

**PYRONİN Y BİLEŞİĞİNİN SIVI VE MİSEL İÇEREN  
ORTAMLARDAKİ FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ  
VE FOTODİNAMİĞİ**

**Burcu Meryem AYDIN**

**Doktora tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Mustafa ARIK  
2011  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**PYRONİN Y BİLEŞİĞİNİN SIVI VE MİSEL İÇEREN  
ORTAMLARDAKİ FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ  
VE FOTODİNAMİĞİ**

Burcu Meryem AYDIN

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM  
2011  
Her hakkı saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

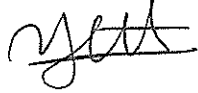
PYRONİN Y BİLEŞİĞİNİN SIVI VE MİSEL İÇEREN ORTAMLARDAKİ  
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE FOTODİNAMİĞİ

Doç. Dr. Mustafa ARIK danışmanlığında, Burcu Meryem AYDIN tarafından hazırlanan bu çalışma 21/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muammer CANEL

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza : 


Üye : Doç. Dr. Mustafa ARIK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza : 

**Prof. Dr. Ömer AKBULUT**

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum  
**Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Tübitak 1002 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 108T277

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### Doktora Tezi

## PYRONİN Y BİLEŞİĞİNİN SIVI VE MİSEL İÇEREN ORTAMLARDAKİ FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE FOTODİNAMIĞI

Burcu Meryem AYDIN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ARIK

Bu çalışmada Pyronin Y (PyY) bileşiğinin fotofiziksel ve fotodinamik özellikleri farklı sıvı ortamlarda incelenmiştir. Ksanten ailesine ait pozitif yüklü bir boyar bileşik olan Pyronin Y'nin farklı yüklere sahip surfaktantlarla ve polar protik çözücüler olan n-alkollerle etkileşimleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. n-alkollerde çözücü polaritesinin artışıyla hem absorpsiyon hem de floresans bandlarında daha yüksek enerjili bölgeye kayma gözlenmiştir. PyY'ye ait absorpsiyon ve floresans spektrumlarının bant şiddetinin her üç misel sistem suyla kıyaslandığında suya oranla artış gösterdiği görülmüştür. Bu da misel sistemlerdeki etkileşimin sudaki etkileşimlerden farklı olduğunu, solvasyonun, yüzey etkileşmelerinin değiştiğini göstermiştir. En güçlü etkileşimin pozitif yük taşıyan PyY bileşiği ile zıt yüke sahip SDS anyonu arasında gerçekleştiği ve etkileşimin elektrostatik kuvvetlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Hesaplanan fotofiziksel değerler PyY'nin mikroçevresinin SDS miselinde diğer sistemlerden farklı olduğunu göstermiştir. Sıcaklık çalışmasında ortamın sıcaklığının artması moleküllerin, moleküler titreşim ve dönme hareketlerini artıracığından, bu ortamlarda ışısız geçişler artmış, aynı zamanda bu durum floresans özelliğe sahip türün floresans ömürlerinde ve kuantum verimlerinde de azalmalara neden olmuştur. Pyronin Y bileşiğinin n-alkol sistemlerinde ölçülen floresans şiddetlerinden faydalanarak durgun hal floresans anizotropi değerleri hesaplanmıştır. Pyronin Y bileşiğinin alkoller gibi saf çözücülerdeki floresans anizotropi durulması tek (single) eksponansiyeldir. Kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan surfaktantlarda floresans probumuz olan PyY bileşiği eklendiğinde ölçülen anizotropi değeri düşük bulunmuştur, çünkü prob su fazında kalmıştır. Surfaktant çözeltisi kritik misel konsantrasyonuna yaklaştığında anizotropi değeri belirgin şekilde artmıştır. Bunun sebebi de; miselin içindeki probun rotasyonel difüzyonu kısıtlandığı sürece anizotropi değerinin artmasıdır. Pozitif yüke sahip bir boyar bileşik olan PyY'nin pozitif yüklü surfaktant CTAB ve yüksüz TX-100'e kıyasla, negatif yüklü SDS'ye büyük bir afinite gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi de kulombik etkileşimle açıklanabilir.

2011, 98 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Surfaktant, Pyronin Y, çözücü-çözünen etkileşimleri, fotofizik, fotodinamik

## **ABSTRACT**

### **Ph. D Thesis**

## **PHOTODYNAMIC AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PYRONINE Y IN LIQUIDS AND MICELLAR MEDIA**

**Burcu Meryem AYDIN**

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ARIK

In this study, photophysics and photodynamical properties of Pyronine Y (PyY) in different liquid media are investigated. Interactions of Pyronine Y, which is a positively charged pigment compound pertaining to the Xanthene derivatives, with surfactants possessing distinct charges and n-alcohols with polar protic solvents are determined by using the absorption and fluorescence spectroscopy techniques. In n-alcohols, both absorption and fluorescence band shifts to the high energy states are observed by increasing the solvent polarity. It is observed that band intensities of absorption and fluorescence spectra belonging to PyY increase in proportion to the water when compared to every three micelle system water. This suggests that interactions in micelle systems is different from those in water, and solvation, surface interactions modify. It is determined that the strongest interaction occurs between PyY compound carrying positive charge and SDS anion with opposite charge, and this interaction arises from the electrostatic forces. Computed photo-physical values indicate that microenvironment of PyY in SDS micelle is different from other systems. In temperature study, increasing the temperature of environment, which accordingly leads molecules to increase the molecular vibrations and rotations, causes non-radiative transitions in these environments and in turn the decay of fluorescence lifetime of species having the fluorescence characteristic and their quantum performances as well. Steady-state fluorescence anisotropy values are calculated by fluorescence intensities of Pyronine Y compound measured in n-alcohol systems. Fluorescence stability of Pyronine Y compound in pure solvents like alcohols is single exponential. Once the PyY compound being our fluorescence probe is supplemented at surfactants prepared below the critical micelle concentrations, the measured anisotropy value is found out to be low because the probe remains in water phase. When the surfactant in solvent gets closer to the critical micelle concentrations the anisotropy value prominently increases. This is because the anisotropy value increases as long as the rotational diffusion of the probe in micelle is restricted. It is observed that PyY being positively charged pigment compound in comparison with the positively charged surfactant CTAB and uncharged TX-100 shows a higher affinity to the negatively charged SDS. This can be explained by Coulombic interaction.

**2011, 98 pages**

**Keywords:** Surfactant, Pyronine Y, solute-solvent interaction, photophysical, photodynamic

## TEŞEKKÜR

Doktora Tezi olarak sunduğum bu alışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini gördüğüm, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa ARIK'a derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın bütün aşamalarında yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Kimya eğitimim süresince emeği geçmiş Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Fizikokimya araştırma grubundaki değerli arkadaşlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e, Sayın Arş. Gör. Mahmut TOPRAK'a, Sayın Uzman Murat ACAR'a, Sayın Arş. Gör. Ebru BOZKURT'a, Sayın Arş. Gör. Tuğba BAYRAKTUTAN'a teşekkür ederim.

Tezle ilgili deneysel çalışmalarımı yapabilmem için gerekli izinleri sağlayarak Atatürk Üniversitesi'ne geliş-gidişimi kolaylaştıran Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi yönetimine, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĐLAR başta olmak üzere Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli aileme, ailemin birer parçası olan Sayın Arş. Gör. Tuba KILINÇ ve Sayın Arş. Gör. Deniz ALTUN ÇOLAK'a anlayış ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Burcu Meryem AYDIN  
Ekim 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Sürfaktantlar ve Misel Yapılar.....	10
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>15</b>
<b>3. MATERYAL ve METOD.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler.....	23
3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar.....	23
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	23
3.4. Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması.....	24
3.4.1. UV-Vis. Absorpsiyon Spektroskopisi.....	24
3.4.2. Floresans Spektroskopi Tekniği.....	26
3.5. Stokes Kayması.....	29
3.6. Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	30
3.7. Floresans Ömrünün Belirlenmesi.....	30
3.8. Işımasız Proseslerin İncelenmesi.....	34
3.9. Floresans Anizotropi.....	34
3.10. Rotasyonel Difüzyon ve Mikroviskozite.....	39
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>42</b>
4.1. Fotodinamik Parametreler ( $r$ , $\tau_{rot}$ , $\eta_{mik}$ ).....	75
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....</b>	<b>90</b>
KAYNAKLAR.....	95
EKLER.....	98
EK 1.....	98
EK 2.....	99

ÖZGEÇMİŞ .....	100
----------------	-----



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$S_0$	Singlet temel hal
$S_1$	Birinci singlet uyarılmış hal
$S_2$	İkinci singlet uyarılmış hal
$T_1$	Birinci triplet uyarılmış hal
$\epsilon$	Molar Absorpsiyon Katsayısı
$\bar{\nu}$	Dalgasayısı
$\tau$	Floresans ömrü
$\Phi$	Kuantum verimi
$\vec{E}$	Elektrik alan vektörü
$\vec{M}$	Manyetik alan vektörü
$\eta$	Viskozite
$k$	Boltzmann sabiti
$V_{hyd}$	Hidrodinamik hacim

### KISALTMALAR

CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CTAB	Hekza Desil TriMetil Amonyum Bromür
PyY	Pyronin Y
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
TX-100	Triton X-100

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	2
Şekil 1.2. Jablonski diyagramı .....	3
Şekil 1.3. Absorpsiyon spektrumlarında karşılaşılabilecek kaymaların temsili gösterimi .....	7
Şekil 1.4. PyroninY molekülünün kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.5. Oluşabilecek misel şekilleri .....	11
Şekil 1.6. Kullanılan surfaktantların kimyasal yapıları .....	13
Şekil 3.1. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi .....	25
Şekil 3.2. Genel bir spektrofluorofotometrenin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.3. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi .....	29
Şekil 3.4. Puls tekniğinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.5. Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi. ....	33
Şekil 3.6. Gelen ışığın z ekseninde polarize olması.....	35
Şekil 3.7. Polarize ışığın numune ile etkileşimi.....	36
Şekil 3.8. Rotasyonel hareketler .....	39
Şekil 3.9. Mikroviskozite .....	41
Şekil 4.1. n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin absorpsiyon spektrumları.....	43
Şekil 4.2. n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin floresans spektrumları .....	43
Şekil 4.3. PyY'nin su ve misel sistemler içerisindeki absorpsiyon spektrumları .....	47
Şekil 4.4. PyY'nin su ve misel sistemler içerisindeki emisyon spektrumları.....	47
Şekil 4.5. n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin $\ln k_{nr}$ değerlerinin $E_T(30)$ 'a karşı grafiği.....	52
Şekil 4.6. Metanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları .....	54
Şekil 4.7. Metanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları .....	54
Şekil 4.8. Etanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları .....	55
Şekil 4.9. Etanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları .	55

<b>Şekil 4.10.</b> Propanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	56
<b>Şekil 4.11.</b> Propanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	56
<b>Şekil 4.12.</b> n-Bütanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	57
<b>Şekil 4.13.</b> n-Bütanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	57
<b>Şekil 4.14.</b> n-Pentanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	58
<b>Şekil 4.15.</b> n-Pentanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	58
<b>Şekil 4.16.</b> n-Hekzanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	59
<b>Şekil 4.17.</b> n-Hekzanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	59
<b>Şekil 4.18.</b> n-Heptanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	60
<b>Şekil 4.19.</b> n-Heptanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	60
<b>Şekil 4.20.</b> PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	67
<b>Şekil 4.21.</b> PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları ..	67
<b>Şekil 4.22.</b> PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	68
<b>Şekil 4.23.</b> PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	68
<b>Şekil 4.25.</b> PyY'nin TX-100 içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	69
<b>Şekil 4.26.</b> PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	70
<b>Şekil 4.27.</b> PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 4.1.</b> Çalışmada kullanılacak miseller için kritik misel konsantrasyonları .....	42
<b>Çizelge 4.2.</b> PyY'nin n-alkoller içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri.....	45
<b>Çizelge 4.3.</b> PyY'nin su ve misel sistemlerdeki absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	48
<b>Çizelge 4.4.</b> PyY'nin n-alkoller içerisindeki fotofiziksel parametreleri .....	49
<b>Çizelge 4.5.</b> PyroninY'nin misel sistemlerdeki fotofiziksel parametreleri.....	50
<b>Çizelge 4.6.</b> n-alkollerin çözücü polaritesi değerleri .....	52
<b>Çizelge 4.7.</b> PyY'nin metanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	61
<b>Çizelge 4.8.</b> PyY'nin etanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	61
<b>Çizelge 4.9.</b> PyY'nin propanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri.....	62
<b>Çizelge 4.10.</b> PyY'nin n-bütanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	62
<b>Çizelge 4.11.</b> PyY'nin n-pentanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	62
<b>Çizelge 4.12.</b> PyY'nin n-hekzanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	63
<b>Çizelge 4.13.</b> PyY'nin n-heptanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri. ....	63
<b>Çizelge 4.14.</b> PyY'nin metanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	64
<b>Çizelge 4.15.</b> PyY'nin etanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	64
<b>Çizelge 4.16.</b> PyY'nin propanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	64

<b>Çizelge 4.17.</b> PyY'nin n-bütanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	65
<b>Çizelge 4.18.</b> PyY'nin n-pentanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	65
<b>Çizelge 4.19.</b> PyY'nin n-hekzanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	65
<b>Çizelge 4.20.</b> PyY'nin n-heptanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	66
<b>Çizelge 4.21.</b> PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri.....	71
<b>Çizelge 4.22.</b> PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri.....	72
<b>Çizelge 4.23.</b> PyY'nin TX-100 içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	72
<b>Çizelge 4.24.</b> PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri .....	72
<b>Çizelge 4.25.</b> PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	73
<b>Çizelge 4.26.</b> PyY'nin SDS miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	73
<b>Çizelge 4.27.</b> PyY'nin TX-100 miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri .....	74
<b>Çizelge 4.28.</b> PyY'nin CTAB miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri.....	74
<b>Çizelge 4.29.</b> PyY bileşiğinin n-alkoller içerisinde belirlenen durgun hal floresans anizotropi değerleri.....	75
<b>Çizelge 4.30.</b> SDS surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri.....	76
<b>Çizelge 4.31.</b> CTAB surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri.....	76
<b>Çizelge 4.32.</b> TX-100 surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri.....	77

<b>Çizelge 4.33.</b> n-alkol sistemlerinde oda sıcaklığında PyY bileşiğinin dönmesel relaksasyon zamanları .....	78
<b>Çizelge 4.34.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiğinin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri .....	78
<b>Çizelge 4.35.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiğinin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri .....	79
<b>Çizelge 4.36.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiğinin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri .....	79
<b>Çizelge 4.37.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri .....	80
<b>Çizelge 4.38.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri .....	80
<b>Çizelge 4.39.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri .....	81
<b>Çizelge 4.40.</b> PyY bileşiğinin 4,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	82
<b>Çizelge 4.41.</b> PyY bileşiğinin 8,10 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	82
<b>Çizelge 4.42.</b> PyY bileşiğinin 12,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	82
<b>Çizelge 4.43.</b> PyY bileşiğinin 16,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	83
<b>Çizelge 4.44.</b> PyY bileşiğinin 20,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	83
<b>Çizelge 4.45.</b> PyY bileşiğinin 0,50 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	83

<b>Çizelge 4.46.</b> PyY bileşiminin 0,96 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	84
<b>Çizelge 4.47.</b> PyY bileşiminin 2,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	84
<b>Çizelge 4.48.</b> PyY bileşiminin 10,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	84
<b>Çizelge 4.49.</b> PyY bileşiminin 20,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	85
<b>Çizelge 4.50.</b> PyY bileşiminin 0,20 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	85
<b>Çizelge 4.51.</b> PyY bileşiminin 0,35 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	85
<b>Çizelge 4.52.</b> PyY bileşiminin 2,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	86
<b>Çizelge 4.53.</b> PyY bileşiminin 10,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	86
<b>Çizelge 4.54.</b> PyY bileşiminin 20,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri .....	86
<b>Çizelge 4.55.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiminin farklı sıcaklıklardaki mikrovizkozite değerleri.....	87
<b>Çizelge 4.56.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiminin farklı sıcaklıklardaki mikrovizkozite değerleri.....	88
<b>Çizelge 4.57.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiminin farklı sıcaklıklardaki mikrovizkozite değerleri.....	88

## 1. GİRİŞ

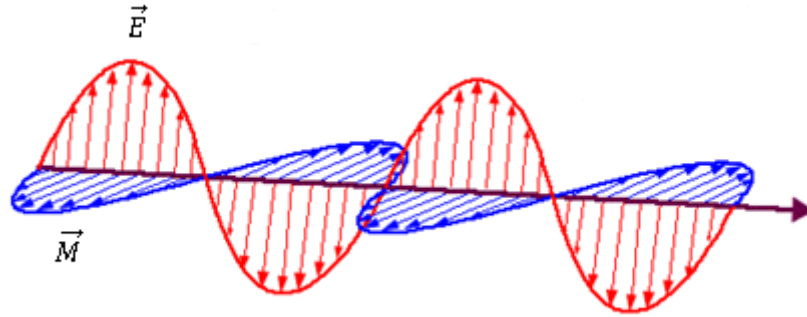
Organik boyar madde (dye) bileşiklerinin çeşitlerinin artması lazer kaynağı olarak bu bileşiklerin kullanımını hızla yaygınlaştırmaktadır. Bu tür bileşiklerin kullanıldığı lazer sistemleri dye lazer olarak adlandırılmaktadır. Dye lazerler, uygun bir çözücü içerisinde çözünen bir dye bileşiğinin aktif materyal olarak kullanıldığı bir lazer çeşididir (Moore 1974). Bu tür lazerler, tıp alanında özellikle fotodinamik terapi yoluyla bazı kanser türlerinin tedavilerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle dye lazerlerin ekonomik olanlarının geliştirilmesi ve dye lazerlerde kullanılan floresans maddelerin değişik ortamlardaki davranışlarının incelenmesi ve etkin sistemlerin geliştirilmesi son derece önemlidir (Meral 2004).

Floresans özelliğe sahip boyar maddeler fizikokimyasal, biyokimyasal ve biyolojik sistemleri incelemede prob olarak kullanılırlar. Bu problemler birçok farklı sistemde ortamın özellikleri ile ilgili dikkate değer bilgi verirler. Örneğin;

- Polimerlerde; polimer zincirinin hareketliliği, mikroviskozite, serbest hacim.
- Katı yüzeylerde; polarite, rijitlik, yüzey özellikleri.
- Sürfaktant çözeltilerinde; kritik misel konsantrasyonu, surfaktantın agregasyon sayısı, yüzey özellikleri, polarite, faz geçişleri.
- Biyolojik membranlarda; akışkanlık, lipid-protein etkileşimleri, yapısal değişiklikler, membran potansiyelleri, kompleksler ve bağlanmalar, hücre içi pH, yüzey antijenleri,  $H^+$  konsantrasyonu, enzim aktiviteleri, hücre-virüs etkileşimleri, membran parçalanmaları.
- DNA ve RNA'da; helix yapı, esneklik, bükülme hareketleri
- Vesiküllerde; çift tabakanın karakterizasyonu, mikroviskozite, faz geçişleri
- Proteinlerde; denaturasyon, konformasyonel geçişler ve daha birçok araştırmada floresans problemlerin kullanımı söz konusudur (Valeur 2001).

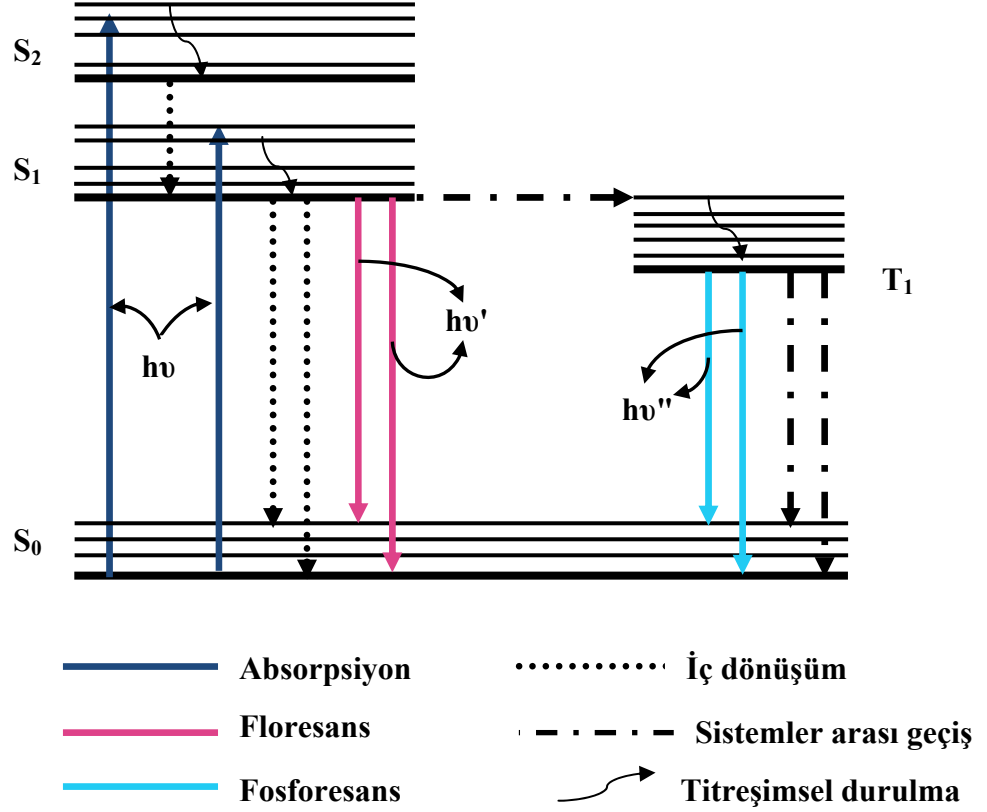


Moleküler sistemlerin davranışlarını incelemek için günümüzde çoğunlukla spektroskopi yöntemleri kullanılmaktadır. Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olayları, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak inceler. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi; atom veya moleküllerin dönme, titreşim hareketlerine ve elektronik olarak uyarılması gibi olaylara neden olması, spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Elektromanyetik radyasyon, sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden, belli bir enerjiye sahip bir ışınım şeklidir (Skoog *et al.* 1998). Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketinin yanı sıra, tanecik özelliğine sahip olduğu Planck'ın siyah cisim ışımasını açıklamasından sonra Einstein'in fotoelektrik olayının izahı ile desteklenmiş ve elektromanyetik radyasyonun çifte tabiatlı olduğu 1930'lu yıllarda kabul edilmiştir (McQuarrie and Donald 1983). Elektromanyetik radyasyon, birbirlerine dik elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektöründen oluşmaktadır. Şekil 1.1'de elektromanyetik radyasyon temsili olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Bir molekülün dipol momentini ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu, o molekülün uyarılmış hali oluşur. Bu esnada temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans (değerlik) elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda oluşabilecek prosesler Şekil 1.2'de Jablonski diyagramında verilmiştir.



Şekil 1.2. Jablonski diyagramı

Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu sonucu bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki fotofiziksel yol vardır. Bunlardan biri ışısız geçişler olup, sistem aldığı enerjii çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışıklı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spini bakımından farklıdır. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spini, singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış haldeki elektronun spini ise singlet temel haldeki ile ters yönlüdür. Bu kıyaslama uyarılmış seviyede bulunan elektronun ilk hali olan singlet temel hale göre meydana gelen değişiklik neticesinde yapılmıştır.

**Absorpsiyon:** Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş, spin bakımından müsaadeli bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamak genel olarak,



denklemleriyle ifade edilebilir. Burada  $S_0$  singlet temel hali,  $S_1$  birinci singlet uyarılmış hali ve  $h\nu$  ise uyarılma enerjisini temsil etmektedir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde karakterize edilir. Bu denklemden  $\epsilon$ , molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi veren fotofiziksel bir parametredir. Singlet-singlet absorpsiyonu olarak da isimlendirebileceğimiz bu olay, oldukça hızlı gerçekleşen bir proses olup yaklaşık  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşmektedir.

**Floresans:** Singlet uyarılmış halde bulunan bir sistemin enerjisini ışığa yaparak kaybetmesi neticesinde singlet temel hale geçmesi olayıdır. Floresans,



şeklindeki bir denklemlerle gösterilebilir. Burada  $h\nu'$  sistem singlet temel hale dönerken dışarıya ışığa olarak verdiği enerji olup bu enerjinin büyüklüğü aynı sistemi uyarılmak için kullanılan uyarılma enerjisinden küçüktür. Bu durum  $h\nu' < h\nu$  şeklinde ifade edilebilir. Ancak bu iki enerjinin birbirine eşit olduğu durumlarda söz konusudur. Böyle bir sistem için  $h\nu' = h\nu$  olur ve sistem aldığı enerjiyi hiçbir kayıp olmaksızın geri ışığa yaparak verir. Bu durum **rezonans floresans** olarak adlandırılır. Floresans olayı absorpsiyon olayına göre daha yavaş süreli olup yaklaşık  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir.

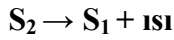
**Fosforesans:** Burada sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışıklı bir şekilde geçer. Bu geçiş esnasında elektronun spininde bir değişiklik olmaktadır. Bu olay

fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiş olmakla birlikte, triplet-singlet emisyon basamağı olarak da adlandırılabilir. Fosforesans olayı denklemlerle,



şeklinde gösterilir. Fosforesans enerji bakımından floresanstan daha düşük enerjili olduğundan  $h\nu'' < h\nu' < h\nu$  şeklinde bir sıralama yapılabilir. Uyarılmış triplet enerji seviyeleri genellikle singlet uyarılmış haller üzerinden oluşmaktadır. Zaman bakımından fosforesans, floresanstan daha uzun süreli olup, yaklaşık olarak  $10^{-6}$ -1 saniye zaman aralığında gerçekleşmektedir.

**İç dönüşüm:** Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bu durum bir denklemlerle,



şeklinde ifade edilir. Genel olarak bu olay aynı elektronik haller arasında ışımasız bir enerji kaybı olarak tanımlanabilir. Bu olay relaksasyon basamağı olarak da adlandırılabilir. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde  $10^{-11}$ - $10^{-9}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. İç dönüşüm olayı eğer elektronun transfer olacağı elektronik enerji seviyeleri birbirine yakınsa ya da bu enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri çakışıyorsa bu durumda gerçekleşir. Bazen de şekil 1.2'de gösterildiği gibi sistem singlet uyarılmış halden ( $S_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) ışımasız geçebilir. Bu elektronik haller arasındaki geçiş de iç dönüşüm olarak isimlendirilir. Bu prosesin denklemleri,



şeklinde dir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak kaybeder. Fakat bu şekilde bir ısı transferi, sistemde büyük oranda sıcaklık

artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur.

**Sistemler arası geçiş:** Bu proses ışımasız olarak gerçekleşir ve gerçekte spin bakımından yasaklanmış bir geçiş şeklindedir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden ( $S_1$ ) triplet uyarılmış hale ( $T_1$ ) geçerken elektronun spinini değiştirmektedir. Bu prosesin gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bununla birlikte moleküler yapıda bulunan ağır metaller de triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri kompleks halinde bulundurlar. Bu da triplet uyarılmış halin oluşmasını tetiklemektedir. Bu proses denklemlerle,

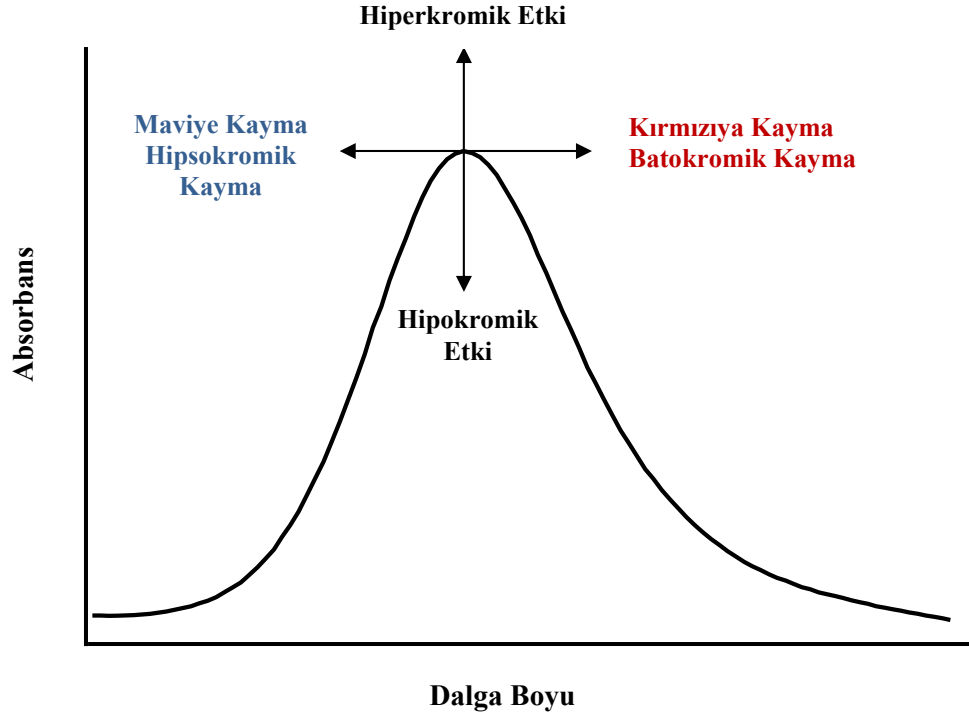


şeklinde gösterilir. Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden ( $T_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) olan geçiştir. Bu olayın denklemi



şeklinde dir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer  $S_1 \rightarrow T_1$  geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu durumda sistem genellikle ışımalı elektronik bir geçiş olan fosforesansı tercih edecektir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  saniye aralığında gerçekleşir (Lakowicz 1983).

Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları genelde görünür bölgededir. Absorpsiyon spektrumlarında, çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak bazı değişiklikler gözlenebilir. Bu değişiklikler; çözücü veya süstitüye grup etkisiyle absorpsiyon maksimumunun daha uzun dalgaboylu bölgeye kayması, kırmızıya kayma (batokromik) veya daha kısa dalgaboylu bölgeye kayması, maviye kayma (hipsokromik) olarak isimlendirilmektedir. Bunların yanı sıra molekülün bulunduğu çevrenin etkisiyle absorpsiyon şiddetinde bir azalmaya (hipokromik) veya artmaya (hiperkromik) neden olmaktadır. Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler Şekil 1.3'de gösterilmektedir (Hornig 1992).



**Şekil 1.3.** Absorpsiyon spektrumlarında karşılaşılabilecek kaymaların temsili gösterimi

Absorpsiyon ve emisyon bantlarındaki (spektrumlarındaki) genişleme çözünen maddenin etrafını çevreleyen çözücü kabuğunun yapısındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Aslında bu etki homojen olmayan ve homojen olan etki olarak adlandırılmaktadır. Bu iki etki bir yönüyle birbirlerinden farklılık göstermektedir.

Homojen olan bant genişlemesi molekülün her bir elektronik enerji seviyesinde bulunan titreşimsel enerji seviyesinin bir serisinden kaynaklanan geçişler sonucunda gözlenir.

Homojen olmayan bant genişlemesi ise molekülde bulunan kromofor veya kromoforların çevresini teşkil eden çözücü moleküllerinin dağılımındaki değişikliğinden kaynaklanır. Bu bant genişlemeleri hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarında gözlenmektedir.

Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki bant kaymaları, çözücünün yapısına bağlı olarak gerçekleşir. Yani bu kaymalar bir çözücü etkisi olup aynı zamanda

“solvatokromik kayma” olarak adlandırılmaktadır. Bu durum solvatasyon enerjisinin değişiklik gösterdiğinin deneysel ispatıdır. Diğer bir ifadeyle, bir çözünenin çevresi çözücü molekülleri tarafından sarıldığında, o maddenin temel ve uyarılmış hali az veya biraz fazla olmak şartıyla çözücü-çözünen etkileşmelerinin derecesine göre kararlı kılınır. Burada hem çözünenin hem de çözücünün tabiatı belirleyici rol oynar. Çözücü-çözünen etkileşmeleri çoğunlukla Van der Waals etkileşmeleri bakımından ele alınmakla birlikte, hidrojen bağı etkileşmeleri de spesifik etkileşmeler olarak ele alınır.

Bu etkileşmelerde polaritenin etkisini anlamak için polar olduğunu kabul ettiğimiz nötral bir molekül düşünelim. Eğer bir molekülün dipol momenti varsa o molekülün polar olduğu bilinmektedir. Çözeltide, çözücü-çözünen etkileşmeleri sadece türlerin kalıcı olan dipol momentlerinden kaynaklanmayıp aynı zamanda türlerin polarlanabilirliklerinden de kaynaklanmaktadır.

Polarite terimi her tür çözücü-çözünen etkileşmelerinde kullanılmaktadır. Bu etkileşmeler spesifik olmayan dielektrik çözücü-çözünen etkileşmeleri olabileceği gibi spesifik olan hidrojen bağı etkileşmeleri de olabilir. Bu nedenle, polarite tek bir parametreyle karakterize edilemez.

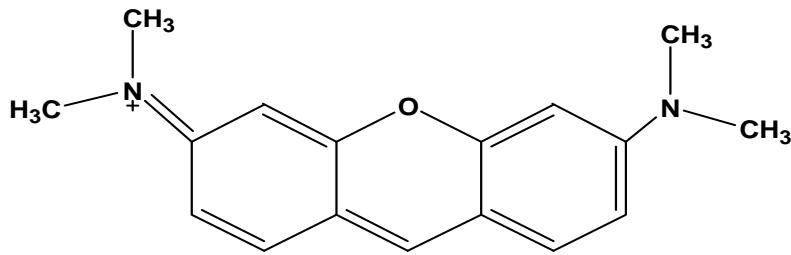
Bileşiklerin absorpsiyon veya emisyon spektrumlarının konumu çözücü polaritesine bağımlı olursa o bileşikler solvatokromik olarak olarak adlandırılırlar. Çözücü polaritesinin artışıyla bir kırmızıya kayma ve bir maviye kayma sırasıyla pozitif solvatokromizm ve negatif solvatokromizm olarak da ifade edilebilir. Bu tür kaymalar, farklı polaritedeki çözücüler içerisinde uygun solvatokromik bileşikler kullanarak bir empirik polarite skalası oluşturulabilir (Reichardt 1988). Solvatokromik etkiye dayalı oluşturulan skalaların belirlenmesinde kullanılan boyar maddelerin temel elektronik halde zwitter iyonlar oldukları kabul edilmektedir. Elektronik olarak bu bileşikler uyarılmış hale transfer edildiklerinde, yapıdaki oksijen atomundan aromatik sistemin merkezine elektron transferi gerçekleşir. Bileşiğin temel halde dipol momenti 15 D civarındayken uyarılmış halde dipol momenti yaklaşık sıfıra eşittir.

Bu bileşikler çözücü polaritesine oldukça hassastır. Absorpsiyon spektrumunda bant maksimumunun dalga boyu, bant genişliği ve bant şekli de çözücünden çözücüye farklılık göstermektedir.

Literatürde veya bazı kaynaklarda rastladığımız  $E_T(30)$  skalası pridinyum-N-fenoksit betain bileşiğinin ilgili çözücüde alınan absorpsiyon spektrumunda en uzun dalga boylu bölgedeki bant maksimumunun elektronik geçiş enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Bu enerji değeri kcal/mol birimi cinsindedir.

$E_T(30)$  değerleri çeşitli kaynaklarda bilinen çözücüler için veya yaygın olarak kullanılan çözücüler için verilmektedir. Örneğin;  $E_T(30)$  değerleri 30,9 (n-heptan) ile 63,1 (su) aralığında değişmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan Pyronin Y (PyY) ksanten türevi bir bileşik olup, laser teknolojisi kullanılarak araştırma yapılan laboratuarlarda, dye laserlerde elektromanyetik ışımanın dalga boyunu ayarlama için kullanılan floresans özelliğe sahip bir bileşiktir. Bu bileşik konjuge çift bağ içeren organik bir maddedir (Daintith 2000). Ayrıca PyY heterosiklik yapıda olup rijittir (Şekil 1.4) ve temel halde  $\pi$  orbitalleriyle planar bir yapıdadır (Rohatgi 1978).



**Şekil 1.4.** PyroninY molekülünün kimyasal yapısı

PyY özellikle biyolojik sistemlerde protein ve hücre organellerinin işaretlenmesinde kullanılmaktadır. İşaretlenen bu proteinlerin davranışı yüksek floresans etkinliğine sahip PyY bileşiği ile spektroskopik yöntemlerle takip edilebilmektedir. PyY ve bu bileşiğe



benzer ksanten türevleri teknolojik alanlarda örneğin dye laser sistemlerinde ve uranyum zenginleştirme proseslerinde de kullanılmaktadır (Dare-Doyen *et al.* 2003). Ayrıca AIDS, kanser, akıl hastalıklarının önlenmesi ve tedavisinde kullanılan askorbik asitin miktar tayini, yüksek hassasiyetle PyY varlığında spektroskopik olarak tayin edilebilmektedir (Feng *et al.* 2005). Son yıllarda PyY bileşiğinin değişik ortamlardaki moleküler davranışı spektroskopik teknikler kullanılarak incelenmektedir.

Dye bileşiklerin fotofiziksel özellikleri bulunduğu ortama bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Farklı özelliklerinden dolayı miseller bu tür sistemlere örnek olarak verilebilir. Biyolojik sistemlerde çeşitli protein veya membranların etiketlenmesi (işaretlenmesi) yapılarak, protein veya membranların özellikleri incelenebilmektedir. Bu nedenle membran yapısına en uygun misel sistemler seçilerek kullanılacak molekülün fotofiziksel davranışlarının belirlenmesi önemlidir.

### **1.1. Sürfaktantlar ve Misel Yapılar**

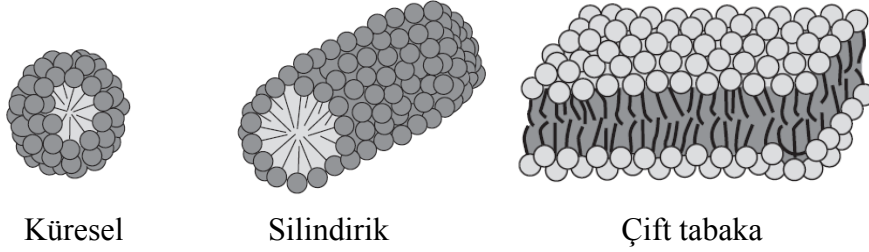
Yüzey aktif maddeler olan surfaktantlar, gerilip uzanabilen şekiller, hidrofobik (polarize) ve hidrofilik (hem polar/iyonik hemde polarize) kısımlara sahiptirler. Hidrofobik kısım bir ya da daha fazla uzun, esnek, hidrokarbon veya florokarbon zincirlerinden oluşmaktadır. Hidrofilik kısım ise çok daha küçük polar veya iyonik baş gruplardan oluşmaktadır. Sürfaktantlar baş grubun yüküne göre polar, katyonik ya da anyonik ve zwitter iyonik (pozitif ve negatif yükü birlikte bulunduran) olarak gruplara ayrılırlar (Liveri 2006).

Çözelti ortamında belirli bir konsantrasyonun üzerinde yüzey aktif maddeler alışılmışın dışında bazı fiziksel özellikler gösterirler. Sürfaktantların fiziksel özelliklerinde değişimlerin meydana geldiği konsantrasyona, “kritik misel konsantrasyonu” denir. Kritik misel konsantrasyonu entropi artışıyla ilgilidir. Sürfaktant monomerleri çözücü içerisinde dağıldığında, çözücü azaltarak surfaktant konsantrasyonunu artırmak başka bir deyişle kritik misel konsantrasyonunu sağlamak mümkün değildir. Bunun yerine çözeltiliye daha fazla surfaktant eklenmelidir. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde

çözücü ortamında parçacık yoğunluğuna bağlı olarak özellikle koligatif özelliklerde değişiklikler olur (Liveri 2006). Sürfaktantların fiziksel özelliklerindeki bu değişimin sebebi hidrofobik kısımların içe, hidrofilik kısımların sulu ortamla temasta olacak şekilde yönlendiğiyle, 10-100 adet surfaktant molekülünden oluşan “misel” olarak adlandırılan agregatların meydana gelmesidir (Aydın 2005).

Surfaktantlardan misellerin oluşturulabilmesi için minimum bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Kraff sıcaklığı olarak bilinen bu değer önemli olup, bir surfaktant sistemde misel oluşturulacaksa çözeltinin sıcaklığı bu değerden yüksek olmalıdır.

Miseller genellikle küreseldir. Bunun yanı sıra elips, silindir veya çift tabaka (bilayer) şeklinde de olabilmektedir (Onganer 1994). Bu oluşum şekilleri aşağıda gösterilmiştir.

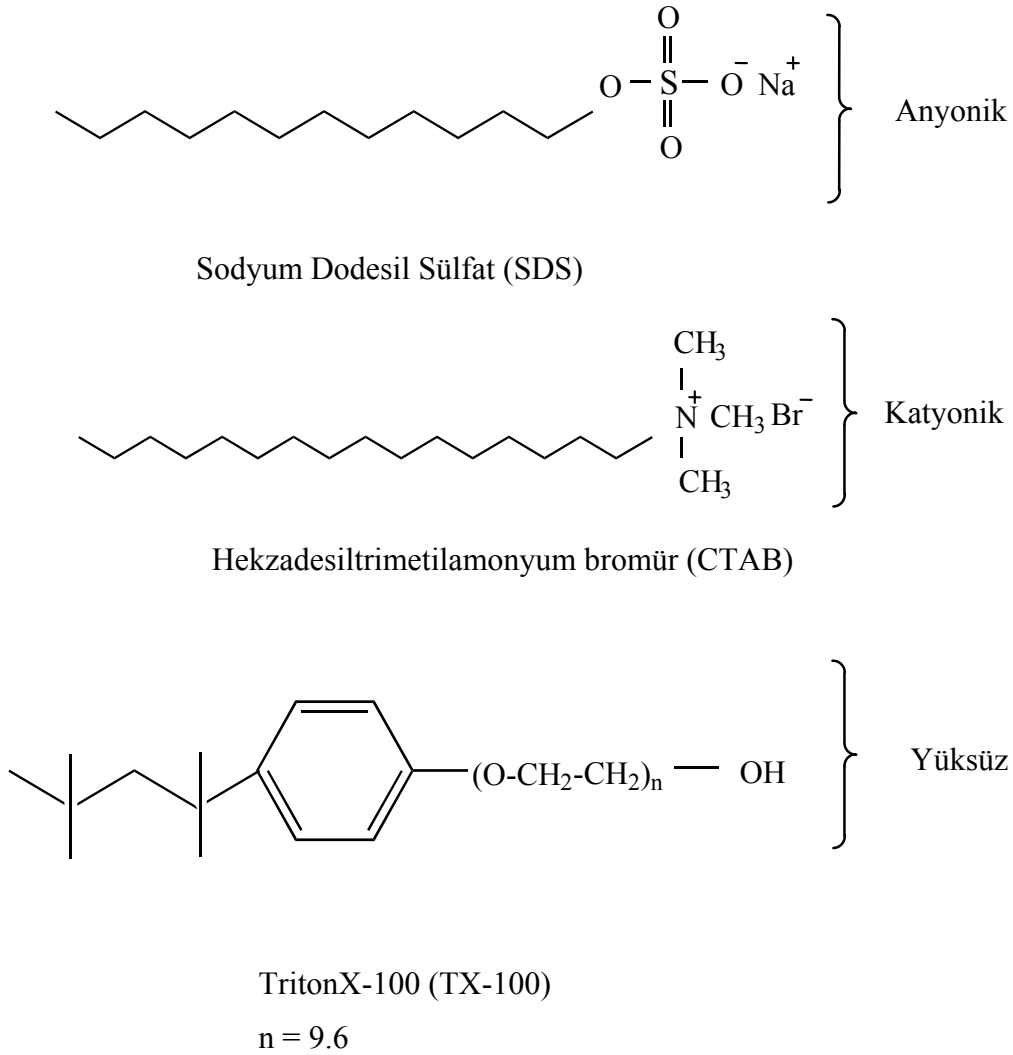


**Şekil 1.5.** Oluşabilecek misel şekilleri

Misel popülasyonu genellikle polidispers haldedir ve misellerin şekilleri derişim ile değişir. Misellerin küresel olması mümkündür fakat CMC'nun üzerine çıkıldıkça misel yassılaşıır. CMC'nun çok üzerine çıkıldığında miseller iki molekül kalınlığında lamelli miseller adı verilen uzamış paralel levhalar halindedir. Tek tek moleküller, sulu çözeltilerde hidrofilik kısım dışı, apolar ortamlarda ise içe bakacak şekilde bu levhalara dik olarak yerleşir. Bu tip lamelli miseller biyolojik membranlara büyük benzerlik gösterir ve bu yüzden de biyolojik yapıları incelemede kullanışlı bir model oluşturur (Atkins 1998).

Surfaktant etkisi temelde lokal çevredeki ve surfaktant ile etkileşen türün konsantrasyonundaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Özellikle bazı biyolojik sistemler için dye-surfaktant sistemleri iyi bir model olarak kabul edilmektedir. Dye-surfaktant sistemlerinin en önemli özelliği, dye ile zıt yüke sahip surfaktantların varlığında dye bileşiklerinin hem absorbans hem de floresans spektrumlarında önemli değişmelerin olmasıdır (Behera *et al.* 1999). Bu durum floresan dye bileşiklerinin floresans özelliklerinin kontrolü konusunda oldukça katkı sağlayıcı bir çalışma olacaktır.

Bu çalışmada dye bileşiğın farklı yüke sahip surfaktantlardan oluşan misel sistemlerle etkileşimlerinin belirlenmesi için katyonik, anyonik ve iyonik olmayan üç farklı surfaktant seçilmiştir. Kullanılacak olan anyonik, katyonik ve iyonik olmayan surfaktantların kimyasal yapısı Şekil 1. 6'da verilmiştir.



**Şekil 1.6.** Kullanılan surfaktantların kimyasal yapıları

Bu tez çalışmasındaki amacımız, PyY bileşiğinin su, n-alkoller ve model membran sistemler olarak kabul edilen misel sistemler içerisindeki temel fotofiziksel ve fotodinamik özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Bu amaçla, öncelikle PyY bileşiğinin su ve n-alkol sistemlerinde floresans ve absorpsiyon ölçümlerinden, ışımalı ( $k_r$ ) ve ışısız hız sabitleri ( $k_{nr}$ ), sıcaklık etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklık aralığında hesaplanacaktır. Aynı sıcaklık aralığında PyY bileşiğinin misel sistemler içerisindeki  $k_r$  ve  $k_{nr}$  hız sabitleri belirlenerek karşılaştırılacaktır. Bu aşamadan sonra misel ortamında bulunan PyY'nin, misel ile etkileşiminde fotodinamik parametreler olan floresans anizotropi, rotasyonel difüzyon ve buna bağlı olarak mikroviskozite çalışmaları yapılacaktır.

Floresans spektroskopisi yöntemiyle belirlenecek olan floresans anizotropi, moleküler serbestlik derecesini, bileşimin bulunduğu ortamın akıcılığının belirlenmesi ve özellikle moleküler biyolojide protein-ligand etkileşimi, protein denatürasyonu prosesleri gibi parametrelere ait bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmadan elde edilecek bulgular PyY bileşiminin, misel sistemlerle olan etkileşiminin misel yüzeyinde mi yoksa miselin iç kısmında mı olduğunu belirlemek bakımından önemli bilgiler verecektir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Merosiyanin 540'ın (MC 540), SDS, CTAB ve TX-100 gibi üç farklı misel içerisinde bazı fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Misel ile dye bileşiğinin etkileşmesi bu üç misel sistemde farklılık göstermiştir. Bu fark, farklı misellerde farklı  $\tau_p$  (dönmesel relaksasyon zamanı) ve  $\eta_{mic}$  (mikroviskozite) sebep olduğu bulunmuştur. MC 540'ın, SDS miseli içerisinde CTAB ve TX-100'e göre daha serbest olarak düzenlendiği belirlenmiştir. MC 540'ın CTAB ve TX-100'de misel-su yüzeyindeki hidrofobik bölgede daha baskın olduğu görülmüştür. Bu, misel içerisinde dye molekülünün hareketinin daha fazla sınırlanmasına sebep olmuştur. CTAB ve TX-100 miselleri içerisinde MC 540'ın daha yüksek  $\tau_p$  ve  $\eta_{mic}$  sahip olması bununla açıklanmıştır (Onganer 1994).

3-asetil-4oxo-6,7dihidro-12H indolo-[2,3-a] kinolizin (AODIQ) bileşiğinin fotofiziksel özellikleri farklı misel ortamlarda durgun hal (steady-state) ve zamana bağlı (time-resolved) floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Misel ortam olarak CTAB, SDS ve TX-100 kullanılmıştır. Yük transferi tüm misel ortamlarında floresans spektrumlarında hipsokromik bir kaymaya, floresans bandında genişlemeye ve anizotropinin artmasına neden olmuştur. Floresans spektrumları ve floresans kuençleşme çalışmaları bileşiğinin misel merkezine girmediğini, su-misel ara yüzeyinde konumlandığını göstermiştir. Probenin çevresindeki mikro ortamın polaritesi ve viskozitesi de incelenmiştir. Misel ortamın kritik misel konsantrasyonu, prob etrafındaki mikro çevrenin, mikropolarite ve mikroviskozite gibi fotofiziksel özelliklerini değiştirdiği belirlenmiştir (Mallick *et al.* 2004).

5-dodekanoil amino floresin bileşiğinin floresans polarizasyon özelliği kullanılarak çeşitli deterjanların kritik misel konsantrasyonları (CMC) belirlenmiştir. Bu teknikle katyonik, anyonik, noniyonik ve steroid temelli birçok deterjanın CMC'ları çok hassas bir şekilde belirlenmiş, güçlü iyonik ortamların farklı iyonik yüklü deterjanların CMC'ları üzerine etkileri tartışılmıştır. 5 mM ile 25 mM arasında tampon ortamlarda da

CMC'ları belirlenmiştir. Floresans polarizasyon tekniği ile deterjanların CMC'larının belirlenmesi oldukça duyarlı bir metot olmakla birlikte, deterjanları sınıflandırma olanağı da sağlamıştır (Thorsteinsson *et al.* 2005).

Floresans prob olarak kullanılan Kumarin 153'e ait dinamik Stokes kayma ölçümleri iki iyonik olmayan misel olan TX-100 ve TX-165'de çözücü dinamiği ile kıyaslanmıştır. Her iki miselin de çözücü relaksasyon dinamiği biekspansiyel olduğu, hızlı solvasyon zamanı( $\tau_{s1}$ ) her iki misel için hemen hemen benzer olmasına karşın yavaş solvasyon zamanı( $\tau_{s2}$ ) TX-100 için TX-165'den daha az olduğu bulunmuştur. Her iki surfaktanın polar olmayan yapılarının uç kısımları benzer kimyasal yapıya sahip olduğu için her iki misel için küre şeklindeki palisade tabakasının TX-165 için TX-100'ün palisade tabakasından daha ince olduğu belirlenmiştir. TX-165'in misel agregasyon sayısının da TX-100'ün agregasyon sayısından küçük olduğu belirlenmiştir. İki miselde kumarin153'ün floresans spektral çalışmaları palisade tabakasının TX-165 miselinde TX-100 miselinden çok daha polar olduğunu göstermiştir. Floresans anizotropi ölçümleri TX-165'in palisade tabakasının mikroviskozitesinin TX-100 miselinin mikroviskozitesinden çok daha düşük olduğunu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar sınıflandırıldığında TX-165'in palisade tabakası TX-100'ün palisade tabakasıyla kıyaslandığında çok daha gevşek ve yüksek derecede hidratlaşmaya sahip olduğu düşünülmüştür. TX-165 ve TX-100'ün palisade tabakalarının çözücü dinamikleri farklı olduğundan dolayı misel formu alma hızları farklı olmuştur. Bileşiklerin çözünme zamanının düşük olması palisade tabakasındaki misellerin su molekülleriyle bitişik olmasından ileri gelmiştir. Miselin palisade tabakasının yapısal değişikliğinden büyük oranda etkilendiği sonucuna varılmıştır (Kumbhakar *et al.* 2004).

İki ketosiyanın dye bileşiğinin floresans anizotropileri homojen çözücülerde saf ve ikili karışımlarda ayrıca misel ortamlarda belirlenmiştir. Saf çözücüler için dönmesel yönelme zamanı hesaplanmış ve Debye-Stokes-Einstein eşitliği kullanılarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. İki değer arasındaki farklılık dielektrik faktörü dikkate alınarak tartışılmıştır. Etanol-su ve etanol-oktan-1-ol ikili karışımları ideal çözünme ve anizotropi değerleri Perrin eşitliğiyle doğru bir şekilde belirlenmiştir.

Protik-aprotik çözücü karışımı için ideal olmayan solvasyon davranışı gözlenmiş ve çözeltinin iki bileşeni için çözücü-çözünü etkileşimi kadar çözücü-çözünen etkileşimlerinin de etkili olduğu şeklinde açıklanmıştır. Ketosiyanın dye bileşikleriyle SDS, C<sub>12</sub>TAB ve CTAB surfaktantlarıyla çalışılmış ve farklı sıcaklıklarda misel bölgesi etrafındaki mikrovizkozite ve aktivasyon enerjisi bu ortamlarda anizotropi (r) değerlerinden hesaplanmıştır (Pramanik *et al.* 2000)

Perlin, perlinil, perlinoil ve ksanten türevlerinin miseller ve lipid vesikülleri gibi farklı çözücülerde limit floresans anizotropileri (r<sub>0</sub>) belirlenmiştir. Bu değerler perlin ve perlinil bileşikleri için r<sub>0</sub> = 0.369 ± 0.002, perlinoil bileşiği için r<sub>0</sub> = 0.377 ± 0.002 ve ksanten türevleri için r<sub>0</sub> = 0.373 ± 0.002 olarak bulunmuştur. Ksanten türevleri arasında yer alan Floresin glukoronid (FG) bir istisnadır (r<sub>0</sub> = 0.392). FG'nin absorpsiyon ve floresans spektrumu, floresin ve farklı rodaminlerin absorpsiyon ve floresans spektrumlarından oldukça farklıdır. r<sub>0</sub> < 2/5 olması, Jablonski'nin bir rijit molekülün bükülme titreşimleriyle ilgili teorisiyle veya çözücü boşluklarında serbest dönmesel hareketle uyumlu olmadığını göstermiştir. Fakat bu durumun bir molekülün kromofor kısmının temel bir özelliği olarak görülebileceği belirtilmiştir (Johansson 1990).

Alkoller ve alkol olmayan çözücülerde, çözülmüş dye bileşikleri için pulse laser sisteminden elde edilen dönmesel difüzyon olayıyla ilgili sonuçlar bu çalışmada verilmiştir. Menekşe moru ve floresinin dönmesel hareketlerinin çözücünün moleküler yapısına son derece bağlı olduğu belirlenmiştir. Ancak bu durum PyroninG (Y) ve akridin orange dye molekülleri için geçerli değildir. Çünkü bu bileşikler için herhangi bir spesifik çözücü-çözünen etkileşimi bildirilmemiştir. Ayrıca verilen bütün dye bileşikler için dönmesel difüzyon zamanıyla ilgili hem deneysel hem de teorik hesaplamalar yapılmış ve bulunan sonuçlar literatürde verilen değerlerle kıyaslanmıştır. Bulunan sonuçların verilen literatür değerleriyle genelde uyuşmadığı belirtilmiş ve bu durum üzerine bazı değerlendirmeler yapılmıştır (Von Jena and Lessing 1980).

Hazra ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada %1'lik sığır serum albumindeki (BSA) kumarin153 (C153) probunun mikroçevresinin protein-surfaktant kompleksleri ya da



saf misellere kıyasla daha az hidrofobik olduğu gözlenmiştir. Doğal proteinde prob olarak 8-anilin-1-naftalen sülfonik asit kullanıldığında protein yüzeyinde yavaş bir hareket gözlemlenmiştir. Bu durumun hidrofobik ve çözünmüş BSA'daki probun konumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Çözünmüş fazdaki BSA-surfaktant (SDS) komplekslerinde solvasyon dinamiklerinin saf misellerdekenden önemli derecede farklı olduğu ifade edilmiştir. Bu olayın komplekslerde baş ve kuyruk oluşumundan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Dönmesel hareketin proteinin yüzeyinde ciddi bir şekilde yasaklanmış olduğu gözlemlenmiştir (Hazra *et al.* 2003)

C vitamini olarak da bilinen ve insan organizmasında çeşitli metabolik reaksiyonlarda görev alan askorbik asitin eser miktarının tayini için yeni bir ölçüm kullanılarak yüksek hassasiyetli spektrofotometrik bir metod önerilmiştir. Bu metod nitrit ile PyroninY'nin oksidasyonunda askorbik asidin inhibisyonu temeline dayandırılmıştır. Askorbik asit için belirlenen limitin 0,012  $\mu\text{g/ml}$  olduğu belirtilmiştir. Reaktif konsantrasyonu (PyroninY); pH, reaksiyon sıcaklığı ve zaman gibi analitik parametreler uygun hale getirildiğinde, PyroninY (PyY) konsantrasyonu düştükçe belirleme hassasiyetinin arttığı gözlenmiştir. PyY konsantrasyonu çok fazla düşürüldüğünde ise tekrarlanabilirliğin iyi olmadığı saptanmıştır. Tekrarlanabilirlik ve iyi bir hassasiyet için PyY'nin konsantrasyonu  $1,2 \times 10^{-6}$  mol/l olarak belirlenmiştir. Bu metod sebzeler, meyveler, ilaçlar ve alkolsüz içeceklerdeki askorbik asit miktarını belirlemek için kullanılmış ve uygun sonuçlar elde edilmiştir (Feng *et al.* 2004)

Elektriksel iletkenlik metoduyla SDS'nin kritik misel konsantrasyonu (CMC) ve geniş bir üre konsantrasyon aralığında karşıt iyonların dağılma derecesi belirlenmiştir. CMC değerleri literatür değerleriyle uyum gösterirken yüksek üre konsantrasyonunda karşıt iyon dağılma derecesi değerlerinin son zamanlarda literatürde yayınlanan değerlerden daha büyük olduğu görülmüştür. Farklı sulu üre çözeltilerindeki SDS miselizasyon prosesi, misel yüzeylerde çözünebilen pirin-3-karboksialdehitin (PCA) floresans davranışı boyunca takip edilmiştir. Bu çalışmada üre varlığında misel yüzeylerin mikropolaritesindeki değişiklikler hakkında kantitatif sonuçlar çıkarmak için bir deneme yapılmış, sonuçlar misel yüzeyi ile üre arasında direkt bir etkileşimin kanıtı

olarak yorumlanmıştır. Üre eklenmesiyle SDS misellerinin hidrofobik bölgesinin yapısındaki değişiklikler misel fazında çözünmüş difenil bütadienin (DPB) polarize floresans ölçümleri kullanılarak çalışılmıştır. SDS misellerinin hidrofobik bölgesi üzerinde ürenin etkisi DPB için steady-state floresans anizotropi ölçümleri alınarak açıkça görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar hidrofobik zincirlerin ve amfilik polar baş grupların çözünmesine ürenin katıldığı bir mekanizmayı desteklemiştir (Ruiz 1998)

1-D ve 2-D NMR ölçümleri ve moleküler hareket simülasyonları rodamin 6G ve pyronin 6G boyar maddelerinin suda dimerizasyon çalışması yapılmış ve muhtemel iki istif yapı kanıtlanmıştır. Elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar tartışılmıştır. Dimerizasyonun mekanizmasına elektrostatik gücün ve dağılmanın etkisi incelenmiştir. Bu analizler kimyasal olarak modifiye edilmiş bazı ksanten türevlerinin dimerizasyonu önlediğini göstermiştir. Buna dayanarak yeni bir rodamin sentezlenmiş ve çok yüksek konsantrasyonlarda bile herhangi bir dimerleşme gözlenmemiştir (Dare-Doyen *et al.* 2003)

Bu çalışmada da polimer matrice gömülmüş farklı boyut ve büyüklükte üç probun durgun hal floresans anizotropisi çalışılarak lokal serbest hacimde polistirenin çapraz bağlanmaları incelenmiştir. Ölçülen durgun hal floresans anizotropi değerlerinin çok düşük olması uyarılmış halin birkaç nanosaniyelik ömrü esnasında moleküllerin son derece hareketli olmalarından kaynaklanmıştır. Anizotropi değerleri probun boyutu ile azalmıştır. Üç probtan en küçüğü olan kumarin153'ün en küçük anizotropi değerini aldığı bulunmuştur (Levitus *et al.* 1999).

Organik floresan dye problemlerden nil kırmızısı, menekşe moru, DODCI, rodamin B ve rodamin DPPE'nin floresans depolarizasyon dinamikleri katyonik, anyonik ve nötral misellerde zamana bağlı "single photon-counting" tekniğiyle çalışılmıştır. Miselin içine yerleşmiş dye'in floresans anizotropi durulması biexponansiyel bulunmuştur. Anizotropi durulmasının, bir bütün olarak miselin dönme hareketi ile miselin içindeki dye'in çevrimsel ve dönmesel difüzyonunun bir model olarak kullanıldığı bildirilmiştir.

Dye'in dönmesel ve çevrimsel difüzyon katsayıları, diğer parametreler, miselin içindeki titreşim difüzyonu yarı koni (semicone) açısı belirlenmiştir. Miseldeki mikroviskozite kavramı dönmesel ve çevrimsel difüzyon katsayıları sıcaklığa bağlı olarak tartışılmıştır. Dönmesel ve çevrimsel difüzyon sabitleri miselin içindeki dye'in Brownian olmayan hareketlerinden dolayı Stokes-Einstein eşitliğinden elde edilmiş değerlere uyum göstermemiştir (Maiti 1997).

Yüksek hızlı DNA sıralama metodu, etiketlenmiş DNA bazlarının floresans ölçümleri esasına dayanır. Bu teknik floresans özelliği olan proba biyopolimerin hızlı bir şekilde tanımlanabilmesi için uygulanmaktadır. İşaretlemede faza bağımlı (phase-resolved) ya da zamana bağımlı (time-resolved) anizotropi ölçümleri de kullanılabilir. Fakat bunlar oldukça kompleks ve pahalı cihazlar gerektirir ayrıca polarize olan ışık miktarı da azdır, durgun hal floresans polarizasyon ölçümleri için kullanılan ışık seviyesi normal floresans spektroskopisi için kullanılan ışık seviyesiyle aynıdır, dolayısıyla tercih sebebidir. Veriler surfaktant çözeltisindeki dye moleküllerin floresans polarizasyonu ölçümleri ve floresans spektrumlarının tanımlayıcı olduğunu göstermiştir. Ksanten dye bileşiklerinden floresin, rodamin123H, rodamin B, rodamin B izosiyanat ve rodamin 6G'nin steady-state floresans polarizasyon değerleri setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), sodyumdodesilsülfat (SDS), ve Triton X-100 (TX-100) surfaktant çözeltilerinde ölçülmüştür. Floroforlar misele karşı gösterdikleri ilgiden dolayı farklı durgun hal polarizasyon değerleri göstermiştir (Yan and Myrick 2001).

Bu çalışmada, misafir-ev sahibi (host-guest) ilişkili proseslerdeki spesifik etkileşimlerin etkisi incelenmiştir. Pyronin Y (PyY) ve pyronin B (PyB)'nin  $\beta$ -siklodekstrin ile oluşturduğu komplekslerin etkileşim türleri absorpsiyon, durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Her iki pyroninin de  $\beta$ -siklodekstrin ile 1:1 oranında kompleksleştirildiğinde, PyB'nin denge sabitinin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Kompleksleşme pyroninlerin emisyon spektrumlarında kırmızıya kaymaya sebep olmuş ve floresans kuantum verimleri ile uyarılmış hallerin yarı ömürleri önemli şekilde azalmıştır. Pyroninlerin farklı çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri belirlenmiş ve komplekslerinin özellikleriyle karşılaştırılmıştır.  $\beta$ -

siklodekstrinin boşluklarının içindeki ve dioksanla etkileşen pyroninler arasında benzer özellikler gözlenmesi, bu ortamlardaki elektronca zengin oksijenler ile pyroninlerin spesifik etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir. Bu ortamlarda radyasyonsuz geçiş sabitlerinin artması; ksantenlerin pozitif yüklü kısımları ile etkileşmelerin uyarılmış halde bir yük transferine sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Py Y ile Py B arasında farklar gözlenmesi spesifik etkileşimlerin temelde farklı olduğunu göstermiştir (Reija *et al.* 2005).

Dye lazer sistemlerinde ve tekstil boyası olarak kullanılan pozitif yüke sahip Safranin O dye bileşiğinin farklı oranlarda etil alkol- su karışımlarında fotofiziksel ve spektroskopik özelliklerinin çözücü polaritesiyle değişimi incelenmiştir. Absorpsiyon ve floresans spektrumlarının çözücü polaritesine oldukça bağlı olduğu gözlenmiştir. Çözücü polaritesi arttıkça temel hal absorpsiyonunda maviye ve emisyonunda kırmızıya kayma olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon ve floresans maksimum frekanslarından elde edilen Stokes kaymalarındaki artış uyarılmış halin daha polar olduğunu bir göstergesi olmuştur. Etil alkol-su karışımlarında etil alkol oranı arttıkça floresans yaşam ömürlerinde ve kuantum verimlerinde artış gözlenmiştir. Stokes kayma değerleri çözücü polarite skalası olarak bilinen  $E_T(30)$  değerlerine karşı grafik edildiğinde spesifik karakterli etkileşimler belirlenmiştir. Bu grafik Safranin O bileşiğinin hidrojen bağına sahip çözücüler olan etil alkol-su ortamında hidrojen bağlarıyla stabilitesini koruması spesifik çözücü-çözünen etkileşiminin bir kanıtı olmuştur. Radyasyonlu ve radyasyonsuz hız sabitleri hesaplanmış, çözücü polaritesi artışıyla radyasyonsuz hız sabiti artarken radyasyonlu hız sabiti azalmıştır. Safranin O bileşiğinin molekül yapısında bulunan iki amino grubu ve phenazine N atomu sayesinde protik çözücülerle kolaylıkla hidrojen bağı yapmıştır (Gomez *et al.* 2004).

Lazer özelliğine sahip Prometin 567 bileşiğinin fotofiziksel ve lazer özellikleri UV/ Vis absorpsiyon, durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopisi ve lazer teknikleri ile incelenmiştir. Prometin 567 bileşiğinin farklı çözücülerde çözücü polaritesi, dye bileşiğin konsantrasyonu ve sıcaklık değişimiyle fotofiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Metanol içerisinde dye konsantrasyonunun artışıyla kuantum verimi

azalırken floresans yaşam ömürleri artmıştır, ayrıca Stokes kayması değerleri hesaplanmıştır. Farklı çözücülerde molar absorpsiyon katsayısı, kuantum verimi ve floresans ömür değerleri belirlenmiştir. Ayrıca sabit konsantrasyondaki Prometin 567 bileşiminin fotofiziksel özelliklerinin metanol ve siklo heksanda sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla her iki çözücüde de fotofiziksel özelliklerin azaldığı görülmüştür (Arbeloa *et al.* 1998).

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan bileşik Pyronin Y (PyY), Rhodamine 101 Sigma firmasından, çözücü olarak kullanılacak olan metanol/n-heptanol alkol serisi Merck firmasından, surfaktantlardan hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve sodium dodesil sülfat (SDS) Fluka, Triton X-100 (TX-100) ise Merck firmalarından temin edilmiştir.

#### 3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektroflorofotometre: Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorometre ve Time Master Laser Sistemi (PTI)

Spektrofotometre :Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 model)

Saf su cihazı :GFL 2004

Otomatik pipetler : Socorex

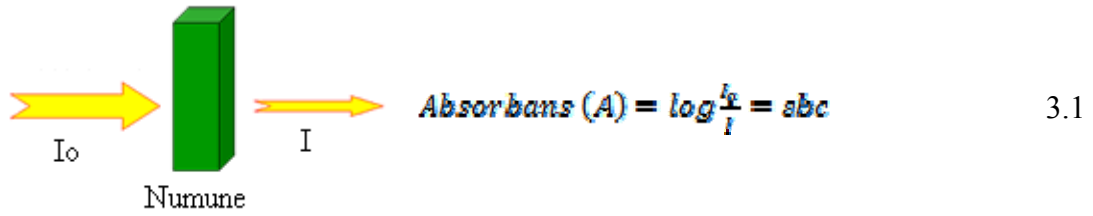
#### 3.3. Numunelerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak kimyasallar temin edildikten sonra, PyY ve kuantum verimi hesaplamalarında referans olarak kullanılacak Rhodamin101 bileşiklerinin etanol içerisinde  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Kuantum verimi için referans madde Ek 2'de verilen çizelgeye göre belirlenmiştir. Misel hazırlamak için kullanılacak olan, CTAB, SDS ve TX-100 çözeltilerinin de 20 mM stok çözeltileri hazırlanmış, miseller PyY için kritik misel konsantrasyonları (CMC) esas alınarak hazırlanmıştır.

### 3.4. Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması

#### 3.4.1. UV-Vis. Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarından kaynaklanmaktadır. UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak konsantrasyonu belirlemek için, absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir küvette bulunan çözeltilideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı zaman bu ışığın şiddeti azalır ve küveti  $I$  şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliği aşağıda verilmiştir.

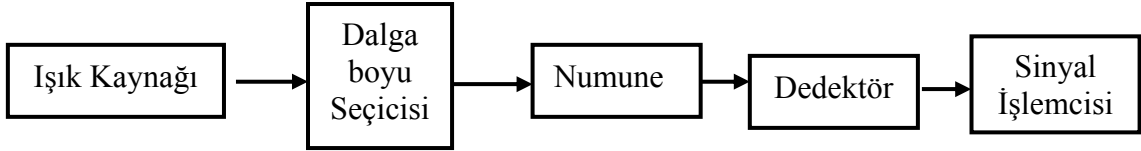


$$Absorbans (A) = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad 3.1$$

Bu denklemde,  $A$ ; absorbans,  $I_0$ ; numune üzerine gelen ışığın şiddeti,  $I$ ; numuneyi terk eden ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; molar absorptivite katsayısı ( $L/mol.cm$ ),  $b$ ; numune kabının kalınlığı ( $cm$ ),  $c$ ; ise konsantrasyon ( $mol/L$ )'dur.

Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometreler başlıca ışık kaynağı, monokromatör, numune kabı ve dedektörden oluşmaktadır. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışımaya yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu sistemlerde, UV ve görünür bölgede fotovoltajik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılır.

Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler de kullanılır. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar olan kromofor grupların absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV-görünür bölge spektroskopisi ile nitel analizlerin yapılması çok uygun değildir. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur. Çalışmalarımızda kullandığımız 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer firmasına ait Lambda 35 model spektrofotometrenin resmi aşağıda verilmiştir.

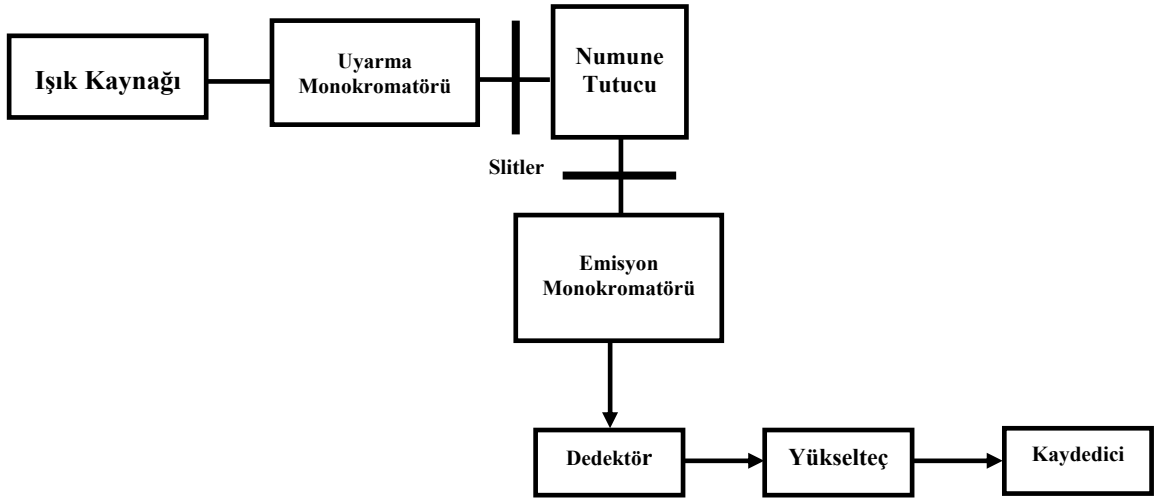




### 3.4.2. Floresans Spektroskopisi Tekniği

Floresans spektroskopisi teknikleriyle başarılı uygulamalar gerçekleştirebilmek cihazı iyi tanımakla mümkündür. Floresans spektroskopisi tekniği oldukça hassastır ve numuneden elde edilen sinyalin çoğaltılması (numune floresans özellik göstermese dahi) işleminden dolayı elde edilen sinyaller bazen numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Bu sinyaller çözücülerden, cihazdaki ışık kaçaklarından, bulanık çözeltilerdeki saçılmalardan (Stray radyasyon, Raman veya Rayleigh saçılması) kaynaklanıyor olabilir. Ticari olarak bulunan cihazlar doğru uyarma (eksetasyon) ve emisyon spektrumu vermeyebilir. Bu durum ışık kaynaklarının spektral çıktılarının, dedektör tüpünün ve monokromatörün dalga boyuna bağlı veriminin aynı hassaslıkta olmamasından kaynaklanır. Güvenilir spektral veriler elde etmek için bahsedilen faktörlerin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bir emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır. Bu tür spektrumlar dalga boyuna göre verilebileceği gibi dalga sayısına göre de verilebilir. Genellikle dalga boyu nanometre (nm), dalga sayısı  $\text{cm}^{-1}$  olarak verilmektedir. İdeal bir floresans cihazı için, doğrudan kaydedilen emisyon spektrumu, emisyon monokromatörünün ayırması ve yarık aralığı ile kontrol edilen bir dalga boyu aralığı üzerine olacak şekilde her bir dalga boyunda yayılan foton akısını ifade eder. Farklı cihazlarda kaydedilen emisyon spektrumları her bir cihazın dalga boyu hassasiyetine bağlı olduğundan farklılık gösterecektir. Şekil 3.2'de genel amaçlar için kullanılan bir spektrofluorometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Spektrofotometrelerde genellikle uyarma ışık kaynağı olarak ksenon (xenon) lamba kullanılmaktadır. Bu tür lambalar 250 nm'den daha büyük dalga boylarının hepsinde yüksek şiddete sahip olmalarından dolayı kullanılmaktadır. Spektrofotometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleriyle donatılmıştır. Bu monokromatörler iç stray radyasyonunu azaltmak için içbükey gratingler kullanmaktadır. Her iki monokromatör de dalga boyunun otomatik taranmasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, PMT (foton çoğaltıcı tüp) ile belirlenmekte ve uygun elektronik devre elemanları ile data haline dönüştürülmektedir. Data genellikle grafik halinde (spektrum) alınarak dijital ortamda saklanabilmektedir. Bir spektrofotometrede bulunan elemanlar kısaca özetlenecek olursa; Shutter'lar (kapayıcı) emisyon kanalını kapatmak için veya uyarma ışığını elimine etmek için kullanılır. Beam splitter (ışık ayırıcı) uyarıcı ışığı iki farklı yöne yönlendirmemizi sağlar. Beam splitter, içinden geçen ışığın yaklaşık %4'ü yansıtan temiz kuartz parçalardan oluşmaktadır. Polarizerler hem emisyon hem de uyarma ışık yolu üzerinde yer almaktadır ve genellikle yerlerinden rahatlıkla çıkarılabilecek şekilde tasarlanmışlardır. Polarizerler daha çok anizotropi çalışmalarında veya özel bir emisyon ya da uyarma çalışması durumunda kullanılmaktadır. Floresans anizotropi çalışmalarında polarizerlerin açılal konumu oldukça önemlidir (Meral 2009).

Bu tür cihazlarda uyarma ve emisyon ışık yolu üzerine filtreler yerleştirilebilir. Bunlar emisyon kanalından gelen saçılan ışığın elimine edilmesi veya uyarma ışığındaki istenmeyen dalga boyundaki ışığı uzaklaştırmak için kullanılır.

İdeal bir spektrofotometrede kaydedilen emisyon ve uyarma spektrumu her dalga boyu aralığı için göreceli foton şiddetini gösterir.

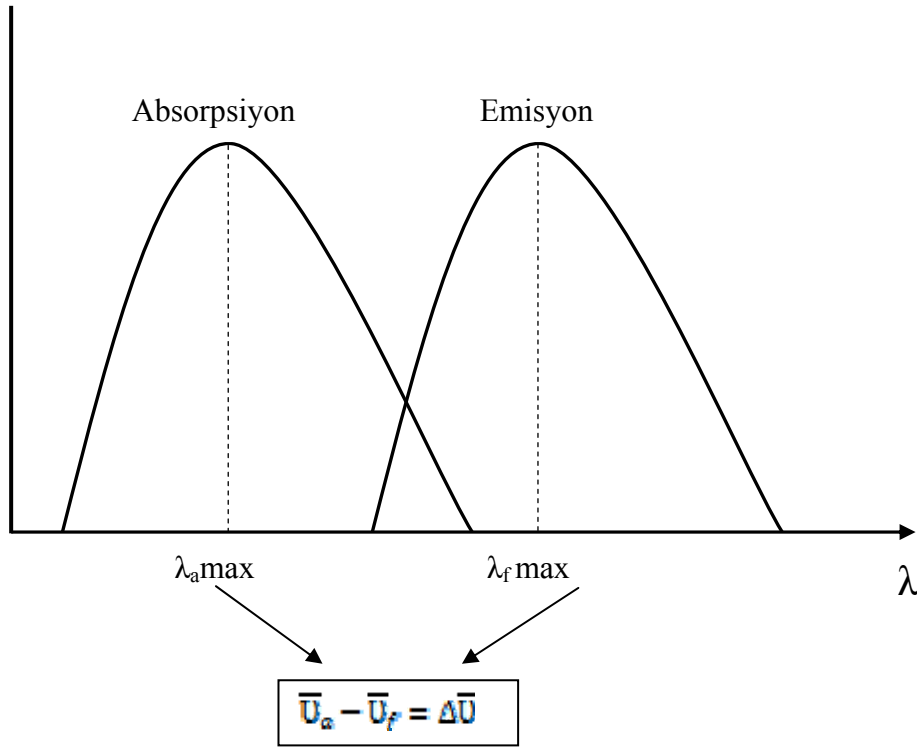
Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu firmasına ait (RF-5301 PC Spectrofluorophotometer) durağan hal emisyon ve eksetasyon ölçümlerinin yapılabildiği spektrofotometrenin resmi aşağıda verilmiştir.



PyY'nin oda sıcaklığında değişik konsantrasyon aralıklarında saf su, metanol/n-heptanol alkol serisi, SDS, CTAB ve TX-100 içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Benzer ölçümler floresans kuantum verimlerinin belirlenmesinde referans olarak kullanılacak Rhodamin 101 için de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu ölçümler değişik sıcaklıklarda aynı konsantrasyon aralıklarında yapılmıştır.

### 3.5. Stokes Kayması

Moleküllerin floresans ve absorpsiyon şiddeti çözücü-çözünen molekülleri arasındaki hidrojen bağları, asit-baz reaksiyonuna veya kompleks oluşumu gibi kimyasal etkileşimlere karşı oldukça hassas olup bu durum spektral kaymalara neden olur (Acemioğlu 2000). Bu kaymalar Stokes kayması olarak bilinir. Stokes kayması, absorpsiyon bant maksimumu ile floresans spektrum bant maksimumu arasındaki kaymanın dalga sayısı cinsinden değeri olarak bilinir. Stokes kayması molekülün ilk uyarılmış seviyesi ile emisyon yapacağı uyarılmış hal arasında meydana gelen ışımasız enerji kaybindan kaynaklanmaktadır. Stokes kayması Şekil 3.3’de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi

### 3.6. Kuantum Veriminin Hesaplanması

Floresans özelliği olan herhangi bir bileşiğin, fotofiziksel özellikleri incelenirken dikkate alınan en önemli parametrelerden biri o bileşiğin floresans kuantum verimidir. Genel olarak floresans kuantum verimi, moleküller tarafından salınan foton sayısının moleküller tarafından absorplanan foton sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. Floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi; kullanılan çözücüye, ortamın sıcaklığına, molekülün rijitliğine, moleküler yapıda bulunan ağır metallere, molekülün yapısındaki elektron çifti bulunduran atom veya atom gruplarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Reaksiyonun olmadığı saf sistemlerin floresans kuantum verimleri belirlenirken sıklıkla kullanılan metotlardan biri Parker-Rees metodudur (Valeur 2001). Bu çalışmada floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ ) Parker-Rees metoduyla belirlenecektir. Bu metodun en önemli özelliği standart bir bileşiğe göre kuantum verimlerinin belirlenmesidir. Standart bileşikten kasıt, fotofiziksel özelliği iyi belirlenmiş bir floresans bileşik olmasıdır. Uygun referans veya standart bileşikler literatürde verilmiştir. Parker-Rees denklemi,

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left( \frac{1 - 10^{-OD_r}}{1 - 10^{-OD_s}} \right) \quad 3.2$$

eklinde ifade edilir. Burada,  $\Phi_s$  ve  $\Phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın floresans kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları;  $n_s$  ve  $n_r$  sırasıyla numune ve referans çözücüsünün kırılma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$ , sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur.

### 3.7. Floresans Ömrünün Belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, genel olarak bir maddenin veya molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresi olarak tanımlanır. Floresans

yaşam ömrü molekülün bulunduğu çevreyle olan etkileşimleri, kuencır ile çarpışma sıklığı, enerji transferinin hızı ve uyarılmış hal reaksiyonlarının hızı hakkında önemli bilgiler vermesi bakımından belirlenmesi gereken önemli bir fotofiziksel parametredir. Bunun haricinde floresans anizotropi ölçümlerinden rotasyonel difüzyon zamanı hesaplanmak isteniyorsa floresans ömrünün belirlenmesi zorunludur. Ayrıca floresans şiddeti durulma spektrumları floroforun çevresiyle olan etkileşmeleri hakkında fikir verir. Örneğin; çoklu durulma sabitleri varsa bu floroforun birden fazla farklı çevre ile etkileşimi olduğunu gösterir. Floresans ömür ölçümü zor olup çoğunlukla 10 nanosaniyelik bir zaman ortalama değer olarak kabul edilebilir. Floresans yaşam ömürlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan iki metot vardır. Bunlar puls ve faz-modulasyonu teknikleridir. Puls metodunda örnek, bir puls ile uyarılır ve floresans şiddetindeki durulma zamana bağlı olarak ölçülür. Faz-modulasyon tekniğinde ise örnek sinusoidal olarak modüle edilmiş ışık ile uyarılır. Emisyonun uyarıcı sinusoidal ışığa kıyasla faz kayması ve demodulasyonu dikkate alınarak ömür hesaplaması yapılır.

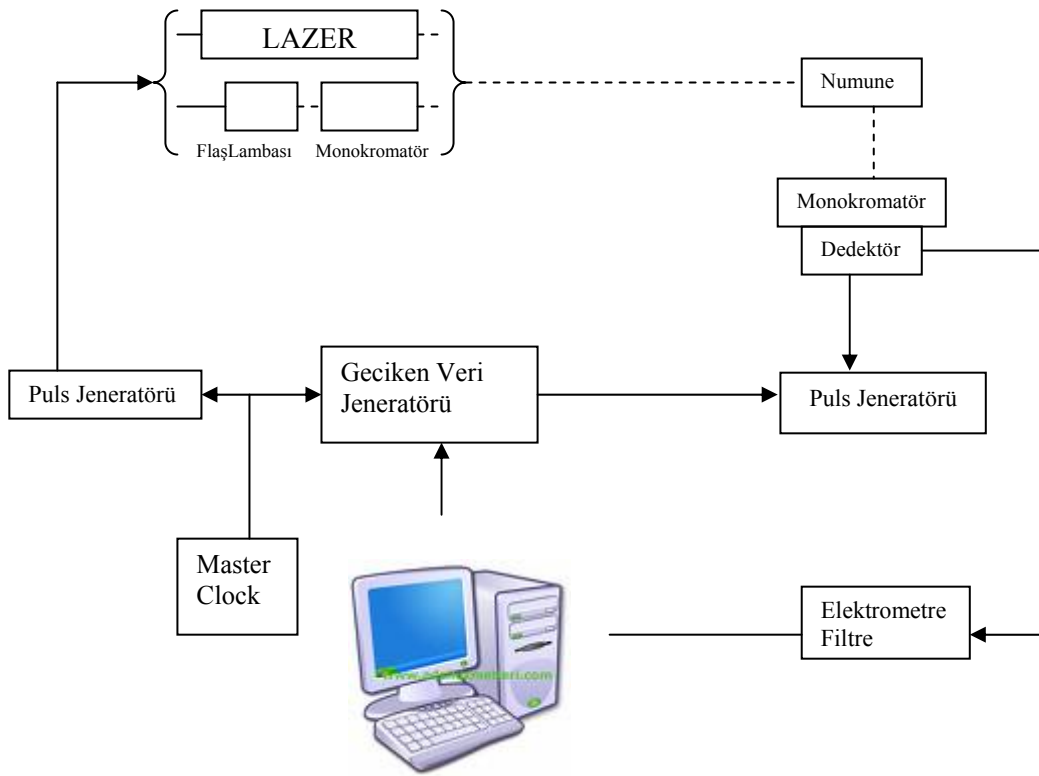
Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri ( $\tau_f$ ), azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan puls tekniğine sahip Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür. Bu sistemde puls genişliği yaklaşık 800 ps olup, puls oranı saniyede 20'ye kadardır. Ayrıca bu sistemde uyarıcı ışık kaynağı olan azot lazer dye lazerle kombine edilmiş olup, uyarıcı ışığın dalga boyu ayarlanabilmektedir.

Stroboskopik dedektörün kullanıldığı bu tekniğin çalışma prensibi; ilk olarak numune lazerden gelen puls ile uyarılır. Puls şeklindeki elektromanyetik radyasyon numuneye gönderilir. Gönderilen pulslar puls jeneratörü tarafından üretilir. Bu sistemde bilgisayar kontrollü dedektörler, pulsun numune ile etkileşmesinden sonra geçen süreyi ölçer. Lazerin eşzamanlılığı çok önemli olup bu işlem ana saat (master clock) veya zamanlayıcı tarafından kontrol edilir. Bu sistemde dedektörlerin verileri kaydetmesi hareketli bir pencere yardımıyla olup zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

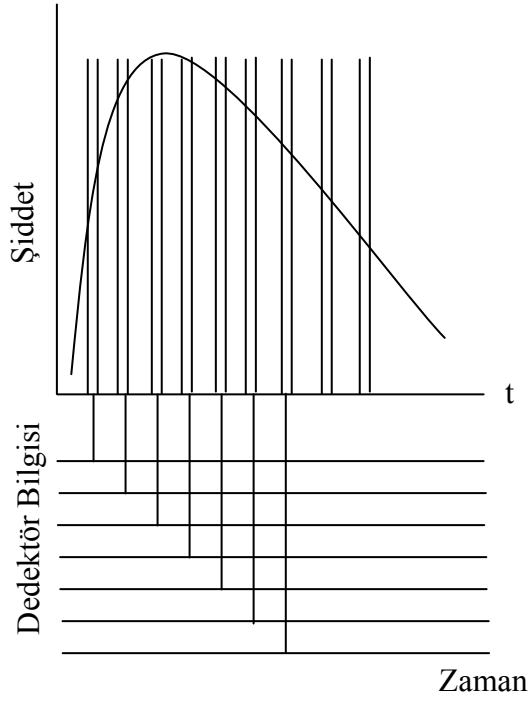
Bu çalışmada en önemli basamağı oluşturan floresans ömürlerinin bu yöntemle direkt ve doğru bir şekilde belirlenmesi mümkün olmuştur. Puls tekniğinin en önemli

avantajlarından biri, pahalı olmayan, yüksek enerjili pulslar sağlayan ve mükemmel uyarılma dalga boyunu kapsayan dye lazerlerini pompalayabilen düşük frekanslı lazerlerle (azot lazer) kullanılabilmesidir (Lakowicz 1986).

Puls tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.4’de, dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi ise Şekil 3.5’de verilmiştir.

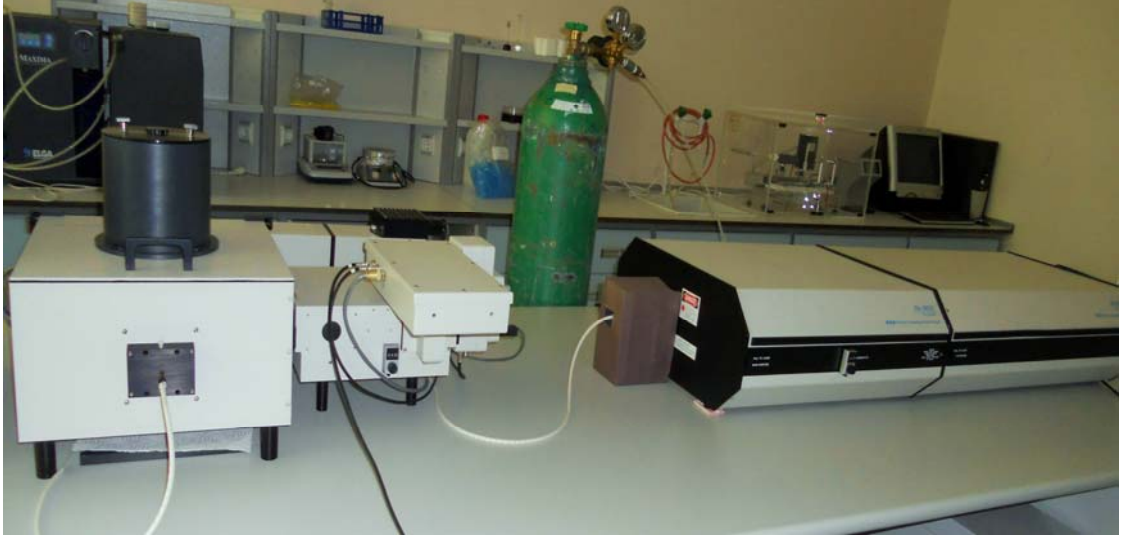


Şekil 3.4. Puls tekniğinin şematik gösterimi



**Şekil 3.5.** Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi.

Floresans ömür ölçümlerinin yapıldığı PTI Time Master Laser sisteminin resmi aşağıda verilmiştir.





### 3.8. Işımasız Proseslerin İncelenmesi

Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorplanması sonucu çeşitli fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler görülebilir. Fotofiziksel prosesler, bu uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm, sistemler arası geçiş veya temel hal ile uyarılmış hal arasındaki transferleri inceler. Fotofiziksel prosesler ışıklı ve ışımsız olarak iki grup altında incelenir. Işımsız geçişlerin belirlenmesi için ilgilenilen bileşiklerin çözücü sistemi içerisinde ışıklı transfer hız sabitleri ( $k_r$ ) ve ışımsız transfer hız sabitlerinin ( $k_{nr}$ ) hesaplanması gerekir. Bunun için bileşiğin çözücü sistemleri içerisinde floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlenir. Bu değerlerden aşağıda verilen denklemler yardımıyla ışıklı ve ışımsız transfer hız sabitleri hesaplanabilir.

$$k_{nr} = 1/\tau_f - k_r \quad 3.3$$

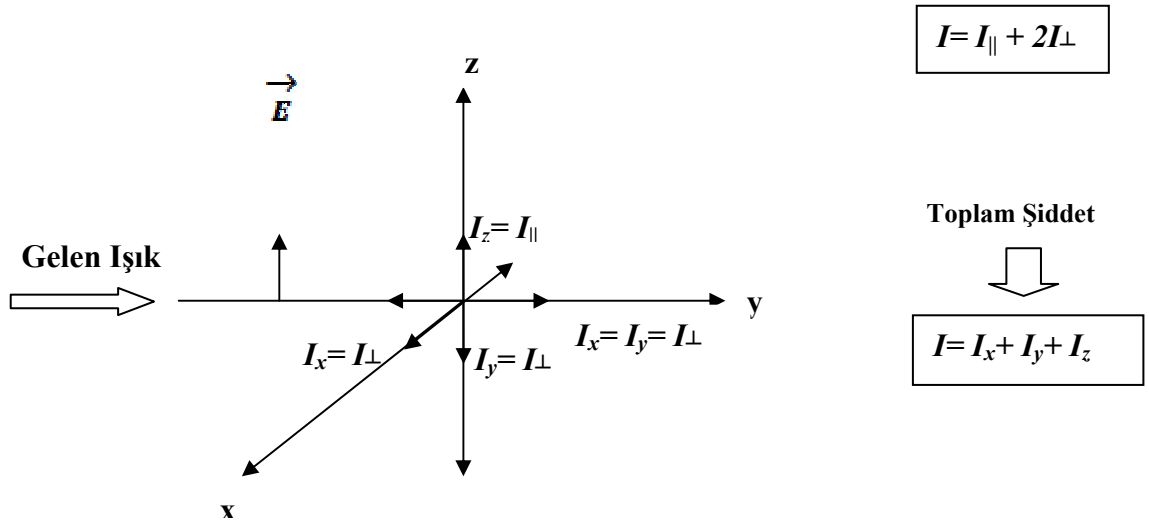
$$k_r = \phi_f / \tau_f \quad 3.4$$

### 3.9. Floresans Anizotropi

Floresans kendi aralarında herhangi bir faz ilişkisi olmayan Ox, Oy ve Oz ile tanımlanan üç dik ekseninde polarize olmuş ışığın bir sonucudur.  $I_x$ ,  $I_y$  ve  $I_z$  her bir eksenindeki floresans şiddet olmak üzere toplam floresans şiddeti  $I = I_x + I_y + I_z$  şeklinde tanımlanır. Bir probun anizotropisi ( $r$ ), polarize türün toplam şiddete oranı şeklinde tanımlanır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$r = \frac{(I_z - I_y)}{(I_x + I_y + I_z)} \quad 3.5$$

Örnek üzerine gönderilen ışığın polarizasyonuna göre floresans şiddetlerinin yorumu Şekil 3.6'da verilmiştir.

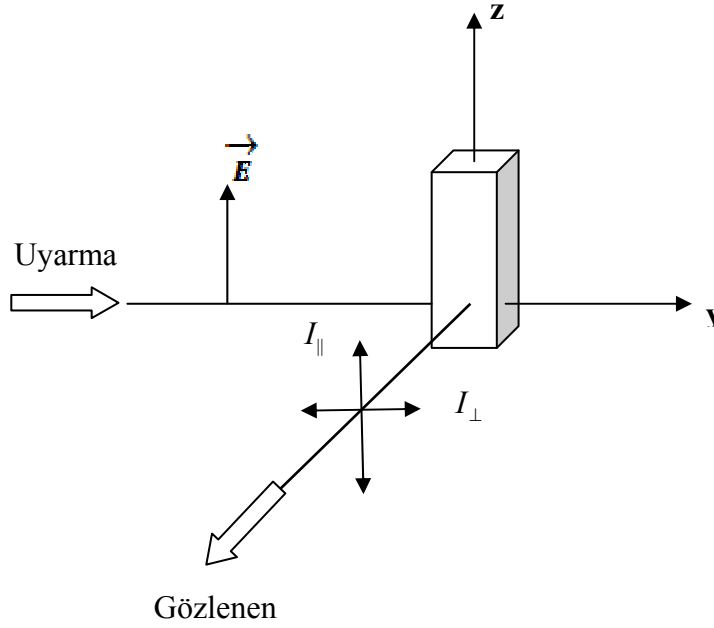


**Şekil 3.6.** Gelen ışığın z ekseninde polarize olması

Gelen ışın düzleme dik polarize ise, dik eksen olan  $O_z$ , floresans şiddeti için simetri eksen olacaktır. Bu nedenle  $I_x = I_y$  olacaktır. Yani bu eksenlerin yönünde gözlenecek olan floresans polarize olmamış demektir. Dik eksen olan  $z$ 'den gelen floresans şiddet  $I_z$ , uyarma ışınıyla paralel olduğundan  $I_{\parallel}$  şeklinde gösterilebilir. Aynı yaklaşımla  $I_x = I_y = I_{\perp}$  şeklinde yazılabilir. Floresans anizotropi deneysel olarak a) Durgun hal emisyon anizotropisi ve b) Zamana bağımlı emisyon anizotropisi olmak üzere iki farklı şekilde belirlenir. Emisyon anizotropisi ( $r$ ) dikey polarize uyarma ışığı kullanılarak yatay düzlemde dik açılarda emisyon frekansının gözlenmesine dayalı olarak

$$r = \frac{(I_{\parallel} - I_{\perp})}{(I_{\parallel} + 2I_{\perp})} \quad 3.6$$

denklemlerle tanımlanmaktadır. Burada  $I_{\parallel}$  ve  $I_{\perp}$  sırasıyla gelen ışığın polarizasyon yönüne göre paralel ve dik polarize olmuş komponentleri temsil etmektedir.  $r$  polarizerlerle donatılmış bir spektrofotometreyle belirlenebilir. Şekil 3.7'de durgun hal emisyon anizotropisinin belirlenmesinde ihtiyaç duyulan dört farklı emisyon şiddetinin nasıl ölçüleceği gösterilmiştir.



**Şekil 3.7.** Polarize ışığın numune ile etkileşimi

Uyarılma monokromatörü ışığı kısmi olarak polarize eder. Bunun sonucunda gelen ışık dik (V) ve yatay (H) olarak farklı şiddetlerde yönelir. Emisyon monokromatörü de V ve H olarak polarize ışığı farklı şiddetlerde geçirecektir. Bu nedenle ölçülen şiddet  $I_{||}$  yerine  $I_{VV}$  ve  $I_{\perp}$  yerine de  $I_{VH}$  ifadelerinin kullanılması daha doğru olacaktır. Burada  $I_{VV}$  düzleme dik polarize uyarılma sonucu yine düzleme dik polarize emisyonun şiddetini temsil etmektedir. Aynı şekilde  $I_{VH}$  düzleme dik polarize uyarılma sonucu yatay polarize emisyonunun şiddetini simgeler. Anizotropi ölçümlerinde cihaz hassasiyeti yüksek olmalıdır. Anizotropi veya polarizasyon çalışmalarında dedektör sistemlerinin de farklı polarize emisyon şiddetlerine farklı cevap vermesinden dolayı bir düzeltme faktörü olan G'nin dikkate alınması gerekir. Yatay polarize uyarılma ışığı kullanılarak, dik komponent ( $I_{HV}$ ) ve yatay komponent ( $I_{HH}$ ) floresans şiddetleri, Curie simetri prensibine göre monokromatöre ulaşmadan önce birbirinin aynı olsa da aslında emisyon monokromatöründen çıkan  $I_{HV}$  ve  $I_{HH}$  komponentleri birbirinden farklıdır. Monokromatörlerin farklı polarizasyondaki şiddetlere farklı hassasiyette olması bunun başlıca nedenidir. Bu nedenle bir G faktörü bu durumu düzeltmek için kullanılmaktadır.

G harfi monokromatörde dalga boyu ayırıcı görevi üstlenen “grating”den gelmektedir. Aslında polarizasyon üzerine etkinin çoğunluğu monokromatörde bulunan “grating”in polarizasyona olan bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında dedektörün ve optik parçaların polarizasyona etkisi çok azdır. G faktörü

$$G = I_{HV} / I_{HH} \quad 3.7$$

şeklinde tanımlanmış olup 1'e eşit olur veya farklı değerlere sahip olabilir. Bu faktör  $I_{\parallel} / I_{\perp}$  oranını düzeltmek için kullanılır. Çünkü bu oran dik ve yatay polarize ışığın dedeksiyon sistemi için hassaslığı belirtmektedir. Düzeltme faktörü de dikkate alınarak anizotropi ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad 3.8$$

Deneysel olarak dört farklı oryantasyona göre belirlenmiş floresans spektrumlarında belli bir dalga boyunda floresans şiddetleri okunarak değerleri denklem 3.8'de yerine yazılarak r hesaplanır.

Anizotropi ölçümleri bir fotonun absorpsiyonu ve peşine emisyonunun gerçekleştiği zaman diliminde, floroforun ortalama açısız yer değiştirmesi hakkında bilgi sağlar. Bu açısız yer değiştirme, uyarılmış hal ömrü esnasında rotasyonel difüzyonun boyutuna ve hızına bağlıdır. Difüzyon hareketleri çözücünün viskozitesine, floroforun şekil ve boyutuna bağlıdır. Örneğin, bir florofor bir çözücü içerisinde çözüldüğünde, bu floroforun dönmesel hızı, çözücü tarafından uygulanan viskoz sürüklenme durumundan etkilenecektir. Sonuç olarak çözücü viskozitesinin değişmesi floresans anizotropinin de değişmesine neden olacaktır.

Floresans anizotropinin rotasyonel difüzyona olan bağımlılığı, bu tekniğin biyokimyasal araştırmalarda uygulama alanı bulmasına neden olmuştur. Örneğin, floresans anizotropi

ölçümleri protein denaturasyonunun miktarını belirlemede, protein- ligand birleşmesi reaksiyonlarını ve proteinlerin rotasyonel hızlarını belirlemede kullanılır. Ek olarak, hücre zarına bağlanmış bir floroforun anizotropisi, membranın iç viskozitesini tahmin etmemizde ve faz geçişlerine hücre membranının bileşenlerinin etkilerini anlamamıza yardımcı olur.

Floresans olayının gözlenebilmesi için floresans özelliğe sahip moleküller olan floroforların uyarılmış halde olmaları zorunludur. Bir floroforun elektrik dipolü yani dipol momenti mutlak olarak z ekseninde yönelmiş olması gerekir ki bu eksen polarize olmuş ışığı absorplayabilsin. Absorpsiyon olayının ihtimaliyeti  $\cos^2\theta$  ile orantılı olup burada  $\theta$  açısı, absorpsiyon dipolünün z eksenine yaptığı açının değeridir. Bu yüzden polarize ışıkla örnek uyarılmaya maruz kaldığında belli miktardaki floroforlar z eksenine simetrik bir dağılım gösterirler. Absorpsiyon ve emisyon dipollerinin kolinear olduğu durumda anizotropi maksimum değer alır ki bu değer 0,4'dür. Bu durumda depolarizasyona sebep olacak bir rotasyon söz konusu değildir.

Seyreltik camımsı ya da çok viskoz bir çözeltide gözlenen anizotropi limit anizotropidir ve fotoseçicilikten kaynaklanan anizotropi kaybı ile dipollerin açısal yer değiştirmesinden kaynaklanan anizotropi kaybının çarpımıyla tanımlanır. Öyleyse

$$r_0 = \frac{2}{5} \left[ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right]$$

3.9

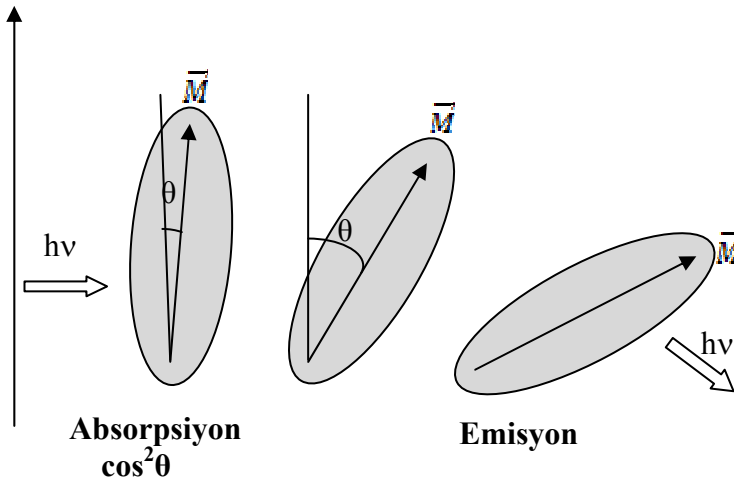
$r_0$  terimi rotasyonel difüzyonun veya enerji transferinin olmadığı şartlarda gözlenen anizotropi ifadesini temsil etmektedir. Absorpsiyon ve emisyon dipollerinin açısal yer değiştirmesi  $\alpha$  ile gösterilir.  $\alpha=0$  olduğu zaman  $0^\circ$ 'lik bir açı söz konusu olur,  $r=0,4$  değerini alır.  $r=0$  olabilmesi için  $\alpha=54,7^\circ$  olması gerekir. Eğer  $\alpha$  bu değer üzerine çıkarsa anizotropinin değeri negatif olur. Maksimum negatif değer (-0,20)  $\alpha=90^\circ$  olduğunda görülür.  $r_0$  limit anizotropi değeri ksanten ailesine ait bir molekül olan PyY için  $0,373\pm 0,002$ 'dir (Lennart B-A. Johansson 1990).

### 3.10. Rotasyonel Difüzyon ve Mikroviskozite

PyY bileşiğinin çalışılacak misel sistemlerle nasıl etkileştiği ve serbestlik derecesinin ölçümüne dayanan rotasyonel durulma zamanı ve mikroviskozite, Perrin eşitliği esas alınarak belirlenebilir. Bu eşitlik;

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \frac{\tau_f}{\tau_{rot}} \quad 3.10$$

şeklinindedir. Denklemden  $r$  anizotropi,  $r_0$  limit anizotropi olup, difüzyon prosesinin olmadığı andaki anizotropi değerini temsil eder.  $\tau_f$  floresans ömür,  $\tau_{rot}$  ise rotasyonel difüzyon zamanını ifade etmektedir. Eğer uyarılan moleküller uyarılma ömrü esnasında rotasyona maruz kalırsa, floresans emisyonu kısmen veya tamamen polarizasyon kaybına uğrayabilir. Bu durum Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Rotasyonel hareketler

Emisyon yapan moleküllerin yönlendirmeleri, rotasyonel Brownian hareketlerine bağlı zamanın bir fonksiyonu olarak etkilenmektedir. Floresans depolarizasyonun boyutuna bağlı olarak moleküler hareketler hakkında bilgi elde edilebilir. Bu moleküler

hareketler, moleküllerin boyut ve yapısına, molekülün bulunduğu ortamın akışkanlığına bağlıdır.

Rotasyonel hareketlerin zaman skalası uyarılma ömrü ( $\tau$ ) ile aynı mertebeden olmak şartıyla kantitatif bilgiler de elde edilebilir. Gerçekte rotasyonel hareketler  $\tau$ 'ya göre yavaş ( $r \approx r_0$ ) veya hızlı ( $r \approx 0$ ) ise, emisyon anizotropi ölçümlerinden moleküler hareketler hakkında bir bilgi elde edilemez. Çünkü bu moleküler hareketler bizim deneysel zaman skalamızın dışında kaldığından belirlenemez. Bu nedenle serbest rotasyon ve sınırlı rotasyon arasında bir ayırım yapmak gerekir. Serbest rotasyon durumunda, bir kısmi puls uyarılmasından sonra floresans anizotropi  $r_0$  değerinden 0 değerine doğru bir azalma gösterir. Çünkü moleküllerin rotasyonel hareketleri uzun zaman skalasında rastgele bir yönlenime meylederler. Sınırlı rotasyon durumunda ise moleküller uzun zaman skalasında rastgele yönlenime meyledemezler ve emisyon anizotropisi sıfıra doğru bir azalma göstermez fakat durgun hal emisyon anizotropi değerine ( $r$ ) yaklaşır. Rotasyonel durulma zamanı Debye-Stokes-Einstein (DSE) eşitliği olarak bilinen denklemlerle hesaplanabilir.

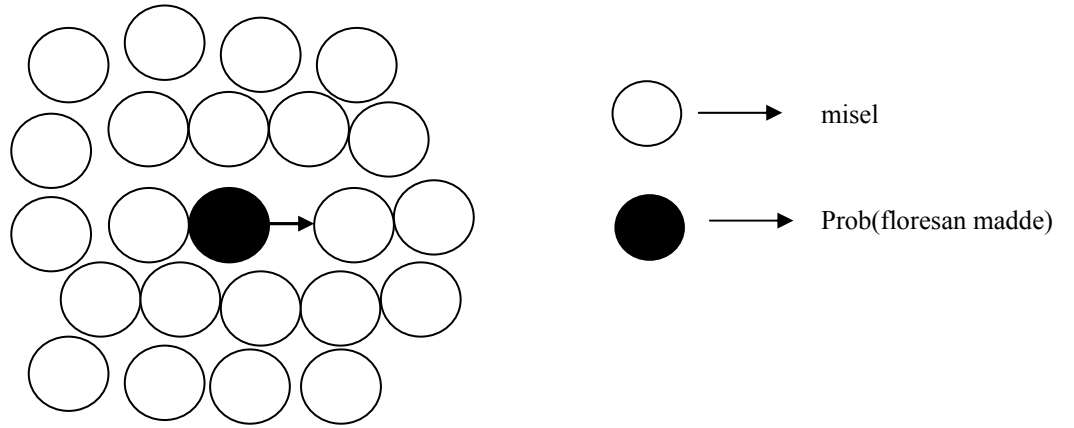
$$\tau_{\text{rot}} = \frac{\eta V_{\text{hyd}}}{kT} \quad 3.11$$

Denklemlerde  $\eta$ , çözeltinin viskozitesi;  $V_{\text{hyd}}$  hidrodinamik hacim,  $k$ ; Boltzmann sabiti ve  $T$  ise sıcaklığı ifade etmektedir. Bu denklemler mikroviskozitenin hesaplanması için Perrin eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \frac{kT\tau_f}{\eta_{\text{mik}}V_{\text{hyd}}} \quad 3.12$$

şeklinde olacaktır. Her bir miselin hidrodinamik hacmi  $4\pi r_m^3/3$ 'e eşit alınır ki  $r_m$  misel yarıçapıdır.

Mikroviskozite bir probun lokal çevresinin viskozitesinin ne olduğu hakkında fikir veren bir niceliktir. Bu yönüyle bulk viskozitesinden farklı anlam taşır. Çoğunlukla bir probun misel gibi sistemlerle etkileştiğinde, etkileşmenin gerçekleştiği kısmın viskozitesini tanımlar. Bu durum şekil 3.9’da gösterilmiştir.



**Şekil 3.9.** Mikroviskozite

Bu denklemlerden hesaplanacak olan floresans anizotropi, rotasyonel difüzyon zamanı ve mikroviskozite değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak probun misel ile nasıl etkileştiği, nasıl bağlandığı ve hangi miselin daha iyi sonuçlar verdiğinin belirlenmesini sağlayacaktır.



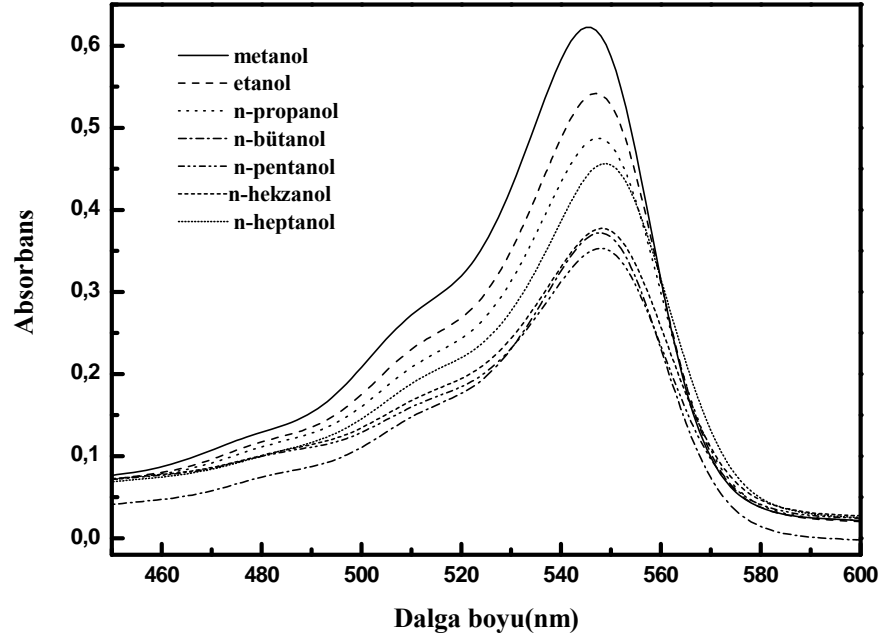
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada PyY'nin temel fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak oda sıcaklığında PyY'nin değişik konsantrasyonlarında saf su, metanol-n-heptanol alkol serisi, SDS, CTAB ve TX-100 surfaktantlarını içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Alkol sisteminde ve her bir misel sistemde uygun PyY konsantrasyonu belirlenmiştir. Surfaktantlardan misel çözeltilerinin hazırlanmasında Çizelge 4. 1'de verilen kritik misel oluşum değerleri dikkate alınmıştır (Onganer 1993).

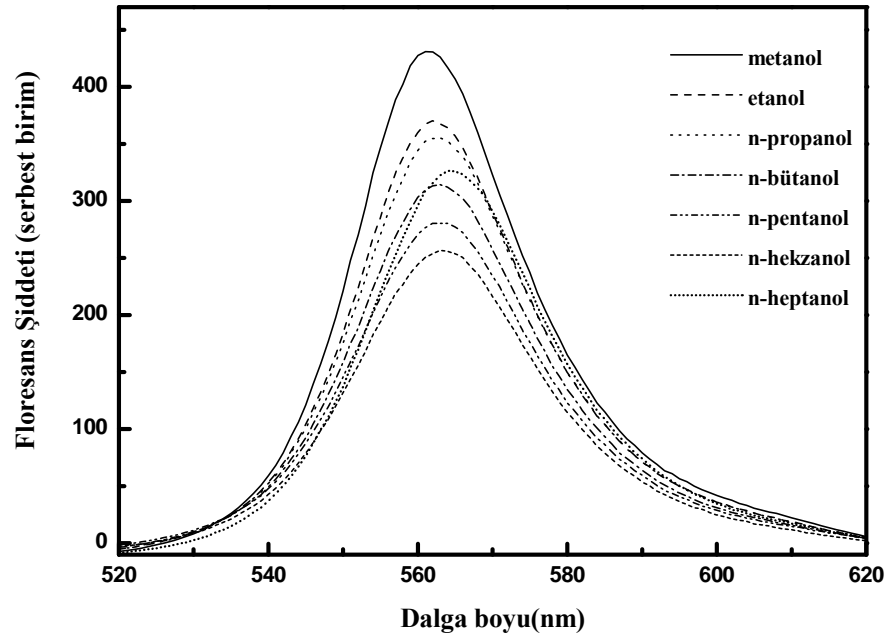
**Çizelge 4.1.** Çalışmada kullanılacak miseller için kritik misel konsantrasyonları

	CMC(mM)
CTAB	0,96
SDS	8,10
TX-100	0,35

Yapılan farklı konsantrasyon çalışmaları sonucunda PyY için uygun konsantrasyon değeri n-alkol serisi için  $1,0 \times 10^{-5}$  M olarak belirlenmiş ve çalışmalara bu konsantrasyonda devam edilmiştir. PyY bileşiğinin n-alkol serisi içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4. 1 ve Şekil 4. 2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.2. n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin floresans spektrumları

$n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri durumunda, azot atomu gibi bir hetero atom üzerindeki elektron yoğunluğu uyarılma sonucunda bir azalma gösterir. Bunun sonucunda da, hetero atomun hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti azalır. Uyarılma sonucunda absorpsiyon spektrumu üzerindeki etki dipol momentte gözlenen bir azalmayla sonuçlanan etkiyle benzer olup absorpsiyon spektrumunda bir maviye kayma beklenir. Hidrojen bağı oluşumu güçlendikçe maviye kaymada artış gözlenir.

Floroforların emisyonları genellikle absorpsiyona göre daha uzun dalga boylu bölgede gerçekleşir. Florofor singlet uyarılmış hale yani  $S_1$ 'in titreşimsel enerji seviyelerinden birine uyarılır. Enerji kaybı ışık absorpsiyonunun hemen ardından gerçekleşen dinamik prosesler esnasında gerçekleşir. Titreşim enerjisinin aşırısı çözücüde kolayca kaybedilir. Çözücü etkisi ile emisyon, polar çözücü molekülleri tarafından uyarılmış halin dengelenmesi için, daha düşük enerjili bölgeye kayar. Çözücü polaritesi arttığında çözücü etkisi de artar, buna bağlı olarak da emisyon düşük enerjili yani uzun dalga boylu bölgede gerçekleşir.

Bunlara ilaveten bir  $n \rightarrow \pi^*$  singlet halinden gerçekleşen floresans emisyonu, çözücünün hidrojen bağı yapma kabiliyeti dikkate alındığında absorpsiyona göre daha az hassaslık gösterir.  $n$ -alkollerde PyY molekülünün  $n \rightarrow \pi^*$  eksetasyonu, yapısında bulunan azot atomundan dolayı, hidrojen bağının kırılmasına neden olur. Floresans spektrumu çözücünün hidrojen bağı oluşturma kabiliyetinden çok az etkilenir. Çünkü emisyon hidrojen bağının olmadığı  $n \rightarrow \pi^*$  halinden gerçekleşecektir.

Spektrumlar incelendiğinde çözücü polaritesinin azalmasıyla hem absorpsiyon hem de floresans spektrumlarında şiddetin azaldığı ve batokromik kaymanın olduğu yani düşük enerjili bölgeye kaymanın sözkonusu olduğu görülmektedir.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilen absorpsiyon ve floresans spektrumlarından faydalanarak her bir çözelti ortamında PyY bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon dalgaboyu maksimumları belirlenmiş ve bu spektral değerlerden Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4. 2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** PyY'nin n-alkoller içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f) (\text{cm}^{-1})$
Metanol	545	561	523
Etanol	547	562	488
n-Propanol	547	563	520
n-Bütanol	548	563	487
n-Pentanol	548	562	455
n-Hekzanol	548	563	487
n-Heptanol	549	564	484

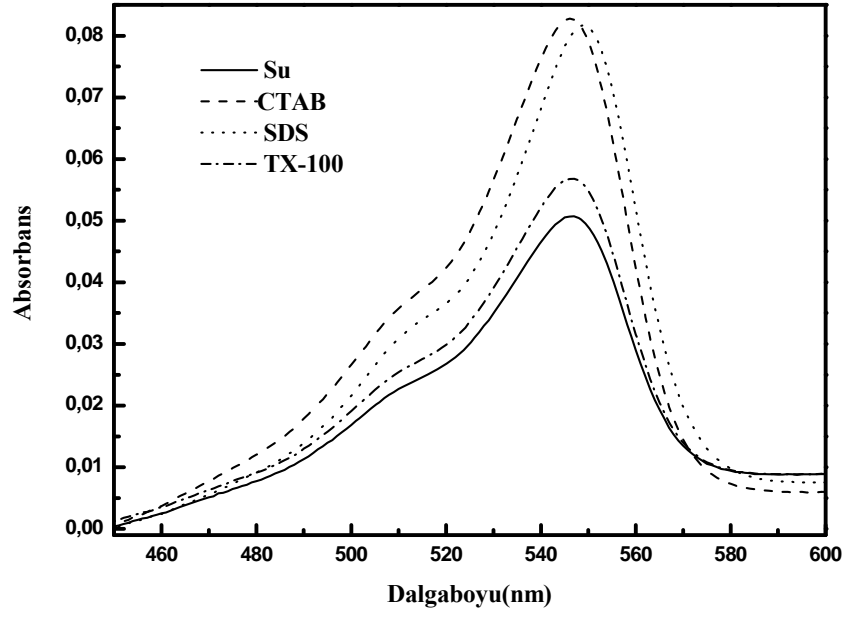
Alkoller polar protik çözücülerdir ve çözücü-çözünen etkileşimleri hidrojen bağından kaynaklanır. PyY bileşiği için polar protik çözücülerde fotofiziksel özelliklerin incelenmesi amacıyla absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmış, çözücü polaritesinin artışıyla hem absorpsiyon hem de floresans bandlarında daha yüksek enerjili bölgeye kayma gözlenmiştir. Molekülün planar ve rezonans yapısından dolayı polar çözücülerde  $S_0$  temel hal,  $S_1$  uyarılmış halden daha kararlı bir durumdur. Bu durum iki enerji seviyesi arasında enerji boşluğunun artışı ve dolayısıyla hipsokromik kayma yani yüksek enerjili (kısa dalga boylu) bölgeye kayma ile açıklanabilir. Absorpsiyon ve floresans bantlarına ait hipsokromik kaymanın az olması ise polaritesi yüksek çözücülerde  $S_1$  ve  $S_0$  hallerindeki dipol momentlerin düşük olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür (Prieto *et al.* 2004).

Emisyon yapan halin enerjisi daima Frank-Condon halin enerjisinden farklıdır. Bunun temel sebeplerinden birisi polarite etkisidir. Bu durum “solvent relaksasyonu” veya “çözücü relaksasyonu” olarak adlandırılır. Çoğu hallerde, uyarılmış haldeki aromatik bir molekülün dipol momentini ( $\mu_e$ ), temel haldeki dipol momentinden ( $\mu_g$ ) farklılık gösterir. Gerçekte, bir florofor tarafından bir fotonun absorpsiyonu çok kısa bir zaman içerisinde yaklaşık  $10^{-15}$  s’de gerçekleşir. Bu zaman diliminde florofordaki atomların çekirdekleri yerlerini korurlarken floroforun sadece elektron dağılımı değişir ve sonuçta madde anlık

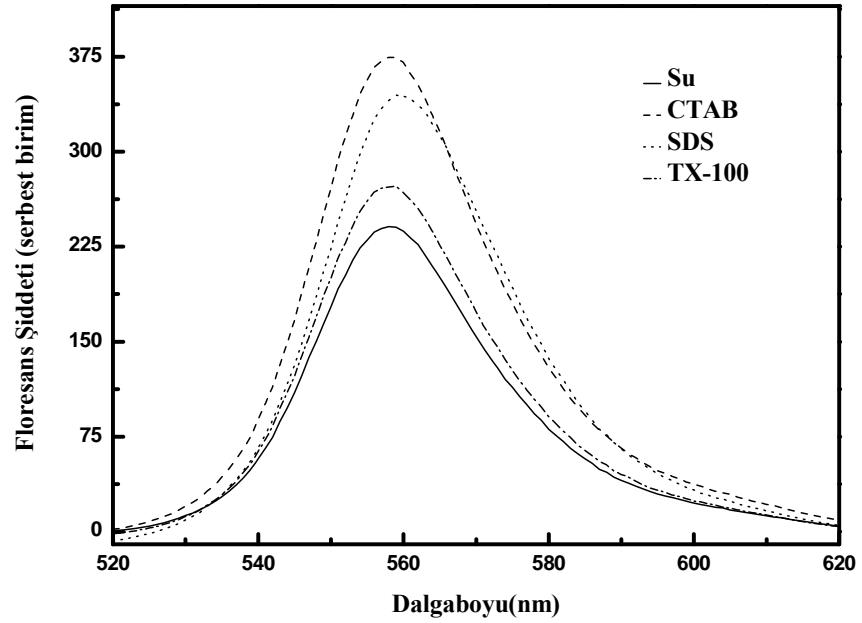
bir dipol moment değişimi gösterir. Bir çok polarite problemleri elektronik uyarılma sonucunda molekül içi yük transferine maruz kalırlar ve  $\mu_e > \mu_g$  durumu gözlenir. Bundan dolayı uyarılmanın peşine çözücü kafesinde bir relaksasyon gerçekleşir. Yani, çözücü molekülleri yeniden bir dizilişre geçerler bu da minimum serbest enerjili relakse olmuş bir hale karşılık gelir. Çözücü polaritesi arttıkça, relakse olan halin enerjisi daha da küçülecek ve emisyon spektrumunda daha fazla kırmızıya kayma gözlenecektir.

Çözücü relaksasyonu hızının çözücü viskozitesine bağlı olduğunu bilmek gereklidir. Eğer prob etrafındaki çözücü moleküllerinin yeniden yönlenmesi veya düzenlenmesi için gereken zaman probun uyarılmış hal ömründen kısa ise, floresans emisyonu esas olarak solvasyon kabuğuyla dengede olan florofor moleküllerinden kaynaklanır. Yarım anlık olan bir floresans foton emisyonu durumunda, florofor temel haldeki dipol momentine sahip olur ve yeni bir relaksasyon prosesiyle daha kararlı olan temel haldeki çözücü-çözünen sisteminin başlangıç konfigürasyonuna transfer olur. Bunun aksine, eğer ortam çözücü moleküllerinin yeniden düzenlenmesine müsaade etmeyecek kadar çok viskoz ise, bu durumda emisyon Frank-Condon haline yakın bir halden gerçekleşir ve floresans spektrumunda bir kayma gözlenmez. Çoğunlukla polar olmayan ortamlarda bu durumla karşılaşılır.

PyY için alkol serisinde gerçekleştirilen bu çalışmalar misel sistemlerde de gerçekleştirilmiştir. Yapılan konsantrasyon çalışması sonucunda misel sistemlerde çalışılacak PyY için uygun konsantrasyon  $1,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonunda hazırlanan surfaktantlarda PyY'nin absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Misel ortamlarda PyY bileşiminin davranışlarının belirlenebilmesi ve yorumlanabilmesi amacıyla PyY'nin aynı konsantrasyonda su içerisinde de absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. PyY'nin su ve misel ortamlardaki absorpsiyon ve floresans spektrumları sırasıyla Şekil 4. 3 ve Şekil 4. 4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. PyY'nin su ve misel sistemler içerisindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.4. PyY'nin su ve misel sistemler içerisindeki emisyon spektrumları

Her üç misel sistem suyla kıyaslandığında PyY'ye ait absorpsiyon ve floresans spektrumlarının bant şiddetinin suya oranla artış gösterdiği görülmektedir. Bu da misel

sistemlerdeki etkileşimin sudaki etkileşimlerden farklı olduğunu, solvatasyonun, yüzey etkileşmelerinin değiştiğini göstermektedir.

Şekil 4. 3 ve 4. 4’de verilen absorpsiyon ve floresans spektrumlarından elde edilen spektral değerler Çizelge 4. 3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** PyY’nin su ve misel sistemlerdeki absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}}) (\text{cm}^{-1})$
Su	546	558	394
CTAB	546	558	394
SDS	549	559	326
TX-100	546	559	426

Spektral kayma değerleri incelendiğinde suya göre her üç misel sistemde de kırmızıya kayma görülmektedir. SDS anyonu ile zıt yüklü olan PyY bileşiğinin etkileşimi elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır ve bu etkileşim güçlü olur. Absorpsiyon spektrumunda suya kıyasla yaklaşık 3 nm kırmızıya kayma söz konusudur, aynı zamanda kuantum verimi de artmıştır. Bu durum SDS miseli içerisine PyY kationlarının girdiğini gösterir. CTAB miselinin PyY molekülü ile aynı yüke sahip olması sebebiyle hem hidrofobik hem de elektrostatik kuvvetler etkili olacağından PyY ile surfaktant arasındaki etkileşim enerjisi azalır. Nötral TX-100 surfaktantı ile PyY arasında sadece hidrofobik çekim söz konusudur. Bundan dolayı TX-100’ün PyY ile olan etkileşimi SDS ve CTAB kadar etkili değildir. TX-100’ün PyY ile etkileşimi sonucu floresans spektrumunda sudakine kıyasla kırmızıya kayma gözlenmiştir (Vinogradov *et al.* 2001). Surfaktant kullanımına bağlı olarak probun çevresi saf suya göre misel içeren çözeltide farklı olur, yani probun çevresi değişir. CTAB ve TX-100’deki spektral değerlerinin birbirine yakınlığı prob çevresindeki mikropolaritenin birbiriyle benzer ve SDS miselindeki mikropolariteden ise tamamen farklı olduğunu gösterir (Mallick *et al.* 2004).

Elde edilen bilgiler ışığında PyY bileşiğinin alkol serisi ve misel sistemlerde fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Molekülün çözücü sistemi içerisinde floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlendikten sonra ışıklı ve ışısız transfer hız sabitleri belirlenmiştir (Valeur 2001). Bu amaçla floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ ) Parker-Rees metoduna göre belirlenirken, floresans ömürleri ( $\tau_f$ ) PTI Time Master spektroflorofotometre ile doğrudan ölçülmüştür. Daha sonra diğer fotofiziksel parametreler olan ışıklı ( $k_r$ ) ve ışısız ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri ilgili denklemler yardımıyla belirlenmiştir.

PyY'nin n-alkoller içerisindeki fotofiziksel parametreleri Çizelge 4. 4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** PyY'nin n-alkoller içerisindeki fotofiziksel parametreleri

	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^8$	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^9$
Metanol	2,23±0,04	0,23±0,02	1,07±0,01	0,35±0,09
Etanol	2,53±0,04	0,23±0,03	0,94±0,04	0,30±0,02
n-Propanol	2,67±0,07	0,24±0,03	0,91±0,03	0,28±0,05
n-Bütanol	2,80±0,03	0,26±0,02	0,90±0,04	0,26±0,02
n-Pentanol	2,92±0,07	0,25±0,03	0,85±0,04	0,25±0,03
n-Hekzanol	2,62±0,13	0,22±0,03	0,84±0,01	0,29±0,03
n-Heptanol	2,84±0,19	0,25±0,01	0,88±0,02	0,26±0,03

Floresans bileşiklerin moleküler yapısı dikkate alındığında birçoğunun aromatik olduğu dikkati çekmektedir. Aromatik bileşiklerin çoğunlukla  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  halleri, düşük enerjili olup birbirine çok yakın enerjilidir. Bir çözücünün hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti ve polaritesi arttıkça bu iki halin birbirine dönüşümü söz konusu olur. Çünkü  $n \rightarrow \pi^*$  hali yüksek enerjili hale meylederken,  $\pi \rightarrow \pi^*$  hali düşük enerjili hale meyletmektedir. Bileşiklerin yapısında bulunan  $\pi$  elektronlarının konjugasyonundaki artış absorpsiyon ve floresans spektrumlarının uzun dalga boylu bölgeye kaymasına ve floresans kuantum verimlerinin artmasına sebep olur. Çünkü  $n \rightarrow \pi^*$  halinden



gerçekleşen emisyon veriminin  $\pi \rightarrow \pi^*$  halinden oluşan oluşan emisyonundan daha düşük olduğu bilinmektedir. Floresans özelliğine sahip bileşikler arasında yer alan ve ksanten ailesine ait pyronin bileşikleri, yapılarında bulunan azot halkasından dolayı  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine sahiptir. Floresans kuantum verimleri düşük olan bu bileşiklerin floresans özellikleri bulunduğu ortama oldukça bağlıdır. Alkoller gibi protik çözücülerle etkileştiğinde hidrojen bağları, çözücü molekülleri ile pyronin bileşiklerinin yapısında yer alan azot atomları arasında oluşmaktadır. Bu nedenle sistemde  $n \rightarrow \pi^*$  ile  $\pi \rightarrow \pi^*$  halleri arasında elektronik geçişler gerçekleşir. Bu çözücülerde hidrokarbon içeren çözücülere göre floresans kuantum verimi daha yüksek olur (Valeur 2001).

n-alkol sisteminde dikkat çeken bir durum spektral kayma değerleri ve fotofiziksel parametrelerde görüleceği gibi ilk dört n-alkolden sonra değerlerin rastgele farklılaşmasıdır. n-alkollerin metanolden n-heptanole hidrokarbon zincirinin uzamasıyla alakalı olarak polaritesinin azalması H bağımlı zayıflatan bir durumdur. Belirlenen değerlerde farklılaşmanın görülmesinin bu durumla alakalı olabileceği düşünülmüştür.

PyY'nin misel sistemlerdeki fotofiziksel parametreleri Çizelge 4. 5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** PyroninY'nin misel sistemlerdeki fotofiziksel parametreleri

	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^8$	$k_{nr}$ ( $s^{-1}$ ) $\times 10^9$
Su	1,99±0,14	0,53±0,09	0,30±0,04	0,13±0,02
CTAB	1,97±0,09	0,78±0,04	0,39±0,03	0,11±0,01
SDS	2,83±0,18	0,75±0,05	0,26±0,03	0,09±0,02
TX-100	1,96±0,13	0,67±0,04	0,34±0,04	0,17±0,03

Belli bir hidrokarbon zincir uzunluğuna sahip surfaktant molekülü için yüzey polaritesi baş grubun karakterine bağlıdır. Yüzey polaritesi, anyonikten katyoniğe bundan da iyonik olmayan misellere doğru artış gösterir.

Floresan bir molekül için uyarılmış hallerde geçirilen süre uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Floresans durulma zamanı floresan molekül için son derece önemli bir özellik olup dinamik olayların gözlenme zamanını belirtir. Floresans durulma değerleri, misel sistemlerden SDS’de, sulu sisteme göre artış göstermiş, diğer iki miselde ise sudaki değere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum PyY ile zıt yüke sahip SDS miseli arasındaki etkileşimin diğer iki misel sistemden farklı olduğunu, bunun sonucu olarak da PyY’nin mikroçevresinin SDS miselinde diğer sistemlerden farklı olduğunu gösterir.

Misel sistemler için fotofiziksel parametreler dikkate alındığında SDS ile etkileşimin gerek floresans ömür, gerekse kuantum verimi değerleriyle desteklendiği görülmektedir. Işımalı ve ışımsız sabitler suya ait değerlerle kıyaslandığında pozitif yüklü CTAB ile nötral TX-100 misellerinde  $k_r$  ve  $k_{nr}$  değerlerinin suya ait değerler ile oldukça yakın oldukları, SDS için ise değerlerin suya göre daha küçük olduğu belirlenmiştir.

Floresans kuantum verimlerinin azalması, ortamda oluşması muhtemel ışımsız türlerden kaynaklanır. Elde edilen sonuçlardan görüleceği gibi kuantum verimlerinde n-alkol serisinde metanolden n-heptanole doğru bir artış gözlenirken misel sistemler suyla kıyaslandığında kuantum verimleri misel sistemler için yüksek değerler almıştır. Bu durum misel sistemlerin ışımsız geçişlere neden olabilecek oluşumları azaltarak PyY moleküllerinin rijitliğini artırması ile açıklanabilir.

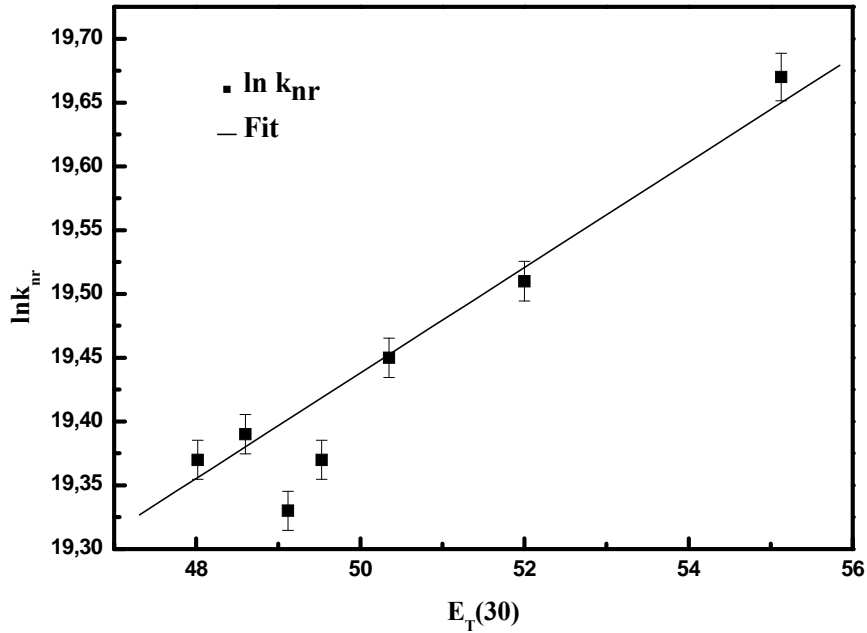
Elde edilen  $k_{nr}$  değerlerinin çözücü polaritesi ( $E_T(30)$ ) ile ilişkisi,  $\ln k_{nr}$  ile  $E_T(30)$  arasında çizilecek grafikte tartışılabilir. İncelemelerde kullanılan alkol serisi için  $E_T(30)$  değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

$E_T^N$  normalize edilmiş deneysel çözücü polarite parametresidir. Bu parametre spesifik olmayan çözücü etkilerine ek olarak spesifik karakterli etkileşimleri de göz önüne alır.  $E_T^N$  referans çözücüler su ve tetra metil silan(TMS) ile belirlenir (Reichardt 1988).

**Çizelge 4.6.** n-alkollerin çözücü polaritesi değerleri

	$E_T(30)$ kcal/mol
Metanol	55,4
Etanol	51,9
n-Propanol	50,7
n-Bütanol	49,7
n-Pentanol	49,1
n-Hekzanol	48,8
n-Heptanol	48,5

n-alkol serisi için çözücü polaritesinin( $E_T(30)$ ) radyasyonsuz hız sabitlerine( $k_{nr}$ ) karşı çizilen grafiği Şekil 4.5’de verilmiştir.

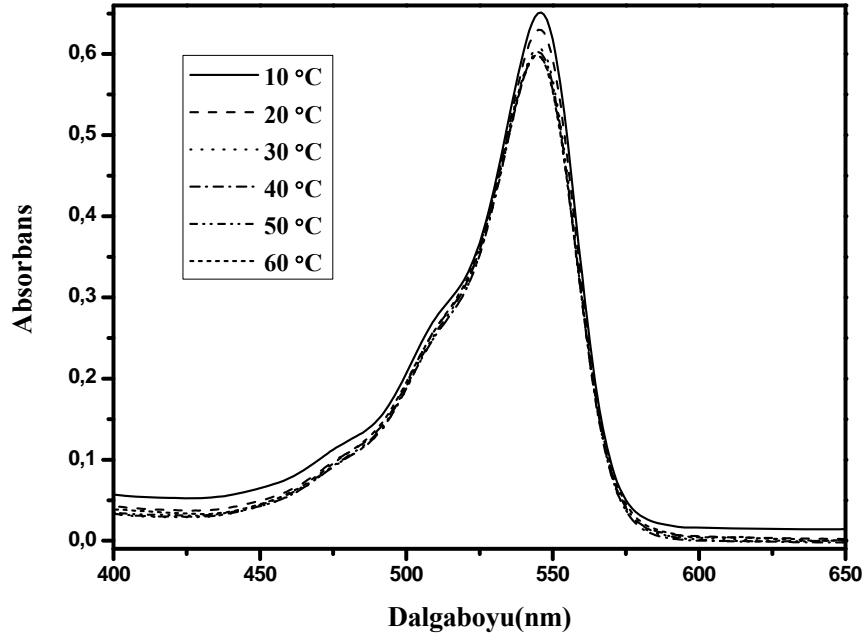
**Şekil 4.5.** n-alkoller içerisindeki PyY bileşiğinin  $\ln k_{nr}$  değerlerinin  $E_T(30)$ 'a karşı grafiği

Grafiğin protik çözücüler için lineer çıkması spesifik çözücü-çözünen etkileşimlerinin söz konusu olduğunun kanıtıdır. Lineer korelasyonun iyi olması, hidrojen bağlarından

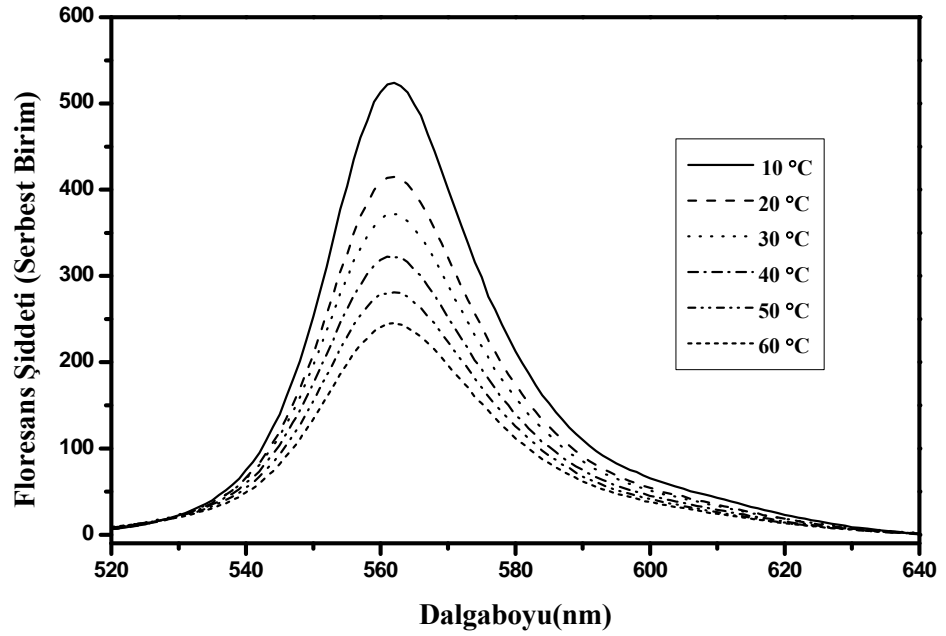
kaynaklandığı ve protik çözücülerle solvatasyona uğrayan PyY molekülünün dengeye ulaştığını ifade etmektedir (Broglia et al. 2006).

$1,0 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki PyY'nin farklı sıcaklıklarda alkol serisinde,  $1,0 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda saf su, SDS, CTAB ve TX-100 içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığı 10-60 °C'dir.

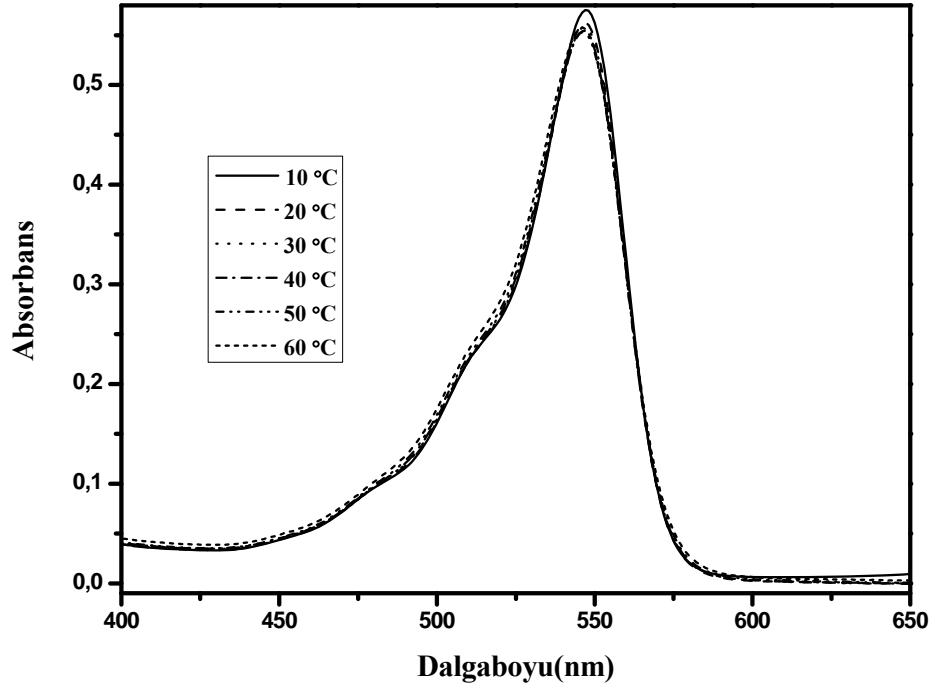
PyY'nin farklı sıcaklıklarda n-alkol serisi içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları Şekil 4.6- Şekil 4.19'da verilmiştir.



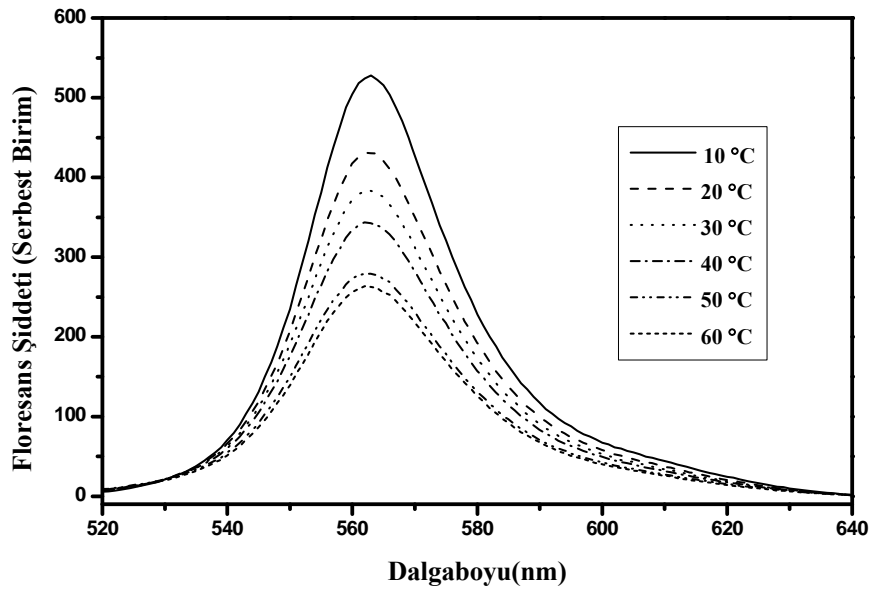
Şekil 4.6. Metanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



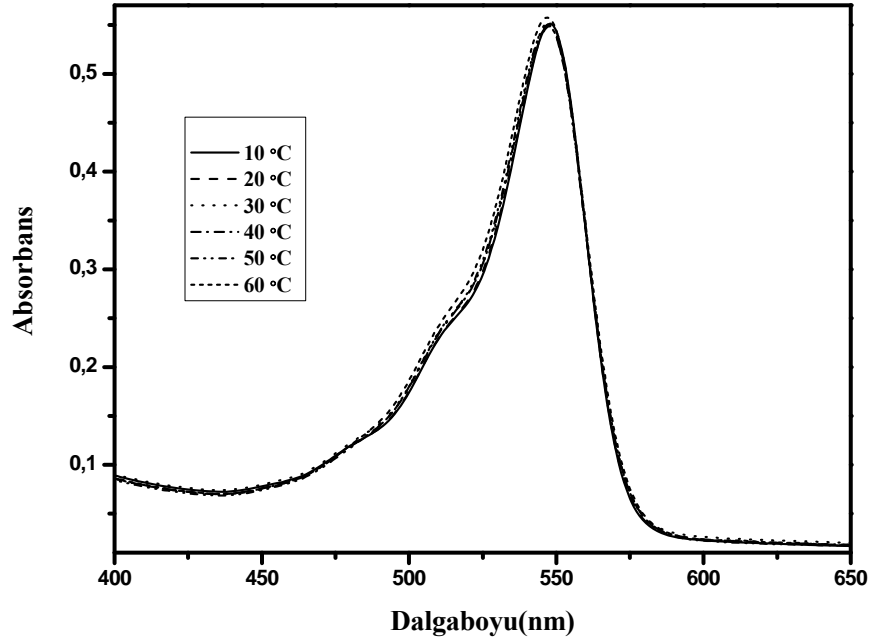
Şekil 4.7. Metanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları



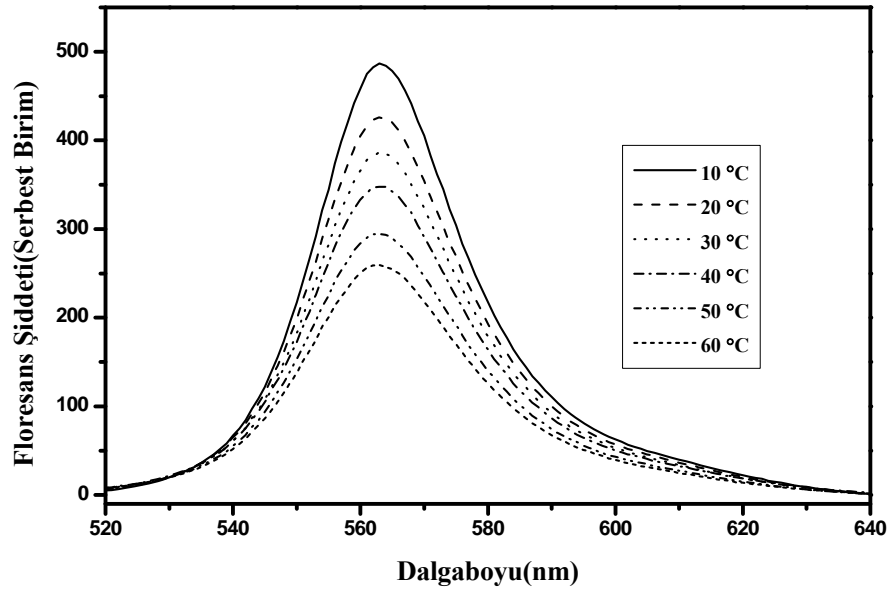
Şekil 4.8. Etanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



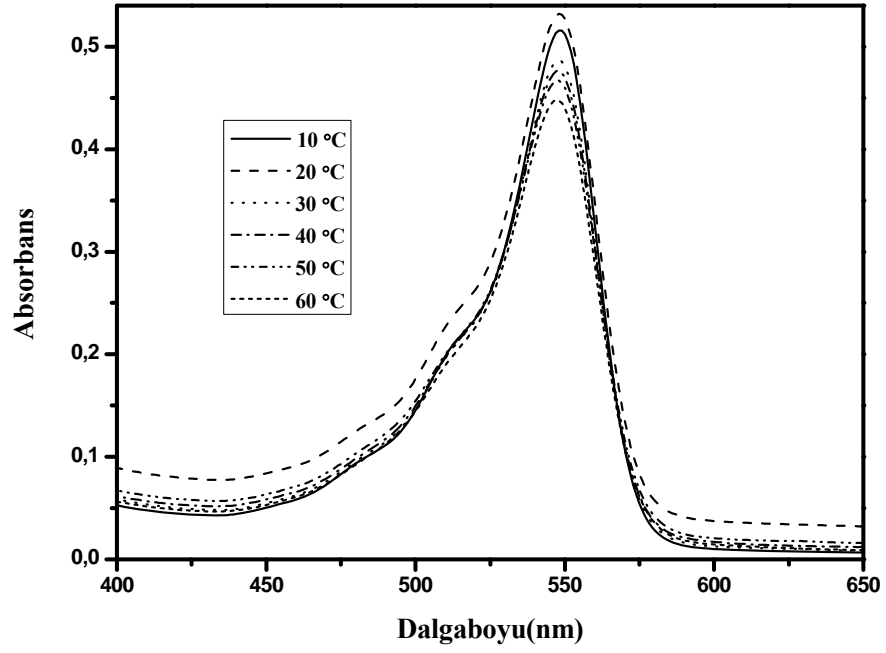
Şekil 4.9. Etanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları



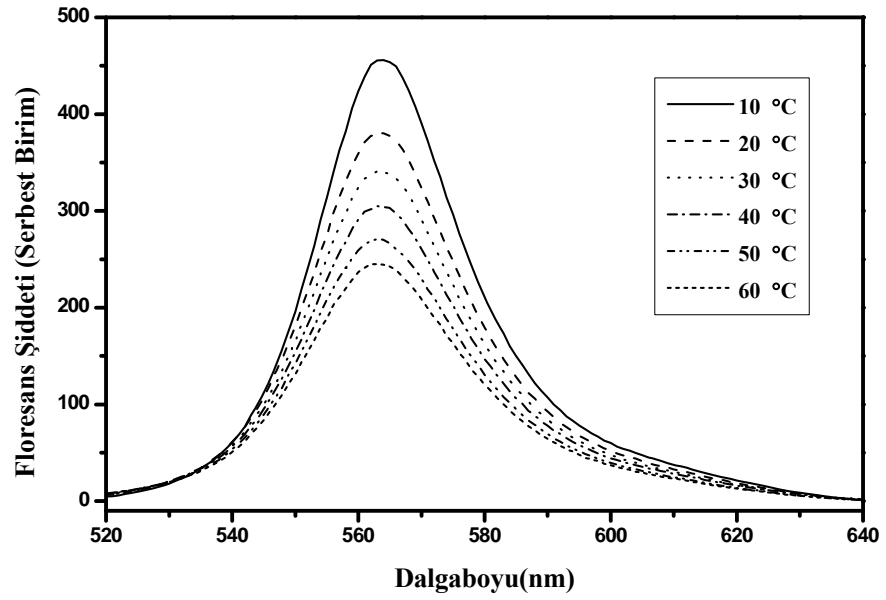
Şekil 4.10. Propanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.11. Propanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

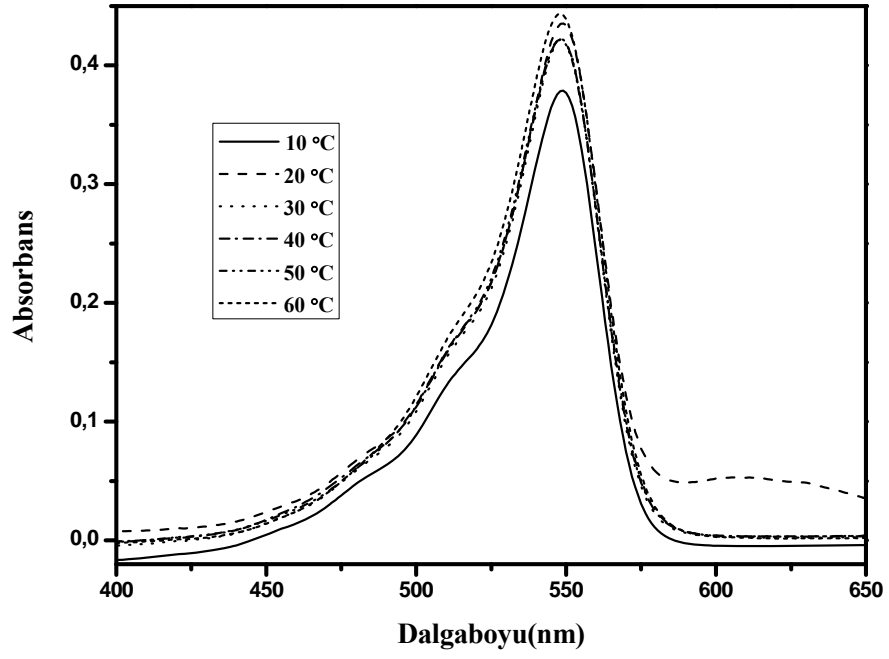


Şekil 4.12. n-Bütanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları

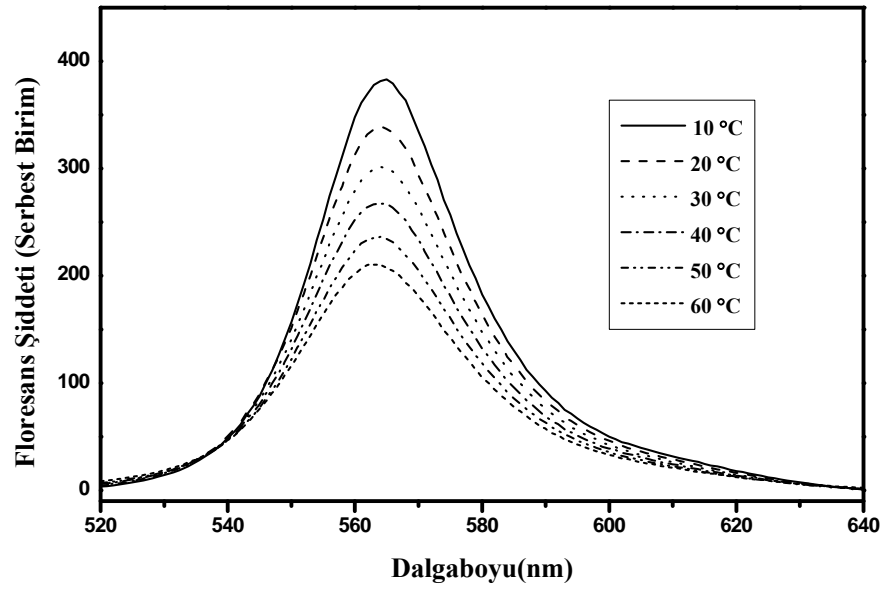


Şekil 4.13. n-Bütanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

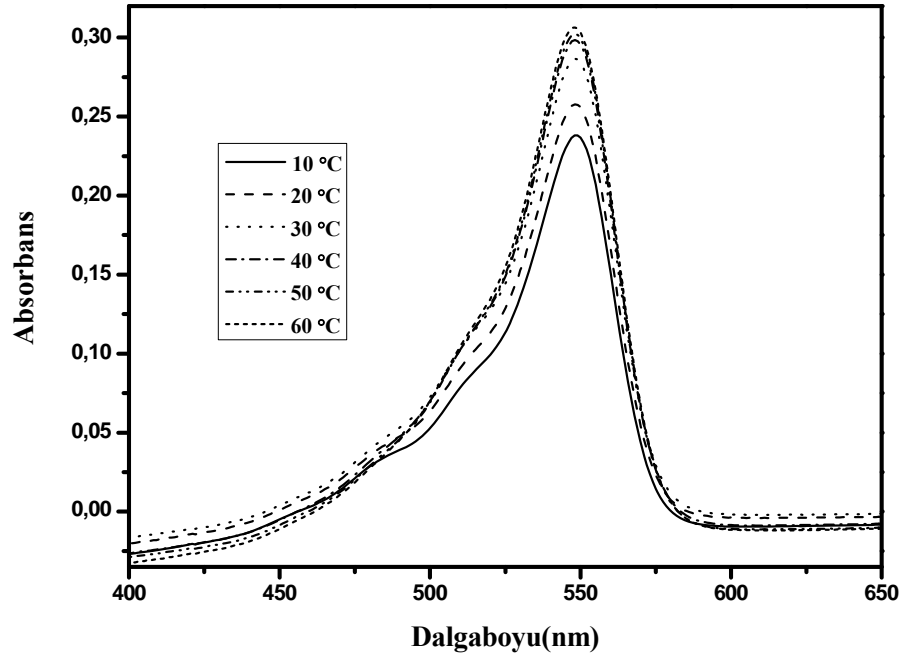




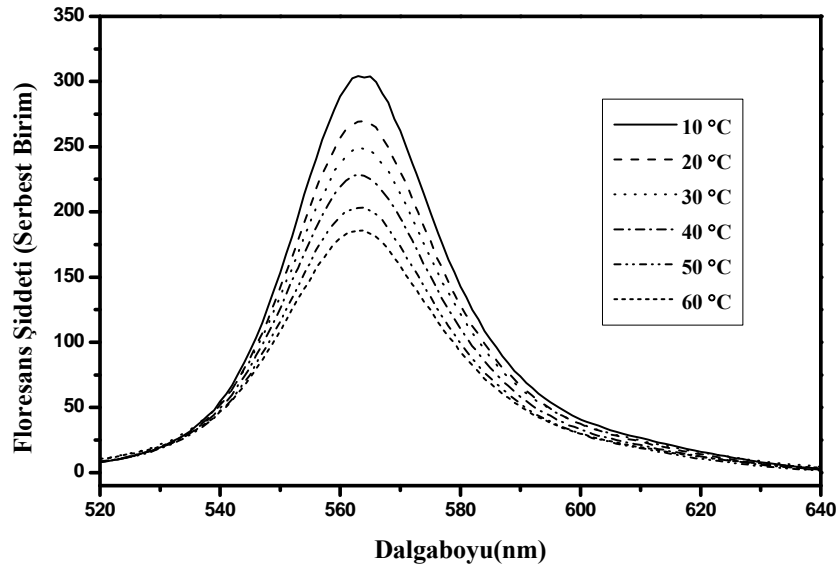
Şekil 4.14. n-Pentanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



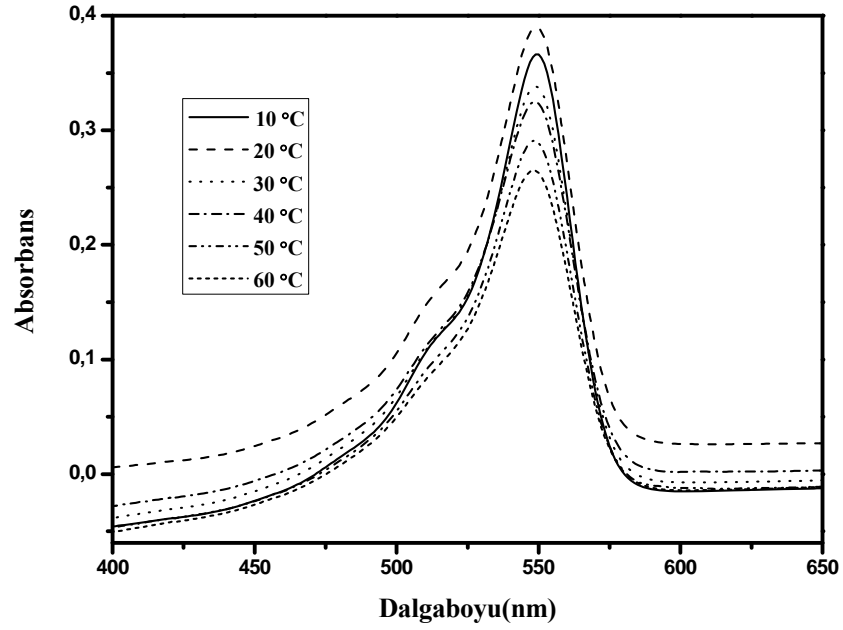
Şekil 4.15. n-Pentanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları



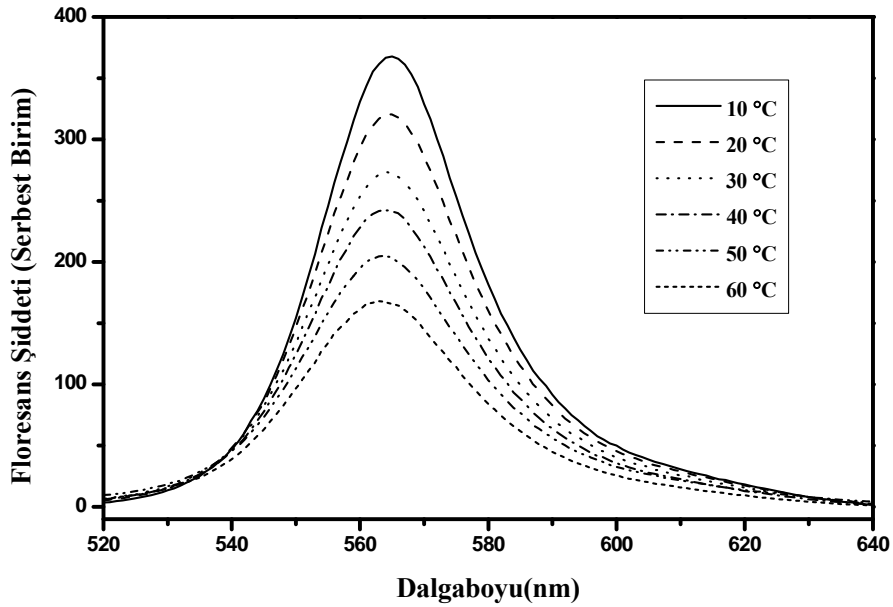
Şekil 4.18. n-Hekzanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.17. n-Hekzanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları



**Şekil 4.19.** n-Heptanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.20.** n-Heptanol içerisinde PyY'nin farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

Grafikler incelendiğinde absorpsiyon ve emisyon band şiddetlerinde sıcaklık artışıyla birlikte azalmalar görülmektedir. Band şiddetlerindeki azalma radyasyonlu geçişlerin azaldığını ifade etmektedir. Sıcaklık artışıyla ışısız geçişler baskın olur (Lakowicz

1991). Şekil 4.6- Şekil 4.19’da verilen absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından elde edilen ve ışımali geçişlerdeki azalmayı belirten bir parametre olan Stokes kayması değeri de Çizelge 4.7- Çizelge 4.13’de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** PyY’nin metanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değeri

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f) (\text{cm}^{-1})$
10	546	562	522
20	545	562	555
30	545	562	555
40	545	561	523
50	545	562	555
60	545	562	555

**Çizelge 4.8.** PyY’nin etanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değeri

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f) (\text{cm}^{-1})$
10	547	563	519
20	547	562	488
30	547	563	519
40	547	562	488
50	546	563	553
60	546	562	522

**Çizelge 4.9.** PyY'nin propanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}}) (\text{cm}^{-1})$
10	548	563	486
20	548	563	486
30	547	563	519
40	547	563	519
50	547	563	519
60	547	563	519

**Çizelge 4.10.** PyY'nin n-bütanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}}) (\text{cm}^{-1})$
10	548	564	518
20	548	563	486
30	548	563	486
40	548	563	486
50	548	563	486
60	547	563	519

**Çizelge 4.11.** PyY'nin n-pentanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık (°C)	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}}) (\text{cm}^{-1})$
10	549	565	516
20	549	564	485
30	548	564	518
40	548	564	518
50	548	564	518
60	548	563	486

**Çizelge 4.12.** PyY'nin n-hekzanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	549	563	453
20	549	564	518
30	548	563	486
40	548	564	486
50	548	564	518
60	548	564	518

**Çizelge 4.13.** PyY'nin n-heptanol içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri.

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	549	565	516
20	549	564	485
30	549	564	485
40	549	564	485
50	548	564	518
60	548	563	486

Sıcaklık artışıyla band şiddetlerindeki azalmanın yanı sıra band maksimumlarında az da olsa kaymaların olduğu görülmektedir. Band maksimumlarındaki kayma kısa dalga boylu bölgeye yani yüksek enerjili bölgeye gerçekleşmektedir. Kaymaların az olması polar protik çözücüler olan alkollerin polariteleri ile ilişkili olarak açıklanabilir.

$1,0 \times 10^{-5}$  M PyY'nin n-alkol serisi içerisinde  $10-60^{\circ}C$  sıcaklık aralığında yapılan sıcaklık çalışmasına ait fotofiziksel parametreler Çizelge 4.14- Çizelge 4.20'de verilmiştir.

**Çizelge 4.14.** PyY'nin metanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,61±0,07	0,24±0,03	0,92±0,02	0,29±0,06
20	2,11±0,04	0,20±0,02	0,95±0,01	0,38±0,09
30	1,90±0,04	0,18±0,02	0,95±0,02	0,43±0,05
40	1,46±0,01	0,16±0,03	1,10±0,03	0,57±0,04
50	1,38±0,02	0,14±0,01	1,01±0,02	0,62±0,06
60	1,05±0,03	0,12±0,01	1,14±0,04	0,83±0,08

**Çizelge 4.15.** PyY'nin etanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,65±0,05	0,26±0,02	0,98±0,03	0,28±0,01
20	2,41±0,04	0,23±0,03	0,95±0,04	0,32±0,02
30	1,84±0,06	0,21±0,05	1,14±0,02	0,43±0,01
40	1,66±0,07	0,19±0,02	1,15±0,02	0,49±0,03
50	1,50±0,03	0,16±0,02	1,06±0,02	0,56±0,05
60	1,42±0,03	0,15±0,03	1,05±0,03	0,60±0,04

**Çizelge 4.16.** PyY'nin propanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,82±0,04	0,27±0,02	0,96±0,01	0,26±0,03
20	2,59±0,07	0,24±0,03	0,93±0,03	0,29±0,05
30	2,12±0,05	0,22±0,03	1,03±0,02	0,37±0,04
40	1,87±0,04	0,20±0,04	1,06±0,01	0,43±0,04
50	1,88±0,09	0,17±0,02	0,90±0,02	0,44±0,05
60	1,55±0,03	0,15±0,02	0,96±0,03	0,55±0,03

**Çizelge 4.17.** PyY'nin n-bütanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,80±0,10	0,26±0,01	0,96±0,05	0,26±0,02
20	2,64±0,03	0,22±0,02	0,83±0,04	0,29±0,02
30	2,66±0,08	0,21±0,01	0,79±0,03	0,30±0,02
40	2,16±0,04	0,19±0,02	0,88±0,03	0,37±0,04
50	2,00±0,02	0,17±0,02	0,84±0,02	0,41±0,03
60	1,89±0,02	0,16±0,01	0,85±0,01	0,44±0,02

**Çizelge 4.18.** PyY'nin n-pentanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,80±0,12	0,27±0,03	0,96±0,08	0,26±0,02
20	2,66±0,07	0,22±0,03	0,82±0,04	0,29±0,03
30	2,29±0,09	0,20±0,02	0,87±0,07	0,35±0,04
40	2,03±0,05	0,19±0,02	0,93±0,06	0,40±0,03
50	2,14±0,06	0,17±0,02	0,79±0,05	0,40±0,04
60	1,63±0,13	0,14±0,03	0,86±0,06	0,53±0,04

**Çizelge 4.19.** PyY'nin n-hekzanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_f$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	3,11±0,07	0,31±0,04	0,99±0,04	0,22±0,03
20	2,81±0,04	0,26±0,03	0,92±0,01	0,26±0,03
30	2,51±0,04	0,23±0,01	0,91±0,01	0,31±0,02
40	2,42±0,01	0,20±0,02	0,83±0,01	0,33±0,04
50	2,19±0,08	0,18±0,02	0,82±0,02	0,37±0,02
60	1,84±0,15	0,16±0,02	0,87±0,03	0,45±0,05



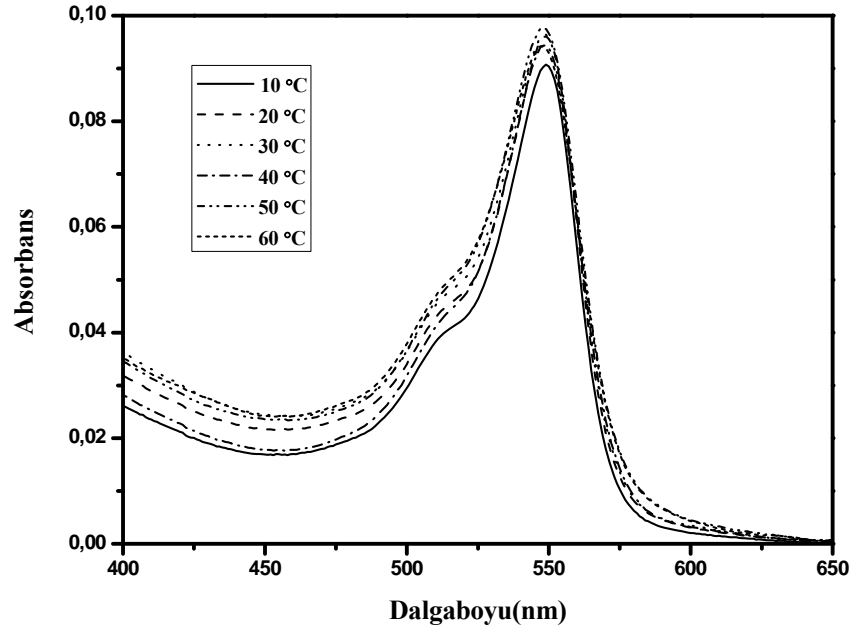
**Çizelge 4.20.** PyY'nin n-heptanol içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	3,41±0,23	0,27±0,02	0,79±0,02	0,21±0,04
20	2,88±0,19	0,24±0,01	0,83±0,02	0,26±0,03
30	2,49±0,20	0,22±0,01	0,88±0,03	0,31±0,02
40	2,37±0,09	0,20±0,02	0,84±0,01	0,34±0,03
50	2,23±0,06	0,19±0,03	0,85±0,01	0,36±0,02
60	2,11±0,05	0,17±0,02	0,80±0,03	0,39±0,03

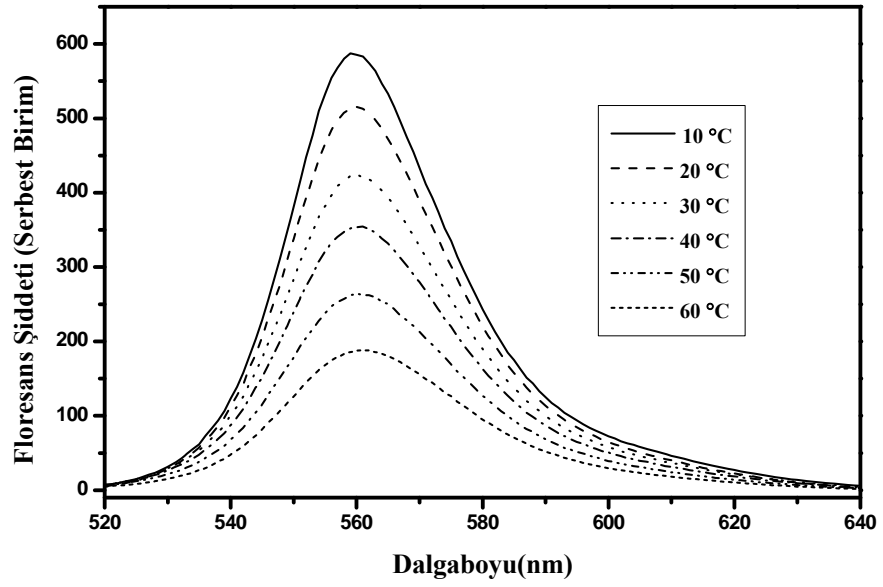
Genel olarak sıcaklık artışıyla PyY'nin ilgili sistemlerde, floresans kuantum verimi ve floresans ömürleri değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ortamdaki Brownian hareketleri artırır. Ortamın sıcaklığının artması moleküllerin, moleküler titreşimlerini ve dönme hareketlerini artıracığından, bu ortamlarda ışımaz geçişler artacaktır. Bu durum floresans özelliğe sahip türün floresans ömürlerinde ve kuantum verimlerinde de azalmaya neden olur (Valeur 2001).

Çizelgeler incelendiğinde fotofiziksel parametrelerden floresans ömür ve kuantum verimi değerlerinin n-alkol serisinde sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklık artışı radyasyonsuz geçişleri de baskın kılmıştır.

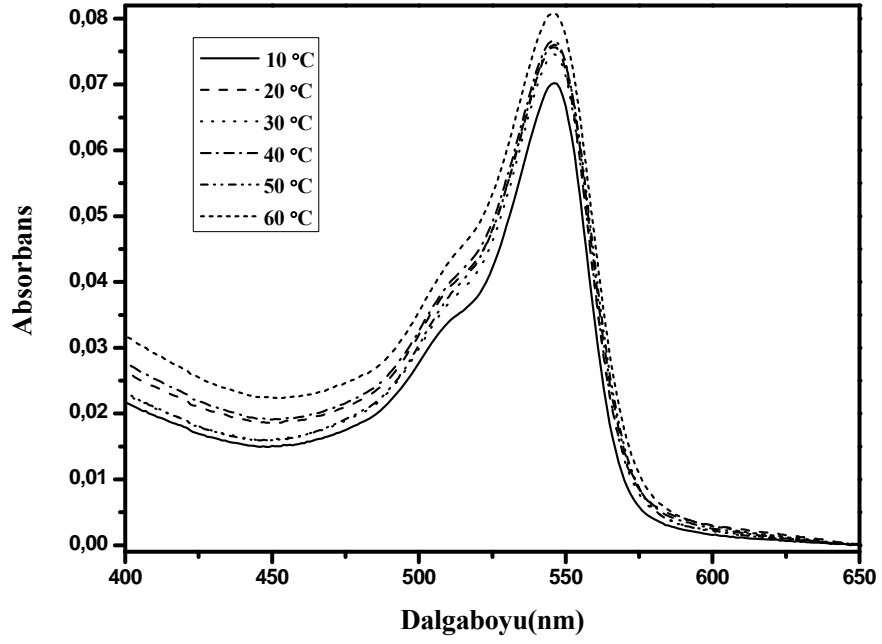
1,0x10<sup>-6</sup> M konsantrasyondaki PyY'nin kritik misel konsantrasyonunda (CMC) hazırlanan SDS, CTAB ve TX-100 misel sistemlerinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda PyY'nin SDS içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.20'de, emisyon spektrumu Şekil 4.21'de, CTAB içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.22'de, emisyon spektrumu Şekil 4.23'de ve TX-100 içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.24'de, emisyon spektrumu Şekil 4.25'de verilmiştir.



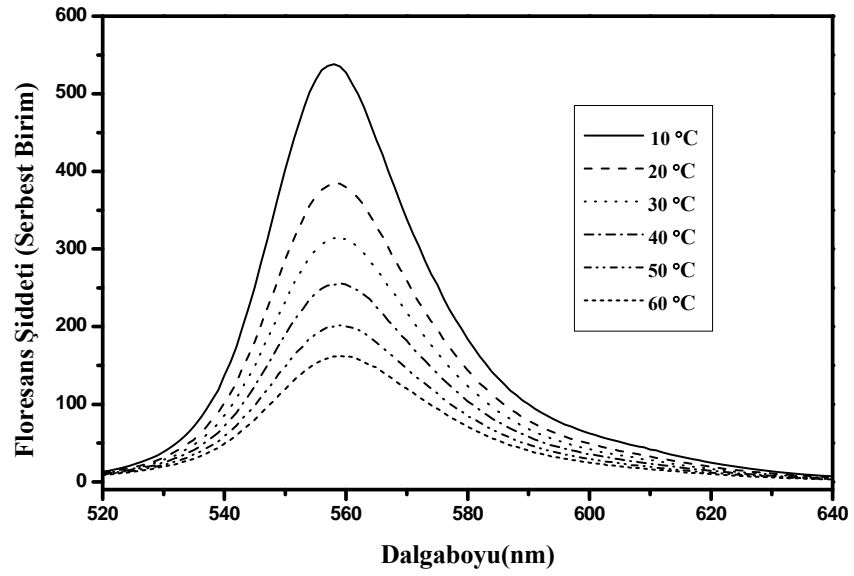
Şekil 4.21. PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



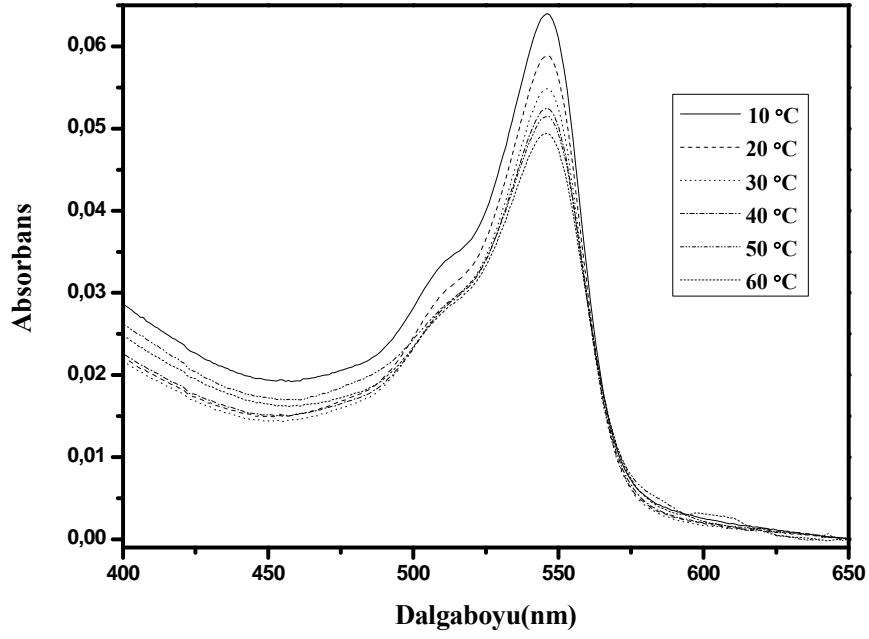
Şekil 4.22. PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları



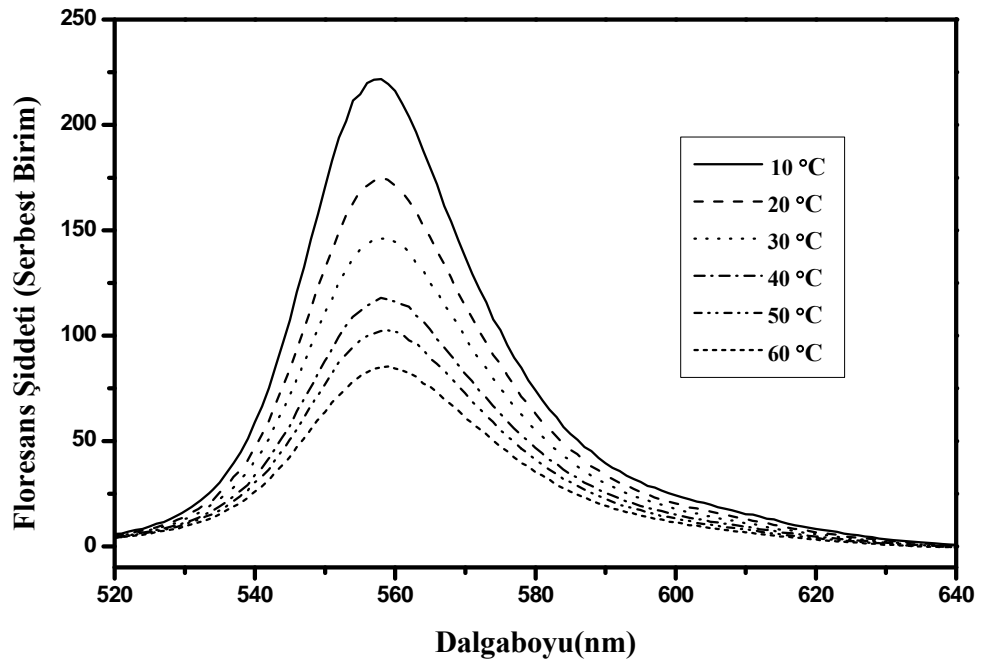
Şekil 4.23. PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.24. PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

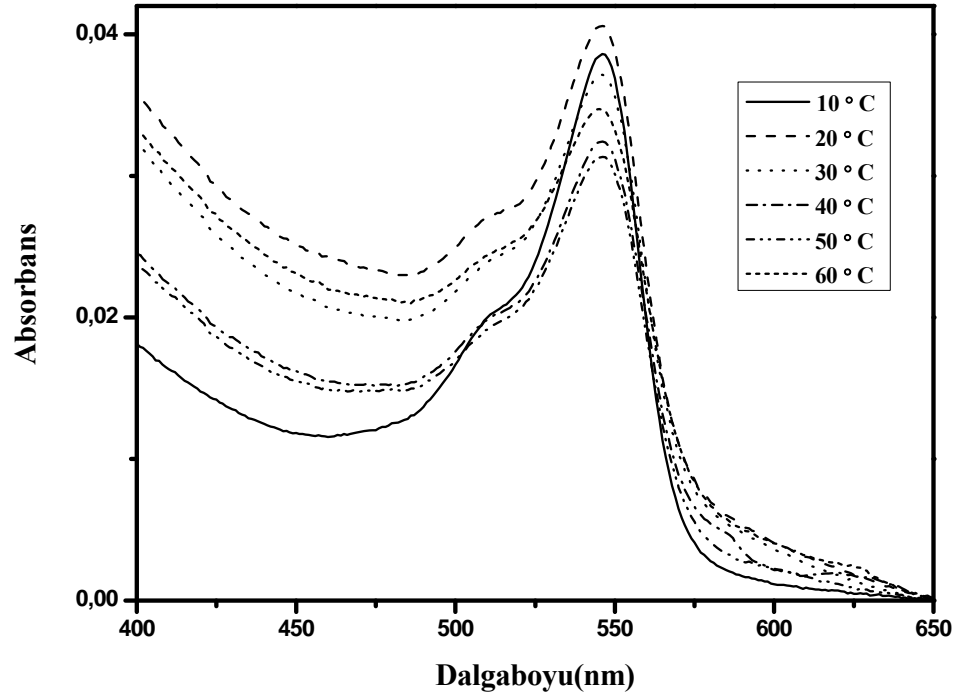


Şekil 4.25. PyY'nin TX-100 içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları

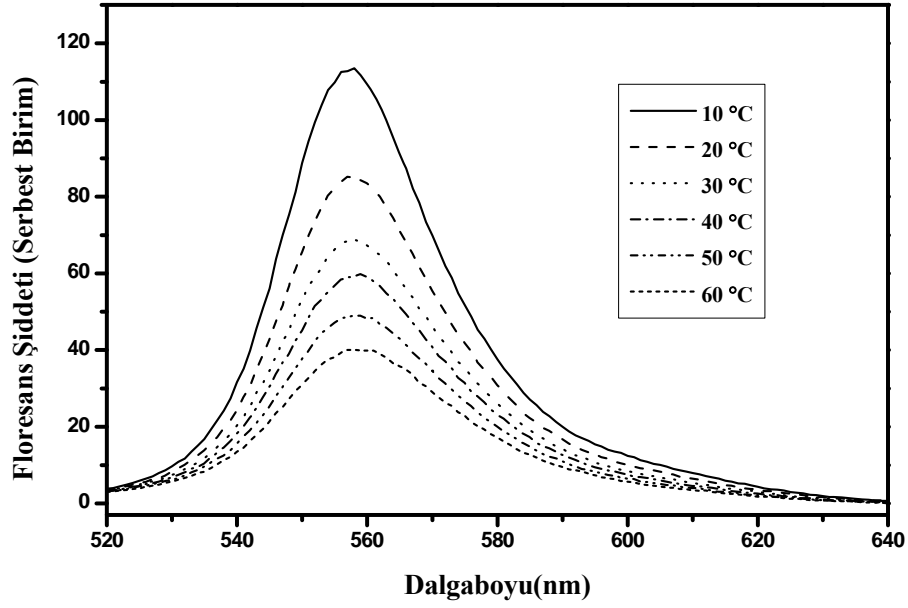


Şekil 4.26. PyY'nin TX-100 içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

PyY'nin misellerle nasıl bir etkileşimde olduğu ve bu etkileşimin sıcaklıkla değişiminin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla, çalışma su ortamında da yapılmış olup PyY'nin misel sistemler ile etkileşimleri sudaki etkileşimleri ile kıyaslanmıştır. Farklı sıcaklıklarda PyY'nin su içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.28.** PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları

Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde özellikle PyY'nin su ortamında oluşan agregat yapısının misel sistemlerde bozulup, PyY'nin monomer forma döndüğü gözlenmiştir. Spektrumlar göz önüne alındığında sıcaklık etkisinin misel sistemler için de geçerli olduğu, hem su hem de her üç misel sistemde sıcaklık artışıyla absorpsiyon ve floresans şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Spektrumlara ait spektral kayma değerleri Çizelge 4.21-Çizelge 4.24'de verilmiştir.

**Çizelge 4.21.** PyY'nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)(\text{cm}^{-1})$
10	546	558	394
20	546	558	394
30	546	558	394
40	546	559	426
50	546	559	426
60	546	560	458

**Çizelge 4.22.** PyY'nin SDS içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	549	560	358
20	549	559	326
30	549	560	358
40	548	560	391
50	548	560	391
60	548	561	423

**Çizelge 4.23.** PyY'nin TX-100 içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	546	557	362
20	546	558	394
30	546	558	394
40	546	558	394
50	546	559	426
60	546	559	426

**Çizelge 4.24.** PyY'nin CTAB içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarının spektral değerleri

Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ems}}(\text{nm})$	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{\text{a}} - \bar{\nu}_{\text{f}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	546	558	394
20	546	558	394
30	546	559	426
40	546	559	426
50	546	560	458
60	546	560	458

Sıcaklığa bağlı olarak su ve misel sistemlerde yapılan sıcaklık çalışmalarına ait fotofiziksel parametreler Çizelge 4.25- Çizelge 4.28’de verilmiştir.

**Çizelge 4.25** PyY’nin su içerisinde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( ° C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,26±0,24	0,43±0,05	0,19±0,02	0,25±0,05
20	1,82±0,30	0,36±0,04	0,20±0,01	0,35±0,08
30	1,39±0,12	0,29±0,03	0,21±0,01	0,51±0,03
40	1,31±0,15	0,24±0,03	0,18±0,02	0,58±0,09
50	0,95±0,10	0,19±0,02	0,20±0,01	0,85±0,07
60	0,77±0,18	0,16±0,02	0,21±0,01	1,09±0,06

**Çizelge 4.26.** PyY’nin SDS miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( ° C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,80±0,03	0,50±0,02	0,18±0,02	0,18±0,02
20	2,75±0,06	0,45±0,02	0,16±0,03	0,20±0,04
30	1,89±0,04	0,40±0,02	0,21±0,02	0,32±0,05
40	1,96±0,06	0,35±0,03	0,18±0,03	0,33±0,02
50	1,85±0,07	0,28±0,06	0,15±0,02	0,39±0,05
60	1,54±0,09	0,19±0,08	0,12±0,02	0,53±0,11



**Çizelge 4.27.** PyY'nin TX-100 miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( ° C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,08±0,09	0,36±0,05	0,17±0,02	0,31±0,04
20	1,92±0,18	0,28±0,02	0,15±0,01	0,37±0,07
30	1,12±0,07	0,21±0,03	0,18±0,01	0,71±0,04
40	1,15±0,09	0,14±0,04	0,12±0,04	0,75±0,07
50	0,68±0,17	0,12±0,02	0,17±0,02	1,30±0,15
60	0,79±0,06	0,20±0,04	0,25±0,03	1,01±0,19

**Çizelge 4.28.** PyY'nin CTAB miseli içeren sistemde farklı sıcaklıklarda fotofiziksel parametreleri

Sıcaklık( ° C)	$\tau_f$ (ns)	$\Phi_f$	$k_r$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>8</sup>	$k_{nr}$ (s <sup>-1</sup> ) x10 <sup>9</sup>
10	2,33±0,13	0,45±0,05	0,19±0,01	0,24±0,04
20	1,86±0,20	0,36±0,03	0,19±0,01	0,35±0,02
30	1,52±0,19	0,31±0,04	0,20±0,02	0,46±0,05
40	1,09±0,10	0,24±0,03	0,22±0,01	0,70±0,05
50	0,90±0,09	0,21±0,02	0,23±0,01	0,88±0,04
60	0,65±0,05	0,17±0,02	0,26±0,03	1,28±0,07

1,0x10<sup>-6</sup> M sabit konsantrasyonda PyY'nin misel sistemler ile etkileşimleri su ile etkileşimleriyle kıyaslandığında sudaki absorpsiyon ve emisyon şiddetlerinin her üç misel sisteme göre daha düşük olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla misel sistemlerde de, suda da absorpsiyon ve floresans şiddetlerinde düşüşler olması radyasyonlu geçişlerin azalıp radyasyonsuz geçişlerin baskın hale geldiğini göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde sıcaklık değişimiyle absorpsiyon ve

emiyon dalga boyu maksimumlarında belirgin bir kayma söz konusu olmamasına rağmen az da olsa kırmızıya kayma gerçekleştiği gözlenmiştir.

#### 4.1. Fotodinamik Parametreler ( $r$ , $\tau_{rot}$ , $\eta_{mik}$ )

Floresans anizotropi, rotasyonel difüzyonun bir sonucu olup makromoleküler sistemlerin davranışı hakkında bilgiler verir. Floresans polarizasyonu protein-ligand etkileşmeleri, protein denaturasyonu, membran hareketliliği gibi moleküler biyoloji çalışmalarında kullanılmaktadır (Levitus 1999).

PyY bileşiğinin n-alkol sistemlerinde ölçülen polarize floresans şiddetleri denklem 3.9'da yerine yazılarak hesaplanan durgun hal floresans anizotropi değerleri aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 4.30.** PyY bileşiğinin n-alkoller içerisinde belirlenen durgun hal floresans anizotropi değerleri

Çözücü	r
Metanol	0,061±0,002
Etanol	0,083±0,005
Propanol	0,091±0,004
Bütanol	0,089±0,001
Pentanol	0,090±0,002
Hekzanol	0,114±0,004
Heptanol	0,107±0,003

Floresans anizotropi değerlerinin hesaplanması için yapılan çalışmalarda PyY konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-5}$  M dir. Yatay ve dikey polarize floresans ölçümlerinde uyarma dalga boyu 500 nm ve emisyon dalga boyu 510 nm'dir. PyY bileşiğinin alkoller gibi saf çözücülerdeki floresans anizotropi durulması tek eksponansiyeldir (Maiti 1997).

PyY bileşiği için  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyonda farklı surfaktantlarda ve suda floresans anizotropi değerleri hesaplanmıştır. Surfaktantlar için bu çalışma hem kritik misel konsantrasyonlarında hem de kritik misel konsantrasyonunun altında ve üstünde yapılmıştır. Kullanılan surfaktantlar için kritik misel konsantrasyonu değerleri izelge 4.1.'de verilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış surfaktantlar içerisinde PyY bileşiğine ait durgun hal floresans anizotropi durulma değerleri aşağıda çizelgelerde verilmiştir.

**Çizelge 4.32.** SDS surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri

SDS (mM)	r
4,00	0,067±0,004
8,10 (CMC)	0,135±0,002
12,00	0,155±0,002
16,00	0,168±0,003
20,00	0,183±0,001

**Çizelge 4.32.** CTAB surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri

CTAB (mM)	r
0,50	0,035±0,008
0,96 (CMC)	0,101±0,008
2,00	0,116±0,001
10,00	0,111±0,002
20,00	0,154±0,001

**Çizelge 4.33.** TX-100 surfaktantının farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiğine ait floresans anizotropi durulma değerleri

TX-100 (mM)	r
0,20	0,096±0,002
0,35 (CMC)	0,109±0,002
2,00	0,135±0,001
10,00	0,130±0,002
20,00	0,142±0,001

PyY bileşiğinin misel sistemlerle olan etkileşimlerinin daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla su içerisinde de  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda durgun hal floresans anizotropi değeri hesaplanmış ve 0,035 olarak belirlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan surfaktantlar floresans probu PyY eklendiğinde ölçülen anizotropi değeri düşük bulunmuştur. Çünkü prob su fazında kalmıştır. Bu durumda rotasyonel hareket fazla olacaktır. Surfaktant çözeltisi kritik misel konsantrasyonuna yaklaştığında anizotropi değeri belirgin şekilde artmıştır. Bunun sebebi; miselin probun rotasyonel difüzyon hareketini kısıtlamasıdır (Barbero 2009).

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan surfaktant çözeltilerinde PyY bileşiğine ait durgun hal floresans anizotropi değerleri incelendiğinde her üç surfaktant için de konsantrasyon artışıyla probun rotasyonel difüzyonunun kısıtlanmasından dolayı floresans anizotropi değerlerinin arttığı belirlenmiştir (Mallick 2004).

Durgun hal floresans anizotropi değerlerine bakıldığında pozitif yüke sahip bir boyar bileşik olan PyY'nin pozitif yüklü surfaktant CTAB ve yüksüz TX-100'e kıyasla, negatif yüklü SDS'ye büyük bir afinite gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi de kulombik etkileşimle açıklanabilir (Maiti 1997).

PyY bileşiminin hem n-alkol sistemlerinde hem de farklı konsantrasyonlardaki misel ortamlarda dönmesel relaksasyon zamanları Perrin eşitliğinden faydalanılarak belirlenmiştir (Denklemler 3.9) ve Çizelge 4.33.'de ilgili değerler verilmiştir.

**Çizelge 4.34.** n-alkol sistemlerinde oda sıcaklığında PyY bileşiminin dönmesel relaksasyon zamanları

Çözücü	$\tau_{rot}$ (ns)
Metanol	0,435±0,003
Etanol	0,724±0,001
Propanol	0,861±0,001
Bütanol	0,877±0,002
Pentanol	0,928±0,002
Hekzanol	1,153±0,005
Heptanol	1,142±0,003

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan surfaktantlardaki PyY'ye ait dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri oda sıcaklığında belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.34, 4.35 ve 4.36'de verilmiştir.

**Çizelge 4.35.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiminin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri

SDS (mM)	$\tau_{rot}$ (ns)	$\tau_f$ (ns)
4,00	0,389±0,004	1,78±0,02
8,10 (CMC)	1,253±0,002	2,21±0,05
12,00	1,962±0,002	2,76±0,03
16,00	2,130±0,003	2,60±0,01
20,00	2,427±0,001	2,52±0,03

**Çizelge 4.36.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiğinin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri

TX-100 (mM)	$\tau_{rot}$ (ns)	$\tau_f$ (ns)
0,20	0,658±0,004	1,90±0,02
0,35 (CMC)	0,763±0,002	1,85±0,04
2,00	0,981±0,001	1,73±0,07
10,00	0,952±0,002	1,78±0,03
20,00	1,161±0,003	1,89±0,02

**Çizelge 4.37.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiğinin oda sıcaklığında dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri

CTAB (mM)	$\tau_{rot}$ (ns)	$\tau_f$ (ns)
0,50	0,178±0,007	1,72±0,02
0,96 (CMC)	0,664±0,002	1,79±0,03
2,00	0,753±0,003	1,67±0,05
10,00	0,728±0,002	1,72±0,04
20,00	1,223±0,003	1,74±0,08

Dönmesel relaksasyon zamanı değerinin büyük olması probun serbest olmadığını, misele bağlandığını göstermektedir. PyY bileşiği için dönmesel relaksasyon zamanları incelendiğinde ortamdaki surfaktant miktarının artışıyla değerlerin arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra PyY bileşiği için dönmesel relaksasyon süresi en büyük değere SDS surfaktantlarının varlığında ulaşmıştır. Bu durum PyY bileşiğinin mikroçevresinin SDS ortamında diğer surfaktant ortamlardan daha rijit olduğunu gösterir. Bu aynı zamanda probun misel küresine girdiğini ifade edebilir. Düşük değerler ise bileşiğin su-misel ara yüzeyinde yer alacağını ima eder. Büyük değerlerde ise prob miselin hidrofobik kısmında yüzeye yerleşir.

Kritik misel konsantrasyonunun altında, kritik misel konsantrasyonunda ve kritik misel konsantrasyonun üzerinde hazırlanan surfaktantlarda  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyonda PyY'nin durgun hal floresans anizotropilerindeki değişimlerin sıcaklıkla olan ilişkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37, 4.38 ve 4.39'da verilmiştir.

**Çizelge 4.38.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}$ C)	4 mM	8,1 mM	12 mM	16 mM	20 mM
10	0,250	0,204	0,179	0,236	0,371
20	0,125	0,189	0,178	0,214	0,240
30	0,035	0,150	0,133	0,190	0,147
40	0,024	0,120	0,100	0,147	0,113
50	-0,026	0,121	-0,034	0,013	-0,015
60	-0,125	-0,026	-0,029	-0,033	-0,173

**Çizelge 4.39.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}$ C)	0,5 mM	0,96 mM	2 mM	10 mM	20 mM
10	0,160	0,205	0,313	0,250	0,266
20	0,110	0,163	0,139	0,206	0,208
30	0,082	0,135	0,115	0,136	0,163
40	0,073	0,100	0,100	0,109	0,136
50	-0,041	0,082	-0,066	-0,073	0,040
60	-0,130	0,055	-0,117	-0,130	-0,186

**Çizelge 4.40.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki durgun hal floresans anizotropi değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	0,2 mM	0,35 mM	2 mM	10 mM	20 mM
10	0,204	0,283	0,335	0,227	0,237
20	0,117	0,187	0,223	0,168	0,235
30	0,066	0,185	0,224	0,148	0,131
40	-0,016	0,075	0,117	0,136	0,033
50	-0,071	0,042	0,073	0,069	0,012
60	-0,173	-0,074	0,062	0,048	-0,044

Sıcaklık artışıyla durgun hal floresans anizotropi değerlerinde her üç miselde de belirgin şekilde azalma olduğu anlaşılmaktadır. Kritik misel konsantrasyonlarının altındaki surfaktant yapılarında anizotropi değerlerinin düşük olduğu, bununla ilişkili olarak probun serbestçe hareket ettiği yani probun hareketinin kısıtlanmadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça anizotropi değerlerinin düşüşü ise misel yapının sıcaklık artışıyla bozulduğunun göstergesidir. 20 mM SDS surfaktantında 10  $^{\circ}C$ ' de PyY için hesaplanan durgun hal floresans anizotropi değerinin ksanten ailesi dye bileşikler için limit anizotropi değeri olan  $0,373 \pm 0,002$ 'e eşit çıktığı görülmüştür.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış surfaktantlarda PyY bileşiğinin fotodinamik davranışlarının sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği mikroçevresi belirlenerek incelenmiştir. Sıcaklık değişimine bağlı olarak  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyondaki PyY bileşiğinin mikroviskozite değerleri modifiye edilmiş Perrin eşitliği (Denklem 3.12) yardımıyla hesaplanmıştır. PyY bileşiğinin SDS, CTAB ve TX100 surfaktantlarının farklı konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltilerindeki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri aşağıda Çizelgeler 4.40-4.54'de verilmiştir.



**Çizelge 4.41.** PyY bileşiğinin 4,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	1,73±0,03	3,516±0,006
20	1,48±0,02	0,744±0,005
30	1,46±0,01	0,151±0,001
40	1,55±0,03	0,106±0,003
50	1,12±0,02	~
60	0,90±0,02	~

**Çizelge 4.42.** PyY bileşiğinin 8,10 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,80±0,02	3,379±0,006
20	2,75±0,03	2,824±0,003
30	1,89±0,02	1,271±0,004
40	1,96±0,05	0,929±0,001
50	1,85±0,03	0,888±0,004
60	1,54±0,01	~

**Çizelge 4.43.** PyY bileşiğinin 12,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	3,04±0,07	2,804±0,004
20	2,60±0,02	2,373±0,003
30	2,19±0,08	1,213±0,001
40	1,88±0,01	0,688±0,004
50	1,57±0,07	~
60	1,44±0,01	~

**Çizelge 4.44.** PyY bileşiminin 16,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,88±0,08	4,961±0,001
20	2,58±0,07	3,472±0,007
30	2,21±0,06	2,294±0,002
40	1,84±0,04	1,196±0,009
50	1,49±0,03	0,053±0,003
60	1,44±0,03	~

**Çizelge 4.45.** PyY bileşiminin 20,00 mM SDS surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,86±0,07	530,53±0,00
20	2,47±0,05	4,457±0,007
30	2,00±0,02	1,300±0,003
40	1,78±0,05	0,773±0,003
50	1,50±0,03	~
60	1,48±0,01	~

**Çizelge 4.46.** PyY bileşiminin 0,50 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,06±0,05	1,547±0,007
20	1,82±0,05	0,761±0,006
30	1,72±0,03	0,484±0,004
40	1,31±0,02	0,318±0,001
50	1,07±0,01	~
60	0,91±0,07	~

**Çizelge 4.47.** PyY bileşiğinin 0,96 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık(°C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,33±0,01	2,843±0,008
20	1,86±0,03	1,443±0,003
30	1,52±0,02	0,862±0,002
40	1,09±0,01	0,399±0,001
50	0,90±0,06	0,253±0,005
60	0,65±0,03	0,112±0,001

**Çizelge 4.48.** PyY bileşiğinin 2,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık(°C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,17±0,06	11,320±0,002
20	1,82±0,08	1,081±0,008
30	1,60±0,07	0,713±0,003
40	1,25±0,04	0,457±0,005
50	1,01±0,02	~
60	0,87±0,01	~

**Çizelge 4.50.** PyY bileşiğinin 10,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık(°C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,21±0,04	4,491±0,004
20	1,80±0,03	2,220±0,002
30	1,53±0,02	0,877±0,007
40	1,18±0,09	0,487±0,004
50	1,02±0,02	~
60	0,91±0,03	~

**Çizelge 4.51.** PyY bileşiğinin 20,00 mM CTAB surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,02±0,04	5,021±0,005
20	1,89±0,02	2,382±0,003
30	1,57±0,06	1,218±0,002
40	1,24±0,05	0,711±0,007
50	1,00±0,09	0,120±0,002
60	0,81±0,06	~

**Çizelge 4.52.** PyY bileşiğinin 0,20 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,11±0,08	2,546±0,005
20	1,93±0,06	0,882±0,002
30	1,59±0,06	0,341±0,004
40	1,20±0,01	~
50	1,09±0,03	~
60	1,00±0,03	~

**Çizelge 4.53.** PyY bileşiğinin 0,35 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( $^{\circ}C$ )	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,08±0,02	6,540±0,006
20	1,92±0,01	1,930±0,003
30	1,12±0,03	1,102±0,001
40	1,15±0,01	0,289±0,008
50	0,68±0,04	0,086±0,003
60	0,79±0,03	~

**Çizelge 4.54.** PyY bileşiğinin 2,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,09±0,02	18,425±0,004
20	1,87±0,01	2,780±0,002
30	1,61±0,06	2,420±0,004
40	1,31±0,08	0,598±0,005
50	1,03±0,01	0,250±0,003
60	0,96±0,04	0,191±0,001

**Çizelge 4.55.** PyY bileşiğinin 10,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,60±0,04	4,042±0,004
20	1,88±0,02	1,540±0,005
30	1,69±0,03	1,111±0,003
40	1,31±0,04	0,751±0,005
50	1,04±0,07	0,236±0,003
60	1,13±0,02	0,166±0,001

**Çizelge 4.56.** PyY bileşiğinin 20,00 mM TX-100 surfaktantında farklı sıcaklıklardaki floresans ömür ve dönmesel relaksasyon zamanı değerleri

Sıcaklık( °C)	$\tau_f$ (ns)	$\tau_{rot}$ (ns)
10	2,50±0,09	4,356±0,02
20	2,15±0,05	3,661±0,01
30	1,75±0,02	0,947±0,02
40	1,39±0,05	0,134±0,04
50	1,27±0,07	0,042±0,07
60	1,70±0,02	~

Dönmesel relaksasyon zamanı değerinin büyük olması probun suda serbest olmadığını misele bağlandığını göstermektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte hem floresans ömür hem de dönmesel relaksasyon zamanı değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu değerlerdeki azalma surfaktantlar ile prob arasındaki bağlanmaların değiştiğini göstermektedir. Bunun sebebi olarak da sıcaklık artışıyla birlikte surfaktantın misel yapısının bozulması olduğu düşünülmektedir.

PyY'nin misellerdeki dinamiklerini anlamak için misel sistemlerdeki mikroviskoziteleri belirlenmiştir. Mikroviskozite değerlerini belirlemek için Debye-Stokes-Einstein eşitliği Perrin eşitliğinde yerine yazılarak elde edilen modifiye denklem kullanılmıştır. Hidrodinamik hacim değerleri SDS için  $2,44 \times 10^4 \text{ \AA}^3$ , CTAB için  $4,46 \times 10^4 \text{ \AA}^3$ , TX100 için  $3,1 \times 10^5 \text{ \AA}^3$  olarak bildirilmiştir (Onganer 1993). Birim çevirmeleri yapılırken Ek 1'den faydalanılmıştır. Her bir surfaktantın farklı konsantrasyonlarında PyY bileşiği için mikroviskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi aşağıda çizelgeler halinde verilmiştir.

**Çizelge 4.57.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki mikroviskozite değerleri

Sıcaklık(°C)	4,0mM (cP) $\times 10^{-8}$	8,1 mM (cP) $\times 10^{-5}$	12,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$	16,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$	20,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$
10	198,6	54,12	158,4	280,3	29970
20	42,14	46,83	134,0	196,1	251,8
30	8,541	21,79	68,56	127,5	73,50
40	6,022	16,46	38,90	67,62	43,70
50	~	16,23	7,410	3,040	~
60	~	1,890	5,869	~	~

**Çizelge 4.58.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış CTAB surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki mikrovizkozite değerleri

Sıcaklık(°C)	0,50 mM (cP) $\times 10^{-8}$	0,96 mM (cP) $\times 10^{-5}$	2,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$	10,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$	20,0 mM (cP) $\times 10^{-8}$
10	47,81	24,87	349,7	138,7	155,1
20	23,52	13,07	33,40	68,60	73,62
30	14,97	8,076	22,03	27,12	37,65
40	9,849	3,863	14,14	15,05	21,98
50	~	2,532	~	~	3,711
60	~	1,157	~	~	~

**Çizelge 4.59.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TX-100 surfaktantlarında PyY bileşiğinin farklı sıcaklıklardaki mikrovizkozite değerleri

Sıcaklık(°C)	0,20 mM (cP) $\times 10^{-9}$	0,35 mM (cP) $\times 10^{-6}$	2,0 mM (cP) $\times 10^{-9}$	10,0 mM (cP) $\times 10^{-9}$	20,0 mM (cP) $\times 10^{-9}$
10	112,1	81,48	810,7	177,8	191,6
20	38,81	24,89	122,3	67,79	161,0
30	15,04	14,70	106,4	48,91	41,68
40	~	3,986	26,34	33,07	5,936
50	~	1,226	11,02	10,38	1,857
60	~	~	8,420	7,343	~

Sıcaklığın ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak yapılan bu çalışmada her üç misel sistemde de kritik misel konsantrasyonlarında mikrovizkozite değerlerinin önemli şekilde arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak ise sıcaklık artışıyla üç misel ortamında da bütün konsantrasyonlarda mikrovizkozite değerlerinin genel olarak azaldığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ortamdaki bileşenlerde çökme ya da

bulutlanma gibi değişimler olduğundan misel yapılar bozular ve ışık saçılmaları değişir. Mikroviskozite en büyük değerine SDS'nin kritik misel konsantrasyonunda sahip olmuştur. Bu SDS ortamında PyY'nin mikroçevresinin daha rijit olduğunu, diğer misellere kıyasla SDS ortamında PyY'nin hareketlerinin daha fazla kısıtlandığını ifade eder. Bu durum aynı zamanda negatif yüke sahip SDS ile pozitif yüklü PyY bileşiği arasındaki elektrostatik etkileşimin sonucudur.



## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada PyY'nin temel fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak oda sıcaklığında PyY'nin değişik konsantrasyonlarında saf su, n-alkol serisi, SDS, CTAB ve TX-100 surfaktantlarını içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Yapılan farklı konsantrasyon çalışmaları sonucunda PyY için uygun konsantrasyon değeri n-alkol serisi için  $1,0 \times 10^{-5}$  M, misel sistemler için  $1,0 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde, çözücü polaritesinin azalmasıyla hem absorpsiyon hem de floresans spektrumlarında şiddetin azaldığı görülmüş ve absorpsiyon ve floresans maksimum dalga boyları kırmızıya kaymıştır. Absorpsiyon ve floresans spektrumlarından faydalanarak her bir çözelti ortamında PyY bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon dalgaboyu maksimumları belirlenmiş ve bu spektral değerlerden Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Absorpsiyon ve floresans bantlarına ait hipsokromik kaymanın az olması ise polaritesi yüksek çözücülerde  $S_1$  ve  $S_0$  hallerindeki dipol momentlerin düşük olmasıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Her üç misel sistem suyla kıyaslandığında PyY'ye ait absorpsiyon ve floresans spektrumlarının bant şiddetinin suya oranla artış gösterdiği görülmüştür. Bu da misel sistemlerdeki etkileşimin sudaki etkileşimlerden farklı olduğunu, solvasyonun ve yüzey etkileşimlerinin değiştiğini göstermiştir. Spektral kayma değerleri incelenmiş, suya göre her üç misel sistemde de kırmızıya kayma görülmüştür. SDS anyonu ile zıt yüklü olan PyY bileşiğinin etkileşimi elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır ve daha güçlüdür. Bu durum SDS miseli içerisine PyY katyonlarının girdiğini göstermiştir. CTAB miselinin PyY molekülü ile aynı yüke sahip olması sebebiyle hem hidrofobik hem de elektrostatik kuvvetler etkili olacağından PyY ile surfaktant arasındaki etkileşim enerjisi azalır. Nötral TX-100 surfaktantı ile PyY arasında sadece hidrofobik çekim söz konusu olur. Bundan dolayı TX-100'ün PyY ile olan etkileşimi SDS ve CTAB kadar etkili değildir. TX-100'ün PyY ile etkileşimi sonucu floresans spektrumunda suya kıyasla kırmızıya kayma gözlenmiştir. Surfaktant kullanımına bağlı olarak saf sulu

çözeltideki probun çevresiyle misel içeren çözeltideki probun çevresi farklı olur yani probun çevresi değişir. CTAB ve TX-100'deki spektral değerlerinin birbirine yakınlığı prob çevresindeki mikropolaritenin birbiriyle oldukça benzer ve SDS miselindeki mikropolariteden ise tamamen farklı olduğunu gösterir.

PyY bileşiğinin n-alkol serisi ve misel sistemlerde fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Floresans durulma değerleri misel çevrelerden SDS'de sulu sisteme göre artış göstermiş, diğer iki miselde ise suya ait değere yakın değerler elde edilmiştir. Bu durum PyY ile zıt yüke sahip SDS miseli arasındaki etkileşimin diğer iki misel sistemden farklı olduğunu, bunun sonucu olarak da PyY'nin mikroçevresinin SDS miselinde diğer sistemlerden farklı olduğunu gösterir. Misel sistemler için fotofiziksel parametreler dikkate alındığında SDS ile etkileşimin gerek floresans ömür gerekse kuantum verimi değerleriyle desteklendiği görülmektedir. Işımalı ve ışımsız hız sabitleri suya ait değerlerle kıyaslandığında pozitif yüklü CTAB ile nötral TX-100 misellerinde  $k_r$  ve  $k_{nr}$  değerlerinin suya ait değerler ile oldukça yakın oldukları, SDS için ise değerlerin suya göre daha küçük olduğu belirlenmiştir. Floresans kuantum verimlerinde bir azalma olmasının, ışımsız proseslerin major duruma geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi kuantum verimlerinde n-alkol serisinde metanolden n-heptanole doğru bir artış gözlenirken misel sistemler suyla kıyaslandığında kuantum verimleri misel sistemler için yüksek değerler almıştır. Bu durum misel sistemlerin ışımsız geçişlere neden olabilecek oluşumları azaltarak PyY moleküllerinin rijitliğini artırması ile açıklanabilir.

n-alkol serisi için çözücü polaritesinin( $E_T(30)$ ) radyasyonsuz hız sabitlerine( $k_{nr}$ ) karşı grafiği çizilmiştir. Grafiğin protik çözücüler için lineer çıkması spesifik çözücü-çözünen etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermiştir. Lineer korelasyonun iyi olması, çözücü-çözünen etkileşimlerinin hidrojen bağlarından kaynaklı olduğunu ve protik çözücülerle solvatasyona uğradığını belirtmektedir.

$1,0 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki PyY'nin farklı sıcaklıklarda n-alkol serisinde,  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda saf su, SDS, CTAB ve TX-100 içeren misel sistemler içerisinde 10-

60 °C sıcaklık aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Genel olarak sıcaklık artışıyla PyY'nin ilgili sistemlerde, floresans kuantum verimi ve floresans ömürleri değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Ortamın sıcaklığının artması moleküllerin, moleküler titreşimlerini ve dönme hareketlerini artıracığından, bu şartlarda ışımsız geçişler artacaktır. Bu durum floresans özelliğe sahip türün floresans ömürlerinde ve kuantum verimlerinde de azalmaya neden olmuştur. Sıcaklık artışıyla band şiddetlerindeki azalmanın yanı sıra band maksimumlarında az da olsa kaymaların olduğu görülmüştür. Band maksimumlarındaki kayma kısa dalga boylu bölgeye yani yüksek enerjili bölgeye gerçekleşmektedir. Kaymaların az olması polar protik çözücüler olan alkollerin polariteleri ile ilişkili olarak açıklanabilir. Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde özellikle PyY'nin sudaki agregat yapısının misel sistemlerde bozulup PyY'nin monomer forma döndüğü söylenebilir. Spektrumlar göz önüne alındığında sıcaklık etkisinin misel sistemler için de geçerli olduğu, hem su hem de her üç misel sistemde sıcaklık artışıyla absorpsiyon ve floresans şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. PyY'nin misel sistemler ile etkileşimleri su ile etkileşimleriyle kıyaslandığında sudaki absorpsiyon ve emisyon şiddetlerinin her üç misel sisteme göre daha düşük olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla misel sistemlerde ve suda floresans şiddetlerinde düşüşler olması radyasyonlu geçişlerin azalıp radyasyonsuz geçişlerin baskın hale geldiğini göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde sıcaklık değişimiyle absorpsiyon ve emisyon dalga boyu maksimumlarında az da olsa kırmızıya kayma gerçekleştiği söylenebilir.

PyY bileşiğinin n-alkol sistemlerinde ölçülen polarize floresans şiddetlerinden faydalanarak hesaplanan durgun hal floresans anizotropi değerleri hesaplanmıştır. Yatay ve dikey polarize floresans ölçümlerinde uyarma dalga boyu 500 nm ve emisyon dalga boyu 510 nm'dir. PyY bileşiğinin alkoller gibi saf çözücülerdeki floresans anizotropi durulması tek eksponansiyeldir. PyY bileşiği için  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyonda farklı surfaktantlarda ve suda floresans anizotropi değerleri hesaplanmıştır. Surfaktantlar için bu çalışma hem kritik misel konsantrasyonlarında hem de kritik misel konsantrasyonunun altında ve üstünde yapılmıştır. PyY bileşiğinin misel sistemlerle olan etkileşimlerinin daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla su içerisinde de  $1,0 \times 10^{-6}$  M

konsantrasyonda durgun hal floresans anizotropi değeri hesaplanmış ve 0,035 olarak belirlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda hazırlanan surfaktantlarda PyY bileşiği eklendiğinde ölçülen anizotropi değeri düşük bulunmuştur, çünkü prob su fazında kalmıştır. Surfaktant çözeltisi kritik misel konsantrasyonuna yaklaştığında anizotropi değeri belirgin şekilde artar. Bunun sebebi; miselin içindeki probun rotasyonel difüzyon hareketinin kısıtlanmasıyla anizotropi değerinin artmasıdır. Durgun hal floresans anizotropi değerlerine bakıldığında pozitif yüklü PyY'nin pozitif yüklü surfaktant CTAB ve yüksüz TX-100'e kıyasla, negatif yüklü SDS'ye büyük bir afinite gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi de kulombik etkileşimle açıklanabilir.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan surfaktantlardaki PyY'ye ait dönmesel relaksasyon zamanları ve floresans ömür değerleri oda sıcaklığında belirlenmiştir. Dönmesel relaksasyon zamanı değerinin büyük olması probun suda serbest olmadığını misele bağlandığını göstermektedir. PyY bileşiği için dönmesel relaksasyon zamanları incelendiğinde ortamdaki surfaktant miktarının artışıyla değerlerin arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra PyY bileşiği için dönmesel relaksasyon süresi en büyük değere SDS surfaktantlarında ulaşmıştır. Bu durum PyY bileşiğinin mikroçevresinin SDS ortamında diğer surfaktant ortamlardan daha rijit olduğunu gösterir. Daha sonra kritik misel konsantrasyonunun altında, kritik misel konsantrasyonunda ve kritik misel konsantrasyonunun üzerinde hazırlanan surfaktantlarda  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyonda PyY'nin durgun hal floresans anizotropilerindeki değişimlerin sıcaklıkla olan ilişkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla durgun hal floresans anizotropi değerlerinde her üç miselde belirgin şekilde azalma olduğu belirlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonlarının altındaki surfaktant yapılarında anizotropi değerlerinin düşük olduğu, bununla ilişkili olarak probun serbestçe hareket ettiği yani probun hareketinin kısıtlanmadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça anizotropi değerlerinin düşüşü ise misel yapının sıcaklık artışıyla bozulduğunun göstergesidir. 20 mM SDS surfaktantında 10 °C' de PyY için hesaplanan durgun hal floresans anizotropi değerinin ksanten ailesi dye bileşikler için limit anizotropi değeri olan  $0,373 \pm 0,002$ 'e eşit çıktığı görülmüştür.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış surfaktantlarda PyY bileşiğinin fotodinamik parametrelerinin değerleri sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği mikroçevresi belirlenerek incelenmiştir. Sıcaklık değişimine bağlı olarak  $1,0 \times 10^{-6}$  M sabit konsantrasyondaki PyY bileşiğinin mikrovizkozite değerleri modifiye edilmiş Perrin eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte hem floresans ömür, hem de dönmesel relaksasyon zamanı değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu değerlerdeki azalmalar surfaktantlar ile prob arasındaki bağlanmaların değiştiğini göstermektedir.

PyY'nin misellerdeki dinamiklerini anlamak için misel sistemlerdeki mikrovizkoziteleri belirlenmiştir. Sıcaklığın ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak yapılan bu çalışmada her üç misel sistemde de kritik misel konsantrasyonlarında mikrovizkozite değerlerinin önemli şekilde arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak sıcaklık artışıyla üç misel ortamında da bütün konsantrasyonlarda mikrovizkozite değerlerinin genel olarak azaldığı görülmektedir. Mikrovizkozite en büyük değerine SDS'nin kritik misel konsantrasyonunda sahip olmuştur. Bu SDS ortamında PyY'nin mikroçevresinin daha rijit olduğunu, diğer misellere kıyasla SDS ortamında PyY'nin hareketlerinin daha fazla kısıtlandığını ifade eder. Bu durum aynı zamanda negatif yüke sahip SDS ile pozitif yüklü PyY bileşiği arasındaki elektrostatik etkileşimin sonucudur.

**KAYNAKLAR**

- Acemioğlu B., 2000. Ksanten Türevlerinden Pyronin B ve ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlarındaki Fotofiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Arbeloa Lopez F., Arbeloa Lopez T., Arbeloa Lopez I., Garcia-Moreno I., Costela A., Sastre R., Amat-Guerri F., 1998. Photophysical and lasing properties of pyrromethene 567 dye in liquid solution. Environment effects. Chemical Physics, 236, 331-341.
- Atkins P. W. 1998, Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo
- Aydın B.M. 2005, Floresans Enerji Transferinin Misel Sistemlerde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum,.
- Barbero N., Quagliotto P., Barolo C., Artuso E., Buscaino R., Guido V., 2009. Characterization of monomeric and gemini cationic amphiphilic molecules by fluorescence intensity and anisotropy. Part 2. Dyes and Pigments, 83, 396-402.
- Behera G.B., Mishra B.K., Behera P.K., Panda M. 1999, Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions. Advanced in Colloid and Interfaces Science, 82, 1,.
- Brogliola M.F., Bertolotti S.G., Previtali C.M., Montejano H.A. 2006, Solvatochromic effects on the fluorescence and triplet-triplet absorption of phenosafranine in protic and aprotic solvents. J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 180, 143-149,.
- Dare-Doyen S., Doizi D., Guilbaud Ph., Djedaini-Pilard F., Perly B., Millie Ph. 2003, Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations. J. Phys. Chem. B, 107, 13803-13812,.
- Daintith J. 2000. A Dictionary of Chemistry. Oxford University Press, Fourth Ed., New York,
- Feng S., Wang J., Chen X., Fan J. 2005, Kinetic spectrofluorimetric determination of Trace ascorbic acid based on its inhibition on the oxidation of pyronine Y by nitrite. Spectrochimica Acta Part A, 61, 841-844.
- Gomez Maria L., Previtali Carlos M., Montejano Hernan A., 2004. Photophysical properties of safranine O in protic solvents. Spectrochim. Acta A, 60, 2433-2439.
- Hazra P., Chakrabarty, D., Chakraborty, A., Sarkar, N., 2004. Probing protein-Surfactant interaction by steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy. Biochem. and Biophys. Res. Comm., 314, 543-549.
- Horng, M.L. 1992. Ph.D. Thesis. Texas Tech University, , USA.
- Kumbhakar, M., Nath, S., Mukherjee, T., Pal, H., 2004. Solvation dynamics in triton-X-100 and triton-X-165 micelles: Effect of micellar size and hydration. J. Chem. Phys., 121, 6026-6033.
- Lakowicz J.R. 1991, Topics in Fluorescence Spectroscopy Volume 1. Plenum Press, New York.
- Lennart B-A. Johansson, 1990. Limiting Fluorescence Anisotropies of Perylene and Xanthene Derivatives J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86(12), 2103-2107

- Levitus M., Bourdelande J.L., Marques G., Aramendia P.F., 1999. Fluorescence anisotropy of dyes included in crosslinked polystyrene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 126, 77-82.
- Liveri V.T. 2006, *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*. Springer, New York.
- Maiti, N.C., Krishna, M.M.G., Britto, P.J., Periasamy, N., 1997. Fluorescence Dynamics of Dye Probes in Micelles. *J. Phys. Chem. B.*, 101, 11051-11060.
- Mallick A., Haldar B., Maiti S., Chattopadhyay N. 2004, Constrained photophysics of 3-acetyl-5-oxo-6,7-dihydro-12H indolo-[2,3-a] quinolizine in micellar environments: a spectrofluorometric study. *J. Coll. and Inter. Sci.*, 278, 215-223.
- McQuarrie, A., Donald, A. 1983. *Quantum Chemistry*. Will Valley, California,.
- Meral K. 2004, *Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polisitren Sulfonat İçerisinde Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Meral K. 2009, *Pyronin Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Moore B. C. 1974, *Chemical and Biochemical Applications of Lasers Volume 1*. Academic Press, New York,.
- Onganer Y. 1993, *Photodynamics of merocyanine 540 in liquid and membrane systems*. Doctor of Philosophy, Texas Tech. University, Graduate Faculty, Texas.
- Pramanik R., Das P.K., Bagchi S., 2000. Fluorescence anisotropy of ketocyanine dyes in homogeneous and heterogeneous media. Estimation of micellar microviscosity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4307-4311.
- Prieto J.B., Arbeloa F.L., Martinez V.M., Lopez T.A., Arbeloa I.L. 2004, Photophysical Properties of the Pyrromethene 597 Dye: Solvent Effect. *J. Phys. Chem. A.*, 108, 26,.
- Reichardt, C. 1988, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH; New York,; pp 365-371
- Reija, B., Al-Soufi, W., Novo, M., Vazquez Tato, J. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 1364.
- Rohatgi- Mukherjee, K.K. 1978, *Fundamentals of Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York,
- Ruiz C. C., 1999. *Colloids and Surfaces*, 147, 349-357.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Thorsteinsson, M.V., Richter, J., Lee, A.L., DePhillips, P., 2005. 5-Dodecanoylamino fluorescein as a probe for the determination of critical micelle concentration of detergents using fluorescence anisotropy. *Analy. Biochem.*, 340, 220-225.
- Valeur B., 2001. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim,.
- Vinogradov A. M., Tatikolov A.S., Costa S.M.B., 2001. The effect of anionic, cationic and neutral surfactants on the photophysics and isomerization of 3,3'-diethylthiacarbocyanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 4325-4332,

Von Jena, A., Lessing, H.E., 1981. Rotational Diffusion of Dyes in Solvents of Low Viscosity from Transient-Dichroism Experiments. *Chem. Phys. Lett.*, 78, 187-193.



**EKLER****EK 1**

## Birim Çevirme

- 1 cP (Centipoise) =  $10^{-3}$  Pa s = 0.01 Poise =  $1.020 \times 10^{-4}$  kp s/m<sup>2</sup> =  $6.721 \times 10^{-4}$  lb/(ft s) = 0.00100 (N s)/m<sup>2</sup> = 0.01 gram/(cm sec) = 2.4191 lb/(ft hr)
- 1 kg/(m s) = 1 (N s)/m<sup>2</sup> = 0.6720 lb<sub>m</sub>/(ft s) = 10 Poise
- 1 P (Poise) = 0.1 Pa s = 100 cP =  $1.020 \times 10^{-2}$  kp s/m<sup>2</sup> =  $6.721 \times 10^{-2}$  lb/(ft s) = 0.1 kg/ms
- 1 Pa s (N s/m<sup>2</sup>) = 10 P (Poise) =  $10^3$  cP = 0.1020 kp s/m<sup>2</sup> = 0.6721 lb/(ft s)
- 1 J (Joule) = 0,1020 kpm =  $2.778 \times 10^{-7}$  kWh =  $2.389 \times 10^{-4}$  kcal = 0.7376 ft lb<sub>f</sub> = 1 (kg m<sup>2</sup>)/s<sup>2</sup>
- 100 cP = 0.1 kg/ms
- 1 J (Joule) = 1 (kg m<sup>2</sup>)/s<sup>2</sup>
- 1 Å =  $10^{-10}$  m

**EK 2**

## Kuantum Verimi Standart Bileşikler

Kuantum Verimi [Q.Y.] Standartları	Q.Y.[%]	Kuantum Verimi [Q.Y.] ölçüm Şartları	Uyarma [nm]	Referans
Cy3	4	PBS	540	1
Cy5	27	PBS	620	1
Cresyl Violet	53	Metanol	580	2
Fluorescein	95	0.1 M NaOH, 22°C	496	2
POPOP	97	Sikloheksan	300	2
Quinine Sulfate	58	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 22°C	350	2
Rhodamine 101	100	Etanol	450	3
Rhodamine 6G	95	Su	488	3
Rhodamine B	31	Su	514	3
Tryptophan	13	Su, 20°C	280	2
L-Tyrosine	14	Su	275	2

PBS = phosphate-buffered saline

POPOP = 1, 4-bis(5-phenyloxazole-2-yl)benzene

**Referanslar**

1. R.B. Mujumdar, L.A. Ernst, S.R. Mujumdar, C.J. Lewis, A.S. Waggoner, Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. *Bioconj Chem* 4, 105-111, 1993.
2. J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, London, Moscow, Dordrecht, 1999.
3. D. Magde, G.E. Rojas, and P. Seybold, Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes. *Photochem. Photobiol.* 70, 737, 1999.

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1998 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu. Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında 2002 yılında başladığı yüksek lisans eğitimini 2005 yılında tamamladı ve aynı bilim dalında 2005 yılından beri doktora eğitimine devam etmektedir.

Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde 2009 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.