ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BODIPY BİLEŞİKLERİNDE FARKLI YAN GRUPLARIN pH SENSÖR ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Cömert ÖZKUL

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Cömert ÖZKUL tarafından hazırlanan **"BODIPY Bileşiklerinde Farklı Yan Grupların pH Sensör Özelliklerine Etkileri"** adlı tez çalışması 30/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Ferdi KARADAŞ
Bilkent Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. S. Tülay SERİN
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

30 / 05 / 2019



Cömert ÖZKUL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BODIPY BİLEŞİKLERİNDE FARKLI YAN GRUPLARIN pH SENSÖR ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Cömert ÖZKUL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

Yüksek lisans tez çalışmamda Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiş olan, farklı proton alıcı yan gruplara sahip BODIPY bileşiklerinin farklı pH değerlere sahip ortamlarda göstermiş oldukları floresans ve soğurma tepkileri incelenmiştir. Bodıpy bileşiklerinde farklı yan grupların pH sensör özelliklerine etkileri doğrusal soğurma ve floresans ve pompa gözlem deneyleri ile araştırılmıştır.

BODIPY bileşikleri gibi proton alıcı yan gruplara sahip organik bileşikler, içlerinde bulundukları ortamın hidrojen iyon derişimine (H^+) bağlı olarak soğurma ve floresans özellikleri gösterebilmekte yada bu özelliğini yitirebilmektedir. Bileşiklerin bu özelliği kullanılarak aç-kapa pH sensörleri dizayn edilebilmektedir. Fakat bu sensörlerin dizayn edilebilmesi için organik bileşiklere bağlanacak proton alıcı grupların optik özelliklerin, ortamın pH değerine göre göstereceği değişimlerin incelenmesi gerekmektedir. Bu sebep ile bu tez çalışmasında ultrahızlı pompa gözlem tekniği kullanılarak, pH değişimi ile proton alıcı grubun enerji seviyelerindeki değişim ve buna bağlı olarak floresans özelliklerindeki değişim deneysel olarak açıklanmıştır.

Bu kapsamda öncelikle BODIPY floroforunun mezo konumunda anilin ve piridin gibi proton alıcı yan gruplar içeren BODIPY türevleri sentezlenmiş ve hem yan grubun etkisi, hem de gruplar üzerinde bulunan donör atomun konumundaki değişikliklerin, moleküllerin soğurma ve floresans özelliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Anilin grubu içeren BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değeri düştükçe (pH<7) bileşiklerin floresans özelliklerinin arttığı ve bu durumun aksine piridin yan grubu içeren BODIPY bileşiklerde ise protonlanma artıkça (pH<7) floresans özelliklerinin düştüğü tespit edilmiştir. Ultrahızlı pompa gözlem deneği ile de söz konusu yan gruplarda HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde değişim olduğu tespit edilmiştir. Enerji seviyelerinde meydana gelen bu değişim elektron transferlerinin artmasına veya azalmasına yol açmaktadır ve böylelikle floresans özelliğindeki değişim meydana gelmektedir. Söz konusu BODIPY bileşiklerinin floresans özellikleri yan gruplar ve yan grupların bağlanma konumları ile kontrol edilebilmektedir.

Mayıs 2019, 32 sayfa

Anahtar Kelimeler: BODIPY, Doğrusal Olmayan Optik, Ultra Hızlı Spektroskopi, Pompa-Gözlem Spektroskopisi

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT of VARIOUS SUBSTITUENTS on the pH SENSOR PROPERTIES of BODIPY COMPOUNDS

Cömert ÖZKUL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

BODIPY dyes with various proton acceptor side groups at various locations were synthesized in The Depertment of Chemistary at Ankara University. The effect of various substituents on the pH sensor properties of Bodipy compounds was investigated by linear absorption, flourescence spectrum and ultrafast pump-probe experiments.

Organic compounds with proton acceptor side groups, such as BODIPY compounds, may exhibit absorption and fluorescence properties due to the hydrogen ion concentration (H+) of the medium in which they are present. By using this feature of the compounds, on-off pH sensors can be designed. However, in order to design these sensors, the changes in the optical properties of the proton acceptor groups bound to the organic compounds depending on the pH value of the environment should be anaysed. Therefore, the change in the energy levels of the proton acceptor group and the change in the fluorescence properties due to the pH value were experimentally explained by using the ultrafast pump-probe technique.

First of all, new BODIPY compounds containing amine and pyridine proton accepting groups were designed, synthesized and investigated for pH probe applications. Either side group or the positions of side group on the absorption and fluorescence properties were investigated. For BODIPY compound with amine group, upon decreasing pH level (increasing protonation) fluorescence properties were enhanced. On the contrary, for BODIPY compound with pyridine group increasing protonation caused fluorescence quenching. Ultrafast pump probe experiments revealed that upon changing pH level, HOMO and LUMO energy levels of amine and pyridine groups change. The changes on the energy level cause electron transfer either to increase or to decrease. Thus, experimental findings explain the changes on fluorescence properties very well. Ability to control the fluorescence properties either by increasing, or decreasing the pH values of investigated BODIPY compounds with altering the side groups and their positions make them good candidate for pH sensor applications.

May 2019, 32 pages

Key Words: BODIPY, Nonlinear Optic, Ultra Fast Spectroscopy, Pump-Probe Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Beni gruplarına kabul eden ve optik alanında çalışmama imkan sağlayan, sayın hocam "Prof. Dr. Halime Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi - Mühendislik Fakültesi - Fizik Mühendisliği Bölümü)", bana çalışmalarımda yön verdiği ve gösterdiği sabır için, bu tez kapsamında kullanılan bileşiklerin sentezlenmesini sağlayan ve çalışmamıza vesile olmuş olan Sayın "Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi - Fen Fakültesi - Kimya Bölümü)" ve "Gökhan SEVİNÇ'e (Ankara Üniversitesi - Fen Fakültesi Kimya Bölümü)" ve "Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki (Ankara Üniversitesi - Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü)" tüm arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımı sürdürdüğüm esnada yaşadığım zaman sorununu ve tecrübe eksikliğini gidermem konusunda bana ciddi manada yardımcı olan Optik Malzemeler Araştırma Grubu üyesi arkadaşım Betül KÜÇÜKÖZ'e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Cömert ÖZKUL
Ankara, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **4**
2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik **4**
2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma **5**
2.2.1 Uyarılmış durum soğurması **7**
2.2.2 Uyarılmış hallerin sonlanması **8**
2.2.2.1 Floresans **8**
2.2.2.2 Fosforesans **9**
2.3 BODIPY Bileşikleri **9**
3. MATERYAL YÖNTEM **11**
3.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi **13**
3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi **14**
3.3 Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi **16**
3.3.1 Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği **16**
3.3.1.1 Deney düzeneğinde kullanılan ekipmanlar **17**
3.3.1.1.1 Lazer **17**
3.3.1.1.2 Manyetik karıştırıcı **17**
3.3.1.1.3 Soğurucu filtreler **18**
3.3.1.1.4 Güç/enerji metre **18**
3.3.1.2 Pompa-gözlem spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi **18**
4. BULGULAR **19**
4.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumları **19**

4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları 20
4.3 Ultrahızlı Pompa-Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları 21
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 26
5.1 Soğurma Spektrumları 27
5.2 Floresans Spektrumları 27
5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları 28
KAYNAKLAR 30
ÖZGEÇMİŞ 32

SİMGELER DİZİNİ

BODIPY	Bor Dipirometen
fs	Femtosaniye
I	Şiddet
kHz	Kilohertz
M	Molar
mm	Milimetre
nm	Nanometre
P	Polarizasyon (Kutuplanma)
ps	Pikosaniye
S_1	Singlet Seviye
T_1	Triplet Seviye
THF	Tetrahyrofuran
α	Doğrusal soğurma katsayısı
$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektrik alan kutuplanma arasındaki doğrusal bağıntı 4
Şekil 2.2 Elektrik alan ve kutuplanma arasındaki doğrusal olmayan ilişki 5
Şekil 2.3 Doğrusal Soğurma 6
Şekil 2.4 Jablonski Diyagramı (Zhao vd. 2013) 8
Şekil 2.5 Bordipirometen Çekirdeği 9
Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi 14
Şekil 3.2 Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi 15
Şekil 3.3 Floresans spektrometresi çalışma prensibi 15
Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi 17
Şekil 4.1 2-AnBDP, 3-AnBDP, 4-AnBDP ve 2-PyrBDP, 3-PyrBDP, 4-PyrBDP bileşiklerinin (2:1) asetonitril-su karışımındaki doğrusal soğurma grafikleri .. 20
Şekil 4.2 4-PyrBDP ve 4-AnBDP bileşiklerinin (2:1) asetonitril-su karışımındaki floresans spektrumu 21
Şekil 4.3 4-AnBDP bileşiğinin (a)protonlanmamış (b)protonlanmış durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri 22
Şekil 4.4 4-PyrBDP bileşiğinin (a)protonlanmamış (b)protonlanmış durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri 22
Şekil 4.5 4-AnBDP ve 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmamış (pH=7.0) ve protonlanmış (pH=1.45) durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri 23
Şekil 4.6 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmamış (pH=7.0) ve protonlanmış (pH=1.45) durumdaki doğrusal olmayan soğurma spektrumu 23
Şekil 4.7 Farklı konumlarda bulunan amin grubu bulunduran bileşiklerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları 24
Şekil 4.8 Farklı konumlarda bulunan piridin grubu bulunduran bileşiklerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları 25
Şekil 5.1 Anilin bağlı BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değişimine bağlı olarak enerji seviyelerindeki değişim 26
Şekil 5.2 Piridin bağlı BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değişimine bağlı olarak enerji seviyelerindeki değişim 27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY boyalarının molekül şekilleri 11

1. GİRİŞ

Optik bilimi günümüz araştırmalarında önemli bir yer kaplamaktadadır. Optik biliminin en önemli alt başlıklarından bir tanesi de doğrusal olmayan optiktir (nonlinear optic – NLO). Doğrusal olmayan optik olaylar malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen yüksek şiddete bağlı değişimlerdir. Doğrusal olmayan optik yüksek enerjili ışığın madde ile olan ilişkisini incelemektedir. Fakat söz konusu yüksek enerjili ışığı sağlayabilecek olan tek kaynak lazerlerdir. 1960 yılında Mainman'ın lazeri keşfi ve hemen bunun akabinde Franken ve arkadaşlarının 1961 yılında ikinci harmonik üretimi keşfi ile doğrusal olmayan optik çalışmaları başlamıştır. Bunun akabinde, üretilen frekans tamamı (Bass vd. 1962), üçüncü harmonik üretimi (Terhune vd. 1962), optik düzeltme (Bass vd. 1962), fark frekansı üretimi (Neihuhr vd. 1963, Smith vd. 1963) ve optik parametrik artış ve osilasyonunu (Wang vd. 1965, Giordmaine vd. 1965) barındıran, laser ışınlarının kullanımına dayalı olarak optiksel frekans karışımı etkisi deneysel olarak çalışılmış ve ispat edilmiştir.

Maddenin yapısına bağlı olarak doğrusal olmayan optik soğurma (şiddete bağlı soğurma) meydana gelmektedir. Doğrusal olamayan optik soğurmaya neden olan çeşitli mekanizmalar vardır. Söz konusu bu mekanizmaları incelemek için pompa-gözlem spektroskopi tekniği önemli bir metottur. Bu teknik ile malzeme uyarılır ve elektronların bir üst enerji düzeyine geçmeleri sağlanır, bunun sonrasında eğer gelecek olan ikinci ışının geliş süresi uyarılmış olan elektronun o enerji seviyesinde kalış süresinden kısa ise elektron gelen ışından gerekli enerjiyi soğurarak bir üst enerji seviyesine daha geçecektir. Böylelikle de malzemenin enerji düzeyleri arasındaki geçişler açıklanabilir olacaktır.

Proton alıcı yan gruplar içeren organik bileşiklerin soğurma ve floresans özellikleri çözücü ortamının hidrojen iyon (H^+) derişimine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Organik moleküllerde bu değişimi kullanarak pH sensörleri dizayn edilebilmektedir (Qin vd. 2005 ve Werner vd. 1997). Bu tür sensörlerin dizayn edilebilmesi için organik bileşiklere bağlanacak proton alıcı grupların etkisi ile ortamın pH'ının bileşiklerin optik özelliklerinde meydana getireceği değişimlerin ortaya

çıkarılması oldukça önemlidir. Ancak literatürde, pH değişimine bağlı olarak optik özelliklerde meydana gelen değişime sebep olan enerji geçişleri ve elektron transfer mekanizmalarını deneysel olarak açıklayan çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Grubumuz tarafından daha önce yapılan (Sevinç vd. 2014) çalışması bu konuda öncü olan bir çalışmadır.

Proton alıcı grupların enerji seviyelerinde ortamın hidrojen iyon derişimi değiştikçe bir değişim olmaktadır. Enerji seviyelerinde olan bu değişim organik molekülün elektron transfer mekanizmasını değiştirebilmektedir. Bu değişime bağlı olarak da moleküllerin floresans özellikleri kaybolabilir ya da ortaya çıkabilir. Bu özellik sayesinde bileşikler aç-kapa sensörü olarak kullanılabilirler (Boens vd. 2012). Literatürde pH sensör özellikleri genellikle sadece floresans ölçümleri ile veya teorik hesaplamalar ile açıklanmaktadır (Qin vd. 2005 ve Werner vd. 1997, Loudet vd. 2007). Elektron aktarım mekanizmasında meydana gelen değişimler deneysel olarak ortaya çıkaran çalışmalar oldukça azdır.

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'nın ekibi tarafından sentezlenmiş olan BODIPY bileşiklerinin floresans özelliğinde ortamın pH değişimine bağlı meydana gelen değişimler araştırılmış ve bu değişimlerin mekanizmaları ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği ile aydınlatılmıştır (Sevinç vd. 2014). Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deney sonuçlarında pH değişimi ile proton alıcı grubun enerji seviyelerindeki kayma ve buna bağlı olarak floresans özelliklerindeki değişim deneysel olarak açıklanmıştır. Ayrıca BODIPY floroforunun mezo konumunda anilin ve piridin gibi proton alıcı yan grupları içeren BODIPY türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerde hem yan grubun etkisi, hem de gruplar üzerinde bulunan donör atomun konumundaki değişikliklerin, moleküllerin soğurma ve floresans özelliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Anilin grubu içeren BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değeri düştükçe (H^+ iyonu derişimi arttıkça) bileşiklerin floresans özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun tersi olarak da; piridin yan grubu içeren BODIPY bileşiklerde protonlanma arttıkça floresans özelliklerinin düştüğü görülmüştür. Yapılan ultrahızlı pompa gözlem deney sonuçlarında ise ortamın pH değeri değiştikçe anilin ve piridin yan gruplarının

HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde değişimin olduğu açıkça görülmüştür. Enerji seviyelerinde meydana gelen değişimler elektron transferinin artmasına ya da azalmasına sebep olmaktadır. Bu da bileşiklerin floresans özelliklerindeki değişimi açıklamaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

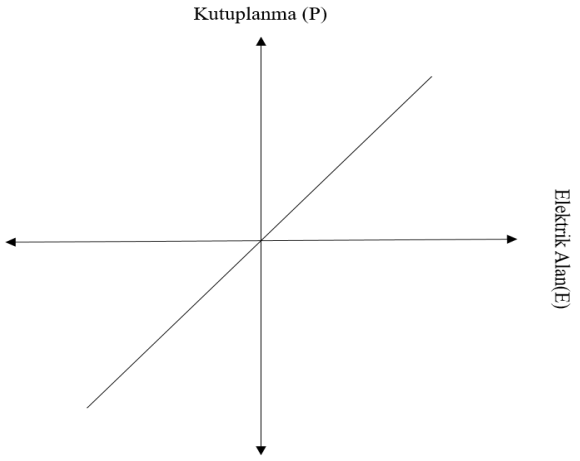
2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

Işığın davranışlarını, özelliklerini ve madde ile olan ilişkisini inceleyen bilim dalına optik bilimi denir. İnsanoğlunun optik bilimi ile ilgili çalışmaları eski çağlara dayanmasına rağmen, detayları ile açıklanması ancak elektromanyetik kuralların açıklanması sonrasında olabilmiştir.

Sıradan bir ışık kaynağından çıkan ve yüksek enerjiye sahip olmayan bir ışını ele aldığımızda, söz konusu ışının elektrik alanının ortamda meydana getirdiği kutuplanma ile ilişkisi eşitlik (1.1) ile verebiliriz.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \tag{1.1}$$

Burada $\vec{P}$ elektrik kutuplanmayı (polarizasyon), $\vec{E}$ ışının elektrik alanını, ε_0 uzay geçirgenliğini ve χ ise ortamın elektriksel alınganlığını ifade eder. Bu eşitliğe göre kutuplanma, elektrik alan ile doğrusal olarak artmaktadır. Kırılma indisinin reel ve imajiner kısımları χ ile ifade edilir.

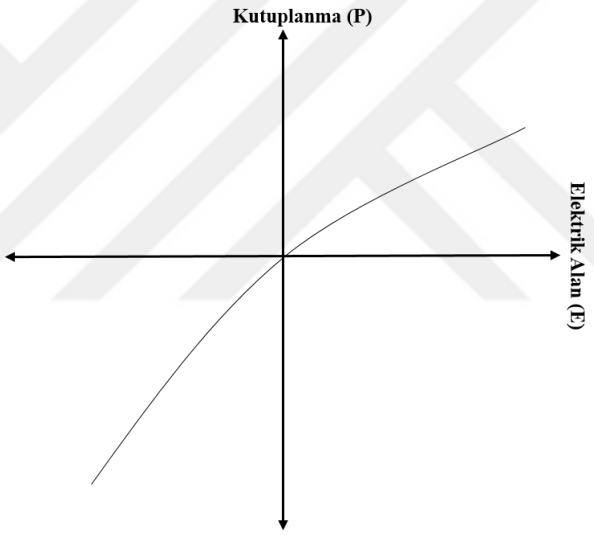


Şekil 2.1 Elektrik alan kutuplanma arasındaki doğrusal bağıntı

Optik özellik gösteren malzemeler yüksek şiddetli ışınlara maruz bırakıldıklarında, doğrusal optikte elde edilen sonuçlardan farklı sonuçlar elde edilecektir. Bu durum ancak doğrusal olmayan optik yöntemleri ile açıklanabilir. Düşük şiddetli bir ışıkta kutuplanma ve elektrik alan bağlantısını açıklayan eşitlik 1.1, ışık şiddeti yüksek seviyede olduğu taktirde aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \quad (2.1)$$

Buradaki $\chi^{(1)}$ doğrusal alınganlık, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden non-lineer alınganlığı ifade eder.



Şekil 2.2 Elektrik alan ve kutuplanma arasındaki doğrusal olmayan ilişki

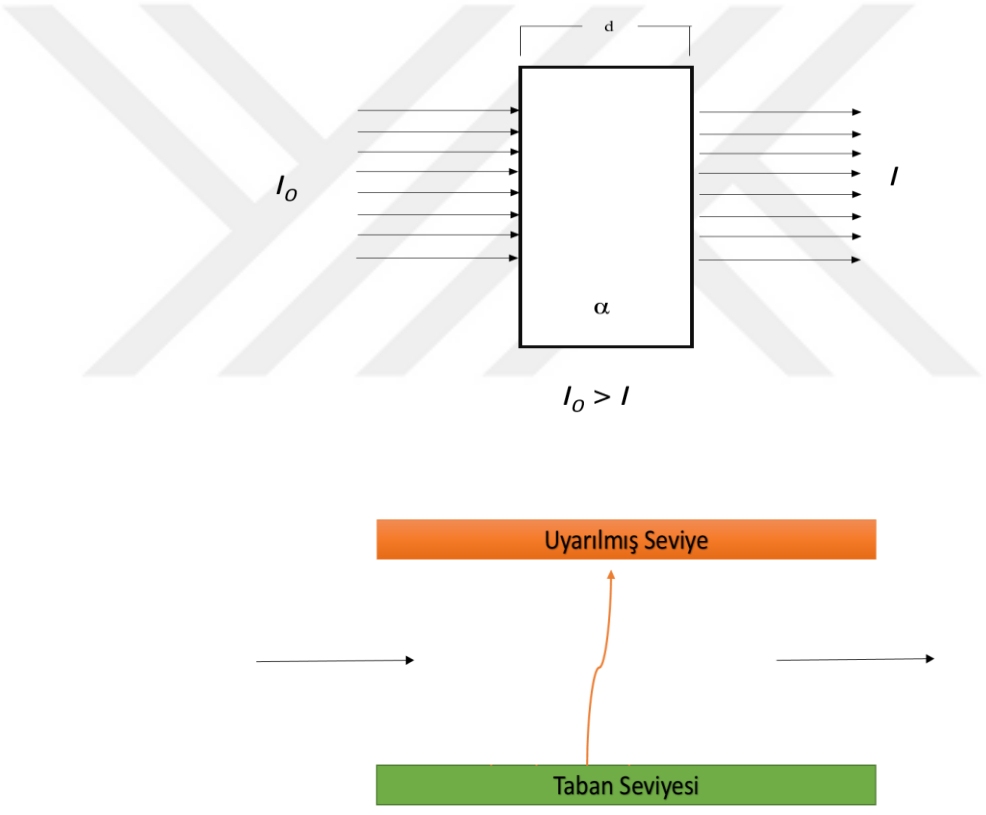
2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma

Düşük şiddetli ışınların malzemeden geçtiğinde şiddetinde meydana gelen düşüş doğrusal soğurma olarak adlandırılır. Malzeleme içerisinde kaybedilen bu enerji maddenin taban enerji seviyesindeki elektronlarının uyarılmış bir seviyeye çıkarmak için kullanılır. Şekil 2.2 de söz konusu durum görülebilir. Doğrusal soğurma Lambert Beer Yasası ile açıklanır;

$$I = I_0 e^{-\propto d} \tag{2.2}$$

Burada I_0 maddeye gelen ışının, I ise ışının maddeden çıktıktan sonraki enerjisini ifade eder. Ayrıca d geçirgen maddenin kalınlığı ve α ise maddenin yapısına göre değişen doğrusal soğurma katsayısıdır. Doğrusal optik soğurmada, I_0 maddede doğrusal optik tepkilere yol açamayacak kadar küçüktür.

Bu soğurmada minimum enerjiye sahip elektronlar hemen sonrasındaki uyarılmış seviyeye tek foton yardımı ile çıkarlar.



Şekil 2.3 Doğrusal soğurma

Optik malzemeye gelen ışının şiddeti yüksek olduğunda ise doğrusal soğurmanın yanısıra doğrusal olmayan soğurma mekanizmaları da meydana gelir. Doğrusal olmayan soğurma mekanizmalarında soğurma katsayısı şiddetle değişmektedir.

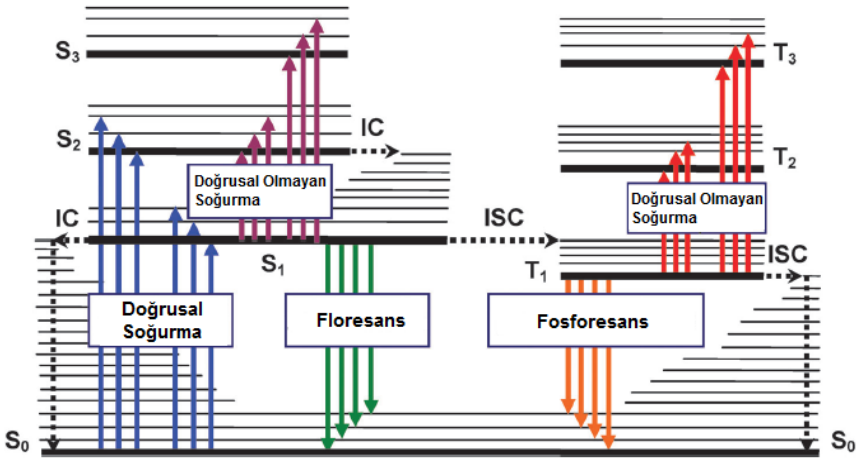
Düşük şiddetli ışın madde üzerine geldiğinde tek fotonlu bir soğurma mekanizması gözlemlenirken, yüksek şiddetli ışın maddeyi etkilediğinde birden fazla fotonun eş zamanlı soğurulması ile taban seviyesinden uyarılmış seviyeye birden fazla elektron aktarılabilir. Bu duruma eş zamanlı çoklu foton soğurması denir. Yüksek enerjili elekton malzemenin minimum enerji seviyesine düşmeden iki foton soğuyorursa bu durum iki foton soğurması, üç foton soğuruyorsa üç foton soğurması olarak adlandırılır. İki foton soğurma mekanizması teorik olarak Göppert-Meyer (1931) tarafından ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak teorik olarak açıklanmıştır (Sutherland vd. 2003). Lazerin keşfi ile iki ve daha fazla foton emilimi çok kapsamlı olarak çalışılma imkanı bulmuştur. Bu sayede, yüksek enerjiye sahip lazer ışınları kullanılarak popülasyonun yeniden düzenlenmesi, karmaşık moleküllü sistemlerde ardışık foton soğurması, uyarılmış yayılma ve soğurma çalışmaları mümkün olmuştur. Işın şiddeti artırıldıkça geçirgenlik artıyorsa "bu durum doyurulabilir soğurma, geçirgenlik azalıyorsa ardışık foton soğurması", iki yada daha fazla foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

2.2.1 Uyarılmış durum soğurması

Maddeye uygulanan ışığın enerjisi çok büyük ise uyarılmış düzey büyük oranda doldurulacaktır. Çok atomlu sistemlerde elektron enerji seviyeleri sayısal olarak fazla ve birbirine yakın pozisyondadır. Söz konusu bu örneklerde uyarılmış elektronlar minimum enerji düzeyine inmeden önce söz konusu enerji seviyelerinden birine ani bir geçiş yapabilir. Uyarılan enerji seviyesinden yukarda olan fakat gelen foton ile birbirine yakın rezonansta olan düzeyler vardır, elektron en küçük enerji düzeyine inmeden önce tek foton soğurarak söz konusu düzeylere iniş yapabilir. Bu duruma uyarılmış durum soğurması denir ve en düşük enerji düzeyindeki elektron yoğunluğu ciddi manada azaldığında meydana gelir. En düşük seviyesinin soğurma etki kesiti uyarılan seviyenin soğurma tesir kesitinden büyük ise şiddetli ışık uygulanarak geçirgenlik oranı yükseltilecektir. Söz konusu durum doyurulabilir soğurmadır (Sutherland vd. 2003).

2.2.2 Uyarılmış hallerin sonlanması

Uyarılmış hallerin sonlanması temelde iki şekilde gerçekleşir; ışmalı bozunma ve ışımasız bozunma. Işımalı bozunmada uyarma enerjisi foton salınımı ile gerçekleşir. Bu durum floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır. Singlet seviyesinden taban duruma geçişte foton yayınlanmasına floresans; triplet seviyesinden taban durumuna geçişte foton yayınlanmasına ise fosforesans denir. Işımasız bozunma ise ışımalı bozunmadan daha sık meydana gelir. Bu sonlanma tipinde fazla enerji civar moleküllere titreşim, dönme ve öteleme olarak aktarılır ve ısıya dönüşür (Atkins vd. 1986). Uyarılmış haller ve bunların sonlanması Jablonski diyagramı ile özetlenebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Jablonski Diyagramı (Zhao vd. 2013)

2.2.2.1 Floresans

Soğuk cisimlerde gelen fotonların emiliminin kendisinden yüksek bir dalga boyunda diğer fotonların yayımlanmasını teşfiki ile gerçekleşen ışıma olayına floresans denir. Soğurulan, yayılan ışın parçacıkları arasındaki fark, moleküler düzeyde titreşimler ya da ısı enerjisi olarak ortaya çıkar. Malzeme bir ışık kaynağı tarafından uyarıldığında bir elektron bir üst enerji seviyesine uyarılır. Bir ışın parçacığı soğurmuş malzeme uyarılmış durumdadır, bu durumdaki malzemeler kararlı olmayan moleküller olarak anılır. Söz konusu moleküllerde bahsedildiği gibi bir üst enerji düzeyine uyarılmış

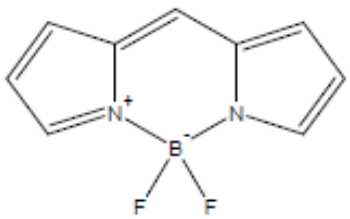
elektronlar kendi orjinal enerji düzeylerine inme eğilimi içindedirler. Bu elektronun kendi orjinal orbitaline dönmesi ile beraber yayımlanan enerjiye floresans denir (Sarıkaya 2000). Bu isim floresansın sıkça görüldüğü, “kalsiyum floridden” oluşan "florid" isimli mineralden gelir. Floresans ışıması soğurulan ışının dalga boyundan daha uzun dalga boyuna sahip olmalıdır. Yani düşük enerjili olmalıdır. Uyarıcı ışın kesildikten sonra da bu durum sonlanmalıdır. (Atkins vd. 1986).

2.2.2.2 Fosforesans

Uyarılarak üst enerji seviyelerine (S_1, S_2 ...) çıkan elektronlar, spinlerde meydana gelen dönmeler ile sistemlere arası geçiş yaparak triplet enerji seviyelerine geçerler (Şekil 2.4). Uyarılmış triplet enerji seviyesine geçmiş elektron, moleküller arasında çarpışma eylemi yada ışıma olayı ile enerjisini kaybeder ve orjinal enerji düzeyine iner. Bu enerji seviyesindeki elektronun enerjisini bu şekilde ışıma ile kaybetmesi fosforesansdır. “Floresans ve fosforesans” arasındaki fark, floresansta bünyeye alınan ışının anında farklı bir ışın olarak yayımlanması, fosforesansta ise gelen ışındaki enerjinin, önce triplet seviyede depolanması ve bunun akabinde yavaşça ışın halinde yayımlanmasıdır. Bunun sebebi singlet enerji seviyelerinin ömürlerinin triplet enerji seviyelerinden daha kısa olmasıdır (Atkins vd. 1986).

2.3 BODIPY Bileşikleri

Bor atomu ile dipirometen ligandlarının yaptığı bileşikler Borondipirometen (BODIPY) olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.5). BODIPY bileşikleri ilk olarak 1968 yılında sentezlenmiş, fakat sentezlenen bu çekirdek kararsız olarak tanımlanmıştır (Treibs vd. 1968).



Şekil 2.5 Bordipirometen Çekirdeği

1977 yılında metil grubu içeren pirol kullanılarak kararlı yapıya sahip BODIPY bileşikleri üretilmiş (Vos vd. 1977) ve sonrasında bu bileşikler üzerindeki çalışmalar hızlanmıştır. Kristal yapısı ve spektroskopik özellikleri sebebi ile bu bileşikler yoğun ilgi görmüştür. BODIPY bileşikleri, görünür bölgedeki emisyonları ve yüksek kuantum verimleri nedeniyle, florofor maddeler arasında yer almaktadırlar (Ying-Chun 2010).

BODIPY çekirdeği, çözücü ve pH'a bağlı olarak soğurma ve emisyon değerlerinde ciddi değişimler göstermemektedir. Ancak BODIPY çekirdeğine bağlanan yan gruplar ile bu çekirdek arasında elektron aktarımı bulunması halinde, bu grubun foto-fiziksel özelliklerinin de değiştiği gözlemlenmiştir. BODIPY çekirdeğine alıcı/verici özelliği bulunan fonksiyonel gruplar eklenerek, asit-baz ve anyon/katyon indikatörleri olarak kullanılmak üzere birçok BODIPY bileşikleri üretilmiştir (Sevinç vd. 2014).

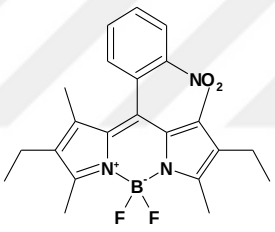
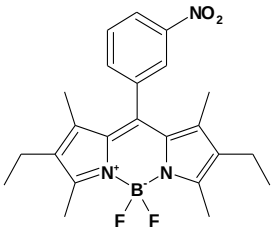
BODIPY bileşikleri kullanım alanları;

-Işık toplama sistemleri
-Akıllı devre anahtarları
-Boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri
-Enerji transfer kasetleri
-Lazer boyaları
-Polimerler
-OLED uygulamaları

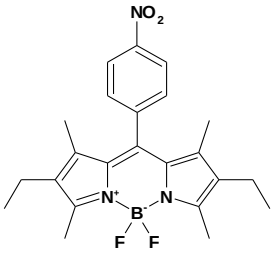
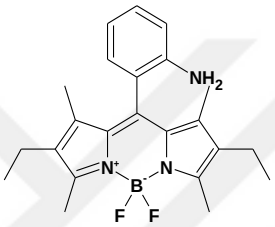
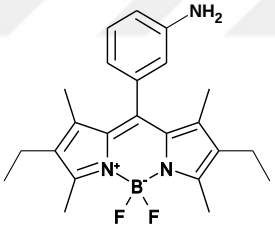
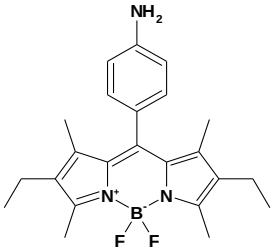
3. MATERYAL YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan, ortamın pH değerine duyarlı farklı yan gruplar içeren BODIPY bileşikleri Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Tez çalışmasının bu kısmında BODIPY bileşiklerinin ultra hızlı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi sırasında kullanılan ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

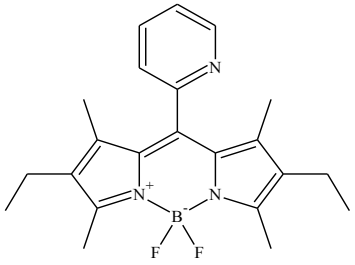
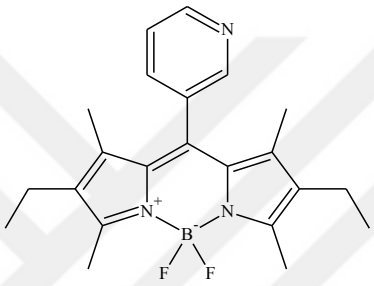
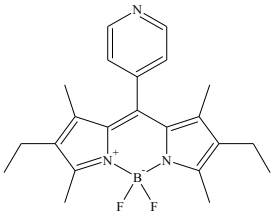
Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY bileşiklerinin molekül şekilleri

Bileşik Kodu	**Yapısı**	**IUPAC Adı**
2-NO_2BDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(2-nitrofenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
3-NO_2BDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(3-nitrofenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY bileşiklerinin molekül şekilleri (devam)

4-NO_2BDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(4-nitrofenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
2-AnBDP		"8-(2-Aminofenil)-2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
3-AnBDP		"8-(3-Aminofenil)-2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
4-AnBDP		"8-(4-Aminofenil)-2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY bileşiklerinin molekül şekilleri (devam)

2-PyrBDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(2-piridin)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
3-PyrBDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(3-piridin)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"
4-PyrBDP		"2,6-Dietil-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-8-(4-piridin)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen"

3.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen proton alıcı yan gruplara sahip BODIPY bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları 10 mm'lik kuartz hücrelerde, Shimadzu UV-1800 spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Bu cihaz ile "190-1100 nm" arasındaki bölgenin lineer soğurma spektrumu ölçülebilmekte. Bileşiklerin lineer soğurma spektrumları referans alınarak, önce baseline almak için spektrometrenin içinde hem

referans hem de malzemenin konulacağı yerlere çözücü madde dolu 10 mm lik kuartz hücreler konulur ve ölçüm alınır. Bunun akabide ise çözücüde çözülmüş numune çözücünün yerine konulur ve malzemenin soğurma spektrumu alınmıştır. Böylelikle kuartz ve çözücü etkileri elemine edilmiştir.



Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi

3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi

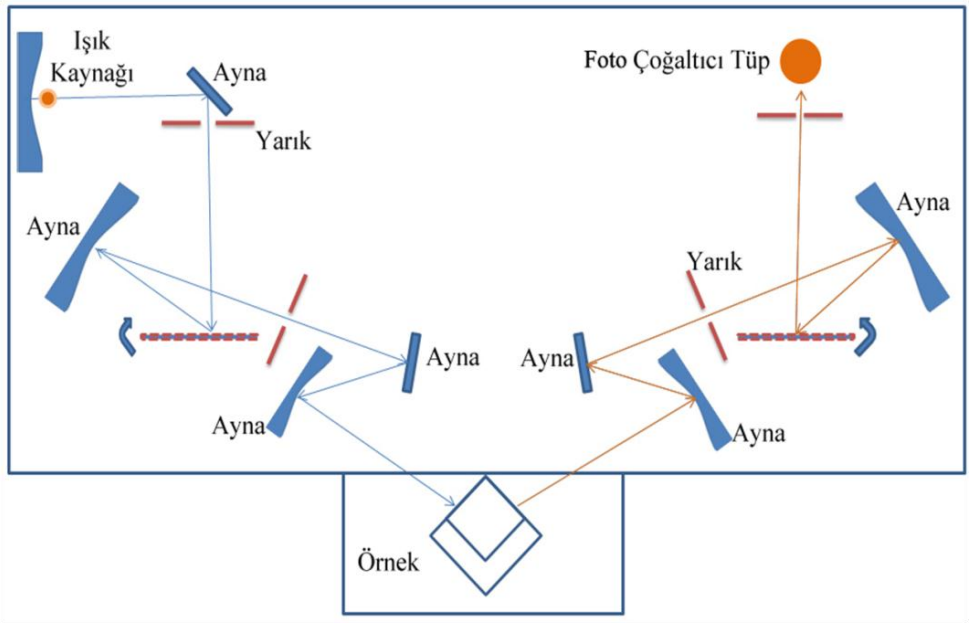
Kullanılan örneklerin floresans özelliklerini belirlemek için Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi kullanılmıştır. Bu spektrometre ile örnekler 200 nm -800 nm arasındaki dalga boyunda ışık ile uyarılabilirken, 200 nm -900 nm dalga boyu aralığındaki floresans değerleri ölçülebilmektedir.

Bileşiklerin floresans spektrumlarını almadan önce soğurma spektrumu hakkında bilgi sahibi olmamız gerekmektedir. Çünkü malzemeyi soğurma bantlarına karşı gelen dalga boylarında uyarmamız gerekmektedir. $1x10^{-5}$ M derişiminde hazırlanan THF çözeltileri 10 mm kalınlığındaki kuartz hücrelere konularak floresans spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.2 Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi

Floresans spektrometresi iki bölümden teşkil edilmiştir. İlk bölümde her dalga boyunu bünyesinde barındıran beyaz ışık bir kırınım ağı yardımı ile dalga boylarına ayrılır ve filtreler yardımı ile de ayrılan ışık filtrelenir ve sadece istenilen dalga boyu alınır. İkinci aşamada ise numuneden yayımlanan ışık yarık ve filtreden geçirilip kırınım ağı aracılığı ile dalga boylarına ayrılır. Yayımlanan bu floresans ışının enerjisi düşük olacağı için bu aralıkta foto çoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Deney esnasında numune aynı dalga boyunda uyarılır ve dönen ışıkta kırınım ağı ile toplanıp hangi dalga boyunda olduğu araştırılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Floresans spektrometresi çalışma prensibi

3.3 Doğrusal Omayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi

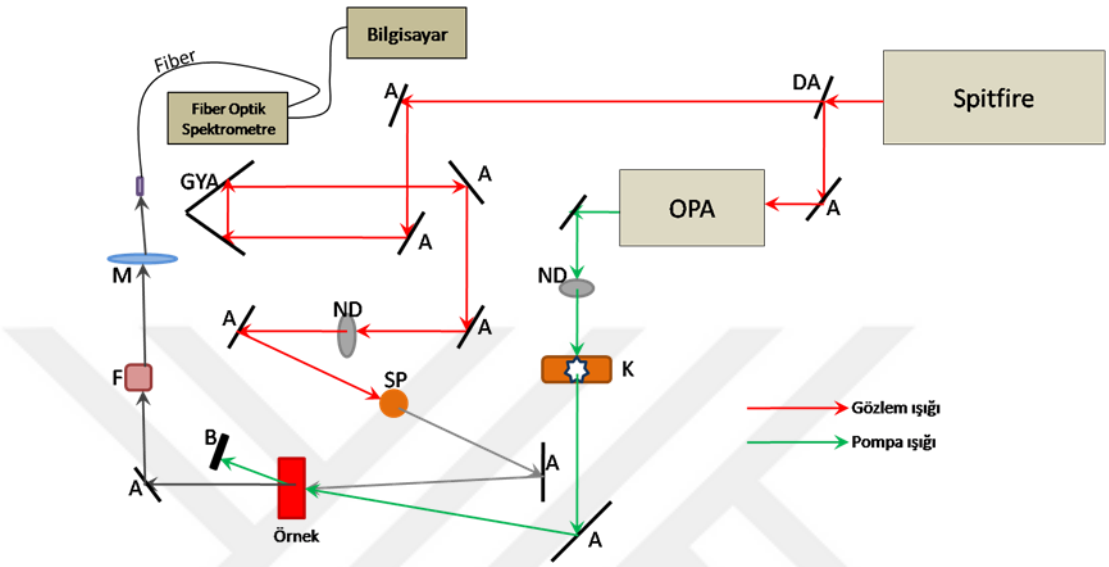
3.3.1 Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği

Ultra-hızlı tayf ölçüm metodu, numunedeki negatif parçacıkların izinli uyarılmış seviyelerinin, ayrıca bu seviyelerdeki bekleme sürelerinin tespitinde kullanılan bir lazer deney tekniğidir. 3.7 nolu şekilde bu lazer deney tekniğinin şeması görülmektedir.

Ultra-hızlı deney tekniğinde üzerinde çalışılan numunenin düşük enerji düzeyinde bulunan elektronu şiddetli bir lazer ışını ile uyarılır ve bir başka (uyarılmış) seviyeye geçmesi sağlanır. Enerjisi diğerine göre düşük olan gözlem ışını (gözlem ışını olarak beyaz ışık kullanılır), yüksek enerjili yani pompa ışını numuneye ulaşıp elektronu uyardıktan sonra gönderilir. Bu farklı zamanlarda yollanan ışınların atmalarının hem uzaysal hem de zamansal olarak üst üste düşürülmeleri gerekmektedir (yani inphase olmaları gereklidir). Beyaz ışının sonrasında gelmesi ile bir üste uyarılmış olan elektron daha üst düzeye iletilir, bu zaman eksenindeki referans (sıfır) noktası olarak alınır. Gözlem ışını spektrumunda soğurulan dalga boyları aracılığı ile izinli seviyeler belirlenmiş olur. Bu belirlenmiş seviyelere gönderilen elektronlar gözlem ışını gelmeden de orjinal seviyelerine dönüş yapabilirler. Daha öncesinde de söylendiği üzere beyaz ışık, pompa ışınına göre gecikmeli gelir. Bu sebep ile gözlem ışını ile karşılaşmadan bir alt düzeye inen elektron popülasyonunda bir artış olur. Bunu ortadan kaldırmak için beyaz ışık bütün elektronlar uyarılana kadar geciktilir. Gözlem ışığında bulunan bir dalga boyunda oluşacak soğurmanın zamanla azalışı üstel düşüş ile artırılır ve elektronların bu seviyedeki kalma süreleri hesaplanır. “Beyaz ışın” spektrumunda soğurulan ışın boyları ile eksi yüklü parçacıkların uyarılabilecekleri ve izinli üst enerji seviyeleri belirlenebilmektedir.

BODIPY bileşiklerinde elektronun uyarılmış seviyede kalma ömürleri de bu teknik kullanılarak tespit edilmektedir. Bu deneyde, pompa ışınının dalga boyu BODIPY bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumu verilerinden elde edilen maksimum soğurma dalga boyuna yakın bir değerde seçilmiştir. Bunun için 1 kHz tekrarlama frekansı olan

ve 50 fs atmalar üreten Ti: Safir lazer yükseltecinin pompalandığı optik parametrik yükselteç sistemi kullanılmıştır. Gözlem ışığı olarak safir plakadan üretilen beyaz ışık kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

OPA: Optik parametrik yükselteç, A: Ayna, SP: Safir plaka, M: mercek, DA: Demet Ayırıcı, GYA: Geri yansıtıcı ayna, K: Kesici (chopper), P: Polarizör, N: Numune, B: Bloklayıcı

3.3.1.1 Deney düzeneğinde kullanılan ekipmanlar

3.3.1.1.1 Lazer

Bu çalışmada Ti: Safir lazer ve yükselteci (Spitfire Pro) sistemi ile üretilen, 1 kiloherz frekans ve 800 nanometre dalga boy, 45 femtosaniye süreli lazer ışığı OPA'da (Optic Parametric Amplifier) 250 – 2800 nm arasında tune edebilir ışın elde etmek için kullanılmıştır.

3.3.1.1.2 Manyetik karıştırıcı

Deneye esnasında çözelti kullanılıyor ve ışın sürekli olarak numunenin aynı bölgesine geliyor ise numune zarar görebilir. Bu söz konusu zararı önlemek için 2 mm' lik kuartz

hücrenin içerisine 1 mm çapında mıknatıs atılır ve değişen manyetik alan üreten minyatür manyetik karıştırıcı sayesinde mıknatısın sürekli olarak dönmesi sağlanır. Deney süresince numunenin karıştırılması sağlanır.

3.3.1.1.3 Soğurucu filtreler

Soğurucu filtreler, üzerine vuran ışının bir bölmünü soğurularak kalan kısma geçmesi önlenir, böylece gelen ışının enerjisini düşürürler. Dedektörün veya malzemenin doyuma veya hasara uğramasını engellemek için önlerine yerleştirilirler.

3.3.1.1.4 Güç/enerji metre

Kaynaktan gelen ışının gücünü ve ya enerjisini ölçme maksadı ile kullanılır. Newport firmasının 407A model güç metre kullanılmıştır.

3.3.1.2 Pompa-gözlem spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

Pompa gözlem spektroskopi deney sonuçlarının analizi için Helios sistemi ve bu sisteme uygun olarak programlanmış otomasyon yazılımı kullanılmıştır. Söz konusu otomasyon yazılımı için LabVIEW yazılım dili kullanılmıştır. Sonuçların damıtılması için Surface Xplorer yazılımı kullanılmıştır. Surface Xplorer programı ile dalga boyunun zamana bağlı şiddet değişimi verilmektedir.

4. BULGULAR

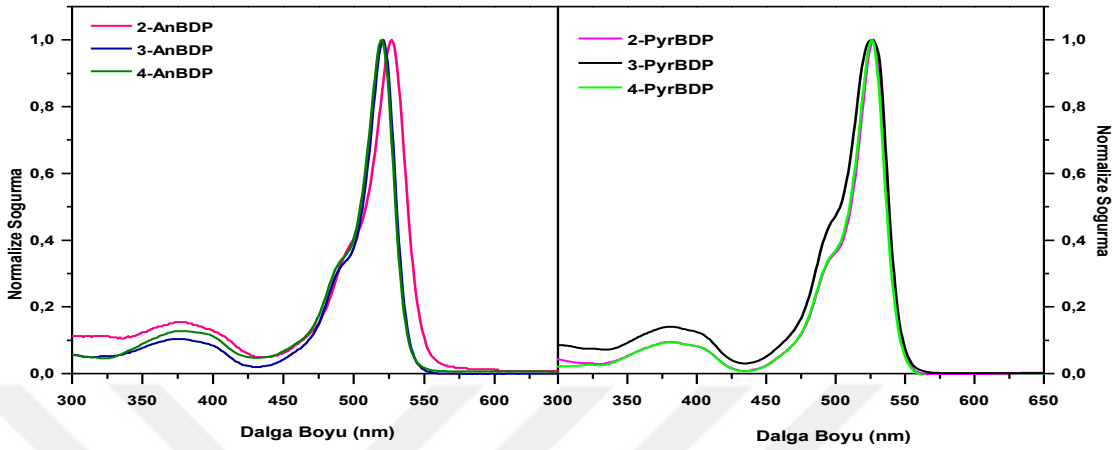
Bu tez çalışmasında, mezo konumunda farklı proton alıcı özelliklere sahip iki yan grup (anilin, piridin) içeren BODIPY bileşiklerinin sistematik olarak incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle mezo konumundaki fenil halkası üzerindeki farklı konumlarda – NO_2 grubu bulunduran 2-NO_2BDP, 3-NO_2BDP ve 4-NO_2BDP bileşikleri sentezlendi, daha sonra – NO_2 grubunun indirgenmesiyle, anilin yan grubu içeren moleküllere dönüştürüldü (2-AnBDP, 3-AnBDP ve 4-AnBDP). Nitro grubu içeren BODIPY bileşiklerinde proton alıcı atom yada grup bulunmadığından bu moleküller pH çalışmalarında kullanılmamıştır. Buna ilave olarak, BODIPY çekirdeğinin mezo pozisyonunda, 2, 3 ve 4 konumlarında azot atomu bulunan piridin grubu bağlanmıştır (2-PyrBDP, 3-PyrBDP ve 4-PyrBDP). Böylelikle hem farklı yan grupların hem de yan gruplardaki proton akseptörü atomların, bağlanma konumlarının bileşiklerin pH sensör mekanizmalarına etkileri incelenmiştir. Bileşiklerin önce soğurma ve floresans spektrumları alınmış ve ortamın pH değerine bağlı olarak bileşiklerin floresans özelliklerinde meydana gelen değişimler gözlenmiştir. Floresans özelliklerindeki bu değişimlere sebep olan mekanizma ise ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılarak açıklanmıştır. Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deney sonuçlarında ortamın pH değeri değiştikçe proton alıcı yan grupların enerji seviyelerinde değişimler olduğu ve bu sayede elektron transfer mekanizmasının değiştiği gözlenmiştir. Enerji transfer mekanizmalarındaki bu değişim, farklı pH değerlerine sahip ortamlarda bileşiklerin floresans özelliklerinin değişmesini de deneysel olarak açıklanmaktadır.

NO_2 bağlı BODIPY bileşikleri, yan grup bağlı olmayan BODIPY bileşikleri gibi pH'a duyarlı olmayan floresans özelliği göstermektedir ve bu nedenle bu tez kapsamında çalışılmamıştır.

4.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumları

Sentezlenen anilin (2-AnBDP, 3-AnBDP 4-AnBDP) ve piridin (2-PyrBDP, 3-PyrBDP, 4-PyrBDP) yan grupları içeren BODIPY bileşikler asetonitril-su karışımı ile 10 mm

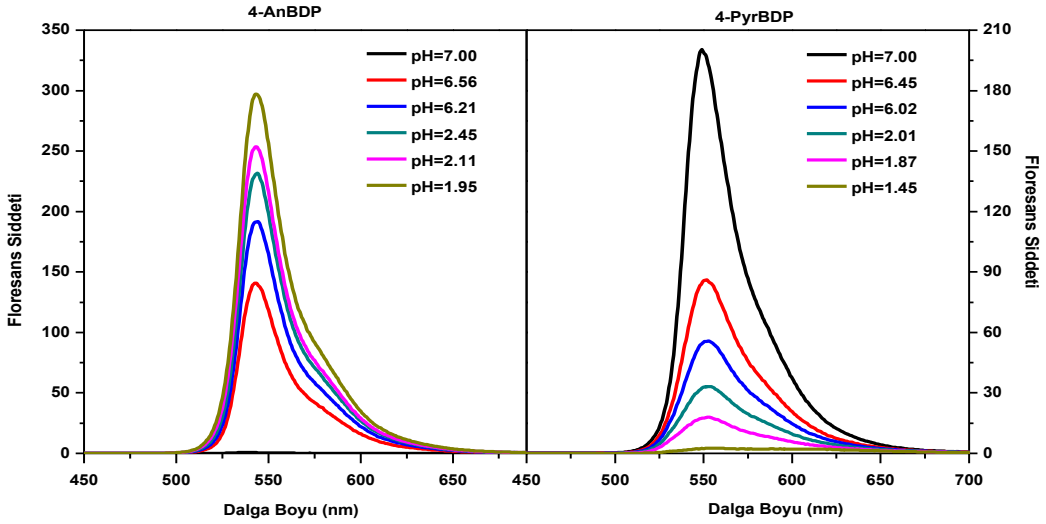
kalınlıklı quartz hücrelere konulmuş ve soğurma spektrumları alınmıştır. Ölçümlerdeki soğurma spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 2-AnBDP, 3-AnBDP, 4-AnBDP ve 2-PyrBDP, 3-PyrBDP, 4-PyrBDP bileşiklerinin (2:1) asetonitril-su karışımındaki doğrusal soğurma grafikleri

4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları

Proton alıcı yan gruplara sahip BODIPY bileşiklerinin floresans spektrumlarını alabilmek için 10 mm kalınlığındaki quartz hücrelere bileşikler asetonitril-su karışımı ile konuldu ve $1x10^{-5}$ M derişiminde hazırlanan THF çözeltisi ile pH dereceleri kademeli olarak değiştirildi. Ortamın pH değerine bağlı olarak floresans özelliğindeki değişimler 4-PyrBDP ve 4-AnBDP bileşikleri için şekil 4.2'de gösterilmiştir.

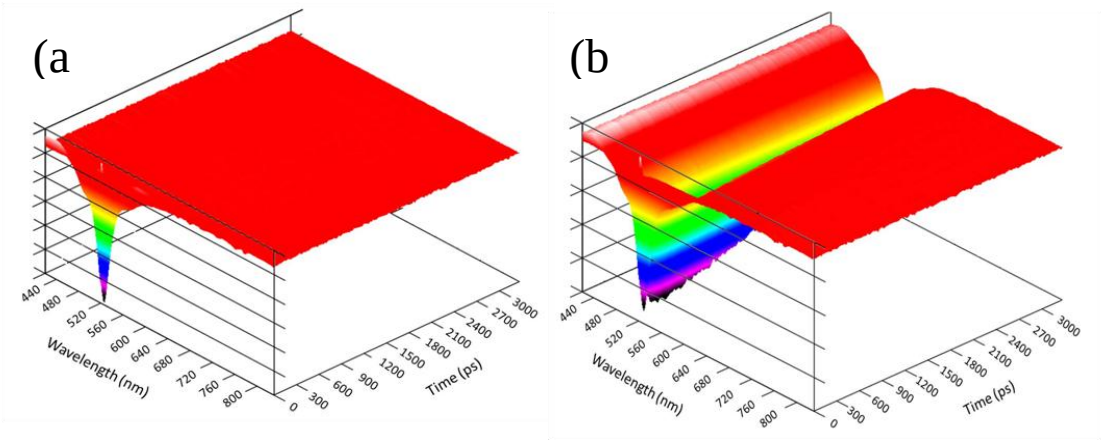


Şekil 4.2 4-PyrBDP ve 4-AnBDP bileşiklerinin (2:1) asetonitril-su karışımındaki floresans spektrumu

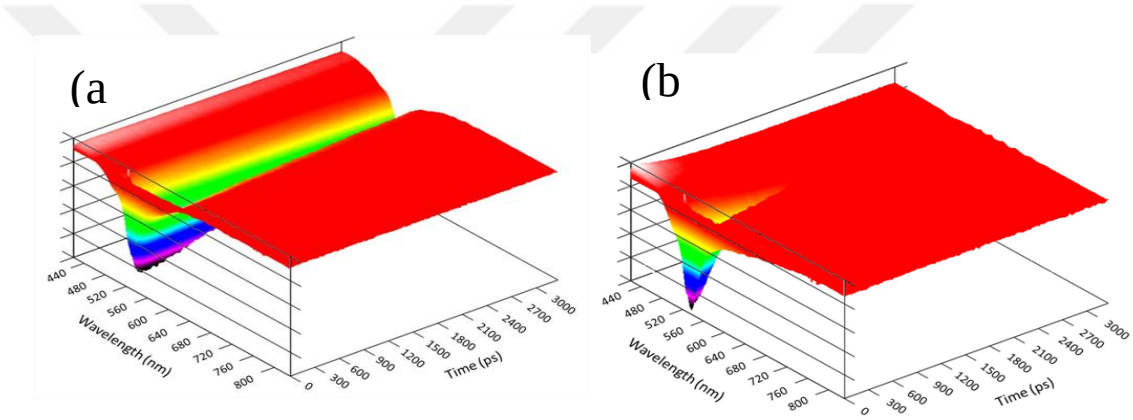
4.3 Ultrahızlı Pompa-Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları

Pompa-gözlem deneyleri 1kHz frekansında 100 fs atma süresine sahip lazer sistemi (Spectra Physics, Spitfire Pro XP, TOPAS) ile gözlem ışını beyaz ışık olacak şekilde yapılmıştır (Spectra Physics, Helios). Sentezlenen tüm BODIPY bileşiklerinin soğurma spektrumları yaklaşık aynı dalga boyunda olup (527 nm), ortamın pH değeri düşükçe de bu bileşiklerin soğurma bantlarında büyük değişimler olmamaktadır. Bu nedenle, ultrahızlı pompa-gözlem deneylerinde pompa ışınının dalga boyu da 527 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.3 ve şekil 4.4'te sırayla 4-AnBDP ve 4-PyrBDP bileşiklerinin protonlanmış ve protonlanmamış durumdaki geciktirme zamanına bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerde, yaklaşık 530 nm dalga boyunda şiddetli bir satürasyon (bleach) sinyali görülmektedir. Bu satürasyon sinyali pompa dalga boyunda olup doğrusal soğurma spektrumundaki $S_0 \rightarrow S_1$ soğurma bandına karşılık gelmektedir. Ayrıca bu grafiklerde, protonlanmış ve protonlanmamış bileşiklerin sönümlenme eğrilerinin (decay curve) arasında ciddi bir farklılık olduğu görülmektedir. Bu farklılık sonuç bölümünde tartışılacaktır.

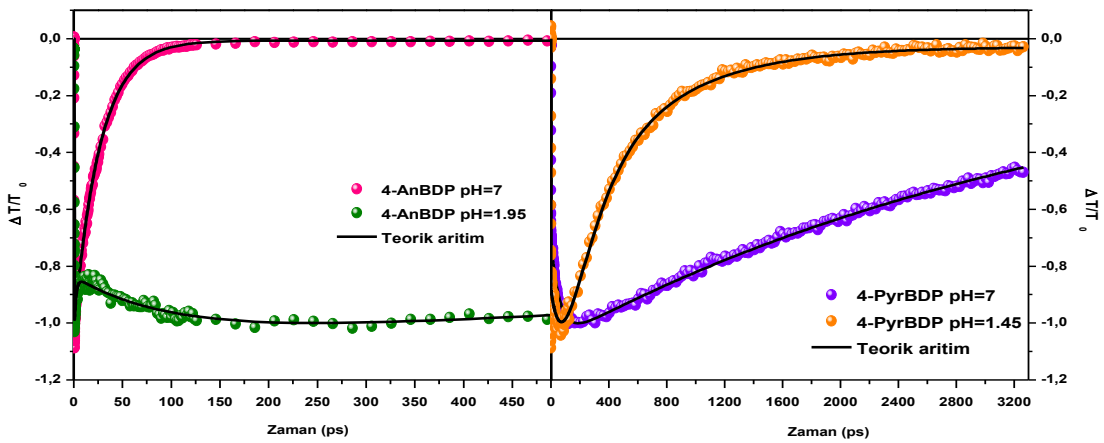


Şekil 4.3 4-AnBDP bileşiğinin (a)protonlanmamış (b)protonlanmış durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri



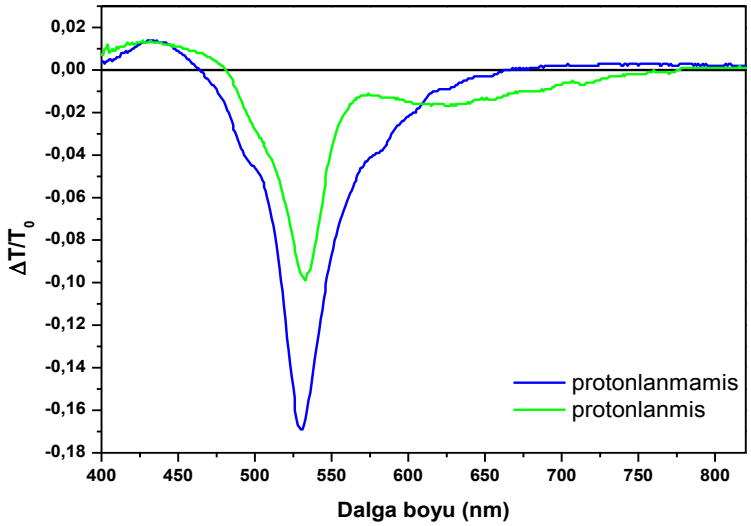
Şekil 4.4 4-PyrBDP bileşiğinin (a)protonlanmamış (b)protonlanmış durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Bileşiklerin bulunduğu ortamların pH değerlerinde (protonlanmış-protonlanmamış) değişim meydana geldiğinde soğurma spektrumlarında zamana bağlı değişimler meydana gelmektedir. Şekil 4.5 te bu durum 4-AnBDP ve 4-PyrBDP görülmektedir.



Şekil 4.5 4-AnBDP ve 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmamış (pH=7.0) ve protonlanmış (pH=1.45) durumdaki zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

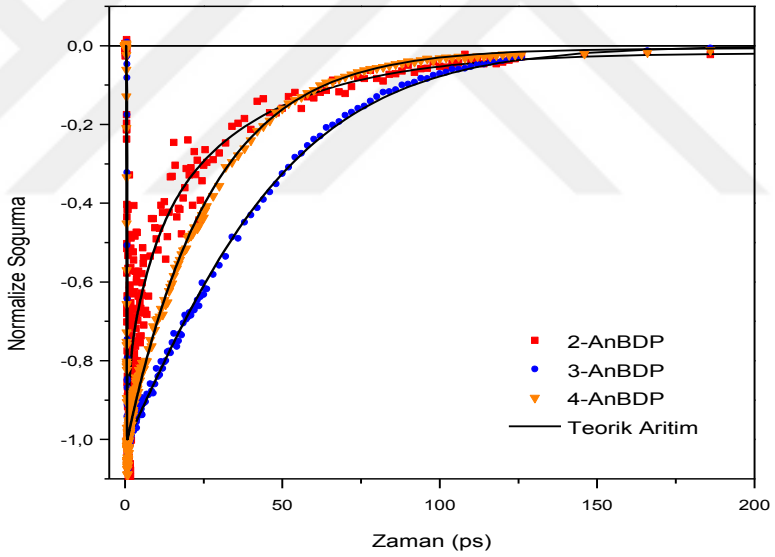
Özellikle 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmış ve protonlanmamış durumlarında dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumlarında önemli farklılıklar görülmüştür. Protonlanmış 4-PyrBDP bileşiğinin doğrusal olmayan soğurma spektrumunda pompalanan $S_0 \rightarrow S_1$ soğurma bandının bleach sinyalinin (530 nm) yanı sıra 630 nm dalga boyu civarında ekstradan bir satürasyon sinyalinin daha ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 4.6).



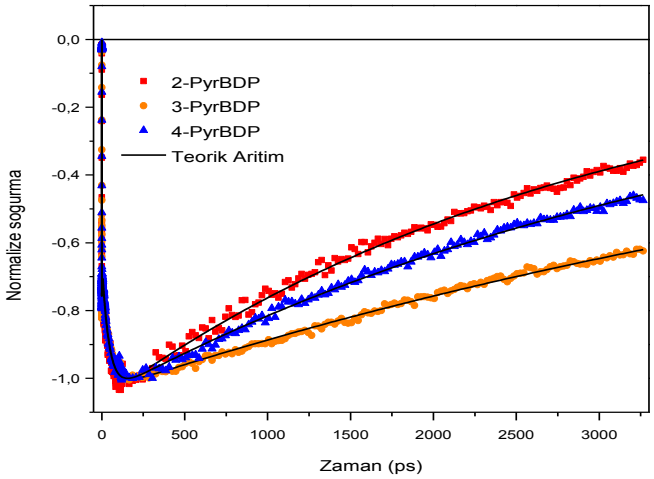
Şekil 4.6 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmamış (pH=7.0) ve protonlanmış (pH=1.45) durumdaki doğrusal olmayan soğurma spektrumu

630 nm dalga boyunda gözlenen ekstra satürasyon sinyali, uyarılmış seviyeden başka bir seviyeye elektron transferinin olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde uyarılmış seviyeden başka bir seviyeye elektron transferinin olması bu seviyenin ömrünün kısalmasını da açıklayabilir. Bu durum detayları ile sonuç kısmında açıklanacaktır.

Bu tez çalışmasında ayrıca, anilin ve piridin yan gruplarına, proton alıcı azot atomunun bağlandıkları konuma göre pH sensör özelliklerinde meydana gelen değişimler de sistematik olarak araştırılmıştır. Anilin ve Pridin türevi BODIPY bileşiklerinde; fenil halkasının orto, meta ve para (2, 3 ve 4) konumlarına bağlanan amin gruplarında meta konumundaki proton alıcı grubun diğerlerinden biraz daha farklı etki gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.7 Farklı konumlarda bulunan amin grubu bulunduran bileşiklerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları

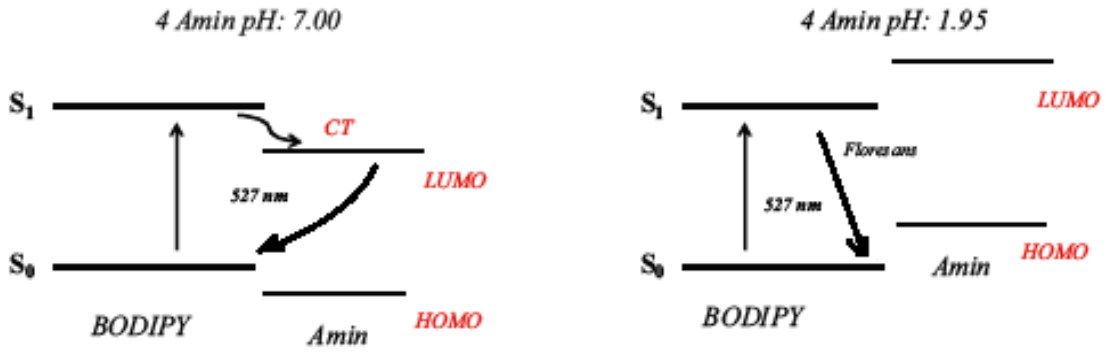


Şekil 4.8 Farklı konumlarda bulunan piridin grubu bulunduran bileşiklerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları

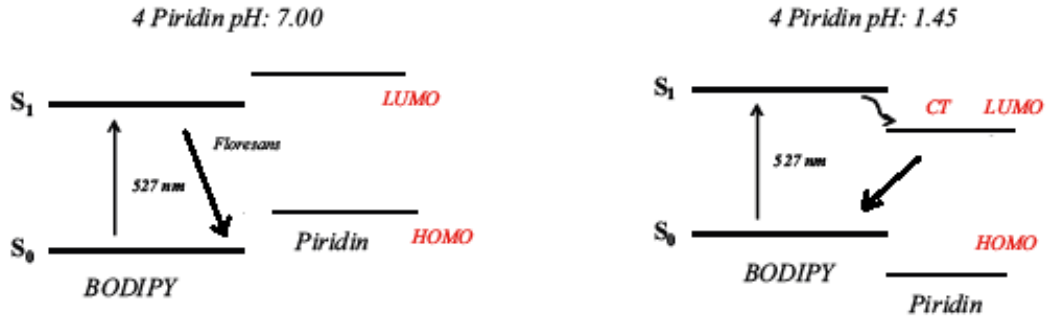
Alınan ölçümler sonucunda hem PyrBDP, hem de AnBDP serisi bileşiklerde floresans şiddetindeki artma ve azalmaların meta>para>orto konumları sırasında azaldığı gözlenmiştir. Bu durum söz konusu bileşiklerin bazik karakterleriyle uyum içerisindedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez kapsamında ilk olarak, farklı proton alıcı yan gruplar içeren BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin farklı pH değerlerindeki soğurma ve floresans özellikleri incelenmiş ve hem anilin grup içeren hem de piridin grup içeren bileşiklerde pH değerine bağlı olarak floresans özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Floresans özelliklerindeki bu değişimi daha iyi anlayabilmek ve buna neden olan mekanizmayı açıklayabilmek için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda piridin içeren bileşiklerde, ortamın pH değeri düştükçe BODIPY'den piridine doğru elektron aktarımın olduğu görülmüştür. Bu elektron aktarımından dolayı bileşiklerin floresans sinyallerinin protonlanma ile azaldığı görülmektedir. Bu mekanizmanın tersi bir durum da anilin içeren bileşiklerde gözlenmiştir. Bu bileşiklerde nötral ortamda elektron transferi olmakta ve floresans özelliği görülmemektedir. Ancak ortamın pH değeri düşürüldükçe elektron aktarımı zayıflamakta ve bileşik floresans özelliği kazanmaktadır. Elektron aktarımındaki bu değişimlerin asıl sebebi ortamın pH değerine bağlı olarak proton alıcı yan grupların HOMO ve LUMO seviyelerinde değişimler olduğudur. Ultrahızlı pompa gözlem deneyleri ile de bu durum kanıtlanmaktadır. Söz konusu değişimler şekil 5.1 ve şekil 5.2 de görünmektedir.



Şekil 5.1 Anilin bağlı BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değişimine bağlı olarak enerji seviyelerindeki değişim



Şekil 5.2 Piridin bağlı BODIPY bileşiklerinde ortamın pH değişimine bağlı olarak enerji seviyelerindeki değişim

5.1 Soğurma Spektrumları

BODIPY çekirdeklerinin mezo konumuna bağlanan proton alıcı yan grupların, bileşiklerin soğurma spektrumlarına etkisi olmadığı ve çalışılan tüm bileşiklerin soğurma spektrumlarının birbirine benzediği görülmüştür (Şekil 4.1). Bu durum pompa-gözlem deneylerinde pompa ışınının dalga boyunun belirlenmesinde yardımcı olmuştur.

5.2 Floresans Spektrumları

Proton alıcı yan grupların bağlandığı BODIPY bileşiklerinin floresans spektrumları incelendiğinde, ciddi değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir. Proton alıcı grup olarak amin grubu içeren anilin yan gruplu BODIPY bileşikleri, nötr ortamda floresans özellik göstermezken, piridin yan grubu içeren bileşiklerde nötr ortamda şiddetli floresans sinyali görülmektedir. Aynı zamanda ortamın pH değerine bağlı olarak floresans özelliğinde değişimlerin meydana geldiği 4-PyrBDP ve 4-AnBDP bileşikleri için şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Spektrumlarda da görüldüğü gibi anilin yan grubu içeren bileşiklerde nötr ortamda gözlenmeyen floresans özelliği ortamın pH değeri düştükçe ortaya çıkarken; piridin yan grubu içeren BODIPY bileşiklerinde ise nötr ortamda şiddetli olan floresans sinyali ortam pH'ı düştükçe kaybolmaktadır. Özetle; anilin içeren bileşikler floresans sinyali

protonlanmaya karşı kapalı-açık (off-on) özelliği gösterirken, piridin içeren bileşiklerde açık-kapalı özelliği göstermektedir.

Yan grup farkından kaynaklanan bu önemli özelliğe neden olan elektron aktarım mekanizmasını ortaya çıkarabilmek için de ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır.

5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopi Deneyi Sonuçları

Tüm BODIPY bileşiklerinin soğurma spektrumları yaklaşık aynı dalga boyunda olup (527 nm), ortamın pH değeri düşükçe bu bileşiklerin soğurma bantlarında büyük değişimler olmamaktadır. Bu nedenle, ultrahızlı pompa-gözlem deneylerinde pompa ışınının dalga boyu da 527 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3 ve şekil 4.4'te yaklaşık 530 nm dalga boyunda şiddetli bir satürasyon (bleach) sinyali görülmektedir. Bu satürasyon sinyali pompa dalga boyunda olup doğrusal soğurma spektrumundaki $S_0 \rightarrow S_1$ soğurma bandına karşılık gelmektedir. Ayrıca bu grafiklerde, protonlanmış ve protonlanmamış bileşiklerin sönümlenme eğrilerinin (decay curve) arasında ciddi bir farklılık olduğu görülmektedir.

4-AnBDP ve 4-PyrBDP bileşiklerinin protonlanmış ve protonlanmamış durumlarında elektronun uyarılmış seviyede kalma ömürleri arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. Protonlanmamış 4-AnBDP bileşiğinde elektronun uyarılmış seviyede kalma ömrü kısa iken protonlandığında bu ömür uzamaktadır. Bu durumun tam tersi olarak, protonlanmamış 4-PyrBDP bileşiği uzun ömre sahip iken protonlandığında ömür kısalmaktadır. Uyarılmış seviyede kalma süresi kısa olan bileşiklerde etkin bir elektron transferinin olduğu düşünülmektedir. Elektron transferi sayesinde elektronlar uyarılmış seviyeden başka bir seviyeye hızla geçiş yapmaktadır. Elektronlar başka bir seviye üzerinden taban durumuna geçiyor olması uyarılmış seviyenin ömrünü kısaltırken aynı zamanda floresans özelliğinin de ortadan kalmasına sebep olmaktadır.

Özellikle 4-PyrBDP bileşiğinin protonlanmış ve protonlanmamış durumlarında dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumlarında önemli farklılıklar görülmüştür. Protonlanmış 4-PyrBDP bileşiğinin doğrusal olmayan soğurma spektrumunda pompalanan $S_0 \rightarrow S_1$ soğurma bandının bleach sinyalinin 530 nm yanı sıra 630 nm dalga boyu civarında ekstradan bir bleach sinyalinin daha ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 4.6).

Ekstradan oluşan bu seviyenin 630 nm de olması da, 4-PyrBDP bileşiğinde BODIPY'nin HOMO seviyesi ile LUMO seviyesi arasına başka bir enerji seviyesinin girdiğini göstermektedir. Bu seviye BODIPY'nin LUMO enerjisinden daha yüksek enerjili olup piridin grubunun HOMO seviyesinin olabileceği öngörülmüştür. Protonlanmamış 4-PyrBDP bileşiğinde görülmeyen bu seviye ortamın pH değeri düşürüldükçe ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni ise; protonlanma ile piridin grubunun HOMO ve LUMO seviyeleri düşmektedir ve HOMO enerji seviyesi BODIPY'nin HOMO ve LUMO seviyelerinin arasına yerleşmektedir.

4-PyrBDP bileşiği 527 nm dalga boyundaki ışın ile pompalandığında elektronlar BODIPY'nin LUMO seviyesine uyarıldığı, bunu takiben çok hızlı bir şekilde piridin yan grubunun HOMO elektronları daha düşük enerjili olan piridin grubunun HOMO seviyesine geçtiği görülmüştür. Böylece hem uyarılmış durum seviyesinin ömrü kısalmakta hem de bileşiğin floresansının sönümlenmesi açıklanmaktadır.

Diğer taraftan, 4-AnBDP bileşiğinde 4-PyrBDP bileşiğinde gözlenen mekanizmanın tam tersi bir durum söz konusu olduğu gözlenmiştir. Nötr ortamda anilin grubunun HOMO seviyesi BODIPY'nin HOMO ve LUMO seviyelerinin arasında yer almakta ve bu nedenle floresans özellik görülmemektedir. Ancak, ortamın pH değeri düştükçe protonlanmadan dolayı anilin grubunun enerji seviyeleri düşmekte ve HOMO seviyesi BODIPY'nin HOMO seviyesinin üzerine çıkmaktadır. Böylece, protonlanma arttıkça bileşiğin floresans şiddetinin de arttığı gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

Ando, Y., Iino, S., Yamada, K., Umezawa, K., Iwasawa, N., Citterio, D. and Suzuki, K. 2007. "A ratiometric fluorescent pH glass optode based on a boron-dipyrromethene derivative", Sens. Actuators B, 121, 74–82.

Arbeloa, F.L.P., Banuelas, J., Martinez, V., Arbeloa, T. and Arbeloa, I.L.P. 2005. "Structural, photophysical and lasing properties of pyrromethene dyes", Int. Rev. Phys. Chem, 24, 339–374.

Ballou, B., Ernst, L. A., Wagganer, A. A. 2005. "Fluorescence imaging of tumors in vivo", Curr. Med. Chem, 12, 795–805.

Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Optical Mixing. Phys. Rev. Lett. Vol.8, pp.18-18.

Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F. and Weinreich, G. 1962. Optical Rectification. Phys. Rev. Lett. Vol.9, pp.446-448.

Boens, N., Volker, L., Dehaen, W. 2012. "Fluorescent indicators based on BODIPY", Chem. Soc. Rev, 41, 1130–1172.

Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press.

Cha, N. R., Moon, S. Y., Chang, S. K. 2003. "New ON–OFF type Ca2+ -selective fluoroionophore having boron–dipyrromethene fluorophores", Tetrahedron Letter, 44, 8265–8268.

Dicesare, N., Lakowich, R. J. 2001. "Fluorescent probe for monosaccharides based on a functionalized boron-dipyrromethene with a boronic acid group", Tetrahedron Letter, 42, 9105–9108.

Gai, L., Mack, J., Liu, H., Xu, Z., Lu, H., Li, Z. 2013. "A BODIPY fluorescent probe with selective response for hypochlorous acid and its application in cell imaging", Sens. Actuators B, 182, 1–6.

Gee, R. K., Rukavishnikov, A., Roth, A. 2003. "New Ca2+ fluoroionophores based on the BODIPY fluorophore", Comb. Chem. High Throughput Screen, 6, 363–366.

Giordmaine, J. A. and Miller, R. C. 1965. Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO3 at Optical frequencies. Phys. Rev. Lett. Vol. 14, pp.973-976.

Johnson, I. D., Kong, H. C., Hougland, R. P. 1991. "Fluorescent membrane probes incorporating dipyrrometheneboron difluoride fluorophores", Anal. Biochem, 198, 228–237.

Karolin, J., Lennart, A. L., Strandberg, L., Tor, N. 1994. "Fluorescence and absorption spectroscopic properties of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY)

derivatives in liquids, lipid membranes and proteins", J. Am. Chem. Soc, 116, 7801–7806.

Loudet, A., Burgess, K. 2007. "BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties", Chem. Rev, 107, 4891–4932.

Moon, S. Y., Cha, N. R., Kim, Y. H., Chang, S. K. 2004. "New Hg2+ selective chromo and fluoroionophore based upon 8-hydroxyquinoline", J. Org. Chem, 69, 181–183.

Neihuhr, K. E. 1963. Generation of Laser Axial Mode Difference Frequencies in a Nonlinear Dielectric. Appl. Phys. Lett. Vol.2, pp.136-137.

Qin, W., Baruah, M., Stefan, A., derAuweraer, M. V., Boens, N. 2005. "Photophysical properties of BODIPY-derived hydroxyaryl fluorescent pH probes in solution", ChemPhysChem, 6, 2343–2351.

Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U., Daub, J., Selective, A. 2000. "Sensitive fluoroionophore for Hg(II), Ag(I), and Cu(II) with virtually decoupled fluorophore and receptor units", J. Am. Chem. Soc, 122, 968–969.

Sevinç, G., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Şirikçi, G., Yaglioglu, H. G., Hayvali, M., Elmali, A. 2014. "Explanation of pH probe mechanism in borondipyrromethene-benzimidazole compound using ultrafast spectroscopy technique", Sensors and Actuators B, 193,737-744.

Smith, A. W. and Braslou, N. 1963. Observation of an Optical Difference Frequency. J. Appl. Phys. Vol. 34, pp.2105-2106.

Turfan, B., Akkaya, E. U. 2002. "Modulation of boradiazaindacene emission by cationmediated oxidative PET", Org. Lett, 4, 2857–2859.

Wang, C. C. and Racette, G. W. 1965. Measurement of Parametric Gain Accompanying Optical Difference Frequency Generation. Appl. Phys. Lett. Vol. 6, pp.169-171.

Werner, T., Huber, C., Heinl, S., Kollmannsberger, M., Daub, J., Wolfbeis, O. S. 1997. "Novel optical pH-sensor based on a boradiaza-indacene derivative", Fresenius J. Anal. Chem, 359, 150–154.

Zhang, X., Wang, H., Li, J. S., Zhang, H. S. 2003. "Development of a fluorescent probe for nitric oxide detection based on difluoroboradiaza-s-indacene fluorophore", Anal. Chim. Acta, 481, 101–108.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cömert ÖZKUL

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 20 Ekim 1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Dr. Şerafettin Tombuloğlu Lisesi (2004)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, (Eylül 2013 – Mayıs 2019)