

**PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FOTOFİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN TERS MİSEL ORTAMINDA  
İNCELENMESİ**

**Tuğba ŞENGÜL**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Prof. Dr. Yavuz ONGANER**

**2008**

**Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
TERS MİSEL ORTAMINDA İNCELENMESİ

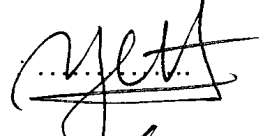
Tuğba ŞENGÜL


KİMYA ANABİLİM DALI


ERZURUM  
2008

Her hakkı saklıdır

**Prof. Dr. Yavuz ONGANER** danışmanlığında, **Tuğba ŞENGÜL** tarafından hazırlanan bu çalışma **25/08 / 2008** tarihinde aşağıdaki juri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER ..... İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK ..... İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevhit KARACAALI ..... İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....  
  
Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TERS MİSEL ORTAMINDA İNCELENMESİ

Tuğba ŞENGÜL

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Ksanten türevi boyar maddelerden olan Pyronin Y ve Pyronin B bileşiklerinin, ters misel sistemlerde absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle fotofiziksel özellikleri incelendi. Polar ortamda çözünebilen boyar maddeler, ters misel ortamında misel merkezinde oluşan nanometre boyutundaki su havuzlarında konumlandı. Bu sınırlı alanlarda bulunan floroforların absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının bant maksimumlarında, surfaktant bileşiği olan Aerosol-OT (AOT)'nin anyonik baş grupları ile katyonik karakterli floroforlar arasındaki elektrostatik etkileşmeden kaynaklanan, önce maviye daha sonra kırmızı bölgeye kaymalar gözlemlendi. Aynı zamanda absorpsiyon ve emisyon bant şiddetlerinin de değiştiği görüldü. Pyronin Y bileşiğinin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında monomer bandına göre mavi bölgeye kaymış yeni bir bandın oluşumu gözlemlendi. Floroforların floresans kuantum verimleri ve floresans ömrü değerleri de su ve ters misel ortamlar için belirlendi. Bu değerler ters misel ortam içerisinde değişiklik gösterdi. Sistem üzerine sıcaklığın etkisi incelenerek sıcaklık değişiminin fotofiziksel özellikler üzerinde nasıl bir etki yaptığı incelendi.

**2008, 61 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Pyronin bileşikleri, Fotofiziksel özellikler, Ters misel sistemi, Surfaktantlar, AOT

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **AN INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PYRONIN COMPOUNDS IN REVERSE MICELLE MEDIUM**

Tuğba ŞENGÜL

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

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Photophysical properties of Pyronine B and Pyronine Y, which are xanthene derivatives, in reverse micelle medium were investigated by using absorption and fluorescence spectroscopy techniques. Dye compounds, which are soluble in polar media, were located in nanometer sized water pools which was formed in the micelle center of reverse micelle media. Absorption and emission spectra of fluorophores located in these limited areas were determined. Blue and red shifts were observed in absorption and emission spectra due to the electrostatic interactions between the anionic head-groups of Aerosol-OT (AOT), surfactant compound, and cationic fluorophores. Alteration in band intensity was also seen. It was observed that in the absorption and emission spectra of Pyronin Y a new blue-shifted band (a second species causing emission) occurred as compared to the monomer band. Fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime values of fluorophores were also determined. These data varied in reverse micelle. The effect of temperature on the system was perceived by means of the changes in photophysical features.

**2008, 61 pages**

**Keywords:** Pyronine compounds, Photophysical properties, Reverse micelle system, Surfactants, AOT

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu alışma, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi, birikimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e,

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a, Sayın Arş. Gör. Kadem MERAL'e ve fizikokimya araştırma grubunda çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma,

Çalışmalarım esnasında her türlü imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Dekanlığına, Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve TÜBİTAK'a,

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme de teőekkürü borç bilirim.

Tuğba ŞENGÜL

Ağustos, 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>16</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	24
3.3 Numunelerin Hazırlanması.....	25
3.3.1 Florofor ve Referans Bileşiklerin Çözeltilerinin Hazırlanması.....	25
3.3.2 Ters Misel Çözeltilerin Hazırlanması.....	25
3.4 Ters Misel Merkezindeki Su Havuzu Boyutunun Belirlenmesi.....	26
3.5 Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması ve Absorbans Ölçümleri.....	27
3.6 Floresans Ömür Ölçümleri.....	28
3.7 Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	29
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>31</b>
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>57</b>
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	62

## SİMGELER DİZİNİ

a.u	Serbest birim
$D_s$	Numunenin düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
$D_r$	Referans bileşiğin düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
$h$	Planck sabiti
$k_{ic}$	İç dönüşüm olayının hız sabiti
$k_{isc}$	Sistemler arası geçiş olayının hız sabiti
$k_{nr}$	Radyasyonsuz geçiş hız sabiti
$k_r$	Radyasyonlu geçiş hız sabiti
$L$	Aerosol-OT (AOT) tabakasının kalınlığı
$L_c$	Ters misel merkezindeki su havuzunun yarıçapı
$n_r$	Referans bileşiğin çözücüsünün kırılma indisi
$n_s$	Numunenin çözücüsünün kırılma indisi
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
$OD_r$	Referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
$OD_s$	Numunenin uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
S	Singlet hal
$S_0$	Singlet temel hal
$S_1$	Singlet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
$S_2$	Singlet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
T	Triplet hal
$T_1$	Triplet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesini
$T_2$	Triplet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
$\mu_w$	Su molekülünün ağırlığı
$\mu_s$	Surfaktant molekülünün ağırlığı
$W_0$	Su molekülünün surfaktant molekülüne molar oranı
$\lambda_{abs}$	Absorpsiyon dalga boyu
$\lambda_{ex}$	Örneklerin uyarılma dalga boyu



$\varepsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\tau_{fl}$	Floresans ömrü
$\phi_f$	Floresans kuantum verimi
$\phi_s$	Numunenin floresans kuantum verimi
$\phi_r$	Referans bileşğin floresans kuantum verimi
$\chi^2$	Bulunmuş deneysel değerin gerçek değere yakınlığını gösteren istatistiksel faktör
$\nu$	Frekans

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir surfaktant molekülünün temsili gösterimi.....	1
Şekil 1.2. Surfaktantların sınıflandırılmasının gösterimi.....	2
Şekil 1.3. Bazı surfaktant agregasyonlarının temsili gösterimi.....	4
Şekil 1.4. Küresel bir miselin ve kesitinin temsili gösterimi.....	5
Şekil 1.5. Ters miselin ve kesitinin temsili gösterimi.....	6
Şekil 1.6. Apolar çözücüler kullanılarak ters misel agregatların oluşmasını sağlayan surfaktant moleküllerinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.7. AOT bileşiğinin kimyasal yapısı ve üç boyutlu görünüşü.....	8
Şekil 1.8. Suyun surfaktanta molar oranı yani $[H_2O]/[AOT]$ değeri 10, agregasyon numarası 100 olan ve enerjinin minimum olduğu bir ters miselin temsili görünümü.....	8
Şekil 1.9. a) Ters misel ve b) mikroemülsiyon sistemlerde su havuzunun yapısı.....	9
Şekil 1.10. Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.11. Jablonski Diyagramı.....	12
Şekil 1.12. Floresans kuantum verimi ve floresans ömrünün kinetik gösterimi.....	15
Şekil 3.1. Bir ters miseli oluşturan bölümlerin gösterilmesi.....	26
Şekil 4.1. PyB bileşiğinin saf su ve farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu.....	31
Şekil 4.2. PyB bileşiğinin saf su ve farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan emisyon spektrumu.....	33
Şekil 4.3. PyB bileşiğinin farklı boyutta ters misel içeren ortamlarda zamana bağlı floresans durulma spektrumları.....	36
Şekil 4.4. PyY bileşiğinin saf su ve farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu.....	38
Şekil 4.5. PyY bileşiğinin saf su ve farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel içeren çözeltileri içerisinde alınan normalize edilmiş absorpsiyon spektrumu.....	39
Şekil 4.6. PyY bileşiğinin saf su ve farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel içeren çözeltileri içerisinde alınan emisyon spektrumu.....	42

Şekil 4.7. PyY bileşiğinin farklı boyutta ters misel içeren ortamlarda zamana bağlı floresans durulması spektrumları.....	45
Şekil 4.8. PyB bileşiğinin $W_0=8$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	47
Şekil 4.9. PyB bileşiğinin $W_0=8$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	48
Şekil 4.10. PyB bileşiğinin $W_0=15$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	49
Şekil 4.11. PyB bileşiğinin $W_0=15$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	50
Şekil 4.12. PyY bileşiğinin $W_0=8$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	52
Şekil 4.13. PyY bileşiğinin $W_0=8$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	53
Şekil 4.14. PyY bileşiğinin $W_0=15$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	54
Şekil 4.15. PyY bileşiğinin $W_0=15$ olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları.....	55

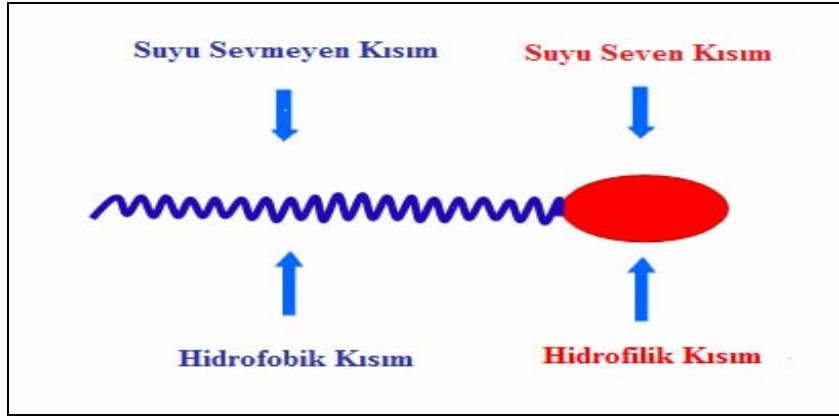
## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Farklı $W_0$ değerlerine sahip ters misel ortamlarda oluşan su havuzlarının yarıçapları.....	27
Çizelge 4.1. PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen absorpsiyon bant maksimumları.....	32
Çizelge 4.2. PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen emisyon bant maksimumları.....	34
Çizelge 4.3. PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda hesaplanan floresans kuantum verimleri.....	35
Çizelge 4.4. PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki floresans ömürleri. ( $\lambda_{ex}=500$ nm).....	36
Çizelge 4.5. PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri.....	37
Çizelge 4.6. PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen absorpsiyon bant maksimumları.....	39
Çizelge 4.7. PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda farklı uyarılma dalgaboylarında belirlenen emisyon bant maksimumları.....	43
Çizelge 4.8. PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda farklı Uyarılma dalga boylarında hesaplanan floresans kuantum verimleri.....	44
Çizelge 4.9. PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki floresans ömürleri ( $\lambda_{ex}=500$ nm).....	45
Çizelge 4.10. PyY bileşiğinin saf su ve ters misel ihtiva eden ortamlardaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri.....	46
Çizelge 4.11. PyB bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans kuantum verimleri.....	51
Çizelge 4.12. PyB bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans ömürleri ( $\lambda_{ex}=500$ nm).....	51
Çizelge 4.13. PyY bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki kuantum verimleri.....	56

Çizelge 4.14. PyY bileşiminin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans ömürleri ( $\lambda_{\text{ex}}= 470 \text{ nm}$ ).....	57
---	----

## 1. GİRİŞ

Misel ve ters misel yapılar, surfaktant olarak adlandırılan yüzey aktif maddelerin (YAM) bir araya gelerek oluşturdukları bir çeşit düzenli agregatlarıdır. Misel ve ters misel sistemlerin ve daha birçok sistemin temelini oluşturan surfaktant moleküllerinin her biri tek başına bir sistemdir. Surfaktant molekülleri uzun hidrokarbon zincirli bir kuyruk kısımdan (hidrofobik) ve polar bir baş kısımdan (hidrofilik) oluşur (Şekil 1.1).

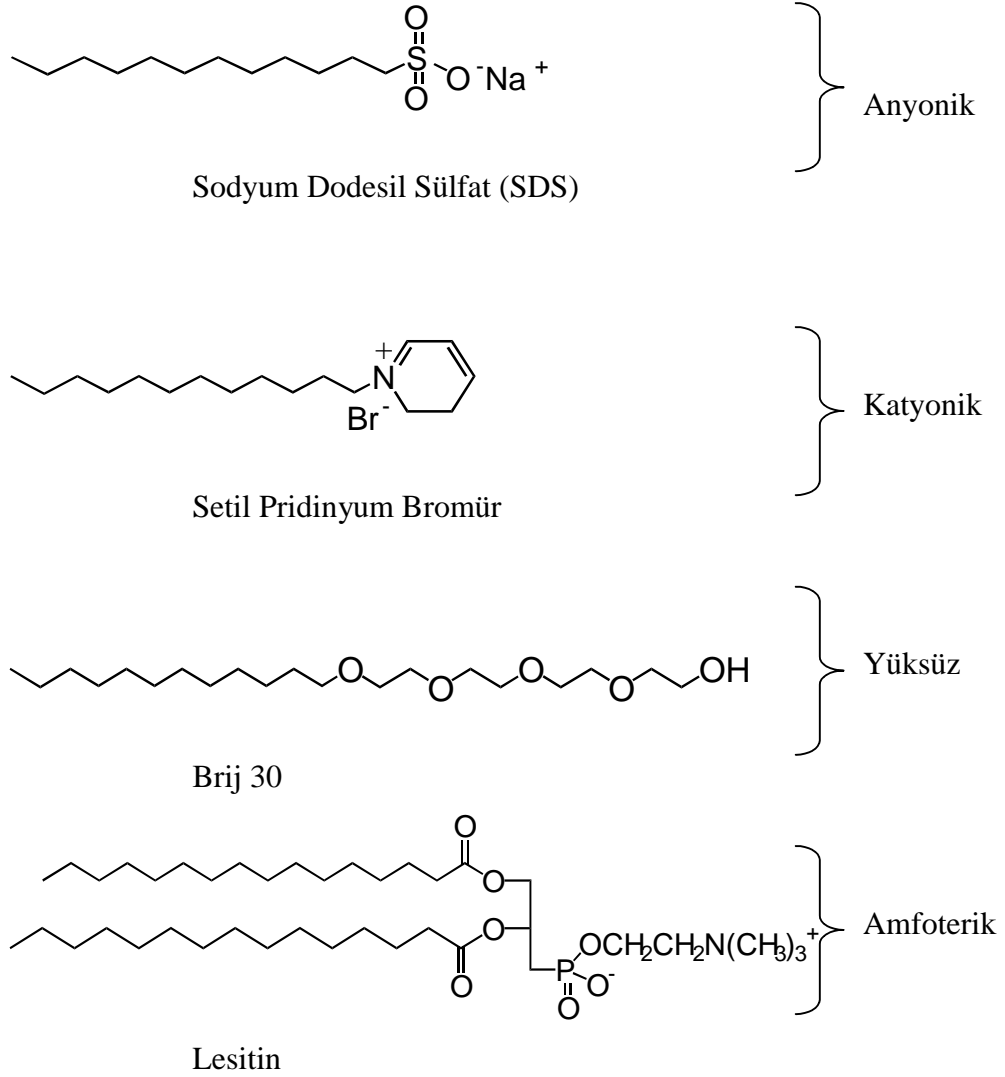


**Şekil 1.1.** Bir surfaktant molekülünün temsili gösterimi

Surfaktant moleküllerinin polar baş kısmı çoğunlukla iyonik bir gruptur. Bu iyonik gruplar, suyun dipol momentini ve elektrostatik çekimi nedeni ile suya karşı kuvvetli bir ilgiye sahiptirler. Hidrokarbon uzun zincirli kuyruk kısmı ise polar olmayan maddelere karşı yüksek ilgiye sahiptir. Bundan dolayı surfaktantlar genellikle çözünmeyen molekülleri çözmek için kullanılan bileşiklerdir. Örnek olarak; hidrofobik moleküllerin (mesela yağ türevlerinin) suda çözünmesini sağlayan deterjanlar verilebilir. Yapısal biyolojinin gelişmiş uygulamalarında deterjan gibi surfaktant moleküllerinden ve amfipatik polipeptidlerden (membran proteinlerinden) oluşturulmuş suda çözünen misel yapılar oluşturulmaktadır. Surfaktant moleküllerinin amfipatik (hem hidrofilik hem de hidrofobik bölgelere sahip) doğası, bütün hidrofobik ve amfipatik moleküllerin çözünmesini sağlamaktadır (Flynn 2004).

Surfaktantlar kritik misel konsantrasyonu (CMC) nun üzerinde olduğu zaman, emülgatör olarak da görev yaparlar. Emülgatör bir çözücünde çözünmeyen bir maddenin oluşturduğu fazı yok ederek çözülmesini ve emülsiyon oluşturulmasını sağlar.

Polar baş kısmı iyonik bir grup içermeyen ancak suya ilgisi oldukça yüksek olan surfaktant molekülleri de bilinmektedir. Surfaktantlar polar baş bölgedeki iyonik grupların özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Şekil 1.2’de surfaktant moleküllerinin sınıflandırılması görülmektedir.



**Şekil 1.2.** Surfaktantların sınıflandırılmasının gösterimi

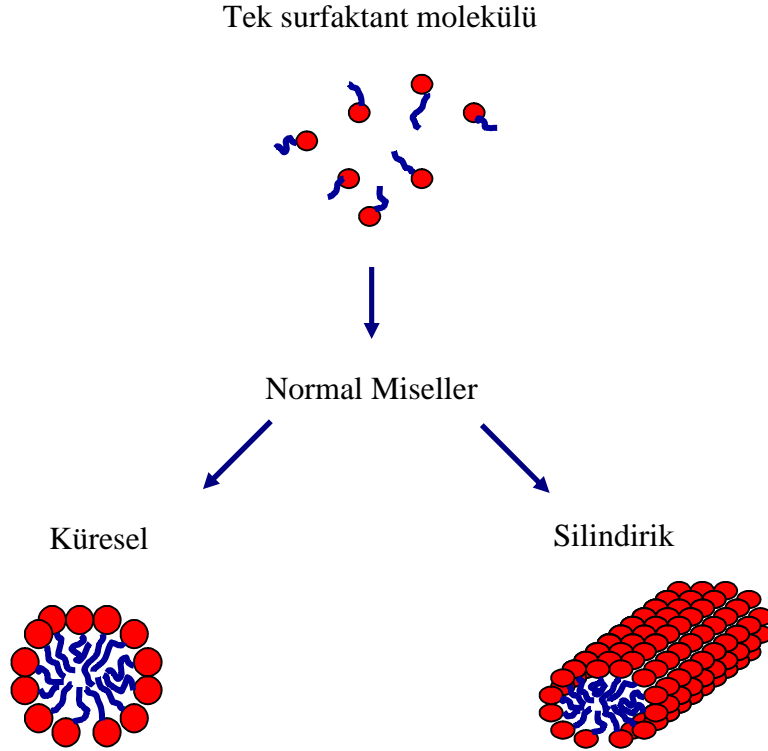
Surfaktant molekülleri;

- Su ile yağ arasındaki yüzey gerilimini düşürmekte;
  - Su içerisinde yağ (yağ içerisinde suyu) çözebilmekte;
  - Sıvı filmleri stabilize etmekte ve köpük oluşturmakta;
  - Emülsiyonları stabilize etmekte;
  - Partiküller arası etkileşimleri ve yüzeyleri değiştirmekte;
  - Sıvıların yüzeye yayılmasını kolaylaştırmakta (ıslatmak)
- yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadırlar.

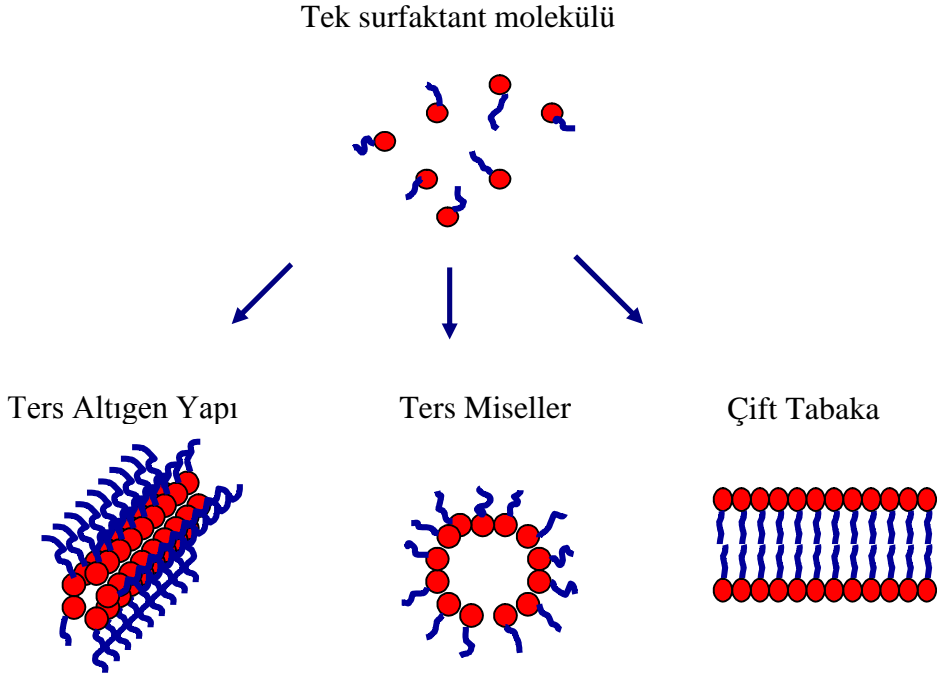
### 1.1.Surfaktant Temelli Model Sistemler

Surfaktant molekülleri birleşerek çeşitli agregat yapıların temelini oluşturmaktadırlar.

Şekil 1.3'te surfaktant temelli birkaç model sistem görülmektedir.

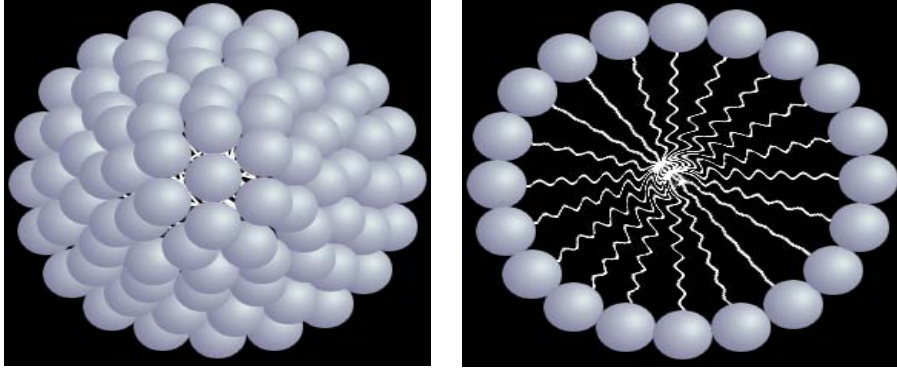






**Şekil 1.3.** Bazı surfaktant agregasyonlarının temsili gösterimi

Miseller, kolloidal bir çözeltinin içerisinde dağılmış surfaktant moleküllerinin bir araya gelerek oluşturdukları agregatlardır. Normal bir miselde hidrofilik (baş) bölge çözücü ile temas ederken, hidrofobik (kuyruk) bölge miselin merkezine yönelmektedir. Misellerin geometrisi genellikle küreseldir. Küresel bir miselin temsili gösterimi Şekil 1.4'te verilmiştir. Ancak misellerin geometrisinin elips veya silindir şeklinde de olabildiği bilinmektedir. Bir miselin şekli ve büyüklüğü pH, sıcaklık, iyonik kuvvet ve surfaktant konsantrasyonu gibi çözelti koşullarının ve surfaktant geometrisinin bir fonksiyonudur.



**Şekil 1.4.** Küresel bir miselin ve kesitinin temsili gösterimi

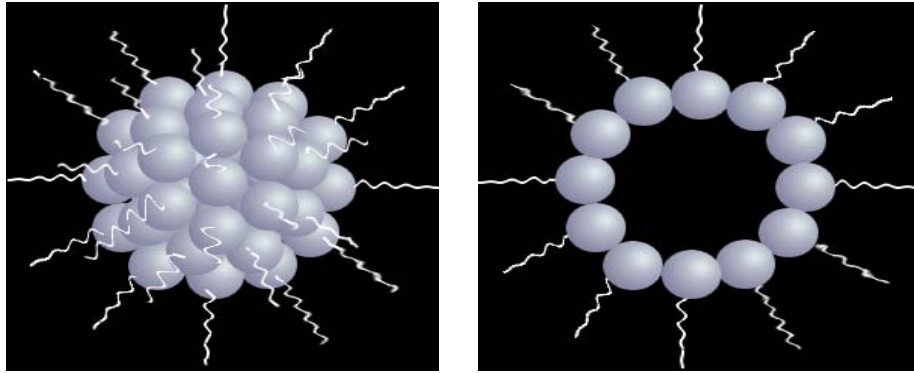
İyonik surfaktant molekülleri ile oluşturulmuş miseller, miselin etrafını çevreleyen ve son zamanlarda karşıt iyon (counterion) olarak da bilinen iyonlardan kaynaklı elektrostatik bir çekime sahiptirler. Karşıt iyonlar miselin yükünü %90 oranında maskeleyerek ve aynı zamanda miselin yükünü oluşturmaktadırlar. Misel yükü, çözücü ile misel arasındaki mesafeyi büyük oranda etkiler. İyonik miseller, elektrik iletkenliği olan karışımların veya çözücülerin özelliklerinden etkilenirler. Misel içeren çözeltilere tuz eklenmesiyle, elektrostatik etkileşim kuvveti artar ve daha büyük iyonik miseller oluşturulabilir.

Miseller, kritik misel konsantrasyonundan (CMC) daha büyük surfaktant konsantrasyonlarında oluşurlar ve sistemin sıcaklığı da kritik misel sıcaklığından yani Kraff sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Kraff sıcaklığı, surfaktantlardan misel oluşması için gereken minimum sıcaklıktır. Kraff sıcaklığının altında kritik misel konsantrasyonunun misel oluşumu için bir değeri yoktur. Kraff sıcaklığı surfaktantın sulu çözeltisinde bile kristal yapısını sürdüreceği en düşük noktadır. Kristal yapıdaki surfaktant eğer başka bir surfaktantın yardımıyla kristalliği oluşturan güçleri yenebilirse çözülür ve misel oluşturur veya sıcaklık artırılırsa entropinin artması ile oluşan kuvvetler kristal yapıyı bozarlar. Misel oluşumunun nasıl olduğunu anlamak termodinamik ile mümkündür. Miseller kendiliğinden oluşan sistemlerdir. Bunun nedeni ise entalpi ile entropi arasındaki dengedir. Suda surfaktant moleküllerinin bir araya gelerek birleşmesiyle entropi azalmasına rağmen, hidrofobik etkiler misel

oluşumunun yürütücü kuvvetidir. Kabaca söylemek gerekirse, CMC'nin üzerinde toplanan surfaktant moleküllerinin entropisi kafeslenmiş su moleküllerinin entropisinden daha küçüktür. Bir de surfaktantın yüklü kısımları arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler ve entalpiyi de göz önünde bulundurmak önemlidir.

Standart misel yapısı ters çevrilerek ters miseller oluşturulur. Ters miseller; düşük polariteli, şeffaf ve kendiliğinden oluşan miselin merkezindeki sulu yapının (su havuzu) çevresinde surfaktant moleküllerinin düzenlenmesi ile oluşan termodinamik olarak kararlı yapılardır.

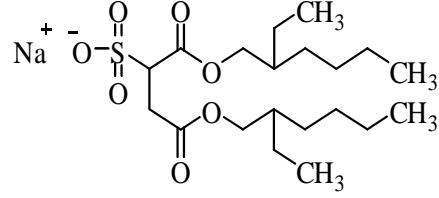
Ters miseller, belirli miktarda su ile apolar bir çözücünde surfaktantın çözünmesiyle oluşurlar. Ters misel sistemlerde hidrofilik grup miselin merkezine yönelirken hidrofobik gruplar misel merkezinin dışına doğru yönelirler. Apolar bir çözücü de hidrofilik baş grup enerji olarak elverişsiz olsa da apolar çözücü ile çevrelenir ve bu da bir yağ içerisinde su (a water in oil) sisteminin oluşmasına neden olur. Bu olay apolar çözücülerde çözünmeyen türlerin misel merkezinde toplanmasını ve çözünmesini sağlar. Bir ters misel ve kesitinin gösterimi Şekil 1.5'te verilmiştir.



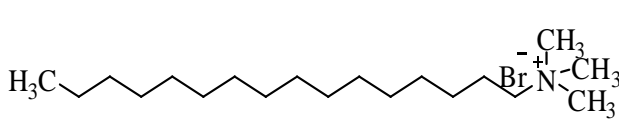
**Şekil 1.5.** Ters miselin ve kesitinin temsili gösterimi

Ters misellerin oluşmasında genellikle düşük eğilim olmasına karşın normal misellerin oluşturulmasında kullanılan surfaktantlardan, ters misel oluşturulmaktadır. Ancak ters miselleri daha kolay oluşturmak için, su havuzunun etrafındaki apolar çözücü ile ters

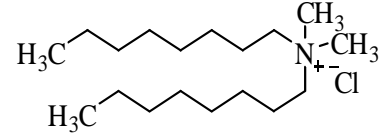
agregatların oluşmasına karakteristik olarak eğilimli özel bir sınıf olarak kabul edilen surfaktantlar kullanılır. Bunlardan bazıları Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



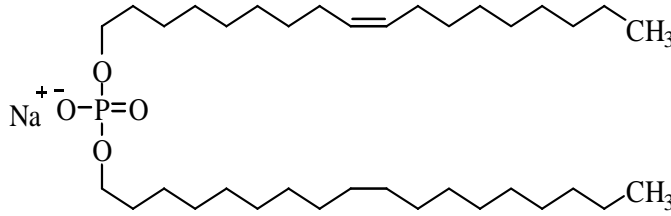
**AOT**  
**Sodyum Bis(2-etilhekzil) Sülfosüksinat**



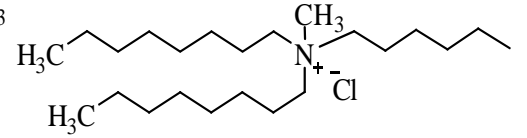
**CTAB**  
**Hezadesiltrimetil Amonyum Bromür**



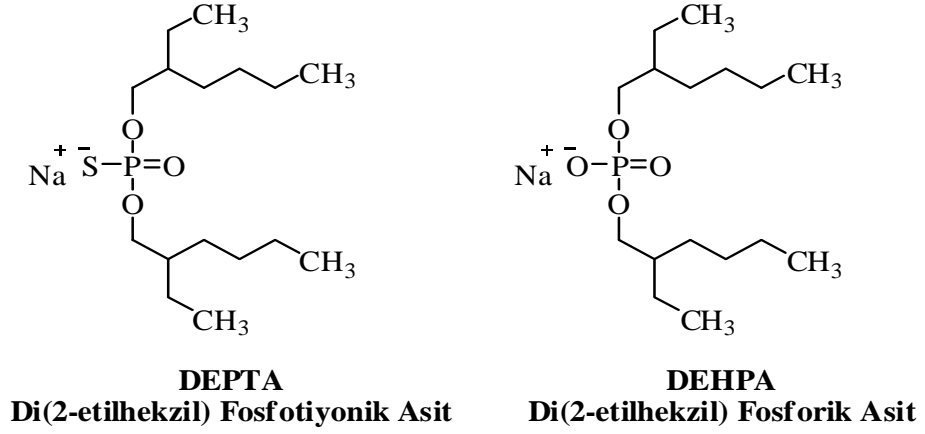
**DODMAC**  
**Dioktildimetil Amonyum Klorür**



**DOLPA**  
**Dioleil Fosforik Asit**

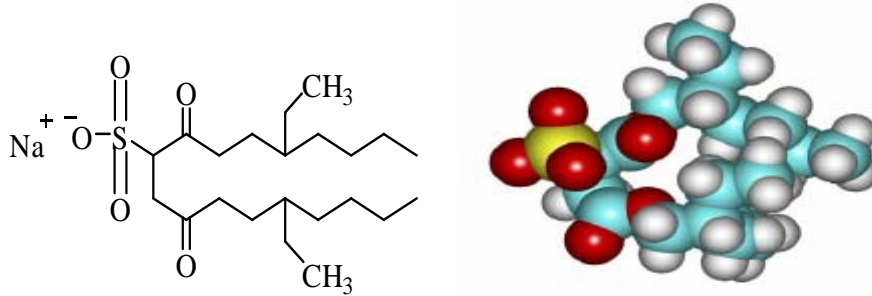


**TOMAC**  
**Trioktil Amonyum Klorür**



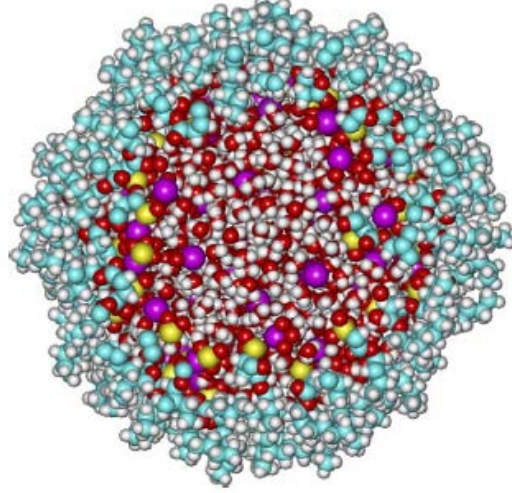
**Şekil 1.6.** Apolar çözücüler kullanılarak ters misel agregatların oluşmasını sağlayan surfaktant moleküllerinin şematik gösterimi

Ters misel elde etmede en yaygın olarak kullanılan surfaktant Sodyum Bis(2-etilhekzil) Sülfosükkinat sodyum tuzu olup, literatürde AOT olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada da ters misel oluşturmak amacıyla AOT bileşiği kullanılmıştır. AOT bileşiğinin kimyasal yapısı Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.7.** AOT bileşiğinin kimyasal yapısı ve üç boyutlu görünüşü. Sülfür sarı, oksijenler kırmızı, karbonlar mavi ve hidrojen atomları beyaz renkte gösterilmiştir ( Flynn 2004).

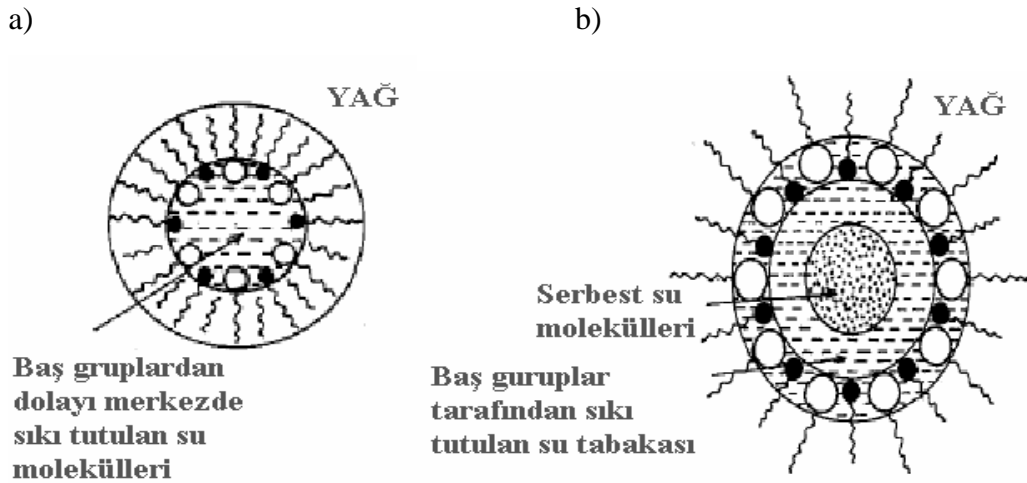
AOT anyonik bir surfaktanttır. Oluşturduğu ters miseller genellikle küreseldir. AOT ile oluşturulmuş bir ters miselin temsili görüntüsü Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.8.** Suyun surfaktanta molar oranı yani  $[H_2O]/[AOT]$  değeri 10, agregasyon numarası 100 olan ve enerjinin minimum olduğu bir ters miselin temsili görünümü. Sodyum iyonları menekşe, sülfür sarı, karbon mavi, oksijen kırmızı ve hidrojen atomları beyaz renkte gösterilmiştir (Flynn 2004).

Ters misel oluşturan surfaktantlar arasında olan AOT, suyu hapsedebilmesinden dolayı en çok kullanılan surfaktantlardandır. Sıkıştırılmış bir geometriye sahip olması AOT’yi kıvrımları yani eğimleri artıran bir surfaktant yapmaktadır. Ters miselin boyutu misel içerisindeki suyun miktarına bağlı olarak değişir. Ters miselin boyutu  $W_0$  parametresi ile ilişkilidir. Buradaki  $W_0$  terimi suyun surfaktanta molar oranıdır, yani  $[H_2O]/[AOT]$ .  $W_0$  parametresi 15’in altında olduğunda sistem ters misel sistem olarak kabul edilirken, 15’in üzerindeyse sistem mikroemülsiyon olarak adlandırılmaktadır (M. P. Pileni 1993). İki sistemde de surfaktantların yönelmesi aynı olmakla birlikte (polar baş gruplar miselin merkezine, apolar gruplar ise dışarı doğru yani apolar çözücüye yönelirler) aradaki fark, su havuzunun yapısından kaynaklanmaktadır. Ters misel sistemlerde su havuzunun boyutunun daha küçük olması nedeniyle surfaktant moleküllerinin polar baş grupları ile su daha fazla etkileşim içerisindedir ve su molekülleri daha rijit bir yapı göstermektedirler. Mikroemülsiyonlar da ise su havuzunun boyutu artan su oranıyla büyümekte surfaktantların baş grupları tarafından bağlanmış su moleküllerinin yanısıra

serbest su molekülleri de bulunmaktadır. Mikroemülsiyon ve ters misel sistemlerdeki bu durum Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Bağlı su moleküllerinin durulma zamanı normal su moleküllerinden yaklaşık 1000 kat daha yavaştır. Bağlı su molekülü ve serbest su moleküllerinin durulma zamanları sırasıyla nano ve piko saniye zaman skalasında olmaktadır. (Data *et al.* 1997)



**Şekil 1.9.** a) Ters misel ve b) mikroemülsiyon sistemlerde su havuzunun yapısı. (Moulik *et al.* 1998)

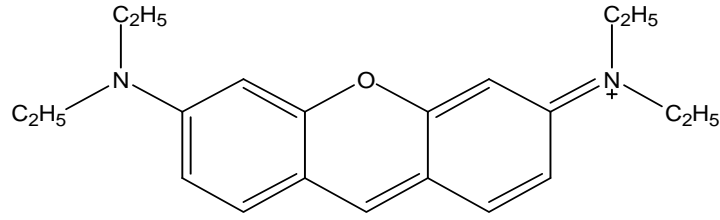
Ters misel ve mikroemülsiyon sistemlerle çalışmanın teknolojik birçok nedeni vardır. (Alexandridis *et al.* 1997)

- Hidrofilik ve amfipatik bileşiklerin organik fazda normalde çok az çözünmeleri ya da hiç çözünememelerinin önüne geçerek çözünebilmelerini sağlar.
- Seçici ayrılma proseslerinde su-yağ mikroemülsiyon sistemlerdeki alanlardan faydalanılır.
- İlaç kullanımı ve eczacılıkla ilgili biyokatalizlerin büyük bir bölümünde yararlanır.
- Metal, katalizör ya da yarı iletken gibi inorganik bileşiklerin küçük partiküllerini hazırlamada kullanılır.
- Mikroemülsiyonlar çeşitli alanlarda (su havuzu, surfaktant yüzeyi) termodinamik dengenin dağılımı çalışmalarında kullanılmaktadır.

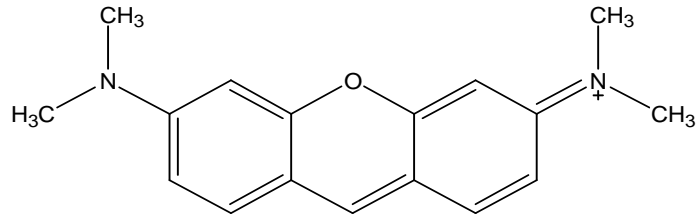
- Ters misel ve mikroemülsiyon sistemlerde yapının ortasında bulunan havuzcuklara su ve organik madde hapsedilerek ayırım sağlanabilmektedir.

Bu tez çalışmasında moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak ters misel ortamında Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşikler ksanten türevi boyar maddelerden olup fluorenlerin alt grubunda yer alan organik maddelerdir. Floresans özellik gösteren bu bileşikler katyonik karakterli olup konjuge çift bağa sahiptirler, aynı zamanda heterosiklik yapıdadırlar. PyB ve PyY bileşiklerinin kimyasal yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir.



Pyronin B



Pyronin Y

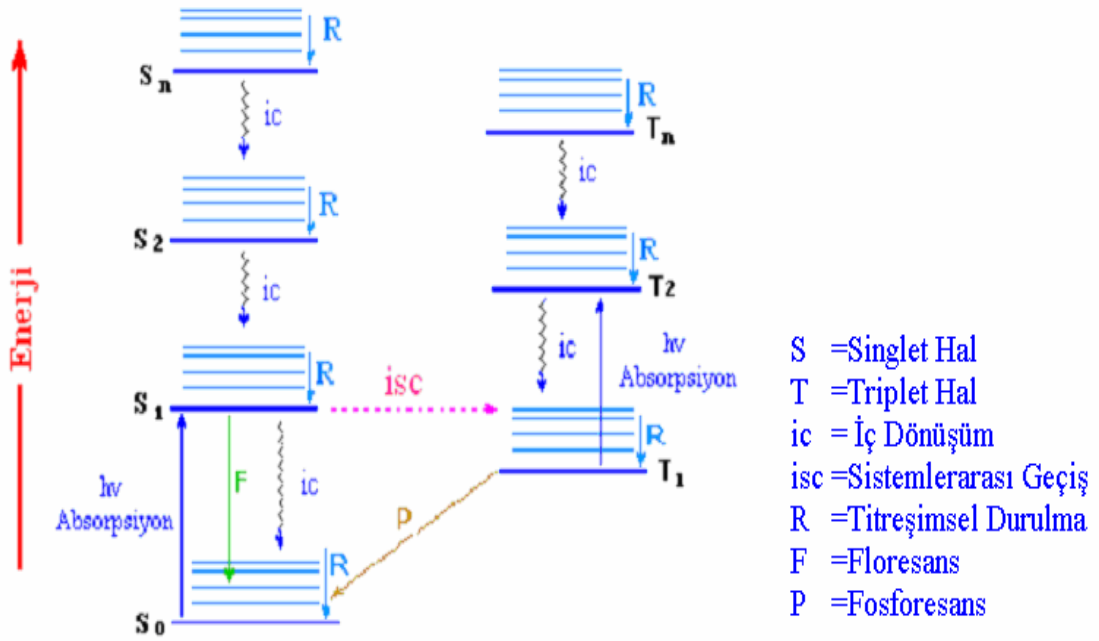
**Şekil 1.10.** Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin kimyasal yapısı.



Deneysel kısımda kullandığımız bu bileşiklerin (boyar bileşikler) absorpsiyon spektrumlarında, bulunduğu çevrenin etkisiyle değişiklikler gözlenir. Bu değişiklikler; absorpsiyon maksimumunun daha uzun dalgaboylu bölgeye kayması, kırmızıya kayma (batokromik) veya daha kısa dalgaboylu bölgeye kayması, maviye kayma (hipokromik) ya da absorpsiyon şiddetinde bir azalma (hipsokromik) veya artma (hiperkromik) olarak gözlenebilir.

Moleküllerdeki fotofiziksel prosesler, elektronik uyarılmış haller üzerinden meydana gelmektedir. Bu proseslerin temelini; temel hal ile uyarılmış haller arasında gerçekleşen bir elektron transferi oluşturmaktadır. Bir molekülün uyarılması için, elektromanyetik radyasyonun molekül ile etkileşmesi gerekmektedir. Bunun için, ışığın elektrik alan vektörüyle ilgili molekülün dipol moment vektörünün çakışması ve molekülün uyarılmasına karşılık gelecek enerjinin sağlanması şarttır. Bu etkileşim neticesinde absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon sonucu molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Bu uyarılmış enerji seviyeleri, titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel enerji seviyesine olabilir.

Absorpsiyon sonucunda uyarılmış hale geçen molekülün; uyarılmış halden temel hale geçmesi için takip edeceği iki deaktivasyon prosesi vardır. Bunlar radyasyonlu ve radyasyonsuz prosesler olmak üzere iki başlık altında incelenir. Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu sonucu uyarılmış hale geçen molekülün fotofiziksel deaktivasyon prosesleri Jablonski diyagramında gösterilmiştir (Şekil 1.11 ).



Şekil 1.11. Jablonski Diyagramı (Hill 2008)

Jablonski Diyagramı bir molekülde bulunan enerji seviyelerini gösteren bir diyagramdır. Bu diyagramda S<sub>0</sub> singlet elektronik temel hali, S<sub>1</sub> singlet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesini, S<sub>2</sub> singlet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesini, T<sub>1</sub> triplet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesini, T<sub>2</sub> triplet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesini temsil etmektedir.

Absorpsiyon; Singlet temel halden singlet uyarılmış hallerine olan elektronik geçiştir. Bu geçişe singlet-singlet absorpsiyonu da denir. Zaman bakımından yaklaşık  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşir. Bu süre içerisinde çekirdeğin yer değiştirmesi önemsenmeyecek kadar az olduğu için uyarılmış hal ile temel halin geometrisi hemen hemen aynıdır. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir geçiş olup  $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$  denklemiyle ifade edilir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde karakterize edilir. Bu denklemde  $\epsilon$  molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin gücü hakkında bilgi verir.

Floresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçiştir. Müsaade edilen bir geçiş basamağı olup singlet-singlet emisyonu basamağıdır. Işımalı bir geçiş basamağı olup denklemlerle  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$  şeklinde gösterilir. Zaman bakımından yaklaşık  $10^{-8}$  saniyede gerçekleşir.

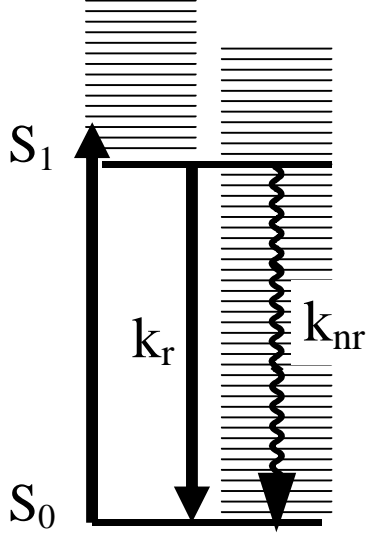
Fosforesans, triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçiştir. Triplet-singlet emisyon basamağıdır. Elektron triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçerken spin değiştirdiğinden, elektron spini bakımından yasaklanmış bir geçiştir. Işımalı bir geçiş basamağı olup denklemlerle  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$  şeklinde gösterilir. Zaman bakımından  $10^{-4}$  - 1 saniye aralığında gerçekleşmektedir.

İç dönüşüm, prosesi ise ışımsız olarak gerçekleşir. Genellikle uyarılmış elektronik enerji seviyeleri ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) arasında olabileceği gibi sistem  $S_1$  enerji seviyesinden temel hale ( $S_0$ ) geçerken de meydana gelebilir. Sistem bu geçişte sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak vermektedir. Fakat bu ısı sistemin sıcaklığını artırmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olmaktadır. Bu durum denklemlerle  $S_1 \rightarrow S_0 + ısı$  şeklinde gösterilir. Zaman bakımından  $10^{-12}$  saniye aralığında gerçekleşmektedir.

Sistemler arası geçiş, ışımsız olarak gerçekleşir. Bu proses yasaklanmış bir elektronik geçiştir. Singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış hale ya da triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçiştir. Moleküllerde bulunan ağır atomlar bu geçişi kolaylaştırmaktadır. Bu geçişte elektronun spini değişmektedir. Bu proses denklemlerle  $S_1 \rightarrow T_1 + ısı$  veya  $T_1 \rightarrow S_0 + ısı$  şeklinde gösterilir.

Floresans özellik gösteren bir molekülde ışımalı geçişlerin yanısıra ışımsız geçişlerin de meydana gelmesi kaçınılmazdır. Işımalı ve ışımsız geçiş hız sabitleri, bu geçişlerden hangisinin baskın olduğu hakkında fikir yürütmemize yardımcı olur. Fotofiziksel özellikler içerisinde incelediğimiz floresans kuantum verimi ve floresans

ömrü de ışımali ve ışımasız hız sabitleri ile alakalı fotofiziksel parametrelerdir. Bu durum kinetik açıdan Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



$$\tau_{fluor} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

$$\phi_{fluor} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \leq 1$$

**Şekil 1.12.** Floresans kuantum verimi ve floresans ömrünün kinetik gösterimi. Şekilde floresans kuantum verimi ve floresans ömrü sırasıyla  $\Phi_{fluor}$  ve  $\tau_{fluor}$  ile gösterilmiştir.

Bu hız sabitleri ( $k_r$ ,  $k_{nr}$ ) yardımıyla çözünen maddenin veya boyar maddenin çözücü polaritesi, viskozitesi, sıcaklığı gibi parametrelerden nasıl etkilendiği tartışılabilir. Bu nedenle bu tez çalışmasında PyB ve PyY bileşiklerinin ters misel ortamındaki fotofiziksel özelliklerini, absorpsiyon spektroskopisi, durgun-hal (Steady-state) floresans spektroskopisi ve zamana bağlı (Time-resolved) floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Auramine O (AuO) bileşiğinin floresans kuantum verimi üzerine, ters misel havuzunun mikrovizkozitesinin etkileri incelenmiştir. Sürfaktant olarak AOT kullanılırken misel merkezi için su, gliserol ve dekstroz-gliserol-su karışımı kullanılmış ve her havuzun AuO bileşiğinin kuantum verimine etkileri incelenmiştir. Havuzun boyutu arttıkça ani viskozite düşüşleri gözlenirken, viskozite arttıkça da kuantum veriminde artışlar gözlenmiştir. Ksanten türevi boyar maddelerden olan Rhodamin B (RhB), Rhodamin 6G (Rh6G), Sodyum Floresin (Na-Fl) bileşiklerinin de floresans depolarizasyonu incelenmiştir. Ksanten boyaların farklı iyonik karakterli olmalarından dolayı havuzun heterojenliği hakkında fikir verdikleri ve AOT bileşiğinin anyonik baş gruplarıyla oluşan elektrostatik etkileşimle havuzda lokalize oldukları belirlenmiştir. Bu ksanten boyaların depolarizasyonu karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Havuzun heterojenliğinin mikrovizkozite ile alakalı olduğu belirlenmiştir (Hesegawa *et al.* 1994).

Kumarin 480 bileşiğinin, AOT-heptan ters misel ortamında, su miktarlarındaki farklılıklara bağlı olarak absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Zamana bağlı olarak Stokes kaymalarına bakılmış ve su ilavesiyle emisyon bant maksimumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Ters misel ortamındaki solvatasyon zamanında, bağlı su moleküllerinden kaynaklanan normal çözücülere oranla önemli bir azalma olmuştur. Artan  $W_0$  değerlerinin su moleküllerinin hareketliliğinin artmasından kaynaklanan solvatasyon zamanında artışlar belirlenmiştir (Sarkar *et al.* 1996).

Ters misel sistemlerin sınırlandırılmış alanları olan su havuzunda, nil kırmızısı bileşiğinin moleküleri yük transferi (ICT) incelenmiştir. Nil kırmızısı bileşiği solvatokromizm özelliği kullanılarak ters misel ortamında seçici olarak uyarılmıştır. Durgun hal (Steady-state) ve zamana bağlı (Time-resolved) floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenen Nil Kırmızısı bileşiğinde su havuzunun boyutu arttıkça floresans ömrü ve kuantum veriminin azaldığı, ICT'nin ise arttığı gözlenmiştir. Su

havuzundaki suyun durulma zamanı 650 piko saniye iken ters misel içerisinde suyun relaksasyon zamanı 3,73 nanosaniye olarak bulunmuştur. Su havuzunun özelliklerinin; dielektriksel relaksasyon zamanıyla, ICT'nin dinamikleriyle ve ortamın statik polaritesi ile kontrol edilebildiği gösterilmiştir (Data *et al.* 1997).

Disülfonat alüminyum fitalosiyenin (AI-PC) bileşiğinin fotofiziksel özellikleri surfaktant olarak AOT, apolar sıvı olarak heptan kullanılarak oluşturulmuş ters misel ortamında, zamana bağlı foton sayma (single-photon counting), nano saniyeli lazer flaş-fotoliz (nanosecond laser flashphotolysis) ve durgun hal (steady state) floresans teknikleriyle incelenmiştir. Ters miselin havuzu için H<sub>2</sub>O ve D<sub>2</sub>O kullanılarak AI-PC'nin fotofiziksel özelliklerine bakıldığında, bu özelliklerin D<sub>2</sub>O için havuz boyutundan bağımsız olduğu ve havuz boyutu değiştikçe hemen hemen aynı değerler aldığı gözlenmiştir. Ancak su molekülleri kullanıldığında düşük su oranlarında AOT nin baş grupları ile karşıt iyonun etkileştiği belirlenmiştir. W<sub>0</sub> değeri arttıkça da bileşiğin normal su iyonları ile etkileştiği ve bu nedenle fotofiziksel özelliklerinin su içerisindeki özelliklerine benzediği belirlenmiştir (Foley *et al.* 1997).

Katyonik karakterli Fenosafranin (PSF) boyar bileşiğinin su/AOT/heptan'dan oluşmuş ters misel ortamında absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle fotofiziksel özelliklerine bakılmıştır. Absorpsiyon spektrumlarındaki kayma ters misel ortamında çözülebilen PSF bileşiği ile zıt yüklü AOT bileşiğinin baş grupları arasında bir etkileşim olduğunu, emisyon spektrumları ise PSF bileşiğinin oldukça az polar bir ortamda ve negatif yüklü baş gruplara yakın bir yerde konumlandığını göstermiştir. Anizotropi dataları, W<sub>0</sub>=10 olduğunda su-surfaktant yüzeyinde maksimum rijitlik olduğunu, W<sub>0</sub>=25-30 arasında sabit bir değer aldığını göstermiştir. Bileşiğin floresans ömründe W<sub>0</sub> değeri arttıkça azalmalar görülmüştür (Chaudhuri *et al.* 1997).

Tiyonin bileşiğinin AOT ile oluşturulmuş ters misel sistem içerisinde çok az çözünmesinden dolayı bileşiğin monomer, dimer, trimer agregasyonlarının varlığı belirlenmiştir. Tiyonin agregasyonlarının absorpsiyon bant maksimumlarındaki karakteristik kaymalar agregasyon varlığını belirlemede yardımcı olmuş ve bileşiğin bu

farklı formları arasında bir enerji transferi olduğu belirlenmiştir. Tiyonin bileşiğinin monomer ve trimer formları arasında belirlenen triplet-triplet enerji transferinin hızı, boya moleküllerinin aynı havuzda olması nedeniyle artmıştır. Bu çalışmayla agregasyonların farklı spektral bölgelerde ışığı absorplaması ile boyanın monomer formu ile enerji transferi yapmasına, özellikle H tipi boya agregatlarının anten (enerjiyi ileten) molekül olarak kullanılmasına olanak sağladığı belirlenmiştir (Das and Kamat 1999).

7-dietilaminokumarin (BC I) boyar bileşiğinin, izooktan/AOT/formamit'ten oluşan ters misel ortamında fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Formamit bileşiğinin özellikleri iki farklı çevrede (apolar sıvı ve ara yüzey) incelenmiş ve uyarılmada çift emisyon bandı gözlenmiştir. Durgun-hal (Steady-State) floresans anizotropi çalışmalarıyla da BC I bileşiğinin farklı iki ortamdaki varlığı gösterilmiştir. Fotofiziksel özelliklerden absorpsiyon ve emisyon bant maksimumları ve bant şiddetlerindeki değişimler, floresans ömrü, floresans kuantum verimi ve anizotropi incelenmiştir. Bu özelliklerin, değişen  $W_0$  ( [formamit]/[AOT] ) değerinin ara yüzey ve polaritede de değişikliklere neden olmasına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.  $W_0$  değeri arttıkça ikinci emisyon bant şiddetinde artma, floresans ömründe ise azalmalar belirlenmiştir (Raju, Costa 2000).

C-Fikosiyanin (C-PC) bileşiğinin ters misel ortamında, suyun surfaktanta molar oranı olan  $W_0$  parametresine bağlı olarak nasıl bir davranış gösterdiği floresans spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında farklı  $W_0$  değerlerinde bant maksimumlarında maviye kayma gözlenmiştir. Ayrıca belli  $W_0$  değerlerinde ( $W_0=40$ ) C-PC bileşiğinin trimer, monomer formları gözlenmiştir. Anizotropi değerlerinin monomerik C-PC'den daha büyük olması ve spektrumun daha yüksek dalga boylu bölgede gözlenmesi iki veya daha fazla kromoforun enerji transferi yaptığı olasılığını akla getirmiştir. Durgun hal floresans spektroskopisi ile yapılan çalışmada ters miselin sınırlı alanlarında (su havuzu ve misel ara yüzeyi) C-PC bileşiğinin AOT'nin sülfat gruplarıyla güçlü bir etkileşim gösterdiği belirlenmiştir (Bermejo *et al.* 2000).

Kumarin 152A (C-152A) bileşiği kullanılarak, metanolle (n-heptan/AOT/metanol) ve asetonitrille (n-heptan/AOT/asetonitril) oluşturulmuş ters misel ortamlarında, bileşiğin solvasyon dinamikleri incelenmiştir. Saf çözücülerle karşılaştırıldığında ters misel ortamında solvasyon özelliklerinin birkaç bin kat azaldığı gözlenmiştir. Solvasyon zamanı metanollü ortamda  $W_0$  değerine bağlı olarak değişirken, asetonitrilli ortamda solvasyon zamanının  $W_0$  değerinden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Metanolün aksine, asetonitril,  $SO_3^-$  ve  $Na^+$  iyonları arasında köprü oluşturamamakta ve asetonitrilli ortamda hidrojen bağı meydana gelmemektedir. Sadece zayıf dipol-dipol etkileşimleri solvasyon özelliklerinin bağımsız olmasını sağlamaktadır. Zamana bağlı floresans çalışmalarında da  $W_0$  değeri arttıkça floresans ömrünün azaldığı belirlenmiştir (Hazra *et al.* 2002).

4-N,N-dimetilaminosinnamaldehit (DMACA) bileşiğinin, heptan/AOT/su ile oluşturulmuş ters misel sistem içerisinde absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleriyle fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. DMACA'nın ters misel çözeltisi içerisindeki özellikleri heptan içerisindeki özellikleri ile karşılaştırılmış ve değişen fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir. DMACA bileşiğinin apolar fazda da çözülmesi nedeniyle yerini tam olarak belirlemek için karbonil ve amino grupları arasında gerçekleşen (elektron alışverişi) bükülmüş molekül içi yük transferinin (TICT), ortam farklılığından etkilenmesi özelliği kullanılarak ters misel sistem içerisindeki konumu tahmin edilmeye çalışılmıştır. Polarizasyon ve mikroviskozite hesaplanarak DMACA'nın havuzun hemen etrafında mı yoksa apolar fazda mı olduğu tartışılmıştır (Panja, Chakravorti 2003).

Basınç altında ters misel sistemlerindeki su havuzlarında meydana gelen agregasyonların fotofiziksel özellikleri durgun hal floresans spektroskopisi ve zamana bağlı floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Florofor olarak suda çözülebilen Coumarin 343 (C343) bileşiği kullanılmıştır. Su havuzu boyutları küçük olduğunda ( $W_0 < 5$ ) floresans spektrum bant maksimumlarında artan basınçla kırmızıya kayma gözlenirken, büyük su havuzlarında ( $W_0 > 10$ ) ise artan basınçla kayda değer bir değişiklik görülmemiş ve solvasyon dinamiklerinin büyük oranda su havuzunun



boyutuna bağılı olduğu belirlenmiştir. Zamana bağılı floresans spektroskopisi çalışmalarında ise su havuzunun boyutu büyüdükçe floresans ömrünün azaldığı belirlenmiştir. Küçük havuzlarda ( $W_0=5$ ) basınç artırıldığında floresans ömründe büyük bir azalma, büyük havuzlarda ( $W_0=20$ ) ise basınç artırıldığında floresans ömründe büyük bir artma belirlenmiştir (Yamasaki *et al.* 2003).

Çift emisyon bandı gösteren Coumarin 500 ve tek emisyon bandına sahip Coumarin 151 bileşiklerinin heptan/AOT/su sisteminden oluşan ters misel ortamında absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmış, farklı çözücü ortamlarında alınan spektrumlarla karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin spektrumları; suda,  $W_0$  değeri farklı ters misel ortamlarında ve heptan içerisinde alınmıştır. Absorpsiyon ve emisyon bant maksimumlarındaki kayma ve bant şiddetlerindeki değişim ayrıca Coumarin 500 için ikinci emisyon bandındaki farklılıklar göz önüne alınarak misel ortamı ile diğer ortamlardaki fotofiziksel parametreler tartışılmıştır (Das *et al.* 2005).

3,3-dietil-5,5-dikloro-9-feniltiyakarboxianin (DDPT) bileşiğinin heptan/AOT/metanol'den oluşan ters misel ortamında absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleriyle fotofiziksel özellikleri ve ters misel ortamında agregasyonu ve izomerizasyonu incelenmiştir. Etilen glikol, gliserol, formamit, asetonitril ve metanol gibi çözücülerde surfaktant agregasyonlarına da bakılmıştır. Ters misel ortamında metanol havuzu büyüdükçe bir J agregat gözlenmiş ve misel ortamlarda trans izomer oluşmasına karşılık suda cis izomerin baskın olduğu belirlenmiştir. Ters misel ortamında ve etilen glikol, gliserol, metanol gibi farklı çözücü ortamlarında DDPT'nin fotofiziksel parametreler başlığı altında absorpsiyon ve emisyon band özellikleri, kuantum verimi, floresans ömrü, ışımali ve ışımasız sabitleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır (Özçelik, Atay 2005).

PyroninB (PyB) ve PyroninY (PyY) bileşiklerinin farklı çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri absorpsiyon spektroskopisi, durgun-hal (Steady-state) floresans spektroskopisi ve zamana bağılı (Time-resolved) floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu fotofiziksel özellikler PyB ve PyY bileşiklerinin  $\beta$ -

Siklodekstrin ile farklı miktarlarda birleşerek oluşturduğu kompleksler içinde incelenmiş ve fotofiziksel özellikler karşılaştırılmıştır. PyB ve PyY bileşiklerinin su, aseton, asetonitril, etanol, 4-dioksan çözücülerinde ve ayrıca siklodekstrin kompleksi şeklinde floresans kuantum verimleri, floresans ömürleri, ışımali ve ışımalsız hız sabitleri belirlenmiştir ve tartışılmıştır (Reija *et al.* 2005).

Safranin-T (ST) bileşigi için kuençleşme prosesi, AOT ve zincir uzunlukları farklı apolar çözeltiler kullanılarak oluşturulan ters misel ve mikroemülsiyon ortamlarında incelenmiştir. Stern-Volmer kuençleşme sabiti, farklı  $W_0$  değerine sahip ters misel ortamlar için ayrı ayrı hesaplanmış ve bu sabitin ters misel sistemlere oranla mikroemülsiyon sistemlerde daha küçük olduğu belirlenmiştir. ANS ve AuO floresans bileşikleri kullanılarak ters miselden mikroemülsiyon sistemlere geçişte minimum  $W_0$  değerleri de hesaplanmış, AOT konsantrasyonu ve n-alkan çözeltilerinin zincir uzunlukları arttıkça da  $W_0$  değerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca  $W_0$  değeri arttıkça,  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  gibi inorganik iyonların varlığında ST bileşiginin floresans şiddetinde kuençleşmeden kaynaklanan düşmeler olduğu belirlenmiştir. Düşük AOT konsantrasyonlarında ise kuençleşmede  $Fe^{+2}$  iyonunun daha etkili olduğu saptanmıştır. Bu AOT'nin baş grupları ile kuençir iyonları arasındaki elektrostatik etkileşmelerle açıklanmıştır (Glenn, Palepu 2006).

7-hidroksikumarin (HCM) bileşiginin fotofiziksel özellikleri AOT/izooktan/su'dan oluşan ters misel ortamında ve AOT/Brij/izooktan/su' dan oluşan karışık ters misel ortamında, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. AOT'nin yanında iyonik olmayan, büyük baş gruplara sahip olan Brij molekülleri (Brij-30, Brij-35, Brij-52, Brij-56, Brij-58, Brij-72, Brij-78) kullanıldığında çözme kapasitesinin azaldığı, AOT'den daha küçük baş gruplara sahip brij molekülleri (Brij-52, Brij-72) kullanıldığında ise çözme kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Her iki ortam için HCM bileşiginin absorpsiyonunun  $W_0$  değeri arttıkça, azaldığı gözlenmiştir. İyonik olmayan Brij moleküllerinin varlığında ise kuyruk ve baş gruplara bağılı olarak floresans şiddetinin azaldığı belirlenmiştir (Chatterjee *et al.* 2006).

Başka bir çalışmada ise ters misel ortam hekzan/ bütül amonyum laurat /metanol bileşikleri kullanılarak oluşturulmuş ve oluşan havuzlarda radyum elementinin yaklaşık olarak 1,5-2,2-2,9 nm boyutlarında partikülleri sentezlenmiştir. Radyum partiküllerinin küçük boyutlarında yüzey enerjisinin yüksek olduğu belirlenmiştir ve yüzey stabilizörü olarak kullanılan alkil karboksilatın etkisi ile partiküllerin daha stabil oldukları gözlenmiştir. Partikül boyutu arttıkça da yüzey enerjisi düşmüş ve 3 nm'den büyük partiküller için alkil karboksilat'ın etkisinin azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı kristal yüzey oranının da düştüğü belirlenmiştir. Karakterizasyon için TEM, HRTEM ve X-ray fotoemiyon spektroskopisinden faydalanılmıştır (Hoefelmeyer *et al.* 2007).

Floresans bileşik olarak Auramine O (AuO) ve 8-anilin-1-naftalin sülfonik asit amonyum tuzu (ANS), surfaktant olarak AOT ve apolar sıvı olarakta n-alkanlar kullanılarak mikroemülsiyon sistemlerden ters misellere geçiş belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için n-alkan olarak hekzan, heptan, oktan ve izooktan kullanılırken polar çözelti için etilen glikol, dietilen glikol, trietilen glikol, tetraetilen glikol ve bunların karışık çözeltileri kullanılmıştır. n-alkanın zincir boyu arttıkça  $W_0$  değerinin düştüğü ayrıca misel ara yüzeyine girmesinden dolayı agregasyon sayısının da değiştiği gözlenmiştir. Polar sıvının molar olarak miktarı arttıkça da, daha geniş moleküllerin karşıt iyonları çözebilmesinden dolayı  $W_0$  değerinde yine bir düşme belirlenmiştir. Polar sıvı, karışım olarak (su-glikol) kullanıldığında ise su oranı arttıkça geçiş değerinin arttığı belirlenmiştir (Moore, Palepu 2007).

Kumarin-500 bileşiğinin AOT/izooktan/su ortamında solvatasyon dinamikleri, sıcaklığa (293, 313, 328 ve 343K) ve çeşitli  $W_0$  (5, 10, 20) değerlerine bağlı olarak incelenmiştir. Ortalama solvatasyon zamanı, sıcaklık sabit tutulup  $W_0$  değeri arttıkça hızlanırken,  $W_0$  değeri sabit tutulup sıcaklık arttıkça da hızlandığı belirlenmiştir.

Sıcaklık arttıkça yüzeyler arası dönüşümlerin daha hızlı dinamiklere sahip olduğu gözlenmiştir.  $W_0$  değerinin düşük olduğu, bağlı su moleküllerinin varlığında, aktivasyon enerjisi daha düşük olurken,  $W_0$  değeri arttıkça aktivasyon enerjisinde de artışlar gözlenmiştir. Zamana bağlı floresans anizotropi çalışmalarıyla da sıcaklık arttıkça tüm sistemdeki dönmesel hareketlerin azaldığı belirlenmiştir (Mitra *et al.* 2007).

Heterosiklik ve aromatik bileşiklerin su/AOT/izooktan'dan oluşmuş ters misel ortamında hacim dinamikleri ve özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerdeki NH<sub>2</sub> grubunun pozisyonuna bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarındaki bant maksimumlarında kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Bu heterosiklik ve aromatik bileşiklerin [pidin (Py), 2-aminopridin (2-Ampy), 3-aminopridin (3-Ampy)...] su molekülleriyle yaptığı OH...O hidrojen bağlarının yerini, ters misel ortamında bağlı su molekülleri ile yaptığı OH...N arasındaki hidrojen bağlarının aldığı belirlenmiştir (Mehta *et al.* 2007).

## **.MATERYAL ve METOD**

### **3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneysel çalışmalarda, Pyronin B (PyB), Pyronin Y (PyY) ve referans olarak kullanılan Rodamin 101 (Rh101) Sigma firmasından temin edildi. Sodyum Bis(2-etilhekzil) Sülfosükkinat (AOT) ve n-Heptan Acros firmasından, Etanol Merck firmasından temin edildi.

### **3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar**

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler aşağıda verilmiştir.

Time-Resolved

Spektroflorofotometre : PTI TM3 Time Master Spectrofluorophotometer

Spektrofotometre : Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer

Spektroflorofotometre : PTI TM3 Time Master Spectrofluorophotometer  
: Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer

Ultrasonik Karıştırıcı : Bandelin Sonorex

Deiyonize Su Arıtma Cihazı :Barnstead Nanopure Dlamond Analytical  
Ultrapure Water System

Otomatik Pipetler : Socorex

### 3.3. Numunelerin Hazırlanması

#### 3.3.1. Florofor ve Referans Bileşiklerin Çözeltilerinin Hazırlanması

PyB, PyY ve Rh101 bileşiklerinin Kloroform / Metanol (5 ml/20 ml) karışımı içerisinde  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltileri hazırlandıktan sonra, bu stok çözeltilerden seyreltilerek konsantrasyonları PyB için  $5,0 \times 10^{-6}$  M ve PyY için  $1,0 \times 10^{-5}$  M olan numuneler hazırlandı. Referans olarak kullanılan Rh101 bileşiğinin stok çözeltisinden ise, çözücüsü uçurulduktan sonra, etanol içerisinde  $1,0 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltisi hazırlandı.

#### 3.3.2. Ters Misel Çözeltilerin Hazırlanması

Ters misel çözeltileri AOT, n-Heptan ve deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Suyun surfaktant molekülüne molar oranını veren  $W_0$  parametresine bağlı olarak hazırlandı.

0,512 g AOT alınarak petrol eteri içerisinde çözülerek safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Evaporasyonla çözücü hiç kalmayacak şekilde uçuruldu. Daha sonra 20 ml heptan içerisinde çözüldü ve 0,042ml (42  $\mu$ l) deiyonize su eklendi. Çözelti ultrasonik banyo içerisinde şeffaflaşmaya kadar bekletildi. Bu çözeltinin  $W_0$  değeri 2'dir.  $W_0$  değeri farklı ters misel çözeltilerin hazırlanışında kullanılan kimyasal bileşiklerin miktarları aşağıda verilmiştir.

$W_0=4 \rightarrow 0,513$  g AOT + 20 ml n-heptan + 0,084 ml (84  $\mu$ l) deiyonize su

$W_0=8 \rightarrow 0,515$  g AOT + 20 ml n-heptan + 0,168 ml (168  $\mu$ l) deiyonize su

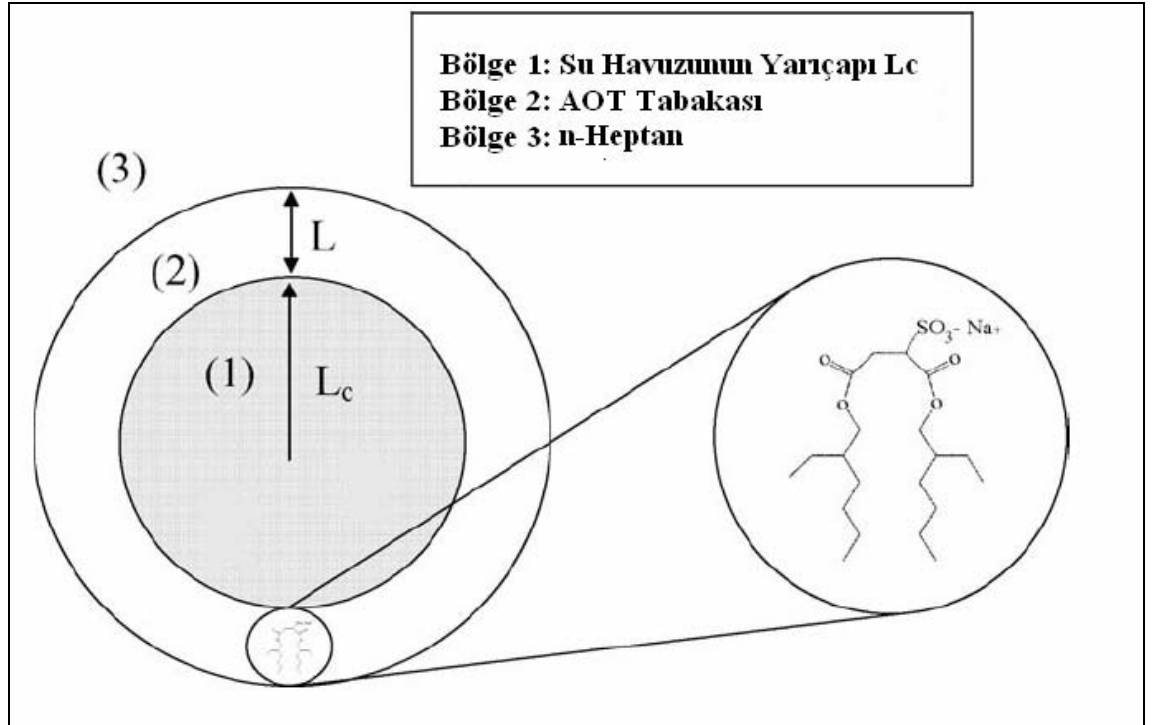
$W_0=15 \rightarrow 0,519$  g AOT + 20 ml n-heptan + 0,317 ml (317  $\mu$ l) deiyonize su

$W_0=30 \rightarrow 0,527$  g AOT + 20 ml n-heptan + 0,645 ml (645  $\mu$ l) deiyonize su

$W_0=45 \rightarrow 0,536$  g AOT + 20 ml n-heptan + 0,977 ml (977  $\mu$ l) deiyonize su

### 3.4. Ters Misel Merkezindeki Su Havuzu Boyutunun Belirlenmesi

Ters misel ve mikroemülsiyon sistemler de surfaktant moleküllerinin suyun etrafını tek tabaka şeklinde çevirmesiyle nanometre boyutlu su havuzları oluşur. Sodyum Bis(2-etilhekzil) Sülfosükkinat (AOT) molekülü genelde küresel miseller oluşturur ve dolayısıyla su havuzları da küreseldir. Apolar sıvı ile su havuzunu birbirinden ayıran surfaktant molekülüdür. Daha öncede bahsettiğimiz gibi surfaktant molekülü, hidrofobik kuyruğu ile apolar sıvıyla etkileşirken hidrofilik baş kısmıyla da su havuzuyla etkileşir ve su havuzunun çevresini tek tabaka şeklinde kuşatır. Bir ters miselin yarıçapı, AOT tabakası ( $\approx 11 \text{ \AA}$ ) ile su havuzunun yarıçapının ( $L_c$ ) toplamıdır. Bu durum Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bir ters miseli oluşturan bölümlerin gösterilmesi

Ters misel merkezindeki su havuzunun yarıçapı olan  $L_c$  değeri yaklaşık olarak denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı. (Tarasov *et al.* 2006)

$$L_c (\text{Å}) = 36,65 \frac{\mu_w}{\mu_s} \quad (3.1)$$

Burada;  $L_c$ ; Å cinsinden su havuzunun yarıçapını,  $\frac{\mu_w}{\mu_s}$  değeri ise suyun surfaktant molekülüne ağırlıkça oranını vermektedir. Buna bağlı olarak farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misellerin su havuzu yarıçapları nanometreye çevrilerek hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltilerde oluşan su havuzlarının yarıçapları

Ortam	$L_c$ (nm)
$W_0=2$	0,30
$W_0=4$	0,60
$W_0=8$	1,20
$W_0=15$	2,27
$W_0=30$	4,62
$W_0=45$	7,00

### 3.5.Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması ve Absorbans Ölçümleri

Öncelikle PyB ve PyY’nin oda sıcaklığında, saf su ve ters misel çözeltileri içerisinde absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Daha sonra aynı bileşiklerin, aynı konsantrasyonda, su ve ters misel çözeltileri içerisinde farklı sıcaklıklarda da absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Ortam sıcaklığının etkisinin incelendiği denemeler 20°C ile 60°C aralığında yapıldı.



### 3.6. Floresans Ömür Ölçümleri

Floresans ömrü, ilgilenilen molekülün uyarılmış halinden, temel haline geri dönmesi için geçen zaman olarak, yani uyarılmış elektronik hallerde harcadığı zaman olarak tanımlanır. Bu nedenle floresans ömrü, radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) ve radyasyonlu ( $k_r$ ) geçişlerin hız sabitleri ile alakalı olarak tanımlanır.

$$\tau_f = \frac{1}{\sum_i k_i} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Radyasyonsuz geçiş hız sabitleri, iç dönüşüm ( $k_{ic}$ ) ve sistemler arası geçiş ( $k_{isc}$ ) hız sabitlerini içermektedir. Bunu hesaba katarak yazmak gerekirse aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{ic} + k_{isc}}$$

Floresans ömrü ölçümleri için yaygın olarak kullanılan iki metod vardır. Bunlardan birisi pulse metodu diğeri ise faz-modülasyon metodudur. Pulse metodunda, numune bir pulse ile uyarılır ve zamana bağlı olarak floresans durulması ölçülür. Faz-modülasyon metodunda ise numune sürekli ve bir seri farklı frekanslarla modüle edilmiş elektromanyetik radyasyonla uyarılır ve emisyonun faz kayması tesbit edilir. Pulse tekniği, pahalı olmaması ve dye lazerlerle kullanılabilmesi yönlerinden daha avantajlıdır.

Bu tez çalışmasında pulse metoduna dayalı PTI TM3 Time Master Spectrophotometer cihazı kullanılarak floresans ömrü ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.7. Kuantum Veriminin Hesaplanması

Floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ); sistemden yayılan foton sayısının, molekül tarafından absorplanan foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır.

$$\phi_f = \text{Salınan foton sayısı} / \text{Absorplanan foton sayısı}$$

Floresans kuantum verimi, radyasyonlu ve radyasyonsuz geçişlerin hız sabitleri ile alakalı olup yine bu sabitlerle kinetik olarak tanımlanır.

$$\phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \leq 1$$

Bu tez çalışmamızda kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla belirlendi. Bu metodun en büyük özelliği bir standart bileşiğe ihtiyaç duyulmasıdır. Bu standart bileşiğin hemen hemen her çözücünde floresans kuantum veriminin aynı değerde olması veya kuantum veriminin her çözücü için doğru olarak belirlenmesi, ayrıca bu değer sıcaklıktan bağımsız olması ve kuantum verimi belirlenecek bileşikle yaklaşık aynı dalgaboyu aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumuna sahip olması gerekmektedir. Referans bileşik seçilirken bunlar mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Saf sistemlerin kuantum verimlerinin hesaplanması için uygun olan Parker-Rees denklemi,

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

şeklinde ifade edilir. Burada,  $\phi_s$  ve  $\phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki

alanları;  $n_s$  ve  $n_r$ , sırasıyla numune ve referansın çözücüsünün kırılma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$ , sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur.

Floresans kuantum verimi ve floresans ömrü gibi fotofiziksel özelliklerin radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri arasındaki ilişkiler kinetik açıdan tanımlanmıştır. Tez çalışmamızdaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) hız sabitleri aşağıda gösterilen denklem 3.3 ve 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k_r = \phi_f / \tau_f \quad (3.3)$$

$$k_{nr} = (1/\tau_f) - k_r \quad (3.4)$$

Elde edilen değerler araştırma bulguları ve tartışma bölümünde verilmiştir.



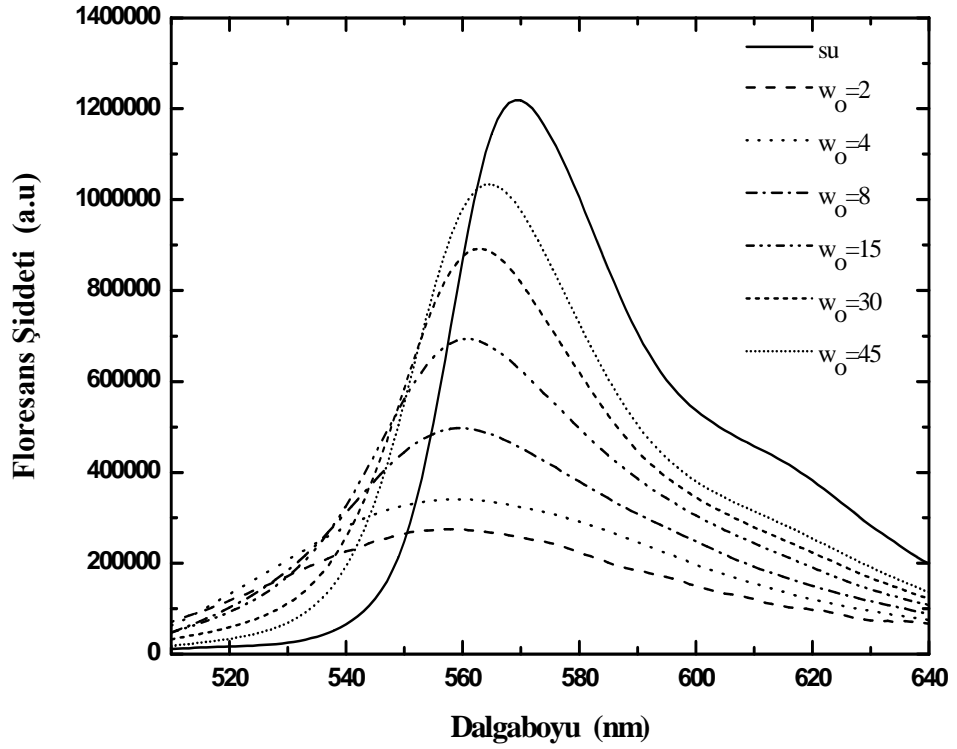
**Şekil 4.1.** PyB bileşiğinin saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları.  
Şekil 4.1'deki spektrumlardan PyB için absorpsiyon bant maksimumları belirlenmiş olup değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen absorpsiyon bant maksimumları

Ortam	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
Su	553
$W_0=2$	552
$W_0=4$	551
$W_0=8$	547
$W_0=15$	549
$W_0=30$	552
$W_0=45$	553

Şekil 4.1'de verilen absorpsiyon spektrumlarında  $W_0$  değeri 2'den 8'e arttıkça yani su havuzunun boyutu büyüdükçe, absorpsiyon bant maksimumlarında maviye kaymalar görülmüştür. En belirgin maviye kayma (6 nm)  $W_0=8$  olan ters misel çözeltimiz için görüldü. Ancak  $W_0$  değeri 15'ten sonra floroforun absorpsiyon bant maksimumlarında tam tersi olarak kırmızıya kayma görüldü.  $W_0=45$  olan ters misel çözeltimizde floroforumuzun absorpsiyon bant maksimumu su içerisindeki bant maksimumuyla aynı değeri aldı. Florofor, ters misel ortamında su miktarının az, havuz boyutunun küçük olduğu durumda, bağlı su molekülleri ile etkileşirken, su havuzu büyüdüğünde ( $W_0=45$ ) serbest su molekülleri ile etkileşmektedir. Ters misel boyutunun büyümesine paralel olarak serbest su varlığı floroforun saf su içerisindeki özelliklerine benzer spektroskopik veya fiziksel özellikler göstermesini sağlamıştır (Foley *et al.* 1997).

PyB'nin oda sıcaklığında saf su ve ters misel içeren çözeltiler içerisinde emisyon spektrumları alındı (Şekil 4.2) ve emisyon (floresans) bant maksimumları belirlendi (Çizelge 4.2).



**Şekil 4.2.** PyB bileşiğinin saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan emisyon spektrumu

**Çizelge 4.2.** PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen emisyon bant maksimumları

Ortam	$\lambda_{fl}$ (nm)
Su	569
$W_0=2$	563
$W_0=4$	563
$W_0=8$	560
$W_0=15$	563
$W_0=30$	565
$W_0=45$	567

PyB bileşiminin absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi moleküler çevrenin etkisiyle emisyon bant maksimumlarında da önce bir maviye kayma daha sonra kırmızıya kayma görüldü. Ancak emisyon bant maksimumlarının, absorpsiyon spektrumlarına kıyasla daha fazla kayma gösterdiği (9 nm) belirlendi. Bu da floroforumuzun ters misel ortamında, uyarılmış halinin temel haline kıyasla daha fazla çözücü-çözünen etkileşmelerine maruz kaldığını göstermektedir. Ters misel ortamı ile su ortamı karşılaştırıldığında, floroforun ters misel ihtiva eden ortamda absorbands miktarlarında azalmalar görüldü. Ancak  $W_0$  değeri arttıkça absorbands miktarının arttığı belirlendi. Buna rağmen su ortamı ile karşılaştırıldığında absorbands miktarlarının yine önemli derecede düşük olduğu görüldü. Katyonik karakterli floroforun, ters misel merkezindeki su havuzlarına hapsolması ve bu havuzların çok küçük yani nanometre boyutunda olması, floroforun havuzun hemen etrafında tek tabaka halinde yönelen AOT'nin negatif yüklü baş gruplarıyla ve su havuzundaki karşıt iyonlarla etkileşmesini kaçınılmaz kılmıştır. Ayrıca floroforun konumlandığı ters misel merkezindeki suyun özellikleri de oldukça farklıdır. Ters misel içerisindeki AOT'nin baş gruplarıyla etkileşen bağlı su moleküllerinin durulma zamanı suyun relaksasyon zamanından yaklaşık 1000 kat daha yavaştır (Data *et al.* 1997). IR çalışmaları da, en az üç veya dört su molekülünün  $Na^+$  karşıt iyonu ile AOT'nin sülfat içeren baş grupları arasında köprü vazifesi yaptığını ve ortamda O-H bağ varlığını göstermiştir (Li *et al.* 1997). Ortam ve özelliklerinin farklı olması floroforun absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının bant maksimumlarında kaymaya ve bant şiddetlerinde azalmaya neden olmuştur.

Fotofiziksel özelliklerini incelediğimiz PyB bileşiminin, floresans kuantum verimleri de incelendi. Floroforun kuantum verimleri oda sıcaklığında, Parker-Rees metoduyla, saf su ve ters misel ortamı için hesaplandı. Çizelge 4.3'te floroforun farklı ortamlar içindeki floresans kuantum verimleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** PyB bileşiğinin saf su ve ters misel ihtiva eden ortamlarda hesaplanan floresans kuantum verimleri

Ortam	$\Phi_f$
Su	0,35±0,03
$W_0=2$	0,12±0,05
$W_0=4$	0,21±0,03
$W_0=8$	0,25±0,02
$W_0=15$	0,32±0,03
$W_0=30$	0,43±0,01
$W_0=45$	0,54±0,02

PyB bileşiğinin floresans kuantum veriminin artan havuz boyutuyla arttığı görüldü. Su ortamına göre ters misel ortamında kuantum verimlerinin  $W_0=15$  değerine kadar daha düşük olduğu görüldü. Florofor için  $W_0=15$ 'den sonra suya göre daha yüksek floresans kuantum verimleri elde edildi.

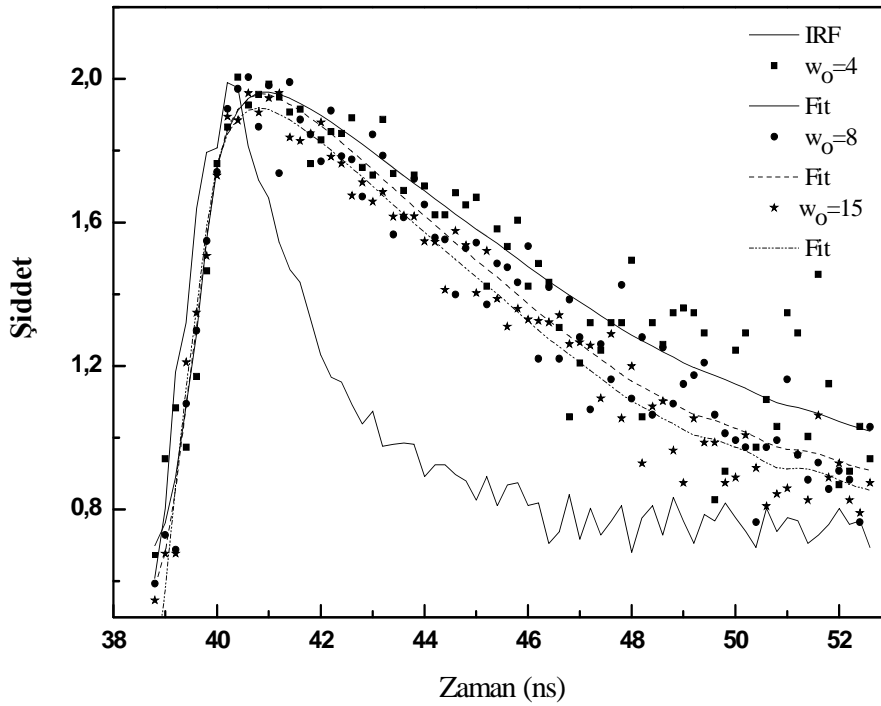
PyB bileşiği için belirtilen ortamlarda incelenen parametrelerden birisi de floresans ömrüydü. Floroforun zamana bağlı olarak floresans ömürleri ters misel sistemler ve su ortamı için ayrı ayrı belirlendi.

Çizelge 4.4'te PyB bileşiği için ters misel ve su ortamındaki floresans ömürleri verilmiştir. Şekil 4.3'te bu bileşiğin zamana bağlı olarak floresans durulması spektrumları verilmiştir. Ölçümlerde, uyarılma dalgaboyu ( $\lambda_{ex}$ ) 500 nm olarak dye lazer ayarlanmış ve 500 nm'lik lazer pulse'ları ile örnekler uyarılmıştır.



**Çizelge 4.4.** PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki floresans ömürleri. ( $\lambda_{\text{ex}}=500$  nm)

Ortam	$\tau_{\text{fl}}$ (ns)	$\chi^2$
Su	$1,58 \pm 0,02$	0,8
$W_0=2$	$2,83 \pm 0,05$	0,8
$W_0=4$	$2,63 \pm 0,07$	0,8
$W_0=8$	$2,27 \pm 0,10$	0,9
$W_0=15$	$1,99 \pm 0,04$	0,8
$W_0=30$	$1,84 \pm 0,08$	0,9
$W_0=45$	$1,78 \pm 0,10$	0,9



**Şekil 4.3.** PyB bileşiğinin farklı boyutta ters misel içeren ortamlarda zamana bağlı floresans durulması spektrumları

PyB bileşiği için su ile ters misel ortamındaki floresans ömürlerini kıyasladığımızda ters misel ortamında floroforun floresans ömrü daha yüksek ölçüldü. Ters misel ortamında, floroforun konumlandığı su havuzunun boyutu arttıkça floresans ömrünün düştüğü ve su ortamındaki değere yaklaştığı görüldü. Yani  $W_0$  değeri küçük olan ters misel ortamlarında alınan ölçümlerde  $\tau_{fl}$  daha yüksek değerler alırken,  $W_0$  değeri arttıkça floresans ömrü ölçümlerinde daha düşük değerler elde edildi. PyB bileşiğinin katyonik doğası düşünüldüğünde, florofor muhtemelen AOT'nin anyonik baş gruplarıyla etkileşecek ve ters misel ortamından kaynaklanan sınırlı alanlarda elektrostatik etkileşme oluşacaktır. Daha küçük boyutlu ortamlarda yani  $W_0$  değeri küçük olan ters misel ortamlarında, elektrostatik etkileşim,  $W_0$  değeri büyük olan ters misel ortamlarıyla kıyaslandığında daha fazladır. Bu etkileşimler elektronun uyarılmış elektronik enerji düzeylerin de daha fazla zaman geçirmesini yani temel hale dönüşünü geciktirmiş ve su havuz boyutunun küçük olduğu ters misel ortamlarında floroforun floresans ömrünün daha yüksek olmasını sağlamıştır.

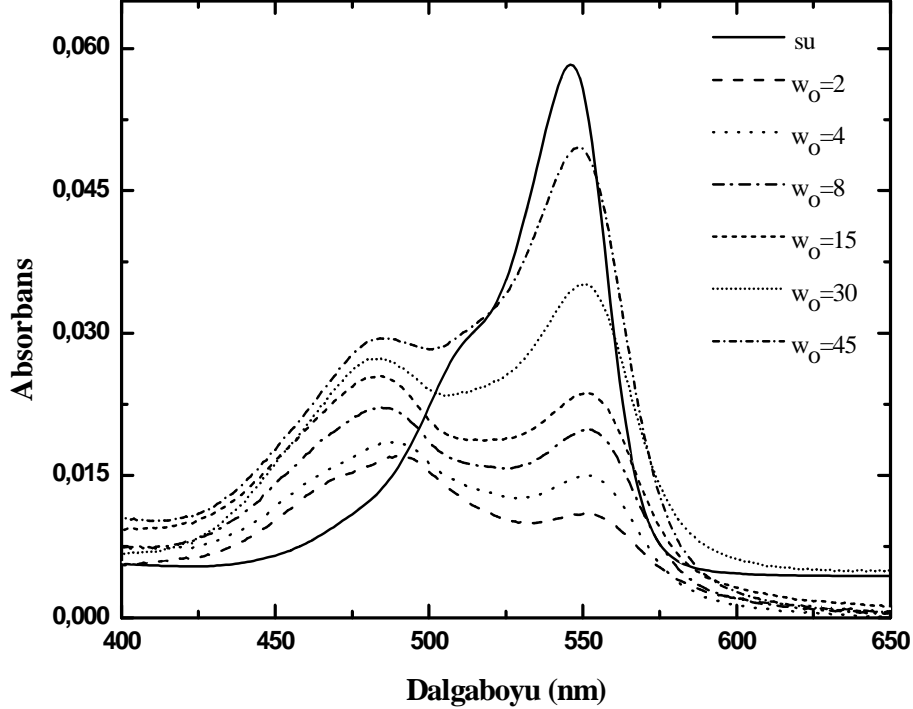
PyB bileşiği için Denklem 3.3. ve 3.4. kullanılarak, radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri hesaplandı. Bulunan değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** PyB bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri

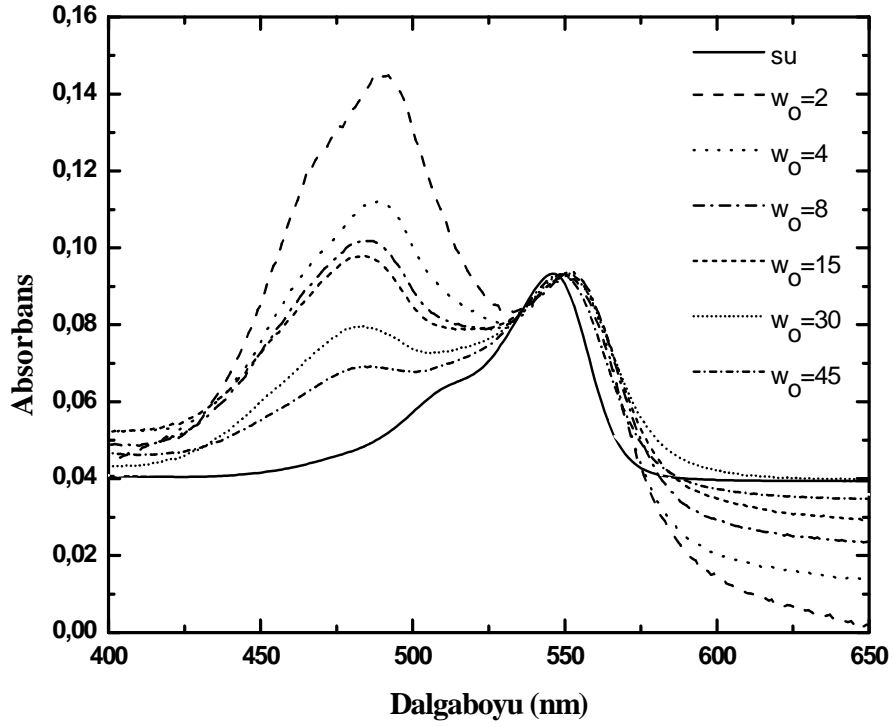
Ortam	Su Havuzu Boyutu (nm)	$k_r \times 10^9 (s^{-1})$	$k_{nr} \times 10^9 (s^{-1})$	$k_{nr}/k_r$
Su	-	0,222±0,002	0,411±0,002	1,8
$W_0=2$	0,30	0,042±0,002	0,311±0,004	7,4
$W_0=4$	0,60	0,080±0,004	0,300±0,006	3,7
$W_0=8$	1,20	0,110±0,005	0,330±0,002	3,0
$W_0=15$	2,27	0,160±0,007	0,342±0,004	2,1
$W_0=30$	4,62	0,234±0,006	0,309±0,002	1,3
$W_0=45$	7,00	0,303±0,003	0,258±0,002	0,8

$k_{nr}/k_r$  oranının, ters misel havuz boyutunun artmasına karşılık azaldığı görüldü. Su havuzu boyutunun artması ve beraberinde elektrostatik etkileşimlerin nispeten azalması bileşiğin ışımalı geçiş hız sabitlerini daha baskın kılmaktadır. Daha küçük su havuzu, türler arası elektrostatik etkileşimi artırmakta ve bileşiğin aldığı uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşerek, radyasyonsuz bir şekilde harcamasına neden olmaktadır.

Bir diğer bileşiğimiz olan PyY'nin de oda sıcaklığında saf su ve ters misel içeren çözeltiler içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. PyY'nin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4'te, normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ise Şekil 4.5'te verilmiştir. Ayrıca spektrumlardan belirlenen absorpsiyon bant maksimumları Çizelge 4.6'da görülmektedir.



**Şekil 4.4.** PyY bileşiğinin saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları



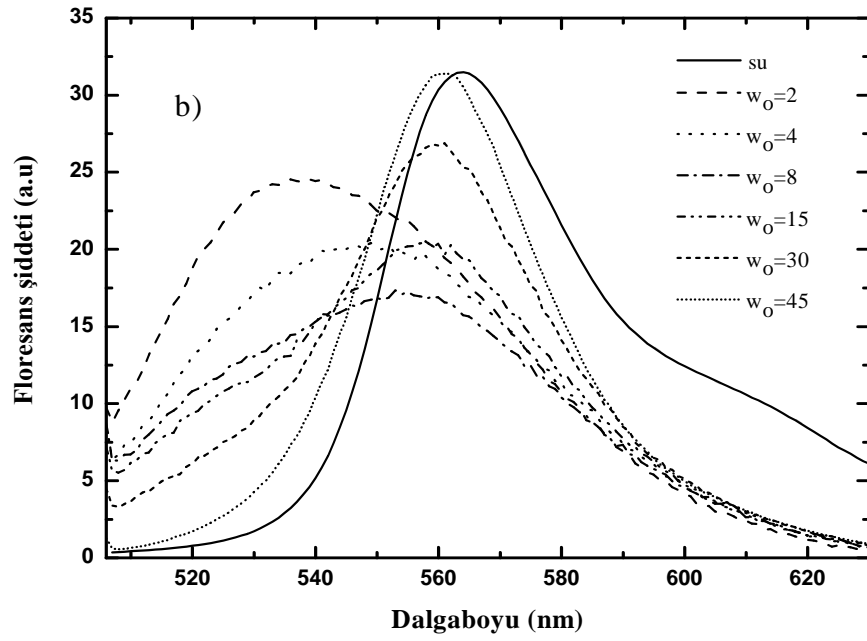
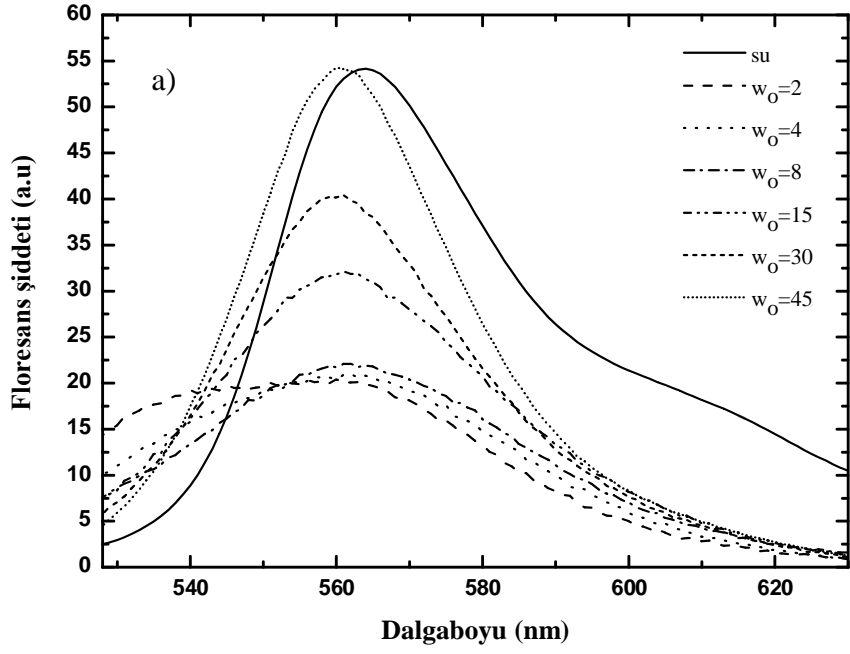
**Şekil 4.5.** PyY bileşiğinin saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde alınan normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları

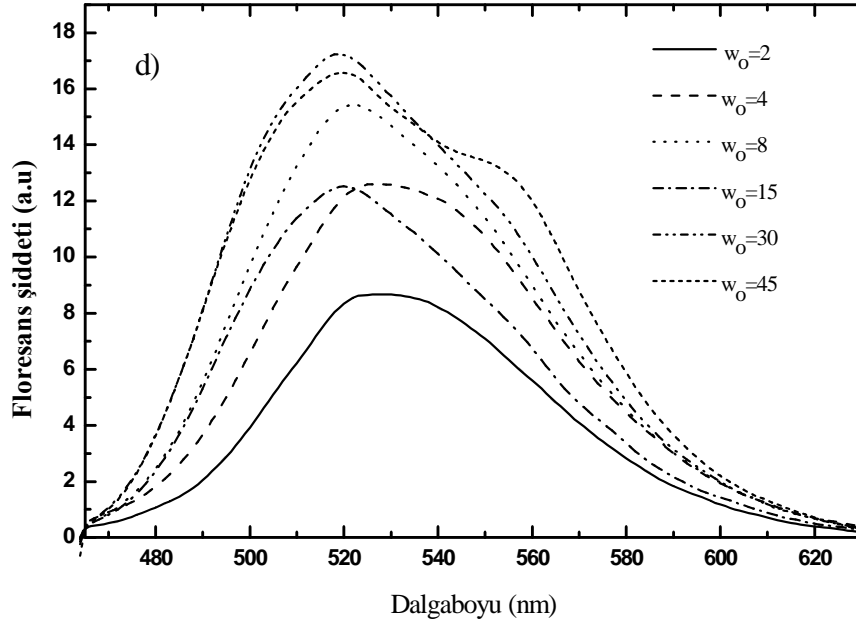
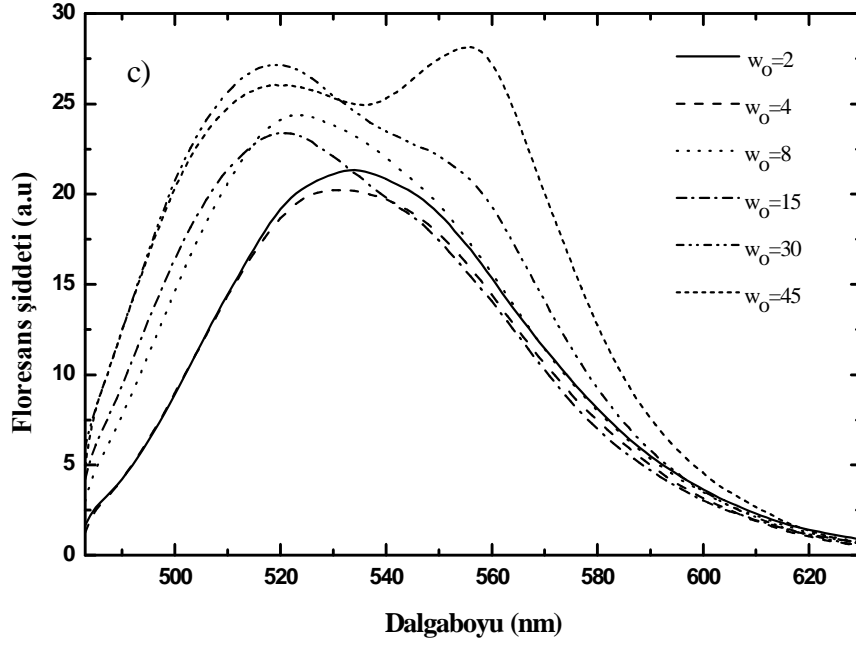
**Çizelge 4.6.** PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda belirlenen absorpsiyon bant maksimumları

Ortam	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)
Su	553
$W_0=2$	490-550
$W_0=4$	488-548
$W_0=8$	485-547
$W_0=15$	484-550
$W_0=30$	483-552
$W_0=45$	483-553

PyY bileşiminin absorpsiyon spektrumlarında iki tane pik görüldü. Küçük  $W_0$  değerlerinde ikinci omuz daha belirginken,  $W_0$  değeri arttıkça yani su havuzunun boyutu büyüdükçe ikinci omuzun absorpsiyon şiddetinde azalma görüldü. Su ortamındaki absorpsiyon spektrumuna kıyasla yüksek enerjili bölgedeki yeni pik, bir H-tipi agregatın (kümeleşme) varlığını göstermektedir (Das and Kamat 1999). Havuz boyutunun küçülmesi floroforumuzun bir araya gelerek kümeleşmesine yani agregasyona maruz kalmasına neden olmaktadır. Agregasyon, floroforumun fotofiziksel özelliklerinin de değişiklik göstermesine neden olmaktadır.  $W_0$  değerinin küçük olduğu zamanlarda yüksek enerjili bölgedeki agregasyon pikinin şiddetindeki artış agregasyonun arttığını,  $W_0$  değerinin artmasıyla agregasyon pikinin şiddetindeki azalma ise agregasyonun azaldığını göstermektedir. Havuz boyutunun artması, elektrostatik etkileşimlerin küçük  $W_0$  değerlerine kıyasla azalmasına ve sonuçta agregasyonun da azalmasına neden olmaktadır.

PyY bileşiminin uyarılma dalga boyu değiştirilerek alınan emisyon spektrumları Şekil 4.6'da, emisyon bant maksimumları ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.





Şekil 4.6. PyY bileşiğinin saf su ve farklı  $W_0$  değerlerine sahip ters misel içeren çözeltiler içerisinde uyarılma dalgaboyu a) 520 nm b) 500 nm c) 470 nm d) 450 nm kullanılarak alınan emisyon spektrumları

**Çizelge 4.7.** PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlarda farklı uyarılma dalgaboylarında belirlenen emisyon bant maksimumları

	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\lambda_{fl}$ (nm)
Ortam	(520 nm)	( 500 nm)	(470 nm)	( 450 nm)
Su	562	562	562	562
$W_0=2$	560	538	532	530
$W_0=4$	561	547	533	524
$W_0=8$	562	555	524	521
$W_0=15$	560	558	521	520
$W_0=30$	560	559	520	520
$W_0=45$	561	561	520-555	520-556

PyY bileşiğinin emisyon spektrumlarında, absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi emisyon yapan iki farklı türün varlığı açıkça görülmüştür. Sistem daha yüksek enerjili radyasyonla uyarıldığında (450-470 nm) emisyon yapan ikinci türün piki görülmektedir (Şekil 4.6. c ve d). Emisyon spektrumlarında, absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi  $W_0$  değerlerine bağlı olarak pik şiddetlerinde artma ve azalmalar görüldü. Sistem 500 nm dalgaboyuna sahip radyasyonla uyarıldığında  $W_0=2$ 'den  $W_0=8$ 'e kadar, 470 nm dalgaboyuna sahip radyasyonla uyarıldığında da küçük  $W_0$  değerlerinde emisyon şiddetlerinde azalmalar görülmüştür. Probumuzun mikroçevresindeki değişiklikler yani polarite, vizkozite gibi parametrelerinde probun davranışını etkilediği bilinmektedir. Ters misel ortam için polaritenin en düşük olduğu kısım apolar çözücüye yakın olan bölge iken, en yüksek polarite misel merkezindeki bölgededir. Ters misel ortamlar için polaritedeki bu heterojenlik probun, polaritenin neden olduğu bir kuençleşmeye maruz kalmasıyla açıklanmaktadır (Raju, Costa 2000). PyY bileşiğinin emisyon spektrumunda da yine absorpsiyon spektrumuna paralel olarak emisyon bant maksimumlarında, su ortamına kıyasla maviye veya kırmızıya kaymalar görüldü.



PyY bileşiminin belirtilen ortamlardaki floresans kuantum verimleri de hesaplandı. Çizelge 4.8’de oda sıcaklığında floroforun farklı ortamlar içindeki floresans kuantum verimleri verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** PyY bileşiminin saf su ve ters misel içeren ortamlarda farklı uyarılma dalga boylarında hesaplanan floresans kuantum verimleri

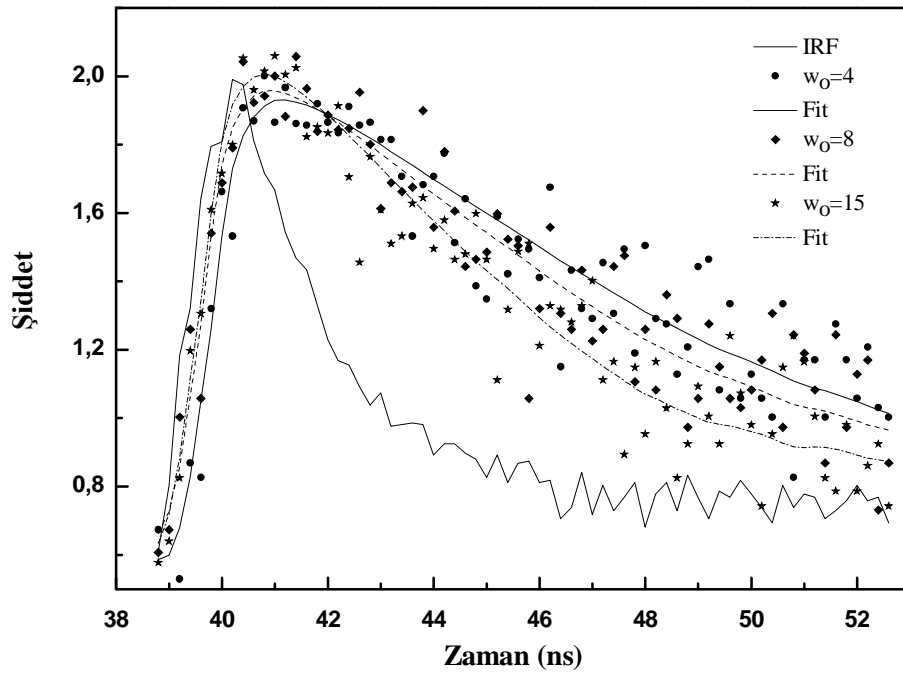
Ortam	$\Phi_f$ (450 nm)	$\Phi_f$ (470 nm)	$\Phi_f$ (500 nm)	$\Phi_f$ (520 nm)
Su	0,415±0,005	0,468±0,005	0,470±0,005	0,440±0,005
$W_0=2$	0,060±0,001	0,087±0,003	0,051±0,003	0,024±0,005
$W_0=4$	0,062±0,001	0,080±0,002	0,047±0,004	0,037±0,002
$W_0=8$	0,069±0,002	0,073±0,003	0,039±0,001	0,042±0,005
$W_0=15$	0,071±0,006	0,083±0,002	0,049±0,002	0,063±0,005
$W_0=30$	0,078±0,005	0,105±0,005	0,097±0,002	0,151±0,005
$W_0=45$	0,117±0,005	0,172±0,006	0,193±0,001	0,316±0,002

PyY bileşiminin agregasyondan dolayı ters misel ortamlarda floresans kuantum verimleri su ortamına kıyasla oldukça düşük değerler aldı. Ancak havuz boyutu arttıkça yani artan  $W_0$  değerleriyle kuantum verimlerinde artış görüldü. Agregasyon, floroforun fotofiziksel özelliklerini değiştiren ve floresans kuantum verimlerini düşüren bir oluşumdur.

PyY bileşiminin zamana bağlı olarak floresans ömürleri ters misel ortamlar için ve su ortamı için ayrı ayrı belirlendi. Çizelge 4.9’da PyY bileşimi için ters misel ve su ortamındaki floresans ömürleri verilmiştir. Şekil 4.7’de ise bileşimin zaman bağlı olarak floresans durulması spektrumları verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** PyY bileşiğinin saf su ve ters misel içeren ortamlardaki floresans ömürleri. ( $\lambda_{\text{ex}}=500\text{ nm}$ )

Ortam	$\tau_{\text{fl}}$ (ns)	$\chi^2$
Su	$1,76 \pm 0,04$	0,8
$W_0=2$	$3,49 \pm 0,05$	0,8
$W_0=4$	$3,29 \pm 0,03$	0,8
$W_0=8$	$2,84 \pm 0,07$	0,9
$W_0=15$	$2,24 \pm 0,20$	0,9
$W_0=30$	$2,19 \pm 0,08$	0,8
$W_0=45$	$1,86 \pm 0,02$	0,8



**Şekil 4.7.** PyY bileşiğinin farklı boyutta ters misel içeren ortamlarda zamana bağlı floresans durulma spektrumları.

PyY bileşiğinin ters misel ortamlarındaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri Denklem 3.3 ve 3.4'ten faydalanılarak hesaplandı ve değerler Çizelge 4.10'da verildi.

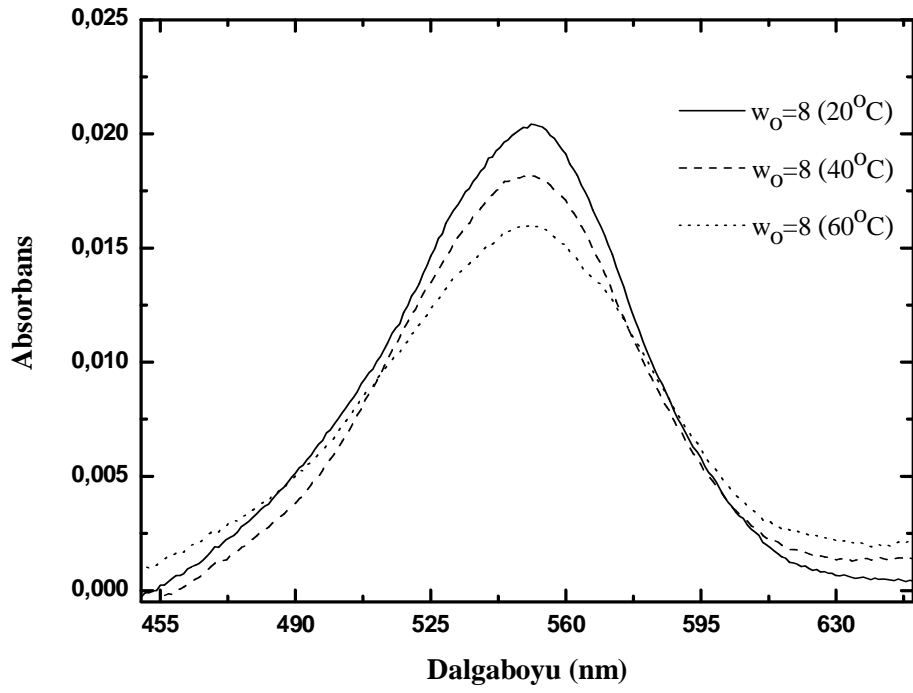
**Çizelge 4.10.** PyY bileşiğinin saf su ve ters misel ihtiva eden ortamlardaki radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri

Ortam	$k_r \times 10^9 (s^{-1})$	$k_{nr} \times 10^9 (s^{-1})$	$k_{nr}/k_r$
Su	0,270±0,002	0,304±0,002	0,8
$W_0=2$	0,008±0,003	0,277±0,005	31,1
$W_0=4$	0,012±0,002	0,292±0,002	25,1
$W_0=8$	0,014±0,003	0,338±0,003	24,1
$W_0=15$	0,021±0,004	0,425±0,003	20,2
$W_0=30$	0,036±0,005	0,421±0,002	11,8
$W_0=45$	0,083±0,002	0,454±0,004	5,4

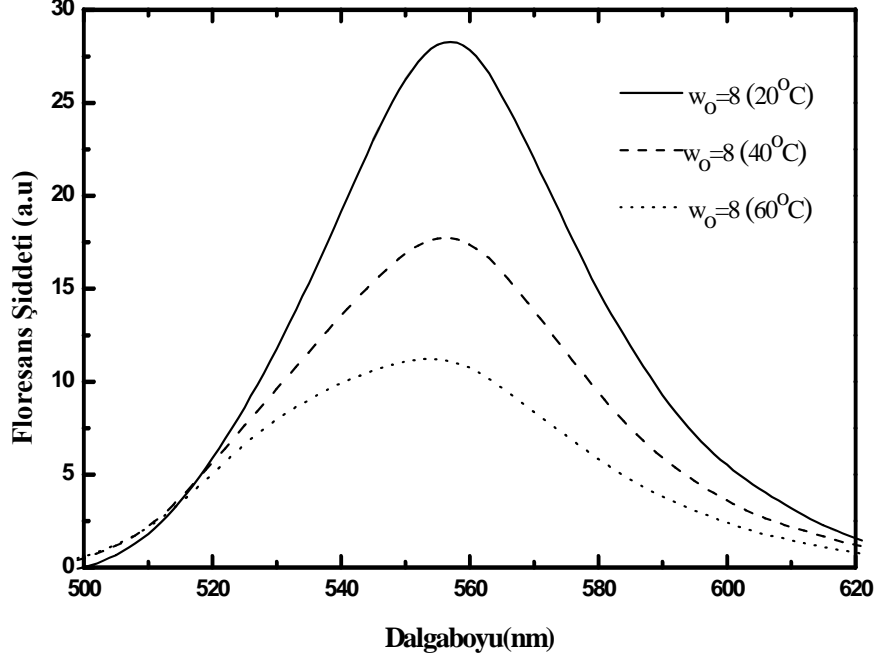
Çizelgedeki  $k_r$  ve  $k_{nr}$  değerlerine dikkat edilirse, su havuzunun boyutu arttıkça  $k_r$  değerleri yaklaşık 10 kat artarken  $k_{nr}$  değerleri yaklaşık 2 kat artmaktadır. Buda su havuzunun boyutunun artmasıyla PyY bileşiğinde radyasyonlu elektronik geçişlerin daha favori olduğunu göstermektedir. Bir başka yaklaşımla çizelgedeki  $k_{nr}/k_r$  değerleri de bunu vurgulamaktadır.

Buraya kadar yaptığımız çalışmalarda PyB ve PyY bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerine, ters misel ortamın nasıl bir etki yaptığı araştırıldı ve bu çalışmaların hepsi oda sıcaklığında yapıldı. Ortam sıcaklığının, floroforların fotofiziksel özelliklerini nasıl etkileyeceğini araştırmak için bu kısımda deneylerin yapıldığı ortam sıcaklığı 20°C ile 60°C arasında değiştirildi. Sıcaklık çalışması için  $W_0$  değeri 8 ve 15 olan ters misel ortamlar seçildi.  $W_0$  değeri 8 olan çözelti, ters misel ortamın özelliklerini taşıırken  $W_0$  değeri 15 olan çözelti ters misel sistemden mikroemülsiyon sisteme geçiş ortamının özelliklerini taşımaktadır.

PyB bileşiminin  $W_0=8$  olan ters misel ortamında ortam sıcaklıkları değiştirilerek absorpsiyon ve emisyon ölçümleri alındı. Alınan spektrumlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



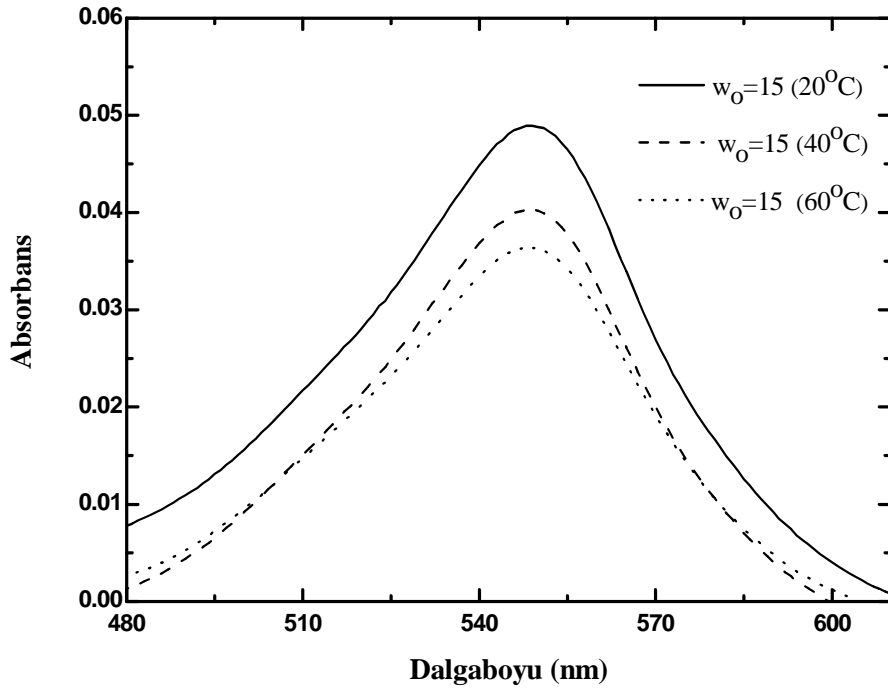
**Şekil 4.8.** PyB bileşiminin  $W_0=8$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



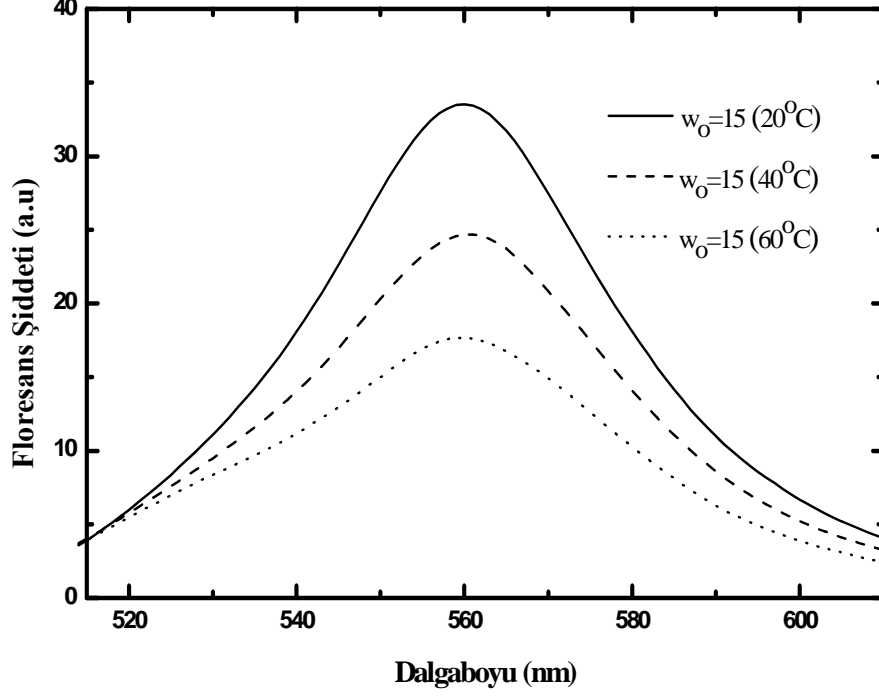
**Şekil 4.9.** PyB bileşiğinin  $W_0=8$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları. ( $\lambda_{ex}= 500$  nm)

Sıcaklığın artması moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasına neden olmaktadır. Kinetik enerjideki artma, moleküller arası etkileşimi artırmakta, çevreyle daha fazla etkileşim ise radyasyonsuz geçişleri popüler kılmaktadır. Molekül aldığı enerjiyi çevreyle etkileşerek ışımasız olarak kaybetmektedir. Sıcaklık arttıkça probun emisyon bant maksimumunda 4 nm kadar maviye kayma görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla arayüzeydeki hidrojen bağları zayıflamakta ve buna bağlı olarak bağlı su molekülleri serbest hale geçmektedirler. Daha polar olan ortam bant maksimumlarında kaymaya ve floresans şiddetinde azalmaya neden olmaktadır (Mitra *et al.* 2007). Bundan dolayı Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki spektrumlarda görüldüğü gibi artan sıcaklıkla absorbans ve emisyon şiddetlerinde düşmeler görülmüştür. Floresans şiddetindeki azalmaya bağlı olarak floresans kuantum verimi de azalacaktır.

PyB bileşiminin  $W_0=15$  olan ters misel ortamında, ortam sıcaklıkları değiştirilerek absorpsiyon ve emisyon ölçümleri alındı. Alınan spektrumlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** PyB bileşiminin  $W_0=15$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.11.** PyB bileşiğinin  $W_0=15$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=500$  nm)

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'deki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında da artan sıcaklıkla floroforun absorbans ve emisyon şiddetinde azalmalar görüldü.  $W_0=15$  olan ters misel ortamında floroforun sıcaklık değişimine gösterdiği tepki,  $W_0=8$  olan ters misel ortamındakine benzer görülmüştür.

PyB bileşiği için ters misel ortamlarda, ortam sıcaklığı değiştirilerek floresans kuantum verimleri hesaplandı ve ortam sıcaklığının floresans kuantum verimleri üzerine etkilerine bakıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir.

**Çizelge 4.11.** PyB bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans kuantum verimleri

Ortam	Ortam Sıcaklığı	$\Phi_f$
W <sub>0</sub> =8	20 °C	0,25±0,02
	40 °C	0,21±0,03
	60 °C	0,15±0,02
W <sub>0</sub> =15	20 °C	0,32±0,03
	40 °C	0,26±0,02
	60 °C	0,19±0,03

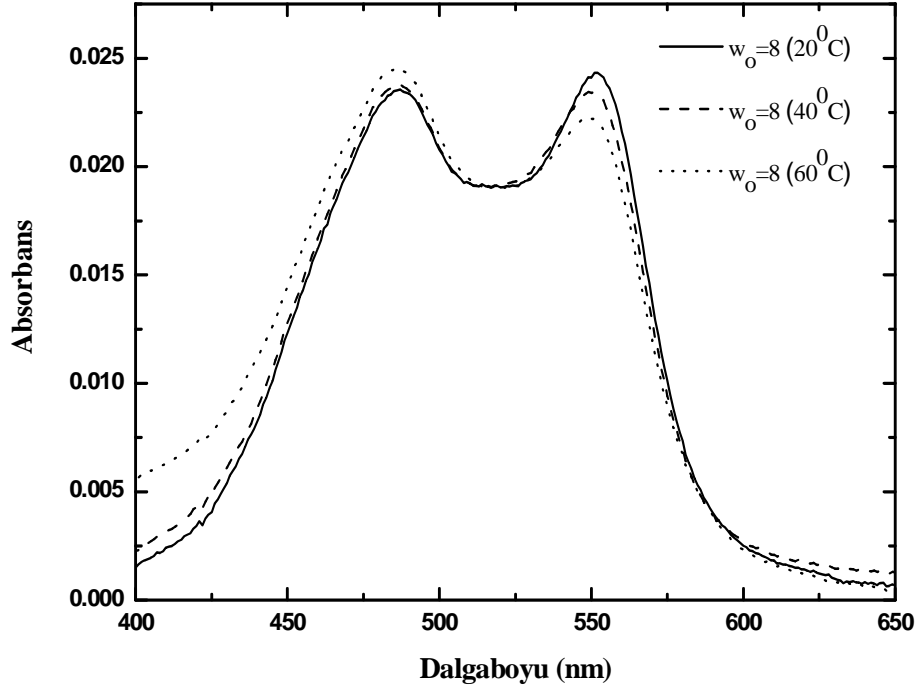
PyB bileşiğinin ters misel ortamlarda, ortam sıcaklığı değiştirilerek zamana bağlı olarak floresans ömürleri ölçüldü ve ortam sıcaklığının floresans ömrü üzerine etkilerine bakıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.12’de gösterildi.

**Çizelge 4.12.** PyB bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans ömürleri ( $\lambda_{ex}$ = 500 nm)

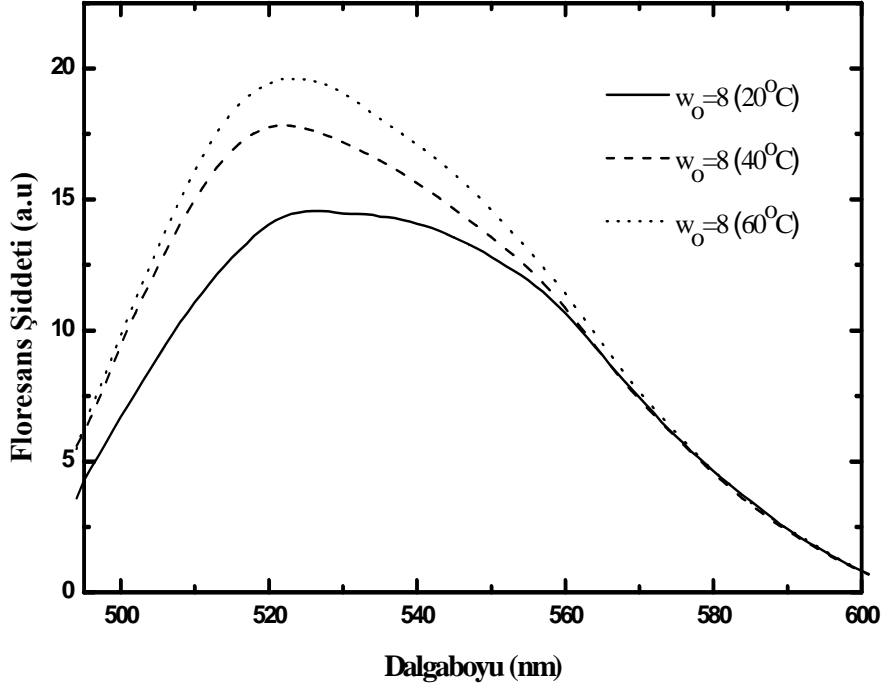
Ortam	Ortam Sıcaklığı	$\tau_{fl}$ (ns)	$\chi^2$
W <sub>0</sub> =8	20 °C	2,27±0,10	0,9
	40 °C	2,79±0,10	1,0
	60 °C	2,55±0,10	0,9
W <sub>0</sub> =15	20 °C	1,99±0,04	0,8
	40 °C	2,39±0,04	0,9
	60 °C	2,05±0,04	0,9

PyY bileşiğinin de W<sub>0</sub>=8 olan ters misel ortamında, ortam sıcaklıkları değiştirilerek absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Alınan spektrumlar Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te gösterilmiştir.





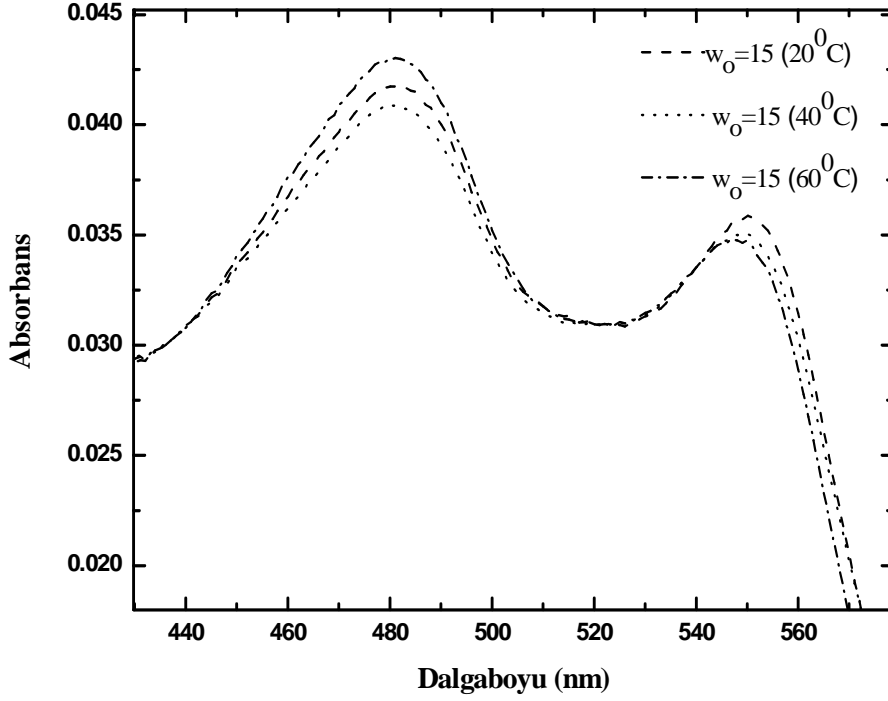
Şekil 4.12. PyY bileşiğinin  $W_0=8$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.13.** PyY bileşiğinin  $W_0=8$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=470$  nm)

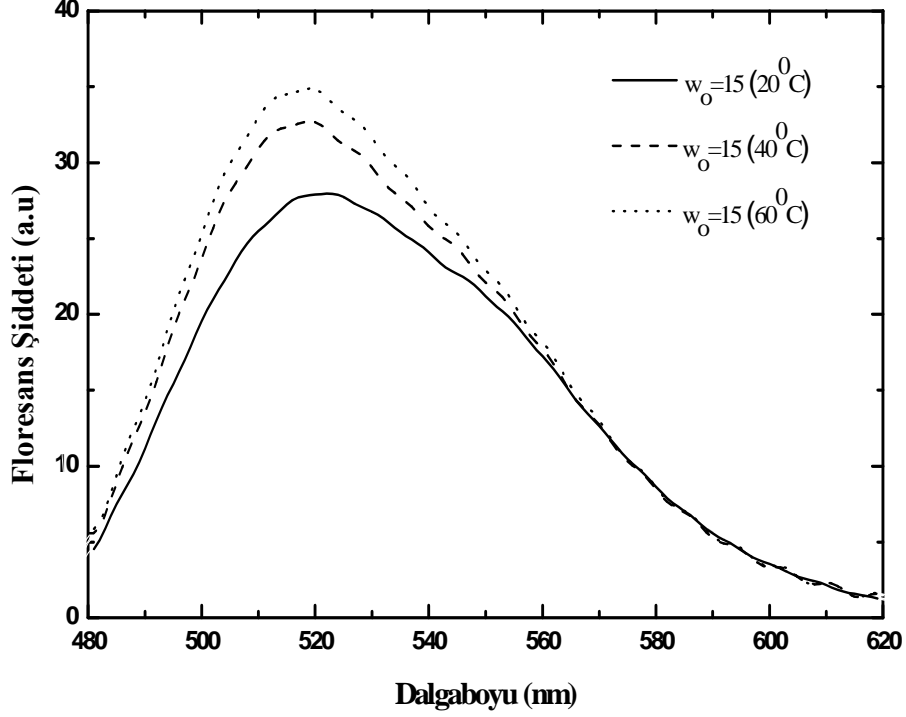
PyY bileşiğinin  $W_0=8$  olan ters misel ortamında emisyon spektrumlarında sıcaklık arttıkça emisyon şiddetinde artış görüldü.

PyY bileşiğinin de  $W_0=15$  olan ters misel ortamında, ortam sıcaklıkları değiştirilerek absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Alınan spektrumlar Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.14.** PyY bileşiğinin  $W_0=15$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.12 ve Şekil 4.14'te verilen absorpsiyon spektrumlarında görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça agregasyona ait bantın şiddetinde artma görülmüştür. Buda daha sıcak ortamlarda agregasyon varlığının daha fazla olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.15.** PyY bileşiğinin  $W_0=15$  olan ters misel çözeltisi içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=470$  nm)

PyY bileşiğinin  $W_0=15$  olan ters misel ortamında emisyon spektrumlarında sıcaklık arttıkça emisyon şiddetinde artış görüldü. Emisyon yapan ikinci türün varlığının sıcaklık artışıyla beraber artması emisyon şiddetlerindeki artışı beraberinde getirmiştir.

PyY bileşiğinin ters misel ortamlarda, ortam sıcaklığı değiştirilerek floresans kuantum verimleri hesaplandı ve ortam sıcaklığının floresans kuantum verimi üzerine etkilerine bakıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.13'te gösterildi.

**Çizelge 4.13.** PyY bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki kuantum verimleri

Ortam	Ortam Sıcaklığı	$\Phi_f$
$W_0=8$	20 °C	0,042±0,004
	40 °C	0,046±0,005
	60 °C	0,053±0,002
$W_0=15$	20 °C	0,065±0,006
	40 °C	0,075±0,004
	60 °C	0,082±0,004

PyY bileşiğinde yüksek sıcaklıklarda emisyon yapan ikinci türün daha fazla oluşması kuantum verimlerinde de artışa neden olmuştur.

PyY bileşiğinin ters misel ortamlarda, ortam sıcaklığı değiştirilerek zaman bağı olarak floresans ömürleri ölçüldü ve ortam sıcaklığının floresans ömrü üzerine etkilerine bakıldı. Elde edilen değerler Çizelge 4.14'te gösterildi.

**Çizelge 4.14.** PyY bileşiğinin ters misel ortamında farklı sıcaklıklardaki floresans ömürleri ( $\lambda_{ex}=470$  nm)

Ortam	Ortam Sıcaklığı	$\tau_{fl}$ (ns)	$\chi^2$
$W_0=8$	20 °C	2,84±0,07	0,9
	40 °C	3,70±0,07	0,8
	60 °C	3,12±0,07	0,8
$W_0=15$	20 °C	2,24±0,20	0,9
	40 °C	2,58±0,20	0,8
	60 °C	2,80±0,20	0,7

## 5. SONUÇ

PyB ve PyY bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerinin ters misel ortamından etkilenerek farklılıklar gösterdiği belirlendi. Floroforların fotodinamiğine ters misel ortam etkisinin katkısını daha iyi anlamak için, saf su içerisinde de absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak floresans kuantum verimleri ve floresans ömrü değerleri incelendi. Çalışmalar gösterdi ki ters misel ortamında nanometre boyutlu su havuzlarında konumlanan floroforların absorpsiyon ve emisyon şiddetlerinde ve kuantum verimlerinde su ortamıyla karşılaştırıldığında azalma görüldü. PyB bileşiğinin ters misel ortamındaki floresans kuantum verimi, su ortamındaki floresans kuantum verimine kıyasla ortalama 1,5 kat azalmıştır. PyY bileşiğinin floresans kuantum verimi de yine su ortamındaki floresans kuantum verimi değeriyle karşılaştırıldığında yaklaşık 5 kat azalmış ve uyarılma dalga boyu arttıkça bu azalmanın 9 kata kadar çıktığı görülmüştür. Emisyon yapan ikinci türün yüksek dalga boylu radyasyonla uyarılamaması bu düşüşün başlıca nedeni olmuştur. Ters miselin yapısını etkileyen  $W_0$  parametresine bağlı olarak floroforların ters misel ortamdan farklı etkilendikleri görülmüştür.  $W_0$  parametresi artarken PyB bileşiğinin emisyon şiddetlerinde ve kuantum verimlerinde artış görülmüş ancak PyY bileşiğinin  $W_0$  değerindeki artışa bağlı olarak değişen polariteden etkilenerek yer yer kuençleşmeye maruz kaldığı görülmüş ve bundan dolayı emisyon şiddetlerinde de yer yer düşüşler gözlenmiştir. Her iki floroforunda ters misel sistemdeki küçük alanlarda meydana gelen elektrostatik etkileşimlere maruz kalmasından kaynaklı, floresans ömrü değerlerinde artmalar görülmüştür. PyB bileşiğinin ters misel ortamında ki floresans ömrü, su ortamındakine göre 1,8 kat artarken, PyY bileşiğinin floresans ömrü ise 2 kat artmıştır. Ancak  $W_0$  parametresinin artması yani su havuz boyutunun büyümesi, floresans ömrü değerlerinde azalmalara neden olmuş ve değerlerin su ortamındaki değerlere yaklaşmasını sağlamıştır. Havuz boyutunun daha büyük olduğu durumlarda, elektrostatik etkileşmelerin azalması floroforların floresans ömrü değerlerindeki bu düşüşün nedeni olmuştur.

Ters misel merkezindeki su havuzlarında bulunan suyun özelliklerinin daha farklı olması ( yaklaşık relaksasyon zamanı 1000 kat daha yavaştır), karşıt iyon etkisi, ortamdaki

hidrojen bağı varlığı ve yine ortamın polaritesindeki farklılıklar fotofiziksel özelliklerin değişmesinin ana nedenleri olmuştur. Floroforların ters misel sistem içerisinde radyasyonlu ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) geçiş hız sabitleri de hesaplanmıştır. PyY bileşiği için su havuzunun boyutu küçüldükçe  $k_{nr}/k_r$  oranı yaklaşık 6 kat, PyB bileşiği için ise 9 kat artmaktadır. Buda su havuzunun boyutunun artmasıyla floroforlar için radyasyonlu elektronik geçişlerin daha favorî olduğunu göstermektedir.

Floroforların ters misel sistem içerisinde sıcaklıktan da etkilendikleri görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, sıcaklık arttıkça PyB bileşiğinin emisyon şiddetlerinde ve kuantum verimlerinde azalmalar gözlenirken, PyY bileşiğinde yüksek sıcaklıklarda emisyon yapan ikinci türün daha fazla oluştuğu ve dolayısıyla kuantum verimlerinin de arttığı görülmüştür.

Ters misel sistemlerde miselin boyutu kontrol edilerek floroforların optik özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabileceği görülmüştür. Bu durum nanoboyutta ışık emisyonu yapan materyallerin sentezine olanak sağlaması açısından önemli kabul edilmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Alexandridis, P., Holzwarth, J.F., Hattona, T.A., **1997**. Kinetics of Solute Partitioning at Surfactant Monolayers in Water-in-Oil Microemulsions. *Journal of Molecular Liquids*, 72, 55-68.
- Baeurle, S.A., Kroener, J., **2004**. Modeling Effective Interactions of Micellar Aggregates of Ionic Surfactants with The Gauss-Core potential. *Journal of Mathematical Chemistry*, 36, 409-421.
- Bermejo, B., Talavera, E.M., DelValle, C., Alvarez-Pez, J.M., **2000**. C-phycocyanin Incorporated into Reverse Micelles: A Fluorescence Study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 18, 51–59.
- Brichkin, S.B., Kurandina, M.A., Nikolaeva, T.M., Razumov, V.F., **2004**. Effects of Surfactants on the Spectral Properties of Carbocyanine Dyes in Solutions. *Photochemistry*, 38, 373–380.
- Chatterjee, S., Nandi, S., Bhattacharya, S.C., **2006**. Interface of AOT/Igepal CO720/Cyclohexane/Water Mixed Reverse Micelle by Spectroscopic Approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, 279, 58–63.
- Chaudhuri, R., Sengupta, P.K., Mukherjee, K.K.R., **1997**. Luminescence Behaviour of Phenosafranin in Reverse Micelles of AOT in n-Heptane. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 261-265.
- Das, D., Nath, D.N., **2008**. Exciplex Luminescence in D<sub>2</sub>O Solubilized AOT Reverse Micelle: A Magnetic Field Effect Study. *Chemical Physics Letters*, Article in Press.
- Das, K., Jain, B., Gupta, P.K., **2005**. Photophysics of Coumarin 500 and Coumarin 151 in AOT Reverse Micelles. *Chemical Physics Letters*, 410, 160–164.
- Das, K., Jain, B., Patel, S.H., **2004**. Nile Blue in Triton-X 100/Benzene–Hexane Reverse Micelles: A Fluorescence Spectroscopic Study. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 2059–2064.
- Das, S., Kamat, P.V., **1999**. Can H-Aggregates Serve as Light-Harvesting Antennae? Triplet-Triplet Energy Transfer between Excited Aggregates and Monomer Thionine in Aerosol-OT Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 209-215.
- Data, A., Mandal, D., Pal, S.K., Bhattacharyya, K., **1997**. Intramolecular Charge Transfer Processes in Confined Systems. Nile Red in Reverse Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 10221-10225.
- Flynn, P.F., **2004**. Multidimensional Multinuclear Solution NMR Studies of Encapsulated Macromolecules. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 45, 31–51.
- Foley, M.S.C., Beeby, A., Phillips, D., Parker, A.V., Bishop, S.M., **1997**. Photophysics of Disulphonaed Aluminium phthalocyanine in Reverse Micelles of Aerosol OT. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 38, 18-24.
- Glenn, K.M., Palepu, R.M., **2006**. Fluorescence Probing of Aerosol OT Based Reverse Micelles and Microemulsions in n-Alkanes (C<sub>6</sub>–C<sub>16</sub>) and Quenching of Safranin-T in These Systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179, 283–288.



- Gochman-Hecht, H., Bianco-Peled, H., **2005**. Structure of AOT Reverse Micelles Under Shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 230–237.
- Hasegawa, H., Sugimura, T., Suzuki, Y., Shindo, Y., **1994**. Microviscosity in Water Pool of Aerosol- OT Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes. *Journal Physical Chemistry*, 98, 2120-2124.
- Hazra, P., Chakrabarty, D., Sarkar N., **2002**. Solvation Dynamics of Coumarin 152A in Methanol and Acetonitrile Reverse Micelles. *Chemical Physics Letters*, 358, 523–530.
- Hill, M., **2008**. International Union of Pure and Applied Chemistry, <http://content.answers.com/main/content/img/McGrawHill/Encyclopedia/images/CE509100FG0010.gif> (10.01.2008).
- Hoefelmeyer, J.D., Liu, H., Samorjai, G.A., Tilley, T.D., **2007**. Reverse Micelle Synthesis of Rhodium Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 86–93.
- Lakowicz, J.R., **1983**. Principles of fluorescence Spectroscopy. Plenum Press, 256p, New York.
- Li, Q., Weng, S., Wu, J., Zhou, N., **1998**. Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3168-3174.
- Mehta, S.K., Kaur, K., Sharma, S., Bhasin, K.K., **2007**. Incorporation of aromatic heterocyclic compounds in reverse micelles: A physicochemical and spectroscopic approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, 298, 252–261.
- Melo, E.P., Costa, S.M.B., Cabral, J. M. S., Fojan, P., Petersen, S. B., **2003**. Cutinase–AOT Interactions in Reverse Micelles: The Effect of 1-Hexanol. *Chemistry and Physics of Lipids*, 124, 37–47.
- Mitra, R.K., Sinha, S.S., Pal, S.K., **2007**. Temperature-Dependent Solvation Dynamics of Water in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate/Isooctane Reverse Micelles. *Langmuir*, 24, 49-56.
- Moore, S.A., Palepu, R.M., **2007**. Fluorometric Investigations on The Transition from Reverse Micelles to Microemulsions in Non-Aqueous Microemulsions. *Journal of Molecular Liquids*, 135, 123–127.
- Moulik, S.P., Paul, B.K, **1998**. Structure, Dynamics and Transport Properties of Microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 99-105.
- Özçelik, S., Atay, N.Z., **2005**. Optical Transition Rates of a Meso-Substituted Thiocarbocyanine in Methanol-in-Oil Reverse Micelles. *Journal of Luminescence*, 113, 1-8.
- Panja, S., Chakravorti, S., **2003**. Photophysics of 4-N,N-Dimethylamino Cinnamaldehyde in AOT Reverse Micelles and Exploration of Its Position and Orientation. *Chemical Physics Letters*, 367, 330–338.
- Pileni, M.P., **1993**. Reverse Micelles as Microreactors. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 6961–6973.
- Raju, B.B., Costa, S.M.B., **2000**. The Role of Molecular Size in The Excited State Behavior of Aminocoumarin Dyes in Restricted Media – 2: Study of BC I in

- AOT-Formamide Reversed Micelles. *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 1703-1710.
- Reija, B., Al-Soufi, W., Novo, M., Tato, J., V., **2005**. Specific Interactions in the Inclusion Complexes of Pyronines Y and B with  $\beta$ -Cyclodextrin. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 1364-1370.
- Sarkar, D., Khilar, K.C., Gousia, B., SubbaRao, P.V., **2005**. Kinetics of Basic Hydrolysis of Tris (1,10-phenanthroline) Iron(II) in Triton X 100/Hexanol/Water Reverse Micelles in Cyclohexane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects* 268, 73–77.
- Sarkar, N., Das, K., Datta, A., Das, S., Bhattacharyya, K., **1996**. Solvation Dynamics of Coumarin 480 in Reverse Micelles. Slow Relaxation of Water Molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 10523-10527.
- Seddon, J. M., Templer, R. H., **1995**. Polymorphism of Lipid-Water Systems. *The Handbook of Biological Physics*, Elsevier Science B.V. Vol. 1
- Shea-Rohwer, L.E., Martin, J.E., **2007**. Luminescence Decay of Broadband Emission from CdS Quantum Dots. *Journal of Luminescence*, 127, 499-507.
- Shirota, H., Horie, K., **1999**. Solvation Dynamics in Nonaqueous Reverse Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1437-1443.
- Steigerwald, M.L., Alivisatos, A.P., Gibson, J.M., Harris, T.D., Kortan, R.A., Muller, J., Thayer, A.M., Duncan, T.M., Douglass, D.C., Brus, L.E., **1988**. Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules. *Journal of The American Chemistry Society*, 110, 3050-3055.
- Tarasov, V.F., White, R.C., Forbes, M.D.E., **2006**. Photo-oxidation of Diglycine in Confined Media Relaxation of Longitudinal Magnetization in Spin Correlated Radical Pairs. *Spectrochimica Acta Part A*, 63 776–783.
- Valeur, B., **2001**. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH press, 387p, Germany
- Yamasaki, T., Kajimoto, O., Hara, K., **2003**. High-pressure Studies on AOT Reverse Micellar Aggregate by Fluorescence Probe method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 145–150.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde 2007 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.