



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP BODİPY İÇEREN İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL,
NANOKOMPOZİT FİLMLEİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKİMYASAL VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

ESRA KILAVUZ

Şubat 2021

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP BODİPY İÇEREN İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL,
NANOKOMPOZİT FİLMLEİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKİMYASAL VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

ESRA KILAVUZ

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Ersen TURAÇ

Ocak 2021

Esra KILAVUZ tarafından **Prof. Dr. Ersen TURAÇ** danışmanlığında hazırlanan “**Yeni tip bodıpy içeren iletken polimer-nanopartikül, nanokompozit filmlerin sentezi, karakterizasyonu, elektrokimyasal ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : (Unvan, Adı Soyadı) (Kurumu) İmza |

Üye : (Unvan, Adı Soyadı) (Kurumu) İmza |

Üye : (Unvan, Adı Soyadı) (Kurumu) İmza

Üye : (Unvan, Adı Soyadı) (Kurumu) İmza |

Üye : (Unvan, Adı Soyadı) (Kurumu) İmza

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/..../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/..../20.... tarih ve.....sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra Kılavuz

ÖZET

YENİ TİP BODIPY İÇEREN İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL,
NANOKOMPOZİT FİLMLEİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKİMYASAL VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

KILAVUZ, Esra

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman

: Prof. Dr. Ersen TURAÇ

Ocak 2021, 91 sayfa

Bu çalışmada, BODIPY içeren yeni elektroaktif M1, M2, M3 ve M4 ligandlarını ve bu monomerlerden dört farklı BODIPY/ ZnO bazlı P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO nanokompozit kopolimer malzemeleri döngüsel voltametri tekniği kullanılarak sentezlendik. Elektrokimyasal analiz sonuçları, P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'nun sırasıyla 1,56, 2,51, 1,18 ve 1,12 eV'da elektronik band boşluklarına sahip olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bileşikler Raman, ¹H ve ¹³C NMR, FT-IR ve EDX spektroskopileri ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin optik özellikleri UV-Vis, yüzey morfolojileri SEM ve AFM kullanılarak, araştırıldı. Sentezlenen monomerlerden M1 ve M2 kopolimer nanokompozit filmlerden P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO inhibisyon zonları Gram negatif bakterilere karşı 26,00, 16,34, 28,8, 18,1 mm aralığında ve Gram pozitif bakterilere karşı sırasıyla 22,44, 15, 28, 24 ve 17,7 mm'dir.

Anhtar sözcükler: BODIPY, iletken polimerler, elektrokimya, döngüsel voltametri, nanokompozit

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF CONDUCTING POLYMER-NANOPARTICLES, NANOCOMPOSITE FILMS CONTAINING A NEW TYPE OF BODIPY

KILAVUZ, Esra

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor

: Prof. Dr. Ersen TURAÇ

January 2021, 91 pages

In this study, new electroactive ligands M1, M2, M3 and M4 containing BODIPY and four different BODIPY / ZnO-based P (M1-co-EDOT) / ZnO, P (M2-co-EDOT) / ZnO, P (M3-co-EDOT) / ZnO and P (M4-co-EDOT) / ZnO nanocomposite copolymer materials were synthesized using cyclic voltammetry technique. Electrochemical analysis results, P (M1-co-EDOT) / ZnO, P (M2-co-EDOT) / ZnO, P (M3-co-EDOT) / ZnO and P (M4-co-EDOT) / ZnO respectively It shows that it has electronic band gaps at 1.56, 2.51, 1.18 and 1.12 eV. The synthesized compounds were characterized by Raman, ¹H and ¹³C NMR, FT-IR and EDX spectroscopy. Optical properties of synthesized compounds were investigated by using UV-Vis, surface morphologies SEM and AFM. Antibacterial effects of P (M1-co-EDOT) / ZnO and P (M2-co-EDOT) / ZnO from the synthesized monomers M1 and M2 copolymer nanocomposite films were investigated. M1, M2, P (M1-co-EDOT) / ZnO and P (M2-co-EDOT) / ZnO inhibition zones against Gram negative bacteria in the range of 26.00, 16.34, 28.8, 18.1 mm and Gram against positive bacteria 22.44, 15, 28, 24 and 17.7 mm, respectively.

Keywords: BODIPY, conductive polymer, electrochemistry, cyclic voltammetry, nanocomposite

ÖN SÖZ

Tez çalışmamızda yeni tip BODIPY içeren iletken polimer- nanokompozit kopolimer filmler sentezlenerek bunların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ve antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen yeni tip BODIPY içeren iletken polimer-nanokompozit filmlerin fiziksel, optik, mekanik özellikleri iyileştirilerek güneş ışığı paneli, sensörler, transistörler, diotlar, enzim elektrotları ve kullanılmasının gelişimine katkıda bulunması amaçlanmaktadır.

Doktora tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ersen TURAÇ'a, doktora çalışmam süresince her konuda destek olan ve yol gösteren Tez İzleme Komitesi Üyeleri; Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na, Prof. Dr. Emel BAYOL'a, sentezlenen filmlerin antibakteriyel özelliklerini inceleyen ve yorumlayan Tıp Fakültesi Dr. Öğr. Üyesi Sedef İLK'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarımda laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Emel BAYOL'a ve Prof. Dr. Orhan GEZİCİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye ve Hatay Mustafa Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK'e teşekkür ederim. Bu tezin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum arkadaşlarım Öğr. Gör. Nebi YELEGEN'e, Öğr. Gör. Zeynep NALVURAN'a, ayrıca doktora çalışmam süresince göstermiş oldukları destek ve tüm fedakârlıklarından dolayı aileme teşekkür ederim.

Çalışmamı FEB 2018/12-BAGEP no'lu proje ile destekleyen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
ÖN SÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
FOTOĞRAF DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xvii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Amaç ve Kapsam	1
1.2 İletken Polimerlerin Tarihçesi.....	2
1.3 Döngüsel Voltametri	7
1.3.1 Tersinir sistemler.....	8
1.3.2 Tersinmez ve yarı-tersinir sistemler.....	9
1.4 Polimer Nanokompozitler	17
1.5 BODIPY (Bor Diflorür Boyaları) Çekirdeği	21
1.5.1 BODIPY sentez yöntemleri.....	22
1.6 Önceki Çalışmalar.....	25
BÖLÜM II MATERYAL VE METOD.....	34
2.1 Materyal	34
2.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler	34
2.1.2 Kullanılan cihazlar	34
2.2 Metod.....	35
2.1.2 Pirol'ün saflaştırılması	35
2.1.3 5,5-difloro-10-(tiyofen-3-il)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4- ium-5-uide (M1) sentezi	35
2.1.4 5,5-difloro-10-(4-hidroksifenil)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'f] [1,3,2]diazaborinin-4- ium-5-uide (M2)	36
2.1.5 5,5-difloro-10-(naftalen-2-il)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4- ium-5-uide (M3)	37

2.1.6 5,5-difloro-10-(10-hekzil-10,10a-dihidro-4aH-fenotiyazin-2-il)-5H-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (M4)	38
2.3 Monomerlerin Redoks Davranışlarının Araştırılması.....	41
2.3.1 Elektrokimyasal yöntemle kopolimer kompozit filmlerin sentezi	41
BÖLÜM III BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
3.1 Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	43
3.1.1 ¹ H ve ¹³ C NMR analiz sonuçları	46
3.1.2 Optik özellikler.....	48
3.1.2.1 UV-Vis spektrumları	48
3.1.2.2 Floresans spektrumları	51
3.1.3 BODIPY/ ZnO nanokompozit kopolimer filmlerin morfolojik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi	53
3.1.4 Antibakteriyel aktivite.....	60
3.2 BODIPY/ZnO Nanokompozit Kopolimer Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	63
BÖLÜM IV SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	78
ÖZ GEÇMİŞ	90
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin kısa bir özeti ve karşılaştırmaları	20
Çizelge 1.2. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal özellikleri	32
Çizelge 1.3. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri.....	33
Çizelge 3.1. Monomerlerin ve kopolimer nanokompozit filmlerin optik özellikleri.....	51
Çizelge 3.2. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO kopolimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal özelliklerinin özeti... 73	73
Çizelge 3.3. M3, M4, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO kopolimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal özelliklerinin özeti... 73	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin kimyasal yapıları	4
Şekil 1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları	5
Şekil 1.3. Döngüsel voltametri de potansiyel-zaman uyarım sinyalleri	7
Şekil 1.4. Tersinir $O + ne^- R$ redoks işleminin tipik döngüsel voltametri si	8
Şekil 1.5. Tersinmez (a) ve yarı tersinir (b) redoks proseslerinin döngüsel voltammogramları.....	10
Şekil 1.6. Döngüsel voltametri de iletken polimer sentezinde kullanılan üçlü elektrot sistemi şeması	13
Şekil 1.7. Diaz tarafından önerilen pirolün elektropolimerizasyon mekanizması adım 1-5.....	15
Şekil 1.8. Diaz tarafından önerilen pirolün Elektropolimerizasyon mekanizması adım 6-7.....	16
Şekil 1.9. Elektroaktif bir monomerin elektropolimerizasyon mekanizmasının genel gösterimi.....	17
Şekil 1.10. Nanokompozitlerin faz bileşenlerine göre sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.11. Treibs ve Kreuzer tarafından gerçekleştirilen bor dipirin boyasının ilk sentezi	21
Şekil 1.12. Dipirometen ve bor dipirin'in yapısı ve IUPAC numaralandırması.....	22
Şekil 1.13. Aromatik aldehytlerin pirol ile kondenzasyonundan BODIPY sentezi.....	22
Şekil 1.14. BODIPY boya ları oluşturmak için bir açilpirol'ün başka bir pirol ile asit katalizli kondenzasyonu.....	23
Şekil 1.15. BODIPY eldesinde pirol'ün $POCl_3$ katalizli dekarboksilatlı kondenzasyonu için önerilen mekanizma.....	24
Şekil 1.16. Sübstitüe edilmemiş BODIPY sentezi.....	25
Şekil 1.17. Algı vd. 2013 tarihli BODIPY çekirdeği içeren elektrokromik iletken polimer sentezi çalışmaları	26
Şekil 1.18. Algı vd., 2009'daki BODIPY ünitesinin doğrudan ana zincire dahil edildiği iletken polimer sentezi	26
Şekil 1.19. Si atomu içeren elektrokromik polimer ve PL davranışı	28

Şekil 1.20. Popere vd.'nin LUMO seviyesi oldukça sabit BODIPY içeren iletken polimerleri sentezi ve elektrokimyasal özellikleri.....	29
Şekil 1.21. Economopoulos vd.'nin elektrokimyasal yöntemle sentezlediği kopolimerler ve elektrokimyasal özellikleri.....	30
Şekil 1.22. Sentezlenen monomerlerin elektropolimerizasyon voltammogramları.....	31
Şekil 1.23. Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı	33
Şekil 2.1. Vilsmeier Reaktifinin oluşum mekanizması.....	37
Şekil 2.2. Naftalin'in Vilsmeier reaksiyonu ile formillenmesi	38
Şekil 2.2. M1, M2, M3 ve M4 BODIPY monomerlerinin sentez şeması.....	40
Şekil 2.3. Elektrokimyasal yöntemle P(M1-co-EDOT)/ZnO (a), P(M2-co-EDOT)/ZnO (b), P(M3-co-EDOT)/ZnO (c) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO (d) kopolimer kompozit filmlerin sentez şeması	42
Şekil 3.1. Fenotiyazin, N-hekzil fenotiyazin ve N-hekzil-3-fenotiyazin karbaldehit (a) ve Naftalin ve naftaldehite ait (b) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	44
Şekil 3.2. Tiyofen-3-karbaldehit, pirol, M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO (a) ve Pirol, 4 hidroksi benzaldehit, M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO 'nun (b) karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları.....	45
Şekil 3.3. Pirol, naftaldehit ve M3 (c) ve N-hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit ve M4'ün (d) karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları	46
Şekil 3.5. M1'e ait ¹ H-NMR (a), M2'ye ait ¹ H-NMR (b), M1'e ait ¹³ C-NMR (c) ve M2'ye ait (d) ¹³ C-NMR spektrumları	47
Şekil 3.6. M3'e ait ¹ H-NMR (a), M4'e ait ¹ H-NMR (b), M3'e ait ¹³ C-NMR (c) ve M4'e ait (d) ¹³ C-NMR spektrumları.....	48
Şekil 3.7. M1'e (a), M2'ye (b), P(M1-co-EDOT)/ZnO'ya (c) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'ya ait (d) derişime bağı Uv-Vis spektrumları.....	50
Şekil 3.8. M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'nun (a) ve M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun (b) karşılaştırmalı Uv-Vis spektrumları	51
Şekil 3.9. M1'e (a), M2'ye ait derişime bağı (b), M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'ya (c) ve M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun (d) karşılaştırmalı floresans spektrumları	52

Şekil 3.10. P(M1-co-EDOT)/ZnO'e ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (a), P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü (b), P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (c) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü (d).....	54
Şekil 3.11. P(M3-co-EDOT)'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D yüzey görüntüsü (a), P(M3-co-EDOT)'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (b), P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü (c) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (d)	55
Şekil 3.12. P(M4-co-EDOT)/ZnO'e ait 5.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'e ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü (b).....	56
Şekil 3.13. P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (a) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (b)	57
Şekil 3.14. P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (b)	58
Şekil 3.15. P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu (a) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu (b).....	59
Şekil 3.16. P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu (b)	60
Şekil 3.17. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun derişime bağlı inhibisyon alanları.....	62
Şekil 3.19. M1, EDOT ve M1-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları.....	64
Şekil 3.20. P(M1-co-EDOT) ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'in 10 döngü döngüsel voltammogramları.....	65
Şekil 3.21. M2'nin döngüsel voltammogramı	66
Şekil 3.22. M2, EDOT ve M2-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları.....	66
Şekil 3.23. P(M2-co-EDOT) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'in 10 döngüsel karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları	67
Şekil 3.24. M3'ün döngüsel voltammogramı	69

Şekil 3.25. M3, EDOT ve P(M3-co-EDOT)'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları.....	69
Şekil 3.26. P(M3-co-EDOT) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'in 10 döngülü karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları	70
Şekil 3.27. M4'ün döngüsel voltammogramı	71
Şekil 3.28. M4, EDOT ve M4-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları.....	71
Şekil 3.29. P(M4-co-EDOT) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'nun 10 döngülü döngüsel voltammogramları.....	72



FOTOĞRAF DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun derişime	63
--	----



KISALTMALAR VE SİMGELER

Simgeler	Açıklama
ΔE	Enerji Farkı (gap)
$E_{1/2}$	Yarı Pik Potansiyeli Enerjisi
E_g^{CV}	Elektrokimyasal Band Boşluğu Enerjisi
E_{EA}	Elektron İlgisi Enerjisi
E_{IP}	İyonizasyon Potansiyeli Enerjisi
E_g^{OP}	Optik Band Boşluğu Enerjisi
E_p^a	Anodik Pik Potansiyeli Enerjisi
E_p^k	Katodik Pik Potansiyeli Enerjisi
eV	Elektron-Volt
i	Akım
M	Molarite
n	Kırılma İndisi
Ra	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
Rq	Karekök Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
s	Saniye
V	Volt
λ_{max}	Maksimum Dalga Boyu
ϕ^F	Floresans Kuantum Verimi

Kısaltmalar	Açıklama
A	Absorbans
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
BF ₃ .Et ₂ O	Bortrifloroeterat
BODIPY	4,4-Difloro-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-İndacene
CFU	Koloni Oluşturan Birim
CV	Döngüsel Voltametri

DDQ	2,3-Dikloro-5,6-Disiyano-1,4-Benzokinon
DMF	N,N-Dimetil Formamit
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
<i>Escherichia coli</i>	<i>E. coli</i>
Et ₃ N	Trietilamin
FL	Floresans
FT-IR	Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
ITO	İndiyum Kalay Oksit
İTK	İnce Tabaka Kromotografisi
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
LiClO ₄	Lityum Perklorat
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
M1	5,5-difloro-10-(tiyofen-3-il)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
M2	5,5-difloro-10-(4-hidroksifenil)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
M3	5,5-difloro-10-(naftalen-2-il)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
M4	5,5-difloro-10-(10-hekzil-10,10a-dihidro-4aH-fenotiyazin-2-il)-5H-dipiro[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
NC	Nanokompozit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAc	Poliasetilen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
<i>p</i> -kloroanil	2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-Benzokinon
PNC	Polimer Bazlı Nanokompozit
POCl ₃	Fosfooksi Klorür
PPy	Polipiro[ol]
PTh	Politiyofen
Py	Pirol

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>S. Aureus</i>
T	Geçirgenlik
Th	Tiyofen
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
ZnO	Çinko Oksit



BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Amaç ve Kapsam

Bu tezin özgün tarafları ve amacı aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Nano yapılı malzemeler üzerine yapılan çalışmalar son on yıldır giderek artmaktadır. Bunun en temel nedeni nano malzemelerin elektronik, manyetik, fotonik, yapısal ve mekanik özelliklerinin bu boyutlara inildiğinde değişmesidir. Nano malzemeler değişen bu özelliklerinden faydalanılarak pek çok uygulama alanı bulmuştur. Ülkemizin ve özellikle üniversitemizin bu konuda yetkinliğinin artması, sonraki aşamalarda teknolojik ürün elde etme veya farklı sanayi uygulamalarda kullanımı amaçlanmıştır. Bu eksiklikler göz önünde bulundurulduğunda literatürde benzeri sentezlenmemiş BODIPY/NC çalışması yapılmıştır.
- İletken Polimerlerin hem metaller gibi iletken olmaları ve hem de kolay işlenebilir, düşük maliyetli ve isteğe göre türevlendirilebilir olmaları nedeniyle yenilikçi teknoloji alanlarında etkin yer sahibi olmuşlardır. Yeni nesil teknolojik malzemelerde (organik güneş pilleri, süperkapasitörler, havacılık ve savunma sanayi) de gün geçtikçe önemli ve etkin bir yer edinen iletken polimerlerin amaç doğrultusunda modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında iletken polimerlerin metal nanoparçacıklarla kompozit haline getirilerek hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.
- İletken polimer sentezinde kimyasal, piroliz, enzimatik ve elektrokimyasal olmak üzere çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Çalışma kapsamında iletken polimer sentezinde sıklıkla öncelikli olarak tercih edilen ve daha az kimyasal atık oluşturan elektrokimyasal yöntem kullanılarak bu alandaki sınırlı çalışmalara katkıda bulunulmuştur. Elektrokimyasal sentez tekniğinin seçilmesinde bir diğer önemli faktör, iletken malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilmesidir ve bu özellikler malzemenin kullanım alanına göre muhakkak araştırması gereken parametrelerdir.

- Yeni tip iletken kopolimer filmlerin literatüre kazandırılması ve hem ülkemiz hem de üniversitemiz adına yetkin bir çalışma yapılması amaçlanmış ve uygulanmıştır. Elde edilen filmlerin floresans kuantum verimleri hesaplanmış ve antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Nitekim tüm dünyanın yaşamakta olduğu Covid-19 salgını özellikle tıbbi ekipmalarda siterilazyonun önemini bir daha hatırlatmıştır.
- Sentezlenen malzemeler tıbbi siteril kabin ve kendi kendini temizleyen cam gibi alanlarda kullanım vaad etmektedir.

1.2 İletken Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler ilk kullanıldıklarında yalıtkan, elektriksel iletkenlikleri zayıf malzemeler olarak bilinmekteydi. Ancak 1977'de Hideki Shirakawa ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla polimerlerin de iletken olabileceği kanıtlanmış oldu. Metallere kıyasla hafif olmaları, işlenebilme kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, korozyona karşı dirençli olmaları, maliyetlerinin düşük oluşu, mikroorganizmalara ve bakterilere karşı mukavemetleri, kullanım amacına uygun biçimde termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilmeleri nedeniyle son yüzyılın en popüler malzemesi olmuşlardır (Çağlar, 2016).

İletken polimerler alanında yapılan ilk çalışmalar poliasetilen (PAC) üzerine yapılmıştır. 1974 yılında Hideki Shirakawa, Zigler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan gümüş renginde PAC filmler hazırlamışlardır. 1977 yılında ise Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid çalışmayı daha da ilerleterek bu filmlerin iyot, klor ve flor buharında yükseltgendiğinde, iletkenliğin 109 kat arttığını ve dolayısıyla, poliasetilenin neredeyse bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü almışlardır (Shirakawa vd. 1977; Shirakawa 2001; MacDiarmid 2001; Heeger 2001; Chiang vd. 1977; Freund ve Deore 2007).

Poliasetilen filmleri kullanılarak yapılan çalışmalarda en yüksek iletkenliğe sahip poliasetilen filmin iyot ile doplanması sonucu elde edildiğini bulmuşlardır. Ancak iyot ile doplama sonucu yüksek iletkenlik elde edilmesine rağmen bu filmlerin neme ve oksijene karşı yeterince dayanıklı olmadığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle de yapılan

çalışmalarda oksitlenmeye dayanıklı olan halkalı yapıya sahip iletken polimerlerin kullanılmasının önem kazandığını vurgulamışlardır (Freund ve Deore 2007)

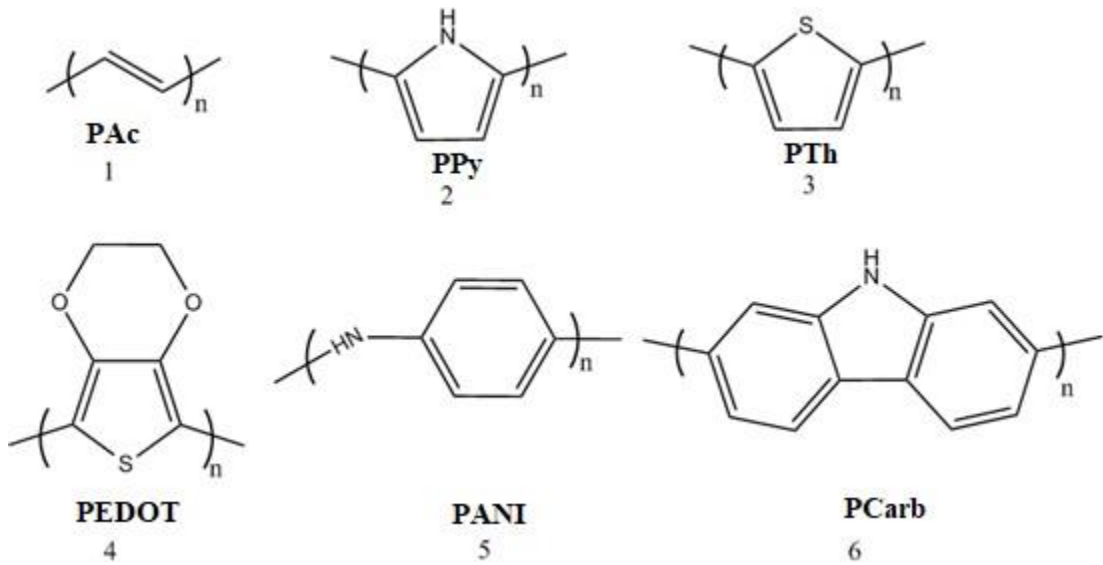
Literatürde doplama işleminin daha çok yalıtkan bir polimeri iletken hale getirmek için uygulanan bir teknik olduğundan bahsedilmiştir. Doplama işlemi yapılmadan iletkenliğe sahip polimerlerin bulunduğu söylenmiştir. Polimerlerin iletken olabilmesi için polimer yapısındaki elektronların yerinden ayrılabilceği (oksitlenme) veya elektronları ağırlayabilceği (indirgenme) konjuge çift bağlara sahip olmaları gerektiğine değinilmiştir. Malzemelerin elektronik yapısını en iyi ağıklayan teori, band teorisi olarak adlandırılmıştır (Freund ve Deore 2007). Bu teoriye göre, malzeme kendi moleküler elektronik seviyelerinin üst üste binmesiyle elektronik bandlar oluşturmaktadır. Diğer bir ifadeyle, değerlik elektronlarının üst üste binmesiyle değerlik bandı oluşurken bu bandın yukarısında bulunan elektronik seviyelerin birleşmesiyle iletkenlik bandı oluşmaktadır. Bu iki band arasındaki boşluğa elektronik band boşluğu adı verilmektedir. Band boşluğu küçükse, elektronlar, ısıl olarak, titreşimsel bir etki ile veya ışın ile uyarıldıklarında değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilirler, bu durumda elektronlar hareketlidir ve polimer yarı iletken olarak ifade edilmektedir. Günümüzde oldukça ilgi gören bu iletken polimerlerin; poliasetilenler (PAC), polianilinler (PANI), politiyofenler (PTh), polipiroller (PPy), polikarbazoller (PCarb), poli(3,4-etilendioksitiyofen)ler (PEDOT), poli(p-fenilen)ler (PPP), poli(p-fenilen vinilen)ler (PPV) gibi polimerler oldukları belirtilmiştir (Turaç, 2010) (şekil 1.1).

İletken polimerler, genellikle monomerin kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesi yoluyla sentezlenmişlerdir (Freund ve Deore 2007). Kimyasal polimerizasyonda yükseltgeyici olarak amonyum peroksidisülfat, demir (III) iyonları, permanganat, bikromat veya hidrojen peroksit gibi güçlü katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler yükseltgeyici görevi görürler, çözeltideki monomerleri yükseltger ve katyon radikalleri oluştururlar. Bu katyon radikallerin, diğer monomerlerle veya dimer, trimer gibi türler ile reaksiyona girerek oligomerler (molekül ağırlıkları genellikle on binden fazla) veya polimer oluşturduklarını vurgulamışlardır (Zeybek, 2010). Kimyasal sentezin avantajı, ürünün fazla miktarda sentezlenebilmesidir. Kimyasal polimerizasyonun dezavantajları ise; yükseltgeyici çeşitliliğinin az olmasından dolayı polimerin sınırlı çeşitlilikte katkılanabilmesi ve yükseltgeyicinin, kontrolsüz olarak

reaksiyona girip polimeri aşırı yükseltgemesidir. Polimerin iletkenliğinde ve molekül ağırlığında katkılama maddesi ve seviyesi oldukça etkili olduğundan bahsedilmiştir (Freund ve Deore 2007).

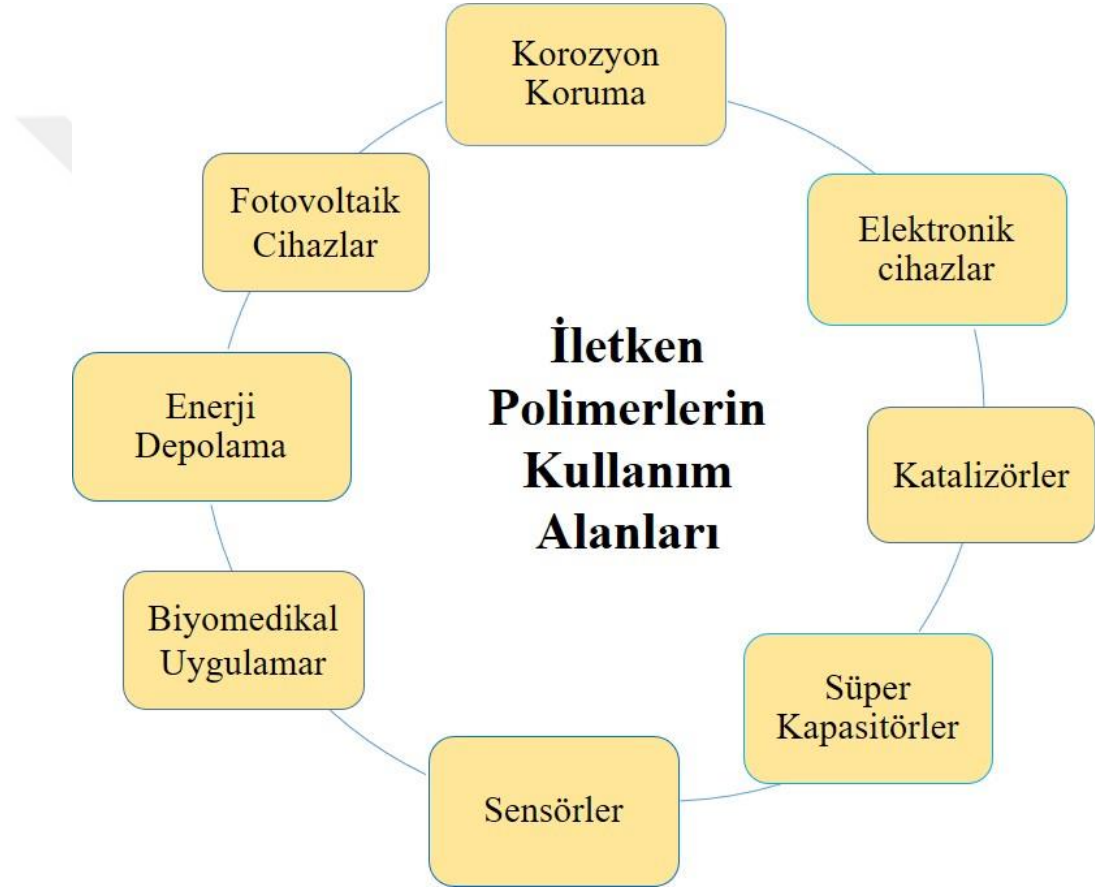
Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajı, elektrolit içinde çözünen tuz dopant görevi görür ve reaksiyon esnasında, katkılama ve polimer oluşumu eş zamanlı olarak meydana gelir. Elektrokimyasal yükseltgenmede, sistemin elektrokimyasal potansiyeli veya akım isteğe göre ayarlanarak polimerizasyon hızı, katkılanma derecesi ve filmin kalınlığı kontrol edilebilir olduğu söylenmiştir (Freund ve Deore 2007). Bunun yanı sıra elektrokimyasal yöntem türlerin elektriksel özelliklerinin gözlemlenmesinde ve elektrokimyasal analitik verilerin hesaplanmasında kullanılmaktadır. İletken polimerlerin kullanım alanları E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g ve pik potansiyelleri gibi özelliklerin incelenmesini gerekli kılmaktadır. Elektrokimyasal sentez yöntemi bu verileri sentezle eş zamanlı olarak sağlamaktadır.

İletken polimerler; yarı iletken polimere metal parçacıklarının katılmasıyla veya polimerin içinde uygun bir tuz çözülüp iyonik iletkenlikten yararlanılarak da hazırlanabilmektedirler. Polimere metal parçacıklarının katılmasıyla metal faz üzerinden iletkenlik sağlanmış olur. Bu yöntemlerde iletkenlik sağlanırken polimerin kendisi iletkenliğe katılmadığını, polimerin sadece iletkenliği sağlayan parçacıklar için bağlayıcı faz olarak rol aldığını söylemişlerdir (Yılmaz, 2008).



Şekil 1.1. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Son zamanlarda iletken polimerler elektronik uygulamalar için önerilen materyaller olarak dikkat çekmektedirler. Özellikle iletken polimerler kadar π -konjuge oligomerler de organik bazlı transistörler, entegre devreler (Mert vd., 2020), fotovoltaik aletler (Turac vd., 2013) ve organik bazlı ışık yayan diyotların (Ak vd., 2008) yapımında önemli rol oynarlar. Katı hal lazerlerindeki kullanımları ise gelişmeye devam etmektedir (Algı vd., 2013). Günümüzde polimer kökenli ışık yayan diyot yapılarının gelişimi ve elektrikli araçlara süperkapasitör ihtiyacı yüksek teknoloji şirketlerinin ve akademik enstitülerinin kurulmasına yol açmıştır (Jiang vd., 2020).



Şekil 1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerlerin sentezinde potansiyostatik (sabit potansiyel), galvanostatik (sabit akım) ve potansiyodinamik (potansiyel tarama yani döngüsel voltametri) yöntemler dahil olmak üzere farklı elektrokimyasal teknikler kullanılabildiğinden bahsetmişlerdir (Sadki vd., 2000). Döngüsel voltametri, genellikle iletken polimer filmleri karakterize etmek için kullanılmaktadır. Döngüsel voltametri gibi potansiyodinamik teknikler, elektrot yüzeyine uygulanan tekrarlayan üçgen potansiyel dalga biçimine karşılık

gelmektedir. Bu, elektron transferinin tersine çevrilebilirliğini incelemek için tercih edilen yöntemlerdendir. Çünkü oksidasyon ve indirgeme, bir akım-potansiyel diyagramı şeklinde izlenebilmektedir (Levi vd., 1997). Bu yöntem, esas olarak polimerizasyon reaksiyonunun erken aşamalarında yer alan redoks işlemleri hakkında niteliksel bilgi elde etmek ve polimer filmin elektro-çökeltme sonrası elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılmaktadır. Bu ara türler (radikal katyonlar), polimerizasyon mekanizmasının anlaşılması için son derece önemlidir (Andrieux vd., 1991). Elektrik iletkenliğinin, iletken polimer filminde oksidasyon (p-katkılama) veya indirgenme (n-katkılama) ve ardından sırasıyla anyonik veya katyonik türlerin reaksiyona katılmasıyla elde edildiğini vurgulamışlardır (Doblhofer, 1998). Konjuge polimer omurgasındaki çift bağ değişiminden dolayı, katkılama üzerinde oluşan yüklü türlerin, karbon zinciri boyunca hareket edebildiğini (yer değiştirme), elektron taşınmasına izin verildiğini ve böylece elektronik olarak iletken bir malzeme üretilebildiğini söylemişlerdir (Lyons, 1997). Bu tez çalışmasında da PNC (polimer nanokompozit) filmlerin elde edilmesinde nanokompozit üretimi için elverişli bir teknik olan potansiyodinamik yöntemi kullanılmıştır (Sadki vd., 2000).

İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak hazırlanması 1968'e kadar uzanmaktadır. Elektrokimyasal yöntem ilk kez, yükseltgeyici bir gerilim uygulanarak pirol'ün sülfürik asitle muamele edilmesi sonucunda platin bir elektrotta "pirol siyahının" birikmesiyle uygulanmıştır (Dall'Olio, 1968).

İletken polimerlerin kullanım alanları (Şekil 1.2) aşağıdaki gibi özetlenebilir:

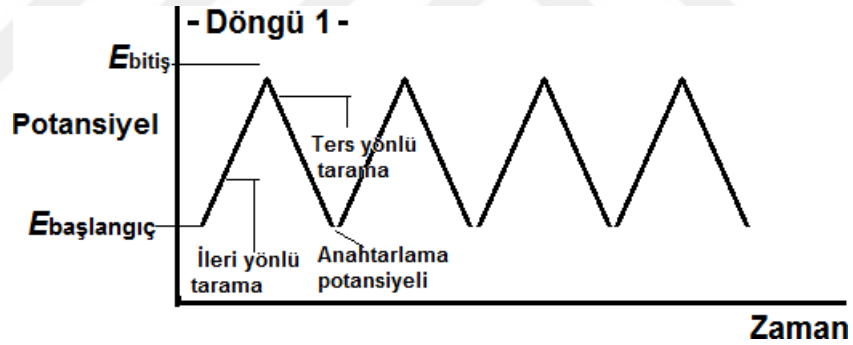
- Antistatik kaplama malzemeleri
- Korozyon inhibitörleri, transistörler, sensörler
- Bilgisayarlar için elektromanyetik koruyucular "Smart Windows"
- Işık saçan diyotlar (LED, OLED)
- Alan etkili transistörler (FET)
- Fotovoltaik hücreler, süper kapasitörler
- Cep telefonları ve mini formattaki elektronik ekranlarda
- Elektrokromik cihazlar, iyon seçici elektrotların yapımı
- Radar algılama sistemleri

- Çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılırlar

1.3 Döngüsel Voltametri

Döngüsel voltametri (CV) elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi elde etmek için kullanılan en yaygın tekniktir. Döngüsel voltametri sonuçlarının gücü termodinamik ve redoks proseslerindeki, heterojenik elektron transfer reaksiyonları, kimyasal reaksiyon çiftleri ve adsorpsiyon prosesleri hakkında önemli bilgileri sağlamasından kaynaklanmaktadır. Döngüsel voltametri çoğunlukla elektroanalitik çalışmalarda kullanılmaktadır (Wang vd., 2006).

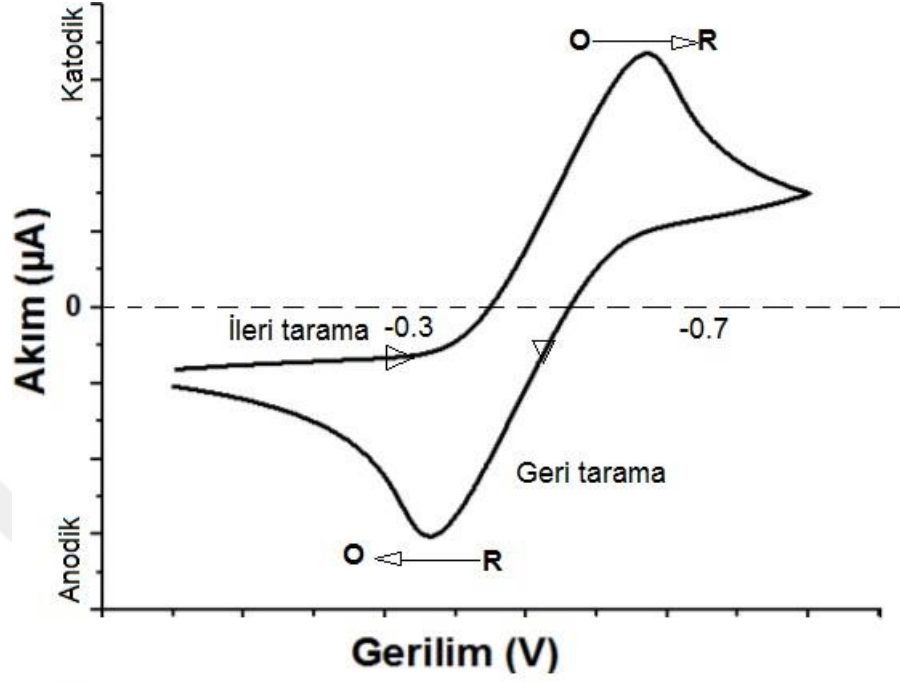
Döngüsel voltametri, üçgen potansiyel dalga formunda, potansiyelin bir çalışma elektrotunda (karıştırılmayan çözeltide) doğrusal olarak taramasından meydana gelmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Döngüsel voltametri potansiyel-zaman uyarım sinyalleri

Şekil 1.4.'te geri döngüsel bir redoks çiftinin bir potansiyel döngüsü sırasındaki beklenen karşılığı gösterilmiştir. Başlangıçta sadece oksitlenmiş O'nun mevcut olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, ilk yarı döngü için, herhangi bir azalmanın olmadığı bir değerden başlayarak negatif giden bir potansiyel taraması seçilmektedir. Redoks işlemi için uygulanan potansiyel karakteristik E, katodik akım zirveye ulaşana kadar artmaya başlar. İndirgeme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgeyi geçtikten sonra, potansiyel taramanın yönü tersine çevrilir. Ters tarama sırasında, R molekülleri (ileri yarı döngüde üretilir ve yüzeyin yakınında birikir), anodik zirve ile sonuçlanan O noktasına

yeniden okside olur. Elektrot yüzeyi yakınındaki difüzyon tabakasının oluşmasıyla CV'de karakteristik pik oluşmaktadır.



Şekil 1.4. Tersinir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks işleminin tipik döngüsel voltametri

1.3.1 Tersinir sistemler

Tersinir sistemler için pik akımı Randles-Sevcik eşitliği Denklem (1.1)

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.1)$$

n = Elektron sayısı

A = Elektrot alanı (cm^2)

C = Konsantrasyon (M)

D = Difüzyon katsayısı

v = potansiyel tarama hızı (V/s)

Buna göre, akım direkt olarak konsantrasyonla orantılıdır ve tarama hızının karekökü ile artar. Tarama hızına bu tür bir bağımlılık, kütle taşıma tarafından kontrol edilen elektrot reaksiyonunun göstergesidir. Geri-İleri pik akımları oranı (i_p^a/i_p^c) basit bir tersinir çift

için tetkik yoludur ve tersinir bir sistemde bu oran 1'dir. Özet olarak Randles-Sevcik eşitliği elektrokimyasal bir polimerizasyonun sadece derişim ve difüzyana değil aynı zamanda tarama hızına da bağlı olduğunu göstermektedir.

Potansiyel eksenindeki (E_p) pikin konumu redoks prosesin formal potansiyeli ile alakalıdır. Tersinir bir çift için formal potansiyel E_p^a ve E_p^c arasında merkezlenir:

$$E^o = (E_p^a + E_p^c)/2 \quad (1.2)$$

Pik potansiyelleri arasındaki dağılım (tersinir bir sistem için) aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^c = 0.059/n \text{ V} \quad (1.3)$$

Pik dağılımı transfer olan elektron sayısını belirlemede kullanılabilir ve bu Nernst dağılımı davranışı için bir kriterdir. Hem katodik katodik hem de anodik pik potansiyelleri tarama hızına bağlıdır. Yarı pik potansiyelinden ($E_{p/2}$) polarografik yarı pik potansiyeline ($E_{1/2}$) ilişki kurmak mümkün:

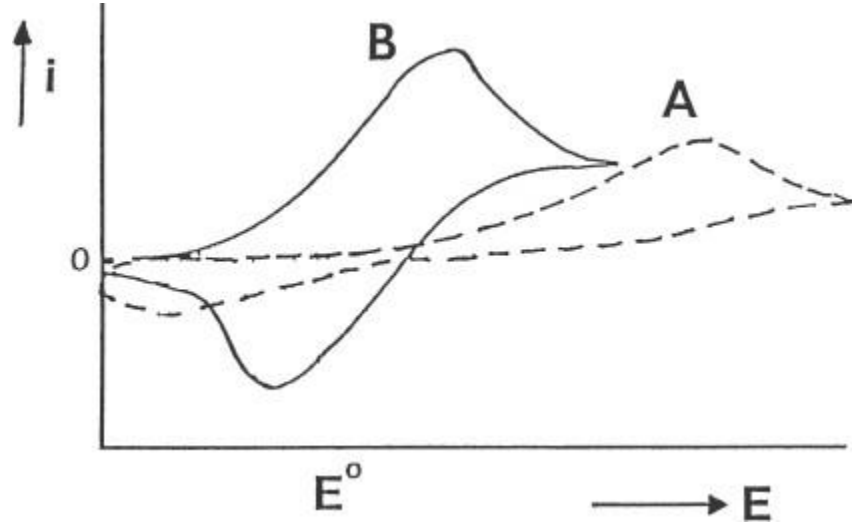
$$E_{p/2} = E_{1/2} + 0.028/n \text{ V} \quad (1.4)$$

Özetlenecek olursa tersinir bir sistemde;

- $E_p^k - E_p^a = 59/n \text{ mV}$ veya $E_p - E_{p/2} = 57/n \text{ mV}$ 'tur
- E_p tarama hızından etkilenmez.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/v^{1/2}$, tarama hızından etkilenmez.
- Voltammogram şekli tarama hızından etkilenmez.

1.3.2 Tersinmez ve yarı-tersinir sistemler

Tersinmez bir proses için (bunlar ağır elektron transferiyedir), bireysel piklerin boyutu küçültülür ve geniş ölçüde birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 1.5, eğri A). Tamamiyle tersinmez bir sistem tarama hızıyla pik potansiyelinin kayması vasıtasıyla karakterize edilmektedir.



Şekil 1.5. Tersinmez (a) ve yarı tersinir (b) redoks proseslerinin döngüsel voltammogramları

Yarı tersinir bir sistem için akım hem yük transferi hem de kütle taşınması vasıtasıyla kontrol edilmektedir. Baştanbaşa, yarı tersinir bir sistemin döngüsel voltammogramı daha fazla uzamıştır ve tersinir sisteme karşı pik potansiyellerinde daha geniş bir yayılma sergilediğinden bahsedilmiştir (Guindilis vd., 1998). Yarı-tersinir bir sistem için:

- $i_p/v^{1/2}$ tarama hızına bağlı değildir.
- $i_p^a / i_p^k = 1$ dir. (= 0.5 ise)
- E_p^k tarama hızı ile değişir. Bu değişme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşır. Yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur (Kaçar 2010).

Elektrot yüzeyinde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olan tersinir tepkimelerde Nernst eşitliği (1.1) geçerliken, elektron aktarım hızının yeteri kadar büyük olmadığı tersinmez tepkimelerde bu eşitlik geçerli değildir. Elektrokimyada, Nernst eşitliği, bir elektrokimyasal reaksiyonun (yarım hücre veya tam hücre reaksiyonu) indirgeme ve yükseltgenme potansiyellerini, indirgenme geçiren kimyasal türlerin standart elektrot potansiyeli, sıcaklığı ve aktiviteleri (genellikle

konsantrasyonlarla yaklaşık olarak hesaplanır) ile ilişkilendiren bir denklemdir.

Denklemin formüle eden Alman fizikçi Walther Nernst'ın adını almıştır.

$$E_{red} = E_{red}^o - \frac{RT}{zF} \ln Q_r = E_{red}^o - \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{red} / \alpha_{ox} \quad (1.5)$$

E_{red} : ilgilenilen sıcaklıktaki yarı hücre indirgeme potansiyelidir,

E_{red}^o : standart yarı hücre azaltma potansiyeli,

R: evrensel gaz sabitidir: $R = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

T: Kelvin cinsinden sıcaklıktır,

z: hücre reaksiyonunda veya yarı reaksiyonda aktarılan elektron sayısıdır,

F: Faraday sabitidir, elektron molü başına düşen coulomb sayısı: $F = 96485,332123 \text{ C mol}^{-1}$,

Q_r , hücre reaksiyonunun reaksiyon bölümüdür ve

α , ilgili türler için kimyasal aktivitedir, burada α_{red} , indirgenmiş formun aktivitesidir ve α_{ox} , oksitlenmiş formun aktivitesidir.

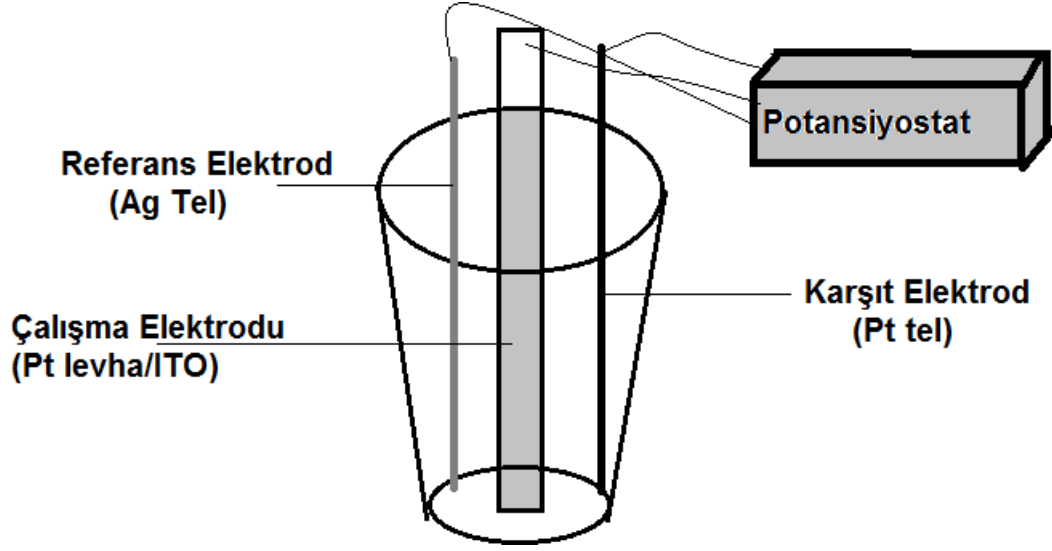
Anodik pikin gözlenmediği reaksiyonlar tersinmez sistem olarak nitelendirilmektedir. Ancak anodik pikin gözlenmediği her durum, elektron aktarım basamağının tersinmez olduğu anlamına gelmemektedir. Örneğin, elektron difüzyonunun çok hızlı olduğu bir tepkimede oluşan ürünün hızlıca başka bir maddeye dönüştüğü durumda ters tarama sırasında yükseltgenme piki gözlenmeyebilir (Aydar, 2019). Döngüsel voltametri yöntemi ile bir reaksiyonun tersinmez olduğu aşağıdaki koşulları sağlaması ile tespit edilmektedir:

- Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki).
- i_p^k , $v_{1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir.
- E_p^k değeri, 25 °C' de tarama hızındaki her 10 birimlik artışta $30/\alpha_c n_\alpha$ mV kadar kayar.
- $E_p - E_{p1/2} = 48/\alpha_c n_\alpha$ mV' dur. (α_c : elektron transfer katsayısı, n_α : aktarılan elektron sayısı)

Döngüsel voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak aktif ve iletken polimer filmin hazırlanması daha kolaydır. Hazırlanan film doğrudan elektrot yüzeyinde birikir ve elde

edilen film de batarya veya sensörlerde işlem görmeden kullanılabilir. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Homojen bir film elde edilebilir. Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (ketonlar, aldehitler vb.) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilir. Ayrıca filmin kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği uygulanan potansiyel, polimerizasyon süresi ve elektrokimyasal tarama hızıyla kontrol edilebilir olduğu yapılan çalışmalarda ispatlanmıştır (Mortimer vd., 2006; Skotheim ve Reynolds, 2006).

Günümüzde elektropolimerizasyonun üç elektrot konfigürasyonu (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) kullanılarak monomer, uygun bir çözücü ve elektrolit içeren bir çözelti içerisinde gerçekleştirilir (Guimard vd., 2007). Üçlü elektrot sistemi şeması Şekil 1.6.'da gösterilmiştir. Çözeltiden akım geçirildiğinde pozitif yüklü çalışma elektrotunda veya anotta elektrodepozisyon meydana gelir. Çalışma elektrotu yüzeyindeki monomerler diğer monomerler ya da radikal katyonları ile reaksiyona girmek için radikal katyonlarını oluşturmak üzere oksidasyona uğrar ve elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirleri oluştururlar. Elektrokimyasal bir polimerizasyonda, istenen anyonik doping tuzunu içeren uygun bir çözücü içinde çözülen monomer, bir anodik potansiyelin uygulanmasıyla (oksidasyon) elektrotun yüzeyinde oksitlenir. Solvent ve elektrolit seçimi, elektrokimyada özellikle önemlidir çünkü hem solvent hem de elektrolit, monomerin oksidasyon potansiyelinde kararlı olmalı ve iyonik olarak iletken bir ortam sağlamalıdır. İlk oksidasyonun bir sonucu olarak, monomerin radikal katyonu oluşur ve oligomerik ürünler ve ardından polimeri oluşturmak için solüsyonda bulunan diğer monomerlerle reaksiyona girer. Polimerdeki uzatılmış konjugasyon, monomer ile karşılaştırıldığında oksidasyon potansiyelinin düşmesine neden olur. Anyon, filmin elektriksel nötrlüğünü sağlamak için polimere dahil edilir ve reaksiyonun sonunda, anotta kontrol edilebilir kalınlıkta bir polimerik film oluşturulur. Anot, platin, altın, camsı karbon, kalay veya indiyum-kalay oksit (ITO) kaplamalı cam gibi çeşitli malzemelerden yapılabilir.



Şekil 1.6. Döngüsel voltametri de iletken polimer sentezinde kullanılan üçlü elektrot sistemi şeması

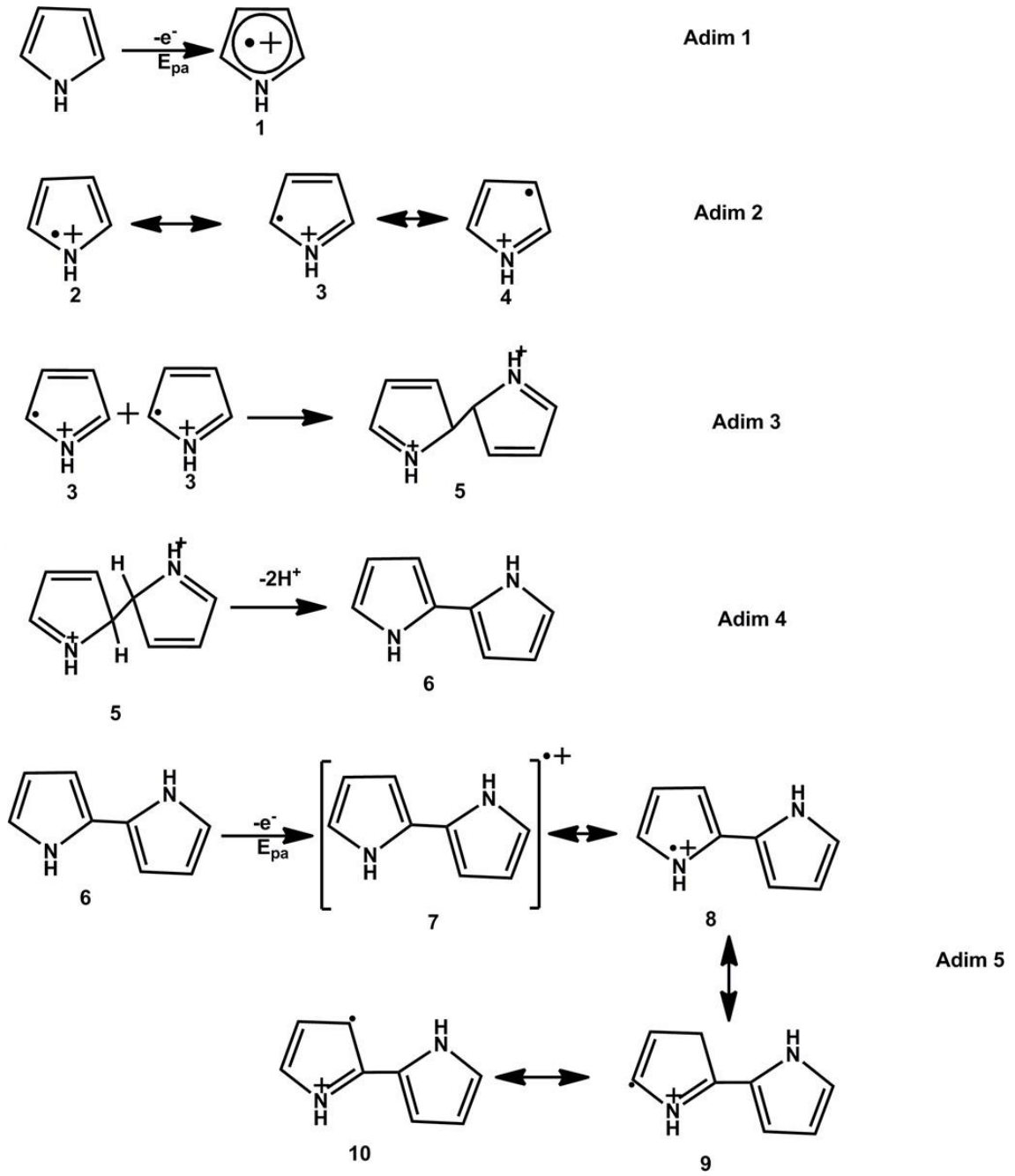
İletken polimerlerin anodik elektrokimyasal polimerizasyonu (Chandrasekhar, 1999), klasik bir radikalik polimerizasyon basamaklarını izler ve bu basamaklar aşağıdaki gibidir:

- 1) Başlama: Başlama basamağında, monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyonu oluşur ve monomer aktif hale gelir.
- 2) İlerleme: Büyüme basamağında aktif monomer başka bir monomer ile iki protonun eliminasyonu sonucu dimer oluşturur. Oluşan dimer benzer şekilde katyon radikali oluşturarak başka bir monomerle birleşip trimer oluşturur. Basamakların tekrarlanması ile oligomer ve polimer oluşur.
- 3) Sonlanma: Bitirme basamağı, elektrot çevresindeki reaktif radikal türlerin bitmesiyle zincir büyüme işleminin sonlanmasıdır.

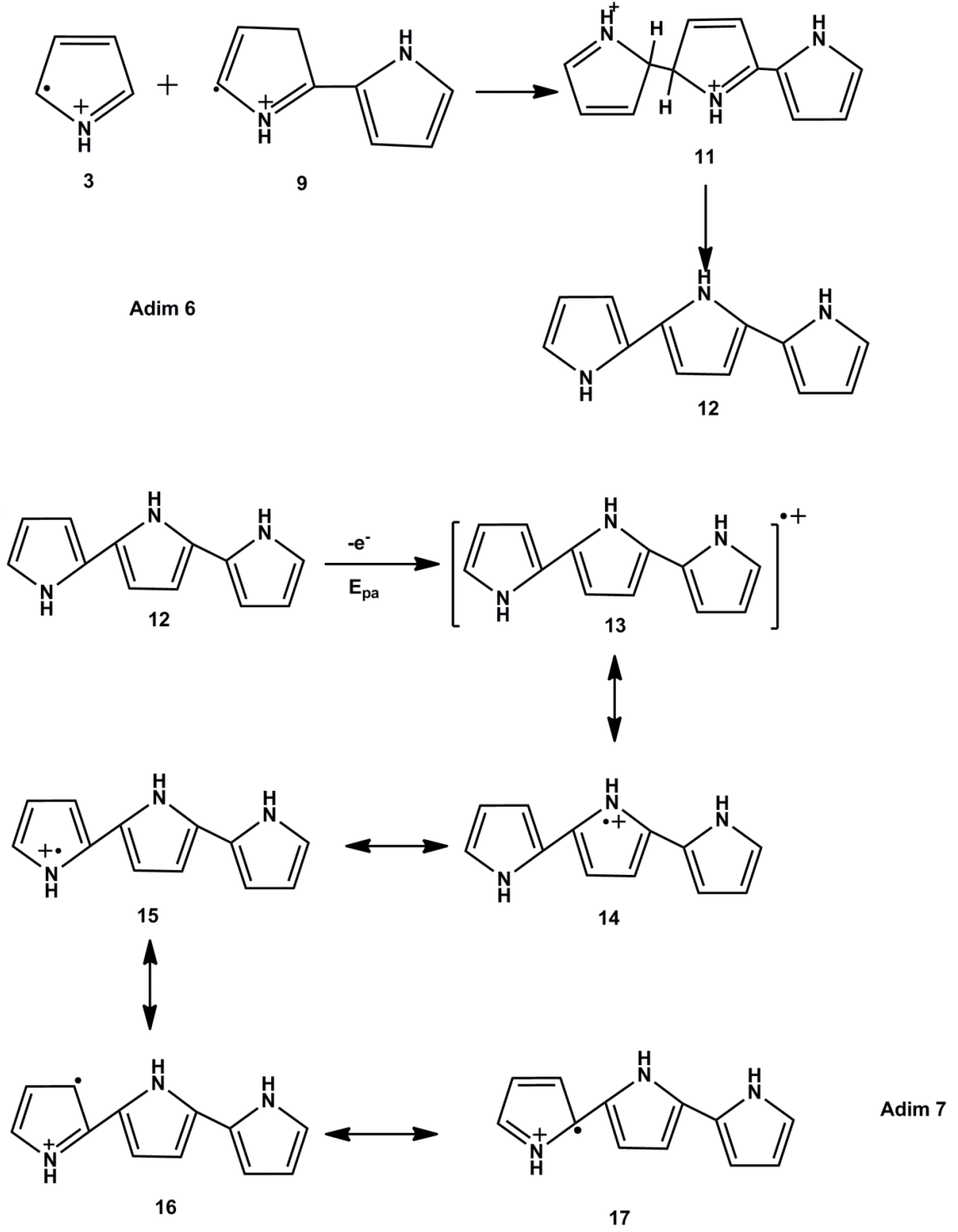
Elektropolimerizasyon mekanizması, bugüne kadar önerilen birbirinden farklı bir dizi mekanizma olduğu için tartışmalı bir konudur. Tez çalışmamızda polimerizasyonun ilerlediği elektroaktif grubun pirol olmasından dolayı burada pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması üzerinde durulmuştur. Diaz ve arkadaşları tarafından tanımlanan mekanizma literatürde en sık karşılaşılan mekanizmadır (Diaz vd., 1983).

Bu mekanizma, elektron transferi (E) ile başlar, ardından bir dizi kimyasal reaksiyon (C) ve elektron transfer reaksiyonu gelir. Bu mekanizma aşağıdaki aşamalı reaksiyonlarla açıklanabilir:

- **Adım 1:** Bu adım, R^{++} (1) katyon radikalini oluşturmak için elektrot yüzeyinde monomer R'nin oksidasyonunu ifade eder. Bu katyonun çeşitli rezonans formları Şekil 1.5.'te gösterilmektedir. Monomer, R^{++} 'ya oksitlendiğinden, elektron transfer reaksiyonu, elektrot yüzeyindeki çözelti içinde R'nin difüzyonundan daha hızlıdır. Sonuç olarak, uygulanan potansiyelde, elektrot yakınındaki monomerik moleküller kendilerini oksitlenmiş durumda R^{+} bulurlar. Bu, R'nin elektrota doğru sürekli difüzyonu ile korunan yüksek konsantrasyonda R^{+} ile sonuçlanır. R^{+} nispeten kararlı olduğunda, çözelti içine yayılabilir ve düşük moleküler ağırlıklara sahip çözünür ürünler oluşturmak için reaksiyona girebilir. R^{++} çok kararsız olduğunda ise, çözücü veya anyon ile elektrot yakınında hızla reaksiyona girerek düşük moleküler ağırlıklı çözünür ürünler oluşturabildiği belirtilmiştir(Street, 1986).
- **Adım 2:** α -konumunda daha büyük bir eşleşmemiş elektron yoğunluğuna sahip olan bu radikal katyon R^{+} , rezonans formu 3 aracılığıyla dimerleşir. İki radikal arasındaki bağlantı, α pozisyonları arasında bir bağ oluşumu ve dihidromer dikatyon 5'in oluşumu ile sonuçlandığını vurgulamışlardır (Krounbi vd., 1983).
- **Adım 3:** İki proton kaybı aromatik dimer 6'yı oluşturur (stabilizasyon adımı).
- **Adım 4:** Polimerizasyon reaksiyonu, dimer 6'nın (Şekil 1.6'.ya bakınız) katyon radikali 7'ye oksidasyonunu takip eder. Eşleştirilmemiş elektron artık iki halka üzerinde yer değiştirdiği için, 6'nın oksidasyon potansiyeli monomerin oksidasyon potansiyelinden daha düşüktür. Dimer 6 bu nedenle monomerin oksidasyon potansiyeli olan uygulanan potansiyelde daha kolay oksitlenir. 5-5' pozisyonları eşit derecede en reaktif alanlardır ve rezonans formu 9'un diğer formlara göre baskın olduğu belirtilmiştir (Pfluger vd., 1984).
- **Adım 5:** Rezonans formu 9, nötr trimer 12'yi vermek üzere trimer dikatyonu 11'i oluşturmak için bir monomer radikal katyonu 3 ile 5 veya 5' pozisyonlarından reaksiyona girer.
- **Adım 6:** 12'nin elektro-oksidasyonu, radikal katyon 13'ü verir.



Şekil 1.7. Diaz tarafından önerilen pirolün elektropolimerizasyon mekanizması adım 1-

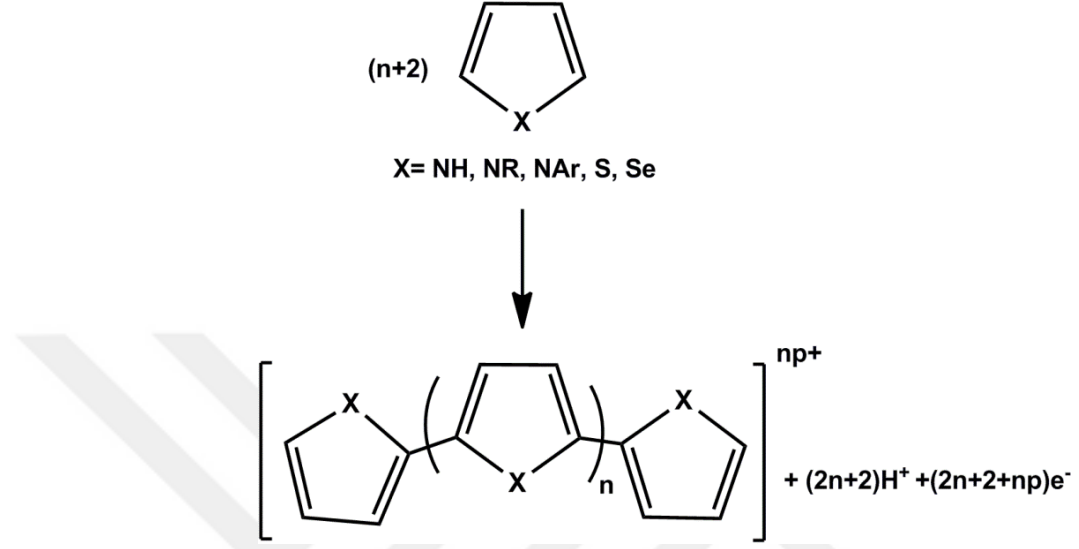


Şekil 1.8. Diaz tarafından önerilen pirolün Elektropolimerizasyon mekanizması adım 6-7

- **Adım 7:** Trimer 5-5' (α -pozisyonu) ve 3-3' (β pozisyonu) pozisyonları, β pozisyonları sterik olarak erişilemez olsa bile aşağıdaki oligomerlerle eşleşme

reaksiyonlarına girebilir. Zincir uzunluğu ne kadar uzun olursa, oluşan β -bağlarının sayısı o kadar yüksek olacağı belirtilmiştir (Pfluger vd., 1983).

Genel polimerizasyon reaksiyonu, Şekil 1.7.'de sunulan mekanizma ile özetlenmiştir.



Şekil 1.9. Elektroaktif bir monomerin elektropolimerizasyon mekanizmasının genel gösterimi

Bu mekanizmanın bu reaksiyonu temsil eden en iyi mekanizma olduğuna inanılmasının birkaç nedeni vardır. İlk olarak, bu mekanizma, π -tipi bir radikalın varlığını gösteren EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) gözlemleri ile uyumludur. Ek olarak, bu mekanizma ile gösterilen α -konumundan H'in eliminasyonu, polimerizasyon sırasında çözeltinin pH'ında gözlemlenen düşüş ile uyumludur. Bu mekanizma, pirol için 2.25-2.33 olarak belirlenen reaksiyon sırasında tüketilen elektron sayısı ile de uyumludur. Bu gözlem, film büyümesi sırasında hız belirleme adımının elektrotta doğru monomer difüzyonu değil, bir birleştirme işlemi olduğunu göstermektedir (Genies vd., 1983).

1.4 Polimer Nanokompozitler

Nanokompozitler, fazlardan en az birinin nano aralıktaki (10–100 nm) boyutları gösterdiği çok fazlı malzemelerdir. Günümüzde nanokompozit malzemeler, farklı mühendislik uygulamalarında kullanılmak için uygun alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır (Twardowski, 2007). Bu yeni nesil malzemeler 21. yüzyılın malzemeleri

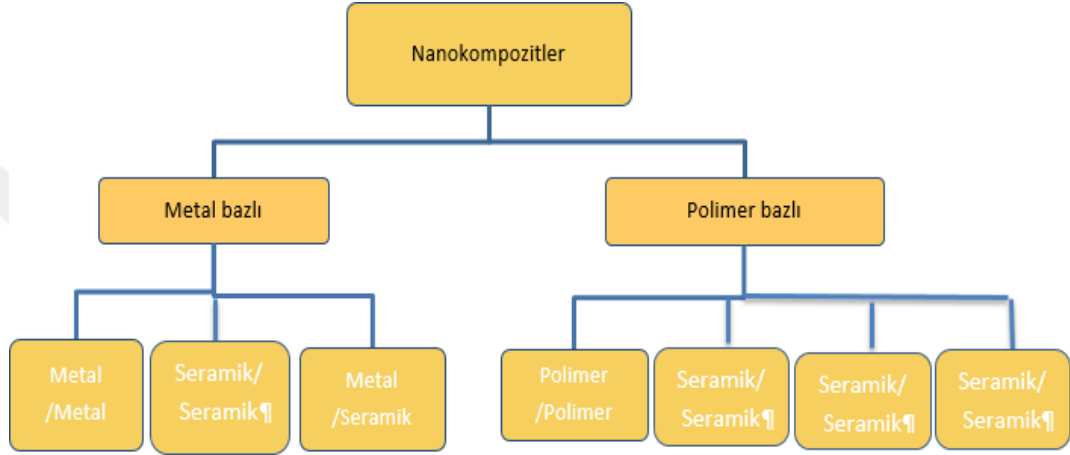
olarak da isimlendirilmektedirler. Nanokompozit malzemeler, dağılmış matrislerine ve dağılık faz malzemelerine göre sınıflandırılabilir. Nanokompozitlerin sınıflandırılması Şekil 1.10.'da gösterilmiştir (Pandey vd., 2017; Jacob vd., 2005; Lofrano vd., 2016).

Farklı nanokompozitler arasında, polimer esaslı nanokompozit (PNC'ler), mevcut araştırma ve geliştirmenin önemli bir alanı haline gelmiştir. PNC'ler, film oluşturma yeteneği, boyutsal değişkenlik ve etkinleştirilmiş işlevler gibi birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Polimerlerin, nano parçacık (NP)'lerin kontrol edilebilir katkılanmasını ana matrise yönlendirmek için yararlı olduğu kanıtlanmıştır. NP'lerin polimer esaslı kompozitleri, NP'lerin zengin nanoyapı çeşitlerine polimerler vasıtası ile kolayca entegre olmalarına izin verir (Klinkova vd., 2013; Choueiri vd., 2018; Kumar vd., 2017). İlginç bir şekilde, karışık polimerik bir matris ve NP yapı katkılı davranışı, aşağıdaki yönlerden, saf polimerik sistemlerden önemli ölçüde farklı olabilir: Kinetik, NP'lerin nispeten düşük hareketliliği, yavaş gevşemesi ve güçlü parçacıklar arası etkileşimler (örneğin van der Waals kuvveti) nedeniyle hibrit sistemin katkılanma sürecinde daha kritik bir rol oynamaktadır (David vd., 2015).

Geçtiğimiz yıllarda, hibrit malzemeler üretmek için iki veya daha fazla işlevsel bileşenin tek bir sisteme dahil edilmesi için yoğun çabalar harcanmaktadır (Sacanna vd., 2011; Grzelczak vd., 2013). NP'ler polimerlere entegre edildiğinde, bu bileşenler arasındaki kombinasyon sinerjik etki ortaya çıkarabilmektedir. Bu da hibrit materyallerin yeni ve gelişmiş fiziksel veya kimyasal özelliklere (mekanik, optik, elektronik ve manyetik özellikler, uyarılara yanıt verme ve işlenebilirlik) sahip olmasını sağlamaktadır (Li vd, 2009). Bu özelliklerin genellikle tek başına bileşenlerden elde edilemeyeceğini belirtmek gerekir. Örneğin, hibrit malzemelerde birleştirilmiş bitişik metal NP'ler arasındaki plazmonik bağlantı, onları optik dalga kılavuzu, enerji, sensör ve nanotıp gibi uygulamalar için çekici hale getirmiştir (Fan vd., 2017; Huang vd., 2015). Manyetik NP'lerin hibrit malzemelerdeki kümelenmesi, manyetik rezonans görüntüleme kontrast madde olarak kullanılmak üzere sinyal yoğunluğunu önemli ölçüde artırabildiğini vurgulamışlardır (Colfen vd., 2017; Li vd., 2020). Partikül boyutu ışığın saçılmasını direkt etkileyen bir parametredir. Güneş koruyucularda polimer içerisine nano killer eklenerek görünür bölge ışığını geçiren fakat mor ötesi ışığı bloklayan bir sistem elde edilebilmektedir. Başka bir örnek olarak kemik etkileyici bir doğal nanokompozittir. Kemik, kollajen (biyolojik polimer) doku matrisinde dağılmış

kalsiyum hidroksiapatit kristallerini içermektedir. Bu da kemiğe sertlik ve dayanıklılığını kazandıran ana unsurdur.

Ticari anlamda nanokompozit uygulaması ilk kez Japonya'da Toyota'nın merkez araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen naylon 6 polimer nanokompozit halen ambalaj filmi üretiminde ve Toyota motorlarının ateşleme zaman ayarlayıcısı yapımında kullanılmaktadır (Zanetti vd., 2000).



Şekil 1.10. Nanokompozitlerin faz bileşenlerine göre sınıflandırılması

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında çok sayıda yöntem kullanılmıştır. Farklı yöntemlerin kısa bir özeti ve nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik karşılaştırmaları Çizelge 1.1.'de verilmiştir (Pandey vd., 2017). Ancak, istenen özelliklere sahip nanokompozit elde etmek için doğru hazırlama tekniğinin tasarlanması çok önemlidir. Nanokompozit sentez yöntemleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Polimerizasyon metodu olarak isimlendirilir. Naylon-6 esaslı polimer/kil nanokompoziti hazırlamak için kullanılan ilk yöntemdir. Monomer çözeltisi içinde bulunan kil mineralleri arasına nüfuz eden monomer uygun başlatıcı ile polimerleştirilir.
2. Çözücü metodu: Bu yöntemde nanopartikül ve polimer ayrı uygun çözeltilerde çözülüp karıştırılır.

3. Eriyik araya katılma metodu: Eriyik halde bulunan polimer içirsine nanoparçacık eklenir. Hedeflenen ürünün en iyi şekilde elde edilmesi sıcaklığın yavaş yavaş düşürülmesine (tavlama) ve karıştırma hızına bağlıdır (Akçay, 2006).
4. Sol-gel İşlemi: Sol-gel yöntemi son zamanlarda popülerlik kazanmış, kimyasal sensörlerin, optik cihazların, fonksiyonize kaplamaların, hatta biyosensörlerin geliştirilmesinde uygulanmaya başlanmıştır. Proseste, koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir.
5. Eğirme: Elektro eğirme yönteminde polimer/nanoparçacık çözeltisi bir iğne ucuna uygulanan gerilim vasıtasıyla çekilir. Nanolif üretiminde sıkça kullanılan bir tekniktir.
6. Elektrokimyasal yöntem: İletken polimer sentezinde kullanılan temel tekniktir. Tez kapsamında döngüsel voltametri tekniği ile sentezlediğimiz polimer nanokompozitlerin sentez adımları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin kısa bir özeti ve karşılaştırmaları

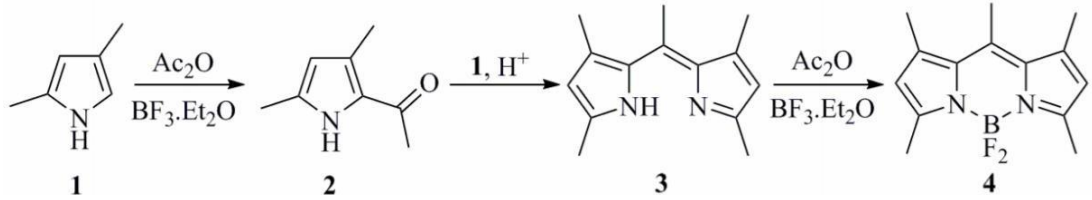
Metot	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler	Referanslar
Çözelti Dökümü	Ölçeklendirilebilir	Safsızlık	PMMA TiO ₂ nanotüp	Fu vd., 2015; Surudžić vd., 2016
Eriyik Birleştirme	Ekonomik, esnek formülasyon,	Aglomerasyon	Yüksek Enerji	Sun vd., 2015
Araya Ekleme	Yapının organize edilmesi	Dağılma	Güçlendirilmiş Polilaktid (PLA) Nanokompozitler	Shawky vd., 2010
In situ polimerizasyon	Sıvı faz üretilmesi, çökme olmaması	Pahalı, zaman alıcı	Karbon nanotüp/ polimer kompozit	Rahmat vd., 2011
Sol-gel	Uyumluluk ve benzersiz özellikleri	Yüksek reaktivite	Polietilen-okten elastomer	Hussain vd., 2006
Eğirme	İyi ara yüzey etkileşimi	Pahalı	Etilenvinil asetat/ grafen oksit (EVA/GO)	Shukla vd., 2016
Faz Dağılımlı Sentez	Sinerjetik etkilerin işlevselleştirilmesi	Kontrolsüz formülasyon	Karbon nonotüp/ selüloz	Dong vd., 2015; David vd., 2015
Elektrokimyasal Yöntem	İlmlü sentez koşulları	Reaksiyonların çalışan elektrot yüzeyi ile sınırlı olması	İletken polimerler - CNT/ metal nanopartikül	Li vd., 2009

1.5 BODIPY (Bor Diflorür Boyaları) Çekirdeği

4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene çekirdeğine (BODIPY) dayalı bu bileşikler, genellikle görünür aralıkta ışığı emen boyalardır ve yüksek kuantum verimli floresandırlar.

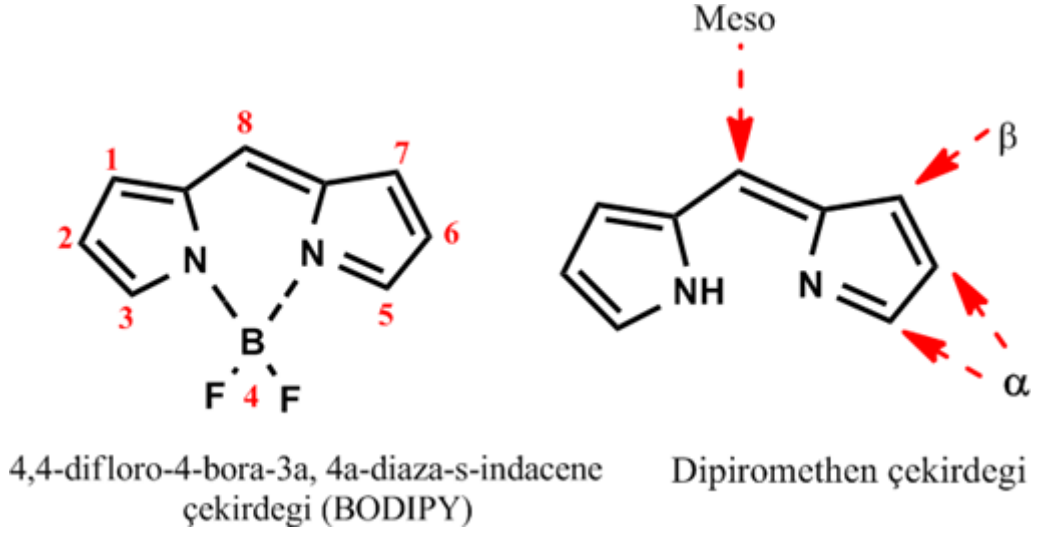
BODIPY ve türevleri, ilk olarak sahip oldukları yüksek floresans özelliklerinden dolayı biyomoleküllerin görüntülenmesinde ajan olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1968 yılında Treibs ve Kreuzer tarafından keşfedilen BODIPY bileşikleri son yıllarda oldukça ilgi çekici bileşikler haline gelmiştir (Triebs ve Kreuzer., 1968). Şekil 1.11.'de Treibs ve Kreuzer tarafından gerçekleştirilen bor dipirin boyasının ilk sentezi görülmektedir. 2014-2019 yılları arasında BODIPY türevli bileşiklere ait 352 adet patent bulunurken, 2019 Scopus verilerine göre yaklaşık 3000 makale yayınlanmıştır (Sadak, 2014).

BODIPY bileşiklerinin yüksek absorpsiyon katsayısı, yüksek floresans kuantum verimi, kimyasal kararlılık özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon özellikleri BODIPY çekirdeğinin mezo, α ve β konumlarında (Şekil 1.12.) gerçekleştirilecek modifikasyonlarla değiştirilebilmektedir (Alford vd., 2009).



Şekil 1.11.Treibs ve Kreuzer tarafından gerçekleştirilen bor dipirin boyasının ilk sentezi

Bu boyaların absorpsiyon ve emisyon profilleri nispeten keskin olma eğilimindedir ve Stokes kaymaları hafiftir. Yüksüzdürler ve karakteristikleri çoğunlukla solvent polaritesinden bağımsızdır. Kompleksler fizyolojik pH aralığında kararlıdır, yalnızca kuvvetli asidik ve bazik koşullarda bozunmaktadırlar (Haugland, 2005). Bu istenilen özellikler, biyolojik sistemlerde, uygun sensörlerin üretiminde ve yeni materyallerde kullanılması için düşük toksisite özelliği avantajı sağlamaktadır (Loudet vd., 2007).

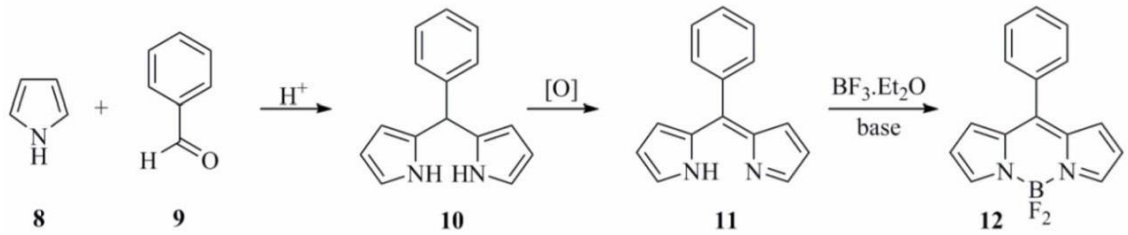


Şekil 1.12. Dipirometen ve bor dipirin'in yapısı ve IUPAC numaralandırması

1.5.1 BODIPY sentez yöntemleri

Pirollerle asit klorür veya anhidritlerin tepkimesinden

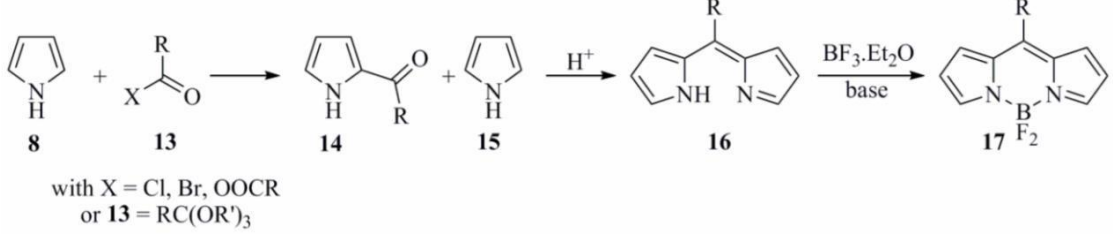
Borondipirometan çekirdeğine yönelik iki farklı sentetik yaklaşım vardır ve her ikisi de porfirin esaslı sentez yollarına dayanmaktadır. Aldehitlerin (9) pirol (8) ile asit katalizli kondenzasyonu, dipirometanların (10) sentezlenmesinde sıklıkla kullanılan bir metottur (Şekil 1.13.). Bu reaksiyonlar normalde polimerizasyonu önlemek için çözücü olarak pirol içinde gerçekleştirilir.



Şekil 1.13. Aromatik aldehitlerin pirol ile kondenzasyonundan BODIPY sentezi

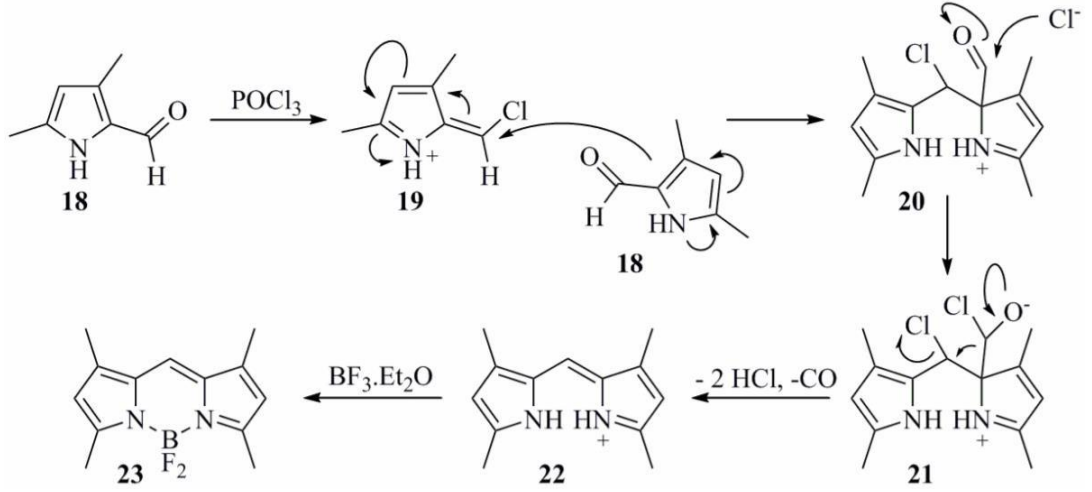
Biraz farklı bir yol, pirol'ün (8) bir açilyum eşdeğeri (13) ile kondenzasyonu reaksiyonu ile gerçekleşir (Şekil 1.14.). Ara açilpirol (14), bir dipirrin (16) oluşturmak için fazla miktarda pirol ile asidik koşullar altında reaksiyona girebildiğinden, genellikle izole edilemez. Açilyum eşdeğeri bir asit klorür, bir anhidrit veya bir ortoester olabilir. Bu

yaklaşımında, asimetrik dipirinlerin sentezi için izole edilmiş bir açilpirol (14) asidik kondenzasyonla ikinci bir pirol (15) ile birleştirilebilir. Yine, fazla miktarda baz ve bor triflorür eterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) uygulanması BODIPY boyasını (17) verir.



Şekil 1.14. BODIPY boyaları oluşturmak için bir açilpirol'ün başka bir pirol ile asit katalizli kondenzasyonu

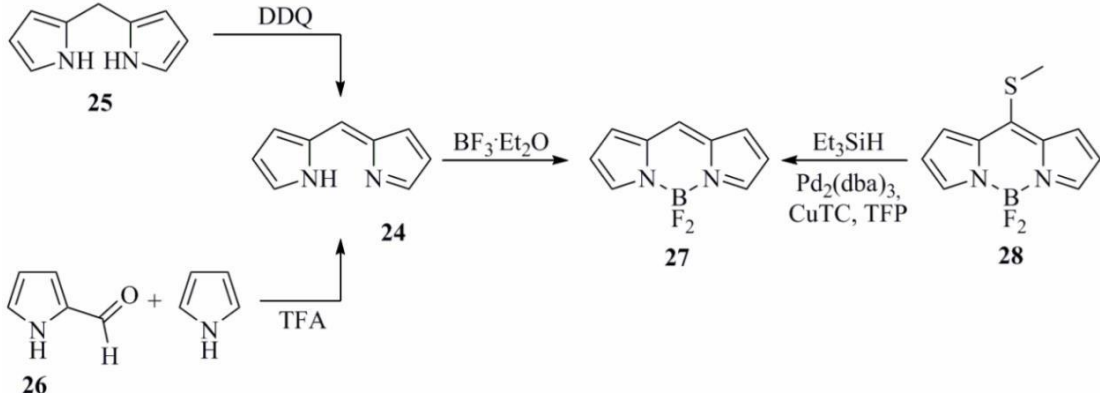
Açillenmiş bir pirolün kondenzasyonuna ilginç bir alternatif Burgess ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Wu vd., 2008). İkinci pirol eşdeğerinin her zaman gerekli olmadığı ve fosfor oksiklorürün (POCl_3) pirol-2-karbaldehit ile (18) doğrudan kondenzasyon verebildiği de rapor edilmektedir. Bu kondenzasyon için öne sürülen mekanizma, bir karbonun yok olması gerektiği gerçeğine dayanmaktadır ve muhtemelen bunu karbon monoksit şeklinde yapmaktadır (Şekil 1.15.). Fosfor oksiklorür, aldehit oksijeni bulundurarak, ikinci bir pirol aldehit (18) tarafından saldırıya uğrayan klorlanmış azafulven (19) ile sonuçlanır. Bir klorür anyonunun takip eden nükleofilik saldırısı ve ardından kararsız ara ürünün ayrışması, bir dipirin (22) verir. Bu mekanizma yalnızca 5 konumunda aldehitleri olan piroler kullanıldığında mümkündür, ancak tek adımda gerçekleşen reaksiyonundan kaynaklı olarak verimleri düşük ve ekstra saflaştırma gerektirirler.



Şekil 1.15. BODIPY eldesinde pirol'ün POCl₃ katalizli dekarboksilatlı kondenzasyonu için önerilen mekanizma

Ana BODIPY sisteminin (27), üç farklı grubun aynı anda bulgularının rapor edildiği bir senteze literatürde 2009 yılında rastlanmaktadır (Yakubovskiy vd., 2009), (Şekil 1.16.).

Süstitüe edilmemiş BODIPY boyasının (27) sentezlenmesinde karşılaşılan problemlerin, -40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara getirildiğinde ayrışan ara dipirrin 24'ün kararsızlığı ile ilgili olduğu öne sürülmüştür (Shah vd., 1993; Rao vd., 1999). Bununla birlikte, bu yaklaşımı Tram ve diğerleri de izlemiştir. Reaksiyonları -78 °C'de gerçekleştirerek % 5-10 verimle bileşiği sentezlemeyi başarmışlardır (Burgess vd., 2007; Burgess vd., 2008; Li vd., 2006). Schmitt ve arkadaşları, pirol-2-karbaldehit (26) ve pirolden trifloroasetik asit (CF₃ CO₂ H) katalizörü eşliğinde McDonald tipi dipirin sentezini bildirmişlerdir. (Schmitt vd., 2009). Bir başka yaklaşım Peña-Cabrera'dan gelmiştir ve tiyometil süstitüe BODIPY boyasını (28) indirgemişlerdir. Süstitüe edilmemiş boya 27, suda% 90'lık bir floresan kuantum verimliliği ile rapor edilmiştir (Schmitt vd., 2009).

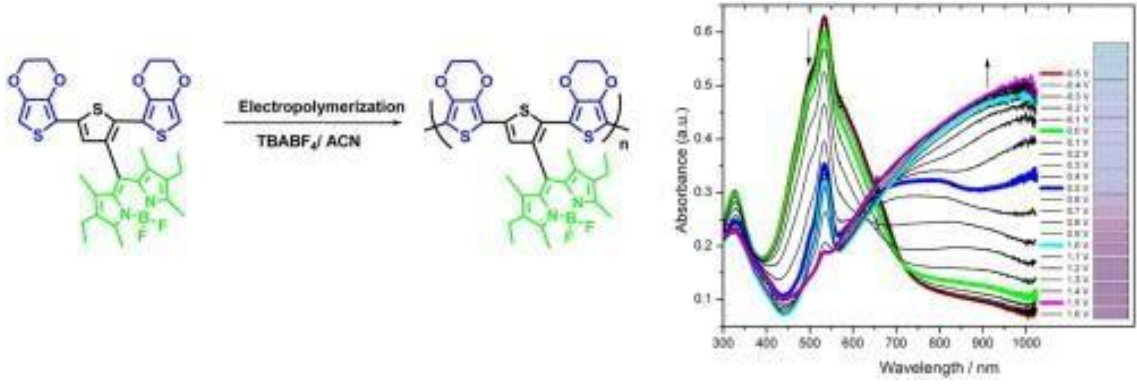


Şekil 1.16. Süstitüe edilmemiş BODIPY sentezi

1.6 Önceki Çalışmalar

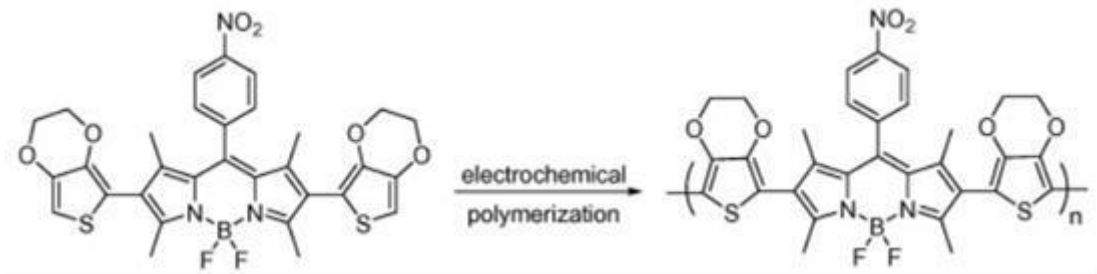
İletken polimerlerin ilginç özellikleri sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer alanlarda da çalışan pek çok bilim adamınının dikkatini çekmiştir. İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar arasında elektrokromik cihazların tasarlanması ve elektrokromik özelliklerin incelenme konusu ilk sıraları alır. Bu bağlamda elektrokromik cihazlar ile ilgili yapılan çalışmalar;

Algı vd., (2013) yapmış oldukları çalışmada, BODIPY organik boyasını taşıyan terthienil sistemine dayalı yeni bir hibrit malzemenin tasarımı, sentezini ve elektropolimerizasyonunu rapor etmişlerdir. Sentezlenen elektrokromik film, nötralleştirildiğinde mor renk ve oksitlendiğinde gök mavisi renk göstermektedir. Bu filmin optik band boşluğu 1,71 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca, polimere -0,5 V ile 1,6 V arasında gerilim uygulandığında geçirgenlikte önemli değişiklikler gözlemlenmişlerdir. Terthienil sisteminin çevresinde BODIPY biriminin varlığı, sistemin hem oksidasyon potansiyeli hem de band boşluğu üzerinde pek etkili olmasa da, mevcut çalışmanın sonuçları, elde edilen polimer PETEB filminin oldukça farklı elektrokromik davranışlar sergilediğini açıkça göstermiştir. Emsal terthienyl sistemi ile karşılaştırıldığında polimerin spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri, P1'in elektrokromik uygulamalar için umut verici olduğunu göstermişlerdir (Algı vd., 2013).



Şekil 1.17. Alğı vd. 2013 tarihli BODIPY çekirdeği içeren elektrokromik iletken polimer sentezi çalışmaları

Yine Alğı ve arkadaşlarının (2009) Organic electronics dergisinde yayınlanan makalelerinde donör olarak BODIPY boyasına ve akseptör olarak EDOT birimlerini içeren bir donör-akseptör tipi iletken polimeri elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda yarı iletken bir polimer elde edilmiştir. BODIPY ve EDOT birimlerinin benzersiz kombinasyonu ile 1,33 eV düşük band aralığına sahip ambipolar (n- ve p-doping işlemleri) bir malzeme sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca, polimer film, p-katkılama üzerine elektrokromik davranış sergilemiş: açık mordan (nötr) indigoya (oksitlenmiş) bir renk değişimi gözlediklerini belirtmişlerdir. Yapılan çalışma BODIPY ünitesinin doğrudan ana zincire dahil edildiği organik π -konjuge bir malzemedeki p – n bağlantısının ilk örneğidir. BODIPY'nin ilgi çekici özelliklerinin ve zengin kimyasının çok sayıda uygulanabilir kombinasyon oluşturmak için güçlendirilebileceği gerçeği göz önüne alındığında, bu malzemeler fotovoltaiklerde, LED'lerde, çift kutuplu alan etkili transistörlerde, p-n birleşiminde ve benzerleri gibi birçok yeni uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu vurgulamışlardır (Alğı vd., 2009).

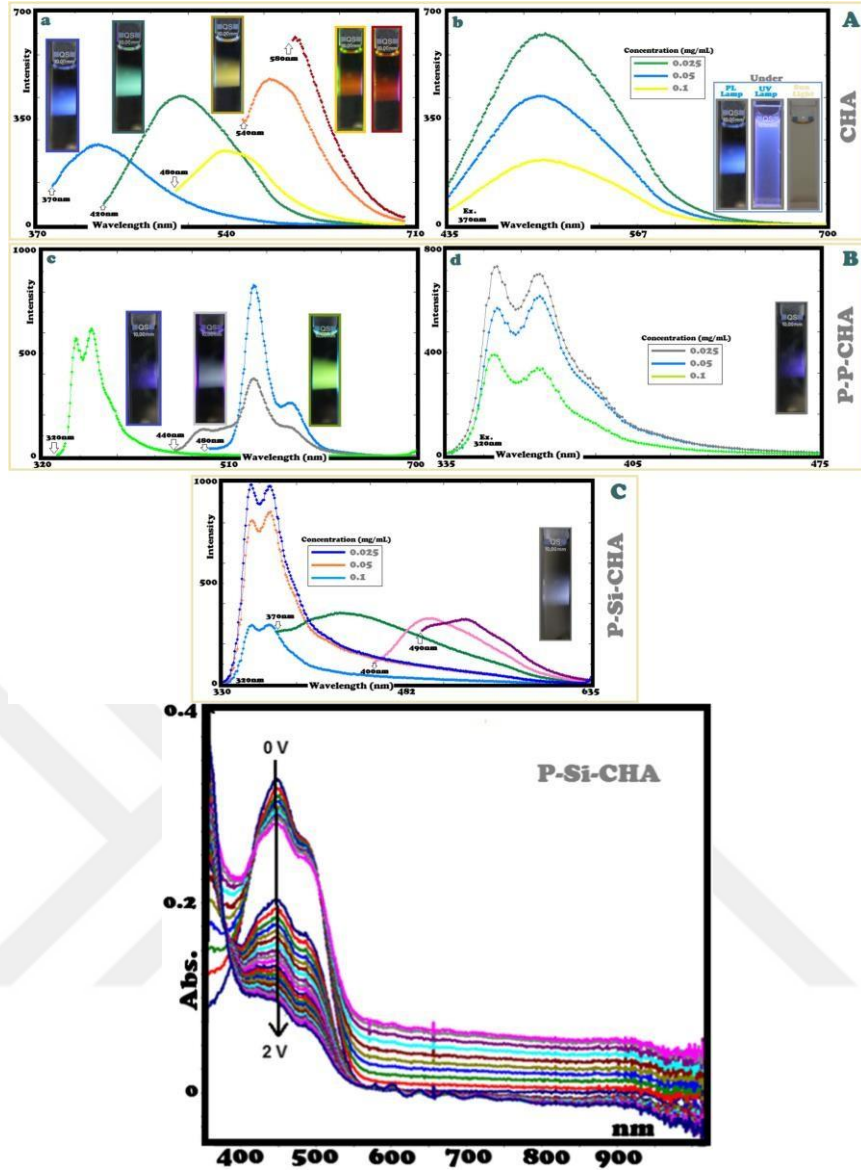


Şekil 1.18. Alğı vd., 2009'daki BODIPY ünitesinin doğrudan ana zincire dahil edildiği iletken polimer sentezi

Tuncer vd. (2013) çalışmalarında elektrokimyasal bir yolla çinko sülfür (ZnS)/polianilin (PANI) kompozit filmler üretmişler ve özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen malzemenin elektrokimyasal davranışını araştırmak için döngüsel voltametri kullanılmıştır. ZnS nanopartiküllerini Poliol yöntemi kullanılarak etilen glikol içerisinde sentezlemişlerdir. PANI – ZnS kompozit filmlerin sentezi, destek elektrolit olarak NaCl (10^{-1} M), monomer olarak anilin (10^{-2} M) ve ZnS içeren bir elektrolitik solüsyonda CV yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. PPy-ZnS kompozit filmin iletkenliği ve band boşluğu sırasıyla $3,8 \times 10^{-2}$ S cm^{-1} ve 2,64 eV olarak bulunmuştur (Tuncer vd., 2013).

Aynı grubun 2015’de yaptıkları bir diğer çalışmada ise polipirol-çinko sülfür (PPy-ZnS) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen)-çinko sülfür (PEDOT-ZnS) kompozit filmler sentezlemiş ve karakterize edilmiştir. PPy-ZnS ve PEDOT-ZnS kompozit filmlerin sentezi, elektrolitik çözelti içinde dağılan ZnS nanopartiküllerinin varlığında pirol ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektropolimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Turaç vd., 2015).

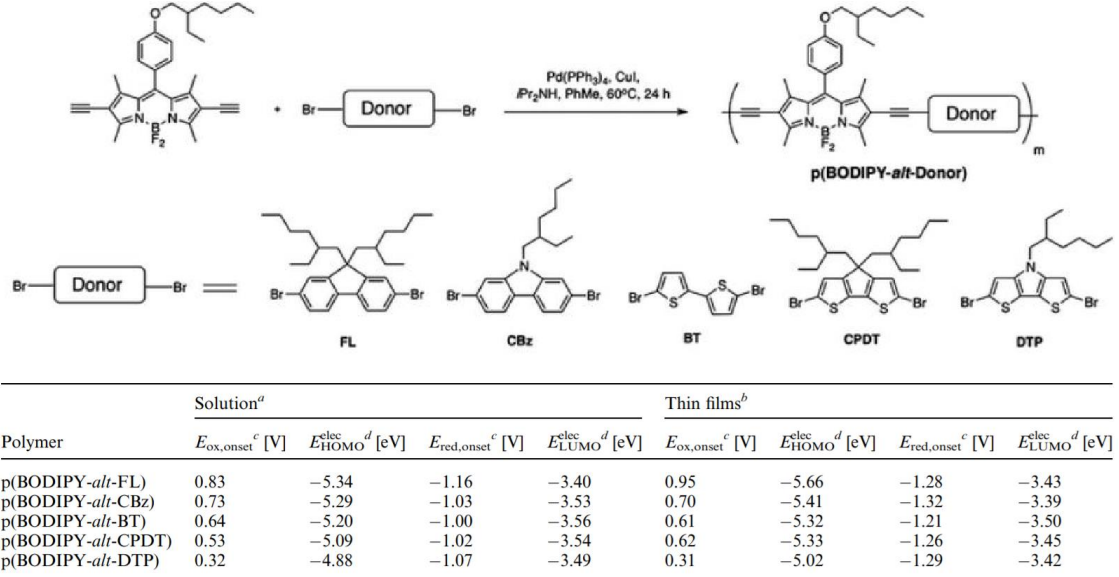
Kılavuz vd. (2017) Arabian Journal of Chemistry dergisinde yayınlanan çalışmalarında fosfor, silan ve karbazol içeren poli(azometin) türevlerini çok aşamalı olarak sentezlemiş ve farklı fotofiziksel, elektrokimyasal ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. Floresans ölçümleri, fotokimyasal davranışları fotoluminesans (PL) analizi ile araştırılmış ve yüksek kuantum verime sahip (%17) bir azometin türevi elde etmişlerdir. Si atomları içeren P-Si-CHA’nın 320, 370, 400, 490 nm’de uyarıldığında sadece beyaz ışık yaydığını ve maksimum % 4,6 kuantum verimine sahip olduğunu; PP-CHA’nın, sırasıyla 320, 440, 480 nm dalgaboylarında uyarıldığında mavi, beyaz ve yeşil olmak üzere üç farklı renk yayılımı gösterdiğini raporlamışlardır (Kılavuz vd., 2017).



Şekil 1.19. Si atomu içeren elektrotomik polimer ve PL davranışı

Popere vd. beş yeni BODIPY-donör π -konjuge alternatif kopolimeri başarıyla tasarlamış, sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Polimerlerin HOMO enerji seviyelerinin, karşılık gelen monomerlerin iyonizasyon potansiyel (IP) değerleri ile doğrusal olarak ölçeklenirken, polimerlerin LUMO enerji seviyelerinin oldukça değişmez kaldığını fark etmişlerdir. Bunun oldukça önemli olduğunu, çünkü bu durum LUMO enerji seviyelerini etkilemeden BODIPY esaslı konjuge polimerlerin HOMO enerji seviyelerinin seçici olarak ayarlanabilmesini sağladığını ifade etmişlerdir. Bu nedenle, geniş absorpsiyon spektrumları, düşük optik band aralığı ve yoğun absorpsiyon profili bu polimerleri organik fotovoltaiik cihazlar (OPV) gibi uygulamalar için üstün

potansiyel adaylar haline getirmişlerdir. BODIPY esaslı polimerlerle böylesi bir sistematik yapı-özellik değişimi literatürde ilk kez bu çalışma ile rapor edilmiştir.



Şekil 1.20. Popere vd.'nin LUMO seviyesi oldukça sabit BODIPY içeren iletken polimerleri sentezi ve elektrokimyasal özellikleri

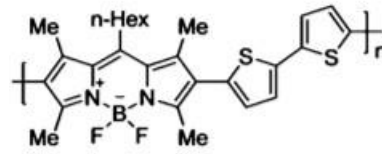
Economopoulos vd. (2013) BODIPY kromofor parçasına dayanan optoelektronik uygulamalar için düşük band aralıklı beş yeni polimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerler, çoğu organik çözücü içerisinde çözünebilmekte ve 1,7–2,0 eV arasında değişen optik band boşluğu sergilemektedir. Çalışmada temsili bir BODIPY türevinin ise fotovoltaik özellikleri incelenmiştir (Economopoulos vd., 2013)



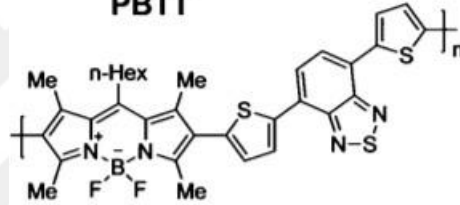
PBE



PBT



PBTT



PBTBT

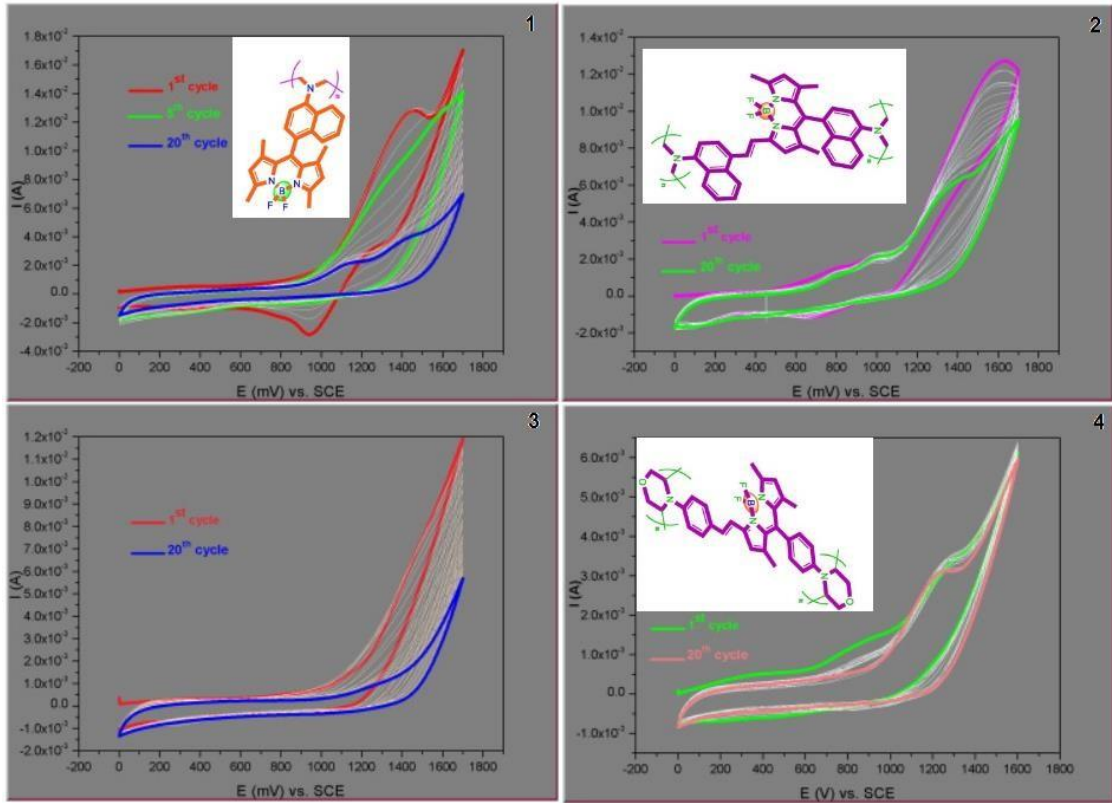
Compounds	$\lambda_{\max}^{\text{sol}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)	P_{\max}^{sol} (nm)	P_{\max}^{film} (nm)	E^{ox} (V)	E_{HOMO} (eV)	E^{red} (V)	E_{LUMO} (eV)	E_g^{echem} (eV)
2	499	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	525	—	2.25	—	—	0.74	5.61	-1.76	3.41	2.20
PB	580	577	1.97	603	690, 740	—	—	-1.63	3.77	—
PBT	568	577	1.87	659	696	0.74	5.63	-1.54	3.58	2.05
PBTT	560	576	1.81	679	716	1.06, 0.68	5.66	-1.50	3.76	1.90
PBE	604	592	1.73	688	735	0.95, 0.63 (0.49)	5.61	-1.55	3.79	1.82
PBTBT	552	573	1.79	674	720	1.06, 0.73	5.67	-1.70, -1.51	3.81	1.86

Şekil 1.21. Economopoulos vd.'nin elektrokimyasal yöntemle sentezlediği kopolimerler ve elektrokimyasal özellikleri

Bıyıklıoğlu ve Keleş., (2017) yayınladıkları çalışmada, polimerleştirilebilir 4-morfolin-4-il-benzil ve 4-(dimetilamino)-1-naftil grupları taşıyan yeni bir 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) boyaları serisini ilk kez sentezlemişler ve 4-(dimetilamino)-1-naftaldehit ve 4-morfolin-4-ilbenzaldehit ile Knoevenagel kondenzasyonu reaksiyonunu kullanarak fonksiyonlaştırmışlardır. Bordipirometen boyalarının elektrokimyasal karakterizasyonu voltametrik ölçümler ile yapılmıştır. 4-morfolin-4-il-benzil ve 4-(dimetilamino)-1-naftil grupları içeren BODIPY boyaları 1,

2, 3 ve 4 katodik potansiyel taramaları sırasında yaygın indirgeme reaksiyonları verirken, BODIPY boyaları 1, 2, 3 ve 4'ün çalışma elektrotu üzerinde elektropolimerleştirildiği sonucuna varılmıştır.

4-morfolin-4-il-benzil ve 4-(dimetilamino)-1-naftil grupları taşıyan BODIPY boyaları 1, 2, 3 ve 4, anodik potansiyel taraması sırasında farklı redoks tepkileri göstermişlerdir. 4-morfolin-4-il-benzil ve 4-(dimetilamino)-1-naftil grupları içeren BODIPY boyaları 1, 2, 3 ve 4 katodik potansiyel taramaları sırasında yaygın indirgeme reaksiyonları verirken, BODIPY boyaları 1, 2, 3 ve 4 çalışma elektrotu üzerinde elektropolimerleştirilmiştir.



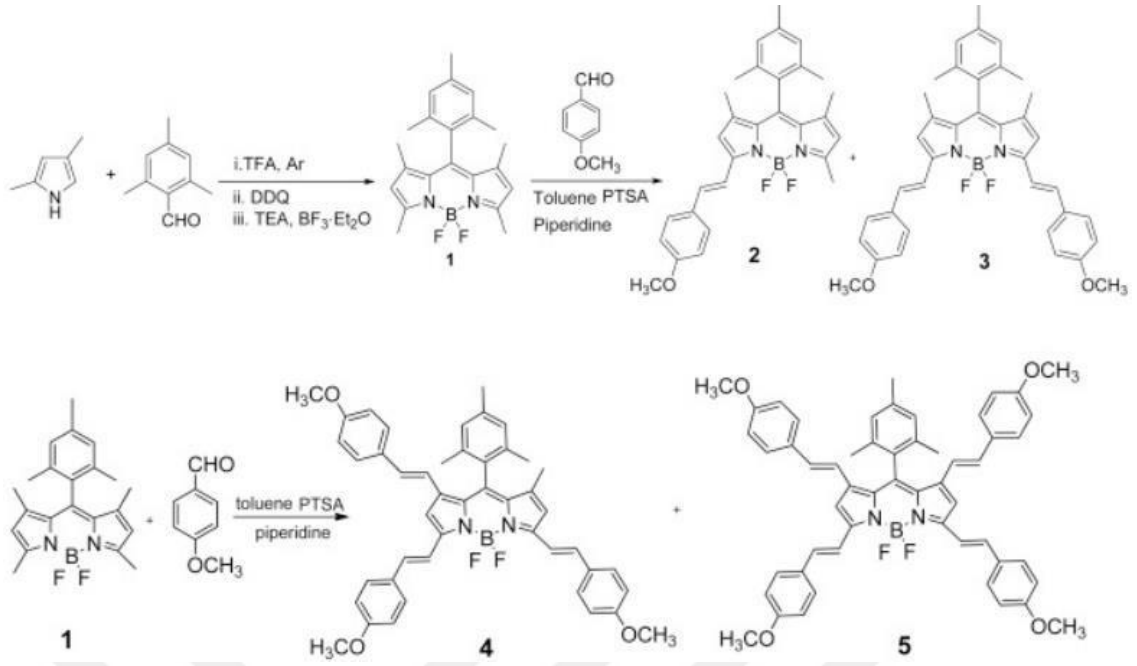
Şekil 1.22. Sentezlenen monomerlerin elektropolimerizasyon voltammogramları

Çizelge 1.2. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal özellikleri

BODIPY dyes		Polymerization Waves	Reductions	
1	^a E _{1/2}	1.43 ^c (0.94) ^d	-1.27	
	^b ΔE _p (mV)	–	95	
2	^a E _{1/2}	1.55 ^c (1.05) ^d	-0.62	-1.09
	^b ΔE _p (mV)	–	58	75
3	^a E _{1/2}	1.46 ^c (1.15) ^d	-1.26	
	^b ΔE _p (mV)	–	88	
4	^a E _{1/2}	1.27 ^c (1.02) ^d	-1.12	-1.28
	^b ΔE _p (mV)	–	105	101

Sentezlenen BODIPY boyları (1), (2), (4) ve bilinen BODIPY boyasını (3) elektrokimyasal olarak CV (döngüsel voltametri) ve SWV (kare dalga voltametri) teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Yarım dalga tepe potansiyelleri (E_{1/2}), tepe potansiyel ayrımları (ΔE_p) dahil olmak üzere temel redoks parametreleri, döngüsel voltametri ve kare dalga voltametri yanıtlarını analiz ederek belirlemişler ve Çizelge 1.2.'de listelemişlerdir.

Tao vd., (2019) Dye and Pigments dergisinde yayınladıkları çalışmalarında Knoevenagel reaksiyonuna göre farklı sayıda stiril birimi içeren beş BODIPY türevi tasarlanmış ve sentezlemişlerdir. Bu boyların fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve döngüsel voltametri ile araştırmışlardır. Boyaların ilk indirgeme ve ilk oksidasyon potansiyelleri (HOMO-LUMO boşluğu) 2,45 ve 1,62 V aralığında değişkenlik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri temel elektrokimyasal parametreleri Şekil 1.23. ve Çizelge 1.3.'de özetlenmiştir.



Şekil 1.23. Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısı

Çizelge 1.3. Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal ve optik özellikleri

	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	Ox 1st	Red 1st	H-L gap
1	502	512	0.93	1.21	-1.24	2.45
2	570	587	0.76	0.92	-1.14	2.06
3	643	662	0.39	0.78	-1.02	1.80
4	663	681	0.29	0.79	-0.92	1.71
5	688	709	0.28	0.80	-0.82	1.62

BÖLÜM II

MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Fenotiyazin, naftaldehit, 4-hidroksi benzaldehit, tiyofen-3-karbaldehit, bortrifloroeterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), trietilamin (Et_3N), fosfooksi klorür (POCl_3), 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ), 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloroanil), N,N'-Dimetilformamit (DMF), potasyum tert-butoksit ($\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$), Potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), lityum perklorat (LiClO_4), pirol, asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF), Alüminyum oksit (Al_2O_3) kimyasalları Merck (Darmstad, Germany) ve Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmalarından temin edilmiştir. Pirol alümina kolondan geçirilip saflaştırılarak kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan cihazlar

Nükleer manyetik rezonans (^1H ve ^{13}C NMR) spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Bruker 400 MHz' lik NMR cihazı kullanılarak alındı. Çözücü olarak dötero dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) ve dötero kloroform (CDCl_3), standart olarak tetrametilsilan kullanıldı.

FT-IR spektrumları Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Bruker Vertex 70 ATR (Attenuated total reflection) cihazı ile alındı.

Döngüsel voltametri çalışması Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 600B cihazı ile yapıldı.

Spektrokimyasal özellikler Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Shimadzu MultiSpec 1501 spektrometresi ile incelendi.

Elde edilen filmlerin yüzey inceleme çalışmaları Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Evo 40 marka model elektron mikroskobu ve Atomik Kuvvet Mikroskobu(AFM) Bruker Innova ile yapıldı.

ZnO nanopartiküllerin varlığı Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan RAMAN Renishaw Invia cihazı ve Ametek EDAX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) cihazı ile ispatlandı.

Kuantum Verimleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarında bulunan Hitachi F-7100 FL marka model floresans spektroskopisi ölçümlerinden hesaplandı.

Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Pt levha ve indiyum tin oksit kaplı cam (İTO) çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı.

2.2 Metod

2.1.2 Pirol'ün saflaştırılması

Pirol beş üyeli heterosiklik aromatik bir bileşiktir. Oda koşullarında renksiz bir sıvı iken hava ile oksitlendiğinde rengi koyulaşarak kahverengi olmaktadır. Tekrar saf pirol'ü elde etmek için alümina ile doldurulmuş kolon kullanılmıştır. Kolondan kahverengi ve pembe polimerleşmiş kısımlar elimine edilerek açık sarı renkte pirol elde edilmiştir.

2.1.3 5,5-difloro-10-(tiyofen-3-il)-5H-dipirol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (M1) sentezi

100 mL'lik çift boyunlu balona tiyofen-3-karbaldehit (335 mg, 1.5 mmol) konuldu. Üzerine 50 mL kuru THF eklendi ve çözünmesi sağlandı. Ortamdan 20 dakika boyunca

N₂ gazı geçirilerek inert ortam yaratıldı. 20 dakika sonra ortama pirol (200 mg, 3 mmol) eklendi. Beş dakika karıştıktan sonra TFA (üç damla) eklendi ve başlangıç maddesi bitene kadar (2 gün) oda sıcaklığında N₂ gazı altında karışmaya bırakıldı. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittiğinde DDQ (284 mg 1.25 mmol) 20 mL kuru THF’de çözülerek damlatma hunisine aktarılıp yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. İlaveden 30 dakika sonra kuru Et₃N (3.63 g, 5 mL, 35 mmol) ve ardından BF₃.Et₂O (3.45 g, 3 mL, 24 mmol) eklendi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi 1:1 hekzan/diklorometan hareketli fazında gerçekleştirildi. Vişneçürüğü renğinde monomer elde edildi. Şekil 2.4.’te M1 BODIPY monomerinin sentez şeması gösterilmiştir.

2.1.4 5,5-difloro-10-(4-hidroksifenil)-5H-dipiol[1,2-c:2',1'f] [1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (M2)

100 mL’lik çift boyunlu balona benzaldehit (3.92 g, 0.032 mol) alındı. Üzerine 50 mL kuru THF eklendi ve ortamdan 20 dakika boyunca N₂ gazı geçirildi. Pirol (200 mg, 3 mmol) eklendi. Beş dakika karıştıktan sonra TFA (üç damla) eklendi ve başlangıç maddesi bitene kadar (2 gün) oda sıcaklığında N₂ gazı altında karışmaya bırakıldı. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittiğinde DDQ (284 mg, 1.25 mmol) 20 mL kuru THF’de çözülerek damlatma hunisine aktarılıp yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. İlaveden 30 dakika sonra kuru Et₃N (3,63 g, 5 mL, 35 mmol) ve ardından BF₃.Et₂O (3,45 g, 3 mL, 24 mmol) eklendi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırdıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi 1:1 hekzan/diklorometan hareketli fazında gerçekleştirildi. Yeşil renkli monomer elde edildi. Şekil 2.4.’te M2 BODIPY monomerinin sentez şeması gösterilmiştir.

2.1.5 5,5-difloro-10-(naftalen-2-il)-5H-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (M3)

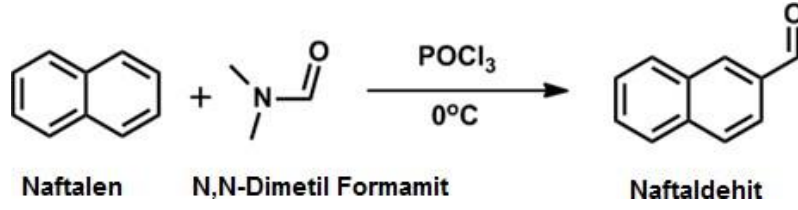
Vilsmeier–haack metodu ile naftalin'in formillenmesi

Vilsmeier-Haack reaksiyonu, elektronca zengin aromatik bir halkayı DMF kullanarak, bir asit klorür ve sulu çözelti kullanarak bir aril aldehitine dönüştürmek için kullanılan organik bir reaksiyondur. Mekanizma, "Vilsmeier reaktifi" olarak bilinen bir iminyum tuzu oluşturmak üzere DMF'nin asit klorür ile reaksiyonuyla başlar (Şekil 2.1.). Elektronca zengin aromatik halka daha sonra aromatiklik kaybıyla iminyum iyonuna saldırır. Bir deprotonasyon adımı ile aromatiklik geri oluşur ve onu başka bir iminyum ara maddesi oluşturmak üzere bir klorür iyonu serbest bırakır. Daha sonra sulu ortamda, aril aldehit son ürününe dönüştüğü rapor edilmiştir (Vilsmeier vd., 1927).



Şekil 2.1. Vilsmeier Reaktifinin oluşum mekanizması

Naftalin (7,63 g, 14,3 mmol) 14 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve reaksiyon karışımı, 0 °C'de tutularak 3 mL DMF içerisinde çözülmüş fosfor oksiklorür (1,6 mL, 17,7 mmol), reaksiyon karışımına 4 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 48 saat geri soğutucu altında ısıtıldı (Şekil 2.2.). Daha sonra, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 90 mL sulu sodyum asetat çözeltisi (ağırlıkça % 40) ilave edildi ve elde edilen iki fazlı reaksiyon karışımı 3 saat karıştırıldı. Sulu tabaka birkaç kez az miktarda dietil eterle ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fraksiyonlar, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu ve çözücü, vakumla uzaklaştırıldı. Oluşan madde silika jel üzerinde kromatografiye tabi tutuldu (n-hekzan / dietil eter 25: 1).



Şekil 2.2. Naftalin'in Vilsmeier reaksiyonu ile formillenmesi

M3 monomerinin sentezlenmesi

100 mL'lik çift boyunlu balona naftaldehit (3,92 g, 0,032 mol) alındı. Üzerine 50 mL kuru THF eklendi ve ortamdan 20 dakika boyunca N₂ gazı geçirildi. İnert ortam sağlandıktan sonra pirol (200 mg, 3 mmol) eklendi. Beş dakika karıştırdıktan sonra TFA (üç damla) eklendi ve başlangıç maddesi bitene kadar (2 gün) oda sıcaklığında N₂ gazı altında karışmaya bırakıldı. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittiğinde *p*-kloroanilin (284 mg, 1,25 mmol) 20 mL kuru THF'de çözülerek damlatma hunisine aktarılıp yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. 30 dakika sonra karışıma kuru Et₃N (3,63 g, 5 mL, 35 mmol) ve ardından BF₃.Et₂O (3,45 g, 3 mL, 24 mmol) eklendi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırdıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kolon kromomotografisi 1:1 hekzan/diklorometan hareketli fazında gerçekleştirildi. Lacivert renkli monomer elde edildi. Şekil 2.4.'te M3 BODIPY monomerinin sentez şeması gösterilmiştir.

2.1.6 5,5-difloro-10-(10-hekzil-10,10a-dihidro-4aH-fenotiyazin-2-il)-5H-dipirrol[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (M4)

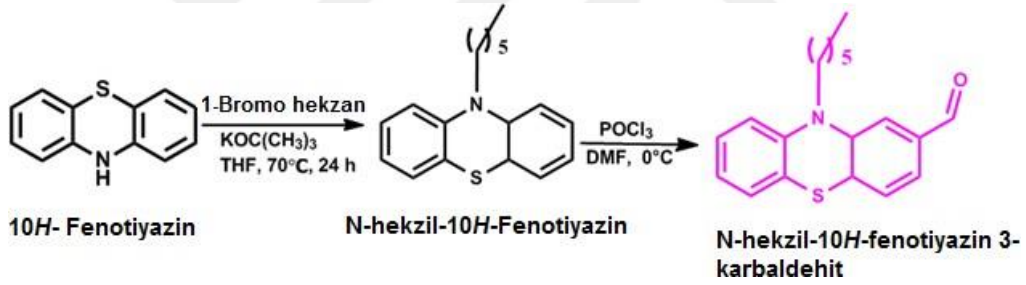
N-hekzil-10h-fenotiyazinin sentezlenmesi

10H-Fenotiyazin (9,00 g, 45,2 mmol) ve potasyum tert-butoksit (5,73 g, 51,1 mmol), 100 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve 70 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra elde edilen koyu kahverengi çözeltiye 1-bromohekzan (31,9 g, 76,4 mmol) ilave edildi ve karışım 18 saat geri soğutucuda ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımı, birkaç kez THF ile yıkandı. Çözücüler, vakumla uzaklaştırıldı

ve ham ürün sarı yağ halinde 21,81 g (% 90) silikajel (n-hekzan) üzerinde kromatografiye tabi tutuldu.

Vilsmeier–haack metodu ile N-hekzil-10h-fenotiyazin'in formillenmesi

Elde edilen 10-hekzil -10H-fenotiyazin (7,63 g, 14,3 mmol) 14 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve reaksiyon karışımı, 0 °C'de tutularak 3 mL DMF içerisinde çözülmüş fosfor oksiklorür (1,6 mL, 17,7 mmol) reaksiyon karışımına 4 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 48 saat geri soğutucuda reflux edildi (Şekil 2.3). Daha sonra, oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 90 mL sodyum asetat çözeltisi (ağırlıkça % 40) ilave edildi ve elde edilen iki fazlı reaksiyon karışımı 3 saat karıştırıldı. Sulu tabaka birkaç kez az miktarda dietil eterle ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fraksiyonlar, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu ve çözücü vakumla uçurulup ayrıldı. Oluşan madde silika jel üzerinde kromatografiye tabi tutuldu (n-hekzan/dietil eter 25:1).

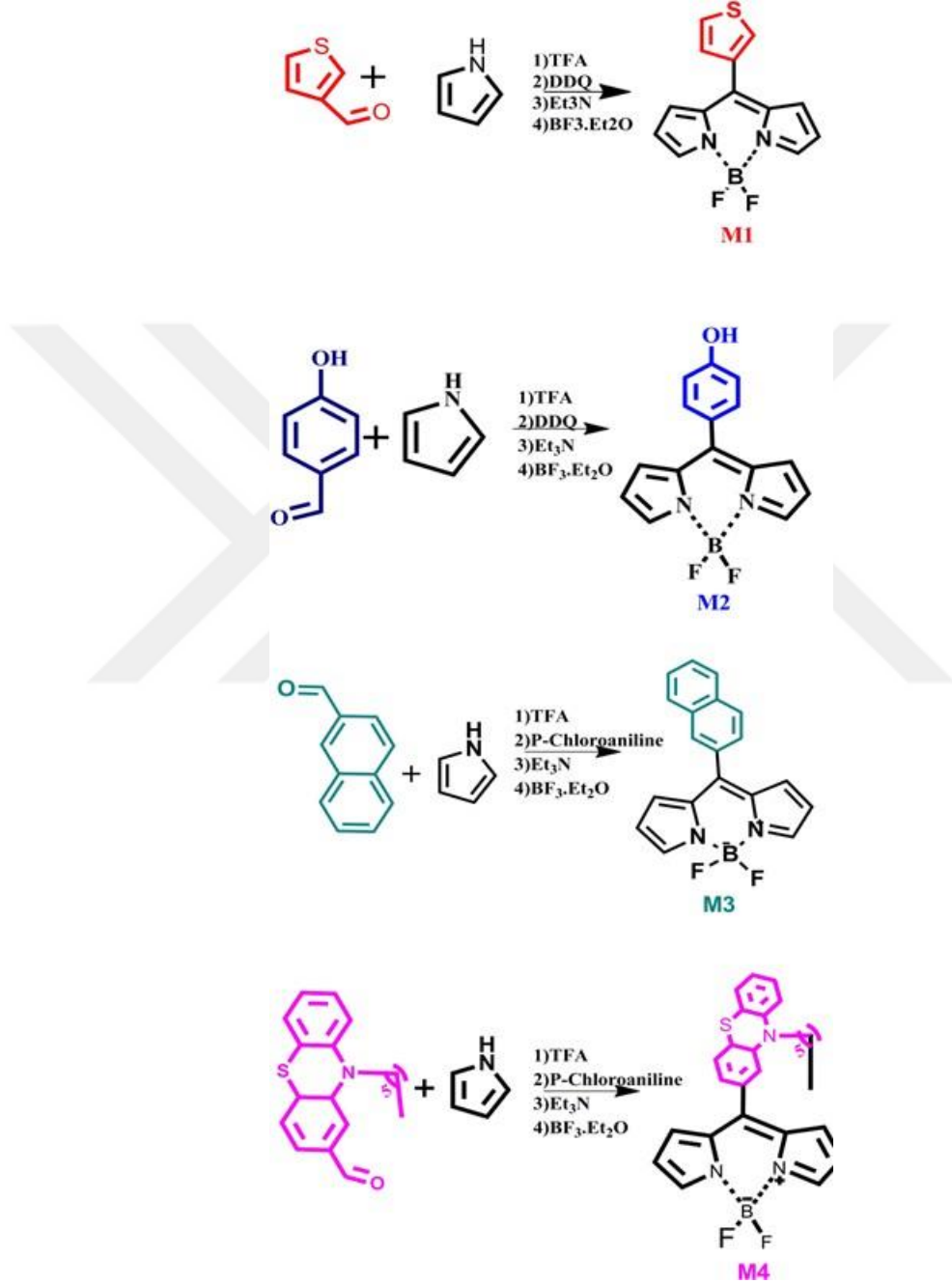


Şekil 2.3. Fenotiyazinin alkillenmesi ve Vilsmeier reaksiyonu ile formillenmesi

M4 monomerinin sentezlenmesi

100 mL'lik çift boyunlu balona N-hekzil-10H-fenotiyazin 3-karbaldehit (3,92 g, 0,032 mol) alındı. Üzerine 50 mL kuru THF eklendi ve ortamdan 20 dakika boyunca N₂ gazı geçirildi. Karışıma inert ortam sağlanmasının ardından pirol (200 mg, 3 mmol) eklendi. Beş dakika karıştırdıktan sonra TFA (üç damla) eklendi ve başlangıç maddesi bitene kadar (2 gün) oda sıcaklığında N₂ gazı altında karışmaya bırakıldı. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittiğinde *p*-kloroanilin (284 mg 1,25 mmol) 20 mL kuru THF'de çözümlenerek damlatma hunisine aktarılıp yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. İlaveden 30 dakika sonra kuru Et₃N (3,63 g, 5 mL, 35 mmol) ve ardından BF₃.Et₂O

(3,45 g, 3 mL, 24 mmol) eklendi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kolon kromotografisi 1:1 hekzan/diklorometan hareketli fazında gerçekleştirildi. Mor renkli monomer elde edildi. Şekil 2.4.'te M4 BODIPY monomerinin sentez şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.2. M1, M2, M3 ve M4 BODIPY monomerlerinin sentez şeması

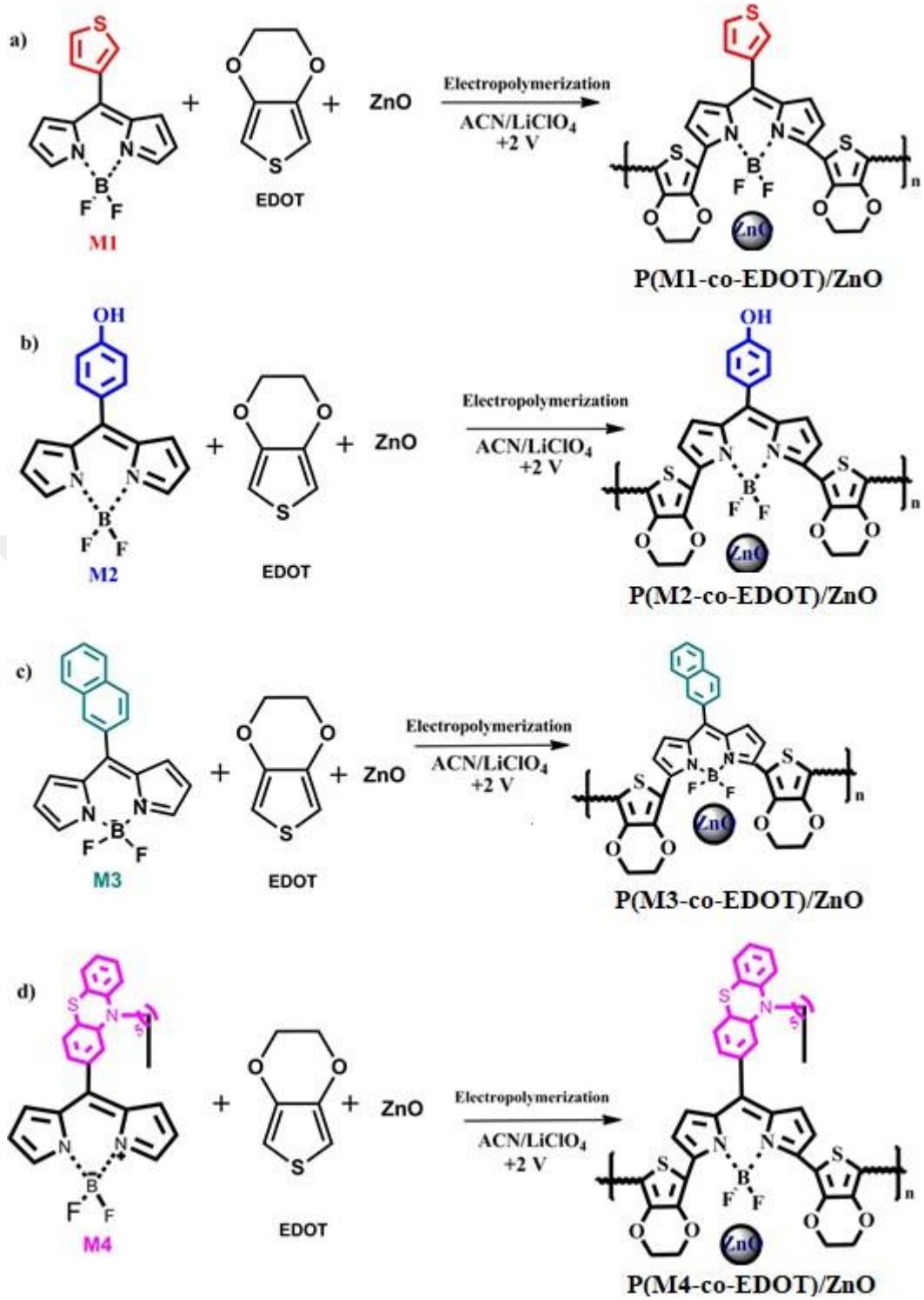
2.3 Monomerlerin Redoks Davranışlarının Araştırılması

Redoks davranışlarının belirlenmesi için monomerlerin n-tipi ve p-tipi katkılanması ile voltammogramları alınarak indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlendi. Çalışmada üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. ITO kaplı cam veya Pt levha çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. 0.01 M monomer ve 0.1 M LiClO₄ asetonitril (ACN) elektrolit çözeltisi içerisinde çözüldü. (-2)-0 eV ve 0-(+2) eV aralıklarında 0,5 eV/s tarama hızında voltammogramlar alındı.

2.3.1 Elektrokimyasal yöntemle kopolimer kompozit filmlerin sentezi

Monomerlerin elektropolimerizasyonu; referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak iletken ve transparan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı (yüzey direnci 70-100 ohm) cam yüzeyin/Pt levhanın kullanıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre içerisinde, elektrolit olarak 20 mL 0,1 M LiClO₄ kullanılarak bulk elektroliz yöntemiyle gerçekleştirildi. Kaplamalarda 2,0 eV'luk elektriksel potansiyel değeri uygulandı. Monomerlerin yükseltgenme potansiyel değerlerinin üzerinde yüksek bir potansiyelde kaplama yapılmasının nedeni yüzey pürüzlülüğünün artırılması içindir (Zhu vd., 2014). Ayrıca yüksek potansiyelde polimer kaplamanın filmde herhangi bir deformasyona neden olup olmadığını belirlemek üzere diğer tüm koşullar aynı tutularak 1,6 eV potansiyel değeriyle de aynı filmler kaplandı.

M1, M2, M3, M4 ve EDOT monomerleri kullanılarak elektrokopolimerizasyon yöntemiyle çeşitli kopolimer sentezleri gerçekleştirildi. Kopolimerlerin sentezinde her bir monomerden 5×10^{-4} mol kullanıldı. Reaksiyonlar 20 mL, 0,1 M'lık LiClO₄ /ACN elektrolit çözeltilerinde gerçekleştirildi (Şekil 2.5.). 1 µL ZnO nanopartiküller elektrolit çözeltisine eklendi. Manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti içerisinde homojen dağılması sağlandı. Tüm tepkimeler oda sıcaklığında, ITO/Pt levha çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag tel referans elektrotun kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle bulk elektroliz yöntemi kullanılarak, 2,0 eV potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal yöntemle P(M1-co-EDOT)/ZnO (a), P(M2-co-EDOT)/ZnO (b), P(M3-co-EDOT)/ZnO (c) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO (d) kopolimer kompozit filmlerin sentez şeması

BÖLÜM III

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

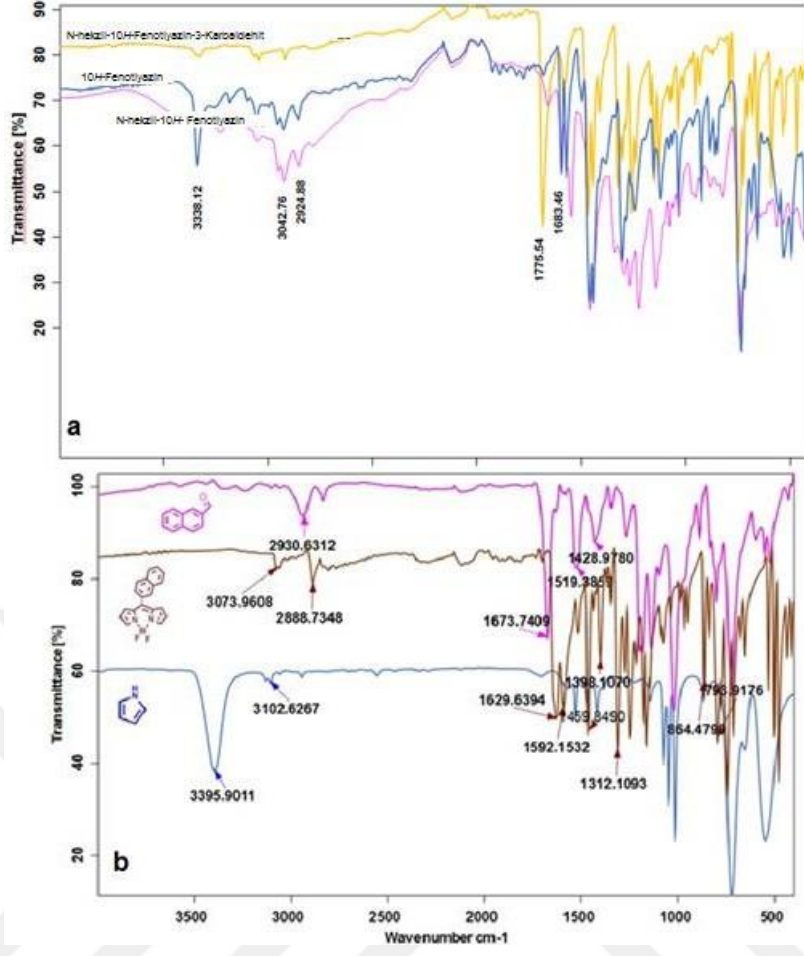
Şekil 3.1. (a)'da fenotiyazinin alkillenme ve formilleme reaksiyonlarının başarı ile gerçekleştiği görülmektedir. 2924 cm^{-1} civarında gözlenen orta şiddetli heksil zincirine ait alkil hidrojenleri gözlenmektedir. Sarı renkle renklendirilmiş N-heksil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit FT-IR spektrumunda 1775 cm^{-1} ve 3328 cm^{-1} de sırası ile karakteristik karbonil ve aldehit protonu eğilmeleri açıkça gözlenmektedir.

Benzer şekilde Şekil 3.1. (b)'de görüldüğü üzere 1673 cm^{-1} 'de şiddetli C=O gerilmesi naftelin'in formillenmesi reaksiyonunun başarı ile gerçekleştiğini ispatlamaktadır.

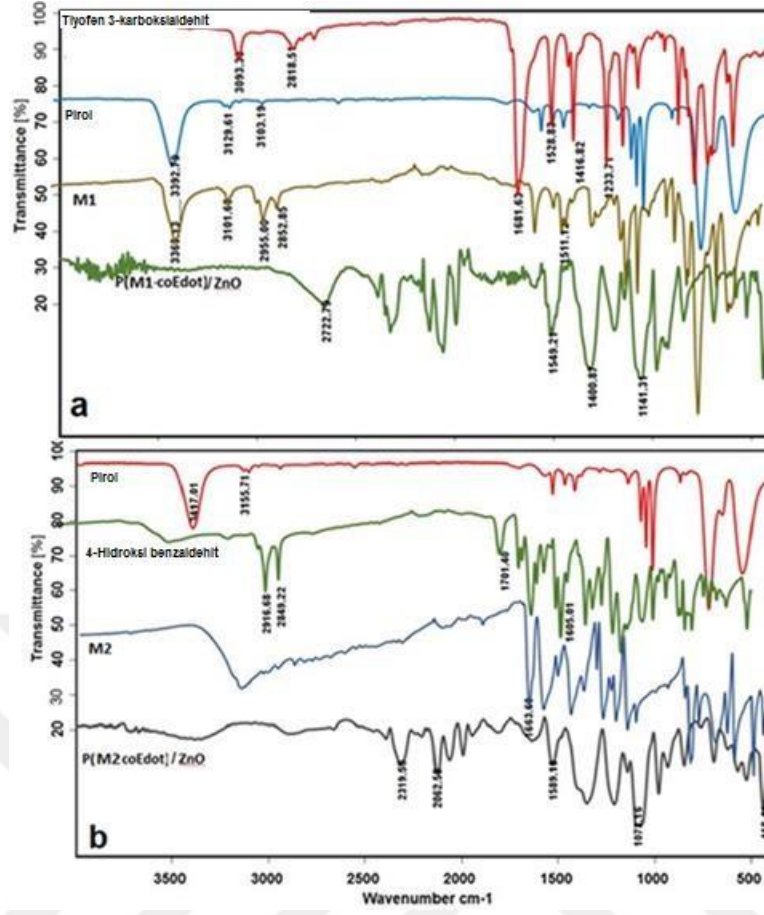
Şekil 3.2. (a)'da Tiyofen-3-karbaldehit, pirol, M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'de ait karşılaştırmalı bir FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, 3392 cm^{-1} de pirol amin grubuna ait N-H hidrojen gerilmesinin kaybolması, 1631 cm^{-1} de tiyofen-3-karbaldehite ait karbonil karbonu gerilmesinin kaybolması ve M1'e ait spektrumda 1500 cm^{-1} civarında oluşan orta şiddetli -N-BF₂ gerilmesi, 1600 cm^{-1} civarındaki -N=C-imin gerilmeleri BODIPY içeren monomerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. P(M1-co-EDOT)/ZnO'e ait yeşil renkli FT-IR spektrumu ile monomere ait kahverenkli M1 spektrumları karşılaştırıldığında piklerin yayvanlaştığı gözlenmektedir. Bu bilindiği üzere polimerleşmenin ardından sıklıkla gözlenen bir durumdur.

Şekil 3.2. (b)'de aynı karşılaştırmalar M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO için yapılmıştır. Şekil 3.2. b'de diğerlerinden farklı olarak dikkat çeken 3500 cm^{-1} de 4-hidroksibenzaldehite ait olan -OH yayvan pikinin polimerde kaybolmasıdır. Bu durum polimerleşmenin hidroksil grubu üzerinden de yürüdüğünün bir göstergesidir.

Şekil 3.3. (c) Pirol, naftaldehit ve M3 ve (b) N-heksil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit ve M4'ün karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları görülmektedir. Benzer fonksiyonel gruplar benzer davranışlar göstermektedir. Spektrumlar reaksiyonların başarısını ispatlamaktadır.

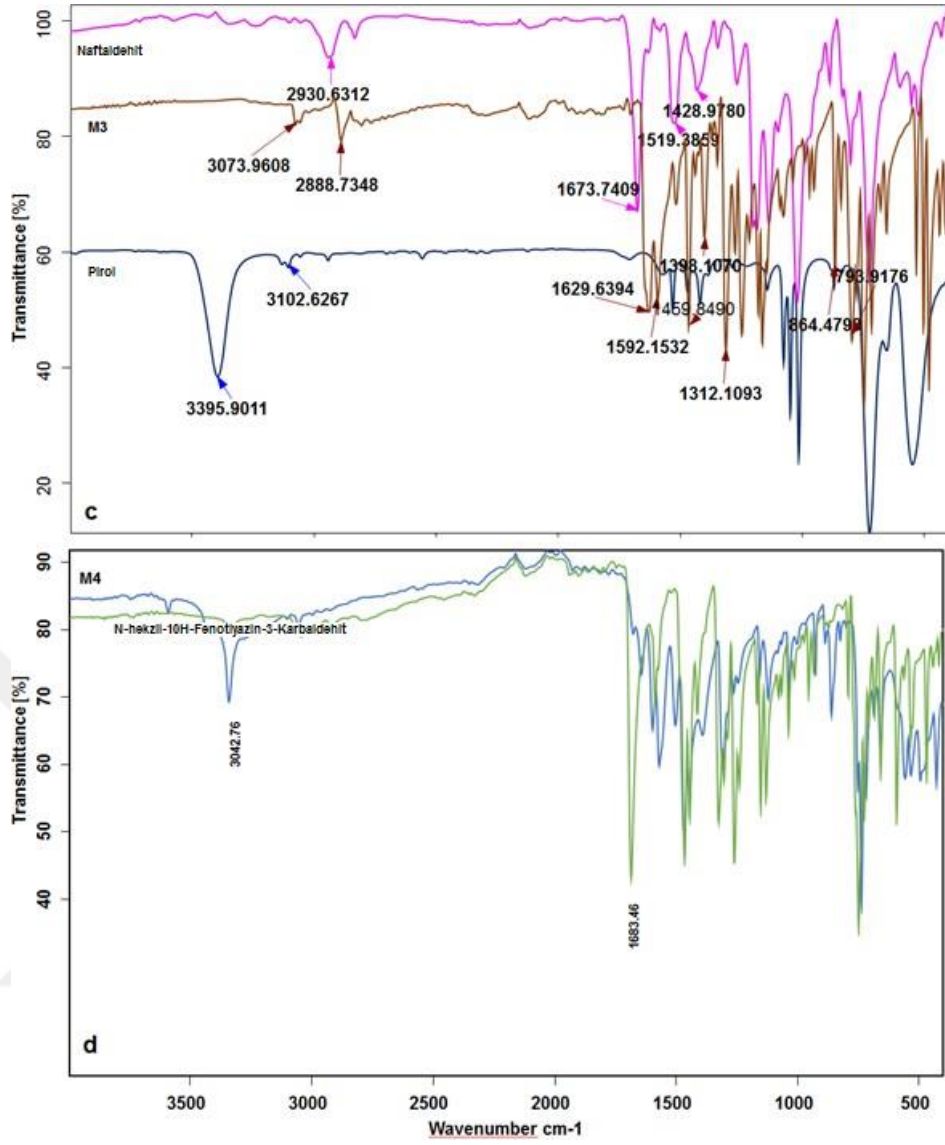


Şekil 3.1. Fenotiyazin, N-heksil fenotiyazin ve N-heksil-3-fenotiyazin karbaldehit (a) ve Naftalin ve naftaldehite ait (b) karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



Şekil 3.2. Tiyofen-3-karbaldehit, pirol, M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO (a) ve Pirol, 4-hidroksi benzaldehit, M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO 'nun (b) karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları

FT-IR spektrumları kolektif olarak incelendiğinde sentezlenen tüm monomerlerde aldehit pikinin kaybolup BODIPY çekirdeğine ait $-C=N-$ pikinin oluştuğu görülmektedir. Aynı fonksiyonel grupların aynı davranışı göstermesi reaksiyonların başarılı gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 3.3. Pirol, naftaldehit ve M3 (c) ve N-hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit ve M4'ün (d) karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları

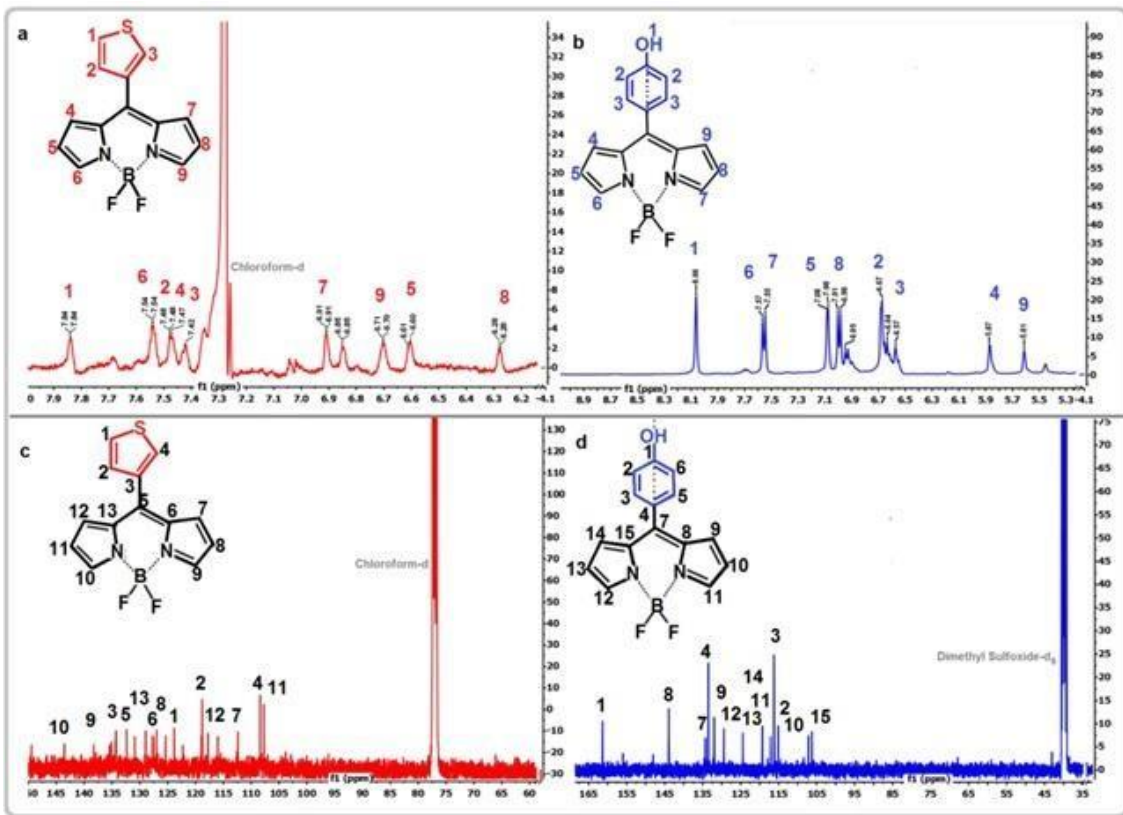
3.1.1 ¹H ve ¹³C NMR analiz sonuçları

Şekil 3.1 (a) M1'e ait ¹H-NMR, (b) M2'ye ait ¹H-NMR, (c) M1'e ait ¹³C-NMR ve (d) M2'ye ait ¹³C-NMR spektrumları görülmektedir.

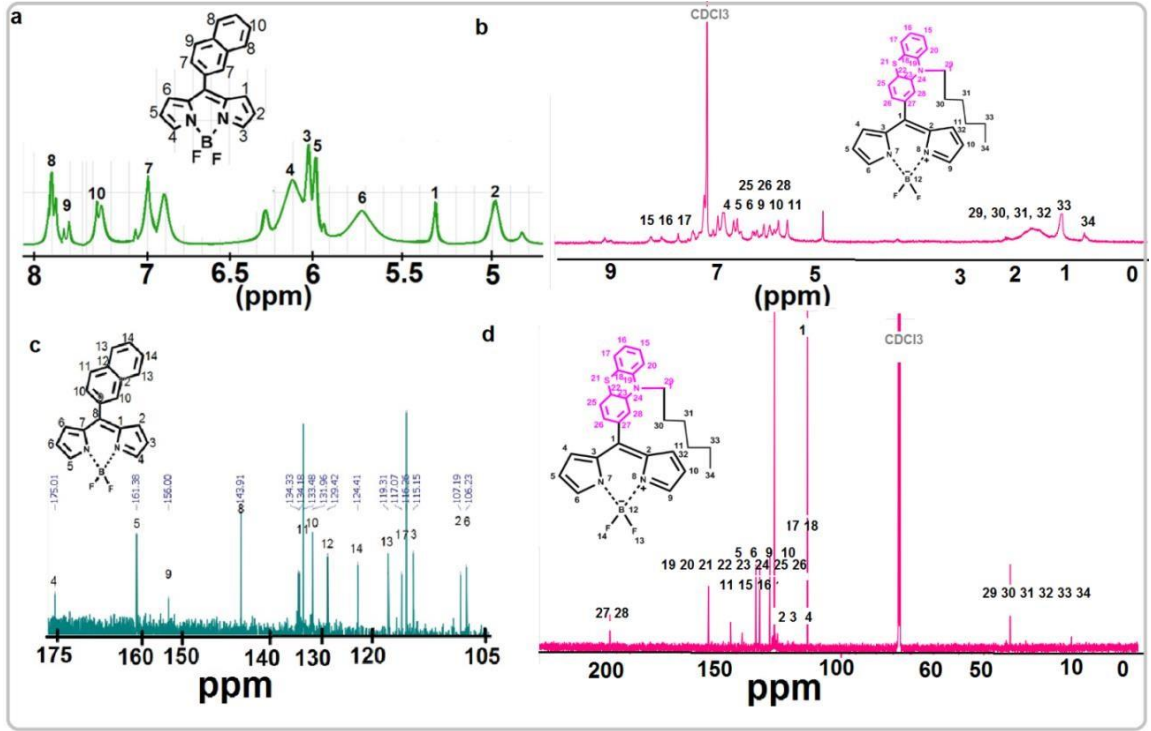
M1'in ¹H-NMR spektrumu ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,32 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 6,98 (dd, 2H), 7,00 (d, 1H), 6,83 (d, 1H), 6,50 (d, 1H), 5,91 (dd, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 144, 136, 135, 130, 125, 120, 115, 114, 113, 106.

M2'ye ait NMR spektrumları; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): 10,4 (s, OH), 7,19 (d, 8,42 Hz, 2H), 7,09 (d, J 8,59 Hz, 2H), 5,71 (s, 2H), 5,26 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 161, 143, 134, 133, 131, 129, 124, 119, 118, 116, 115, 107, 106.

M3'e ait NMR spektrumları ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,80 (t, J = 8,2 Hz, 1H), 7,44 (d, J = 5,9 Hz, 1H), 7,15 (d, 1H), 6,34 (s, 1H), 6,25 (s, 1H), 6,09 (s, 1H), 6,00 (d, J = 15,1 Hz, 2H), 5,74 (dd, 3H), 5,34 (d, J = 15,0 Hz, 1H), 4,99 (d, 3H), 4,84 (dd, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ : 161, 156, 143, 134, 134, 133, 131, 129, 124, 119, 117, 116, 115, 107, 106.



Şekil 3.5. M1'e ait ^1H -NMR (a), M2'ye ait ^1H -NMR (b), M1'e ait ^{13}C -NMR (c) ve M2'ye ait (d) ^{13}C -NMR spektrumları



Şekil 3.6. M3'e ait ¹H-NMR (a), M4'e ait ¹H-NMR (b), M3'e ait ¹³C-NMR (c) ve M4'e ait (d) ¹³C-NMR spektrumları

M4'e ait NMR spektrumları ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,19 (s, 1H), 7,83 (d, 1H), 7,67 (dd, 2H), 7,52 (dd, 2H), 7,41, 7,35, 7,04, 7,00, 5,32, 2,54, 2,52, 2,36, 2,34, 2,29, 2,25, 2,23, 2,21, 2,19, 2,06, 1,89, 1,87, 1,46, 1,45, 1,27 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 10, 48, 108, 121, 125, 127, 130, 131, 133, 138, 140,141, 143, 144, 145, 147, 148, 150, 200

¹H ve ¹³C NMR spektrumları sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır. Hazırlanan kopolimer kompozit filmlerin çözünürlükleri çok düşük olduğundan NMR analizleri gerçekleştirilememiştir.

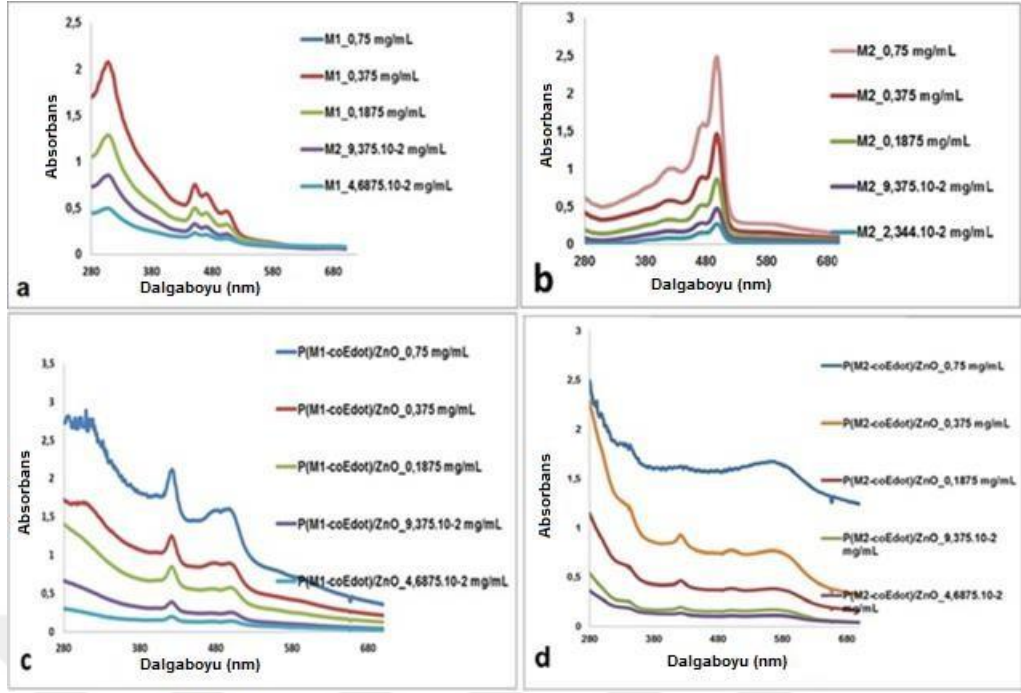
3.1.2 Optik özellikler

3.1.2.1 UV-Vis spektrumları

Sentezlenen bileşiklerden temsili olarak M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun UV-Vis spektrumları incelenmiştir. Tüm bileşikler kloroform içerisinde 0,75 mg/mL, 0,375 mg/mL, 1,875.10⁻¹ mg/mL, 9,375.10⁻² mg/mL ve

4,6875.10⁻² mg/mL derişimlerinde çözülmüştür. Şekil 3.7 (a) M1'e, (b) M2'ye, (c) P(M1-co-EDOT)/ZnO'ya ve (d) P(M2-co-EDOT)/ZnO'ya ait derişime bağılı UV-Vis spektrumları gösterilmektedir. Sentezlenen tüm monomerler ve kopolimerler için derişime bağılı UV-Vis spektrumları kloroformda ölçülmüştür. Sonuçlar, organik moleküllerin tipik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinin UV bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. M1 (Şekil 3.7. (a)) 280 nm'deki pik tiyofen grubuna iat $n \rightarrow \pi^*$ (E2 bandı) geçişine aittir. Aromatik hidrokarbonların ultraviyole spektrumları, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan üç band ile tanınır. Örneğin, benzen 184 nm de kuvvetli, 204 nm de zayıf (bu banda E2 bandı denir), ve 256 nm de daha zayıf (bu banda da B bandı denir) üç absorpsiyon bandı ile tanınır (Skoog ve West, 1981). Monomerlerin ve kopolimer kompozitlerin (λ_{\max}) maksimum absorbans dalga boyları: $\lambda_{\max}^{M1} = 310$ nm, 452 nm, 471 nm, 507 nm, 679 nm. $\lambda_{\max}^{M2} = 420$ nm, 471 nm, 498 nm, 598 nm. $\lambda_{\max}^{P(M1-Co-EDOT/ZnO)} = 424$ nm, 477 nm, 499 nm. $\lambda_{\max}^{P(M2-Co-EDOT/ZnO)} = 334$ nm, 412 nm, 492 nm, 571 nm.

Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumlarına göre, kopolimer P(M1-co-EDOT)/ZnO'nun absorpsiyon bandları M1'inkinden daha geniştir (Şekil 3.8 (a)). Kırmızıya kayma, farklı boyutlu polimer zincirlerinin ve konjuge sistemlerin varlığına bağılıdır. M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun UV-Vis spektrumları da karşılaştırıldığında, M2'nin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait R bandı 498 nm'de görülür (Şekil 3.7. (b)). Polimerizasyondan sonra R bandının önemli ölçüde ortadan kaybolduğu görülmektedir (Şekil 3.7 (d)). Bu durum polimerizasyonun -OH fonksiyonel grubu üzerinden ilerlediğine dair bir ipucu verir. M1 ve M2 için artan konsantrasyonlarda M2 için daha farklı olan 600 nm civarında yeni bir absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bunun nedeni, kritik konsantrasyonun aşılması nedeniyle moleküller arası geçişlerin olası oluşumudur. Ek olarak her iki monomerde de uzun-dalga boyu bandı bir seri keskin pik içerir; bu durum moleküldeki titreşim geçişlerinin temel elektronik geçişlerin üstüne binmesinden olur (Beşergil, 2016)



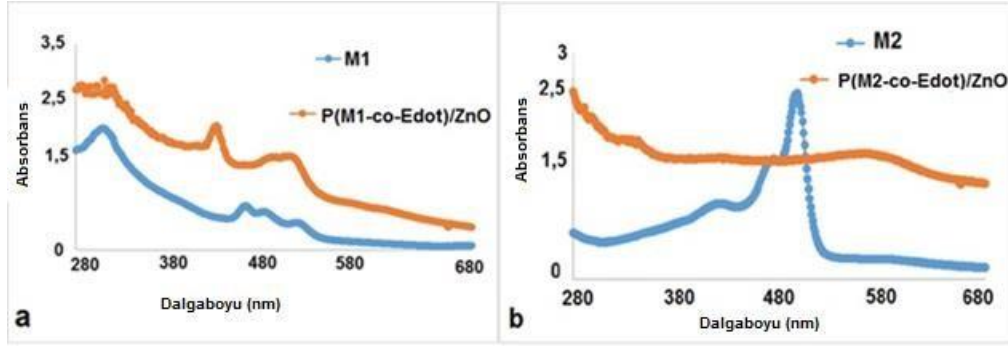
Şekil 3.7. M1'e (a), M2'ye (b), P(M1-co-EDOT)/ZnO'ya (c) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'ya ait (d) derişime bağlı Uv-Vis spektrumları

Optik band aralığı değerleri (E_g^{OP}) denklem (3.1) 'e göre hesaplanmıştır.

$$E_g^{OP} = 1242/\lambda_{onset} \quad (3.1)$$

λ_{onset} , elektronik geçişin başladığı düşük enerji soğurma dalga boyunu tanımlar. Monomerlerin hesaplanan başlangıç dalga boyu, karşılık gelen BODIPY bazlı monomerlerden daha düşük enerji dalga boylarına sahiptir: $\lambda_{onset}^{M1} = 515 \text{ nm}$, $\lambda_{onset}^{M2} = 523 \text{ nm}$, $\lambda_{onset}^{P(M1-co-EDOT)/ZnO} = 535 \text{ nm}$, $\lambda_{onset}^{P(M2-co-EDOT)/ZnO} = 625 \text{ nm}$.

Ayrıca, izelge 3.1'de gösterilen aşağıdaki band boşlukları elde edilmiştir: ($E_g^{OP} M1$) = 2,35 eV ve $E_g^{OP} P(M1-co-EDOT)/ZnO$ = 2,11 eV, ($E_g^{OP} M2$) = 2,37eV ve $E_g^{OP} P(M2-co-EDOT)/ZnO$ = 2,00 eV. Elde edilen polimerler, yüksek HOMO seviyelerine sahip polikonjuge yapılar nedeniyle karşılık gelen monomerlerine kıyasla daha düşük band boşluklarına sahiptir.



Şekil 3.8. M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'nun (a) ve M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun (b) karşılaştırmalı Uv-Vis spektrumları

Çizelge 3.1. Monomerlerin ve kopolimer nanokompozit filmlerin optik özellikleri

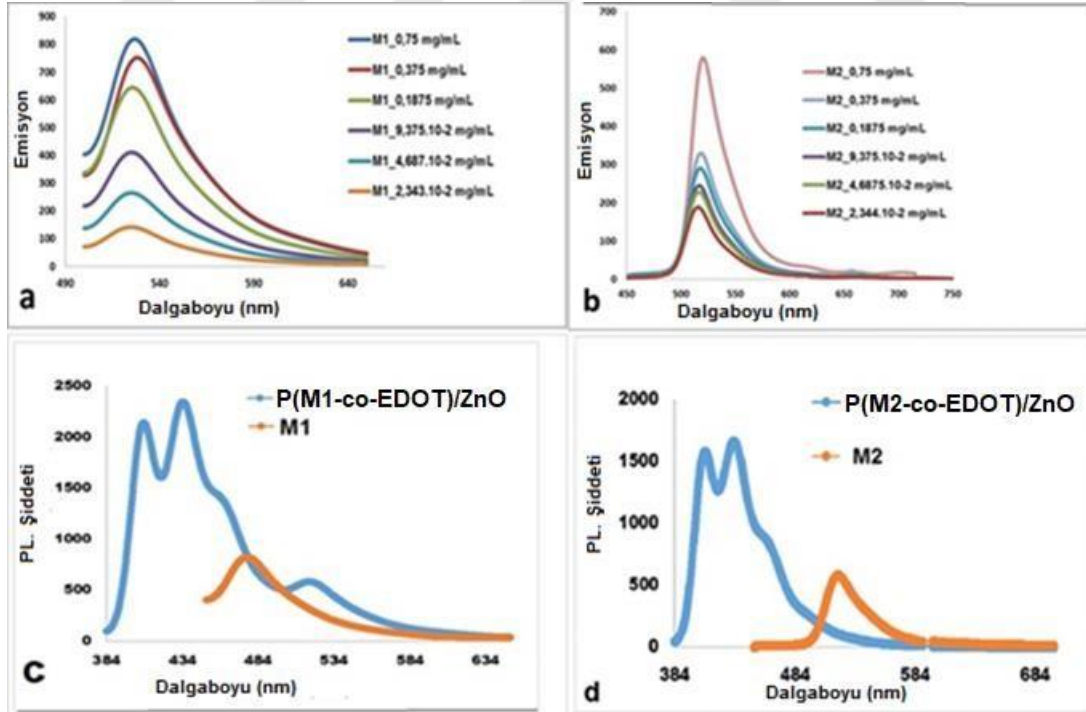
Bileşik	Uv-Vis			PI				
	λ_{max}	λ_{onset}	E_g^{op}	λ_{ex}	λ_{em}	λ_{max}	I_{em}	ϕ
M1	310, 452, 471, 507	515	2,35	364	500	528	520	0,075
M2	418, 475, 507	523	2,37	430	450	515	819	0,046
P(M1-co-EDOT)/ZnO	424, 477, 499	535	2,11	364	384	408, 434, 515	2400	0,033
P(M2-co-EDOT)/ZnO	334, 412, 492, 571	635	2,00	364	384	521, 658	1800	0,03

3.1.2.2 Floresans spektrumları

Kloroform içerisinde M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun floresans spektrumları incelendi. Tüm bileşikler kloroform içerisinde 0,75 mg/mL, 0,375 mg/mL, $1,875 \cdot 10^{-1}$ mg/mL, $9,375 \cdot 10^{-2}$ mg/mL ve $4,6875 \cdot 10^{-2}$ mg/mL derişimlerinde çözülmüştür. Optimal konsantrasyonları belirlemek için farklı konsantrasyonlarda ölçümler gerçekleştirildi (Şekil 3.9. (a), (b), (c) ve (d)). Polimer nanokompozitler film kaplamalar olarak üretildiğinden, floresans spektrumları konsantrasyona bağlı olarak ölçülmedi. Konsantrasyonun emisyon spektrumlarının hem yoğunluğu hem de dalga boyu üzerindeki etkisi Şekil 3.9. (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda daha belirgin olan, sırasıyla 520 ve 527 nm'de ortaya çıkan M1 ve M2 zirveleri, monomerlerin turkuaz-yeşil bir ışık yaydığını gösterir. Emisyon bandının yoğunluğu artan konsantrasyonla artmaktadır. B bandı üzerindeki hipokromik etki, artan konsantrasyondan kaynaklanan π -yığınli yapılar nedeniyle oluşur. Öte yandan, artan konsantrasyon Q bandı üzerinde hiperkromik etki yaratmıştır. Bu özellik, yüksek konsantrasyonlu çözeltideki moleküller arası kovalent olmayan π - π etkileşimlerinin

artmasına bağlanabilir (Kılavuz ve Kaya, 2015; Kaya vd., 2017). Ek olarak, moleküller arası monomer-çözücü etkileşimi monomer-monomer etkileşimlerinden daha zayıf olduğunda yığılma meydana gelir. Bu nedenle, moleküller arası $n \rightarrow \pi^*$ geçiş ve $n \rightarrow p$ konjugasyonu, Q bandında emisyon bandında bir artışa neden olur. Ek olarak, sentezlenen tüm bileşiklerin floresan tepe yoğunlukları en yüksek 0.75 mg/L konsantrasyonunda gözlenmiştir. M1, M2, P(M1-co-EDOT) ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO floresans spektrumları, hem yüksek hem de düşük konsantrasyonlarda birbirine çok benzer. Şekil 3.9. (c) ve (d)'de, monomerlerin ve polimerlerin karşılaştırmalı floresans spektrumları gösterilmiştir. Emisyon spektrumları, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun sırasıyla turkuaz ve mor ışıklar yaydığını göstermektedir.

Floresans spektroskopisinde Jablonski diyagramı, bir molekülün uyarılmış elektronunu (S1) ve temel durumuna (S0) geri dönmesini gösteren bir diyagramdır (Sarioğulları vd., 2019). Floresans kuantum verimi (Φ_F), emilen fotonların, S1 ve S0 seviyeleri arasındaki enerji boşluğu olan floresans yoluyla yayılan fotonlara oranının bir ölçüsüdür.



Şekil 3.9. M1'e (a), M2'ye ait derişime bağılı (b), M1 ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'ya (c) ve M2 ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun (d) karşılaştırmalı floresans spektrumları

Floresans kuantum verimleri (Φ_F) karşılaştırmalı yöntemle hesaplandı (Durmuş vd., 2017) (Denklem (3.2)).

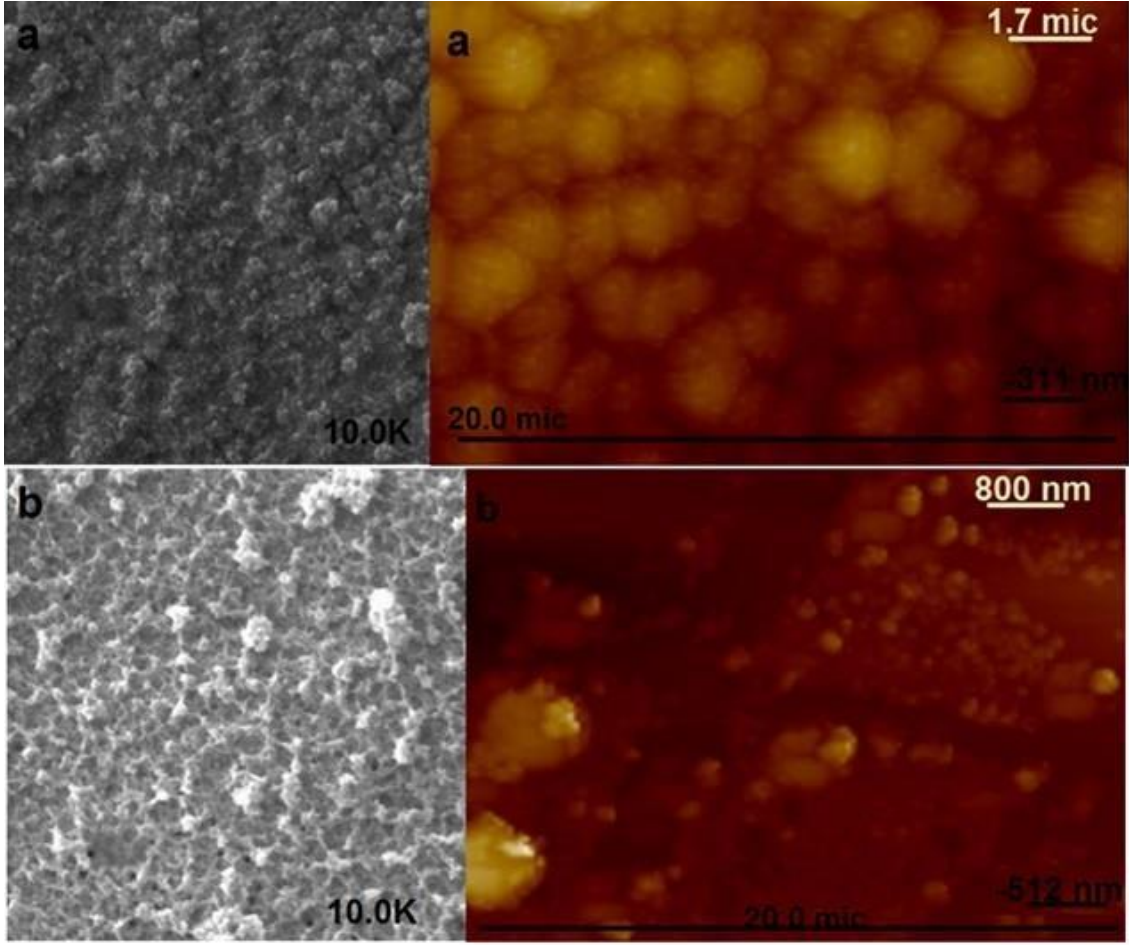
$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (3.2)$$

Denklem (3.2) 'de, F ve F_{Std} numunenin ve standardın floresans emisyon eğrilerinin altındaki alanlardır. A ve A_{Std} , numunenin ve standardın uyarma dalga boylarındaki UV-Vis absorbanslarıdır. n ve n_{Std} , sırasıyla numune ve standart için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir. Floresein PL standart olarak kullanılmıştır. Φ^{M1} : 0,075, Φ_F^{M2} : 0,046, $\Phi_F^{P(M1\text{-co-EDOT})/ZnO}$: 0,033, $\Phi^{P(M2\text{-co-EDOT})/ZnO}$: 0,03 (Çizelge 3.1).

3.1.3 BODIPY/ ZnO nanokompozit kopolimer filmlerin morfolojik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi

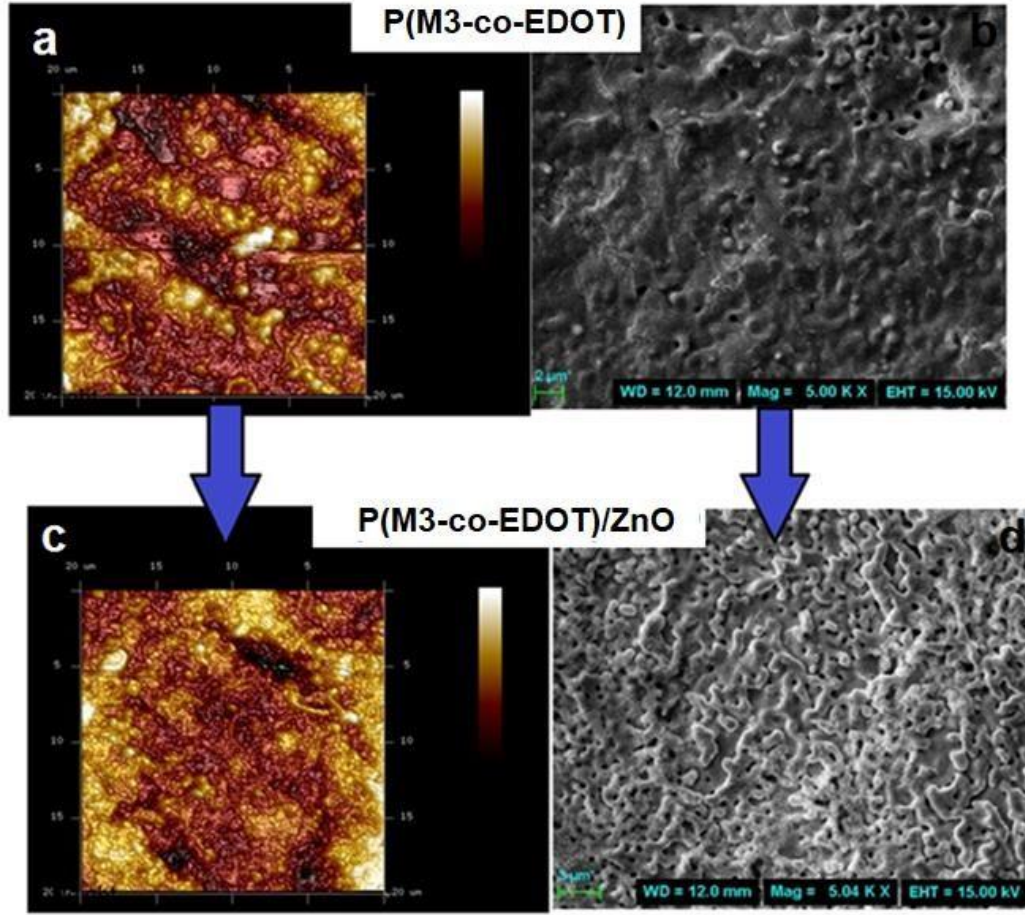
Sentezlenen tüm kopolimer nanokompozit filmlerin AFM-Raman ve SEM-EDX kombine sistemlerle yüzey morfolojileri ve kimyasal özellikleri incelenmiştir ve sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür. Yüzey morfolojisi incelemeleri organik güneş pillerinde, süperkapasitörlerde ve elektrokromik cihazlarda geçiş zamanını ve redoks kabiliyetini etkilediği için önemli bir parametredir (Hou vd., 2018). Yüzey pürüzlülüğünde oluşan gözenekler redoksa katılan elektronların hareket olanağını arttırmaktadır (Bingöl vd., 2017)

Şekil 3.2. (a)'da P(M1-co-EDOT)/ZnO'e ait 10.0 K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (b) P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 μm 'ye 20 μm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü, (c) P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 10.0 K büyütmede alınmış SEM görüntüsü ve (d) P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 μm 'ye 20 μm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü görülmektedir. Kopolimer nanokompozit filmlerin SEM yüzey görüntüleri ile AFM yüzey taramaları birbirleriyle şaşırtıcı derece benzemektedir. AFM verilerinden kaplama kalınlıklarının sırası ile P(M1-co-EDOT)/ZnO için 311 nm ve P(M2-co-EDOT)/ZnO için 512 nm olduğu ve filmin homojen bir şekilde oluştuğu anlaşılmaktadır. P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO' e ait yüzey pürüzlülükleri sırası ile $R_a = 84$ nm ve 150 nm, $R_q = 106$ nm ve 120 nm olarak bulunmuştur.



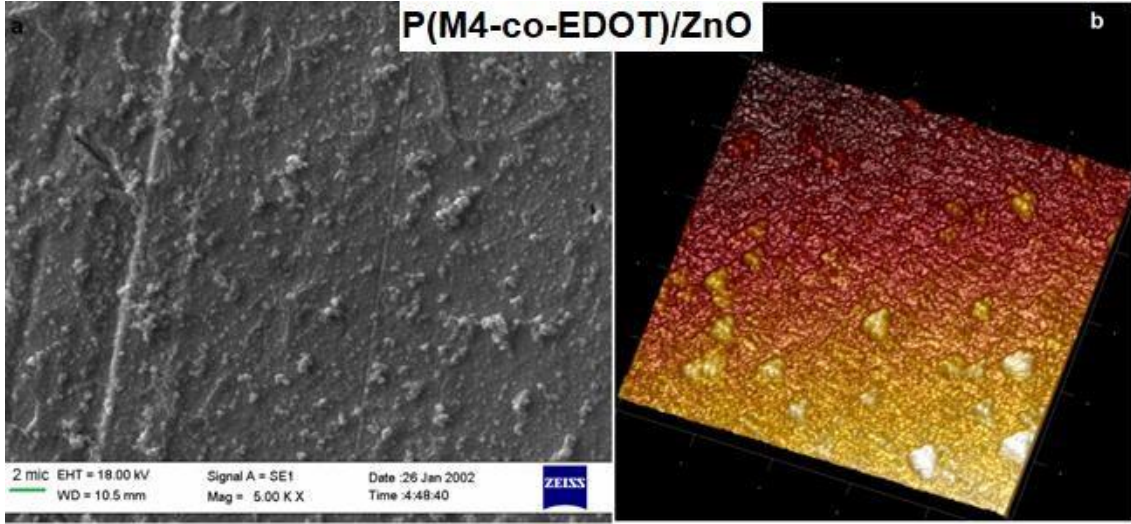
Şekil 3.10. P(M1-co-EDOT)/ZnO'e ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (a), P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü (b), P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (c) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 2D görüntüsü (d)

Şekil 3.11.'de P(M3-co-EDOT)'a ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D yüzey görüntüsü (a), P(M3-co-EDOT)'a ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (b), P(M2-co-EDOT)/ZnO'e ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü (c) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'e ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (d) görülmektedir. ZnO nanopartiküllerin yüzey pürüzlülüğüne etkisini araştırmak için M3 monomerinin hem kopolimer hem de kopolimer kompozit filminin SEM ve AFM görüntüleri alınmıştır. AFM sonuçlarına göre P(M3-co-EDOT) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'nun sırası ile yüzey pürüzlülükleri $R_a = 90$ nm ve 166 nm, $R_q = 114$ nm ve 213 nm ve kaplama kalınlıkları 437 nm ve 834 nm olarak hesaplanmıştır. Buna göre ZnO nanopartiküllerinin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı söylenebilir.



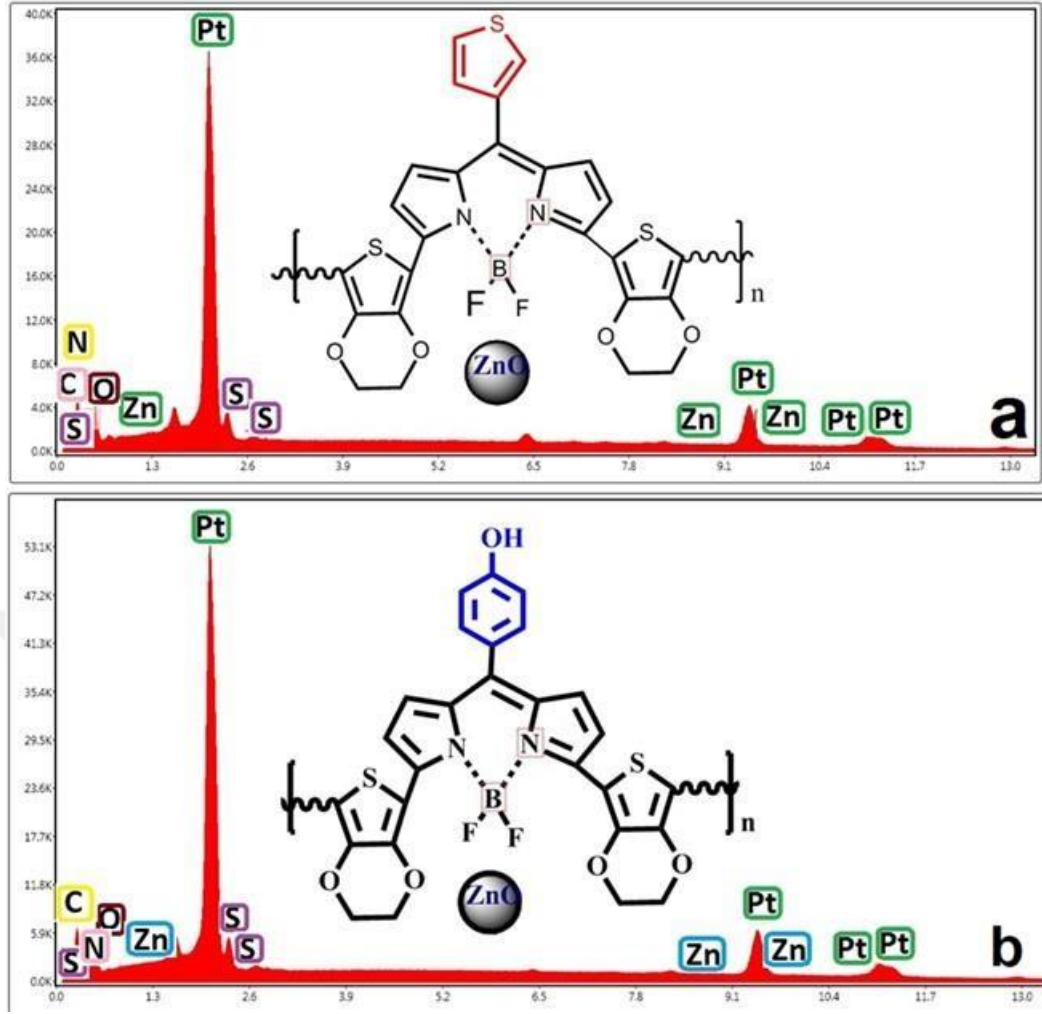
Şekil 3.11. P(M3-co-EDOT)'te ait 20 μm 'ye 20 μm alanda taranmış AFM 3D yüzey görüntüsü (a), P(M3-co-EDOT)'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (b), P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait 20 μm 'ye 20 μm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü (c) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait 10.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (d)

Şekil 3.12'de (a) P(M4-co-EDOT)/ZnO'e ait 5.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü ve (b) P(M4-co-EDOT)/ZnO'e ait 20 μm 'ye 20 μm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü gösterilmiştir. AFM sonuçlarına göre P(M4-co-EDOT)/ZnO'in yüzey pürüzlük değerleri $R_a = 51$ nm, $R_q = 36$ nm ve kaplama kalınlığı 407.7 nm olarak hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülük değeri en düşük kopolimer kompozit film P(M4-co-EDOT)/ZnO'ya aittir. Bu durum hekzil sübstitüe fenotiyazin taşıyan hacimce büyük ve siterik etki oluşturan bir grubun varlığına bağlanabilir. ZnO nanopartikülleri kopolimer film yüzeyindeki boşluklara yerleşerek film pürüzlülüğünü azaltmıştır.



Şekil 3.12. P(M4-co-EDOT)/ZnO'ye ait 5.0K büyütmede alınmış SEM görüntüsü (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'ye ait 20 µm'ye 20 µm alanda taranmış AFM 3D görüntüsü (b)

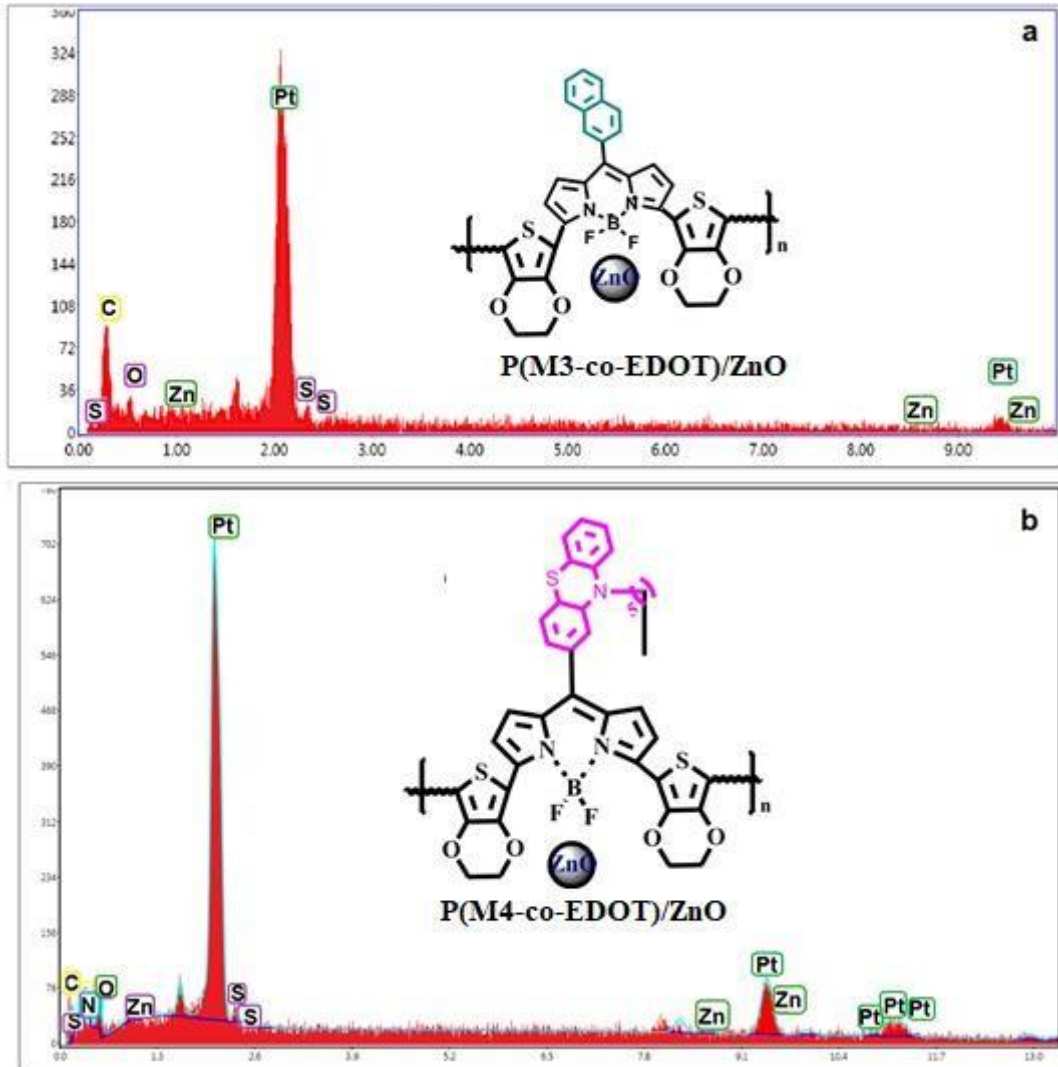
Kopolimer nanokompozit filmlerin Raman ve EDX analizleri, sırasıyla Şekil 3.3'te P(M1-co-EDOT)/ZnO'ye ait EDX spektrumu (a) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (b), Şekil 3.4'te P(M3-co-EDOT)/ZnO'ye ait EDX spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'ye ait EDX spektrumu (b), Şekil 3.5'te (a) P(M1-co-EDOT)/ZnO'ye ait Raman spektrumu ve (b) P(M2-co-EDOT)/ZnO'ye ait Raman spektrumu ve Şekil 3.6'da P(M3-co-EDOT)/ZnO'ye ait Raman spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'ye ait Raman spektrumu (b) görülmektedir ve sonuçlar birbirini desteklemektedir. Tüm EDX sonuçları, C, S, N, Zn ve O'in $K\alpha$ ışımalarına ait pikleri gösterir. Spektrumda şiddetli Pt piki, Pt elektrot yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Hem Pt pik şiddetinin fazlalığı hem de ZnO nanopartiküllerinin kantitatif miktarda kullanımı, ZnO tepe yoğunluğunu düşürmüştür.



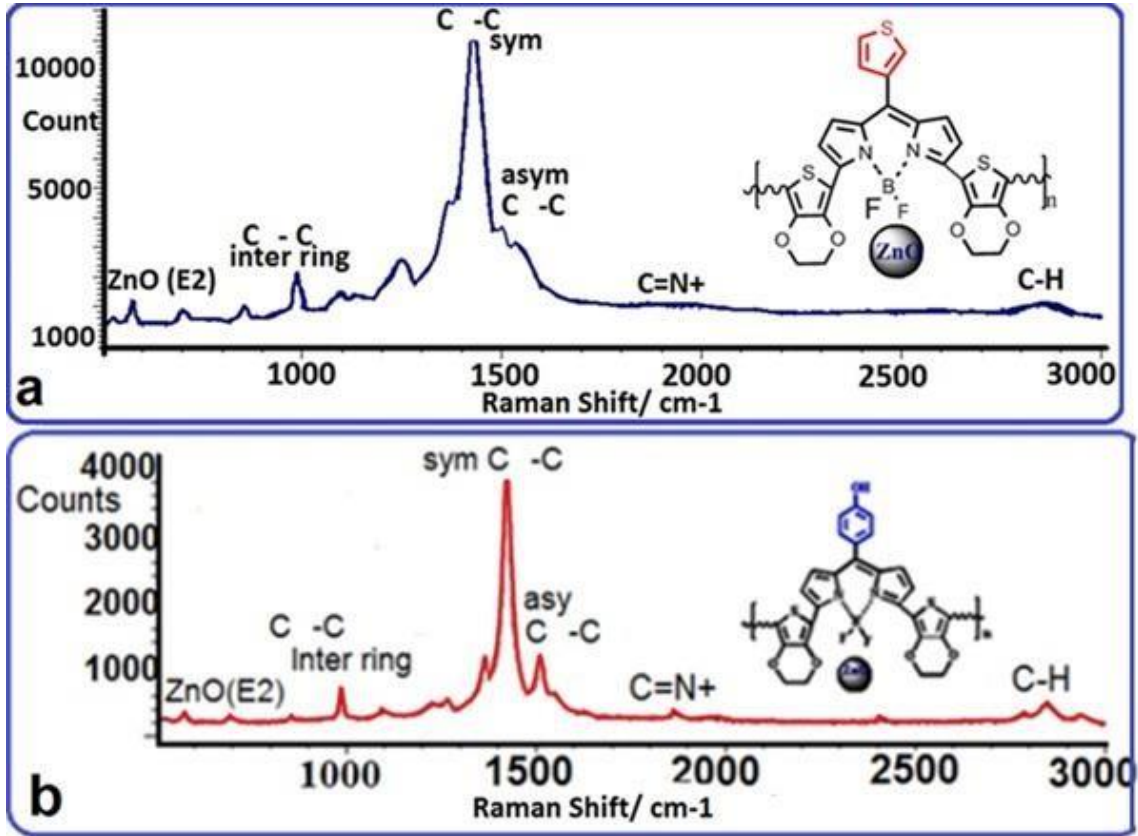
Şekil 3.13. P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (a) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (b)

IR inaktif bileşiklerin en iyi tayin edildiği yöntemlerden olan Raman spektroskopisinde ZnO Raman kaymaları açıkça görülmektedir (Şekil 3.15). (a) P(M1-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu ve (b) P(M2-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu ve Şekil 3.16 (a) P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu ve (b) P(M4-co-EDOT)/ZnO'te ait Raman spektrumu). Fonksiyonel grupların aynı olmasından dolayı temsili olarak P(M1-co-EDOT)/ZnO'in Raman kaymaları açıklanmıştır. P(M1-co-EDOT)/ZnO'nun Raman spektrumu, 1567 cm^{-1} (asym CC), 1532 cm^{-1} (asym CC), 1432 cm^{-1} (sym CC), 1365 cm^{-1} (CC), 1260 cm^{-1} (CC halka arası) karbon çift bağı bandlarını gösterir (Moraes vd.,2018; Alex vd., 1991 ve Toledo vd., 2015). Aromatik bileşikler için, C-H ve -OH gerilmeleri, Şekil 3.15.'te görüldüğü gibi genellikle $\sim 2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 2700\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenir. BODIPY'de C=N+ çekirdek gerilme titreşimleri 1876 cm^{-1} 'de rapor edilmiştir (Trindade vd., 2018; Gopal vd., 2019). Tüm Raman

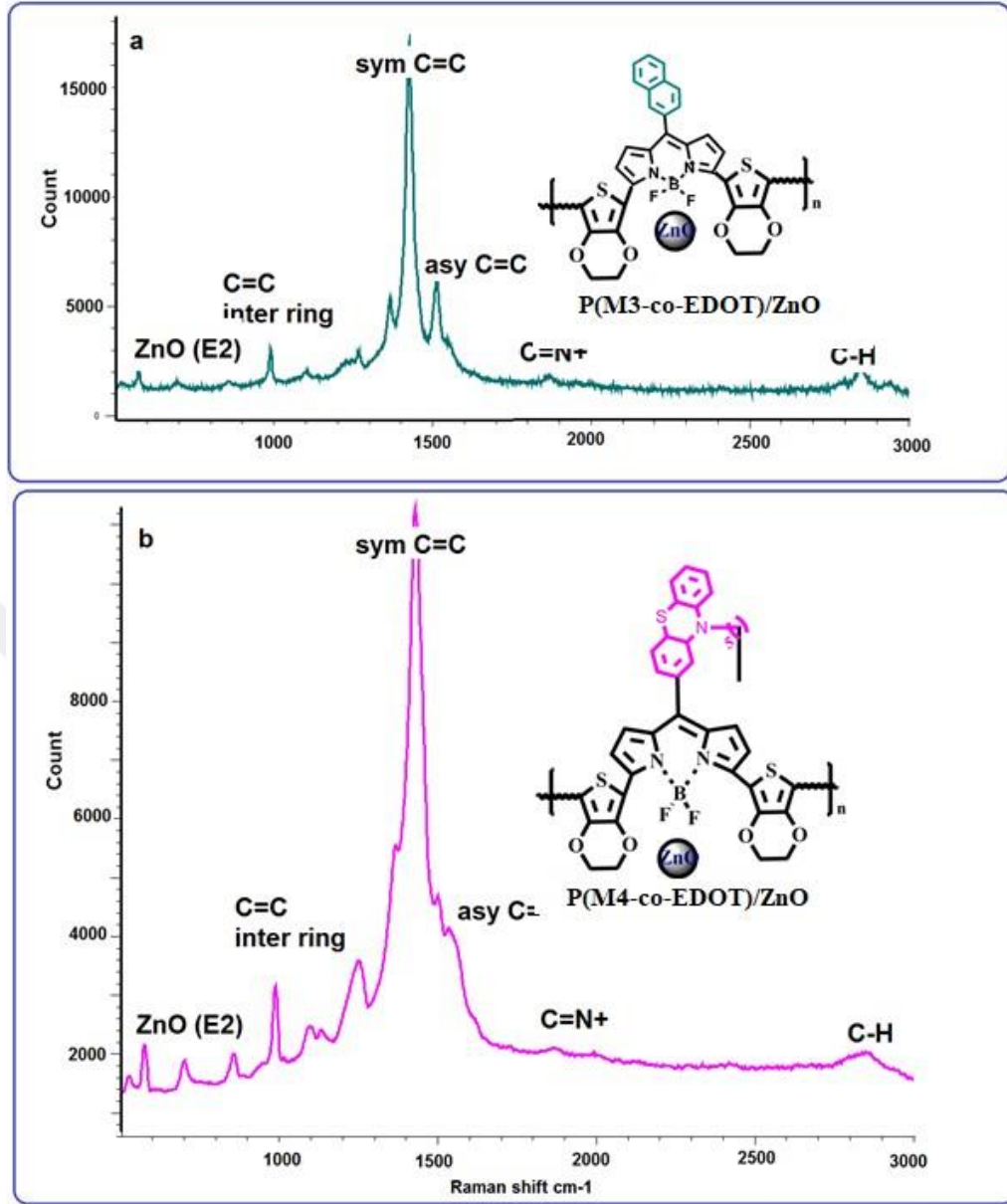
spektrumlarında benzer şekilde, ZnO nanopartikülleri ile ilişkili Raman kaymaları 100-400 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Hou vd., 2018; .Bingöl vd., 2017) Aynı malzemenin FT-IR spektrumlarında, bu pikler parmak izi bölgesine karşılık gelir ve bu durum ZnO'in belirlenmesini zorlaştırır. Bu noktada Raman spektrumu eser ve inorganik elementlerin kolay tespitini sağlar. ZnO vurtzitinin kristal yapısı altıgendir ve merkezde dört atom (O-Zn-Zn-O) içerir (Hui vd., 2020). Dört üyeli bu kristal kafes biriminin 3n sayısı (n: üye sayısı), 12 kafes titreşiminin meydana geldiği anlamına gelir. Bu titreşim hareketlerinden dokuzu akustik titreşimlerdir ve bunlardan üçü optik titreşimlerdir (Silva vd., 2020). Bu titreşimlerden E2 olarak adlandırılan en yüksek titreşim seviyesi 430 cm^{-1} Raman kaymasında gözlenmiştir.



Şekil 3.14. P(M3-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'te ait EDX spektrumu (b)



Şekil 3.15. P(M1-co-EDOT)/ZnO’te ait Raman spektrumu (a) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO’te ait Raman spektrumu (b)

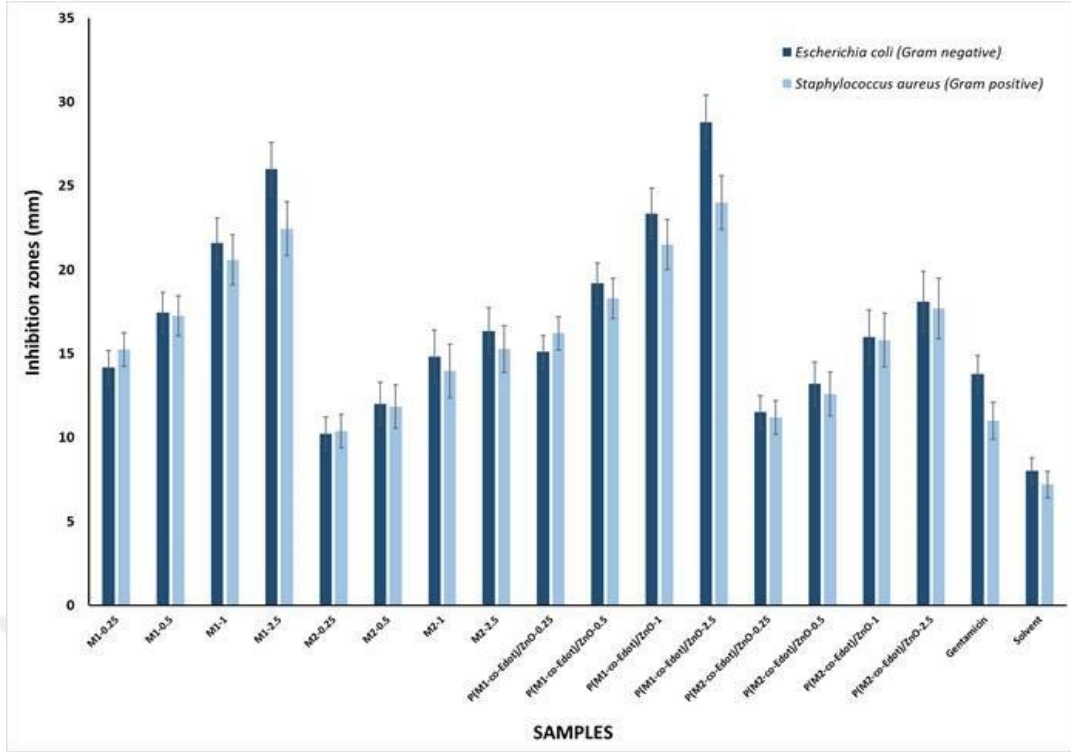


Şekil 3.16. P(M3-co-EDOT)/ZnO’te ait Raman spektrumu (a) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO’te ait Raman spektrumu (b)

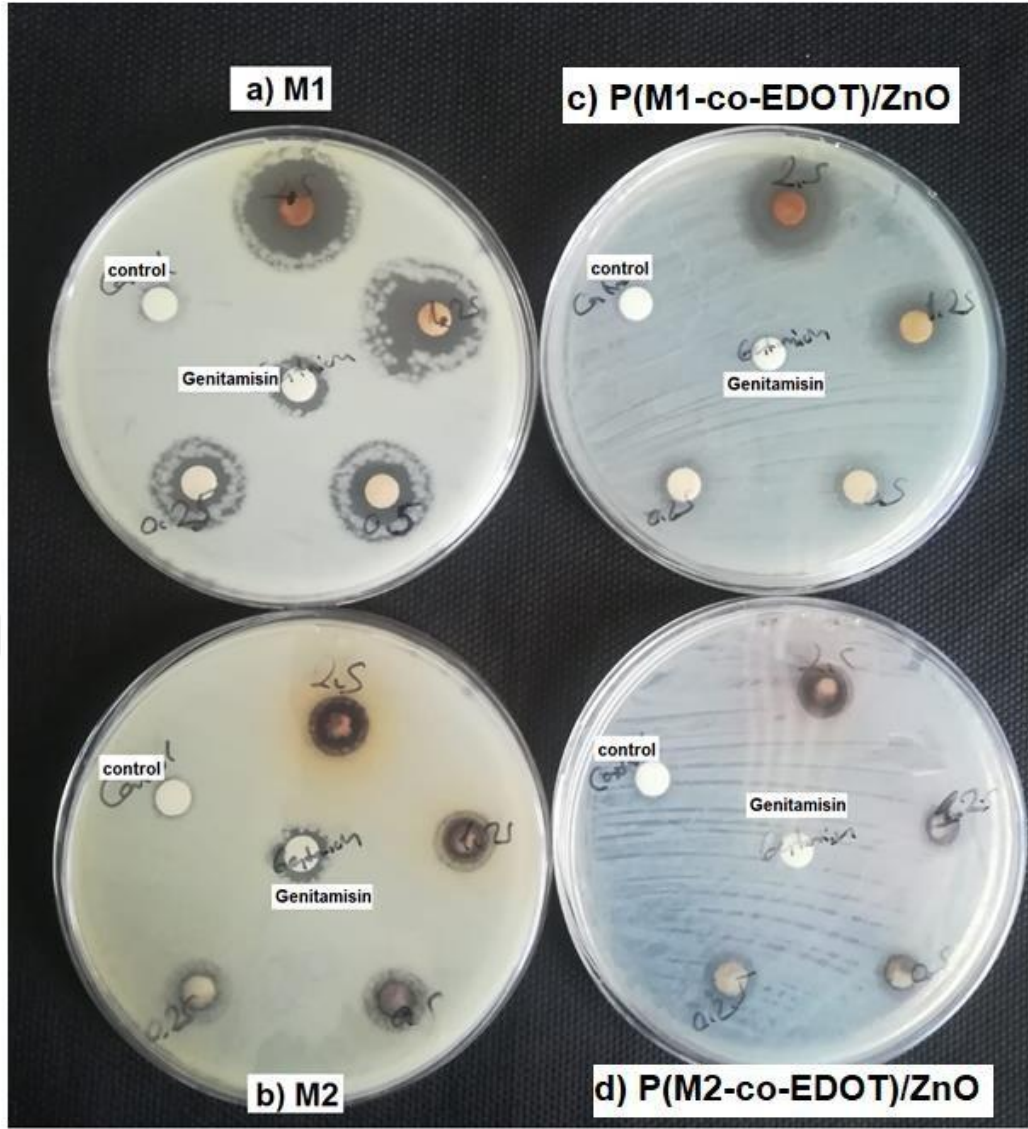
3.1.4 Antibakteriyel aktivite

Çalışma kapsamında sentezlenen BODIPY içeren örneklerin antibakteriyel aktivitesi insan patojeni bakteriler olan Gram negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 25922 ve Gram pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) üzerinde incelenmiştir. Karşılaştırma için, sentezlenmiş nanokompozitlerin (P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun dört konsantrasyonlu (0,25, 0,5, 1,00 ve 2,5 mg/mL) antibakteriyel etkileri ile dört (0,25, 0,5, 1,00 ve 2,5 mg/mL) monomerleri (M1 ve M2)

değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında 37 °C’de 24 saat boyunca kültür ortamında bırakılan ve üç tekrarlı olarak Luria bertonii (LB) sıvı besiyerinde pasajlanan bakterilerin kültür bulanıklığı McFarland 0,5’e (10^8 cfu/mL) göre ayarlanmıştır. LB-agar katı besiyerinin üzerine bakteri süspansiyonundan 100 µL eklendi ve bakteriler steril eküvyon çubuk ile homojen şekilde besiyeri üzerinde dağıtıldı. Hazırlanan petrilere steril diskler (çap: 6 mm) yerleştirildi ve disklerin üzerine etanolde çözülmüş M1 ve M2 (3 mg/mL) örneklerinden 20 µL eklendi. Kontrol olarak, örnekler için kullanılan çözücü etanol kullanıldı. Daha sonra petrilere inkübasyon için 37 °C’de 24 saat etüvde bırakıldı. İnkübasyon sonucu disklerin etrafında oluşan temiz zon (mm) ölçüldü (Kaya vd., 2018). Hazırlanan nanokompozitlerin gram negatif ve gram pozitif bakterilerde aktiviteye sahip olup olmadığını belirledik. Nanokompozitlerin ve monomerlerin antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. Sonuçlara göre (Şekil 3.17. ve Fotoğraf 3.1.), P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO, test edilen tüm konsantrasyonlarda bakteriyel büyümeyi monomerlerinden daha iyi inhibe ettiği görüldü. Hem monomerler hem de nanokompozitler, tüm konsantrasyonlarda gram negatif (*E. coli*) daha sonra gram pozitif (*S. aureus*) bakterilere karşı etki göstermiştir. M1’in, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı M2’den daha fazla antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Sadece çözücü içeren numuneler, bakterilere karşı önemli inhibisyon bölgesi göstermemiştir. Monomerlerle karşılaştırıldığında kopolimer nanokompozit filmler; bunların arasında P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO ile karşılaştırıldığında P(M1-co-EDOT)/ZnO önemli ölçüde daha yüksek inhibisyon bölgesi göstermiştir. Nanokompozitler P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO yüzeyindeki grupların bakteri hücre zarı yapısını bozarak bakteri ölümüne neden olduğu söylenebilir. Çalışmamız, BODIPY/ZnO bazlı materyallerin antibakteriyel özelliklerini tespit etmeye yönelik bir ön çalışmadır. Bu sonuçlar, biyofonksiyonel elektrokimyasal materyaller olarak elde edilen nanokompozitlerin gelecekteki çalışmaları için umut vaat etmektedir.



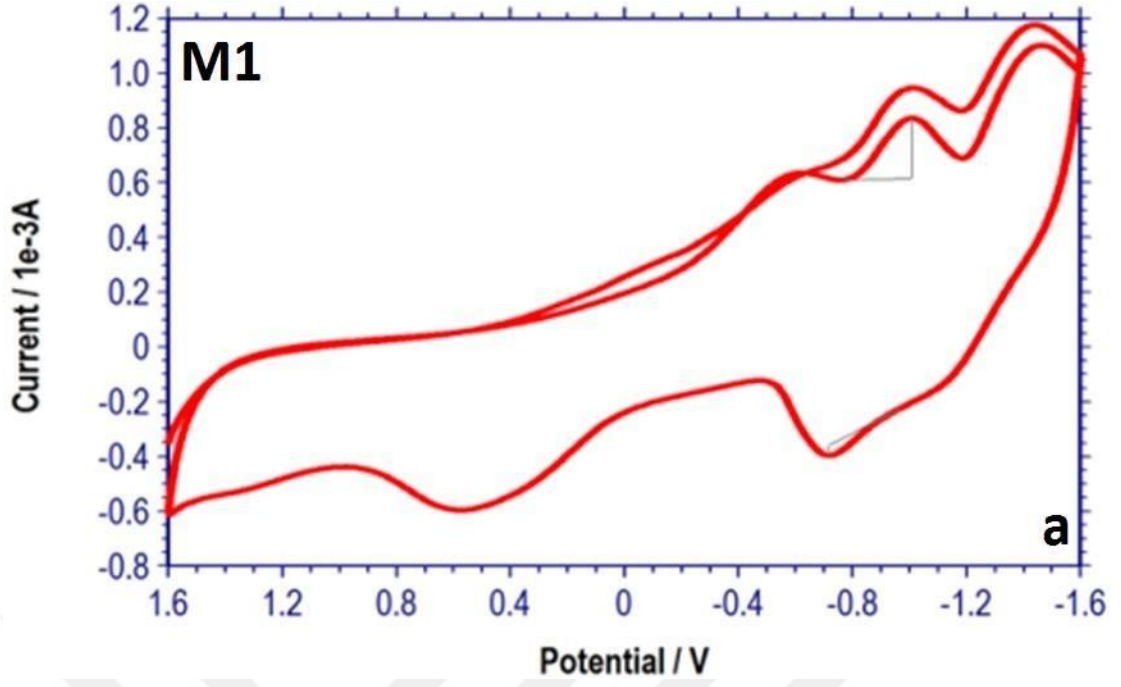
Şekil 3.17. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun derişime bağıli inhibisyon alanları



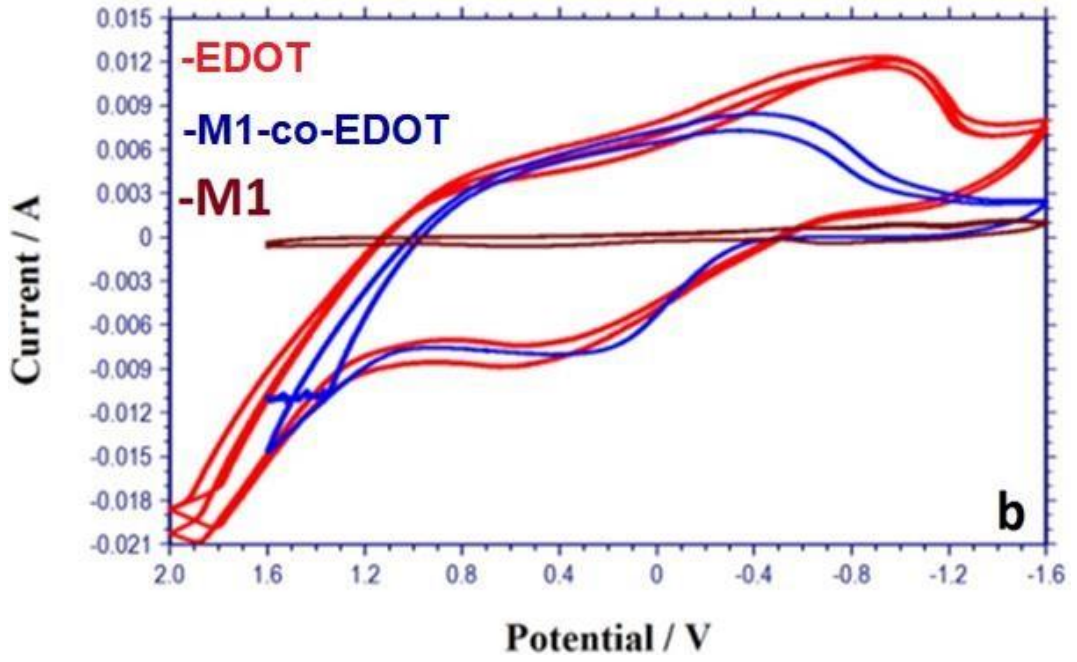
Fotoğraf 3.1. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun derişime bağlı inhibisyon alanları görseli

3.2 BODIPY/ZnO Nanokompozit Kopolimer Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

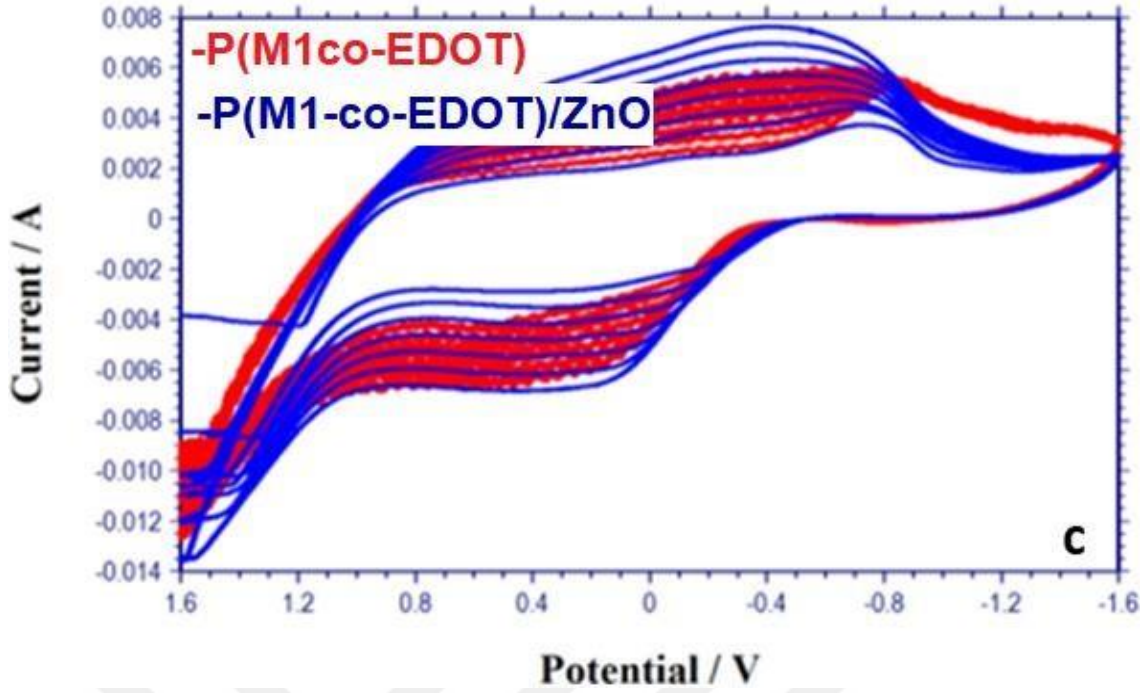
Elektroaktif dört monomerin döngüsel voltammogramı, döngüsel voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde (ACN)-LiClO₄ çözücü-destek elektrolit çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve -1,6 +1,6 eV ve -2,0 +2,0 eV potansiyel aralığında taranması ile elde edildi.



Şekil 3.18. M1'in döngüsel voltammogramı

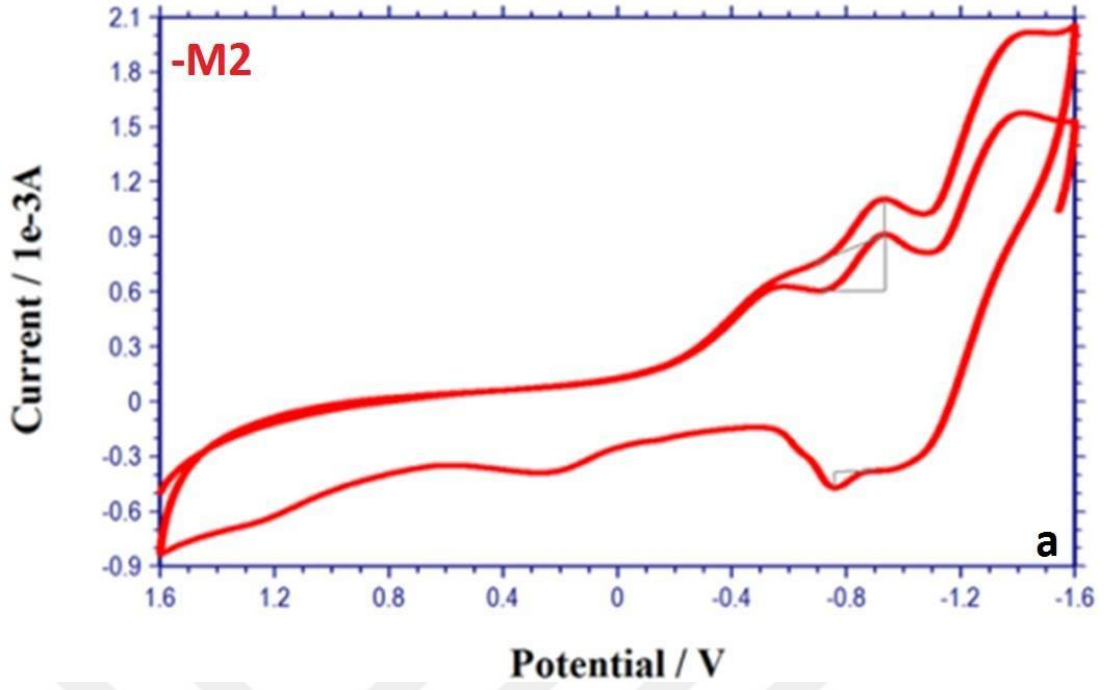


Şekil 3.19. M1, EDOT ve M1-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları

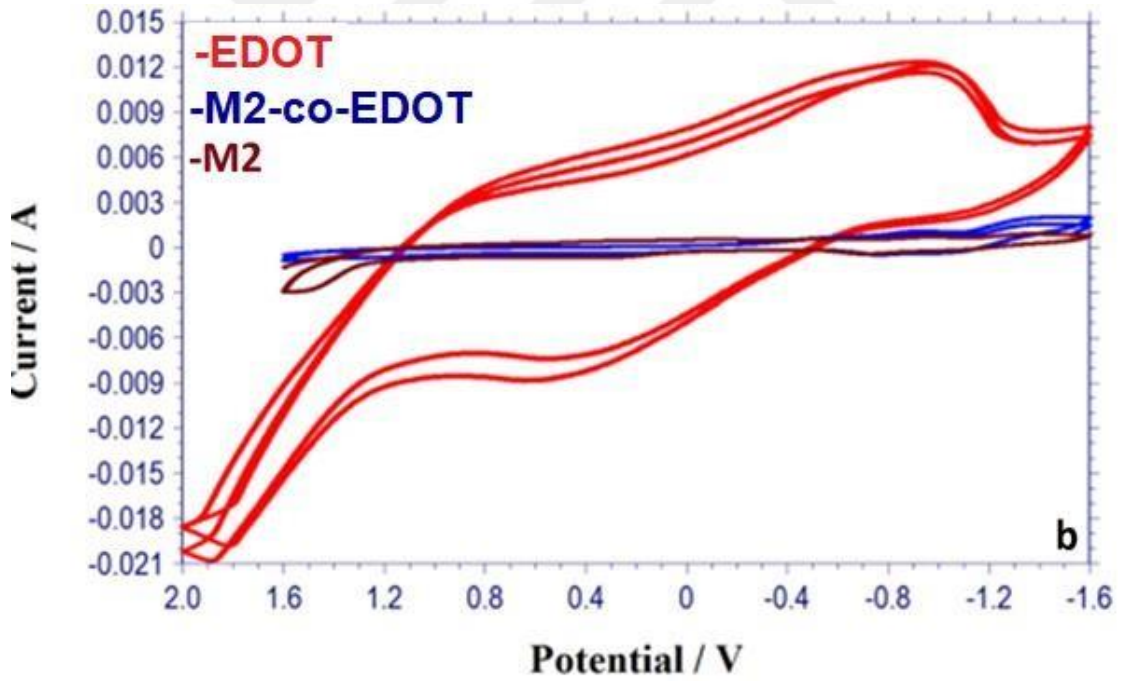


Şekil 3.20. P(M1-co-EDOT) ve P(M1-co-EDOT)/ZnO'nin 10 döngü döngüsel voltammogramları

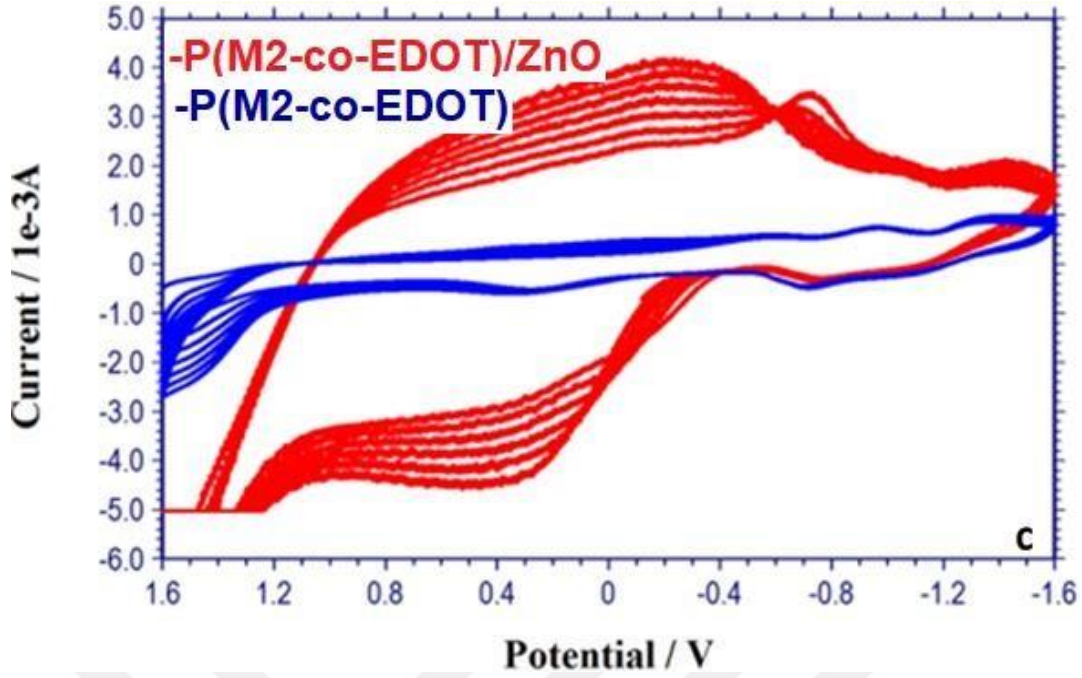
Monomerin ve kopolimer nanokompozit film türevlerinin elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek ve elektrokimyasal enerji bandı boşluklarının belirlenmesinde önemli olan iyonizasyon potansiyelini (IP), elektron afinitesini (EA), $E_{p-doping}$, $E_{p-dedoping}$, $E_{ox.,onset}$, $E_{red.,onset}$, HOMO, LUMO gibi değerlerini tahmin etmek için döngüsel voltametik (CV) ölçümleri yapıldı. Şekil 3.26.-38.'de, malzemelerin aşama aşama saf monomer, saf EDOT, EDOT eklenmiş monomer ve ZnO nanopartikül eklenmiş kopolimer hallerinin döngüsel voltammogramları görülmektedir. Döngüsel voltametri, iletken polimer filmleri karakterize etmek için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Bu, elektron transferinin tersine çevrilebilirliğini incelemek için tercih edilen bir yöntemdir çünkü oksidasyon ve indirgeme, bir akım-potansiyel diyagramı şeklinde izlenebilmektedir (Sun vd., 2016; Tao vd., 2019, Soylemez vd., 2019, Machado vd., 2019). Döngüsel voltammogramlar monomer (M), kopolimer EDOT (M-co-EDOT) için ZnO nanopartikal kopolimer film P(M-co-EDOT)/ZnO olarak kaydedilmiştir. Yarım dalga tepe potansiyelleri ($E_{1/2}$), tepe potansiyel ayrımları (ΔE_p) dahil temel redoks parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 3.21. M2'nin döngüsel voltammogramı



Şekil 3.22. M2, EDOT ve M2-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları

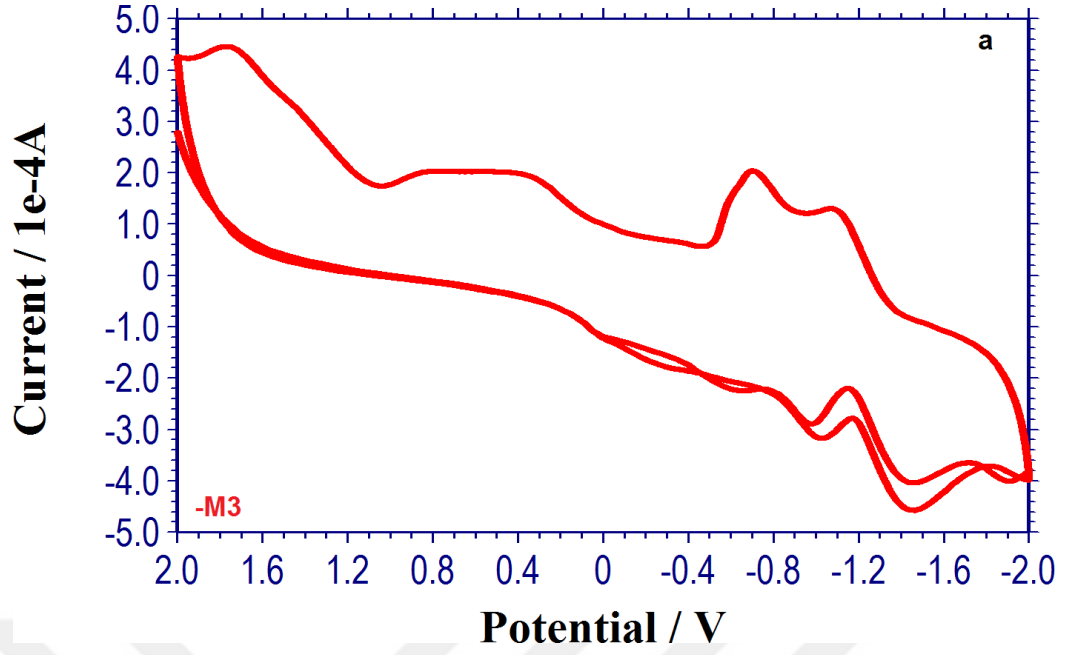


Şekil 3.23. P(M2-co-EDOT) ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nin 10 döngülü karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları

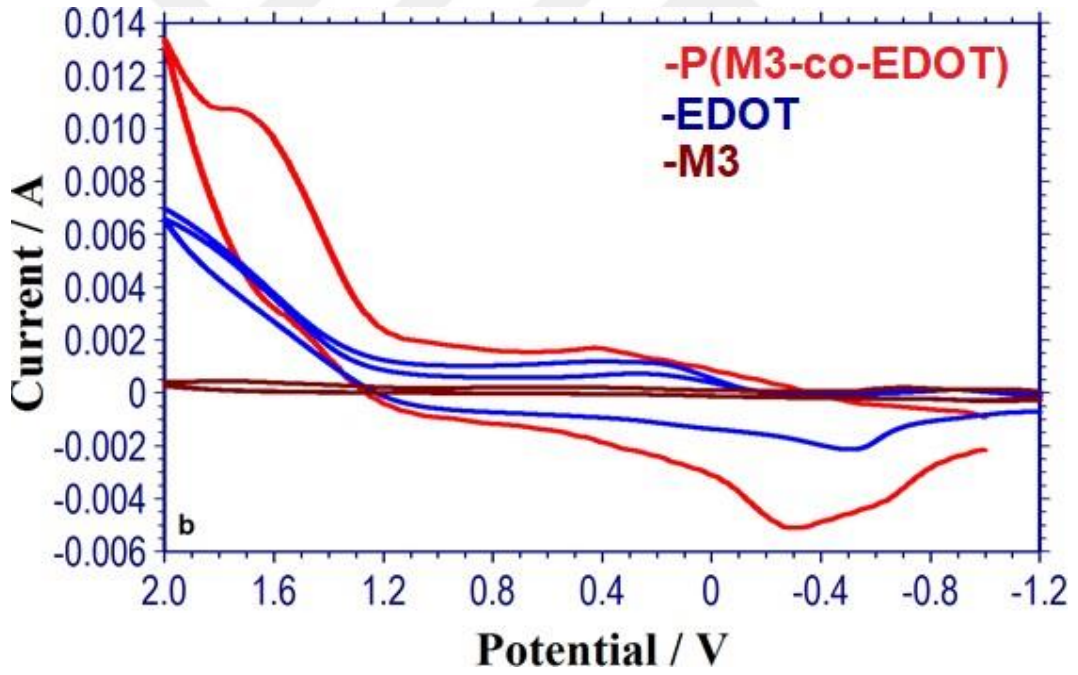
Katodik yöndeki pik tepe potansiyelleri BODIPY boyaları M1, M2, M3, M4, P(M1-co-EDOT)ZnO, P(M2-co-EDOT)ZnO, P(M3-co-EDOT)ZnO, P(M4-co-EDOT)ZnO için sırası ile, -0,5619, -0,5675, 0,7840, 0,9227 , -0,8235, 1,018 ve 0,8336 eV; anodik yönde sırasıyla -0,7607, -0,7266, -0,1691, -0,3824, 0,2859, -0,125, -0,5744 ve -1,1787 eV'dir. Aynı koşullar altında alınan CV ölçümünde EDOT için redüksiyon ve oksidasyon tepe potansiyelleri sırasıyla -0,3467 eV, -1,170 eV'dir.

BODIPY boyaları M1, M2, M3, M4, P(M1-co-EDOT)ZnO, P(M2-co-EDOT)ZnO, P(M3-co-EDOT)ZnO, P(M4-co-EDOT)ZnO için sırası ile, $E_{1/2}$ değerleri, 0,7298, 0,18, -0,5461, 0,4837, 0,6, -0,6298, -0,6523 ve 0,23 eV'dir. BODIPY çekirdekleri radikal anyon oluşumuna karşılık gelmesi gereken yarı çevrilebilir bir indirgeme dalgası göstermiştir. (Çizelge 3.2.) (Soylemez vd., 2019,; Levi vd., 1997). İlk indirgeme ve ilk oksidasyon süreçlerinin her ikisi de, sekiz bileşiğin tümü için anyon radikalleri ve kation radikalleri oluşturmak için BODIPY merkezli elektron transferidir, ikinci elektron transferi bazı bileşiklerde tersinmezdir (He vd., 2019). EDOT eklenmesinden önce bileşik M1, bir tersinir oksidasyona (-0.5619) sahipken, EDOT ilavesiyle bu tersinir pik kaybolmuştur. M3 için aynı koşullarda EDOT eklenmesiyle 0,2864'de bir oksidasyon ve -0,5104 eV'da bir redüksiyon çifti oluşmuştur. M4 için bu durum anodik

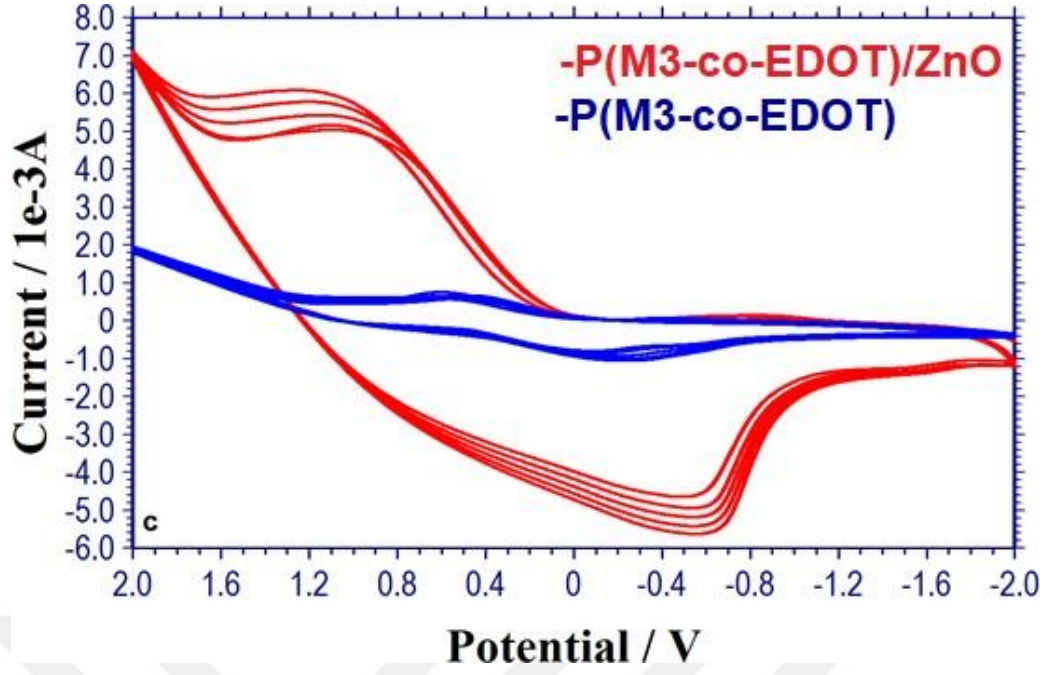
ve katodik pik potansiyellerinin bir miktar kayması ile sonuçlanmıştır. EDOT katkı maddesi ve ZnO nanopartikülünün kullanılmasından önce, bileşik M4 iki tersinmez başlangıç indirgemesine ($E_{1/2} = -0,499$ eV; $-1,18$) ve iki tersinmez oksidasyona ($E_{1/2} = -1,31$ eV; $-0,901$) sahip iken, EDOT ilavesi ile $-0,41$ eV ve $0,085$ eV'da tersinir bir çirf elektron hareketi kazandı Şekil 3.28-29.'da açıkça görülmektedir. Beklendiği gibi, M1, M2, M3 ve M4'ün elektrokimyasal aktiviteleri benzerdir çünkü tüm monomerler aynı aktif birimlere sahiptir. Monomerler, redoks aktif bileşikler olmalarına rağmen, döngüsel voltammogramlardan da görüldüğü gibi polimerizasyon gerçekleşmemiştir. Literatürde bilindiği gibi, elektrot yüzeyinde polimerizasyon meydana geldikçe akım artar (Turac vd., 2012; Turac vd., 2015; Cihaner ve Algı, 2009). Ardışık çevrimlerde pik yoğunluklarında artış olmasına rağmen, tüm homopolimerin elektrot yüzeyine yapışma kabiliyetinin olmaması nedeniyle elektrot yüzeyinde kaplama yapılamamıştır. Bu durum kararsız radikal katyonlardan kaynaklanıyor olabilir (Beyazyıldırım vd., 2006). Elektrolit çözeltisine EDOT ilavesi ile elektrot yüzeyinde sırası ile $+0,2$ eV oksidasyon ve $-0,4$ eV redüksiyon, $0,6891$ eV oksidasyon ve $-0,4691$ eV redüksiyon ve $0,3791$ eV oksidasyon ve $-0,5051$ eV redüksiyon piklerine sahip elektroaktif kopolimerler P(M1-co-EDOT), P(M3-co-EDOT), P(M4-co-EDOT) oluşmaya başlamıştır (Şekil 3.21, 3.24, 3.27 ve 3.30). Bu voltammogram ve sıralı çevrimler arasındaki artış, hem saf monomerlerden, hem P(M-co-EDOT)/ZnO kopolimer nanokompozitlerden hem de saf PEDOT'tan tamamen farklı çıkmıştır. (Şekil 3.21, 3.24, 3.27 ve 3.30). Benzer şekilde, ZnO nanopartiküllerinin eklenmesi nedeniyle yeni ve farklı indirgeme-oksidasyon zirveleri oluşmuştur (Şekil 3.21, 3.24, 3.27 ve 3.30, Çizelge 3.2 ve 3.3).



Şekil 3.24. M3'ün döngüsel voltammogramı



Şekil 3.25. M3, EDOT ve P(M3-co-EDOT)'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları



Şekil 3.26. P(M3-co-EDOT) ve P(M3-co-EDOT)/ZnO'nin 10 döngülü karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları

Bileşiklerin iyonlaşma potansiyeli (IP), elektron afinitesi (EA), HOMO ve LUMO enerji seviyeri elektrokimyasal enerji band boşlukları (E^{CV}), aşağıdaki denklemler, literatürde olduğu gibi, sırasıyla (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) ve (3.7) kullanılarak hesaplandı (Kaya vd., 2019; Kılavuz ve Kaya, 2015; Soylemez vd., 2019) ve elde edilen sonuçlar da Çizelge 3.2 ve 3.3'de özetlenmiştir.

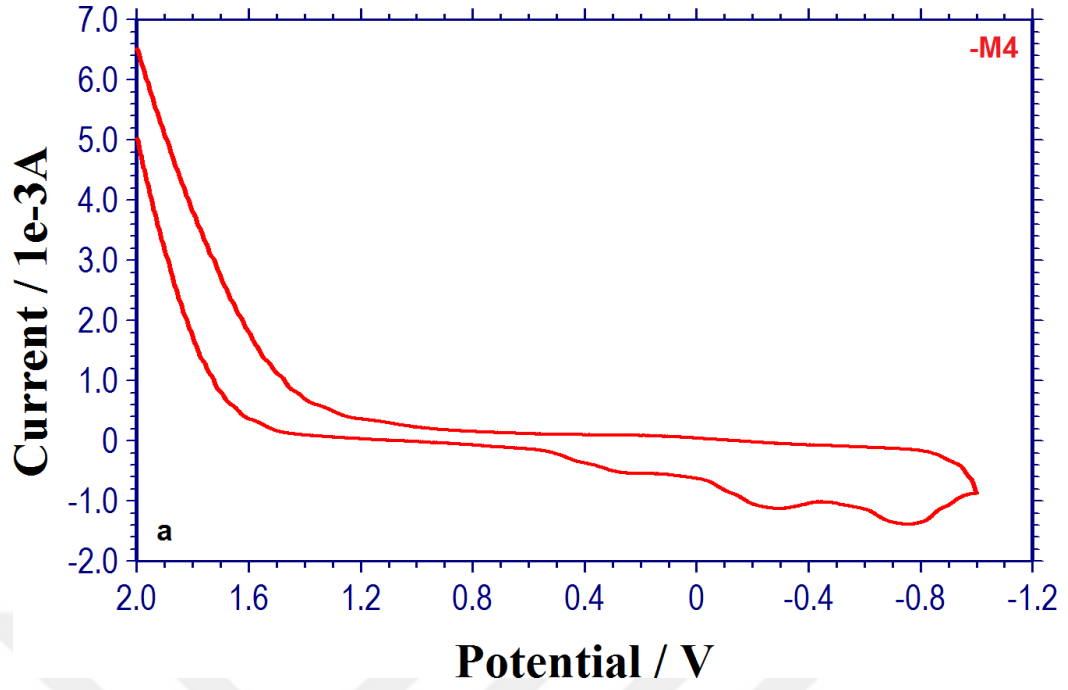
$$E_{IP} = -(E_{ox.onset} - 0.39) - 4.80 \quad (3.3)$$

$$E_{EA} = -(E_{red.onset} - 0.39) - 4.80 \quad (3.4)$$

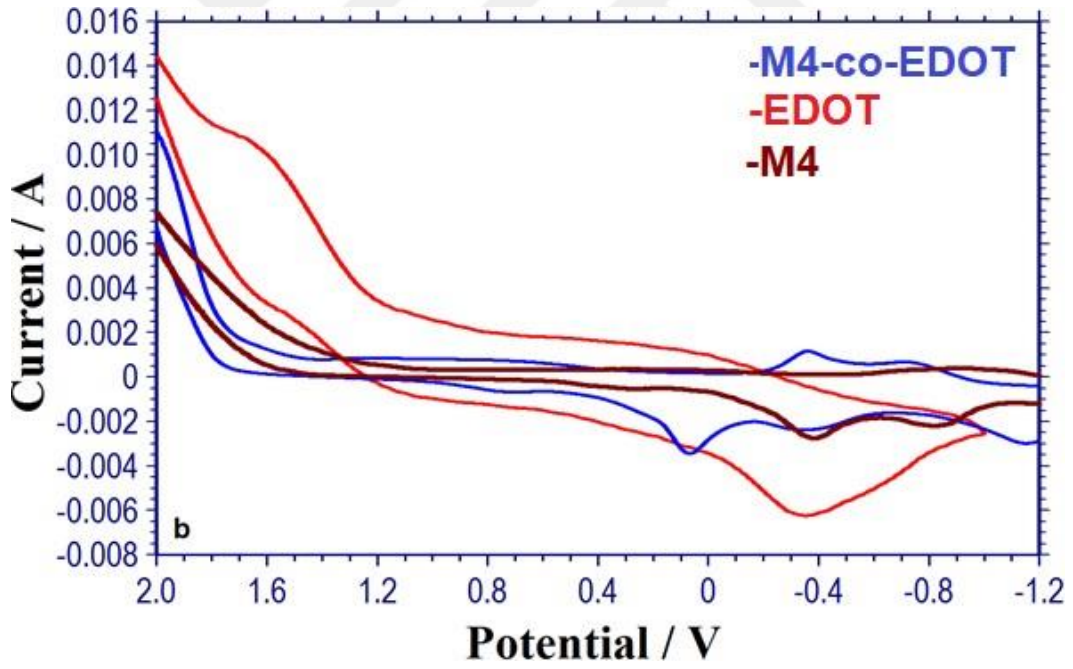
$$E_{HOMO} = -(4.7 + E_{onset}^{ox}) \text{ eV} \quad (3.5)$$

$$E_{LUMO} = -(4.7 + E_{onset}^{red}) \text{ eV} \quad (3.6)$$

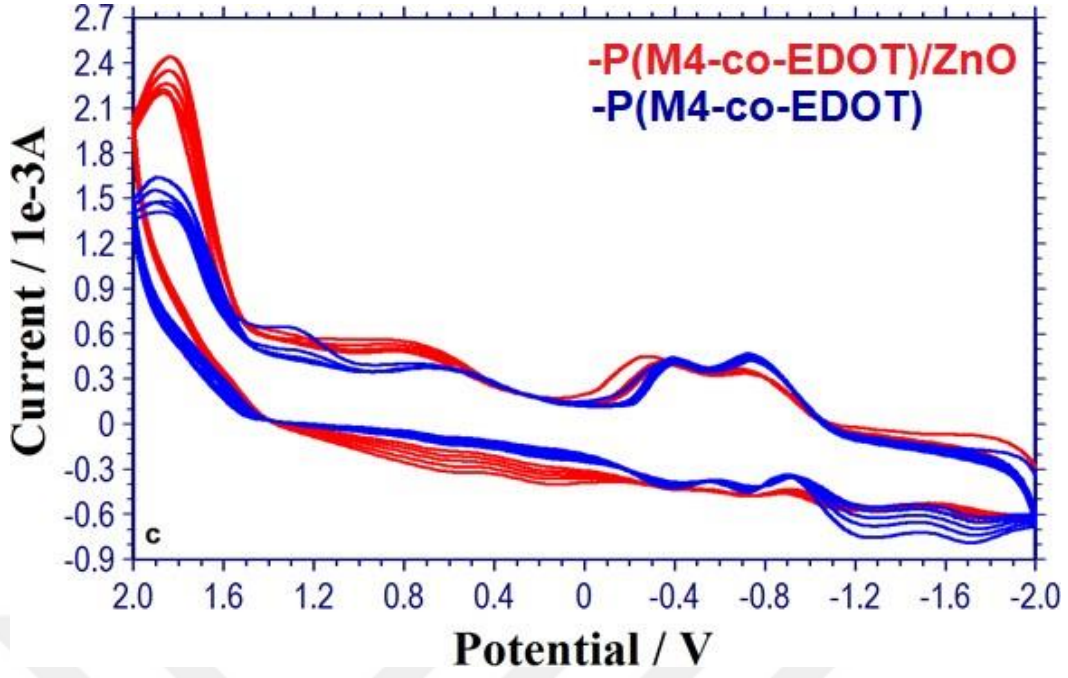
$$E_g^{CV} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.7)$$



Şekil 3.27. M4'ün döngüsel voltammogramı



Şekil 3.28. M4, EDOT ve M4-co-EDOT'un karşılaştırmalı döngüsel voltammogramları



Şekil 3.29. P(M4-co-EDOT) ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'nun 10 döngülü döngüsel voltammogramları

Monomerler ve kompozitler için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri şu şekilde bulunmuştur:

$E_{HOMO}^{M1} = 3,24 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{M1} = -5,2705 \text{ eV}$ ve $E_{HOMO}^{P(M1-co-EDOT)/ZnO} = -3,2963 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{P(M1-co-EDOT)/ZnO} = 5,811 \text{ eV}$, $E_{HOMO}^{M2} = -3,2877 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{M2} = 5,95 \text{ eV}$ ve $E_{HOMO}^{P(M2-co-EDOT)/ZnO} = -3,2963 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{P(M2-co-EDOT)/ZnO} = 5,811 \text{ eV}$, $E_{HOMO}^{M3} = 5,0291 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{M3} = -4,117 \text{ eV}$ ve $E_{HOMO}^{P(M3-co-EDOT)/ZnO} = 5,1496 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{P(M3-co-EDOT)/ZnO} = 4,114 \text{ eV}$ ve $E_{HOMO}^{M4} = 3,7914 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{M4} = -5,0893 \text{ eV}$ ve $E_{HOMO}^{P(M4-co-EDOT)/ZnO} = 5,548 \text{ eV}$, $E_{LUMO}^{P(M4-co-EDOT)/ZnO} = -4,4243 \text{ eV}$. Malzemelerin elektrokimyasal band aralığı değerleri literatürde (Kılavuz ve Kaya, 2015) bildirildiği gibi (3.7) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Monomerlerin ve kopolimer nanokompozitlerin elektrokimyasal band aralıkları (E_{g}^{CV}) aşağıdaki gibi bulunmuştur: $E_{g}^{CV} M1 = 2,025 \text{ eV}$ ve $E_{g}^{CV} P(M1-co-EDOT)/Zn = 1,56 \text{ eV}$, $E_{g}^{CV} M2 = 2,67 \text{ eV}$ ve $E_{g}^{CV} P(M2-co-EDOT)/ZnO = 2,51 \text{ eV}$, $E_{g}^{CV} M3 = -1,2043 \text{ eV}$ ve $E_{g}^{CV} P(M3-co-EDOT)/Zn = -1,1792 \text{ eV}$ ve $E_{g}^{CV} M4 = 1,2976 \text{ eV}$ ve $E_{g}^{CV} P(M4-co-EDOT)/Zn = -1,1237 \text{ eV}$ Çizelge 3.2'de ve 3.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO kopolimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin özeti

	M1	M2	P(M1-co-EDOT)/ZnO	P(M2-co-EDOT)/ZnO
$E_{p-doping}$ (V)	0,590	0,2530	0,3170	-0,6434, -1,4012
$E_{p-dedoping}$ (V)	1,4592	1,4481	0,9967	-0,7607
$E_{n-doping}$ (V)	-1,0031, -1,4626	-0,9220	-0,8192	1,111
$E_{n-dedoping}$ (V)	-1,144, -0,7245	-1,3926	-0,3315	0,9886
HOMO (eV)	3,2404	-3,2877	-4,311	-3,2963
LUMO (eV)	5,2705	5,95	5,868	5,811
$E_{ox.,onset}$ (V)	-1,4596	-1,4123	-0,389	-1,4037
$E_{red.,onset}$ (V)	0,5705	1,2501	1,168	1,11
E_g^{ec} (eV)	2,025	2,67	1,56	2,51
E_g^{op} (eV)	2,35	2,37	2,11	2,00
$E_{1/2}$	0,7298	0,6	0,15	-0,6298
ΔE	-1,3069	-0,1113	1,2	-1,015
I_{pc}/I_{pa}	1,3375	1,58	0,85	0,87
E_{EA}	-10,11	-5,66	5,578	5,52
E_{IP}	-2,95	-2,99	-4,021	-3,006

Çizelge 3.3. M3, M4, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO kopolimer filmlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin özeti

	M3	M4	P(M3-co-EDOT)/ZnO	P(M4-co-EDOT)/ZnO
$E_{p-doping}$ (V)	0,3856	-	0,4427	0,8197
$E_{p-dedoping}$ (V)	1,5664	-	1,2533	1,4880
$E_{n-doping}$ (V)	-0,5947	-0,3824	-0,2827	-0,3323
$E_{n-dedoping}$ (V)	-1,0933	-0,9157	-0,4677	0,6453
HOMO (eV)	5,0291	3,7914	5,1496	5,548
LUMO (eV)	-4,1117	5,0893	4,1114	4,4243
$E_{ox.,onset}$ (V)	0,3291	-0,9083	0,4-496	0,8480
$E_{red.,onset}$ (V)	-0,5883	-0,3893	-0,2757	-1,2
E_g^{ec} (eV)	-1,2043	1,2976	-1,1792	-1,1237
$E_{1/2}^a$	-0,5461	-0,6523	0,4837	0,23
ΔE^b	(0,2589;0,3728)	-0,58	(-0,0176)	0,4486
I_{pc}/I_{pa}	0,66	1,48	0,47	1,03
E_{EA}	-2,6969	-3,82	-3,7247	-3,21
E_{IP}	-3,9012	-4,83	-4,9039	5,258

a: $E_{1/2}$ değeri

b: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

c: E_{pa} CV döngüsündeki ilk pik

d: E_{pc} CV döngüsündeki ilk pik

E_{IP} : İyonizasyon Potansiyeli

E_{EA} :Elektron İlgisi

Bu dört ürün serisinin elektrokimyasal band aralıkları da karşılaştırılmıştır. Nanokompozit kopolimer film P(M4-co-EDOT)/ZnO band boşluğunun tüm nanokompozit kopolimerlerde olduğu gibi 2,0 eV'den (1,1237 eV) daha az olduğu ve diğer sentezlenmiş monomerler ve kopolimer arasında en düşük band aralığına sahip

olduğu bulunmuştur. Nitekim literatür, organik bazlı güneş pillerinin elektrokimyasal band boşluklarının 2,0 eV'den az olması gerektiğini bildirmektedir (Colladet vd., 2007; Liao vd., 2018). Bu sonuç, ZnO nanopartiküllerinin eklenmesinde artan iletkenlik ve yüzey pürüzlülüğü ile açıklanabilir (Roquet vd., 2004; Bingöl vd., 2018). Sonuçlar, BODIPY bazlı nanokompozit kopolimer filmlerin heterofonksiyonlu güneş pillerinde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir (Duvva vd., 2015; Liao vd., 2018; Alex vd., 1991).



BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak, dört adet BODIPY boyası monomeri öncül aldehitlerden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Fenotiyazinkarbaldehit ve naftaldehit Vilsmeier reaksiyonu üzerinden elde edilmiştir. Monomerlerin yapısal karakterizasyonu, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR spektrumları kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen nanokompozit kopolimer filmleri, elektrokimyasal polimerizasyon tekniği kullanılarak Pt elektrot yüzeyine +2,0 V -2,0 eV'luk potansiyel uygulanarak başarıyla sentezlenmiştir. Bu kompozitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri FT-IR, Raman, EDX spektroskopileri; elektrokimyasal, optik ve morfolojik özellikleri döngüsel voltametri, SEM ve AFM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO 'nun başarı ile sentezlendiği ispatlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasında benzer yapıda BODIPY boyası içeren nanokompozit kopolimerlere rastlanmamıştır.

Konsantrasyonun sentezlenen monomerlerin ve kompozitlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Konsantrasyon arttıkça, floresans spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Elde edilen monomer ve kompozit kopolimerlerden M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO'nun floresans kuantum verimleri (ϕ_F) hesaplanmıştır. Bu monomer ve kopolimer nanokompozitlerin derişime bağlı antibakteriyel etkileri Genitamisın antibiyotiği referansına karşı bakılmıştır. En etkili antibakteriyel aktivite, hem monomerler hem de kopolimerler için 2,5 mg/mL konsantrasyonlarda maksimum zon çapına sahiptir. Aynı konsantrasyondaki (2,5 mg/mL) M1, M2, P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO inhibisyon zonları 26,00 mm, 16,34 mm, 28,8 mm aralığında ve Gram negatif bakterilere karşı 18,1 mm ve Gram pozitif bakterilere karşı sırasıyla 22,44 mm, 15,28 mm, 24 mm ve 17,7 mm. Sentezlenen monomerler (M1 ve M2) ve bunların nanokompozit kopolimer filmleri (P(M1-co-EDOT)/ZnO ve P(M2-co-EDOT)/ZnO), antibakteriyel uygulamalar için yeni biyofonksiyonel malzeme olarak kullanılabilir.

P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO'nun AFM kullanılarak sırasıyla ortalama pürüzlülükleri (R_a) 84, 150, 90, 166 nm, ortalama karekök pürüzlülükleri (R_q) 106, 120, 114, 21 nm ve kaplama kalınlıkları 311, 512, 437, 834 nm olarak hesaplanmıştır. Yüzey morfolojisi ayrıca SEM görüntüleri ile de incelenerek destekleyici veriler elde edilmiştir.

Monomerlerin hem seri hem de tek döngü voltammogramları saf PEDOT ve elde edilen nanokompozitlerden tamamen farklı olduğu için sentezin başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Benzer şekilde, ZnO nanopartiküllerinin eklenmesi nedeniyle yeni indirgeme-oksiasyon zirveleri ortaya çıkmıştır. Optik band aralıkları P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO için UV-Vis spektroskopisi ve elektrokimyasal band aralıkları da P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO nanokompozitleri için CV kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen nanokompozit kopolimer filmlerin band aralıkları 2,0 eV'nin altında bulunmuştur. Bu durum sentezlenen bileşiklerin organik güneş pilleri alanında kullanılması için ümit vaad etmektedir.

P(M1-co-EDOT)/ZnO, P(M2-co-EDOT)/ZnO, P(M3-co-EDOT)/ZnO ve P(M4-co-EDOT)/ZnO nanokompozit kopolimer filmlerin C, S, N, Zn ve O iyonlarının varlığı EDX haritalama yöntemi ile gösterilmiştir. Özellikle ZnO nanopartiküllerinin varlığı Raman tekniği ile ispatlanmıştır.

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi tarafından Hibe FEB 2018/12-BAGEP kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Ak, M., Şahmetlioğlu, E. and Toppare, L., “Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties of poly (1, 6-bis (2, 5-di (thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl) hexane) and its copolymer with EDOT”, *J Electroanal Chem.* 621 (1), 55-61, 2008.

Akçay, D., Poli(Metil Metakrilat)/Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üni. Fen Bil. Enst.*, İstanbul, 2006.

Alex, S., Turcotte, P., Fournier, R. and Vocelle, D., “Study of the protonation of simple Schiff bases in solvents of various polarity by means of Raman spectroscopy”, *Can J Chem.* 69, 239-245, 1991. <https://doi.org/10.1139/v91-038>

Alford, R., Simpson, H., Duberman, J., Hill, G., Ogawa, M., Regino, C., Kobayashi, H. and Choyke, P., “Toxicity of organic fluorophores used in molecular imaging: literature review” *Molecular Imaging*, 8, 341, 2009.

Algi, F. and Cihaner, A., “An ambipolar low band gap material based on BODIPY and EDOT, *Organic Electronics* 10, 453-458, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.01.010>

Algi, F. and Cihaner, A., “ A novel terthienyl based polymer electrochrome with peripheral BODIPY”, *Polymer* 53, 3469-3475, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.007>

Algi F., Algi, M.P., Öztaş, Z., Tirkes, S. and Cihaner, A., “A new electrochromic copolymer based on dithienylpyrrole and EDOT”, *Organic Electronics* 14, 1094-1102, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.01.036>

Andrieux, C.P., Larumbe, D., Moreno, M, Gallardo, I. and Bertrán, J., “Theoretical study of the oxidation mechanism of aromatic amines”, *J Chem Soc, Perkin Trans. 2*, 1437-1443, 1991.

Aydar, S., Modifiye karbon pasta elektrotlar kullanılarak bazı kozmetik ürünlerde kullanılan maddelerin voltametrik tayini, Doktora Tezi, *T.C. İstanbul Üni.-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğt. Enst.*, İstanbul, 2019.

Bingol, B.E., Tekin, B., Carbas, B.B., “An investigation on electrochromic properties of new copolymers based on dithienylpyrrole and propylenedioxythiophen”, *J Electroanal Chem.* 806, 107–115, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.050>

Beşergil, B., Enstrümantal Analiz, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 2016.

Biyiklioglu, Z. and Keleş, T., “Synthesis and electrochemical characterization of BODIPY dyes bearing polymerizable substituent”, *Inorganica Chimica Acta* 466, 130-138, 2017.

Chandrasekhar, P., Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach, **Kluwer Academic Publishers**, Boston, 1999.

Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, J.Jr., Heeger, Y.W., Shirakawa, A.J., Louis, H., Gau, E.J. and MacDiarmid, A.G., “Electrical conductivity in doped polyacetylene”, *Physical Review Letters*, 39, 1098-1101, 1977.

Choueiri, R.M., Galati, E., Klinkova, A., Therien-Aubin, H. and Kumacheva, E., “Linear assembly of patchy and non-patchy nanoparticles”, *Faraday Discuss.* 191, 189–204, 2016.

Colladet, K., Fourier, S., Cleij, T.J., Lutsen, L., Gelan, J. and Vanderzande, D., “Low Band Gap Donor-Acceptor Conjugated Polymers toward Organic Solar Cells Applications”, *Macromolecules* 40, 65-72, 2007. <https://doi.org/10.1021/ma061760i>

Çağlar, A., Elektrokromik yüzey malzemelerinde hidrofobik özellikler, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bil. Enst.*, Çanakkale, s-2-3, 2016

Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V. and Bocche. V., *C.R. Acad. Sci.* 433, 1968.

David, G., Drobot, M. and Simionescu, B.C., “Preparation approach effect on polyurethane/montmorillonite nanocomposites characteristics”, *High Perform. Polym.* 27, 555–562, 2015. 10.1177/0954008315584184

Diaz, A.F. and Kanazawa, K.K., “Polypyrrole: An Electrochemical Approach to Conducting Polymers”, *Extended Linear Chain Compounds*, 417-441, 1993.

Doblhofer, K., Orlik M. and Ertl, G., “On the Mechanism of Electrohydrodynamic Convection in Thin-Layer Electrolytic Cells” *J. Phy. Chem. B.* 102(33), 6367–6374, 1998.

Dong, H., Sliozberg, Y.R., Snyder, J.F., Steele, J., Chantawansri, T.L., Orlicki, J.A., Walck, S.D., Reiner, R.S. and Rudie, A.W., “Highly Transparent and Toughened Poly(methyl methacrylate) nanocomposite films containing networks of cellulose nanofibrils”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(45), 25464–25472, 2015. 10.1021/acsami.5b08317

Durmuş, M. and Nyocong, T., “Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc Phtalocyanines”, *Spectrochimica Acta Part A.* 69, 1170–1177, 2008. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.029>

Duvva, J. N., Sudhakar, K., Badgurjar, D., Ragh, C. and Giribab, L.,” Spacer controlled photo-induced intramolecular electron transfer in a series of phenothiazine-boron dipyrromethene donor–acceptor dyads”, *J of Photochem and Photobio A: Chem.* 312, 8–19, 2015. doi 10.1016/j.jphotochem.2015.07.007

Economopoulos, S.P., Chochos, C.L., Ioannidou, H.A., Neophytou, M., Charilaou, C., Zissimou, G.A., Frost, J.M., Sachetan, T., Shahid, M., Nelson, J., Heeney, M., Bradley, D.D.C., Itskos, G., Koutentisb, P.A. and Choulis S.A., “Novel BODIPY-based conjugated polymers donors for organic photovoltaic applications”, *RSC Adv.* 3, 10221-10229, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA40957K>

Fan, W., Rieger, K.A., Cho, H.J., Yeung, H. F. and Schiffman, J.D. “Antimicrobial activity of silver ions released from zeolites immobilized on cellulose nanofiber mats”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(5), 3032–3040, 2016. 10.1021/acsami.5b10130

Freund, M.S. ve Deore, B.A., Self-Doped Conducting Polymers, *John Wiley&Sons*, England, 2007.

Genies, E.M.; Bidan, G. and Diaz, A.F.,” Spectroelectrochemical study of polypyrrole films”, *J. Electroanal. Chem.* 149, 101-113, 1983. ISSN 1572-6657

Gopal, N., Prakash. and Ji, R., “Composites of Donor- π -Acceptor type configured organic compound and porous ZnO nano sheets as corrosion inhibitors of copper in chloride environment”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 280, 160–172, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.02.026>

Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E.M. and Liz-Marzán, L.M., “Directed Self-Assembly of Nanoparticles”, *A. C. S. Nano.* 4, 3591–3605, 2010. 10.1021/nn100869j

Guimard, N.K., Gomez N. And Schmidt C.E., “Conducting Polymers in Biomedical Engineering”, *Prog. Polym. Sci.* 32, 876–921, 2007.

Guindilis, A., Atanasov, P. and Wilkins, E., “Enzyme-Catalyzed Direct Electron Transfer: Fundamentals and Analytical Applications”, *Electroanalysis* 9, 661, 1998.

Haugland, R.P., The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10th ed., 485, *I. Johnson & T.Z. Michelle*, Eugene, Oregon, 2005.

Heeger, A. J., “Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)”, *Angew. Chem. Int.* 40, 2591-2611, 2001.

Hou, S., Gavriluk, A.I., Zhao, J., Geng, H., Li, N., Hua, C., Zhang, K. and Li, Y., “Controllable crystallinity of nickel oxide film with enhanced electrochromic properties”, *App Sur Sci.* 451, 104-111, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.206> <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.051>

Huang, J., Fu Z., He, C., Li, H., Yan, C., Chen, L. and Liu Y.-N., “A novel hydrophilic hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.* 279, 250–257, 2015., 10.1016/j.cej.2015.04.146

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, R.E., “Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview”, *J. Compos. Mater.* 40, 1511–1575, 2006. 10.1177/0021998306067321

Jacob, I., Jordan, J., Tannenbaum, K.R., Sharaf, M.A. and Jasiuk, I., “Experimental trends in polymer nanocomposites – a review”, *Mater. Sci. Eng. A* 393, 1–11, 2005. 10.1016/j.msea.2004.09.044

Jiang Y., Liu Y.Y., Liu X., Lin H., Gao K., Lai W.Y. and Huang W., “Organic solid-state lasers: a materials view and future development”, *Chem. Soc. Rev.* 49, 5885-5944, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CS00037J>

Kaçar, C., Trazodon’un Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemleriyle Tayini, Yüksek lisans tezi. *Ankara Üni. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 2010.

Kaya, I., Kılavuz, E. and Temizkan, K., “Synthesis, characterization and quantum yields of multichromic poly(azomethine)s containing carbazole unit”, *Arab J. Chem.* 13, 1335-1344, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.11.004>

Kaya, I., Kılavuz, E. and Temizkan, K., “Synthesis, characterization and quantum yields of multichromic poly(azomethine)s containing carbazole unit”, *Arabian Journal of Chemistry* 13, 1335-1344, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.11.004>

Kaya, M., Khadem, S., Cakmak, Y.S, Mujtaba, M., Ilk, S., Akyuz, L., Salaberria, A.M., Labidi, J., Abdulqadir, A.H. and Deligöz, E., “Antioxidative and antimicrobial edible chitosan films blended with stem, leaf and seed extracts of Pistacia terebinthus for active food packaging”, *RSC Adv.* 8, 3941-3955, 2018. DOI: 10.1039/c7ra12070b

Kılavuz, E. and Kaya, İ., “Novel Multicolor Schiff Base Polymers Prepared via Oxidative Polycondensation”, *J. Fluoresc.* 25, 663–673, 2015. DOI: 10.1007/s10895-015-1552-y

Klinkova, A., Thérien-Aubin, H., Choueiri, R.M., Rubinstein M. and Kumacheva, E. , “Colloidal analogs of molecular chain stoppers”, *PNAS*, 110, 18775–18779, 2013.

Krounbi, M., Scott, J., Pfluger, P. and Street, M G., “The evidence for bipolarons in pyrrole polymers”, *Phys. Rev. B.* 28, 2140, 1983.

Kumar, S., Abbas, S., Yadav I., Aswal V.K. and Kohlbrecher J., “Interactions in reentrant phase behavior of a charged nanoparticle solution by multivalent ions”, *Chem. Phys. Lett.* 675, 124–130, 2017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.060602>

Levi, M.D., Lopez, C., Vieil, E. and Vorotyntsev, M.A., “Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films” studied by cyclic voltammetry”, *Electrochim. Acta* 42, 757-765, 1997.

Li, C., Bai, H. and Shi, G., “Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications”, *Chem. Soc. Rev.* 38, 2397–2409, 2009. 10.1039/b816681c

Li, Z., Mintzer, E. and Bittman, R., “First Synthesis of Free Cholesterol–BODIPY Conjugates”, *J. Org. Chem.* 71, 1718, 2006.

Liao, J., Zhao, H., Cai, Z., Xu, Y., Qina, F.G.F., Zong, Q., Peng, F. and Fang, Y., “BODIPY-based panchromatic chromophore for efficient organic solar cell”, *Org Elec.* 61, 215-222, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.049>

Lofrano, G., Carotenuto, M., Libralato, G., Domingos, R.F., Markus, Dini, A.L., Gautam, R.K., Baldantoni, D., Rossi, M., Sharma, S.K., Chattopadhyaya, M.C., Giugni, M. and Meric, S., “Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater An overview”, *Water Res.* 92, 22–37, 2016. 10.1016/j.watres.2016.01.033

Loudet, A. and K. Burgess., “BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties”, *Chemical Reviews* 107, 489–4932, 2007.

Lyons, M.E.G., *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, 3rd ed, Çeviri Editörü/Editörleri, *Prigogine, I., Rice, S.A.*, New York, 1997.

MacDiarmid A.G., “Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobelleecture)”, *Angew. Chem. Int.* 40, 2581-2590, 2001.

Machado, L.A, De Souza, M.C., Da Silva, C.M., Yoneda, J., De Rezende, L.C.D., Emery, F.S., De Simone, C.A., Júnio, E.N. da S. and Pedrosa, L.F, “On the synthesis, optical and computational studies of novel BODIPY-based phosphoramidate 2fluorescent dyes”, *J. Fluo. Chem.* 220, 9–15. 2019.

Mert, M.C.C., Sultan, E., Taskaya, A., Arslan, Y., Toppare, L. and Cirpan, A., “Narrow band gap benzodithiophene and quinoxaline bearing conjugated polymers for organic photovoltaic applications”, *Dyes and Pigments* 180,108479-108492, 2020.

Moraes, B.R., Campos, N.S. and Izumi, C.M.S., “Surface-enhanced Raman scattering of EDOT and PEDOT on silver and gold nanoparticles”, *Vib. Spec.* 96, 137-142, 2018. DOI: 10.1016/j.vibspec.2018.04.006

Mortimer, R.J., Stott, S.J., Dann, S.E., Oyama, M. and Marken F., "Electrochemical properties of core-shell TiC–TiO₂ nanoparticle films immobilized at ITO electrode surfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5437-5443, 2006.

Pandey, N., Shukla, S.K. and Singh, N.B., "Water purification by polymer nanocomposites: an overview", *Nanocomposites*, 3, 47-66, 2017.

Pfluger, P., Krounbi, M., Scott, J., Street, M G., "The evidence for bipolarons in pyrrole polymers", *Phys. Rev. B.*, 28, 2140, 1984.

Popere, B.C., Della Pelle, A.M., and Thayumanavan, S., "BODIPY-Based Donor–Acceptor π -Conjugated Alternating Copolymers", *Macromolecules* 44, 4767–4776, 2011.

Rahmat, M. and Hubert, P., "Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.* 72(1), 72–84, 2011. 10.1016/j.compscitech.2011.10.002

Rao, P., Dhanalekshmi, S., Littler, B. and Lindsey J., "Rational Synthesis of Meso-Substituted Porphyrins Bearing One Nitrogen Heterocyclic Group", *J. Org. Chem.* 65, 7323, 2000.

Roquet, S., Leriche, P., Perepichka, I., Jousselme, B., Levillain, E., Frere, P. and Roncali, J., "3,4-ethylenedioxythiophene (PhEDOT): a novel platform for the synthesis of planar substituted p–donor conjugated systems", *J Mater Chem.* 14, 1396-1400, 2004. DOI10.1039/B400491D

Sacanna, S.Y., Wang, Y., Wang, X., Zheng, G., Yi, R., Pine, D.J. and M. Weck, "Three-Dimensional Lock and Key Colloids", *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6866–6869, 2014.

Sadak, A.E., Yeni meso-indol-bodıpy türevlerinin sentezi, Doktora Tezi, *Ata.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, s. 1-5, 2014.

Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N. and Sabouraud G., “The mechanisms of pyrrole electropolymerization”, *Chem Soc Rev.* 29, 283-293, 2000.

Sarioğullari, H., Senocak, A., Basova, T., Demirbas, E. and Durmus, M., “Effect of different SWCNT-BODIPY hybrid materials for selective and sensitive electrochemical detection of guanine and adenine”, *J. Elec. Chem.* 20, 840-850, 2019. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.03.045

Schmitt, B., Hinkeldey, M., Wild, G., Jung, “Synthesis of the core compound of the BODIPY dye class: 4,4'-difluoro-4-bora-(3a,4a)-diazas-indacene”, *J. Fluoresc.* 19, 755-763, 2009.

Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M., Wolford, M., Boyer, J., Politzer, I., Pavlopoulos, T., “Pyromethene–BF₂ complexes as laser dyes:1.”, *Heteroat. Chem.* 1, 389; 1990.

Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. ve Heeger A.J., “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,(CH)_x”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580, 1977.

Shirakawa, H., “The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of An Era of Conducting Polymers (Nobel lecture)”, *Angew. Chem. Int.* 40, 2574-2580, 2001.

Shukla, S.K., Govender, P.P. and Agorku, E.S., “A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix”, *Microchem. Acta*, 183(2), 573–580, 2016. 10.1007/s00604-015-1678-2

Silva, R., de Sousa L. and Franco, A.Jr., “Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics”, *Mol. Liqu.* 119, 105227, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105227>

Skoog, D. A and West, D. M., Principles of Instrumental Analysis, Çeviri Editörü/Editörleri, *Bruce D. Pollard* , *J. Chem. Educ.* 58, Philadelphia, 1981.

Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O. and Lundstrom, I., "Photo-electrochemical behavior of N-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole", *J. Electrochem. Soc.* 129, 1737-1741, 1982.

Skotheim, T.A. and Reynolds J.R., *Electrochemistry of Conducting Polymer*, 3rd Edition, Çeviri Editörü/Editörleri, *Thompson, B.C., Reynolds J.R., Skotheim, T.A.*, New York, 2006.

Soylemez, S., Zekiye, H. Yasemin, K., Udum, A. and Toppare, L., "A multipurpose conjugated polymer: Electrochromic device and biosensor construction for glucose detection", *Org. Elec.* 65, 327-333, 2019.

Street, G. B.; Lindsey, S. E.; Nazzari, A. I.; Wynne, K., "The Structure and Mechanical Properties of Polypyrrole", *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, 137, 1985.

Sun, F., Lin, M., Dong, Z., Zhang, J., Wang, C., Wang, S. and Song F., "Nanosilica-induced high mechanical strength of nanocomposite hydrogel for killing fluids", *Colloid Interface Sci.* 458, 45–52, 2015. 10.1016/j.jcis.2015.07.006

Sun, Z.B., Guo, M. and Zhao, C.H., "Synthesis and Properties of Benzothieno[b]-Fused BODIPY Dyes", *J. Org. Chem.* 81, 229-237, 2016.

Surudžić, R., Janković, A., Bibić, N., Vukašinić-Sekulić, M., Perić-Grujić, A., Mišković-Stanković, V., Park S.J. and Rhee K.Y., "Physico-chemical and mechanical properties and antibacterial activity of silver/poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites obtained by electrochemical method", *Compos. Part. B.* 85, 2016, 102–112. 10.1016/j.compositesb.2015.09.029

Tao J., Sun, D., Sun, L., Li, Z., Fu, B., Liu, J., Zhang, L., Wang, S., Fang, Y. and Xu, H., "Tuning the photo-physical properties of BODIPY dyes: Effects of 1,3,5,7-substitution on their optical and electrochemical behaviours", *Dye. Pig.* 168, 166-174, 2019.

Toledo, T.P., Pizani, A.S., Silva, L.E., Teixeira, A.M.R. and Freire, P.T.C., “Spectroscopy studies on Schiff base N; N' -bis (salicylidene)- 1; 2- phenylenediamine by NMR; infrared; Raman and DFT calculations”, *J. Mol. Struct.* 1097, 106-111, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.molstruc.2015.04.038>

Triebes, F., Kreuzer, “Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen”, *Eur J. Org. Chem.*, 718, 208, 1968.

Trindade, L. G., Minervino, G. B., Trench, A. B, Carvalho, M. H., Assis, M., Lid, M.S., de Oliveirac, A. J. A., Pereira, E. C., Mazzo, T.M. and Longoa, E., “Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles” *Cer Inter.* 44(9), 10393-10401, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.053>

Tuncer, E., and Turac E., “Synthesis and Characterization of Polyaniline/Zinc Sulfite Composite Films and Investigation of Properties”, *Advances in Polymer Technology* 32, 2013. <https://doi.org/10.1002/adv.21373>

Turac, E., Sahmetlioglu, E., Gokturk, E., “Synthesis of Conducting Polymer/Zinc Sulfide Nanocomposite Films and Investigation of Their Electrochemical and Morphological Properties”, *Advances in Polymer Technology* 34, 2015. <https://doi.org/10.1002/adv.21478>

Turac, E., Sahmetlioglu, E. and Toppare, L., “Synthesis and characterization of conducting copolymers of thiophene derivatives”, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 51(3), 210-216, 2013.

Turac, E., Sahmetlioglu, E., Demircan, A. and Toppare, L., Synthesis and characterization of conducting copolymer of Trans-1-(4-methyl-3'-thienyl)-2-(ferrocenyl)ethene with EDOT *Journal of applied polymer science* 126 (3), 808-814, 2012.

Turaç, E., Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *T.C Niğde Üniversitesi Fen Bil. Enst.*, Niğde, s. 21-22, 2010.

Twardowski, T.E., Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization, **Destech Publications Inc.**, 2007.

Vilsmeier, A. and Haack, A., "Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkylformanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer *p*-Alkylaminobenzaldehyde", *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 60, 119–122, 1927.
<http://dx.doi.org/10.1002/cber.19270600118>

Wang, J., Analytical Electrochemistry, 3rd Edition, **A John Wiley & sons, inc.**, New Jersey, 2006.

Wu, L. and Burgess, K., "A new synthesis of symmetric boraindacene (BODIPY) dyes", *Chem. Commun.* 40, 4933, 2008.

Yakubovskiy, V., Shandura, M., Mykola, P. and Kovtun, Y., "Boradipyrromethenecyanines", *Eur. J. Org. Chem.* 19, 3237, 2009.

Yılmaz M., Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bil. Enst.*, Eskişehir, 2008.

Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.* 279, 1-9, 2000.

Zeybek, B., Bazı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi Ve Uygulamaları, Doktora Tezi, *Ankara Üni. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 2010.

Zhu H.F., Hou J., Qiu R., Zhao J., Xu J.K., "Perfluorinated Lubricant/Polypyrrole Composite Material: Preparation and Corrosion Inhibition Application", *Journal of Applied Polymer Science*, 131: 4184-4193, 2014.

ÖZ GEÇMİŞ

Esra Kılavuz/..../.... tarihinde'da doğdu. İlk orta ve lise öğretimini İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında girdiği Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Haziran 2009'de mezun oldu. 2009-2012 yılları arasında Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Organik kimya anabilim dalında yüksek lisansını yaptı. 2013-2016 yılları arasında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında kimyager olarak çalıştı. 2016-2017 Öğretim yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında öğretim görevlisi olarak atandı ve doktora öğrenimine devam etti. O tarihten beri yine aynı birimde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. Bilim dalındaki ilgi alanı polimer kimyasıdır.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet ulusal ve 1 (bir) adet uluslararası makale ile 3 (üç) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Kilavuz,E., Turac, E., İlk, S. and Sahmetlioglu, E., “Electropolymerizations of two novel EDOT-BODIPY zinc oxide nanocomposites and evaluation of their in vitro antibacterial activities”, *Polym Adv Technol.*, 1–15, 2020. DOI: 10.1002/pat.5157

Kilavuz,E., Turac, E., and Sahmetlioglu, E., “Electrochemical Synthesis and Characterization of ZnO Nanocomposite Copolymer Containing Fluorescent Feature Dye”, *Cumhuriyet Sci.J.*, 433-439, 2019. DOI: [10.17776/csj.442729](https://doi.org/10.17776/csj.442729)

Kilavuz,E., Turac, E., İlk, S. and Sahmetlioglu, E., Göktürk, E., “İki yeni bodipy boyanın staphylococcus aureus ve escherichia coli'ye karşı antibakteriyel aktivitesinin in vitro olarak değerlendirilmesi”, *The 1st International Environment, Technology and Management Conference* , Niğde, Türkiye, 280-286, 27-29 Haziran 2019.

Kilavuz,E., Turac, E., Sahmetlioglu, E. and Göktürk, E., “Electrochemical Synthesis and Characterization of Containing Bodipy Conductive Polymer Composite Film”, *International Turkic World Congress on Science and Engineering*, Niğde, Turkey, 17-18 June 2019.

