

**T.C.  
ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KSANTEN TÜREVİ BAZI BOYAR MADDELERİN MODEL  
MEMBRAN SİSTEMLER OLAN MİSEL ORTAMLARDAKİ  
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Sıdkı AYGÜN**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem BEŞER**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN**

**2017**

**Her Hakkı Saklıdır.**

Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem BEŞER danışmanlığında, Sıdkı AYGÜN tarafından hazırlanan bu çalışma 24.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Mustafa ARIK

İmza: 

Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem BEŞER

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

24/05/2017



Prof. Dr. Paşa YALÇIN  
Enstitü Müdürü

### **Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası**

“Ksanten Türevi Bazı Boyar Maddelerin Model Membran Sistemler Olan Misel Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.

24/05/2017

  
Sıdkı AYGÜN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KSANTEN TÜREVİ BAZI BOYAR MADDELERİN MODEL MEMBRAN SİSTEMLER OLAN MİSEL ORTAMLARDAKİ FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Sıdkı AYGÜN

Erzincan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem BEŞER

Amfifilik surfaktant molekülleri kritik misel konsantrasyonu olarak bilinen belirli bir surfaktant konsantrasyonunun üzerinde termodinamik olarak dengeye gelir ve farklı yapıya sahip olurlar. Bu yapı biyolojik membranların basit bir modelidir. Dolayısıyla biyolojik membranlar incelenirken model membran sistemler olan miseller kullanılır. Miseller genellikle küreseldir. Kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üzerine çıkıldıkça misel yassılaştır. Tuz ilavesiyle miseller iki molekül kalınlığında lamelli miseller adı verilen uzamış paralel levhalar haline dönüşür. Bu tip lamelli miseller biyolojik membranlara büyük benzerlik gösterir ve bu yüzden de biyolojik yapıları incelemede kullanışlı bir model oluştururlar.

Bu çalışmada Ksanten türevi boyar maddeler olan Pyronin B, Pyronin Y, Akridin O, Safranin T bileşiklerinin misel ortamındaki davranışları incelenmiştir. Bu amaçla boyar maddelerin Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) misel ortamında fotofiziksel özellikleri absorpsiyon ve durgun hal floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde hazırlanan SDS surfaktantına değişik tuz konsantrasyonları hazırlanarak ilave edilerek bu ortamların boyar maddelerin absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerindeki etkisi yorumlanmıştır. Ayrıca bu etki bazı fotofiziksel parametreler üzerinden incelenmiş, boyar maddelerin kuantum verimleri ve floresans yaşam ömürleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar absorpsiyon ve floresans spektrumlarında meydana gelen değişiklikler dikkate alınarak yorumlanmıştır.

**2017, 61 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Çözücü-çözünen etkileşimleri, fotofizik, ksanten boyalar, surfaktant

## ABSTRACT

Master Thesis

### **XANTHENE DERIVATIVE SOME DYE MATERIALS MODEL MEMBRANE SYSTEMS WITH FEATURES PHOTOPHYSICAL IN MICELLAR MEDIA**

Sıdkı AYGÜN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Burcu Meryem BEŞER

Amphiphilic surfactant molecules reach thermodynamic equilibrium above a certain surfactant concentration known as the critical micelle concentration and attain a different structure. This structure is a basic model of the biological membranes. Therefore, micelles which are model membrane systems are used when examining biological membranes. Micelles are generally spherical. The micelle flattens out above the CMC. With salt addition, these micelles turn into long parallel plates known as lamellar micelles that are two molecules thick. These types of lamellar micelles show a high degree of similarity with biological membranes and thus are useful in the examination of biological structures.

In this study, the behavior of Xanthene derivative colorants such as Pyronine B, Pyronine Y, Acridine O, Safranin T compounds in micelle medium were examined. To this end, the photophysical properties of dye materials in Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) micelle environment were examined via absorption, steady state and time dependent fluorescence spectroscopy methods. Various salt concentrations will be prepared to add to the SDS surfactant prepared above the critical micelle concentration and the effect of these mediums on the absorption and fluorescence spectrums of the dye materials were discussed. In addition, this effect were examined via various photophysical parameters. The quantum yields and fluorescence life times of the dye materials in the studied systems were calculated. The obtained results were discussed in the light of the changes that occur in absorption and fluorescence spectrums.

**2017,61 Pages**

**Keywords:** Photophysical, solute-solvent interaction, surfactant, xanthene dyes

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her anında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bu araőtırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yazımı aşamasında yapmıő olduğu büyük katkılarından dolayı saygıdeğer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Burcu Meryem BEŞER'e minnet ve őükranlarımı sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen aileme minnet ve őükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Sıdkı AYGÜN

Mayıs, 2017

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>13</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>18</b>
3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler .....	18
3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar .....	18
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	18
3.4. Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması.....	20
3.4.1. Mor Ötesi – Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi.....	20
3.4.2. Floresans Spektroskopisi Tekniği.....	21
3.5. Stokes Kayması .....	23
3.6. Kuantum Veriminin Hesaplanması .....	24
3.7. Floresans Ömrünün Belirlenmesi.....	24
3.8. Işımasız Proseslerin İncelenmesi.....	25
3.9. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) .....	26
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>28</b>
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>44</b>
KAYNAKLAR .....	46
ÖZGEÇMİŞ .....	49

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi .....	2
Şekil 1.2. Jablonski diyagramı .....	3
Şekil 1.3. Absorpsiyon spektrumlarında karşılaşılabilecek kaymaların temsili gösterimi	7
Şekil 1.4. Oluşabilecek misel şekilleri .....	9
Şekil 1.5. Pyronin Y molekülünün kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.6. Pyronin B molekülünün kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.7. Akridin oranj molekülünün kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.8. Safranin T molekülünün kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.9. Sodyum Dodesil Sülfat surfaktantının (SDS) kimyasal yapısı .....	12
Şekil 3.1. Surfaktant moleküllerinin misele dönüşümünün temsili gösterimi .....	19
Şekil 3. 2. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi .....	21
Şekil 3.3. Genel bir spektroflorofotometrenin şematik gösterimi .....	22
Şekil 3.4. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi .....	23
Şekil 4.1. Pyronin Y bileşiği için alınan absorbans spektrumları .....	28
Şekil 4.2. Pyronin Y bileşiği için alınan floresans spektrumları .....	29
Şekil 4.3. Pyronin B bileşiği için alınan absorbans spektrumları .....	29
Şekil 4.4. Pyronin B bileşiği için alınan floresans spektrumları .....	30
Şekil 4.5. Akridin Oranj bileşiği için alınan absorbans spektrumları .....	30
Şekil 4.6. Akridin Oranj bileşiği için alınan floresans spektrumları .....	31
Şekil 4.7. Safranin T bileşiği için alınan absorpsiyon spektrumları .....	31
Şekil 4.8. Safranin T bileşiği için alınan floresans spektrumları .....	32
Şekil 4.9. Akridin Oranj bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı) .....	41
Şekil 4.10. Pyronin B bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı) .....	42
Şekil 4.11. Pyronin Y bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı) .....	42
Şekil 4.12. Safranin T bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı) .....	43



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çalışılacak konsantrasyonlar .....	19
Tablo 4.1. Safranin T bileşiğine ait Stokes kayması değerleri.....	33
Tablo 4.2. Akridin O bileşiğine ait Stokes kayması değerleri .....	34
Tablo 4.3. Pyronin B bileşiğine ait Stokes kayması değerleri .....	34
Tablo 4.4. Pyronin Y bileşiğine ait Stokes kayması değerleri .....	35
Tablo 4.5. Safranin T bileşiğine ait fotofiziksel parametreler .....	37
Tablo 4.6. Akridin Oranj bileşiğine ait fotofiziksel parametreler .....	38
Tablo 4.7. Pyronin B bileşiğine ait fotofiziksel parametreler.....	40
Tablo 4.8. Pyronin Y bileşiğine ait fotofiziksel parametreler .....	39

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$A$	<i>Absorbans</i>
$b$	<i>Numune Kabının Kalınlığı</i>
$c$	<i>Konsantrasyon</i>
$D_r$	<i>Referansın Düzeltilmiş Floresans Spektrumu Altındaki Alanı</i>
$D_s$	<i>Numunenin Düzeltilmiş Floresans Spektrumu Altındaki Alanı</i>
$h\nu$	<i>Uyarma Enerjisi</i>
$I$	<i>Numuneyi Terk Eden Işığın Şiddeti</i>
$I_0$	<i>Numune Üzerine Gelen Işığın Şiddeti</i>
$k_{nr}$	<i>Işımasız Hız Sabiti</i>
$k_r$	<i>Işımalı Hız Sabiti</i>
$n_r$	<i>Referans Çözücüsünün Kırılma İndisi</i>
$n_s$	<i>Numune Çözücüsünün Kırılma İndisi</i>
$OD_r$	<i>Referansın Uyarılma Dalga Boyunda Ölçülen Optik Yoğunluğu</i>
$OD_s$	<i>Numunenin Uyarılma Dalga Boyunda Ölçülen Optik Yoğunluğu</i>
$S_0$	<i>Singlet Temel Hal</i>
$S_1$	<i>Birinci Singlet Uyarılmış Hal</i>
$S_2$	<i>İkinci Singlet Uyarılmış Hal</i>
$T_1$	<i>Birinci Triplet Uyarılmış Hal</i>
$\vec{E}$	<i>Elektrik Alan Vektörü</i>
$\vec{M}$	<i>Manyetik Alan Vektörü</i>
$\varepsilon$	<i>Molar Absorptivite Katsayısı</i>

$\Phi_f$	<i>Floresans Kuantum Verimi</i>
$\Phi_r$	<i>Referansın Floresans Kuantum Verimi</i>
$\Phi_s$	<i>Numunenin Floresans Kuantum Verimi</i>
$\tau_f$	<i>Floresans Ömrü</i>
$\bar{\nu}$	<i>Dalga sayısı</i>
$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$	<i>Stokes Kayması</i>
$\lambda_a \max$	<i>Absorpsiyon Spektrum Bant Maksimumu</i>
$\lambda_f \max$	<i>Floresans Spektrum Bant Maksimumu</i>
$\chi^2$	<i>Kikare</i>

## Kısaltmalar

<i>AcO</i>	<i>Akridin Oranj</i>
<i><math>\beta</math>-CD</i>	<i>Beta siklo dekstrin</i>
<i>BHDC</i>	<i>Benzil hegzadesil dimetil Amonyum klorür</i>
<i>CMC</i>	<i>Kritik Misel Konsantrasyonu</i>
<i>CTAB</i>	<i>Hekza Desil Trimetil Amonyum Bromür</i>
<i>DMANAN</i>	<i>N,N-Dimetil Amino Naftil-Akilonitril</i>
<i>EY</i>	<i>Eosin Y</i>
<i>PMT</i>	<i>Foton Çoğaltıcı Tüp</i>
<i>PyY</i>	<i>Pyronin Y</i>
<i>PyB</i>	<i>Pyronin B</i>
<i>SDS</i>	<i>Sodyum Dodesil Sülfat</i>
<i>SEM</i>	<i>Taramalı Elektron Mikroskobu</i>
<i>SfT</i>	<i>Safranin T</i>
<i>TX-100</i>	<i>Triton X-100</i>
<i>UV</i>	<i>Mor Ötesi</i>

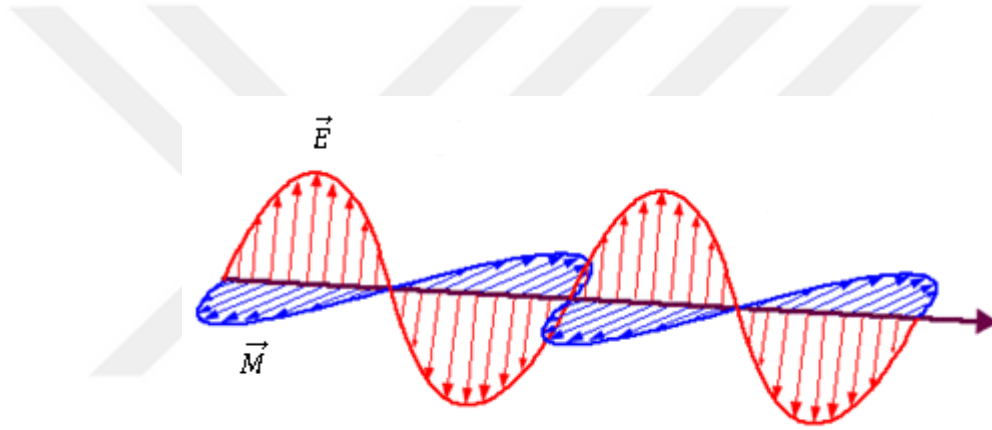
## 1. GİRİŞ

Aromatik moleküllerin birçoğunda floresans olayı meydana gelir (Lakowicz, 1999). Aromatik organik boyar maddelerin farklı kullanım alanları mevcuttur. Floresans özelliklerinden dolayı lazer kaynağı olarak da kullanım alanı bulmaktadırlar. Boyar maddelerin kullanıldığı lazer sistemleri dye lazer olarak adlandırılmaktadır. Dye lazerler, uygun bir çözücü içerisinde çözünen bir boyar maddenin aktif materyal olarak kullanıldığı bir lazer çeşididir (Moore, 1974). Bu tür lazerler, özellikle tıp alanında, fotodinamik terapi yoluyla bazı kanser türlerinin teşhislerinde ve tedavilerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle dye lazerlerde kullanılan floresans maddelerin değişik ortamlardaki davranışlarının incelenmesi ve etkin sistemlerin geliştirilmesi önemlidir (Meral, 2004).

Floresans özelliğe sahip boyar maddeler fizikokimyasal, biyokimyasal ve biyolojik sistemleri incelemede kullanılırlar ve florofor ya da prob olarak adlandırılırlar. Floroforlar iki genel sınıfa ayrılırlar. İç florofor, proteinlerdeki indol grubu gibi, yapının kendisinde doğal olarak vardır ve surfaktantlara, polimer zincirlerine, fosfolipidlere, proteinlere ya da polinükleotidlere kovalent olarak bağlanabilirler. Bazı durumlarda ise kovalent bağla spesifik prob bağlı molekül yada makromoleküllerin sentezi zor olduğundan dolayı, bu tip moleküllerin incelenmesi kovalent bağlanmamış problarla gerçekleştirilir. Bu tarz problar da dış problardır ve maddeye ya da numuneye dışarıdan eklenir. Membranlar iç florofor içermediklerinden yaygın olarak membranın kuyruk bölgesindeki polar olmayan kısım proba etiketlenir. Dış probun emisyon spektrumu ve şiddeti makromoleküle bağlanma yerini belirlemek için kullanılır. Biyolojik sistemler için özellikle makromoleküllerin etiketlenmesi için dış problar geliştirilmektedir. Bir probun hidrofobik, hidrofilik veya amfifilik karakteri esansiyeldir. Miseller, vesiküller ya da çift tabaka membranlar gibi amfifilik bir sistemde probun yerleşimi ve etkileşimleri onun baş grubunun polarlığı ile değişiklik gösterecektir. Bu tarz problar sayesinde bahsedilen sistemler için ortamın özellikleri ile ilgili önemli bilgiler elde edilir (Valeur, 2001).

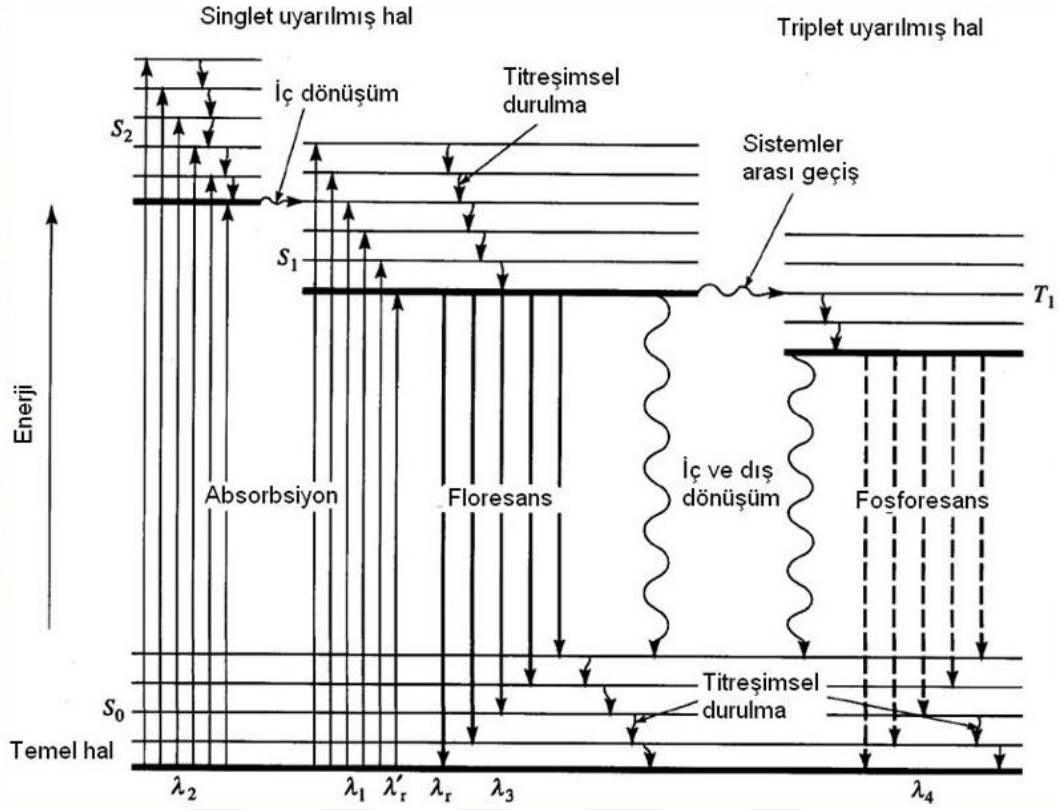
Moleküler sistemlerin davranışlarını incelemek için günümüzde çoğunlukla spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Özellikle floresans spektroskopisi temelli

analitik teknikler yüksek hassasiyet ve seçiciliğinden dolayı oldukça popülerdir. Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olayları, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak inceler. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi; atom veya moleküllerin dönme ya da titreşim hareketlerine ve elektronik olarak uyarılması gibi olaylara neden olması, spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Elektromanyetik radyasyon, sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden, belli bir enerjiye sahip bir ışınım şeklidir ve birbirlerine dik elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektöründen oluşmaktadır (Skoog vd., 1998). Şekil 1.1’de elektromanyetik radyasyon temsili olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Bir molekülün dipol momentini ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu, o molekülün uyarılmış hali meydana gelir. Bu sırada temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans (değerlik) elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Bu olay elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonudur. Bu aşamadan sonra moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda oluşabilecek prosesler Şekil 1.2’de Jablonski diyagramında verilmiştir.



Şekil 1.2. Jablonski diyagramı

$h\nu$  kadarlık enerji ile uyarılması sonucu bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekül, kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki fotofiziksel yol vardır. Bunlardan birincisi ışısız geçişler olup, sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışıklı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden, fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri ifade eder. Elektron spini bakımından singlet ve triplet uyarılmış haller birbirinden farklıdır. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spini, singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış haldeki elektronun spini ise singlet temel haldeki ile ters yönlüdür.

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



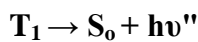
denklemiyle ifade edilebilir. Burada  $S_0$  singlet temel hali,  $S_1$  birinci singlet uyarılmış hali ve  $h\nu$  ise uyarılma enerjisini belirtmektedir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde ifade edilir. Bu denklemde  $\epsilon$ , molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik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

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



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

**Fosforesans:** Burada sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışıklı bir biçimde geçer. Bu geçiş sırasında elektronun spininin değişmesi gerekir. Bu olay fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiş olmakla birlikte, triplet-singlet emisyon basamağı olarak da adlandırılabilir. Fosforesans olayı denklemle,

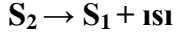


şeklinde gösterilir. Fosforesans enerji açısından floresanstan daha düşük enerjili olduğundan  $h\nu'' < h\nu' < h\nu$  şeklinde bir sıralama yapılabilir. Singlet uyarılmış haller üzerinden genellikle uyarılmış triplet enerji seviyeleri oluşmaktadır. Zaman bakımından

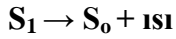


fosforesans, floresanstan daha uzun süreli olup, yaklaşık olarak  $10^{-6}$ - $10^{-1}$  saniye zaman aralığında gerçekleşmektedir.

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



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

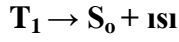


şeklindedir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak kaybeder. Fakat bu şekilde bir ısı transferi, sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur.

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

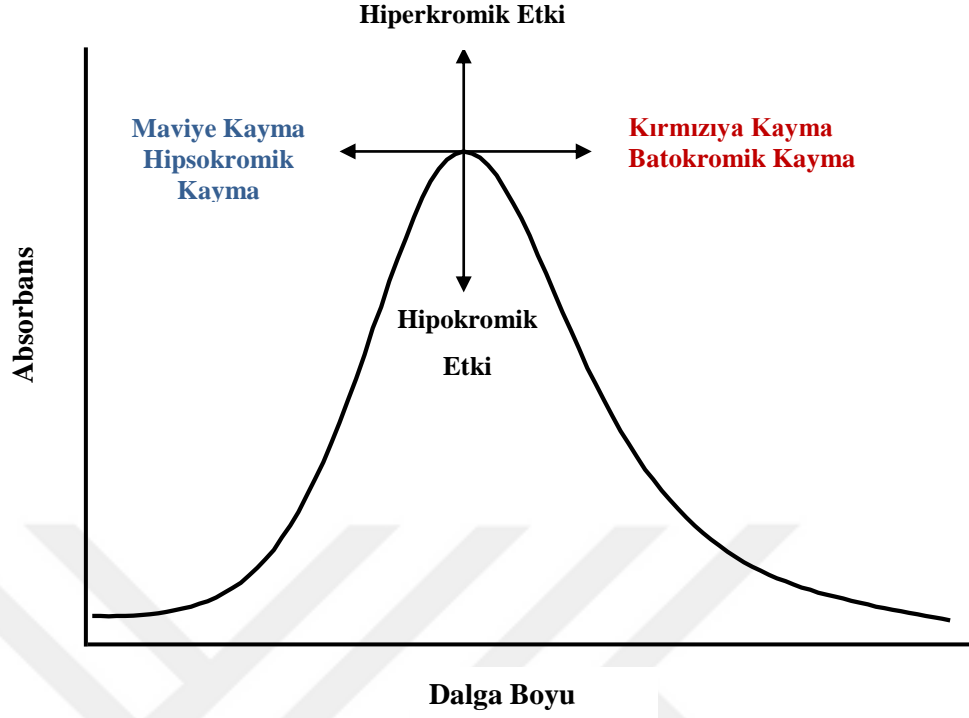


şeklinde gösterilir. Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden ( $T_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) olan geçiştir. Bu olayın denklemi;



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

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



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

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

Homojen olan bant genişlemesi molekülün her bir elektronik enerji seviyesinde bulunan titreşimsel enerji seviyesinin bir serisinden kaynaklanan geçişler sonucunda gözlenir. Homojen olmayan bant genişlemesi ise molekülde bulunan kromofor veya kromoforların çevresini teşkil eden çözücü moleküllerinin dağılımının değişikliğinden kaynaklanır. Bu bant genişlemeleri hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarında gözlenmektedir.

Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki bant kaymaları, çözücünün yapısına bağlı olarak gerçekleşir. Yani bu kaymalar bir çözücü etkisi olup aynı zamanda “solvatokromik kayma” olarak adlandırılmaktadır. Bu durum solvasyon enerjisinin değişiklik gösterdiğinin deneysel ispatıdır. Diğer bir ifadeyle, bir çözünenin çevresi çözücü molekülleri tarafından sarıldığında, o maddenin temel ve uyarılmış hali az veya

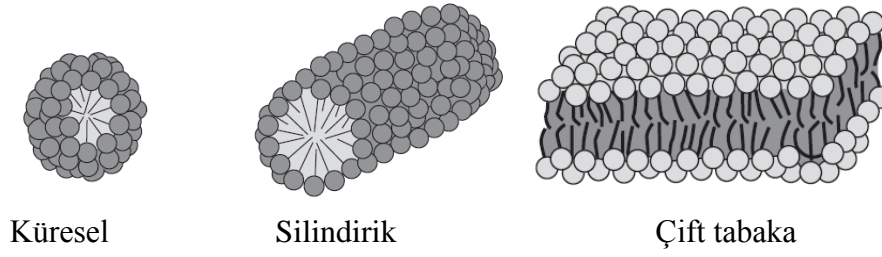
biraz fazla oranda çözücü-çözünen etkileşmelerinin derecesine göre kararlı kılınır. Burada hem çözünenin hem de çözücünün tabiatı belirleyici rol oynar. Çözücü-çözünen etkileşmeleri çoğunlukla Van der Waals etkileşmeleri bakımından ele alınmakla birlikte, hidrojen bağı etkileşmeleri de spesifik etkileşmeler olarak ele alınır.

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

Çözelti ortamında belirli bir konsantrasyonun üzerinde yüzey aktif maddeler alışılmışın dışında bazı fiziksel özellikler gösterirler. Surfaktantların fiziksel özelliklerinde değişimlerin meydana geldiği konsantrasyona, “kritik misel konsantrasyonu” denir. Kritik misel konsantrasyonu entropi artışıyla ilgilidir. Surfaktant monomerleri çözücü içerisine dağıldığında, çözücü azaltarak surfaktant konsantrasyonunu artırmak başka bir deyişle kritik misel konsantrasyonunu sağlamak mümkün değildir. Bunun yerine çözeltiye daha fazla surfaktant eklenmelidir. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde çözücü ortamında parçacık yoğunluğuna bağlı olarak özellikle koligatif özelliklerde değişiklikler olur (Liveri, 2006). Surfaktantların fiziksel özelliklerindeki bu değişimin sebebi hidrofobik kısımların içe, hidrofilik kısımların sulu ortamla temasta olacak şekilde yönlendiğiyle, 10-100 adet surfaktant molekülünden oluşan “misel” olarak adlandırılan agregatların meydana gelmesidir (Aydın, 2005).

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

Miseller genellikle küreseldir. Bunun yanı sıra elips, silindir veya çift tabaka (bilayer) şeklinde de olabilmektedir (Onganer, 1993). Bu oluşum şekilleri aşağıda gösterilmiştir.

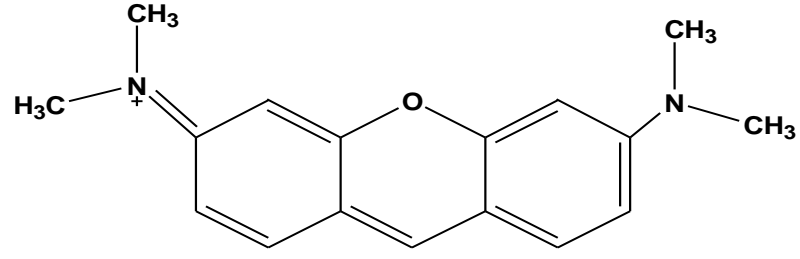


**Şekil 1.4.** Oluşabilecek misel şekilleri

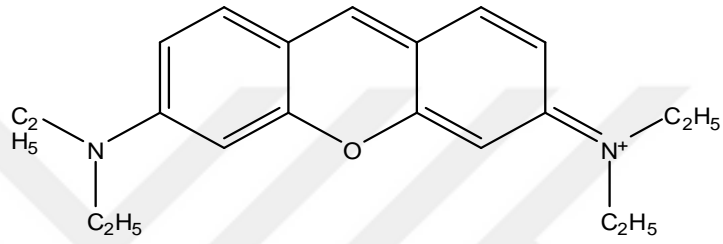
Misel popülasyonu genellikle polidispers haldedir ve misellerin şekilleri derişim ile değişir. Misellerin küresel olması mümkündür fakat CMC'nun üzerine çıkıldıkça misel yassılaşır. CMC'nun çok üzerine çıkıldığında miseller iki molekül kalınlığında lamelli miseller adı verilen uzamış paralel levhalar halindedir. Tek tek moleküller, sulu çözeltilerde hidrofilik kısım dışa, apolar ortamlarda ise ie bakacak şekilde bu levhalara dik olarak yerleşir (Atkins, 1998).

Surfaktant etkisi temelde lokal çevredeki ve surfaktant ile etkileşen türün konsantrasyonundaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Elektrolit ilavesiyle miseller ortamın iyonik şiddetinin artışına bağlı olarak iki molekül kalınlığında paralel tabakalar haline dönüşür. Bu tip miseller biyolojik hücre zarı yapısına büyük benzerlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı boyar madde-surfaktant sistemleri biyolojik yapıları incelemede kullanışlı bir model oluştururlar.

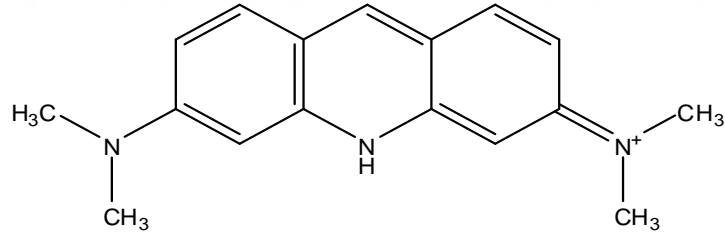
Bu tez çalışmasında incelenecek olan Pyronin Y (PyY), Pyronin B (PyB), Akridin oranj (AcO) ve Safranin T (SfT) ksanten türevi katyonik boyar maddeler olup floresans özelliğe sahiptirler. Bu moleküllerin model membran sistemler olarak kullanılan surfaktant ortamlarındaki elektrostatik etkileşmeleri, dye lazer bileşiklerin membran sistemleri ile etkileşmelerine benzer davranışlar göstereceğinden bu çalışma önemli bilgiler sağlamış olacaktır. Şekil 1.4, 1.5, 1.6 ve 1.7'de çalışmada kullanılacak olan moleküllerin açık kimyasal formülleri gösterilmiştir.



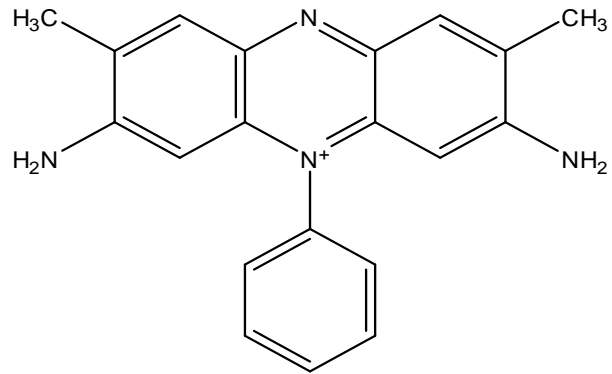
Şekil 1.5. Pyronin Y molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 1.6. Pyronin B molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 1.7. Akridin oranj molekülünün kimyasal yapısı

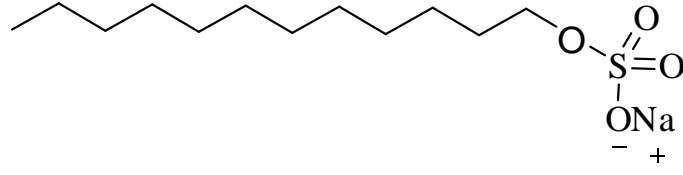


Şekil 1.8. Safranin T molekülünün kimyasal yapısı

PyY, PyB, AcO ve SFT özellikle biyolojik sistemlerde kullanılan bileşiklerdir. Yüksek floresans etkinliğine sahip bu bileşikler ile biyolojik sistemin davranışları spektroskopik yöntemler kullanılarak takip edilebilmektedir. Ayrıca ksanten türevi bileşikler teknolojik alanlarda örneğin dye lazer sistemlerinde ve uranyum zenginleştirme proseslerinde de kullanılmaktadır (Dare-Doyen vd., 2003). Bunlara ilaveten AIDS, kanser, akıl hastalıklarının önlenmesi ve tedavisinde kullanılan askorbik asitin miktar tayini, yüksek hassasiyetle PyY varlığında spektroskopik olarak tayin edilebilmektedir (Feng vd., 2005). SFT molekülü fotoredoks özelliğinden dolayı güneş enerjisi dönüşümünde ve fotopolimerizasyonda önemli iken AcO canlı hücrelerde mitokondriyal prob olarak kullanılmaktadır (Ganguly, 2010). Bu bileşiklerin misel ortamlar gibi çeşitli çözücü ortamlardaki moleküler davranışları spektroskopik teknikler kullanılarak incelenmektedir (Behera, 1999; Ganguly, 2010; Maiti, 2015; Mallick, 2004; Moumita, 2011).

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

Bahsi geçen ksanten türevi dört bileşiğin, anyonik bir surfaktant olan, Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) misel ortamında artan miktarda elektrolit ilavesi neticesinde fotofiziksel özelliklerindeki değişim UV-Görünür bölge absorpsiyon, durgun hal floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılacaktır. SDS surfaktantı için kritik misel konsantrasyonunun üzerinde bir konsantrasyon olan 15 mM uygun konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Hazırlanan SDS surfaktantına farklı miktarlarda elektrolit konsantrasyonları ilave edilerek bu ortamların, boyar maddelerin absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerindeki etkisi yorumlanacaktır. SDS surfaktantının yapısı Şekil 1.9'da verilmiştir.



**Şekil 1.9.** Sodyum Dodesil Sülfat surfaktantının (SDS) kimyasal yapısı

Çözücüler kimyasal ve biyolojik proseslerde önemli rol oynar. Çözücü polaritesi bir prosesin moleküler seviyede fizikokimyasal karakteristiğini kontrol için önemlidir. SDS negatif yüklü baş gruba sahip bir surfaktanttır. Ksanten bileşikleri ise pozitif yük taşıyan moleküllerdir. Anyonik SDS'nin misel ortam olarak tercih edilmesinin sebebi; elektrostatik çekim kuvvetlerinin ortamın stabilitesini sağlayacak olmasıdır. Böyle bir ortam moleküllerin absorpsiyon ve floresans karakterlerine olumlu katkı yapacaktır. Bu tez çalışmasındaki amacımız, PyY, PyB, AcO ve SFT bileşiklerinin su ve model membran sistemlerinde temel fotofiziksel özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Fotofiziksel parametrelerdeki fark, su ortamında moleküllerin davranışları ile misel ortamındaki davranışlarının farkını gösterecektir. Bu amaçla, öncelikle PyY, PyB, AcO ve SFT bileşiklerinin su ve model membran sistemlerinde floresans ve absorpsiyon ölçümleri yapılacak, bu ölçümlerden sonra ışımali ( $k_f$ ) ve ışımatsız hız sabitleri ( $k_{nr}$ ), kuantum verimi ( $\Phi$ ), stokes kayması ( $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ ) değerleri hesaplanacak, floresans ömür ( $\tau_f$  (ns)) ölçümleri yapılarak kikare ( $\chi^2$ ) değerleri hesaplanacaktır.

Bu çalışmadan elde edilecek bulgular PyY, PyB, AcO ve SFT bileşiklerinin misel sistemlerle olan etkileşiminin misel yüzeyinde mi yoksa miselin iç kısmında mı olduğunu belirlemek bakımından önemli bilgiler verecektir.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Boyar maddelerin çeşitli teknolojik uygulamalarının yanı sıra dye lazer olarak elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu ayarlama, tıpta dermatolojik tedavilerde (lezyon tedavisinde), fotodinamik terapi yoluyla bazı kanser türlerinin tedavilerinde ve çevresel kirliliğin izlenmesi gibi alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Boyar maddelerin fotodinamik terapide kullanımlarından dolayı bunların ekonomik olanlarının geliştirilmesi ve dye lazerlerde kullanılan floresans maddelerin değişik ortamlardaki davranışlarının incelenmesi ve etkin sistemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu nedenle floresans özelliğe sahip PyB ve PyY boyar maddelerinin çeşitli alanlarda kullanılması fotofiziksel özelliklerinin tam anlamıyla karakterize edilmesine bağlıdır. PyB'nin çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak bazı fotofiziksel özellikleri (Acemioğlu, 2002), PyB ve PyY'nin moleküler oksijen ortamındaki davranışları incelenmiştir. Moleküler oksijen ortamında bu iki bileşiğin de kuençleştiği ve bu nedenle floresans kuantum verimlerinde önemli azalmaların olduğu belirlenmiştir (Çelebi, 1998). Ayrıca PyY'nin kolloidal sistemlerde fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. PyY'nin temel fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SDS, CTAB ve TX-100 surfaktantlarını içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Misel sistemlerdeki etkileşimin sudaki etkileşimlerden farklı olduğu, solvasyonun ve yüzey etkileşimlerinin değiştiği görülmüştür. SDS anyonu ile zıt yüklü olan PyY bileşiğinin etkileşimi elektrostatik kuvvetlerden kaynaklandığı için daha güçlü olmuştur. Bu durum SDS miseli içerisine PyY kationlarının girdiğini göstermiştir (Aydın, 2011).

AcO ve Safranin O ile yapılan bir çalışmada bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumları katyonik CTAB, anyonik SDS ve yüksüz TX-100 surfaktant çözeltilerinde çalışılmıştır. Boyar maddeler için bu surfaktantlarda spektral değişimler gözlenmiş ve boyar madde-surfaktant arasında yük transferi olduğu belirlenmiştir. Spektral değişimler boyar madde ile misel arasındaki hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle açıklanmıştır. Hidrofobik etkileşimler daha çok yüksüz TX-100 ile boyar maddeler arasındaki bağlanmalarda rol oynarken elektrostatik etkileşimler anyonik SDS surfaktantı ile bağlanmalarda etkin rol oynar. Katyonik CTAB'e boyar maddelerin

bağlanması ise hidrofobik etkileşimlerin elektrostatik itmelerden daha güçlü rol oynamasıyla açıklanmıştır (Ganguly, 2010).

Reija ve grubu  $\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD) ile PyB ve PyY bileşikleri arasındaki kompleksleri incelenmiştir.  $\beta$ -CD'nin farklı konsantrasyonları ( $2,0 \times 10^{-5}$  M- $1,0 \times 10^{-2}$  M) kullanılarak pyronin bileşikleri için alınan floresans ve absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyon artışıyla şiddette bir azalma ve spektrumda monomere göre hafif bir kırmızıya kayma olduğu ve bu kaymanın kompleksleşmeden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca bu kompleksleşme sonucu boyar maddelerin floresans kuantum verimlerinde ve floresans yaşam ömürlerinde (lifetime) önemli ölçüde azalmalar olduğu rapor edilmiştir (Reija, 2005).

Bu tezde yapılacak çalışmaya benzer bir çalışma N,N-dimetil amino naftil-akrilonitril (DMANAN) bileşiği ile yapılmış ve molekül içi yük transferi SDS miselinde, ortamın iyonik şiddeti tuz konsantrasyonuyla değiştirilerek fotofiziksel olarak incelenmiştir. Ortamın iyonik şiddetinin artmasıyla SDS miselinin yapısının küreselden çubuk yapısına (çift tabaka) geçişi, DMANAN molekülünün molekül içi yük transferi incelenerek belirlenmiştir. Molekülün misel içerisindeki absorpsiyonu sudaki absorpsiyonuyla kıyaslandığında az miktarda kırmızıya kayma göstermiştir, bu da temel haldeki probun misel ortamda polaritesinin daha düşük değerde olduğunu ifade etmektedir. Yine suyla kıyaslandığında SDS miselindeki probun emisyon bandının maviye kayması misel çevrenin sulu ortama oranla daha kısıtlı/dar bir ortam olduğunu ifade etmektedir, aynı zamanda misel-prob etkileşiminin de kanıtıdır (Bijan, 2011).

Başka bir çalışmada ise Ksanten türevi anyonik bir boyar madde olan Eosin Y (EY)'nin fotofiziksel davranışları katyonik sulu surfaktantlarda incelenmiştir. Katyonik surfaktant, dye bileşiğinin dimerizasyonunu yavaşlatmış ve suya kıyasla daha düşük dimerizasyon sabiti değeri almış. Bu da daha düşük dimerleşmenin kanıtı olmuştur. Dimerleşmenin haricinde boyar madde-surfaktant etkileşimi farklı sıcaklıklarda termodinamik parametrelerle incelenmiş, misel öncesi konsantrasyonlarda katyonik surfaktantta EY'nin floresansı kuançleşmeye maruz kalmış dolayısıyla şiddette kırmızıya kayma gözlenmiştir. Floresans kuançleşmesi farklı surfaktant ortamlardaki EY'nin uyarılmış hal yaşam ömrü ile Stern-Volmer'e göre incelenmiş. EY'nin anizotropi

değerleri surfaktantların miselleşme öncesi ve misel sonrası konsantrasyonlarında incelenmiş ve miselleşmenin gerçekleşmesinden sonraki konsantrasyonlarda bu değerlerin önemli derecede değiştiği belirlenmiştir. EY ile surfaktant arasındaki etkileşimlerin surfaktantın baş grubunun yapısına, tipine, hidrokarbon zincir uzunluğuna bağlı olduğu ve ayrıca kulombik güçlerin baskın olduğu sonucuna varılmıştır (Moumita, 2011).

Ercleiton ve arkadaşları dye lazer olarak kullanılan ve floresans probu olan katyonik boyar maddeler RodaminB ve Rodamin6G'nin düşük olan sudaki çözünürlüklerini artırmak amacıyla ortama anyonik surfaktant eklemiştir. Anyonik surfaktant ilavesinden sonra miselleşme öncesi ve miselleşme sonrası konsantrasyonlarda surfaktant-boyar madde etkileşimi incelenmiş ve etkileşimlerin miselleşme sonrası konsantrasyonlarda oldukça güçlü olduğu absorpsiyon ve floresans özelliklerine bakılarak belirlenmiştir. Sulu çözeltideki türlerin gözlenen floresansı surfaktantın kritik misel konsantrasyonunun üzerinde miselleşmenin tamamlandığı durumda maksimum değere ulaşmıştır. Absorpsiyon, emisyon, floresans yaşam ömür ölçümleri farklı SDS surfaktant konsantrasyonlarında miselleşme öncesi ve miselleşme konsantrasyonlarını belirtir şekilde değişim göstermiştir (Ercleiton, 2011).

Safranin O ve Fenosafranin bileşiklerinin fotofiziği katyonik benzil hexadesil dimetil Amonyum klorür ( BHDC) ters miseli içerisinde incelenmiştir. Ters miseller ve mikro emülsiyonlar son yıllarda kimyasal, fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda nano boyutlu reaktör görevi gördükleri için oldukça ilgi çekmektedirler. Bir ters miselde çözünen molekül mikro çevrede farklı şekillerde yerleşebilir. Ters misel sistemlerde fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmaların çoğunluğu anyonik surfaktant aerosol OT (AOT)'de gerçekleştirilir. Diğer yandan katyonik surfaktantlar daha az kullanılır. Kısmen Benzil hexadesil dimetil Amanyum klorür (BHDC) mikro emülsiyon ve ters misel çalışmalarında en yaygın kullanılanıdır. Safranin O ve Fenosafranin bileşiklerinin uyarılmış singlet hal özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopi tekniğiyle belirlenmiştir. Bütün deneysel çalışmalarda ortam, sudan daha az polar olduğu için her iki bileşiminde ters misel ara yüzeyine yerleştiğini göstermektedir (BHDC ters miselinde spektral karakteristikler su içeriğine bağlıdır). Su içeriği arttıkça stokes kaymaları

artarken kuantum verimleri azalmıştır fakat saf sudaki değerlere ulaşmamıştır (Porcal, 2011).

Bir çalışmada da katyonik setil tri metil hekza bromür (CTAB) ve yüksüz Tweens (TW-20 ve TW-80) miseller ile 1,8-naftalin imid arasında mümkün olabilecek molekül içi veya moleküller arası yük transferi durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Naftalin imid moleküller arası yük transferinde sulu çözeltide anyon formunda bulunur. Naftalin imid pozitif yüklü CTAB'in polar baş grubuyla elektrostatik olarak etkileşir ve kompleksleşir. Bu kompleksleşme CTAB'in düşük konsantrasyonlarında temel halde anyonik naftalin imid monomerlerinin dimerleşmesine sebep olur. Kuantum verimi, kuenceleşme sabiti, bağlanma sabiti, ve serbest enerji değerleri anyonik naftalin imid bileşiğinin yüksüz miselde katyonik miselden daha iyi çözüldüğünü göstermektedir (Anamika, 2012).

Başka bir çalışmada ise misel yapılarına tuz eklenmesi, misel bünyesinde önemli bir rol oynar. Misel yapıya tuz ilavesi miselin yapısını değiştirir. Bu işlem dye bileşikler ile biyolojik zarların etkileşimini anlayabilmek için iyi bir model oluşturur. Bu çalışmada katyonik Alkil stiril pridinyum dye'ın farklı yapılarda hazırlanan anyonik surfakt ile etkileşiminin farkları belirlenmiştir. Temel ve uyarılmış halde stiril pridinyum boyar maddesinin bağlanma sabitleri, anyonik sodyum dodesil sülfat surfaktantına tuz varlığı ve yokluğu ortamlarında absorpsiyon ve durgun hal floresans spektroskopi tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Temel hale kıyasla uyarılmış halde boyar maddenin bağlanma sabitinin daha büyük olması uyarılmış halde bileşiğin esnekliği ile açıklanmıştır. SDS miseline tuz ilavesiyle boyar maddenin emisyon spektrumunda batokromik kayma gözlenmiştir. SDS konsantrasyonu arttıkça floresans şiddeti artmıştır ( Behera, 2013).

5-( 4' dimetil amino fenil )- 2-( 4'-sülfofenil ) oksazol bileşiğinin sodyum tuzunun fotofiziği uyarılmış hal molekül içi yük transferinin incelenmesi amacıyla miselerde çalışılmıştır. Çalışma için katyonik, anyonik ve noniyonik miseller seçilmiş, katyonik ve noniyonik miselde kuantum verimleri anyonik miseldeki değere kıyasla oldukça yüksek değer almıştır. Bunun sebebi de anyonik misele kıyasla, katyonik ve noniyonik miselde bileşiğin su moleküllerine daha az yaklaşması olarak açıklamıştır. Bütün miselerde

floresans durulmaları hızlı ( T1 ) ve yavaş bileşen ( T2 ) olmak üzere biexponansiyel karakterize edilmiştir. Hızlı durulma bileşeni anyonik miseldense katyonik miselde artar, sebebi de anyonik miselin baş grubunun katyonığe göre daha zayıf hidrate olmasıdır. Yavaş bileşende de durum benzer şekildedir, katyonik ve noniyonik miseldeki yavaş bileşenin diğeri anyonik miseldeki değerden daha büyüktür. Bu katyonik ve noniyonik misele kıyasla anyonik miselin, misel küresinin içine su moleküllerinin daha fazla girebilmesine dayandırılarak açıklanır (Maiti, 2015).



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılacak olan boyar maddeler Pyronin B, Pyronin Y, Akridin oranj, Safranin T, referans olarak kullanılacağımız Rhodamin 101 bileşikleri, surfaktant olarak kullanılacak olan Sodyum Dodesil Sülfat Sigma-Aldrich firmasından, elektrolit olarak kullanacağımız Sodyum Klorür ise Merck firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektroflorofotometre	: Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorometre ve Time Master Laser Sistemi (PTI)
Spektrofotometre	: Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 model)
Saf su cihazı	: Human Zeener Power II
Otomatik pipetler	: LLG
Vortex	: Heidolph MultiReax

#### 3.3. Numunelerin Hazırlanması

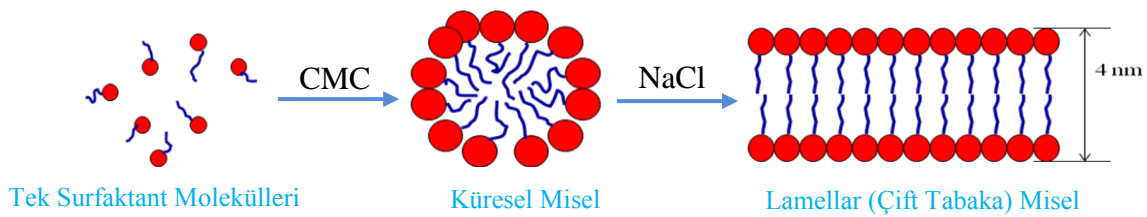
Bu çalışmada kullanılacak olan boyar maddeler olan Pyronin B, Pyronin Y, Akridin oranj, Safranin T ve referans olarak kullanılacak olan Rhodamin 101'in etanol/kloroform (v/v: 5/1) karışımı içerisinde  $1 \times 10^{-3}$  M stok çözeltisi numune hazırlamayı kolaylaştırmak amacıyla hazırlandı. SDS stok çözeltisi 25 mM, NaCl stok çözeltisi 2,0 M olarak hazırlandı. Çalışma konsantrasyon aralığının belirlenmesi için ön konsantrasyon çalışması yapıldıktan sonra konsantrasyon aralığı belirlendi. SDS' nin kritik misel konsantrasyonu 8,1 mM olarak belirlenmiştir. Numune içeriği boya bileşiği (dye) konsantrasyonu ve SDS konsantrasyonu sabit tutularak tuz konsantrasyonu artacak şekilde hazırlandı (Bijan, 2011). Her bir numune 5  $\mu$ M boya bileşiği, 15 mM SDS içerecek şekilde ve toplam hacim 4 mL olacak şekilde farklı tuz

konsantrasyonlarında hazırlandı. Hacim 4 mL'ye saf su ile tamamlandı. Konsantrasyonlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1. Çalışılacak konsantrasyonlar**

	Dye (M)	SDS (mM)	NaCl (M)
1	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
2	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,0
3	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,1
4	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,2
5	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,3
6	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,4
7	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,5
8	$5 \cdot 10^{-6}$	15	0,7

Numune hazırlanırken boyar maddelerin stoktan alınan miktarının çözücüsü Argon inert gaz ortamında uçurulup, tuz çözeltisi ve surfaktant ilave edilip her bir numune 2000 rpm'de 8 dakika vortexlendi. Numuneler 4 saat karanlıkta ve 36 °C'de bekletildi (Bijan, 2011). Bu işlemin sonucunda küresel yapıdaki misel lineer çift tabaka yapısına dönüşmüştür.

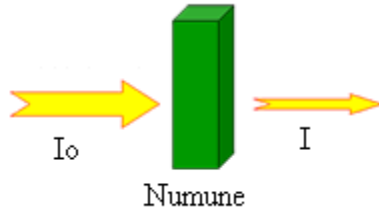


**Şekil 3.1.** Surfaktant moleküllerinin misele dönüşümünün temsili gösterimi

### 3.4. Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması

#### 3.4.1. Mor Ötesi – Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

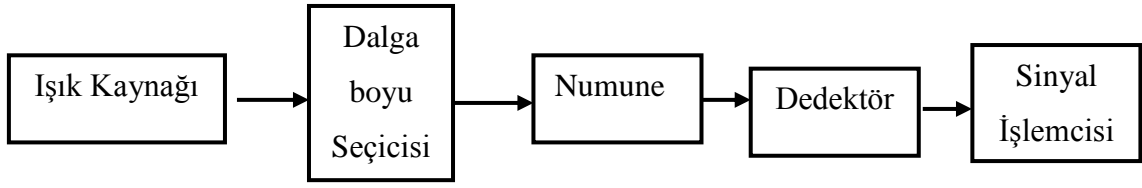
Mor Ötesi ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarından kaynaklanmaktadır. UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak konsantrasyonu belirlemek için, absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir küvette bulunan çözeltilerdeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı zaman bu ışığın şiddeti azalır ve küveti  $I$  şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliği aşağıda “Eş. 3.1” de verilmiştir.



$$\text{Absorbans (A)} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

Bu denklemden,  $A$ ; absorbans,  $I_0$ ; numune üzerine gelen ışığın şiddeti,  $I$ ; numuneyi terk eden ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; molar absorptivite katsayısı ( $L/mol \cdot cm$ ),  $b$ ; numune kabının kalınlığı ( $cm$ ),  $c$ ; ise konsantrasyon ( $mol/L$ )'dur. Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometreler başlıca ışık kaynağı, monokromatör, numune kabı ve dedektörden oluşmaktadır. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışımaya yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu sistemlerde, mor ötesi ve görünür bölgede fotovoltajik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler de kullanılır. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



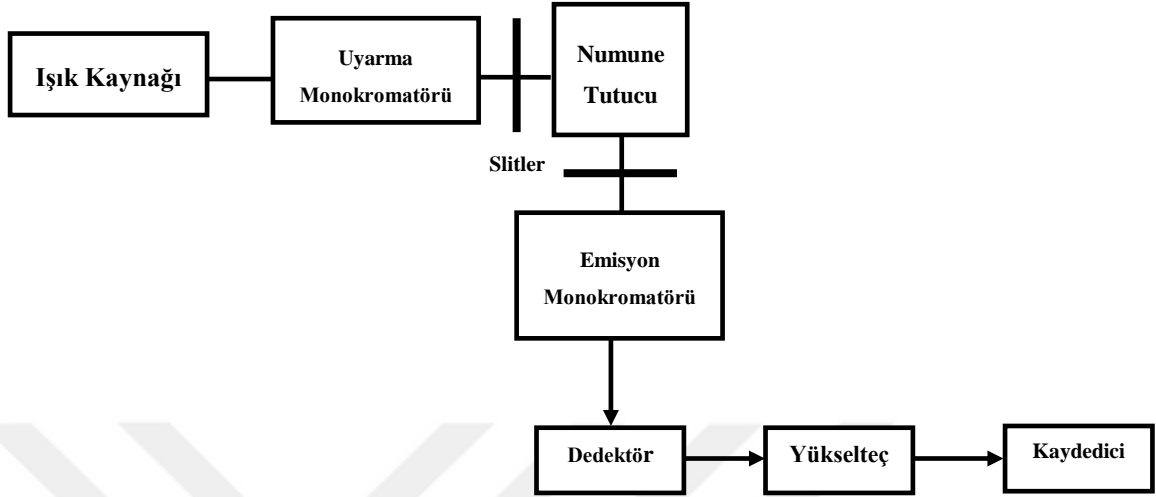


Şekil 3. 2. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar olan kromofor grupların absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi ile nitel analizlerin yapılması çok uygun değildir. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur.

### 3.4.2. Floresans Spektroskopi Tekniği

Floresans spektroskopi tekniği oldukça hassastır ve numuneden elde edilen sinyalin çoğaltılması (numune floresans özellik göstermese dahi) işleminden dolayı elde edilen sinyaller bazen numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Bu sinyaller çözücülerden, cihazdaki ışık kaçaklarından, bulanık çözeltilerdeki saçılmalardan (Stray radyasyon, Raman veya Rayleigh saçılması) kaynaklanıyor olabilir. Bir emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır. Bu tür spektrumlar dalga boyuna göre verilebileceği gibi dalga sayısına göre de verilebilir. Genellikle dalga boyu nanometre (nm), dalga sayısı  $\text{cm}^{-1}$  olarak verilmektedir. İdeal bir floresans cihazı için, doğrudan kaydedilen emisyon spektrumu, emisyon monokromatörünün ayırması ve yarık aralığı ile kontrol edilen bir dalga boyu aralığı üzerine olacak şekilde her bir dalga boyunda yayılan foton akısını ifade eder. Farklı cihazlarda kaydedilen emisyon spektrumları her bir cihazın dalga boyu hassasiyetine bağlı olduğundan farklılık gösterecektir. Şekil 3.3'de genel amaçlar için kullanılan bir spektroflorometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Spektrofotometrelerde genellikle uyarma ışık kaynağı olarak ksenon (xenon) lamba kullanılmaktadır. Bu tür lambalar 250 nm'den daha büyük dalga boylarının hepsinde yüksek şiddete sahip olmalarından dolayı kullanılmaktadır. Spektrofotometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleriyle donatılmıştır. Bu monokromatörler iç stray radyasyonunu azaltmak için içbükey gratingler kullanmaktadır. Her iki monokromatör de dalga boyunun otomatik taranmasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, PMT (foton çoğaltıcı tüp) ile belirlenmekte ve uygun elektronik devre elemanları ile data haline dönüştürülmektedir. Datalar genellikle grafik halinde (spektrum) alınarak dijital ortamda saklanabilmektedir. İdeal bir spektrofotometrede kaydedilen emisyon ve uyarma spektrumu her dalga boyu aralığı için göreceli foton şiddetini gösterir.

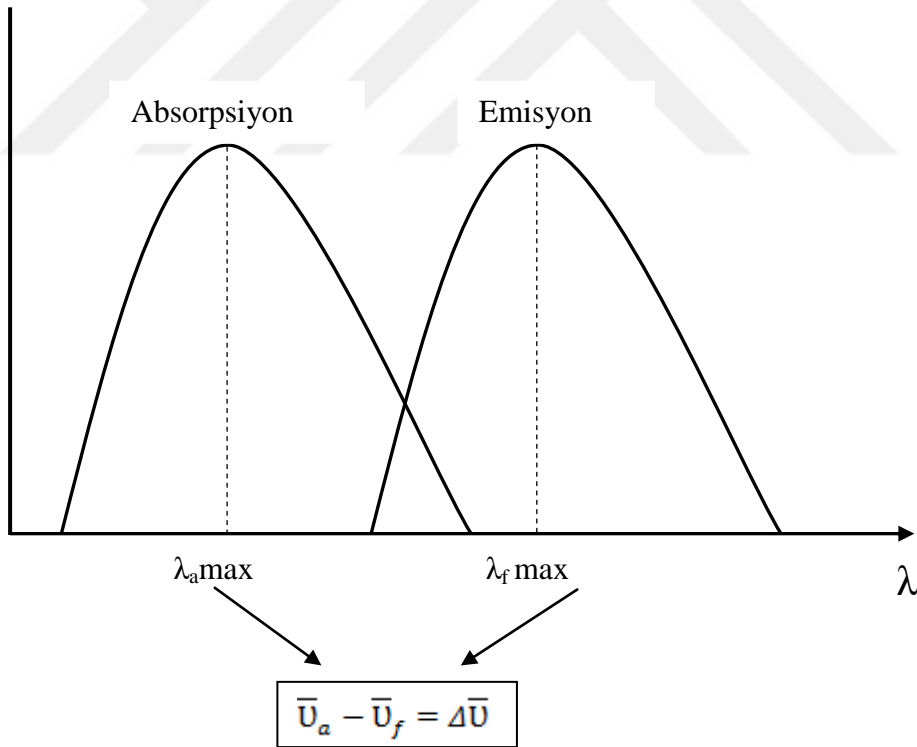
Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu firmasına ait (RF-5301 PC Spectrofluorophotometer) durağan hal emisyon ve eksetasyon ölçümlerinin yapılabildiği spektrofotometredir.

Bu çalışmada PyY, PyB, Akridin oranj ve Safranin T'nin 36 °C sıcaklığında değişik konsantrasyon aralıklarında saf su, SDS ve elektrolit içeren misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Benzer ölçümler floresans kuantum

verimlerinin belirlenmesinde referans olarak kullanılacak Rhodamin 101 için de gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. Stokes Kayması

Moleküllerin floresans ve absorpsiyon şiddeti, çözücü-çözünen molekülleri arasındaki hidrojen bağları, asit-baz reaksiyonuna veya kompleks oluşumu gibi kimyasal etkileşimlere karşı oldukça hassas olup bu durum spektral kaymalara neden olur (Acemioğlu, 2000). Bu kaymalar Stokes kayması olarak bilinir. Stokes kayması, absorpsiyon spektrum bant maksimumu ile floresans spektrum bant maksimumu arasındaki kaymanın dalga sayısı cinsinden değeri olarak bilinir. Stokes kayması molekülün ilk uyarılmış seviyesi ile emisyon yapacağı uyarılmış hal arasında meydana gelen ışısız enerji kaybından kaynaklanmaktadır. Stokes kayması Şekil 3.4’de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi

### 3.6. Kuantum Veriminin Hesaplanması

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

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

“Eş. 3.2” de ifade edilmiştir. Burada,  $\Phi_s$  ve  $\Phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın floresans kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları;  $n_s$  ve  $n_r$  sırasıyla numune ve referans çözücüsünün kırılma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$  sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur.

### 3.7. Floresans Ömrünün Belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, genel olarak bir maddenin veya molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresi olarak tanımlanır. Floresans ömrü, elektronik uyarılmadan sonra gerçekleşen radyasyonlu ve radyasyonsuz geçişlerin hız sabitlerinin toplamıyla ters orantılıdır. “Eş. 3.3” de verilmiştir.

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.3)$$

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

Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri ( $\tau_f$ ), azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan puls tekniğine sahip Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür. Bu sistemde uyarıcı ışık kaynağı olan azot lazer dye lazerle kombine edilmiş olup, uyarıcı ışığın dalga boyu ayarlanabilmektedir.

Bu çalışmanın en önemli basamağını oluşturan floresans ömürlerinin bu yöntemle direkt ve doğru bir şekilde belirlenmesi mümkün olmuştur. Puls tekniğinin en önemli avantajlarından biri, pahalı olmayan, yüksek enerjili pulslar sağlayan ve mükemmel uyarılma dalga boyunu kapsayan dye lazerlerini pompalayabilen düşük frekanslı lazerlerle (azot lazer) kullanılabilmesidir (Lakowicz, 1999).

### **3.8. Işımasız Proseslerin İncelenmesi**

Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorplanması sonucu çeşitli fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler görülebilir. Fotofiziksel prosesler, bu uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm, sistemler arası geçiş veya temel hal ile uyarılmış hal arasındaki

transferleri inceler. Fotofiziksel prosesler ışıklı ve ışısız olarak iki grup altında incelenir. Işımsız geçişlerin belirlenmesi için ilgilenilen bileşiklerin çözücü sistemi içerisinde ışıklı transfer hız sabitleri ( $k_r$ ) ve ışısız transfer hız sabitlerinin ( $k_{nr}$ ) hesaplanması gerekir. Bunun için bileşiğin çözücü sistemleri içerisinde floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlenir. Bu değerlerden aşağıda verilen “Eş. 3.4” ve “Eş. 3.5” yardımıyla ışıklı ve ışısız transfer hız sabitleri hesaplanabilir.

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

$$k_r = \phi_f / \tau_f \quad (3.5)$$

### 3.9. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopi (SEM) yönteminde katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır. Bu sinyallerin kaynağı, ikincil elektronlar (secondary electrons), geri saçılmalı elektronlar (backscattered electrons), Auger elektronları ve X-ışınları fotonlarıdır. SEM analizleri için ikincil elektronlar ve geri saçılmalı elektronlardan elde edilen sinyaller katı maddelerin yüzey topografisi, bileşimi ve elektriksel iletkenliği gibi özelliklerine ilişkin bilgiler elde edilir.

Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile çarpışması esnek olabileceği gibi esnek olmayan çarpışmalar da sözkonusudur. Esnek çarpışma sonucunda, demetteki elektronların enerjileri önemli ölçüde değişmezken, esnek olmayan çarpışmada elektronlar enerjilerini kısmen veya bazen tamamen örneğe aktarabilirler. Esnek olmayan çarpışma sonucu örneğe ait karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları ile birlikte, örnek atomlarının dış yörüngelerindeki elektronların fırlatılmasıyla ikincil elektronlar oluşur. ikincil elektronlar düşük enerjilidirler (<50 eV) ve örnek yüzeyinin en fazla 10 nm derinliğinden gelebilirler. Diğer yandan daha yüksek enerjili geri saçılmalı elektronlar ikincil elektronlara göre örnek yüzeyinin daha derin bölgelerinden fırlatılırlar ve bu

elektronlardan elde edilen görüntünün çözünürlüğü düşük olur. Bu nedenle geri saçılmalı elektronlar yaklaşık 2000 büyütme kadar olan yüzey analizlerinde kullanılırlar. Bir SEM cihazı temel olarak optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölüme oluşur.

Örnek hücresi, örneklerin hızlı bir şekilde değiştirilerek incelenmesine imkan verecek şekilde düzenlenmiştir. Uygun boyuta getirilen örnek, numune tutucusuna sıkıca tutturulmalı, elektron demetine ve yüksek vakuma maruz kaldığında yer değiştirmemelidir. Örnek tutucular x, y, z eksenleri boyunca hareket ettirilebilir. SEM cihazları, optik kolon ve örnek hücresinin basıncını  $10^{-4}$  Pa'ya hızla düşürebilecek vakum sistemleri içerirler. Örnek yüzeyinin temizliği ve elektron demetinin etkin bir biçimde örnek yüzeyine ulaşabilmesi için ilgili bölümler vakumlanmalıdır.

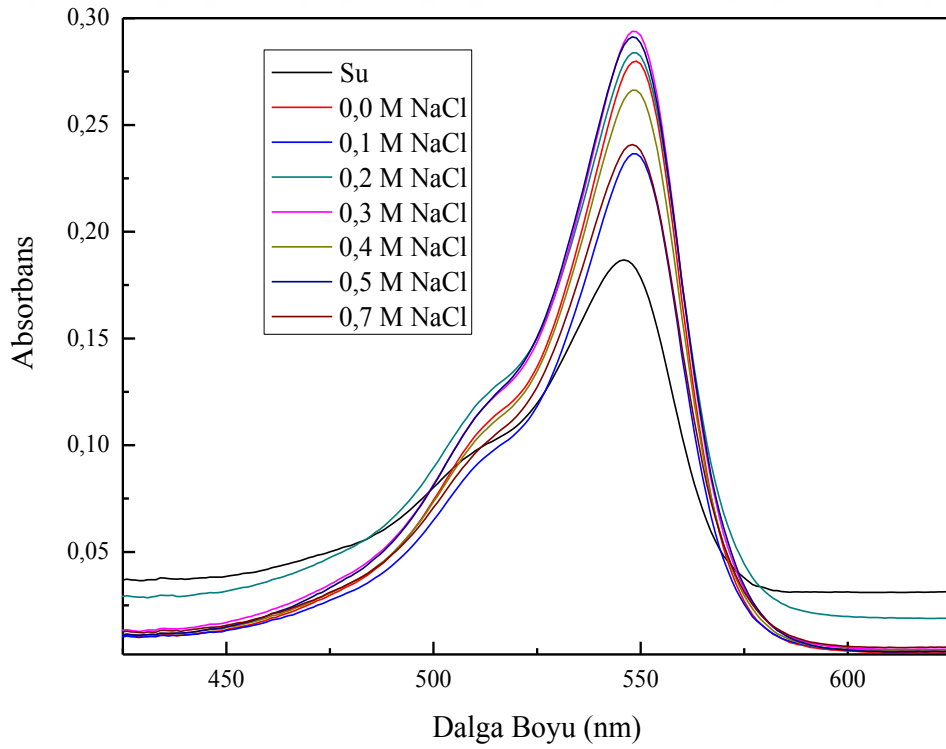
SEM ile en kolay incelenebilecek örnekler elektriksel olarak iletken olanlardır. Yüzeyinde biriken elektronların toprağa akışının hızlı ve sürekli olması nedeniyle iletken örneklere ait görüntüler hatasızdır. Bu tür örnekler, genellikle ısıyı da iyi iletirler ve analiz sırasında ısıl olarak bozunma olasılıkları düşüktür. Diğer yandan polimerik malzemeler gibi çoğunlukla iletken olmayan örnekler analiz öncesinde mutlaka iletken bir metal film ile kaplanmalıdır. Kaplama tabakasının kalınlığı, örneğin detay kıvrımlarını kapatmayacak kadar ince olmalıdır.

Görüntüleme sisteminde ise sinyal oluşumunu sağlayan elektron ve fotonları toplayan dedektörler ve bunların sinyal çoğaltıcıları yer almaktadır. İkincil elektronlar, ikincil elektron dedektörü tarafından toplanır ve karmaşık yüzey şekillerinin topografik görüntülenmesinde kullanılırlar. Geri saçılmış elektron dedektörleri tarafından toplanan saçılan elektronların miktarı, örneğin atom numarası ile doğru orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron dedektöründen gelen sinyallerden elde edilen görüntü atom numarası farkından dolayı zıtlık içeren bileşim görüntüsüdür (yyu.edu.tr).

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

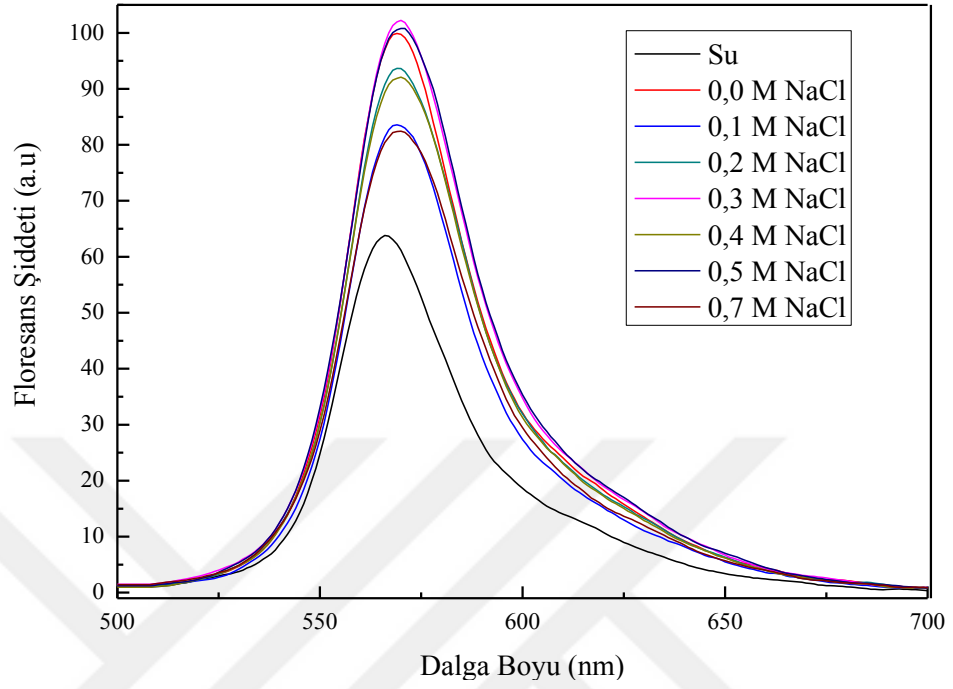
Bu çalışmada PyY, PyB, AcO ve SfT'nin temel fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak bileşiklerin 36 °C sıcaklıkta 5x10-6 M konsantrasyonda saf suda ve sabit SDS konsantrasyonuna artan miktarda elektrolit (NaCl) ilavesiyle hazırlanan misel sistemler içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Her bir misel sistemde uygun dye konsantrasyonu belirlenmiştir.

Yapılan farklı konsantrasyon çalışmaları sonucunda PyY, PyB, Akridin oranj ve Safranin T için uygun konsantrasyon değeri SDS serisi için 5x 10-6 M olarak belirlenmiş ve çalışmalara bu konsantrasyonda devam edilmiştir. PyY, PyB, Akridin oranj ve Safranin T bileşiğinin SDS serisi içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

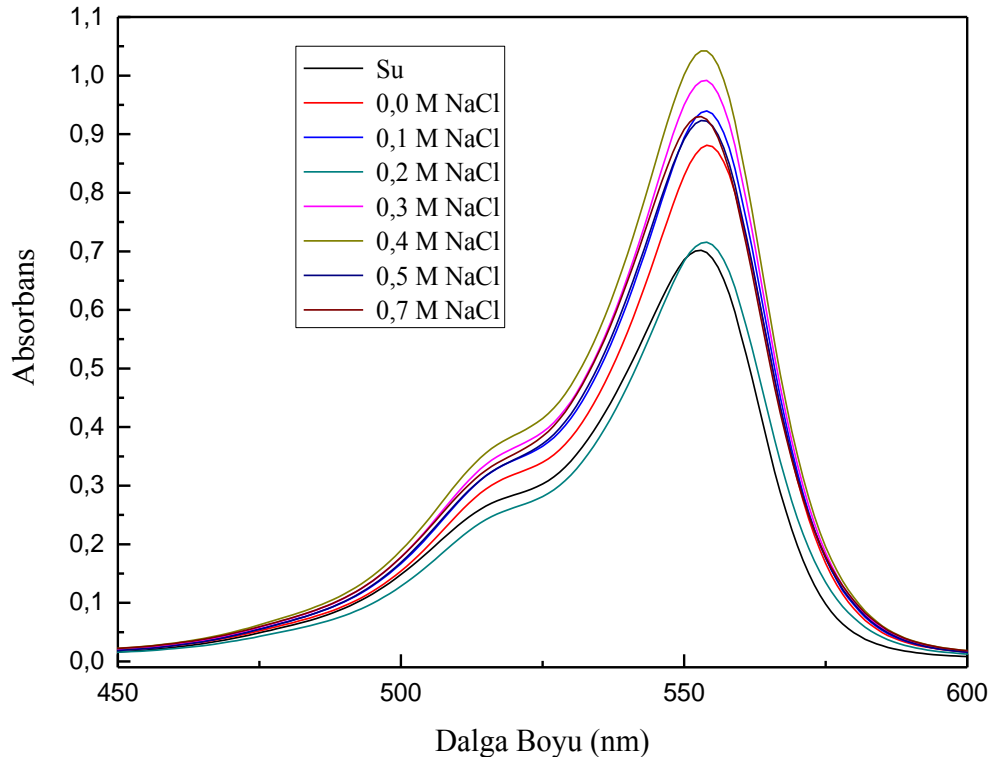


Şekil 4.1. Pyronin Y bileşiği için alınan absorbans spektrumları

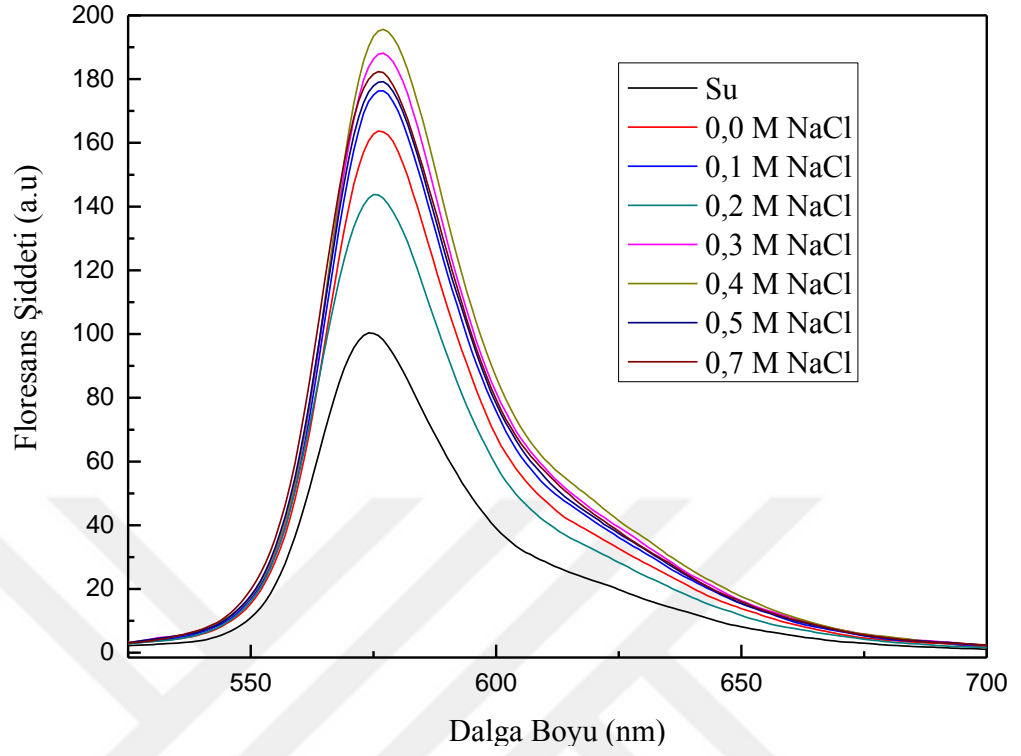




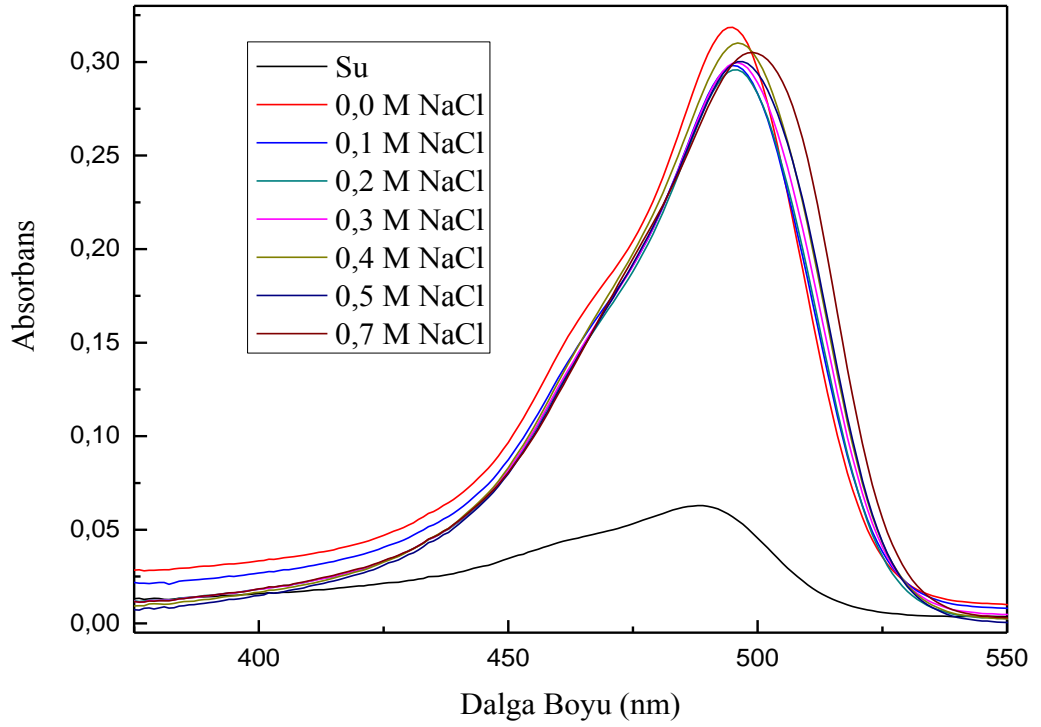
Şekil 4.2. Pyronin Y bileşiği için alınan floresans spektrumları



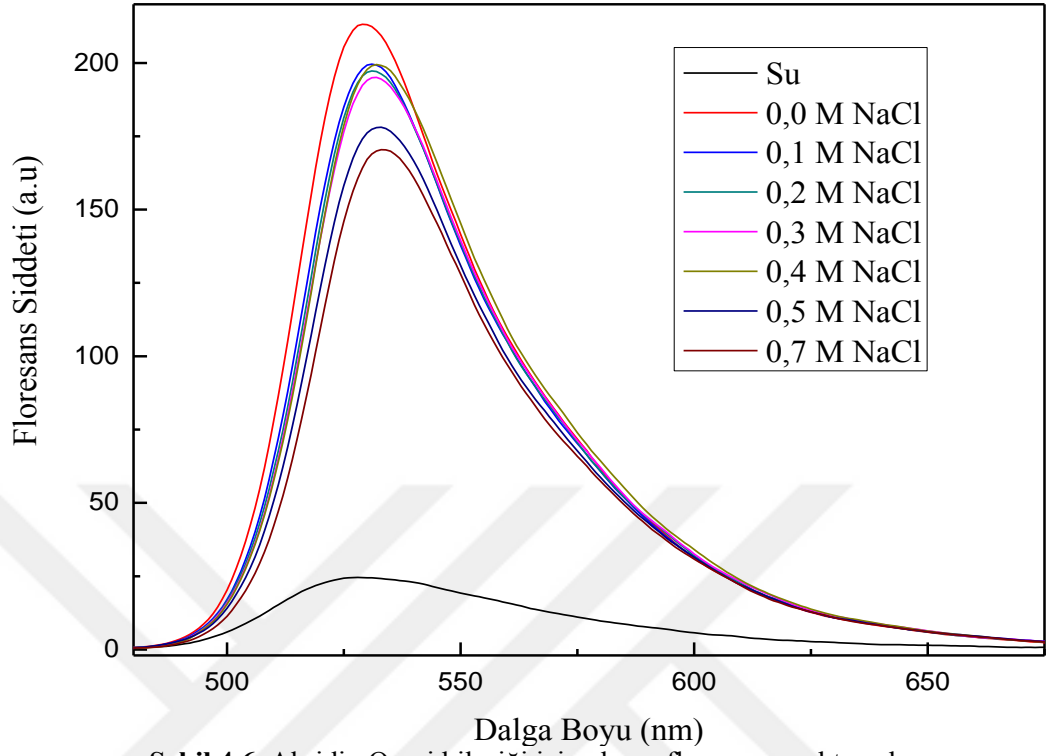
Şekil 4.3. Pyronin B bileşiği için alınan absorbans spektrumları



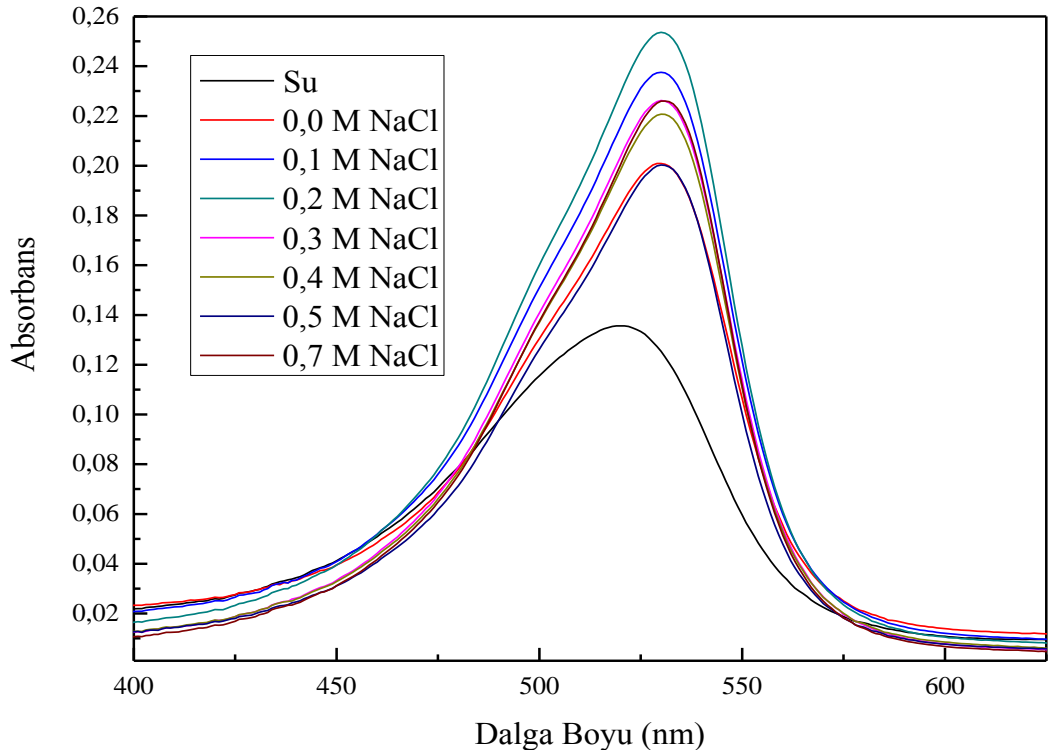
Şekil 4.4. Pyronin B bileşiği için alınan floresans spektrumları



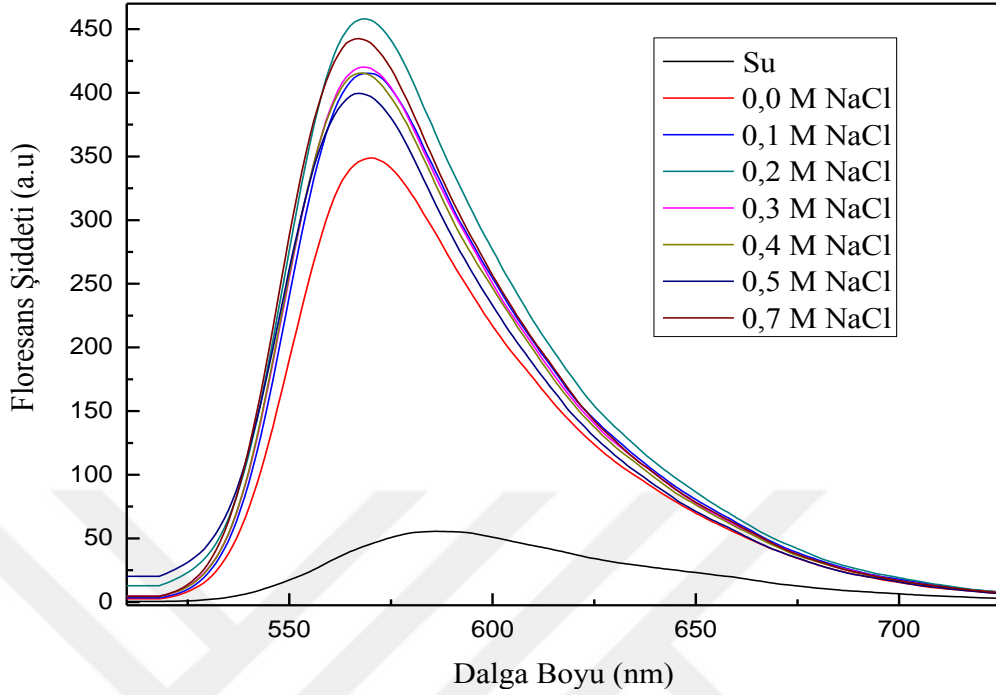
Şekil 4.5. Akridin Oranj bileşiği için alınan absorbans spektrumları



Şekil 4.6. Akridin Oranj bileşiği için alınan floresans spektrumları



Şekil 4.7. Safranin T bileşiği için alınan absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.8.** Safranin T bileşiği için alınan floresans spektrumları

Floroforların emisyonları genellikle absorpsiyona göre daha uzun dalga boylu bölgede gerçekleşir. Florofor singlet uyarılmış hale yani  $S_1$ 'in titreşimsel enerji seviyelerinden birine uyarılır. Enerji kaybı ışık absorpsiyonunun hemen ardından gerçekleşen dinamik prosesler esnasında gerçekleşir. Titreşim enerjisinin aşırısı çözücüde kolayca kaybedilir. Çözücü etkisi ile emisyon daha düşük enerjili bölgeye kayar. Spektrumlar incelendiğinde elektrolit ilavesi ile miselin CMC'nda herhangi bir değişiklik söz konusu değilken iyonik şiddete bağlı olarak floresans şiddetinde artış olduğu, bunun da NaCl varlığında misel yapısında konformasyonel ya da yapısal değişim meydana geldiği, ayrıca yapısal değişime bağlı olarak sistemin rijitliğinin de arttığı şeklinde açıklanmıştır (Behera, 2013).

Floresans spektroskopisi misel içerisindeki bir moleküler probun etrafındaki lokal çevre ile etkileşiminin çalışılması için oldukça hassas bir tekniktir. Probon etrafındaki çevrede solventle etkileşiminde Stokes' kayması tanımlayıcıdır. Stokes' kayması absorpsiyon ve emisyon maksimumlarının farkından hesaplanır ve absorpsiyon bant maksimumu ile floresans spektrum bant maksimumu arasındaki kaymanın dalga sayısı cinsinden değeri

olarak bilinir (Livelli, 2006; Sunita, 2014 ). Boyar maddelerin misel yapısındaki değişimden nasıl etkilendiğini daha iyi görebilmek amacıyla spektral datarlarından Stokes kayma değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilen absorpsiyon ve floresans spektrumlarından faydalanarak su, SDS ve elektrolit ilave edilmiş SDS ortamında PyY, PyB, AcO ve SfT bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon dalgaboyu maksimumları belirlenmiş ve bu spektral değerlerden Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.1, 4.2, 4.3, 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Safranin T bileşiğine ait Stokes kayması değerleri

NaCl (M)	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ (cm <sup>-1</sup> )
0,0 (saf su)	517	586	2277
0,0	527	570	1431
0,1	527	569	1400
0,2	527	568	1369
0,3	527	568	1369
0,4	528	568	1333
0,5	528	567	1302
0,7	528	567	1302

**Tablo 4.2.** Akridin O bileşğine ait Stokes kayması değerleri

NaCl (M)	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ (cm <sup>-1</sup> )
0,0 (saf su)	488	528	1552
0,0	495	529	1298
0,1	495	531	1369
0,2	496	531	1328
0,3	496	532	1364
0,4	496	532	1364
0,5	497	533	1359
0,7	499	533	1278

**Tablo 4.3.** Pyronin B bileşğine ait Stokes kayması değerleri

NaCl (M)	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ (cm <sup>-1</sup> )
0,0 (saf su)	550	574	760
0,0	551	576	787
0,1	551	577	817
0,2	551	575	757
0,3	551	577	817
0,4	550	577	850
0,5	550	577	850
0,7	550	576	787

**Tablo 4.4.** Pyronin Y bileşimine ait Stokes kayması değerleri

NaCl (M)	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ (cm <sup>-1</sup> )
0,0 (saf su)	543	566	748
0,0	544	569	807
0,1	546	569	740
0,2	546	569	740
0,3	546	570	771
0,4	546	570	771
0,5	546	571	801
0,7	545	570	804

Stokes kayması molekülün ilk uyarılmış seviyesi ile emisyon yapacağı uyarılmış hal arasında meydana gelen ışısız enerji kaybından kaynaklanmaktadır. Safranin T bileşiminin absorpsiyon spektrumları incelenerek saf su ile misel ortam kıyaslanırsa  $\approx 10$  nm.lik bir kayma gerçekleştiği ve kaymanın düşük enerjili bölgeye olduğu görülür.

Benzer durum Akridin O bileşiği için de söz konusudur. Akridin bileşiği için de kayma değeri  $\approx 7$  nm civarındadır. Bu kaymalar probun temel halde misel çevrede düşük polaritede olduğunu ifade eder (Lakowicz, 1999). Pyronin bileşiklerinde kayma değerleri belirgin değildir.

Emisyon maksimumlarına bakıldığında Safranin T bileşiminin dikkate değer derecede maviye kaydığı, diğerlerinin ise ortalama miktarda  $\approx 4$  nm kırmızıya kaydığı

belirlenmiştir. Gözlenen maviye kayma probun su fazına oranla misel faz içerisinde mikroçevresinin polaritesinde gerçekleşebilecek azalmayla ilişki olarak açıklanabilir (Bijan, 2011).

SDS gibi yüklü miseller ortamın iyonik şiddetinin artışıyla yapısal olarak küreselden çubuk (çift tabaka) yapısına dönüşürler. Ortama elektrolit ilavesiyle küresel miselden çift tabaka misele dönüşüm NaCl konsantrasyonu arttıkça Safranin T'nin emisyon maksimumununun maviye, Akridin O'nun kırmızıya kaymasına sebep olurken Pyronin B ve Pyronin Y'de belirgin değişiklik olmamıştır. Ortama tuz ilavesi ile probun mikro çevresinin polaritesi azalmıştır. Bunun sebebi ise surfaktant moleküllerinin baş grup yüküne karşı iyon olarak ortamda elektrolit iyonlarının bulunmasıdır (Bijan, 2011).

Kuantum verimi moleküller tarafından salınan foton sayısının moleküller tarafından absorplanan foton sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. Çok iyi floresans özellik gösteren moleküllerin kuantum verimi  $\sim 1$ 'dir. Floresans özellik göstermeyen moleküller için ise  $\sim 0$ 'dır.

Genelde gözlenen geçişler;  $\pi^* \rightarrow \pi$  ve  $\pi^* \rightarrow n$  geçişleridir.  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişinin kuantum verimi  $\pi^* \rightarrow n$  geçişinin kuantum veriminden daha büyüktür.  $\epsilon$ , molar absorptivite katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi veren fotofiziksel bir parametredir. Çünkü;  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişlerinde  $\epsilon$  10-1000 kat daha büyüktür.  $\pi^* \rightarrow \pi$  geçişi  $\pi^* \rightarrow n$  geçişine göre daha kısa sürede olur.

Fotofiziksel kuantum verimi, saf bir sistem için "Eş. 3.2" verilen Parker-Rees metodu ile belirlenir. Referans bileşik olarak Rhodamin 101 bileşiği kullanılmıştır.

Floresans yaşam ömrü daha önce de ifade edildiği üzere pulse tekniğine göre çalışan PTI Time Master Spektrofluorometre ile direkt olarak ölçülmüştür. Çalışmanın bu aşaması Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Diğer fotofiziksel parametreler de radyasyonsuz ve radyasyonlu transfer hız sabitleridir. Floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlendikten sonra “Eş. 3.2” ve “Eş. 3.3” yardımıyla hesaplanır.

Ölçülen floresans yaşam ömürleri, hesaplanan kuantum verimi değerleri, ışımalı ve ışımaz transfer hız sabitleri tablo halinde verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Safranin T bileşiğine ait fotofiziksel parametreler

NaCl (M)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^9$
0,0 (Saf su)	0,11±0,01	1,242±0,026	0,811	0,885±0,006	7,165±0,019
0,0	0,55±0,01	2,853±0,017	0,816	1,927±0,001	1,578±0,012
0,1	0,66±0,03	2,898±0,008	0,729	2,277±0,050	1,173±0,005
0,2	0,70±0,01	2,848±0,006	0,698	2,457±0,009	1,054±0,028
0,3	0,66±0,03	2,869±0,011	0,752	2,300±0,004	1,185±0,011
0,4	0,65±0,03	2,983±0,008	0,816	2,179±0,001	1,173±0,009
0,5	0,60±0,05	3,000±0,007	0,786	2,000±0,010	1,133±0,003
0,7	0,69±0,03	3,146±0,008	1,110	2,193±0,025	0,985±0,008

**Tablo 4.6.** Akridin Oranj bileşğine ait fotofiziksel parametreler

NaCl (M)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^7$
0,0 (Saf su)	0,12±0,05	1,869±0,022	0,974	0,642±0,005	47,08±0,004
0,0	0,86±0,03	3,198±0,019	0,723	2,689±0,002	4,379±0,005
0,1	0,81±0,01	3,078±0,010	0,934	2,631±0,006	6,178±0,006
0,2	0,81±0,03	3,091±0,014	0,727	2,620±0,005	6,151±0,001
0,3	0,81±0,02	3,080±0,013	0,789	2,630±0,007	6,167±0,005
0,4	0,83±0,02	3,078±0,008	0,672	2,696±0,005	5,528±0,006
		3,509±0,145		2,108±0,008	7,418±0,001
0,5	0,74±0,06	1,99±0,164	0,88	3,718±0,006	13,071±0,001
		3,48±0,147		2,126±0,004	7,475±0,006
		3,061±0,445		2,319±0,005	9,479±0,0001
0,7	0,71±0,08	3,350±0,445	0,95	2,119±0,004	8,660±0,007

**Tablo 4.7.** Pyronin B bileşiğine ait fotofiziksel parametreler

NaCl (M)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^8$
0,0 (Saf su)	0,32±0,02	1,178±0,022	1,007	2,716±0,004	5,772±0,009
0,0	0,66±0,05	2,217±0,017	0,876	2,976±0,007	1,534±0,006
0,1	0,57±0,03	2,177±0,015	0,897	2,618±0,008	1,975±0,005
0,2	0,60±0,04	2,296±0,023	0,92	2,613±0,002	1,742±0,004
0,3	0,57±0,03	2,238±0,009	0,986	2,546±0,009	1,922±0,002
0,4	0,65±0,01	2,394±0,022	0,741	2,715±0,001	1,462±0,001
0,5	0,64±0,04	2,543±0,016	1,24	2,516±0,007	1,416±0,003
0,7	0,58±0,08	2,141±0,022	0,85	2,709±0,0001	1,961±0,007

**Tablo 4.8.** Pyronin Y bileşiğine ait fotofiziksel parametreler

NaCl (M)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^9$
0,0 (Saf su)	0,17±0,03	1,751±0,047	1,153	0,970±0,012	4,741±0,002
0,0	0,35±0,01	2,649±0,008	0,773	1,321±0,040	2,455±0,009
0,1	0,34±0,02	2,503±0,016	0,840	1,358±0,025	2,637±0,005
0,2	0,34±0,02	2,36±0,011	0,689	1,440±0,033	2,797±0,030
0,3	0,34±0,01	2,426±0,009	0,798	1,401±0,050	2,721±0,001
0,4	0,35±0,03	2,464±0,008	0,954	1,420±0,048	2,638±0,044
0,5	0,34±0,03	2,39±0,009	1,42	1,422±0,051	2,762±0,010
0,7	0,37±0,02	2,385±0,005	1,136	1,551±0,033	2,641±0,087

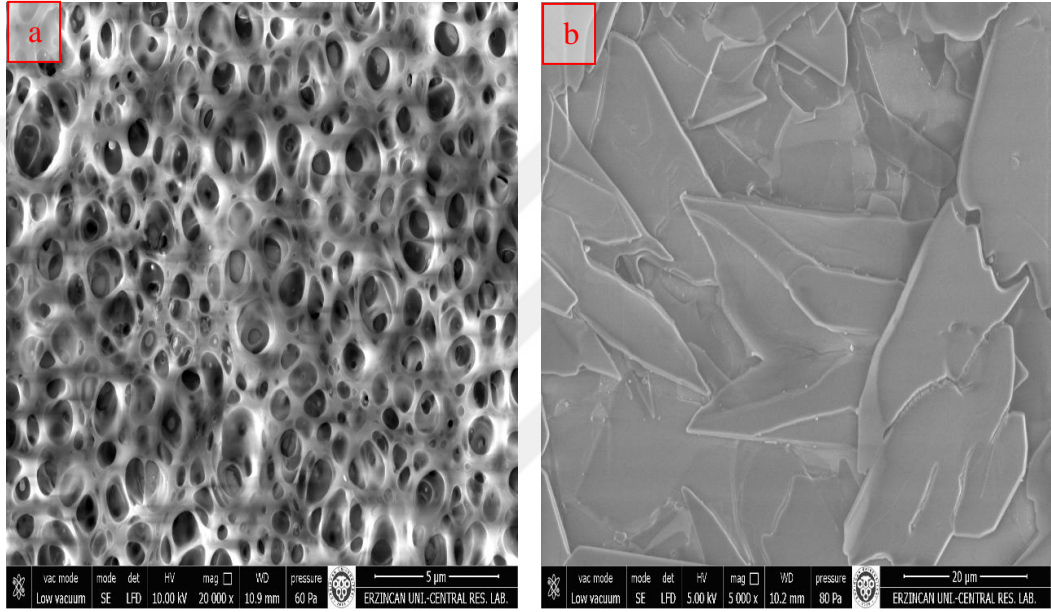
Deneysel datalar incelendiğinde bir eşik tuz konsantrasyonunun üzerinde çift tabaka misel formu oluşurken daha düşük tuz konsantrasyonlarında misel çözeltisinin küresel yapıda olduğu söylenebilir (Behera, 2013).

Kuantum verimi ve floresans yaşam ömür değerleri dikkate alındığında boyar maddelerin hepsi için suyla kıyaslandığında misel ortamında floresans karakterin baskın olduğu sonucuna varılabilir. Ortama ilave edilen elektrolit miktarının artışıyla floresans şiddeti olumlu şekilde etkilenmiştir. Radyasyonlu geçiş hız sabiti değerleri artarken radyasyonsuz geçiş hız sabiti değerleri ise azalmıştır. Misel çözeltisinde kuantum verimindeki kayda değer artış ve  $k_{nr}$ 'de azalma misel içerisindeki probun hareketlerinin kısıtlandığını ifade eder.

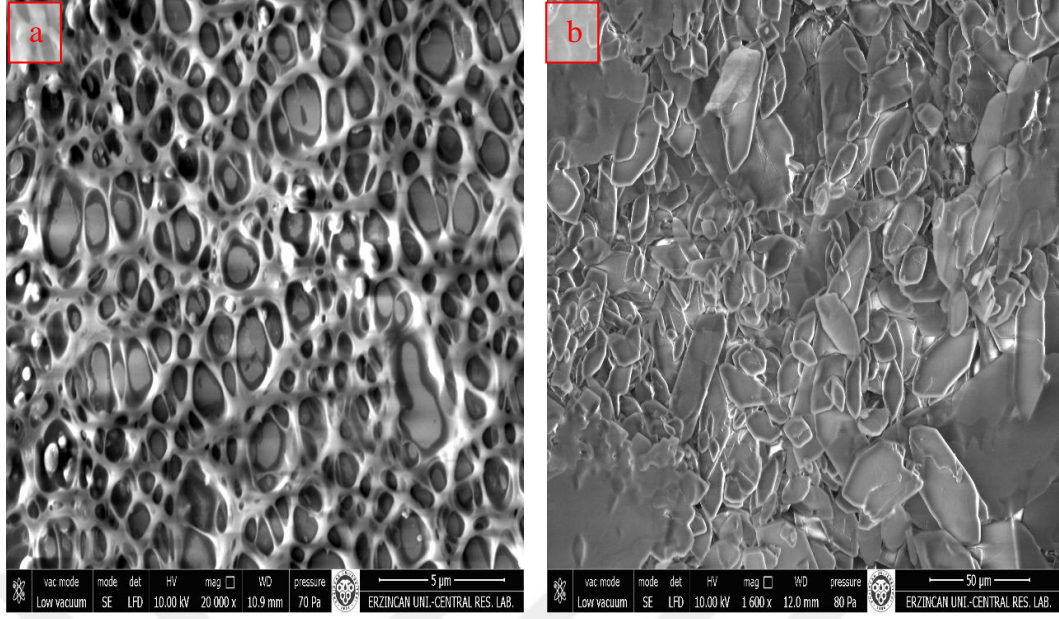
Çoklu floresans yaşam ömür değerleri ya floroforum temel haliyle uyarılmış halinin kinetik olarak birbirinden farklı olduğunu ya da tek bir türün birden fazla çevre ile etkileşimde olduğunu ifade eder (Lakowicz, 1999; Sunita, 2014). Floroforum etrafındaki harekette farklılık olması ya da miselin çevresinde farklılıklar olması da birden fazla floresans yaşam ömrü değeri oluşmasına sebep olur (Sunita, 2014). AcO bileşiği için belirlenen çoklu yaşam ömrü değerleri moleküllerin sadece su-misel ara yüzeyine yerleşmediğini aynı zamanda miselin içine de yerleştiğini, ayrıca üçüncü floresans yaşam ömrü bunlara ek olarak molekülün bir kısmının da suda serbest hareket ettiğini gösterir. Diğer bileşiklerde ise etkileşim tek şekilde gerçekleşmektedir bu da su-misel ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Sürfaktant ile boyar maddeler arasındaki bu etkileşim elektrostatik güçler ile ilgilidir (Ganguly, 2010).

Taramalı elektron mikroskopi tekniği (SEM) çoğunlukla nano parçacıkların düzenlenme, boyut ve şekilleri ile ilgili bilgi elde etmek için kullanılır. Bu metod birkaç nanometre boyuttaki küçük alanların incelenmesinde oldukça başarılıdır. Bu avantajlarına rağmen SEM tekniğinde taranan alanda karbon bozulması meydana gelir. Bu bozulma görüntü kalitesini bozar. Sürfaktantların kuyruk kısımlarını oluşturan uzun hidrokarbon zincirinin bozulmadan fotoğraflanabilmesi için SEM'de çok düşük voltaj uygulanarak çalışılmalıdır (Gregor H., 2013). Çalışmanın son aşamasında misel şekillerinin gerçekte nasıl olduğu ve misele elektrolit ilavesiyle misel şeklinin değişip değişmediğinin belirlenmesi için her bir probun bulunduğu ortamın yüzey morfolojileri

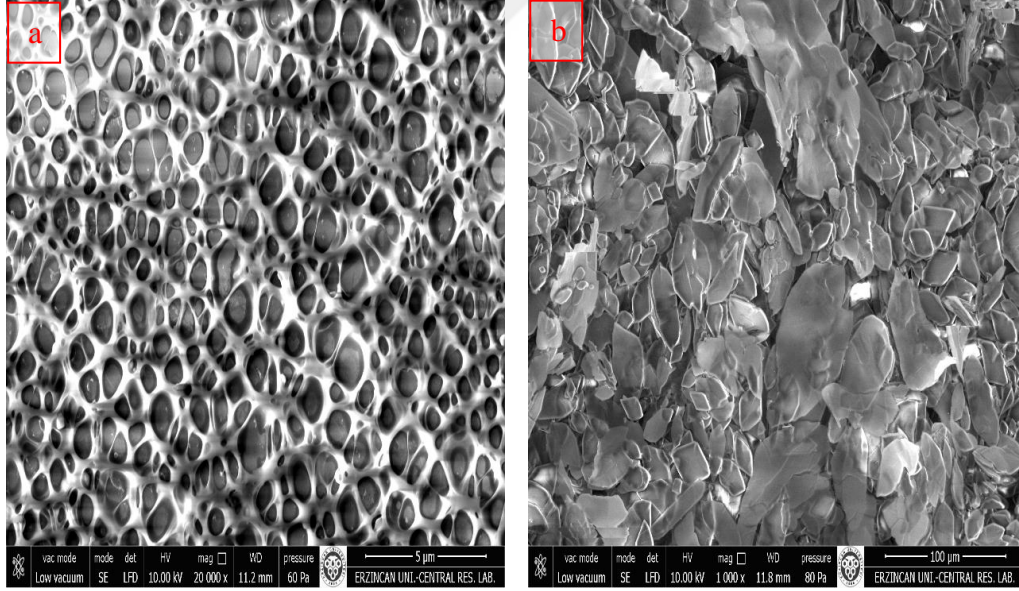
SEM ile incelenmiştir. Tablo 3.1.'deki 2 ve 7 no.lu konsantrasyonlarda dye moleküllerin çözeltileri hazırlanarak cam yüzeyine damlatılıp oda sıcaklığında kurutulularak film yüzeyler elde edilmiştir. 2 no.lu konsantrasyon elektrolit içermeyen 15 mM SDS misel çözeltilisi, 7 no.lu konsantrasyon 15 mM SDS misel çözeltilisi+ 0,5 M NaCl içermektedir. Her bir dye molekül için alınan görüntüler Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12'de verilmiştir.



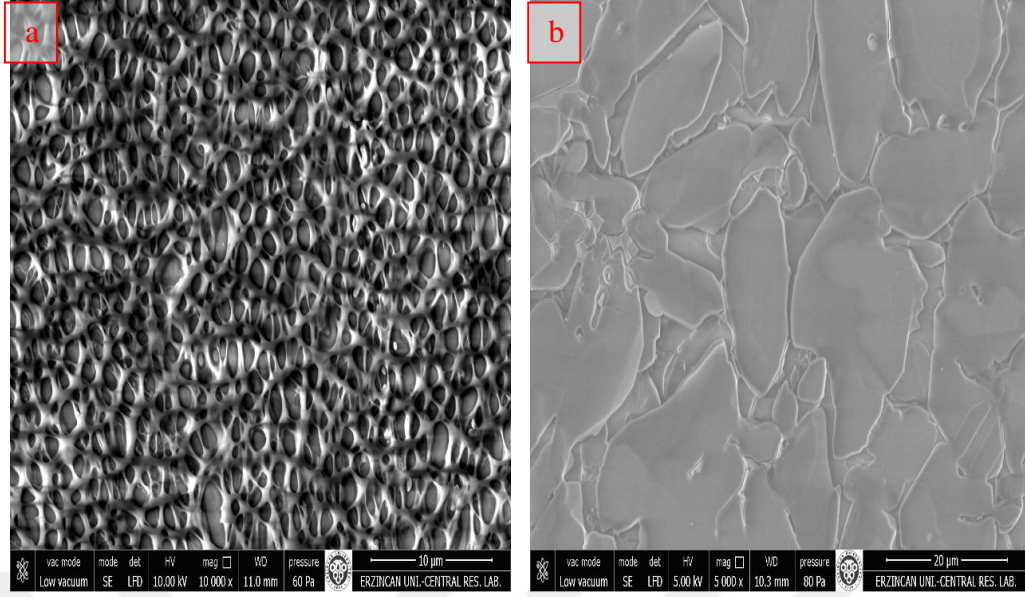
**Şekil 4.9.** Akridin Oranj bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı)



**Şekil 4.10.** Pyronin B bileşığının SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı)



**Şekil 4.11.** Pyronin Y bileşığının SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı)



**Şekil 4.12.** Safranin T bileşiğinin SEM görüntüleri a) 15 mM SDS (Küresel) b) 15mM SDS + 0,5 M NaCl (Tabakalı)

SEM görüntüleri incelendiğinde PyY, PyB, SFT ve AcO molekülleri için 15 mM SDS konsantrasyonunda kritik misel konsantrasyonunun sağlanmış olduğu Şekil 4.9. a, 4.10.a , 4.11.a ve 4.12.a fotoğraflarında görülen küresel yapıdan anlaşılmaktadır. Şekil 4.9.b, 4.10.b, 4.11.b ve 4.12.b fotoğraflarında 15 mM SDS çözeltisine 0,5 M NaCl elektrolit ilavesi sonucu miselin şeklinin değiştiği, küresel yapının bozulduğu ve bunun yerine tabakalar halinde bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yeni oluşan yapı çift tabaka misel yapısının kanıtıdır. Ortamda elektrolit bulunduğu durumda misellerin küresel yapılarının bozularak tabakalı yapıların oluşacağı anlaşılmıştır. Hücre zarı modeli çalışmalarında bu tip miselin kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında katyonik ksanten türevi boyar maddeler olan Pyronin B, Pyronin Y, Akridin oranj ve Safranin T'nin, anyonik bir surfaktant olan SDS ortamında kritik misel konsantrasyonunun üzerinde ve bu ortama farklı konsantrasyonlarda elektrolit ilavesiyle, moleküler davranışlarının absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın sonucunda; absorpsiyon ve floresans spektrumları incelendiğinde elektrolit ilavesi ile miselin CMC'nda herhangi bir değişiklik söz konusu değilken iyonik şiddete bağlı olarak floresans şiddetinde artış olduğu, bunun da NaCl varlığında misel yapısında konformasyonel ya da yapısal değişim meydana geldiği, ayrıca yapısal değişime bağlı olarak sistemin rijitliğinin de arttığı şeklinde açıklanmıştır.

Kuantum verimi, radyasyonsuz ve radyasyonlu geçiş hız sabitleri gibi deneysel veriler incelendiğinde bir eşik tuz konsantrasyonunun üzerinde çift tabaka misel formu oluşurken daha düşük tuz konsantrasyonlarında misel çözeltisinin küresel yapıda olduğu söylenebilir.

Ksanten türevi dört bileşik için fotofiziksel parametreler dikkate alındığında SDS ile etkileşimin gerek floresans ömür, gerekse kuantum verimi değerleriyle desteklendiği görülmüştür. Boyar maddelerin herbiri için suyla kıyaslanıldığında misel ortamında floresans karakterin baskın olduğu sonucuna varılabilir. Ortama ilave edilen elektrolit miktarının artışı da floresans şiddetini olumlu şekilde etkilemiştir. Elektrolit ilavesi ortamın iyonik dengesini sağlayarak boyar maddelerin ortamdaki kararlılığını artırmıştır.

Surfaktant kullanımına bağlı olarak probun çevresinin nasıl değiştiği boyar maddelerin saf sudaki davranışı incelenerek kıyaslama yapılmış ve misel içeren çözeltide probun çevresinin değiştiği sonucuna varılmıştır. Floresans durulma değerleri SDS'de, sulu sisteme göre artış göstermiştir (Mallick vd., 2004). Bu durum PyY ile zıt yüke sahip SDS miseli arasındaki etkileşimin elektrostatik olduğunu göstermiştir. Akridin O bileşiğinin diğer bileşiklerden farklı olarak ortamda birden fazla farklı etkileşim içerisinde olduğu belirlenmiştir.



NaCl elektrolit ilavesi sonucu miselin şeklinin değiştiği, küresel yapının bozulduğu ve bunun yerine tabakalar halinde bir yapının oluştuğu SEM görüntüleri ile görölmüştür. Yeni oluşan yapı çift tabaka misel yapısının kanıtı olmuştur. Ortamda elektrolit bulunduğu durumda misellerin küresel yapılarının bozularak tabakalı yapıların oluşacağı anlaşılmıştır. Hücre zarı modeli çalışmalarında bu tip miselin kullanılabilereği sonucuna varılmıştır.



## KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B.(2000) “Ksanten Türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlarındaki Fotofiziksel Özellikleri”, Doktora Tezi, **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum
- Acemioğlu, B., Arık, M. And Onganer, Y.(2002). “Solvent effect on nonradiative process of pyronin B in protic and aprotic solvent systems” , **J. Luminescence**, 97 : 153–160.
- Anamika, M., Sankar, C. (2012) “Effect of micellar environment on charge transfer dye photophysics” , **Journal of Molecular Liquids**, 168 : 94–101.
- Atkins, P. W.(1998) “Physical Chemistry” , **Oxford University Press**, Oxford Melbourne Tokyo.
- Aydın, B. M.(2011) “Pyronin Y Bileşiminin Sıvı Ve Misel İçeren Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri ve Fotodinamiği”, Doktora Tezi, **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Aydın, B. M.(2005) “Floresans Enerji Transferinin Misel Sistemlerde İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Behera, G. B., Mishra, B. K., Behera, P. K. and Panda, M.(1999) “Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions” , **Advanced in Colloid and Interfaces Science**, 82 : 1.
- Behera, P. K., Panda, S. N. and Sahu, S.(2013) “Effect of NaCl on the binding constant of styryl pyridinium dyes in anionic surfactant system” , **Journal of Molecular Liquids**, 177 : 110-113.
- Bijan, K. P., Nikhil, G.(2011). “Morphological transition of the host-structure influences solvent-relaxation: A wavelength-selective fluorescence exploration through environment-sensitive intramolecular charge transfer photophysics” , **Spectrochimica Acta Part A**, 81 : 590-597.
- Çelebi, N.(1998) “Pyronin Türevlerinin Sulu Ortamda Kimyasal Sensör Olabilme Özelliklerinin Floresans Spektroskopi Tekniğiyle Belirlenmesi: Oksijen Sensörü”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Dare-Doyen, S., Doizi, D., Guilbaud, Ph., Djedaini-Pilard, F., Perly, B. and Millie, Ph. (2003). “Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations” , **J.Phys. Chem. B**, 107 : 13803-13812.
- Ercleiton, R. M., Leonardo, D. B., Lino, M., Cleber, R. M. and Helinando, P. O. (2011). “Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous

- catalysis: A photophysical approach” , *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects*, 392 : 76– 82.
- Feng, S., Wang, J., Chen, X. and Fan, J.(2005) “Kinetic spectrofluorimetric determination of Trace ascorbic acid based on its inhibition on the oxidation of pyronine Y by nitrite” , *Spectrochimica Acta Part A*, 61 : 841-844.
- Ganguly, P.(2010). “Photophysics of some cationic dyes in aqueous micellar dispersions of surfactants and different solvents” , *Journal of Molecular Liquids*, 151 : 67-73.
- Gregor H., Imtiaz A., Mark A.S., Kooij E.S. (2013)" To see or not to see: Imaging surfactant coated nano-particles using HIM and SEM", *Ultramicroscopy*, 135:89–94.
- Horng, M. L.(1992) “Ph.D. Thesis”, *Texas Tech University*, USA.
- Lakowicz, J. R. (1999). “Principle of Fluorescence Spectroscopy” , *Plenum Press*, New York.
- Liveri, V. T.(2006). “Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems” , *Springer*, New York.
- Maiti, J., Yeasmin, S., Parui, P. P., Chakraborty, S., Biswa, S. and Das, R.(2015) “Photophysical study of a charge transfer oxazole dye in micelles: Role of surfactant headgroups” , *Journal of Luminescence* , 163 : 21-27.
- Mallick, A., Haldar, B., Maiti, S. and Chattopadhyay, N.(2004). “Constrained photophysics of 3-acetyl-5-oxo-6,7-dihydro-12H indolo-[2,3-a] quinolizine in micellar environments: a spectrofluorometric study” , *J. Coll. and Inter. Sci.*, 278 : 215-223.
- McQuarrie, A., Donald, A.(1983). “Quantum Chemistry” , *Will Valley*, California.
- Meral, K.(2004). “Pyronin B ve Pyronin Y’nin Polisitren Sulfonat İçerisinde Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Meral, K.(2009) “Pyronin Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Moore, B. C.(1974). “Chemical and Biochemical Applications of Lasers Volume 1” , *Academic Press*, New York.
- Moumita, C., Amiya, K. P. (2011). “Spectral behaviour of eosin Y in different solvents and aqueous surfactant media” , *Spectrochimica Acta Part A*, 81 : 458– 465.
- Onganer, Y.(1993). “Photodynamics of merocyanine 540 in liquid and membrane systems” , Doctor of Philosophy, *Texas Tech. University, Graduate Faculty*, Texas.

Porcal, G. V., Arbeloa, E. M., Orallo, D. E., Bertolotti, S. G. and Previtali, C. M.(2011). "Photophysics of safranin-O and phenosafranin in reverse micelles of BHDC" , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 226 : 51-56.

Reija, B., Al-Soufi, W., Novo, M., Vazquez - Tato, J.(2005). "Specific Interactions in the Inclusion Complexes of Pyronines Y and B with  $\beta$ -Cyclodextrin" , *J. Phys. Chem. B*, 109 : 1364-1370.

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A.(1992). "Principles of Instrumental Analysis" , *Saunders College Publishing*, Fort Worth.

Sunita J., Debi D. P. (2014)" Steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy of quinine sulfate dication bound to sodiumdodecylsulfate micelles:Fluorescent complex formation" *Journal of Luminescence*, 145: 224–231.

Valeur, B. (2001) "Molecular Fluorescence:Principles and Applications" , *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Weinheim.

[www.yyu.edu.tr](http://www.yyu.edu.tr)

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Gürün'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İnegöl'de tamamladı. Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu.

