



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**BODIPY TÜREVLİ ÇAPRAZ BAĞLI ELEKTROAKTİF
İNCE FİLMER VE FOTODESENLEME ÇALIŞMALARI**

MÜCAHİT ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

İSTANBUL, 2023



**MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE
STUDIES IN PURE AND APPLIED
SCIENCES**



**BODIPY-DERIVED CROSS-LINKED ELECTROACTIVE
THIN FILMS AND PHOTOPATTERNING STUDIES**

MÜCAHİT ÖZDEMİR

Ph.D. THESIS

Department of Chemistry
Inorganic Chemistry Program

THESIS SUPERVISOR

Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

THESIS CO-SUPERVISOR

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

ISTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Çalışmamın yürütülmesinde yardım, destek ve bilgilerini esirgemeyen, her daim yol gösterici olan, her düştüğümde elimden tutan, kelimelerin kifayetsiz, övgülerin yetersiz kaldığı bir kişilik olan, dürüst ve mert bir insan olan manevi abim saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bahattin YALÇIN'a;

Çalışmalarım sırasında benden engin bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyip paylaşan, maddi-manevi her türlü desteğini önüme seren, yol gösterici olan, motivasyon kaynağım ve eş danışmanım, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sermet KOYUNCU'ya;

Yine çalışmamın yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyip paylaşan, abim olarak görüp her şeyimi paylaştığım ve ekip olmanın güzelliklerini öğrendiğim saygıdeğer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Baybars KÖKSOY'a;

Yine çalışmamın yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, bilgisiyle bize yol gösteren, üzerimde emekleri olan saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ, Prof. Dr. Ümit SALAN, Prof. Dr. Mustafa BULUT, Doç. Dr. Kenan KORAN, Doç. Dr. Füreyâ Elif ÖZTÜRKKAN'a ve Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarıma;

Tez konumdaki çalışmalarımı FDK-2022-10521 numaralı projeye destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne;

Tez konumdaki çalışmalarımı yürütücüsü olduğum 123Z146 numaralı 1002 projesiyle destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na;

Her zaman yanımda olup bana destek veren saygıdeğer amcam Dr. Musa ÖZDEMİR'e ve Said Ma'ruf ÖZBEK'e;

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Sinem ALTINIŞIK, Arzu KORTUN, Zehra KAZANCIÇOK, ve diğer çalışma arkadaşlarıma;

Benden maddi - manevi desteğini hiç esirgemeyen, bana inanan ve bu günlere gelmeme vesile olan canım ANNEM, BABAM, ABİM, KARDEŞİM ve hayat arkadaşım olan ve her türlü fedakarlığı gösteren can EŞİM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

KASIM, 2023

MÜCAHİT ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
YENİLİK BEYANI.....	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. 4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY).....	1
1.2. Tiyol-en klik reaksiyonu.....	31
1.3. Fotodesenleme.....	35
1.4. Tez çalışmasının literatürdeki yeri.....	42
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	56
2.1. Yapılan deneysel çalışmalar.....	58
2.1.1. Stiren-BODIPY monomerlerinin sentezi.....	58
2.1.1.1. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (1m) sentezi.....	59
2.1.1.2. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (2m) sentezi.....	61
2.1.1.3. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (3m) sentezi.....	63
2.1.1.4. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4m) sentezi.....	65
2.1.2. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin sentezi.....	67
2.1.1.1. Çapraz bağlı fenil-BODIPY polimeri (1p).....	67
2.1.1.2. Çapraz bağlı 4-(N,N-dimetilamino)-BODIPY polimeri (2p).....	68
2.1.1.3. Çapraz bağlı 4-(N,N-difenilamino)-BODIPY polimeri (3p).....	69
2.1.1.4. Çapraz bağlı 4-karbazol-BODIPY polimeri (4p).....	70
2.1.3. BODIPY bileşiklerinin karakterizasyonu.....	71
2.1.3.1. FT-IR analizleri.....	71
2.1.3.2. NMR analizleri.....	73
2.1.3.3. Kütle spektrometrisi analizleri.....	83

2.1.3.4. Tek Kristal X-Işını Kırınım (SC-XRD) analizleri	89
3. BULGULAR VE SONUÇ	97
3.1. Deneysel sonuçlar	98
3.1.1. Çapraz bağlı polimerlerin FT-IR analizleri	98
3.1.2. Fotofiziksel ölçümler	100
3.1.2.1. UV-görünür spektroskopisi ölçümleri	100
3.1.2.2. Floresans spektroskopisi ölçümleri	113
3.1.2.3. Floresans kuantum verimi (Φ_F) ve floresans ömrü (τ_F)	128
3.1.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları	135
3.1.4. Elektrokimyasal ölçümler	161
3.1.5. Toz X-Işını Kırınım (p-XRD) analizleri	169
3.1.6. X-Işını Fotoelektron (XPS) analizleri	171
3.1.7. Yüzey analizi	180
3.1.7.1. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) analizleri	180
3.1.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) analizleri	186
3.1.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri	191
3.1.7.4. Işık Mikroskobu analizleri	196
3.1.8. Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri	200
3.1.9. Fotobozunma çalışmaları	206
3.1.10. Fotodesenleme çalışmaları	211
3.2. Tartışma	216
4. SONUÇLAR	234
KAYNAKLAR	239

ÖZET

BODIPY TÜREVLİ ÇAPRAZ BAĞLI ELEKTROAKTİF İNCE FİMLER VE FOTODESENLEME ÇALIŞMALARI

Fotodesenleme tekniği, mikroelektronik, biyomedikal mühendisliği, malzeme bilimi, OLED, sensör, optoelektronik cihaz uygulamalarında kullanılan yaygın bir metottur. Fotodesenleme işlemi, ışık ile indüklenen madde, desenli bir maske ve uygun dalga boyunda bir ışık kullanılarak gerçekleştirilir. Fotodesenleme süreciyle santimetre boyutundan nanometre boyutuna kadar yüzeyde desenleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) boya ları, küçük Stokes kaymaları, dar absorpsiyon bantları, keskin emisyonları, yüksek floresans kuantum verimleri ve fotokararlılıkları sebebiyle ilgi çekici maddelerdir. BODIPY'lerin bu özellikleri, yüksek şiddette ışık emisyonu göstermelerine ve elektron transfer ajanları olarak optoelektronik uygulamalarda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır. BODIPY, aldehit ve pirolün türevlendirilmesiyle oldukça geniş bir süstitüent yelpazesine sahiptir. BODIPY içeren konjuge yapıdaki moleküllerin yanında, tekrarlanan birimde BODIPY iskelet yapısını içeren polimerler de literatürde yer almaktadır. Düşük bant boşluklu konjuge monomer ve polimerler geliştirmenin ana yollarından biri donör-akseptör yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, elektronik cihaz uygulamaları ve özellikle elektrokromikler ve fotovoltai kler için konjuge moleküllerin elektronik yapısının kontrol edilmesinde son derece önemlidir. BODIPY bileşikleri modifiye edilmediğinde 500 nm'den daha uzun dalga boylarında absorplama ve emisyon yaparlar ve bu durum BODIPY bileşiklerinin organik yarı iletken olarak kullanılabili rliklerini kuvvetlendirir. BODIPY'lerin optik bant boşluklarını azaltmak, böylece emisyonu kırmızıya doğru kaydırmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi BODIPY üzerine donör gruplar ilave edilmesidir.

Tiyol-en klik reaksiyonu Sharpless tarafından tanımlanmıştır ve oldukça verimli ve kolay bir reaksiyon türüdür. Tiyol-en klik reaksiyonu, alken ve tiyol grupları varlığında ışıkla serbest radikal oluşturarak veya Michael katılması şeklinde gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışmasında stiren grubu içeren dört farklı BODIPY türevleri sentezlenmiş ve tiyol bazlı bağlayıcı kullanılarak tiyol-en klik reaksiyonuyla çapraz bağlanmıştır. İnce film yüzeyinde elde edilen çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonları yapılmış, ardından fotofiziksel, elektrokimyasal ve yüzey kimyası incelenmiştir.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

ABSTRACT

BODIPY-DERIVED CROSS-LINKED ELECTROACTIVE THIN FILMS AND PHOTOPATTERNING STUDIES

Photopatterning is a common technique used in microelectronics, biomedical engineering, materials science, OLEDs, sensors, and optoelectronic device applications. The photopatterning process is performed using an inducible substance, a patterned mask, and light of an appropriate wavelength. The photopatterning process can be used to pattern surfaces from centimeters to nanometers in size.

BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) dyes are interesting substances due to their small Stokes shifts, narrow absorption bands, sharp emissions, high fluorescence quantum yields, and photostability. These properties enable BODIPYs to exhibit high-intensity light emission and be used as electron transfer agents in optoelectronic applications. BODIPY has a wide range of substituents due to the derivatization of aldehyde and pyrrole. In addition to conjugated molecules containing BODIPY, polymers containing the BODIPY skeleton structure in the repeating unit are also found in the literature. One of the main ways to develop low bandgap conjugated monomers and polymers is the donor-acceptor approach. This approach is extremely important in controlling the electronic structure of conjugated molecules for electronic device applications, especially electrochromic and photovoltaics. BODIPY compounds absorb and emit at wavelengths longer than 500 nm when not modified, which strengthens the usability of BODIPY compounds as organic semiconductors. One of the most common methods used to reduce the optical bandgap of BODIPYs and thus shift the emission to the red is to add donor groups to BODIPY.

The thiol-ene click reaction was defined by Sharpless and is a type of reaction that is quite efficient and easy. The thiol-ene click reaction can be performed either by generating free radicals with light in the presence of alkenes and thiol groups or by Michael addition.

In this thesis study, four different BODIPY derivatives containing the styrene group were synthesized and cross-linked by the thiol-ene click reaction using a thiol-based binder. The characterizations of the cross-linked polymers obtained on the thin film surface were performed, and then the photophysical, electrochemical, and surface chemistry were investigated.

MÜCAHİT ÖZDEMİR

YENİLİK BEYANI

BODIPY TÜREVLİ ÇAPRAZ BAĞLI ELEKTROAKTİF İNCE FİMLER VE FOTODESENLEME ÇALIŞMALARI

Bu doktora tez çalışması kapsamında, yeni distiren grubu içeren BODIPY türevleri sentezlenmiş ve tiyol bazlı çapraz bağlayıcı varlığında ince film yüzeyinde tiyol-en klik reaksiyonu ile polimerleştirilmiştir. Sentezlenmiş olan BODIPY monomer ve çapraz bağlı polimerleri spektroskopik yöntemlerle detaylı karakterize edilmiştir. Literatürde, BODIPY'lerin çapraz bağlı polimer olarak ince film çalışmalarıyla ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Tezden elde edilen veriler, uluslararası SCI-E ChemNanoMat (Doi: 10.1002/cnma.202200295) ve Macromolecular Rapid Communications (Doi: 10.1002/marc.202300552) dergilerinde yayınlanmıştır.

SEMBOLLER

Φ	= Fi
τ	= To
α	= Alfa
Δ	= Delta
β	= Beta
γ	= Gama
λ	= Lamda
ε	= Epsilon
δ	= Kimyasal kayma
$\underline{o}$	= Orto
p	= Para
s	= Singlet
d	= Dublet
dd	= Dubletin dubleti
t	= Triplet
q	= Kuartet
m	= Multiplet
π	= Pi
nm	= Nanometre
cm	= Santimetre
mL	= Mililitre
g	= Gram
mg	= Miligram
mmol	= Milimol
%T	= Geçirgenlik
°C	= Santigrat derece

KISALTMALAR

DMF	= <i>N,N</i> -Dimetilformamid
DMSO	= Dimetilsülfoksit
DCM	= Diklorometan
TBAPF₆	= Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
THF	= Tetrahidrofuran
CDCl₃	= Dötero kloroform
NBS	= <i>N</i> -Bromosüksinimid
DMSO-<i>d</i>₆	= Dötero dimetilsülfoksit
Et₃N	= Trietilamin
DDQ	= 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
TFA	= Trifloroasetik asit
¹H-NMR	= Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C-NMR	= Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
¹⁹F-NMR	= Flor Nükleer Manyetik Rezonans
¹¹B-NMR	= Bor Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	= Morötesi Görünür bölge
FT-IR	= Fourier Dönüşümlü Infrared
DFT	= Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HOMO	= En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	= En Düşük Boş Moleküler Orbital
XPS	= X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	= X-Işını Kırınım Analizi
PET	= Fotoindüklenmiş Elektron Transferi
CV	= Döngüsel Voltametri
DPV	= Diferansiyel Puls Voltametri
SEM	= Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	= Geçirimli Elektron Mikroskobu
AFM	= Atomik Kuvvet Mikroskobu
TGA	= Termogravimetrik Analiz
DSC	= Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi
DHB	= α -Siyano-4-hidroksisinnamik asit
N/A	= Uygulanamaz

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1. BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) çekirdeği	2
Şekil 1.2. Aldehit ve pirol türevleri kullanılarak elde edilen BODIPY bileşiğinin sentez aşamaları şeması.....	2
Şekil 1.3. Tiyo-en klik reaksiyon mekanizması.....	31
Şekil 1.4. Tiyo-en klik reaksiyonun kullanılan bazı tiyo ve alken yapıları	32
Şekil 1.5. Işık ve arkadaşları tarafından tiyo-en klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyo probu nitroetenil-BODIPY bileşikler.....	33
Şekil 1.6. Işık ve arkadaşları tarafından tiyo-en klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyo probu maleimid-BODIPY bileşiği	33
Şekil 1.7. Mu ve arkadaşları tarafından tiyo-en klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyo probu vinil-BODIPY bileşiği	34
Şekil 1.8. Baycan-Koyuncu ve arkadaşlarının tiyo-en klik reaksiyonu kullanarak sentezledikleri çapraz bağlı polimer ve PLED uygulaması.....	34
Şekil 1.9. Metakrilat fonksiyonlu propilendioksitiyofen (ProDOT) polimerlerinin film yüzeyinde fotodesenleme çalışması ve tabela uygulama simülasyonu	36
Şekil 1.10. Davis ve arkadaşlarının tiyo-en klik reaksiyonu kullanarak sentezledikleri çapraz bağlı polimer ve fotodesenleme işlemi.....	37
Şekil 1.11. Mitmoen ve arkadaşları tarafından tiyo-en klik reaksiyonu kullanılarak elde edilmiş yüksek çözünürlüklü desenli ince filmler.....	38
Şekil 1.12. Scheideler ve arkadaşları tarafından biyolojik amaçlı elde edilmiş DNA bazlı desenli ince filmler ve hücre-ligand etkileşimleri	39
Şekil 1.13. Zhu ve arkadaşları tarafından PEDOT:PSS neme karşı kararlılığını artırmak amacıyla elde ettikleri hibrit desenli ince filmler	40
Şekil 1.14. Liu ve arkadaşları tarafından sülfonatların fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen iki ve üç boyutlu desenli ince filmler	41
Şekil 1.15. Doyranlı ve arkadaşlarının tiyo-en klik reaksiyonu ile elde ettikleri çapraz bağlı karbazol polimerleri ve ölçüm sonuçları	41
Şekil 1.16. Xiao ve arkadaşlarının tiyo-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması	43
Şekil 1.17. Paiphansiri ve arkadaşlarının tiyo-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması.....	44

Şekil 1.18. Francini ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması.....	45
Şekil 1.19. Liras ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY kopolimerinin sentez şeması.....	46
Şekil 1.20. Liras ve arkadaşlarının allilik BODIPY monomeri ile tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği BODIPY polimerinin sentez şeması	47
Şekil 1.21. Harris ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu yoluyla BODIPY içeren monodispers demir oksit nanopartiküllerinin sentez şeması	48
Şekil 1.22. Chen ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonuyla elde edilmiş maleimid-BODIPY içeren amfifilik CdSe/ZnS nano parçacığı	49
Şekil 1.23. Kaga ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonuyla elde edilmiş BODIPY içeren mikrodeseşli hidrojelleri ve sentez şeması.....	50
Şekil 1.24. a) Gevrek ve arkadaşlarının tiyol-en reaksiyonu yoluyla desensli immobilizasyonun şematik gösterimi. b) Elde edilen desensli filmin ışık mikroskobu görüntüsü. c) Elde edilen desensli filmin floresans mikroskobu görüntüsü	51
Şekil 1.25. a) Beria ve arkadaşlarının tiyol-en reaksiyonu yoluyla BODIPY ile işlevselleştirdikleri hidrojel reaksiyonu. b) BODIPY içermeyen hidrojin ışık mikroskobu görüntüsü. c) Tiyol-en klik reaksiyonu sonucu alken grupları içeren hidrojele bağlanmış olan BODIPY-SH'nin floresans mikroskobu görüntüsü. D) Tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleşmediğinde BODIPY-SH'nin hidrojele bağlanmadığının kanıtı olan floresans mikroskobu görüntüsü.....	52
Şekil 1.26. Cengiz ve arkadaşlarının mikro desensli hidrojellerin üretimi ve BODIPY ile işlevselleştirilmesinin reaksiyon şeması. 1) Desensli hidrojel yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (a) ve ışık mikroskobu (b) görüntüleri. 2) BODIPY-SH bileşiğı ile işlevselleştirilmiş hidrojin floresans mikroskobu görüntüsü (b) ve kontrol deneyinin floresan mikroskobu görüntüsü.....	53
Şekil 1.27. Değirmenci ve arkadaşlarının, cam yüzeye klik reaksiyonuyla tutturulmuş biyolojik sensör olarak kullanılabilecek BODIPY modifiye polimerleri.....	54
Şekil 2.1. 8-Fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (1m) sentezi.....	59
Şekil 2.2. 8-(4-Dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (2m) sentezi	61
Şekil 2.3. 8-(4-Difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (3m) sentezi	63

Şekil 2.4. 8-(4-Karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (4m) sentezi	65
Şekil 2.5. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (1m) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi.....	67
Şekil 2.6. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (2m) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi	68
Şekil 2.7. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (3m) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi	69
Şekil 2.8. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4m) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi	70
Şekil 2.9. BODIPY türevlerinin (1a-4a, 1b-4b ve 1m-4m) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	72
Şekil 2.10. Fenil-BODIPY türevlerinin (1a, 1b ve 1m) ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 2.11. Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (2a, 2b ve 2m) ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 2.12. Difenilamino-BODIPY türevlerinin (3a, 3b ve 3m) ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil 2.13. Karbazol-BODIPY türevlerinin (4a, 4b ve 4m) ¹ H NMR spektrumu	77
Şekil 2.14. Difenilamino-dibromo-BODIPY (3b) ve karbazol-dibromo-BODIPY (4b) bileşiklerinin ¹³ C NMR spektrumu	78
Şekil 2.15. Distiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) ¹³ C NMR spektrumu	79
Şekil 2.16. Difenilamino-dibromo-BODIPY (3b) ve karbazol-dibromo-BODIPY (4b) bileşiklerinin ¹¹ B-NMR spektrumu	80
Şekil 2.17. Difenilamino-dibromo-BODIPY (3b) ve karbazol-dibromo-BODIPY (4b) bileşiklerinin ¹⁹ F-NMR spektrumu.....	80
Şekil 2.18. Distiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) ¹¹ B-NMR spektrumu.....	81
Şekil 2.19. Distiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) ¹⁹ F-NMR spektrumu	82
Şekil 2.20. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) Q-TOF-HR ve MALDI-TOF kütle spektrumu	85
Şekil 2.21. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) Q-TOF-HR ve MALDI-TOF kütle spektrumu	86

Şekil 2.22. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) Q-TOF-HR ve MALDI-TOF kütle spektrumu	87
Şekil 2.23. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) Q-TOF-HR ve MALDI-TOF kütle spektrumu	88
Şekil 2.24. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü	90
Şekil 2.25. Fenil-distiren-BODIPY (1m) kristalinin birbiri arasındaki etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi	91
Şekil 2.26. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü	92
Şekil 2.27. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) kristalinin birbiri arasındaki moleküller arası etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi	93
Şekil 2.28. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü	94
Şekil 2.29. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) kristalinin birbiri arasındaki moleküller arası etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi	95
Şekil 3.1. Çapraz bağlayıcı (pentaeritritol 3-merkaptopropiyonat) ve BODIPY monomer ve polimerlerinin (1a-4a, 1b-4b ve 1m-4m) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	99
Şekil 3.2. A) Fenil-BODIPY türevlerinin (1a, 1b ve 1m) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	103
Şekil 3.3. A) Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (2a, 2b ve 2m) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu	103
Şekil 3.4. A) Difenilamino-BODIPY türevlerinin (3a, 3b ve 3m) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu	104
Şekil 3.5. A) Karbazol-BODIPY türevlerinin (4a, 4b ve 4m) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	104
Şekil 3.6. BODIPY bileşiklerinin farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumlarını alırken kullanılan solventlerin polariteleri	105
Şekil 3.7. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu	106

Şekil 3.8. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu	106
Şekil 3.9. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu	107
Şekil 3.10. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu	107
Şekil 3.11. Dimer BODIPY bileşiklerinde görülen agregasyon tipleri.....	108
Şekil 3.12. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μ M) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği.....	109
Şekil 3.13. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μ M) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği	110
Şekil 3.14. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μ M) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği	111
Şekil 3.15. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μ M) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği....	112
Şekil 3.16. Kristal fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) katı halde kristal paketindeki domino taşları şeklindeki dizilimi ve birbirleri arasındaki etkileşimi.....	114
Şekil 3.17. A) Fenil-BODIPY türevlerinin (1a, 1b, 1m) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (1a için λ_{em} = 480 nm; 1b için λ_{em} = 500 nm; 1m için λ_{em} = 520 nm). B) Fenil-distiren-BODIPY bileşiği (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (1m için λ_{em} = 520 nm; 1p için λ_{em} = 520 nm). D) Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) tolue içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu	115
Şekil 3.18. A) Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (2a, 2b, 2m) DCM içerisindeki emisyon spektrumu (2a için λ_{em} = 480 nm; 2b için λ_{em} = 500 nm; 2m için λ_{em} = 520 nm). B) Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiği ve çapraz bağlı polimerinin (2p) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (2m için λ_{em} = 520 nm; 2p için λ_{em} = 520 nm). D) Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin tolue içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu	117
Şekil 3.19. A) Difenilamino-BODIPY türevlerinin (3a, 3b, 3m) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (3a için λ_{em} = 480 nm; 3b için λ_{em} = 500 nm; 3m için λ_{em} = 520 nm). B) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiği (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) cam film	

yüzeyinin emisyon spektrumu (3m için $\lambda_{em}= 520$ nm; 3p için $\lambda_{em}= 520$ nm). D) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) tolüen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu	118
Şekil 3.20. A) Karbazol-BODIPY türevlerinin (4a, 4b, 4m) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (4a için $\lambda_{em}= 480$ nm; 4b için $\lambda_{em}= 500$ nm; 4m için $\lambda_{em}= 520$ nm). B) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiği (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (4m için $\lambda_{em}= 520$ nm; 4p için $\lambda_{em}= 520$ nm). D) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) tolüen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu	119
Şekil 3.21. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.....	120
Şekil 3.22. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.....	121
Şekil 3.23. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.....	122
Şekil 3.24. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.....	123
Şekil 3.25. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması.....	125
Şekil 3.26. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması	126
Şekil 3.27. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması	127
Şekil 3.28. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması	128
Şekil 3.29. Polar ve apolar solventlerde çözünen florofofor fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin floresans davranışının gösterimi.....	130
Şekil 3.30. Polar ve apolar solventlerde çözünen florofofor difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin floresans davranışının gösterimi	131
Şekil 3.31. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin THF, DMSO ve Tolüen içerisindeki floresans ömürleri.....	133
Şekil 3.32. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin THF, DMSO ve Tolüen içerisindeki floresans ömürleri	134

Şekil 3.33. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin THF, DMSO ve Toluen içerisindeki floresans ömürleri	134
Şekil 3.34. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin THF, DMSO ve Toluen içerisindeki floresans ömürleri.....	135
Şekil 3.35. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (1p) optimize edilmiş geometrisi	137
Şekil 3.36. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) elektron yoğunluğu haritası	138
Şekil 3.37. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (2p) optimize edilmiş geometrisi	139
Şekil 3.38. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) elektron yoğunluğu haritası ..	140
Şekil 3.39. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (3p) optimize edilmiş geometrisi	141
Şekil 3.40. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) elektron yoğunluğu haritası ...	142
Şekil 3.41. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (4p) optimize edilmiş geometrisi	143
Şekil 3.42. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) elektron yoğunluğu haritası.....	144
Şekil 3.43. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan moleküler orbitalleri	146
Şekil 3.44. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.....	147
Şekil 3.45. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri	148
Şekil 3.46. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan optimize geometri ve moleküler orbitalleri.	150
Şekil 3.47. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı	151
Şekil 3.48. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri	152
Şekil 3.49. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan optimize geometri ve moleküler orbitalleri....	154
Şekil 3.50. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı	155
Şekil 3.51. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri	156

Şekil 3.52. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.....	158
Şekil 3.53. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.....	159
Şekil 3.54. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri	160
Şekil 3.55. Elektrokimyasal ölçüm hücresi.....	162
Şekil 3.56. Distiren-BODIPY (1m-4m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p-4p) katı hal UV-Görünür spektrumlarından hesaplanmış optik band boşlukları.....	164
Şekil 3.57. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF ₆ elektrolit çözeltisinde fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları	165
Şekil 3.58. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF ₆ elektrolit çözeltisinde dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları..	166
Şekil 3.59. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF ₆ elektrolit çözeltisinde difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları....	167
Şekil 3.60. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF ₆ elektrolit çözeltisinde karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları....	168
Şekil 3.61. Fenil-distiren-BODIPY (1m), dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) deneysel ve simüle edilmiş toz X-ışını kırınım modelleri	169
Şekil 3.62. Distiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) ve çapraz bağlı polimerlerinin (1p-4p) toz X-ışını kırınım modelleri.....	170
Şekil 3.63. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (1m) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	172
Şekil 3.64. Çapraz bağlı fenil BODIPY polimerinin (1p) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.....	173
Şekil 3.65. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (2m) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	174
Şekil 3.66. Çapraz bağlı dimetilamino BODIPY polimerinin (2p) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	175

Şekil 3.67. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (3m) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	176
Şekil 3.68. Çapraz bağlı difenilamino BODIPY polimerinin (3p) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	177
Şekil 3.69. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları	178
Şekil 3.70. Çapraz bağlı karbazol BODIPY polimerinin (4p) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.....	179
Şekil 3.71. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (1p) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri	182
Şekil 3.72. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (2p) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.....	183
Şekil 3.73. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (3p) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.....	184
Şekil 3.74. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (4p) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.....	185
Şekil 3.75. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu	187
Şekil 3.76. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu	188
Şekil 3.77. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu	189
Şekil 3.78. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu	190
Şekil 3.79. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (1p) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü	192
Şekil 3.80. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (2p) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü	193
Şekil 3.81. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (3p) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü	194

Şekil 3.82. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (4p) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü	195
Şekil 3.83. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri	196
Şekil 3.84. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri ...	197
Şekil 3.85. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri ...	198
Şekil 3.86. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri	199
Şekil 3.87. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) termogravimetrik (TGA) ve ısıtmalı soğutmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.....	202
Şekil 3.88. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) termogravimetrik (TGA) ve ısıtmalı soğutmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi	203
Şekil 3.89. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) termogravimetrik (TGA) ve ısıtmalı soğutmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi	204
Şekil 3.90. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) termogravimetrik (TGA) ve ısıtmalı soğutmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi	205
Şekil 3.91. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	206
Şekil 3.92. Fenil-polimer-BODIPY (1p) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	207
Şekil 3.93. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	207
Şekil 3.94. Dimetilamino-polimer-BODIPY (2p) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	208
Şekil 3.95. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	208
Şekil 3.96. Difenilamino-polimer-BODIPY (3p) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	209

Şekil 3.97. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	209
Şekil 3.98. Karbazol-polimer-BODIPY (4p) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması	210
Şekil 3.99. Distiren-BODIPY (1m-4m) bileşiklerinin ve çapraz bağlı polimerlerinin (1p-4p) 100W UV ışık altındaki fotobozunma eğim grafiği	210
Şekil 3.100. Fotodesenleme işlemi ile cam yüzeyde polimerleştirilme süreci	211
Şekil 3.101. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri	212
Şekil 3.102. Fenil-polimer-BODIPY (1p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri	212
Şekil 3.103. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri	213
Şekil 3.104. Dimetilamino-polimer-BODIPY (2p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri	213
Şekil 3.105. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri	214
Şekil 3.106. Difenilamino-polimer-BODIPY (3p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri	214
Şekil 3.107. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri	215
Şekil 3.108. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri	215
Şekil 3.109. Fenil-BODIPY türevlerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik piklerinin kıyası	217
Şekil 3.110. Fenil-BODIPY (1a, 1b ve 1m) bileşiklerinin süstitüente göre ¹ H-NMR sinyallerinin değişimi	218
Şekil 3.111. Tek kristal X-Işını kırınım analizi sonucu fenil-distiren-BODIPY (1m), dimetilamino-distiren-BODIPY (1m) ve karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiklerinin üç boyutlu yapıları	219
Şekil 3.112. BODIPY bileşiklerinin UV-Görünür spektrumları	220
Şekil 3.113. BODIPY bileşiklerinin emisyon spektrumları	221
Şekil 3.114. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) bileşiğinin floresans emisyon ve 3D PET ölçümleri	223

Şekil 3.115. PETMP, fenil-distiren-BODIPY (1m) ve fenil-polimer-BODIPY (1p) bileşiklerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik piklerinin kıyası	224
Şekil 3.116. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve karbazol-polimer-BODIPY (4p) bileşiklerinin karşılaştırmalı XPS spektrumu.....	225
Şekil 3.117. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve dimetilamino-polimer-BODIPY (2p) bileşiklerinin yüzey analizlerinin (SEM, TEM, AMF, temas açısı, optik mikroskop) kıyaslaması	226
Şekil 3.118. Distiren-BODIPY bileşiklerinin termal (TGA), ışık (fotokararlılık) ve asit dayanıklılığı test sonuçları	227
Şekil 3.119. Fenil-BODIPY (1a, 1b ve 1m) bileşiklerinin teorik ve deneysel enerji seviyelerinin kıyası.....	228
Şekil 3.120. Distiren-BODIPY (1m-4m) bileşiklerinin ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (1p-4p) teorik ve deneysel enerji seviyelerinin kıyası.....	229
Şekil 3.121. Distiren-BODIPY (1m-4m) bileşiklerinin ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (1p-4p) döngüsel voltamogramları kıyaslaması	230
Şekil 3.122. Çapraz bağlı BODIPY polimerleriyle oluşturulmuş ince filmlerin kalınlık-incelik optimizasyon çalışmaları.....	231
Şekil 3.123. Aynı maske kullanılarak elde edilmiş farklı çapraz bağlı BODIPY polimerleri içeren desenli ince filmler	232
Şekil 3.124. Düz ve ters maskeler kullanılarak oluşturulmuş desenli ince filmler	233
Şekil 3.125. Desenlenmiş bir filmin kenarlarının ışık mikroskobu görüntüsü	233

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

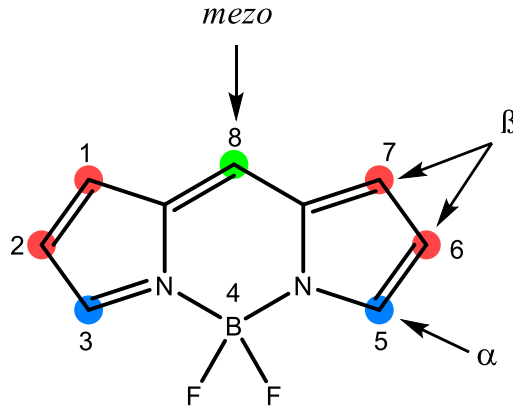
Tablo 1. 1m, 2m ve 4m bileşiklerinin kristal verileri.	96
Tablo 2. Distiren-BODIPY (1m-4m) bileşiklerinin toluen, DMSO ve THF içerisindeki floresans kuantum verimleri (Φ_F).....	132
Tablo 3. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri	147
Tablo 4. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.....	151
Tablo 5. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.....	155
Tablo 6. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri	159
Tablo 7. BODIPY bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon tepe noktaları	222

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, sensörler, ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik hücreler, elektrokromik cihazlar ve optik ekranlar gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanım için umut vaat eden fonksiyonel konjuge yapıdaki elektro aktif moleküllerin tasarımı ve sentezi için büyük çaba sarf edilmektedir. Konjuge moleküllerin, yüksek redoks kararlılığı, uzun çevrim ömrü, yüksek optik kontrast oranı, düşük tepki süresi sunmaları yüksek performanslı yenilikçi cihaz ve ekran teknolojileri için en çok tercih edilen malzemelerden biri olmasını sağlamaktadır. Çapraz bağlı polimerler, elastomerlerde, kompozit malzemelerde ve optik ve elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılırlar. Çapraz bağlı polimerlerde yumuşaklık, sertlik, elektriksel iletkenlik, biyouyumluluk, ışık direnci ve termal stabilite gibi hedeflenen özellikler, kullanılan çapraz bağlayıcının ve monomerin türüne göre değişir. Son zamanlarda basit, ucuz ve hızlı bir teknik olan tiyol-en klik reaksiyonu ideal bir kovalent çapraz bağlanma polimerizasyon tekniği haline gelmiştir. Klasik polimerizasyonda karşılaşılan yan reaksiyon sorunları, UV ışığı aracılı tiyol-en klik reaksiyonuyla büyük ölçüde aşılmıştır. Tiyol-ene klik reaksiyonunun basitliği, araştırmacılara yüzey polimerizasyonunda yeni bir alan açmış ve ince film teknolojilerinin hızlı gelişimine önemli katkı sağlamıştır. Fotodesenleme, aktive edici ışığın varlığında film yüzeyinde desenler oluşturmak için kullanılan bir tekniktir ve fotodesenleme işlemlerinde kullanılan malzemelerin türü uygulamaya bağlı olmalıdır. Işık altında çapraz bağlanma sonucunda çok basit bir yöntemle desenli filmler elde edilebilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, karbon noktaları, organik azo boyalar ve inorganik metal kompleksleri foto-desenleme işlemlerinde kullanılabilen malzemelerdir.

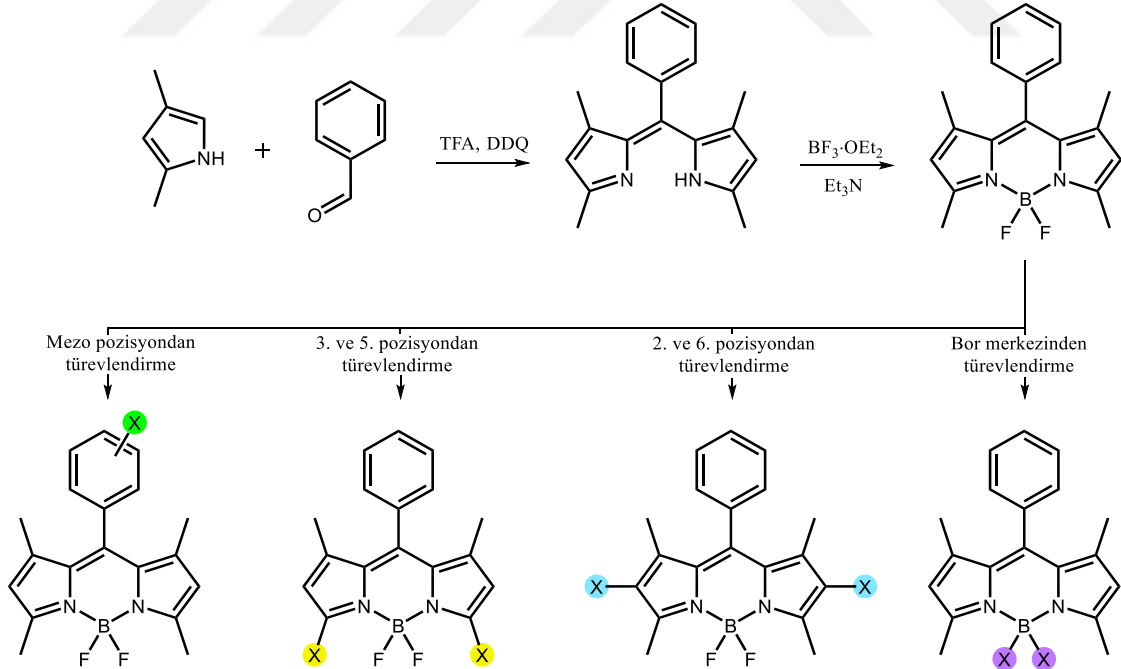
1.1. 4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY)

BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) ilk olarak Treibs and Kreuzer tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir. BODIPY bileşikleri, geniş Stokes kaymaları, dar absorpsiyon bantları, genişletilebilir konjugasyonları, şiddetli emisyonları, yüksek floresans kuantum verimleri ve fizyolojik durumlara karşı stabiliteleri nedeniyle ilgi çekici malzemelerdir [1].



Şekil 1.1. BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) çekirdeği.

BODIPY'lerin optik-elektrokimyasal özellikleri, yüksek yoğunlukta ışık emisyonu göstermelerine ve optoelektronik uygulamalarda elektron/enerji transfer ajanları olarak kullanılmalarına olanak sağlar [2]. BODIPY boyaları, biyokimyasal etiketleme maddeleri, OLED, elektrokromik ve fotovoltaiçler gibi uygulamalarda yarı iletkenler olarak aktif yer almaktadır. BODIPY bileşiğı, en temel sentez metodu olan aldehit ve pirolün kullanılmasıyla ve bu bileşenlerin türetilmesinden dolayı geniş bir sübstitüent ve çeşitlilik yelpazesine sahiptir [3, 4].



Şekil 1.2. Aldehit ve pirol türevleri kullanılarak elde edilen BODIPY bileşiğinin sentez aşamaları şeması.

BODIPY bileşikleri, yapısına ekstra bir grup ilave edilmediğinde 600 nm'den daha kısa dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yaparlar. Loudet ve arkadaşları, BODIPY türevlerinin detaylı sentez ve spektroskopik özellikleri ile ilgili detaylı derleme makalesi yayınlamışlardır [5]. Daha sonraki yıllarda Boens ve arkadaşları, mevcut derlemeleri güncelleyerek daha kapsamlı bir derleme hazırlamışlardır [3].

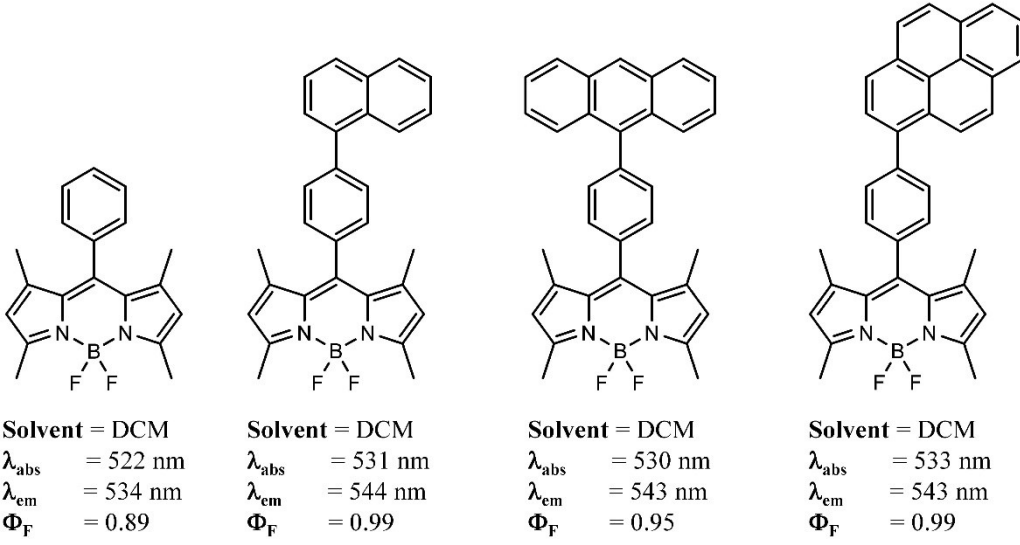
BODIPY bileşiklerinin etkileyici özellikleri, popülerliğinin günden güne artışını izah etmektedir. BODIPY'lere olan talep ve uygulamalar konusundaki başarıları, BODIPY bileşikleri hakkında yayınlanan çok sayıda makaleden açıkça görülmektedir. BODIPY bileşiklerinin kullanıldığı yaygın uygulamalar, biyolojik etiketler ve probalar [6, 7], floresan sensörler [8-10], organik fotovoltaj cihazlar için yarıiletken malzemeler [11, 12], organik ışık yayan cihazlar (OLED) için yarıiletken malzemeler [13, 14], organik alan etkili transistörler (OFET) için yarıiletkenler [15-17], üçlü enerji transferi kasetleri [18-20], fotokatalitik organik reaksiyonlar [21, 22], foto-indüklenmiş hidrojen üretimi [23, 24] ve fotodinamik terapi (PDT) [25-28] için kullanılmaktadırlar. Literatürdeki bazı BODIPY bileşikleri aşağıda belirtilmiştir.

Merkushev ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğini mezo konumdan naftalen, antrasen ve piren bileşikleriyle türevlendirmiş ve OLED özelliklerini incelemişlerdir [29]. Topaloğlu Aksoy ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğini bacak pozisyonundan simetrik ve asimetrik olarak türevlendirmiş ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir [30]. Lei ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğine mezo pozisyonundan alkin köprüsü içeren antrasen grubu ilave etmiş ve yük transferi özelliklerini incelemişlerdir [31]. Li ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğine 2. ve 6. karbondan paladyum katalizli Sonogashira kenetleme reaksiyonu ile simetrik ve asimetrik şekilde karbazol grupları ilave etmişler ve bu bileşiklerin fotokatalitik oksidasyon özelliklerini incelemişlerdir [32]. Rocha-Ortiz ve arkadaşları, hem mezo hem de yan gruplarla türevlendirdiği BODIPY bileşiklerinin molekül içi yük aktarımı özelliklerini ve elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir [33]. Wang ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğinin beta konumlarından konjuge BODIPY bileşiği sentezlemiş ve fotodinamik terapide fotouyarıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır [34]. Tang ve arkadaşları, selefon modifiye fenil-BODIPY bileşiklerini sentezlemişlerdir. Sonogashira reaksiyonu kullanarak elde ettikleri bileşiklerin fotodinamik terapi aktivitelerini araştırmışlardır [35]. Yılmaz ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğinin 3. veya 5. karbonuna bağlı metil grubundan konjuge fonksiyonel

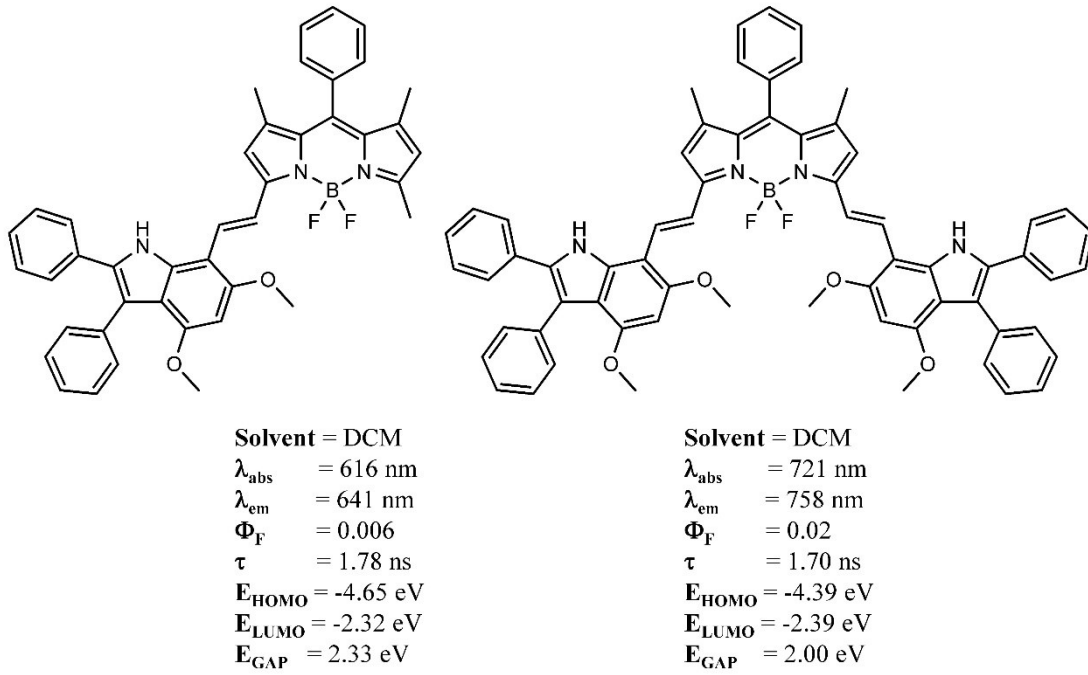
grup bağlamış ve okzalil klorür sensörü olarak test etmişlerdir [36]. Aksoy ve arkadaşları, mezo pozisyonundaki fenil halkasından türevlendirilebilir BODIPY bileşikleri sentezlemiş ve bu bileşikler fosfazen halkası ile birleştirilerek fotodiyot uygulamasında kullanılabilir potansiyel yarı iletkenler sentezlemişler ve optoelektronik özelliklerini incelemişlerdir [37]. Lv ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğinin çeşitli pozisyonlardaki iyotlu türevlerini sentezlemiş ve ağır atomun fotofiziksel özelliklere etkisini araştırmışlardır [38]. Ly ve arkadaşları, fenil-BODIPY bileşiğinin simetrik distiril türevlerini sentezlemişlerdir. Fonksiyonel grup olarak dietilamino ve sülfonil gruplarını seçmişler ayrıca tuz haline getirmişlerdir. Sentezledikleri malzemeleri hidrojen peroksit sensörü olarak incelemişlerdir [39]. Dong ve arkadaşları fenil-BODIPY bileşiği üzerinden türevlendirdikleri bileşikler fotodinamik terapide kullanmışlarken, Molupe ve arkadaşları, mezo konumdan p-*N,N*-dimetilamino grubu içeren BODIPY bileşiği üzerinden türevlendirmişlerdir. BODIPY bileşiğinin bacaklarından yapıya tiyofen grubu ilave edilmesi absorpsiyonu kırmızı bölgeye şiddetli kaydırmıştır [40, 41]. Benelhadji ve arkadaşları, kinolin grubu taşıyan BODIPY türevleri sentezlemişler ve farklı konum ve sübstitüentlerle kıyaslayarak optik özelliklerini tartışmışlardır [42]. Reddy ve arkadaşları, karbazol grubu içeren BODIPY'lerin ışık etkili enerji transferini hem deneysel hem de teorik olarak çalışmışlardır [43]. Ooyama ve arkadaşları ise, boyaya duyarlı güneş pilleri için difenilamino, karbazol ve karboksilik asit grupları içeren donör-akseptör BODIPY bileşikler sentezlemişlerdir [44]. Sevinç ve arkadaşları, tamamen konjuge ve mezo konumda donör veya akseptör gruplar taşıyan BODIPY bileşikler sentezlemiş ve nonlinear optik özelliklerini incelemişlerdir [45]. Ortiz ve arkadaşları, BODIPY bileşiğine mezo veya beta konumlarından fuleren toplarını kovalent olarak ilave etmiş ve elektron transferi ajanı olarak test etmişlerdir [46]. Ortiz, verimli perovskit güneş hücresi malzemeleri için difenilamino fonksiyonel grubu içeren BODIPY türevleri sentezlemiştir. Daha sonra difenilamino grubunun yapı üzerindeki yerlerini modifiye ederek en iyi sonuca erişmiştir [47]. Strahan ve arkadaşları, BODIPY bileşiğinin mezo konumundan karbazol ile türevlendirilmiş BODIPY'ler sentezlemiş ve optik/yük transferi özelliklerini incelemişlerdir [48]. Köksoy ve arkadaşları, BODIPY bileşiğine mezo pozisyondan alkin uçlarla bağlı kumarin-BODIPY boyar malzemeleri sentezlemişler ve optik-elektrokimyasal özelliklerini detaylıca incelemişlerdir [49]. Wanwong ve arkadaşları, mezo- difenilamino veya karbazol grupları içeren BODIPY bileşikler

sentezlemişler ve optoelektronik özelliklerini incelemişlerdir [50]. Dong ve arkadaşları, simetrik ve asimetrik fenil-distiril-BODIPY bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini test etmişlerdir [51]. Zhang ve arkadaşları, difenilamino grubuna bağlı aktif amin grubu içeren BODIPY bileşikleri sentezlemişler ve floresans sensör olarak denemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerde herhangi bir elektron transferi gözlenmemiş ve floresans kuantum verimleri yüksek olarak ölçülmüştür [52]. Gürbüz ve arkadaşları, karbazol-BODIPY bileşikleri sentezlemiş ve fotofiziksel özelliklerinin yanı sıra bu bileşiklerin antimikrobiyal ölçümlerini de gerçekleştirmişlerdir [53]. Nguyen ve arkadaşları, karbazol, difenilamino gibi donör gruplar içeren beta süstitüe BODIPY bileşikleri sentezlemiş ve fotodinamik terapi / biyo görüntüleme alanında değerlendirmişlerdir [54]. Yang ve arkadaşları, difenilamino grubuna doğrudan bağlı üç adet BODIPY bileşiği sentezlemişlerdir. Fotofiziksel özelliklerini ölçerek birbirleriyle kıyaslamışlardır. Difenilamino grubuna bağlı BODIPY bileşiklerinin sayısı artsa da optik ölçümler büyük oranda değişmemiştir [55]. Hou, Hu, Maleckaitė, Gao ve Bassan adlı yazarlar çalışma arkadaşlarıyla beraber fenil, dimetilamino ve difenilamino gibi mezo grup içeren BODIPY bileşiklerinin optik özelliklerini detaylı incelemişlerdir. Beta konumlarından elektron çekici veya elektron salıcı gruplar olmaması halinde optik özellikler enerji veya elektron transferi hariç büyük oranda değişmemektedir [56-60]. Quan ve arkadaşları, mezo pozisyonundan amid, amin, nitro ve katyonik aminler içeren BODIPY bileşikleri sentezlemişler ve fotokatalizör olarak çalışmışlardır. Dimetilamino, amin ve nitro gruplu BODIPY'lerde fotoetkili elektron transferi gözlemlenirken amid içerende ve tuzlarda gözlemlenmemiştir [61]. Hiruta ve arkadaşları, mezo konumda dimetilaminobenzen grubu içeren BODIPY sentezlemişler ve bacaklardan dimetoksialdehit ile foksionlandırmışlardır. Kuvvetli donör grup sebebiyle PET gözlemlenmiş ve PET'i kırmak için HCl kullanılarak amin grupları protonlanmıştır. Sentezlenen distiril-BODIPY bileşikleri floresans sensör olarak çalışılmıştır [62]. Nenavath ve arkadaşları, Reddy grubunun bileşiklerine benzer şekilde benzen köprülü imidazol donör-BODIPY akseptör tasarımı yapmışlar ve enerji / elektron transfer ajanı olarak incelemişlerdir [63]. Agazzi ve Badon birbirlerine benzer şekilde mezo pozisyonunda katyonik dimetilamino grubu bulunan BODIPY bileşiklerinin fotodinamik terapide kullanılabilirliklerini araştırmışlardır [64, 65].

Merkushev *et al.* 2016
 Uygulama: OLED

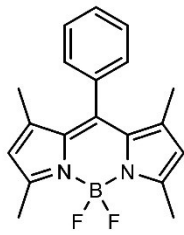


Topaloğlu Aksoy *et al.* 2020
 Uygulama: Spektroskopik özellikler

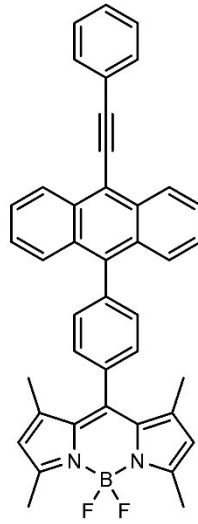


Lei *et al.* 2020

Uygulama: Yük transferi



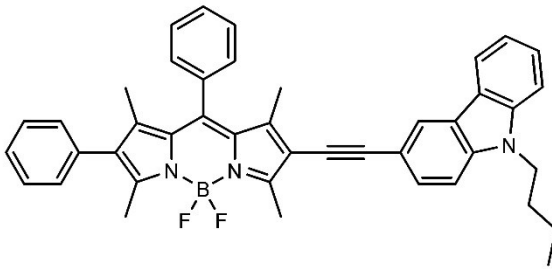
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 616 nm
 λ_{em} = 641 nm
 Φ_F = 0.006
 τ = 1.78 ns
 E_{HOMO} = -4.65 eV
 E_{LUMO} = -2.32 eV
 E_{GAP} = 2.33 eV



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 721 nm
 λ_{em} = 758 nm
 Φ_F = 0.02
 τ = 1.70 ns
 E_{HOMO} = -4.39 eV
 E_{LUMO} = -2.39 eV
 E_{GAP} = 2.00 eV

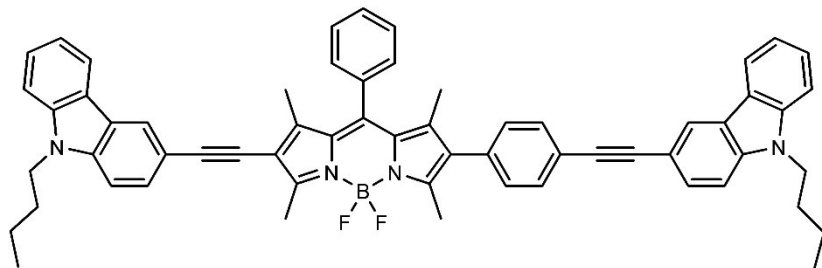
Li *et al.* 2020

Uygulama: Fotokatalitik oksidasyon



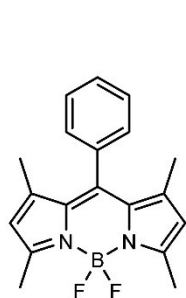
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 552 nm
 λ_{em} = 630 nm
 Φ_F = 0.023
 τ = 204.7 μs

Solvent = DCM
 λ_{abs} = 595 nm
 λ_{em} = 655 nm
 Φ_F = 0.022
 τ = 464.7 μs



Rocha-Ortiz *et al.* 2016

Uygulama: Molekül içi yük aktarımı



Solvent = THF

λ_{abs} = 500 nm

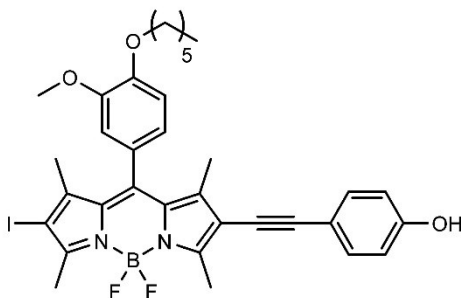
λ_{em} = 515 nm

Φ_F = 0.72

E_{HOMO} = -5.30 eV

E_{LUMO} = -2.67 eV

E_{GAP} = 2.62 eV



Solvent = THF

λ_{abs} = 550 nm

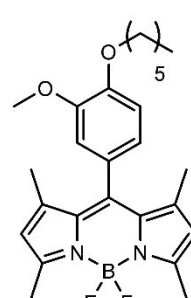
λ_{em} = 605 nm

Φ_F = 0.001

E_{HOMO} = -5.16 eV

E_{LUMO} = -2.75 eV

E_{GAP} = 2.09 eV



Solvent = THF

λ_{abs} = 500 nm

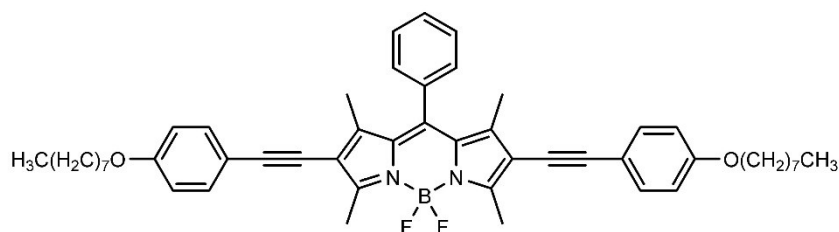
λ_{em} = 515 nm

Φ_F = 0.808

E_{HOMO} = -5.31 eV

E_{LUMO} = -2.45 eV

E_{GAP} = 2.45 eV



Solvent = THF

λ_{abs} = 586 nm

λ_{em} = 622 nm

Φ_F = 0.032

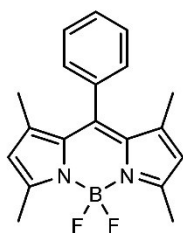
E_{HOMO} = -5.13 eV

E_{LUMO} = -2.94 eV

E_{GAP} = 2.14 eV

Wang *et al.* 2020

Uygulama: Fotodinamik terapi



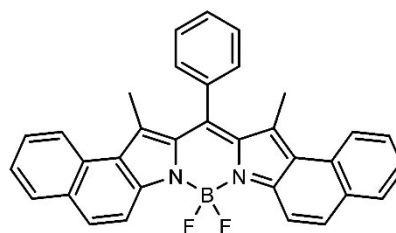
Solvent = DCM

λ_{abs} = 500 nm

λ_{em} = 612 nm

Φ_F = 0.52

τ = 0.52 ns



Solvent = DCM

λ_{abs} = 630 nm

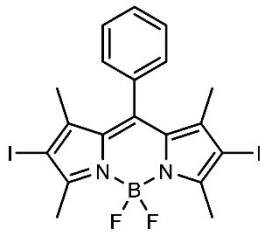
λ_{em} = 649 nm

Φ_F = 0.21

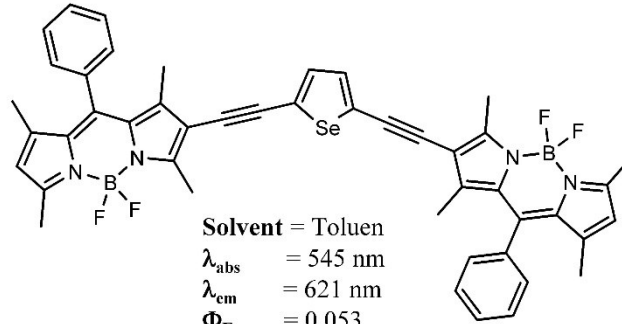
τ = 3.3 ns

Tang *et al.* 2023

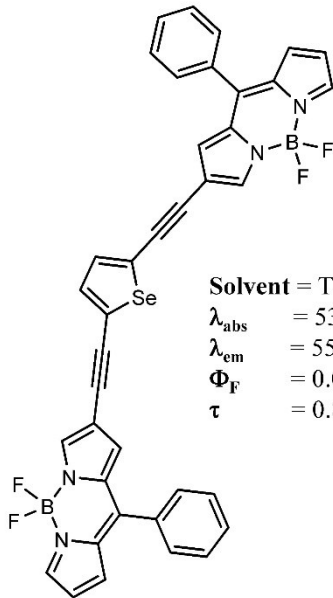
Uygulama: Fotodinamik terapi



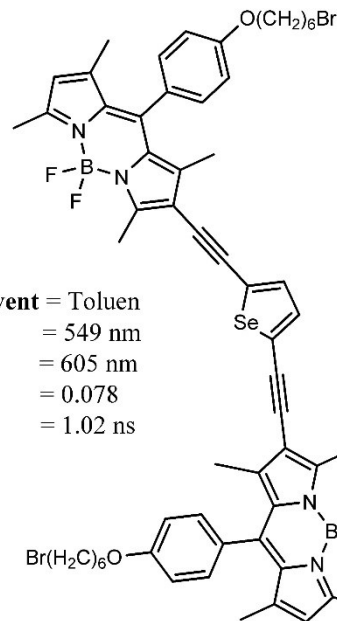
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 535 nm
 λ_{em} = 555 nm
 Φ_F = 0.045
 τ = 0.8 ns



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 545 nm
 λ_{em} = 621 nm
 Φ_F = 0.053
 τ = 0.2 ns



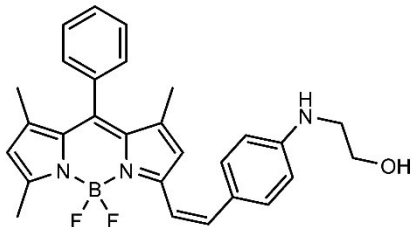
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 535 nm
 λ_{em} = 555 nm
 Φ_F = 0.045
 τ = 0.8 ns



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 549 nm
 λ_{em} = 605 nm
 Φ_F = 0.078
 τ = 1.02 ns

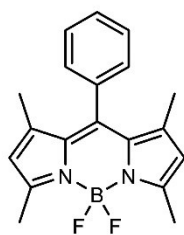
Yilmaz *et al.* 2023

Uygulama: Floresans sensör

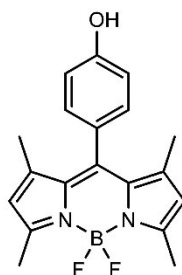


Solvent = Kloroform
 λ_{abs} = 593 nm
 λ_{em} = 641 nm
 Φ_F = 0.25

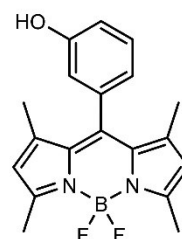
Solvent = DMSO
 λ_{abs} = 614 nm
 λ_{em} = 713 nm
 Φ_F = 0.087



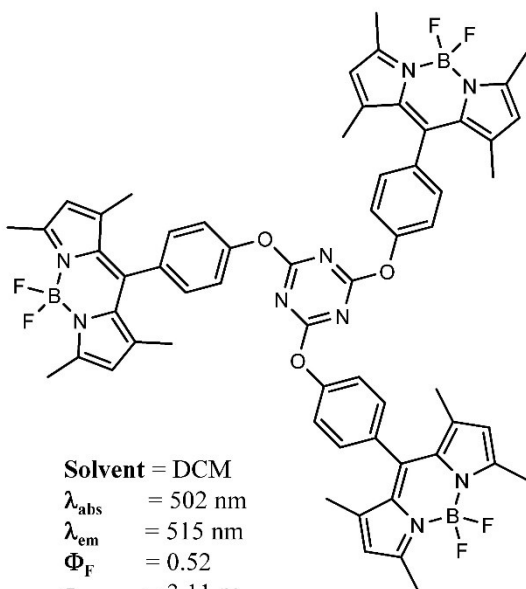
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 512 nm
 λ_{em} = 525 nm
 Φ_{F} = 0.37
 τ = 1.66 ns



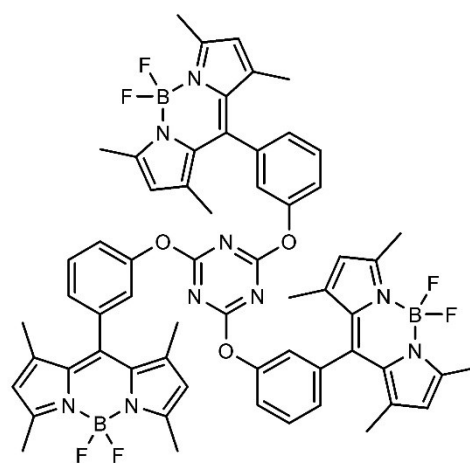
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_{F} = 0.46
 τ = 3.36 ns



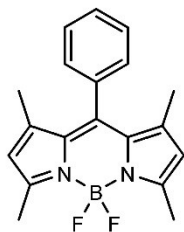
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_{F} = 0.57
 τ = 3.73 ns



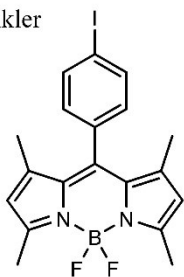
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_{F} = 0.52
 τ = 3.11 ns



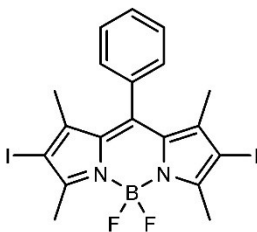
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 512 nm
 λ_{em} = 525 nm
 Φ_{F} = 0.59
 τ = 1.66 ns



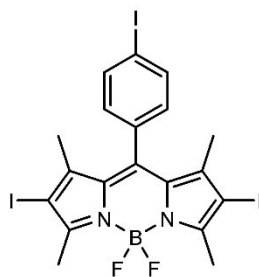
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_F = 0.45
 τ = 3.80 ns



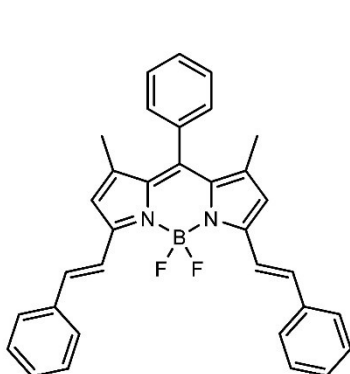
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 505 nm
 λ_{em} = 519 nm
 Φ_F = 0.44
 τ = 3.20 ns



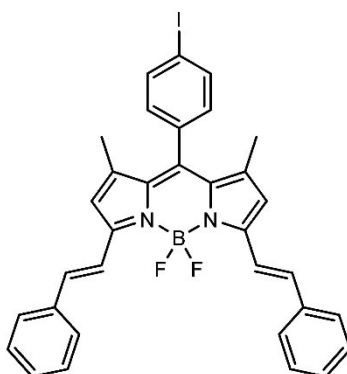
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 537 nm
 λ_{em} = 555 nm
 Φ_F = 0.03
 τ = 0.24 ns



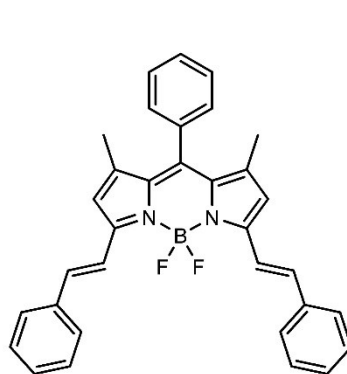
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 539 nm
 λ_{em} = 562 nm
 Φ_F = 0.03
 τ = 0.21 ns



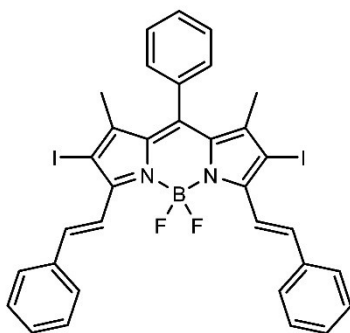
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 628 nm
 λ_{em} = 643 nm
 Φ_F = 0.84
 τ = 5.80 ns



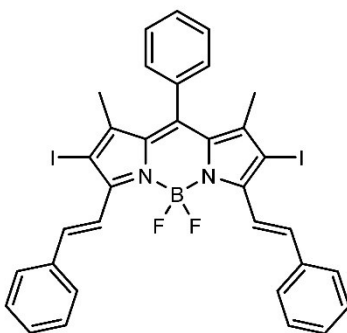
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 631 nm
 λ_{em} = 644 nm
 Φ_F = 0.71
 τ = 5.80 ns



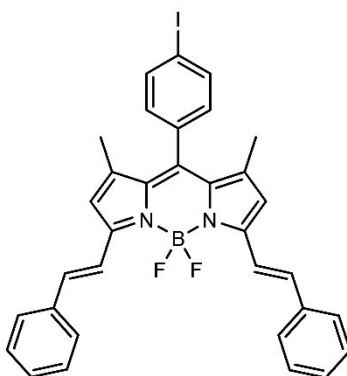
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 639 nm
 λ_{em} = 650 nm
 Φ_F = 0.81
 τ = 5.50 ns



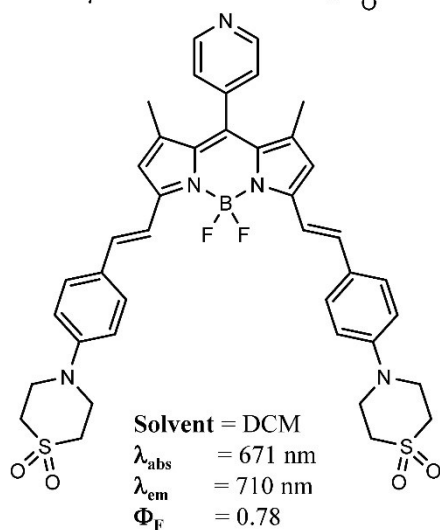
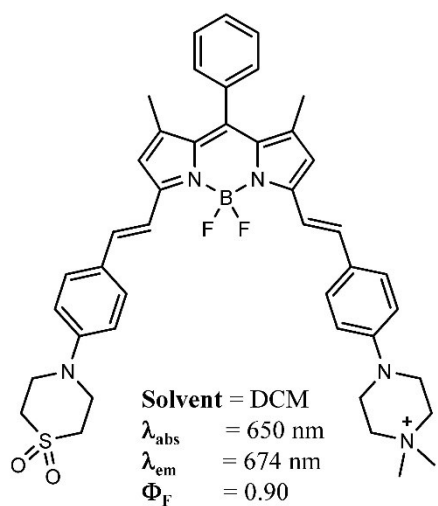
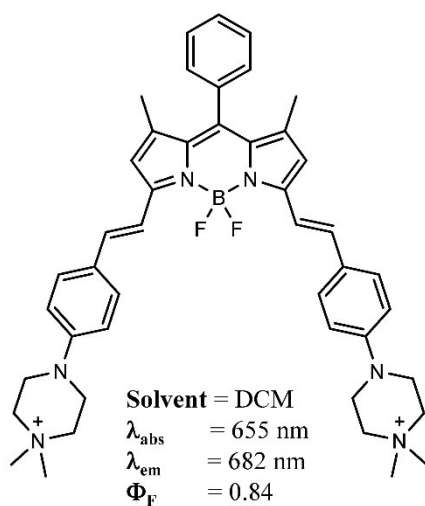
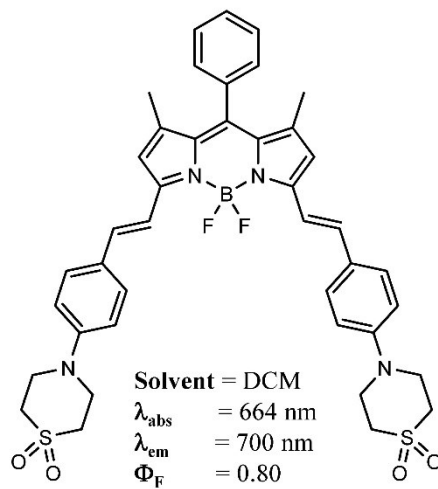
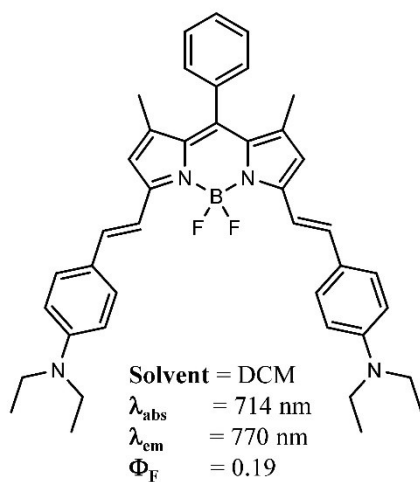
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 644 nm
 λ_{em} = 663 nm
 Φ_F = 0.23
 τ = 1.70 ns



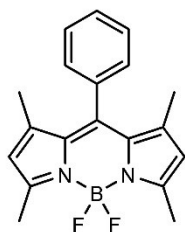
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 652 nm
 λ_{em} = 663 nm
 Φ_F = 0.22
 τ = 1.70 ns



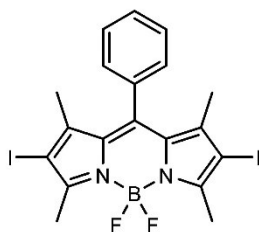
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 641 nm
 λ_{em} = 652 nm
 Φ_F = 0.73
 τ = 5.60 ns



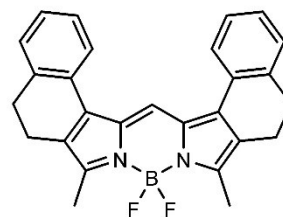
Dong *et al.* 2021
Uygulama: Fotodinamik terapi



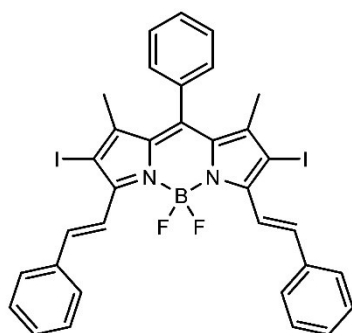
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 500 nm
 λ_{em} = 515 nm
 τ = 3.8 ns



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 533 nm
 λ_{em} = 552 nm
 Φ_F = 0.30
 τ = 0.027 ns

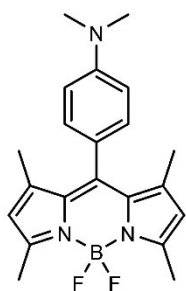


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 564 nm
 λ_{em} = 572 nm
 Φ_F = 0.31
 τ = 3.60 ns

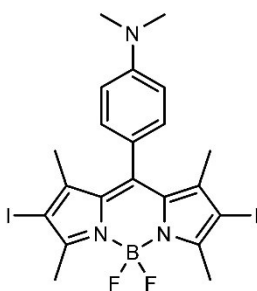


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 538 nm
 λ_{em} = 657 nm
 Φ_F = 0.10
 τ = 1.80 ns

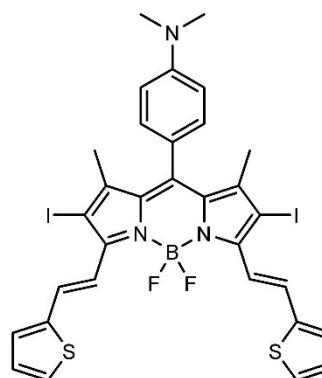
Molupe *et al.* 2020
Uygulama: Fotodinamik terapi



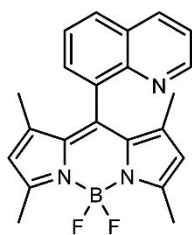
Solvent = DMSO
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_F = 0.03



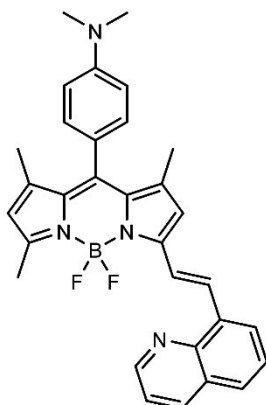
Solvent = DMSO
 λ_{abs} = 533 nm
 λ_{em} = 572 nm



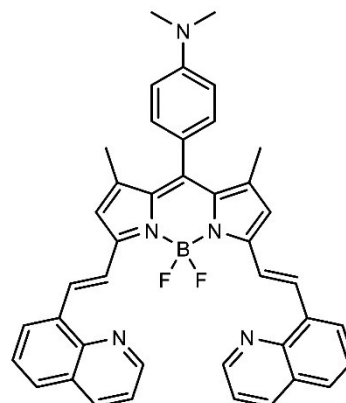
Solvent = DMSO
 λ_{abs} = 641 nm
 λ_{em} = 665 nm
 Φ_F = <0.01
 τ = 3.02 ns



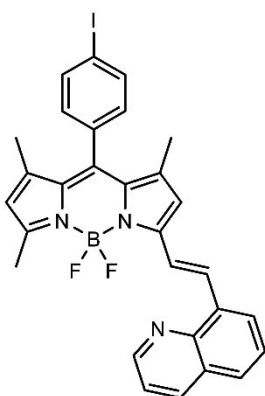
Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 506 nm
 λ_{em} = 517 nm
 Φ_{F} = 0.83
 τ = 5.6



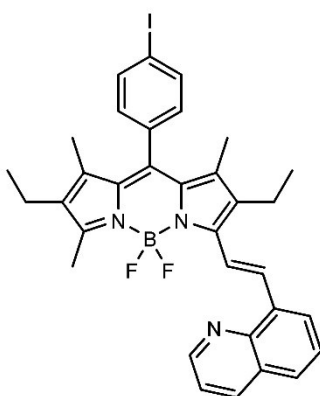
Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 574 nm
 λ_{em} = 581 nm
 Φ_{F} = 0.55
 τ = 6.1



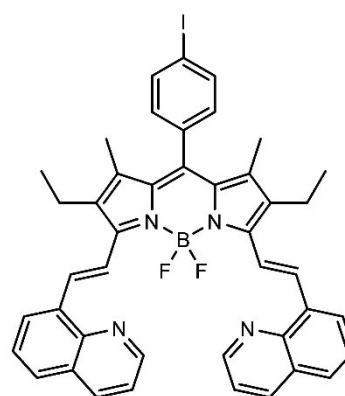
Solvent = THF
 λ_{abs} = 641 nm
 λ_{em} = 565 nm
 Φ_{F} = -
 τ = 3.5



Solvent = THF
 λ_{abs} = 573 nm
 λ_{em} = 580 nm
 Φ_{F} = 1.00
 τ = 7.0



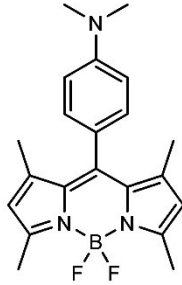
Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 589 nm
 λ_{em} = 601 nm
 Φ_{F} = 0.91
 τ = 8.0



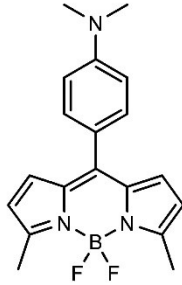
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 656 nm
 λ_{em} = 680 nm
 Φ_{F} = 0.40
 τ = 4.3

Hu *et al.* 2018

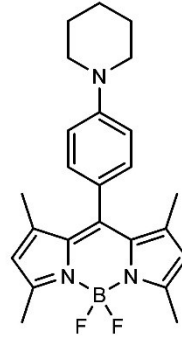
Konu: Fotofiziksel özellikler



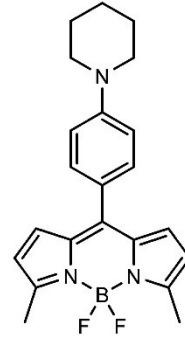
Solvent = THF
 λ_{abs} = 499 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_{F} = 0.014



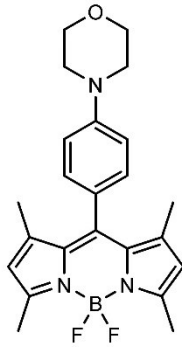
Solvent = THF
 λ_{abs} = 506 nm
 λ_{em} = 517 nm
 Φ_{F} = 0.011



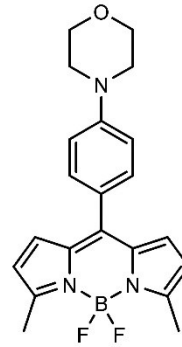
Solvent = THF
 λ_{abs} = 499 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_{F} = 0.008



Solvent = THF
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_{F} = 0.008



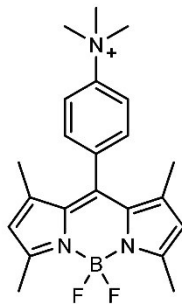
Solvent = THF
 λ_{abs} = 500 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_{F} = 0.011



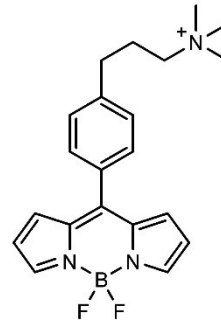
Solvent = THF
 λ_{abs} = 507 nm
 λ_{em} = 528 nm
 Φ_{F} = 0.004

Agazzi *et al.* 2020

Konu: Fotodinamik aktivite

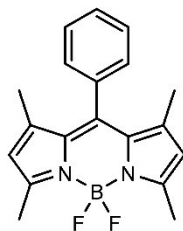


Solvent = DMF
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_{F} = 0.29

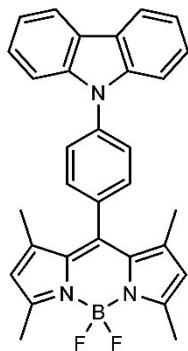


Solvent = DMF
 λ_{abs} = 498 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_{F} = 0.03

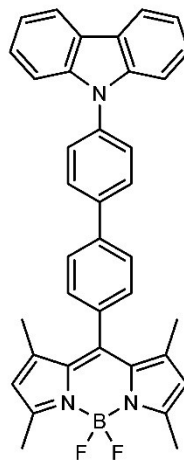
Konu: Işık etkili enerji transferi



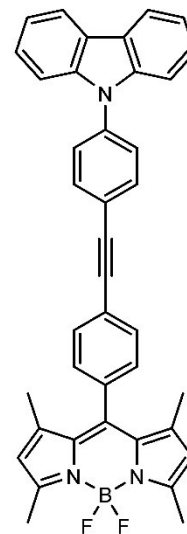
Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_F = 0.54



Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_F = 0.712
 τ = 0.20
 E_{GAP} = 2.99

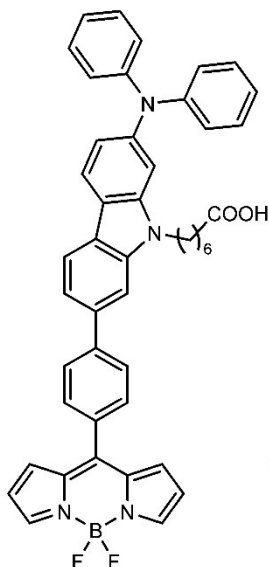


Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_F = 0.685
 τ = 0.42
 E_{GAP} = 3.00

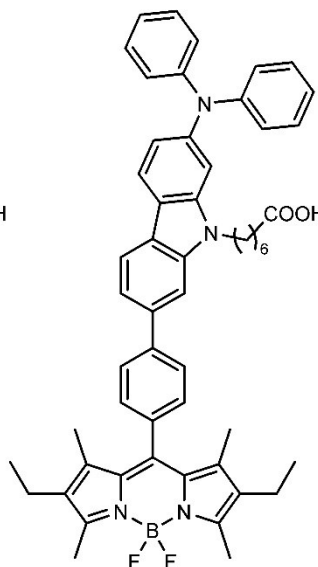


Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_F = 0.644
 τ = 0.11
 E_{GAP} = 2.97

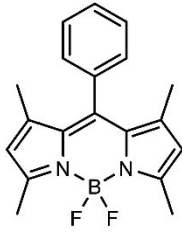
Konu: Boyaya duyarlı güneş pilleri



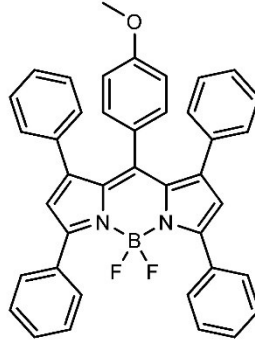
Solvent = Dioksan
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 532 ; 672 nm
 Φ_{F} = 0.06
 E_{HOMO} = 1.25 eV
 E_{LUMO} = 1.15 eV
 E_{GAP} = 2.40 eV



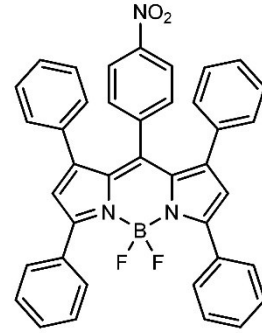
Solvent = Dioksan
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 532 nm
 Φ_{Ir} = 0.06
 E_{HOMO} = 1.27 eV
 E_{LUMO} = 1.07 eV
 E_{GAP} = 2.34 eV



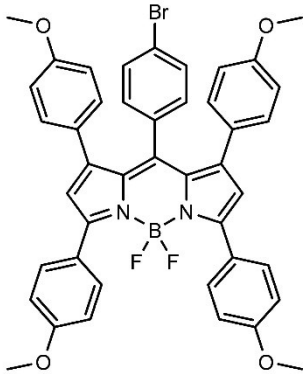
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_{F} = 0.36



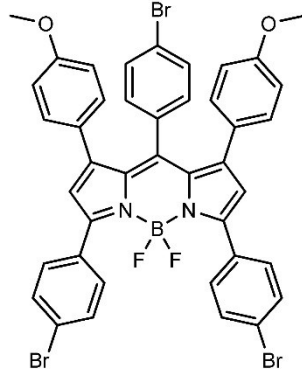
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 555 nm
 λ_{em} = 596 nm
 Φ_{F} = 0.12



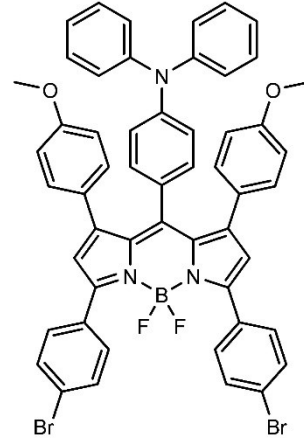
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 565 nm
 λ_{em} = 614 nm
 Φ_{F} = 0.049



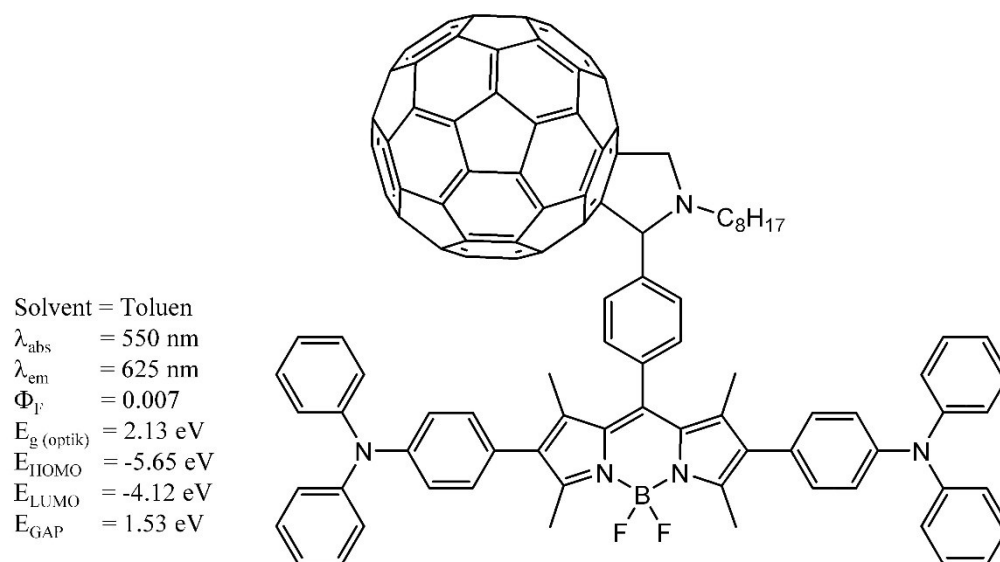
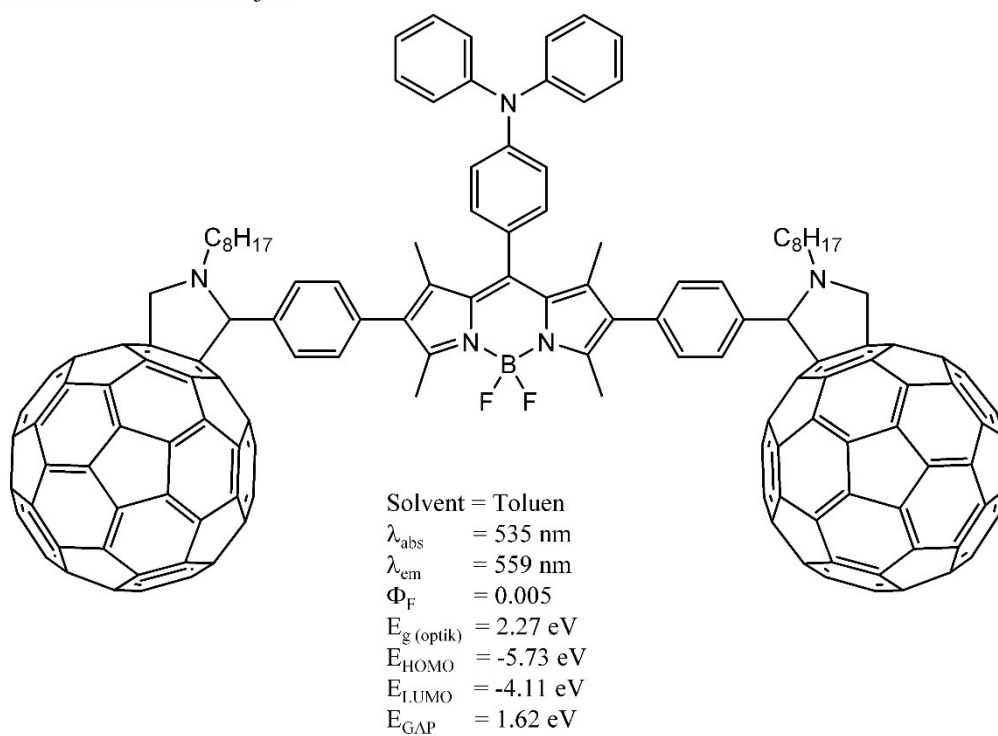
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 586 nm
 λ_{em} = 630 nm
 Φ_{F} = 0.17



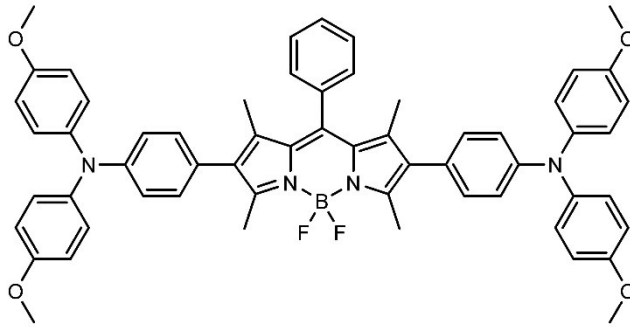
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 568 nm
 λ_{em} = 609 nm
 Φ_{F} = 0.16



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 563 nm
 λ_{em} = 772 nm
 Φ_{F} = 0.001

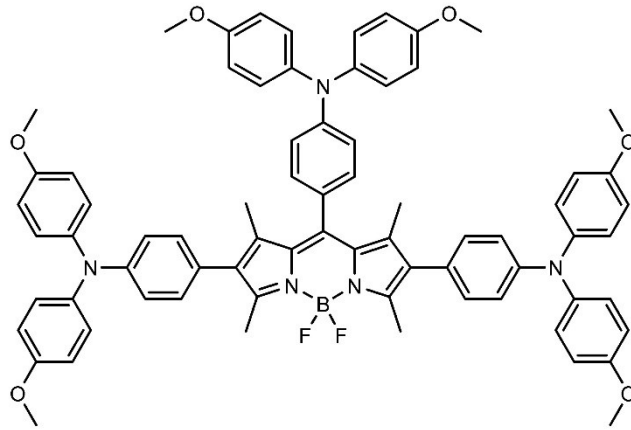


Ortiz, 2019
Konu: Perovskit güneş

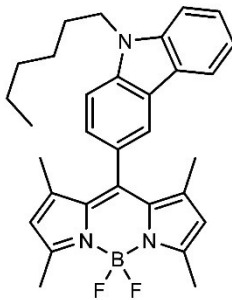


Solvent = THF
 λ_{abs} = 553 nm
 λ_{em} = 636 nm
 Φ_F = 0.001
 E_g (optik) = 2.00 eV
 E_{HOMO} = -5.43 eV
 E_{LUMO} = -3.20 eV
 E_{GAP} = 2.13 eV

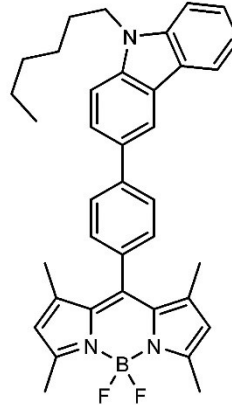
Solvent = THF
 λ_{abs} = 548 nm
 λ_{em} = 633 nm
 Φ_F = 0.004
 E_g (optik) = 2.08 eV
 E_{HOMO} = -5.44 eV
 E_{LUMO} = -3.18 eV
 E_{GAP} = 2.26 eV



Strahan *et al.*, 2019
Konu: Optik özellikler ve yük transferi



Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_F = 0.90



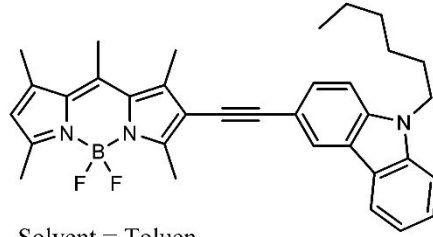
Solvent = Toluene
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_F = 0.50

Strahan *et al.* 2019

Konu: Optik özellikler ve yük transferi



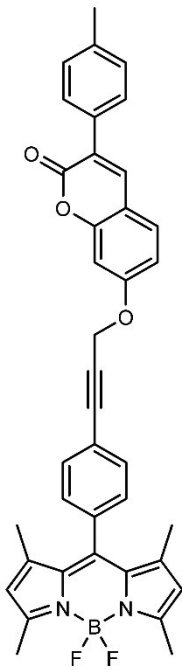
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 500 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_F = 0.95



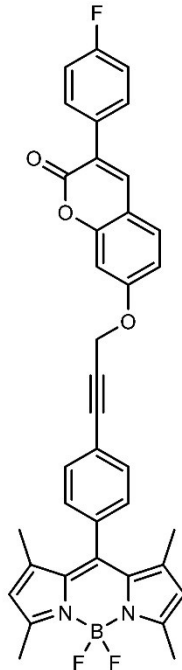
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 531 nm
 λ_{em} = 588 nm
 Φ_F = 0.12

Köksoy *et al.* 2023

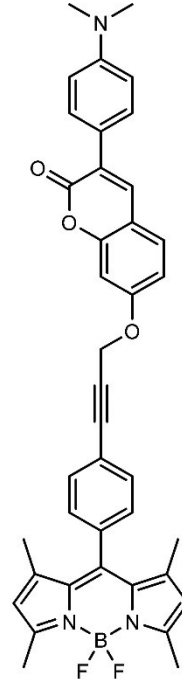
Konu: Fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikler



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_F = 0.55
 τ = 2.31
 E_{HOMO} = -5.63 eV
 E_{LUMO} = -3.62 eV
 E_g = 2.03

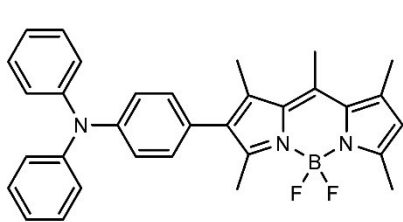


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 511 nm
 Φ_F = 0.54
 τ = 2.29
 E_{HOMO} = -5.57 eV
 E_{LUMO} = -3.53 eV
 E_g = 2.01

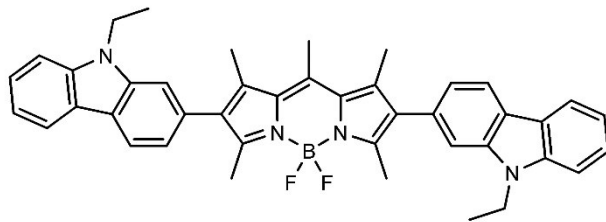


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_F = 0.39
 τ = 2.22
 E_{HOMO} = -5.24 eV
 E_{LUMO} = -3.65 eV
 E_g = 1.59

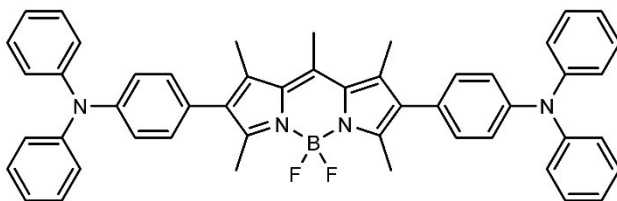
Wanwong *et al.* 2018
 Konu: Optoelektronik özellikler



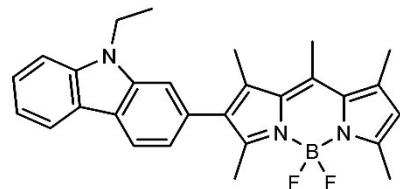
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 512 nm
 λ_{em} = 605 nm
 E_{oks} = +0.39
 E_{HOMO} = -5.03 eV
 E_{LUMO} = -2.98 eV
 E_{GAP} = 2.05 eV



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 531 nm
 λ_{em} = 619 nm
 E_{oks} = +0.37
 E_{HOMO} = -5.06 eV
 E_{LUMO} = -3.06 eV
 E_{GAP} = 2.00 eV

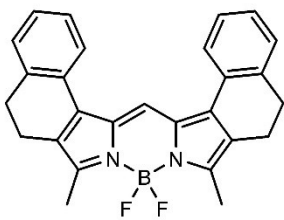


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 537 nm
 λ_{em} = 625 nm
 E_{oks} = +0.23
 E_{HOMO} = -4.92 eV
 E_{LUMO} = -2.94 eV
 E_{GAP} = 1.98 eV

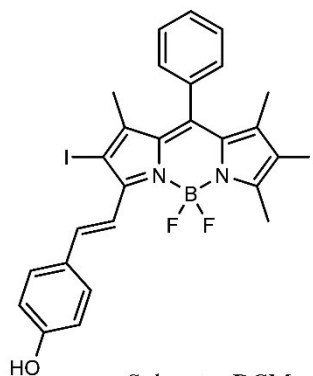


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 511 nm
 λ_{em} = 599 nm
 E_{oks} = +0.45
 E_{HOMO} = -5.13 eV
 E_{LUMO} = -3.05 eV
 E_{GAP} = 2.07 eV

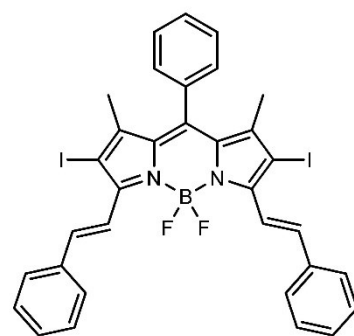
Dong *et al.* 2020
 Konu: Fotofiziksel özellikler



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 564 nm
 λ_{em} = 572 nm
 Φ_{f} = 0.31

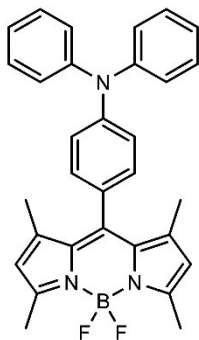


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 593 nm
 λ_{em} = 617 nm
 Φ_{f} = 0.13

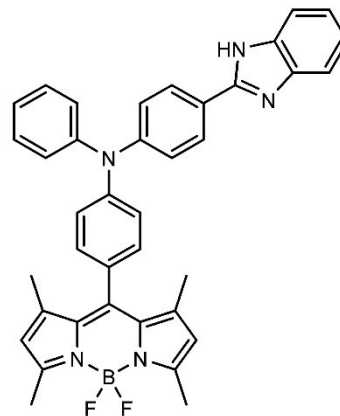


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 638 nm
 λ_{em} = 657 nm
 Φ_{f} = 0.10

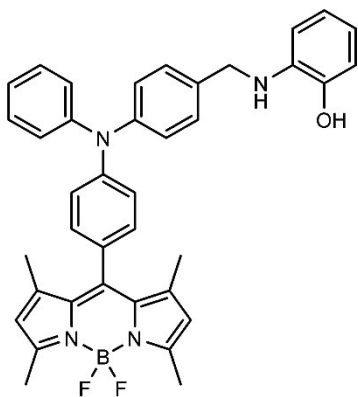
Zhang *et al.* 2016
 Konu: Floresans sensör



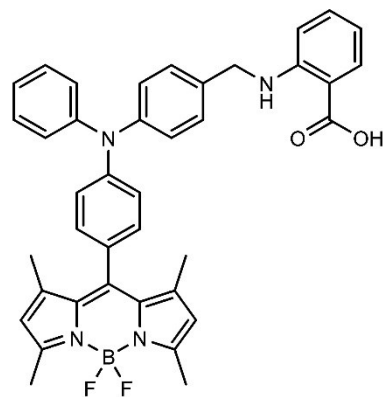
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 517 nm
 Φ_F = 0.54



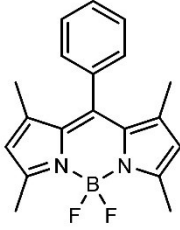
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 520 nm
 Φ_F = 0.55



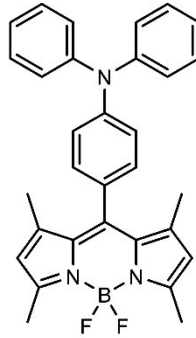
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 519 nm
 Φ_F = 0.61



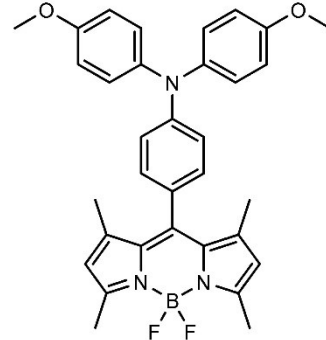
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 520 nm
 Φ_F = 0.59



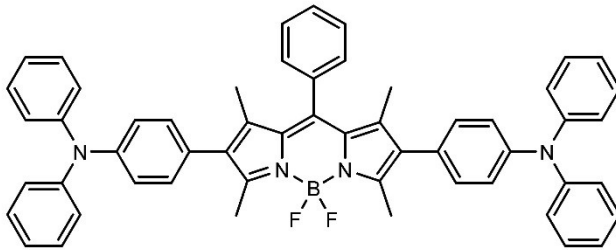
Solvent = THF
 λ_{abs} = 500 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_{F} = 0.72
 $E_{\text{g}}(\text{optik})$ = 2.40 eV
 E_{HOMO} = -6.00 eV
 E_{LUMO} = -3.37 eV
 E_{GAP} = 2.63 eV



Solvent = THF
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 515 nm
 Φ_{F} = 0.017
 $E_{\text{g}}(\text{optik})$ = 2.39 eV
 E_{HOMO} = -5.65 eV
 E_{LUMO} = -3.35 eV
 E_{GAP} = 2.30 eV

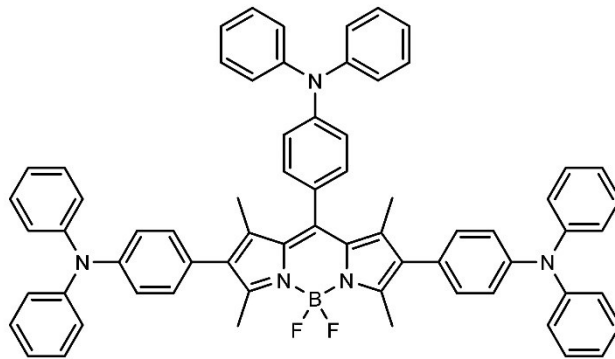


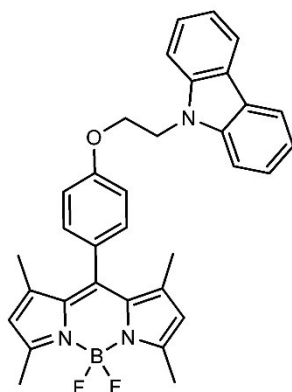
Solvent = THF
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 520 nm
 Φ_{F} = 0.003
 $E_{\text{g}}(\text{optik})$ = 2.39 eV
 E_{HOMO} = -5.54 eV
 E_{LUMO} = -3.20 eV
 E_{GAP} = 2.34 eV



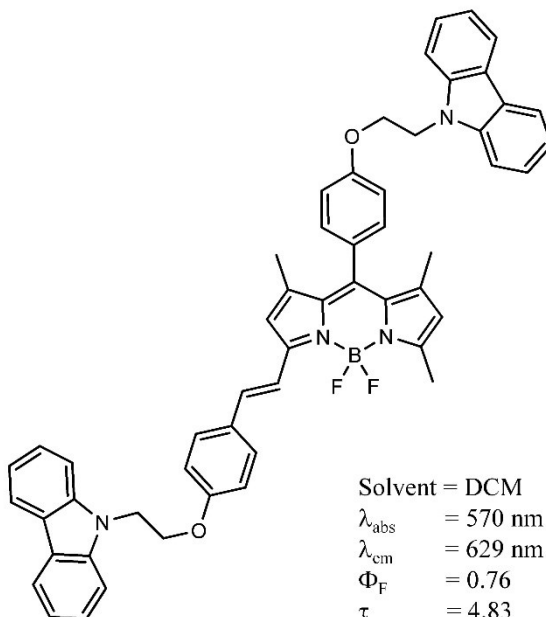
Solvent = THF
 λ_{abs} = 543 nm
 λ_{em} = 616 nm
 Φ_{F} = 0.007
 $E_{\text{g}}(\text{optik})$ = 2.08 eV
 E_{HOMO} = -5.77 eV
 E_{LUMO} = -3.34 eV
 E_{GAP} = 2.43 eV

Solvent = THF
 λ_{abs} = 533 nm
 λ_{em} = 612 nm
 Φ_{F} = 0.005
 $E_{\text{g}}(\text{optik})$ = 2.11 eV
 E_{HOMO} = -5.66 eV
 E_{LUMO} = -3.20 eV
 E_{g} = 2.46 eV

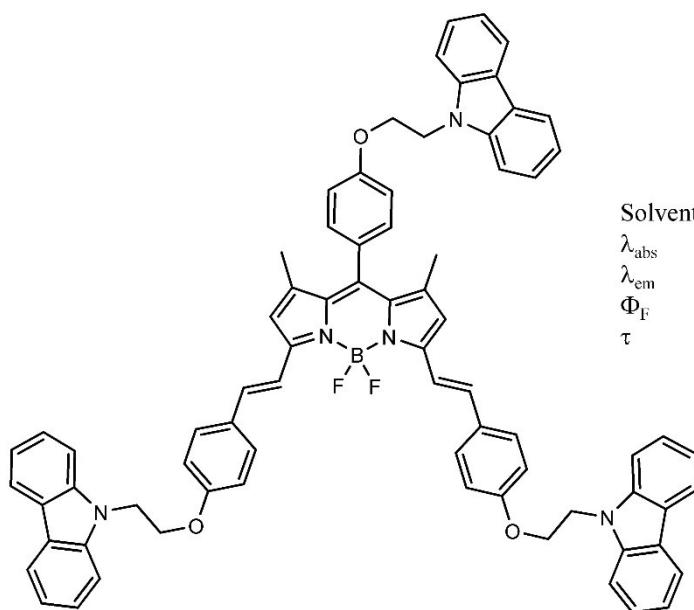




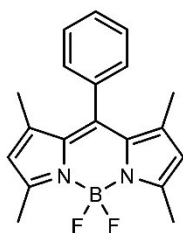
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 544 nm
 Φ_F = 0.42
 τ = 4.08



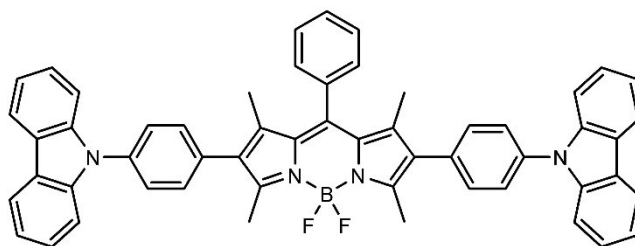
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 570 nm
 λ_{em} = 629 nm
 Φ_F = 0.76
 τ = 4.83



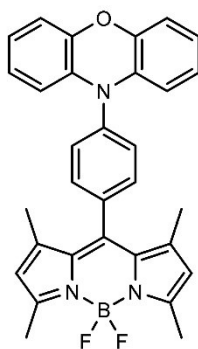
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 641 nm
 λ_{em} = 715 nm
 Φ_F = 0.54
 τ = 3.97



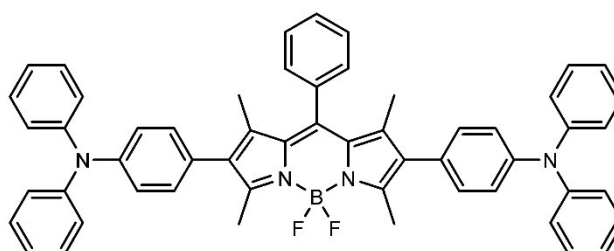
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 516 nm
 Φ_F = 0.90



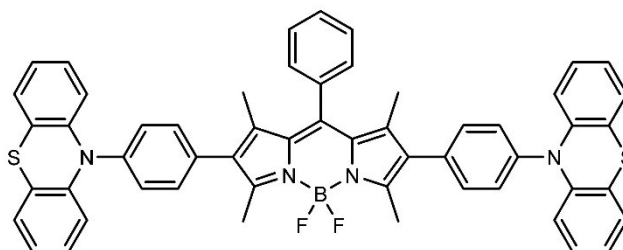
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 534 nm
 λ_{em} = 570 nm
 Φ_F = 0.81



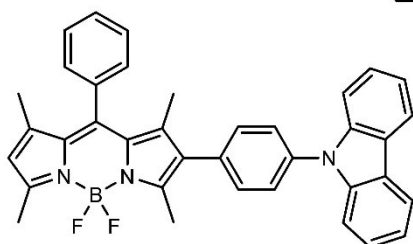
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 505 nm
 λ_{em} = 640 nm
 Φ_F = 0.03



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 548 nm
 λ_{em} = 624 nm
 Φ_F = 0.31

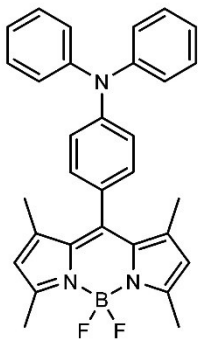


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 532 nm
 λ_{em} = 606 nm
 Φ_F = 0.09

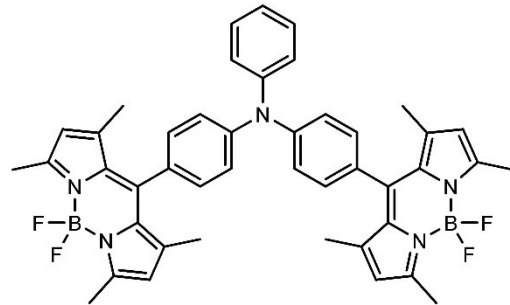


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 518 nm
 λ_{em} = 546 nm
 Φ_F = 0.82

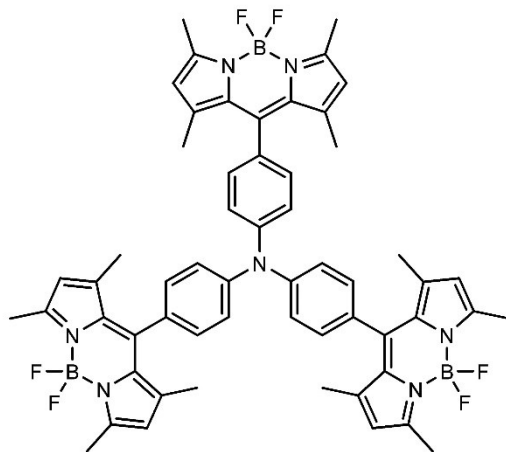
Yang *et al.* 2013
 Konu: Fotofiziksel özellikler



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 516 nm
 Φ_F = 0.931

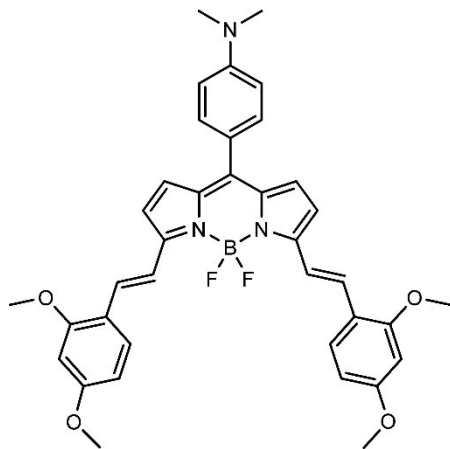


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 519 nm
 Φ_F = 0.946

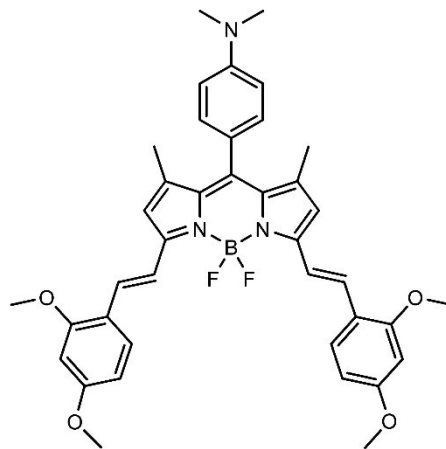


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 519 nm
 Φ_F = 0.954

Hiruta *et al.* 2015
Konu: Floresans sensör

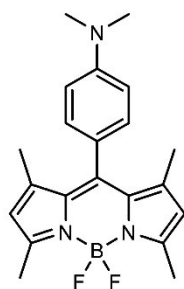


Solvent = THF/Su
 λ_{abs} = 662 nm
 $\lambda_{\text{abs}}^{(+H)}$ = 672 nm
 λ_{em} = 686 nm
 $\lambda_{\text{em}}^{(+H)}$ = 711 nm
 Φ_F = 0.08
 $\Phi_F^{(+H)}$ = 0.21

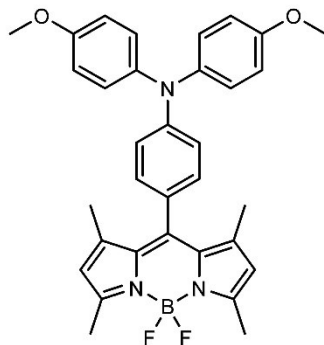


Solvent = THF/Su
 λ_{abs} = 653 nm
 $\lambda_{\text{abs}}^{(+H)}$ = 659 nm
 λ_{em} = 673 nm
 $\lambda_{\text{em}}^{(+H)}$ = 683 nm
 Φ_F = 0.13
 $\Phi_F^{(+H)}$ = 0.30

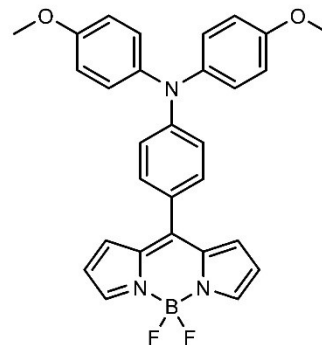
Hou *et al.* 2020
Konu: Optik özellikler



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_F = 0.16
 τ = 4.3

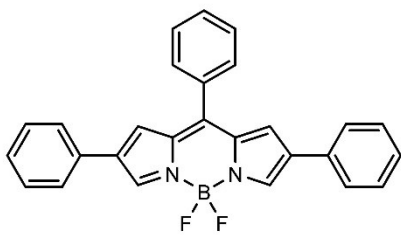


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 504 nm
 λ_{em} = 517; 612 nm
 Φ_F = 0.13
 τ = 6.2

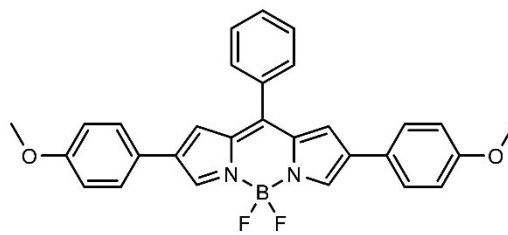


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 498 nm
 λ_{em} = 703 nm
 Φ_F = 0.03
 τ = 4.1

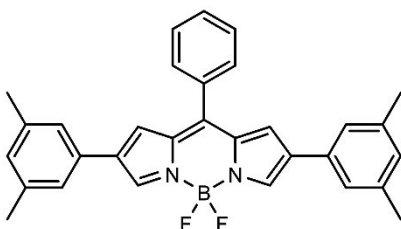
Maleckaitė *et al.* 2021
Konu: Optik özellikler



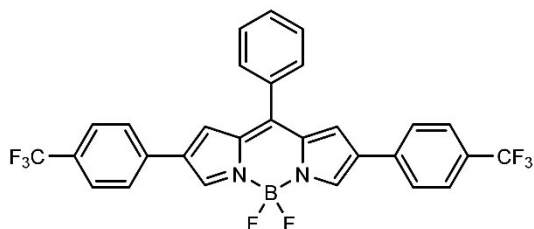
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 590 nm
 λ_{em} = 630 nm
 Φ_{F} = 0.28
 τ = 3.1



Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 625 nm
 λ_{em} = 680 nm
 Φ_{F} = 0.12
 τ = 1.6

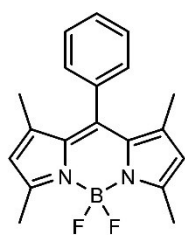


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 530 nm
 λ_{em} = 565 nm
 Φ_{F} = 0.87
 τ = 4.3

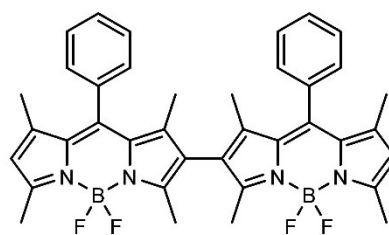


Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 575 nm
 λ_{em} = 610 nm
 Φ_{F} = 0.57
 τ = 4.0

Gao *et al.* 2023
Konu: Optik özellikler



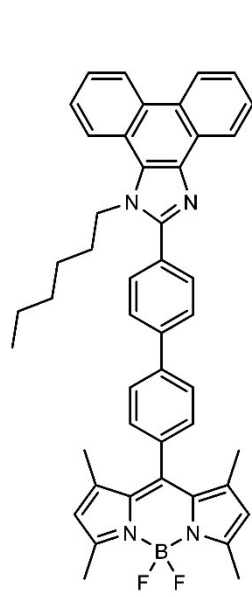
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 517 nm
 Φ_{F} = 0.72
 τ = 3.52



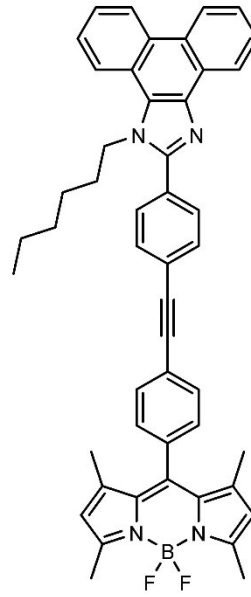
Solvent = Toluen
 λ_{abs} = 536 nm
 λ_{em} = 577 nm
 Φ_{F} = 0.92
 τ = 3.25

Nenavath *et al.* 2023

Konu: Işıklı İndüklenen Enerji ve Elektron Transferi



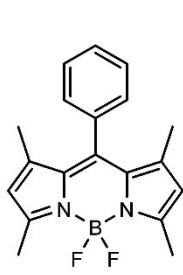
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_F = 0.61



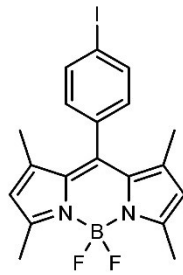
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 502 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_F = 0.53

Bassan *et al.* 2022

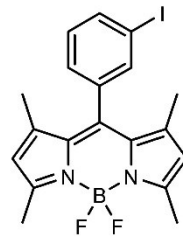
Konu: Optik özellikler



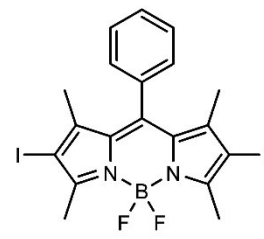
Solvent = DCM
 λ_{abs} = 497 nm
 λ_{em} = 507 nm
 Φ_F = 0.48
 τ = 3.18



Solvent = DCM
 λ_{abs} = 498 nm
 λ_{em} = 514 nm
 Φ_F = 0.45
 τ = 3.30

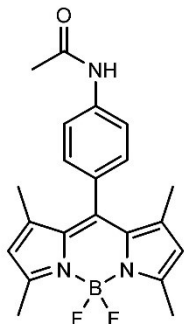


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 503 nm
 λ_{em} = 521 nm
 Φ_F = 0.56
 τ = 5.00

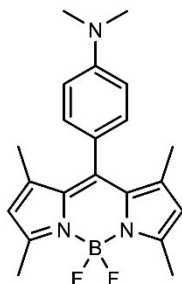


Solvent = DCM
 λ_{abs} = 530 nm
 λ_{em} = 548 nm
 Φ_F = 0.018
 τ = -

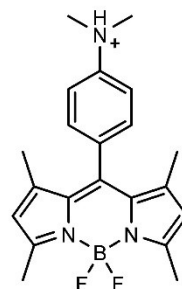
Quan *et al.* 2014
Konu: Fotokatalizör



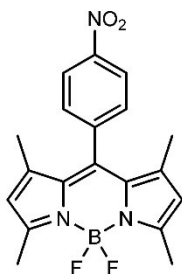
Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 497 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_F = 0.98



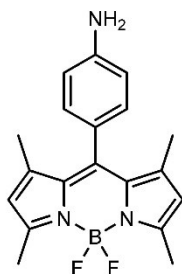
Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 496 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_F = 0.03



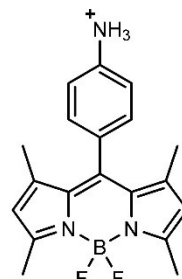
Solvent = Metanol/TFA
 λ_{abs} = 500 nm
 λ_{em} = 518 nm
 Φ_F = 0.76



Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 523 nm
 Φ_F < 0.01

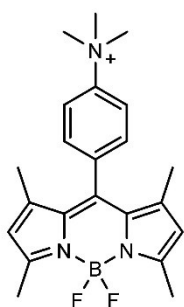


Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 496 nm
 λ_{em} = 512 nm
 Φ_F = 0.01

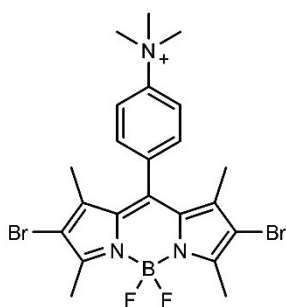


Solvent = Metanol/TFA
 λ_{abs} = 499 nm
 λ_{em} = 5123 nm
 Φ_F = 0.88

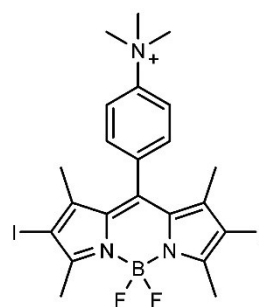
Badon *et al.* 2023
Konu: Fotodinamik terapi



Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 501 nm
 λ_{em} = 513 nm
 Φ_{I_2} = 0.34



Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 526 nm
 λ_{em} = 546 nm
 Φ_{I_2} = 0.06

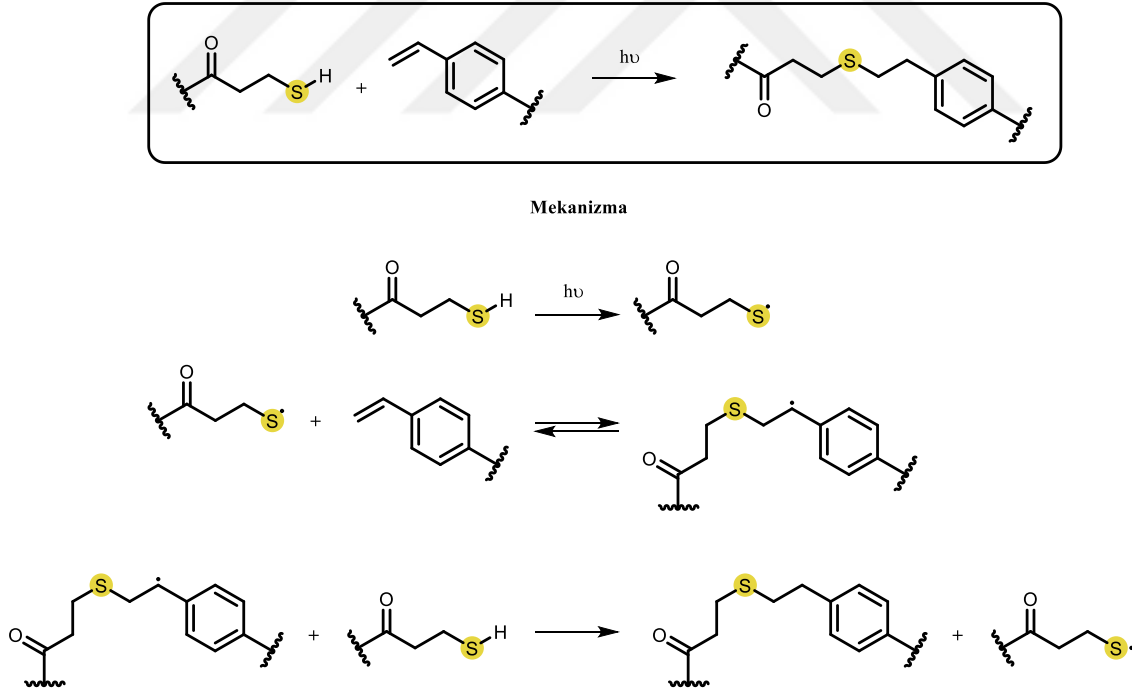


Solvent = Metanol
 λ_{abs} = 536 nm
 λ_{em} = 558 nm
 Φ_{I_2} = 0.01

Tüm bunların yanı sıra BODIPY bileşiklerinin optik-elektronik özelliklerinin üstünlüğü ve uygulama alanlarının genişliği sebebiyle polimer alanında da kullanımı yaygınlaşmıştır.

1.2. Tiyol-en klik reaksiyonu

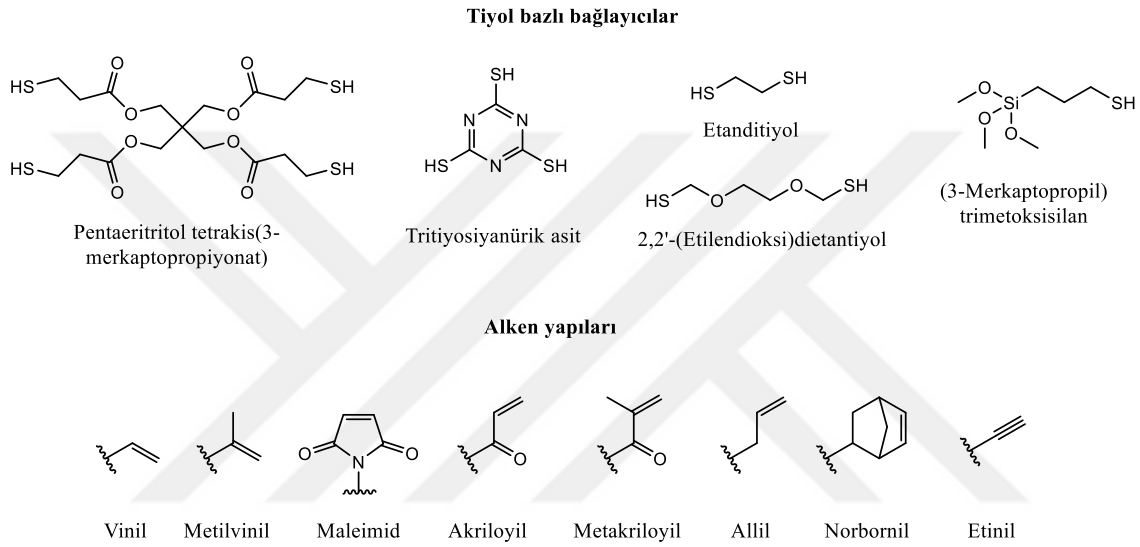
Tiyol-en klik reaksiyonu, Sharpless ve arkadaşları tarafından 2001 yılında keşfedilmiş basit, oldukça verimli, maliyeti düşük ve istenmeyen ürünler oluşturmeyen bir reaksiyon yöntemidir [66]. Tiyol-en klik reaksiyonunda, zayıf kükürt-hidrojen bağı (S–H) içeren tiyol bileşikleri reaktif karbon-karbon çifte/üçlü bağları (C=C / C≡C) içeren alken/alkin bileşikleriyle yüksek verimli reaksiyonlar vermektedir. En yaygın bilinen iki tip tiyol-en reaksiyonu olup birincisi elektronca zengin veya elektronca fakir karbon-karbon çifte bağlarına tiyol-en serbest radikal ilavesi, ikincisi ise elektronca fakir karbon-karbon çifte bağlarına katalizörlü Michael katılmasıdır. Her iki reaksiyon da oldukça verimli olup, ortamdaki suya, oksijene ve ışıığa karşı duyarsızdır. Tiyol-en klik reaksiyonu sonucu kolaylıkla kararlı çapraz bağlı polimer ağları elde edilebilmektedir [67].



Şekil 1.3. Tiyol-en klik reaksiyon mekanizması.

Tiyol-en klik reaksiyonları kontrollü polimerizasyonda, substrat modifikasyonunda, nano yapıları ağların oluşumunda, hidrojel ve biyomalzemelerde, mikro cihaz imalatında, optik

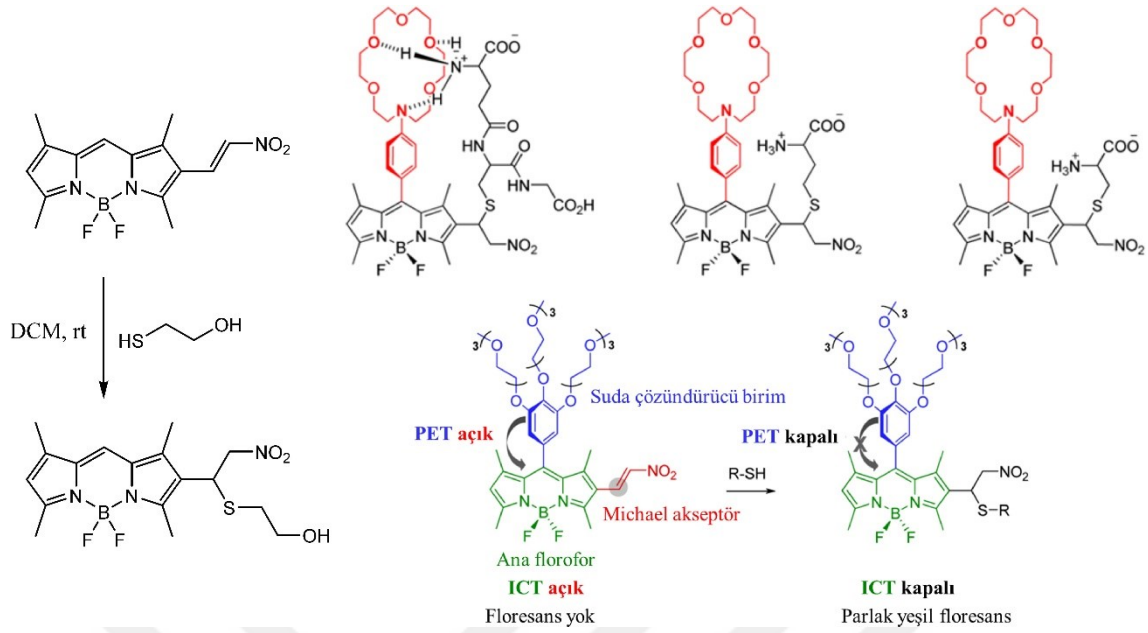
ve elektronik uygulamalarda ve fotolitografi gibi çeşitli uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüzeyde polimerizasyon sürecinde oldukça homojen, %100'e yakın dönüşmüş ve düzlemsel polimerler elde edilmektedir. Normal şartlarda tiyol-en klik reaksiyonlarında radikal oluşturmak amacıyla reaksiyon başlatıcılar (BAPO: Fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoyil)fosfin oksit, AIBN: Azobisisobutironitril, BPO: Benzoyil peroksit) veya UV ışık kullanılmaktadır. Fakat bazı yumuşak koşullarda yalnızca UV ışık radikal oluşumunu tek başına tetiklemekte ve başlatıcıların kullanılmaması, yan ürün oluşumunu engellemektedir [68].



Şekil 1.4. Tiyol-en klik reaksiyonun kullanılan bazı tiyol ve alken yapıları.

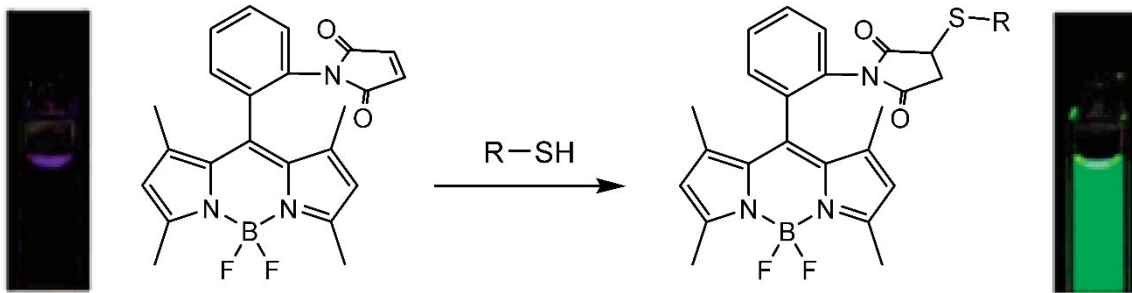
Literatürde birçok tiyol-en klik reaksiyonu yapılmış olmakla birlikte tiyol-en klik reaksiyonuyla ilgili bazı çalışmalar örnek olarak aşağıda verilmiştir.

Işık ve arkadaşları, tiyol probu nitroetenil-BODIPY bileşikleri sentezlemiş ve floresans özelliklerini incelemişlerdir. Bu reaksiyonda radikalik tiyol-en klik reaksiyonu yerine tiyol bazlı Michael katılma reaksiyonu kullanmışlardır [69, 70].



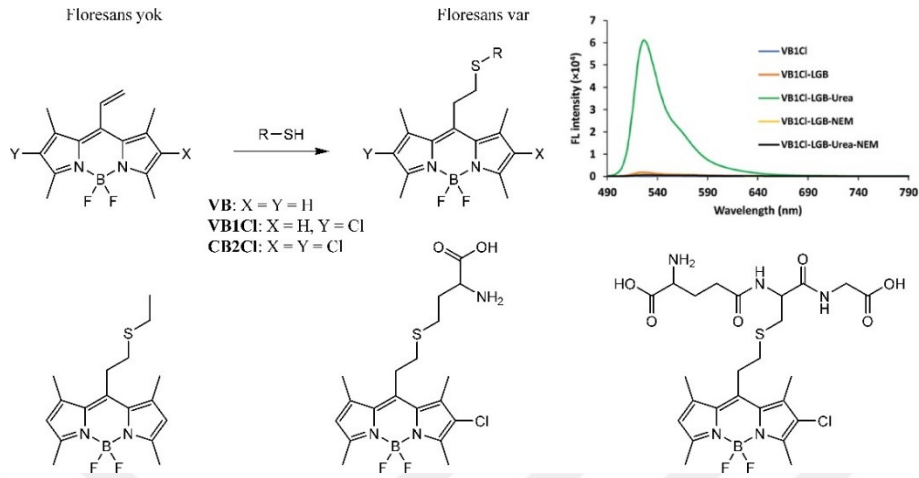
Şekil 1.5. Işık ve arkadaşları tarafından tiyol-enклик reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyol probu nitroetenil-BODIPY bileşikler.

Matsumoto ve arkadaşları, BODIPY'nin mezo pozisyonundaki fenil halkasına orto kısımdan maleimid bağlı BODIPY sentezlemişlerdir. Meta ve para maleimid türevlerine kıyasla bu BODIPY türevinin emisyonu yoktur. Dolayısıyla tiyol bazlı bileşenlere karşı floresans probu olarak test edilmiş ve tiyol-enклик reaksiyonu sonrası yüksek şiddette emisyon elde etmişlerdir [71].



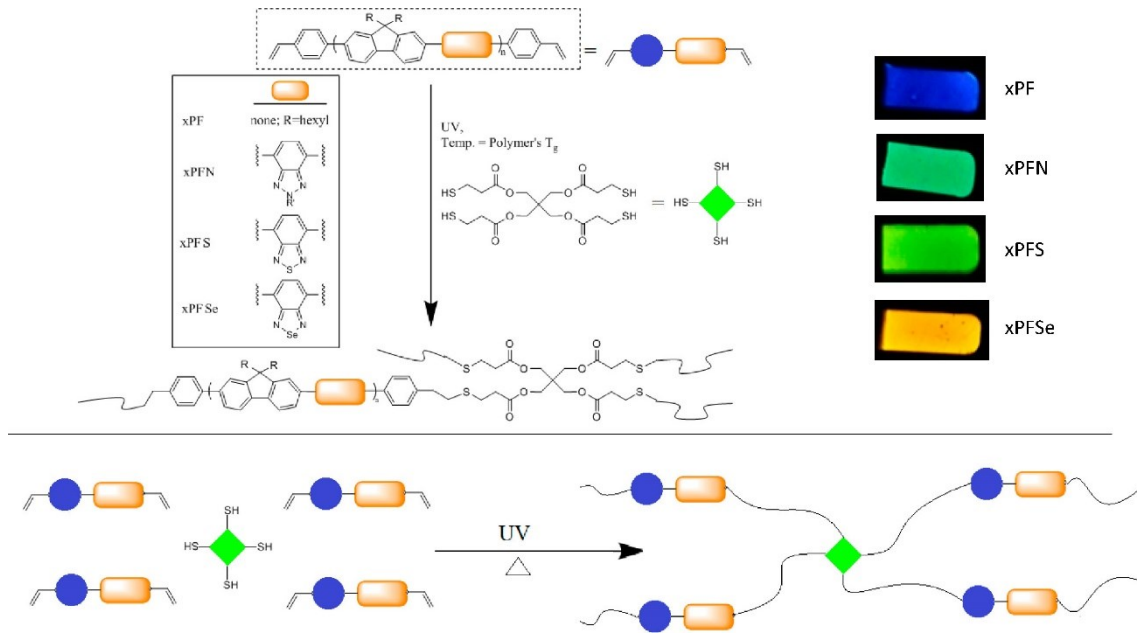
Şekil 1.6. Işık ve arkadaşları tarafından tiyol-enклик reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyol probu maleimid-BODIPY bileşiği.

Mu ve arkadaşları tiyol probu olarak mezo pozisyonundan vinil grubu içeren BODIPY bileşiklerini sentezlemiş ve proteinler için sensör özelliklerini test etmişlerdir [72].



Şekil 1.7. Mu ve arkadaşları tarafından tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak sentezlenen tiyol probu vinil-BODIPY bileşiği.

Baycan-Koyuncu ve arkadaşları tiyol-en klik reaksiyonuyla Polimer LED (PLED) cihazlarda kullanılabilir florofor çapraz bağlı polimerler elde etmişlerdir. Donör-akseptör homopolimer sentezlemek amacıyla distiren uçlu polifloren ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenmiş ve ITO cam yüzeyinde PEDOT:PSS ile optoelektronik cihaz yapılarak PLED özellikleri incelenmiştir [73].



Şekil 1.8. Baycan-Koyuncu ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezledikleri çapraz bağlı polimer ve PLED uygulaması.

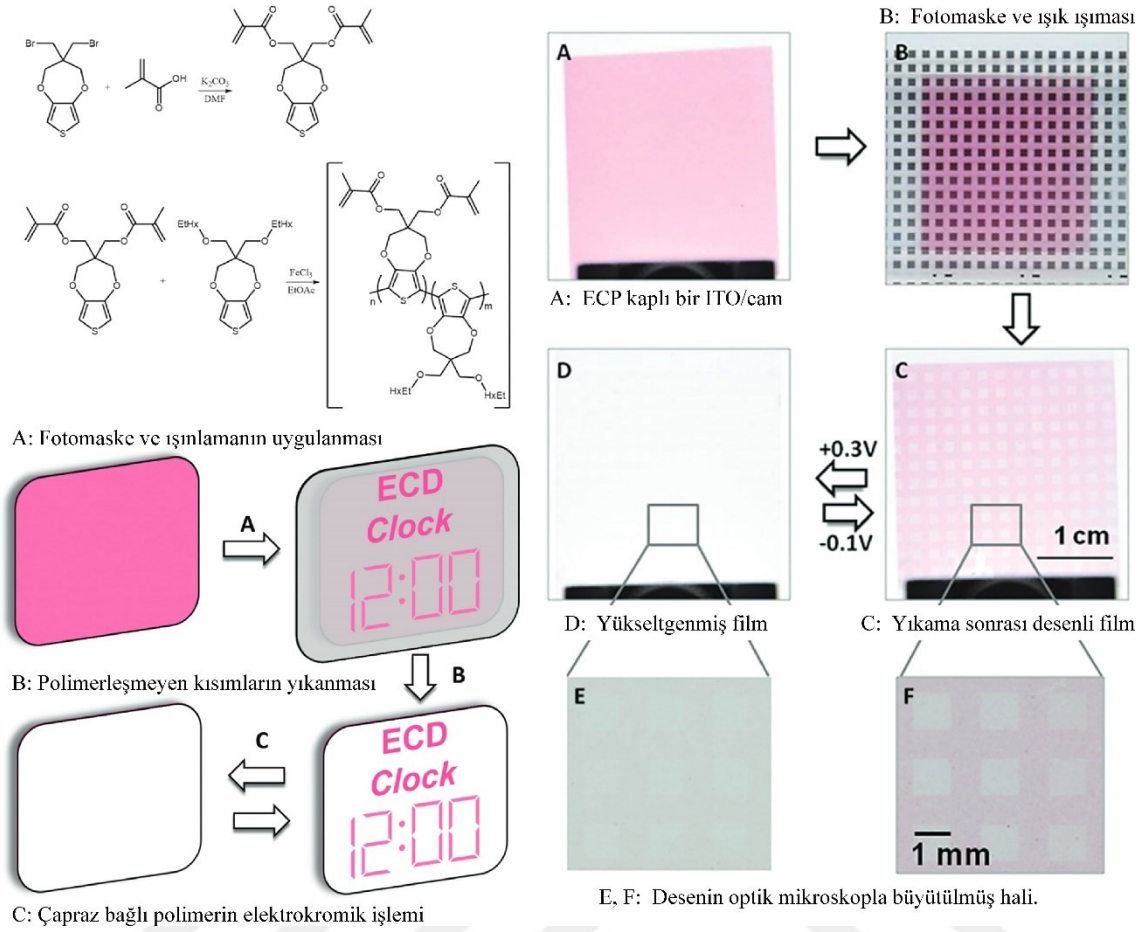
Sonuç olarak tiyol-en klik reaksiyonu hem monomer hem de polimer alanında oldukça kullanışlı, kontrollü ve verimli bir reaksiyondur. Yaygın kullanımı ile literatürde birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya da devam edecektir.

1.3. Fotodesenleme

Fotodesenleme, bir ışığa veya reaksiyona duyarlı malzemenin uygun dalga boyunda bir ışıkla yüzeye istenen düzeyde desenlendiği kimyasal bir işlemdir. Fotodesenleme, hacimli ölçeklerde olabildiği gibi, nano veya mikro ölçekte (mikrofabrikasyon veya nanofabrikasyon alanı) de desenler oluşturmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Fotodesenleme tekniğinde bir maske ve bir ışığa duyarlı malzeme kullanılır ve genelde bu ışığa duyarlı malzemeler yüzeyde polimerleşmeye uygun bileşiklerdir. Yüzeyde polimerleşme, maskenin boşluklarından ışığın geçmesi sonucu ışığa duyarlı monomerin yüzeyde polimerleşip yapışmasıyla oluşur. Işığın ulaşmadığı yerlerde reaksiyon gerçekleşmez ve böylelikle maskedeki desen çözünmez bir şekilde yüzeye geçmiş olur.

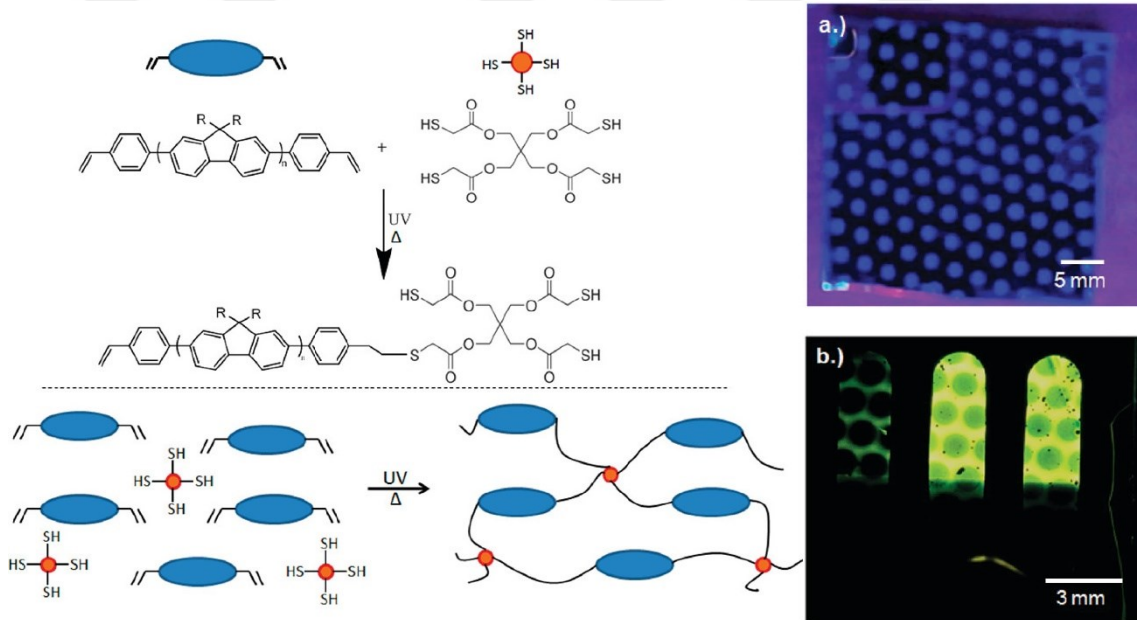
Fotodesenleme tekniği mikroelettronik [74-76], biyomedikal mühendisliği [77-79], malzeme bilimi [80-84], OLED [85-89], sensör [90-92], optoelettronik cihaz [93-98] uygulamalarında kullanılan yaygın bir metottur. Aşağıda bazı öne çıkan çalışmalar özetlenmiştir.

Jensen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada metakrilat fonksiyonlu propilendioksitiyofen (ProDOT) polimerlerinin üzerine 1mm²'lik maske kullanarak yüzeyde foto etkili desenleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan tekniğin özellikle tabelalar konusunda oldukça kullanışlı olabileceği vurgulanmıştır [93].



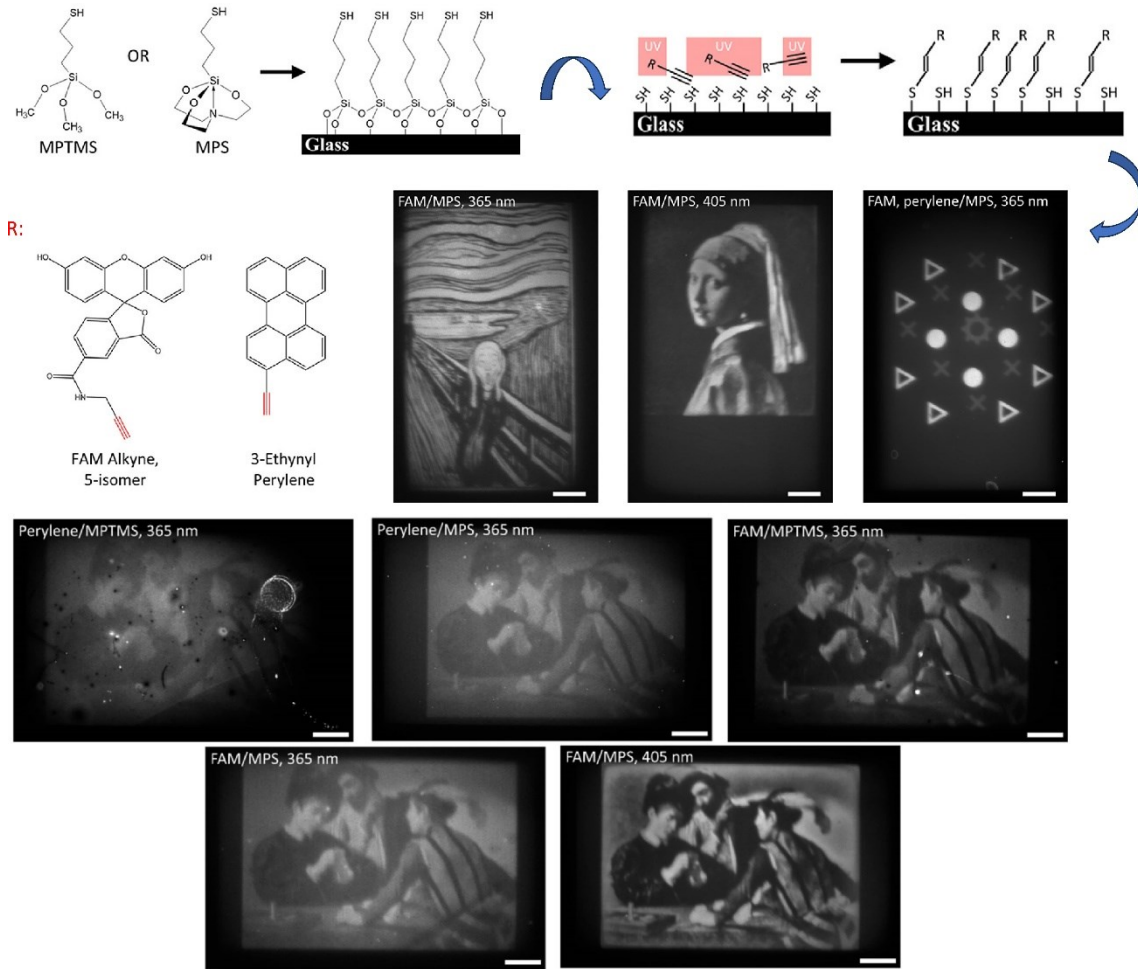
Şekil 1.9. Metakrilat fonksiyonlu propilendioksitiyofen (ProDOT) polimerlerinin film yüzeyinde fotodesenleme çalışması ve tabela uygulama simülasyonu.

Davis ve arkadaşları tiyol-en klik reaksiyonunu 4-feniletlenil uç gruplarına sahip polifloren ince filmlerini çapraz bağlamak için kullanmışlardır. Çapraz bağlanma reaksiyonu, ılıman şartlarda ve UV ışık altında basit ve kolay bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile tiyol-en klik kimyasının diğer çapraz bağlama yöntemlerine göre, yüksek sıcaklık gereksiniminin olmaması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması gibi avantajları ortaya konulmuş ve elde edilen çapraz bağlı filmlerin polimerik ışık yayan diyotların yapımı için tamamıyla uygun olduğu, çapraz bağlanmamış polimer filmleri ile kıyaslama yapılarak gösterilmiştir. Aynı zamanda çapraz bağlı polimer filmlerden elde edilen PLED cihazlara fotomaskeleme işlemi de yapılmış ve tiyol-en kimyasının fotomaskeleme için de kullanılabileceği söylenmiştir [99].



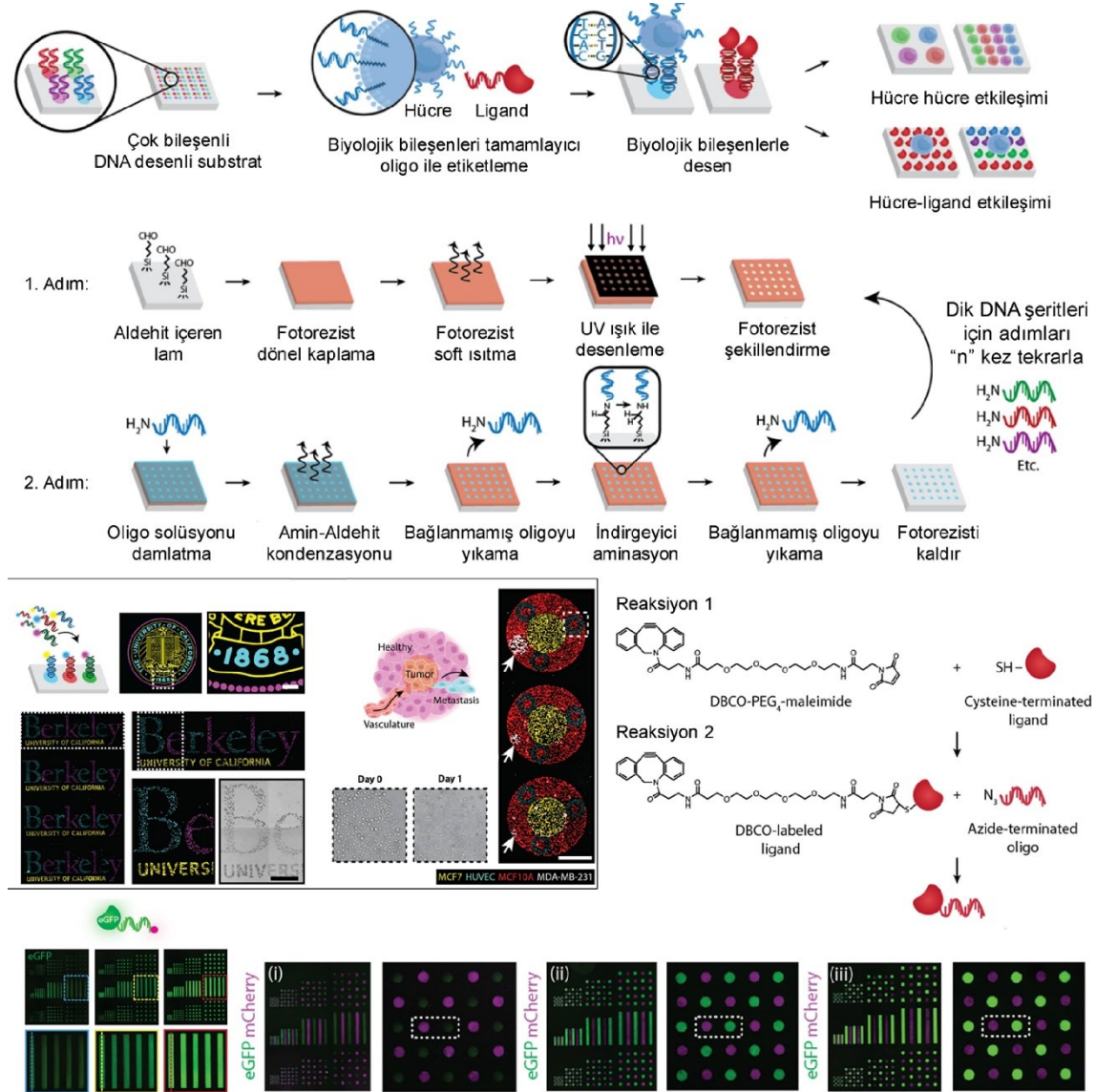
Şekil 1.10. Davis ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezledikleri çapraz bağlı polimer ve fotodesenleme işlemi.

Mitmoen ve Kedem, tiyol-enклик reaksiyonunu kullanarak maskesiz fotodesenleme tekniğini uygulamışlar ve neredeyse kusursuz desenli ince filmler elde etmişlerdir. Süreçte maske kullanılmaması dolayısıyla heterojen alan oluşumu engellenmiş ve geniş uygulanabilirlik, düşük kusur oranı ve hızlı prototip oluşturma kombinasyonu, çok çeşitli mikro desenli uygulamalar için kullanılabilecek moleküler yüzey modelleme adına güçlü bir teknik ortaya çıkarmıştır. Fotodesenleme için tiyol uçlu trimetoksisilan bileşiklerini yüzeye kaplamışlar ve alkin uçlu sübstüentlerle yüzeyi fonksiyonelleştirmişlerdir.



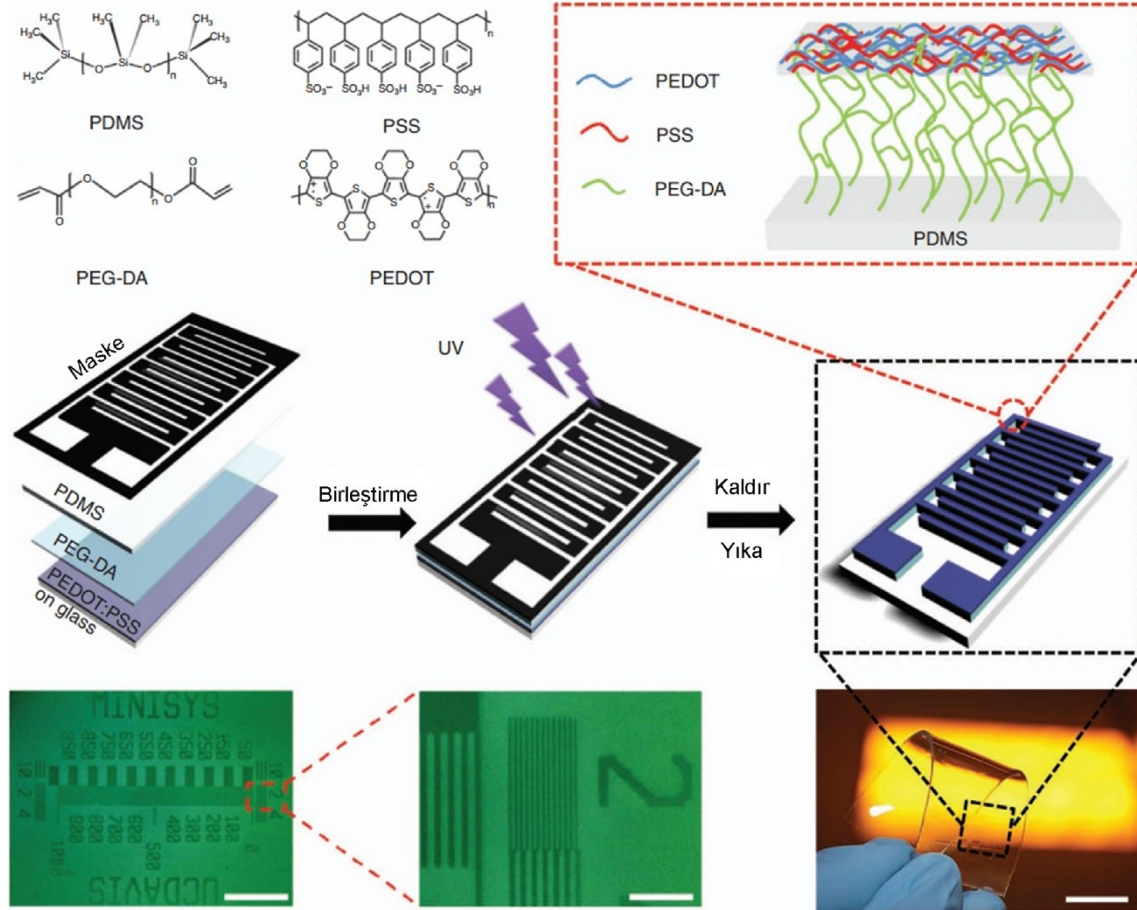
Şekil 1.11. Mitmoen ve arkadaşları tarafından tiyol-enклик reaksiyonu kullanılarak elde edilmiş yüksek çözünürlüklü desenli ince filmler.

Scheideler ve arkadaşları, DNA'yı yüzeyde fotodesenleme yöntemiyle kaplamış ve hücre veya ligand gibi biyolojik bileşenlerin yüzeyde yönlendirilmelerini izlemişlerdir. Aynı zamanda bu süreçte sisteine sahip olan bileşenler ile tiyol-en klik reaksiyonunu da uygulamışlardır [78].



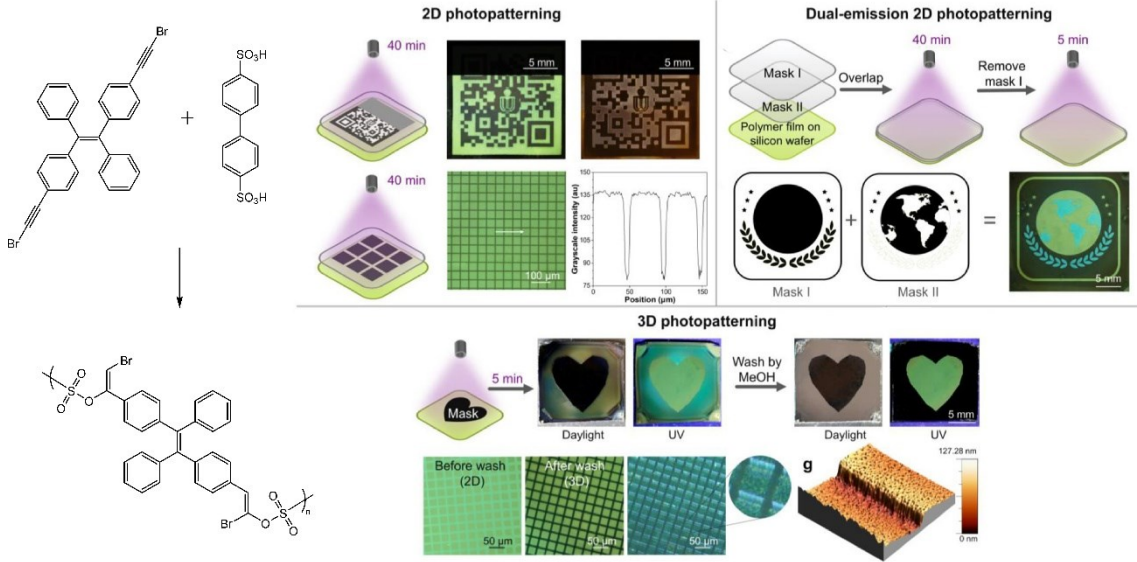
Şekil 1.12. Scheideler ve arkadaşları tarafından biyolojik amaçlı elde edilmiş DNA bazlı desenli ince filmler ve hücre-ligand etkileşimleri.

Zhu ve arkadaşları, PEDOT:PSS'in nem kaynaklı bozunmasını engellemek amacıyla ince film yüzeyinde polietilen glikol (PEG) kullanarak desenli ince filmler elde etmişlerdir. Elde edilen desenli PEDOT:PSS/PEG hibrit yapısı oldukça iyi nem ve litografik çözünürlük özellikleri sergilemiştir [77].



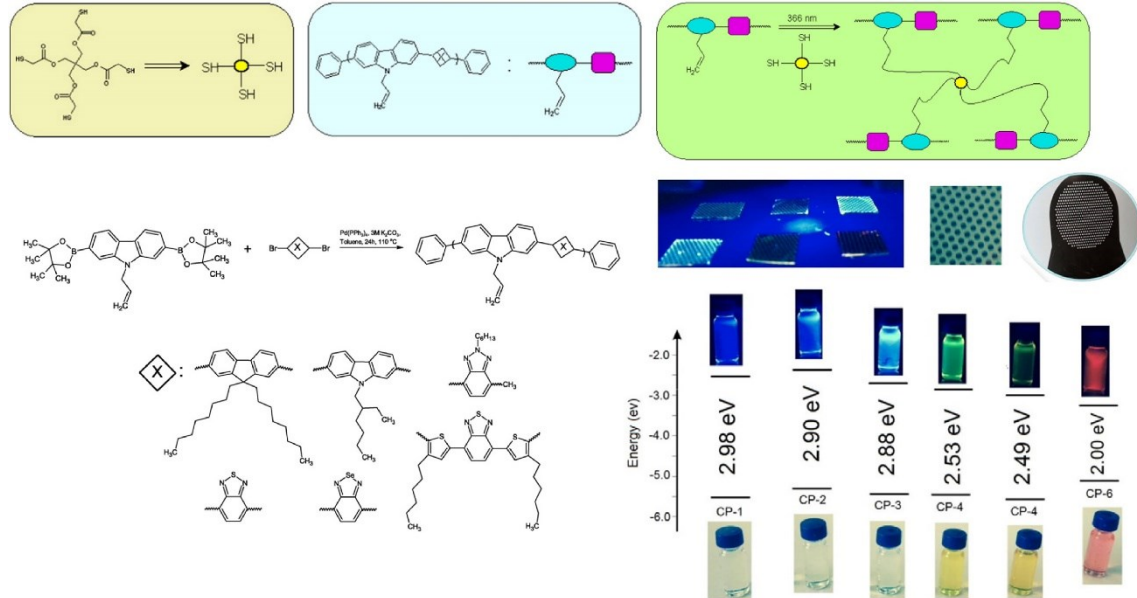
Şekil 1.13. Zhu ve arkadaşları tarafından PEDOT:PSS neme karşı kararlılığını artırmak amacıyla elde ettikleri hibrit desenli ince filmler.

Liu ve arkadaşları, tetrafeniletilen (TPE) köprülü dihalojen ve sülfonat gruplarını fotopolimerizasyonda kullanarak UV ışıyla iki boyutlu ve üç boyutlu fotodesenleme gerçekleştirmişlerdir [100].



Şekil 1.14. Liu ve arkadaşları tarafından sülfonatların fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen iki ve üç boyutlu desenli ince filmler.

Doyranlı ve arkadaşları tarafından tiyol-enклик reaksiyonuyla karbazol bazlı polimer networkler sentezlenmiş ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir [101].

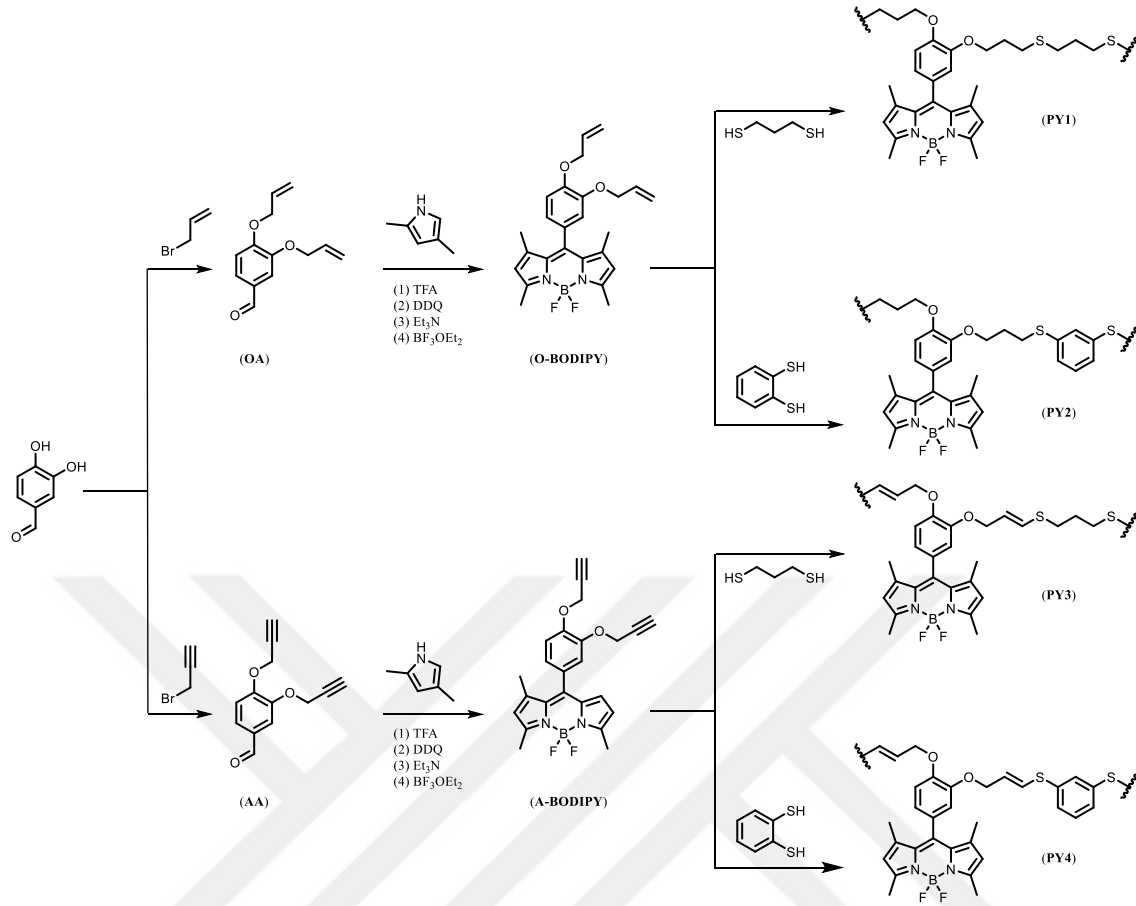


Şekil 1.15. Doyranlı ve arkadaşlarının tiyol-enклик reaksiyonuyla elde ettikleri çapraz bağlı karbazol polimerleri ve ölçüm sonuçları.

Sonuç olarak fotodesenleme, çeşitli endüstrilerde ve araştırma alanlarında kullanılan modern bir tekniktir. Yüksek teknolojinin gelişimiyle beraber akıllı malzemelere talebin hızla artması, fotodesenleme gibi düşük maliyetli ve basit yöntemlerin yaygın şekilde kullanılmaya devam edeceğini ortaya koymaktadır.

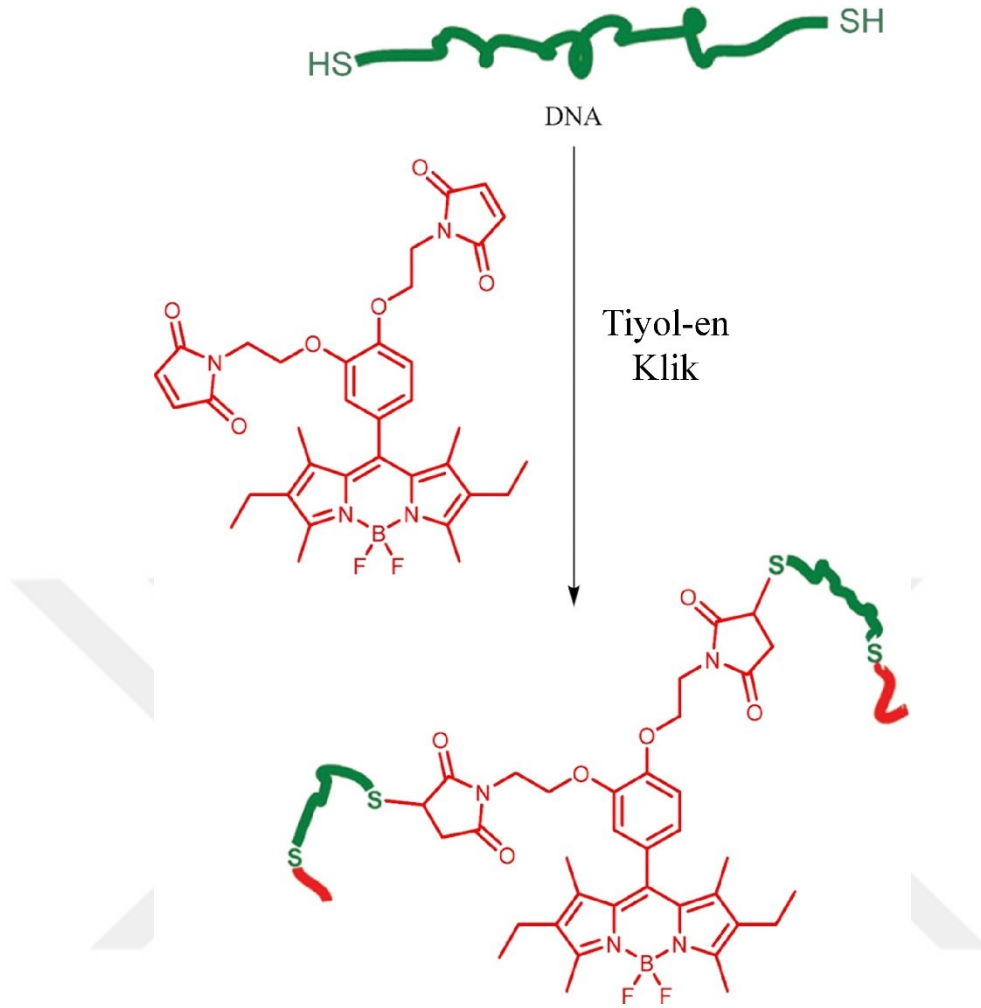
1.4. Tez çalışmasının literatürdeki yeri

BODIPY monomerlerinin yanı sıra tekrarlanan üniteye BODIPY iskelet yapısına sahip polimerler de literatürde mevcuttur [102-104]. Çok yönlü optik ve elektrokimyasal özelliklere sahip BODIPY bileşiklerinin polimer yapısına entegrasyonu, organik elektronik cihazlarda yarı iletken olarak kullanımlarına olanak sağlamıştır. Konjuge polimerlerin dar band boşluğu, düşük redoks potansiyeli, emisyon ve absorpsiyonu kızılötesi bölgeye kaydırma gibi avantajlarından bahsedilse de konjuge olmayan BODIPY polimerlerinde kolaylıkla fotolüminesans ayarlamaları yapılabilmektedir [103]. Xiao ve arkadaşları tiyol-en klik reaksiyonu yoluyla termal stabiliteye sahip floresan BODIPY-polimer problrı sentezlemiştir. 1,3-Propaneditiyol ve 1,2-benzenditiyol bağlayıcıları kullanarak sentezledikleri BODIPY polimerlerinin floresans kuantum verimlerinin de oldukça yüksek olduğunu sağlamışlardır. Sentezledikleri BODIPY polimerlerini FT-IR, GPC, SEM, TGA/DSC, UV/Floresans ve XPS gibi spektroskopik analizlerle karakterize etmişlerdir. Çalışmada genel çerçevede, enerji transferi mekanizmasından yararlanılarak bir sensör elde edilmiştir. Yüksek floresans şiddetine ve kuantum verimine sahip BODIPY polimerleri (PY1-PY4) demir metali (Fe^{3+}) için iyi bir belirleyici prob olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, sert zincirli polimerlerin esnek olanlara göre daha yüksek floresans kuantum verimi ve daha iyi termal kararlılık sergilediklerini belirterek polimerik yapıların monomerlerine göre spektrofotometrik çalışmalarda daha avantajlı olduğunu ileri sürmüşlerdir [105].



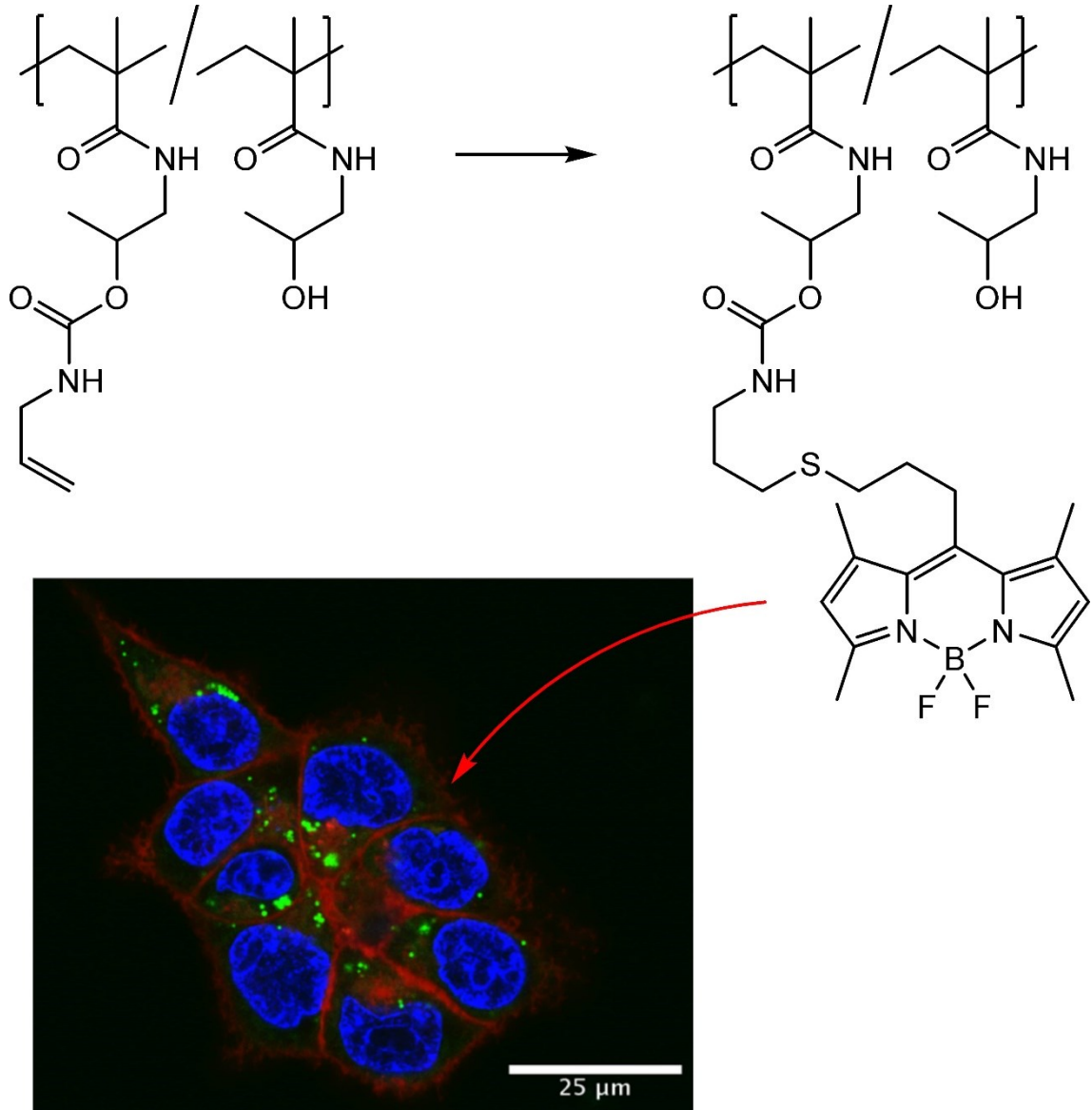
Şekil 1.16. Xiao ve arkadaşlarının tiyol-enклик reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması.

Paiphansiri ve arkadaşları, glutatyon ile parçalanabilen bir kabuğa sahip DNA tabanlı nano taşıyıcılar sentezlemişlerdir. Nanokapsül yapısına tiyol-enклик reaksiyonuyla eklenmiş floresans dimaleimid BODIPY boyasının emisyonu, nano kapsül parçalanmamışken sönümlenmektedir. Glutatyon ile etkileştikten sonra bozulmuş olan kapsüllerin parçaları dimaleimid BODIPY sayesinde floresan hale gelmektedir. Burada dimaleimid BODIPY bileşiği, biyolojik bir sensör olarak kullanılmaktadır [106].



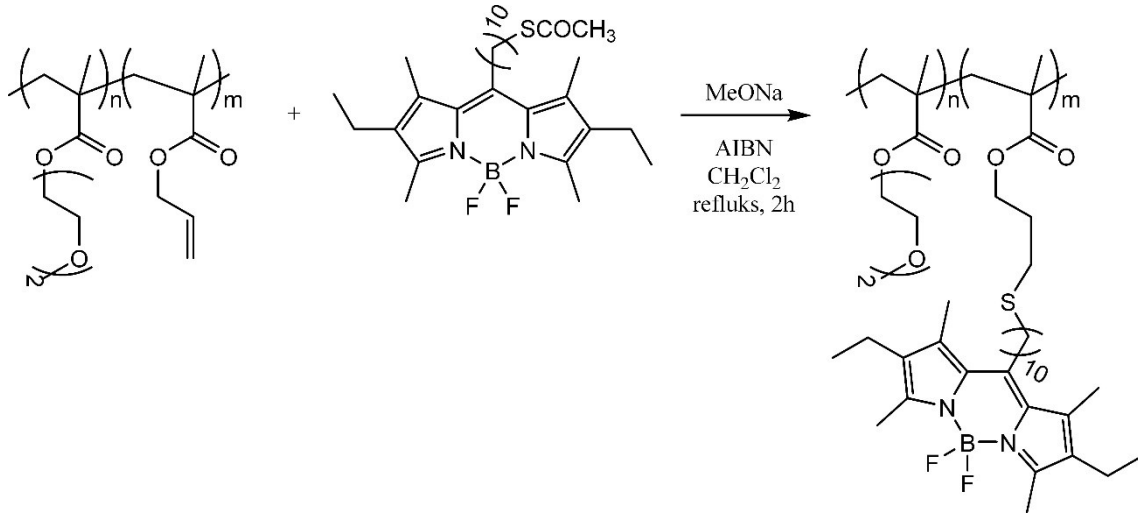
Şekil 1.17. Paiphansiri ve arkadaşlarının tiyol-en klık reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması.

Francini ve arkadaşları, biyolojik uygulamalar için umut vadeden çok fonksiyonlu poli[*N*-(2-hidroksipropil)metakrilamit] kopolimerleri sentezlemişler ve HCT 116 (kolorektal karsinom) hücre hattına karşı hücre etiketleme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Allil grubu içeren polimerine tiyol-en klık reaksiyonu aracılığıyla tiyol grubu içeren BODIPY bileşiği ilave edilmiştir. Alamar Blue assay ile ölçülen hücre metabolik aktivitesi, 25–600 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon aralığında BODIPY polimerinden etkilenmemiştir. Aynı hücre hattıyla yapılan hücre içi nüfuz deneyleri, BODIPY polimerinin (100 $\mu\text{g/mL}$) konfokal mikroskopisinde net görselleştirme olanağı sağlayan BODIPY kısmı ile kolayca uyum sağladığını göstermiştir [107].



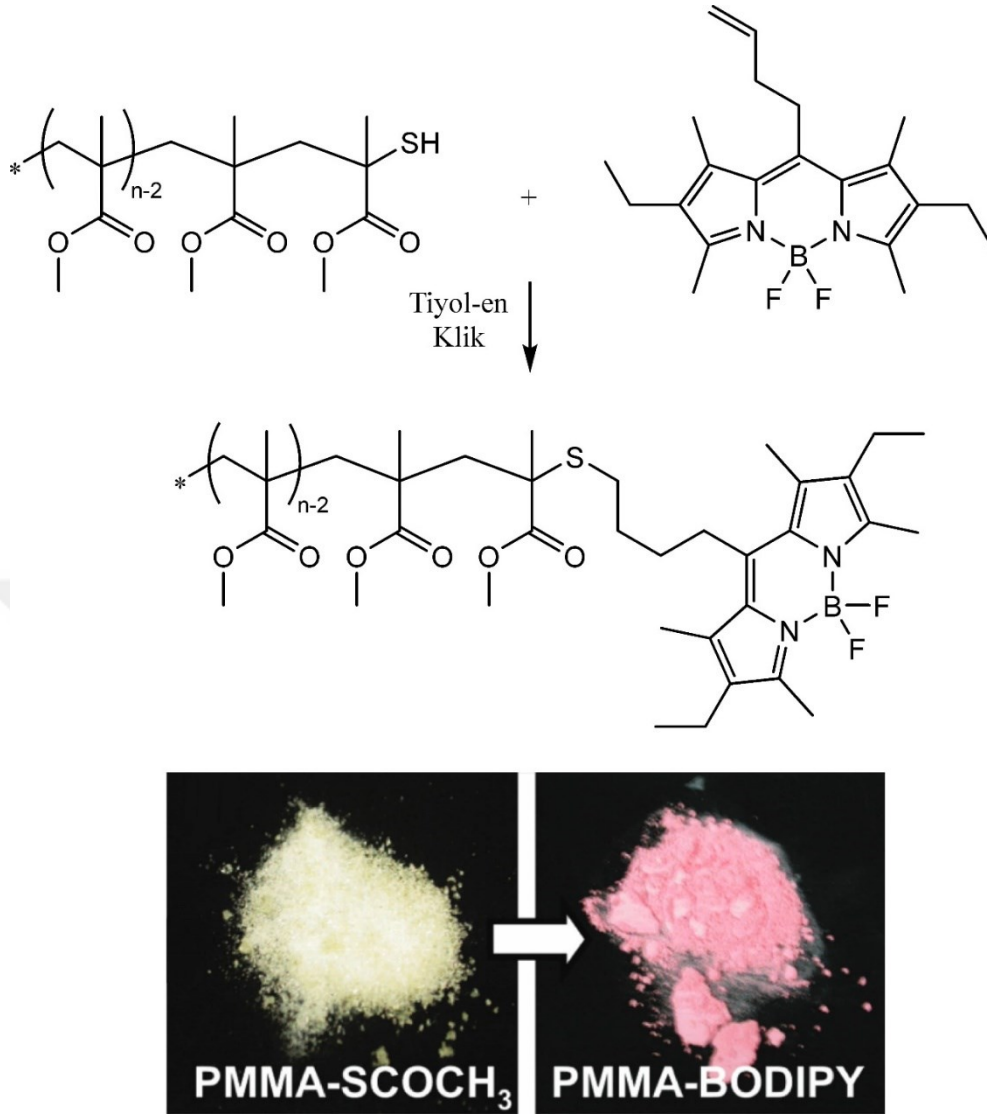
Şekil 1.18. Francini ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY polimerlerinin sentez şeması (yeşil noktalar BODIPY polimeridir).

Liras ve arkadaşları, terminal allil grupları ile işlevselleştirilmiş ısıya duyarlı kopolimerler sentezlemişler ve florofofor BODIPY ile tiyol-en klik reaksiyonunu kullanarak fonksiyonelleştirmişlerdir. Florofofor BODIPY bileşiğinin kopolimer yapısına dahil olmasıyla fotofiziksel özellikleri değişmemiş, absorbans ve emisyon değerleri aynı kalmıştır. BODIPY grubu, kopolimerin termal davranışını değiştirmemiştir [108].



Şekil 1.19. Liras ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği π -konjuge olmayan BODIPY kopolimerinin sentez şeması.

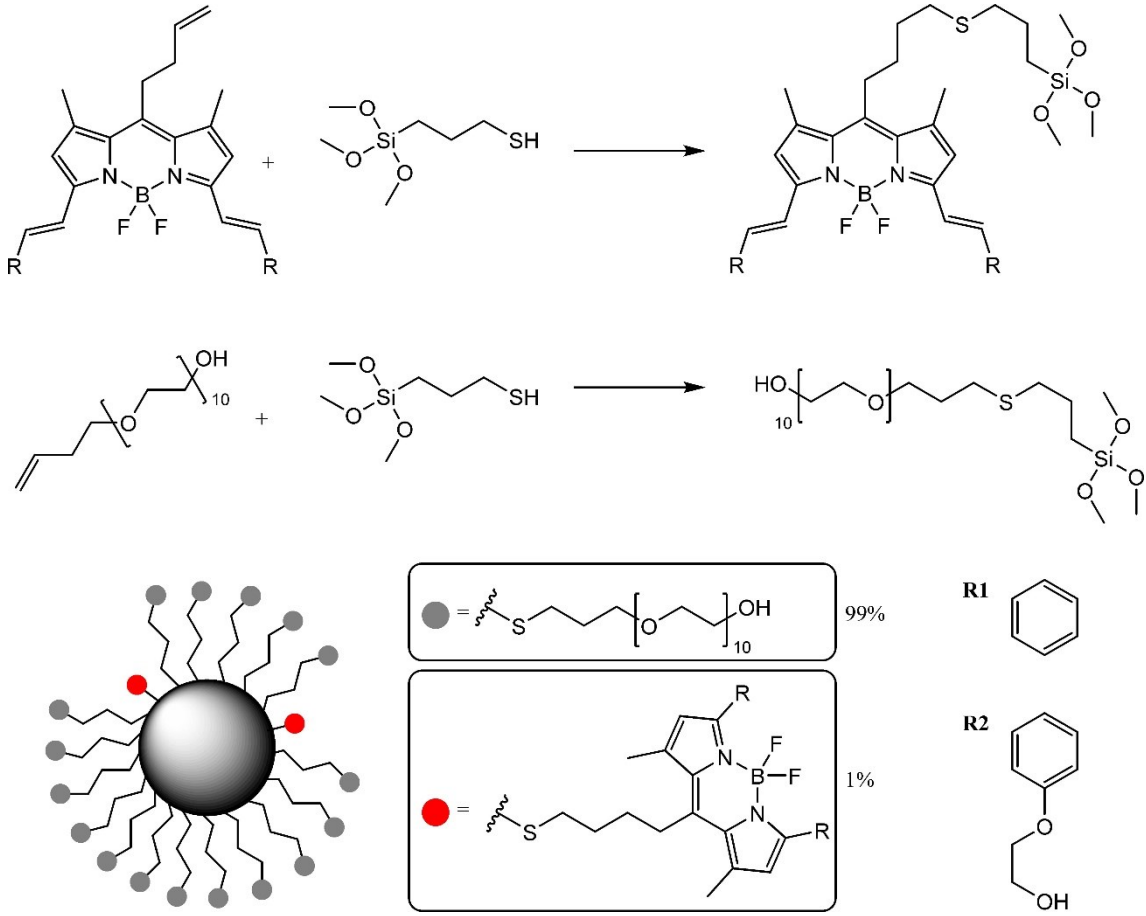
Yine Liras ve arkadaşları, Atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla hazırladıkları polimerlerin terminal halojen gruplarını, kimyasal modifikasyonlarla tiyol fonksiyonel grubuna dönüştürmüşlerdir. Daha sonra allilik BODIPY bileşiği ile tiyol-en klik reaksiyonu aracılığıyla fonksiyonlandırmışlardır. BODIPY'lerin polimer zincirine bağlanma oranını, BODIPY boyasının kuvvetli absorpsiyon ve emisyon katsayıları ile oranlayarak karakterize etmişlerdir [109].



Şekil 1.20. Liras ve arkadaşlarının allilik BODIPY monomeri ile tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak sentezlediği BODIPY polimerinin sentez şeması.

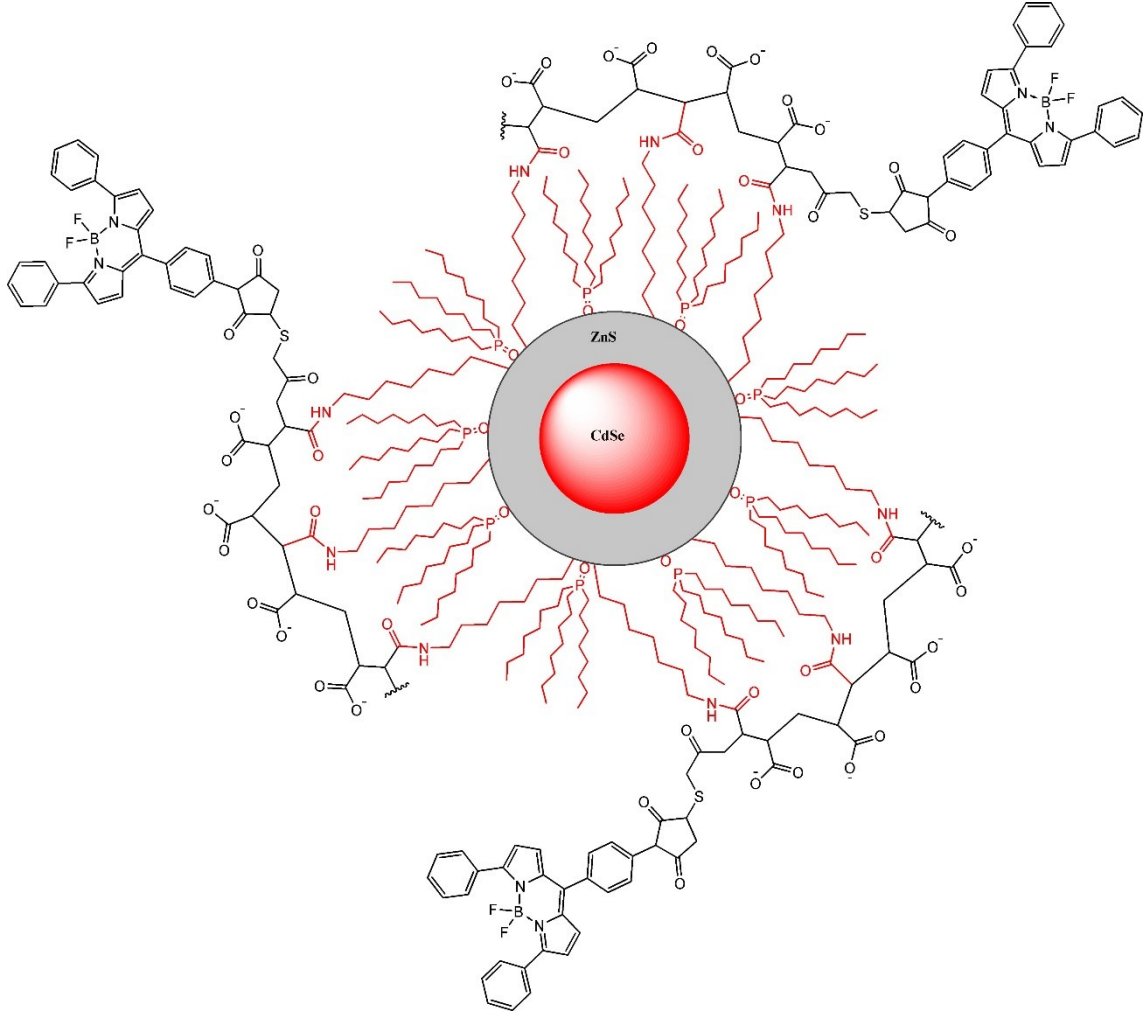
Harris ve arkadaşları, monodispers demir oksit nanopartikülleri sentezlemişler ve bu çok modlu nanopartikülleri tiyol-en klik reaksiyonuyla BODIPY türevi ile işlevsellendirmişlerdir. Elde edilen BODIPY-demir oksit nanopartiküllerinin manyetik rezonans ve optik görüntülemeye kontrast maddesi olabilme özelliklerini incelemişlerdir. BODIPY florofor grubu, nanopartikül yapısına ilave edildiği zaman iki fotonlu floresansta önemli artış gözlemlemişlerdir. BODIPY-demir oksit nanopartikül görüntüleme ajanı, sıçan tümörü ve insan yumurtalık kanseri hücreleri üzerinde yapılan hücre canlılığı çalışmalarında test edilen konsantrasyonların hiçbirinde önemli bir sitotoksosite sergilememiştir. Daha yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında

sitotoksosite sergilemeye başlamışlardır. Tüm bu sonuçlar BODIPY-nanopartiküllerinin çok modlu görüntüleme potansiyellerini ortaya koymuştur [110].



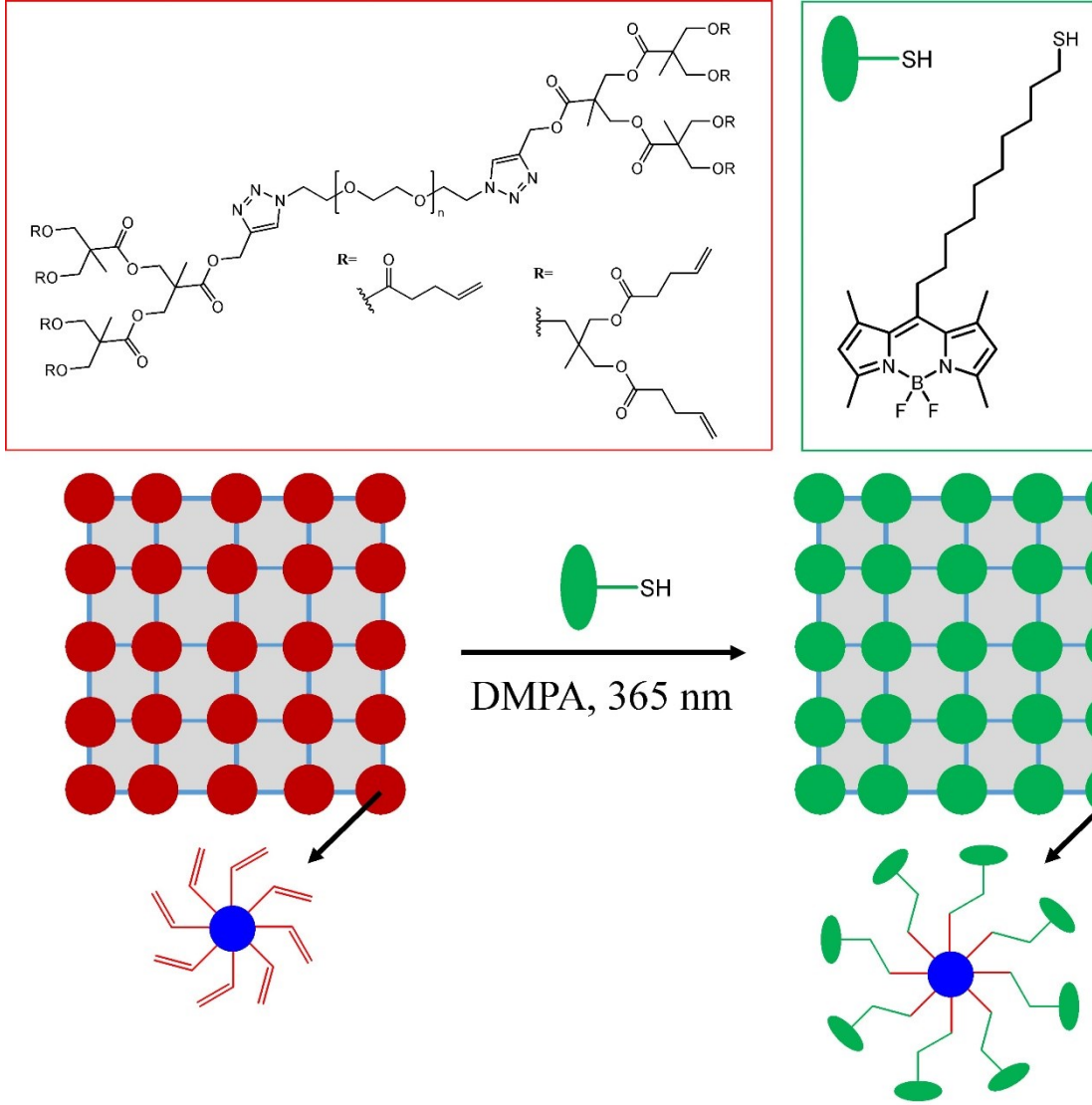
Şekil 1.21. Harris ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu yoluyla BODIPY içeren monodispers demir oksit nanopartiküllerinin sentez şeması.

Chen ve arkadaşları, tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu ile oktilamin ile modifiye edilmiş poliakrilik asit polimeri sentezlemişlerdir. Daha sonra bu poliakrilik asit polimeri, CdSe/ZnS nano parçacıklarıyla enkapsülasyon yapılmış ve uç kısımda bulunan tiyol grubu, maleimid içeren BODIPY ile tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak modifiye edilmiştir. Elde edilen BODIPY modifiyeli nano parçacıkları, hem hidrofilik hem de hidrofobik yani amfifilik özellik göstermektedir. Su içerisinde nano parçacıktan BODIPY boyasına Förster Rezonans enerji transferi (FRET) gözlemlenmiştir [111].

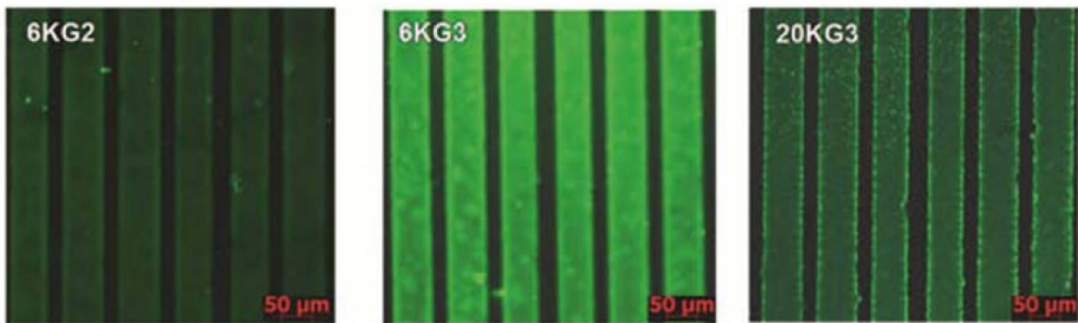


Şekil 1.22. Chen ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonu ile elde edilmiş maleimid-BODIPY içeren amfifilik CdSe/ZnS nano parçacığı.

Kaga ve arkadaşları, dendron-polimer konjugatlarından hidrojeller sentezlemiş ve tiyol-en klik reaksiyonu kullanarak işlevselleştirmişlerdir. Uç alken gruplu ve kalıplarla mikro düzeyde desenlenen şeffaf hidrojel, tiyol içeren BODIPY ile tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak kaplanmıştır [112].



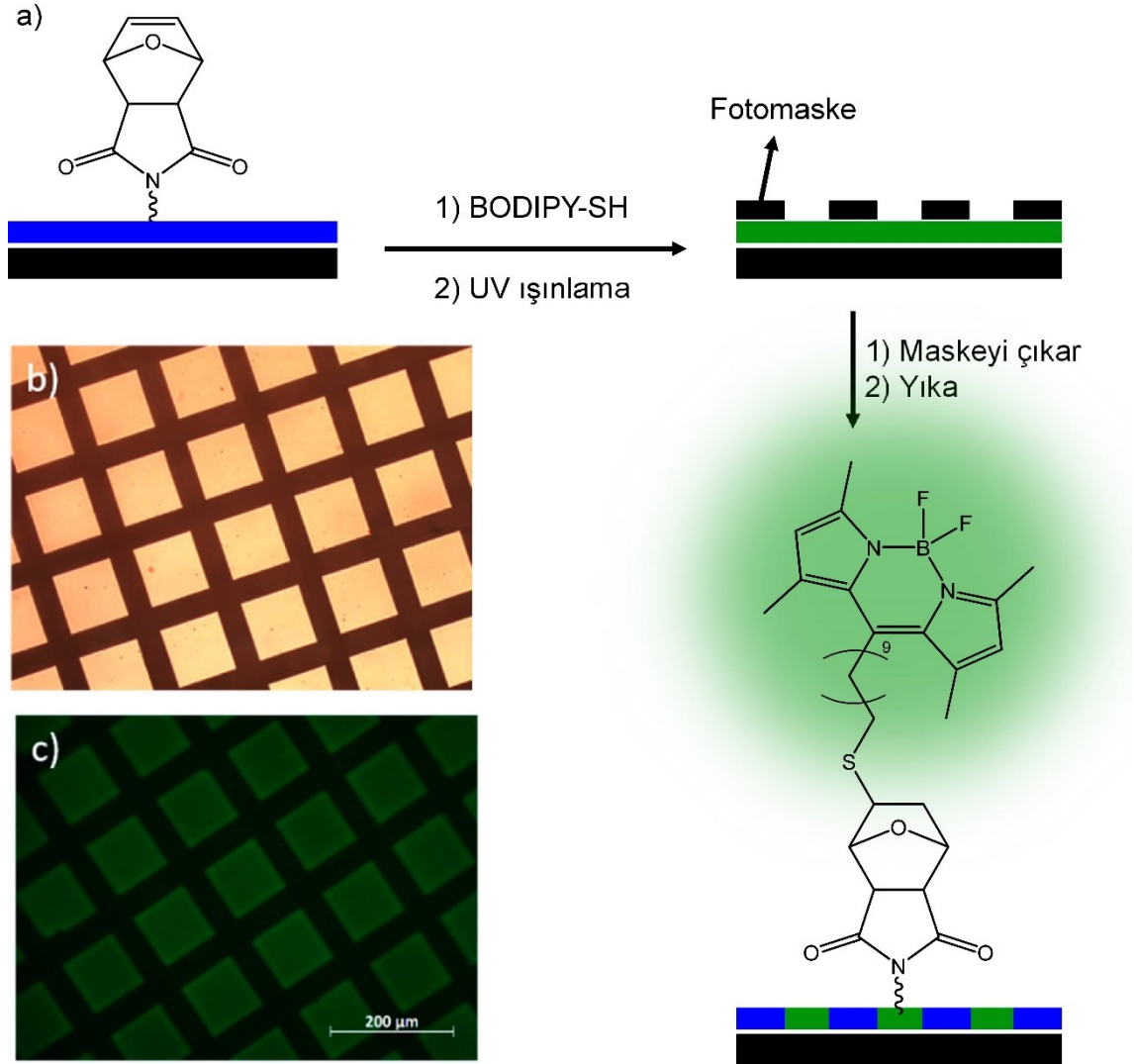
Elde edilen BODIPY-hidrojen desenli filmleri



Şekil 1.23. Kaga ve arkadaşlarının tiyol-en klik reaksiyonuyla elde edilmiş BODIPY içeren mikrodeseşli hidrojel­leri ve sentez şeması.

Gevrek ve arkadaşları, titanyum yüzey üzerinde hidrojel­ler sentezlemişler ve maleimid gruplarıyla fonksiyonlandırmışlardır. Daha sonra tiyol-en klik reaksiyonunu kullanarak

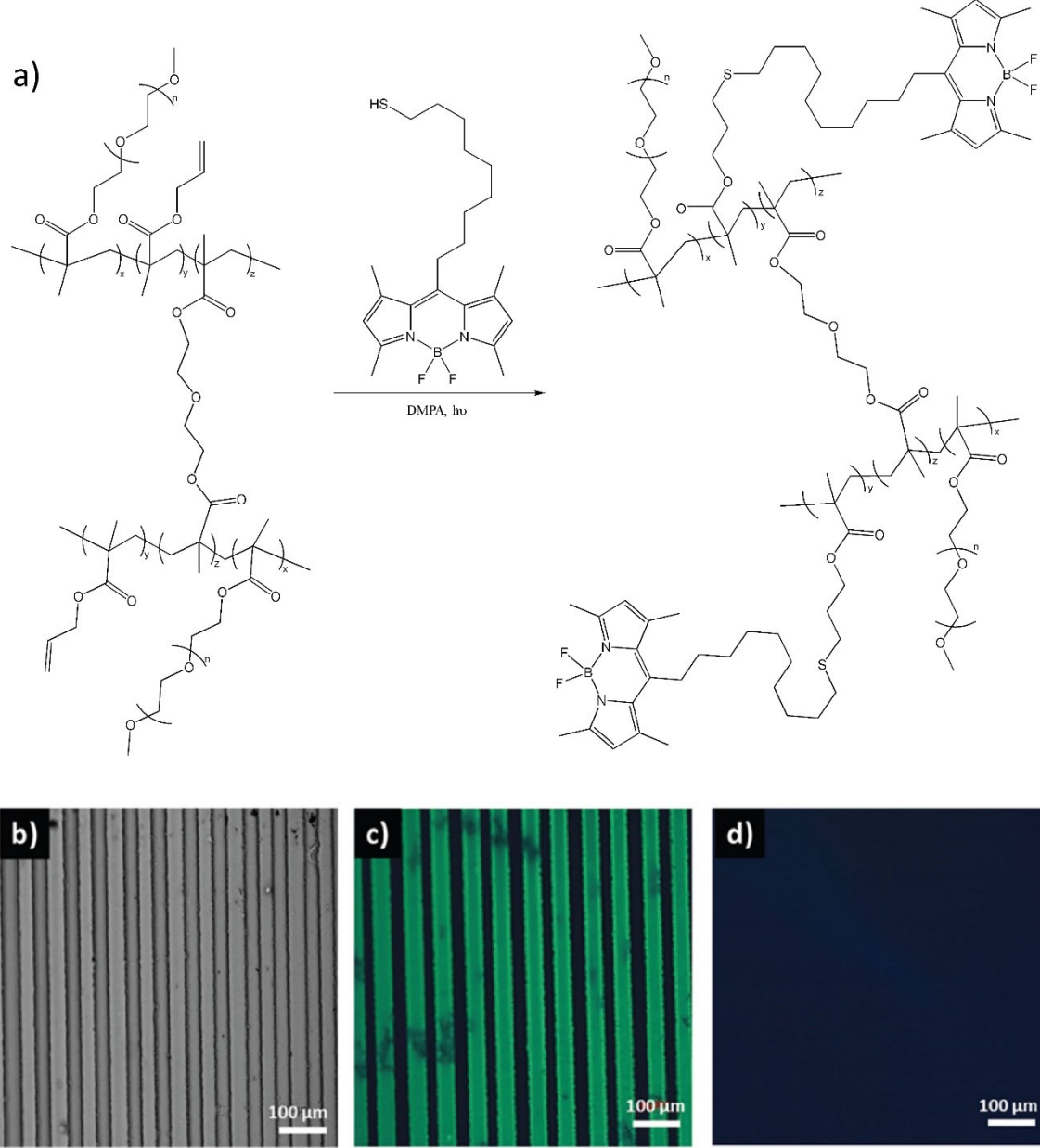
hidrojel yapısına tiyol grubu içeren BODIPY floresans boyasını kaplamışlar ve desenli immobilizasyonu kanıtlamışlardır. Elde ettikleri bu hidrojellerin biyoaktif malzemelerin immobilizasyonu şeklinde kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Hidrojellerin floresanslarının olmamasından kaynaklı burada immobilizasyon için BODIPY boyasının yüksek floresans özelliğinden faydalanılmıştır [113].



Şekil 1.24. a) Gevrek ve arkadaşlarının tiyol-en reaksiyonu yoluyla desenli immobilizasyonun şematik gösterimi. b) Elde edilen desenli filmin ışık mikroskobu görüntüsü. c) Elde edilen desenli filmin floresans mikroskobu görüntüsü.

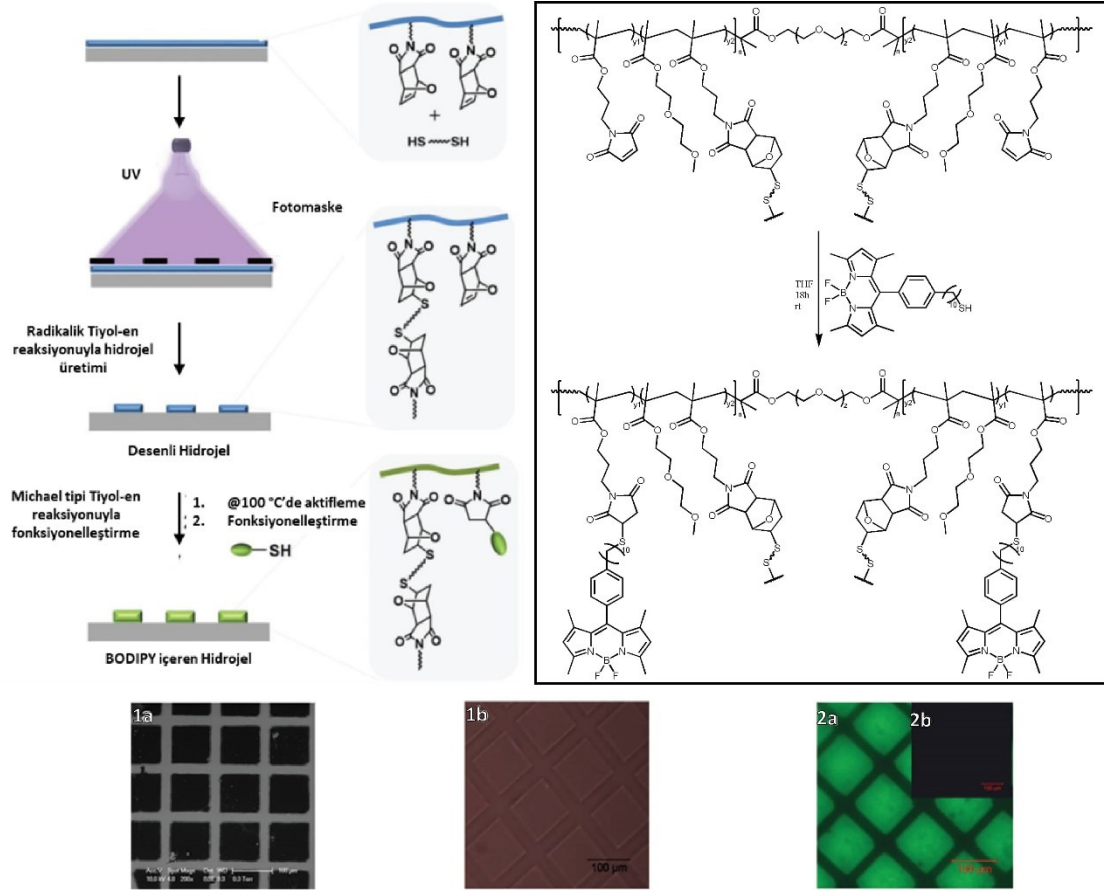
Beria ve arkadaşları, polietilen glikol bazlı desenli hidrojeller sentezlemişlerdir. Daha sonra bu hidrojel, tiyol-en klik reaksiyonu ile tiyol-BODIPY bileşiği kullanılarak immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu elde edilen hidrojel, biyomoleküler immobilizasyon uygulamalarında kullanılabileceğinden söz etmektedirler. Tiyol bazlı

BODIPY bileşiğinin buradaki rolü ise, kuvvetli emisyonundan faydalanılarak, hidrojel yüzeyinde bağlanmanın nerelerde gerçekleştiğinin floresans mikroskobu ile karakterize edilmesidir [114].



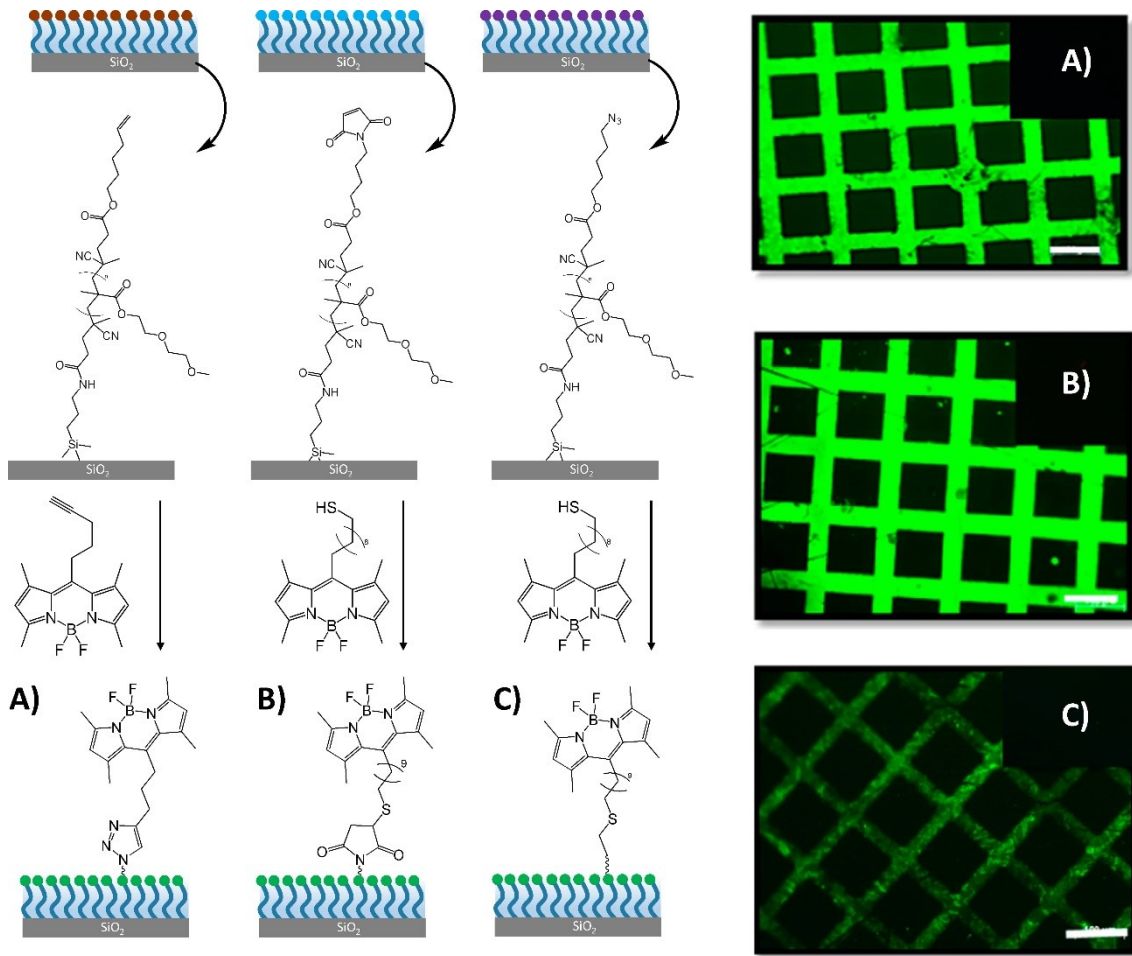
Şekil 1.25. a) Beria ve arkadaşlarının tiyol-en reaksiyonu yoluyla BODIPY ile işlevselleştirdikleri hidrojel reaksiyonu. b) BODIPY içermeyen hidrojin ışık mikroskobu görüntüsü. c) Tiyol-en klik reaksiyonu sonucu alken grupları içeren hidrojele bağlanmış olan BODIPY-SH'nin floresans mikroskobu görüntüsü. D) Tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleşmediğinde BODIPY-SH'nin hidrojele bağlanmadığının kanıtı olan floresans mikroskobu görüntüsü.

Cengiz ve arkadaşları, maleimid grubu içeren bir ana kopolimer sentezlemişler ve Retro Diels-Alder reaksiyonu aracılığıyla ortogonal işlevselleştirilebilir kopolimerlerle desenli hidrojeller sentezlemişlerdir. Daha sonra hidrojel, Michael tipi nükleofilik ve radikalik tiyol-enклик reaksiyonu kullanılarak fonksiyonlandırılmıştır. [115].



Şekil 1.26. Cengiz ve arkadaşlarının mikro desenli hidrojellerin üretimi ve BODIPY ile işlevselleştirilmesinin reaksiyon şeması. 1) Desenli hidrojel yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (a) ve ışık mikroskobu (b) görüntüleri. 2) BODIPY-SH bileşiği ile işlevselleştirilmiş hidrojelin floresans mikroskobu görüntüsü (b) ve kontrol deneyinin floresans mikroskobu görüntüsü.

Değirmenci ve arkadaşları, cam yüzeye tutturulmuş biyolojik sensör olarak kullanılabilecek polimerler sentezlemişlerdir. Polimerler, hidrofilik biyolojik kirlilik önleyici poli(etilen glikol) bazlı tasarlanmış ve tersinir ekleme-parçalanma zincir aktarım polimerizasyonu ile silikon dioksit yüzeylere tutturulmuştur. Polimerin zincir uçlarındaki ditiyoester grupları, radikal değişim reaksiyonu kullanılarak azid, maleimid ve terminal alken fonksiyonel gruplarına dönüştürülmüştür. Daha sonra, azid-alkin siklo-katılması, Michael katılması ve radikalik tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak polimerler talep edilen şekilde işlevselleştirilmiştir. Daha sonra Concanavalin A (Con A) lektini tanımak için mannoz ligandları biyosensör polimer yapısına ilave edilmiştir [116].



Şekil 1.27. Değirmenci ve arkadaşlarının, cam yüzeye klik reaksiyonuyla tutturulmuş biyolojik sensör olarak kullanılabilecek BODIPY modifiye polimerleri.

Yukarıda bahsedilen literatür araştırması doğrultusunda, BODIPY ile ilgili çapraz bağlı polimerizasyon alanında sınırlı çalışma mevcuttur. Genellikle hidrojel bazlı polimerlere ve nano parçacıklara floresans BODIPY bileşiği tiyol-en klik reaksiyonu ile ilave edilmiş ve bu çalışmalarda BODIPY bileşiği daima yan rol almış, BODIPY bileşiğinin ışıma ve görüntüleme özelliklerinden faydalanılmıştır. Birçok bölgesinden türevlendirilebilen BODIPY bileşiklerinin polimer çalışmalarında daha fazla araştırılması kaçınılmazdır. Bu doktora tez çalışmasında BODIPY bileşiği, literatürde daha önceden benzeri olmayan şekilde bir çekirdek molekül olarak belirlenip, kıyas yapmak maksadıyla donör gruplarla tasarlanmıştır. Detaylı fotofiziksel, elektrokimyasal ve yüzey kimyası araştırmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin beklenenin aksine oldukça kararlı, içerdiği gruba göre şiddetli floresansa sahip, yüzeye iyi kaplanan moleküller olduklarını gösterdi. İlerleyen aşamalarda bu tez çalışmasındaki BODIPY bileşikleri elektrokromik, OLED, fotoelektrokatalitik reaksiyonlar, floresans sensör, tabela, etiketleme ve mikrofabrikasyon gibi çeşitli uygulamalar için potansiyel malzeme olarak kullanılabilir ve daha da geliştirilerek sanayi tipi proseslere uygulanabilir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının tayini, Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi M-565 Erime/Kaynama noktası cihazı ile tespit edilmiştir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazından alınmıştır.

UV-Görünür bölge analizleri, Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV-2450 UV-Görünür spektrofotometre cihazından alınmıştır.

Floresans spektrofotometre analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN FLORESANS spektrofotometre cihazından ve Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Hitachi F-7000 floresans spektrofotometre cihazından alınmıştır.

^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR ve ^{19}F -NMR analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Avance III 500 MHz NMR cihazından alınmıştır.

Matriks-destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyonu (MALDI-TOF-MS) analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Microflex LT MALDI-TOF spektrometre cihazından alınmıştır.

Hibrit dört kutuplu uçuş süresi kütle spektrometresi (Q-TOF-MS) analizleri Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde bulunan Waters Synapt G1 Yüksek Çözünürlüklü kütle spektrometre cihazından alınmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA) analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Mettler Toledo TGA/SDTA851 cihazından alınmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Mettler Toledo DSC 821e cihazından alınmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Digital Instruments Dimension 3000 scanning force microscope cihazından alınmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan JEOL 2000CX instrument cihazından alınmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDX) analizleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan JEOL JSM-7100-F cihazından alınmıştır.

Tek Kristal X-Işınları analizleri (TK-XRD), Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakóltesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker APEX II QUAZAR three-circle diffractometer cihazıyla alınmıştır.

Toz X-Işınları analizleri (T-XRD), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan PANalytical Empyrean cihazıyla alınmıştır.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi'nde bulunan Thermo K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer cihazından alınmıştır.

Döngüsel Voltametrisi (CV) ve Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) analizleri, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Dropsens µStat 400 Bipotentiostat/Galvanostat cihazıyla alınmıştır.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları için TÜBİTAK TRUBA: Türk Ulusal Bilim e-Altyapısı kullanılmıştır.

Ek olarak sentezler için gerekli olan kimyasal malzemeler Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Acros Organics, TCI Chemicals firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler ise Merck KGaA ve Tekkim firmalarından temin edilmiştir.

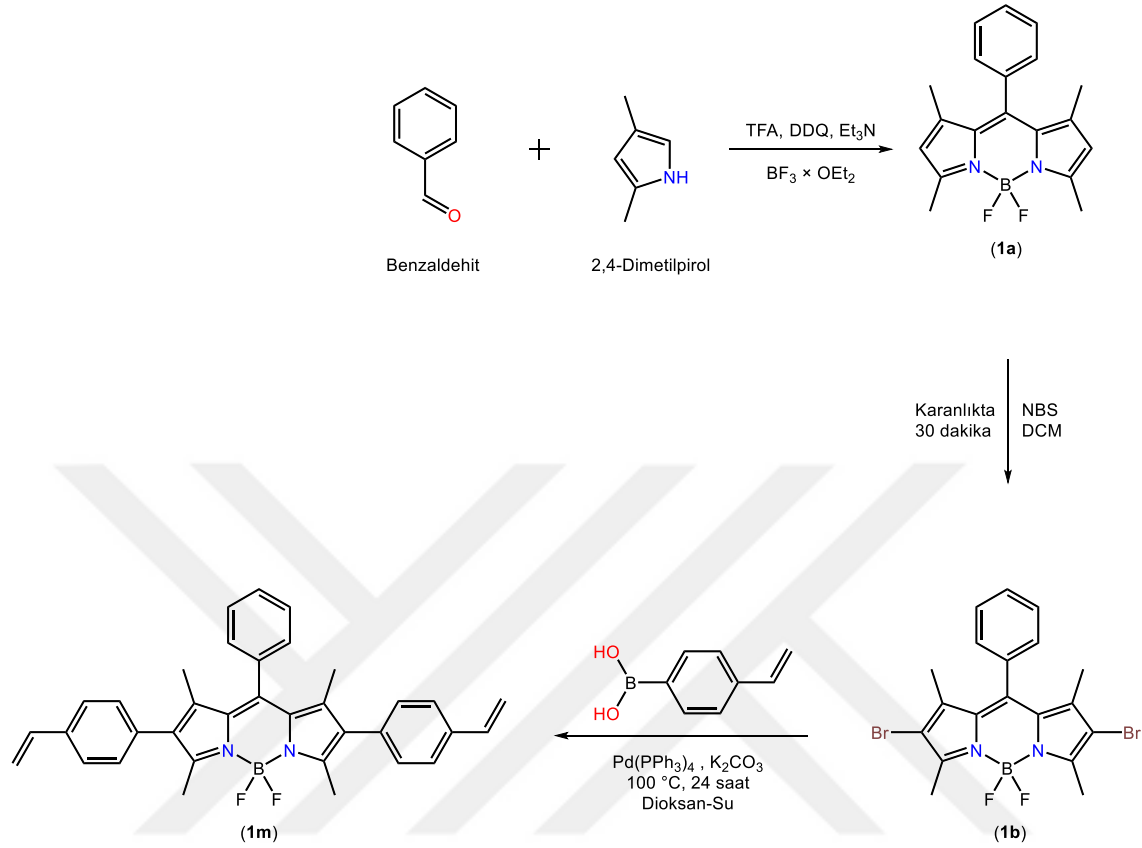
2.1. Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında dört adet stiren fonksiyonel grubu içeren BODIPY monomeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. BODIPY monomerlerinden, tiyol bazlı çapraz bağlayıcı ile tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak cam yüzeyde çapraz bağlı BODIPY polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra fotodesenleme tekniği ile çapraz bağlı BODIPY polimeri içeren desenli ince filmler elde edilmiştir.

2.1.1. Stiren-BODIPY monomerlerinin sentezi

8-Fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiği (**1a**) Duan ve arkadaşlarının yöntemine göre [117], 2,6-dibromo-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1b**) bileşiği Karaman ve arkadaşlarının yöntemine göre [118], 8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiği (**2a**) Hou ve arkadaşlarının yöntemine göre [56], 2,6-dibromo-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2b**) bileşiği Badon ve arkadaşlarının yöntemine göre [119], 8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3a**) bileşiği Yıldız ve arkadaşlarının yöntemine göre [120], 8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**4a**) bileşiği Reddy ve arkadaşlarının yöntemine göre sentezlenmiştir [43].

2.1.1.1. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (1m) sentezi



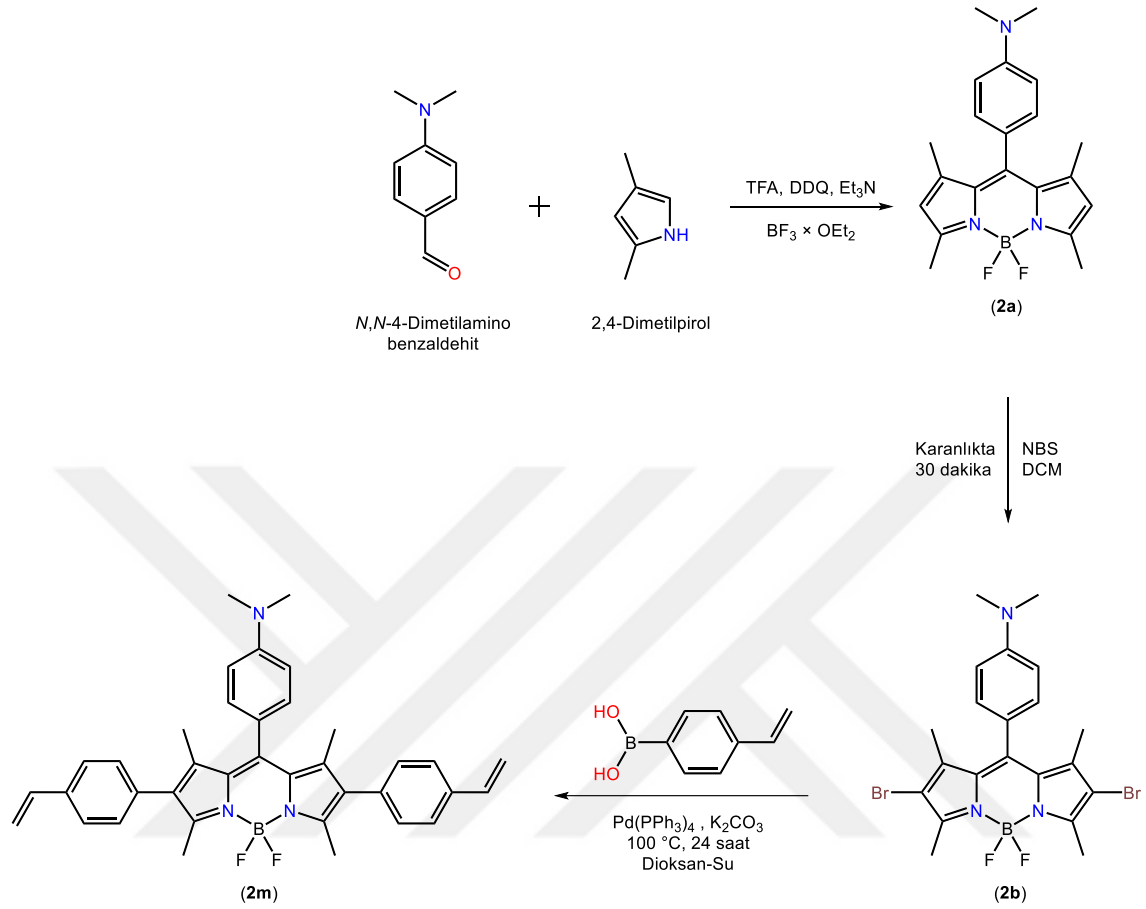
Şekil 2.1. 8-Fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin sentezi.

8-Fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (1a) sentezi için; 2,4-dimetilpirol (1.20 gram 12.61 mmol) ve benzaldehit (0.60 gram 5.61 mmol) 300 mL kuru diklorometanda argon atmosferi altında çözüldü, 1 damla trifloroasetik asit (TFA) ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu noktada, 50 mL kuru diklorometan içerisinde 2,3-dikloro-5,6-disiyan-1,4-benzokinon (DDQ) (1.28 gram 5.61 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Ardından trietilamin (Et₃N) (5.67 mL 56.1 mmol) ve bor triflorür dietil eterat (BF₃OEt₂) (6.37 mL 44.88 mmol) ilave edildi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımı, diklorometan içerisinde ekstrakte edildi ve organik katman, susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu. Çözücünün düşük basınç altında buharlaştırılması sonucu, ham ürün elde edildi. Diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Dibromo-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiminin (**1b**) sentezi için; 200 mg (0.617 mmol) fenil-BODIPY (**1a**), 12 mL'lik kloroform/asetik asit (3:1) karışımı içinde çözüldü ve ardından 241 mg (1.357 mmol) NBS ilave edildi ve 2 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı birkaç kez diklorometan (DCM) ile ekstrakte edildi ve çözücü buharlaştırıldı. Ham ürün, diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiminin (**1m**) sentezi için; 184 mg (1.245 mmol) 4-vinilfenilboronik asit ve 200 mg (0.415 mmol) 2,6-dibromo-fenil-BODIPY (**1b**), toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 43 mg (0.042 mmol) Pd(PPh₃)₄, dioksan-su çözeltisi ve 286 mg (2.075 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon karışımı, argon gazı altında 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı ve üzerine su ilave edildi. Daha sonra kloroform ile üç defa ekstraksiyon yapıldı ve magnezyum sülfat ile kurutuldu. Elde edilen katı kırmızı renkteki ürün diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Madde rengi kırmızı, reaksiyon verimi 81 mg (82.0%).

2.1.1.2. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (2m) sentezi



Şekil 2.2. 8-(4-Dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (2m) sentezi.

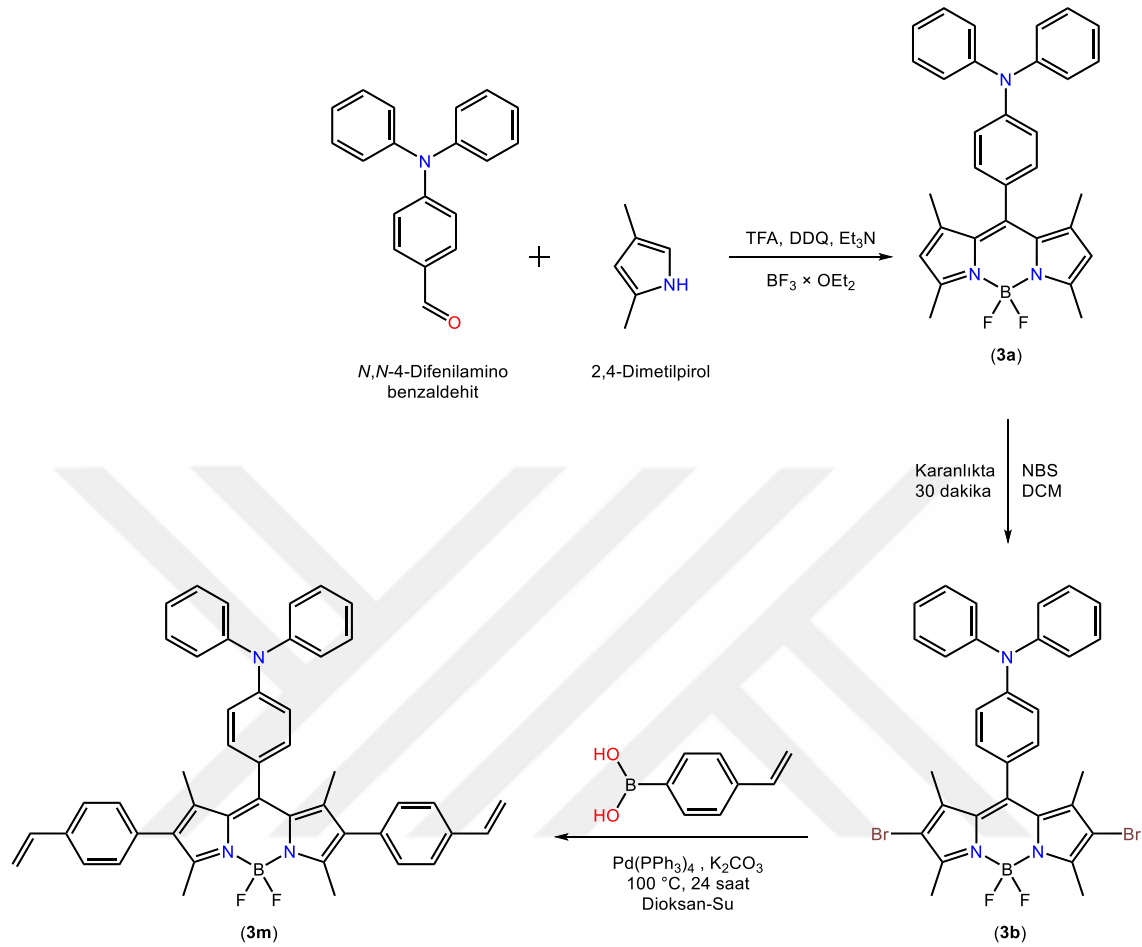
8-(4-Dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (2a) sentezi için; 2,4-dimetilpirol (1.20 gram 12.61 mmol) ve benzaldehit (0.60 gram 5.61 mmol) 300 mL kuru diklorometanda argon atmosferi altında çözüldü, 1 damla trifloroasetik asit (TFA) ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu noktada, 50 mL kuru diklorometan içerisinde 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) (1.28 gram 5.61 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Ardından trietilamin (Et₃N) (5.67 mL 56.1 mmol) ve bor triflorür dietil eterat (BF₃OEt₂) (6.37 mL 44.88 mmol) ilave edildi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımı, diklorometan içerisinde ekstrakte edildi ve organik katman, susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu. Çözücünün düşük basınç altında buharlaştırılması sonucu, ham ürün elde

edildi. Diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Dibromo-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**2b**) sentezi için; 200 mg (0.545 mmol) dimetilamino-BODIPY (**2a**), 12 mL'lik kloroform/asetik asit (3:1) karışımı içinde çözüldü ve ardından 213 mg (1.198 mmol) NBS ilave edildi ve 2 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı birkaç kez diklorometan (DCM) ile ekstrakte edildi ve çözücü buharlaştırıldı. Ham ürün, diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**2m**) sentezi için; 169 mg (1.143 mmol) 4-vinilfenilboronik asit ve 200 mg (0.381 mmol) 2,6-dibromo-dimetilamino-BODIPY (**2b**), toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 44 mg (0.038 mmol) Pd(PPh₃)₄, dioksan-su çözeltisi ve 262 mg (1.905 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon karışımı, argon gazı altında 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı ve üzerine su ilave edildi. Daha sonra kloroform ile üç defa ekstraksiyon yapıldı ve magnezyum sülfat ile kurutuldu. Elde edilen katı kırmızı renkteki ürün diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Madde rengi kırmızı, reaksiyon verimi 167 mg (76.7%).

2.1.1.3. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (3m) sentezi



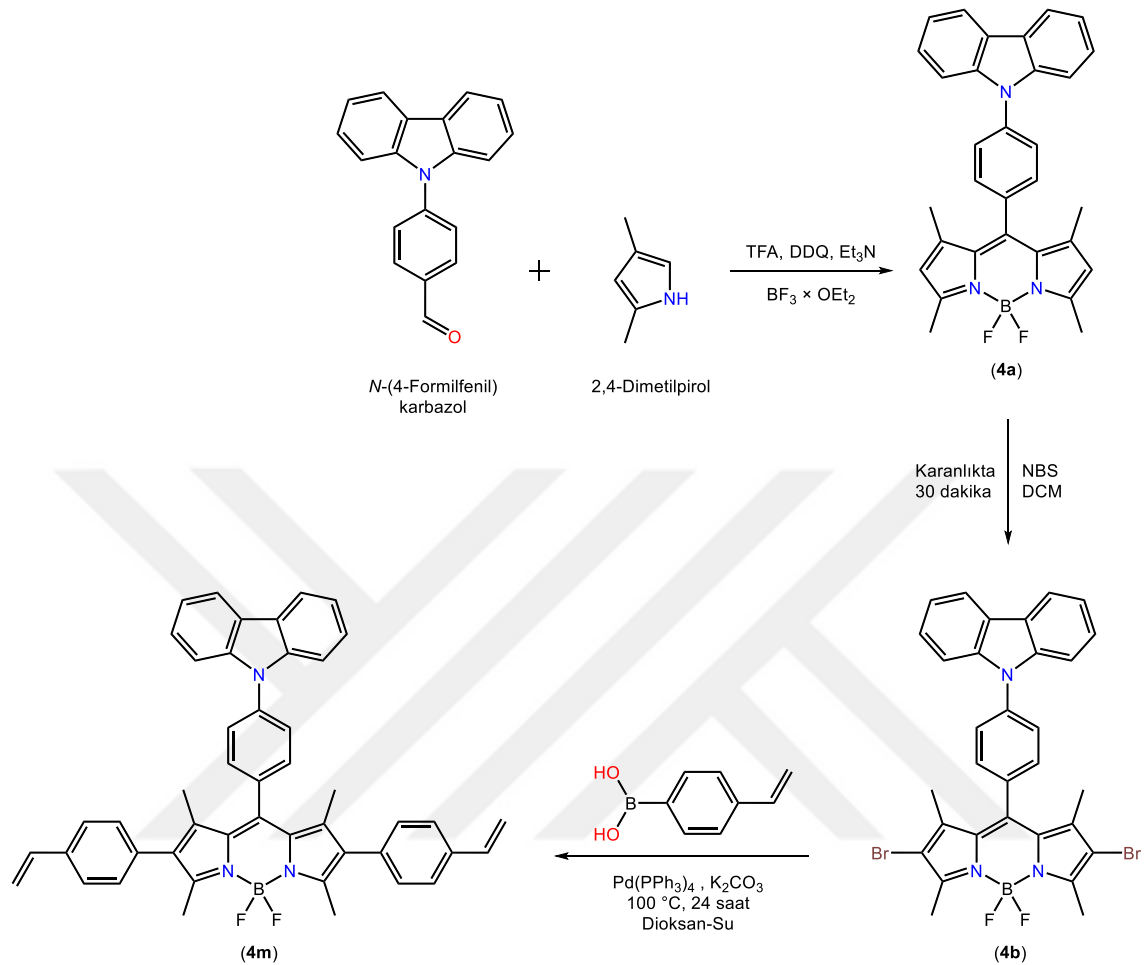
Şekil 2.3. 8-(4-Difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin sentezi.

8-(4-Difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin sentezi için; 2,4-dimetilpirol (1.20 gram 12.61 mmol) ve benzaldehit (0.60 gram 5.61 mmol) 300 mL kuru diklorometanda argon atmosferi altında çözüldü, 1 damla trifloroasetik asit (TFA) ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu noktada, 50 mL kuru diklorometan içerisinde 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) (1.28 gram 5.61 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Ardından trietilamin (Et₃N) (5.67 mL 56.1 mmol) ve bor triflorür dietileterat (BF₃OEt₂) (6.37 mL 44.88 mmol) ilave edildi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımı, diklorometan içerisinde ekstrakte edildi ve organik katman, susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile

kurutuldu. Çözücünün düşük basınç altında buharlaştırılması sonucu, ham ürün elde edildi. Diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Dibromo-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**3b**) sentezi için; 200 mg (0.407 mmol) difenilamino-BODIPY (**3a**), 12 mL'lik kloroform/asetik asit (3:1) karışımı içinde çözüldü ve ardından 159 mg (0.895 mmol) NBS ilave edildi ve 2 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı birkaç kez diklorometan (DCM) ile ekstrakte edildi ve çözücü buharlaştırıldı. Ham ürün, diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**3m**) sentezi için; 136 mg (0.924 mmol) 4-vinilfenilboronik asit ve 200 mg (0.308 mmol) 2,6-dibromo-difenilamino-BODIPY (**3b**), toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 36 mg (0.031 mmol) Pd(PPh₃)₄, dioksan-su çözeltisi ve 212 mg (1.540 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon karışımı, argon gazı altında 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı ve üzerine su ilave edildi. Daha sonra kloroform ile üç defa ekstraksiyon yapıldı ve magnezyum sülfat ile kurutuldu. Elde edilen katı kırmızı renkteki ürün diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Madde rengi kırmızı, reaksiyon verimi 159 mg (74.2%).



Şekil 2.4. 8-(4-Karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin sentezi.

8-(4-Karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin sentezi için; 2,4-dimetilpirol (1.20 gram 12.61 mmol) ve benzaldehit (0.60 gram 5.61 mmol) 300 mL kuru diklorometanda argon atmosferi altında çözüldü, 1 damla trifloroasetik asit (TFA) ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Bu noktada, 50 mL kuru diklorometan içerisinde 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) (1.28 gram 5.61 mmol) çözeltisi ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Ardından trietilamin (Et_3N) (5.67 mL 56.1 mmol) ve bor triflorür dietil eterat (BF_3OEt_2) (6.37 mL 44.88 mmol) ilave edildi. 30 dakika sonra reaksiyon karışımı, diklorometan içerisinde ekstrakte edildi ve organik katman, susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutuldu. Çözücünün düşük basınç altında buharlaştırılması sonucu, ham ürün elde

edildi. Diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

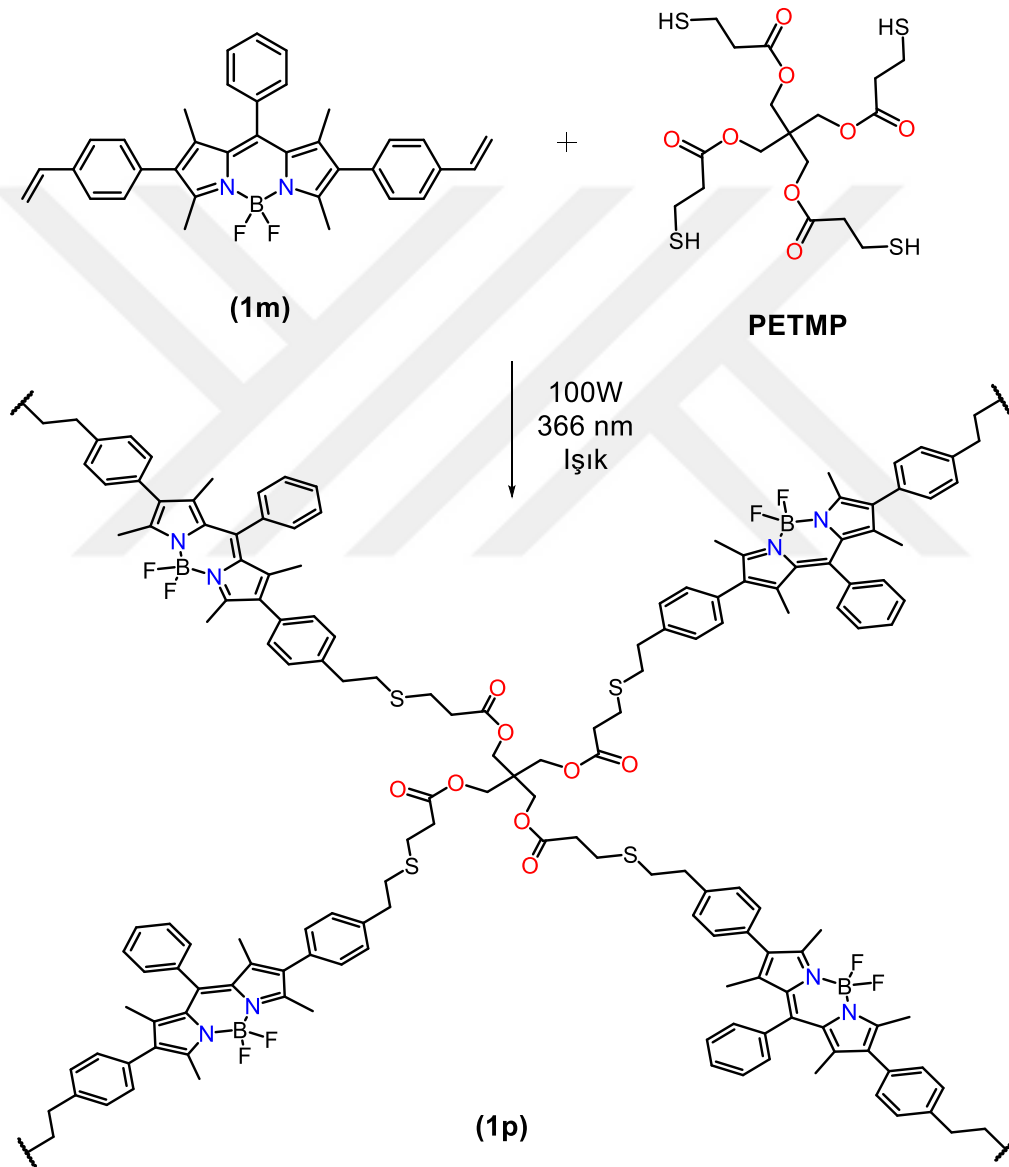
2,6-Dibromo-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**4b**) sentezi için; 200 mg (0.409 mmol) karbazol-BODIPY (**4a**), 12 mL'lik kloroform/asetik asit (3:1) karışımı içinde çözüldü ve ardından 160 mg (0.899 mmol) NBS ilave edildi ve 2 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı birkaç kez diklorometan (DCM) ile ekstrakte edildi ve çözücü buharlaştırıldı. Diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiğinin (**4m**) sentezi için; 136 mg (0.927 mmol) 4-vinilfenilboronik asit ve 200 mg (0.309 mmol) 2,6-dibromo-karbazol-BODIPY (**4b**), toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 36 mg (0.031 mmol) Pd(PPh₃)₄, dioksan-su çözeltisi ve 213 mg (1.545 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon karışımı, argon gazı altında 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı ve üzerine su ilave edildi. Daha sonra kloroform ile üç defa ekstraksiyon yapıldı ve magnezyum sülfat ile kurutuldu. Elde edilen katı kırmızı renkteki ürün diklorometan/hekzan (1:1) çözücü sisteminde silika jel kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Madde rengi kırmızı, reaksiyon verimi 175 mg (81.8%).

2.1.2. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin sentezi

2.1.2.1. Çapraz bağlı fenil-BODIPY polimeri (1p)

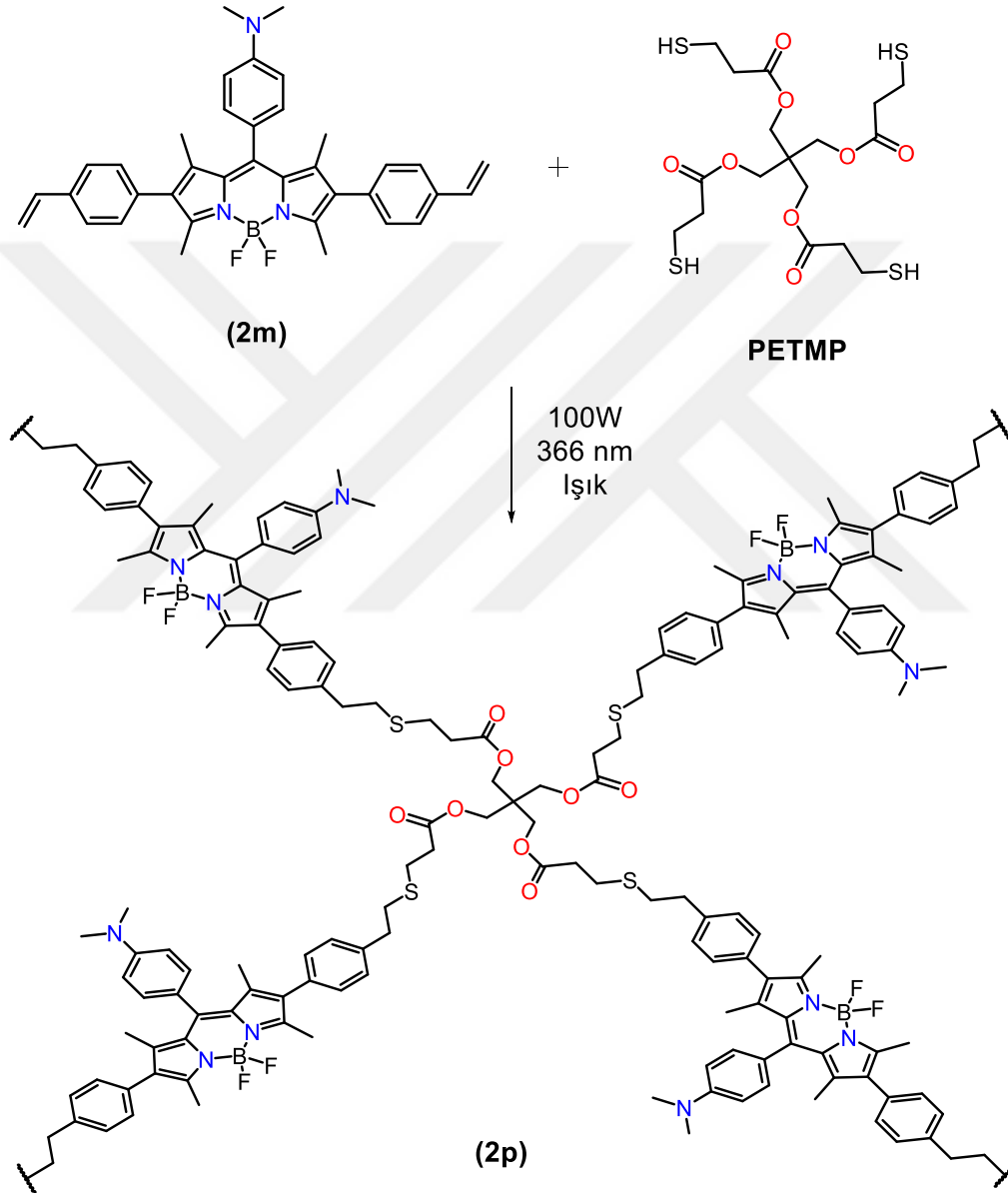
20 mg 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1m**) bileşiği ve 33 mg pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) bir kap içerisinde karıştırıldı ve üzerine 5 mL kloroform ilave edildi. Daha sonra karışım dönel kaplama metodu kullanılarak cam yüzeye 1 dakika 2000 rpm’de kaplandı ve 366 nm UV ışık altında 15 dakikada cam yüzeyinde polimerleştirildi.



Şekil 2.5. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1m**) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi.

2.1.2.2. Çapraz bağlı 4-(*N,N*-dimetilamino)-BODIPY polimeri (2p)

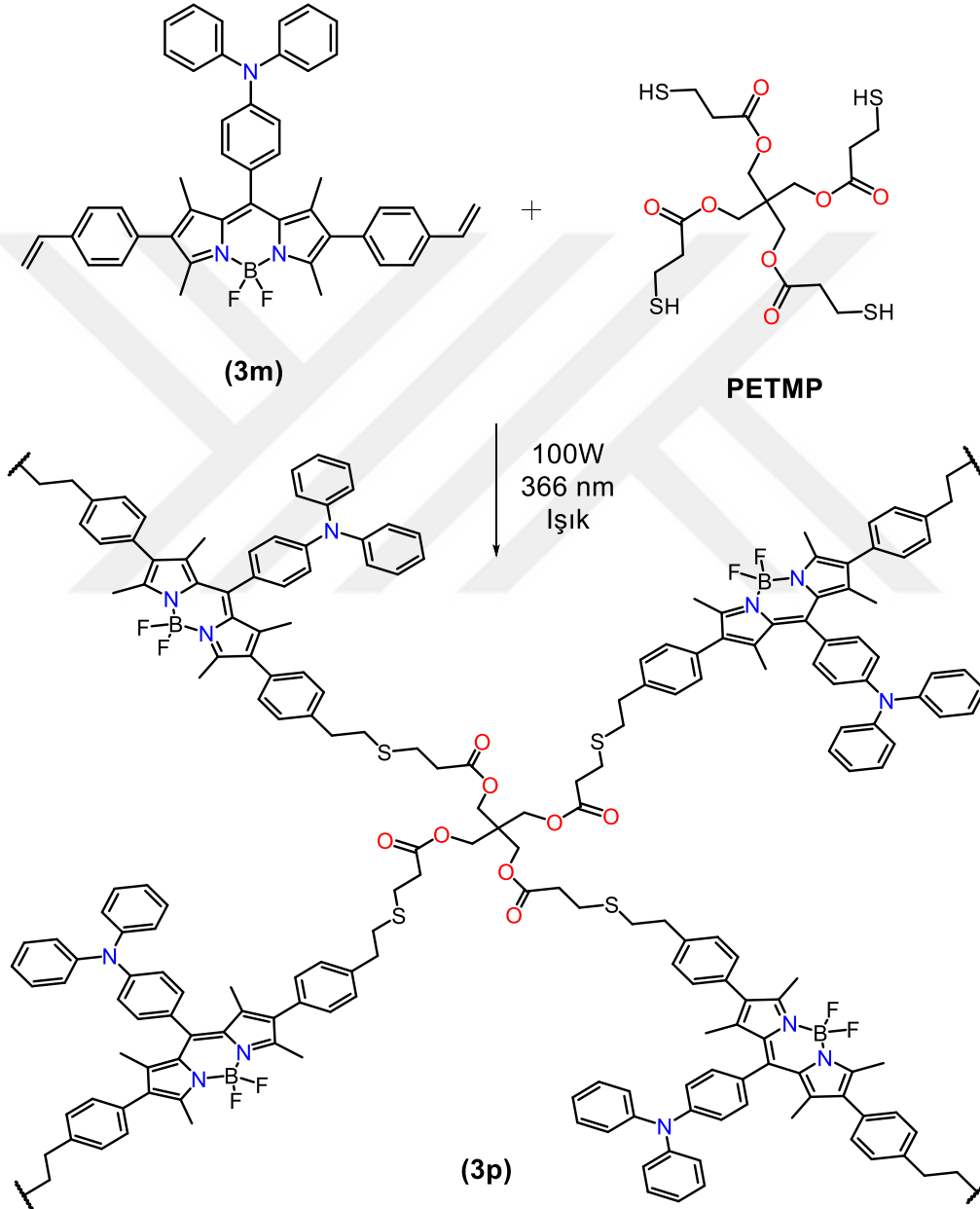
20 mg 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2m**) bileşiği ve 33 mg pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) bir kap içerisinde karıştırıldı ve üzerine 5 mL kloroform ilave edildi. Daha sonra karışım dönel kaplama metodu kullanılarak cam yüzeye 1 dakika 2000 rpm’de kaplandı ve 366 nm UV ışık altında 15 dakikada cam yüzeyinde polimerleştirildi.



Şekil 2.6. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2m**) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi.

2.1.2.3. Çapraz bağlı 4-(*N,N*-difenilamino)-BODIPY polimeri (3p)

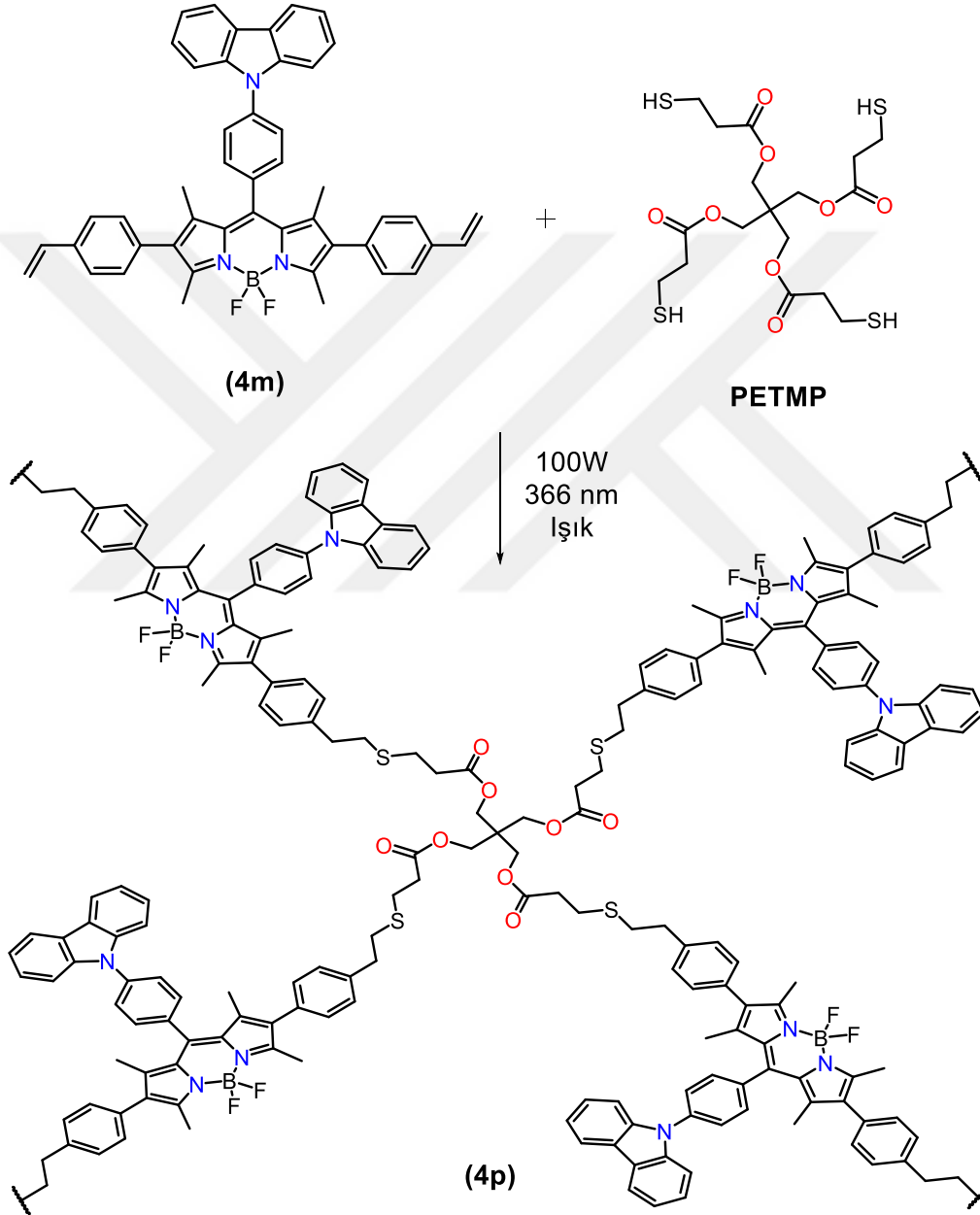
20 mg 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3m**) bileşiği ve 33 mg pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) bir kap içerisinde karıştırıldı ve üzerine 5 mL kloroform ilave edildi. Daha sonra karışım dönel kaplama metodu kullanılarak cam yüzeye 1 dakika 2000 rpm’de kaplandı ve 366 nm UV ışık altında 15 dakikada cam yüzeyinde polimerleştirildi.



Şekil 2.7. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3m**) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi.

2.1.2.4. Çapraz bağlı 4-karbazol-BODIPY polimeri (4p)

20 mg 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4m) bileşiği ve 33 mg pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) bir kap içerisinde karıştırıldı ve üzerine 5 mL kloroform ilave edildi. Daha sonra karışım dönel kaplama metodu kullanılarak cam yüzeye 1 dakika 2000 rpm’de kaplandı ve 366 nm UV ışık altında 15 dakikada cam yüzeyinde polimerleştirildi.



Şekil 2.8. 2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4m) ve pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile yapılan çapraz bağlı polimer sentezi.

2.1.3. BODIPY bileşiklerinin karakterizasyonu

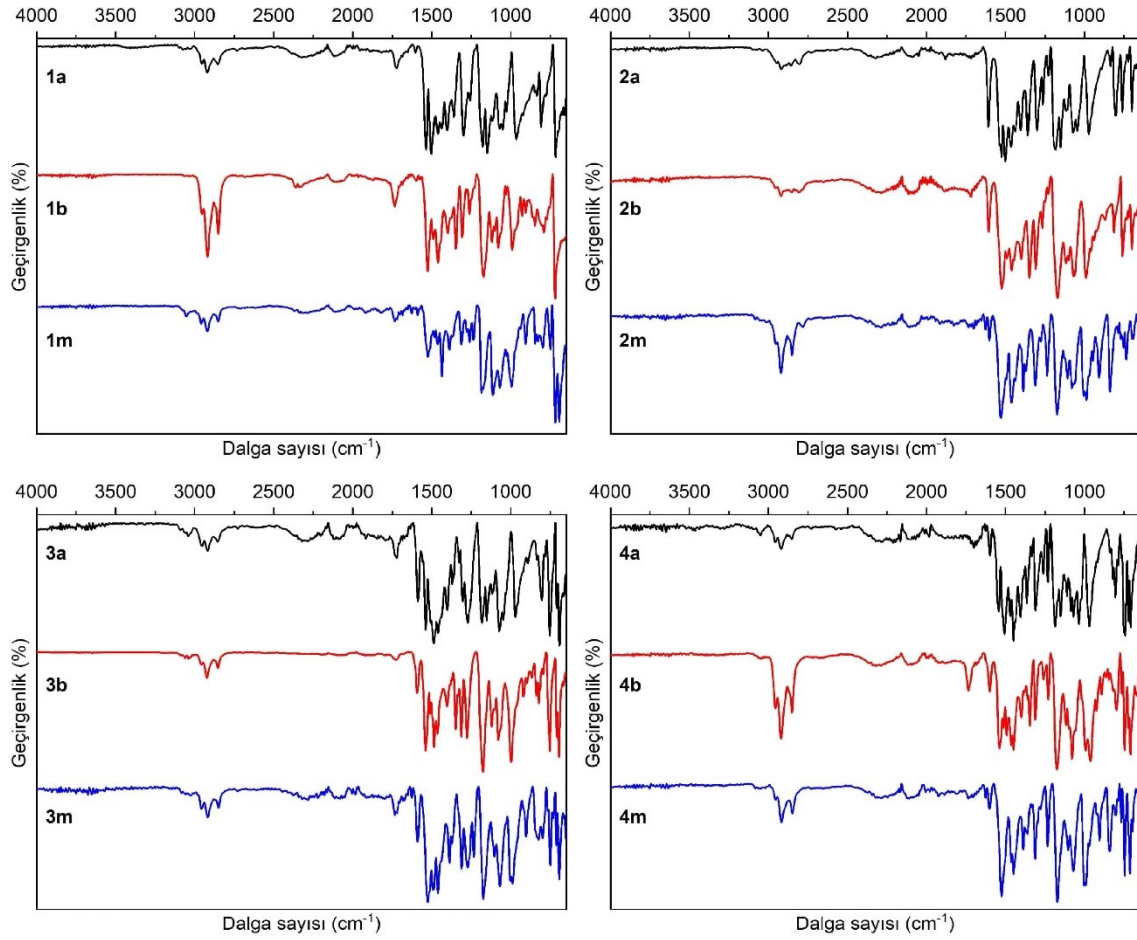
Sentezlenen stiren-BODIPY monomerleri (**1m-4m**) saflaştırıldıktan sonra yapıları FT-IR, UV-görünür, fotolüminesans, ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B -NMR, tek kristal X-Ray kırınımı, TGA, DSC ve HRMS/MALDI-TOF kütle spektrometrisi gibi analiz metotlarıyla aydınlatılmıştır.

2.1.3.1. FT-IR analizleri

FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), bir maddenin kızılötesi ışığı absorplama özelliklerini ölçmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle, kızılötesi ışıkla etkileşen bağların titreşimleri sonucu bir numunenin bileşenleri ve kimyasal bağları hakkında ayrıntılı bilgi elde edilebilir.

Sentezlenen BODIPY türevlerinin FT-IR analizleri azaltılmış toplam yansımada (ATR) alınmış ve spektrumlar birbiriyle kıyaslanmıştır. Moleküllerin içerdiği fonksiyonel grupların farklılığı değerlendirildiğinde polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılmasının en temel yollarından birisi FT-IR analizidir.

Üç aşamada sentezlenen stiren-BODIPY türevleri (**1m-4m**) başlangıç BODIPY (**1a-4a**) ve dibromo-BODIPY (**1b-4b**) türevleriyle kıyaslanmış ve spektrumlarda büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. BODIPY bileşikleri için tüm spektrumlarda hedef pikler olan aromatik C–H $3051\text{--}3026\text{ cm}^{-1}$, alifatik C–H, $2956\text{--}2846\text{ cm}^{-1}$, C=N $1635\text{--}1592\text{ cm}^{-1}$, B–N $1465\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, B–F $1374\text{--}1345\text{ cm}^{-1}$ ve C–N $1276\text{--}1228\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözlemlenmiştir (Şekil 2.9).



	Ar-H	C-H	C=N	C=C	B-N	B-F	C-N
1a	3033	2954, 2853	1634	1536	1461	1359	1256
1b	3034	2954, 2850	1635	1524	1461	1374	1228
1m	3043	2986, 2846	1625	1545	1461	1367	1235
2a	3035	2948, 2855	1608	1524	1463	1359	1263
2b	3045	2952, 2853	1607	1523	1461	1348	1267
2m	3043	2951, 2852	1625	1528	1463	1371	1234
3a	3039	2954, 2854	1636	1587	1460	1368	1273
3b	3036	2956, 2852	1592	1538	1464	1348	1276
3m	3026	2952, 2846	1624	1525	1459	1370	1231
4a	3051	2956, 2852	1599	1544	1450	1363	1231
4b	3051	2954, 2851	1599	1537	1450	1345	1230
4m	3049	2955, 2848	1626	1526	1465	1359	1233

Şekil 2.9. BODIPY türevlerinin (**1a-4a**, **1b-4b** ve **1m-4m**) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

2.1.3.2. NMR analizleri

Sentezlenen BODIPY bileşiklerini karakterize etmek için nükleer manyetik rezonans analiz tekniği kullanılmış, hidrojen (^1H), karbon (^{13}C), bor (^{11}B) ve flor (^{19}F) atomlarının NMR analizleri yapılmıştır.

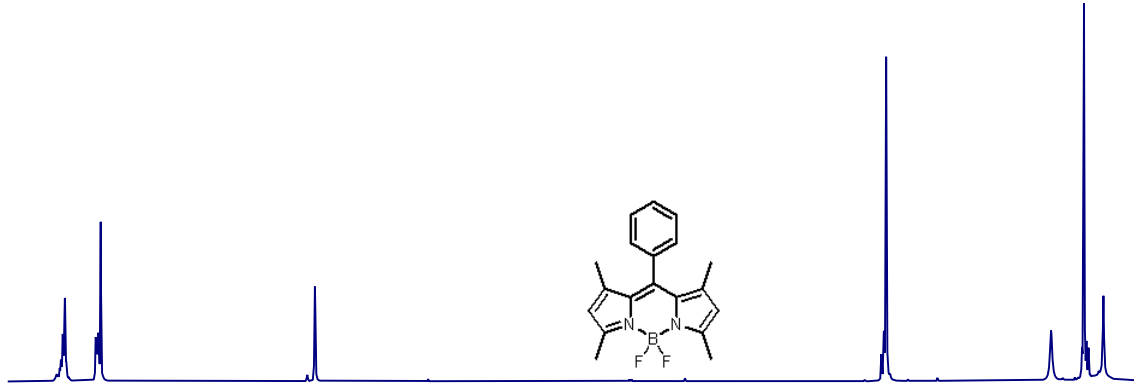
BODIPY bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik bölgede, 8.10-5.21 ppm aralığında sinyaller gözlenmiştir. Alifatik bölgede ise, 3.02-1.27 ppm aralığında sinyaller gözlenmiştir. Başlangıç BODIPY bileşiklerinde (**1a-4a**) beta pozisyonundaki proton ($-\text{C}-\text{H}$), ortalama 5.90 ppm civarlarında yarılmaz sinyal (singlet) vermiştir. Bromlama reaksiyonundan sonra dibromo-BODIPY bileşiklerinin (**1b-4b**) spektrumlarında bu sinyal kaybolmaktadır. Suzuki reaksiyonundan sonra distiren-BODIPY bileşiklerinin (**1m-4m**) spektrumlarında, büyüyen halkalı yapı ve elektron delokalizasyonundan dolayı aromatik bölgede çoklu yarılmalı sinyaller gözlenmiştir. Bromo-BODIPY bileşiklerinin sinyallerine ilaveten stiren grubunun sinyalleri de gözlenmiştir. Terminal vinil protonları, 5.75 ve 5.25 ppm civarlarında iki adet yarılmalı (dublet) sinyal vermiştir. Vinil grubuna komşu diğer proton ise, 6.70 ppm civarlarında tek adet yarılmalı (dubletin dubleti) sinyal vermiştir. 1., 3., 5. ve 7. karbona bağlı metil grubu protonları ise, 2.50 ve 1.30 ppm civarlarında yarılmaz sinyal (singlet) vermiştir. ^1H -NMR spektrumlarındaki tüm protonların entegrasyonu, yapı üzerindeki proton sayıları ile uyum içerisindedir.

BODIPY bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik bölgede, 158.9-114.0 ppm aralığında sinyaller gözlenmiştir. Alifatik bölgede ise karbon atomunun sinyalleri 29.8-12.7 ppm aralığında gözlenmiştir. BODIPY bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumundaki karbon pikleri ile, yapı üzerindeki karbon atomu sayılarının uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

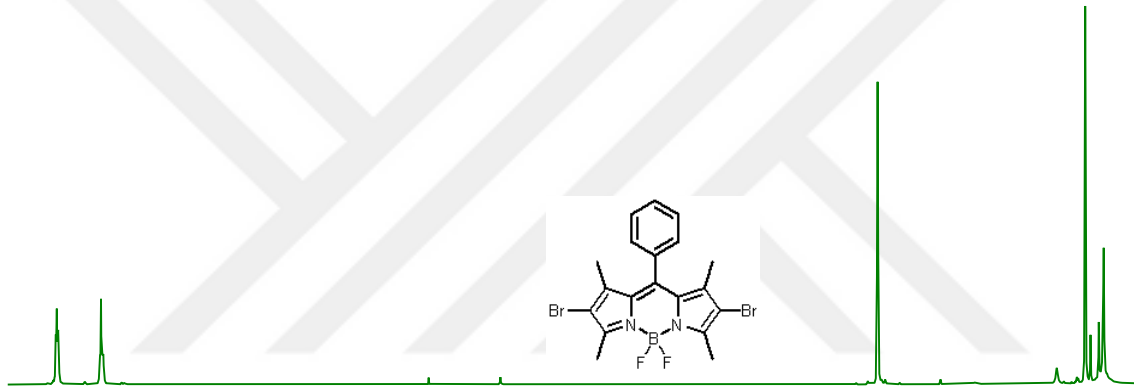
Distiren-BODIPY bileşiklerinin (**1m-4m**) ^{11}B -NMR spektrumunda bor atomu, iki flor atomunun bağlı olmasından dolayı yaklaşık 1.0 ppm'de yarılmalı (triplet) sinyal vermiştir. Dibromo-BODIPY bileşiklerinin (**3b, 4b**) spektrumunda bor atomu, florların yanı sıra brom atomlarının manyetik alanı etkilemesi dolayısıyla kimyasal kaymaya neden olmuş ve 0.5 ppm'de sinyal vermiştir.

BODIPY bileşiklerinin (**3b, 4b, 1m-4m**) ^{19}F -NMR spektrumunda flor atomu, yaklaşık -146.0 ppm'de dörde yarılmalı (kuartet) sinyal vermiştir. Tüm NMR analizleri sentezlenen BODIPY bileşiklerinin yapılarını yüksek doğrulukta kanıtlamaktadır.

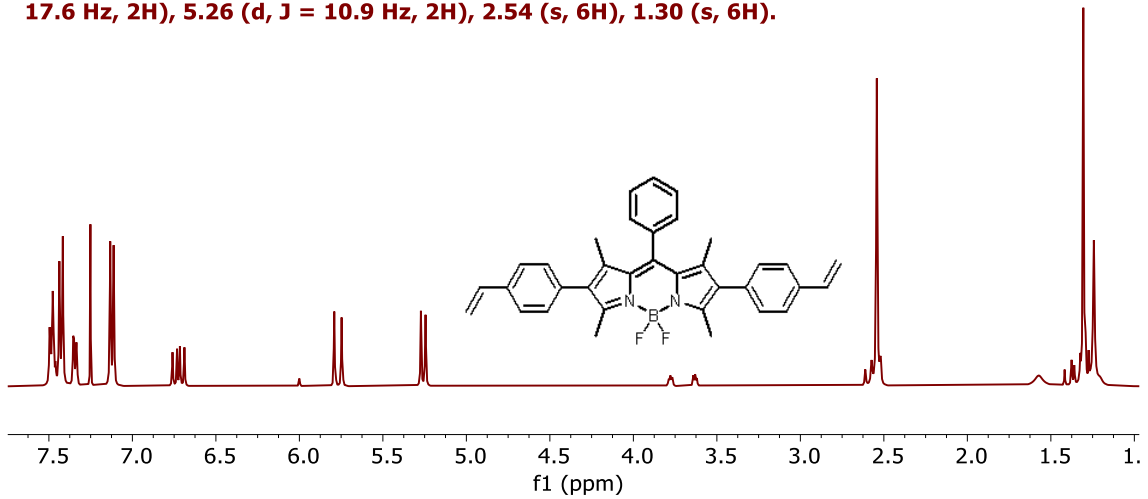
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.46 - 7.38 (m, 3H), 7.21 (dd, J = 7.5 ve 2.2 Hz, 2H), 5.91 (s, 2H), 2.49 (s, 6H), 1.30 (s, 6H).



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.47 - 7.44 (m, 3H), 7.20 - 7.17 (m, 2H), 2.54 (s, 6H), 1.29 (s, 6H).

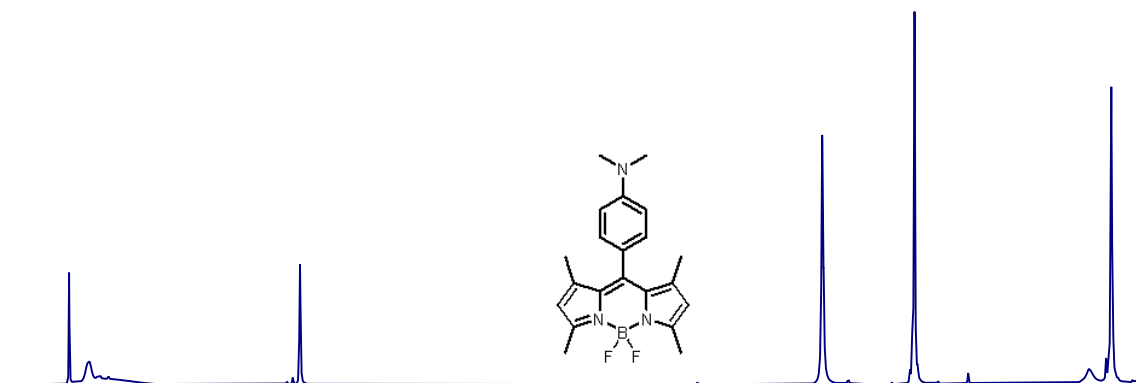


¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.51 - 7.46 (m, 3H), 7.43 (d, 4H, J = 8.18 Hz), 7.34 (dd, J = 7.99 and 1.82 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 7.97 Hz, 4H), 6.72 (dd, J = 17.6 ve 10.9 Hz, 2H), 5.75 (d, J = 17.6 Hz, 2H), 5.26 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 2.54 (s, 6H), 1.30 (s, 6H).

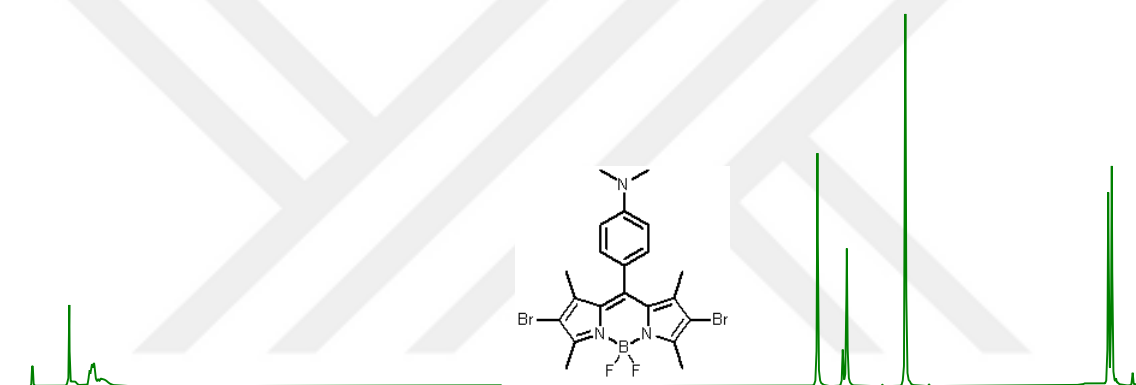


Şekil 2.10. Fenil-BODIPY türevlerinin (**1a**, **1b** ve **1m**) ¹H NMR spektrumu.

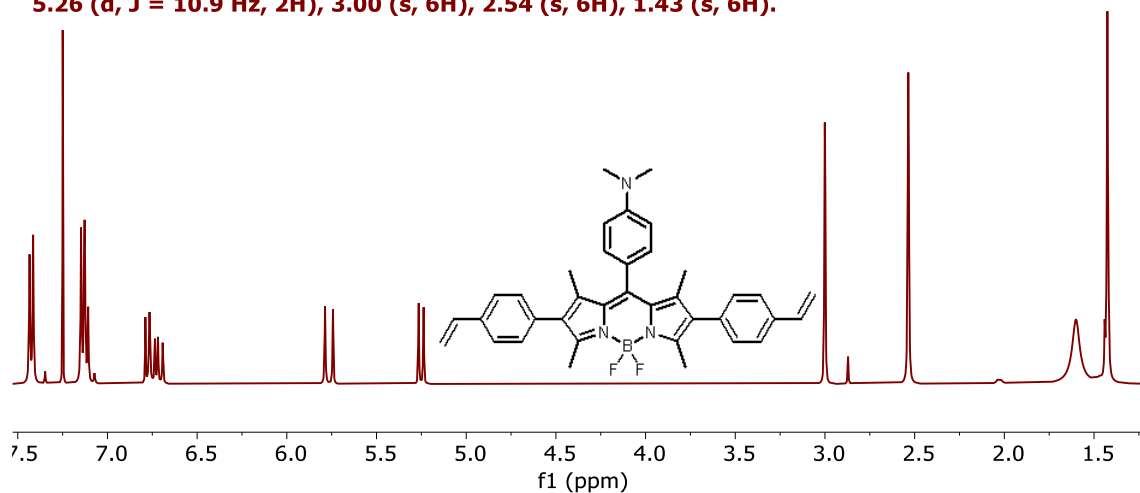
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.08 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 5.90 (s, 2H), 2.98 (s, 6H), 2.48 (s, 6H), 1.38 (s, 6H).



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.07 (m, 2H), 6.98 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 3.02 (s, 6H), 2.53 (s, 6H), 1.38 (s, 6H).

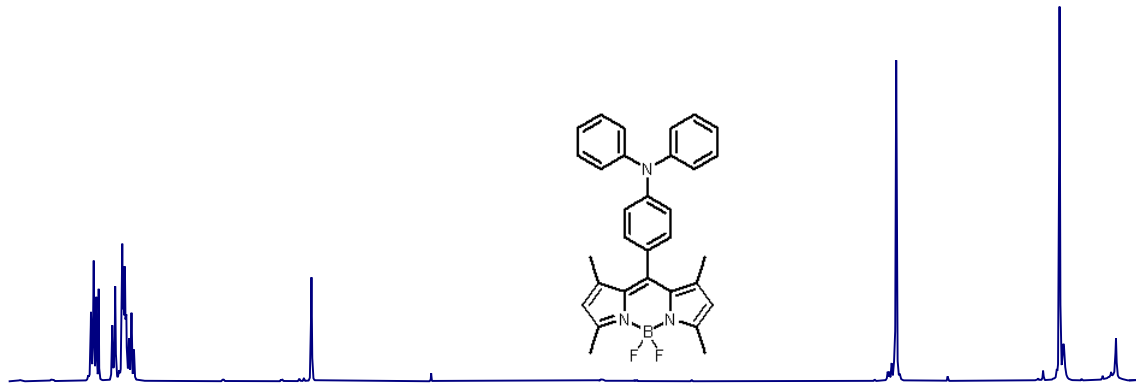


¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.14 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.13 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.73 (dd, J = 17.7 ve 10.9 Hz, 2H), 5.76 (d, J = 17.6 Hz, 2H), 5.26 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 3.00 (s, 6H), 2.54 (s, 6H), 1.43 (s, 6H).

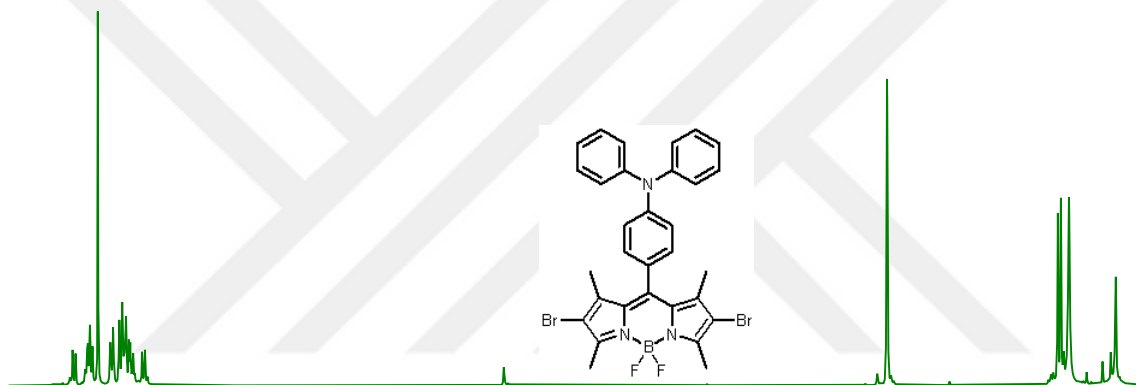


Şekil 2.11. Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (**2a**, **2b** ve **2m**) ¹H-NMR spektrumu.

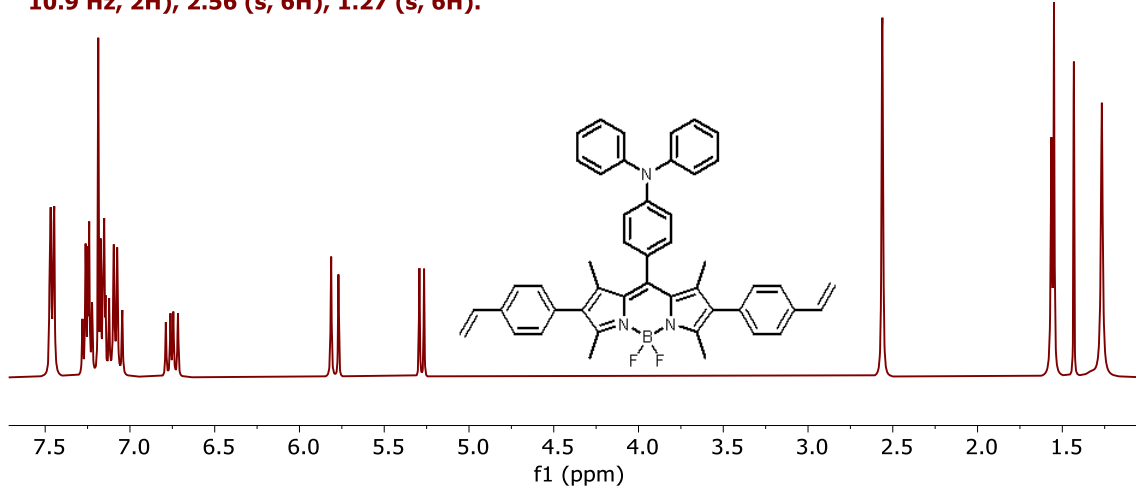
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ) 7.23 - 7.18 (m, 4H), 7.10 - 7.08 (m, 2H), 7.05 - 7.02 (m, 6H), 7.01 - 6.97 (m, 2H), 5.93 (s, 2H), 2.48 (s, 6H), 1.52 (s, 6H).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ) 7.37 - 7.22 (m, 4H), 7.12 - 7.09 (m, 2H), 7.07 - 6.97 (m, 6H), 6.94 - 6.90 (m, 2H), 2.53 (s, 6H), 1.46 (s, 6H).

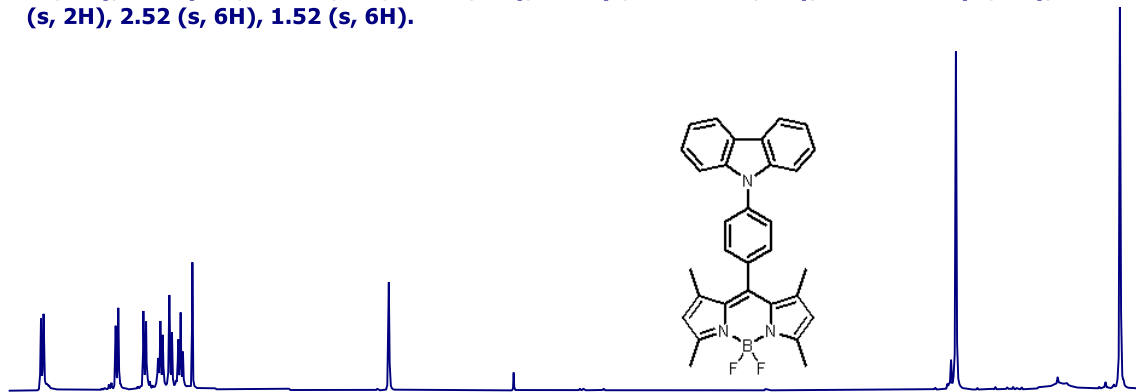


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ) 7.46 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.28 - 7.22 (m, 6H), 7.19 - 7.14 (m, 6H), 7.12 - 7.05 (m, 6H), 6.75 (dd, J = 17.6 ve 10.9 Hz, 2H), 5.79 (d, J = 17.2 Hz, 2H), 5.28 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.27 (s, 6H).

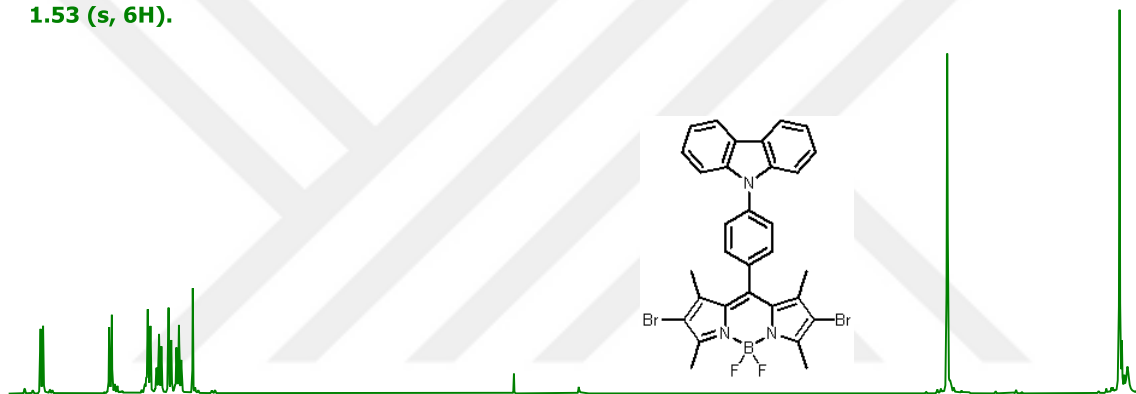


Şekil 2.12. Difenilamino-BODIPY türevlerinin (**3a**, **3b** ve **3m**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

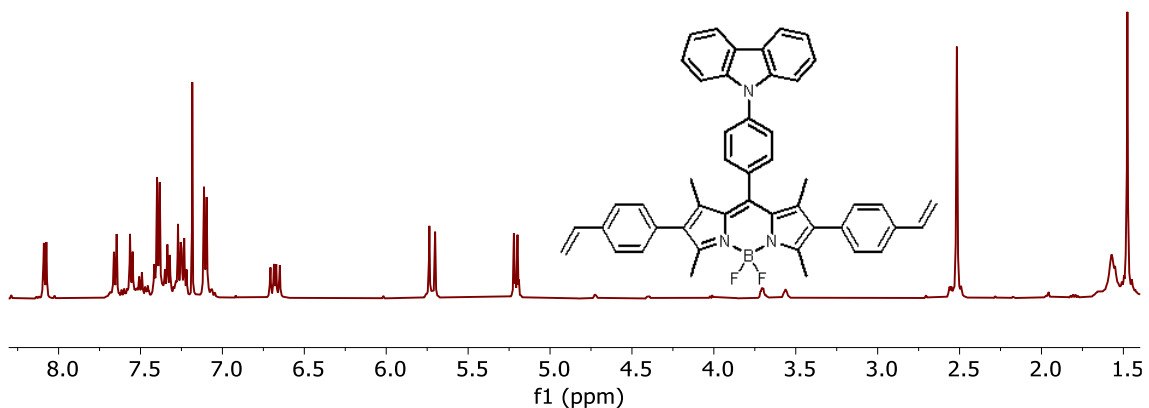
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 8.10 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.38 (ddd, J = 7.5, 6.9, 1.3 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.28 - 7.23 (m, 2H), 5.98 (s, 2H), 2.52 (s, 6H), 1.52 (s, 6H).



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 8.10 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.58 (s, 6H), 1.53 (s, 6H).

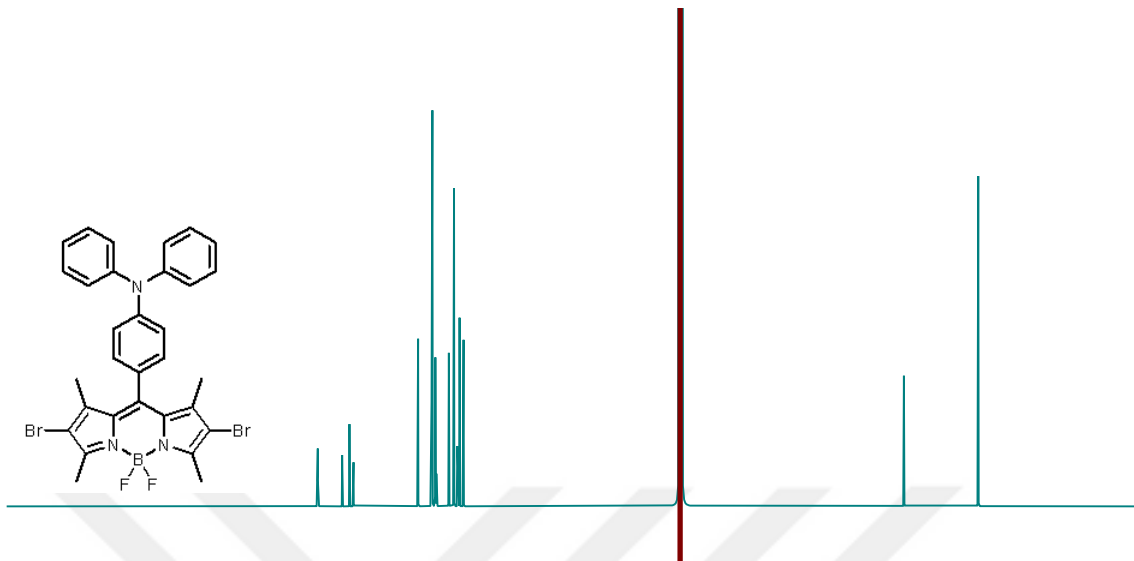


¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ) 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.33 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.26 - 7.23 (m, 4H), 7.11 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.68 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 2H), 5.72 (d, J = 17.6 Hz, 2H), 5.21 (d, J = 11.0 Hz, 2H), 2.51 (s, 6H), 1.47 (s, 6H).

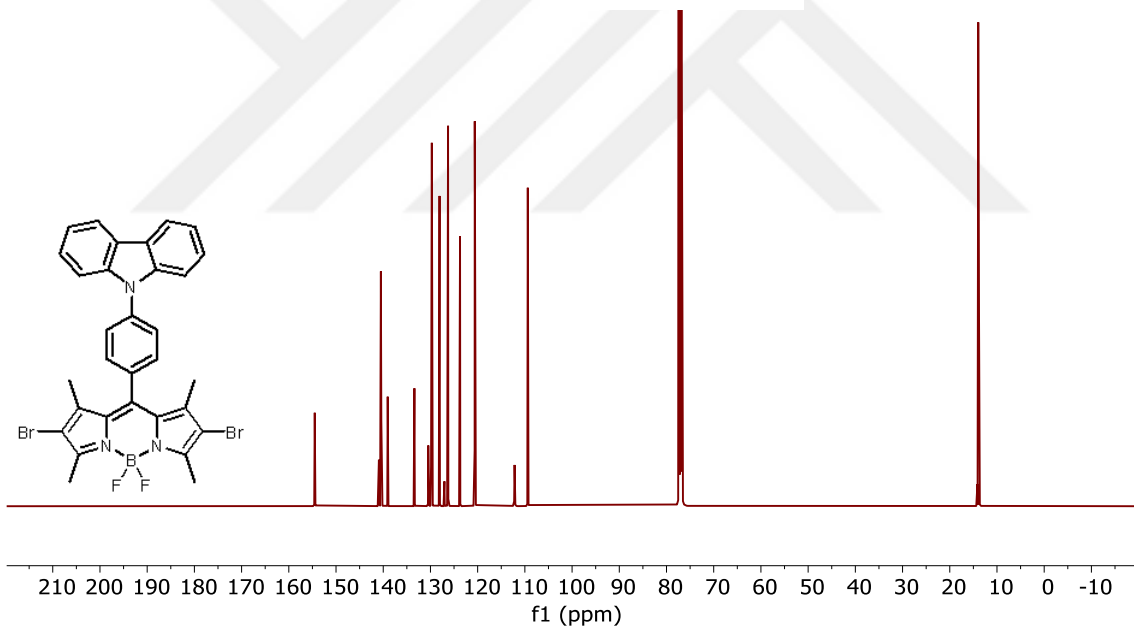


Şekil 2.13. Karbazol-BODIPY türevlerinin (**4a**, **4b** ve **4m**) ¹H NMR spektrumu.

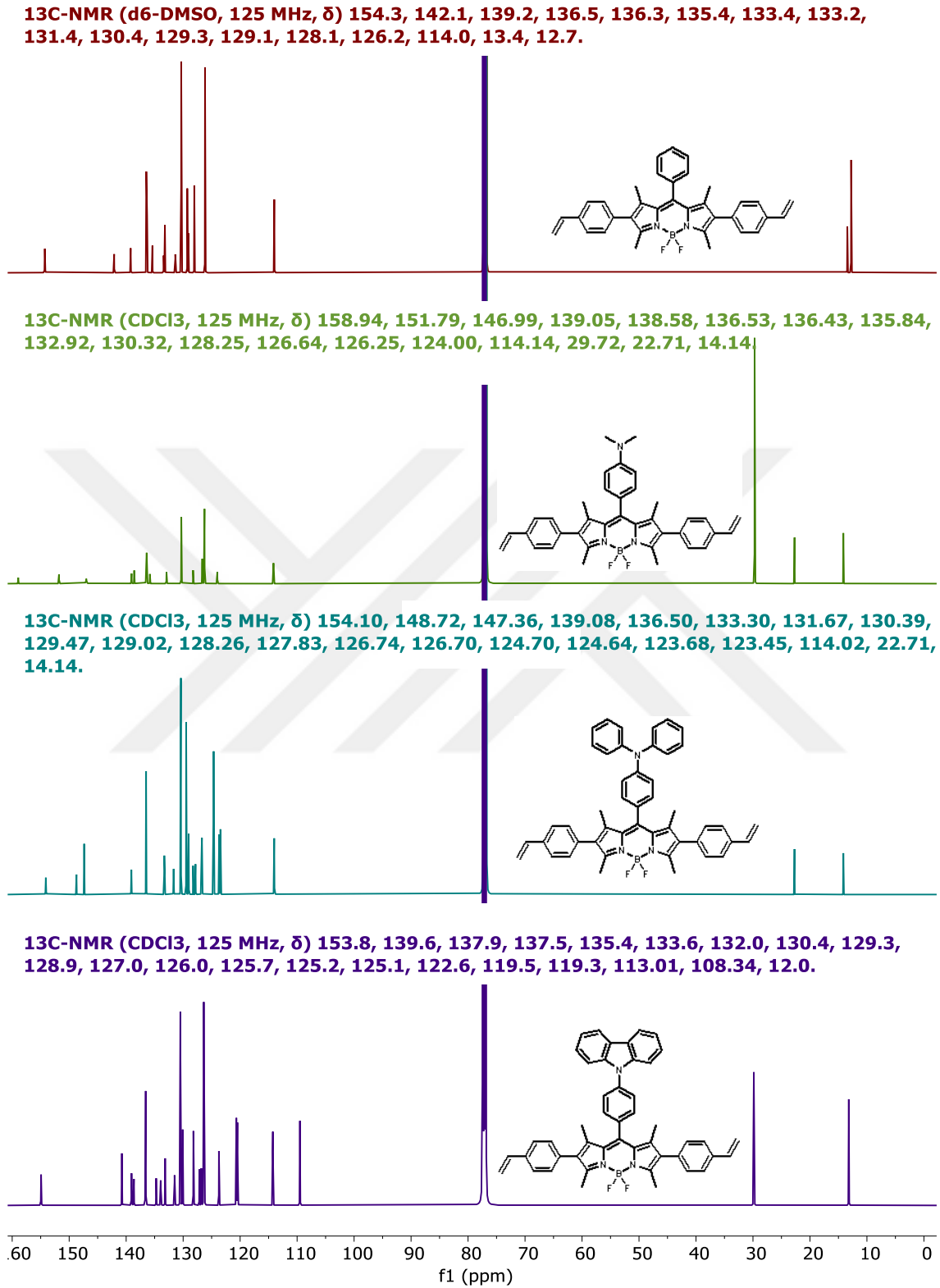
^{13}C -NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ) 154.5, 140.9, 140.5, 139.0, 133.4, 129.9, 129.8, 129.7, 128.1, 127.0, 126.3, 123.7, 120.6, 120.5, 112.2, 109.4, 14.2, 14.0, 13.8.



^{13}C -NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ) 153.9, 148.7, 147.2, 146.3, 132.6, 129.8, 129.6, 129.0, 128.8, 126.1, 125.1, 125.0, 124.3, 123.8, 123.0, 29.7, 14.0.

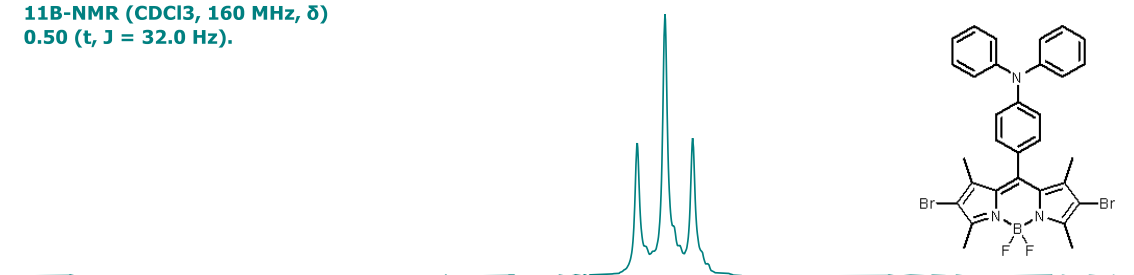


Şekil 2.14. Difenilamino-dibromo-BODIPY (**3b**) ve karbazol-dibromo-BODIPY (**4b**) bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumu.

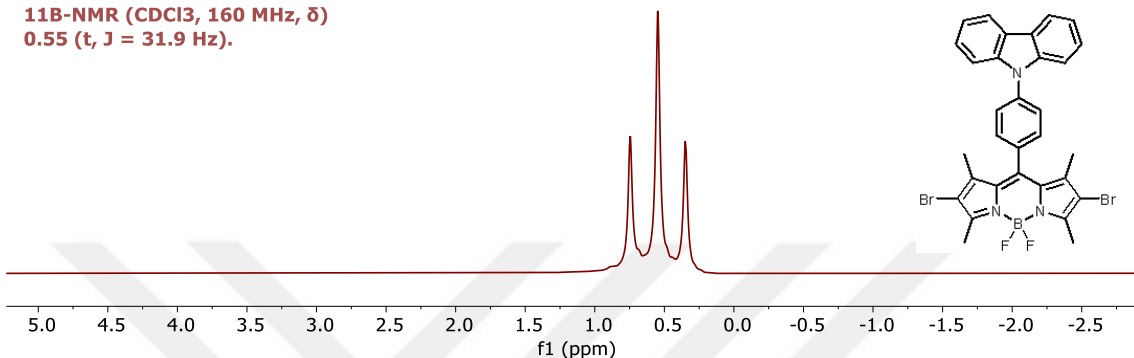


Şekil 2.15. Distiren-BODIPY türevlerinin (**1m-4m**) ¹³C NMR spektrumu.

¹¹B-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
0.50 (t, J = 32.0 Hz).

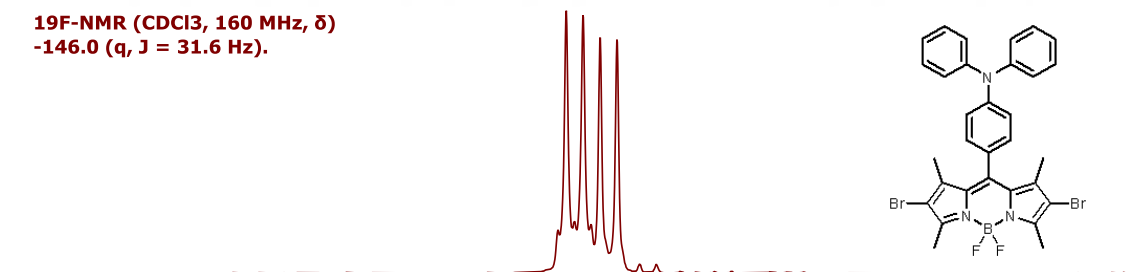


¹¹B-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
0.55 (t, J = 31.9 Hz).

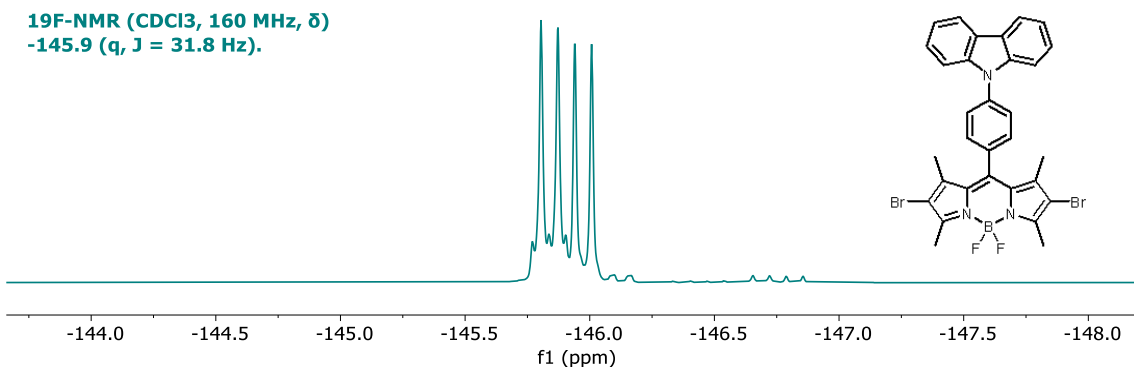


Şekil 2.16. Difenilamino-dibromo-BODIPY (**3b**) ve karbazol-dibromo-BODIPY (**4b**) bileşiklerinin ¹¹B-NMR spektrumu.

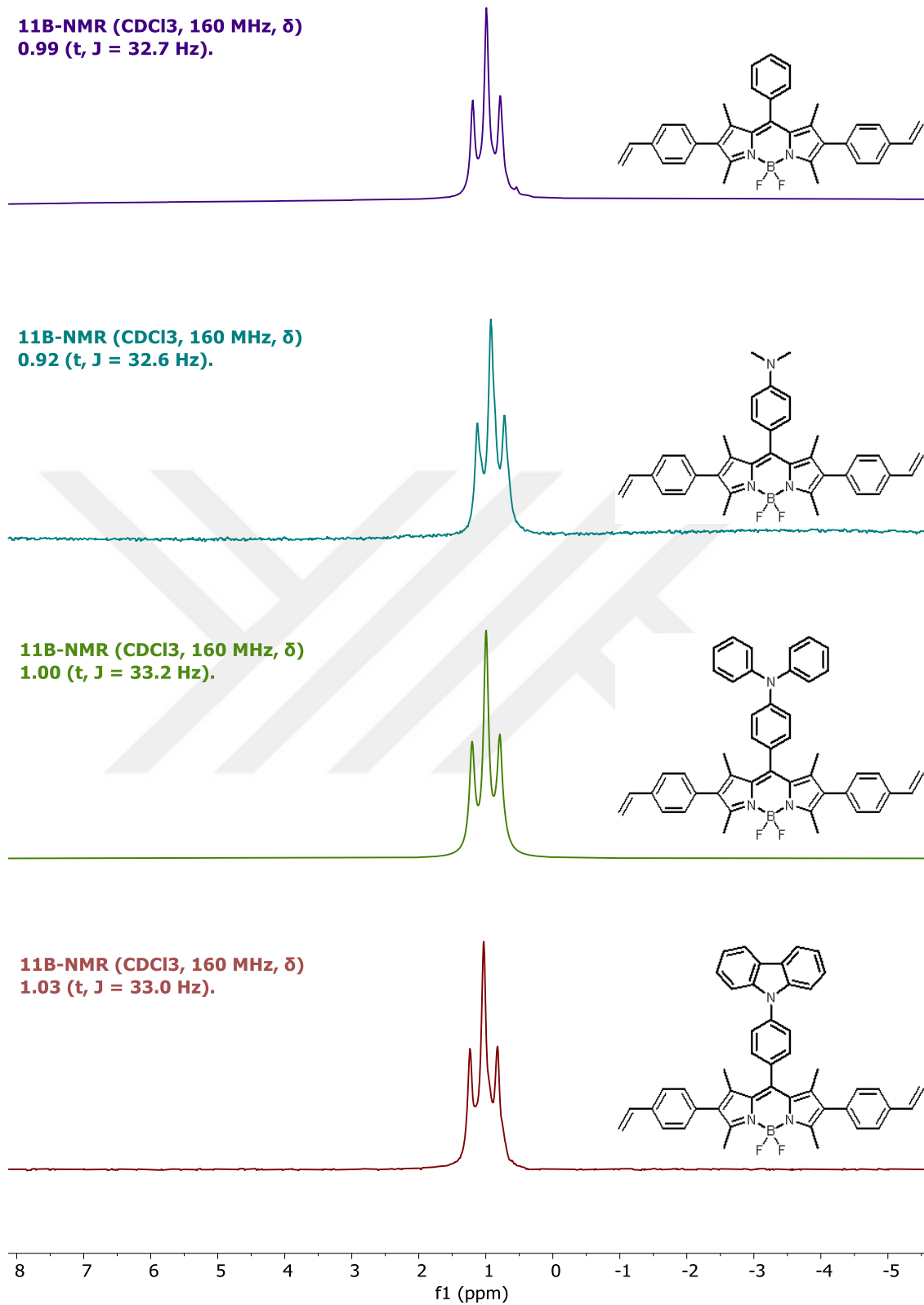
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
-146.0 (q, J = 31.6 Hz).



¹⁹F-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
-145.9 (q, J = 31.8 Hz).

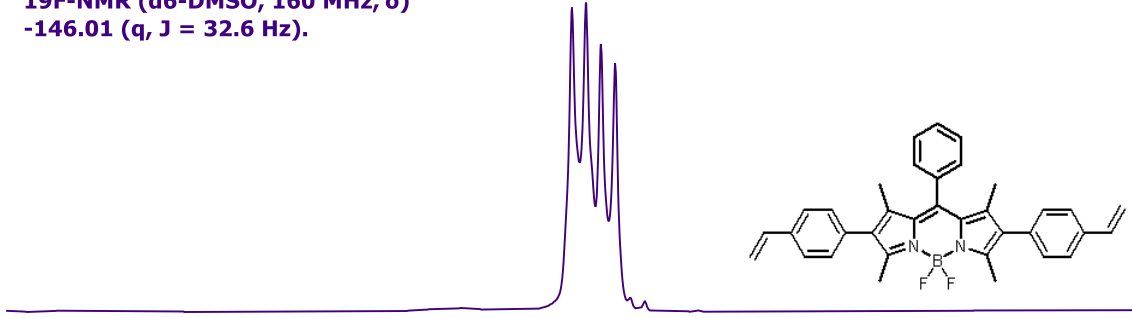


Şekil 2.17. Difenilamino-dibromo-BODIPY (**3b**) ve karbazol-dibromo-BODIPY (**4b**) bileşiklerinin ¹⁹F-NMR spektrumu.

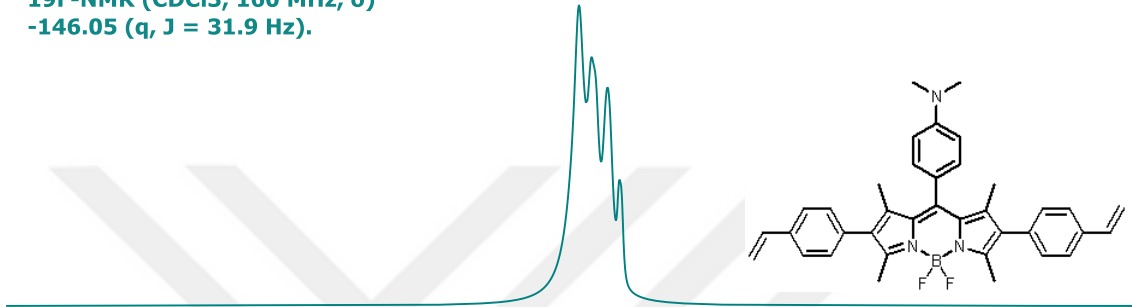


Şekil 2.18. Distiren-BODIPY türevlerinin (**1m-4m**) ¹¹B-NMR spektrumu.

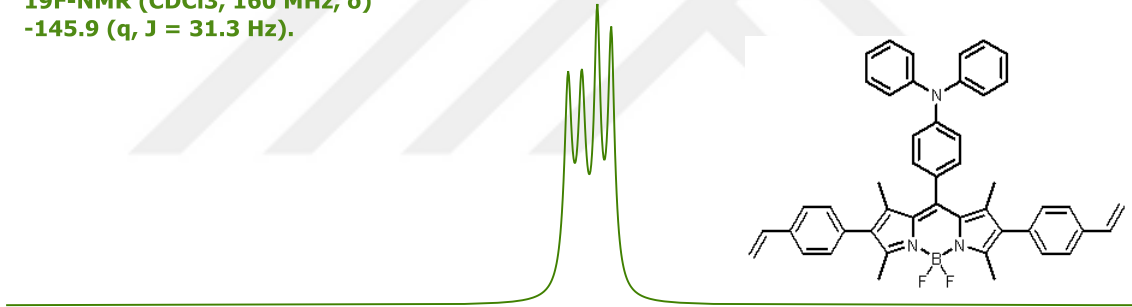
¹⁹F-NMR (d6-DMSO, 160 MHz, δ)
-146.01 (q, J = 32.6 Hz).



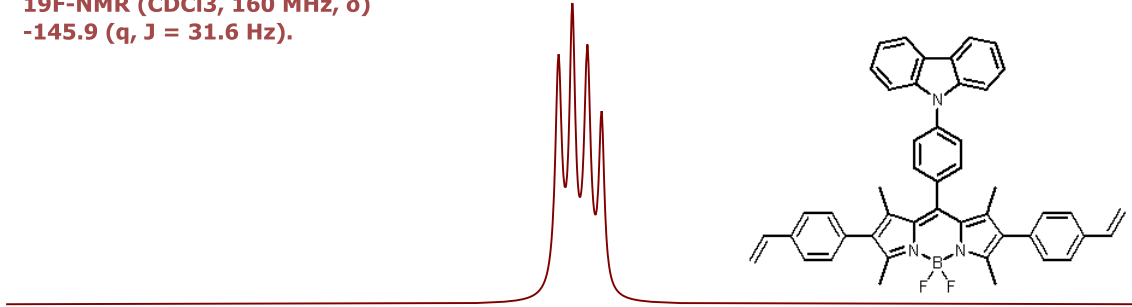
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
-146.05 (q, J = 31.9 Hz).



¹⁹F-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
-145.9 (q, J = 31.3 Hz).



¹⁹F-NMR (CDCl₃, 160 MHz, δ)
-145.9 (q, J = 31.6 Hz).



-143.4 -143.8 -144.2 -144.6 -145.0 -145.4 -145.8 -146.2 -146.6 -147.0 -147.4 -147.8 -148.2 -148.6
 f1 (ppm)

Şekil 2.19. Distiren-BODIPY türevlerinin (**1m-4m**) ¹⁹F-NMR spektrumu.

2.1.3.3. Kütle spektrometrisi analizleri

Stiren-BODIPY bileşikleri (**1m-4m**), Q-TOF-HRMS ve MALDI-TOF-MS cihazlarında buharlaştırılıp iyonlaştırılmış ve oluşan iyonların kütle/yük değerleri belirlenmiştir. Q-TOF-HRMS analizleri sonucunda BODIPY bileşiklerinde çok fazla parçalanmalar görülmüş her bir parça belirlenmiş fakat tek bir iyon piki elde etmek amacıyla MALDI-TOF-MS ile moleküllerin sağlaması yapılmıştır.

Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumunda iki adet moleküler iyon piki gözlenmiştir. **1m** bileşiğinin molekül ağırlığı 528.45 g/mol olarak hesaplanmış ve MALDI-TOF kütle spektrumunda 528.757'de gözlenen pik $[M]^+$ şeklinde molekül ağırlığıyla uyumluyken 510.553'de gözlemlenen pik yapıdan bir flor atomu kopması sonucu $[M-F]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Yüksek çözünürlüklü Q-TOF kütle spektrumunda 587.54836'da gözlemlenen pik **1m** molekülünün iki adet su molekülü ve bir adet sodyum atomu tutması sonucunda $[M+2H_2O+Na]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Daha sonraki gözlemlenen pikler ise fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin parçalanma ürünleri olduğundan dolayı detaylı gösterimi Şekil 2.20'de belirtilmiştir.

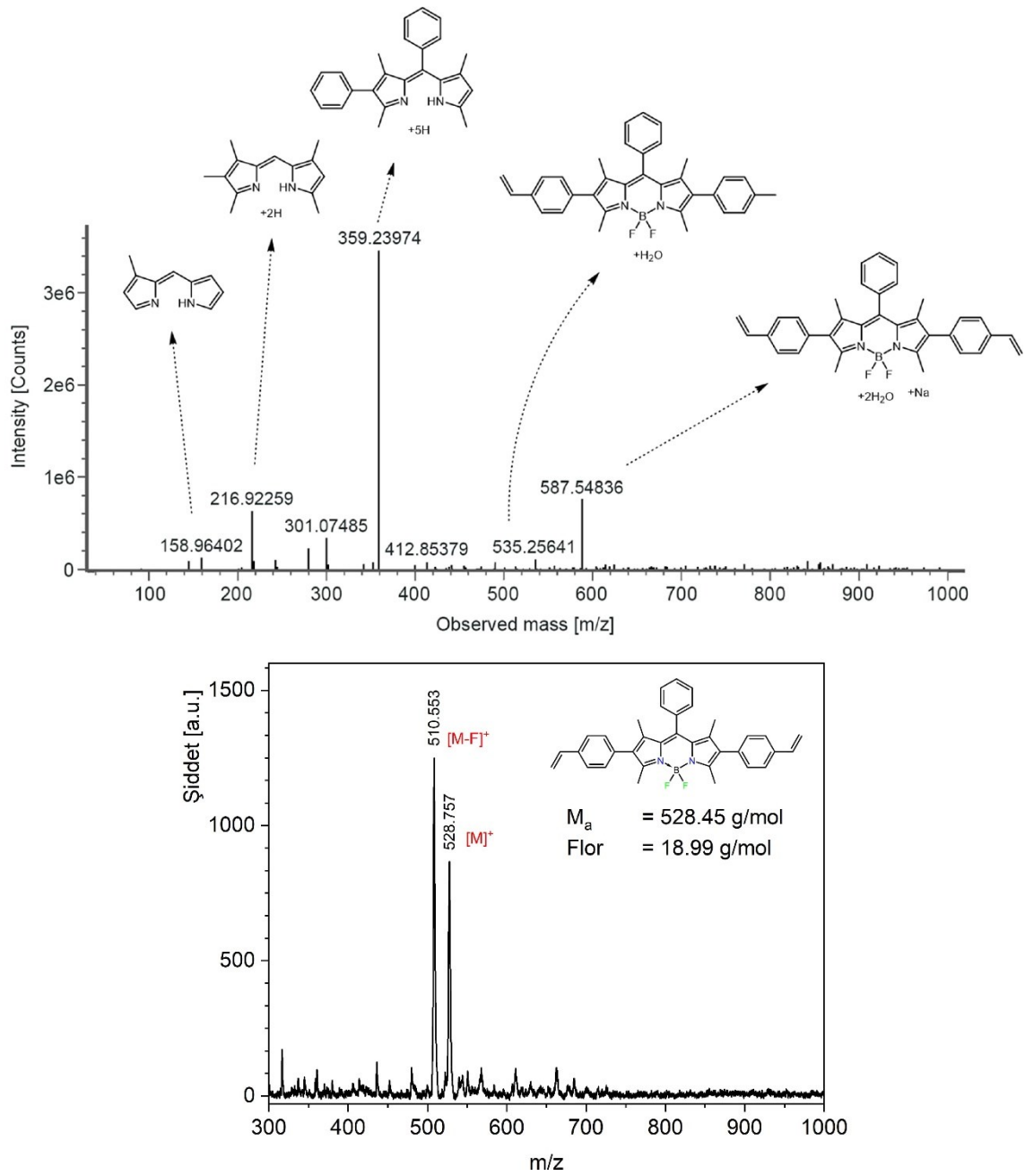
Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumunda iki adet moleküler iyon piki gözlenmiştir. **2m** bileşiğinin molekül ağırlığı 571.52 g/mol olarak hesaplanmış ve MALDI-TOF kütle spektrumunda 571.598'de gözlenen pik $[M]^+$ şeklinde molekül ağırlığıyla uyumluyken 553.490'da gözlemlenen pik yapıdan bir flor atomu kopması sonucu $[M-F]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Yüksek çözünürlüklü Q-TOF kütle spektrumunda 587.54830'da gözlemlenen pik **2m** molekülünün bir adet su molekülü tutması sonucunda $[M+H_2O]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Daha sonraki gözlemlenen pikler ise dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin parçalanma ürünleri olduğundan dolayı detaylı gösterimi Şekil 2.21'de belirtilmiştir.

Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumunda beş adet moleküler iyon piki gözlenmiştir. **3m** bileşiğinin molekül ağırlığı 695.66 g/mol olarak hesaplanmış ve MALDI-TOF kütle spektrumunda 695.763'de gözlenen pik $[M]^+$ şeklinde molekül ağırlığıyla uyumluyken 659.967'da gözlemlenen pik, yapıdan iki flor atomu kopması sonucu $[M-2F]^+$, 677.720'de gözlemlenen pik, yapıdan bir flor atomu kopması sonucu

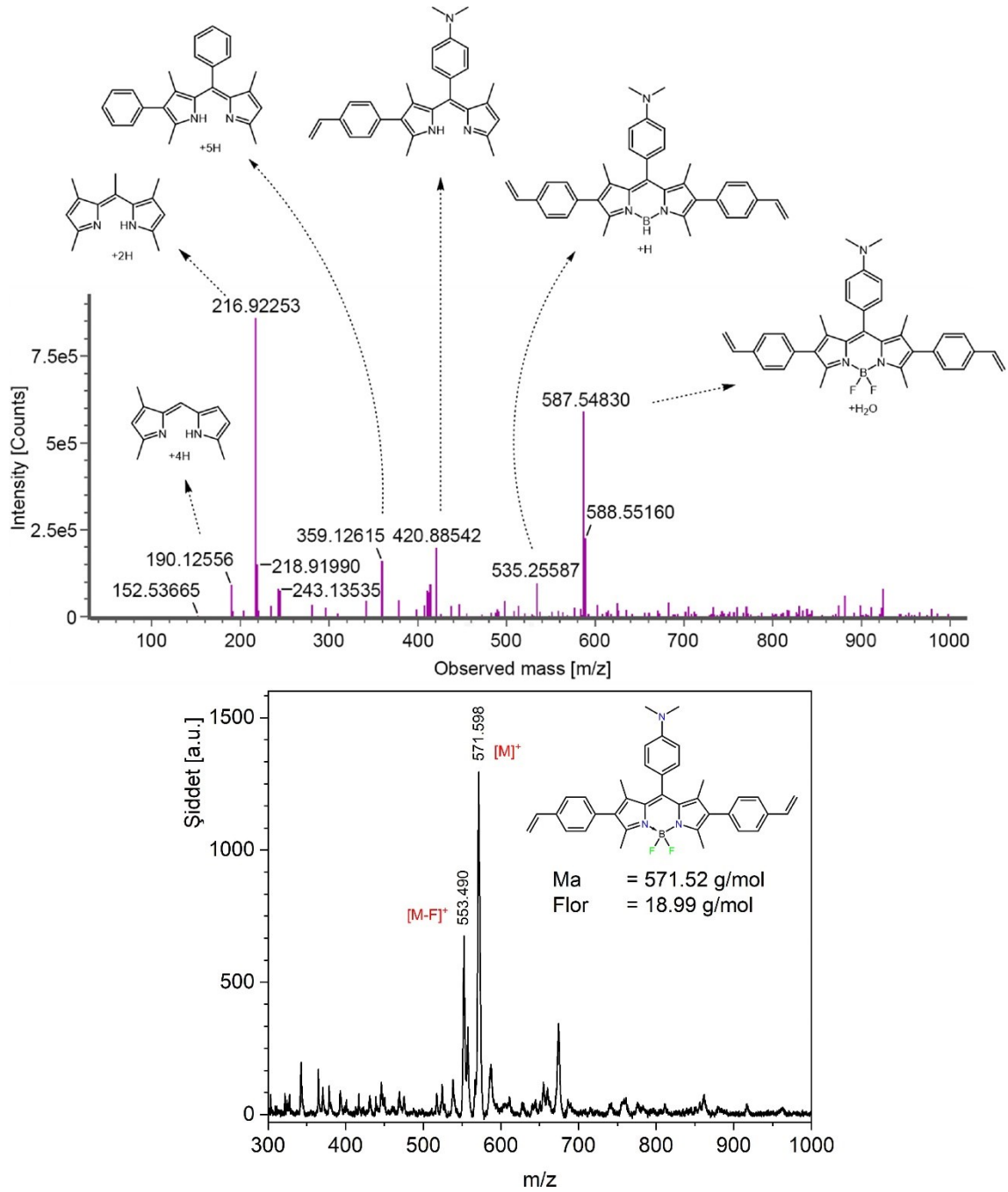
$[M-F]^+$, 874.605'de gözlemlenen pik, yapının DHB matriksi ve sodyum atomu tutması sonucu $[M+DHB+Na]^+$, 900.859'da gözlemlenen pik, yapının bir flor kaybetmesi, DHB matriksi ve sodyum atomu tutması sonucu $[M-F+DHB+3Na]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Yüksek çözünürlüklü Q-TOF kütle spektrumunda 693.47691'de gözlemlenen pik **3m** molekülünün $[M]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Daha sonraki gözlemlenen pikler ise difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin parçalanma ürünleri olduğundan dolayı detaylı gösterimi Şekil 2.22'de belirtilmiştir.

Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) matriksi kullanılarak alınan kütle spektrumunda iki adet moleküler iyon piki gözlenmiştir. **4m** bileşiğinin molekül ağırlığı 693.65 g/mol olarak hesaplanmış ve MALDI-TOF kütle spektrumunda 693.717'de gözlenen pik $[M]^+$ şeklinde molekül ağırlığıyla uyumluyken 675.673'de gözlemlenen pik yapıdan bir flor atomu kopması sonucu $[M-F]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Yüksek çözünürlüklü Q-TOF kütle spektrumunda 693.47649'da gözlemlenen pik **4m** molekülünün bir adet su molekülü tutması sonucunda $[M+H_2O]^+$ şeklinde molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Daha sonraki gözlemlenen pikler ise karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin parçalanma ürünleri olduğundan dolayı detaylı gösterimi Şekil 2.23'de belirtilmiştir.

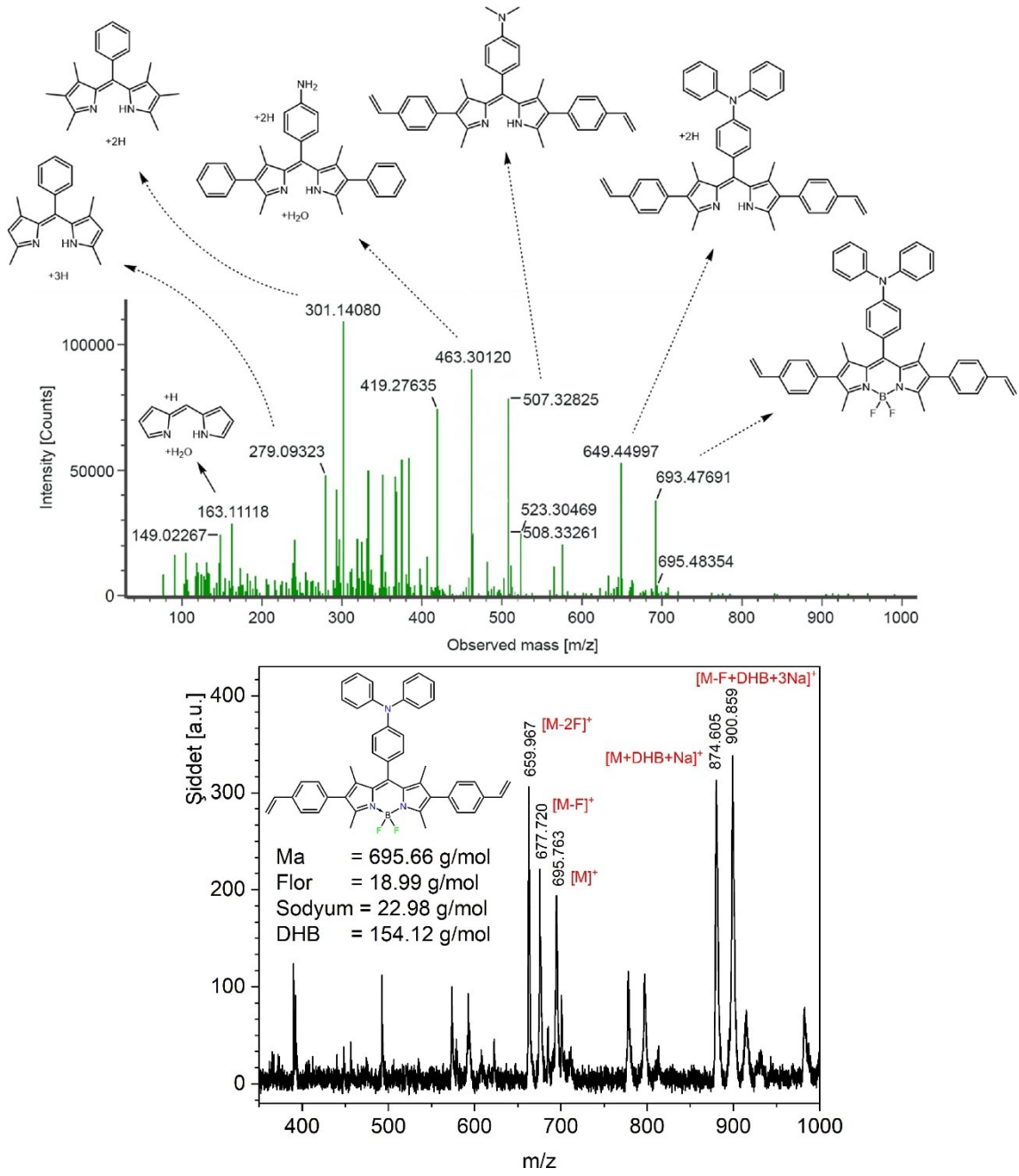
Hem MALDI-TOF-MS hem de Q-TOF-HRMS analizleri stiren-BODIPY bileşiklerinin (**1m-4m**) doğru şekilde sentezlendiği desteklemektedir.



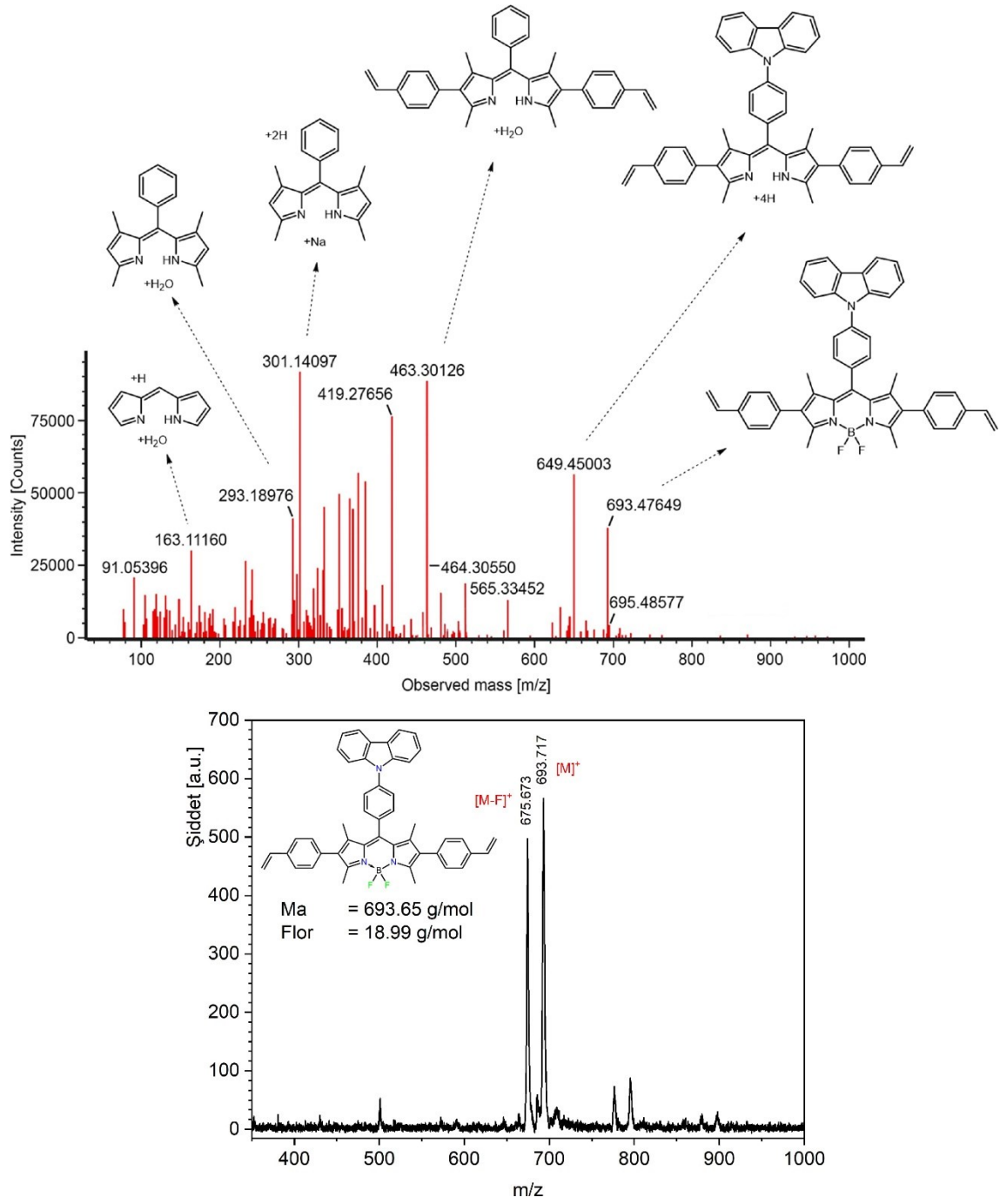
Şekil 2.20. Fenil-distiren-BODIPY monomerinin (**1m**) Q-TOF-HR (üstte) ve MALDI-TOF (altta) kütle spektrumu.



Şekil 2.21. Dimetilamino-distiren-BODIPY monomerinin (**2m**) Q-TOF-HR (üstte) ve MALDI-TOF (altta) kütle spektrumu.



Şekil 2.22. Difenilamino-distiren-BODIPY monomerinin (**3m**) Q-TOF-HR (üstte) ve MALDI-TOF (altta) kütle spektrumu.

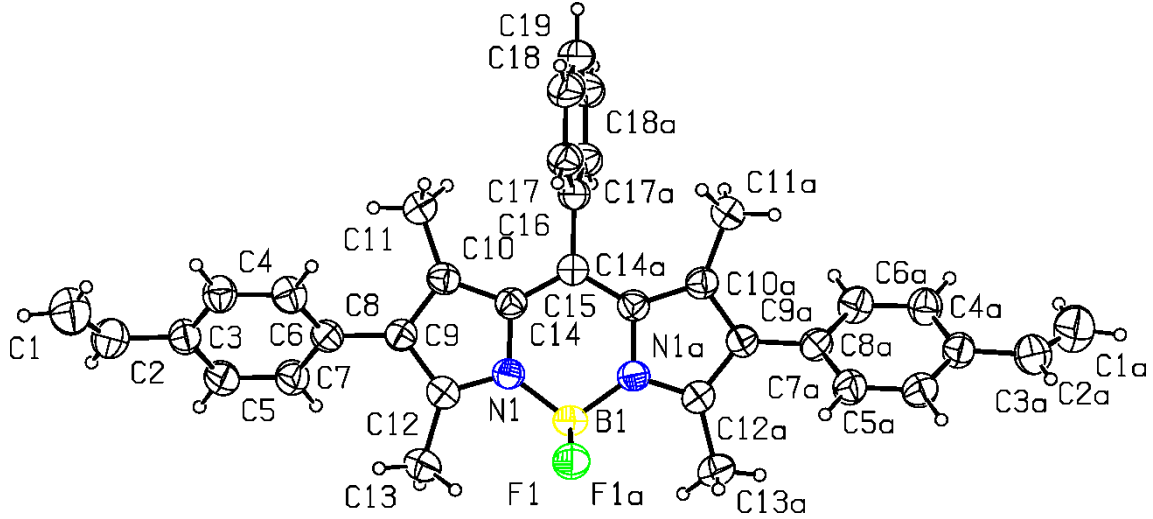


Şekil 2.23. Karbazol-distiren-BODIPY monomerinin (**4m**) Q-TOF-HR (üstte) ve MALDI-TOF (altta) kütle spektrumu.

2.1.3.4. Tek Kristal X-Işını Kırınım (SC-XRD) analizleri

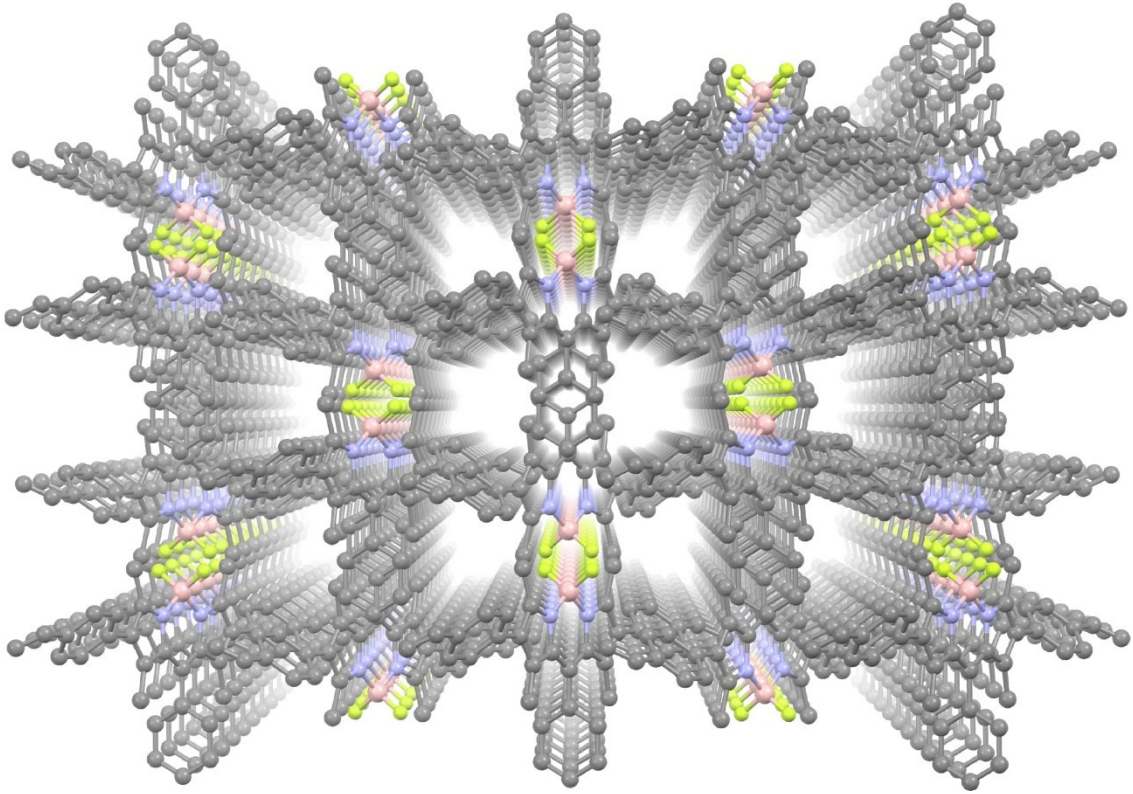
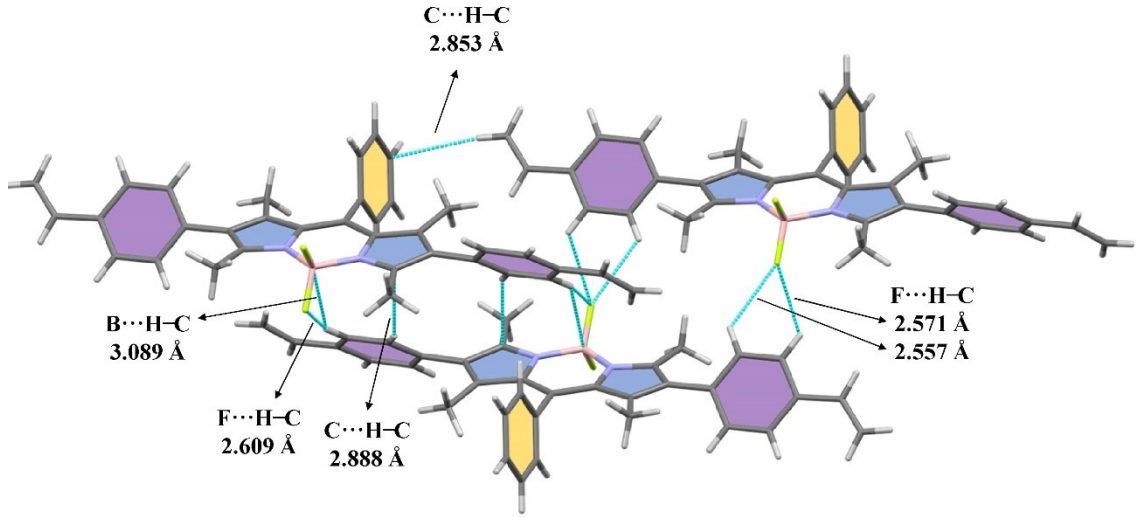
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**), dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin katı hal yapıları, moleküler konformasyon, paketlenme ve moleküler arası etkileşimleri hakkında daha iyi bilgi elde etmek için tek kristal X-ışını yapısal analizi yapıldı. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**), dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin tek kristalleri oda sıcaklığında diklorometan/hekzan solvent karışımı kullanılarak iğne şeklinde elde edilmiştir. Tek kristal X-ışını kırınımı deneyleri, Bruker APEX II CCD üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm kristal yapılar SHELXT [121] kullanılarak çözülmüş ve ardından Olex2 [122] Yazılım Paketindeki SHELXL [123] kullanılarak F2 üzerinde tam matris en küçük kareler düzeltmeleri ile rafine edilmiştir. Aromatik ve alifatik karbonlara bağlı hidrojen atomları geometrik olarak konumlandırılmış ve bir sürme modu kullanılarak rafine edilmiştir. Kristal yapı doğrulamaları, geometrik hesaplamalar ve çizimler ve Mercury [124] yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CCDC referans numaraları 2116656 (**1m**) ve 2299780 (**4m**) olan ek kristalografik veriler Cambridge Kristalografik Veri Merkezine www.ccdc.cam.ac.uk/deposit adresinden depolanmıştır. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) kristali kusurlar (disorder) içerdiği için CCDC'ye kaydedilmemiştir.

Monoklinik uzay grubu C2/c'de kristallenen fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ayrıntılı kristal paketlenme analizi, BODIPY iskeletinin mezo ve beta konumlarındaki benzen halkaları arasında π - π istifleme etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Triklirik uzay grubu P-1'de kristallenen dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin ayrıntılı kristal paketlenme analizi, BODIPY iskeletinin mezo konumundaki karbazoller arasında π - π istifleme etkileşimleri ve karbazol ile beta konumlarındaki benzen halkaları arasında C-H etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**), dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) kristalleri için seçilmiş bağ mesafeleri (Å), açıları (°) ve torsiyon açıları (°) aşağıda tartışılmıştır.

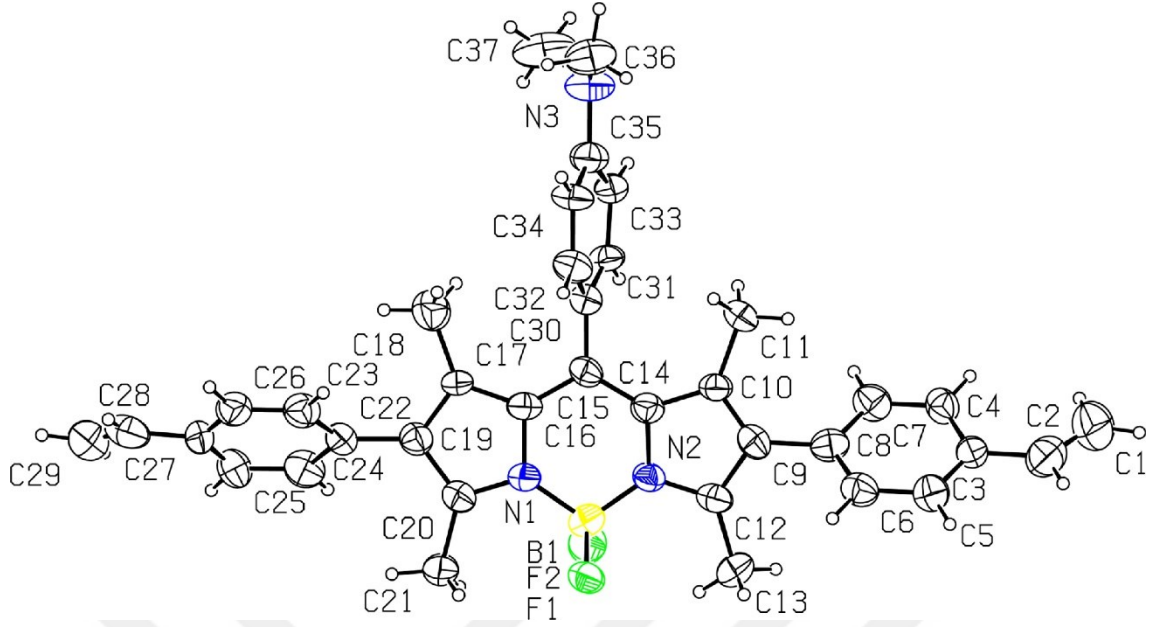


Şekil 2.24. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü. (Yer değiştirme elipsoitleri %30 olasılık seviyesinde çizilmiştir).

Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 81.8° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 52.67° açıyla ve birbirlerine 92.2° açıyla konumlanmıştır. F–B–F atomları arasındaki açı 108.9° ve. B–F bağının uzunluğu 1.381 Å 'dür. N–B–F atomları arasındaki açı 109.4° ve N–B bağının uzunluğu 1.536 Å 'dür. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu 1.236 Å 'dür.

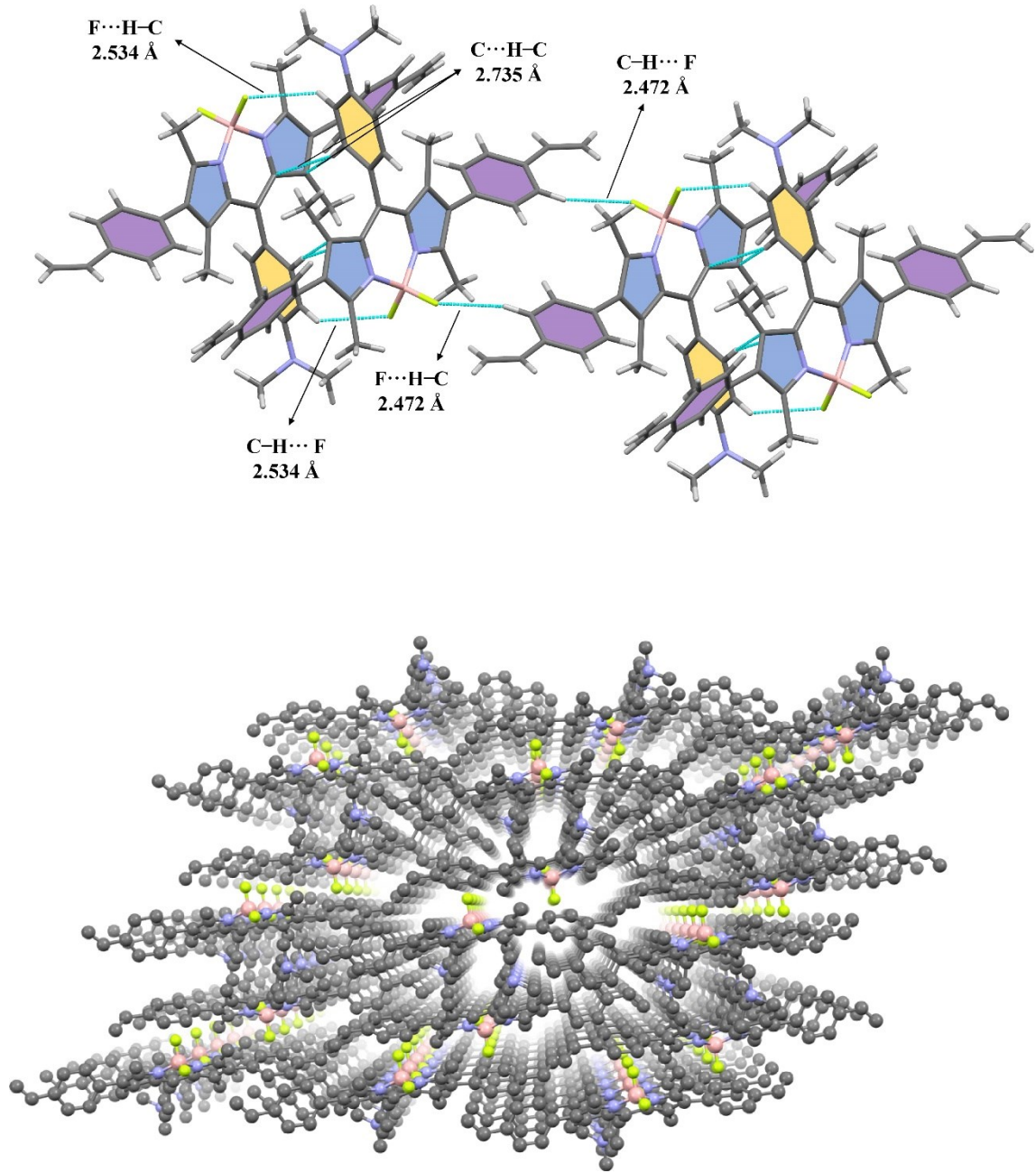


Şekil 2.25. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) kristalinin birbiri arasındaki etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi.

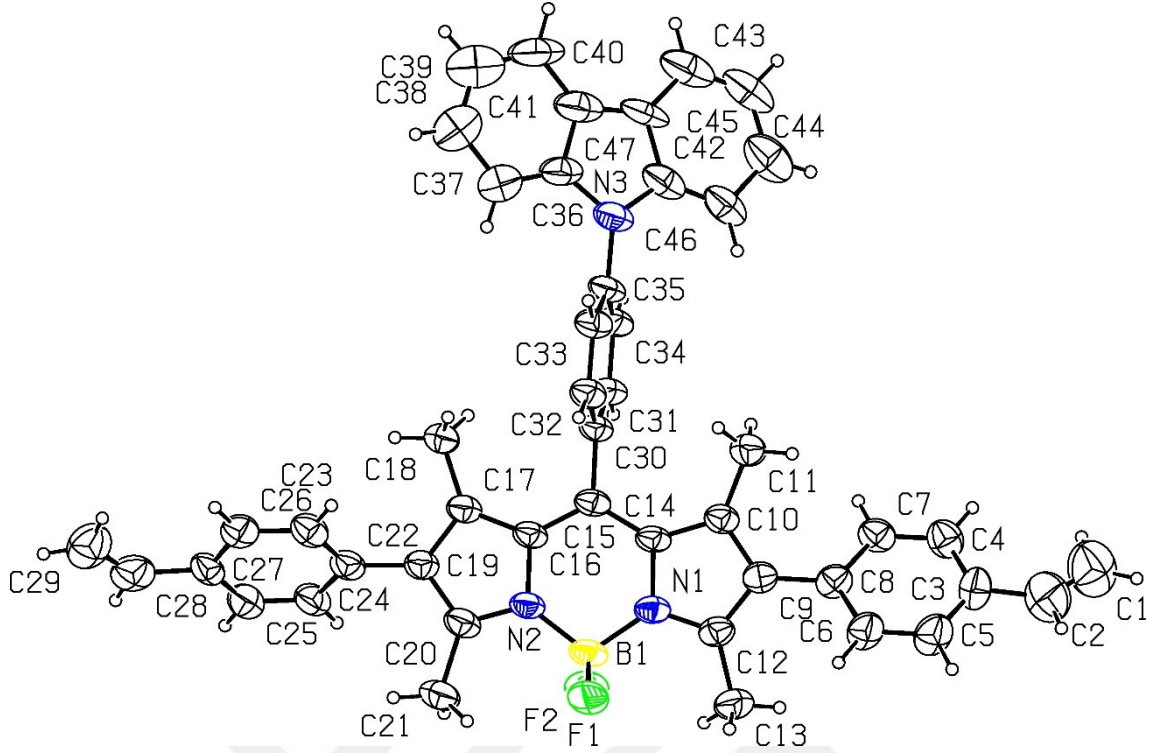


Şekil 2.26. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü. (Yer değiştirme elipsoitleri %30 olasılık seviyesinde çizilmiştir).

Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı 4-(*N,N*-dimetilaminofenil) halkası BODIPY iskeletine 83.8° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 49.9° açıyla ve birbirlerine 74.5° açıyla konumlanmıştır. F–B–F atomları arasındaki açı 105.7° ve. B–F bağının uzunluğu 1.374 Å 'dır. N–B–F atomları arasındaki açı 111.3° ve N–B bağının uzunluğu 1.520 Å 'dır. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu 1.199 Å 'dır.

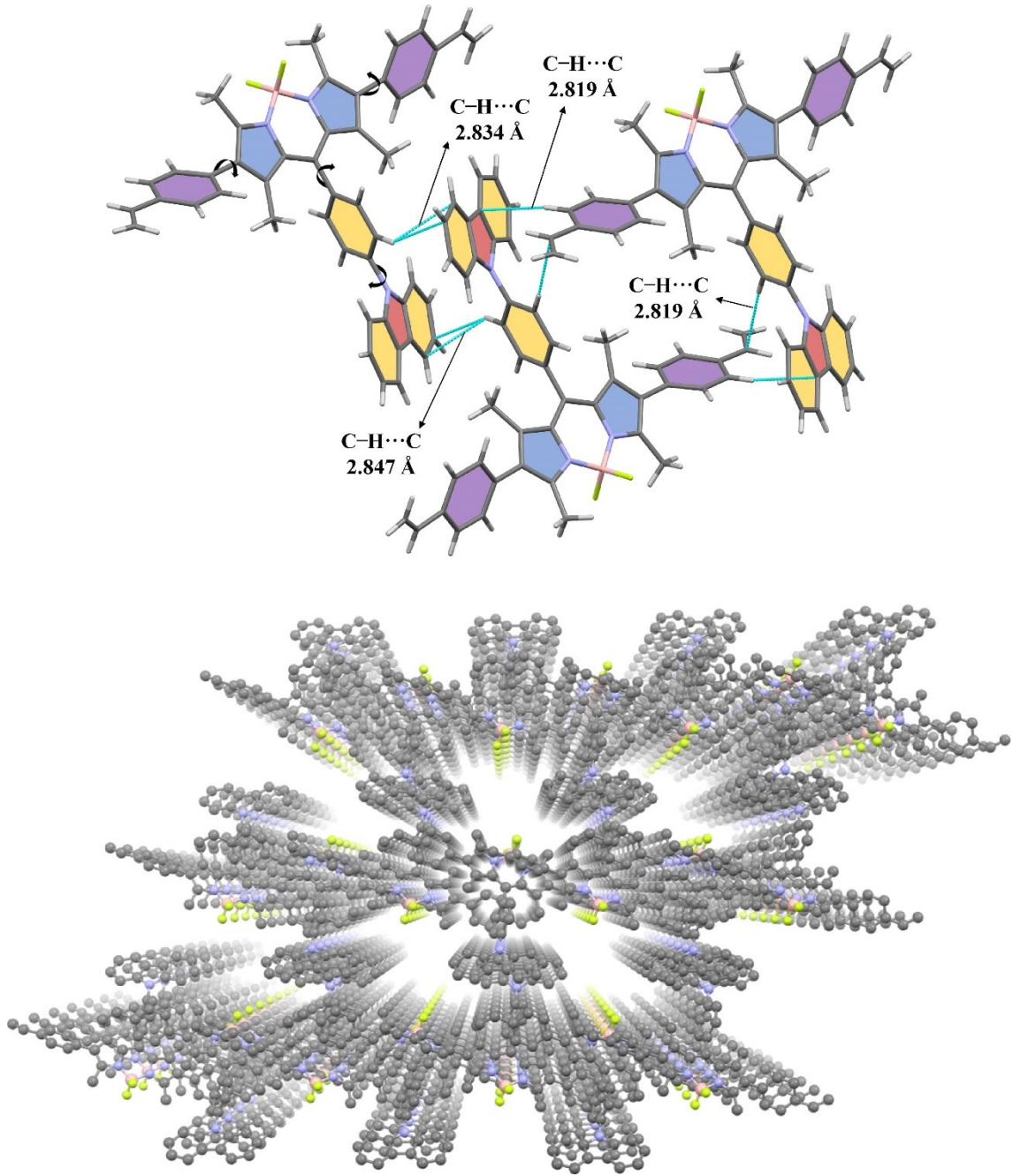


Şekil 2.27. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) kristalinin birbirini arasındaki moleküller arası etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi.



Şekil 2.28. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin atom etiketleme şemasını (ORTEP) gösteren bir görünümü. (Yer değiştirme elipsoitleri %30 olasılık seviyesinde çizilmiştir).

Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 83.4° açıyla konumlanmıştır. Karbazol grubu fenil halkasına bir taraftan 66.9° , diğer kısımdan 45.8° açıyla konumlanmıştır. Bunun nedeni ise karbazol grubunun gergin ve çarpık durmasıdır. Karbazol grubu BODIPY ana iskeletine 31.6° eğik olarak durmaktadır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 43.1° açıyla ve birbirlerine 89.8° açıyla konumlanmıştır. Karbazol grubuna ait olan C–N–C atomları arasındaki açı 107.9° ve C–N bağının uzunluğu 1.367 Å 'dür. F–B–F atomları arasındaki açı 109.9° ve B–F bağının uzunluğu 1.384 Å 'dür. N–B–F atomları arasındaki açı 109.8° ve N–B bağının uzunluğu 1.538 Å 'dür. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu 1.260 Å 'dür.



Şekil 2.29. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) kristalinin birbiri arasındaki moleküller arası etkileşiminin ve kristal paketinin gösterimi.

Tablo 1. 1m, 2m ve 4m bileşiklerinin kristal verileri.

Kimlik kodu	1m	2m	4m
Empirik formülü	C ₃₅ H ₃₁ BF ₂ N ₂	C ₃₇ H ₃₆ BF ₂ N ₃	C ₄₇ H ₃₈ BF ₂ N ₃
Moleküler ağırlık	528.43	571.50	693.667
Sıcaklık/K	273.15	273.15	298.96
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	C2/c	P-1	P-1
a/Å	16.933(3)	10.550(18)	10.7067(13)
b/Å	12.7023(18)	14.70(2)	15.0560(19)
c/Å	14.9130(18)	15.18(3)	15.7092(19)
$\alpha/^\circ$	90	113.79(2)	112.951(2)
$\beta/^\circ$	116.515(5)	102.53(2)	100.666(2)
$\gamma/^\circ$	90	103.66(2)	105.205(3)
Hacim/Å ³	2870.1(7)	1959(6)	2129.3(5)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.223	1.125	1.082
μ/mm^{-1}	0.080	0.072	0.069
F(000)	1112.0	704.4	728.4
Kristal boyutu/mm ³	0.323 × 0.072 × 0.068	0.395 × 0.107 × 0.074	0.267 × 0.191 × 0.064
Radyasyon	MoK α (λ = 0.71073)	Mo K α (λ = 0.71073)	Mo K α (λ = 0.71073)
Veri toplama için 2 Θ aralığı/°	4.184 to 49.996	3.14 to 50	2.98 to 50
Dizin aralıkları	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Toplanan yansımalar	17301	30073	33621
Bağımsız yansımalar	2528 [R _{int} = 0.0821, R _{sigma} = 0.0597]	6895 [R _{int} = 0.2156, R _{sigma} = 0.3200]	7496 [R _{int} = 0.0775, R _{sigma} = 0.0896]
Veriler/sınırlamalar/para metreler	2528/0/185	6895/0/395	7496/0/483
F ² 'de uygunluk iyiliği	0.949	1.152	1.037
Final R indeksleri [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0618, wR ₂ = 0.1678	R ₁ = 0.1321, wR ₂ = 0.3627	R ₁ = 0.0815, wR ₂ = 0.2231
Final R indeksleri [tüm veri]	R ₁ = 0.1559, wR ₂ = 0.1957	R ₁ = 0.2855, wR ₂ = 0.4677	R ₁ = 0.1989, wR ₂ = 0.3066
En büyük pik/boşluk / e Å ⁻³	0.30/-0.18	2.45/-0.60	0.46/-0.36

3. BULGULAR VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, 2,4-dimetilpirol ve dört farklı aldehit bileşiklerinden (benzaldehit, 4-dimetilaminobenzaldehit, 4-difenilaminobenzaldehit, 4-formilkarbazol) 8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1a**), 8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2a**), 8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3a**) ve 8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**4a**) bileşikleri sentezlenmiştir.

1a, **2a**, **3a** ve **4a** bileşikleri NBS kullanılarak β pozisyonlarından bromlanarak 2,6-dibromo-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1b**), 2,6-dibromo-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2b**), 2,6-dibromo-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3b**) ve 2,6-dibromo-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**4b**) bileşikleri sentezlenmiştir.

1b, **2b**, **3b** ve **4b** bileşiklerinden 4-vinilfenilboronik asit kullanılarak Suzuki reaksiyonuyla 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**1m**), 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**2m**), 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**3m**) ve 2,6-bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**4m**) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen stiren-BODIPY monomerleri (**1m-4m**) saflaştırıldıktan sonra yapıları FT-IR, UV-görünür, fotolüminesans, ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B -NMR, tek kristal X-Ray kırınımı, TGA, DSC ve HRMS/MALDI-TOF kütle spektrometrisi gibi analiz metotlarıyla aydınlatılmıştır.

1m, **2m**, **3m** ve **4m** bileşiklerinden pentaeritritol tetrakis-3-merkaptopropiyonat bileşiği ile Tiyo-en klik reaksiyonu kullanılarak cam yüzeylerde çapraz bağlı polimerler (**1p-4p**) elde edilmiştir.

Çapraz bağlı BODIPY polimerleri (**1p-4p**) solventlerle yıkama yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra yapıları FT-IR, UV-görünür, fotolüminesans, toz X-Ray kırınımı, AFM, SEM-EDX, TEM, TGA, DSC ve XPS gibi analiz metotlarıyla aydınlatılmıştır.

Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (**1p-4p**) cam film yüzeyinde fotodesenlemeleri

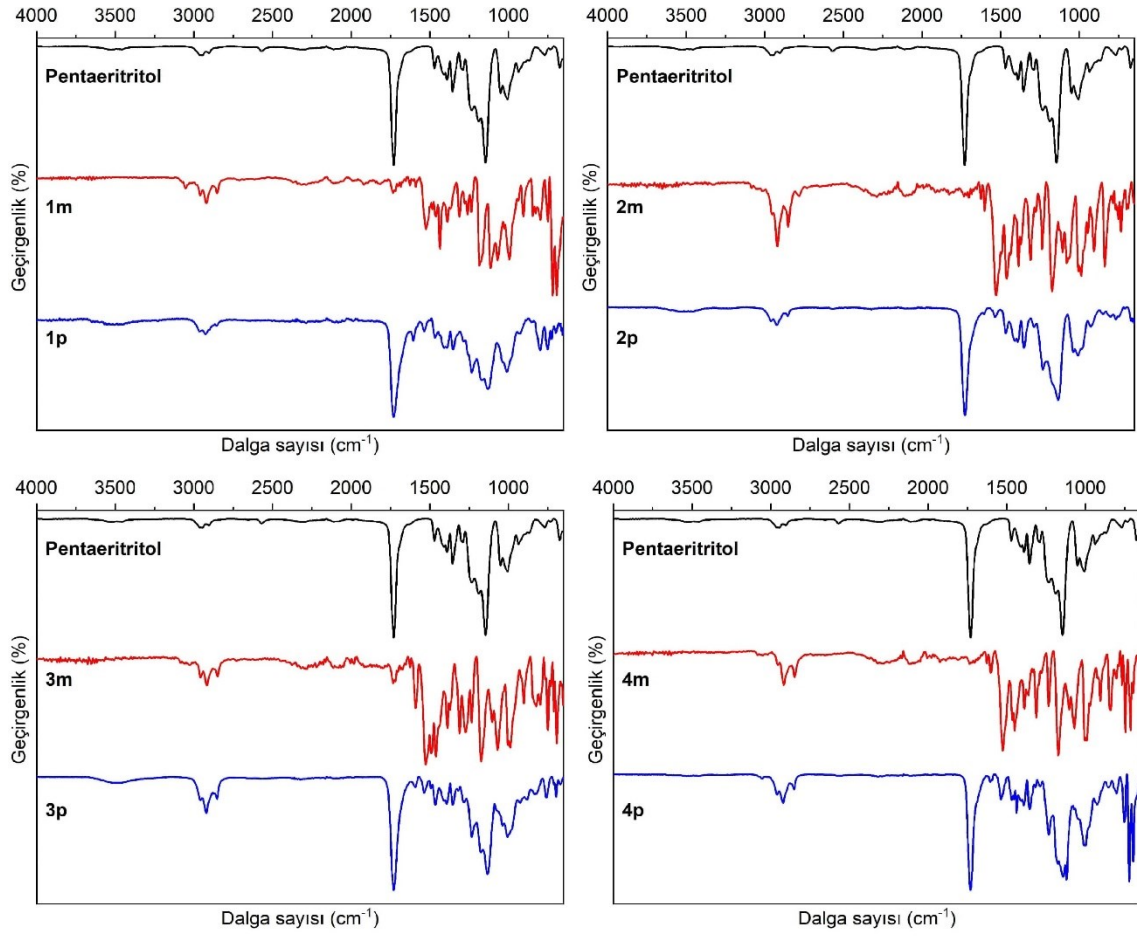
gerçekleştirilmiş, optik/elektrokimyasal özellikleri incelenerek film yüzey analizleri yapılmıştır.

3.1. Deneysel sonuçlar

Bu tez çalışmasında sentezlenen maddelerin deneysel ölçümleri, Fotofiziksel ölçümler (UV-görünür spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, Floresans kuantum verimi ve Floresans ömrü), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları, Elektrokimyasal ölçümler, Toz X-Işını Kırınım (XRD) analizleri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDX), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Temas Açısı, Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizlerini içermektedir.

3.1.1. Çapraz bağlı polimerlerin FT-IR analizleri

Çapraz bağlayıcı olan pentaeritritol 3-merkaptopropiyonat bileşiğinde tiyol ($-SH$) ve karbonil ($-C=O$) grupları bulunmaktadır. Stiren uçlu BODIPY ile tiyol-en klik reaksiyonu sonucu polimerleşme gerçekleşmesiyle 2560 cm^{-1} civarlarındaki tiyol piki kaybolmuş ve 1700 cm^{-1} civarlarındaki karbonil piki polimer FT-IR spektrumlarında gözlemlenmiştir. Yani BODIPY polimerlerinin spektrumlarında monomerlerinden farklı olarak karbonil piki keskin şekilde görülmektedir. Geri kalan diğer pikler ise monomerlere benzer şekilde gözlemlenmiş ve detaylı titreşim değerleri Şekil 3.1’de verilmiştir. FT-IR analizleri kesin sonuçlar vermemekle birlikte bir reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği konusunda genel bir fikir sunmaktadır.



	Ar-H	C-H	S-H	C=O	C=N	C=C	B-N	B-F	C-N
1m	3043	2986, 2846	-	-	1625	1545	1461	1367	1235
1p	3048	2964, 2854	-	1729	1625	1543	1465	1352	1234
2m	3043	2951, 2852	-	-	1625	1528	1463	1371	1234
2p	3022	2960, 2853	-	1727	1619	1535	1468	1352	1232
3m	3026	2952, 2846	-	-	1624	1525	1459	1370	1231
3p	3034	2958, 2851	-	1728	1615	1536	1465	1353	1233
4m	3049	2955, 2848	-	-	1626	1526	1465	1359	1233
4p	3055	2958, 2851	-	1730	1604	1535	1468	1354	1232
PETMP	-	2962, 2902	2568	1729	-	-	-	-	-

Şekil 3.1. Çapraz bağlayıcı (pentaeritritol 3-merkaptopropiyonat) ve BODIPY monomer ve polimerlerinin (**1a-4a**, **1b-4b** ve **1m-4m**) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

3.1.2. Fotofiziksel ölçümler

Fotofiziksel ölçümler, ışık ile madde arasındaki etkileşimleri ölçen bir deneysel tekniktir. Bu teknik, moleküllerin elektronik ve nükleer geçişlerini, enerji transferini, elektron ve molekül davranışlarını incelemek için kullanılır. Fotofiziksel ölçümler ile moleküllerin hangi dalga boylarında absorpsiyon yaptığı, hangi frekanslarda ışık yaydığı, hangi hızda enerji transferi gerçekleştiği ve moleküllerin farklı ışık koşullarında davranışları hakkında bilgi edinilebilir.

3.1.2.1. UV-görünür spektroskopisi ölçümleri

UV-görünür spektroskopisi, bir molekülün temel hal absorpsiyon spektrumunu belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve molekülün farklı dalga boylarındaki ışığa maruz bırakılması ile molekül tarafından emilen fotonların absorpsiyonu hakkında veriler elde edilmesini içerir.

BODIPY molekülü, bir bor atomu ile iki pi-konjuge sistem arasındaki bir bağdan oluşur. Bu yapı, molekülün yüksek absorpsiyon ve floresans özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır. BODIPY moleküllerinin absorpsiyon spektrumu tipik olarak 400 ve 550 nm dalga boyları arasındadır ve moleküllerin absorpsiyon spektrumu bağlı olan süstitüentlere ve kullanılan solvante bağlıdır. BODIPY moleküllerindeki elektronik geçişler genellikle HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük Dolu Moleküler Orbital) arasında meydana gelir. HOMO, moleküldeki en yüksek enerji dolu orbitaldir ve LUMO, moleküldeki en düşük enerjili boş orbitaldir. HOMO'dan LUMO'ya elektron transferi, molekülün bir absorpsiyon spektrumunu üretmesine sebep olmaktadır. BODIPY moleküllerindeki elektronik geçişlerin enerjileri, molekülün yapısal özelliklerine bağlıdır. Molekülün yapısı değiştiğinde HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı da değişir ve bu durum molekülün absorpsiyon spektrumunu etkiler. Bu nedenle, BODIPY moleküllerinin absorpsiyon spektrumları, molekülün pi-konjuge sistemi, beta pozisyonundaki fonksiyonel gruplar ve diğer yapısal özellikler gibi birçok faktöre bağlıdır.

BODIPY türevlerinin fotofiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla UV-görünür ölçümleri farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde ölçülmüştür. Bunun yanında BODIPY monomer ve polimerlerinin hazırlanan ince filmlerinin de UV-görünür spektrumları alınmıştır. Tüm ölçümler 1×10^{-5} M konsantrasyonlarda alınmış ve ayrıca

kıyaslamalı spektrumların bazılarında aradaki farkın daha net görülebilmesi için normalize etme tekniği kullanılmıştır.

BODIPY bileşiklerinin UV spektrumunda genellikle iki belirgin geçiş bulunur. Bu geçişlerden birisi olan ana geçiş $\pi-\pi^*$ geçişidir. Bu geçiş, BODIPY bileşiklerinde en yaygın geçiştir. Bir elektronun HOMO π orbitalinden LUMO π^* orbitaline geçişini içerir. ve 400-500 nm aralığında görülmektedir. İkinci geçiş $n-\pi^*$ geçişidir ve moleküldeki bir elektronun bir σ bağından daha yüksek enerjili bir π^* orbitaline geçişini temsil eder. Bu geçiş genellikle daha yüksek enerjili mor bölgede bulunmaktadır.

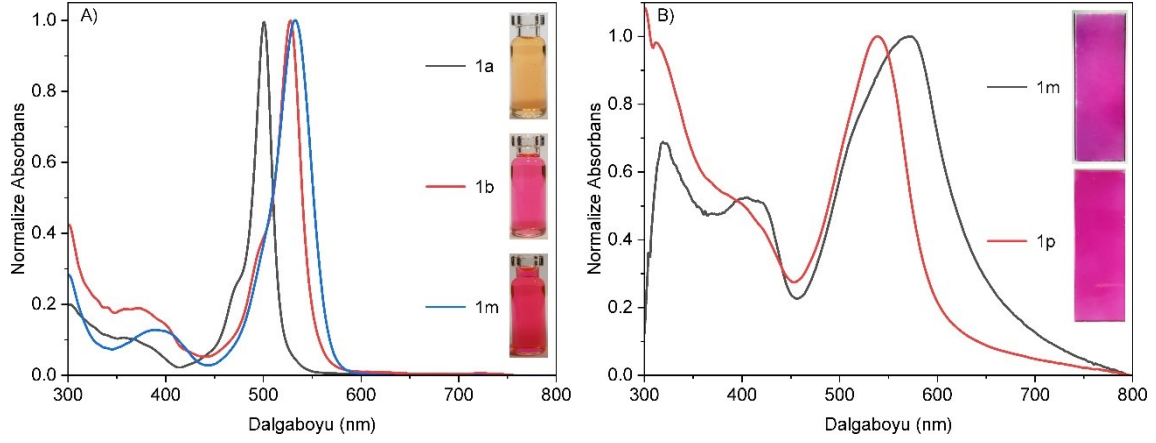
BODIPY molekülünün beta konumu bor atomuna en yakın karbon atomudur. Bu pozisyonlar molekülün absorpsiyon spektrumunu etkileyen önemli pozisyonlardır. Beta pozisyonundaki bir fonksiyonel grup, molekülün pi-konjuge sistemini değiştirir ve böylece molekülün absorpsiyon spektrumunu değiştirir. Örneğin, beta pozisyonundaki metoksi ve amin gibi elektron veren fonksiyonel gruplar molekülün absorpsiyon spektrumunu kırmızıya kaydırırken, nitril ve nitro grupları gibi elektron çeken gruplar absorpsiyon spektrumunu maviye kaydırır. Bunun nedeni, molekülün pi-konjuge sistemine beta konumunun katkısıdır. Elektron veren gruplar, molekülün absorpsiyon spektrumunu kırmızıya kaydırarak molekülün pi-konjuge sistemine daha fazla elektron bağışlar. Elektron çeken gruplar ise molekülün pi-konjuge sisteminden elektron çekerek molekülün soğurma spektrumunu maviye kaydırır.

Fenil-BODIPY türevlerinin (**1a**, **1b** ve **1m**) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon tepe noktası **1a** bileşiği için 501 nm'dir. **1b** bileşiğinde yapıya bromlar ilave edildiği zaman absorpsiyon tepe noktası 528 nm'ye kaymıştır. Brom atomu, değerlik elektronlarını daha üst enerji seviyelerine taşıyarak, daha uzun dalga boylarında elektromanyetik ışımayı absorbe etmektedir. Bu nedenle, BODIPY üzerindeki brom atomlarının varlığı, bileşiğin absorpsiyon spektrumunda kırmızıya doğru bir kayma meydana getirmiştir. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) monomerinin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, yapıya ilave edilmiş olan stiren grupları terminal alkene kadar elektron delokalizasyonunu artırdığından dolayı bromlu türevine göre **1b** absorpsiyonu 533 nm olarak daha da kırmızıya kaydırmıştır.

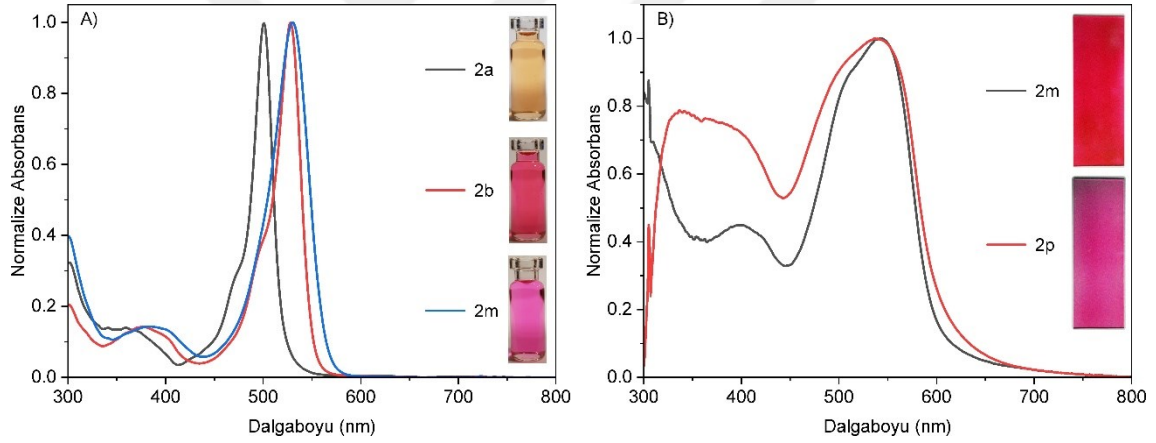
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ince filminin alınmış olan absorpsiyon spektrumunda tepe noktası 572 nm'dir. Yüzeyde çapraz bağlı polimerleşme sonrası oluşan fenil-BODIPY polimerinin (**1p**) alınan absorpsiyon spektrumunda tepe noktası

539 nm'dir. Absorpsiyonun maviye kaymasının sebebi açılan alken bağı dolayısıyla daralan konjugasyon ve yapıya tiyol gruplarının eklenmesidir. İnce film absorpsiyon spektrumları solvent ortamındakilere göre daha geniş bir band şeklinde gözlemlenmiştir. İnce film spektrumları, fotonların birden çok düzensiz dizilmiş moleküllere çarpmasından kaynaklı daha geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir.

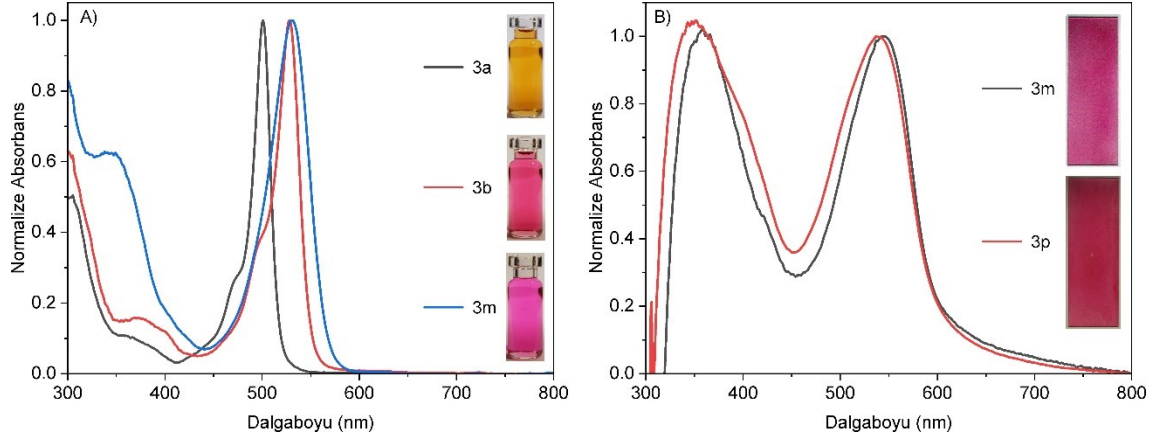
Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinde olduğu gibi, mezo pozisyonundan *N,N*-dimetilamino, *N,N*-difenilamino ve karbazol donör grupların ilavesiyle UV-görünür spektrumlarında büyük değişiklikler meydana gelmemiş hem solvent ortamında (DCM) hem de ince filmde benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Mezo pozisyonundan donör dimetilamino grubu içeren BODIPY türevlerinde DCM içerisinde absorpsiyon tepe noktası **2a** için 501nm, **2b** için 528 nm ve **2m** için 530 nm olarak ölçülmüştür. İnce film absorpsiyon spektrumlarında **2m** için 544 nm ve **2p** çapraz bağlı polimeri için 537 nm ölçülmüştür. Mezo pozisyonundan donör difenilamino grubu içeren BODIPY türevlerinde DCM içerisinde absorpsiyon tepe noktası **3a** için 501nm, **3b** için 528 nm ve **3m** için 531 nm olarak ölçülmüştür. İnce film absorpsiyon spektrumlarında **3m** için 543 nm ve **3p** çapraz bağlı polimeri için 537 nm ölçülmüştür. Mezo pozisyonundan donör karbazol grubu içeren BODIPY türevlerinde DCM içerisinde absorpsiyon tepe noktası **4a** için 502nm, **4b** için 530 nm ve **4m** için 535 nm olarak ölçülmüştür. Karbazol yan grubu, *N,N*-dimetilamino ve *N,N*-difenilamino donör gruplarına göre BODIPY çekirdeğinin üzerindeki elektron yoğunluğunu biraz daha fazla artırmış ve absorpsiyon spektrumunda dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**)'e kıyasla fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinden daha fazla kırmızıya kaymıştır. İnce film absorpsiyon spektrumlarında **4m** için 544 nm ve **4p** çapraz bağlı polimeri için 540 nm ölçülmüştür.



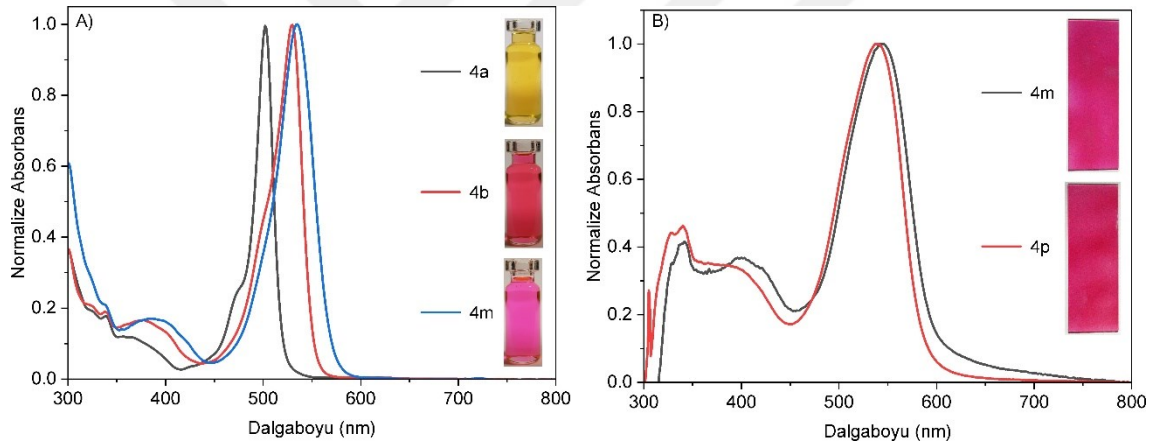
Şekil 3.2. A) Fenil-BODIPY türevlerinin (**1a**, **1b** ve **1m**) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.



Şekil 3.3. A) Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (**2a**, **2b** ve **2m**) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.



Şekil 3.4. A) Difenilamino-BODIPY türevlerinin (**3a**, **3b** ve **3m**) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.

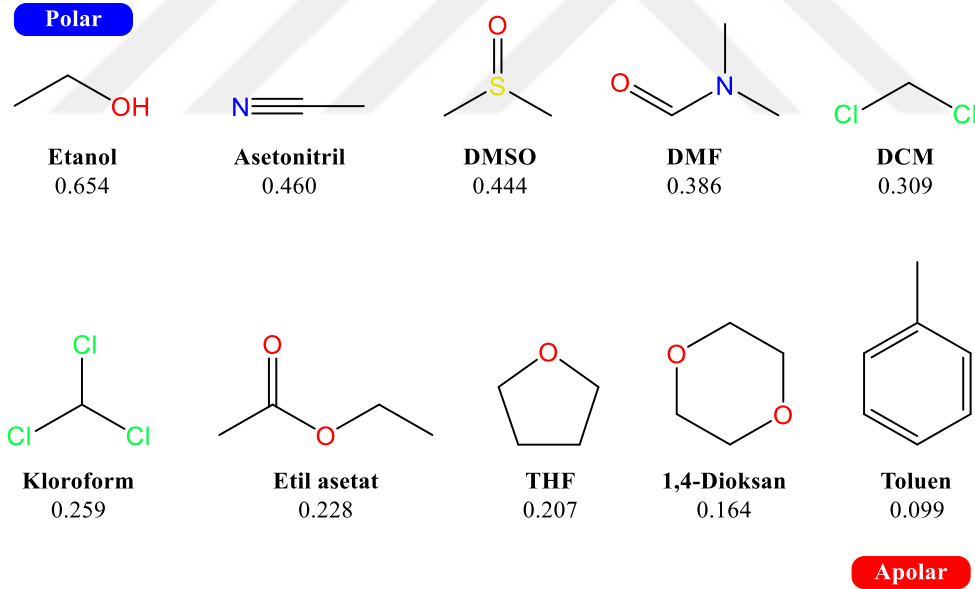


Şekil 3.5. A) Karbazol-BODIPY türevlerinin (**4a**, **4b** ve **4m**) diklorometan içerisindeki absorpsiyon spektrumu. B) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.

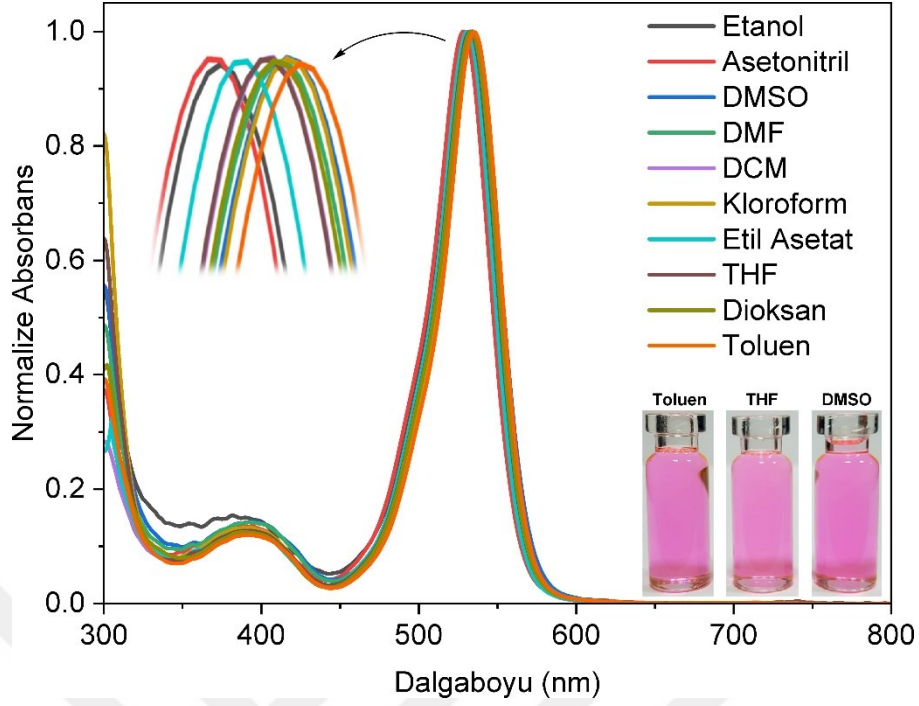
Çözünürlüğü iyi düzeyde olan BODIPY bileşiklerinin farklı polariteye sahip solventlerdeki absorpsiyon davranışını incelemek amacıyla aynı konsantrasyonda 10 farklı solventte absorpsiyon spektrumları alınmıştır.

Solvent polaritesi, bir çözücünün kutupluğunun ölçüsüdür ve bu özellik genellikle bir çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile ifade edilir ve dielektrik sabiti ne kadar yüksekse, çözücü o kadar polar olma eğilimindedir. Polar moleküller, bir veya daha fazla kutupluluğa sahip olduğundan, diğer polar moleküllerle veya iyonlarla etkileşime kolayca girebilirler. Bu bölümde kullanılan solventlerin polariteleri Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

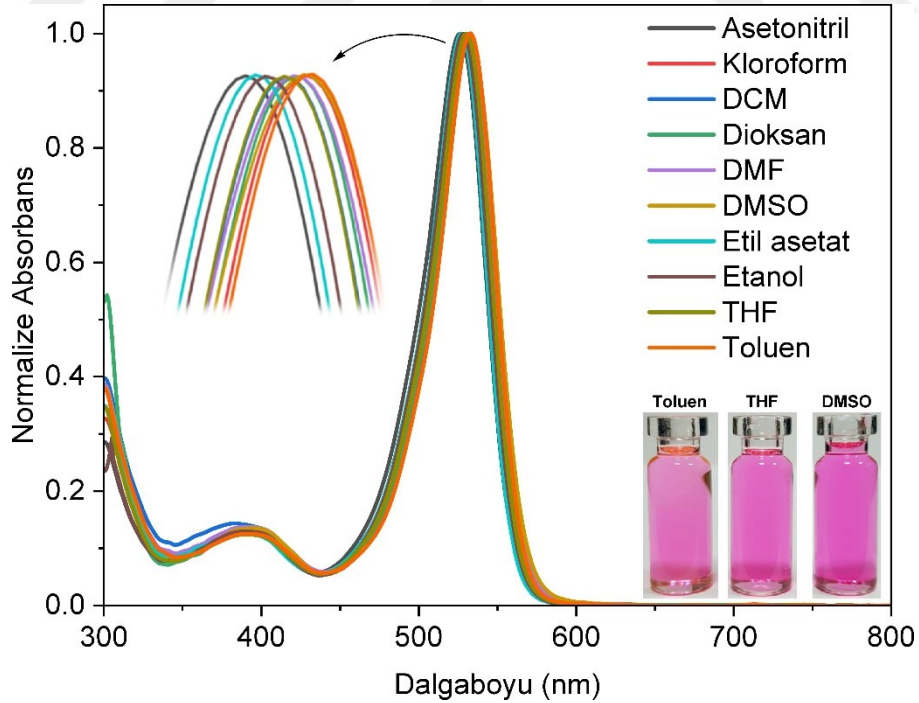
Bir bileşiğin elektronik geçişleri, molekül içindeki farklı yüzeyler farklı polaritelere maruz kaldığında değişebilir. Bu yüzeyler, molekül ve farklı fonksiyonel gruplar içinde farklı konumlarda bulunan çift bağlar veya halkalar olabilir. Polar çözücülerde, bileşiklerdeki elektronik geçişler için gereken enerji daha düşük olabilir, bu da absorpsiyon spektrumunun yüksek enerjiye (maviye) kaymasına neden olur. Bunun nedeni polar çözücülerin molekülün elektronik yapısı üzerindeki etkisidir. Bu etki, polar çözücülerin molekül içindeki yüzeyler arasındaki yük transferini etkilemesi ve bu nedenle elektronik geçişleri değiştirmesiyle oluşur. Apolar solventlerin, absorpsiyon spektrumunu düşük enerjiye (kırmızıya) kaydıran bir etkisi olabilir. Bu etki, polar çözücülere benzer şekilde, moleküler yapıdaki farklı grupların veya konumların polaritesinden ziyade, moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır. Apolar solventler, moleküller arasındaki hidrofobik etkileşimleri artırarak, bir bileşiğin absorpsiyon spektrumunu kırmızıya kaydırabilir. Bu hidrofobik etkileşimler, moleküller arasında enerji transferini etkileyerek, elektronik geçişlerin enerjisini azaltabilir ve bu da absorpsiyon spektrumunun kırmızıya doğru kaymasına neden olur.



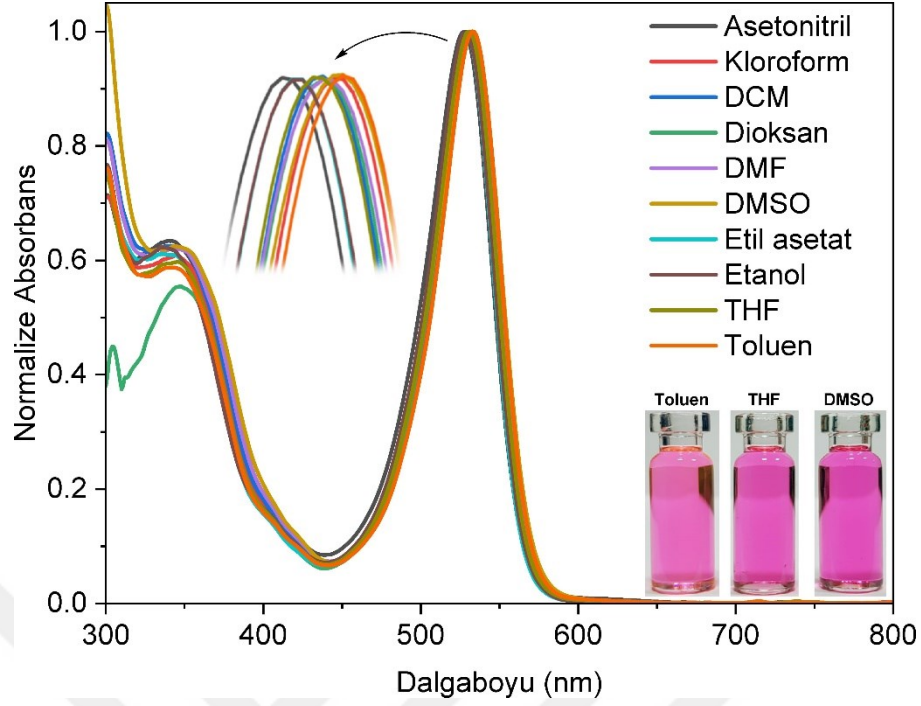
Şekil 3.6. BODIPY bileşiklerinin farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumlarını alırken kullanılan solventlerin polariteleri.



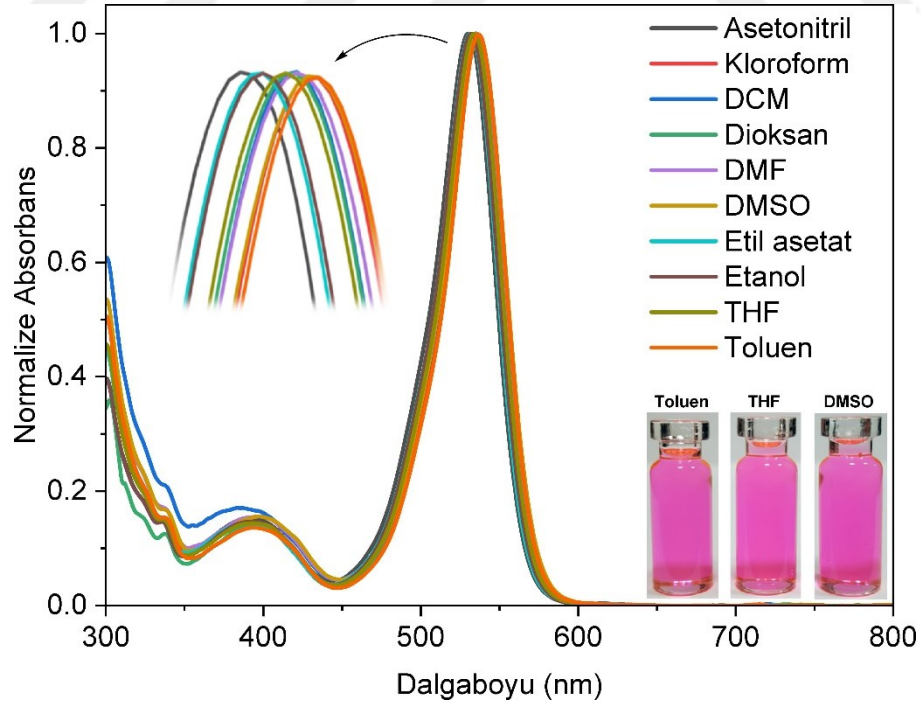
Şekil 3.7. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 3.8. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu.



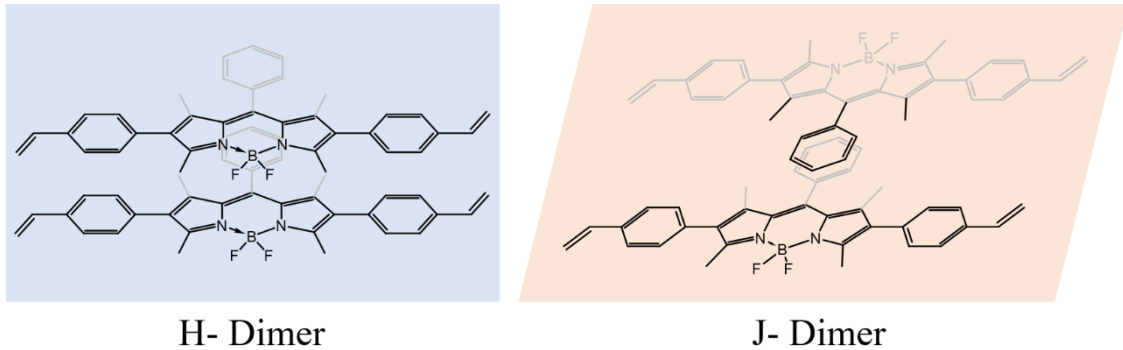
Şekil 3.9. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu.



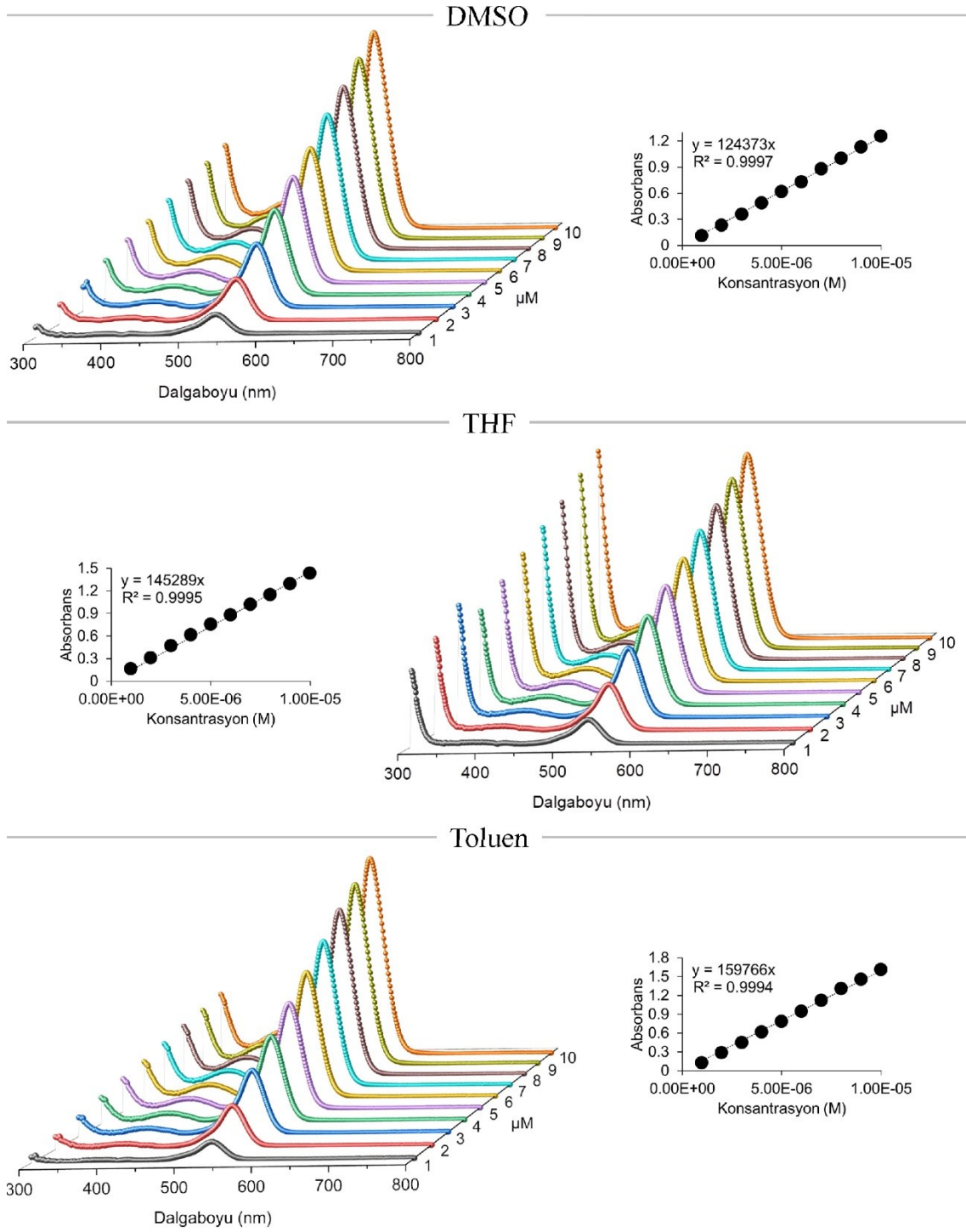
Şekil 3.10. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu.

Farklı solventlerdeki absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) en polar solvent olan etanolde absorpsiyonu 529 nm ve en apolar solvent olan toluende absorpsiyonu 535 nm'dir ve aralarında 6 nm fark vardır. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) etanolde absorpsiyonu 528 nm ve tolüende absorpsiyonu 533 nm'dir ve aralarında 5 nm fark vardır. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) etanolde absorpsiyonu 527 nm ve tolüende absorpsiyonu 533 nm'dir ve aralarında 6 nm fark vardır. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) etanolde absorpsiyonu 532 nm ve toluende absorpsiyonu 537 nm'dir ve aralarında 5 nm fark vardır. Mezo pozisyonundan *N,N*-dimetilamino, *N,N*-difenilamino ve karbazol gibi donör grupların ilave edilmesi polar-apolar solvent etkisini değiştirmemiş ve fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin absorpsiyon özelliklerine benzer özellikler sergilenmiştir. Farklı solventlere göre detaylı UV-görünür değerleri Şekil 3.21-3.24'te verilmiştir.

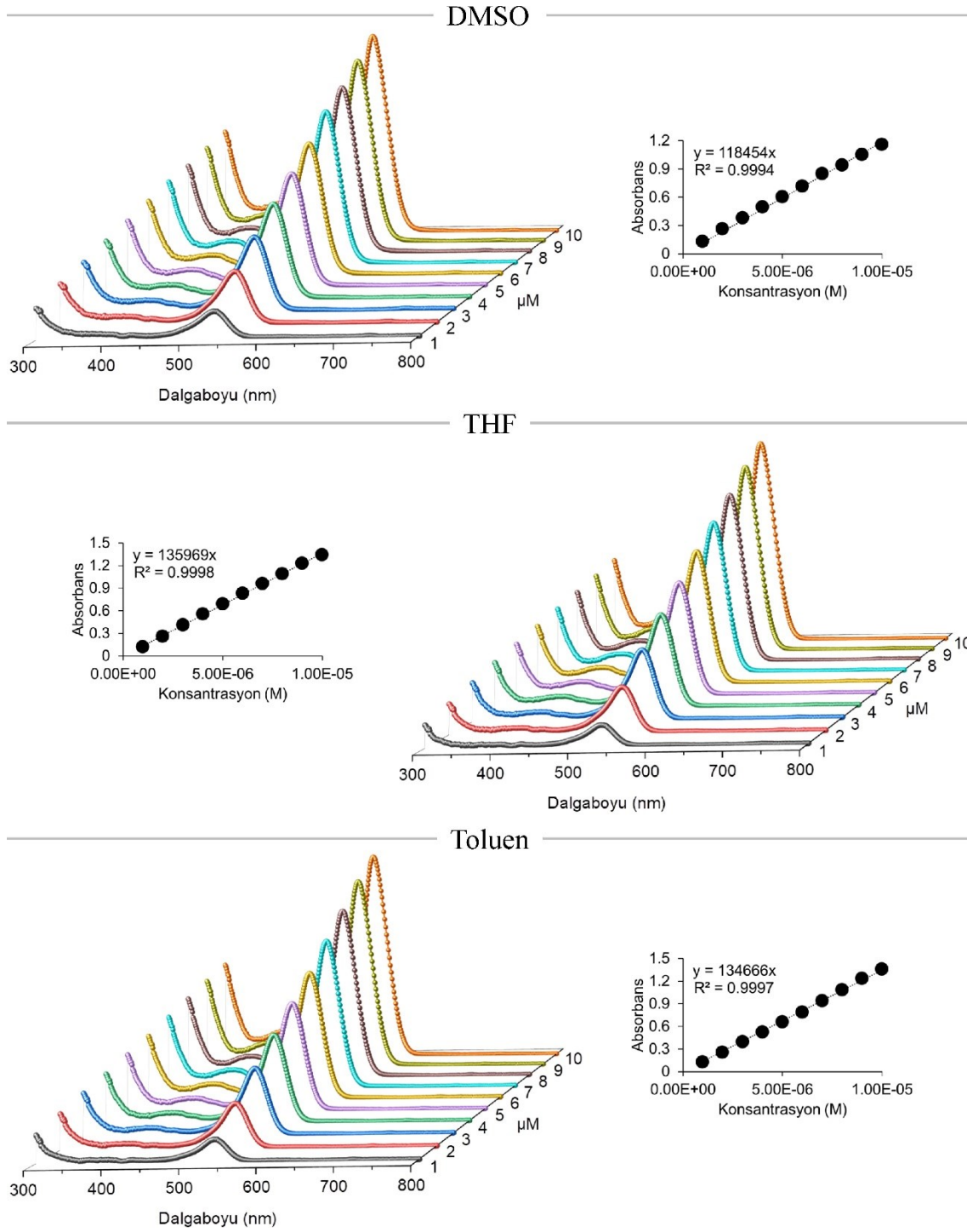
Agregasyon ölçümü, UV-görünür spektroskopisi kullanılarak moleküllerin yığılma davranışını belirleme işlemidir. Birçok organik bileşiğin, özellikle de aromatik bileşiklerin, belirli bir konsantrasyonun üzerinde çözelti veya film halinde birikme eğilimleri vardır. Bu birikme davranışı, moleküller arasındaki çekirdeklenme veya hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanır. Agregasyon, bileşiğin absorpsiyon spektrumunun genişlemesine veya kaymasına neden olabilir. BODIPY bileşiklerinde çeşitli agregasyon tipleri vardır. Dimer, oligomer ve ağ şeklinde birikmeler meydana gelebilir ve bu birikmelerin sebebi π - π etkileşimleri, hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri olabilmektedir. Makro halkalı organik bileşiklerde H- ve J- tipi agregasyon görülmekte ve bu meydana gelen agregasyon moleküllerin absorpsiyon özelliklerini değiştirmektedir [125].



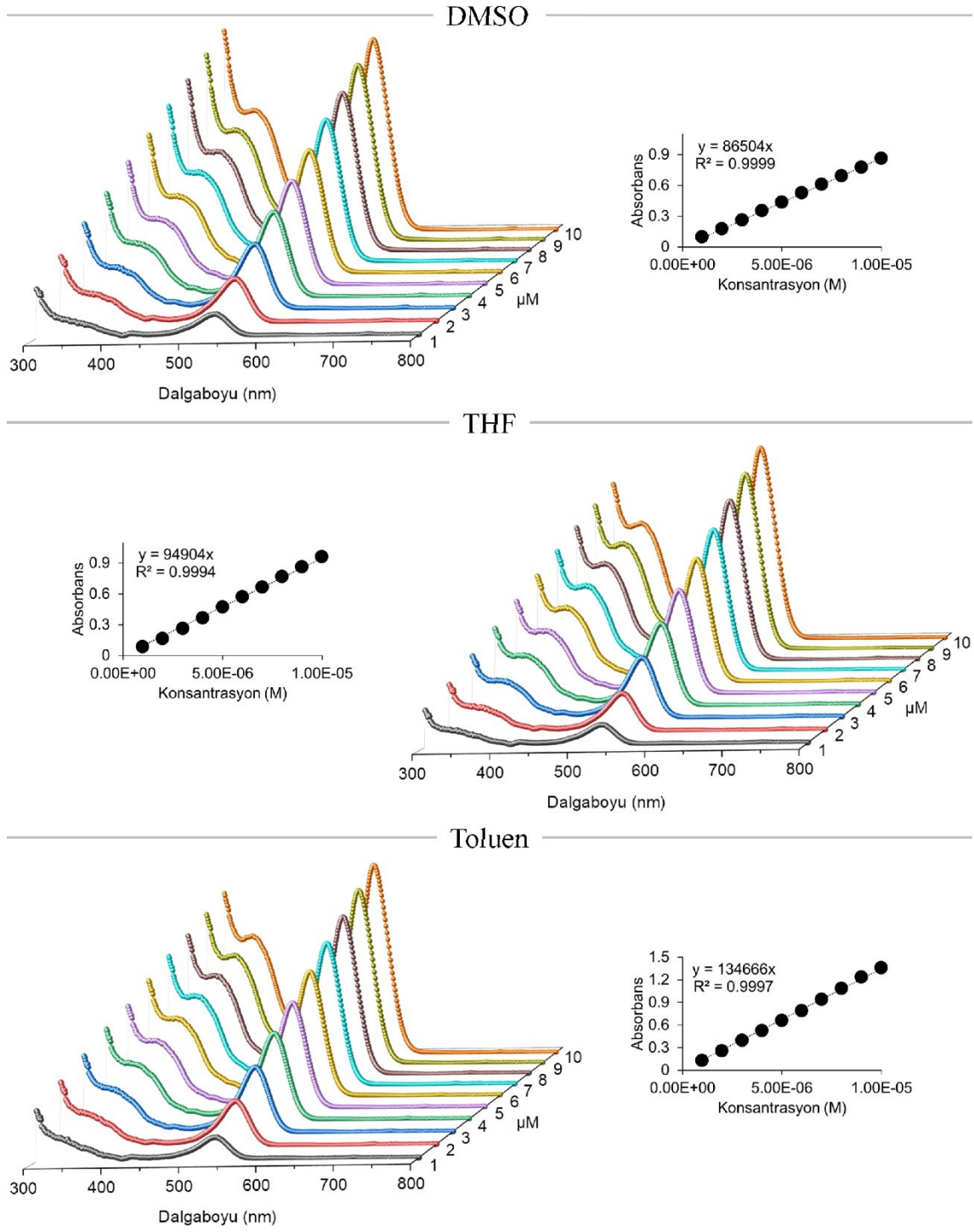
Şekil 3.11. Dimer BODIPY bileşiklerinde görülen agregasyon tipleri.



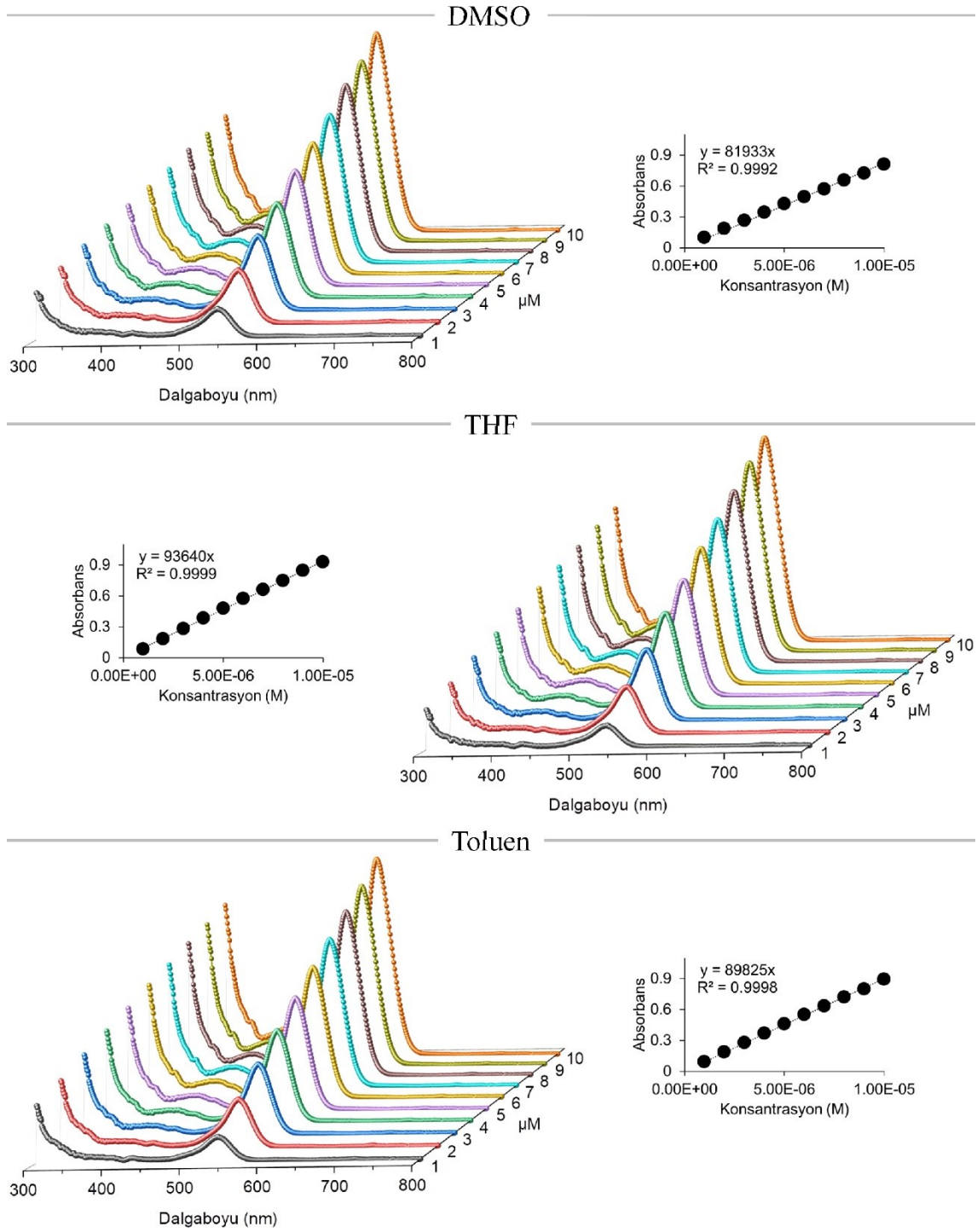
Şekil 3.12. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μM) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği.



Şekil 3.13. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μM) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği.



Şekil 3.14. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μM) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği.



Şekil 3.15. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) DMSO, THF ve Toluen içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (1-10 μM) absorpsiyon spektrumu ve Lambert-Beer grafiği.

Stiren-BODIPY türevlerinin agregasyon çalışmaları 10 farklı konsantrasyonda (1-10 μM) ve polar (DMSO), orta polar (THF) ve apolar (Toluen) üç solventte incelenmiştir. Fenil-

distiren-BODIPY (**1m**), dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**), difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin agregasyon ölçümlerinde bu dört bileşiğin de moleküller arası etkileşim yapma eğilimleri yüksek olmasına rağmen herhangi bir birikme görülmemiş ve spektrumları Lambert-Beer yasasına ($A = \epsilon cl$, burada A, absorbans; ϵ , molar absorpsiyon katsayısı; c, molar konsantrasyonu; l, ışığın geçtiği yol uzunluğu) uygun olarak ölçülmüştür.

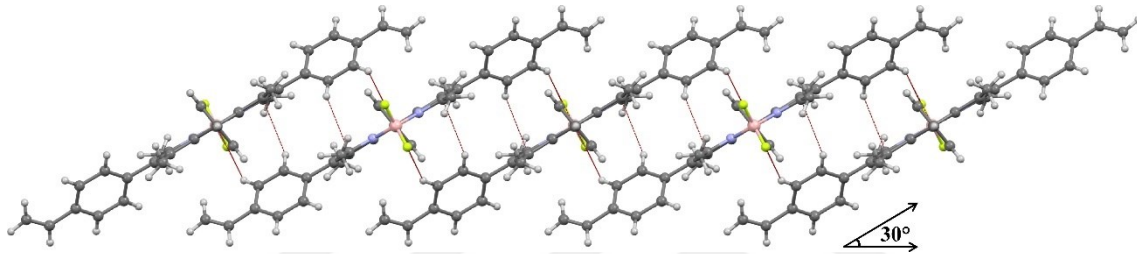
3.1.2.2. Floresans spektroskopisi ölçümleri

Floresans spektroskopisi, bir maddenin floresans (emisyon, eksitasyon gibi) özelliklerini inceleyen bir tekniktir. Distiren-BODIPY bileşiklerinin (**1m-4m**) emisyon ve eksitasyon spektrumları 1×10^{-6} M konsantrasyonda solvent ortamında çalışılmıştır. Aynı zamanda hazırlanan BODIPY monomer ve polimer ince filmlerin de emisyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç BODIPY türevleri (**1a-4a**) 480 nm'den uyarılmış, dibromo- BODIPY türevleri (**1b-4b**) 500 nm'den uyarılmış ve distiren-BODIPY türevleri (**1m-4m**) ise 520 nm'den uyarılmıştır. Ayrıca film emisyonları da 520 nm'den uyarılmıştır.

Fenil-BODIPY türevlerinin DCM içerisinde alınan emisyonları değerlendirildiğinde, beta konumlardan süstitüentsiz fenil-BODIPY (**1a**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 511 nm olarak ölçülmüştür. Fenil-dibromo-BODIPY (**1b**) bileşiğinin emisyonu ise 543 nm olarak ölçülmüştür. BODIPY'nin β konumlarından bağlı olan brom atomları elektronegatif atom olmalarından kaynaklı π bağlarının polarizasyonunu artırmış ve moleküldeki elektron yoğunluğunu azaltarak 32 nm uzun dalga boyuna kaymaya sebep olmuştur. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 564 nm olarak ölçülmüştür. Bromlu türevine göre emisyon tepe noktasının 21 nm daha kırmızıya kaymasının sebebi stiren grubunun BODIPY molekülündeki konjugasyonu artırmasıdır. Konjugasyon arttığı için molekülün π elektronlarının dağılımı değişmektedir. Stiren grubu, BODIPY molekülü üzerindeki elektron yoğunluğunu artırmıştır ve π elektronlarının daha kolay hareket etmesine izin verebilir. Bu, emisyon spektrumunun kırmızıya kaymasına sebep olmuştur. Ayrıca stiren grubunun BODIPY molekülüne ilave edilmesi, yapının konformasyonunu etkileyebilir. Stiren grubu, molekülün düzlemselliğini artırabilir veya konformasyonel değişikliklere yol açabilir. Konformasyonel değişiklikler, molekülün enerji seviyelerinde ve uyarılmış durum yapısında değişikliklere sebep olabilir, bu durum da emisyon spektrumunda kaymalara

neden olur.

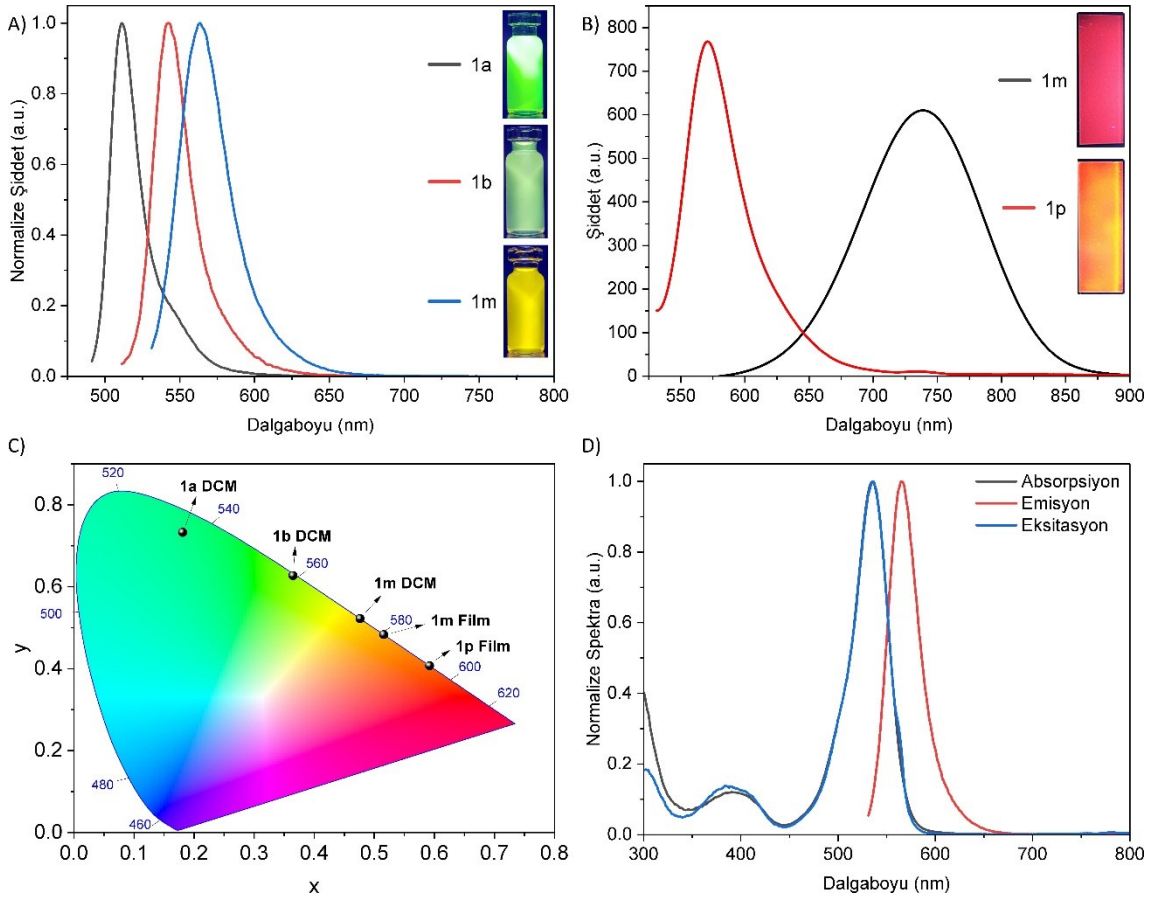
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ince filminin emisyon tepe noktası 739 nm olarak ölçülmüştür. Çapraz bağlı fenil-BODIPY polimerinin (**1p**) ince filminin emisyon tepe noktası ise 571 nm olarak ölçülmüştür. 168 nm'lik mega Stokes kaymasının sebebi, makro halkalı fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin domino taşları gibi yan yana gelerek ve birbirlerini moleküller arası etkileşimlerle tutarak belirli bir düzende cam yüzeyde dizilmeleridir. Sırasıyla Tian ve arkadaşları ve Cherumukkil ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda bu teoriyi kanıtlamışlardır ve fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin sonuçları ile korelasyon içerisindedir [126, 127]. Polimerleşme sonucunda bu dizilim bozulmuş ve emisyon maviye kaymıştır.



Şekil 3.16. Kristal fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin katı halde kristal paketindeki domino taşları şeklindeki dizilimi ve birbirleri arasındaki etkileşimi.

Polimerleşme gerçekleşmesiyle fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiği tek başına şiddetli emisyonla sahip olsa da tiyol-en klik reaksiyonu sonucu polimerleşmesiyle, PETMP üzerindeki karbonil ve sülfür grupları sebebiyle moleküller arasındaki etkileşimler daha da artmıştır. Bu etkileşimler, BODIPY moleküllerinin enerji transferi süreçlerine dahil olmasına ve emisyon şiddetinin artmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra polimer matrisi, BODIPY moleküllerinin kimyasal çevresini değiştirerek floresans özelliklerini etkilemiştir. Tiyol-en klik reaksiyonu sonucu oluşan polimer yapısı, BODIPY bileşiklerini bir çerçeve içinde tutarak moleküllerin hem rijit kalmasını hem de çevresel faktörlere karşı daha dayanıklı olmalarını sağlamaktadır. Bu durum emisyon verimliliğinin artmasına katkıda bulunmuştur. İlaveten monomerdeki domino etkisini de yok ederek emisyonun maviye kaymasına sebep olmuştur.

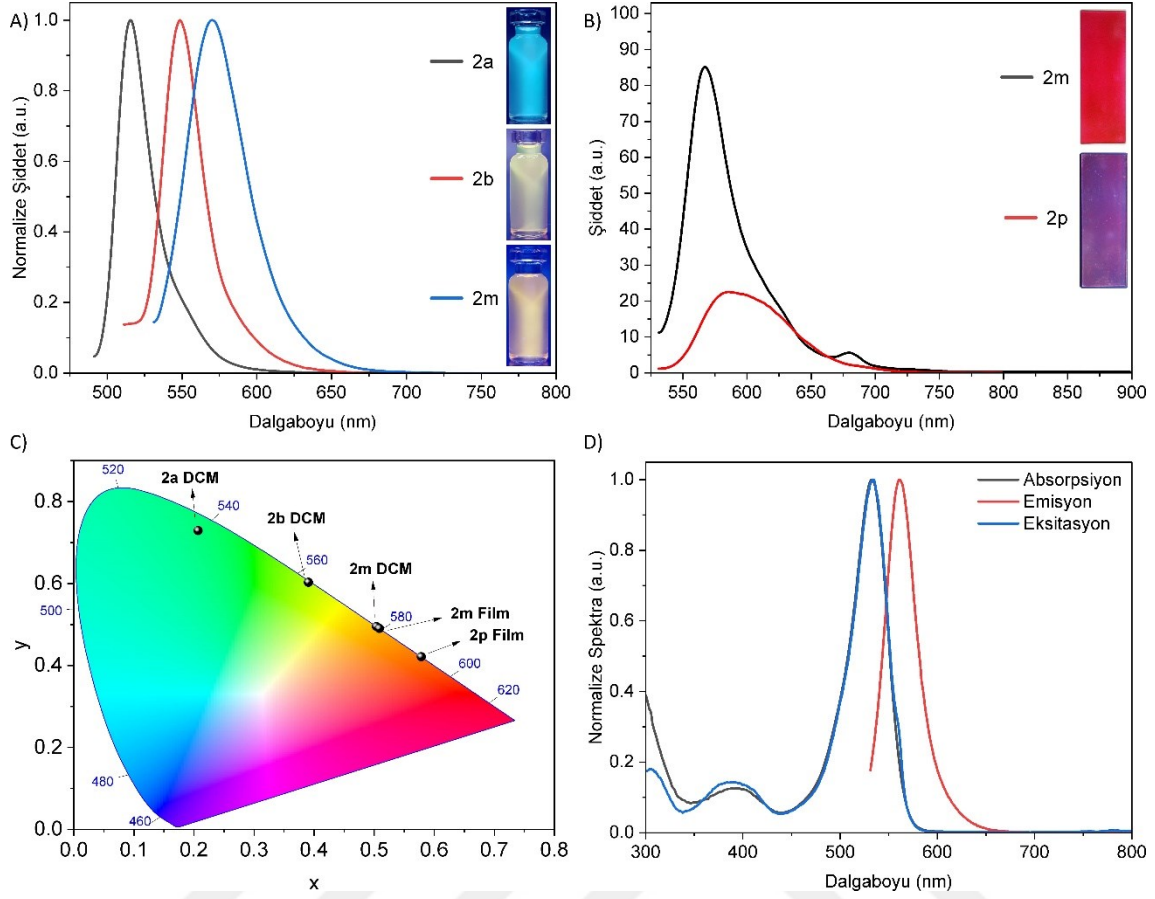
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin tolüen içerisinde alından emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumu incelendiğinde tepe noktaları absorpsiyon için 535 nm’de, eksitasyon için 535 nm’de ve emisyon için 565 nm’de ölçülmüştür ve Stokes kayması ise 992 cm^{-1} (30 nm)’dir. Absorpsiyon ve eksitasyon olayı, elektronların enerji seviyelerinde meydana gelen değişiklikler (enerji seviyelerinde yükselme) olduğu için spektrum olarak benzerlik göstermektedir. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiği için absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları birbirinin ayna görüntüsüdür.



Şekil 3.17. A) Fenil-BODIPY türevlerinin (**1a**, **1b**, **1m**) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (**1a** için $\lambda_{em}=480\text{ nm}$; **1b** için $\lambda_{em}=500\text{ nm}$; **1m** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$). B) Fenil-distiren-BODIPY bileşiği (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (**1m** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$; **1p** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$). D) Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) tolüen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu.

Dimetilamino-BODIPY türevlerinin DCM içerisinde alınan emisyonları değerlendirildiğinde, beta konumlardan süstitüentsiz dimetilamino-BODIPY (**2a**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 516 nm olarak ölçülmüştür. Dimetilamino-dibromo-BODIPY (**2b**) bileşiğinin emisyonu ise 549 nm olarak ölçülmüştür. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 570 nm olarak ölçülmüştür. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin ince filminin emisyon tepe noktası 567 nm olarak ölçülmüştür. Çapraz bağlı dimetilamino-BODIPY polimerinin (**2p**) ince filminin emisyon tepe noktası ise 586 nm olarak ölçülmüştür. **1m**'de meydana gelen floresans olayının aksine **2m** ve **2p** bileşiklerinin emisyon şiddetleri oldukça düşmüştür. Bu durum, mezo pozisyonundaki fenil halkasına para konumdan donör bir grup olan *N,N*-dimetilamino grubunun ilave edilmesiyle kovalent bağlı donör-akseptör (D-A) iki floroforun etkileşimi sonucu meydana gelen fotoindüklenmiş elektron transferi (PET) sebebiyle emisyon sönümlenmesi olayıdır.

Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin tolüen içerisinde alından emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumu incelendiğinde tepe noktaları absorpsiyon için 533 nm'de, eksitasyon için 534 nm'de ve emisyon için 561 nm'de ölçülmüştür ve Stokes kayması ise 936 cm^{-1} (28 nm)'dir. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiği için absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları birbirinin ayna görüntüsüdür.

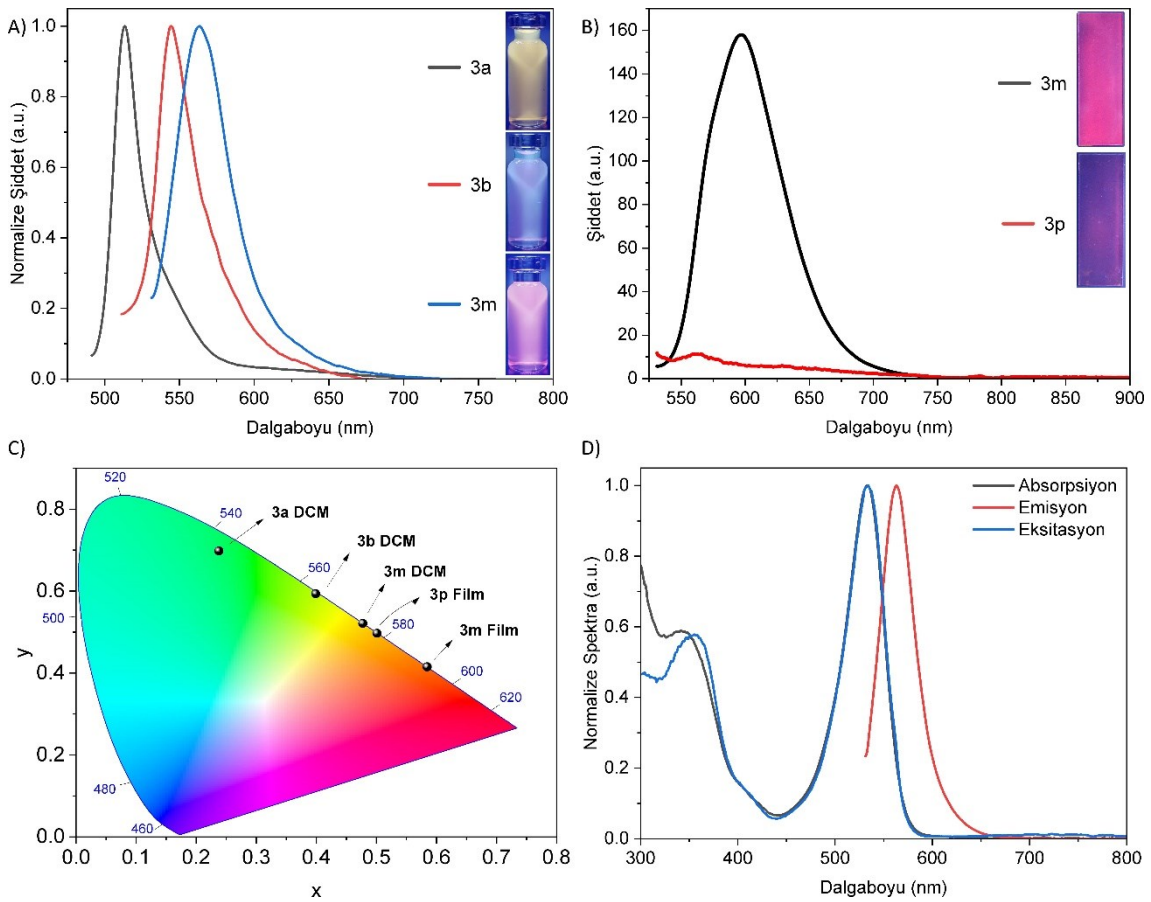


Şekil 3.18. A) Dimetilamino-BODIPY türevlerinin (**2a**, **2b**, **2m**) DCM içerisindeki emisyon spektrumu (**2a** için λ_{em} = 480 nm; **2b** için λ_{em} = 500 nm; **2m** için λ_{em} = 520 nm). B) Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiği ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (**2m** için λ_{em} = 520 nm; **2p** için λ_{em} = 520 nm). D) Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin toluen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu.

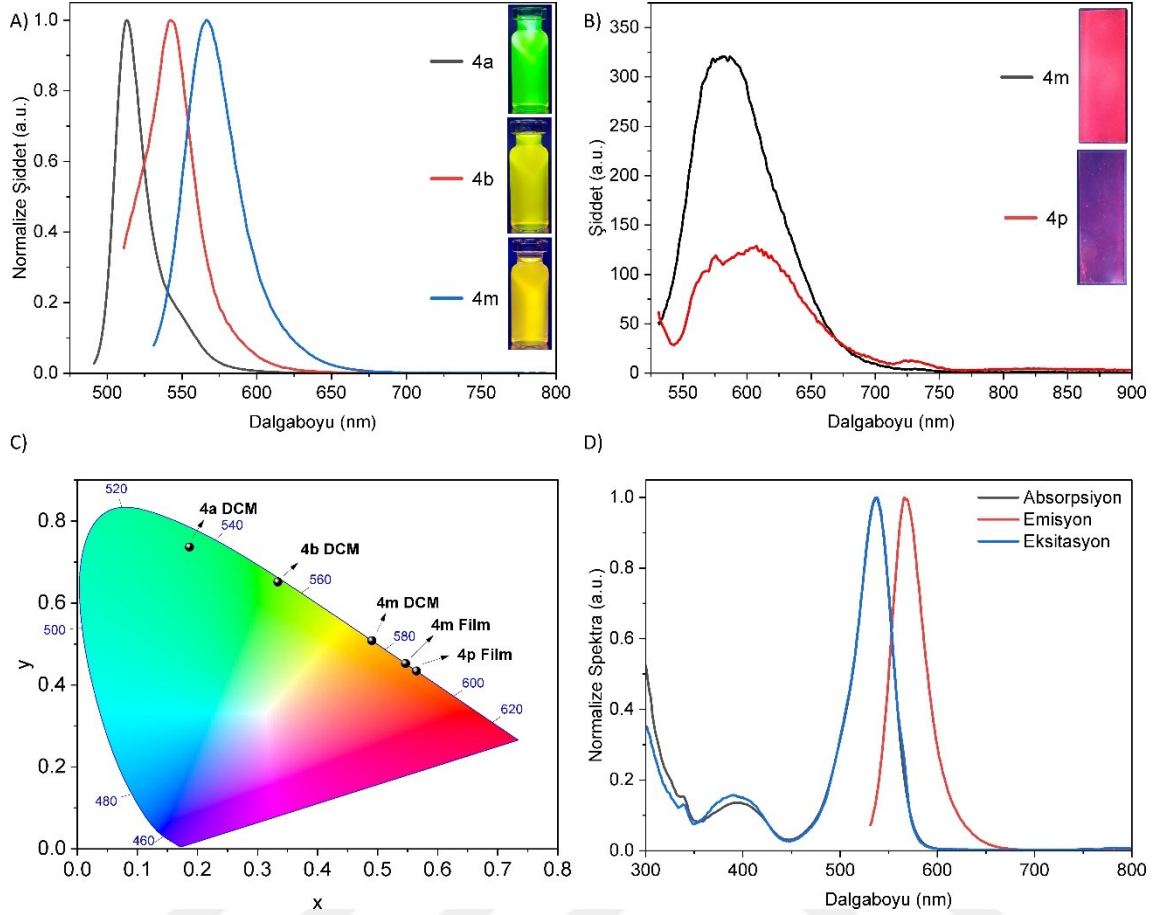
Difenilamino-BODIPY türevlerinin DCM içerisinde alınan emisyonları değerlendirildiğinde, beta konumlardan süstitüentsiz difenilamino-BODIPY (**3a**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 513 nm olarak ölçülmüştür. Difenilamino-dibromo-BODIPY (**3b**) bileşiğinin emisyonu ise 544 nm olarak ölçülmüştür. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 563 nm olarak ölçülmüştür. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin ince filminin emisyon tepe noktası 597 nm olarak ölçülmüştür. Çapraz bağlı difenilamino-BODIPY (**3p**) polimerinin ince filminin emisyon tepe noktası ise 559 nm olarak ölçülmüştür. Fenil-BODIPY bileşiğinde meydana gelen floresans olayının aksine **3m** ve **3p** bileşiklerinin emisyon şiddetleri

oldukça düşmüştür. Bu durum, mezo pozisyonundaki fenil halkasına para konumdan donör bir grup olan *N,N*-difenilamino grubunun ilave edilmesiyle kovalent bağlı donör-akseptör (D-A) iki floroforun etkileşimi sonucu meydana gelen fotoindüklenmiş elektron transferi (PET) sebebiyle emisyon sönümlenmesi olayıdır.

Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin toluen içerisinde alından emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumu incelendiğinde tepe noktaları absorpsiyon için 533 nm’de, eksitasyon için 534 nm’de ve emisyon için 563 nm’de ölçülmüştür ve Stokes kayması ise 1000 cm^{-1} (30 nm)’dir. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiği için absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları birbirinin ayna görüntüsüdür.



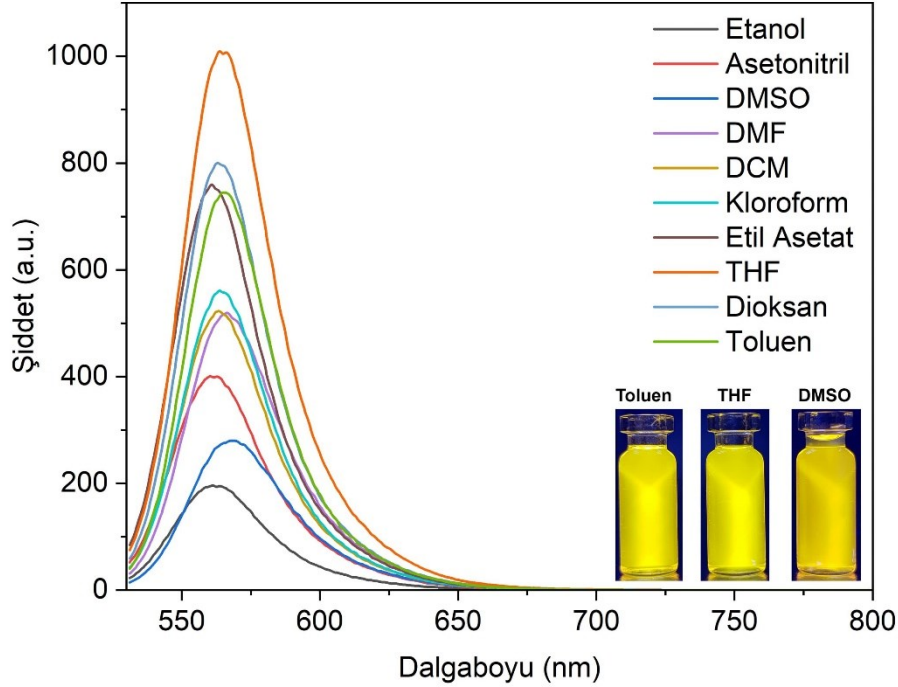
Şekil 3.19. A) Difenilamino-BODIPY türevlerinin (**3a**, **3b**, **3m**) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (**3a** için $\lambda_{em}=480\text{ nm}$; **3b** için $\lambda_{em}=500\text{ nm}$; **3m** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$). B) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiği (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (**3m** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$; **3p** için $\lambda_{em}=520\text{ nm}$). D) Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) toluen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu.



Şekil 3.20. A) Karbazol-BODIPY türevlerinin (**4a**, **4b**, **4m**) diklorometan içerisindeki emisyon spektrumu (**4a** için λ_{em} = 480 nm; **4b** için λ_{em} = 500 nm; **4m** için λ_{em} = 520 nm). B) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiği (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) cam film yüzeyinin emisyon spektrumu (**4m** için λ_{em} = 520 nm; **4p** için λ_{em} = 520 nm). D) Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) toluen içerisindeki emisyon-eksitasyon-absorpsiyon karşılaştırmalı spektrumu.

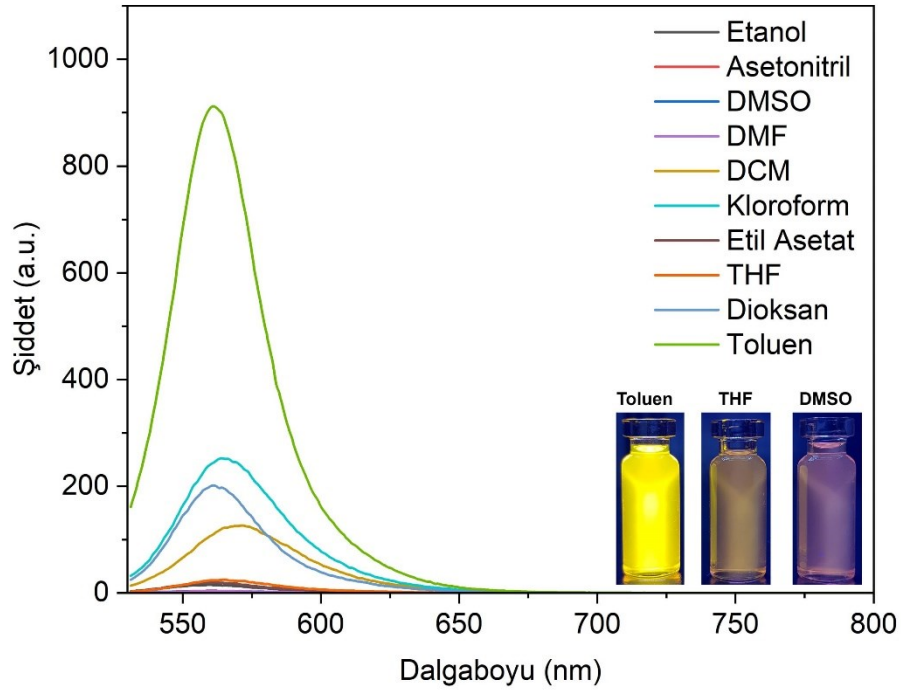
Karbazol-BODIPY türevlerinin DCM içerisinde alınan emisyonları değerlendirildiğinde, beta konumlardan süstitüentsiz karbazol-BODIPY (**4a**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 513 nm olarak ölçülmüştür. Karbazol-dibromo-BODIPY (**4b**) bileşiğinin emisyonu ise 542 nm olarak ölçülmüştür. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin emisyon tepe noktası 567 nm olarak ölçülmüştür. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin ince filminin emisyon tepe noktası 582 nm olarak ölçülmüştür. Çapraz bağlı karbazol-BODIPY (**4p**) polimerinin ince filminin emisyon tepe noktası ise 607 nm olarak ölçülmüştür. Fenil-BODIPY bileşiğinde meydana gelen floresans olayının benzeri şekilde emisyon şiddetleri yüksektir. *N,N*-Dimetilamino ve difenilamino gruplarını

taşıyan BODIPY’lerde gözlemlenen PET etkisi, karbazol grubunun yüksek oksidasyon potansiyeli ve düzlemsel yapısı nedeniyle Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinde gözlenmemiştir.



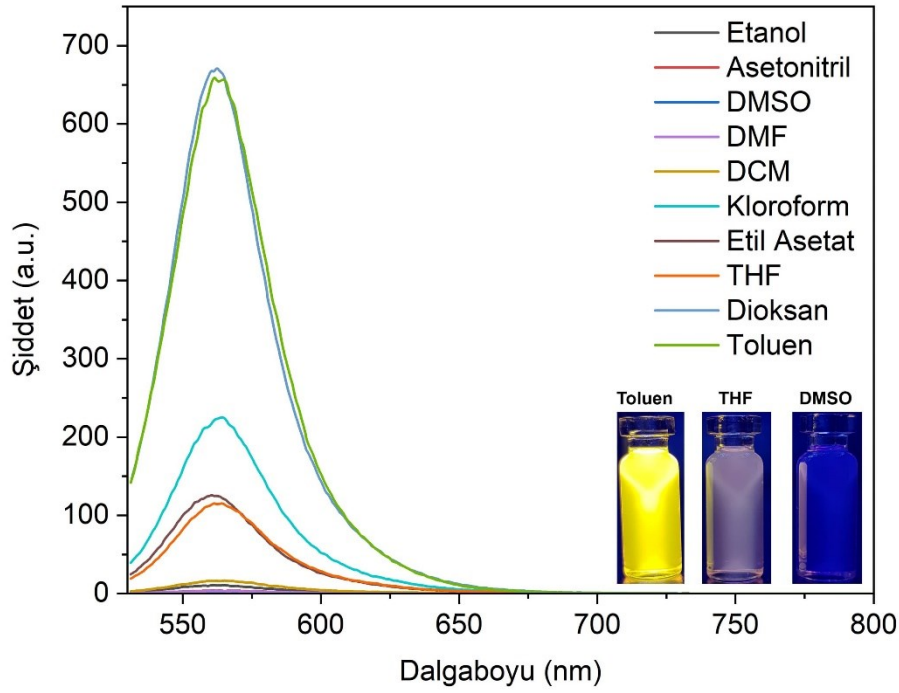
Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Stokes Kayması	
			nm	cm ⁻¹
Etanol	529	561	32	1078
Asetonitril	528	560	32	1028
Dimetilsülfoksit	534	569	35	1152
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	534	567	33	1090
Diklorometan	533	563	30	1000
Kloroform	534	564	30	996
Etil asetat	531	561	30	1007
Tetrahidrofuran	533	564	31	1031
1,4-Dioksan	533	563	30	1000
Toluen	535	565	30	992

Şekil 3.21. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.



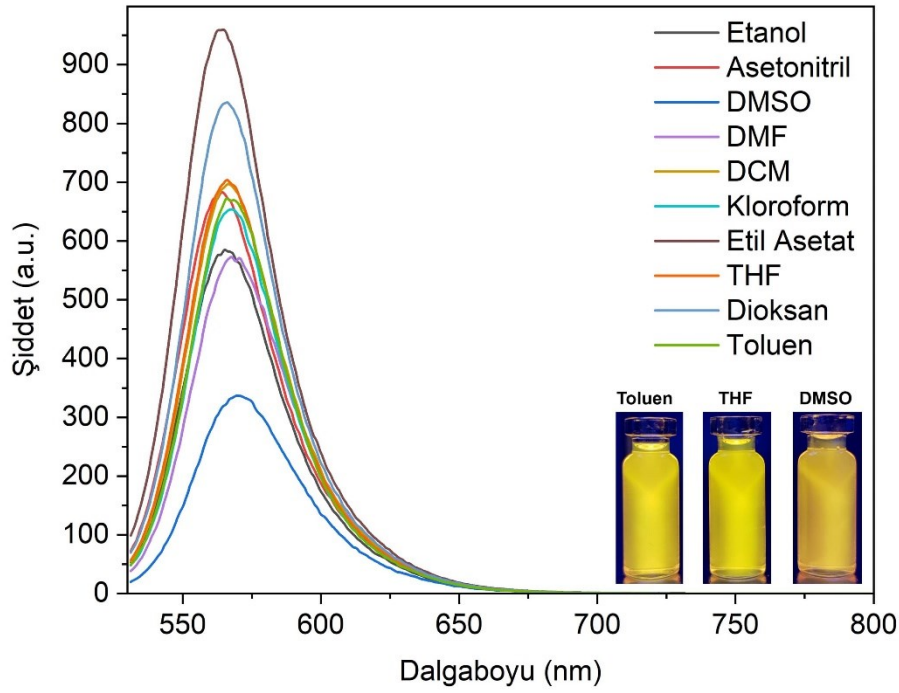
Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Stokes Kayması	
			nm	cm ⁻¹
Etanol	528	560	32	1082
Asetonitril	526	561	35	1186
Dimetilsülfoksit	532	563	31	1035
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	531	562	31	1039
Diklorometan	530	571	41	1355
Kloroform	532	565	33	1098
Etil Asetat	527	560	33	1118
Tetrahidrofuran	530	564	34	1137
1,4-Dioksan	531	561	30	1007
Toluen	533	561	28	936

Şekil 3.22. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.



Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Stokes Kayması	
			nm	cm ⁻¹
Etanol	529	563	34	1142
Asetonitril	527	561	34	1150
Dimetilsülfoksit	533	565	32	1063
<i>N,N</i> -Dimetilformamid	531	562	31	1039
Diklorometan	531	562	31	1039
Kloroform	532	564	32	1066
Etil Asetat	529	561	32	1078
Tetrahidrofuran	530	563	33	1106
1,4-Dioksan	531	562	31	1039
Toluen	533	563	30	1000

Şekil 3.23. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.



Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Stokes Kayması	
			nm	cm ⁻¹
Etanol	532	565	33	1098
Asetonitril	530	564	34	1137
Dimetilsülfoksit	536	570	34	1113
N,N-Dimetilformamid	535	568	33	1086
Diklorometan	535	567	32	1055
Kloroform	536	568	32	1051
Etil Asetat	532	565	33	1098
Tetrahidrofuran	534	566	32	1059
1,4-Dioksan	534	566	32	1059
Toluen	537	566	29	954

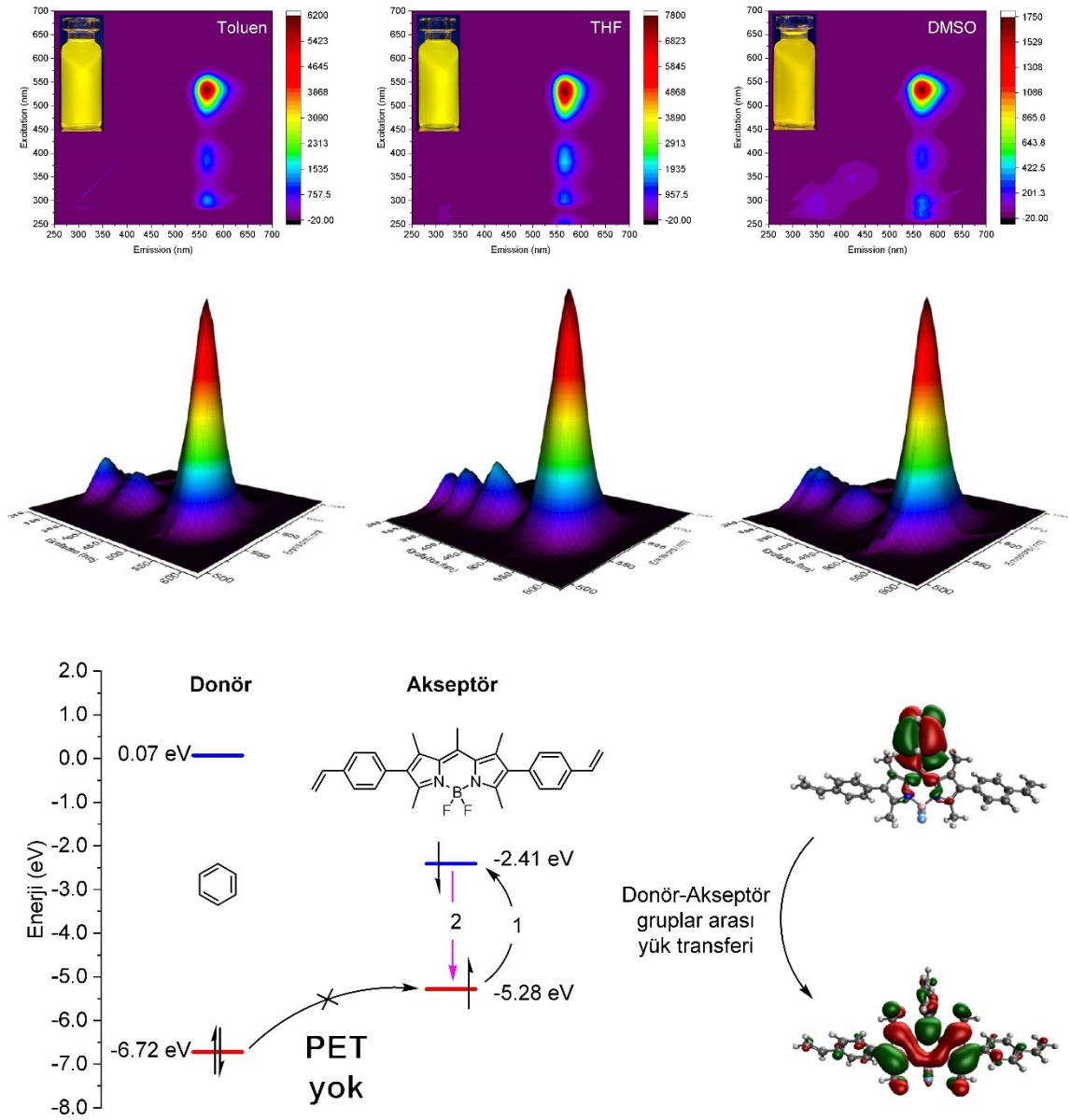
Şekil 3.24. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin farklı solventlerdeki emisyon spektrumu ve absorpsiyon, emisyon verileri.

Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin toluen içerisinde alından emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumu incelendiğinde tepe noktaları absorpsiyon için 537 nm’de, eksitasyon için 537 nm’de ve emisyon için 566 nm’de ölçülmüştür ve Stokes kayması ise 954 cm⁻¹ (30 nm)’dir. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiği için

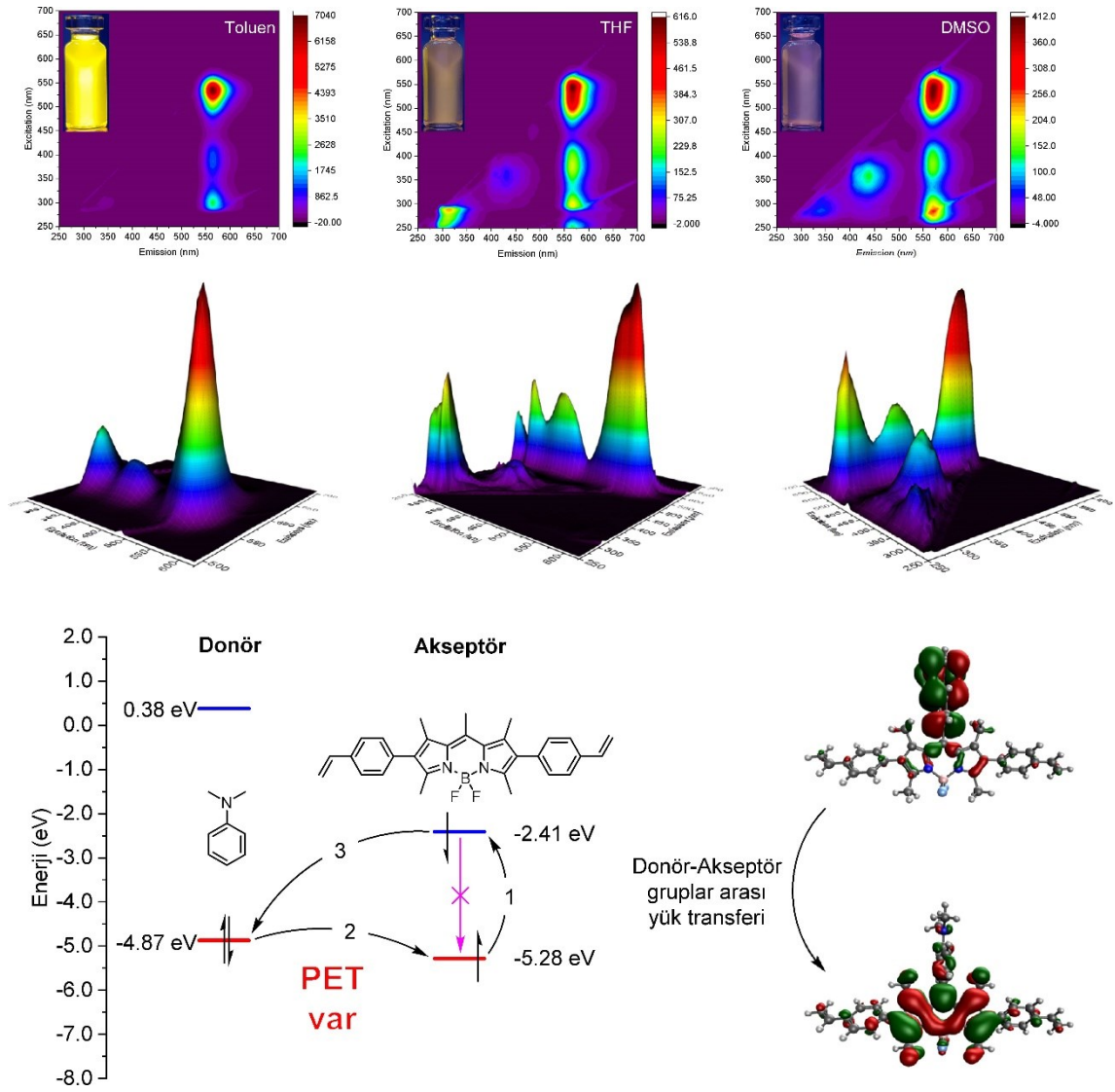
absorpsiyon ve eksitasyon spektrumları birbirinin ayna görüntüsüdür.

Fotoindüklenmiş elektron transferi, bir uyarılmış elektronun donörden akseptöre transfer edildiği bir uyarılmış hal elektron transferi sürecidir. PET, bir molekülün uyarılmış elektronunun başka bir moleküle transfer edilmesiyle gerçekleşir. Bu moleküllerden biri, donör olarak adlandırılır ve uyarılmış elektronu yaymak için yüksek bir enerji seviyesine sahiptir. Diğer molekül ise akseptör olarak adlandırılır ve uyarılmış elektronu yakalamak için düşük enerji seviyesine sahiptir.

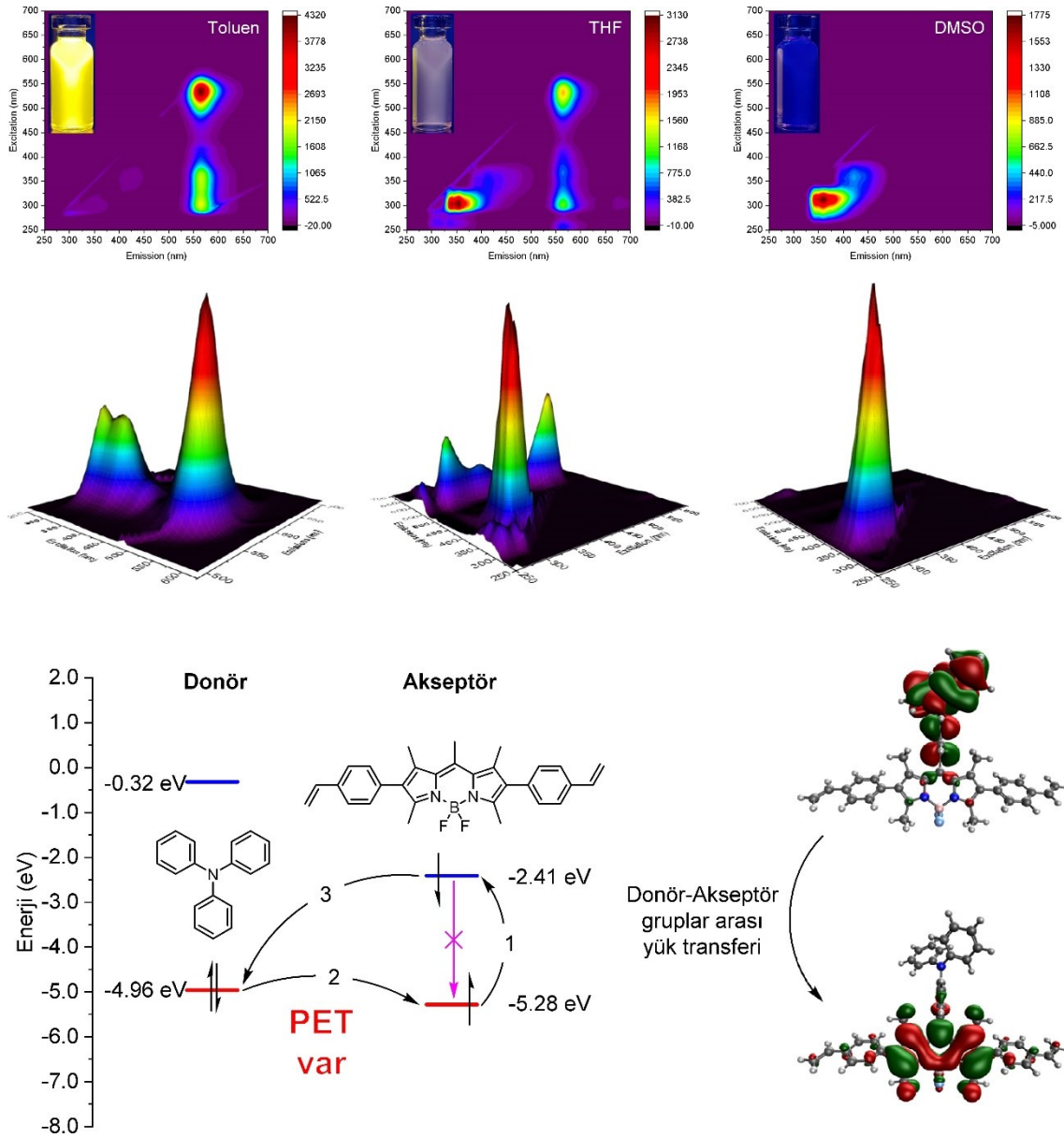
N,N-Dimetilamino ve difenilamino donör grubu içeren distiren-BODIPY bileşiklerinin (**2m**, **3m**) fotoindüklenmiş elektron transferi (PET) işlemi, 3D floresans tekniği kullanılarak gösterilmiştir. PET mekanizmasında dimetilamino ve difenilamino donör gruplarının HOMO enerji seviyeleri, akseptör BODIPY bileşiğinin HOMO enerji seviyesinden daha yüksektir. Bu, elektronların BODIPY'nin LUMO yörüngesinden donör grupların HOMO yörüngelerine kolaylıkla geçebileceği anlamına gelmektedir. Polar olmayan tolüen, BODIPY bileşiğinin bant aralığını genişleterek elektronların HOMO'dan LUMO'ya geçişini zorlaştırır. Tolüen BODIPY ile etkileşime girmediğinden PET gözlemlenmemiştir. Diğer yandan THF ve DMSO, BODIPY'nin bant aralığını daraltmıştır. THF ve DMSO solventlerinin aprotik olmalarının yanı sıra, elektronların hareketini kolaylaştıran BODIPY ile etkileşime girerek elektronların HOMO'dan LUMO'ya geçişini kolaylaştırmaktadır.



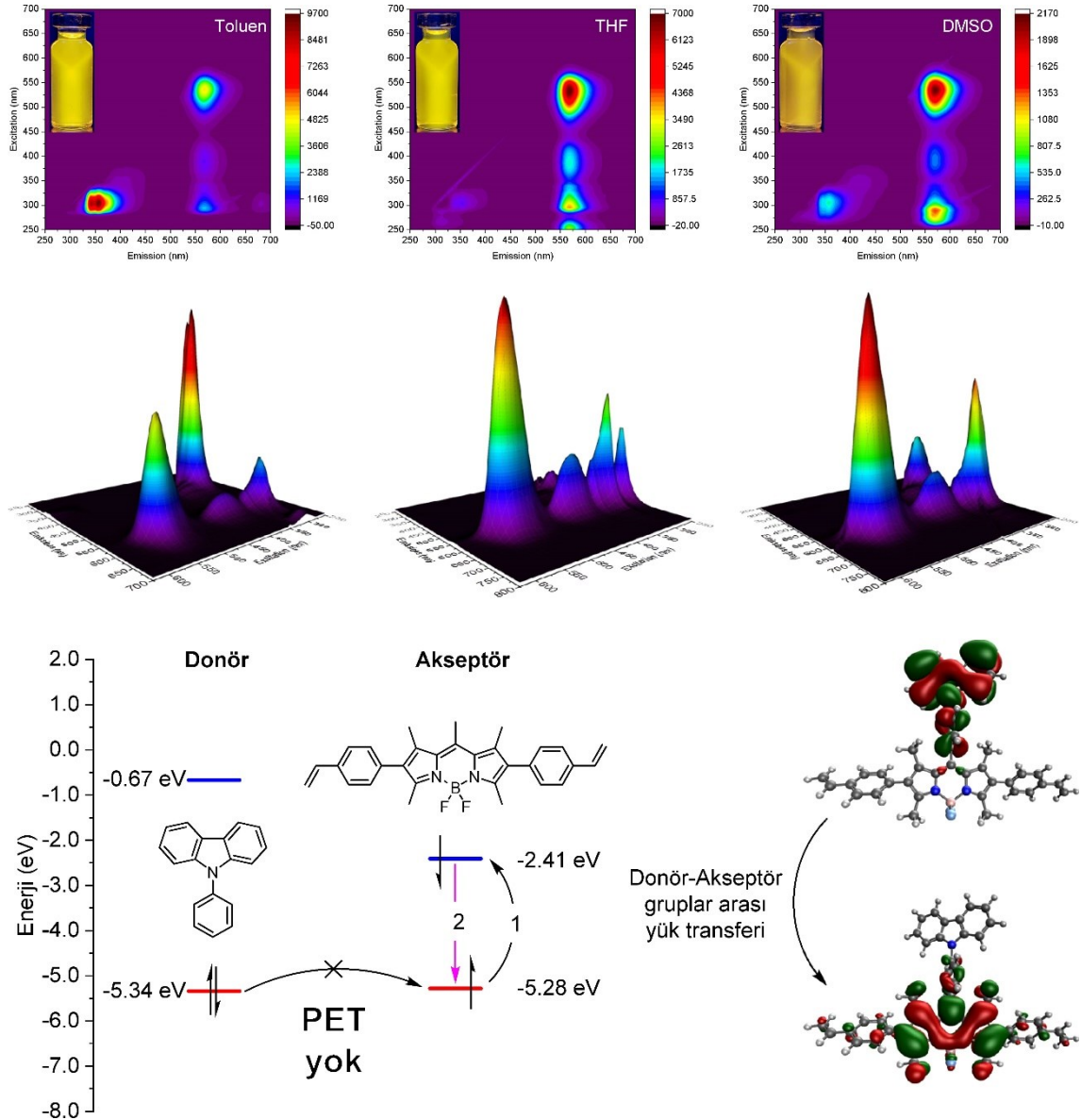
Şekil 3.25. Fenil-distiren-BODIPY (1m) bileşiğinin toluen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması.



Şekil 3.26. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması.



Şekil 3.27. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin tolüen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması.



Şekil 3.28. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin toluen, THF ve DMSO'daki 3D floresans ve enerji transfer mekanizması.

3.1.2.3. Floresans kuantum verimi (Φ_F) ve floresans ömrü (τ_F)

Floresans kuantum verimi (Φ_F), bir florofoz molekül tarafından emilen fotonların ne kadarının floresans ile geri yayıldığını ölçen bir ölçüttür. Yani, florofoz molekül tarafından emilen fotonların bir kısmı, florofoz molekülün uyarılmış seviyesine enerji olarak aktarılır ve florofoz molekül daha sonra bu enerjiyi tekrar ışık olarak yayarak bu enerjinin bir kısmını geri kazanır. Floresans kuantum verimi, bu geri yayılma sürecinde kaybedilen enerjinin miktarına bağlıdır ve genellikle birim zamanda emilen foton sayısı ile geri yayılan foton sayısı arasındaki oran olarak ifade edilir. Yüksek bir floresans

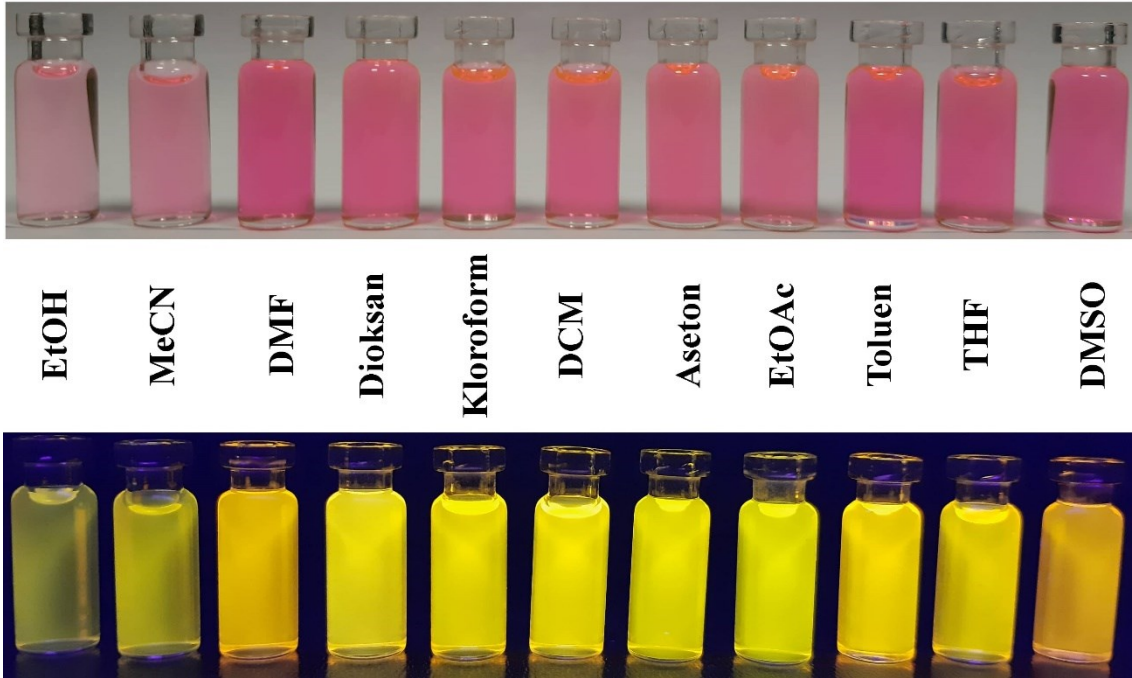
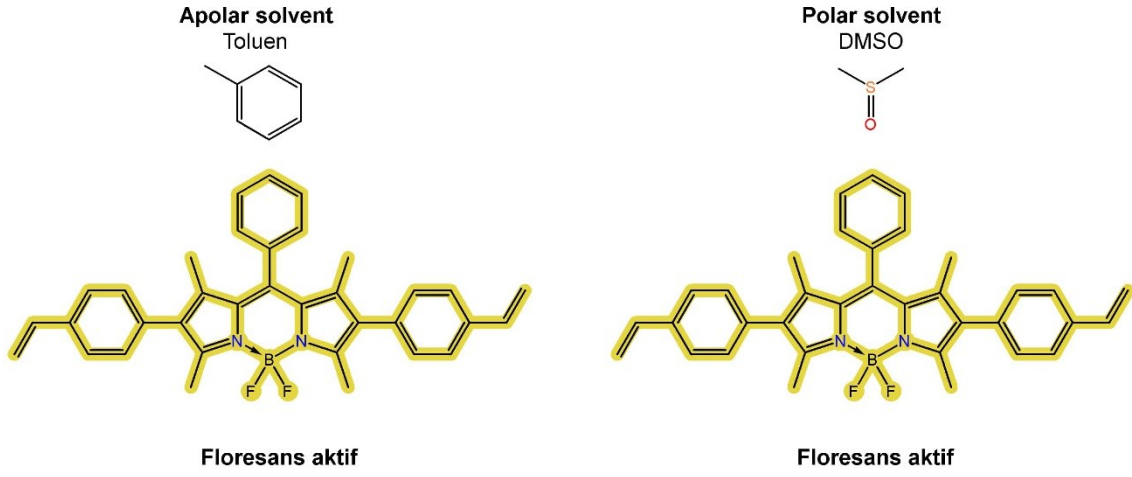
kuantum verimi, daha az enerjinin kaybedildiğini ve daha yüksek bir hassasiyetle floresans ölçümleri yapılabileceğini göstermektedir.

Sentezlenen distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin floresans emisyonları polar, orta polar ve apolar solventler olan DMSO, THF ve Toluene içerisinde ölçülmüştür. distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin ve Rhodamin 6G ($\Phi_F = 0.95$ etanol içerisinde) [128] referans bileşiğinin ölçülen emisyonları kullanılarak elde edilen floresans kuantum verimleri (Φ_F), aşağıdaki denklem aracılığıyla karşılaştırmalı yöntemle belirlenmiştir.

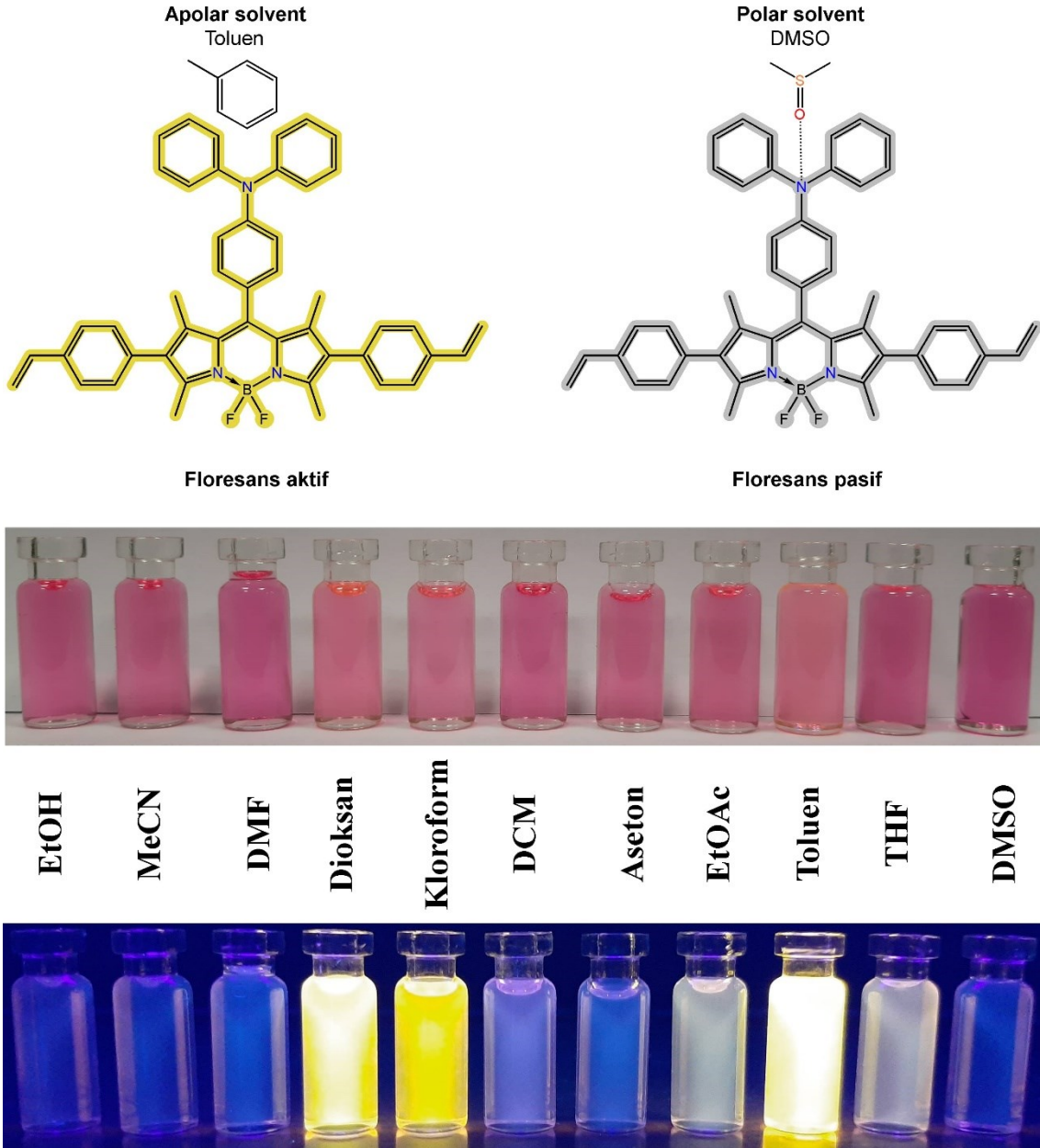
$$\Phi_F = \Phi_F^{R6G} \frac{F \times A_{R6G} \times \eta^2}{F_{R6G} \times A \times \eta_{R6G}^2}$$

- Φ_F : Örnek maddenin floresans kuantum verimi
 Φ_F^{R6G} : Rhodamin 6G bileşiğinin floresans kuantum verimi
 F : Örnek maddenin floresans emisyon eğrisinin altında kalan alan
 F_{R6G} : Rhodamin 6G bileşiğinin floresans emisyon eğrisinin altında kalan alan
 A : Örnek maddenin eksitasyon dalga boyunda göreceli absorbansı
 A_{R6G} : Rhodamin 6G bileşiğinin eksitasyon dalga boyunda göreceli absorbansı
 η^2 : Örnek madde için kullanılan çözücünün kırılma indisi
 η_{R6G}^2 : Rhodamin 6G bileşiği için kullanılan çözücünün kırılma indisi

Solventlerin emisyon şiddetine etkisi, solventlerin çözünen molekül üzerindeki etkilere bağlı olarak değişmektedir. Solvent çeşitliliğine bağlı olarak hem emisyon şiddeti hem de floresans kuantum verimi farklılık göstermektedir. Genel olarak polar çözücüler, çözünen bileşiğin emisyon şiddetini azaltmaktadır. Bunun sebebi polar çözücülerin çözünen molekülün temel durumda enerji kaybına neden olabilecek radyatif olmayan geçişleri kolaylaştırmasıyla açıklanmaktadır. Dolayısıyla, emisyon şiddeti polar çözücülerde azalırken, apolar çözücülerde artmaktadır. Bir diğer sebep ise, hidrojen bağı oluşumudur. Moleküller arası etkileşimler emisyon şiddetini etkilemektedir. Solventin BODIPY molekülü ile hidrojen bağı oluşturduğu durumlarda, hidrojen bağından etkilenen çözünen molekülün emisyon şiddeti ve dolayısıyla floresans kuantum verimi düşmektedir.



Şekil 3.29. Polar ve apolar solventlerde çözünen florofoz fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin floresans davranışının gösterimi.



Şekil 3.30. Polar ve apolar solventlerde çözünen florofofor difenilamino-distiren-BODIPY (3m) bileşiğinin floresans davranışının gösterimi.

Işınımlı k_f ve ışınımsız k_{nr} süreçleri, bir floroforun floresans özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir ve aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanır.

$$k_f = \frac{\Phi_F}{\tau_F}$$

$$k_{nr} = \frac{(1 - \Phi_F)}{\tau_F}$$

Işınımlı k_f , bir florofofor tarafından absorplanan enerjinin ışık olarak yayılma hızını ifade

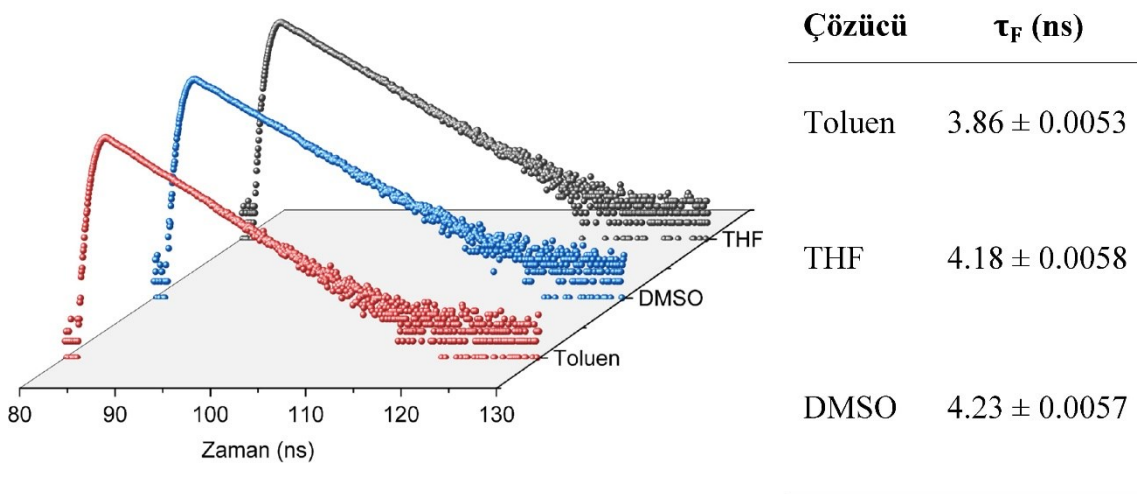
ederken, ışımsız k_{nr} , floroforun uyarılmış durumdan, temel duruma gelmeden önce kaybedilen enerji hızını ifade eder.

Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin apolar bir solvent olan toluende emisyon şiddetleri oldukça yüksektir ve böylelikle tüm bileşikler için floresans kuantum verimi yüksektir. *N,N*-Dimetilamino (**2m**) ve difenilamino (**3m**) birimi içeren BODIPY bileşiklerinin floresans kuantum verimi, foto indüklenmiş enerji transferi sebebiyle toluende de emisyon şiddetleri fenil (**1m**) ve karbazol (**4m**) birimi içeren BODIPY türevlerine göre daha düşüktür. **1m** ve **4m** bileşikleri için orta polariteye sahip THF içerisindeki floresans kuantum verimleri toluen değerine yakın gelirken **2m** ve **3m** için emisyon sönümlenmesinden kaynaklı floresans kuantum verimi oldukça düşmüştür. Polar DMSO için ise, **1m** ve **4m** bileşiklerinde yine floresans kuantum verimi düşmüş fakat emisyon şiddeti azalmasına rağmen herhangi bir emisyon sönümlenmesi gözlemlenmemiştir. **2m** ve **3m** bileşiklerinde ise DMSO içerisinde emisyon sönümlenmesi gözlemlenmiş ve floresans kuantum verimleri oldukça düşük hesaplanmıştır. Tablo 2’de tüm veriler detaylıca verilmiştir.

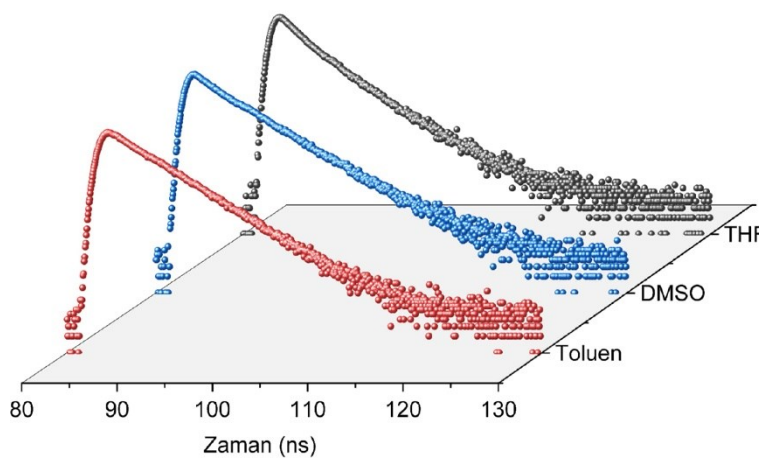
Tablo 2. Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin toluen, DMSO ve THF içerisindeki floresans kuantum verimleri (Φ_F).

	Çözücü	Φ_F	k_f (10^7 s^{-1})	k_{nr} (10^7 s^{-1})
1m	Toluen	0.72	0.23	0.07
	THF	0.75	0.18	0.06
	DMSO	0.59	0.14	0.10
2m	Toluen	0.57	0.15	0.11
	THF	0.03	0.01	0.24
	DMSO	0.02	0.01	0.23
3m	Toluen	0.65	0.17	0.09
	THF	0.10	0.02	0.21
	DMSO	0.03	0.01	0.21
4m	Toluen	0.73	0.18	0.07
	THF	0.62	0.15	0.09
	DMSO	0.36	0.08	0.15

Floresans ömrü, uyarılmış durumdaki bir molekülün uyarılmış durumdan temel duruma geri dönme süresini ifade eder. Yani bir molekül, uyarılmış bir duruma geçtiğinde, belirli bir süre boyunca uyarılmış hali sürdürür ve bu sürenin sonunda temel duruma geri döner. Bu süre, floresans ömrü olarak adlandırılır. Floresans ömrü ile floresans kuantum verimi arasındaki ters orantı şu şekilde açıklanır: Eğer bir molekül uyarılmış durumda daha uzun süre kalırsa yani uzun bir floresans ömrüne sahipse, daha fazla zamanı vardır ve uyarılmış enerjiyi radyatif olmayan geçişlerle kaybedebilir. Bu durumda, floresansta ışık olarak geri yayılan enerji miktarı azalır ve floresans kuantum verimi düşer. Diğer taraftan, eğer bir molekül uyarılmış durumda daha kısa süre kalırsa yani kısa bir floresans ömrüne sahipse, uyarılmış enerjiyi daha verimli bir şekilde floresansta ışık olarak geri yayma eğilimi gösterir. Bu durumda, floresans kuantum verimi artar. Polar solvent olan DMSO’da floresans ömrü artarken apolar solvent olan tolüende floresans ömrü azalmıştır ve tüm sonuçlar birbiri ile korelasyon içerisindedir. Dimetilamino ve difenilamino birimleri içeren BODIPY türevleri polar ve orta polar solventlerde emisyon sönümlenmesine maruz kalmalarına rağmen yani PET mekanizması görülmesine rağmen floresans ömründe herhangi bir azalma meydana gelmemiştir.

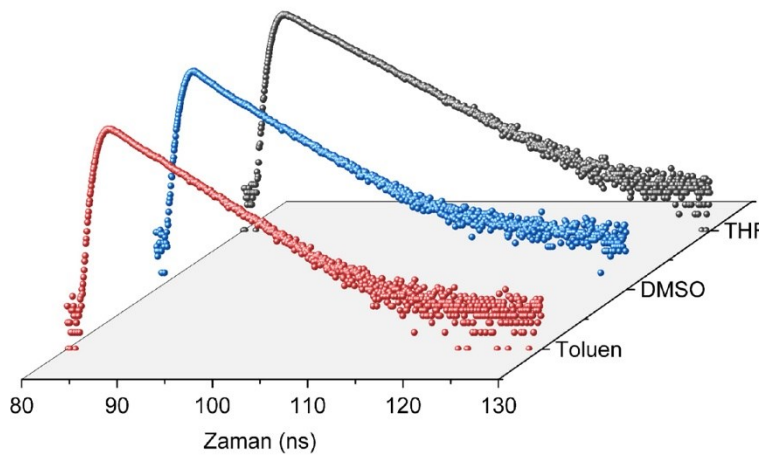


Şekil 3.31. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin THF, DMSO ve tolüen içerisindeki floresans ömürleri (THF için λ_{em} = 569 nm, λ_{ex} = 390 nm; DMSO için λ_{em} = 570 nm, λ_{ex} = 390 nm; Tolüen için λ_{em} = 570 nm, λ_{ex} = 390 nm).



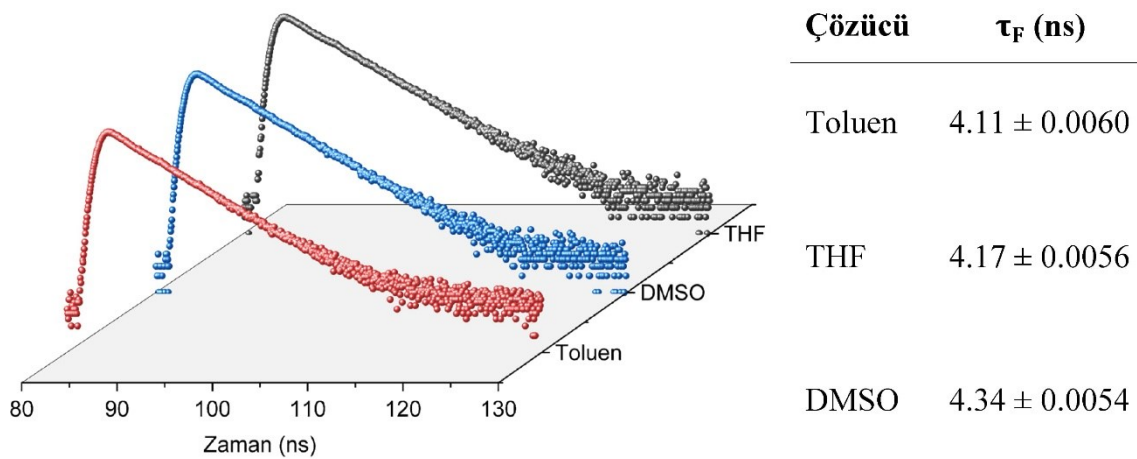
Çözücü	τ_F (ns)
Toluen	3.93 ± 0.0146
THF	4.01 ± 0.0051
DMSO	4.21 ± 0.0076

Şekil 3.32. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin THF, DMSO ve tolue içerisindeki floresans ömürleri (THF için λ_{em} = 566 nm, λ_{ex} = 390 nm; DMSO için λ_{em} = 572 nm, λ_{ex} = 390 nm; Toluen için λ_{em} = 567 nm, λ_{ex} = 390 nm).



Çözücü	τ_F (ns)
Toluen	3.89 ± 0.0052
THF	4.36 ± 0.0119
DMSO	4.69 ± 0.0056

Şekil 3.33. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin THF, DMSO ve tolue içerisindeki floresans ömürleri (THF için λ_{em} = 565 nm, λ_{ex} = 390 nm; DMSO için λ_{em} = 571 nm, λ_{ex} = 390 nm; Toluen için λ_{em} = 576 nm, λ_{ex} = 390 nm).



Şekil 3.34. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin THF, DMSO ve toluen içerisindeki floresans ömürleri (THF için $\lambda_{em} = 567$ nm, $\lambda_{ex} = 390$ nm; DMSO için $\lambda_{em} = 572$ nm, $\lambda_{ex} = 390$ nm; Toluen için $\lambda_{em} = 574$ nm, $\lambda_{ex} = 390$ nm).

3.1.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, elektronik yapı ve moleküler özelliklerin hesaplanması için kullanılan bir teorik kimya yöntemidir. DFT, elektronların hareketiyle ilgili Schrödinger denklemini çözmek yerine elektron yoğunluğunu temel alır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel prensibi, elektron yoğunluğunun enerji fonksiyonelinin varyasyonel hesaplaması ile bulunmasıdır. Bu, elektronik durumun enerji minimumunda olmasını sağlar. DFT, elektronik yapının yanı sıra elektron dağılımı, moleküler reaktivite, spektroskopik özellikler ve kimyasal reaksiyonlar gibi birçok fiziksel ve kimyasal özelliğin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) moleküler yapılarını ve kimyasal özelliklerini araştırmak için DFT [129] kullanılmıştır. İncelenen moleküllerin moleküler yapıları Gaussian16 [130] ile optimize edilmiş ve IQMol v2.14.0 (<http://iqmol.org/>) ile görselleştirilmiştir. B3LYP fonksiyonelleri [131-133] 6-31G(d,p) temel seti ile DFT için kullanılmıştır. Moleküler geometrileri optimize edilmiş yapıların gerçek minimum halleri frekans hesaplamasıyla doğrulanmıştır. Hesaplanan UV-görünür spektrumunu elde etmek ve elektronik geçişleri incelemek için B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde TD-DFT hesaplama yöntemi kullanılmıştır [134]. Çözücü etkileri, Gaussian16'da uygulandığı gibi temel durumda Polarize Edilebilir Süreklilik Modeli (PCM) [135, 136] kullanılarak araştırılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel

teorisi hesaplamaları sonucu fiziksel ve kimyasal parametrelerin hesaplama formülasyonu aşağıdaki gibidir:

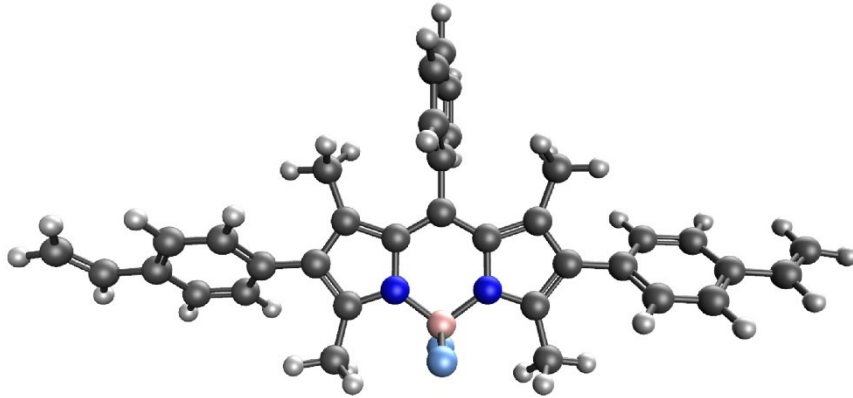
- **Band boşluğu** (E_{GAP}) = $E_{HOMO} - E_{LUMO}$
- **İyonizasyon Potansiyeli** (IP) = $|-E_{HOMO}|$ [137]
- **Elektron Afinitesi** (EA) = $|-E_{LUMO}|$ [137]
- **Elektronegatiflik** (χ) = $\frac{(IP+EA)}{2}$ [138]
- **Kimyasal sertlik** (η) = $\frac{(IP-EA)}{2}$ [139-141]
- **Yumuşaklık** (σ) = $\frac{1}{2\eta}$ [139-141]
- **Elektrofilik İndeks** (ω) = $\frac{\chi^2}{2\eta}$ [142]

Dipol moment birimi Debye'dir. (D). Polarizlenebilirlik birimi ise Hartree'dir (a.u.). Elektronik enerjisi, HOMO ve LUMO enerjileri, band boşluğu, elektron afinitesi, iyonlaşma potansiyeli, kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve elektrofilik indeks birimleri Elektron Volt'tur (eV). Yumuşaklık birimi ise 1/Elektron Volt'tur (eV⁻¹).

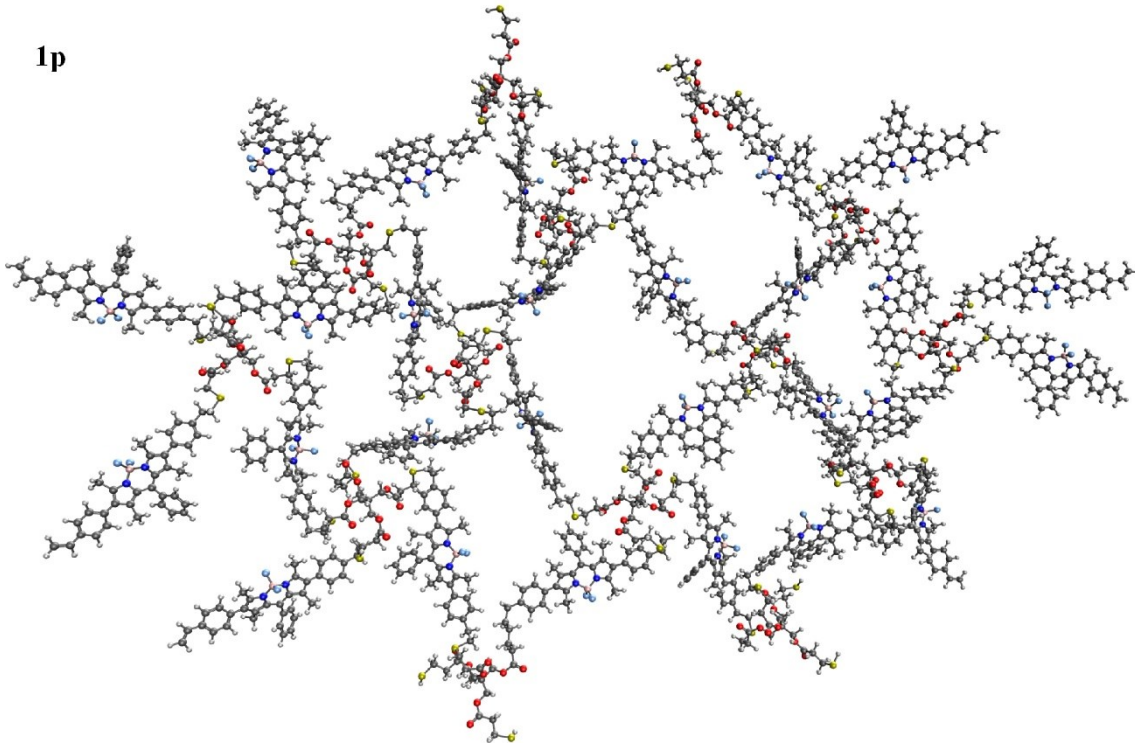
DFT'deki elektronik enerji, bir sistemdeki elektronların enerjisini temsil eder. Elektronik enerji, sistemdeki elektronların kinetik enerjisi (hareket enerjisi) ve potansiyel enerjisi toplamıdır. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) için -45897 eV, dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) için -49542 eV, difenilamin-distiren-BODIPY (**3m**) için -59978 eV ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) için -59945 eV'dir. Molekül sistemi olarak en çok elektron sayısına sahip bileşik Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**)'dir ve elektronik enerjisi en yüksektir. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ise en az elektron sayısına sahiptir ve en düşük elektronik enerjiye sahiptir. Dört monomerin bir araya gelmesiyle hesaplanan çapraz bağlı polimerlerin (**1p-4p**) elektronik enerjileri ise, yine sistemin elektron sayısı ile doğru orantılı şekildedir.

Dipol moment, bir molekül içindeki pozitif ve negatif yüklerin dağılımı arasındaki farkı tanımlar. Polar moleküller, pozitif ve negatif yükler arasında farklılık olduğundan dipol momentleri sıfırdan farklı bir değere sahiptir. Simetrik moleküllerde ise dipol moment genellikle sıfırdır. Dipol moment değerleri **1m** için 4.28, **2m** için 7.22, **3m** için 5.21 ve **4m** için 2.75 debye olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre polaritesi en yüksek yapı *N,N*-dimetilamino birimi içeren distiren-BODIPY (**2m**)'dir. Polaritesi en düşük yapı ise karbazol birimi içeren distiren-BODIPY (**4m**)'dir.

1m



1p

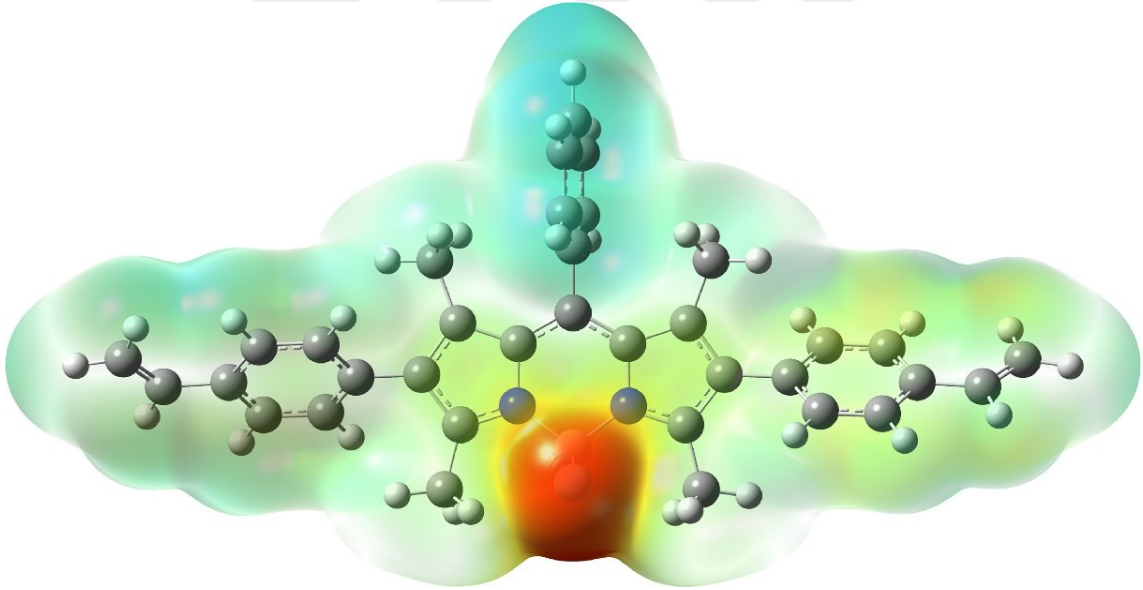


Şekil 3.35. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) optimize edilmiş geometrisi.

Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 81.29° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 52.67° açıyla ve birbirlerine zıt şekilde konumlanmıştır. F–B–F atomları arasındaki açı 110.59° ve. B–F bağının

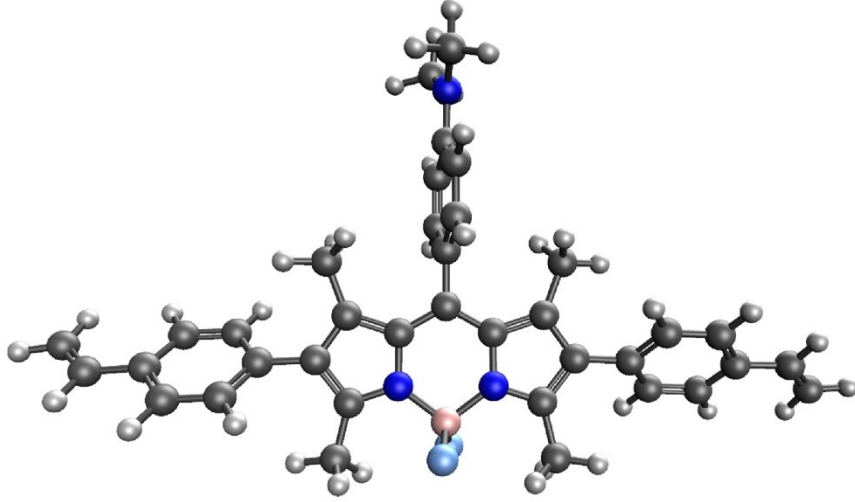
uzunluğu 1.394 Å'dür. N–B–F atomları arasındaki açı 110.39° ve N–B bağının uzunluğu 1.558 Å'dür. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu 1.338 Å'dür. Polimerleşme sonucu çapraz bağlayıcı PETMP uzun zincir dalları içermesinden kaynaklı rijit bir polimer geometrisi beklenmemektedir fakat poroz bir yapı da meydana gelebilir. Polimerleşme süreci tamamen doğal bir süreç olup kontrol edilememektedir. **1p** için tiyol-en klik reaksiyonu sonucu alken bağı açıldıktan sonra C–C bağının uzunluğu 1.538 Å'iken C–S bağının uzunluğu 1.838 Å'dür.

Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin elektron dağılımında mezo pozisyonundaki fenil halkasının hafif elektron salıcı özelliğinden dolayı elektron yoğunluğunun BODIPY iskeleti üzerinde olduğu görülmektedir. Merkezdeki bor atomuna bağlı florlar en elektronegatif atomlardır. Elektron delokalizasyonundan dolayı stiren grupları da elektronegatif kısımlara dahildir ve en yoğun elektron delokalizasyonu pirol halkalarındadır. Mezo pozisyonundaki fenil halkası ise elektronlarını BODIPY'e bağışladığından dolayı elektropozitifdir.

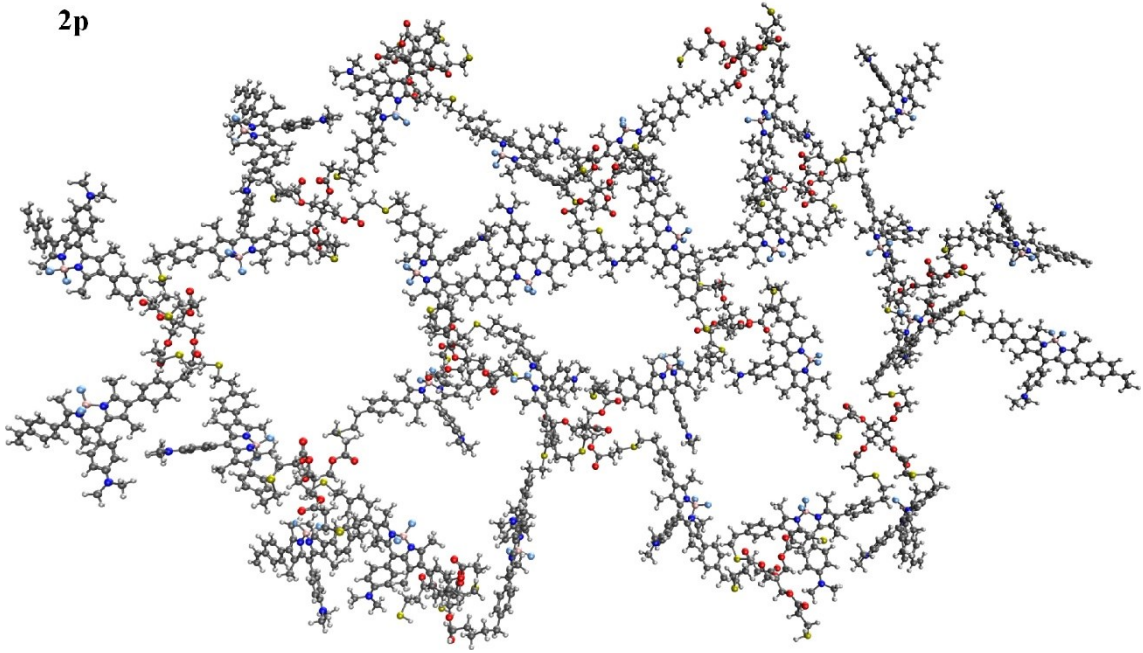


Şekil 3.36. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) elektron yoğunluğu haritası. (Renk skalası ■: δ^+ , ■: δ^0 , ■: δ^-).

2m



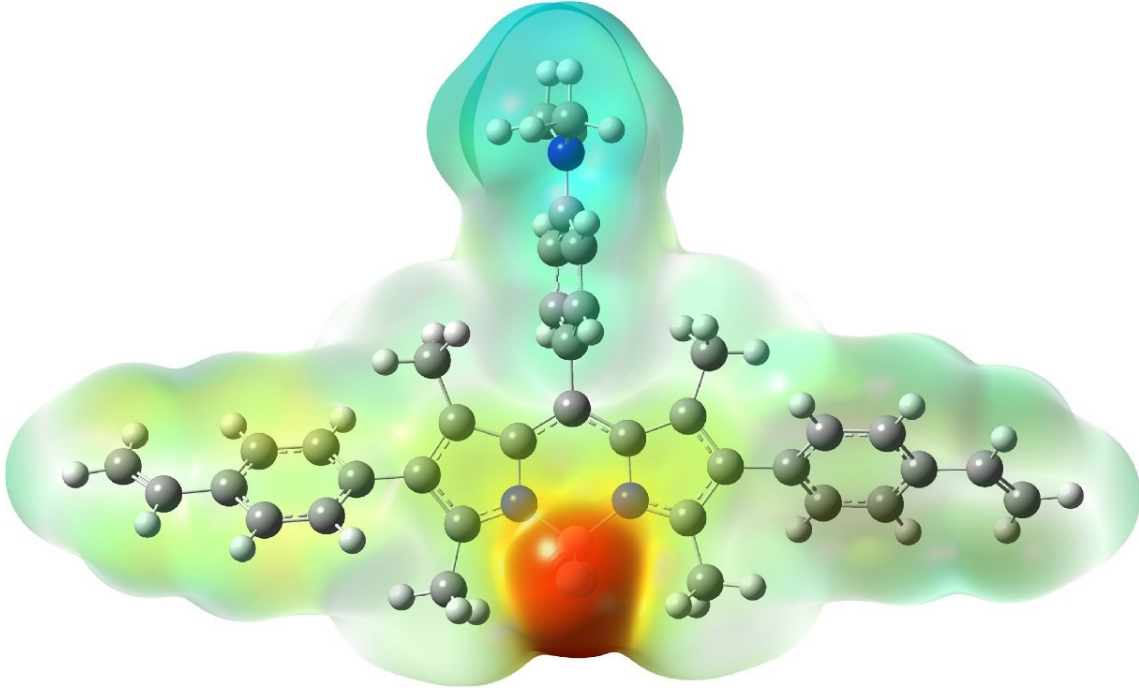
2p



Şekil 3.37. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) optimize edilmiş geometrisi.

Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 76.48° açıyla konumlanmıştır. Dimetilamino grubu fenil halkasına 8.33° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 51.66° açıyla ve birbirlerine zıt şekilde

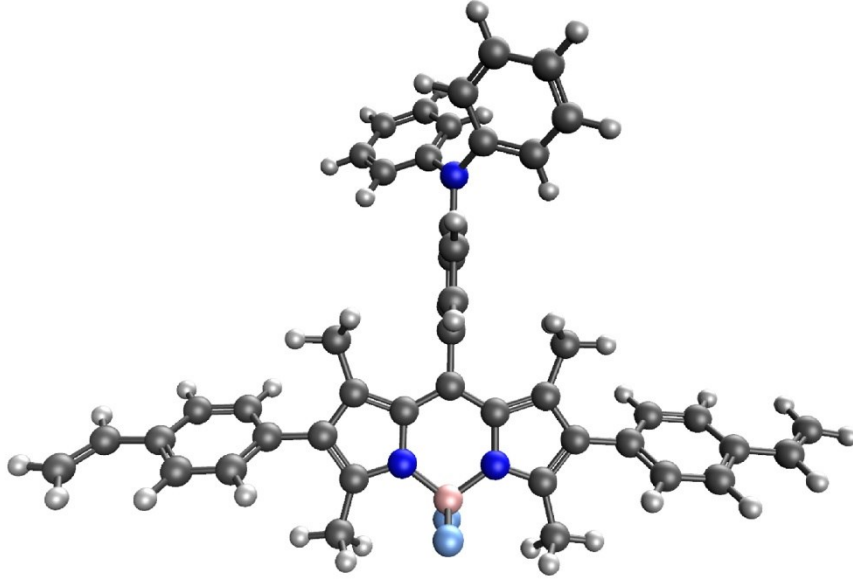
konumlanmıştır. Dimetilamino grubuna ait olan C–N–C atomları arasındaki açı 118.69° ve C–N bağının uzunluğu $1.453 \text{ \AA}$ 'dür. F–B–F atomları arasındaki açı 110.49° ve B–F bağının uzunluğu $1.394 \text{ \AA}$ 'dür. N–B–F atomları arasındaki açı 110.45° ve N–B bağının uzunluğu $1.557 \text{ \AA}$ 'dür. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu $1.338 \text{ \AA}$ 'dür. **2p** için tiyol-enклик reaksiyonu sonucu alken bağı açıldıktan sonra C–C bağının uzunluğu $1.538 \text{ \AA}$ 'iken C–S bağının uzunluğu $1.839 \text{ \AA}$ 'dür.



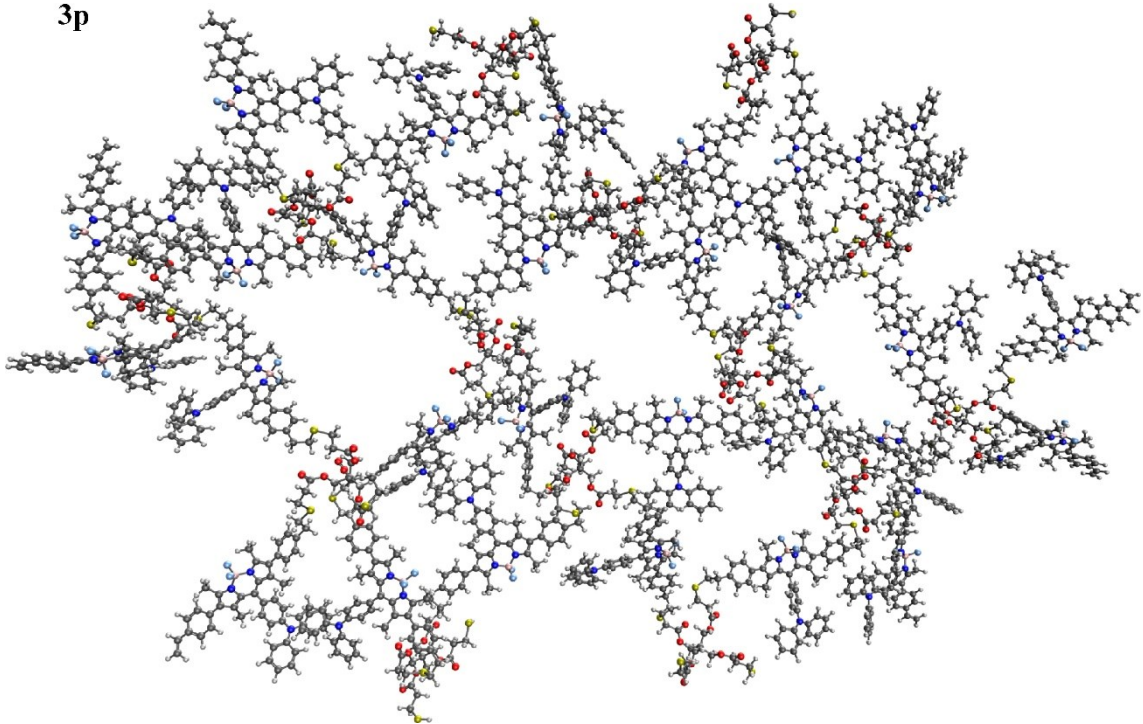
Şekil 3.38. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) elektron yoğunluğu haritası. (Renk skalası ■: δ^+ , ■: δ^0 , ■: δ^-).

Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin elektron dağılımında mezo pozisyonundaki 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil grubunun kuvvetli elektron salıcı özelliğinden dolayı elektron yoğunluğunun BODIPY iskeleti üzerinde olduğu görülmektedir. Merkezdeki bor atomuna bağlı florlar en elektronegatif atomlardır. Elektron delokalizasyonundan dolayı stiren grupları da elektronegatif kısımlara dahildir ve en yoğun elektron delokalizasyonu pirol halkalarındadır. Mezo pozisyonundaki 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil donör grubu ise elektronlarını BODIPY'e bağışladığından dolayı elektropozitiftir.

3m



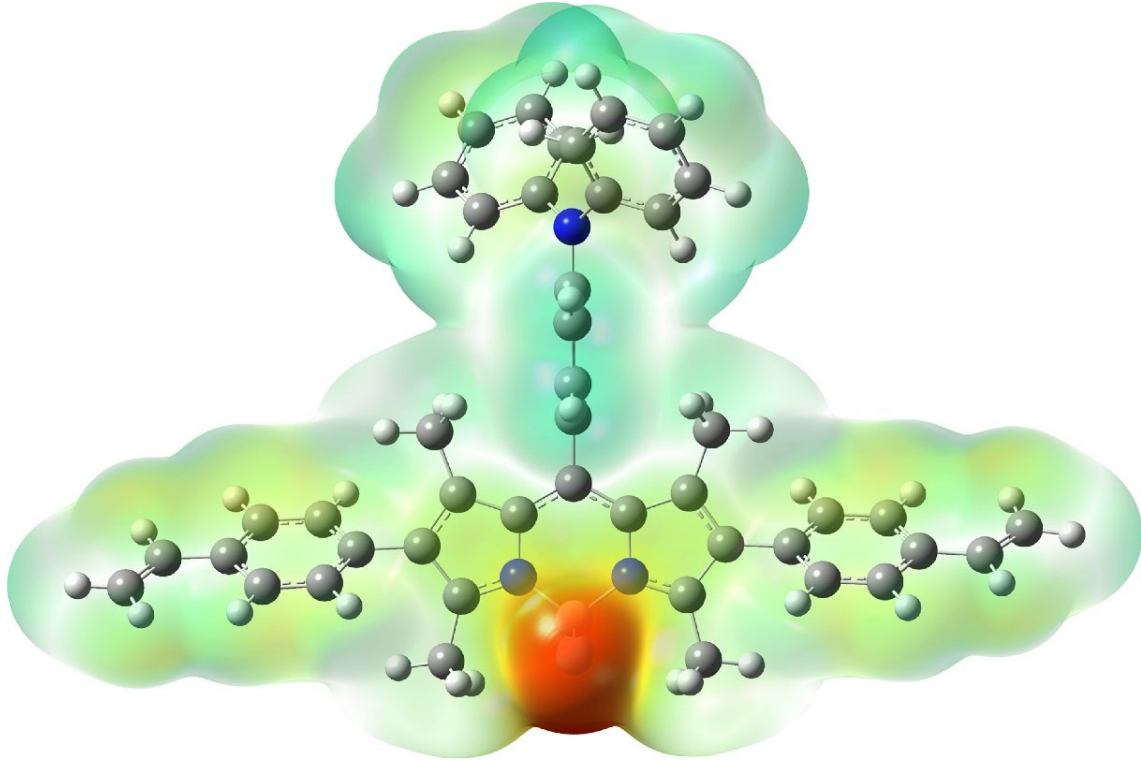
3p



Şekil 3.39. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) optimize edilmiş geometrisi.

Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 90.80° açıyla konumlanmıştır. Dimetilamino grubu fenil halkasına 36.36° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan

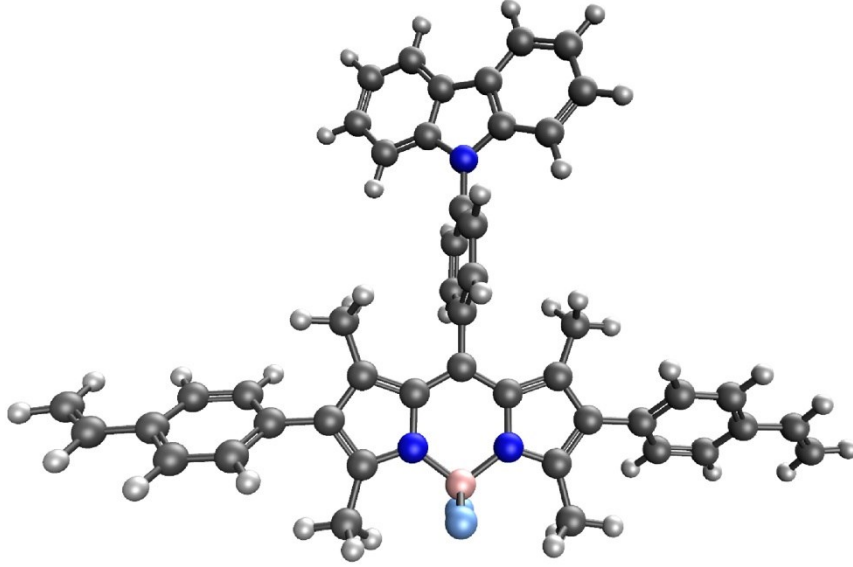
bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 54.50° açıyla ve birbirlerine zıt şekilde konumlanmıştır. Difenilamino grubuna ait olan C–N–C atomları arasındaki açı 119.31° ve C–N bağının uzunluğu 1.425 Å'dür. İki fenil halkası birbirine 75.52° açıyla konumlanmaktadır. F–B–F atomları arasındaki açı 110.57° ve B–F bağının uzunluğu 1.396 Å'dür. N–B–F atomları arasındaki açı 110.06° ve N–B bağının uzunluğu 1.557 Å'dür. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu 1.339 Å'dür. **3p** için tiyol-en klik reaksiyonu sonucu alken bağı açıldıktan sonra C–C bağının uzunluğu 1.540 Å'iken C–S bağının uzunluğu 1.836 Å'dür.



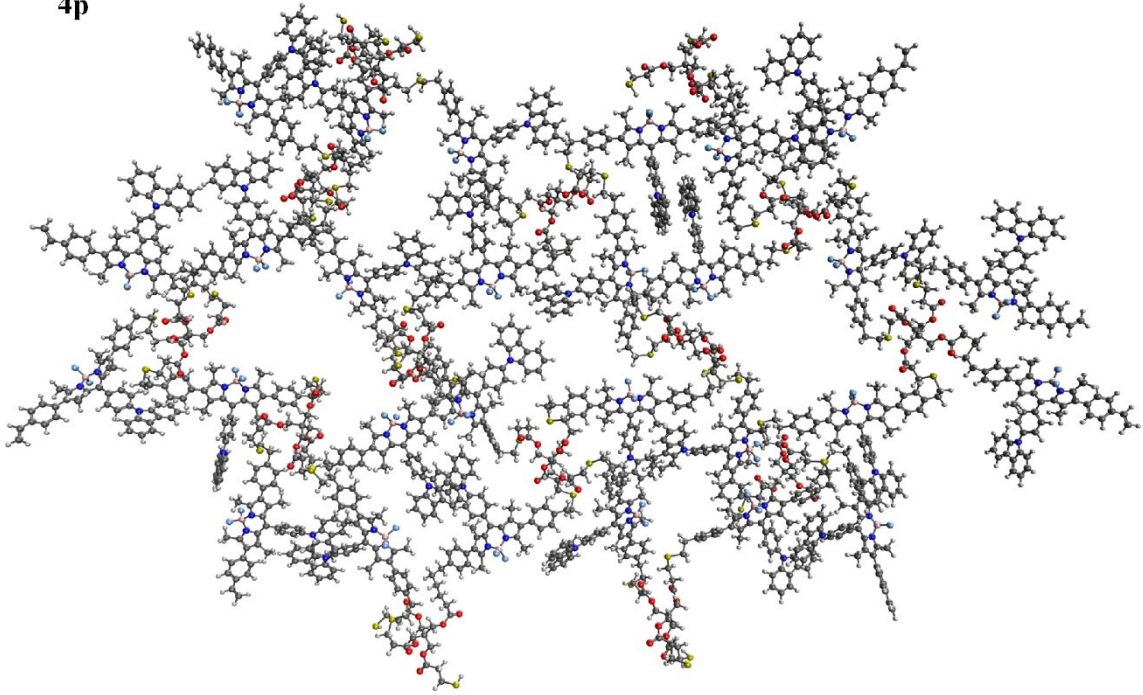
Şekil 3.40. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) elektron yoğunluğu haritası. (Renk skalası ■: δ^+ , ■: δ^0 , ■: δ^-).

Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin elektron dağılımında mezo pozisyonundaki 4-(*N,N*-difenilamino)fenil grubunun elektron salıcı özelliğinden dolayı elektron yoğunluğunun BODIPY iskeleti üzerinde olduğu görülmektedir. Stiren grupları ve pirol grupları elektron delokalizasyonuna dahildir. 4-(*N,N*-difenilamino)fenil donör grubu ise elektronlarını akseptör BODIPY'e bağışlamaktadır fakat azota bağlı iki benzen halkası da konjuge olduğundan dolayı elektron delokalizasyonuna katılmaktadır. Difenilamino grubu, dimetilamino grubuna göre daha az donör özellik sergilemiştir.

4m



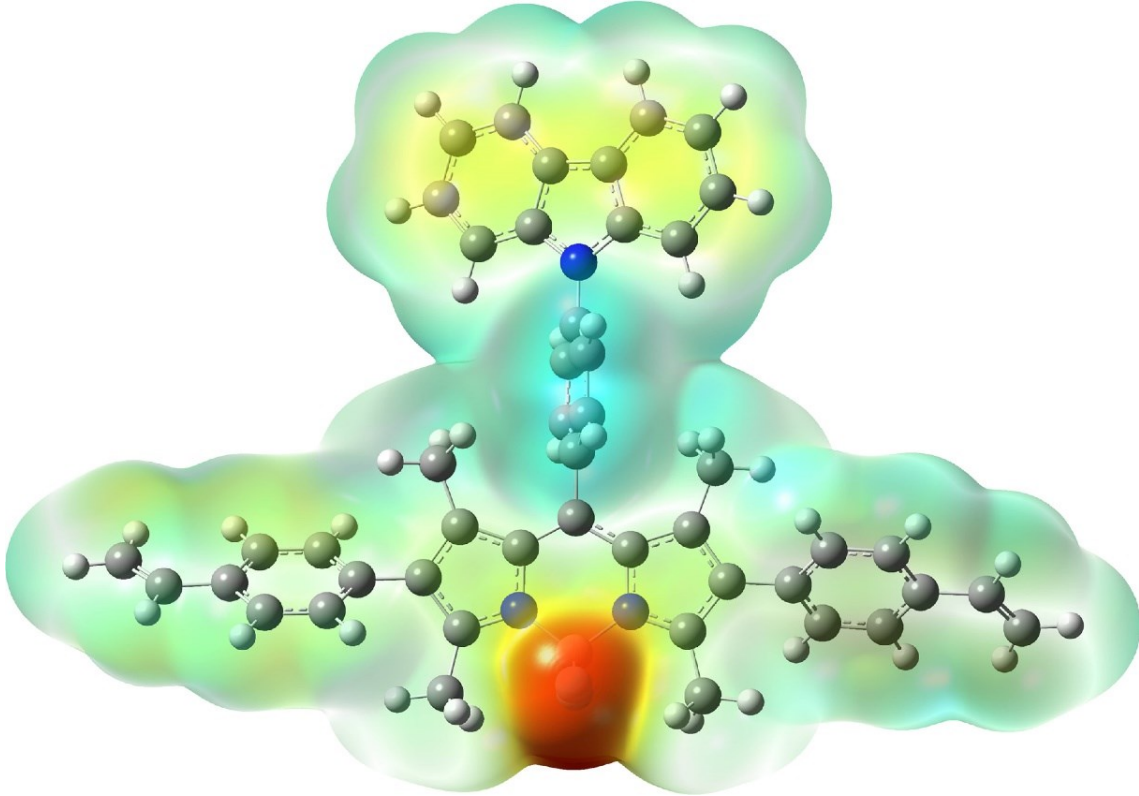
4p



Şekil 3.41. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) optimize edilmiş geometrisi.

Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) optimize geometrisi incelendiğinde, mezo konumdan bağlı fenil halkası BODIPY iskeletine 80.47° açıyla konumlanmıştır. Karbazol grubu fenil halkasına 46.93° açıyla konumlanmıştır. Beta konumlardan bağlı stiren grupları ise BODIPY iskeletine 52.42° açıyla ve birbirlerine zıt şekilde konumlanmıştır.

Karbazol grubuna ait olan C–N–C atomları arasındaki açı 108.35° ve C–N bağının uzunluğu $1.402 \text{ \AA}$ 'dır. F–B–F atomları arasındaki açı 110.64° ve B–F bağının uzunluğu $1.393 \text{ \AA}$ 'dır. N–B–F atomları arasındaki açı 110.39° ve N–B bağının uzunluğu $1.558 \text{ \AA}$ 'dır. Terminal alken grupları (C=C) ise fenil halkalarına paralel olmakla birlikte bağ uzunluğu $1.339 \text{ \AA}$ 'dır. **4p** için tiyol-en klik reaksiyonu sonucu alken bağı açıldıktan sonra C–C bağının uzunluğu $1.537 \text{ \AA}$ iken C–S bağının uzunluğu $1.838 \text{ \AA}$ 'dır.



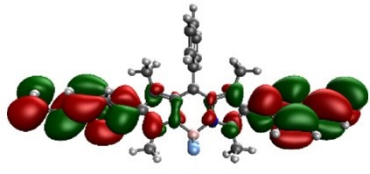
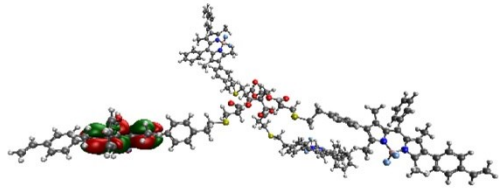
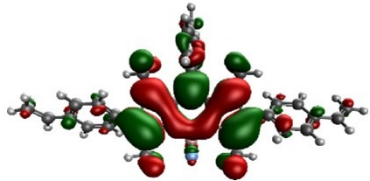
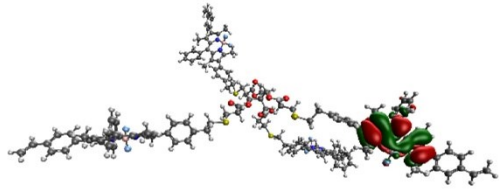
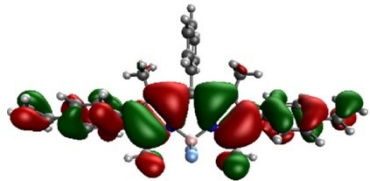
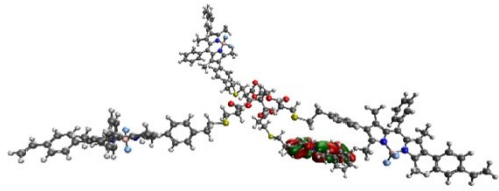
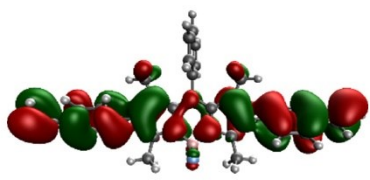
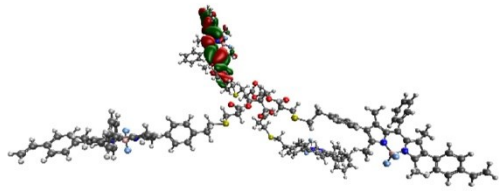
Şekil 3.42. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) elektron yoğunluğu haritası. (Renk skalası ■: δ^+ , ■: δ^0 , ■: δ^-).

Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin elektron dağılımında mezo pozisyonundaki 4-(karbazol)fenil grubunun elektron salıcı özelliğinden dolayı elektron yoğunluğunun BODIPY iskeleti üzerinde olduğu görülmektedir. Stiren grupları ve pirol grupları elektron delokalizasyonuna dahildir. 4-(Karbazol)fenil donör grubu ise elektronlarını bir miktar akseptör BODIPY'e bağışlamaktadır fakat azota bağlı iki benzen halkası da konjuge olduğundan dolayı elektron delokalizasyonuna katılmaktadır. İki benzen grubu arasındaki metilen köprüsü konjugasyonun şiddetini artırmıştır. Karbazol grubu, difenilamino ve dimetilamino grubuna göre daha az donör özellik sergilemiştir. Donör gruplar ve BODIPY çekirdeği arasındaki benzen bağlayıcısı ise tümünde nötrdür.

HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) enerji seviyesi ve LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) enerji seviyesi arasındaki enerji farkına band boşluğu denir. Band boşluğu, elektronların HOMO enerji seviyesinden LUMO enerji seviyesine ne kadar kolay transfer edilebileceğinin bir ölçüsüdür. BODIPY bileşiklerinin DFT hesaplamalarıyla HOMO-LUMO enerji seviyeleri, değerleri hesaplanmış ve elektronların bulunma olasılığını belirten elektron bulutları görselleştirilmiştir.

Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1 orbitalleri BODIPY merkezinden stiren gruplarına doğru dağılmaktadır ve değeri -5.87 eV'dir. HOMO orbitalleri BODIPY merkezi yoğunluklu olarak yine stiren gruplarına doğru dağılmıştır ve değeri -5.26 eV'dir. LUMO orbitalleri yalnızca BODIPY merkezinde konumlanmış ve değeri -2.44 eV'dir. LUMO+1 orbitalleri ise hafifçe merkezden başlayarak yoğun şekilde stiren grupları üzerinde konumlanmıştır ve değeri -0.98 eV'dir. Fenil grubu bu dört önemli orbital için mezo pozisyonundaki fenil halkasının bir dahili ve etkisi bulunmamaktadır.

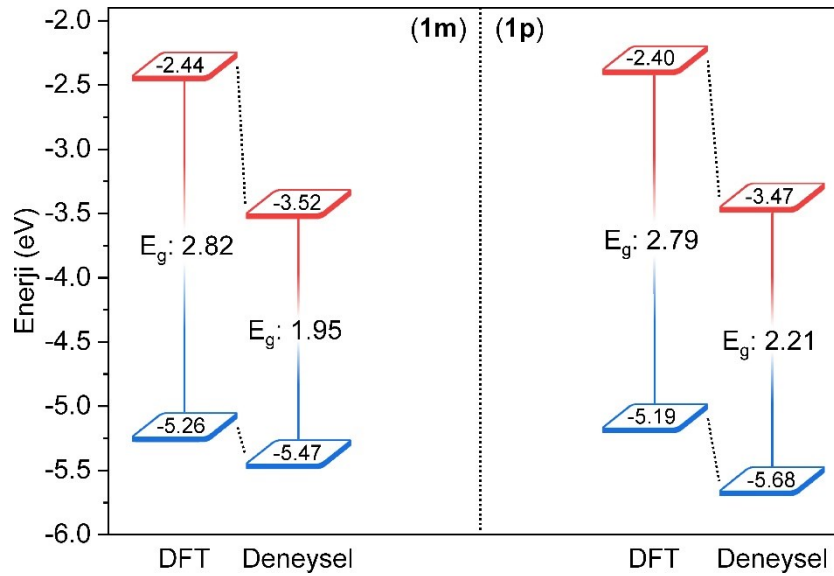
Bir molekülün band boşluğunun dar olması, elektronların HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçmesi için daha az enerjiye ihtiyaç duyması anlamına gelmektedir. Band boşluğunun geniş olmasında ise tam tersi şekilde, elektronların bir üst enerji seviyesine geçmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması anlamına gelmektedir. Dar band boşluğuna sahip malzemeler yarı iletken özellik sergileyebilir. Dar band boşluğuna sahip moleküller opto-elektronik uygulamalar için tercih edilen malzemelerdir. Geniş band boşluğuna sahip maddeler daha yalıtkan özellik göstermektedirler. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) hesaplanan band boşluğu 2.82 eV, elektrokimyasal band boşluğu 1.95 eV ve optik band boşluğu 2.16 eV'dir. Dört adet fenil-BODIPY monomerinden elde edilen çapraz bağlı polimerin (**1p**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 elektronları BODIPY merkezindedir ve bu en temel orbitallere PETMP grubu çok fazla etki etmemiştir. HOMO-1 değeri -5.20 eV, HOMO değeri -5.19 eV, LUMO değeri -2.40 eV ve LUMO+1 değeri -2.38 eV'dir. **1p** polimerinin hesaplanan band boşluğu 2.79 eV, elektrokimyasal band boşluğu 2.21 eV ve optik band boşluğu 2.06 eV'dir.

	1m	1p
LUMO+1	 -0.98 eV	 -2.38 eV
LUMO	 -2.44 eV	 -2.40 eV
HOMO	 -5.26 eV	 -5.19 eV
HOMO-1	 -5.87 eV	 -5.20 eV

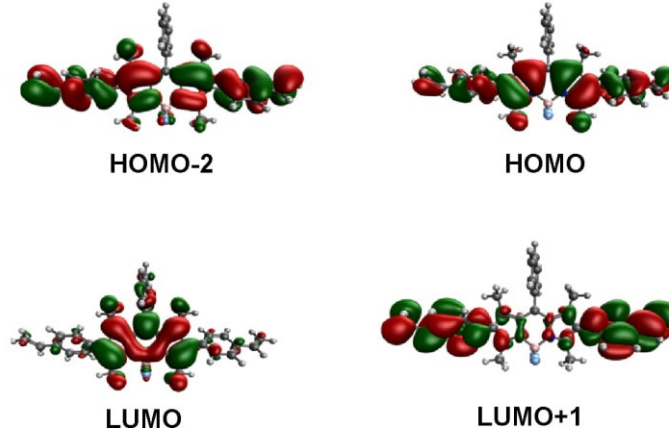
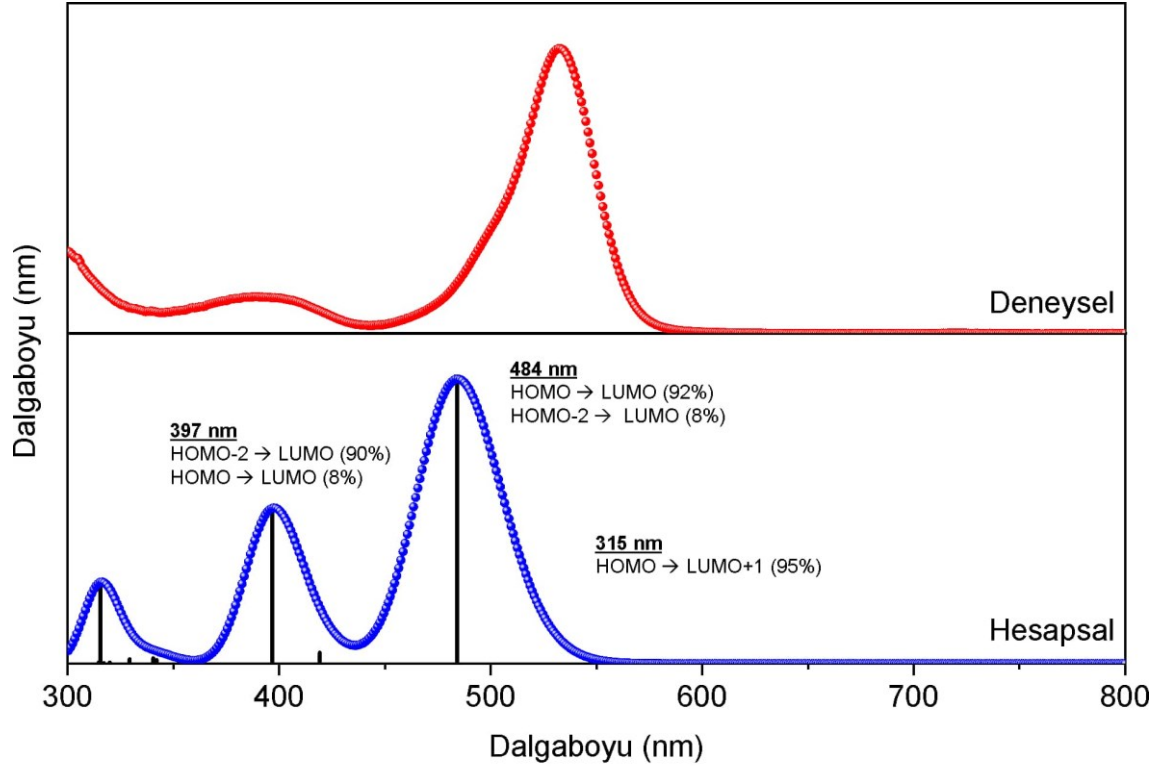
Şekil 3.43. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan moleküler orbitalleri.

Tablo 3. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.

Kimyasal Özellikler	Birim	Bileşikler	
		1m	1p
Elektronik Enerji (E)	eV	-45896.64	-261395.13
Dipol Moment (μ)	D	4.28	N/A
Polarizlenebilirlik (α)	a.u.	504.58	N/A
LUMO+1 (E_{LUMO+1})	eV	-0.98	-2.38
LUMO (E_{LUMO})	eV	-2.44	-2.40
HOMO (E_{HOMO})	eV	-5.26	-5.19
HOMO-1 (E_{HOMO-1})	eV	-5.87	-5.20
Band Boşluğu (E_{GAP})	eV	2.82	2.79
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	eV	5.26	5.19
Elektron Afinitesi (EA)	eV	2.44	2.40
Elektronegatiflik (χ)	eV	3.85	3.80
Kimyasal Sertlik (η)	eV	1.41	1.20
Yumuşaklık (σ)	eV ⁻¹	0.36	0.42
Elektrofilik İndeks (ω)	eV	5.26	6.02

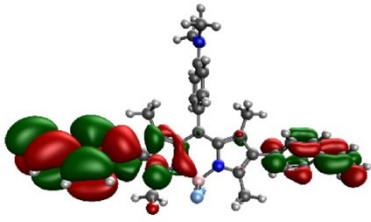
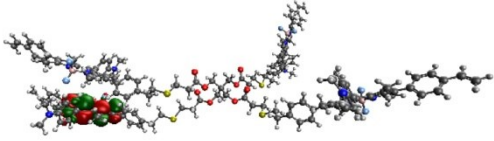
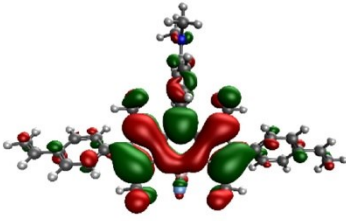
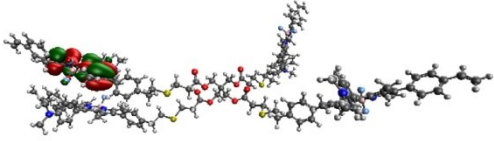
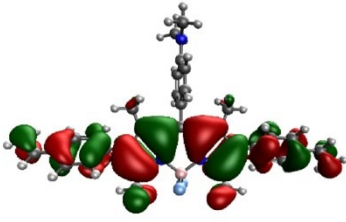
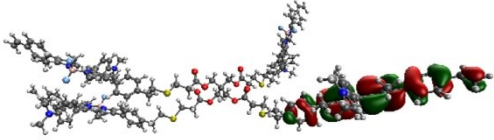
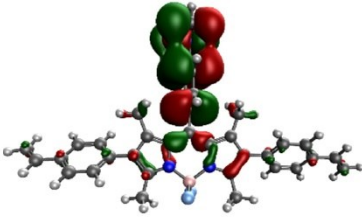
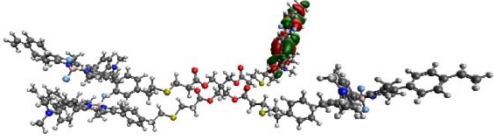


Şekil 3.44. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.



Şekil 3.45. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri.

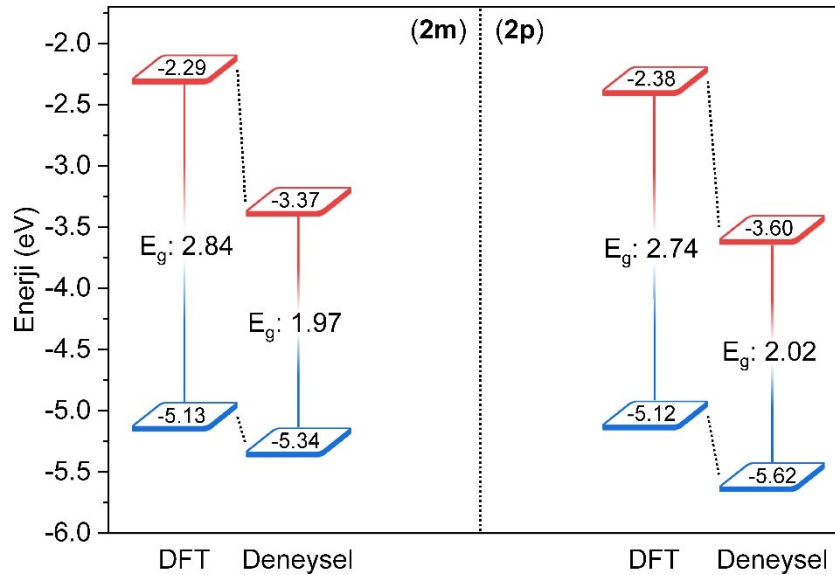
Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1 elektronları fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) aksine mezo konumdaki donör 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil üzerinde konumlanmıştır ve değeri -5.44 eV'dir. HOMO elektronları BODIPY merkezli stiren gruplarına doğrudur ve -5.13 eV'dir. LUMO elektronları BODIPY merkezindedir ve -2.29 eV'dir. LUMO+1 seviyesi elektronları ise stiren grupları üzerindedir ve -0.91 eV'dir. HOMO-1'den LUMO+1'e doğru orbitallerde sıralı yük transferi görülmekte ve enerji transferini kanıtlamaktadır. Hesaplanan band boşluğu 2.84 eV, elektrokimyasal band boşluğu 2.04 eV ve optik band boşluğu 2.20 eV'dir'dir. Mezo pozisyonundan donör *N,N*-dimetilamino grubun ilave edilmesi band boşluğuna büyük oranda etki etmemiştir. Dört adet dimetilamino-BODIPY monomerinden elde edilen çapraz bağlı polimerin (**2p**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 elektronları BODIPY merkezindedir ve bu en temel orbitallere PETMP grubu çok fazla etki etmemiştir. HOMO-1 değeri -5.14 eV, HOMO değeri -5.12 eV, LUMO değeri -2.38 eV ve LUMO+1 değeri -2.34 eV'dir. **2p** polimerinin hesaplanan band boşluğu 2.74 eV, elektrokimyasal band boşluğu 2.02 eV ve optik band boşluğu 2.10 eV'dir.

	2m	2p
LUMO+1	 -0.91 eV	 -2.34 eV
LUMO	 -2.29 eV	 -2.38 eV
HOMO	 -5.13 eV	 -5.12 eV
HOMO-1	 -5.44 eV	 -5.14 eV

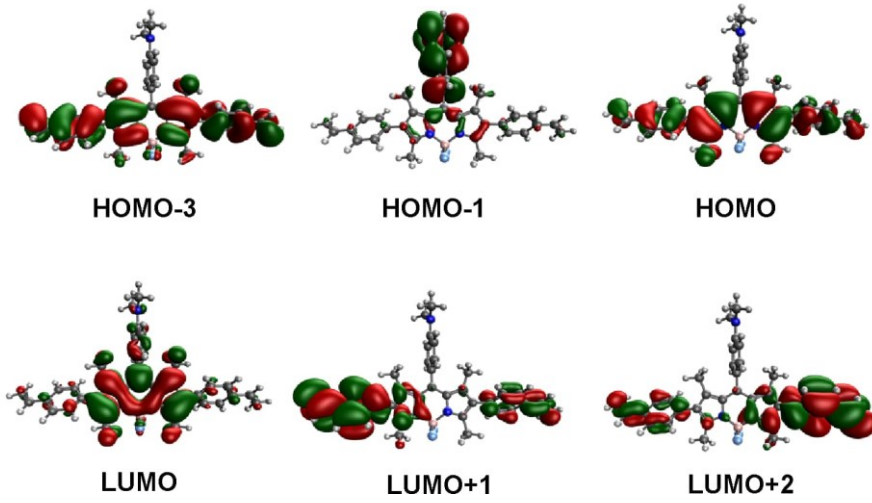
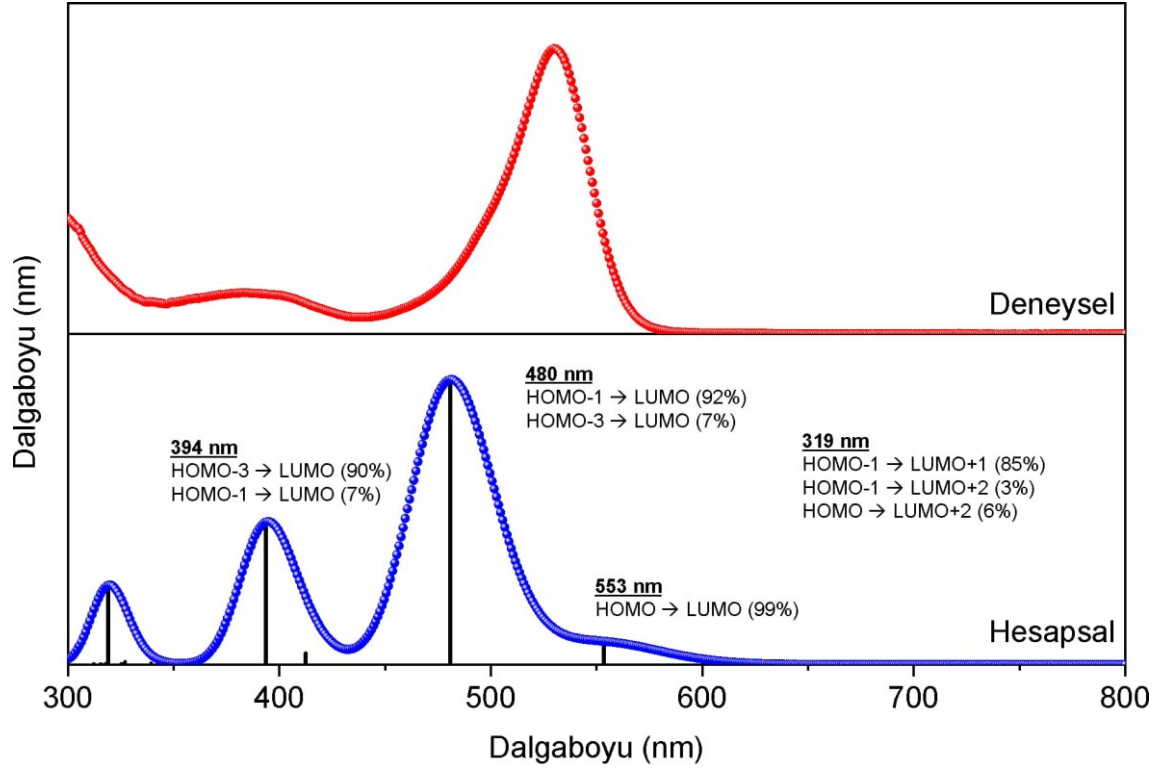
Şekil 3.46. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan optimize geometri ve moleküler orbitalleri.

Tablo 4. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.

Kimyasal Özellikler	Birim	Bileşikler	
		2m	2p
Elektronik Enerji (E)	eV	-49542.28	-275978.13
Dipol Moment (μ)	D	7.22	N/A
Polarizlenebilirlik (α)	a.u.	549.503684	N/A
LUMO+1 (E_{LUMO+1})	eV	-0.91	-2.34
LUMO (E_{LUMO})	eV	-2.29	-2.38
HOMO (E_{HOMO})	eV	-5.13	-5.12
HOMO-1 (E_{HOMO-1})	eV	-5.44	-5.14
Band Boşluğu (E_{GAP})	eV	2.84	2.74
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	eV	5.13	5.14
Elektron Afinitesi (EA)	eV	2.29	2.38
Elektronegatiflik (χ)	eV	3.71	3.76
Kimyasal Sertlik (η)	eV	1.42	1.38
Yumuşaklık (σ)	eV ⁻¹	0.35	0.36
Elektrofilik İndeks (ω)	eV	4.85	5.12

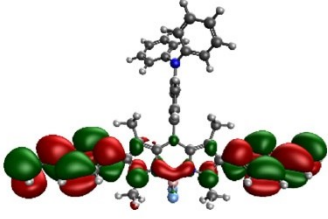
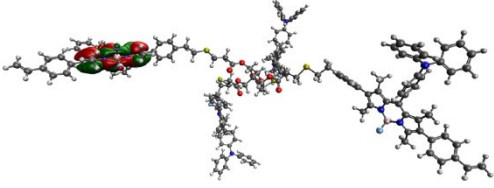
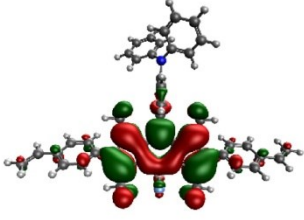
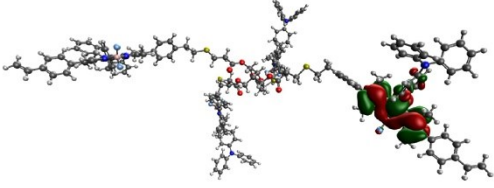
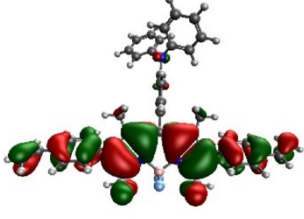
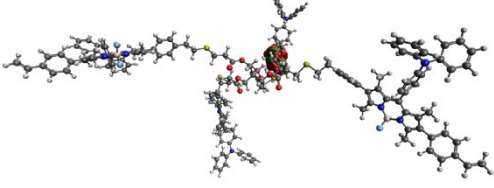
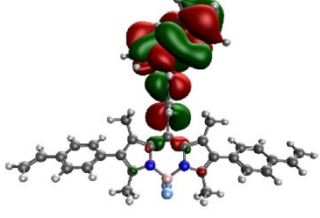
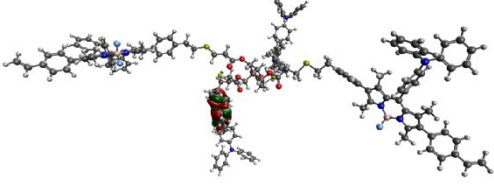


Şekil 3.47. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.



Şekil 3.48. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri.

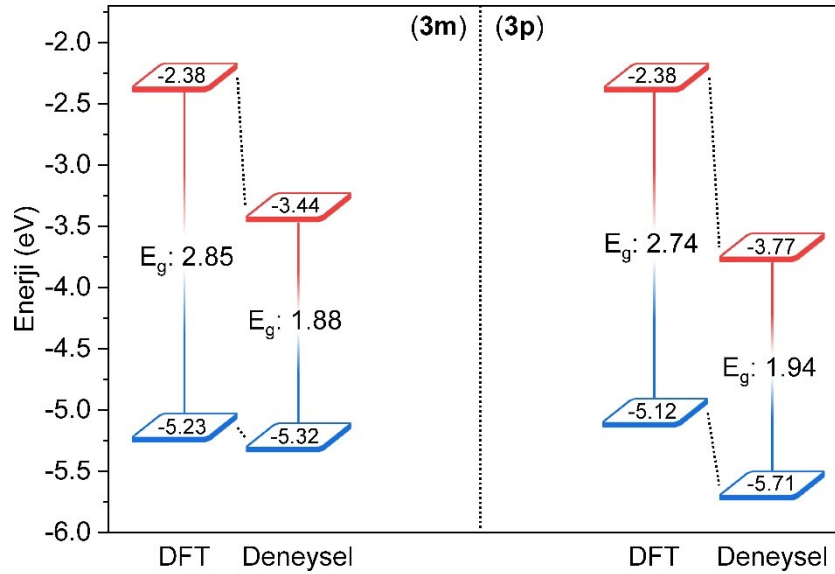
Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1 elektronları mezo konumdaki donör 4-(*N,N*-difenilamino)fenil üzerinde konumlanmıştır ve değeri -5.25 eV'dir. HOMO enerji seviyesinde elektronlar BODIPY merkezli stiren gruplarına doğrudur ve -5.23 eV'dir. LUMO enerji seviyesinde BODIPY merkezindedir ve -2.38 eV'dir. LUMO+1'de ise elektronlar stiren grupları üzerindedir ve -0.97 eV'dir. HOMO-1'den LUMO+1 e doğru orbitallerde sıralı yük transferi görülmekte ve enerji transferini kanıtlamaktadır. Hesaplanan band boşluğu 2.85 eV, elektrokimyasal band boşluğu 1.88 eV ve optik band boşluğu 2.15 eV'dir'dir. Mezo pozisyonundan donör *N,N*-difenilamino grubun ilave edilmesi band boşluğuna büyük oranda etki etmemiştir. Dört adet difenilamino-BODIPY monomerinden elde edilen çapraz bağlı polimerin (**3p**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 seviyelerinde elektronlar BODIPY merkezindedir ve bu en temel orbitallere PETMP grubu çok fazla etki etmemiştir. HOMO-1 değeri -5.14 eV, HOMO değeri -5.12 eV, LUMO değeri -2.38 eV ve LUMO+1 değeri -2.34 eV'dir. **3p** polimerinin hesaplanan band boşluğu 2.74 eV, elektrokimyasal band boşluğu 1.94 eV ve optik band boşluğu 2.05 eV'dir.

	3m	3p
LUMO+1	 -0.97 eV	 -2.34 eV
LUMO	 -2.38 eV	 -2.38 eV
HOMO	 -5.23 eV	 -5.12 eV
HOMO-1	 -5.25 eV	 -5.14 eV

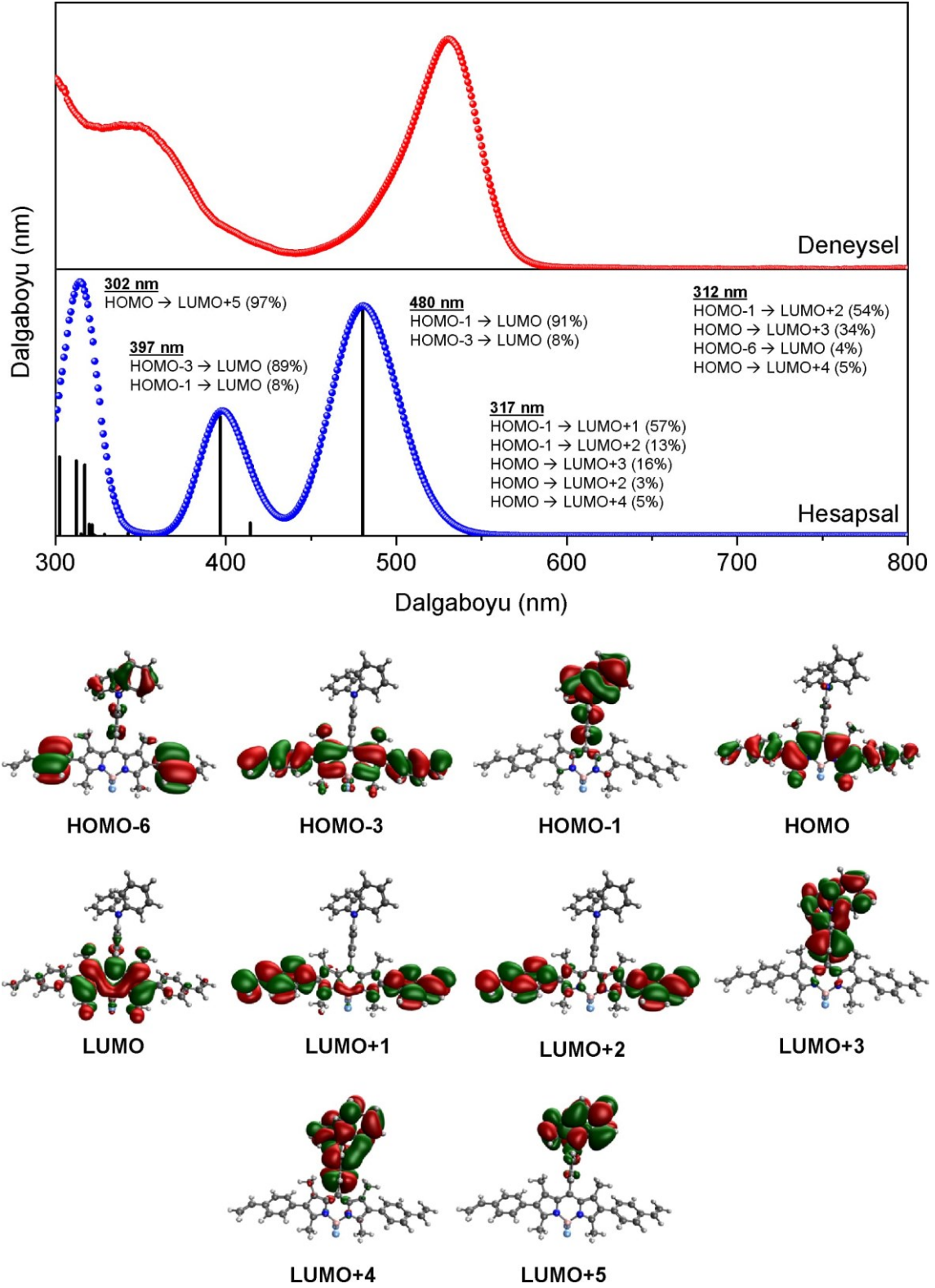
Şekil 3.49. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan optimize geometri ve moleküler orbitalleri.

Tablo 5. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.

Kimyasal Özellikler	Birim	Bileşikler	
		3m	3p
Elektronik Enerji (E)	eV	-59977.53	-317718.93
Dipol Moment (μ)	D	5.21	N/A
Polarizlenebilirlik (α)	a.u.	654.35	N/A
LUMO+1 (E_{LUMO+1})	eV	-0.97	-2.34
LUMO (E_{LUMO})	eV	-2.38	-2.38
HOMO (E_{HOMO})	eV	-5.23	-5.12
HOMO-1 (E_{HOMO-1})	eV	-5.25	-5.14
Band Boşluğu (E_{GAP})	eV	2.85	2.74
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	eV	5.23	5.12
Elektron Afinitesi (EA)	eV	2.38	2.38
Elektronegatiflik (χ)	eV	3.81	3.93
Kimyasal Sertlik (η)	eV	1.43	1.37
Yumuşaklık (σ)	eV ⁻¹	0.35	0.37
Elektrofilik İndeks (ω)	eV	5.08	5.64

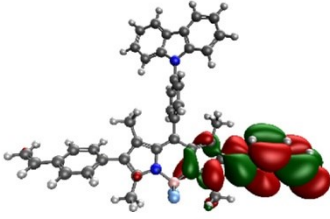
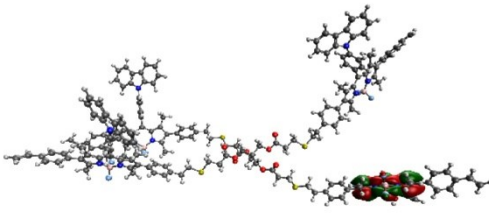
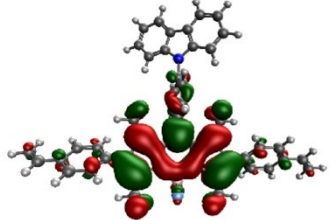
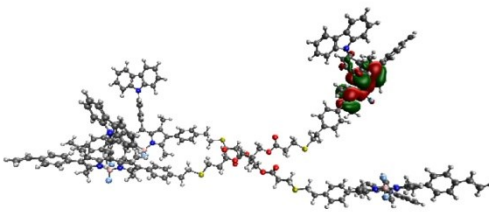
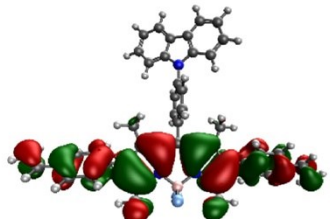
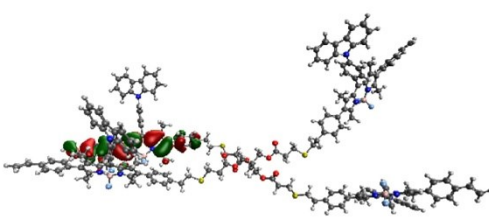
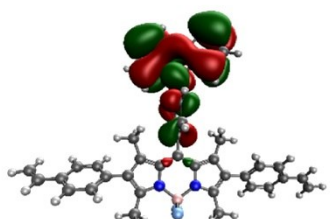
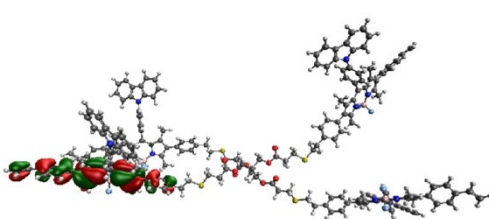


Şekil 3.50. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.



Şekil 3.51. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri.

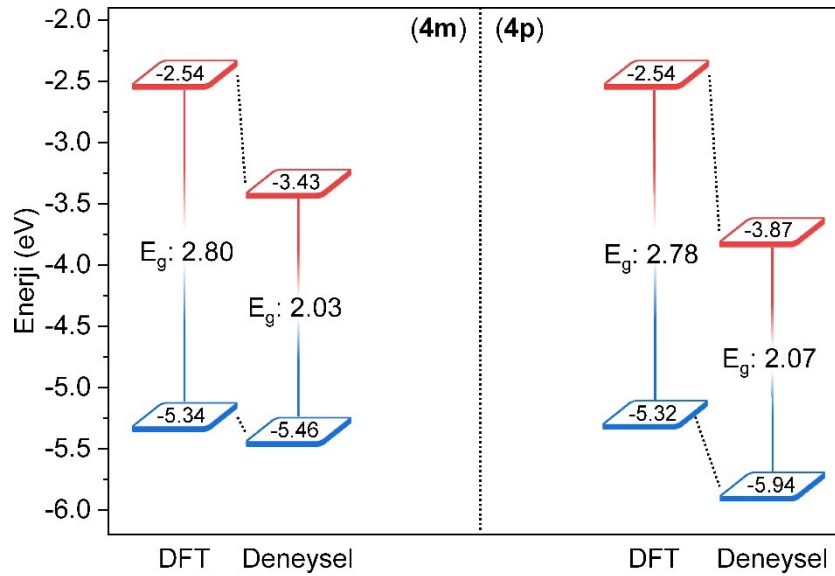
Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1 enerji seviyesinde elektronlar mezo konumdaki donör karbazolfenil üzerinde konumlanmıştır ve değeri -5.56 eV'dir. HOMO elektronları BODIPY merkezli stiren gruplarına doğrudur ve -5.34 eV'dir. LUMO elektronları BODIPY merkezindedir ve -2.54 eV'dir. LUMO+1 seviyesi elektronları ise stiren grupları üzerindedir ve -1.03 eV'dir. HOMO-1'den LUMO+1 e doğru orbitallerde sıralı yük transferi görülmekte ve enerji transferini kanıtlamaktadır. Hesaplanan band boşluğu 2.80 eV, elektrokimyasal band boşluğu 2.03 eV ve optik band boşluğu 2.18 eV'dir'dir. Mezo pozisyonundan donör karbazol grubun ilave edilmesi band boşluğuna büyük oranda etki etmemiştir. Dört adet karbazol-BODIPY monomerinden elde edilen çapraz bağlı polimerin (**4p**) hesaplanan moleküler orbital değerleri incelendiğinde, HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 elektronları BODIPY merkezindedir ve bu en temel orbitallere PETMP grubu çok fazla etki etmemiştir. HOMO-1 değeri -5.34 eV, HOMO değeri -5.32 eV, LUMO değeri -2.54 eV ve LUMO+1 değeri -2.53 eV'dir. **4p** polimerinin hesaplanan band boşluğu 2.78 eV, elektrokimyasal band boşluğu 1.85 eV ve optik band boşluğu 2.11 eV'dir.

	4m	4p
LUMO+1	 -1.03 eV	 -2.53 eV
LUMO	 -2.54 eV	 -2.54 eV
HOMO	 -5.34 eV	 -5.32 eV
HOMO-1	 -5.56 eV	 -5.34 eV

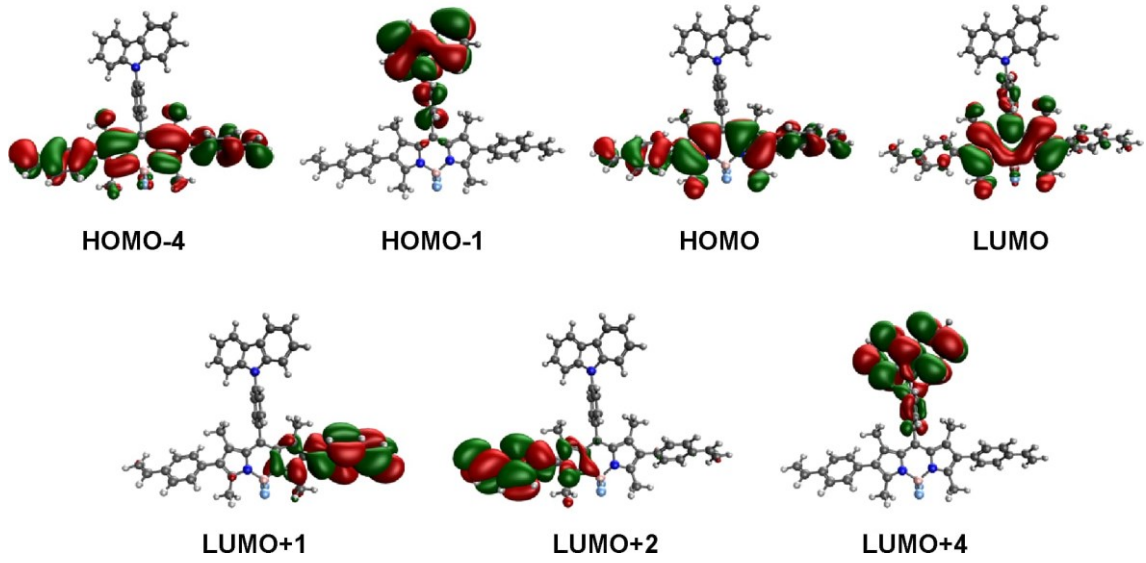
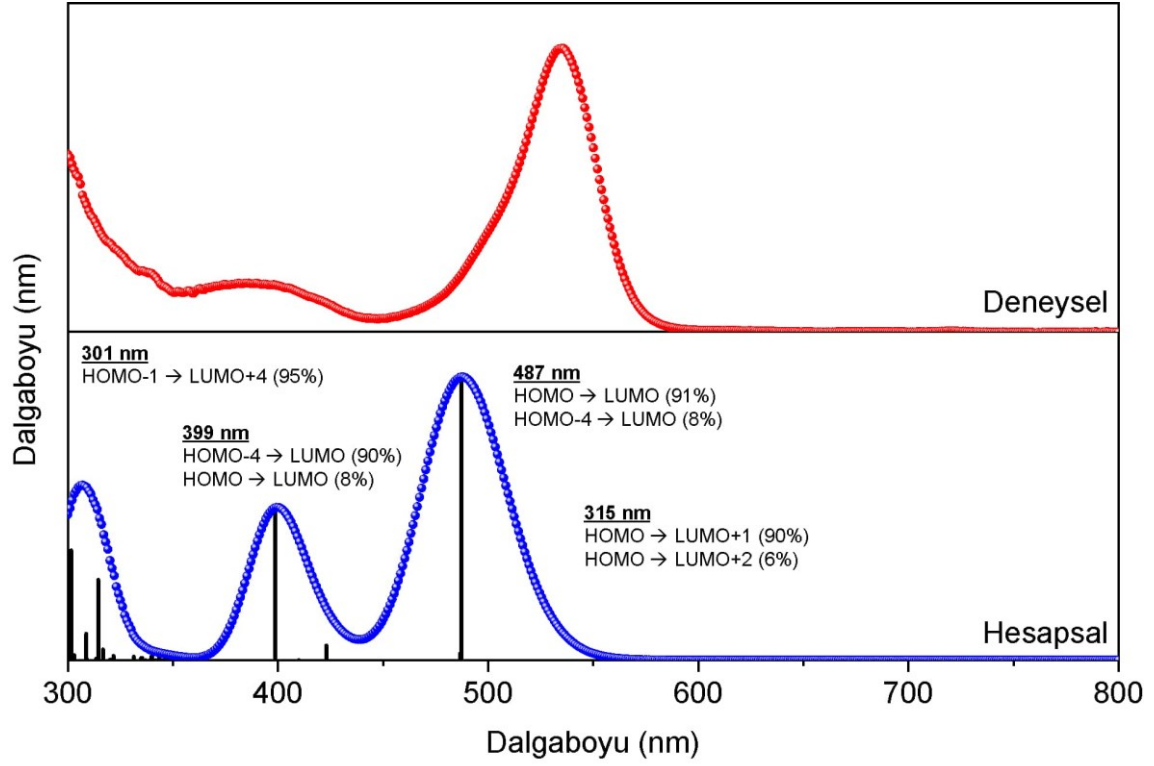
Şekil 3.52. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak hesaplanan optimize geometri ve moleküler orbitalleri.

Tablo 6. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) bileşiklerinin DFT ile hesaplanan kimyasal verileri.

Kimyasal Özellikler	Birim	Bileşikler	
		4m	4p
Elektronik Enerji (E)	eV	-59945.41	-317590.70
Dipol Moment (μ)	D	2.75	N/A
Polarizlenebilirlik (α)	a.u.	655.07	N/A
LUMO+1 (E_{LUMO+1})	eV	-1.03	-2.53
LUMO (E_{LUMO})	eV	-2.54	-2.54
HOMO (E_{HOMO})	eV	-5.34	-5.32
HOMO-1 (E_{HOMO-1})	eV	-5.56	-5.34
Band Boşluğu (E_{GAP})	eV	2.80	2.78
İyonlaşma Potansiyeli (IP)	eV	5.34	5.32
Elektron Afinitesi (EA)	eV	2.54	2.54
Elektronegatiflik (χ)	eV	3.94	3.93
Kimyasal Sertlik (η)	eV	1.40	1.39
Yumuşaklık (σ)	eV ⁻¹	0.36	0.36
Elektrofilik İndeks (ω)	eV	5.54	5.56



Şekil 3.53. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) hesaplanan ve deneysel band boşlukları kıyaslaması ve molekül orbital diyagramı.



Şekil 3.54. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin diklorometan içerisindeki teorik ve deneysel absorpsiyon spektrumu ve elektronik geçişleri.

3.1.4. Elektrokimyasal ölçümler

Elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) kullanılarak sentezlenen BODIPY türevli moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu analizler vasıtası ile elde edilen veriler kullanılarak, sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (LUMO) ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri ferrosen (E_{Fc}) standart molekülünün verilerinin referans olarak formüle eklenmesi ile hesaplanmıştır [143].

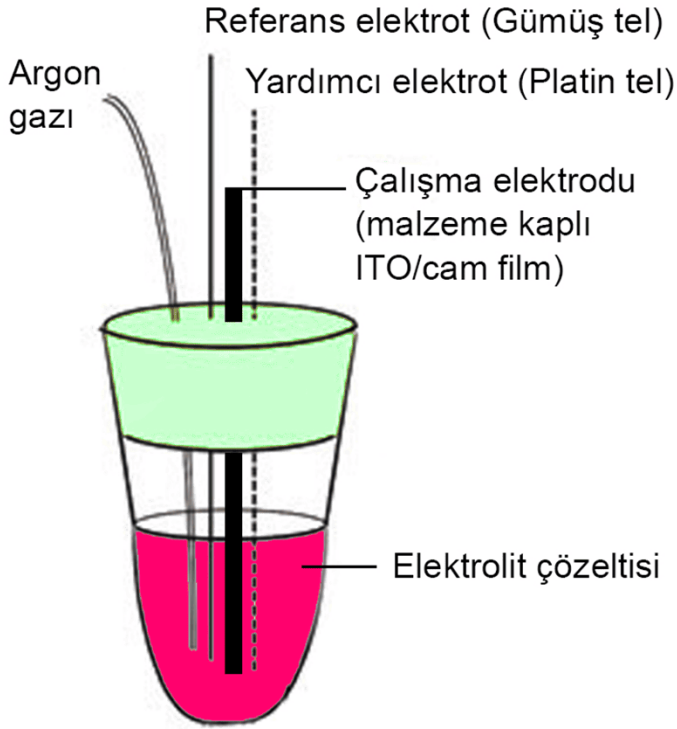
$$E_{HOMO} = -e(E_{yük} - E_{Fc}) + (-4.8 \text{ eV})$$

$$E_{LUMO} = -e(E_{ind} - E_{Fc}) + (-4.8 \text{ eV})$$

Moleküllerin absorpsiyon spektrumlarının en düşük enerjili bandının onset değerinden faydalanılarak çapraz bağlı BODIPY polimerine ait optik band boşluğu (E_g) hesaplanabilmektedir [144].

$$E_g = 1241/\lambda_{ons}$$

Elektrokimyasal çalışma hücresinde, referans elektrot olarak Gümüş tel (Ag), yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında camı karbon elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak, diklorometanda çözölmüş 0.10 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 3.55. Elektrokimyasal ölçüm hücresi.

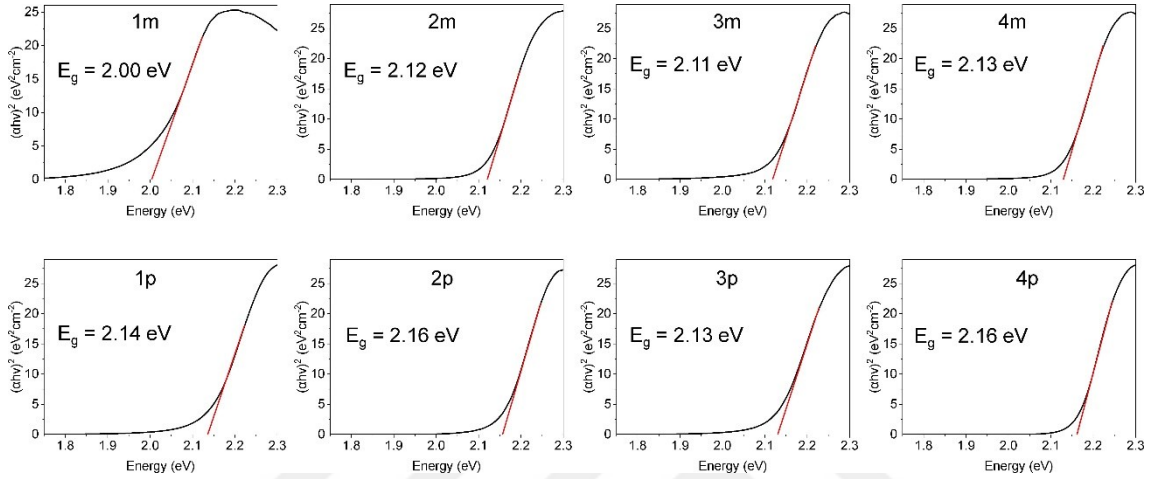
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin döngüsel voltametri spektrumunda, çekirdek yapısındaki konjuge BODIPY stiren kısmı nedeniyle yaklaşık 1.25 V'de tersinir oksidasyon gözlenmiştir. Ayrıca -1.10 V civarında BODIPY merkezinde tersinir indirgenme gözlenmiştir. Döngüsel voltametri sonucuna göre fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin hem anodik hem de katodik bölgelerde tam yükseltgenme-indirgenme davranışı diferansiyel puls voltametrisi ile de doğrulanmıştır. Diğer yandan, çapraz bağlı fenil-BODIPY polimerinin (**1p**), elektron çekici karbonil kısımları içeren tiyol bazlı çapraz bağlayıcı nedeniyle hem yükseltgenme hem de indirgeme dalgaları yüksek potansiyele kaydı. Bu sonuçlara göre fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiği için yükseltgenme ve indirgeme başlangıç potansiyelinden hesaplanan HOMO enerji seviyesi -5.47 eV, LUMO enerji seviyesi -3.52 eV, bant boşluğu (E_g) 1.95 eV olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı fenil-BODIPY polimerinin (**1p**) LUMO pozisyonu çok fazla değişmezken ($E_{LUMO} = -3.47$ eV), yükseltgenme potansiyeli daha yüksek bir potansiyele kaydıkça HOMO pozisyonu önemli ölçüde azalmıştır ($E_{HOMO} = -5.68$ eV). Buna göre, çapraz bağlanma sonucu elektrokimyasal bant aralığı 1.95'ten 2.21 eV'ye genişlemiştir.

Donör gruplar içeren stiren-BODIPY bileşiklerinin (**2m-4m**) döngüsel

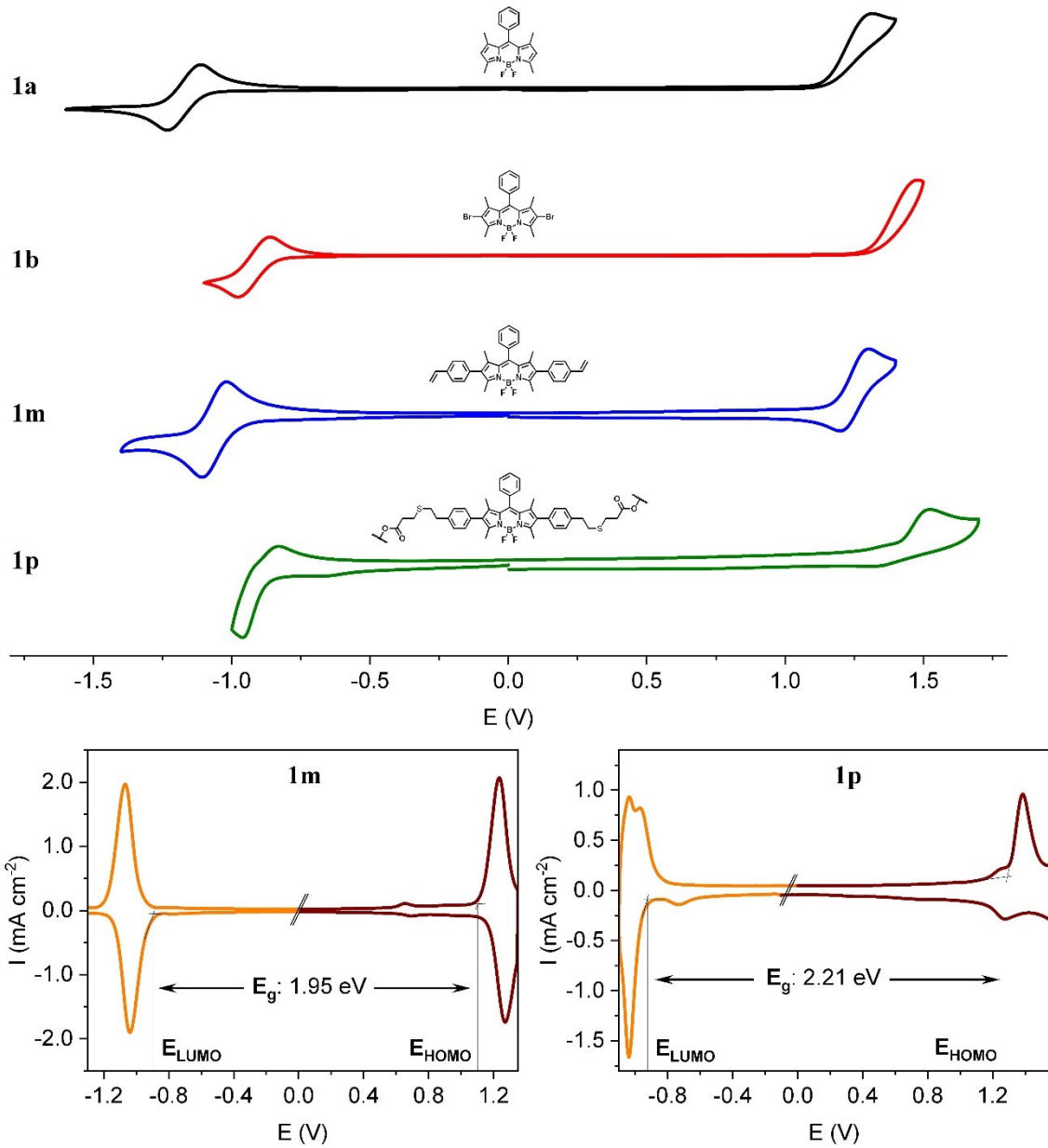
voltamogramlarında anodik taramaya bakıldığında konjuge ana zincirin yanında uç grup olarak yapıda bulunan *N,N*-dimetilamino, *N,N*-difenilamino ve karbazol donör gruplarının çoklu yükseltgenmesi gözlenmiştir. Difenilamino ve karbazol gruplarının ekstra fenil konjugasyonu katkısından dolayı difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiklerinin yükseltgenme potansiyeli difenilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğine göre kısmen azalmıştır. Diğer yandan katodik taramaya bakıldığında BODIPY grubunun indirgenmesi -1.20 V civarında tersinir bir şekilde gözlenmiştir. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiği için HOMO enerji seviyesi -5.34 eV, LUMO enerji seviyesi -3.37 eV, bant boşluğu (E_g) 1.97 eV olarak bulunmuştur. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiği için HOMO enerji seviyesi -5.32 eV, LUMO enerji seviyesi -3.44 eV, bant boşluğu (E_g) 1.88 eV olarak bulunmuştur. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiği için HOMO enerji seviyesi -5.47 eV, LUMO enerji seviyesi -3.43 eV, bant boşluğu (E_g) 2.03 eV olarak bulunmuştur.

Çapraz bağlanma sonucunda terminal vinil grubunun kırılması ve buna bağlı olarak konjugasyonun sınırlanmasından dolayı **2p-4p** çapraz bağlı BODIPY polimerleri distiren-BODIPY (**2m-4m**) bileşikleriyle kıyaslandığında oksidasyon potansiyelinin yükselmesi sonucunda hem HOMO hem de LUMO pozisyonu bir miktar yüksek enerjiye kaymıştır. Çapraz bağlı dimetilamino-BODIPY (**2p**) polimeri için HOMO enerji seviyesi -5.62 eV, LUMO enerji seviyesi -3.60 eV, bant boşluğu (E_g) 2.02 eV olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı difenilamino-BODIPY (**3p**) polimeri için HOMO enerji seviyesi -5.71 eV, LUMO enerji seviyesi -3.77 eV, bant boşluğu (E_g) 1.94 eV olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı karbazol-BODIPY (**4p**) polimeri için HOMO enerji seviyesi -5.94 eV, LUMO enerji seviyesi -3.87 eV, bant boşluğu (E_g) 2.07 eV olarak bulunmuştur. Distiren-BODIPY bileşiklerinin döngüsel voltamogramları (**1m-4m**), başlangıç BODIPY (**1a-4a**) ve dibromo-BODIPY (**1b-4b**) bileşikleriyle kıyaslandığında donör stiren grubu, voltamogramı bariz şekilde etkilemiştir. Başlangıç BODIPY (**1a-4a**) bileşiklerinde BODIPY merkezinde tersinir indirgenme gözlenmiştir. Stiren-BODIPY bileşiklerine göre daha düşük enerjide indirgenme gözlenmiştir. Yapıya brom atomu eklenmesiyle hem yükseltgenme hem de indirgenme yüksek enerjiye kaymış, ağır atom etkisiyle özellikle LUMO enerji seviyesi şiddetli kaymış ve bant boşluğu daralmıştır. Stiren-BODIPY’de, bromlu türevlerinde olduğu gibi artan konjugasyon ve stirenin donör etkisi sebebiyle bant boşluğu başlangıç-BODIPY’lere kıyasla daralmıştır.

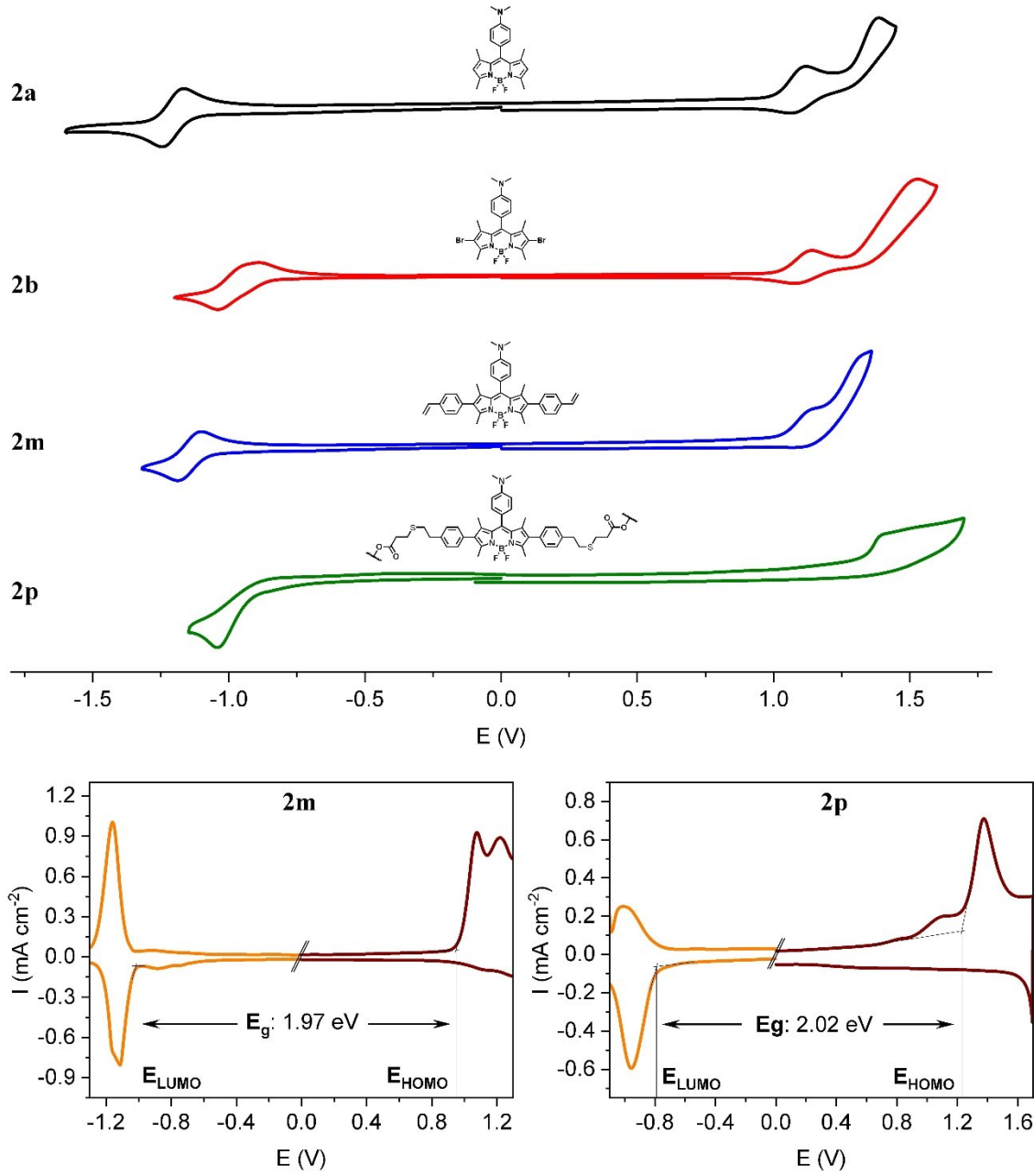
Tüm elektrokimyasal veriler, optik ve teorik band boşluklarıyla kıyaslandığında oldukça uyumludur. Sonuç olarak yapıda donör grupların değiştirilmesiyle yapılan modifikasyonlar, sentezlenen yapılardaki HOMO ve LUMO pozisyonları kolaylıkla ayarlanabilmesi olanağı sağlamıştır. Ayrıca çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin ideal ambipolar davranış sergilediği sonucuna dayanarak, optoelektronik uygulamalar için kullanılabileceğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.56. Distiren-BODIPY (**1m-4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p-4p**) katı hal UV-Görünür spektrumlarından hesaplanmış optik band boşlukları.

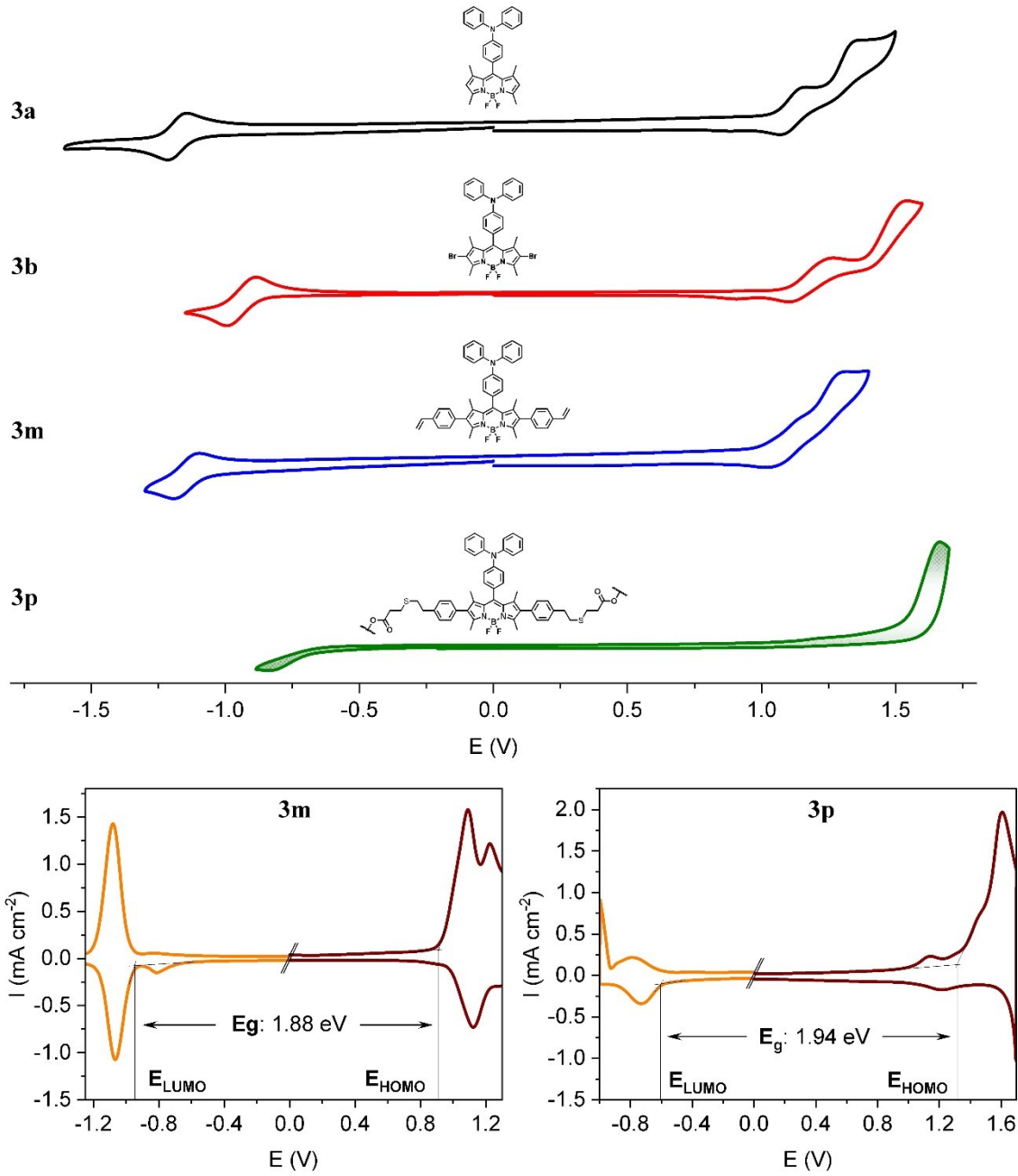


Şekil 3.57. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF₆ elektrolit çözeltisinde fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları.



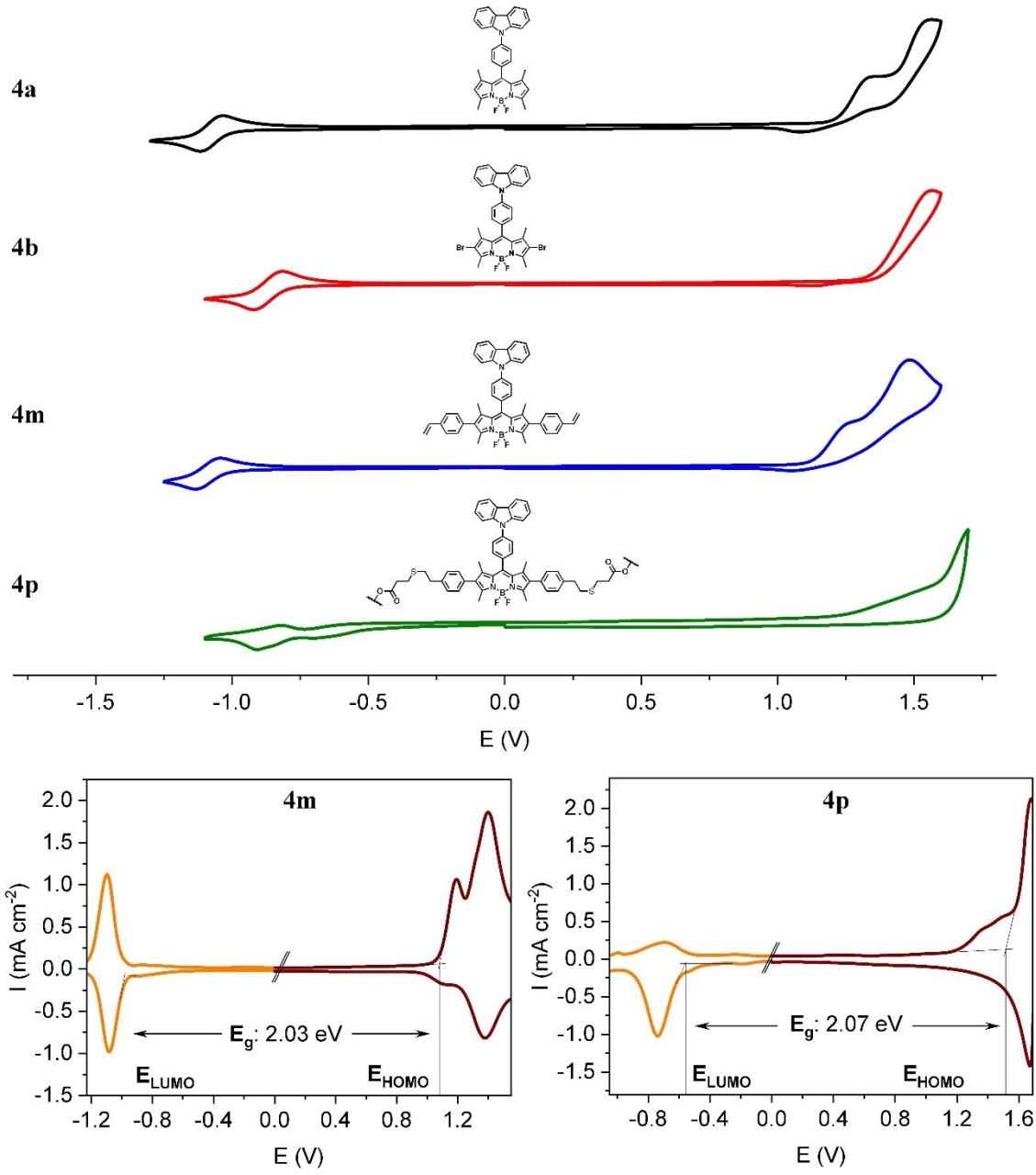
	Elektrokimyasal			DFT			Optik
	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	E _g
	(eV)			(eV)			(eV)
2m	-5.34	-3.37	1.97	-5.13	-2.29	2.84	2.12
2p	-5.62	-3.60	2.02	-5.12	-2.38	2.74	2.16

Şekil 3.58. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF₆ elektrolit çözeltisinde dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları.



	Elektrokimyasal			DFT			Optik
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_g
	(eV)			(eV)			(eV)
3m	-5.32	-3.44	1.88	-5.23	-2.38	2.85	2.11
3p	-5.71	-3.77	1.94	-5.12	-2.38	2.74	2.13

Şekil 3.59. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF₆ elektrolit çözeltisinde difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları.



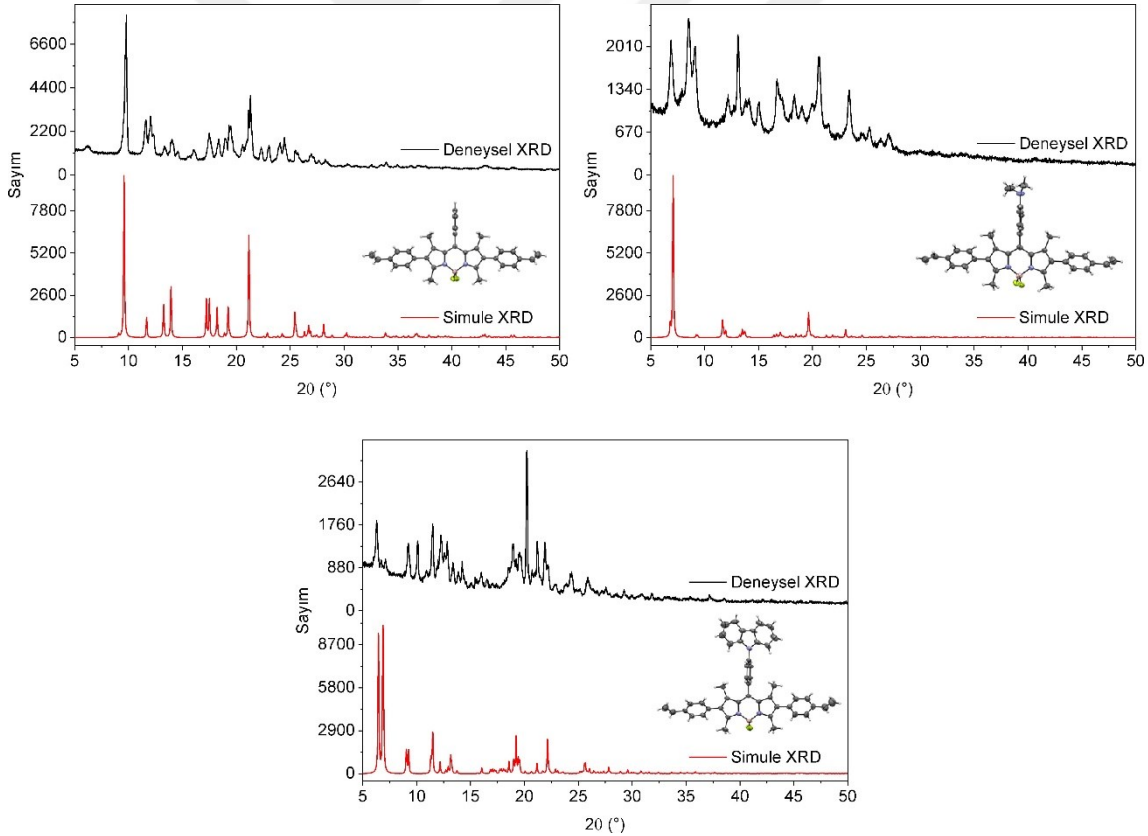
	Elektrokimyasal			DFT			Optik
	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	E _g
	(eV)			(eV)			(eV)
4m	-5.47	-3.43	2.03	-5.34	-2.54	2.80	2.13
4p	-5.94	-3.87	2.07	-5.32	-2.54	2.78	2.16

Şekil 3.60. 100 mV/s gümüş (Ag) tel tarama hızında 0.1 M DCM/TBAPF₆ elektrolit çözeltisinde karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramları.

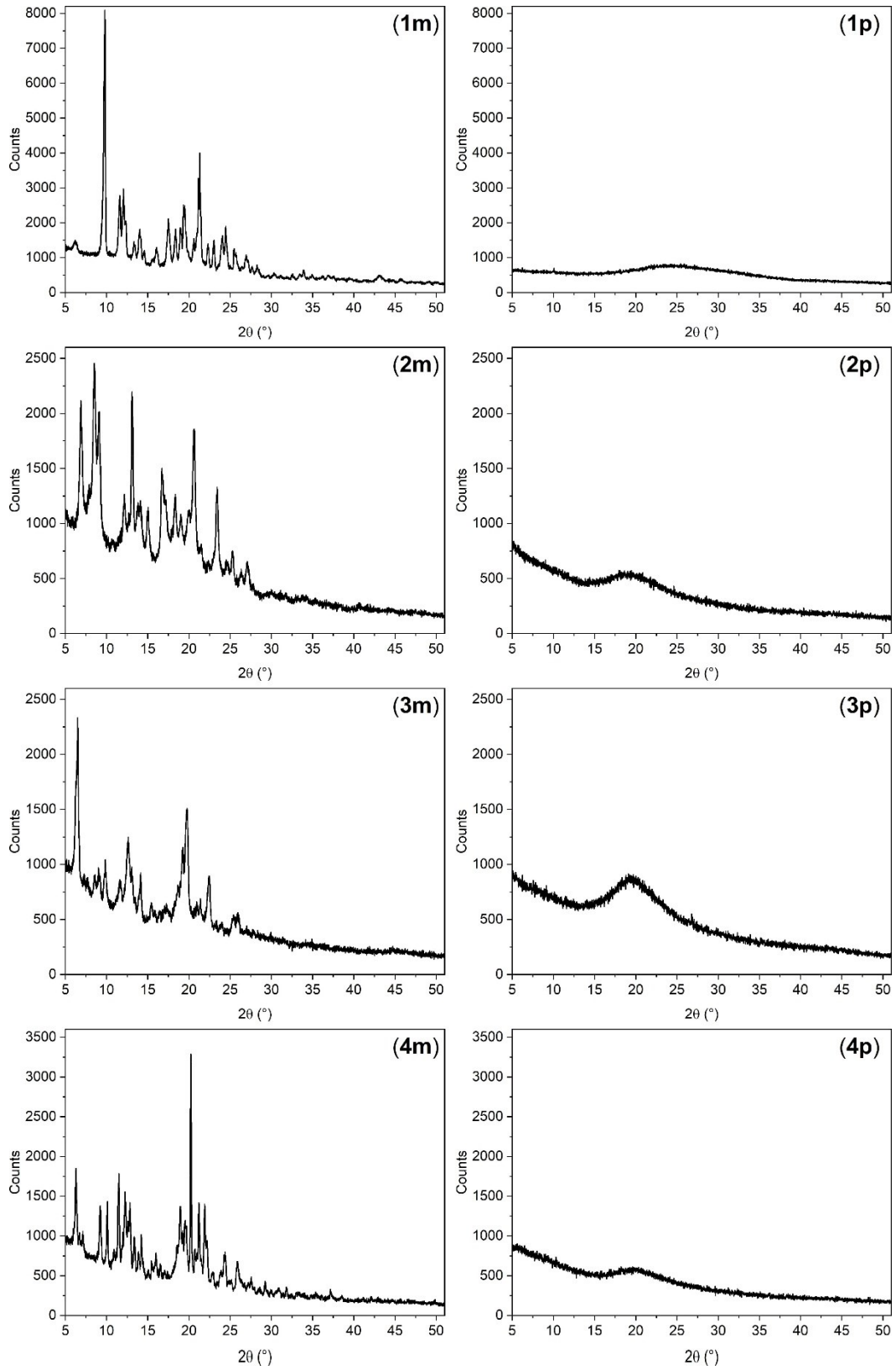
3.1.5. Toz X-Işını Kırınım (p-XRD) analizleri

Stiren-BODIPY bileşikler (1m-4m) ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (1p-4p) yapısal analizi için toz X-Işını kırınım (XRD) tekniği kullanılmıştır. Monomer stiren-BODIPY bileşiklerinin XRD spektrumlarında, kristalin yapılara ait kırınım tepe noktaları gözlemlendi ve tek kristal XRD kristal bilgi dosyasından elde edilen modellenmiş spektrumlarla kıyaslandığında deneysel ve modellenmiş spektrumların uyum içerisinde olduğu görüldü.

Kristal BODIPY'lerin XRD paternleri, 5-30° (2θ) aralığında belirgin ve şiddetli kırınım tepe noktaları gösterdi. Bu durum, numunelerin tek kristal olduğunu göstermektedir. Polimerleşme sonucu kristalin malzemelerin çapraz bağlayıcının esnek özelliğinden dolayı amorf bir yapıya dönüştüğü, tüm monomerlerin polimerleşme sürecine katılarak polimer yapısında herhangi bir mikrokristal monomer kalmadığı ve spektrumlarda kristalin yapılara ait olan herhangi bir kırınım tepe noktası belirmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.61. Fenil-distiren-BODIPY (1m), dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (4m) deneysel ve simüle edilmiş toz X-ışını kırınım modelleri.

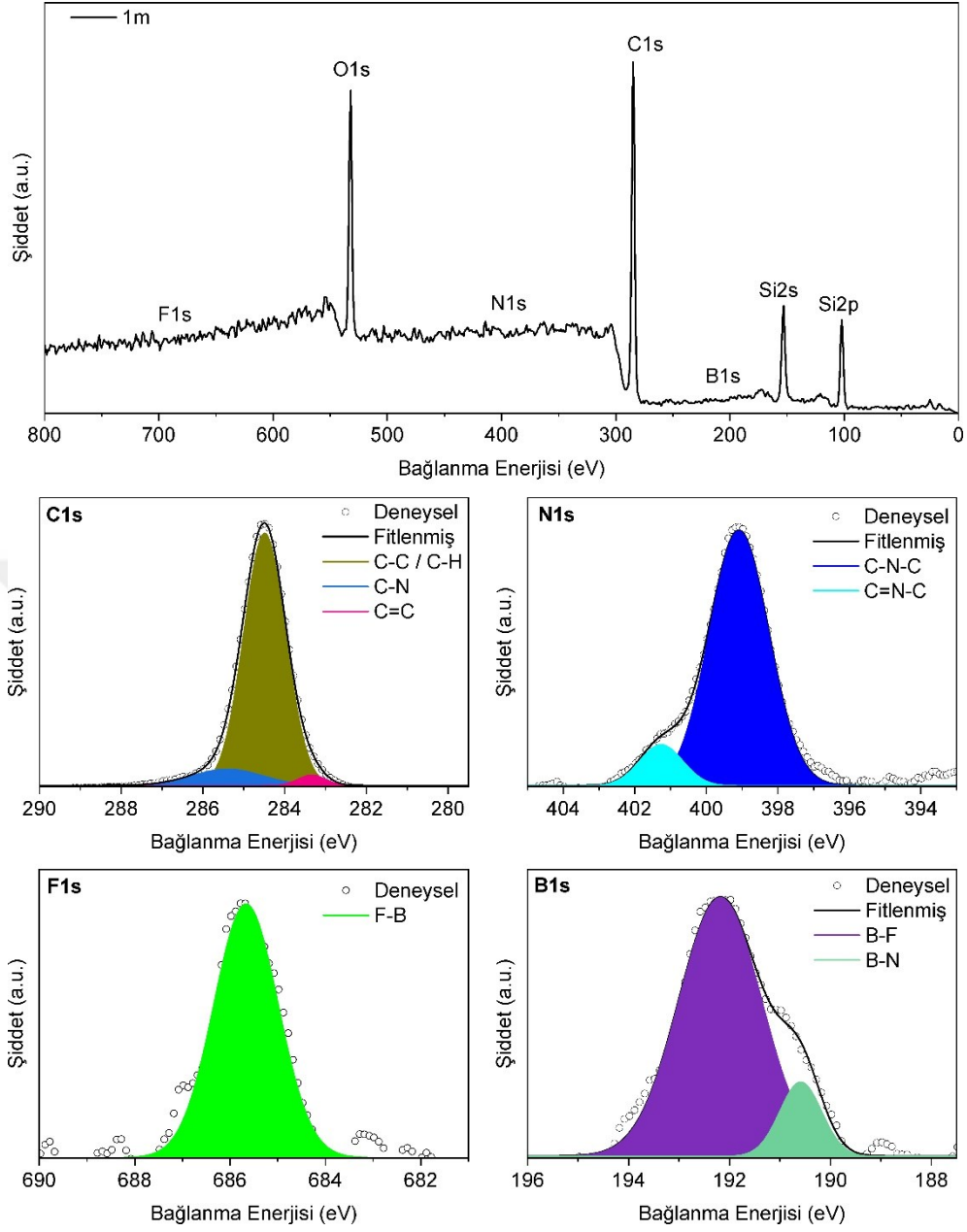


Şekil 3.62. Stiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) ve çapraz bağlı polimerlerinin (1p-4p) toz X-ışını kırınım modelleri.

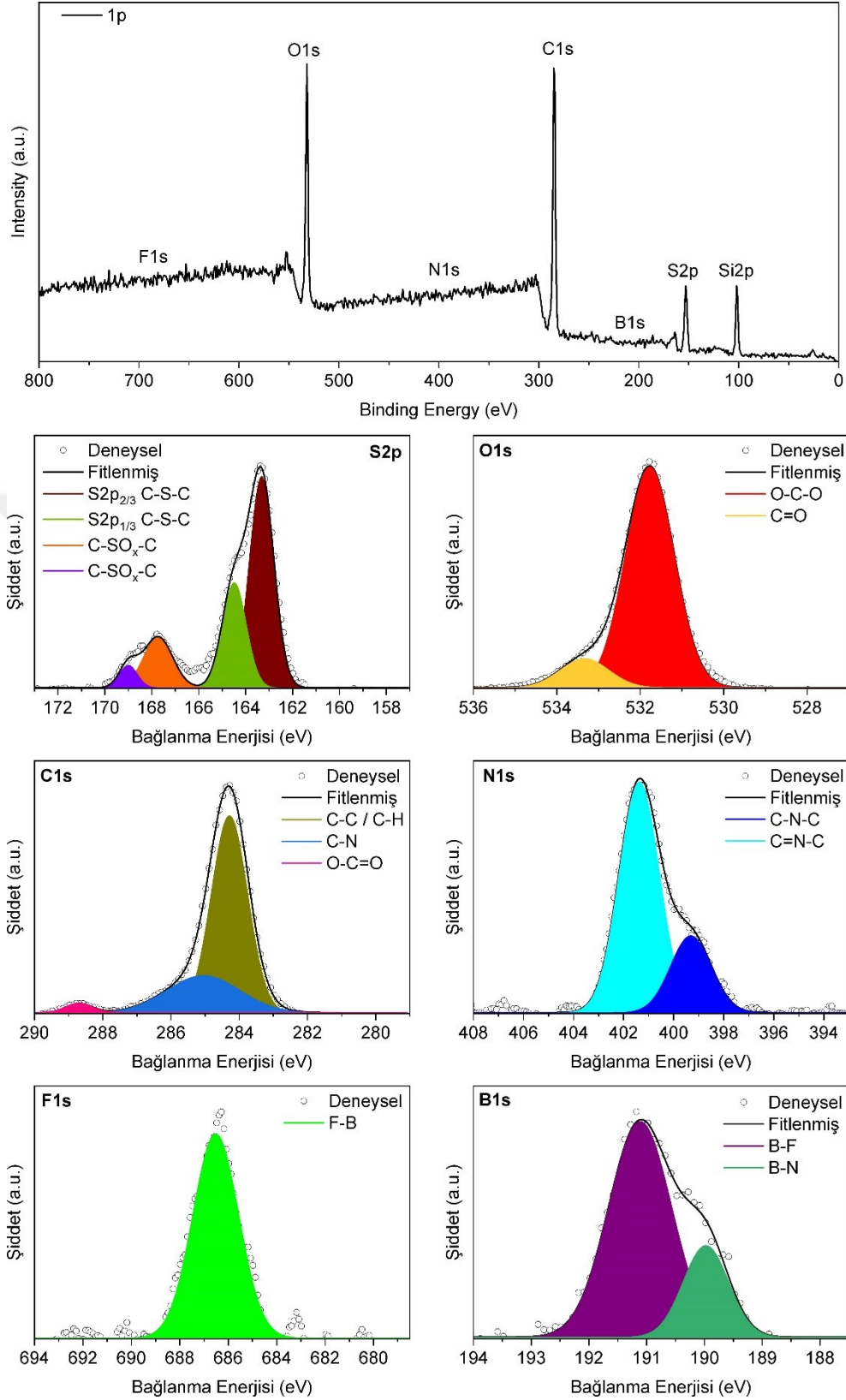
3.1.6. X-Işını Fotoelektron (XPS) analizleri

X-Işını Fotoelektron spektroskopisi (XPS), numunelerin atom ve bağ özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. XPS, X-ışınlarının bir numune yüzeyine gönderilmesiyle elektronların koparılmasını sağlayarak çalışır. Kopan elektronların enerjileri, malzemenin kimyasal bağları ve bileşenleri hakkında bilgi vermektedir.

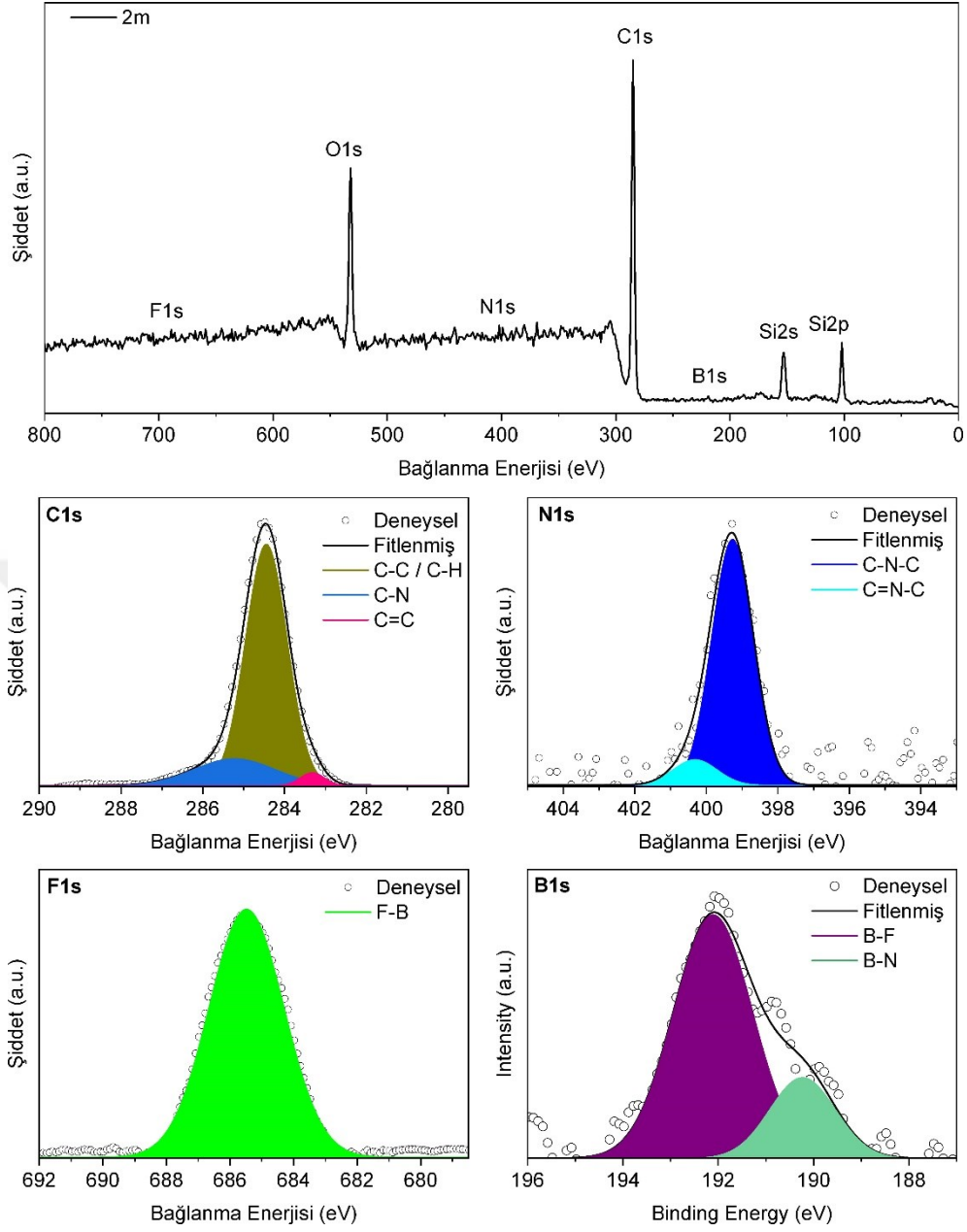
Karbon-sülfür (C-S) ve karbonil (C=O) bağları, çapraz bağlı BODIPY polimerlerinde (**1m-4m**) bulunan ancak stiren-BODIPY monomerlerinde (**1m-4m**) bulunmayan bağlardır. Bu bağlar X-ışını Fotoelektron spektroskopisi yöntemi kullanılarak araştırıldı. Monomer ve polimerlerin XPS spektrumları arka arkaya incelendiğinde tiyol-en klik reaksiyonu sonrasında O1s ve S2p sinyallerinin varlığı ile polimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır (Şekil 3.63-70). Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (**1p-4p**) XPS spektrumlarında, B1s için 19.8, C1s için 284.5, F1s için 685.2, N1s için 401.2, O1s için 531.8, S2s için 227.9 ve S2p için 163.9 eV bağlanma enerjilerine sahip sinyaller belirlendi. Polimerler için kısmi spektrumun ayrıntılı analizi, O1s için 531.8 eV'de C=O, ve 533.4 eV'de O-C-O bağlarını gösterir. C1s için 284,3 eV'de C-C/C-H, 285.1 eV'de C-N ve 288.7 eV'de O-C-O bağlarını gösterir. S2p için 163.3 eV'de S2p_{2/3} C-S-C, 164.5 eV'de S2p_{1/3} C-S-C, 166-170 eV aralığında oksitlenmiş kükürt bağlarını gösterir. B1'lerin, F1'lerin ve N1'lerin kısmi spektrumları destekleyici bilgilerde verilmiştir. Tüm bu XPS analizleri polimerizasyonun beklenen yönde gerçekleştiğini gösterdi.



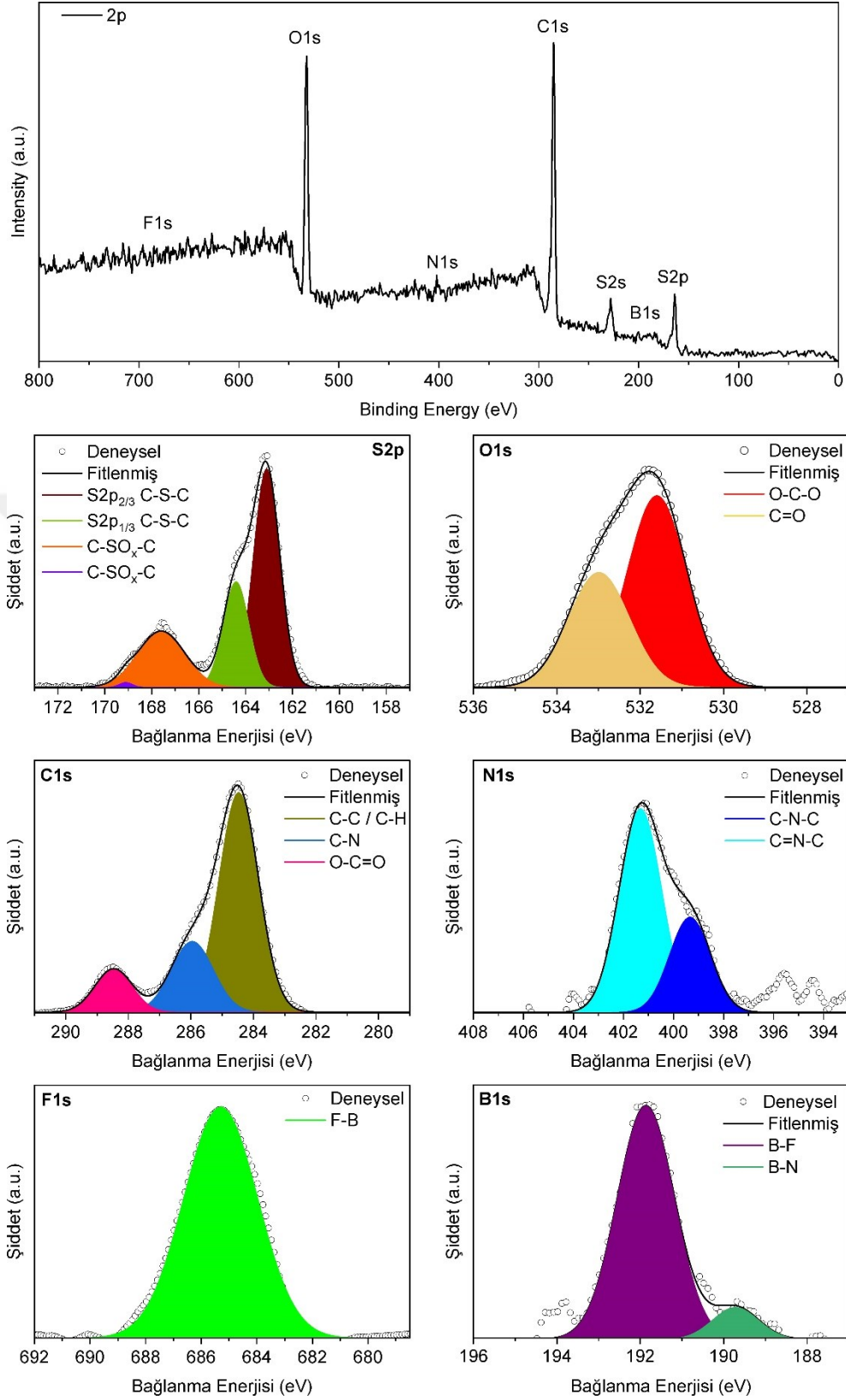
Şekil 3.63. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



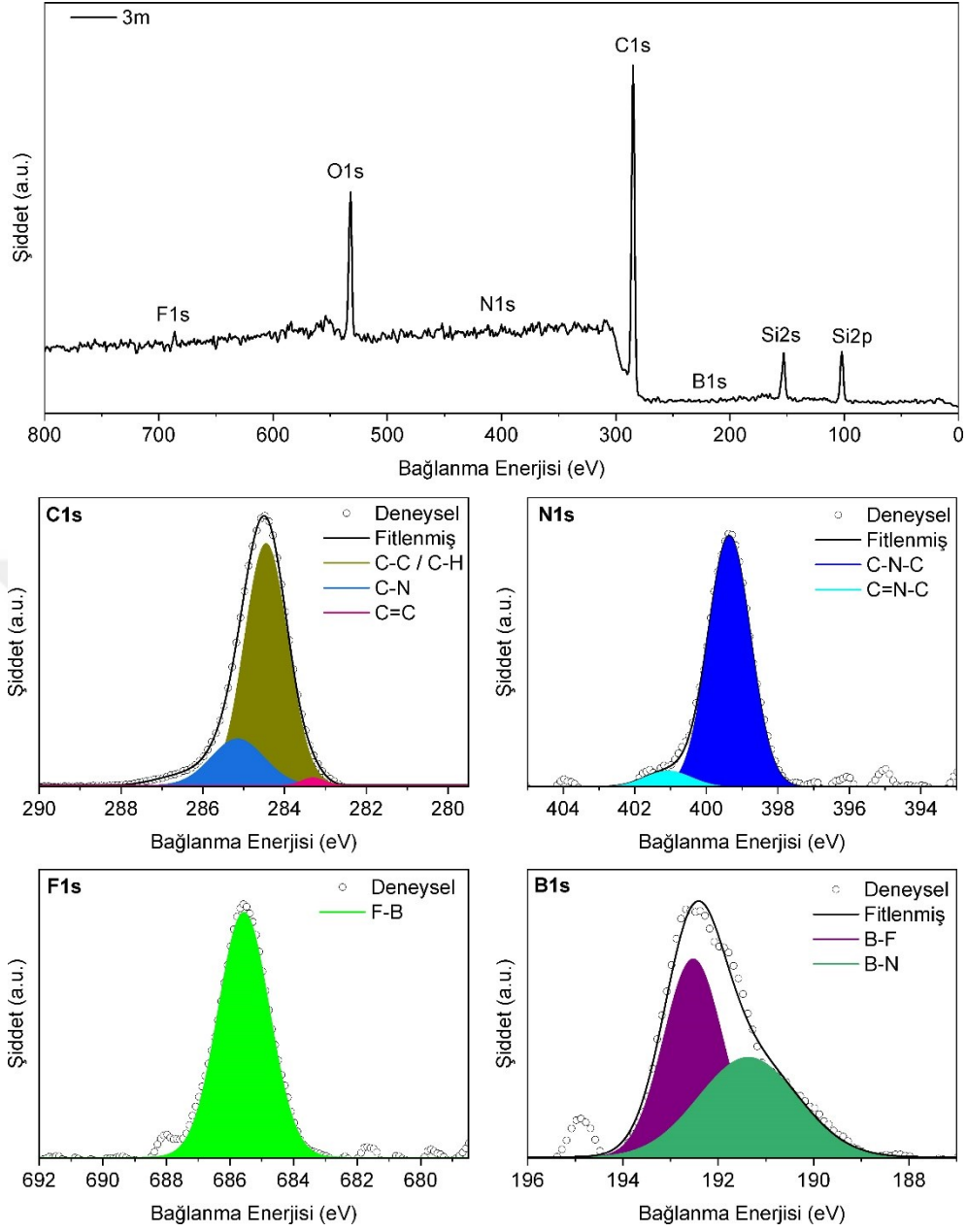
Şekil 3.64. Çapraz bağlı fenil BODIPY polimerinin (**1p**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



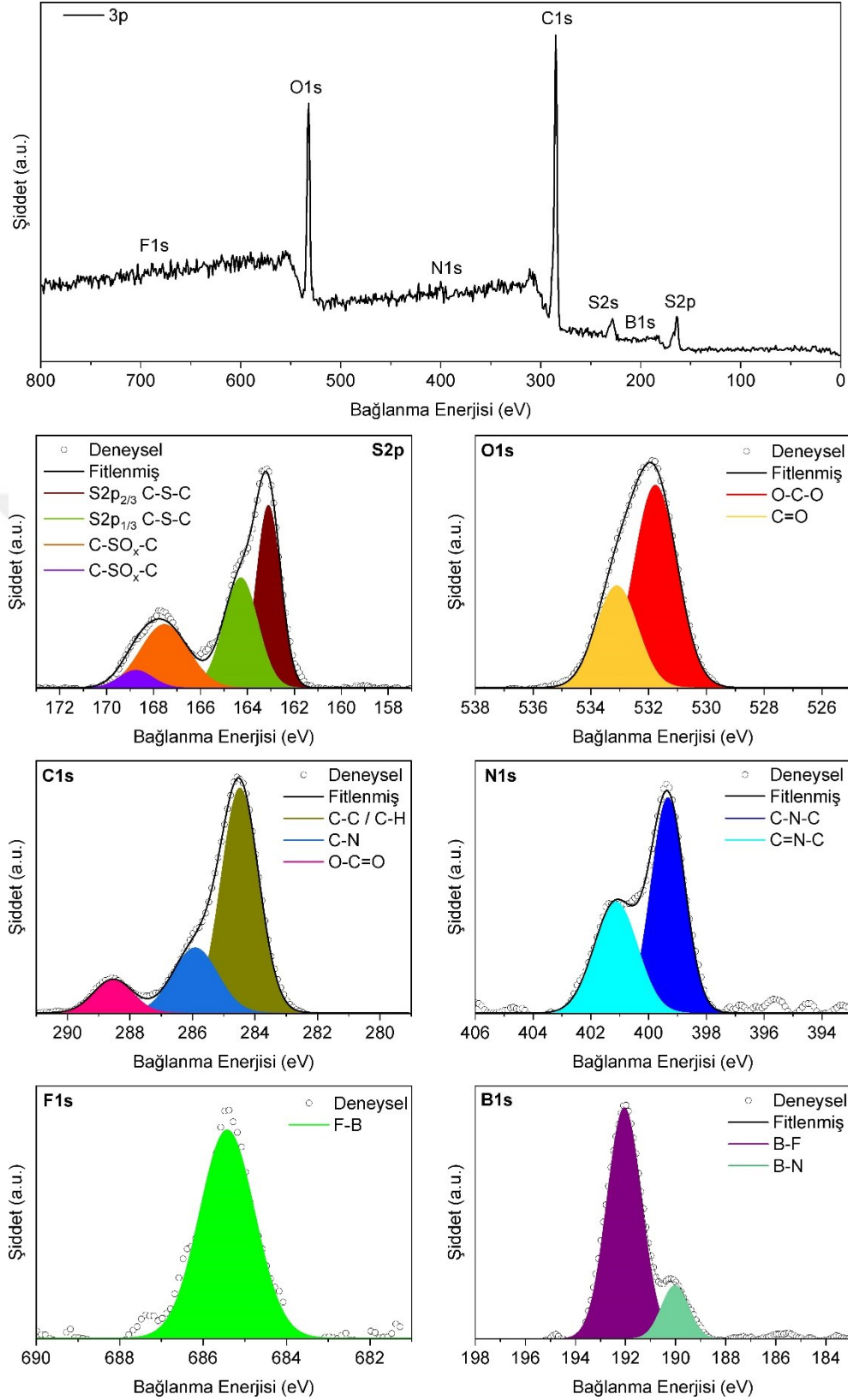
Şekil 3.65. Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



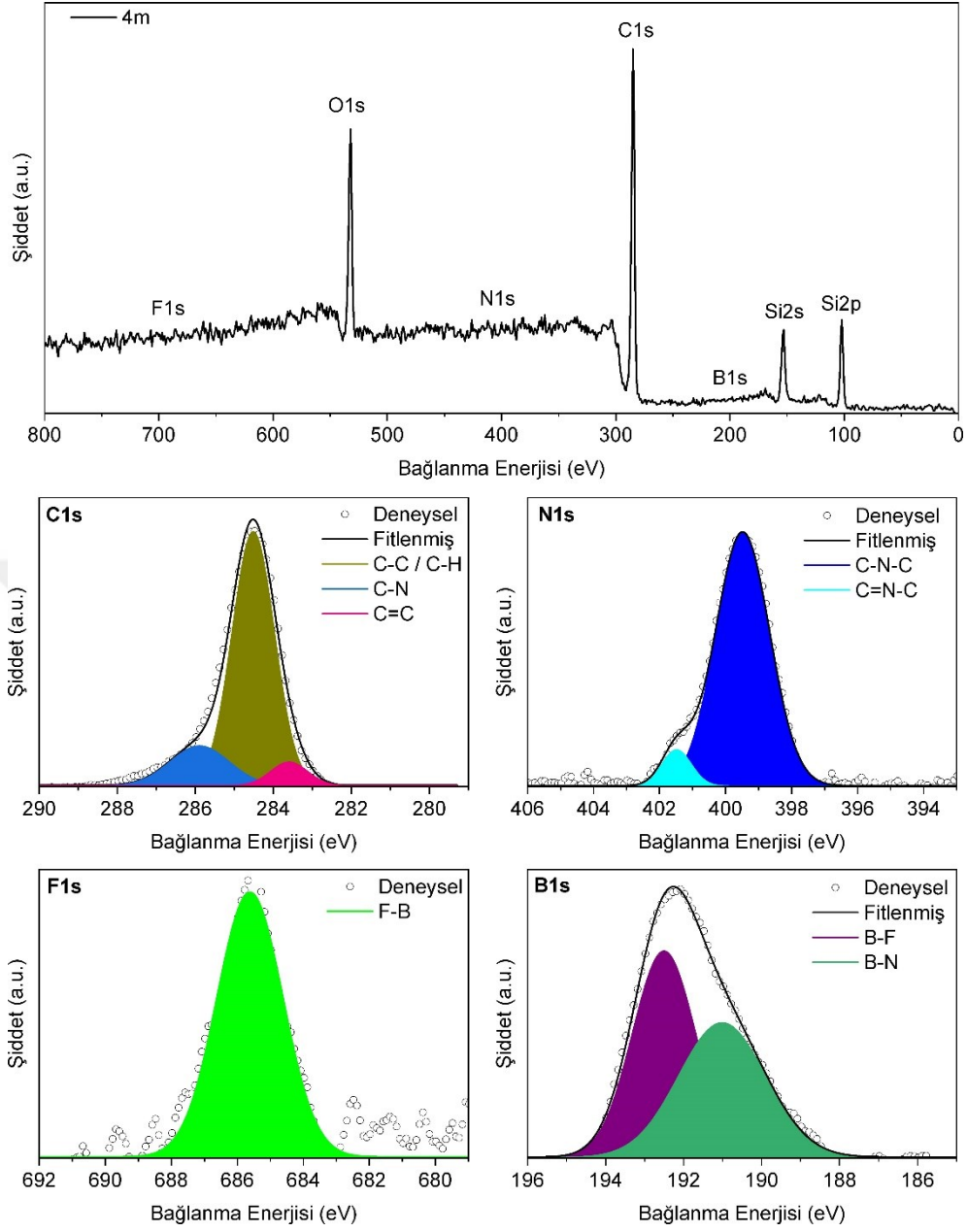
Şekil 3.66. Çapraz bağlı dimetilamino BODIPY polimerinin (**2p**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



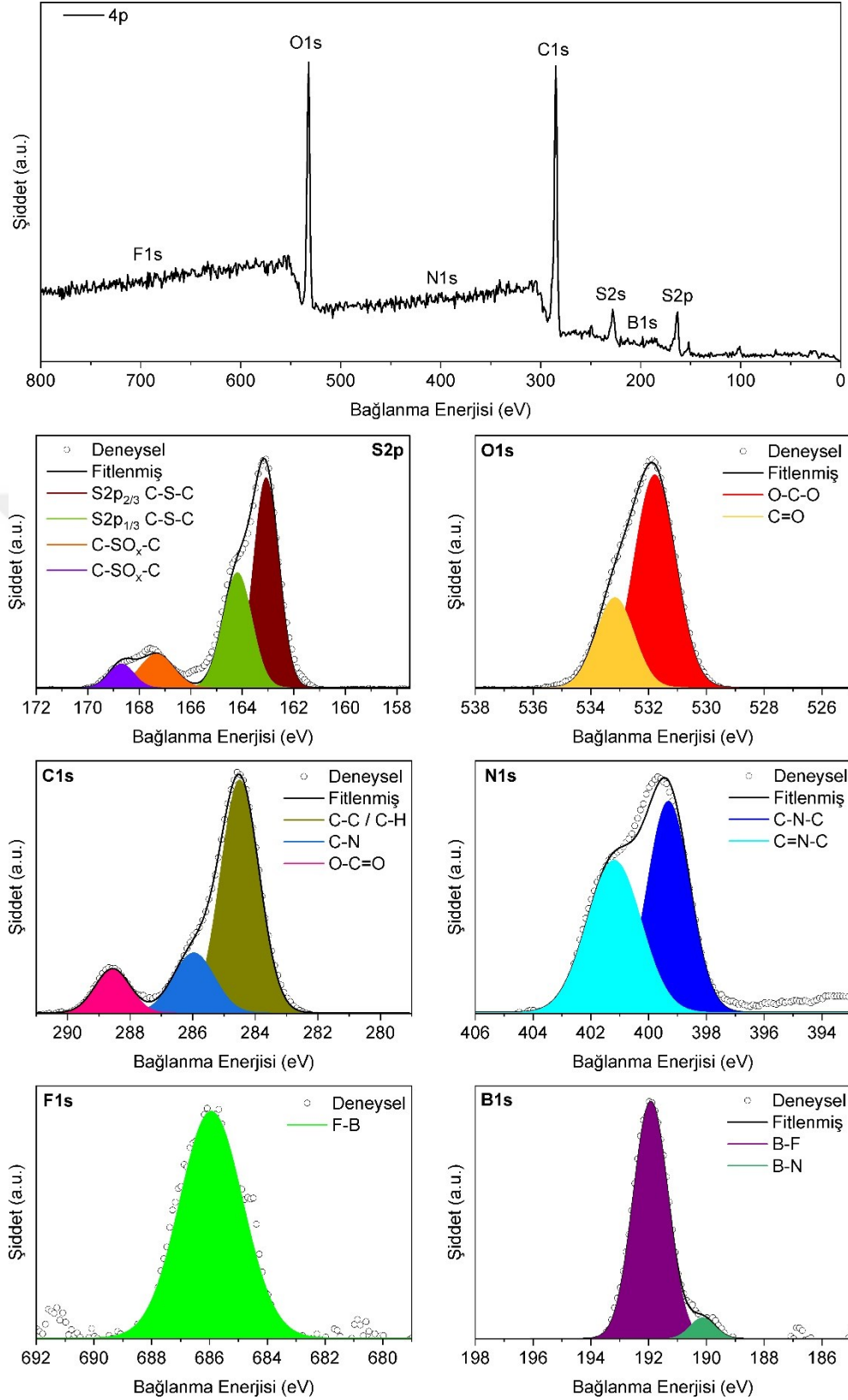
Şekil 3.67. Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



Şekil 3.68. Çapraz bağlı difenilamino BODIPY polimerinin (**3p**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



Şekil 3.69. Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.



Şekil 3.70. Çapraz bağlı karbazol BODIPY polimerinin (**4p**) XPS genel spektrumu ve yüksek çözünürlüklü S2p, O1s, B1s, F1s, N1s ve C1s tepe noktaları.

3.1.7. Yüzey analizi

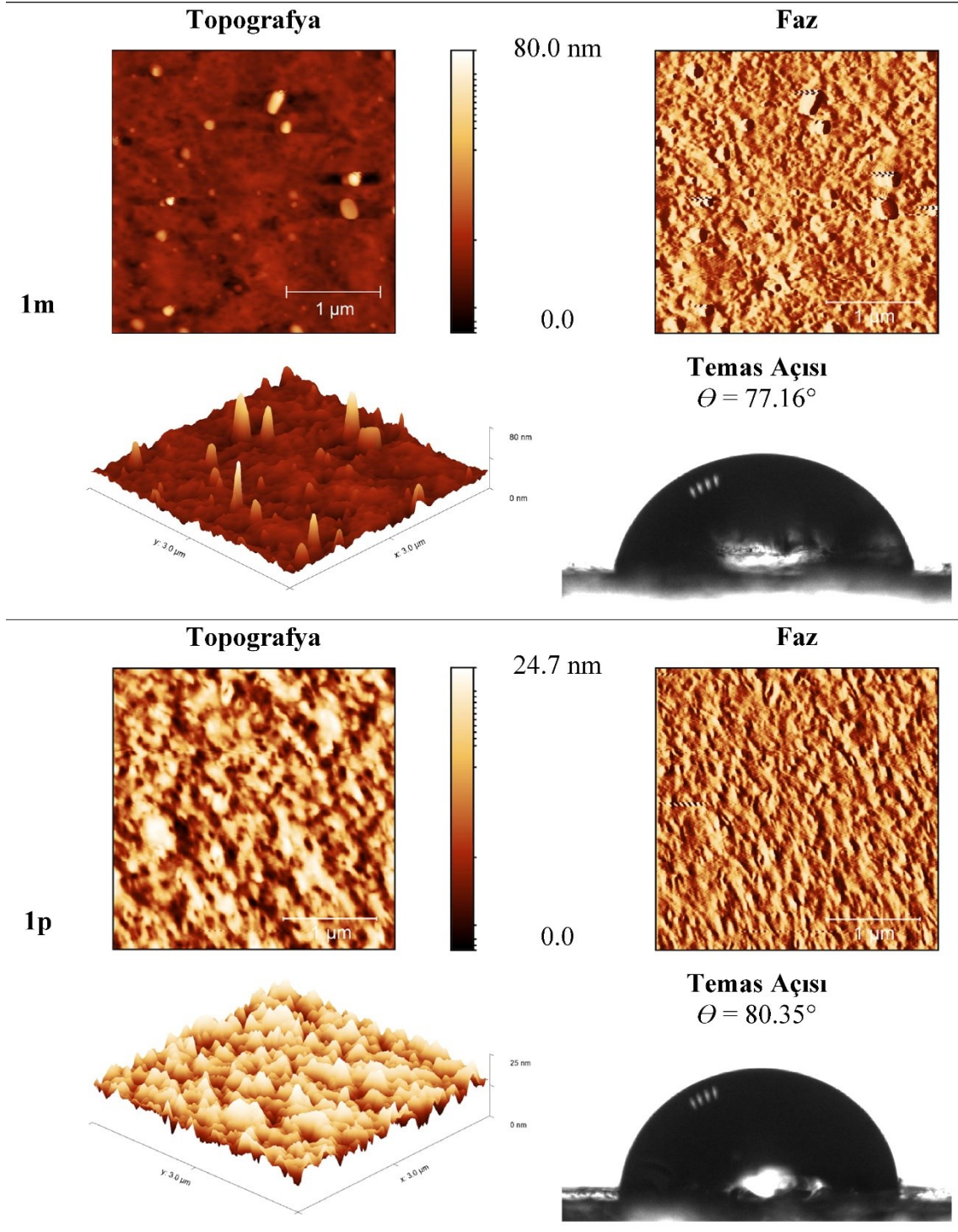
3.1.7.1. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) analizleri

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), yüzeyleri atomik seviyede yüksek çözünürlükte görüntülemek için kullanılan bir yöntemdir. BODIPY türevlerinin monomer ve polimerlerinin film yüzeyindeki davranışlarını mikro veya nano ölçekte görüntülemek amacıyla bir karakterizasyon metodu olarak kullanılmıştır. Topografya görüntüsü, maddenin film yüzeyinde nasıl şekillendiğini gösterirken faz görüntüsü yüzeyin foton yansımaları, saçılması veya emilmesi gibi optik özelliklerini göstermektedir.

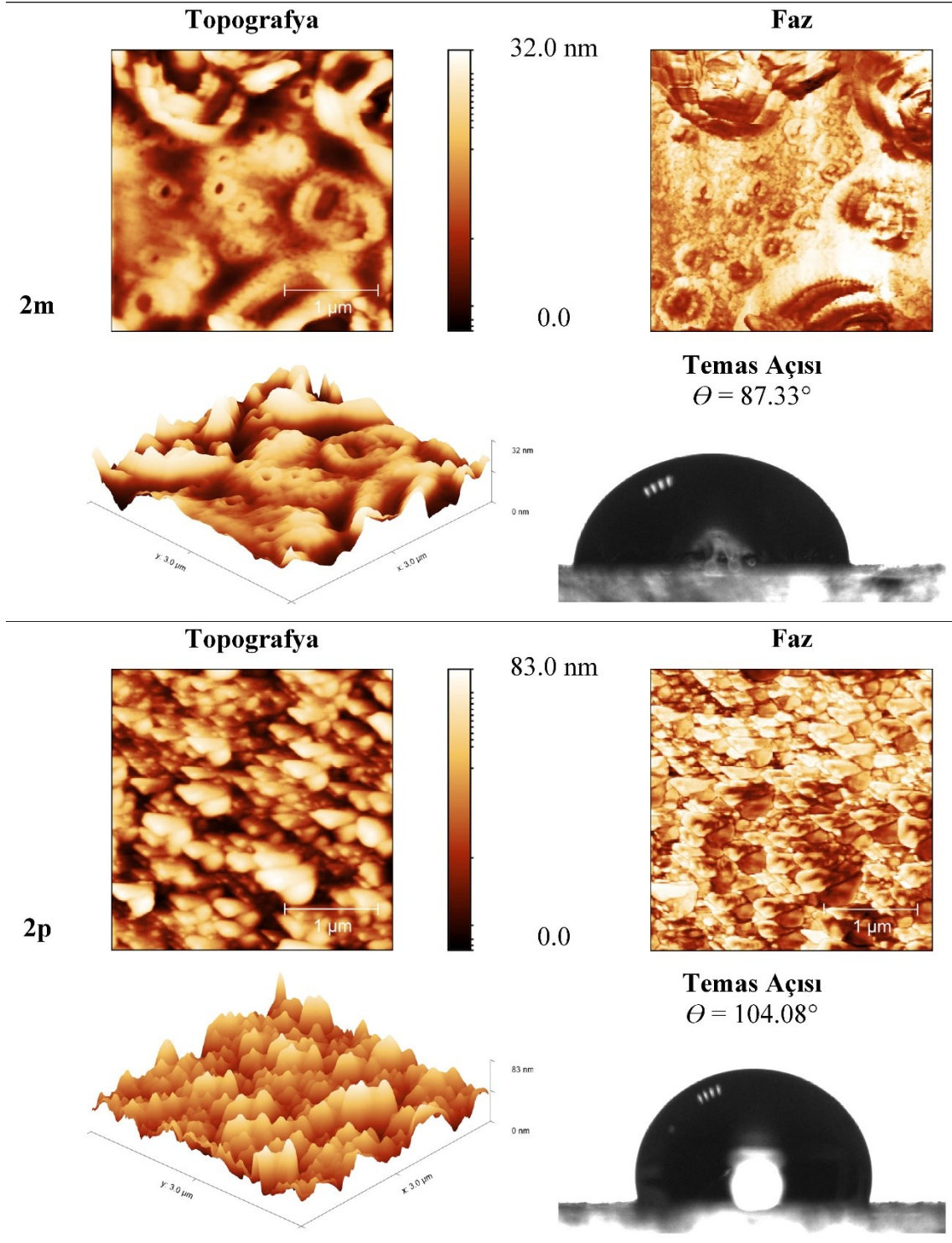
Genellikle kristalin moleküller amorf moleküllere kıyasla daha pürüzsüz yüzeyler oluşturmaktadır. Stiren-BODIPY bileşiklerinin (**1m-4m**) pürüzsüz yüzeyleri, makro halkalı BODIPY bileşiğinin BODIPY çekirdeğinin cam yüzeyindeki düzlemsel ve kristalin yapısından kaynaklanmaktadır. Kristalin BODIPY monomerleri, moleküller arası etkileşimler sebebiyle cam yüzeyde daha düzgün ve pürüzsüz şekilde konumlanmışlardır. Stiren grubunun alt birimi olan vinil grubu, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri veya dipol-dipol etkileşimleri gibi moleküller arası kovalent olmayan etkileşimler vermektedir. Bunun yanında, aktif vinil grubu nedeniyle moleküllerin agregasyon yatkınlığı oluşmuş ve böylece film yüzeyinde bazı tümsek veya çukur gibi kusurlar gözlenmiştir. Püskürtme yöntemiyle film yüzeyini oluştururken solventlerin ve havanın uzaklaşması sonucunda boşluk (çukur) kusurları da oluşmuştur. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (**1p-4p**) filmlerinin AFM görüntüsü incelendiğinde film yüzeylerinde topaklanmaların meydana geldiği ve daha pürüzlü (tırtıklı) yüzeyler olduğu gözlenmiştir. Bu pürüzlülüğün sebebi BODIPY'lerin çapraz bağlayıcı sayesinde sıkı şekilde bir arada durmaları ve rastgele meydana gelen birbiri içine geçmiş çapraz bağlı polimer zincirleridir. Ayrıca çapraz bağların rastgele dağılımı nedeniyle film yüzeyinde yer alan polimerler farklı sertlikte ve yoğunlukta olabilirken polimerleşme poroz veya düz zincir şeklinde de ilerlemektedir. Yüzeydeki parçalı polimerlerin içerdiği monomer sayıları da değişiklik göstermektedir. Monomer ve polimerlerin AFM topografya, faz ve 3D görüntüleri Şekil 3.71-74 aralığında gösterilmiştir. AFM'de pürüzlülük ve kalınlık, yüzey özelliklerini tanımlayan parametrelerdir. Pürüzlülük değeri, cam yüzeye kaplanan malzemenin düzgünlüğü hakkında bilgi verir. Kalınlık değeri ise, cam yüzeye kaplanan malzemenin kalınlığını belirtmektedir. **1m** monomerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 7.34 nm, kalınlık değeri (h) 24.37 nm olarak belirlenmiştir. **1p**

polimerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 4.29 nm, kalınlık değeri (h) 25.68 nm olarak belirlenmiştir. **2m** monomerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 3.50 nm, kalınlık değeri (h) 16.82 nm olarak belirlenmiştir. **2p** polimerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 11.57 nm, kalınlık değeri (h) 39.60 nm olarak belirlenmiştir. **3m** monomerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 3.88 nm, kalınlık değeri (h) 17.34 nm olarak belirlenmiştir. **3p** polimerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 9.76 nm, kalınlık değeri (h) 36.22 nm olarak belirlenmiştir. **4m** monomerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 9.46 nm, kalınlık değeri (h) 48.20 nm olarak belirlenmiştir. **4p** polimerinin RMS pürüzlülük değeri (Rq) 1.61 nm, kalınlık değeri (h) 9.93 nm olarak belirlenmiştir.

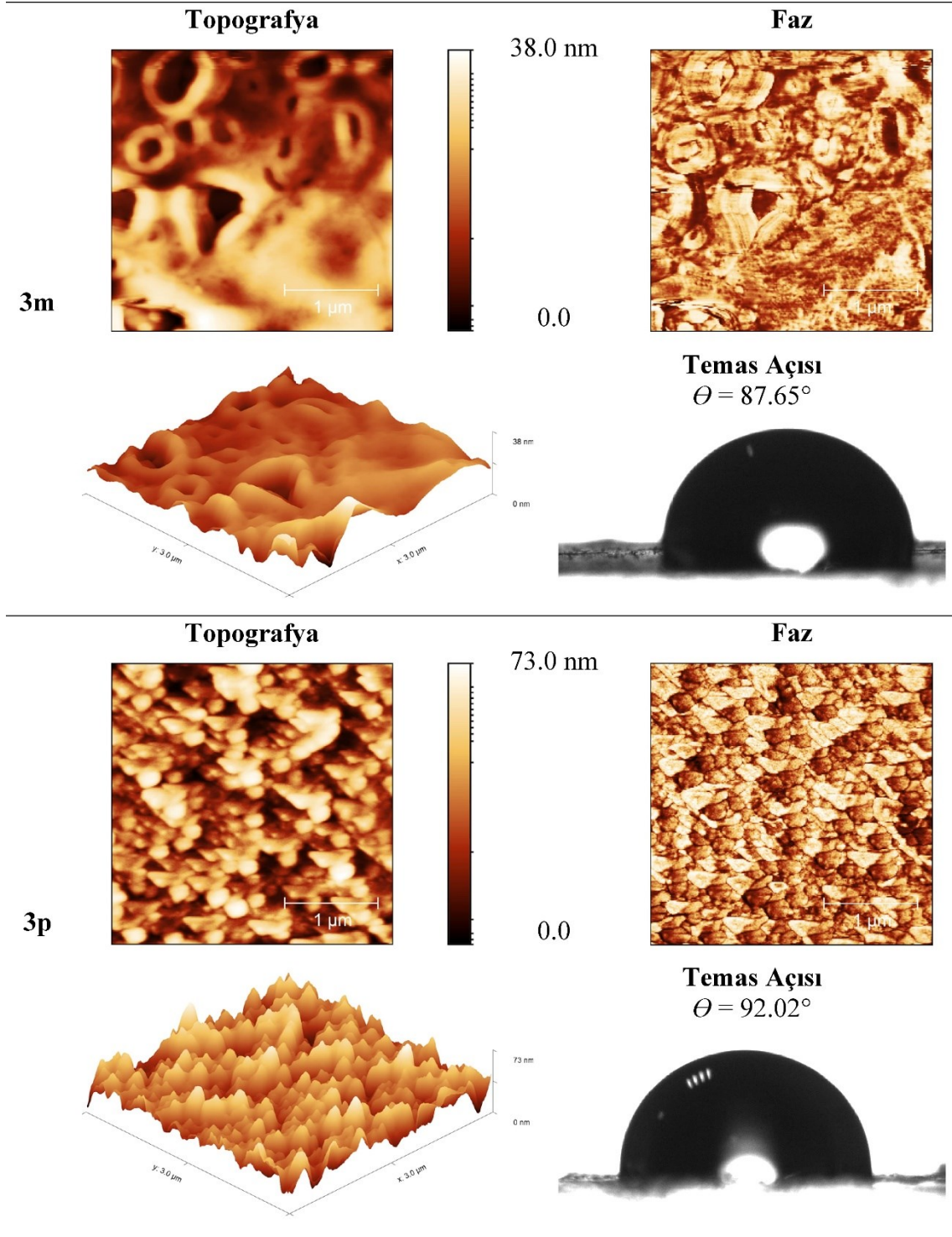
Temas açısı, sıvının ince film yüzeyine temas ettiğinde maddenin özelliğine göre oluşturduğu açıya denir. Bu durum, maddenin hidrofilik veya hidrofobik olduğu konusunda fikir vermektedir. Dış yüzeyde veya nemli ortamlarda kullanılan malzemelerin temas açısı özellikleri önem arz etmektedir. Eğer su molekülü ince film yüzeyinde 0° ile 90° arasında bir açıya sahipse yüzeyin hidrofilik olduğu ve su damlasının geniş şekilde yayıldığını göstermektedir. Eğer su molekülü ince film yüzeyinde 90° ile 180° arasında bir açıya sahipse yüzeyin hidrofobik olduğu ve su damlasının dar veya daha az şekilde yayıldığını göstermektedir. Monomer BODIPY bileşikleri (**1m-4m**) polimerlerine (**1p-4p**) göre daha hidrofilik yapıdadır. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğine göre (**1m**) mezo pozisyonundan donör alt birimleri, stiren-BODIPY bileşiklerine (**2m-4m**) beklenenin aksine hidrofobik özellik kazandırmıştır çünkü suyla hidrojen bağı yapabilecek birçok fonksiyonel grup olmasına karşın su damlası çok fazla yayılmamıştır. Polimerleşme sonucunda ise, yine tüm bileşiklerin film yüzeylerinin hidrofobikliği artmıştır. En dramatik artış 87.33 dereceden 104.08 dereceye şeklinde dimetilamino-BODIPY polimerinde (**2p**) gözlenmiştir. Hidrofobik filmler suya karşı dayanıklılık bakımından istenen ve avantajlı bir özelliktir. Polimer kimyasında genelde hidrofobik özellik kazandırmak için uzun zincirli veya apolar malzemeler kullanılmaktadır fakat BODIPY molekülleriyle herhangi bir zincir grubu kullanmadan hidrofobik filmler elde etmek avantajlı bir durumdur.



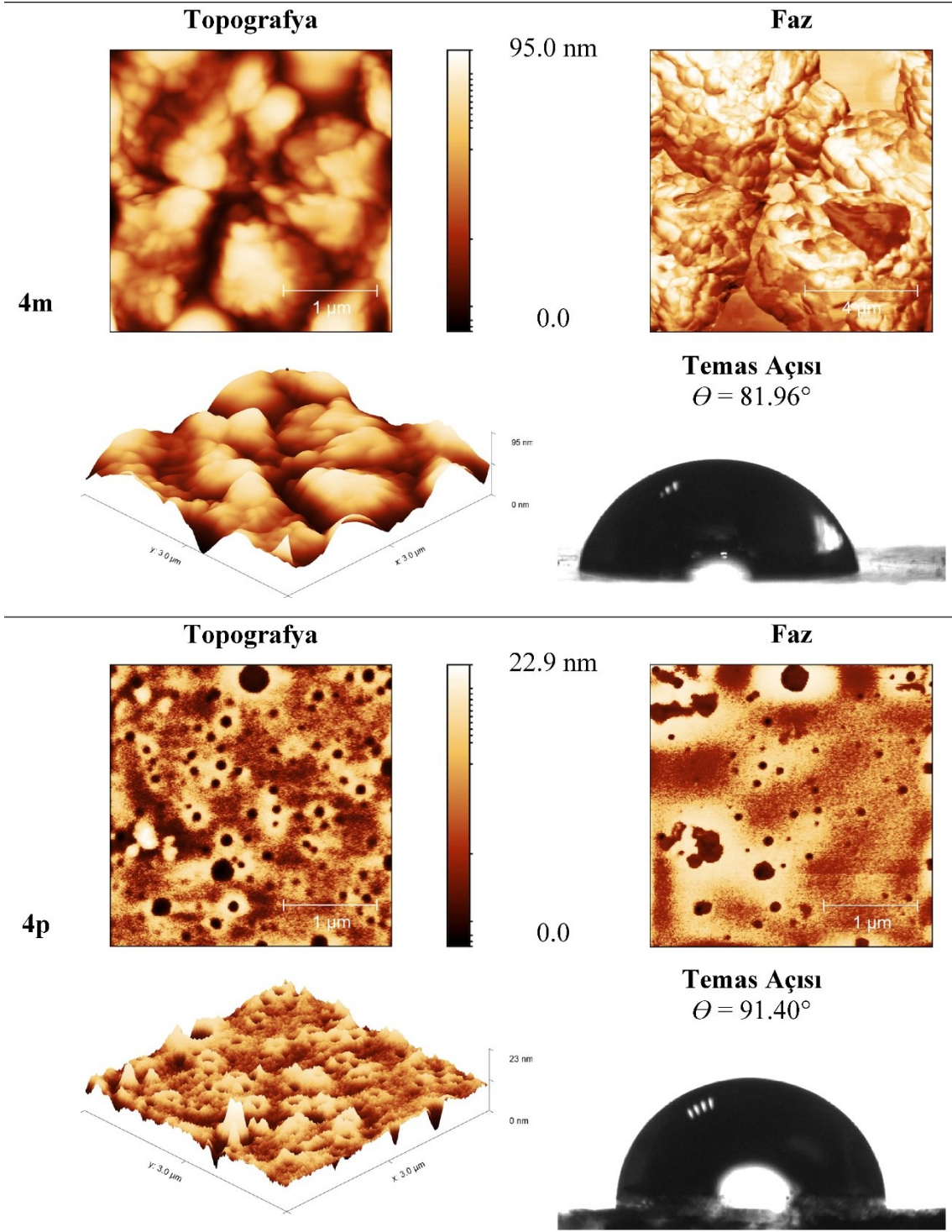
Şekil 3.71. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.



Şekil 3.72. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.



Şekil 3.73. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.



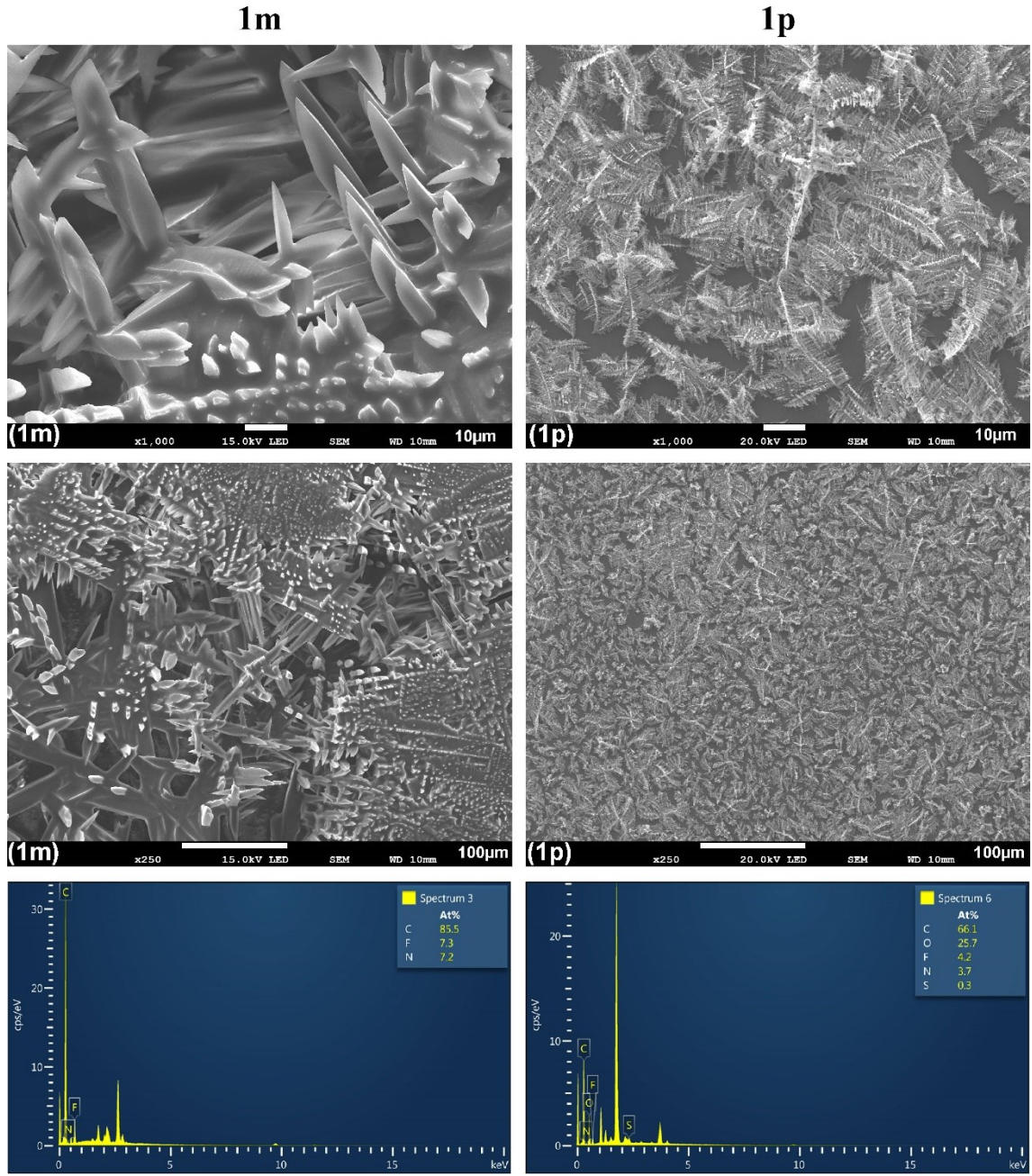
Şekil 3.74. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) topografya, faz ve 3D görüntüleri.

3.1.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) analizleri

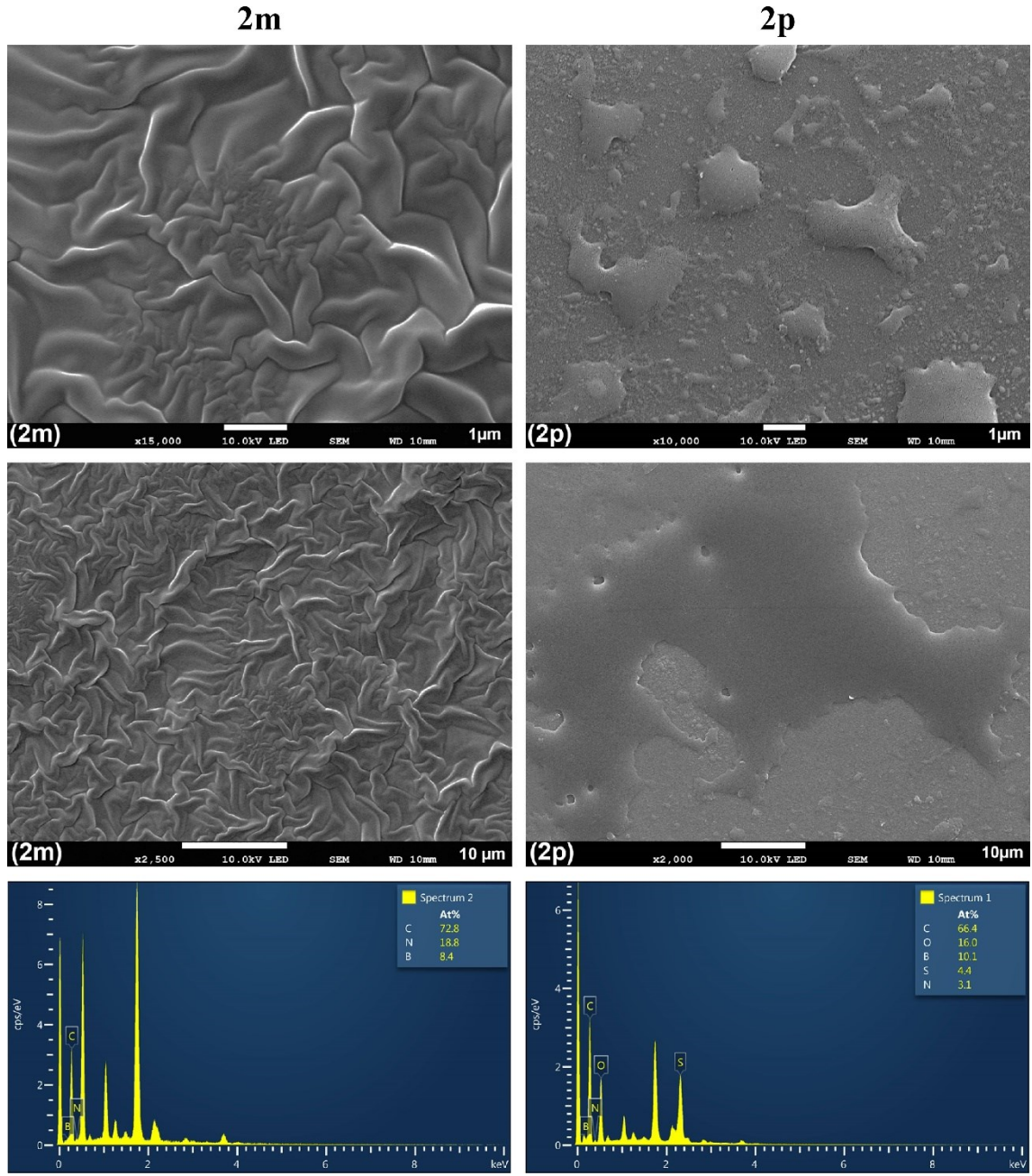
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, AFM’de olduğu gibi yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüsü elde etmek amacıyla kullanılan bir yüzey karakterizasyon tekniğidir. Bu analiz tekniği sayesinde yüzeyin morfolojisi, topografisi ve moleküllerin nano/mikro düzeydeki yüzey dizilimleri gözlemlenir. Enerji Dağıtıcı X-Ray (EDX) analizi ise malzemelerin elementel olarak bileşenlerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Stiren-BODIPY monomerlerinin (**1m-4m**) ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) SEM görüntüleri diklorometan içerisinde püskürtme yöntemi kullanılarak alınmıştır.

SEM grafikleri incelendiğinde, monomerlerin çeşitli kristal alanlara sahip olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlama sonucunda, esnek tetratiyol bazlı çapraz bağlayıcının yapıya girmesiyle bu kristal alanlarının küçüldüğü gözlemlendi. Ayrıca EDX analizi spektrumlarında monomerler için karbon (C), azot (N), bor (B) ve flor (F) elementleri gözlemlenmiştir. Polimerlerde ise monomerlere ilaveten çapraz bağlayıcının yapısındaki oksijen (O) ve kükürt (S) atomlarının gözlemlendiği belirlenmiştir.

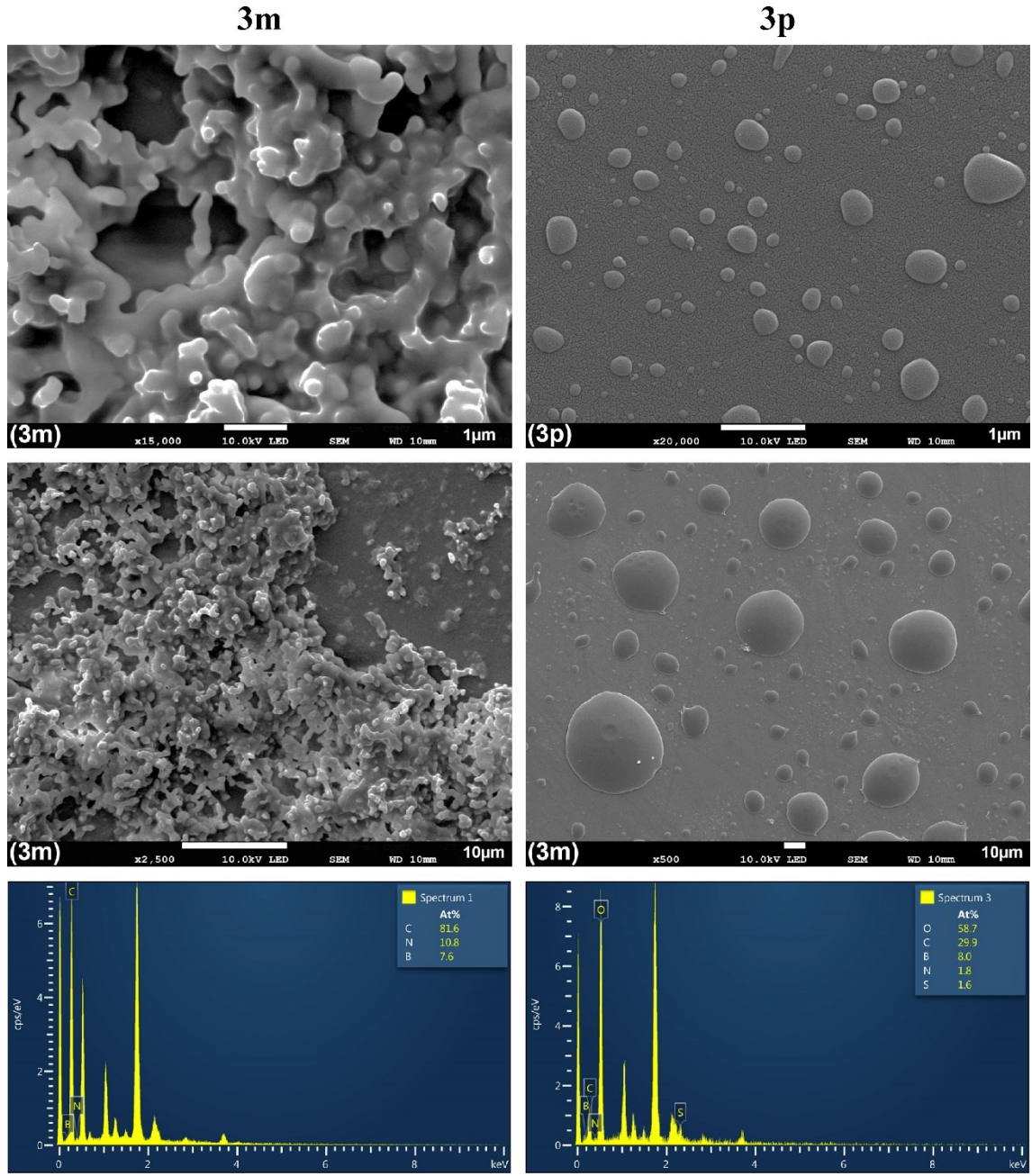
Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) monomerleri şiddetli ve belirgin kristal paketleri gözlemlenmiştir. Karbazol grubunun π - π etkileşime yatkınlığı daha fazla olması sebebiyle kristal paketleri daha sıkı ve iç içe şekilde gözlemlenmiştir. Bu monomerler çapraz bağlayıcı ile polimerleştirildiğinde ise amorf yüzeyler oluştuğu ve kristalinitenin azaldığı görülmektedir. Kristallenmeye yatkınlığı daha az olan dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşikler daha pürüzsüz ve çatlaklı yüzeyler oluşturmuş ve yüzeye malzeme püskürtüldükten sonra diklorometanın buharlaşması sonucu nano ölçekte delikli peynir morfolojisi oluşmuştur. Polimerleşme sonucu ise amorf yüzeyler oluşmuş ve hem **2p** hem de **3p** polimerlerinde belirgin nano ölçekli birikmeler gözlemlenmiştir. **4p** polimerinde ise mikro düzeyde poroz bir yapı gözlemlenmiştir. Tüm SEM görüntüleri ve EDX spektrumları incelendiğinde monomerlerin ve polimerlerinin yüzey morfolojileri birbirlerinden farklı düzeyde ve beklendiği şekilde korelasyon içerisindedir.



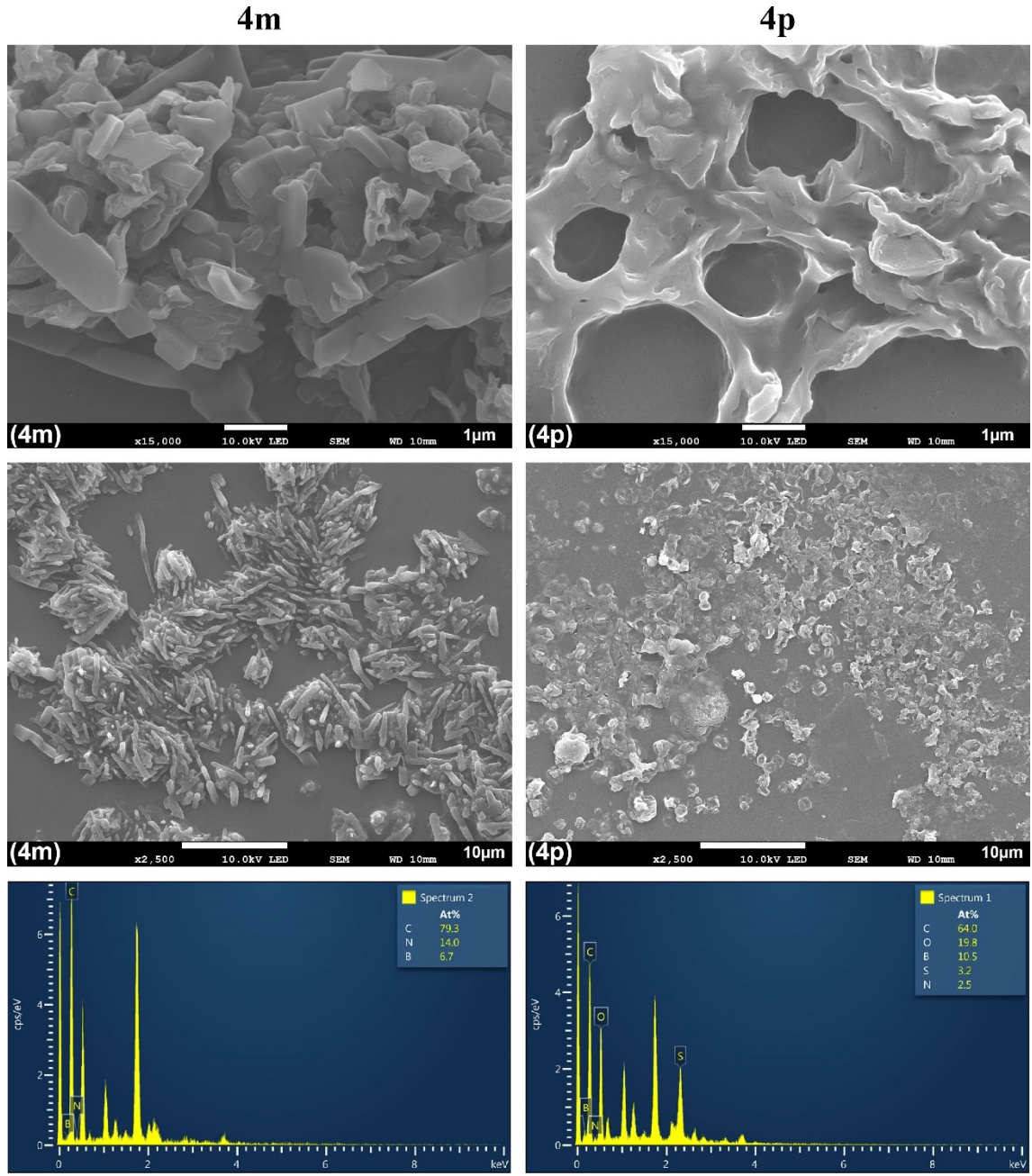
Şekil 3.75. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu.



Şekil 3.76. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu.



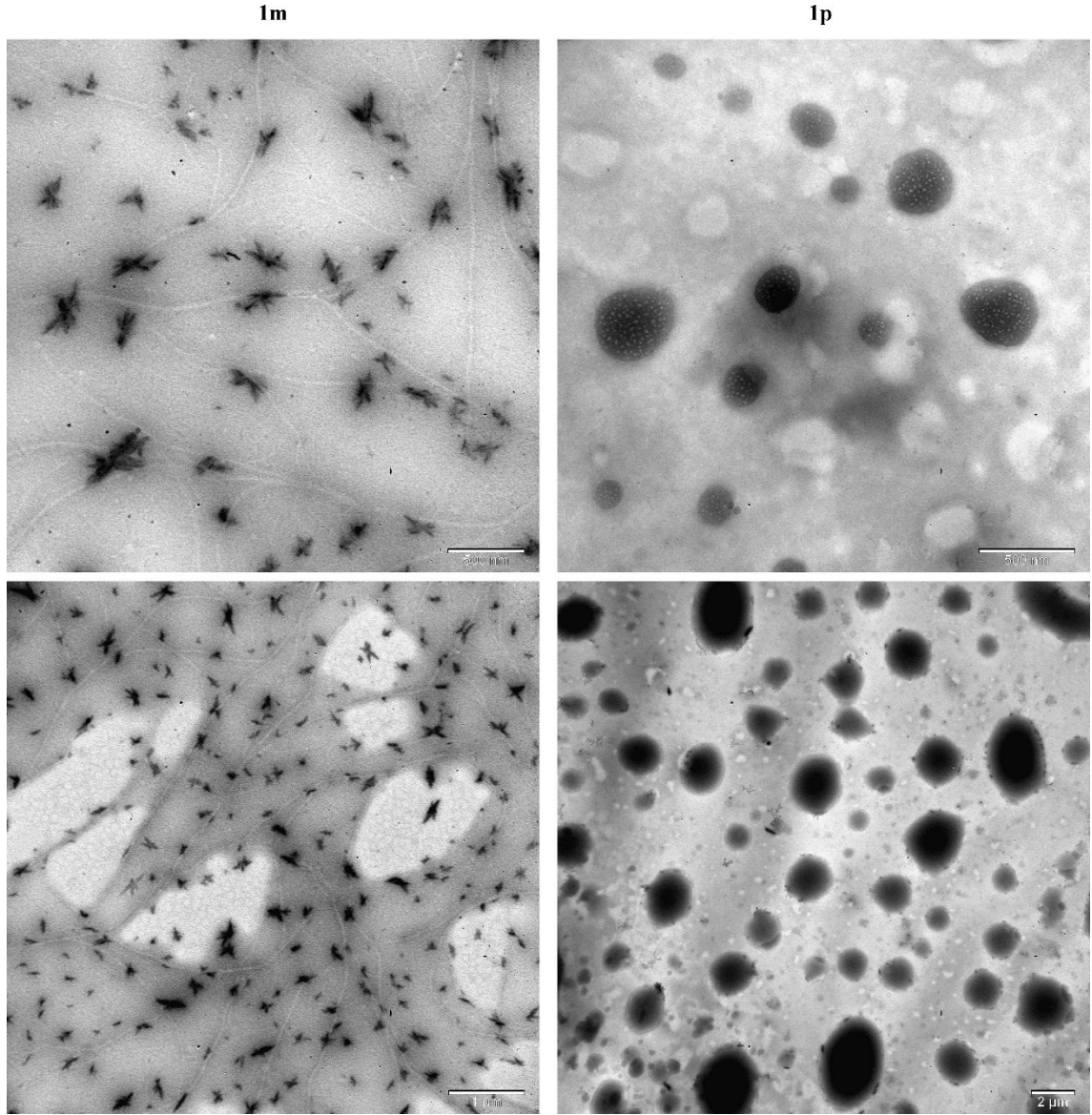
Şekil 3.77. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu.



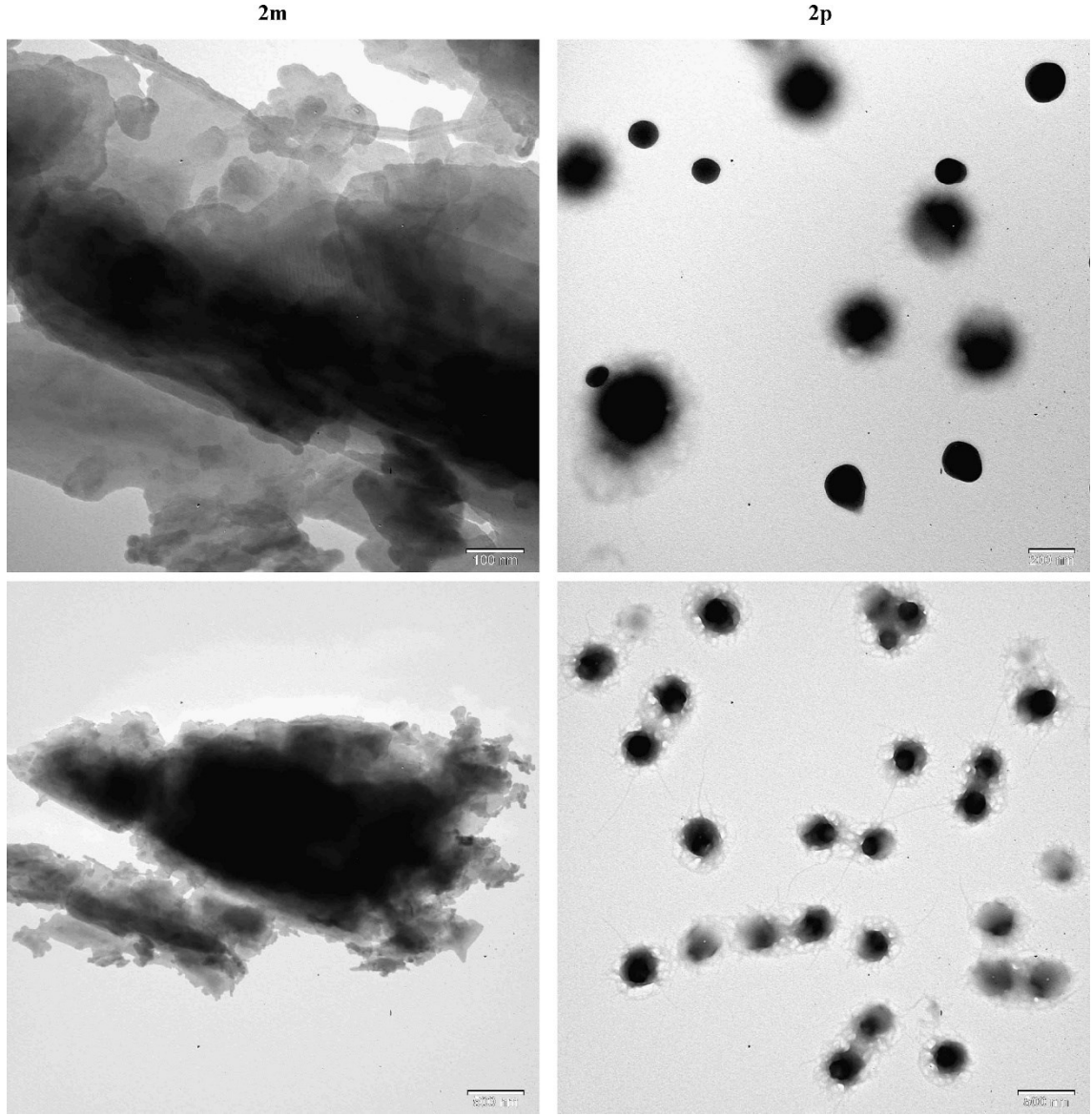
Şekil 3.78. Krbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) ince filmlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) spektrumu.

3.1.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri

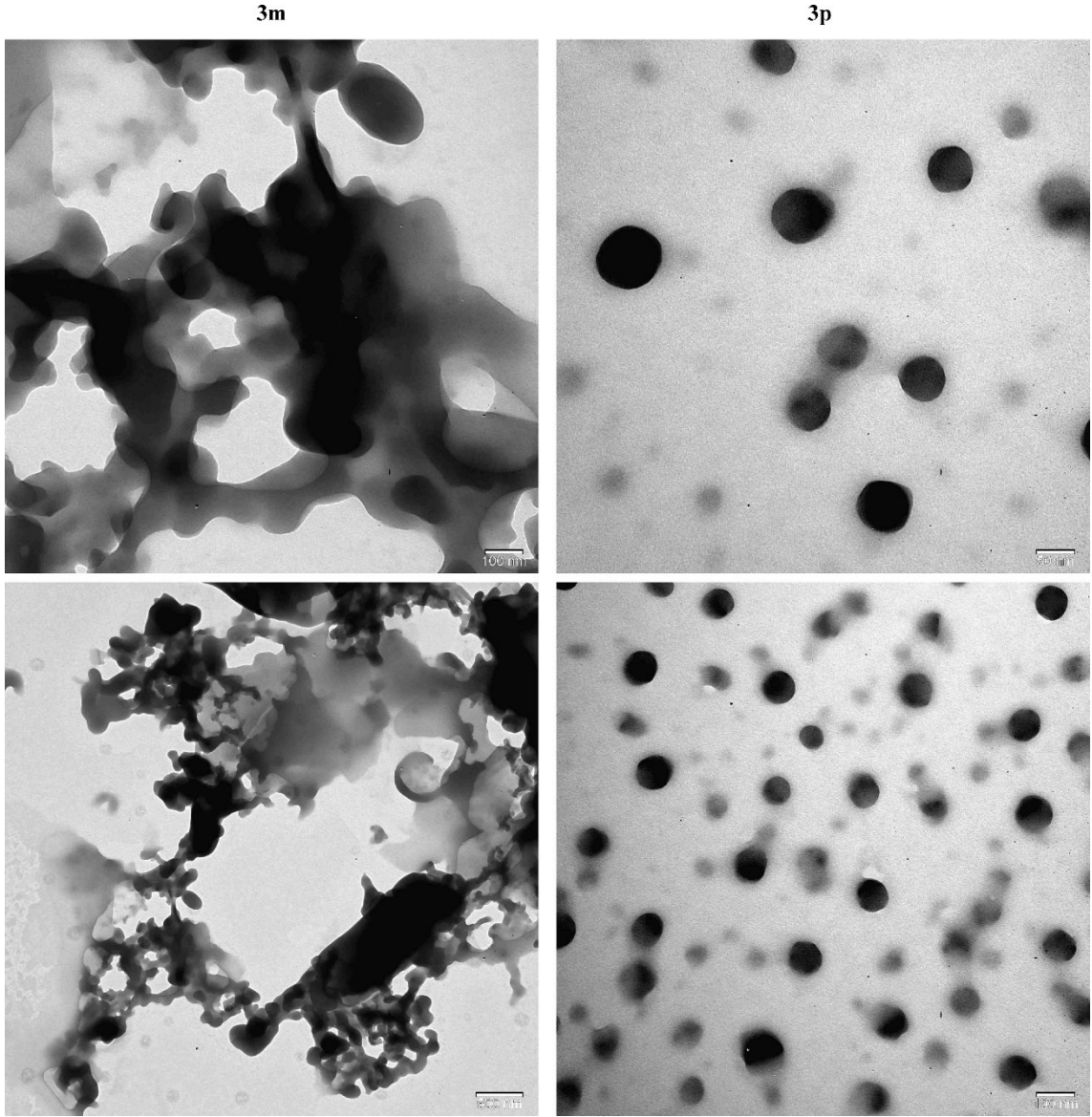
Stiren-BODIPY monomerlerinin (**1m-4m**) ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) morfolojilerini ve numunelerin şekil, boyut ve dağılımlarını belirlemek için Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi kullanılmıştır. Gri renk BODIPY'lerin daha az yoğun bulunduğu bölgeleri temsil ederken siyah renk, BODIPY'lerin daha yoğun ve agregasyona veya aglomerasyona uğradığı bölgelerdir. Monomerlerin tüm aktif katmanları farklı alan boyutlarına sahip homojen ve ince nanoyapılar sergilemiştir. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin TEM görüntüsünde monomerin radyal iğne tipi kristal yapıları görülmektedir. Çapraz bağlı polimerleşme sonucunda ise BODIPY'lerin ayrık ve hacimli zincirler oluşturması sebebiyle küresel yapıda görülmektedir. *N,N*-dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**), *N,N*-difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin TEM görüntülerinde monomerler agregasyon yaparak bulutsu görüntüler oluşturmuş ve yer yer inter-agregasyon veya intra-agregasyonlar gözlenmiştir. Çapraz bağlı polimerlerinde ise yine ayrık ve hacimli zincirler oluşturması sebebiyle küresel yapıda görülmektedir. Monomer ve polimer TEM morfolojileri arasındaki belirgin fark ve SEM görüntüleriyle olan uyum, polimerleşmenin sorunsuz gerçekleştiğinin göstergesidir. Tüm bileşiklerin TEM görüntüleri Şekil 3.79-81 aralığında verilmiştir.



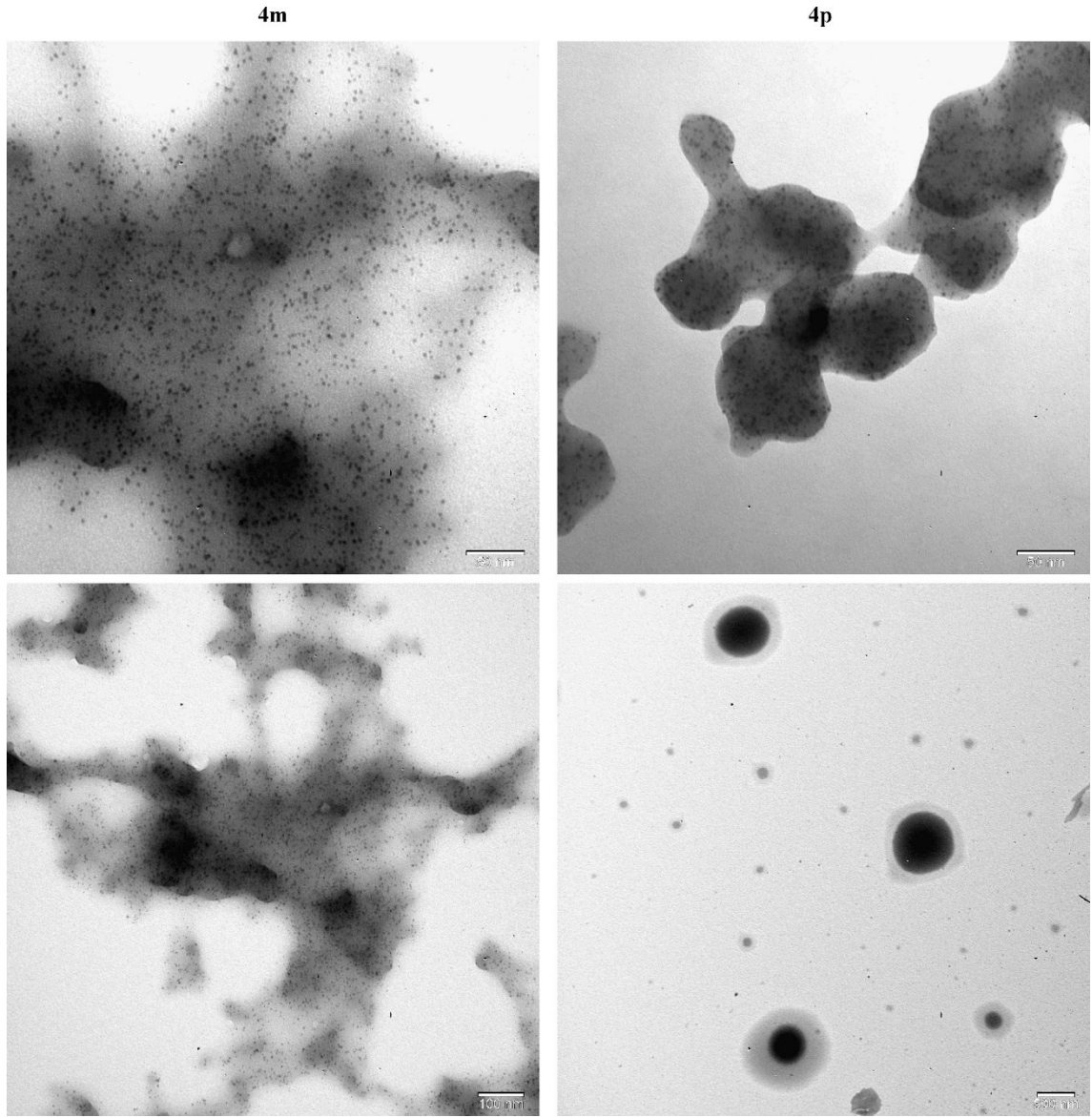
Şekil 3.79. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü.



Şekil 3.80. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü.



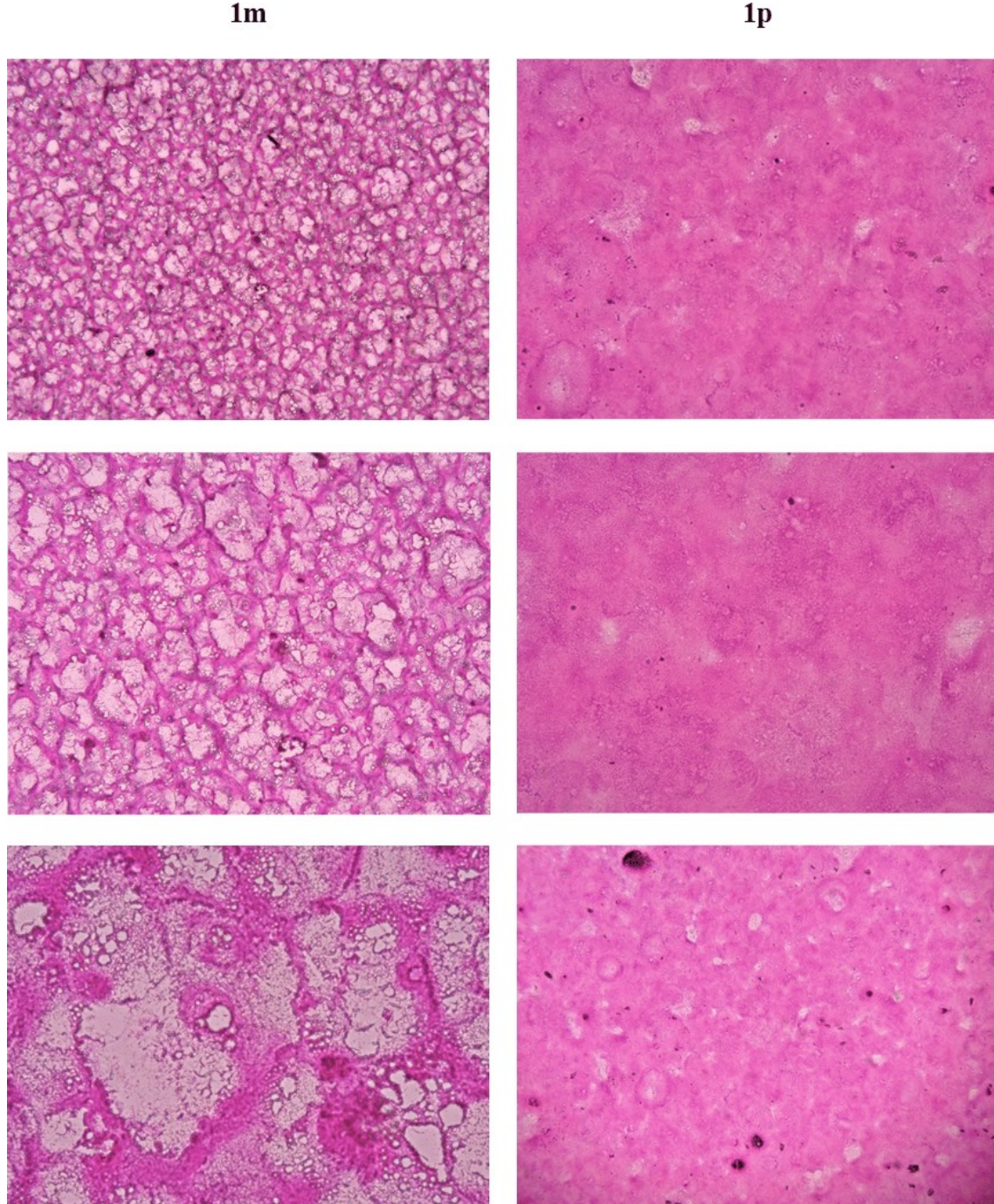
Şekil 3.81. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü.



Şekil 3.82. Krbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü.

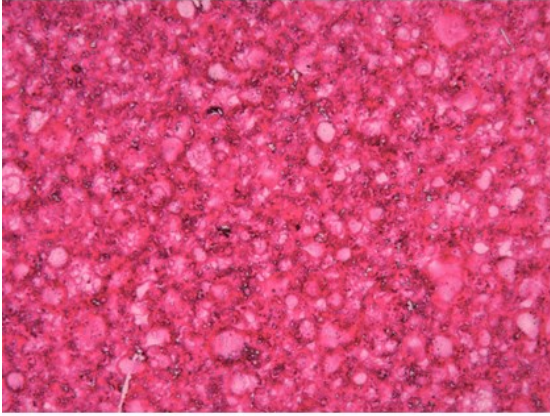
3.1.7.4. Işık Mikroskobu analizleri

Stiren-BODIPY monomerlerinin (**1m-4m**) ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) yüzey morfolojilerini ve numunelerin ince film yüzeyindeki dağılımlarını gözlemlemek için ışık mikroskobu kullanılarak 50x, 200 ve 400x büyütme ile kesitler alınmıştır (Şekil 3.83-86).

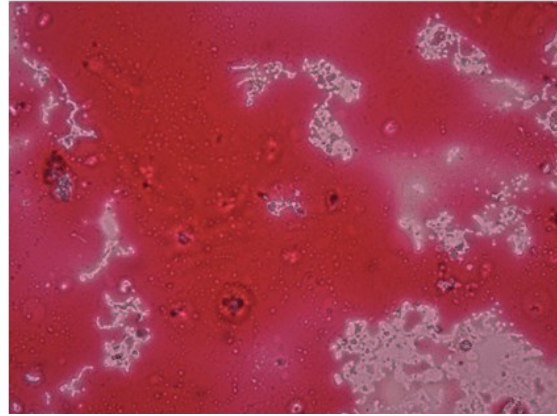
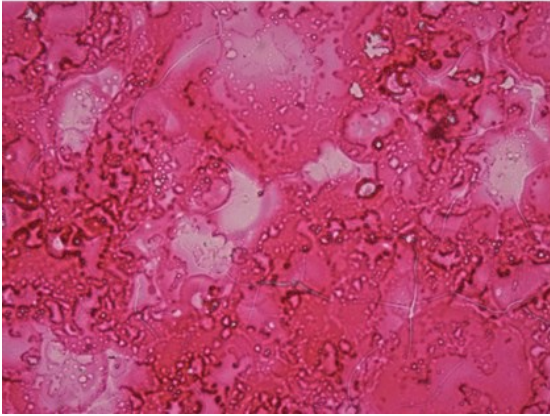
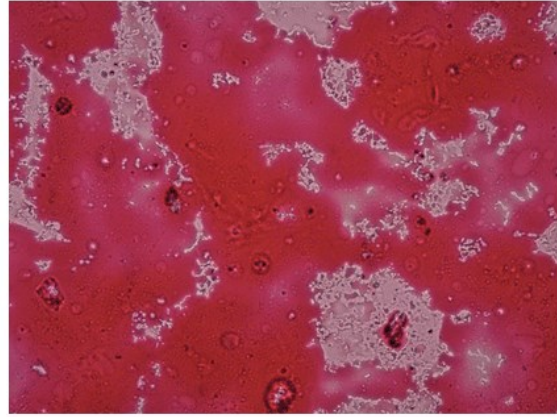
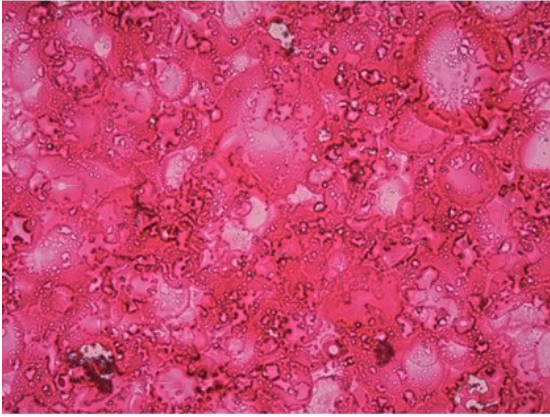
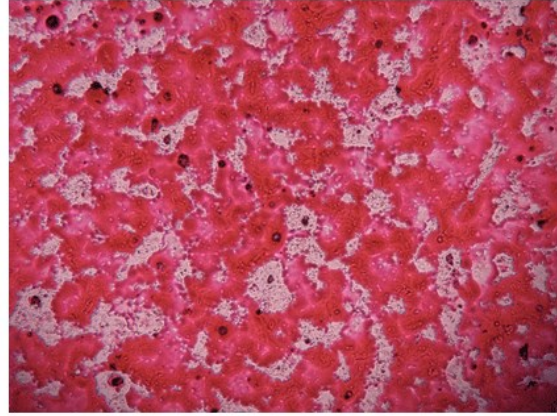


Şekil 3.83. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri.

2m

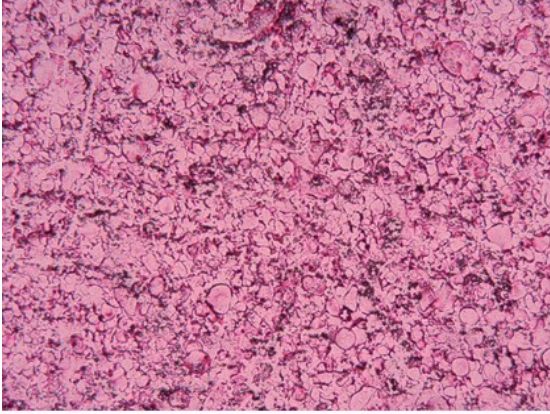


2p

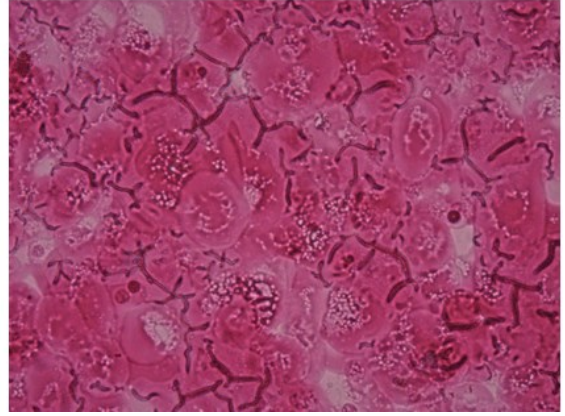
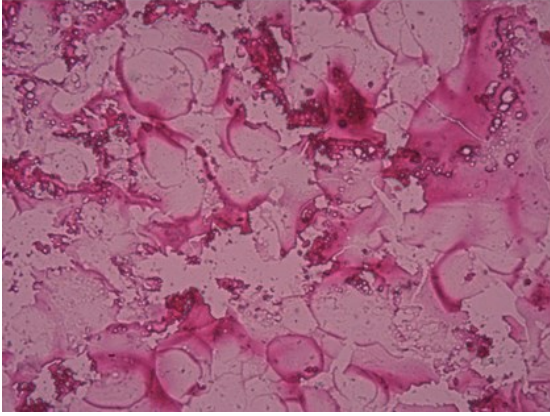
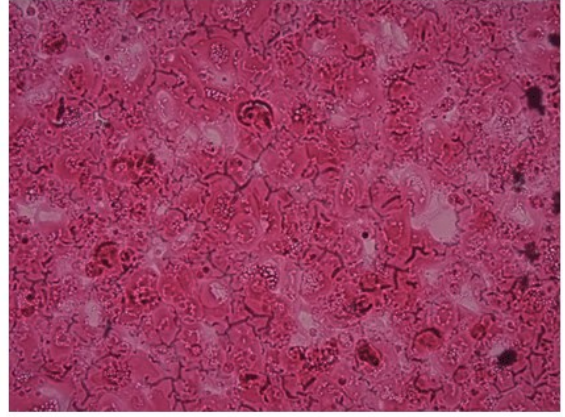
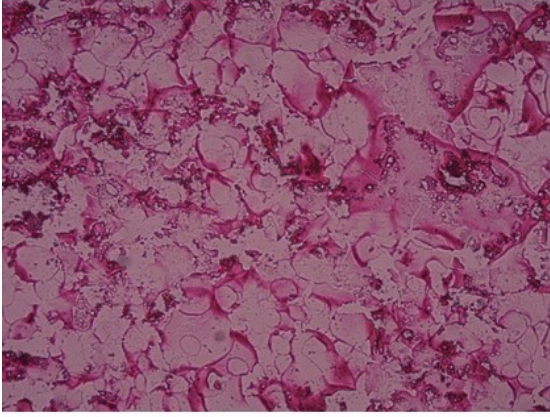
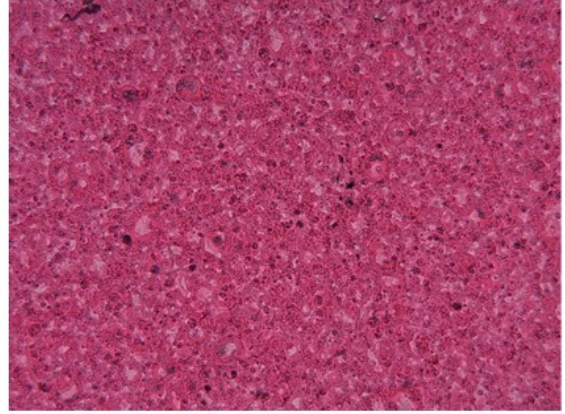


Şekil 3.84. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**2p**) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri.

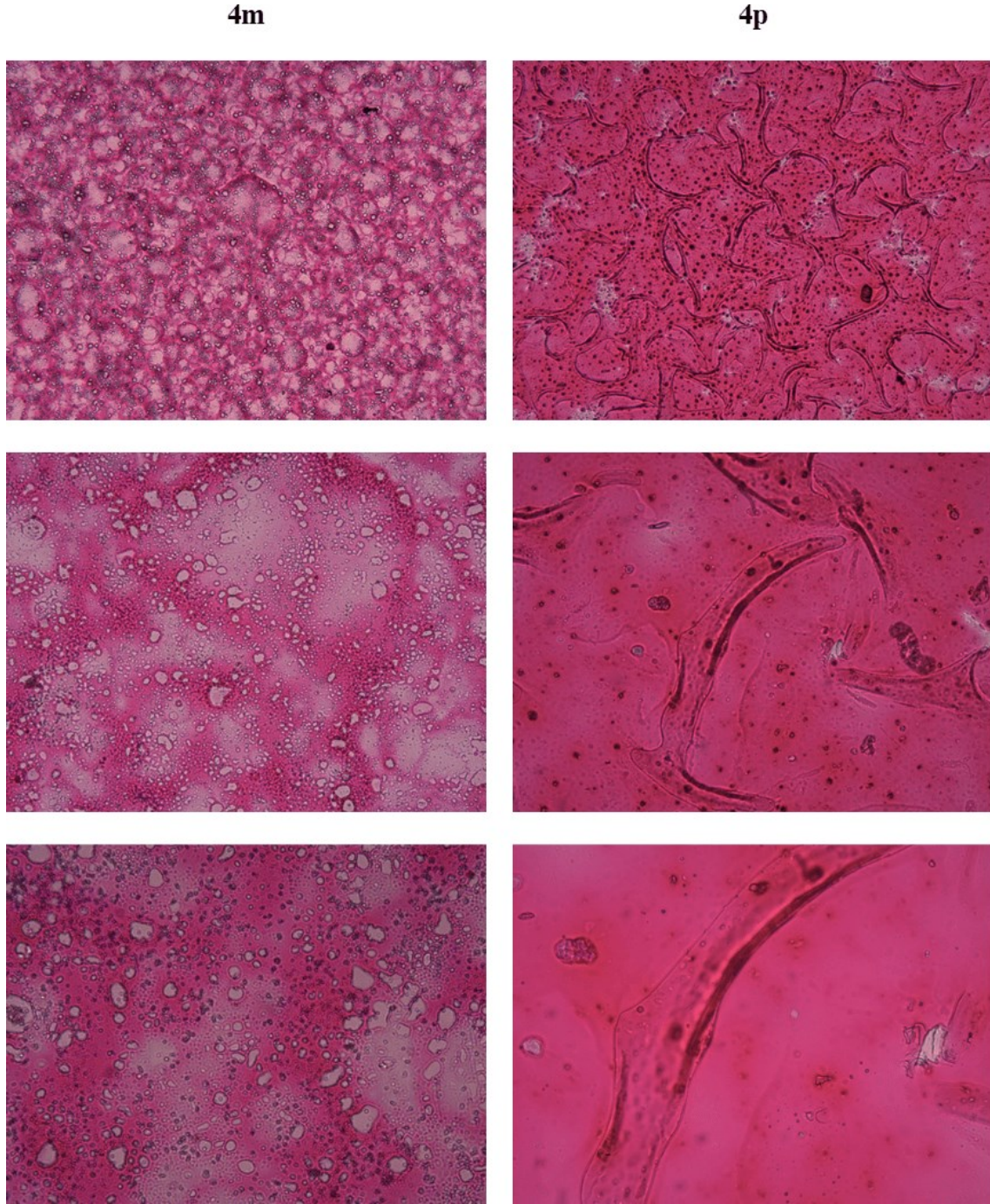
3m



3p



Şekil 3.85. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri.



Şekil 3.86. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) ince filmlerinin 100x, 200x, 400x büyütme ile ışık mikroskobu altında görüntülenen kesitleri.

Tüm monomer ve polimerlerin mikroskop kesitleri incelendiğinde, monomerlerin solvent ve nem etkisiyle poroz yapılar oluşturduğu, çapraz bağlı polimerlerin ise, cam yüzeyde daha düzlemsel ve sıkı yapışmış bir görüntüsü olduğu gözlemlenmiştir. Mikroskop görüntüleriyle monomer-çapraz bağlı polimer farkı açık şekilde gözlemlenmektedir.

3.1.8. Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri

TGA analizi dakikada 10 derece artışla 25-800 derece aralığında azot atmosferi altında alınmıştır. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinin (**1m**) termogramı incelendiğinde iki tane dramatik kütle kaybı yaşanmıştır. Birinci kütle kaybı 121 °C'den 314 °C'ye kadar %8'lik kütle kaybıdır ve terminal alken gruplarının kopmasıyla meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 368 °C'den 498 °C'ye kadar %37'lik kütle kaybıdır ve BODIPY'nin beta konumlarındaki karbonlara bağlı alkensiz benzen halkalarının kopmasıyla meydana gelmektedir. En şiddetli bozunma ise 445 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de fenil-distiren-BODIPY molekülünün %48.54 kalıntısının bulunması bu bileşiğin oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. Çapraz bağlı polimerinin (**1p**) termogramı incelendiğinde ise üç tane kütle kaybı gözlenmiştir. Birinci bozunma 91 °C'den 263 °C'ye kadardır ve %18'lik kütle kaybıdır. İkinci bozunma 263 °C'den 529 °C'ye kadardır ve %42'lik kütle kaybıdır. Üçüncü bozunma 529 °C'den 722 °C'ye kadardır ve %13'lük kütle kaybıdır. En şiddetli bozunma ise 222 °C'de gözlenmiştir. Monomere kıyasla polimerde üç aşamalı kütle kaybının olmasının sebebi, meydana gelen dayanıksız düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri ve polimer örgüsünün içerisindeki polimerizasyona katılmamış monomerlerdir. 800 °C'de %24.01 kalıntının bulunması monomere kıyasla polimerin kararsız bir yapı olduğunun göstergesidir.

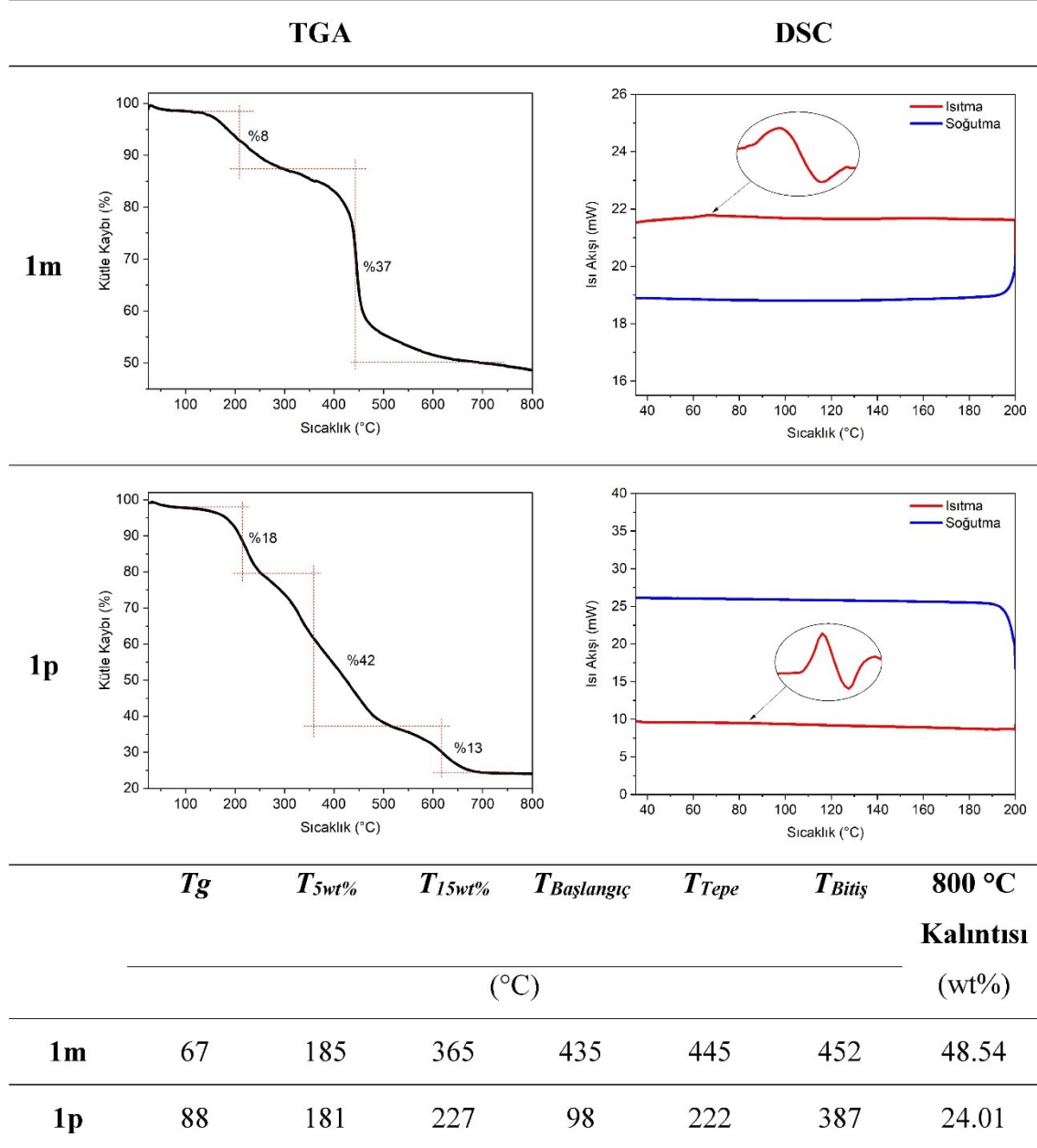
N,N-Dimetilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**2m**) termogramı incelendiğinde iki tane kütle kaybı yaşanmıştır. Birinci kütle kaybı 133 °C'den 298 °C'ye kadar %5'lik kütle kaybıdır ve terminal alken gruplarının kopmasıyla meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 374 °C'den 646 °C'ye kadar %41'lik kütle kaybıdır ve BODIPY'nin beta konumlarındaki karbonlara bağlı alkensiz benzen halkalarının kopmasıyla meydana gelmektedir. En şiddetli bozunma ise 448 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de *N,N*-dimetilamino-distiren-BODIPY molekülünün %52.83 kalıntısının bulunması bu bileşiğin oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. Çapraz bağlı polimerinin (**2p**) termogramı incelendiğinde ise bir tane kütle kaybı gözlenmiştir ve bozunma 190 °C'den 652 °C'ye kadardır ve %74'lük kütle kaybıdır. En şiddetli bozunma ise 326 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de %22.32 kalıntının bulunması monomere kıyasla polimerin kararsız bir yapı olduğunun göstergesidir.

N,N-Difenilamino-distiren-BODIPY bileşiğinin (**3m**) termogramı incelendiğinde iki tane kütle kaybı yaşanmıştır. Birinci kütle kaybı 127 °C'den 272 °C'ye kadar %4'lük kütle kaybıdır ve terminal alken gruplarının kopmasıyla meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 398 °C'den 629 °C'ye kadar %46'luk kütle kaybıdır ve BODIPY'nin beta konumlarındaki karbonlara bağlı alkensiz benzen halkalarının kopmasıyla meydana gelmektedir. En şiddetli bozunma ise 439 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de *N,N*-difenilamino-distiren-BODIPY molekülünün %47.78 kalıntısının bulunması bu bileşiğin oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. Çapraz bağlı polimerinin (**3p**) termogramı incelendiğinde ise bir tane kütle kaybı gözlenmiştir ve bozunma 194 °C'den 603 °C'ye kadardır ve %66'luk kütle kaybıdır. En şiddetli bozunma ise 437 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de %28.23 kalıntının bulunması monomere kıyasla polimerin kararsız bir yapı olduğunun göstergesidir.

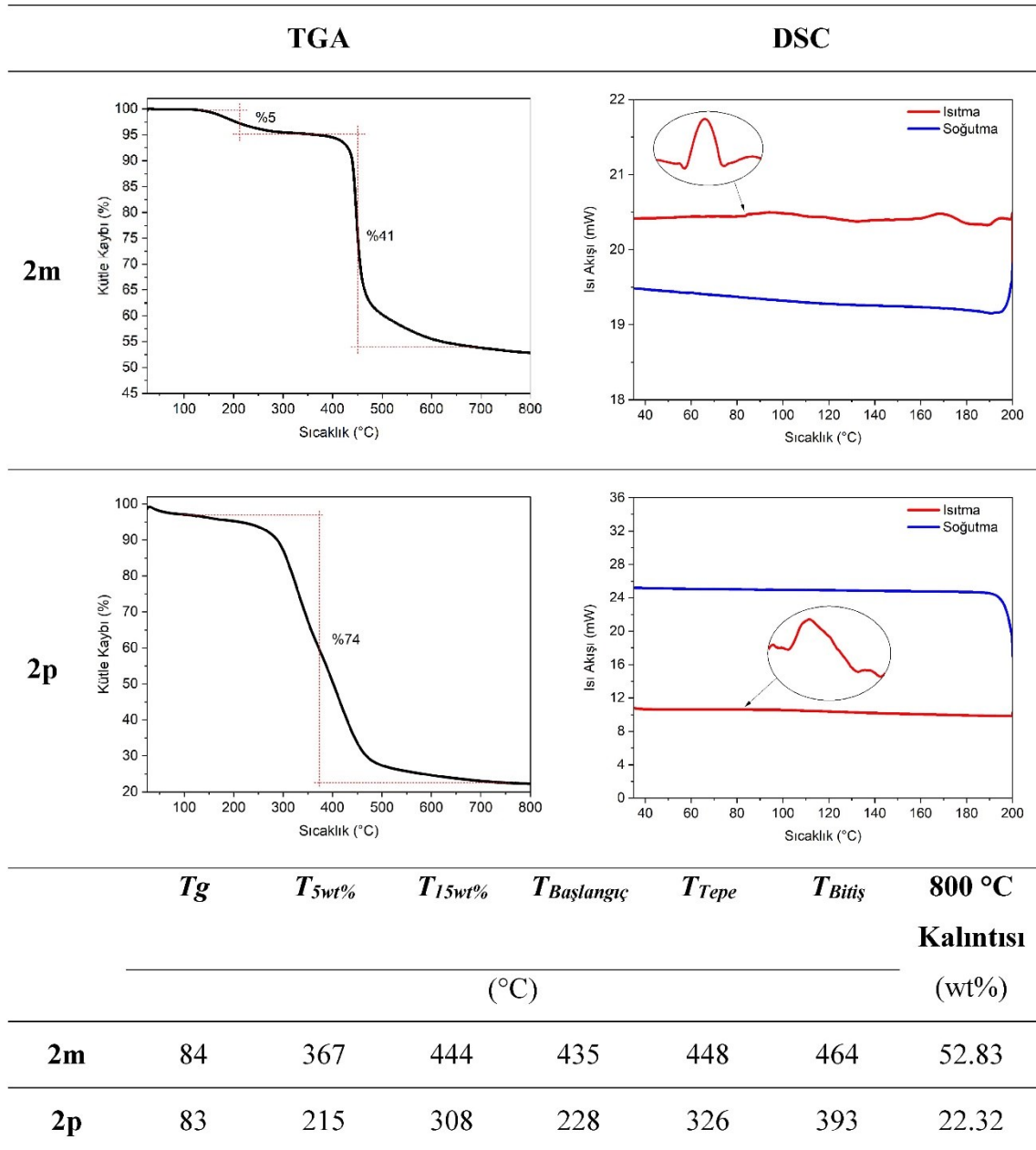
Karbazol-distiren-BODIPY bileşiğinin (**4m**) termogramı incelendiğinde iki tane kütle kaybı yaşanmış ve bozunma çok erken başlamıştır. Birinci kütle kaybı 61 °C'den 300 °C'ye kadar %24'lük kütle kaybıdır ve karbazol grubu ile terminal alken gruplarının kopmasıyla meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 370 °C'den 676 °C'ye kadar %32'luk kütle kaybıdır ve BODIPY'nin beta konumlarındaki karbonlara bağlı alkensiz benzen halkalarının kopmasıyla meydana gelmektedir. En şiddetli bozunma ise 451 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de Karbazol-distiren-BODIPY molekülünün %41.31 kalıntısının bulunması bu bileşiğin polimerlere göre kararlı bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir. Çapraz bağlı polimerinin (**4p**) termogramı incelendiğinde ise bir tane kütle kaybı gözlenmiştir ve bozunma hızlı şekilde başlayarak 198 °C'den 634 °C'ye kadardır ve %68'luk kütle kaybıdır. En şiddetli bozunma ise 441 °C'de gözlenmiştir. 800 °C'de %25.56 kalıntının bulunması monomere kıyasla polimerin kararsız bir yapı olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak 800°C'de monomerlerde ortalama %50 kalıntı varken, polimerlerde ortalama %25 kalıntı vardır. Bu durum polimerler toz halindeyken çapraz bağlayıcı dolayısıyla meydana gelen polimerlerin esnek yapısından kaynaklanmaktadır. Monomerler ise genellikle birbirine benzer termal davranışlar sergilemiş, mezo konumundan donör alt gruplarının ilave edilmesi termal kararlılığı büyük oranda değiştirmemiş fakat donör karbazol alt grubunun BODIPY ile konjuge halindeyken termal kararlılığı düşürdüğü gözlemlenmiştir.

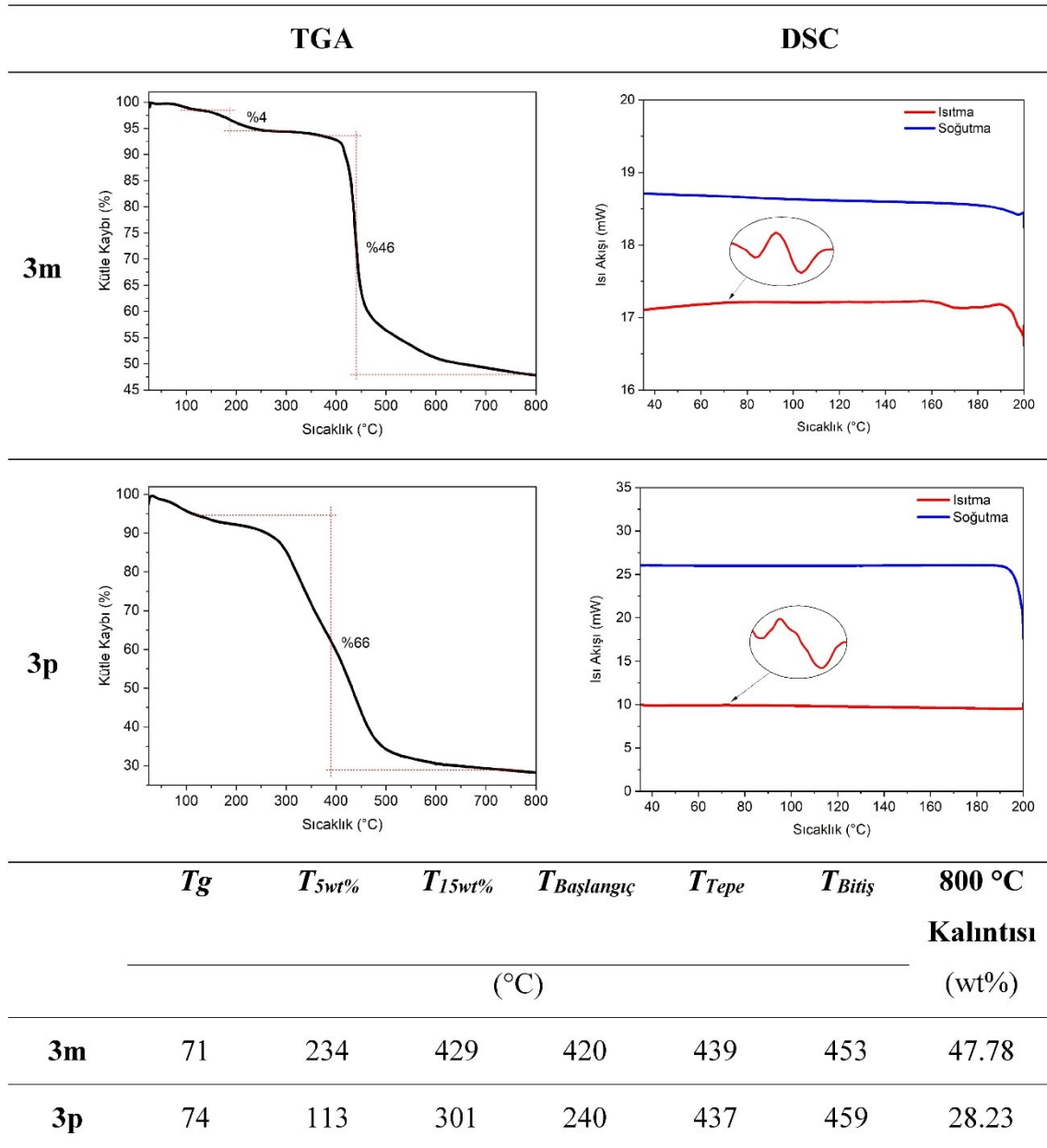
DSC spektrumları incelendiğinde hem monomerler (**1m-4m**) hem de polimerler (**1p-4p**) için camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 67-88 °C aralığındadır ve kristalin ve amorf malzemeler için hem ısıtmada hem de soğutmada herhangi bir kristalinite piki gözlemlenmemiştir.



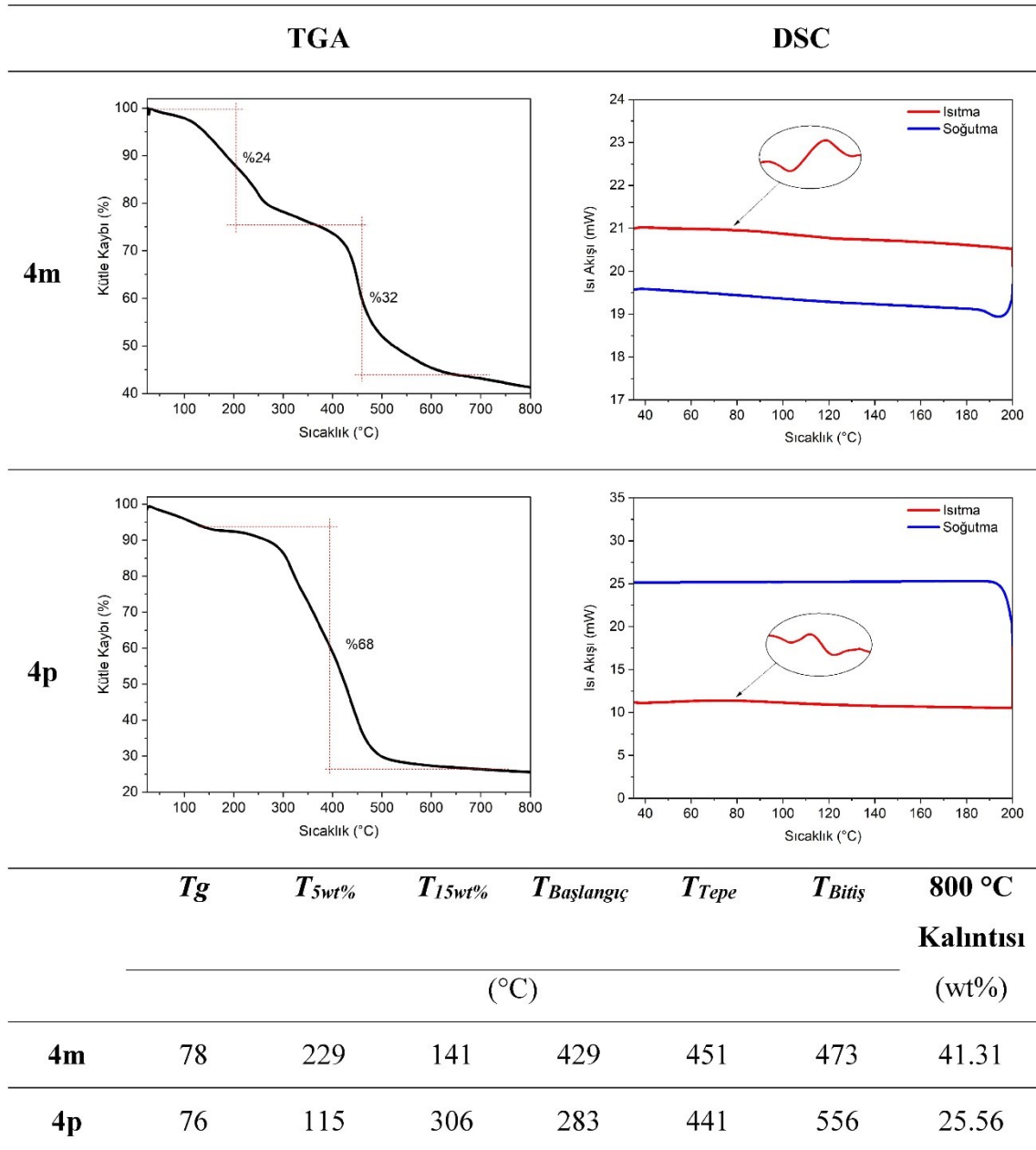
Şekil 3.87. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**1p**) termogravimetrik (TGA) ve ısıtmalı soğutmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.



Şekil 3.88. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve çapraz bağı polimerinin (**2p**) termogravimetrik (TGA) ve ısıtılmalı soğutılmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.



Şekil 3.89. Difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**3p**) termogravimetrik (TGA) ve ısıtılmalı soğutılmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.

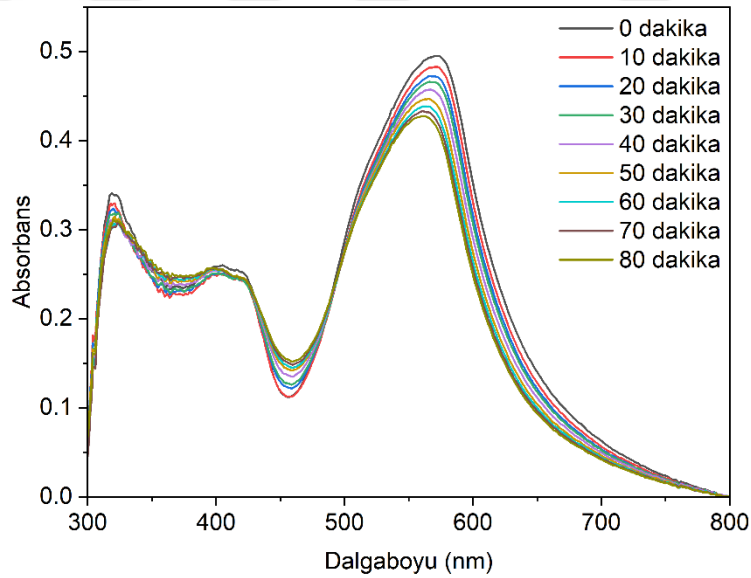


Şekil 3.90. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) ve çapraz bağlı polimerinin (**4p**) termogravimetrik (TGA) ve ısıtılmalı soğutılmalı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi.

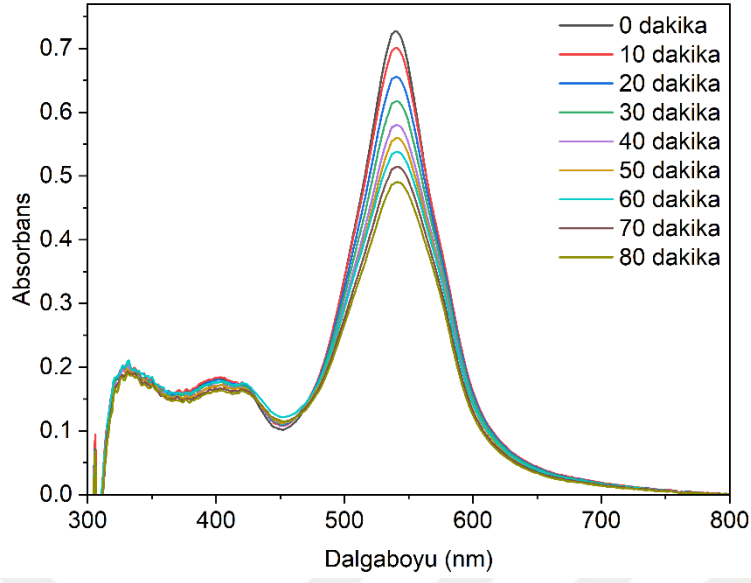
3.1.9. Fotobozunma çalışmaları

Fotobozunma, ışığın malzemeler üzerinde meydana getirdiği sürecin adıdır. Yüksek enerjili UV ışıklarının bağları parçalayıcı etkisi mevcuttur. Dış yüzeylerde kullanılacak yani güneş ışığına maruz kalacak malzemelerin fotobozunma verimini ve ışığa dayanımını önceden bilmek cihaz yapımı sürecinde oldukça faydalı olacaktır.

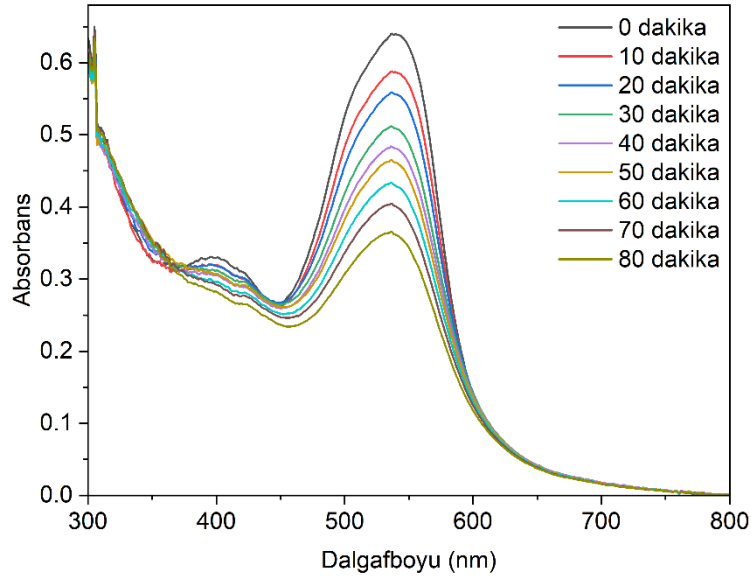
Stiren-BODIPY türevleri (**1m-4m**) ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) ince filmlerinin fotobozunma deneyleri yüzeyden 5 cm uzaklıkta 100W 365 nm ışık kullanılarak test edilmiştir. 80 dakika boyunca UV ışığa maruz bırakılan ince filmlerden stiren-BODIPY türevleri (**1m-4m**) çapraz bağlı türevlerine göre daha dayanıksız davranışlar sergilemiştir. Çapraz bağlı polimerler kararlı morfolojilerinden dolayı ışığa karşı daha dayanıklıdır. Fotobozunma değerleri monomer filmlerde **1m** için %13, **2m** için %43, **3m** için %46 ve **4m** için %91'dir. Çapraz bağlı polimer ince filmlerde **1p** için %33, **2p** için %9, **3p** için %29 ve **4p** için %22'dir. Çapraz bağlı polimer ince filmlerinin ışığa karşı dayanıklı olması, optik-elektronik cihazlarda yarı iletken olarak kullanımını cazip hale getirmekte, güneş paneli ve tabela uygulamalarında kullanılabilme fikrini desteklemektedir.



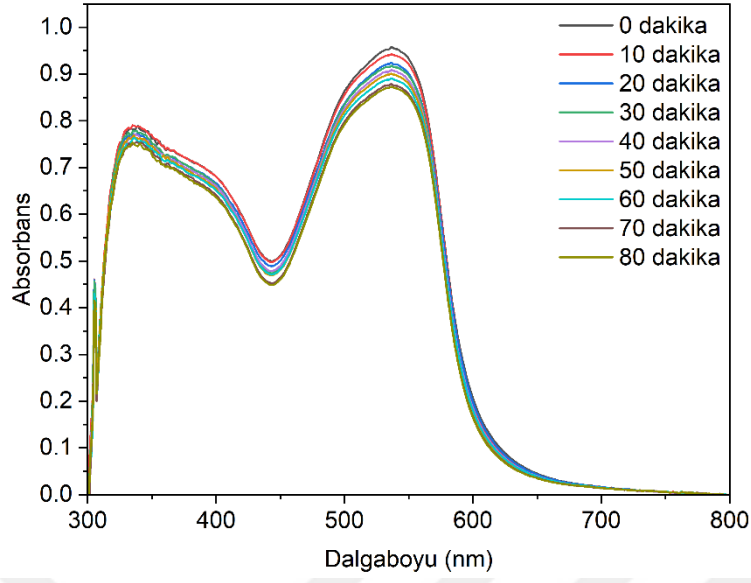
Şekil 3.91. Fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



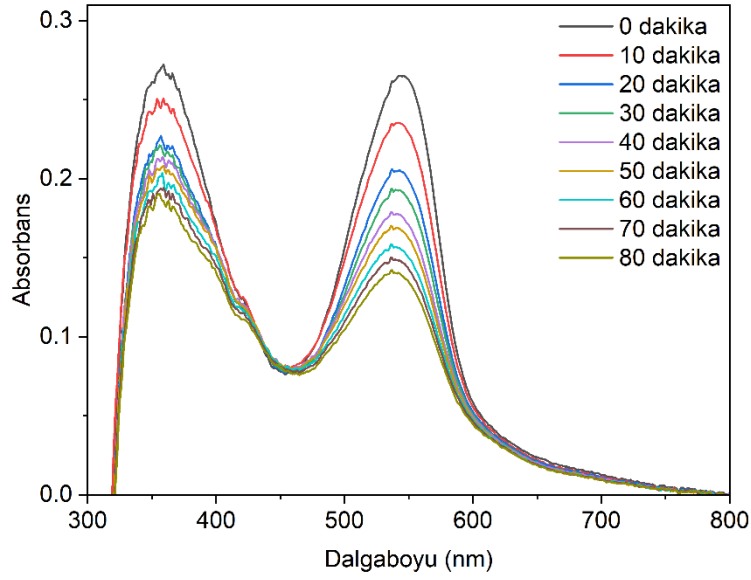
Şekil 3.92. Fenil-polimer-BODIPY (**1p**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



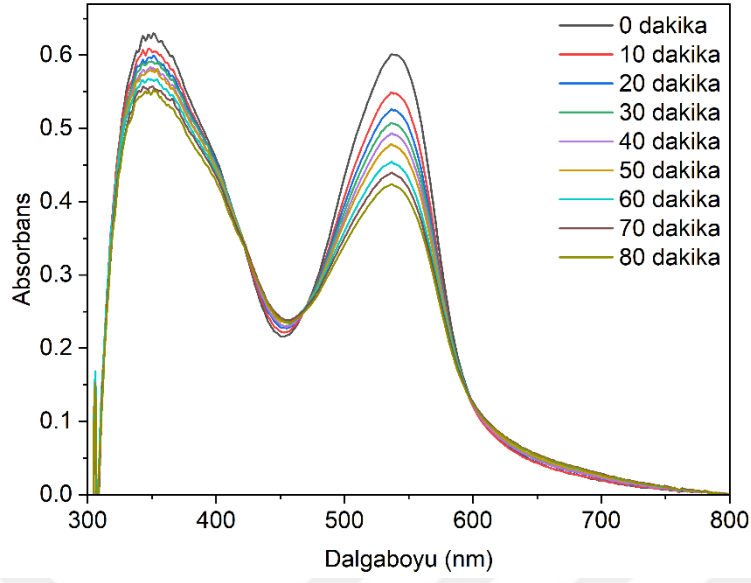
Şekil 3.93. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



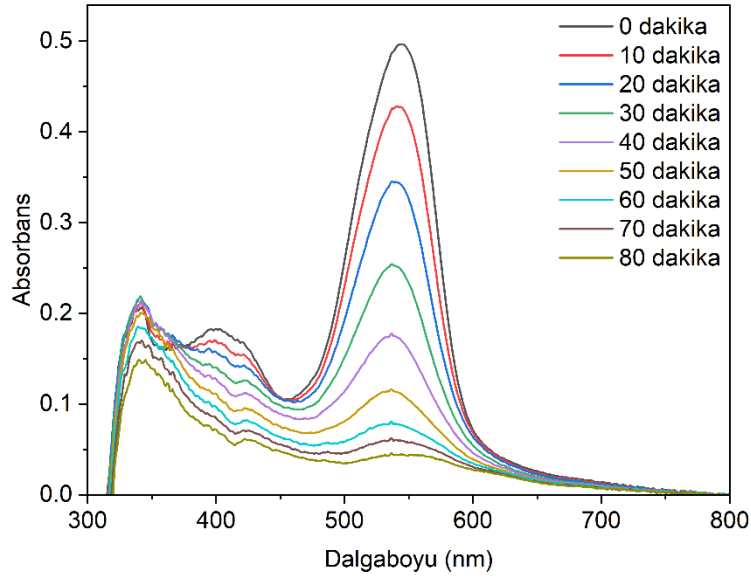
Şekil 3.94. Dimetilamino-polimer-BODIPY (**2p**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



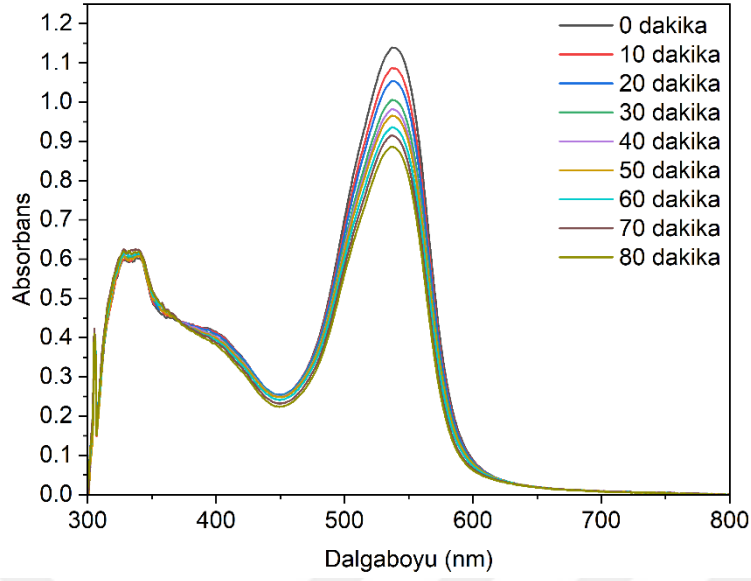
Şekil 3.95. Difenyilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



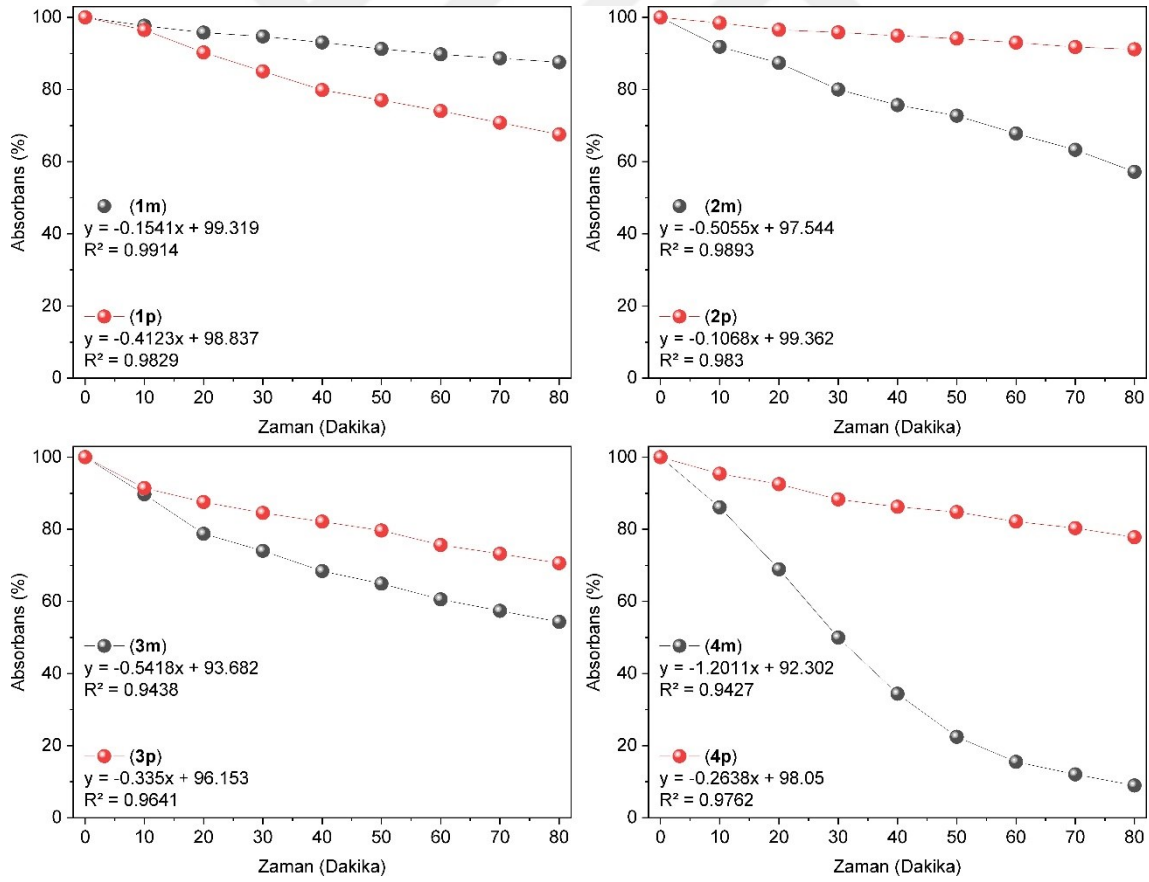
Şekil 3.96. Difenilamino-polimer-BODIPY (**3p**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



Şekil 3.97. Karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



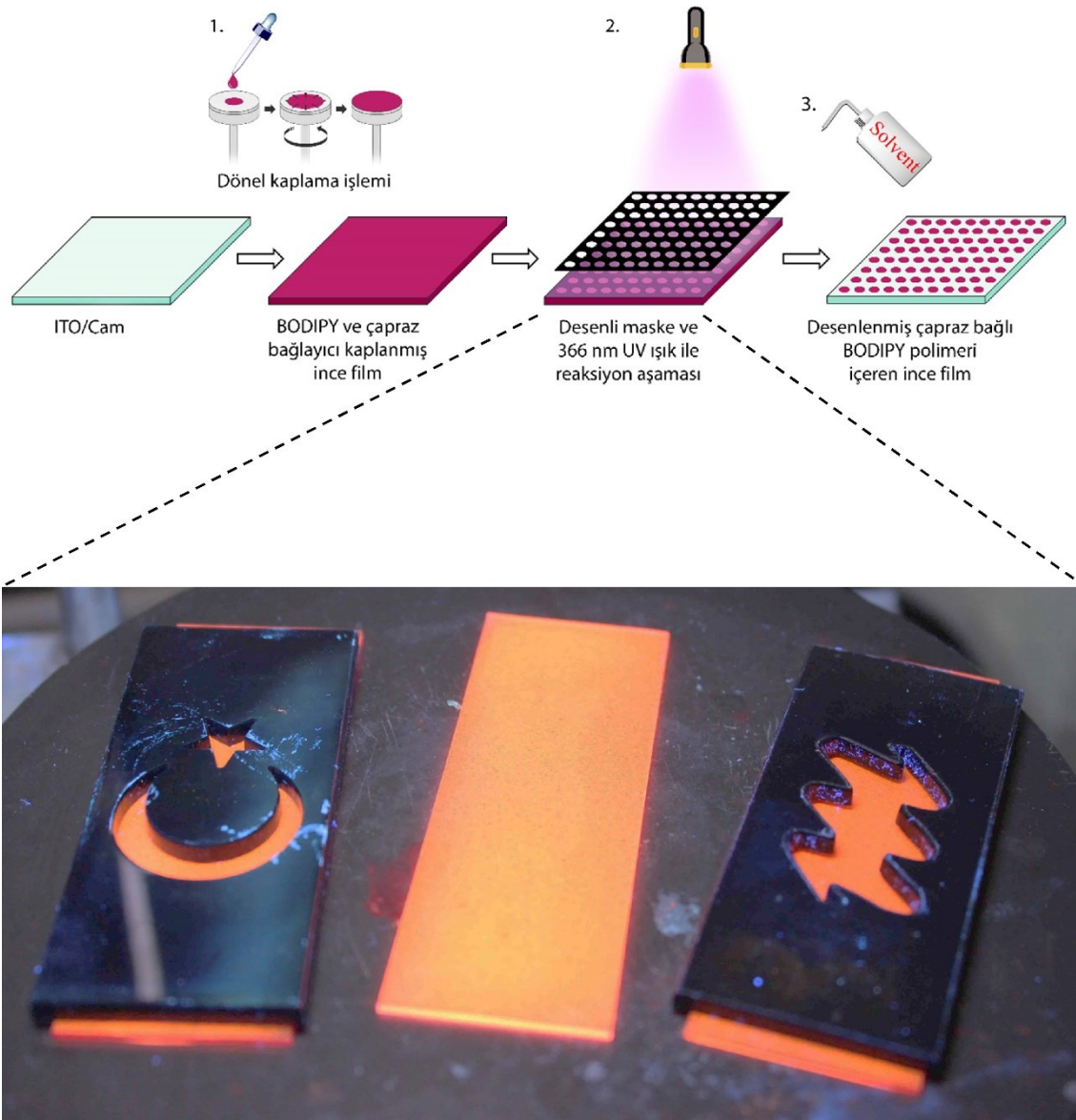
Şekil 3.98. Karbazol-polimer-BODIPY (**4p**) bileşiğinin 366 nm 100W UV ışık altındaki fotobozunması.



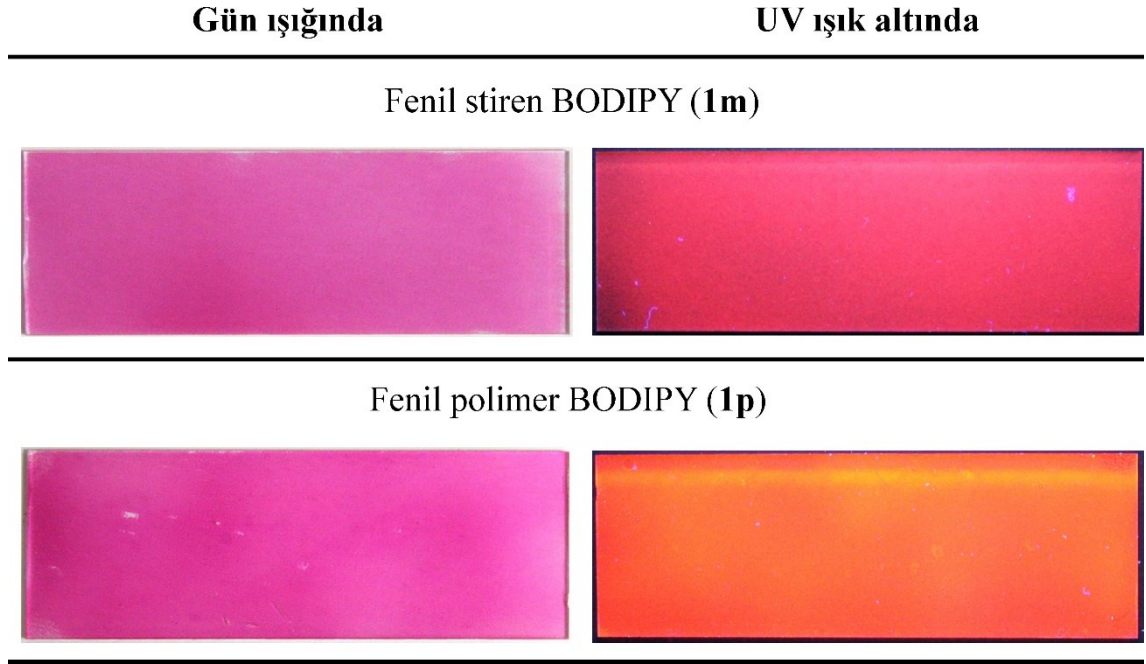
Şekil 3.99. Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin ve çapraz bağlı polimerlerinin (**1p-4p**) 100W UV ışık altındaki fotobozunma eğim grafiği.

3.1.10. Fotodesenleme çalışmaları

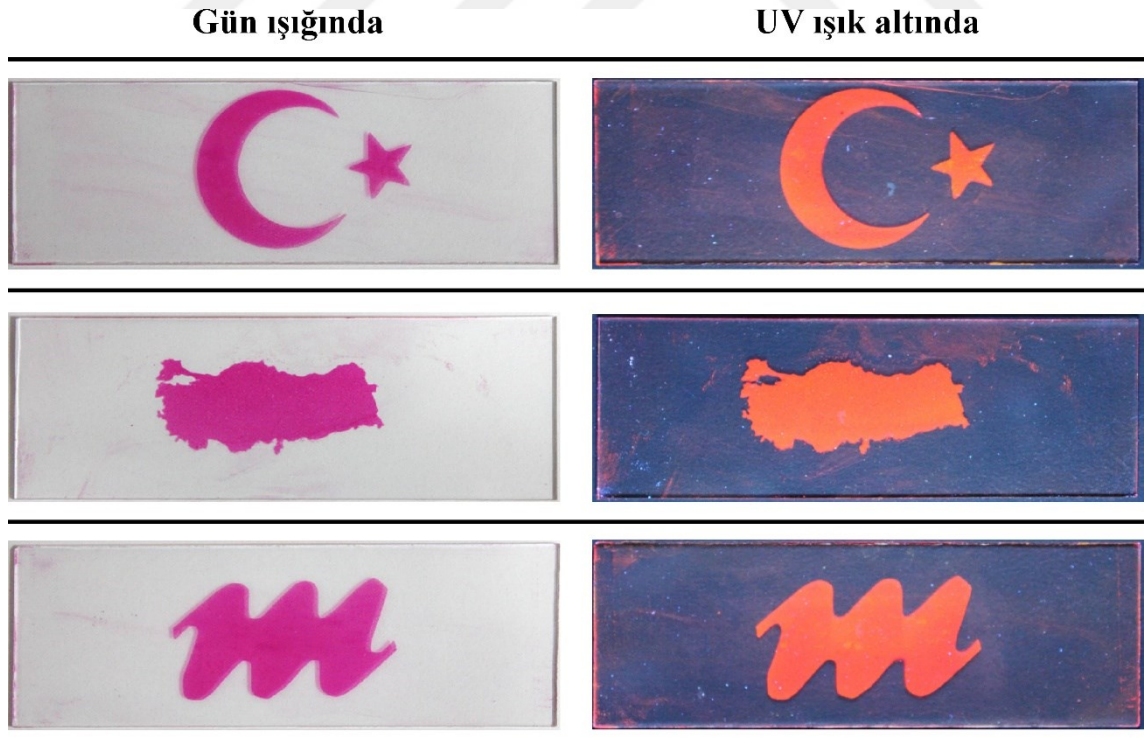
Stiren-BODIPY türevlerinin (1m-4m) çapraz bağlı polimerlerinin fotodesenleme çalışmaları cam yüzeyde gerçekleştirilmiştir. Kloroform içerisinde çözünmüş olan çapraz bağlayıcı ve stiren-BODIPY karışımı dönel kaplama metoduyla cam yüzeye kaplandı. Daha sonra cam filmin üzerine desenli maske yerleştirildi ve 366 nm UV ışığa maruz bırakıldı. UV ışık gören kısımlarda tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleşti ve maskedeki desen cam yüzeydeki polimerleşme dolayısıyla çözünmez bir halde kaldı. Daha sonra polimerleşmeyen kısımlardan arınmak için cam yüzey kloroform ile yıkandı (Şekil 3.100).



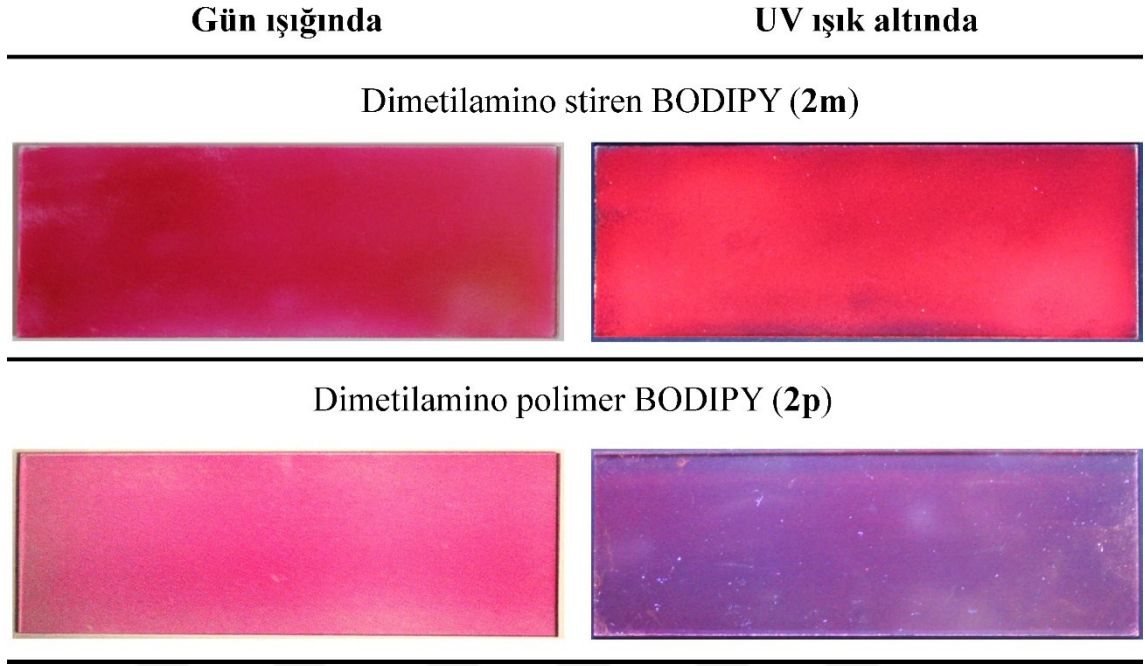
Şekil 3.100. Fotodesenleme işlemi ile cam yüzeyde polimerleştirilme süreci.



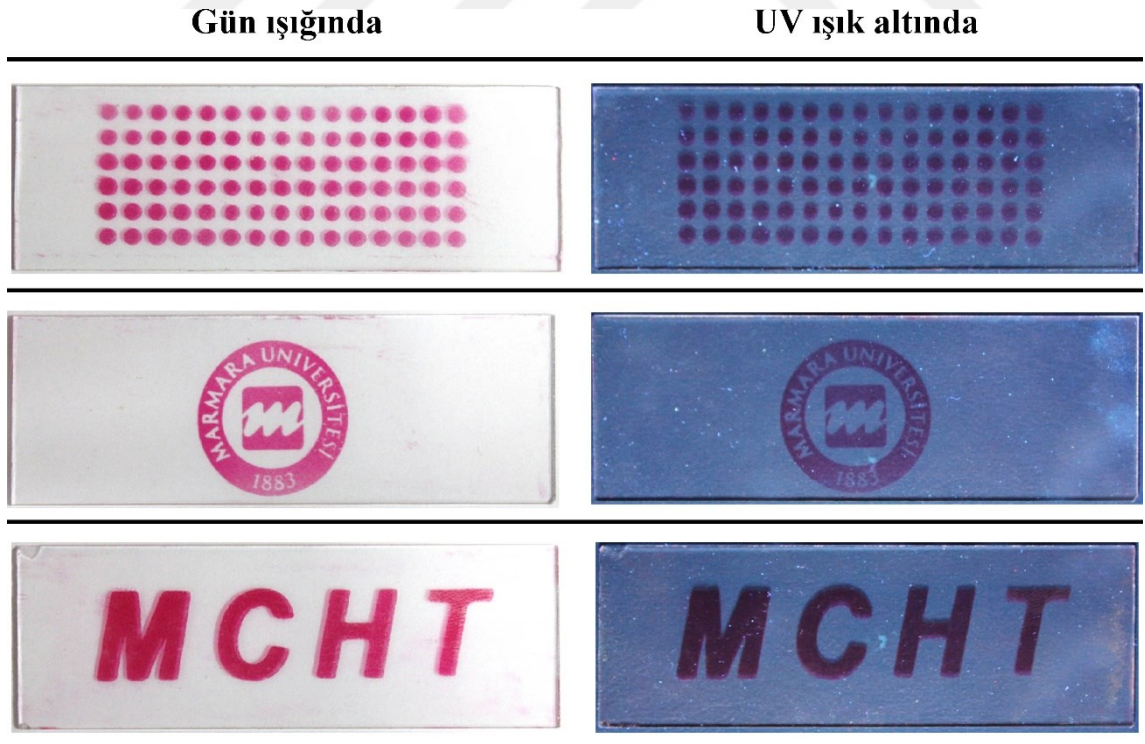
Şekil 3.101. Fenil-distiren-BODIPY (1m) ve çapraz bağlı polimerinin (1p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri.



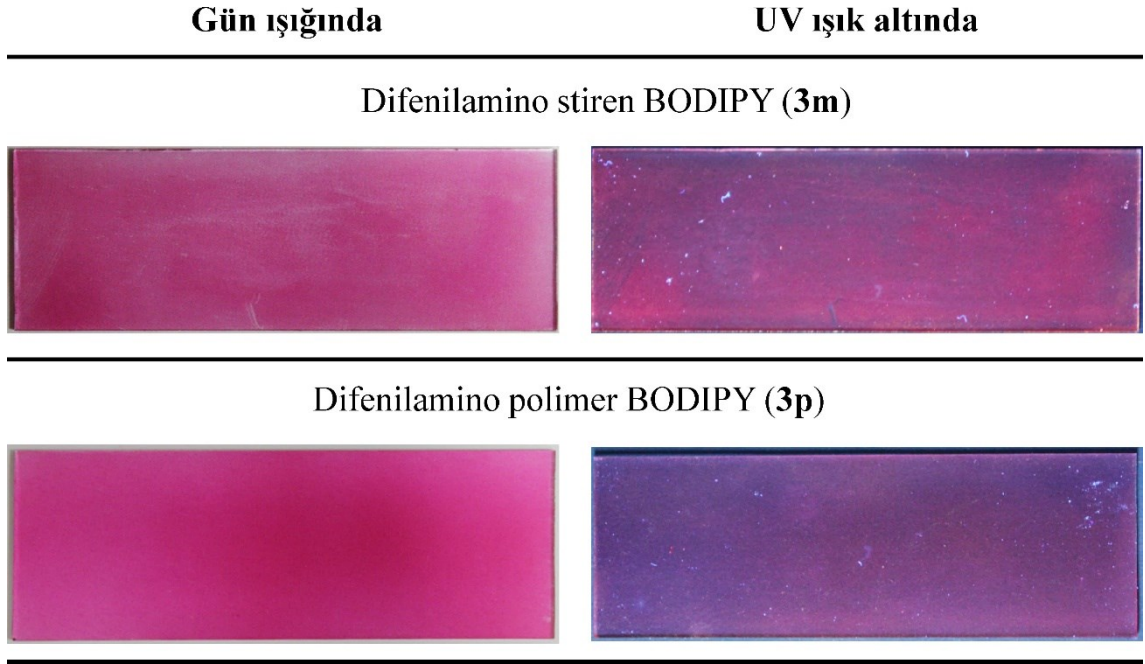
Şekil 3.102. Fenil-polimer-BODIPY (1p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri.



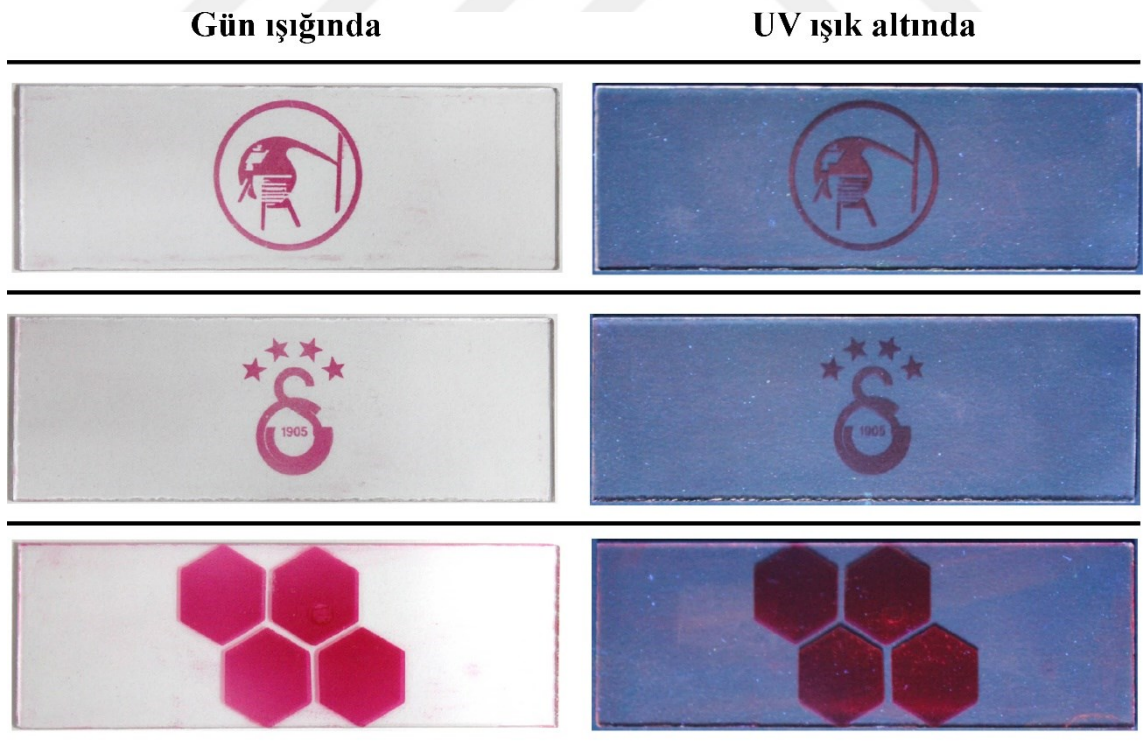
Şekil 3.103. Dimetilamino-distiren-BODIPY (2m) ve çapraz bağlı polimerinin (2p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri.



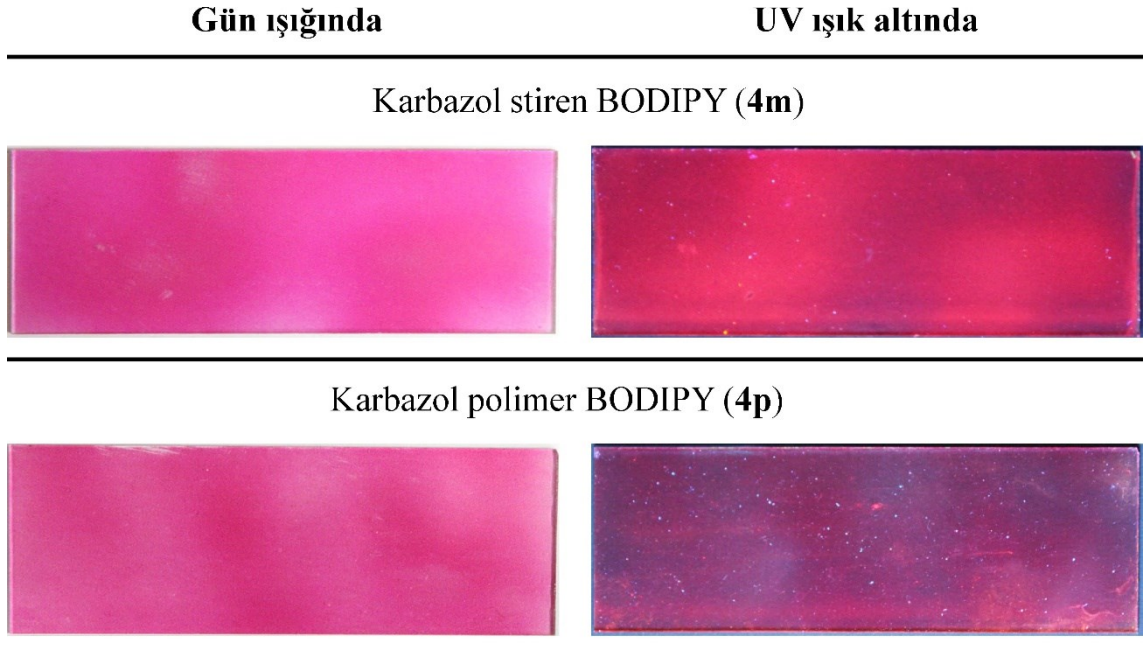
Şekil 3.104. Dimetilamino-polimer-BODIPY (2p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri.



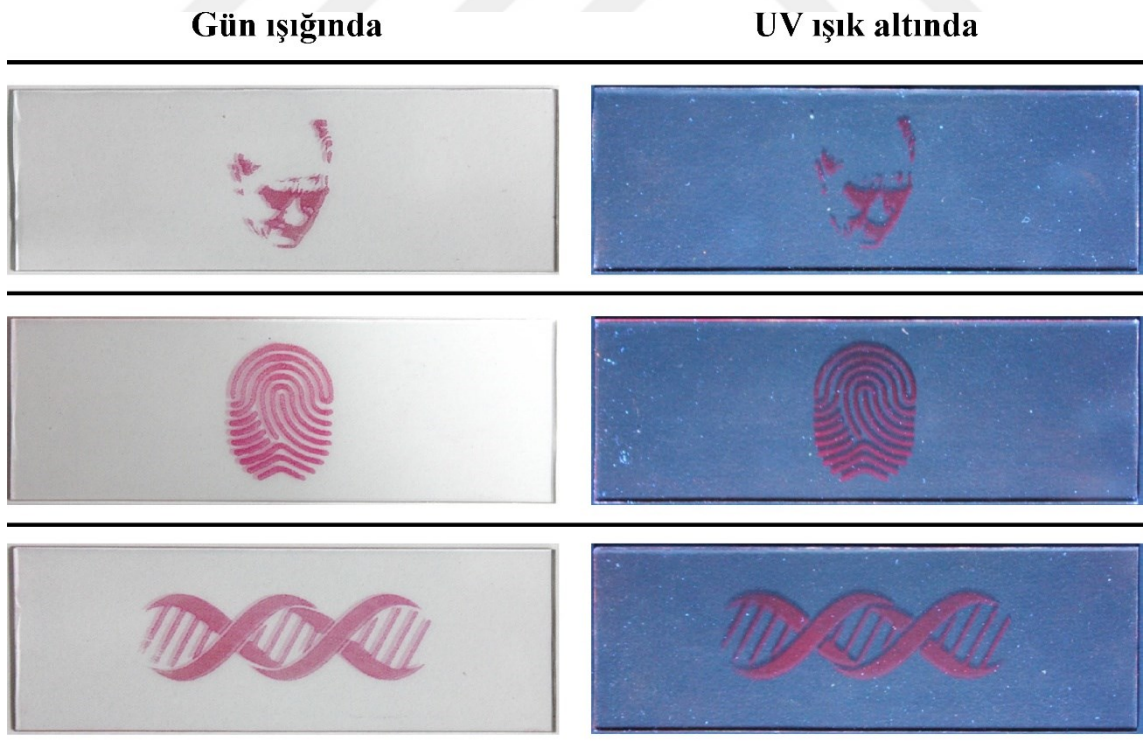
Şekil 3.105. Difenilamino-distiren-BODIPY (3m) ve çapraz bağlı polimerinin (3p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri.



Şekil 3.106. Difenilamino-polimer-BODIPY (3p) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri.



Şekil 3.107. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) ve çapraz bağlı polimerinin (4p) 366 nm UV ışık altındaki ve gün ışığındaki ince film görüntüleri.



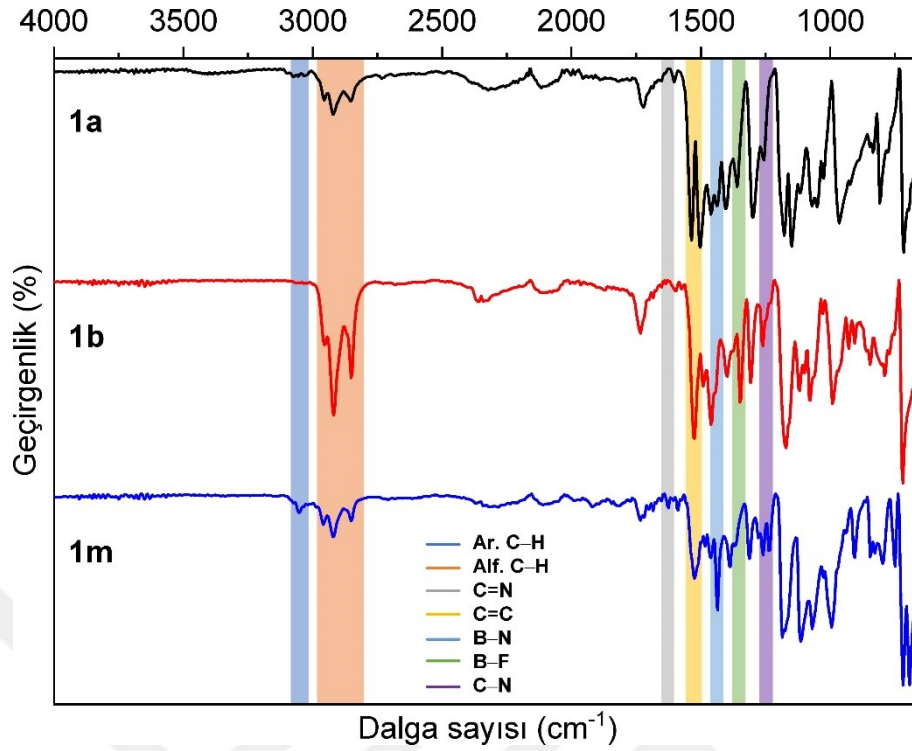
Şekil 3.108. Karbazol-distiren-BODIPY (4m) bileşiğinin UV ışık altında maske kullanılarak elde edilen desenli filmleri.

Fenil-distiren-BODIPY bileşiginden (**1m**) florofor bir çapraz bağı BODIPY polimeri (**1p**) elde edilmiştir. BODIPY bileşiginin mezo konumuna donör gruplar ilave edilmesiyle, enerji transferi sebebiyle floresans sönümlenmesi meydana gelmiştir. Elde edilen polimerlerde ise emisyonu hafif olan monomerlerin (**2m**, **3m** ve **4m**) çapraz bağı polimerlerinin (**2p**, **3p** ve **4p**) emisyonu tamamen sönümlenmiştir. Fotodesenleme sürecinde kullanılan maskelerin desenleri, tüm stiren-BODIPY bileşiklerinin polimerleşme süreçlerinde en ince ayrıntısına kadar cam yüzeyde elde edilmiştir.

3.2. Tartışma

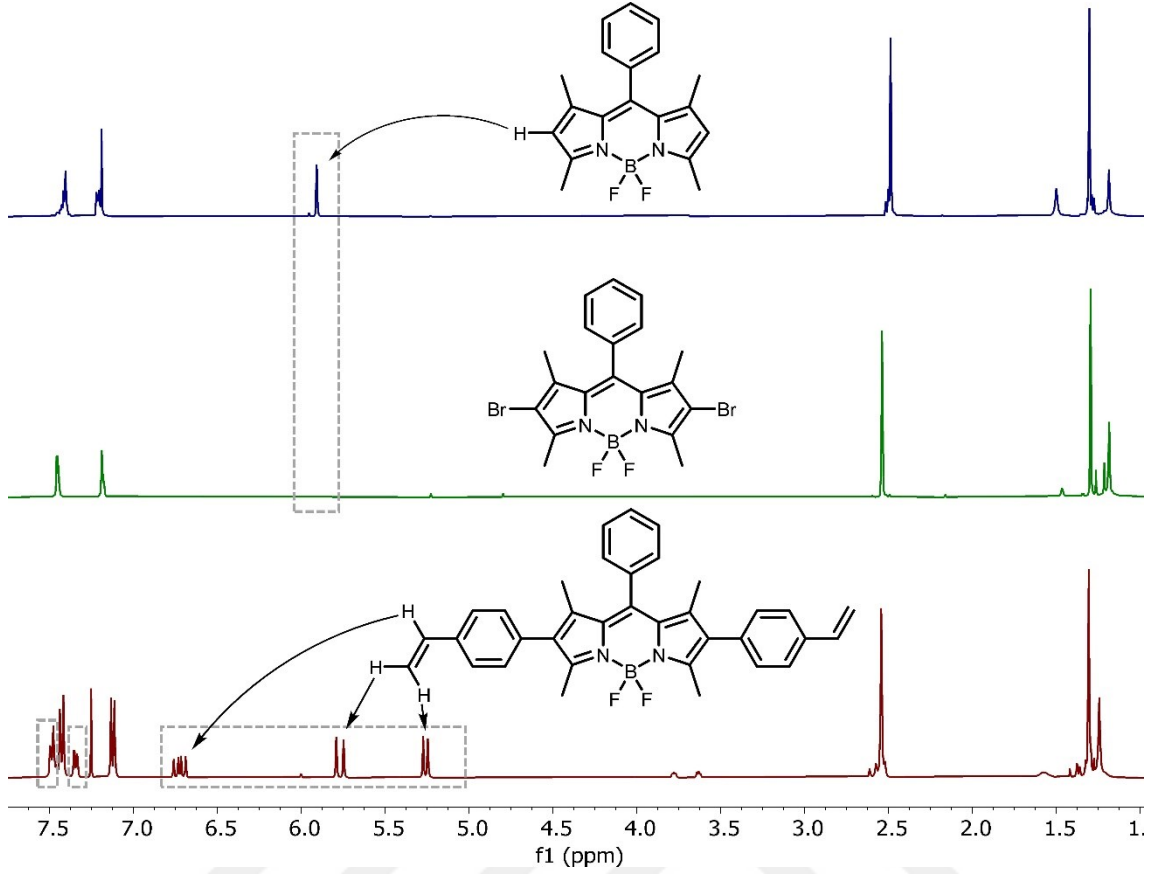
Bu tez çalışmasında, dört adet mezo konumdan fenil, 4-(*N,N*-dimetilamino)fenil, 4-(*N,N*-difenilamino)fenil ve 4-(karbazol)fenil subgrupları içeren BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir. Allilik bromlama reaksiyonu ile *N*-bromosüksinimid kullanılarak bu bileşikler beta konumlarından bromlanmıştır. Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonu ile 4-vinilfenilboronik asit kullanılarak dibromo-BODIPY bileşiklerinden özgün distiren-BODIPY bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları FT-IR, UV-görünür, fotolüminesans, ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹¹B-NMR, tek kristal X-Ray kırınımı, TGA, DSC ve HRMS/MALDI-TOF kütle spektrometrisi gibi analiz metotları kullanılarak aydınlatılmıştır.

BODIPY bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında başlangıç, bromlu ve stiren BODIPY türevlerinde 3501-3026 cm⁻¹'de aromatik C-H, 2956-2846 cm⁻¹'de alifatik C-H, 1635-1592 cm⁻¹'de C=N, 1465-1450 cm⁻¹'de B-N, 1374-1345 cm⁻¹'de B-F ve 1276-1228 cm⁻¹'de C-N pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.109. Fenil-BODIPY türevlerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik piklerinin kıyası.

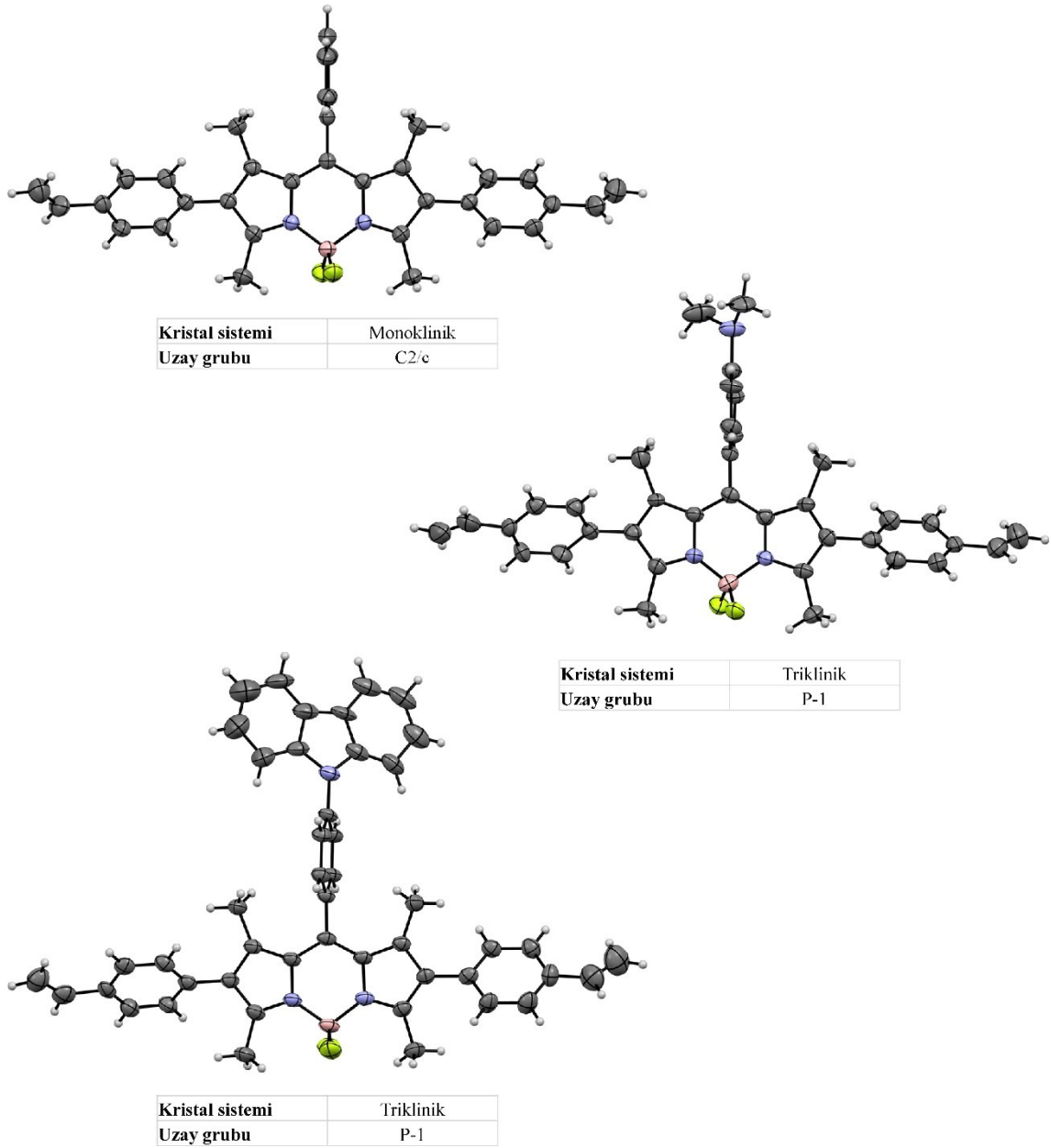
NMR spektrumunda beta (2. ve 6.) konumundaki protonlar yaklaşık 5.58 ppm civarlarında sinyal vermektedir. 1, 3, 5 ve 7. pozisyonundaki pirol metilleri 2.50 ve 1.30 ppm civarlarında 6 protonluk iki adet singlet pik vermektedir. BODIPY'ler beta konumlarından bromlandığında 5.58 ppm civarındaki sinyal kaybolmaktadır. Dibromo-BODIPY bileşiklerine paladyum katalizli Suzuki-Miyaura reaksiyonu ile stiren grubu ilave edildiğinde vinil grubunun terminal protonları için 5.70 ve 5.20 ppm civarlarında iki adet dublet sinyal gözlenmiştir. Vinil grubunun diğer iki protonları için 6.60 ppm civarlarında dubletin dubleti pik gözlenmiştir. Orijinal bileşikler için ^1H -NMR analizleri, ^{13}C -NMR, ^{11}B -NMR ve ^{19}F -NMR analizleri ile desteklenmiş, entegrasyonlar ve sinyaller BODIPY yapıları ile uyum içerisindedir.



Şekil 3.110. Fenil-BODIPY (**1a**, **1b** ve **1m**) bileşiklerinin süstitüente göre ^1H -NMR sinyallerinin değışimi.

MALDI-TOF kütle spektrumlarında distiren-BODIPY bileşiklerinin iyonlaşması, $[\text{M}]^+$ veya $[\text{M-F}]^+$ şeklinde ve iyon/yük dengesi tam olarak uyuşmaktadır.

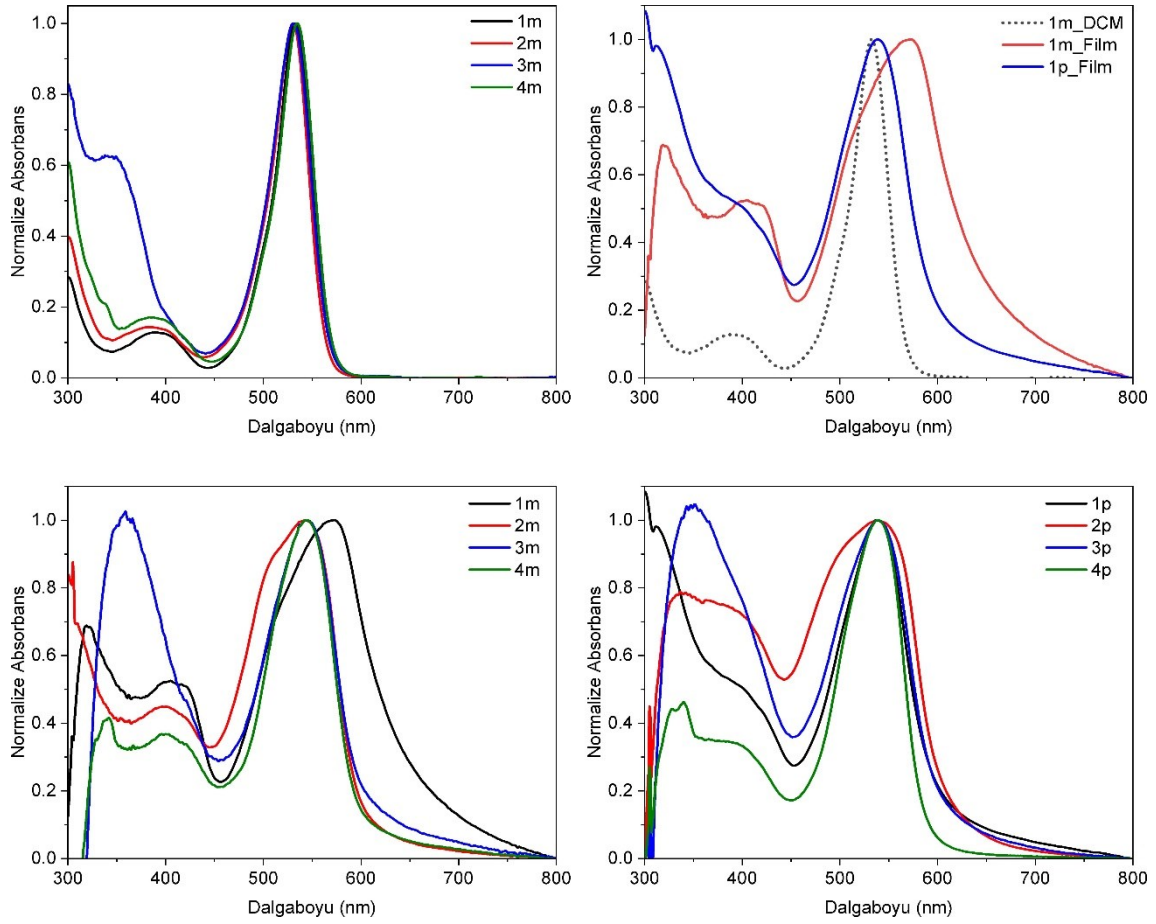
Distiren-BODIPY bileşiklerinin moleküler yapısı, monoklinik kristal sistemi C2/c uzay grubunda kristallenen fenil-distiren-BODIPY (**1m**), triklinik kristal sistemi P-1 uzay grubunda kristallenen dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve triklinik kristal sistemi P-1 uzay grubunda kristallenen karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin tek kristal X-Ray analizleri ile desteklenmiş ve kesin olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 3.111. Tek kristal X-Işını kırınım analizi sonucu fenil-distiren-BODIPY (**1m**), dimetilamino-distiren-BODIPY (**1m**) ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşiklerinin üç boyutlu yapıları.

BODIPY monomerlerinin UV-Görünür spektrumlarında, başlangıç BODIPY'lerinin absorpsiyon tepe noktası 500 nm civarlarındadır. Mezo pozisyonundan yapıya donör grupların ilavesi absorpsiyonda büyük oranda bir kaymaya sebep olmamıştır. Başlangıç BODIPY'leri beta konumlarından bromlandığında absorpsiyonu yaklaşık 30 nm kırmızıya kaymıştır. Yapıya stiren gruplarının ilavesiyle elektron donör vinil grubundan

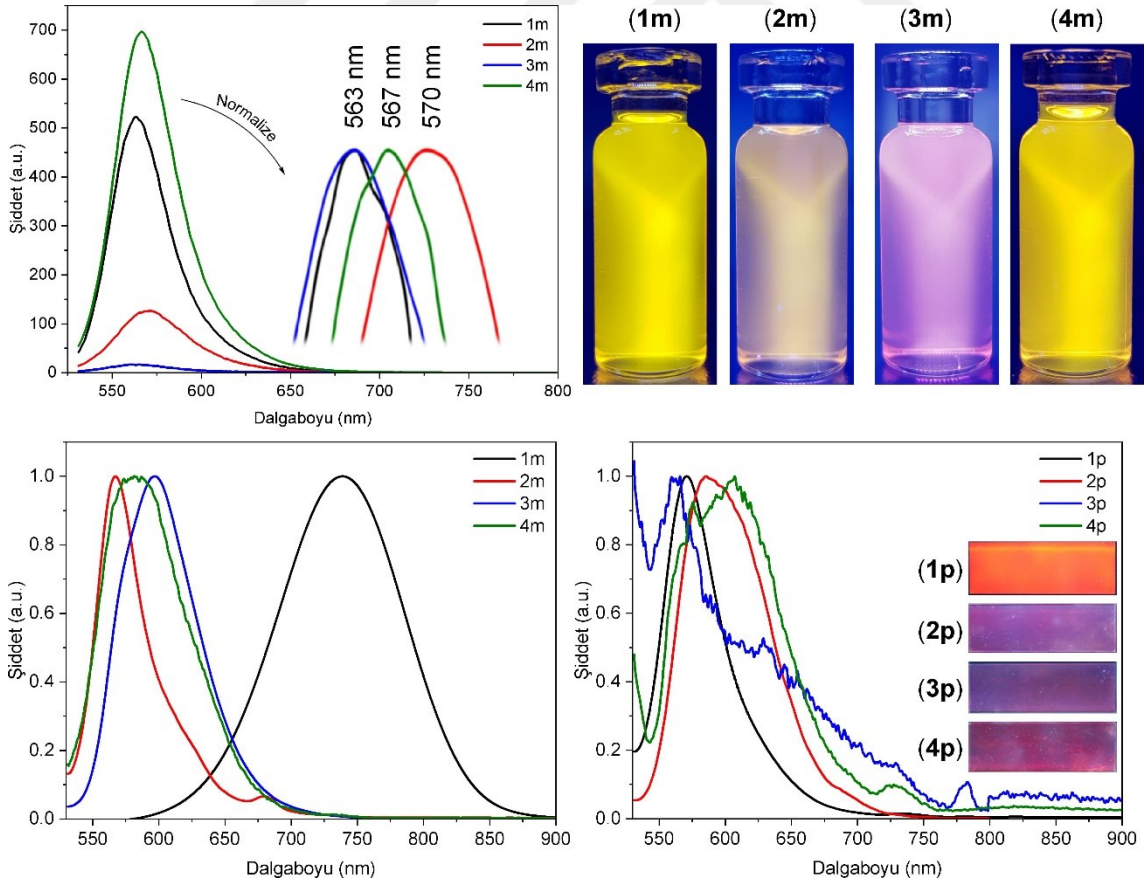
kaynaklı absorpsiyon yaklaşık 5 nm daha kırmızıya kaymıştır. Distiren-BODIPY bileşiklerinin çözeltideki ve ince filmdeki absorpsiyon spektrumları arasında agregasyondan ve moleküllerin katı faz diziliminden dolayı kırmızıya kaymalar görülmüştür. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin UV-Görünür spektrumlarında distiren-BODIPY monomerlerine göre tiyol grupları dolayısıyla maviye kaymalar gözlenmiştir. Polimerizasyon dolayısıyla cam yüzeyde hacimli polimer zincirleri oluşmuş ve bu durum absorpsiyon bantlarının genişlemesine sebep olmuştur.



Şekil 3.112. BODIPY bileşiklerinin UV-Görünür spektrumları.

BODIPY monomerlerinin floresans spektrumlarında, başlangıç bileşiklerinin emisyon tepe noktaları 510-515 nm aralığındadır. Dibromo-BODIPY bileşiklerinin emisyon tepe noktaları 540-545 nm aralığındadır ve ortalama 15-20 nm Stokes kayması gözlenmiştir. Distiren-BODIPY türevlerinde ise, emisyon tepe noktası 564-567 nm aralığındadır ve ortalama 30 nm Stokes kayması gözlenmiştir. Distiren-BODIPY bileşiklerinin ince film emisyonlarında, çözeltidekilerine kıyasla yine kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Fenil-

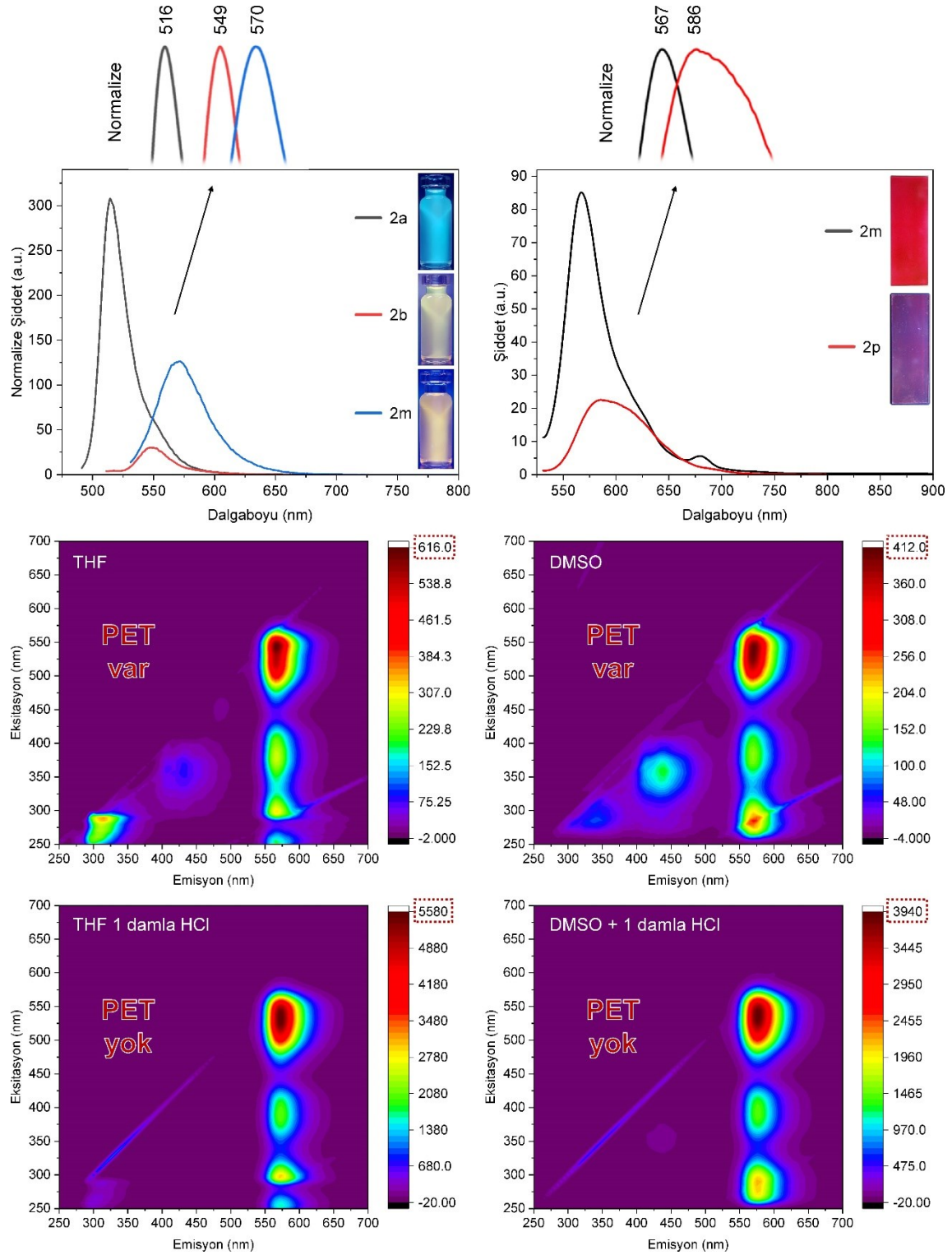
distiren-BODIPY bileşiğinde molekül diziliminden (domino tipi π - π istiflenme) kaynaklı mega Stokes kayması gözlenmiş, dimetilamino ve difenilamino grupları içeren distiren-BODIPY bileşiklerinde ise PET kaynaklı emisyon sönümlenmesi gözlenmiştir. Bu iki bileşik HCl ile titre edildiğinde PET kırılmış ve tekrar ışıma yapmışlardır. Bileşiklerin apolar solventlerde emisyonları daha şiddetli, polar solventlerde ise daha düşüktür. Aynı şekilde distiren-BODIPY bileşiklerinin floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri polar solventlerde düşük, apolar solventlerde yüksektir. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin floresans spektrumlarında ise fenil-BODIPY polimeri haricinde dimetilamino, difenilamino ve karbazol donör grupları taşıyan BODIPY polimerlerinde molekül içi enerji transferi (ICT) dolayısıyla emisyon sönümlenmesi gözlenmiştir. Dimetilamino ve difenilamino grupları içeren polimerlere kıyasla karbazol grubu içeren BODIPY polimeri nispeten emisyonla sahiptir ve tepe noktası 600 nm'dir. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinde ise tiyol-en klik reaksiyonundan sonra emisyon daha da şiddetlenmiştir. Fenil-BODIPY polimerinin emisyon tepe noktası, monomerinin aksine 575 nm'dir.



Şekil 3.113. BODIPY bileşiklerinin emisyon spektrumları.

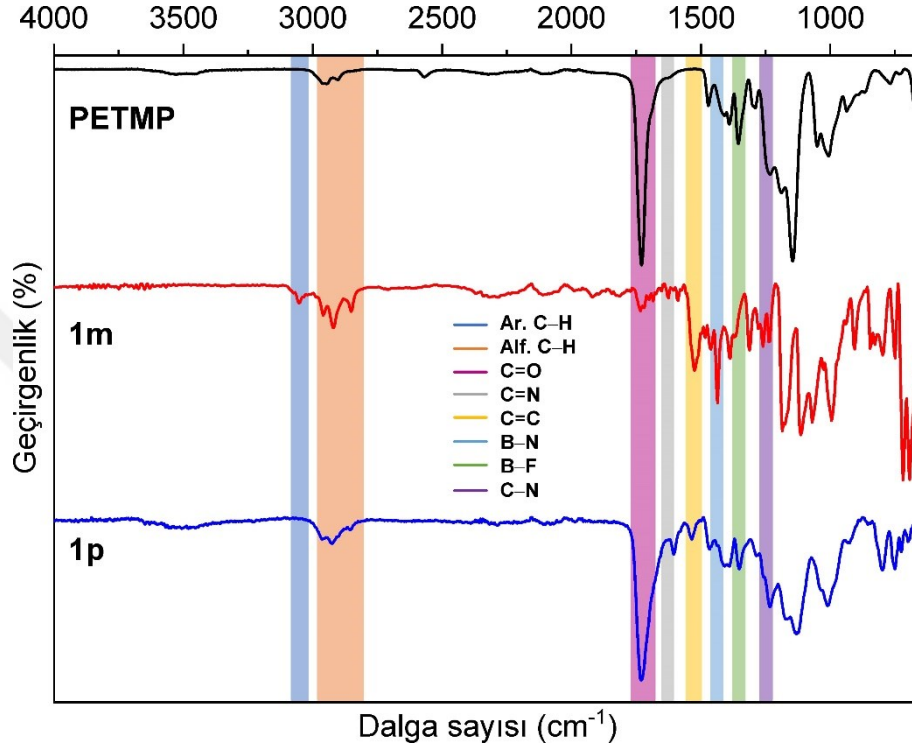
Tablo 7. BODIPY bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon tepe noktaları.

Bileşik	Tür	$\lambda_{\text{absorpsiyon}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{emisyon}} \text{ (nm)}$	Stokes kayması
(1a)	DCM	501	511	10
(1b)	DCM	528	542	14
(1m)	DCM	533	564	31
(1m)	İnce film	572	739	167
(1p)	İnce film	539	571	32
(2a)	DCM	501	516	15
(2b)	DCM	528	549	21
(2m)	DCM	530	570	40
(2m)	İnce film	544	567	23
(2p)	İnce film	537	586	49
(3a)	DCM	501	513	12
(3b)	DCM	528	544	16
(3m)	DCM	531	563	32
(3m)	İnce film	543	597	54
(3p)	İnce film	537	566	29
(4a)	DCM	502	513	11
(4b)	DCM	530	542	12
(4m)	DCM	535	567	32
(4m)	İnce film	545	581	36
(4p)	İnce film	540	607	67



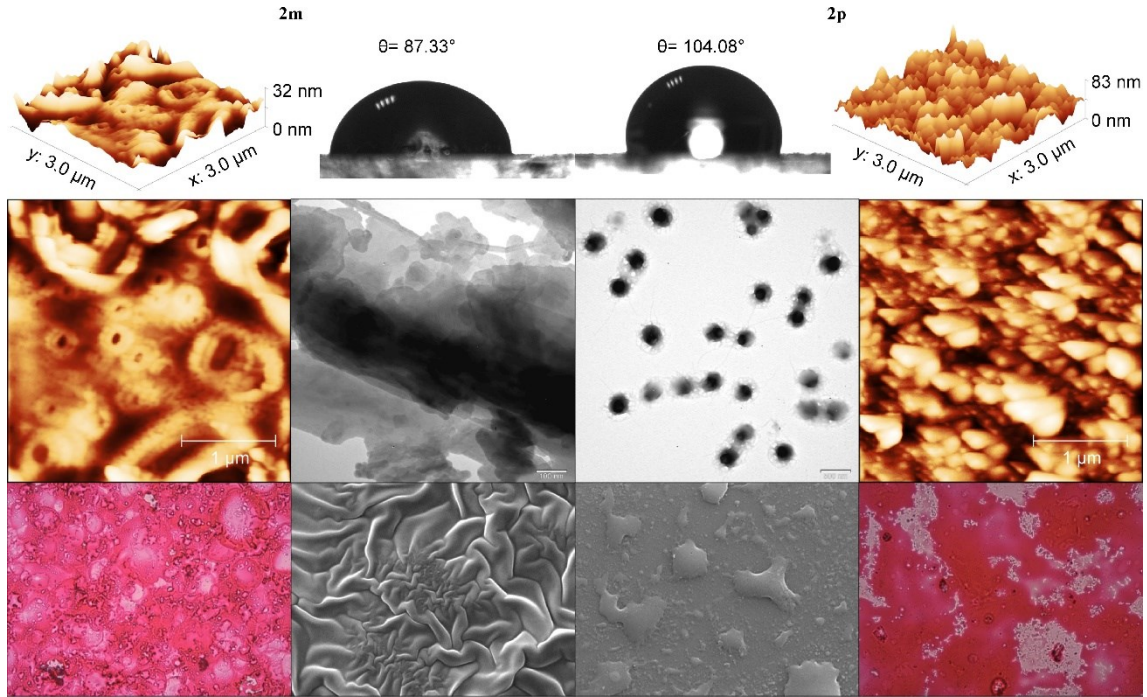
Şekil 3.114. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) bileşiğinin floresans emisyon ve 3D PET ölçümleri.

Yüzeyde tiyol-en klik reaksiyonu sonucu elde edilen polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan FT-IR analizinde monomer BODIPY bileşiklerine benzer şekilde aromatik C–H, alifatik C–H, C=N, C=C, B–N, B–F ve C–N pikleri gözlenmiş, ilaveten çapraz bağlayıcı üzerindeki C=O (karbonil) 1730 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Aynı zamanda PETMP çapraz bağlayıcısının 2568 cm⁻¹'deki –SH piki BODIPY polimerlerinde gözlenmemiştir.



Şekil 3.115. PETMP, fenil-distiren-BODIPY (**1m**) ve fenil-polimer-BODIPY (**1p**) bileşiklerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik piklerinin kıyası.

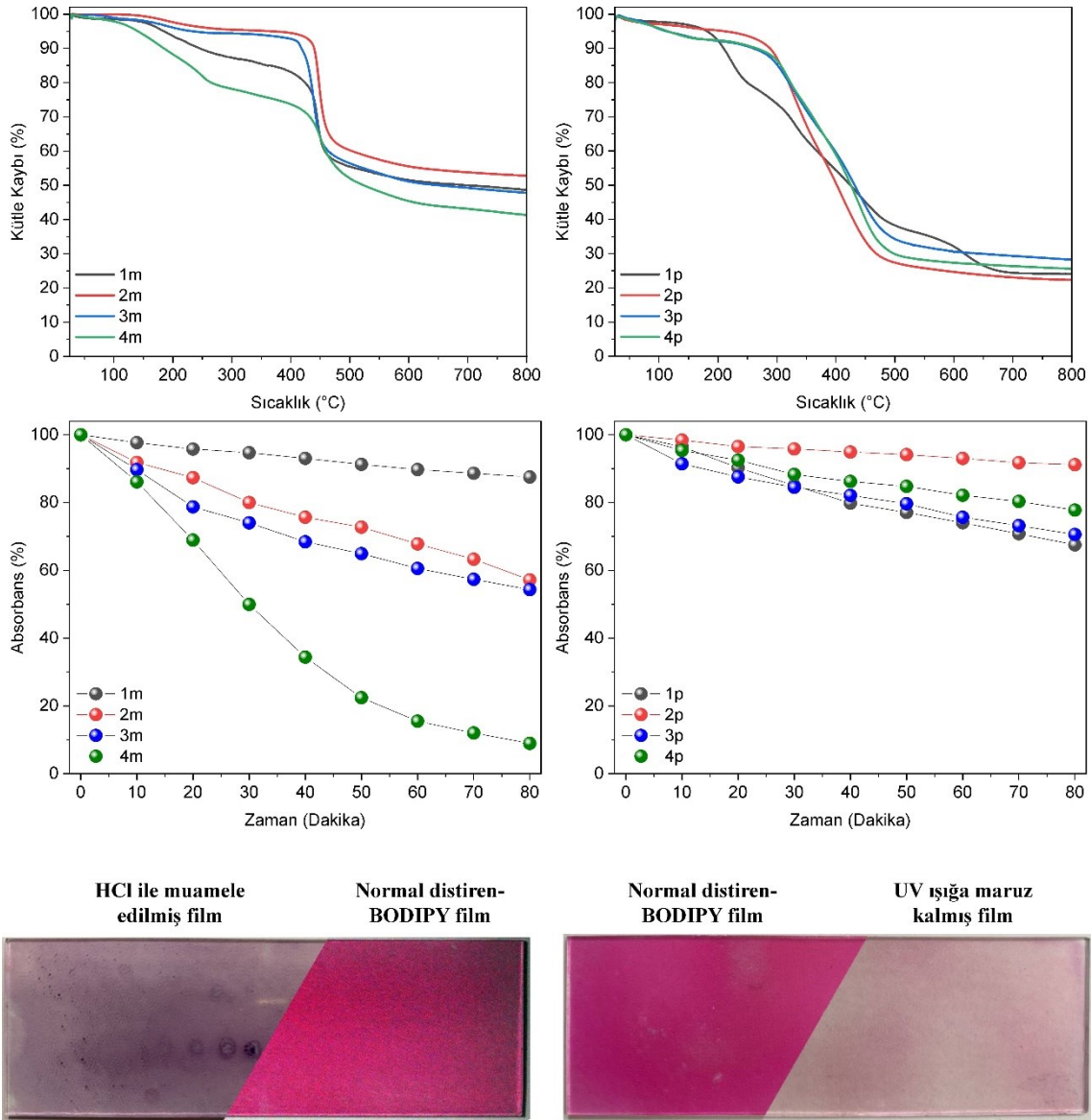
Toz XRD analizinde, distiren-BODIPY monomerlerinin kristalinite pikleri 5-30° (2θ) aralığında gözlenmiştir. Polimerleşmeden sonra amorf yapılar elde edilmiş ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin XRD spektrumlarında herhangi bir pik gözlenmemiştir. Polimerlerin karakterizasyonunda daha garanti bir yöntem olan XPS analizinde, azot (N1s), flor (F1s) ve bor (B1s) için monomer ve polimerlerde aynı pikler gözlenmiştir. Çapraz bağlı polimerlerin karbon (C1s) spektrumunda ekstra O–C=O (ester) piki gözlenirken distiren-BODIPY monomerlerinin spektrumunda gözlenmemiştir. Ayriyeten polimerlerin oksijen (O1s) ve kükürt (S2p) spektrumlarında piklerin gözlenmesi, polimerizasyonun sorunsuz gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.117. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**) ve dimetilamino-polimer-BODIPY (**2p**) bileşiklerinin yüzey analizlerinin (SEM, TEM, AMF, temas açısı, optik mikroskop) kıyaslaması.

Distiren-BODIPY bileşiklerinin termogravimetrik analizinde yapıların oldukça kararlı olduğu, 800 °C’de bile BODIPY’lerin ortalama %40 oranında sağlam kaldığı görülmektedir. Çapraz bağlı polimerlerde ise esnek zincirli çapraz bağlayıcı dolayısıyla yapıda kopmalar meydana gelmiş, oligomerler oluşmuş ve monomerlere kıyasla ısıya daha dayanıksız hale geldikleri görülmüştür.

Distiren-BODIPY bileşikleri, TGA analizinin aksine ışığa ve aside karşı oldukça hassastır. 80 dakikalık 100W 366 nm ışığa maruz kaldıklarında büyük oranda bozundukları görülmüştür. Monomerlerin aksine çapraz bağlı BODIPY polimerleri örgü ve poroz yapısı nedeniyle oldukça kararlı kalmış ve az bir miktarda bozunmaya uğramışlardır.

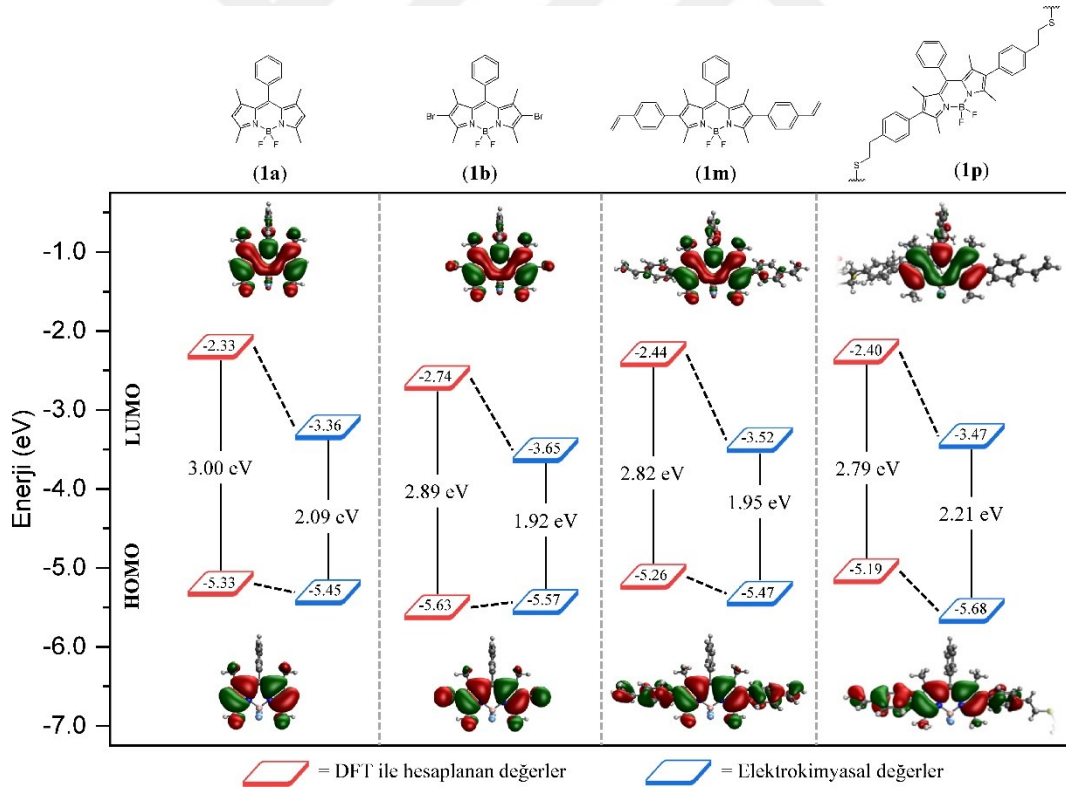


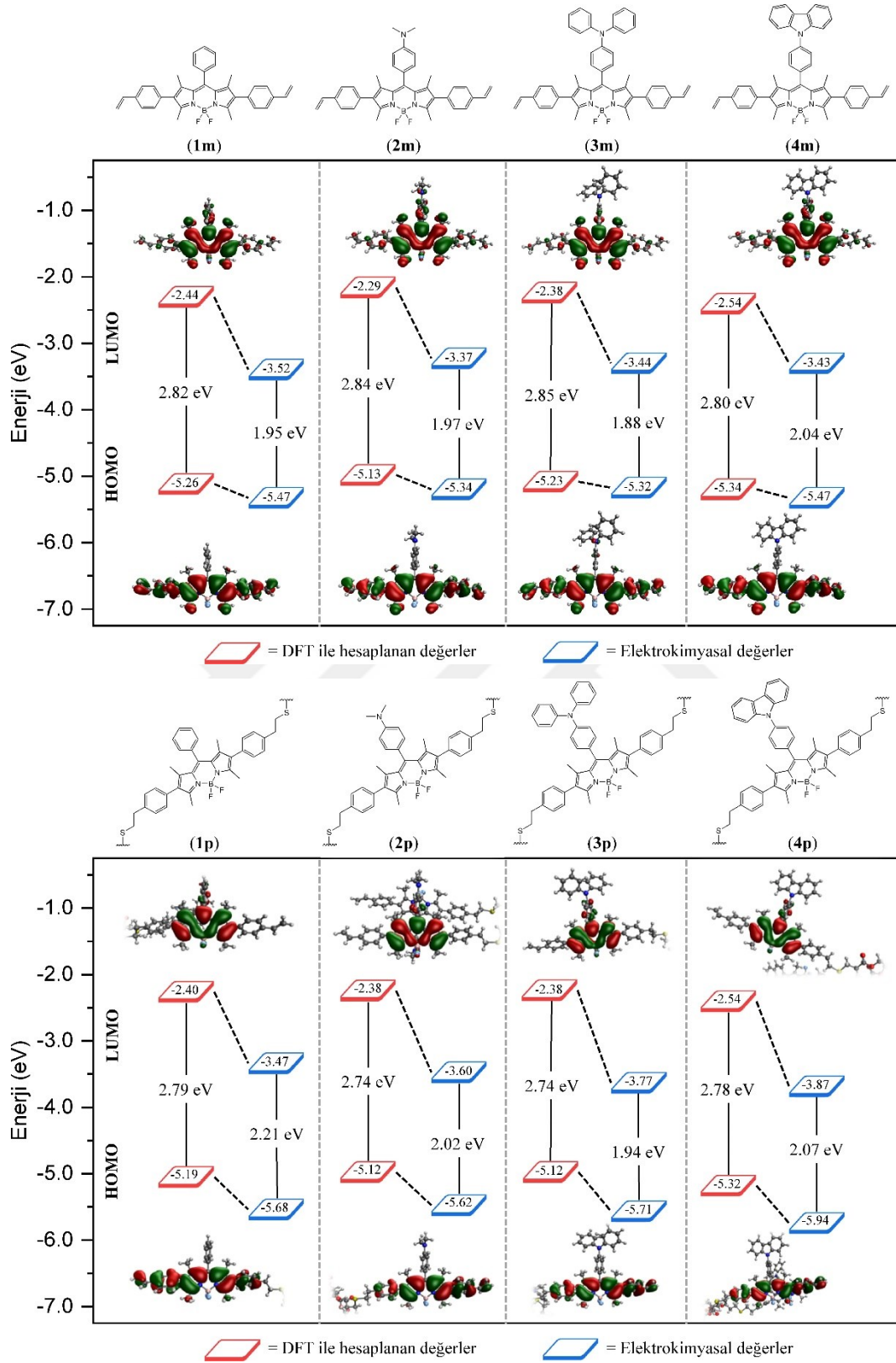
Şekil 3.118. Distiren-BODIPY bileşiklerinin termal (TGA), ışık (fotokararlılık) ve asit dayanıklılığı test sonuçları.

DFT analizinde distiren-BODIPY bileşiklerinin HOMO ve LUMO pozisyonu BODIPY çekirdeğidir fakat stiren grupları da orbitallere katkı sağlamaktadır. LUMO+1'de ise elektron bulutları sadece stiren grupları üzerinde konumlanmakta ve bipolar (simetrik) davranmaktadır. HOMO-1 elektronları, yalnızca fenil-distiren-BODIPY'de stiren grupları ve BODIPY merkezine konumlanırken, diğer BODIPY bileşiklerinde donör dimetilamino, difenilamino ve karbazol grupları üzerinde konumlanmaktadır. Böylece donörden akseptöre yük transferi söz konusu olmaktadır. Çapraz bağlı BODIPY polimerlerinde ise HOMO-1, HOMO, LUMO ve LUMO+1 temel enerji seviyelerinde

elektronlar BODIPY birimleri üzerinde konumlanmaktadır ve çapraz bağlayıcının orbitallere katkısı bulunmamaktadır. Böylece monomerlerin hem optik (absorpsiyon) hem de elektrokimyasal (HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve band boşluğu) özellikleri, çapraz balı polimerlerinde de benzer şekilde olmaktadır. Bu durum, optik-elektronik uygulamalarda kullanılabilir çözünmez yarı iletken malzemelerin özelliklerini istenen doğrultuda ayarlayabilme olanağı sunmaktadır.

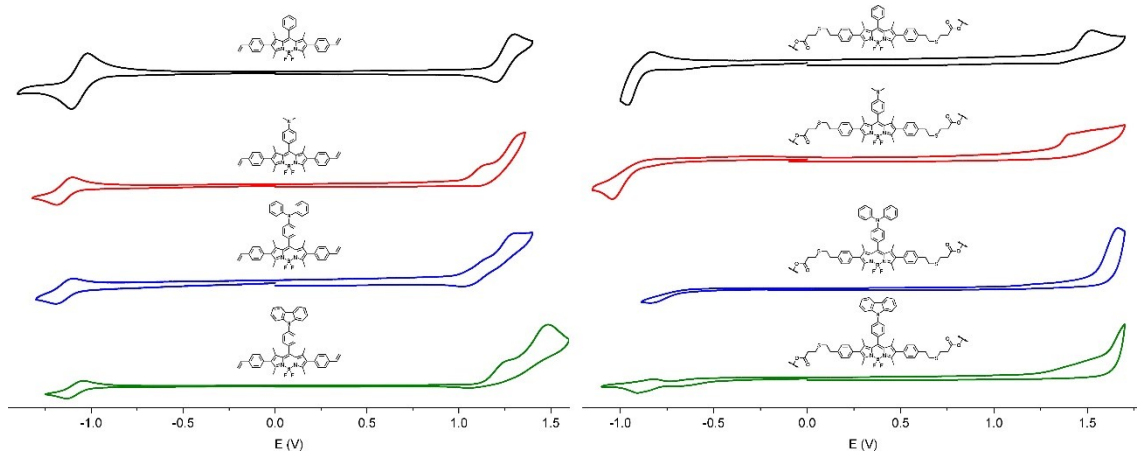
Fenil-BODIPY bileşiğinin 2.09 eV olan band boşluğu, dibromlu türevinde halojen etkisinden dolayı 1.92 eV'ye daralmıştır. Donör stiren grubu içeren BODIPY türevinde ise band boşluğu hafif artmıştır. Hem donör hem de akseptör etkisinde band boşluğu daralmıştır. Çapraz bağlı polimerizasyondan sonra karbonil ve tiyol bileşiklerinin yapıya eklenmesi ve bozulan konjugasyondan kaynaklı band boşluğu genişlemiştir. Distiren-BODIPY türevlerinde ise ilk yükseltgenme basamağında büyük değişimler olmamış, HOMO-LUMO enerji seviyeleri birbirlerine benzer değerlerde ölçülmüş ve hesaplanmıştır.





Şekil 3.120. Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (**1p-4p**) teorik ve deneysel enerji seviyelerinin kıyası.

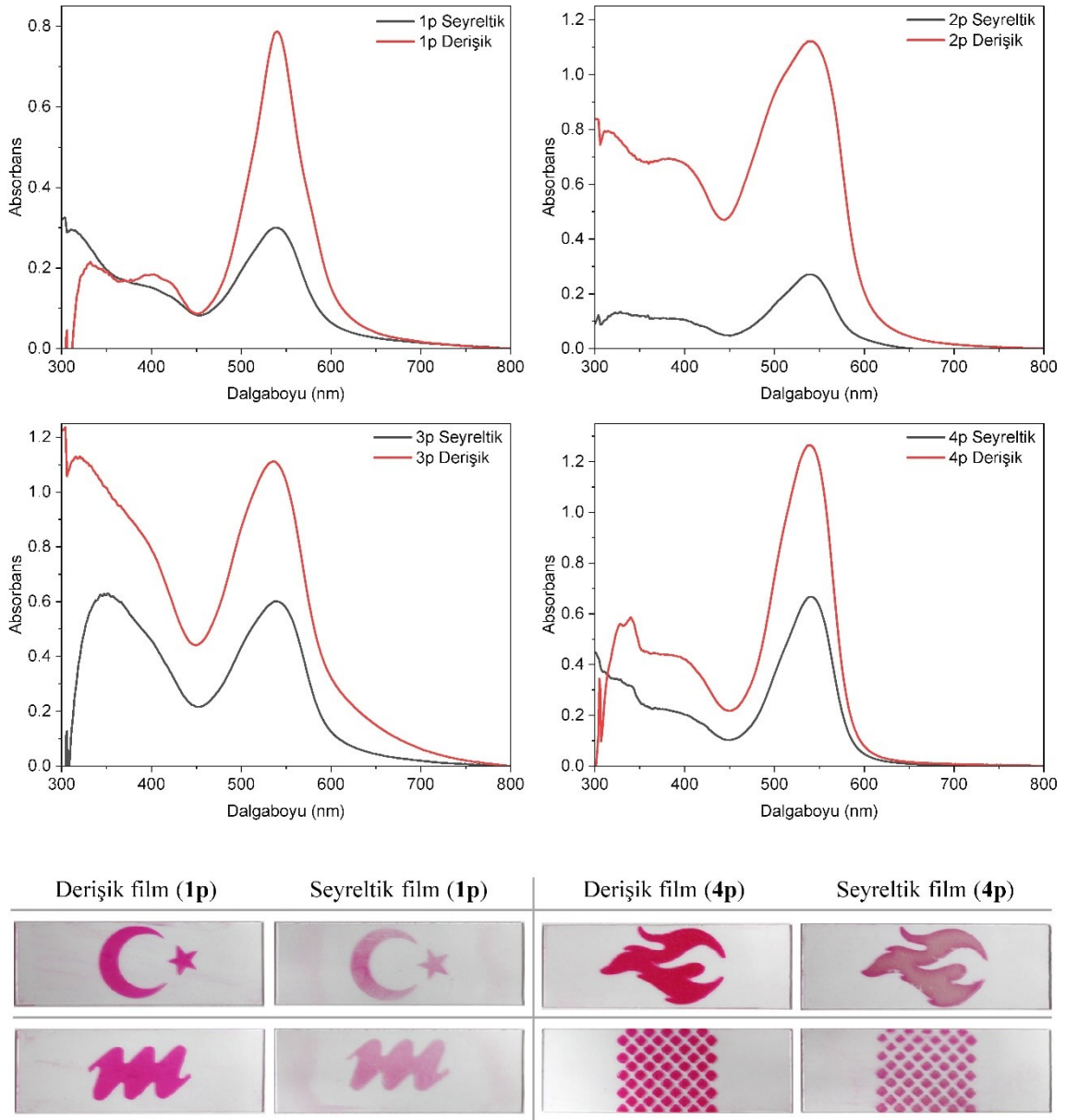
Elektrokimyasal olarak döngüsel voltamogramlarında, distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşikler tersinir indirgenme davranışı sergilemişlerdir. Yükseltgenme basamağında ise, fenil-distiren-BODIPY (**1m**) bileşiği tersinir yükseltgenme davranışı sergilerken, difenilamino-distiren-BODIPY (**3m**) bileşiği ise yarı tersinir yükseltgenme davranışı sergilemiştir. Dimetilamino-distiren-BODIPY (**2m**), ve karbazol-distiren-BODIPY (**4m**) bileşikler tersinmez yükseltgenme davranışı sergilemiştir. Çapraz bağlı polimer türevlerinin voltamogramlarında ise hem yükseltgenme basamağında hem de indirgenme basamağında tersinmez davranış gözlemlenmiş ve bozulan konjugasyonla tiyol grubu etkisiyle hem yükseltgenme hem de indirgenme potansiyelleri yüksek enerjiye doğru kaymıştır.



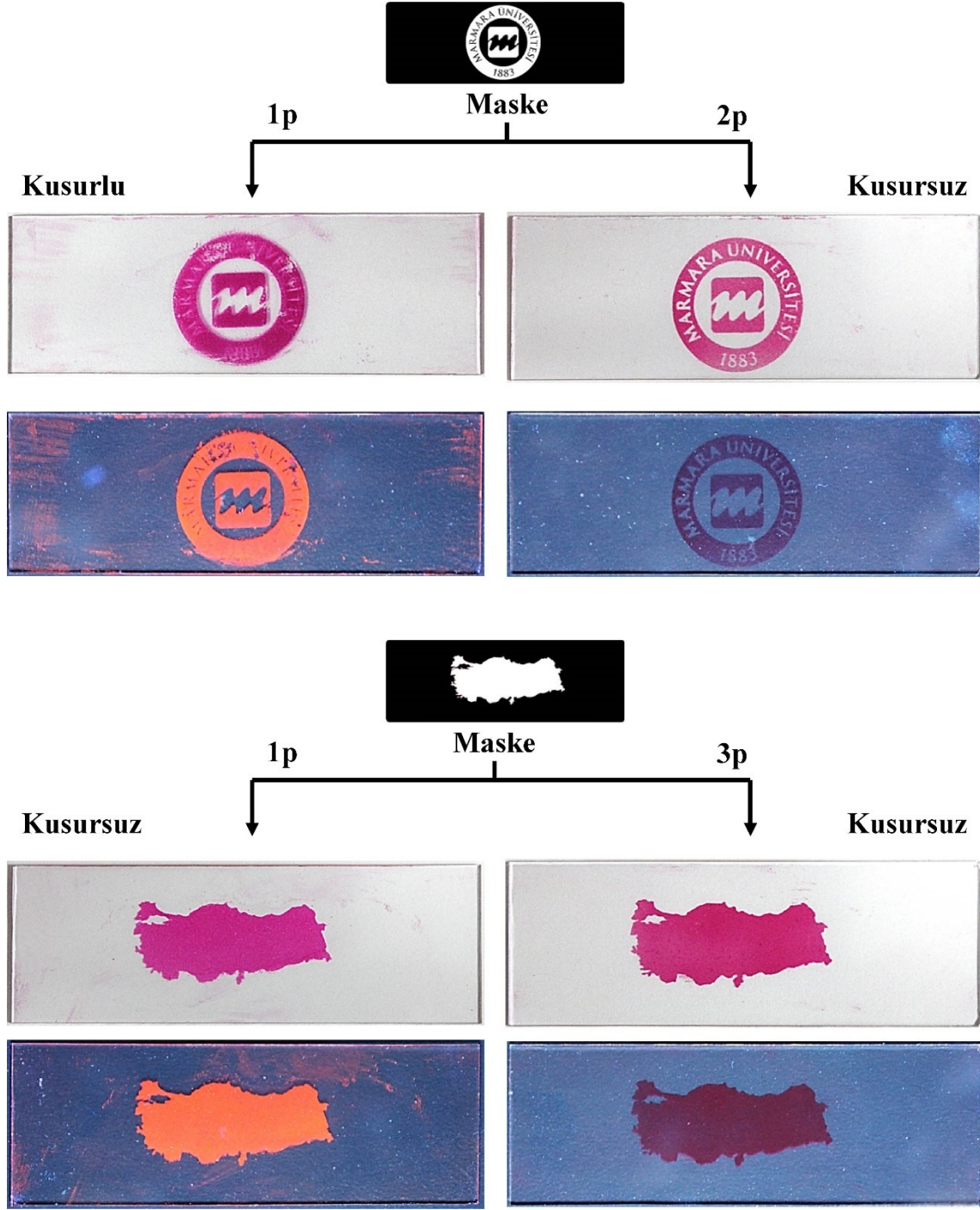
Şekil 3.121. Distiren-BODIPY (**1m-4m**) bileşiklerinin ve çapraz bağlı BODIPY polimerlerinin (**1p-4p**) döngüsel voltamogramları kıyaslaması.

Distiren-BODIPY bileşiklerinin fotodesenleme işleminde maskelerdeki desenler yüksek kalitede ince filme kaplanmıştır. Fenil-distiren-BODIPY bileşiğinden elde edilen desenli filmler floresans verirken, dimetilamino, difenilamino ve karbazol BODIPY çapraz bağlı polimerlerinden elde edilen desenli filmlerde floresans gözlenmemiştir. Desenli film oluştururken yapılan optimizasyon çalışmalarında desenli filmlerin kalınlığı ve çözünürlüğü tabanca ile püskürtme, damlatma veya dönel kaplama metotlarıyla ayarlanabilmektedir. Bazı durumlarda monomer ve çapraz bağlayıcı oranı stokiometrik olarak ayarlanamayıp bir grubun fazla olmasıyla kusurlu desenler ve filmler elde edilmektedir. Çapraz bağlayıcının fazla olması durumunda tiyol gruplarından kaynaklı yüzey oldukça viskoz ve yapışkan hale gelmekte ve tiyol-en klik reaksiyonunu engellemektedir. Eğer monomer fazla olup çapraz bağlayıcı az olursa solventle yıkama

yapıldığında polimerizasyona katılmayan monomerler film yüzeyinden çözünerek uzaklaşmakta ve desenler kusurlu olmaktadır.

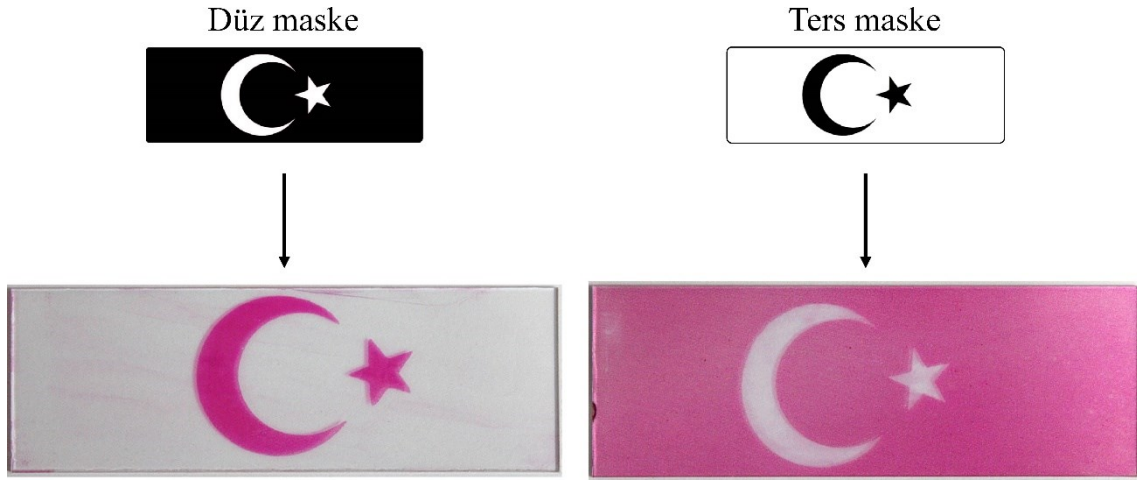


Şekil 3.122. Çapraz bağlı BODIPY polimerleriyle oluşturulmuş ince filmlerin kalınlık-incelik optimizasyon çalışmaları.

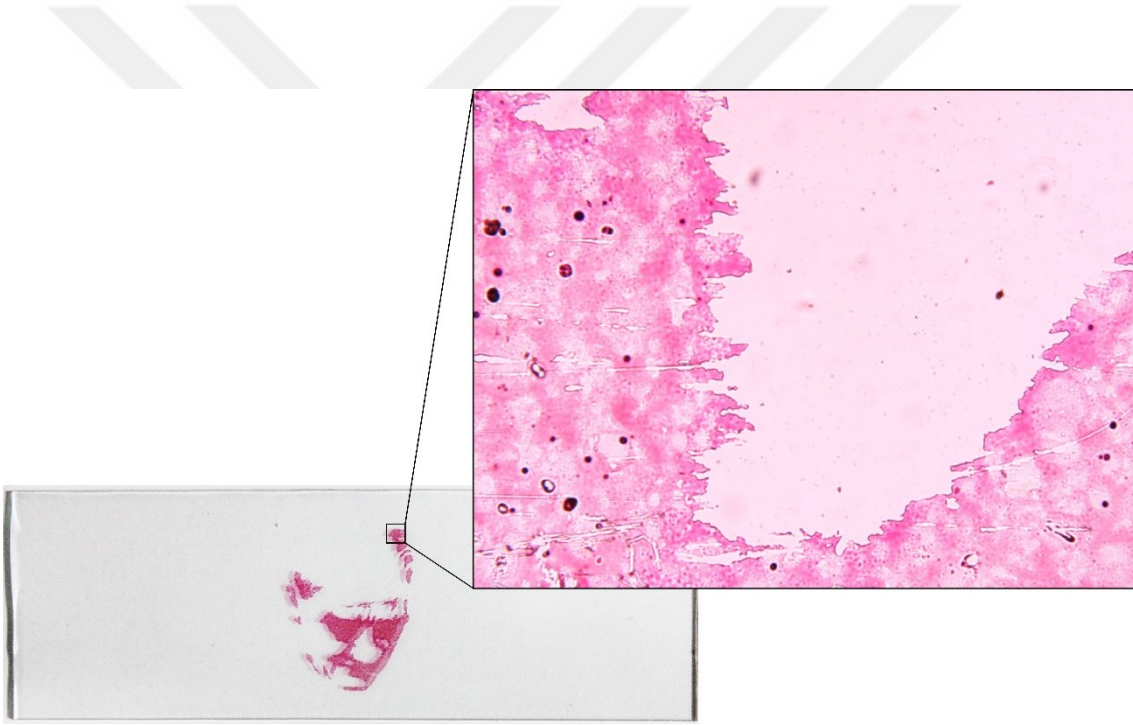


Şekil 3.123. Aynı maske kullanılarak elde edilmiş farklı çapraz bağlı BODIPY polimerleri içeren desenli ince filmler.

Ters maskeleme metoduyla yüzeyde hibrit desenleme de yapılmaktadır. Böylelikle hibrit desenli filmler elde edilerek uygulamaya yönelik ince film mühendisliği yapılabilen ve aynı anda iletken-yarı iletken-yalıtkan yüzeyler elde edilebilmektedir.



Şekil 3.124. Düz ve ters maskeler kullanılarak oluşturulmuş desenli ince filmler.



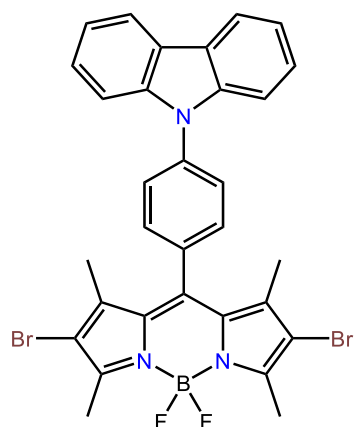
Şekil 3.125. Desenlenmiş bir filmin yaklaştırılmış ışık mikroskobu görüntüsü.

4. SONUÇLAR

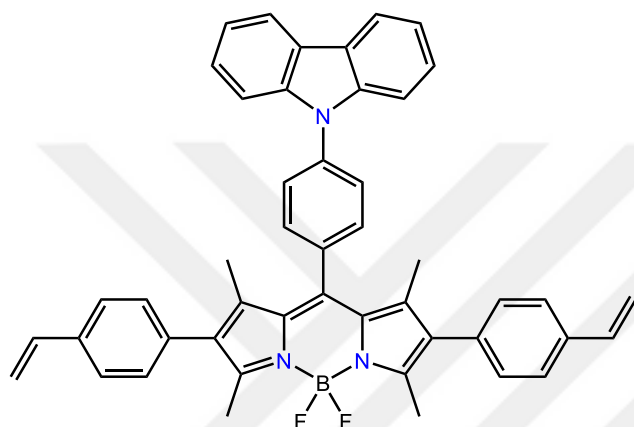
Bu tez çalışmasında dört farklı mezo grup içeren distiren-BODIPY monomerleri sentezlendi ve ince bir film yüzeyinde radikal bazlı tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak çapraz bağlı BODIPY polimerleri oluşturuldu. Bu yöntem hızlı, etkili ve uygun maliyetlidir ve elde edilen malzemeler umut verici optik-elektrokimyasal özelliklere ve yüzey morfolojisine sahiptir. İnce filmlerin absorpsiyon spektrumları tiyol gruplarından dolayı maviye kayarken donör grup içeren polimerlerin emisyonları PET dolayısıyla azaldı. Elektrokimyasal bant aralığı, bozulmuş konjugasyon nedeniyle genişledi. AFM ve XRD görüntülerinde uzun zincirli bağlayıcı nedeniyle düzlük ve kristallik azalmış ve pürüzlü amorf film yüzeyleri oluşmuştur. Hedeflenen desenlerin film yüzeyine uygulanması için fotodesenleme çalışmaları da yapıldı ve desenler yüksek çözünürlükle film yüzeyine aktarıldı. Desenli ince filmler yakın kızılötesi (NIR) elektrokromik cihazlar, mikroelektronikler, LED'ler, sensörler ve güneş panelleri gibi uygulamalarda kullanılabilir.

Sentezlenen özgün bileşiklerin kimyasal yapıları

Şekli	Adı
	2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (1m)
	2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-dimetilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (2m)
	2,6-Dibromo-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (3b)
	2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-difenilaminofenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (3m)



2,6-Dibromo-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4b)



2,6-Bis(4-vinilfenil)-8-(4-karbazolfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (4m)

Direct Photopatterning of BODIPY-Based Small Molecules via Thiol-ene Click Chemistry

Mücahit Özdemir,^[a] Sinem Altınışik,^[b] İpek Ömeroğlu,^[c] Baybars Köksoy,^[d] Mahmut Durmuş,^[c] Bahattin Yalçın,^{*,[a]} and Sermet Koyuncu^{*,[b]}

Abstract: We demonstrate a BODIPY-based small molecule photopatterned surface by thiol-ene click chemistry at room temperature utilizing only 366 nm UV light. The resulting cross-linked polymer exhibits porous surfaces according to AFM and TEM results. A dramatic blue shift occurred in absorption spectra and the photoluminescence was also

intensified as a result of crosslinking. Optical and electrochemical results are compatible with the DFT calculations. The obtained results prove that the photopatterned BODIPY-based material can be easily and inexpensively applied in multilayer optoelectronic devices.

Introduction

Crosslinkable polymers have been very popular since the 1970s thanks to their many outstanding properties such as high stability and multi-layer film processing and one of the most important reactions used to produce crosslinked polymers is the thiol-ene click reaction.^[1] The most optimal homogeneous network topologies generated from these systems are cross-linked polymers with extremely low polymerization shrinkage stress. The overall simplicity, stability, and mechanism of the photoactive thiol-ene click reaction arrangement is a controllable homogeneous polymer network with significantly simplified reaction kinetics and resistance to oxygen inhibition.^[2] The reaction procedure eliminates some of the disadvantages like requirements of high temperature and metal catalysis associated with traditional light-triggered polymer reaction systems. Recently, these distinct advantages have made the focus on extensive new research and practical applications of the photoactive thiol-ene click reaction.^[3] Further, photopatterning is a novel and popular modeling technique that involves selectively exposing a photosensitive polymer to light through a mask, leaving a latent image in the polymer that may be selectively dissolved to enable patterned access to an underlying

substrate.^[4] Photopatterning *via* thiol-ene *click* reaction can be used to form polymer thin films.^[5] The crosslinking reaction is carried out simply and easily under mild conditions and under UV light. It has been revealed that the cross-linked films which are obtained with the help of a thiol-ene click have several advantages compared to other cross-linked polymer films, such as the absence of high-temperature requirements and the absence of unwanted by-products.^[6]

It has been observed that there were/have been many studies on the stability of cross-linked thin films produced with electroactive polymers such as thiophene and fluorene, especially in optoelectronic applications such as OLED, OFET, electrochromic, photovoltaic.^[7] Carter *et al.* used thiol-ene *click* chemistry for the first time to produce crosslink polyfluorene thin films using 4-phenylthienyl end groups.^[8] It has also been shown that these cross-linked films are completely suitable for the fabrication of polymeric light-emitting diodes. At the same time, the photo masking (photopatterning) process was also applied to PLED devices obtained from cross-linked polymer films, and thiol-ene chemistry could also be used for photo masking. The electrical and optical properties of two-component combinations of electron and hole transfer materials were used in single and double-layer organic light-emitting diodes were investigated by Davis *et al.* (2011).^[9] Photo effect patterning on the surface was carried out by the Reynolds and Krebs research groups employing a 1 mm² mask on a polymer containing acrylate side groups. It is stressed that the technique utilized in the study is particularly effective for signboards.^[9]

BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) as a synthetic dye exhibits effective fluorescence, and provides high fluorescence quantum efficiency values, it has high molar absorption coefficients and exhibits unique photophysical properties such as thermal and photostability.^[10] These properties of BODIPY dyes allow them to show high-intensity light emission and be used as electron transfer agents in various applications.^[11] BODIPY dyes have the potential to be a scaffold or building block in complex polymer structures in addition to being a high-specification chromophore/fluorophore with their unique arrangement of substituent groups kept at fixed

[a] M. Özdemir, Prof. Dr. B. Yalçın
Department of Chemistry
Marmara University
34722 İstanbul (Turkey)
E-mail: byalcin@marmara.edu.tr

[b] S. Altınışik, Prof. Dr. S. Koyuncu
Department of Chemical Engineering
Çanakkale Onsekiz Mart University
17100 Çanakkale (Turkey)
E-mail: skoyuncu@comu.edu.tr

[c] Dr. İ. Ömeroğlu, Prof. Dr. M. Durmuş
Department of Chemistry
Gebze Technical University
41400 Kocaeli (Turkey)

[d] Assoc. Prof. Dr. B. Köksoy
Department of Chemistry
Bursa Technical University
16310 Bursa (Turkey)

The Role of Electron-Donating Subunits in Cross-Linked BODIPY Polymer Films

Mücahit Özdemir, Baybars Köksoy, Bahattin Yalçın,* and Sermet Koyuncu*

A new method for synthesizing cross-linked 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes (BODIPYs) using a radical-based thiol-ene click reaction is developed. This method is simple, efficient, and cost-effective, and it produces polymers with unique optical, electrochemical, and surface morphology properties. Significant blue shifts in absorption and photoinduced electron transfer in emissions are observed in the cross-linked BODIPY thin films. Cross-linking also leads to the restriction of conjugation, which results in the breakage of the terminal vinyl group, an increase in the oxidation potential, and a slight upshift in the HOMO position. As a result, the electrochemical band gap is widened from 1.88 to 1.94 eV for polymer bearing *N,N*-dimethylamino-BODIPY and from 1.97 to 2.02 eV for polymer bearing *N,N*-diphenylamino-BODIPY moieties. Monomer thin films form planar surfaces due to crystallinity, while amorphous cross-linked BODIPY polymers form more rough surfaces. Additionally, photopatterning on the film surface is successfully performed using different patterned masks. This new method for synthesizing cross-linked BODIPYs has the potential to be used in a variety of applications, including organic electronics, bioimaging, and photocatalysis.

1. Introduction

Cross-linked polymers are a versatile class of materials with a wide range of applications. They are widely used in elastomers,

composite materials, and optical and electronic devices.^[1] In cross-linked polymers, targeted properties such as softness, hardness, electrical conductivity, biocompatibility, light resistance, and thermal stability vary depending on the type of cross-linker and the monomer used. Recently, the thiol-ene click reaction, which is a simple, inexpensive, and fast technique, has become an ideal covalent cross-linking polymerization technique.^[2] Side reaction problems encountered in classical polymerization were largely overcome by UV-light-mediated thiol-ene click reaction. The simplicity of the thiol-ene click reaction has opened up a new field for researchers in surface polymerization and has made a significant contribution to the rapid development of thin-film technologies.^[3] Photopatterning is a technique that is used to create patterns on the film surface in the presence of activating light, and the type of materials used in photopatterning processes should

be application-dependent. Patterned films can be obtained by a very simple method as a result of crosslinking under light.^[4] Cross-linked polymers, carbon dots, organic azo dyes, and inorganic metal complexes are materials that can be used in photopatterning processes.^[5]

4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes are very attractive materials due to their excellent Stokes shifts, narrow absorption bands, sharp emissions, high fluorescence quantum yields, and excellent chemical and photo-stabilities.^[6] These properties of BODIPYs allow them to show high-intensity light emission and to be used as electron transfer agents in optoelectronic applications.^[7] BODIPY dyes are actively involved in many applications as biochemical labeling agents and light harvesters such as organic light-emitting diode (OLED)-photovoltaics. BODIPY has a wide range of substituents and derivatives due to the derivatization of aldehyde and pyrrole. In addition to molecules with conjugated structures containing BODIPY, conjugated polymers with BODIPY skeleton structures in the repeated unit are also present in the literature.^[8] One of the main ways to develop low bandgap conjugated molecules and polymers is the donor-acceptor (DA) approach. This approach is extremely important in controlling the electronic structure of conjugated molecules for electronic device applications, especially electrochromics and photovoltaics.^[9] BODIPY compounds absorb and emit at wavelengths shorter than 600 nm when they are not modified. If the absorption band can be raised above 600 nm,

M. Özdemir, B. Yalçın
Department of Chemistry
Marmara University
Istanbul 34722, Türkiye
E-mail: byalcin@marmara.edu.tr
B. Köksoy
Department of Chemistry
Bursa Technical University
Bursa 16310, Türkiye
S. Koyuncu
Department of Chemical Engineering
Çanakkale Onsekiz Mart University
Çanakkale 17400, Türkiye
E-mail: skoyuncu@comu.edu.tr

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/marc.202300552>

© 2023 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/marc.202300552

KAYNAKÇA

- [1] A. Treibs, F.H. Kreuzer, Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 718 (2006) 208-223.
- [2] M. Poddar, R. Misra, Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications, Coordination Chemistry Reviews, 421 (2020).
- [3] N. Boens, B. Verbelen, M.J. Ortiz, L. Jiao, W. Dehaen, Synthesis of BODIPY dyes through postfunctionalization of the boron dipyrromethene core, Coordination Chemistry Reviews, 399 (2019).
- [4] R.G. Clarke, M.J. Hall, Recent developments in the synthesis of the BODIPY dyes, in, 2019, pp. 181-261.
- [5] A. Loudet, K. Burgess, BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, Chemical Reviews, 107 (2007) 4891-4932.
- [6] Y. Ni, J. Wu, Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging, Organic & Biomolecular Chemistry, 12 (2014).
- [7] Y. Chen, K. Tsao, S.L. Acton, J.W. Keillor, A Green BODIPY-Based, Super-Fluorogenic, Protein-Specific Labelling Agent, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 12390-12394.
- [8] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, Fluorescent indicators based on BODIPY, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 1130-1172.
- [9] L.-Y. Niu, Y.-S. Guan, Y.-Z. Chen, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, Q.-Z. Yang, BODIPY-Based Ratiometric Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Glutathione over Cysteine and Homocysteine, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 18928-18931.

- [10] H.-C. Xia, X.-H. Xu, Q.-H. Song, BODIPY-Based Fluorescent Sensor for the Recognition of Phosgene in Solutions and in Gas Phase, *Analytical Chemistry*, 89 (2017) 4192-4197.
- [11] J.J. Chen, S.M. Conron, P. Erwin, M. Dimitriou, K. McAlahney, M.E. Thompson, High-Efficiency BODIPY-Based Organic Photovoltaics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2014) 662-669.
- [12] D. Ho, R. Ozdemir, H. Kim, T. Earmme, H. Usta, C. Kim, BODIPY-Based Semiconducting Materials for Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics and Thin-Film Transistors, *ChemPlusChem*, 84 (2018) 18-37.
- [13] M. Chapran, E. Angioni, N.J. Findlay, B. Breig, V. Cherpak, P. Stakhira, T. Tuttle, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, Y.A. Nastishin, O.D. Lavrentovich, P.J. Skabara, An Ambipolar BODIPY Derivative for a White Exciplex OLED and Cholesteric Liquid Crystal Laser toward Multifunctional Devices, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 4750-4757.
- [14] Y.H. Jung, D. Karthik, H. Lee, J.H. Maeng, K.J. Yang, S. Hwang, J.H. Kwon, A New BODIPY Material for Pure Color and Long Lifetime Red Hyperfluorescence Organic Light-Emitting Diode, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 17882-17891.
- [15] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. L  v  que, T. Heiser, P. Retailleau, S. R  hn, A. Mirloup, R. Ziessel, High-Performance Solution-Processed Solar Cells and Ambipolar Behavior in Organic Field-Effect Transistors with Thienyl-BODIPY Scaffoldings, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 17404-17407.
- [16] M. Ozdemir, S.W. Kim, H. Kim, M.G. Kim, B.J. Kim, C. Kim, H. Usta, Semiconducting Copolymers Based on meso-Substituted BODIPY for Inverted Organic Solar Cells and Field-Effect Transistors, *Advanced Electronic Materials*, 4 (2017).

- [17] F.S. Talalaev, L.A. Frolova, A.Y. Bochkov, S.D. Babenko, L.G. Gutsev, S.M. Aldoshin, V.F. Traven, P.A. Troshin, Efficient OFET-based optical memory and photodetectors using a novel BODIPY dye, *Journal of Materials Chemistry C*, 11 (2023) 742-749.
- [18] B. Carlotti, M. Poddar, F. Elisei, A. Spalletti, R. Misra, Energy-Transfer and Charge-Transfer Dynamics in Highly Fluorescent Naphthalimide–BODIPY Dyads: Effect of BODIPY Orientation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123 (2019) 24362-24374.
- [19] A. Dominguez-Alfaro, V.F. Pais, D.B. Guzmán-Ríos, D. Collado, F. Nájera, E. Pérez-Inestrosa, U. Pischel, Energy-transfer sensitization of BODIPY fluorescence in a dyad with a two-photon absorbing antenna chromophore, *Dyes and Pigments*, 210 (2023).
- [20] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 1184-1201.
- [21] P. De Bonfils, L. Péault, P. Nun, V. Coeffard, State of the Art of Bodipy-Based Photocatalysts in Organic Synthesis, *European Journal of Organic Chemistry*, 2021 (2021) 1809-1824.
- [22] P. Rana, N. Singh, P. Majumdar, S. Prakash Singh, Evolution of BODIPY/aza-BODIPY dyes for organic photoredox/energy transfer catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 470 (2022).
- [23] O. Suryani, Y. Higashino, H. Sato, Y. Kubo, Visible-to-Near-Infrared Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production Using Dibenzo-BODIPY and Phenothiazine Conjugate as Organic Photosensitizer, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2018) 448-458.
- [24] X.-F. Shen, M. Watanabe, A. Takagaki, J.T. Song, T. Ishihara, Pyridyl-Anchored Type BODIPY Sensitizer-TiO₂ Photocatalyst for Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production, *Catalysts*, 10 (2020).

- [25] A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess, BODIPY dyes in photodynamic therapy, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 77-88.
- [26] W. Zhang, A. Ahmed, H. Cong, S. Wang, Y. Shen, B. Yu, Application of multifunctional BODIPY in photodynamic therapy, *Dyes and Pigments*, 185 (2021).
- [27] R. Prieto-Montero, A. Prieto-Castañeda, R. Sola-Llano, A.R. Agarrabeitia, D. García-Fresnadillo, I. López-Arbeloa, A. Villanueva, M.J. Ortiz, S. de la Moya, V. Martínez-Martínez, Exploring BODIPY Derivatives as Singlet Oxygen Photosensitizers for PDT, *Photochemistry and Photobiology*, 96 (2020) 458-477.
- [28] S.G. Awuah, Y. You, Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy, *RSC Advances*, 2 (2012).
- [29] D.A. Merkushev, S.D. Usoltsev, Y.S. Marfin, A.P. Pushkarev, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, E.V. Rumyantsev, BODIPY associates in organic matrices: Spectral properties, photostability and evaluation as OLED emitters, *Materials Chemistry and Physics*, 187 (2017) 104-111.
- [30] B. Topaloğlu Aksoy, I. Erol, H. Kandemir, M.F. Sağlam, I.F. Sengul, B. Çoşut, Investigation of spectroscopic properties of mono and Di-styryl indole-containing BODIPYs, *Inorganica Chimica Acta*, 544 (2023).
- [31] Y. Lei, K. Chen, G. Tang, J. Zhao, G.G. Gurzadyan, Bodipy-Phenylethynyl Anthracene Dyad: Spin-Orbit Charge Transfer Intersystem Crossing and Triplet Excited-State Equilibrium, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 398 (2020).
- [32] Y. Li, Y. Wei, X. Zhou, Two new Bodipy-carbazole derivatives as metal-free photosensitizers in photocatalytic oxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400 (2020).

- [33] J.S. Rocha-Ortiz, A. Insuasty, B. Insuasty, A. Ortiz, Evaluating the intramolecular charge transfer in novel meso-alkoxyphenyl and β -ethynylphenolic BODIPY derivatives, *Journal of Molecular Structure*, 1206 (2020).
- [34] Z. Wang, L. Huang, Y. Yan, A.M. El-Zohry, A. Toffoletti, J. Zhao, A. Barbon, B. Dick, O.F. Mohammed, G. Han, Elucidation of the Intersystem Crossing Mechanism in a Helical BODIPY for Low-Dose Photodynamic Therapy, *Angewandte Chemie*, 132 (2020) 16248-16255.
- [35] L. Tang, D. Lin, N. Rehmat, M. Lu, Z. Mahmood, H. Liang, M.-d. Li, Z. Zhao, Y. Huo, S. Ji, Multifunctional broadband visible-light absorbing selenophene modified bodipy photosensitizers, *Dyes and Pigments*, 217 (2023).
- [36] M. Deniz Yilmaz, H. Samet Kocak, H. Kubra Kara, A BODIPY-based ICT probe for ratiometric and chromo-fluorogenic detection of hazardous oxalyl chloride, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 284 (2023).
- [37] B. Topaloğlu Aksoy, G. Keşan, E. Özcan, E. Tanrıverdi Eçik, A. Dere, A. Karabulut, F. Yakuphanoglu, B. Çoşut, Solution-processable BODIPY decorated triazine photodiodes and their comprehensive photophysical evaluation, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 2155-2165.
- [38] X. Lv, T. Han, Y. Wu, B. Zhang, W. Guo, Improving the fluorescence brightness of distyryl Bodipys by inhibiting the twisted intramolecular charge transfer excited state, *Chemical Communications*, 57 (2021) 9744-9747.
- [39] J.T. Ly, K.F. Presley, T.M. Cooper, L.A. Baldwin, M.J. Dalton, T.A. Grusenmeyer, Impact of iodine loading and substitution position on intersystem crossing efficiency in a series of ten methylated-meso-phenyl-BODIPY dyes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23 (2021) 12033-12044.
- [40] Y. Dong, P. Kumar, P. Maity, I. Kurganskii, S. Li, A. Elmali, J. Zhao, D. Escudero,

H. Wu, A. Karatay, O.F. Mohammed, M. Fedin, Twisted BODIPY derivative: intersystem crossing, electron spin polarization and application as a novel photodynamic therapy reagent, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23 (2021) 8641-8652.

[41] N. Molupe, B. Babu, D.O. Oluwole, E. Prinsloo, L. Gai, Z. Shen, J. Mack, T. Nyokong, Photodynamic activity of 2,6-diiodo-3,5-dithienylvinyleneBODIPYs and their folate-functionalized chitosan-coated Pluronic® F-127 micelles on MCF-7 breast cancer cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 24 (2020) 973-984.

[42] K. Benelhadj, P. Retailleau, J. Massue, G. Ulrich, 5-Quinolinecarboxaldehyde as a precursor of luminescent boron complexes: synthesis and optical studies, *Tetrahedron Letters*, 57 (2016) 1976-1980.

[43] G. Reddy, N. Duvva, S. Seetharaman, F. D'Souza, L. Giribabu, Photoinduced energy transfer in carbazole–BODIPY dyads, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 27418-27428.

[44] Y. Ooyama, Y. Hagiwara, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, Synthesis of diphenylamino-carbazole substituted BODIPY dyes and their photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells, *RSC Advances*, 3 (2013).

[45] G. Sevinç, B. Küçüköz, A. Elmalı, M. Hayvalı, The synthesis of -1, -3, -5, -7, -8 aryl substituted boron-dipyrromethene chromophores: Nonlinear optical and photophysical characterization, *Journal of Molecular Structure*, 1206 (2020).

[46] J.S. Rocha-Ortiz, J.J. Montalvo-Acosta, Y. He, A. Insuasty, A. Hirsch, C.J. Brabec, A. Ortiz, Structure and linkage assessment of T-shaped Pyrrolidine[60]Fullerene- and Isoxazoline[60]Fullerene-BODIPY-triarylamine hybrids, *Dyes and Pigments*, 217 (2023).

[47] A. Ortiz, Triarylamine-BODIPY derivatives: A promising building block as hole transporting materials for efficient perovskite solar cells, *Dyes and Pigments*, 171 (2019).

- [48] J. Strahan, B.C. Popere, P. Khomein, C.A. Pointer, S.M. Martin, A.N. Oldacre, S. Thayumanavan, E.R. Young, Modulating absorption and charge transfer in bodipy-carbazole donor–acceptor dyads through molecular design, *Dalton Transactions*, 48 (2019) 8488-8501.
- [49] B. Köksoy, M. Özdemir, S. Altınışık, Y. Zorlu, B. Yalçın, M. Durmuş, S. Koyuncu, Electron-Donating and Electron-Withdrawing Subunit Effects on Coumarin-BODIPY Dyads: Optical and Electrochemical Properties and Molecular Interactions, *ChemPhotoChem*, 7 (2023).
- [50] S. Wanwong, P. Khomein, S. Thayumanavan, BODIPY dyads and triads: synthesis, optical, electrochemical and transistor properties, *Chemistry Central Journal*, 12 (2018).
- [51] Y. Dong, B. Dick, J. Zhao, Twisted Bodipy Derivative as a Heavy-Atom-Free Triplet Photosensitizer Showing Strong Absorption of Yellow Light, Intersystem Crossing, and a High-Energy Long-Lived Triplet State, *Organic Letters*, 22 (2020) 5535-5539.
- [52] L. Zhang, Y. Chen, J. Jiang, Solid state fluorescent functionalized-triphenylamine Bodipy detector for HCl vapor with high stability and absolute fluorescent quantum yield, *Dyes and Pigments*, 124 (2016) 110-119.
- [53] H. Eserci Gürbüz, E. Öztürk Gündüz, M. Bat-Ozmatara, A. Şenocak, E. Okutan, Carbazole-BODIPY dyads: Synthesis, characterization, photophysical and antimicrobial properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 443 (2023).
- [54] V.N. Nguyen, Y. Yim, S. Kim, B. Ryu, K.M.K. Swamy, G. Kim, N. Kwon, C.Y. Kim, S. Park, J. Yoon, Molecular Design of Highly Efficient Heavy-Atom-Free Triplet BODIPY Derivatives for Photodynamic Therapy and Bioimaging, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 8957-8962.
- [55] Y. Yang, L. Zhang, B. Li, L. Zhang, X. Liu, Triphenylamine-cored tetramethyl-BODIPY dyes: synthesis, photophysics and lasing properties in organic media, *RSC*

Advances, 3 (2013).

[56] Y. Hou, J. Liu, N. Zhang, J. Zhao, Long-Lived Local Triplet Excited State and Charge Transfer State of 4,4'-Dimethoxy Triphenylamine-BODIPY Compact Electron Donor/Acceptor Dyads, *The Journal of Physical Chemistry A*, 124 (2020) 9360-9374.

[57] W. Hu, X.-F. Zhang, X. Lu, S. Lan, D. Tian, T. Li, L. Wang, S. Zhao, M. Feng, J. Zhang, Modifying the meso-phenyl with electron donating amino groups strongly enhances BODIPY's ability as good singlet oxygen photosensitizer, *Dyes and Pigments*, 149 (2018) 306-314.

[58] K. Maleckaitė, D. Narkevičius, R. Žilėnaitė, J. Dodonova-Vaitkūnienė, S. Toliautas, S. Tumkevičius, A. Vyšniauskas, Give or Take: Effects of Electron-Accepting/-Withdrawing Groups in Red-Fluorescent BODIPY Molecular Rotors, *Molecules*, 27 (2021).

[59] M. Gao, L. Zeng, L. Jiang, M. Zhang, Y. Chen, L. Huang, Bodipy Dimer for Enhancing Triplet-Triplet Annihilation Upconversion Performance, *Molecules*, 28 (2023).

[60] E. Bassan, Y. Dai, D. Fazzi, A. Gualandi, P.G. Cozzi, F. Negri, P. Ceroni, Effect of the iodine atom position on the phosphorescence of BODIPY derivatives: a combined computational and experimental study, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21 (2022) 777-786.

[61] L. Quan, W. Lin, T. Sun, Z. Xie, Y. Huang, X. Jing, Green Photocatalysis with Oxygen Sensitive BODIPYs under Visible Light, *Catalysis Letters*, 144 (2013) 308-313.

[62] Y. Hiruta, H. Koiso, H. Ozawa, H. Sato, K. Hamada, S. Yabushita, D. Citterio, K. Suzuki, Near IR Emitting Red-Shifting Ratiometric Fluorophores Based on Borondipyrromethene, *Organic Letters*, 17 (2015) 3022-3025.

[63] S. Nenavath, N. Duvva, R.R. Kaswan, G.N. Lim, F. D'Souza, L. Giribabu,

Intramolecular Photoinduced Energy and Electron Transfer Reactions in Phenanthroimidazole–Boron Dipyrromethane Donor–Acceptor Dyads, *The Journal of Physical Chemistry A*, 127 (2023) 6779-6790.

[64] M.L. Agazzi, M.B. Ballatore, E. Reynoso, E.D. Quiroga, E.N. Durantini, Synthesis, spectroscopic properties and photodynamic activity of two cationic BODIPY derivatives with application in the photoinactivation of microorganisms, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 126 (2017) 110-121.

[65] I.W. Badon, J.-P. Jee, T.P. Vales, C. Kim, S. Lee, J. Yang, S.K. Yang, H.-J. Kim, Cationic BODIPY Photosensitizers for Mitochondrion-Targeted Fluorescence Cell-Imaging and Photodynamic Therapy, *Pharmaceutics*, 15 (2023).

[66] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen, *Angewandte Chemie*, 113 (2001) 2056-2075.

[67] C.E. Hoyle, C.N. Bowman, Thiol–Ene Click Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 1540-1573.

[68] D.S. Kazybayeva, G.S. Irmukhametova, V.V. Khutoryanskiy, Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials, *Polymer Science, Series B*, 64 (2021) 1-16.

[69] M. Isik, T. Ozdemir, I.S. Turan, S. Kolemen, E.U. Akkaya, Chromogenic and Fluorogenic Sensing of Biological Thiols in Aqueous Solutions Using BODIPY-Based Reagents, *Organic Letters*, 15 (2012) 216-219.

[70] M. Işık, R. Guliyev, S. Kolemen, Y. Altay, B. Senturk, T. Tekinay, E.U. Akkaya, Designing an Intracellular Fluorescent Probe for Glutathione: Two Modulation Sites for Selective Signal Transduction, *Organic Letters*, 16 (2014) 3260-3263.

- [71] T. Matsumoto, Y. Urano, T. Shoda, H. Kojima, T. Nagano, A Thiol-Reactive Fluorescence Probe Based on Donor-Excited Photoinduced Electron Transfer: Key Role of Ortho Substitution, *Organic Letters*, 9 (2007) 3375-3377.
- [72] H. Mu, K. Miki, T. Kubo, K. Otsuka, K. Ohe, Substituted meso-vinyl-BODIPY as thiol-selective fluorogenic probes for sensing unfolded proteins in the endoplasmic reticulum, *Chemical Communications*, 57 (2021) 1818-1821.
- [73] F. Baycan Koyuncu, A.R. Davis, K.R. Carter, Emissive Conjugated Polymer Networks with Tunable Band-Gaps via Thiol–Ene Click Chemistry, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 4410-4416.
- [74] E. Menard, M.A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D.J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J.A. Rogers, Micro- and Nanopatterning Techniques for Organic Electronic and Optoelectronic Systems, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 1117-1160.
- [75] J. Marques-Hueso, T.D.A. Jones, D.E. Watson, A. Ryspayeva, M.N. Esfahani, M.P. Shuttleworth, R.A. Harris, R.W. Kay, M.P.Y. Desmulliez, A Rapid Photopatterning Method for Selective Plating of 2D and 3D Microcircuitry on Polyetherimide, *Advanced Functional Materials*, 28 (2017).
- [76] H.-S. Choi, Y. Kang, H. Lee, C. Lee, Photopatterning of gold and copper surfaces by using self-assembled monolayers, *Current Applied Physics*, 7 (2007) 522-527.
- [77] Z. Zhu, G. Yang, R. Li, T. Pan, Photopatternable PEDOT:PSS/PEG hybrid thin film with moisture stability and sensitivity, *Microsystems & Nanoengineering*, 3 (2017).
- [78] O.J. Scheideler, C. Yang, M. Kozminsky, K.I. Mosher, R. Falcón-Banchs, E.C. Ciminelli, A.W. Bremer, S.A. Chern, D.V. Schaffer, L.L. Sohn, Recapitulating complex biological signaling environments using a multiplexed, DNA-patterning approach, *Science Advances*, 6 (2020).

- [79] K.A. Mosiewicz, L. Kolb, A.J. van der Vlies, M.M. Martino, P.S. Lienemann, J.A. Hubbell, M. Ehrbar, M.P. Lutolf, In situ cell manipulation through enzymatic hydrogel photopatterning, *Nature Materials*, 12 (2013) 1072-1078.
- [80] H. Fukunishi, M. Hayashi, S. Ito, N. Kishi, Digital Photopatterning: Designing Functional Multipolymeric Patterning Films, *ACS Applied Polymer Materials*, 5 (2023) 3888-3893.
- [81] T.W. Kim, D.F. Zeigler, O. Acton, H.L. Yip, H. Ma, A.K.Y. Jen, All-Organic Photopatterned One Diode-One Resistor Cell Array for Advanced Organic Nonvolatile Memory Applications, *Advanced Materials*, 24 (2012) 828-833.
- [82] L. Qin, J. Wei, Y. Yu, Photostationary RGB Selective Reflection from Self-Organized Helical Superstructures for Continuous Photopatterning, *Advanced Optical Materials*, 7 (2019).
- [83] H. Ju, C.N. Zhu, H. Wang, Z.A. Page, Z.L. Wu, J.L. Sessler, F. Huang, Paper without a Trail: Time-Dependent Encryption using Pillar[5]arene-Based Host–Guest Invisible Ink, *Advanced Materials*, 34 (2021).
- [84] M. Mitmoen, O. Kedem, UV- and Visible-Light Photopatterning of Molecular Gradients Using the Thiol–yne Click Reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (2022) 32696-32705.
- [85] Z.A. Page, B. Narupai, C.W. Pester, R. Bou Zerdan, A. Sokolov, D.S. Laitar, S. Mukhopadhyay, S. Sprague, A.J. McGrath, J.W. Kramer, P. Trefonas, C.J. Hawker, Novel Strategy for Photopatterning Emissive Polymer Brushes for Organic Light Emitting Diode Applications, *ACS Central Science*, 3 (2017) 654-661.
- [86] J. Son, H.-T. Oh, O.J. Kwon, J.-M. Lim, H. Jung, B.J. Jung, D.-H. Hwang, C. Lee, J.-K. Lee, J.G. Yoon, S.Y. Yoon, Highly soluble fluorinated alkyl ether-tagged imaging materials for the photo-patterning of organic light-emitting devices, *Journal of Materials*

Chemistry C, 5 (2017) 926-930.

[87] S. Krotkus, F. Ventsch, D. Kasemann, A.A. Zakhidov, S. Hofmann, K. Leo, M.C. Gather, Photo-patterning of Highly Efficient State-of-the-Art Phosphorescent OLEDs Using Orthogonal Hydrofluoroethers, *Advanced Optical Materials*, 2 (2014) 1043-1048.

[88] J. Son, H.Y. Shin, Y.M. Choi, S.G. Chae, C. Park, B.J. Jung, J.-K. Lee, Descumming fluorosulfonic solution for photolithographic patterning of organic light-emitting diodes, *Microelectronic Engineering*, 227 (2020).

[89] S. Nair, M. Kathiresan, T. Mukundan, V. Natarajan, Passivation of organic field effect transistor with photopatterned Parylene to improve environmental stability, *Microelectronic Engineering*, 163 (2016) 36-42.

[90] H. Hong, W. Koom, W.-G. Koh, Cell Microarray Technologies for High-Throughput Cell-Based Biosensors, *Sensors*, 17 (2017).

[91] C.Y.K. Chan, J.W.Y. Lam, C. Deng, X. Chen, K.S. Wong, B.Z. Tang, Synthesis, Light Emission, Explosive Detection, Fluorescent Photopatterning, and Optical Limiting of Disubstituted Polyacetylenes Carrying Tetraphenylethene Luminogens, *Macromolecules*, 48 (2015) 1038-1047.

[92] X. Zhao, W. Wei, M. Zhang, X. Zhang, T. Han, Fabricating a photochromic material into a cellulose film for UV sensing and photo-patterning, *Materials Letters*, 314 (2022).

[93] J. Jensen, A.L. Dyer, D.E. Shen, F.C. Krebs, J.R. Reynolds, Direct Photopatterning of Electrochromic Polymers, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 3728-3737.

[94] A. Lelièvre, S. Barik, W.G. Skene, Photopatternable Electrochromic Materials from Oxetane Precursors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 6920-6929.

[95] A. Kumar, S.-Y. Jang, J. Padilla, T.F. Otero, G.A. Sotzing, Photopatterned

electrochromic conjugated polymer films via precursor approach, *Polymer*, 49 (2008) 3686-3692.

[96] C.B. Nielsen, A. Angerhofer, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, Discrete Photopatternable π -Conjugated Oligomers for Electrochromic Devices, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 9734-9746.

[97] J. Kim, J. You, B. Kim, T. Park, E. Kim, Solution Processable and Patternable Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)s for Large-Area Electrochromic Films, *Advanced Materials*, 23 (2011) 4168-4173.

[98] D. Kim, J. Kim, Y. Ko, K. Shim, J.H. Kim, J. You, A Facile Approach for Constructing Conductive Polymer Patterns for Application in Electrochromic Devices and Flexible Microelectrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 33175-33182.

[99] A.R. Davis, J.A. Maegerlein, K.R. Carter, Electroluminescent Networks via Photo "Click" Chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 20546-20551.

[100] X. Liu, X. Liang, Y. Hu, L. Han, Q. Qu, D. Liu, J. Guo, Z. Zeng, H. Bai, R.T.K. Kwok, A. Qin, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, Catalyst-Free Spontaneous Polymerization with 100% Atom Economy: Facile Synthesis of Photoresponsive Polysulfonates with Multifunctionalities, *JACS Au*, 1 (2021) 344-353.

[101] C. Doyranli, S. Büyükçelebi, S. Koyuncu, Ö. Usluer, M. Kus, F.B. Koyuncu, Thiol-ene-clickable and emissive carbazole-based polymer networks with tunable colors, *Reactive and Functional Polymers*, 106 (2016) 17-23.

[102] Y. Fan, J. Zhang, Z. Hong, H. Qiu, Y. Li, S. Yin, Architectures and Applications of BODIPY-Based Conjugated Polymers, *Polymers*, 13 (2020).

[103] P. Lu, K.-Y. Chung, A. Stafford, M. Kiker, K. Kafle, Z.A. Page, Boron

dipyrromethene (BODIPY) in polymer chemistry, *Polymer Chemistry*, 12 (2021) 327-348.

[104] B.M. Squeo, V.G. Gregoriou, A. Avgeropoulos, S. Baysec, S. Allard, U. Scherf, C.L. Chochos, BODIPY-based polymeric dyes as emerging horizon materials for biological sensing and organic electronic applications, *Progress in Polymer Science*, 71 (2017) 26-52.

[105] L. Xiao, C. Li, X. He, X. Cheng, BODIPY-based fluorescent polymeric probes for selective detection of Fe³⁺ ions in aqueous solution, *SN Applied Sciences*, 3 (2021).

[106] U. Paiphansiri, G. Baier, A. Kreyes, D. Yiamsawas, K. Koynov, A. Musyanovych, K. Landfester, Glutathione-Responsive DNA-Based Nanocontainers Through an “Interfacial Click” Reaction in Inverse Miniemulsion, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215 (2014) 2457-2462.

[107] N. Francini, L. Purdie, C. Alexander, G. Mantovani, S.G. Spain, Multifunctional Poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide] Copolymers via Postpolymerization Modification and Sequential Thiol–Ene Chemistry, *Macromolecules*, 48 (2015) 2857-2863.

[108] M. Liras, J.M. García-García, I. Quijada-Garrido, A. Gallardo, R. París, Thermo-Responsive Allyl-Functionalized 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Methacrylate-Based Polymers as Versatile Precursors for Smart Polymer Conjugates and Conetworks, *Macromolecules*, 44 (2011) 3739-3745.

[109] M. Liras, O. García, I. Quijada-Garrido, R. París, Transformation of the Bromine End Group into Thiol in (Meth)acrylic Polymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 44 (2011) 1335-1339.

[110] M. Harris, M. Ceulemans, C. Verstraete, M. Bloemen, B. Manshian, S.J. Soenen, U. Himmelreich, T. Verbiest, W.M. De Borggraeve, T.N. Parac-Vogt, Ultrasmall iron

oxide nanoparticles functionalized with BODIPY derivatives as potential bimodal probes for MRI and optical imaging, *Nano Select*, 2 (2020) 406-416.

[111] Y. Chen, R. Thakar, P.T. Snee, Imparting Nanoparticle Function with Size-Controlled Amphiphilic Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3744-3745.

[112] S. Kaga, T.N. Gevrek, A. Sanyal, R. Sanyal, Synthesis and functionalization of dendron-polymer conjugate based hydrogels via sequential thiol-ene “click” reactions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54 (2015) 926-934.

[113] T.N. Gevrek, A. Degirmenci, R. Sanyal, A. Sanyal, Multifunctional and Transformable ‘Clickable’ Hydrogel Coatings on Titanium Surfaces: From Protein Immobilization to Cellular Attachment, *Polymers*, 12 (2020).

[114] L. Beria, T.N. Gevrek, A. Erdog, R. Sanyal, D. Pasini, A. Sanyal, ‘Clickable’ hydrogels for all: facile fabrication and functionalization, *Biomaterials Science*, 2 (2014) 67-75.

[115] N. Cengiz, T.N. Gevrek, R. Sanyal, A. Sanyal, Orthogonal thiol–ene ‘click’ reactions: a powerful combination for fabrication and functionalization of patterned hydrogels, *Chemical Communications*, 53 (2017) 8894-8897.

[116] A. Degirmenci, G. Yeter Bas, R. Sanyal, A. Sanyal, “Clickable” Polymer Brush Interfaces: Tailoring Monovalent to Multivalent Ligand Display for Protein Immobilization and Sensing, *Bioconjugate Chemistry*, 33 (2022) 1672-1684.

[117] C. Duan, Y. Zhou, G.-G. Shan, Y. Chen, W. Zhao, D. Yuan, L. Zeng, X. Huang, G. Niu, Bright solid-state red-emissive BODIPYs: facile synthesis and their high-contrast mechanochromic properties, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (2019) 3471-3478.

[118] O. Karaman, T. Almammadov, M. Emre Gedik, G. Gunaydin, S. Kolemen, G.

Gunbas, Mitochondria-Targeting Selenophene-Modified BODIPY-Based Photosensitizers for the Treatment of Hypoxic Cancer Cells, *ChemMedChem*, 14 (2019) 1879-1886.

[119] I.W. Badon, C. Kim, J.M. Lim, D.K. Mai, T.P. Vales, D. Kang, S. Cho, J. Lee, H.-J. Kim, J. Yang, Mitochondrion-targeting PEGylated BODIPY dyes for near-infrared cell imaging and photodynamic therapy, *Journal of Materials Chemistry B*, 10 (2022) 1196-1209.

[120] E.A. Yildiz, G. Sevinc, H.G. Yaglioglu, M. Hayvali, Strategies towards enhancing the efficiency of BODIPY dyes in dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375 (2019) 148-157.

[121] G.M. Sheldrick, SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71 (2015) 3-8.

[122] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2009) 339-341.

[123] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71 (2015) 3-8.

[124] C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *Journal of Applied Crystallography*, 53 (2020) 226-235.

[125] Y.S. Marfín, E.A. Banakova, D.A. Merkushev, S.D. Usoltsev, A.V. Churakov, Effects of Concentration on Aggregation of BODIPY-Based Fluorescent Dyes Solution, *Journal of Fluorescence*, 30 (2020) 1611-1621.

- [126] D. Tian, F. Qi, H. Ma, X. Wang, Y. Pan, R. Chen, Z. Shen, Z. Liu, L. Huang, W. Huang, Domino-like multi-emissions across red and near infrared from solid-state 2-/2,6-aryl substituted BODIPY dyes, *Nature Communications*, 9 (2018).
- [127] S. Cherumukkil, G. Das, R.P.N. Tripathi, G.V. PavanKumar, S. Varughese, A. Ajayaghosh, π -Extended Bodipy Self-Assembly as Supramolecular Photonic Security Ink and Optical Waveguide, *Advanced Functional Materials*, 32 (2021).
- [128] L.A. Antina, A.A. Ksenofontov, A.A. Kalyagin, E.V. Antina, M.B. Berezin, I.A. Khodov, Luminescent properties of new 2,2-, 2,3- and 3,3-CH₂-bis(BODIPY)s dyes: Structural and solvation effects, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 218 (2019) 308-319.
- [129] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [130] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. Montgomery, J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. Foresman, D. Fox, Gaussian 16 Rev. C.01, in, Wallingford, CT, 2016.
- [131] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38 (1988) 3098-3100.

- [132] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [133] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37 (1988) 785-789.
- [134] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Physical Review Letters*, 52 (1984) 997-1000.
- [135] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 464 (1999) 211-226.
- [136] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chemical Reviews*, 105 (2005) 2999-3094.
- [137] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, 1 (1934) 104-113.
- [138] R.S. Mulliken, A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities, *The Journal of Chemical Physics*, 2 (1934) 782-793.
- [139] R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chemical Education*, 64 (1987).
- [140] R.G. Parr, P.K. Chattaraj, Principle of maximum hardness, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (2002) 1854-1855.
- [141] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (2002) 7512-7516.

[142] R.G. Parr, L.v. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity Index, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 1922-1924.

[143] J. Heinze, B.A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts*, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 4724-4771.

[144] A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Optical properties of conducting polymers*, *Chemical Reviews*, 88 (2002) 183-200.

