullan, lmas, çe itli sistemlere giri i sa layacaktır.

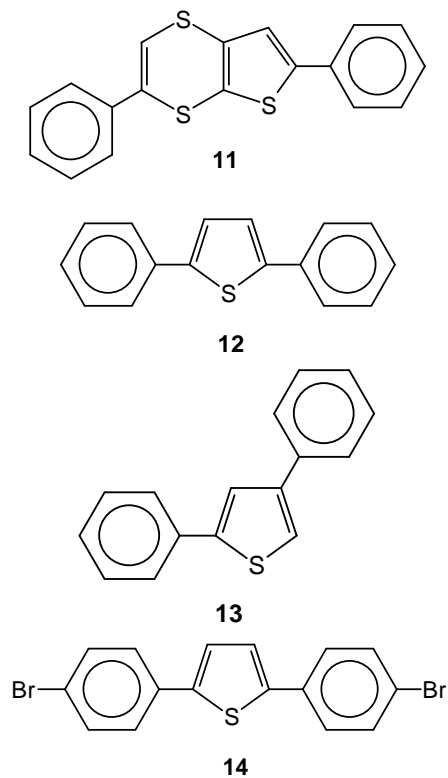
Sonuçlar ve tartışma

Azot altında korunarak saklanan dianyon tuzu **6** (Svenstrup ve Becher, 1995) ile α -haloketonlar, n **7** azot altında oda sıcakl, nda reaksiyonu sonucu 1,8-diketonlar elde edilir. 1,8-diketonlar, n azot altında kuru toluende Lawesson's reaktant, (LR) **5** veya P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu alt, üyeli 1,4-ditiyin **9**, be üyeli tiyofen **10** ve **11-14**de gösterilen yan ürünler elde edilir (ekil 4).

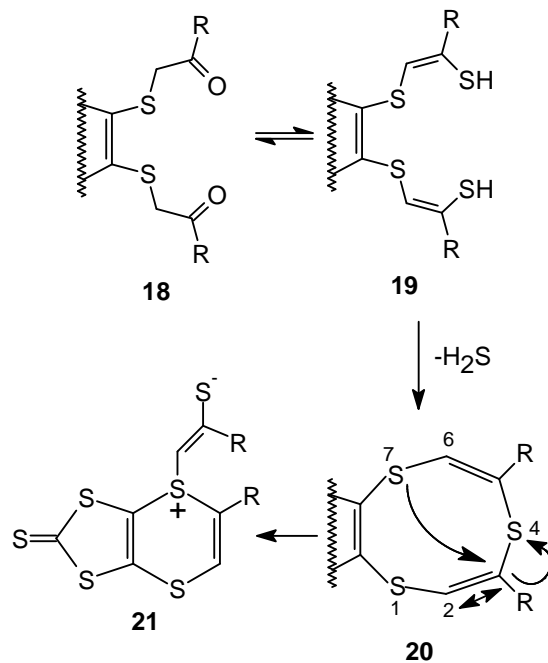
Hem LR hemde P_4S_{10} , ketonlar, tiyonlara dönü türmede (Campaigne, 1966) ve 1,4-diketonlardan tiyofen olu turmada kullan, lır (Shridhar vd., 1982; Kuroda, vd., 1994). 1,4-diketonun LR veya P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin olu tuktan sonra halka içi siklizasyon sonucu tiyofen elde edilir. 1,8-diketonlar, n LR veya P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin ve tiyofen olu turmas, oldukça ilginçtir. 1,8-ditiyon **18** araürünü dieneditiyol **19** formuna dönü tükten sonra H_2S eliminasyonu ile dokuz üyeli halka **20** meydana gelir. Halka içerisinde yeniden düzenlemeyle 1,4-ditiyin zwitter iyon **21** olu ur. (ekil 5)



R=Ph, CH₃, 4-MeOPh, 4-BrPh, 4-NO₂Ph

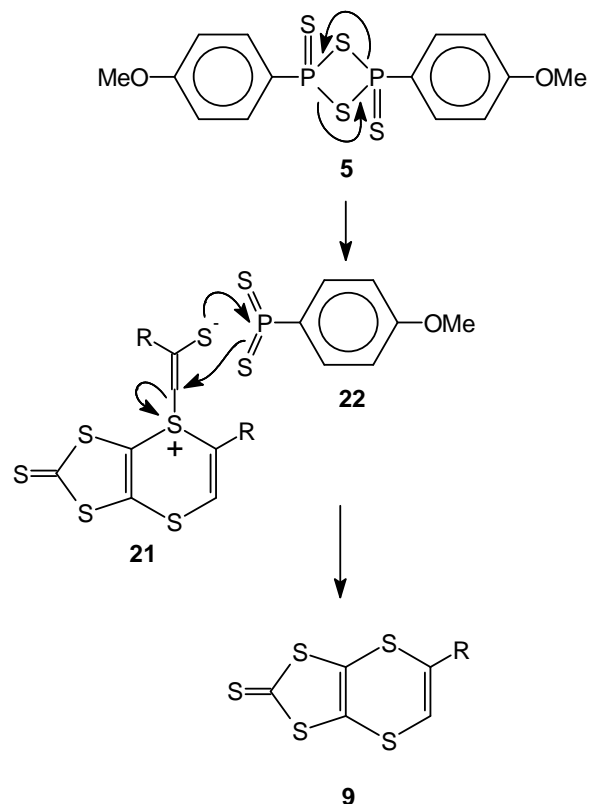


ekil.4. 1,8-diketonlar, n LR veya P₄S₁₀ reaksiyonu



ekil 5. Zwitter iyon oluşum mekanizması,

LR'nin 5 bozunması, sonucu meydana gelen 22 ile zwitter iyonun 21'in siklik reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyinin molekülü 9 (ekil 6) meydana gelir.



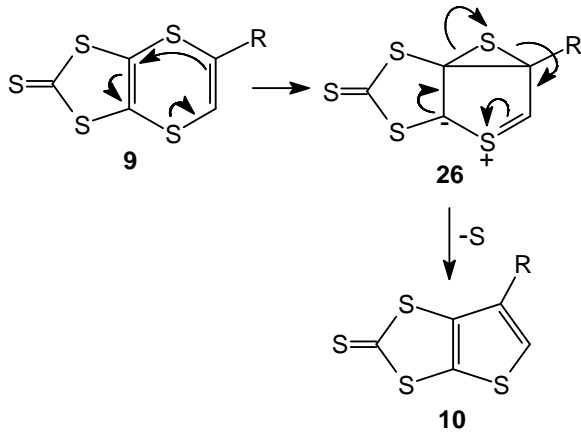
ekil 6. 1,4-ditiyinin oluşum mekanizması,

enlen- (2, 5 pozisyonunda **12** (R=Ph) ve **14** (R=4-BrPh) olmak üzere 3 tane tiyofen türevi elde edilir.

3,6-difeniltiyeno[2,3-b][1,4]ditiyin **11** yan ürünü R=Ph oldu u zaman izole edilir ve yap,s, X-Ray difraksiyon analizi ile ispat edilmi tir. İginc olan nokta bu ürünün reaksiyon LR ile yap,ld, , zaman elde edilmesidir.

Verimler

1,8-diketonlar,n LR ve P₄S₁₀ ile halka olu turma reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin **9** birinci ana ürün olarak ve ikinci ana ürün olarakta **10** tiyofen elde edilir. 1,4-ditiyin halkas, P₄S₁₀da LRø göre oldukça yüksek verimle elde edilmektedir. R=Phøde P₄S₁₀ ile yap,lan reaksiyonda tiyofen halkas, izole edilemiyor. 1,4-ditiyin halkas,n,n yeniden düzenlenmesi sonucu olu an tetrasiklik araüründen **26** bir sülfür atomunun ayr,lmas,yla tiyofen halkas, olu ur (ekil 7).



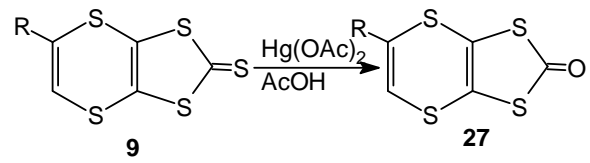
ekil 7. Tiyofen olu um mekanizmas,

R=CH₃øde LR ve P₄S₁₀ yap,lan halka kapama reaksiyonu sonucu tiyofen halkas, olu maz. 1,8-diketonla halka kapama reaksiyonu yap,ld, , zaman ana ürün olarak 1,4-ditiyin halkas, daha yüksek verimle elde edilmektedir. Di er taraftan reaksiyon LR ile yap,ld, , zaman tiyofen halkas, olu umunda artma olmaktadır. Reaksiyon süresi en önemli faktörlerden birisidir (Cherkasov vd., 1985). P₄S₁₀ ile yap,lan reaksiyonda reaksiyon süresi yakla ,k 3 saat iken LR ile yap,lan reaksiyonda bu süre artmaktadır. Bu da reaksiyon süresi için 1,4-ditiyin halkas,ndaki sülfür ato-

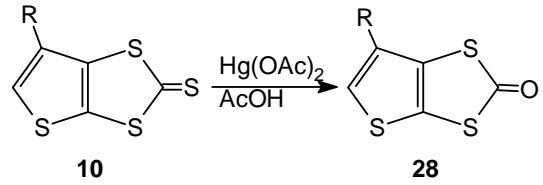
munun ayr,larak tiyofen halkas,na dönü tü ünü göstermektedir. 1,8-diketon reaksiyonunda R=CH₃ oldu u zaman LR ile yap,lan reaksiyonda % 5 1,4-dithiin olu urken P₄S₁₀ ile yap,lan reaksiyonda % 52 oran,nda 1,4-dithiin halkas, olu maktadır.

Birle tirme reaksiyonlar,

1,4-ditiyin **9** R=CH₃, Ph, 4-CH₃OPh ve 4-BrPh ve tiyofen **10** R=Ph, 4-CH₃Ph ve R=4-BrPh literatürde yay,nlanan prosedüre göre birle tirme reaksiyonu yap,l,r (Horley vd., 1998). Ditiyin ve tiyofenødeki tiyon sülfür atomu civaasetat ile oksijene çevrilerek **27** ve **28** elde edilir (ekil 8).



R=CH₃, Ph, 4-CH₃OPh, 4-BrPh, 4-NO₂Ph

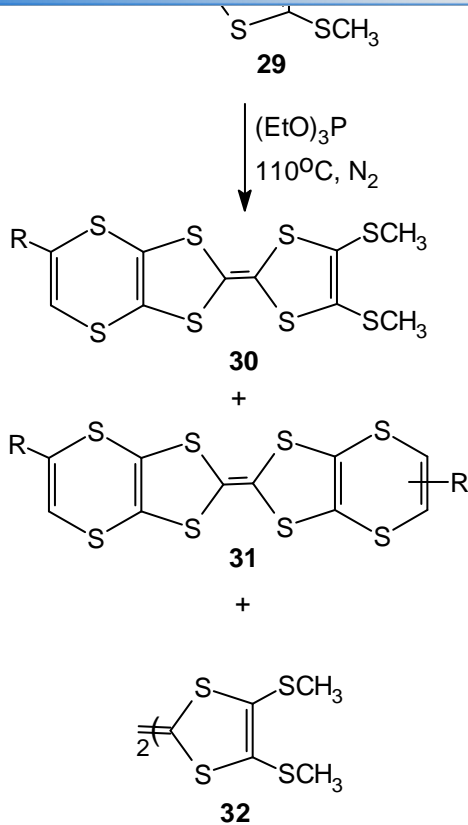


R=Ph, 4-CH₃OPh, 4-BrPh

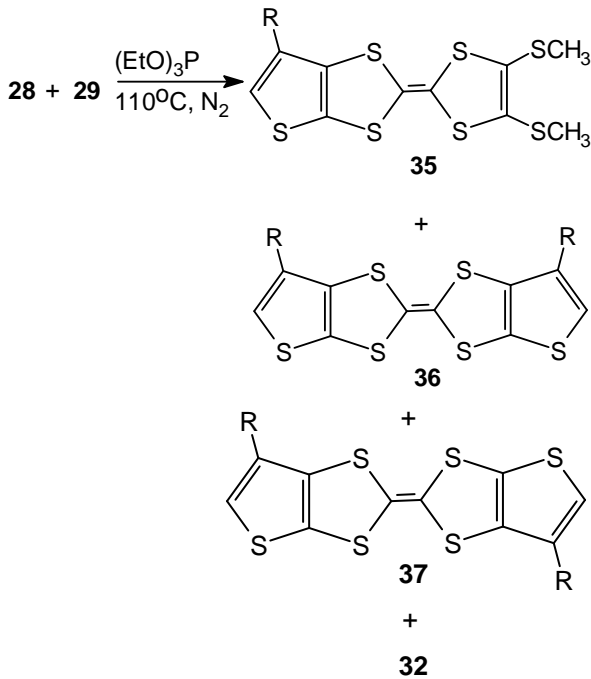
ekil 8. Oksijene çevirme reaksiyonu

27, 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one **29** (Moses ve Chambers, 1974) 110 °Cøde taze distillenmi trietilfosfit ile azot alt,nda ,s,t,l,r. Reaksiyon sonunda kar ,l,kl, ve iki tane kendi kendine birle me olmak üzere 3 tane ürün meydana gelir. Fakat 1,4-ditiyin ve tiyofenden olu an kendi kendine birle mi ürünler cis-trans izomer kar ,m, ekinde bulunur. Olu an üç ürünün kolon kromatografisiyle ayr,lmas, sonucu kar ,kl, birle me **30**, kendi kendine birle me **32** ve cis-trans kar ,m, ekinde bulunan **31** elde edilir (ekil 9).

28ın, 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one **29** ile yukar,da bahsedilen reaksiyon ko ullar, alt,nda reaksiyonu sonucu olu an kar ,m,n kolon kromatografisi ile safla t,r,lmas, sonucu kar ,l,kl, birle me **35**, cis-trans izomeri ekinde bulunan kendi kendine birle mi **36**, **37** ve kendi kendine birle mi **32** elde edilir (ekil 10).



ekil 9.1,4-ditiyin molekülü ile couple reaksiyonu



ekil 10.Tiyofen molekülü ile couple reaksiyonu

Deneysel k,s,m

2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-fenil-1-ethonon (8, R=Ph) eldesi

2 g (8.26 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone disodyum tuzu (3) 100ml kuru THF içerisinde çözülür. 3.29g (0.016 mol) 2-bromoasetofenon (4) 80 ml kuru THF içerisinde çözümlenerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent evapore edilir ve kalan katı CH₂Cl₂ ve H₂O ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir. Portakal renkli ekil 4a'de gösterilen (8) kat, madde elde edilir.

Ürün: 2,57 g Verim: % 72 m.p: 89-92 °C
 δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.9 (4H, d, J 7.6 Hz, Ph), 7.6-7.4 (6H, m, Ph), 4.4 (4H, s, SCH₂CO)
 δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 210 (C=S), 192 (C=O), 137.1, 134.9, 134.1, 128.9, 128.5, 43.1
 Elementel Analiz:Teorik C %52.53 Deneysel C % 52.55, Teorik H % 3.22 Deneysel H % 2.94
 EIMS m/z 434 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) m/z 435 (M⁺+1)

5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyone, 6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole-2-one, 2,5-difeniltiyofen, 2,4-difeniltiyofen ve 3,6-difeniltiyeno[2,3-b][1,4]ditiyine maddelerinin oluşumu (9,10 R=Ph)

a) 1 g (2,30 mmol) 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-fenil-1-ethonon ve 1.10 g (2.71 mmol) Lawesson reaktifi N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon yaklaşık 4 saat sürer. Reaksiyon sonunda toluen evapore edilir. 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ solvent karışımı ile kolon kromatografisi yapılarak maddelerin ayrılması sağlanır. ekil.4a'de gösterilen (11) ve (12) no'du yan ürünler kolondan ilk gelen maddelerdir. Sonra (9) ve onun arkasından (10) no'du madde kolondan alınır.

b) 0.50 g (1.15 mmol) 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-fenil-1-ethonon ve 0.55 g (1.23 mmol) P₄S₁₀ N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon süresi yaklaşık 1

izülür, δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.6 (C=S), 138, 136, 133, 131, 128.9, 128.8, 128.6, 128, 127.7, 126.8, 125.7, 125.5, 121, 118
Elementel Analiz: Teorik C % 81.35 Deneysel C % 80.98,

-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyone(9):

ekil.4'te gösterilen (9) no'du madde LR yap,lan reaksiyon sonucu % 40 verimle (0.28 g) ve P₄S₁₀ ile yap,lan reaksiyon sonucu % 22 verimle elde edilir.

m.p.:145-148 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.52-7.56 (2H, m, Ph), 7.37-7.41 (3H, m, Ph), 6.66 (1H, s, =CH)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 213.8 (C=S), 142.4, 134.9, 129.7, 134.07, 129.3, 128.9, 128.7, 127.3, 117.6

Elementel Analiz: Teorik C % 44.29 Deneysel C % 44.14, Teorik H % 2.01 Deneysel H % 1.98

EIMS m/z 298 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) m/z 298 (M⁺+1)

-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole-2-one(10):

LR ile reaksiyon sonucunda ekil 4'te gösterilen (10) no'du madde meydana gelir.

Ürün: 0.10 g Verim: % 17 m.p.:210-212 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.59-7.55 (2H, m, Ph), 7.46-7.42 (3H, m, Ph), 7.28 (1H, s, Tiyofen)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.6 (C=S), 136.3, 129.2, 128.8, 128.6, 126.5, 125.7, 125.2, 115.5

Elementel Analiz: Teorik C % 49.62 Deneysel C % 48.34, Teorik H % 2.25 Deneysel H % 2.38

FABMS (*m-nba*) m/z 267 (M⁺+1)

-3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine (11):

LR ile reaksiyon sonucunda ekil 4'te gösterilen (11) no'du madde meydana gelir. Bu maddenin single kristali elde edilerek X-Ray analizi yap,lan, t,r.

Ürün: 0.11 g Verim: % 15 m.p.:117-119 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.52 (4H, m, Ph), 7.35 (6H, m, Ph), 7.01 (1H, s, Thiophene), 6.65 (1H, s, Dithiin)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.6 (C=S), 138, 136, 133, 131, 128.9, 128.8, 128.6, 128, 127.7, 126.8, 125.7, 125.5, 121, 118

Elementel Analiz: Teorik C % 81.35 Deneysel C % 80.98,

Teorik H % 8.1 Deneysel H % 8.36

EIMS m/z 324 (M⁺)

-2,5-Dipfeniltiyofen (12):

P₄S₁₀ ile reaksiyon sonucunda ekil 4'te gösterilen (12) no'du madde meydana gelir.

Ürün: 0.021 g (21 mg), Verim: % 8 m.p.:118-121 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.63 (4H, d, *J* 7 Hz, Ph), 7.34 (8H, m, Ph ve Thiophene)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 124 (CH), 125 (CH), 127 (CH), 128 (CH), 134 (C), 143 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 66.6 Deneysel C % 66.39, Teorik H % 3.70 Deneysel H % 3.36

HRMS m/z 236.0653 (M⁺) C₁₆H₁₂S₈ 236.0659

-2,4-Difeniltiyofen (13):

ekil.4'te gösterilen (13) no'du madde LR ile reaksiyon sonucunda meydana gelir.

Ürün: 0.024 g (24 mg), Verim: % 9 m.p.:122-124 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.56 (4H, d, Ph), 7.38 (8H, m, Ph ve Thiophene)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 144, 143, 135, 134, 129, 128.4, 128, 127, 126.7, 125, 121, 119

Elementel Analiz: Teorik C % 81.35 Deneysel C % 81.20, Teorik H % 8.1 Deneysel H % 8.23

HRMS m/z 236.06655 (M⁺) C₁₆H₁₂S₈ 236.0659

5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one (27, R=Ph) olu umu

0.50 g (1.67 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-thione (9) 20 ml CHCl₃'de çö-zülür. 1.33 g (4.18 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 10 ml glacial asetikasit ilave edilir. Kar, ,m iki saat oda s,cakl, ,nda kar, t,r,l,r. Celitten süzülür. Filtrat %5'dik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yap,lan. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve ekil.3.6'da gösterilen beyaz kat, madde (27) elde edilir.

7.50-7.40 (2H, m, Ph), 6.04 (1H, s, =CH)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 191.9 (C=O), 142.02, 135.16, 129.57, 128.85, 128.63, 127.39, 125.45, 117.0

Elementel Analiz:Teorik C %44.29 Deneysel C % 44.14, Teorik H % 2.01 Deneysel H % 1.98

EIMS m/z 298 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) m/z 298 (M⁺+1)

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu

0.22 g (1.04 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-one (**27**) ve 0.44 g (1.57 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (**29**) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃de N₂ altında 110°Cde 3 saat ,s,t,l,r. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve P(OEt)₃ distillenerek alınır. Kar, ,m 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak ekil.9da gösterilen (**32**) noğu madde, ortada kar ,l,kl, birleşme (**30**) ve son olarak (**31**) noğu madde alınır.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (**30**):

Ürün: 0,10 g Verim: % 22 m.p: 54-56°C
 δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.44 (2H, s, Ph), 7.28 (3H, s, Ph), 6.52 (1H, s, =CH), 2.35 (6H, s, CH₃)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 142.30, 135.4, 129.3, 128.9, 128.7, 128.66, 128.6, 127.2, 118.6, 19.3

Elementel Analiz:Teorik C % 41.7 Deneysel C % 41.35, Teorik H % 2.6 Deneysel H % 2.43

EIMS m/z 460 (M⁺)

5-fenil-2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (**31**):

ekil 9da gösterilen (**31**) noğu madde kolondan en son gelir ve çözünürlüğü azdır.

Ürün: 0.074 g Verim: % 18 m.p.: 225-227 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.51-7.56 (4H, m, Ph), 7.34-7.40 (6H,m, Ph), 6.61 (1H, s, =CH)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 142.4, 135.4, 129.4, 128.8, 127.2, 121.4, 121.2, 118.6

n BEDT-TTF türevlerinin sentezi

C

, Ph),

Elementel Analiz:Teorik C % 49.60 Deneysel C % 49.24, Teorik H %2.25 Deneysel H % 2.07
EIMS m/z 532 (M⁺)

6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyol-2-one eldesi (**28**, R=Ph)

0.20 g (0.75 mmol) 6-feniltiyeno[2,3-d] [1,3]ditiyole-2-one (**10**) 20 ml CHCl₃de çözülür. 0.60 g (1.90 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 6.25 ml glacial asetik asit ilave edilir. Kar, ,m iki saat oda sıcaklığında kar, t,r,l,r. Celitten süzülür. Filtrate %5dik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve ekil 8da gösterilen (**28**) noğu beyaz kat, madde elde edilir.

Ürün: 0.13 g, Verim: % 70, m.p.: 113-115 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.52 (2H, m, Ph), 7.38 (3H, m, Ph), 7.34 (1H, s, =CH)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 193.4 (C=O), 146.1, 129.8, 128.6, 127.8, 126.8, 116.9

Elementel Analiz:Teorik C % 52.59 Deneysel C % 52.00, Teorik H % 2.79 Deneysel H % 2.78
EIMS m/z 251 (M⁺)

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi

0.12 g (0.48 mmol) 6-feniltiyeno[2,3-d] [1,3]ditiyol-2-one (**28**) ve 0.15g (0.72 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (**29**) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃de N₂ altında 110°Cde 3 saat ,s,t,l,r. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon kar, ,m, CH₂Cl₂de tamamen çözünüyor. Hexan ilave edildi i zaman çökme meydana geliyor. Çöken k,s,m kar ,l,kl, birleşimi (**35**) olan maddedir.

Filtrata (2:1)Hexan/CH₂Cl₂ ile kolon kromatografisi yapılır. ekil.10da gösterilen maddelerin ayrılması sağlanır.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole (**35**):

Ürün: 0.041 g, Verim: % 20, m.p: 145-147 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.43 (2H, m, Ph), 7.35 (3H, m, Ph), 7.05 (1H, s, =CH), 2.44 (6H, s, 2xCH₃)

(CH),
Elementer Analiz. Teorik C % 44.83 Deneysel C % 45.10, Teorik H % 2.8 Deneysel H % 2.53
HRMS m/z 427.8986 (M^+), $C_{16}H_{12}S_7$ teorik 427.8984

Siklik voltametri ölçümleri

30 ve **35** noğu organosülfür donörler,n,n oksidasyon potansiyelleri siklik voltametri ile ölçülerek ET molekülü ile k,yaşlanmaktadır. Tablo 1 ve 2de verilen CV ölçümleri asetonitril içerisinde yapıldı, zaman kullanılan elektrolit $NaClO_4$ ve CH_2Cl_2 de yapıldı, zaman elektrolit olarak TBABF₄ kullanıldı, t.r. 30nın R=Ph, 4-BrPh ve CH₃ oldu u zaman I. ve II. oksidasyon potansiyelleri ETden daha düşük bulunmuştur. Fakat R=4-CH₃OPhde I. oksidasyon potansiyeli ETöye benzerdir.

Diğer taraftan 35nin R=Ph, 4-CH₃OPh ve 4-BrPh I. ve II. oksidasyon potansiyelleri yaklaşık olarak ETöye yakın sonuçlar vermiştir.

Tablo 1. 1,4-dithiin türevlerinin CV ölçümleri

30, R	$E^1_{1/2}V$	$E^2_{1/2}V$	ΔE
Ph	0.49	0.63	0.14
4-CH ₃ OPh	0.50	0.63	0.13
4-BrPh	0.47	0.72	0.25
CH ₃	0.42	0.66	0.24
ET	0.50	0.77	0.27

Tablo 2. Tiyofen türevlerinin CV ölçümleri

35, R	$E^1_{1/2}V$	$E^2_{1/2}V$	ΔE
Ph	0.59	0.86	0.27
4-CH ₃ OPh	0.51	0.83	0.32
4-BrPh	0.62	0.94	0.32
ET	0.51	0.85	0.34

Kaynaklar

Andreu, R., Barbera, J., Garin, J., Orduna, J., Serrano, J.L., Sierra, T., Leriche, P., Salle, M., Riou, A., Jubault, M., Gorgues, A., (1998). Synthesis and liquid crystal behaviour of

- tetrathiafulvalenes containing cyanobiphenyloxygroups, *Journal Of Materials Chemistry*, **8**, 4, 881-887.
- Asakawa, M., Ashton, P.R., Balzani, V., Credi, A., Hamers, C., Mattersteig, G., Montalti, M., Shipway, A.N., Spencer, N., Stoddart, J.F., Tolley, M.S., Venturi, M., White, A.J.P., Williams D.J., (1998). A chemically and electrochemically switchable [2]catenane incorporating a tetrathiafulvalene unit, *Angewandte Chemie-International Edition* **37**, 3, 333-337.
- Batanero, B., Horcajada, R., Mallmann, R., Quintanilla, M.G., Barba, F., (2002). Cathodic reduction of phenacylthiocyanate, *Electrochimica Acta*, **47**, 11, 1761-1764.
- Bryce, M.R., (1995). Current Trends in Tetrathiafulvalene Chemistry - Towards increased Dimensionality, *Journal of Materials Chemistry*, **5** 10, 1481-1496.
- Bryce, M.R., (2000). Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile pi-electron systems in materials chemistry, *Journal of Materials Chemistry* **10**, 3, 589-598.
- Bryce, M.R., Devonport, W., Goldenberg, L.M., Wang, C.S., (1998). Macromolecular tetrathiafulvalene chemistry, *Chemical Communications*, **9**, 945-951.
- Campaigne, E., (1966). *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Ed.S.Patai, Chap.17, Interscience, New York.
- Cherkasov, R.A., Kuttyrev, G.A., Pudovik, A.N., (1985). Organothiophosohorus reagents in organic synthesis, *Tetrahedron*, **41**, 13, 2567-2624.
- Christensen, C.A., Goldenberg, L.M., Bryce, M.R., Becher, J., (1998). Synthesis and electrochemistry of a tetrathiafulvalene (TTF)(21)-glycol dendrimer: intradendrimer aggregation of TTF cation radicals, *Chemical Communications*, **4**, 509-510.
- Christensen, C.A., Bryce, M.R., Becher, J., (2000). New multi(tetrathiafulvalene) dendrimers, *Synthesis-Stuttgart*, **12**, 1695-1704.
- Damgaard, D., Nielsen, M.B., Lau, J., Jensen, K.B., Zubarev, R., Levillain, E., Becher, J., (2000). Synthesis of linear oligo-TTFs and their [2]rotaxanes with cyclobis(paraquat-p-phenylene), *Journal of Materials Chemistry*, **10**; 2249-2258.
- Eichinger, K., Mayr, P., Nussbaumer, P., (1989). A Simple Synthesis Of 3,5-Substituted and 2,3,5-Alkyl-Substituted or 2,3,5-Aryl-Substituted Thiophenes, *Synthesis-Stuttgart*, **3**, 210-211.

- , J.D., et al. Synthesis and electrochemical synthesis and characterization of chiral tetrathiafulvalene derivatives with hydroxy-functionalised butane-1,4-dithio bridges, *Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions1*, **19**, 3225-3231.
- Kini, A.M., Geiser, U., Wang, H.H., Carlson, K.D., Williams, J.M., Kwok, W.K., Vandervoort, K.G., Thompson, J.E., Stupka, D.L., Jung, D., Whangbo, M.H., (1990). A new ambient-pressure organic superconductor, kappa-(Et)₂Cu[N(CN)₂]Br, with the highest transition-temperature yet observed (Inductive Onset T_c = 11.6 K, Resistive Onset = 12.5 K), *Inorganic Chemistry*, **29**, 14, 2555-2557.
- Klar, G., (1997). *Methods of Organic Chemistry*, ed.E.Schaumann, Thieme, Stuttgart, Vol.E9a, 250-407.
- Kuroda, M., Nakayama, J., Hoshino, M., Furusho, N., Ohba, S., (1994). Synthesis and properties of alpha-oligothiophenes carrying 3 cofacially oriented thiophene rings through peri positions of naphthalenes, *Tetrahedron Letters*, **35**, 23, 3957-3960.
- Mccullough, R.D., Belot, J.A., Seth, J., (1993). Selective generation, isolation, and purification of tetrathiafulvalenetetrathiolate - a versatile building-block for new materials, *Journal Of Organic Chemistry*, **58** 23, 6480-6482.
- Moses, P.R., Chambers, J.Q., (1974). tetrathiomethoxytetrathiofulvalene - electrochemical synthesis and characterization, *Journal of the American Chemical Society*, **96**, 3, 945-946.
- Nielsen, M.B., Hansen, J.G., Becher, J., (1999). Self-complexing tetrathiafulvalene-based donor-acceptormacrocycles, *European Journal Of Organic Chemistry*, **11**, 2807-2815.
- Ozturk T, (1996). An unusual reaction of Lawesson's reagent with 1,8-diketones: A synthesis of fused 1,4-dithiins and thiophenes, *Tetrahedron Letters*, **37**, 16, 2821-2824.
- Shridhar, D.R., Jogibhukta, M., Rao, P.S., Handa, V.K., (1982). An improved method for the preparation of 2,5-disubstituted thiophenes, *Synthesis-Stuttgart*, **12**, 1061-1062.
- Skabara, P.J., Roberts, D.M., Serebryakov, I.M., Pozo-Gonzalo, C., (2000). The development of an electropolymerisable unit for TTF-thiophene fused monomers, *Chemical Communications*, **12**, 1005-1006.
- Svenstrup, N., Becher, J., (1995). The organic-chemistry of 1,3-Dithiole-2-Thione-4,5-Dithiolate (Dmit), *Synthesis-Stuttgart*, **3**, 215-235.
- Williams, J.M.,Ferraro, J.R., Thorn, Carlson, K.D., Geiser, U., Wang, H.H., Kini, A.M., Whangbo, M.H., (1992). *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice hall, Englewood Cliffs, New Jersey.