

**KLORO HEPTAMETİN SİYANİN BOYANIN ELDESİ VE BOYA
LAZERİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Abdullah Doğan SOYAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006
ANKARA**

**KLORO HEPTAMETİN SİYANİN BOYANIN ELDESİ VE BOYA
LAZERİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Abdullah Doğan SOYAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006
ANKARA**

Abdullah Doğan SOYAL tarafından hazırlanan KORO HEPTAMETİN SİYANİN BOYANIN ELDESİ VE BOYA LAZERİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Atilla MURATHAN

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy çokluğu ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Nermin ERTAN

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye : Prof.Dr. M. Atilla MURATHAN

Üye : Doç.Dr. Mehmet BİREY

Üye : Yrd.Doç.Dr. MUZAFFER BALBAŞI

Tarih : 02 / 10 / 2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Abdullah Doğan SOYAL

**KLORO HEPTAMETİN SİYANİN BOYANIN ELDESİ VE BOYA
LAZERİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

A.Doğan SOYAL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2006

ÖZET

Polimetin boyaların en önemli karakteristik özellikleri ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde güçlü soğurma yapabilmeleridir. Bu özellik onların boyama dışı bir çok yeni alanda kullanımlarına imkan doğurmuştur. Bir polimetin boya çeşidi olan klora heptametin siyanin boya, kuaternar amonyum tuzu ile bisaldahit tepkimeye sokularak elde edilmiştir. Elde edilen boyanın floresans, uyarılma ve soğurma özelliklerinin yanında boya lazerlerinde uygulanabilirlik incelenmiş ve boyanın floresans özelliği gösterdiği aralıkta lazer ışını üretebildiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.041
Anahtar Kelimeler : Lazer boyalar, polimetin boyalar, heptametinsiyanin
Sayfa Adedi : 54
Tez Yöneticisi : Prof.Dr M.Atilla MURATHAN

**PREPARATION OF CHLORO HEPTAMETHINE CYANINE DYE AND
INVESTIGATION OF THE APPLICABILITY IN DYE LASER**

(M.Sc. Thesis)

A.Doğan SOYAL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2006

ABSTRACT

The most important characteristics of polymethine dyes involve their ability of strong absorption in the ultraviolet, visible and near infrared regions. These properties also enable their use in many applications other than dyeing. Chloro heptamethine cyanine dye as a type of polymethine dye was obtained from the reaction of quaternary ammonium salt and bisaldehyde. The properties of obtained dye such as fluorescence, excitation and absorption was found and the applicability in dye laser also. It was shown that the dye could produce laser light in the intervals where it shows its fluorescence property.

Science Code	: 912.041
Key Words	: Laser dyes, polymethine dyes, heptamethinecyanine
Page Number	: 54
Adviser	: Prof.Dr M.Atilla MURATHAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof.Dr.M.Atilla MURATHAN'a yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Doç.Dr.Ayşe MURATHAN'a, ayrıca Arş.Gör.Muharrem KAYA'ya, Arş.Gör. Selen BİLGE'ye, Arş.Gör. Serdar BENLİ'ye, Arş.Gör. Emrah YALÇIN'a, A.Çağlar ANEK'e, Caner ve Özgen PEKEL'e, Adem ALTINBULAK'a, Yağız BARIN'a ve beni sürekli destekleyen ailem ve emekli Kimya Mühendisi babam Ahmet Kemal SOYAL'a teşekkürü bir borç bilirim. 2001K120590 nolu ve “Gazi Üniversitesi İleri Araştırma ve Eğitim Programları” isimli DPT projesinin imkanlarından faydalandım, teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMETİN BOYALAR.....	3
2.1. Genel Yapı.....	3
2.2. Polimetin Boya Sınıflandırılması.....	6
2.3. Polimetin Boyaların Kullanım Alanları.....	10
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	25
4. MATERYAL VE METOD.....	32
4.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar.....	32
4.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	32
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	33
4.2. Deneysel Yöntem.....	33
4.2.1. Kuaterner amonyum tuzu eldesi.....	33
4.2.2. Bisaldahit eldesi.....	34

Sayfa

4.2.3. Kloro heptametin siyanin boya eldesi.....	35
4.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	36
4.3.1. Erime noktası tayini.....	36
4.3.2. Molekül kütlesi tayini.....	37
4.3.3. FT-IR spektrometre sonuçları.....	38
4.3.4. ¹ HNMR ve ¹³ CNMR incelemesi.....	38
4.3.6. Elektron mikroskobu ile tarama (sem+eds).....	39
4.3.7. UV/VIS fotometre sonuçları.....	39
4.3.8. Floresans ve uyarılma özellikleri.....	40
4.4. Boya Lazerinde Uygulanabilirlik Çalışmaları.....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	46
EKLER.....	48
EK-1 FT-IR spektrumu.....	49
EK-2 ¹ HNMR spektrumu.....	50
EK-3 ¹³ CNMR spektrumu.....	51
EK-4 Sem sonuçları I.....	52
Ek-5 Sem sonuçları II.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Polimetin boya örnekleri.....	8
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasallar.....	32
Çizelge 4.2. Kuaterner amonyum tuzu literatür karşılaştırması.....	34
Çizelge 4.3. Bisaldahit literatür karşılaştırması.....	35
Çizelge 4.4. Ölçülen ır değerleri.....	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Genel zincir yapısı.....	3
Şekil 2.2. Polimetin boya sınıflandırması.....	4
Şekil 2.3. Heterohalkalı yapılar.....	5
Şekil 2.4. Siyanin boya yapısı.....	6
Şekil 2.5. Hemisiyanin boya yapısı.....	7
Şekil 2.6. Streptosiyenin boya yapısı.....	7
Şekil 2.7. Bazı polimetin boya yapıları.....	7
Şekil 2.8. Lazer ışığı özelliği.....	11
Şekil 2.9. Lazer boya moleküllerinin enerji seviyesi geçişleri.....	17
Şekil 2.10 Jablonski diyagramı.....	18
Şekil 3.1. Soğurma pH arası ilişki.....	27
Şekil 4.1. Bisaldahit.....	35
Şekil 4.2. Boyar madde.....	36
Şekil 4.3. GC-MS spektrumu.....	37
Şekil 4.4. UV/VIS spektrumu.....	39
Şekil 4.5. Uyarılma spektrumu.....	40
Şekil 4.6. Floresans spektrumu.....	41

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Boya lazeri dalga boyu ayarlanması.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
CD-R	Compact Disc Recordable
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DVD-R	Digital Video Disc Recordable
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
FDT	Foto Dinamik Trapi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
LED	Light Emiting Diode
MO	Magnetic Optic
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PVC	Polivinilklorür
SEM	Scaning Electron Microscope
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Polimetin boyalar günümüzde en önemli boya türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu boyalar sarıdan yeşile kadar hemen hemen tüm renk tonlarını verebilmektedirler. Polimetin boyalar ilk olarak ondokuzuncu yüzyılın sonlarında sentetik boyar madde olarak tekstil alanında kullanılmıştır. Yirminci yüzyılın başlarına kadar yapıları tam olarak belirlenememiştir. Tekstil alanında kullanımları sahip oldukları kötü ısı ve ışık dirençleri yüzünden sınırlı kalmıştır.

Polimetin boyaların en önemli karakteristik özellikleri ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde güçlü soğurma yapabilmeleridir. Bu boyalar 340 ile 1400 nm aralığında yüksek ışık soğurması yapabilen nadir boyalardır. Bu özellik onların boyama dışı bir çok yeni alanda kullanımlarına imkan tanımıştır. Fotoğrafçılık, fotokimyasal işlemler, lazerler ve optik kayıt cihazları kullanıldıkları alanlardan bir kaçıdır.

Yine sahip oldukları fotoiletkenlik, fotovoltaj, yarı geçirgenlik gibi özellikleri; polimetin boya ve türevlerine elektronik aygıtlarda ve güneş enerjisi pillerinde kullanım şansı vermiştir [1].

Kloro heptametin siyanin boyalar uzun yıllardır, kuaterner amonyum tuzu ile çözünmez bisaldahit'in, sodyum asetat veya trietilamin katalizörlüğünde ve asetik asit, asetik anhidrit veya etanol gibi çözücüler yardımı ile sentezlenmektedir [2].

Bu çalışmada ise kloro heptametin siyanin boya, klasik yöntemde kullanılan katalizörler kullanılmadan teknik olarak elde edilmiştir.

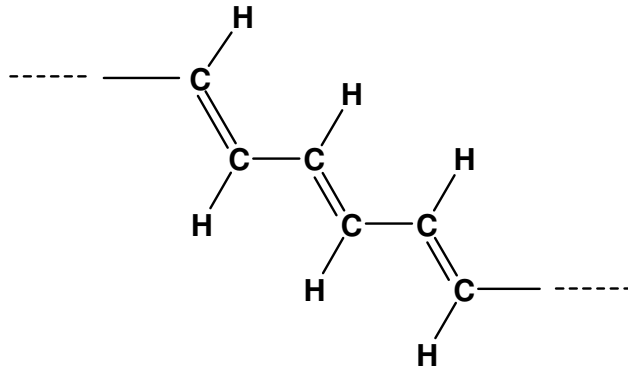
İleri teknoloji boyalar hem stratejik hemde ekonomik açıdan günümüz ve gelecek için büyük önem taşımaktadır. Bundan dolayı hedef üretilen boyanın ekonomik olması yanında, kullanılabilirliğinin de olmasıdır.

Bu amaçla elde edilen boyanın temel özellikleri belirlenmiştir. Son aşamada ise, boyanın önemli kullanım alanlarından biri olan boya lazerlerinde, göstereceği performans tespit edilmiştir.

2. POLİMETİN BOYALAR

2.1. Genel Yapı

Şekil 2.1’ de genel zincir yapısı verilen polimetin boyalar, konjuge ikili bağlar ile çoğunlukla trans konumunda (konjuge dien) bağlanmış olan metin gruplarından oluşmaktadır.

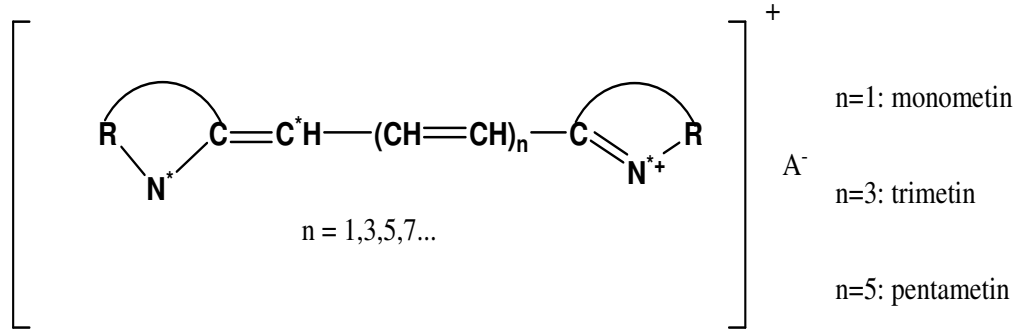


Şekil 2.1. Genel zincir yapısı [1]

Polimetin boyalar sahip oldukları yapı ve bileşim itibariyle, diğer organik bileşikler içinde en basit olan boyalardır. Polimetin boyalarda; elektron çeken (electron acceptor A) ve elektron veren (electron donor D) özelliklere sahip gruplar, metin grupları arası bağları sonlandırmakta, bu da elektronik spektrumlarında etkin olmaktadır.

Sentetik ve doğal her polimetin boya zincirinde zıt yönlerde, elektron çeken ve veren özelliklere sahip gruplar yer almaktadır. Boyalarda elektron çekici ve verici uçlar farklı olduğu zaman, moleküller kalıcı elektrik dipolüne sahip olmakta ve doğrusal olmayan optik davranış göstermektedirler. Bir doğal polimetin boya çeşidi olan; mero siyaninler yüksüzdür ve elektron çekici ve verici uçları farklıdır. Eğer elektron çekici ve verici uçlar eşit ise, molekül simetriktr ve optik özellikleri oldukça tatmin edicidir.

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi polimetin boyalar içerdikleri metin gruplarının sayısına göre adlandırılırlar (mono-, di-, tri-....) [1].



Şekil 2.2. Polimetin boya sınıflandırılması

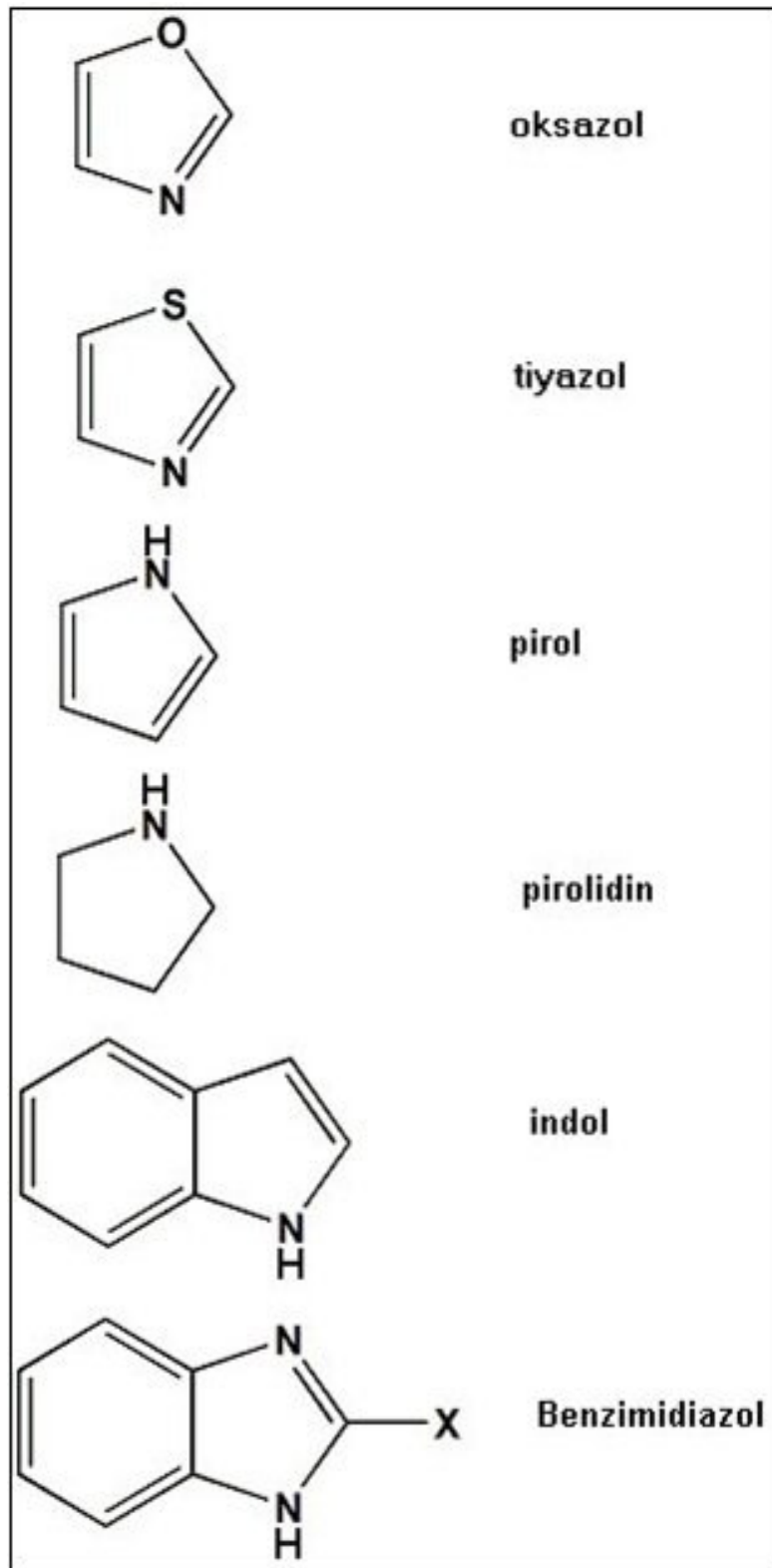
Yapı içerisinde metin grupları yerine azot grupları girebilmektedir. Bu durumda yapı heterohalkalı bir karakter kazanmaktadır. Halka yapılarında karbondan başka en az bir başka atom içeren halkalı bileşiklere heterohalkalı bileşikler denilmektedir.

Azot ve oksijen en yaygın heteroatomlardır, ancak kükürt gibi diğer atomları içeren heterohalkalı bileşikler de mevcuttur.

Şekil 2.3' de görülen heterohalkalı bileşiklerin bir çoğu, aromatik kurallara uyduklarından, aromatiklerdir. En önemli heterohalkalı yapılar şunlardır; tiyazol, pirol, pirolidin, indol, benzimidiazol, pirimidin, piridin, kuinolin.

Polimetin boyalar, azo ve kuinolin gibi renklendiricilerle kıyaslandığında, ışığa karşı zayıf dirence sahiptirler ancak, ışık hızı ve direnci, bir çok yapı değişikliğiyle güçlendirmek mümkündür.

Polimetin boyalar floresanslıdır ve ışığı optik spektrumdaki görünür bölge içinde, soğururlar ya da yayarlar. Polimetin zincirinin uzatılması floresans verimini artırır, fakat zincirin belli bir uzunluktan fazla büyütülmesi verimde önemli düşüşlere neden olmaktadır.



Şekil 2.3. Heterohalkalı yapılar

Polimetin boyaların sahip oldukları önemli avantajları; heterohalkalı yapının içerdği elektron kabul edici ve verici özelliğe sahip gruplar ve polimetin zincirinin uzunluğudur [2].

2.2. Polimetin Boya Sınıflandırılması

Polimetin boyalar içerdikleri elektron alıcı ve verici gruplara göre farklılık göstermektedir.

Genel olarak polimetin boyalar katyonik ve anyonik olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

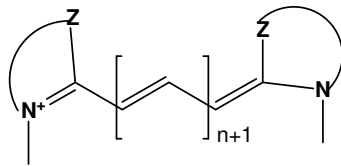
Katyonik polimetin boyalarda en önemli grup 1^+ değerlikli olan azottur ve elektron alımı ve veriminde etkin olmaktadır.

Polimetin boyalar ayrıca içerdikleri heterohalka grupları sayısına göre de sınıflandırılabilirler;

Siyaninler

Şekil 2.4' de görülen, iki adet heterohalkalı grup içeren, geniş kullanım alanına sahip polimetin boyalardır.

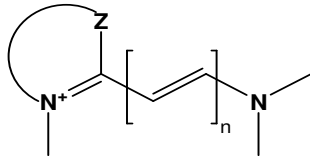
Önemli bir polimetin çeşidi olan siyanin boyalar; optik kayıt meteryallerinde, fotodinamik terapi uygulamalarında ve lazer teknolojilerinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. Siyanin boya yapısı

Hemisiyaninler

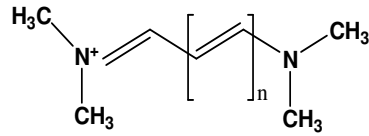
Şekil 2.5’ de görülen, bir adet heterohalkalı grup içeren boyalardır. Mono-, di- , ve tri- hemisiyaninler önemli katyonik polimetin boyalardır ve poliakrinitril fiber yapımında da kullanılırlar.



Şekil 2.5. Hemisiyanin boya yapısı

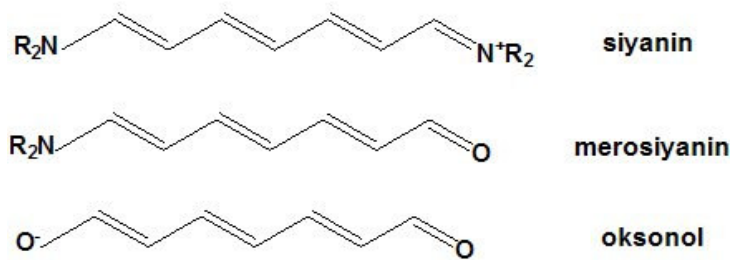
Streptosiyeninler

Şekil 2.6’ da görülen, heterohalkalı grup içermeyen polimetin boyalardır.



Şekil 2.6. Streptosiyenin boya yapısı

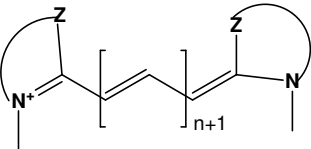
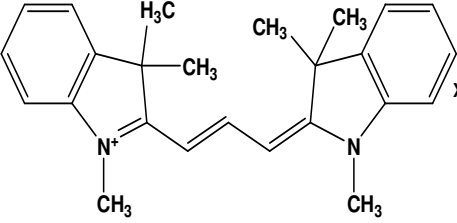
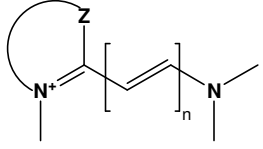
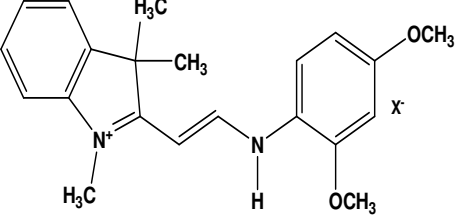
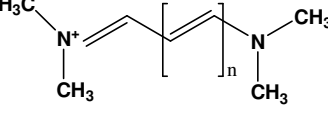
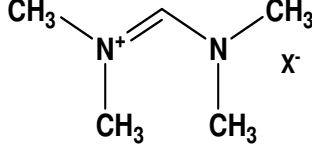
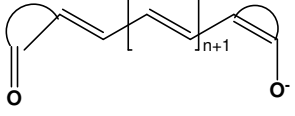
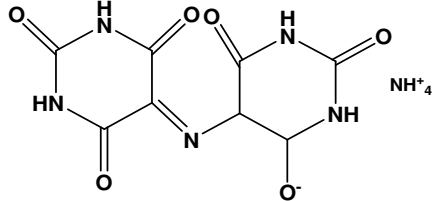
Halka yapısında azot grubu yerine, kükürt girmiş polimetin boyalar da mevcuttur. Bu tür boyalara tiyopirilyum örnek verilebilir. Şekil 2.7’ de görülen oksonollar 1⁻ değerlikli olan tek polimetin boya türüdür.



Şekil 2.7. Bazı polimetin boya yapıları

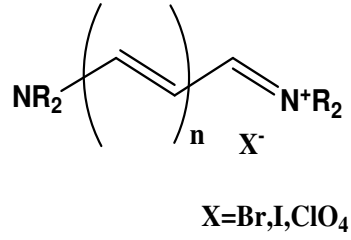
Çizelge 2.1' de polimetin boya örnekleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Polimetin boya örnekleri [1]

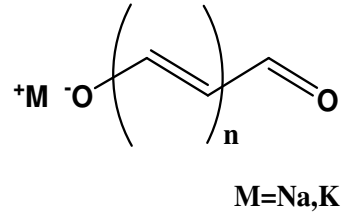
Boya Adı	Genel Formülü	Örnek
Siyanin		
Hemisiyanin		
Streptosiyanin		
Oksonol		

Siyanin boyalar sahip oldukları yük durumuna göre dört grupta incelenebilirler. Bunlar [3];

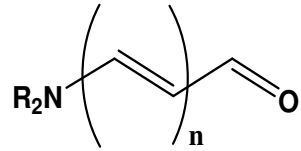
i. Katyonik Boyalar (Siyaninler, Hemisiyaninler)



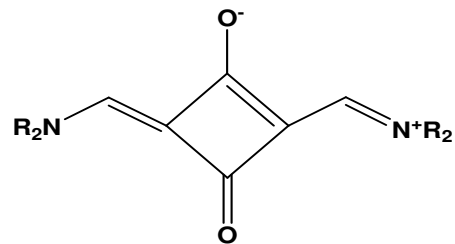
ii. Anyonik Boyalar (Oksonol)



iii. Yüksüz Boyalar (Merosiyanin)



iv. Zwitteriyonik Skuaraine Siyanin Boyalar



2.3. Polimetin Boyaların Kullanım Alanları

Ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde güçlü soğurma yapabilen kararlı yapıya sahip polimetin boyalar, kuantum elektronığı, organik boyaların renk teorisinin geliştirilmesi, güneş pilleri ve lazer eldesi gibi konularda sıklıkla kullanılmaktadır. Polimetin boyalar, fotodinamik terapi sırasında floresans belirlenmesinin yapıldığı teşhis bilimin de kullanılmaktadır.

İki adet heterohalkalı grup içeren ve bir polimetin boya çeşidi olan siyanin boyaları optik kayıt materyallerinde, fotodinamik terapi tedavilerinde ve lazer teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Uzun polimetin zincirli polimetin boyalar, temel olarak kızıl ve yakın kızılötesi bölgede ışığı soğurma yeteneğine sahiptirler. Yakın kızılötesin de soğurma işlevli olan bu boyalar, bir çok yıldır, lazer diyetlerinin geliştirilmesi ve büyütülmesinde kullanılmaktadır.

Son on yıl içerisinde siyanin boyaların, görünür ve yakın kızıl ötesi lazer boyalar, optik kayıt cihazları, optik kayıt meteryalleri, biyolojik boyamalar gibi alanlarda kullanımları önem kazanmıştır. Özellikle heptametinsiyanin boyaların, kızılötesi bölge soğurumlarında kullanımları oldukça genişlemiştir [4].

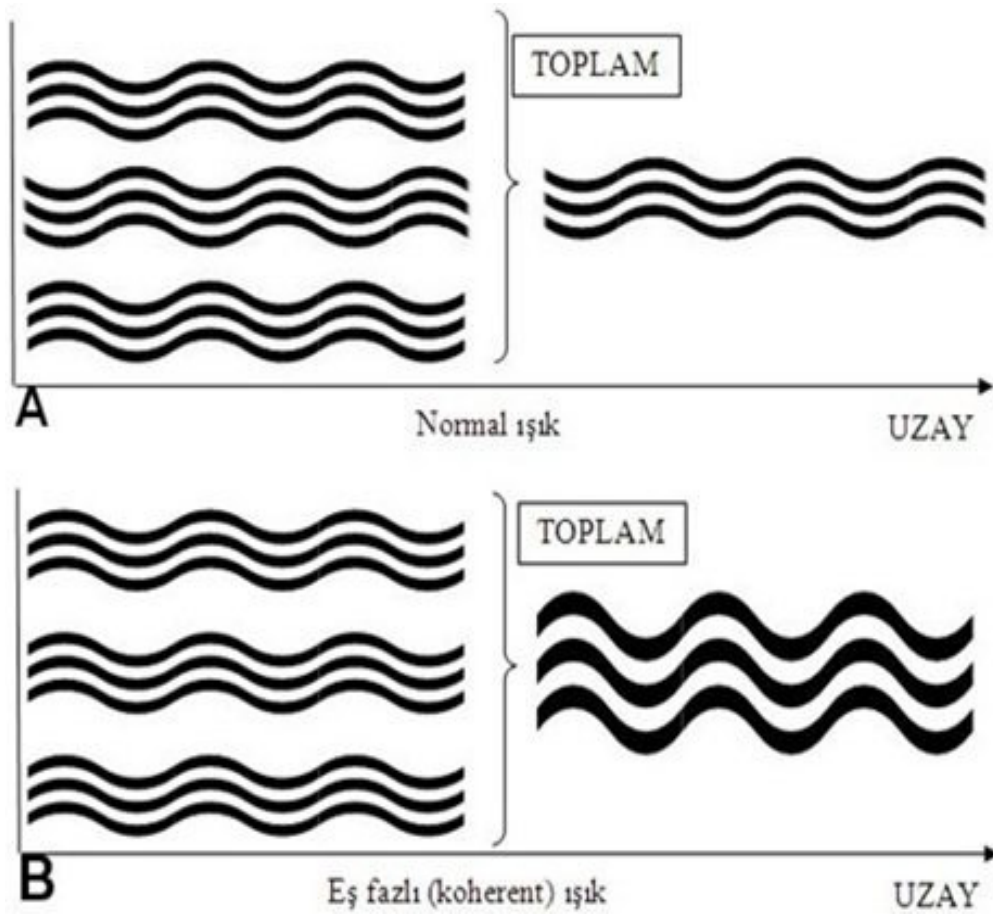
Boya lazerleri

Laser ingilizce; light amplification by stimulated emission of radiation (uyarılmış radyasyon salınımlarıyla ışığın kuvvetlendirilmesi) cümlesindeki kelimelerin baş harflerinin alınmasından türetilmiş bir kelimedir.

1960 senesinde ABD’ de Theodore H. Maiman tarafından keşfedilmiştir. Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi normal ışık, dalga boyları muhtelif, rengarenk, yani farklı faz ve frekansa sahip dalgalardan meydana gelir. Lazer ışığı ise yüksek genlikli, aynı fazda, birbirine paralel, tek renkli, hemen hemen aynı frekanslı dalgalardan ibarettir.

Optik frekans bölgesi yaklaşık olarak bir trilyon Hertz ile üç bin trilyon Hertz arasında yer alır. Bu bölge, kırmızı ötesi ışınları, görülebilen ışınları ve elektromanyetik spektrumun morötesi ışınlarını kapsar.

Buna karşılık mikrodalga frekans bölgesi yaklaşık olarak 300 milyon Hertzden 300 milyar Hertze kadar uzanır. Yani, lazer çok yüksek frekanslarda çalışır.



Şekil 2.8. Lazer ışığı özelliği

Lazer ışınının özellikleri

- i. En büyük özelliği dağılmaz olması ve yön verilebilmesidir. Bu özelliğinden faydalanılarak mesafe ölçme ve fiber optik teknolojisi geliştirilmiştir.
- ii. Lazer ışını, dalga boyu tek olduğundan monokromatik özellik taşır. Frekans dağılım aralığı, frekansının bir milyonda biri civarındadır. Bu sebepten istenilen frekansta çok sayıda dalgalar, lazer dalgası üzerine bindirilmek suretiyle haberleşmede iyi bir sinyal jeneratörü olarak iş görür. Aynı anda birçok bilgi bir yerden, başka yere gönderebilir.
- iii. Lazer ışını dağılmaz olduğundan kısa darbeler halinde yayılabilmesi mümkündür. Kayıpsız yüksek enerji nakli yapılması bu özelliği ile sağlanabilir. Lazer kendisinde bulunan yüksek enerji sayesinde kesme, kaynak ve delme endüstrisinde kullanılır. Ayrıca lazer darbesinin çok kısa olmasından yüksek hız fotoğrafçılığında faydalanılır. Yönlü bir hareket olmasından ise holografi ve ölçüm bilimine yararlanır. Bütün özellikleri ile uzak mesafe ölçümlerini mümkün kılar.
- iv. Lazer ışını tek dalga boyuna sahip olduğu için lazer cinsine göre çeşitli renkte ışınlar elde etmek mümkündür [5].

Genel olarak lazerin çalışma prensibi; optik bakımdan saydam, bir ucunda tam sırlı ve yansıtıcı, diğer ucunda yarı sırlı, kısmen yansıtıcı iki ayna bulunan bir tüp alınır. Buna gaz, sıvı ve katı bir madde doldurulur.

Dışarıdan ışık verme, elektrik akımı geçirmek suretiyle veya kimyasal bir yolla elde edilen enerji, ortamdaki atomlara ulaşır. Bunların bazıları bu enerjiyi emerler. Fazla enerji, atomları kararsız hale getirir. Kendisine bir foton çarpan, uyarılmış ve kararsız atom, fazla enerjiyi foton neşrederek verir. Fotonlar, benzer şekilde diğer fotonların yayınımini sağlar. Uçlara ulaşan fotonlar, aynalardan yansiyarak geri dönerler ve olay devam eder. Uyarma ve tahriklerle ortamdaki fotonlar artar. Atomların hemen hemen hepsi, foton yaymaya başlayınca kuvvetlenen ışık, yarı sırlı uçtan dışarı çıkar. Bu, lazer ışınıdır. Lazer dalgalarını, uygun adım giden aynı üniforma ve şekle sahip askerlere, normal ışığı ise düzensiz bir orduya benzetebiliriz.

Normal ışıktaki dalgalar, birbirini zayıflatıcı karakterde olmasına rağmen, lazerde birbirini kuvvetlendirirler. Lazer ışınları yüksek frekanslı olduklarından güneş ışını özelliklerine sahiptir. Ancak lazer ışınları tek frekanslı olduğu için kayıpları azdır. Ayrıca lazer ışınları aynı fazda yapılan ışık dalgaları olduğu için şiddeti büyük olur. Bu yüzden lazer ışınlarının şiddeti, güneş ışınlarının şiddetinin bir milyon katıdır.

Elektromanyetik dalga paketçisi de denen foton, güneş ışığı füzyon reaksiyonuyla meydana gelip, bu şekilde yayılan foton enerjisidir. Lazer ışınması, foton yayılmasından ibarettir. Lazerde foton üretimini anlayabilmek için atomların değişik enerji seviyelerinde ne gibi değişikliklerin olduğunu bilmek gerekir. Bir atomun uyarılmış durumda bulunduğu kısa zaman aralığında, üzerine belli bir dalga boyunda foton düşürülürse, atom aynı fazda foton yayar. Bu işlem peşpeşe tekrarlanırsa, tamamen aynı fazda bir ışın demeti elde edilir. Bir atomun iki farklı enerji düzeyi olarak E_2 ve E_3 incelenecek olursa ve $E_3 > E_2$ ise; minimum enerji ilkesine göre atom veya moleküller düşük enerji seviyesinde olmak istediklerinden E_3 seviyesindeki atom kendiliğinden E_2 seviyesine inecektir.

Ama bu sırada enerjisi $E_3 - E_2 = h\nu$ olan bir foton salacaktır. Burada ν fotonun frekansıdır. Eğer atom bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rasgeledir. Ancak eğer E_3 düzeyinde ki atom $E_3 - E_2$ enerjisindeki başka bir fotonla etkileşerek E_2 düzeyine inerse bu şekilde salınan atomun yönü ve fazı, geçişe etki eden fotonla aynı olacaktır. Bu ikinci geçiş biçimine uyarılmış salınım (stimulated emission) denir ve lazerin çalışmasının ana ilkesidir. Çok sayıda atomdan oluşan bir sistem ele alınacak olursa; başlangıçta atomlar en düşük enerji düzeyinde bulunduklarından bir şekilde atomların E_3 düzeyine çıkarılması gerekir. Bu pompalama (population inversion) olarak adlandırılır.

Ayrıca E_3 ve E_2 arasındaki geçişten lazer ışığı elde edebilmek için atomların E_3 düzeyinde kalma süreleri E_2 düzeyinde kalma sürelerinden uzun olmalıdır. Ancak bu şekilde E_3 düzeyinde bulunan atomların sayısı daima artacaktır.

Bu işlem iki paralel ayna arasında aynı fazda olan fotonların toplanması şeklinde devam eder. Lazer ışını dalgasının, dalga boyu aynalar arasındaki mesafe ile uyumludur. Aynı frekansta yani, aynı dalga boyunda yapılan foton üretimine uyarılmış yayılma işlemi denir. Milyonlarca atom için bu işlem yapılırsa aynı yöne doğru milyonlarca foton paralel ışınlar halinde bir noktadan yayılır. Bu ışınlar aynı fazda, aynı frekansta, aynı yönde olduklarından adeta birbirine yan yana yapışıktır. Paralel aynalar arasında şiddeti bu şekilde çığ gibi artan ışınlar, ışık frekansına eş bir frekansta, darbeler halinde oldukça parlak ışık huzmesi olarak yayılır. Lazer ışınındaki enerjisinin büyümesinin esası işte bu milyonlarca küçük enerji kaynaklarının çok dar bir huzme halinde aynı yönde hem yan yana, hem de art arda birleşmesi neticesidir [5].

Lazerin çalışması için enerji seviyesi düşen atomlardan, daha fazla sayıdaki atomların uyarılacak enerji seviyelerine yükseltilmesi gerekir. Bu durum ise normal olarak atomların enerji seviyesi dağılımının tersidir. Bu sebepten lazerin çalışması için gerekli durum, tersine çevrilmiş dağılım olarak adlandırılır. Tersine çevrilmiş dağılımı ortaya çıkarmak için pompalama işlemi kullanılır. Optik pompalama ise, yüksek frekanslı yoğun ışınların neşriyle yapılabilir. Yarı iletkenli lazerlerde pompalama elektrik akımı yardımıyla gerçekleştirilir ve işlem elektriksel pompalama olarak isimlendirilir. Gaz lazerlerinde ise pompalama işlemi elektron-atom veya atom-atom çarpıştırılmasıyla ortaya çıkarılır ve çarpışma pompalaması olarak bilinir. Kimyasal pompalama işleminin kullanıldığı kimyasal lazerlerde ise, kimyasal reaksiyonlarla atom ve moleküller uyarılır. Gaz-dinamik lazerlerde de pompalama ses hızı üstü gaz genişlemesi yoluyla gerçekleştirilir ve gaz genişleme pompalaması olarak isimlendirilir.

Bütün lazer türlerinde aktif madde adı verilen (katı-sıvı veya gaz) ve lazer ışını elde etmek için gerekli ters nüfus dağılımını sağlayan bir madde kullanılır. Bu madde geometrik olarak ışığın birçok defalarca ileri-geri yansiyarak bir titreşim hareketi yapabileceği rezonatörün içerisine yerleştirilir. Aktif madde olarak boya'nın kullanıldığı lazerler, boya lazerleri olarak adlandırılmaktadır [5].

Her elementin atom yapısında yalnız o elemente özgü olan elektron yerleşim düzeni vardır; yani o elementteki atomların elektronları kararlı yörüngeleri olan belli bir enerji düzeyinde bulunurlar. Yörüngelerinde kararlı olarak bulunan elektronların, dışarıdan gelen bir enerji ile uyarılıp bir üst yörüngeye çıkarak tekrar eski kararlı konumuna dönmesi sırasında aldığı enerjiyi dışarıya salma işlemi lazerin ana prensibini oluşturmaktadır.

Eğer atom dalga boyu (rengi) kendisine uygun düşmeyen bir ışık demeti (dalga boyu) ile uyarılmış ise enerjisini spontane ışını şeklinde yayar; eğer kendisine tam olarak uygun düşen bir ışık demeti ile uyarılmış ise çok kısa bir sürede yerleştirildiği ışık demeti ile aynı doğrultuda ve daha parlak bir ışık demeti şeklinde yayılır, bu bindirilmiş (yükseltilmiş) ışınım olayıdır.

Lazer kaynağı olarak kullanılan malzemenin (kristal, gaz, sıvı) yapısını oluşturan atomların en son yörüngelerindeki elektronları dışarıdan pompalanarak bir üst yörüngeye çıkması sağlanır. Verilen enerji kesildiği zaman elektron tekrar kararlı konumuna geçer (bir alt yörüngeye düşer). Bu sırada kazanmış olduğu enerjiyi foton şeklinde yayar. Yayılan bu enerji lazer kaynağının iki tarafında bulunan yansıtıcı aynalar vasıtası ile kendi ortamına döndürülür. Bu işlem elektronların tekrar tekrar uyarılması ile devam eder. Böylece eş fazda şiddeti çok artarak uyarılmış ve o atomun frekans (renk) karakteristiklerini taşıyan güçlü bir ışınım (foton demeti) elde edilir. Tek dalga boyunda yoğunlaştırılarak yönlendirilmiş lazer ışığı yaklaşık %25 geçirgen bir aynadan bir Q anahtarı yardımı ile açığa çıkar.

Katı hal ve gaz lazerlerinde tek bir atom veya iyonun enerji düzeyleri arasındaki geçişlerle lazer ışınımı elde edilir. Bundan farklı olarak boya lazerlerinde ise bir atom grubunun elektronik enerji düzeylerini içeren organik boya moleküllerinden lazer geçişleri elde edilir. Bu tip sistemlere “kromoforik sistemler” denir. Bu sistemler izinli enerji düzeyleri serisine sahiptir. Bu ise diğer lazer türlerine göre boya lazerlerine çok önemli kullanım avantajları sağlar. Kullanılacak olan boyanın geniş bir floresans spektrumuna sahip olması elde edilecek olan lazer ışınım dalga boyunun ayarlanabilmesine imkan vermektedir [5].

Boya lazerleri dar çizgi genişliğine sahip ve yakın morötesi bölgeden yakın kırmızıaltı bölgeye kadar geniş bir spektrumda kullanılabilen lazerlerdir.

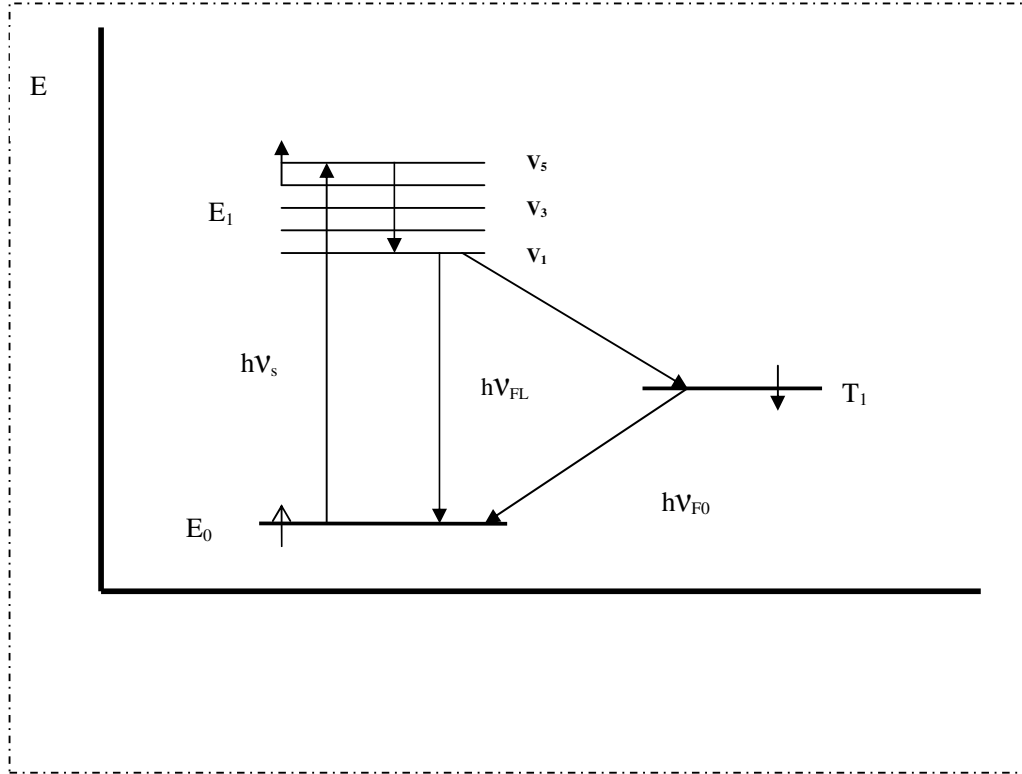
Bu lazerleri aktif bir sıvı (boya) ortam kullanılması nedeni ile gaz ve katı hal lazerleri gibi benzerlerinden ayrılırlar.

Boya lazerlerinde; su veya alkol gibi çözücü içerisinde çözülmüş büyük moleküllü boya maddeleri kullanılır. Kullanılan bu boya maddesinin molekülleri arasında gerçekleşen floresans geçişler boya lazerlerinin çalışma prensibi olarak belirtilebilir.

Boyaların optikçe uyarılması sonucu, Şekil 2.9' da görüldüğü gibi bir elektron $h\nu_s$ ışımasını soğurarak E_0 temel elektronik düzeyden E_1 uyarılmış düzeye, daha doğrusu bu düzeye karşılık gelen titreşme düzeyleri $V_1, V_2, V_3, \dots$ den birine çıkar. Fakat daha yüksek titreşme düzeylerinde ise ışıma yayımlamadan en düşük enerjili titreşme düzeyi V_1 'e döner. Elektronun tekrar E_0 'a dönmesi için $h\nu_{FL}$ ışımasını yayımlaması gerekir, bu geçişe karşılık floresans gözlenir ve $h\nu_{FL}$ enerjisi, $h\nu_s$ enerjisinden daha düşük olduğu için yayımlanan ışımının dalga boyu, uyaran ışımının dalga boyundan daha büyüktür.

Elektron enerjisini V_1 den T_1 ' e inerek de kaybedebilir. V_1 ve T_1 arasındaki fark, elektron spinindedir. E_0 da iki elektron farklı spinindedir, fakat bir elektron V_1 'e çıkıp tekrar E_0 'a dönerken spinini koruduğu halde V_1 'den T_1 'e geçerken spini değişir. Spinleri değişmemiş elektronların bulunduğu enerji düzeylerine singlet durum, spinleri farklılaşmış elektronların bulunduğu enerji düzeylerine triplet durum denir.

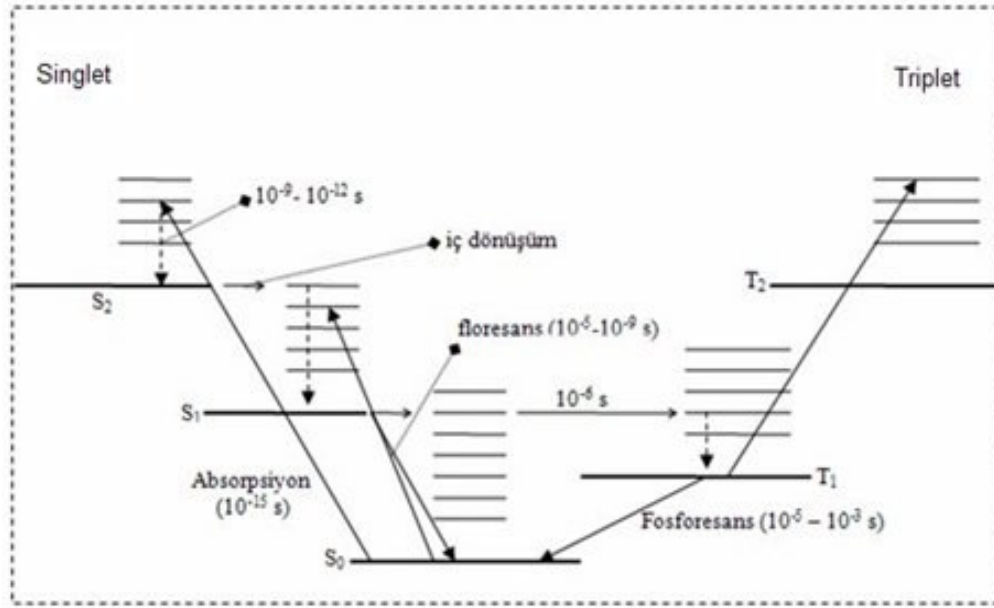
Triplet durumlar, singlet durumlardan daha kararlı ve daha uzun ömürlüdür; dolayısıyla ışıma soğurması kesildiği zaman da elektronun T_1 den $h\nu_{FO}$ ışıması yayımlayarak geçişi sürer ve bu geçişe karşılık fosforesans gözlenir [6].



Şekil 2.9. Lazer boya moleküllerinin enerji seviyesi geçişleri

Triplet durum, singlet durumdan daha düşük enerjilidir. Şekil 2.10' da Jablonski diyagramının da görüldüğü gibi uyarılmalarla S_0 temel seviyesinden, üst enerji seviyelerine geçişler mümkündür.

Bu geçişler uyarılmış halin üst enerji seviyelerine olur. Buradan da çarpışmalarla uyarılmış halin temel seviyesine ışımasız geçişler yapılır. Bu nokta da S_2' 'nin temel seviyesinden eş enerjili bir geçiş yapılarak S_1' 'in üst enerjili seviyesine veya seviyelerine geçiş olur. S_1' 'in üst enerji seviyesinden tekrar çarpışmalarla S_1' 'in temel titreşim seviyelerine ışımasız geçiş olur. S_2' 'in temel seviyesinde bir süre kalan elektron, buradan da ışıma yaparak floresansla S_0 'ın alt enerji seviyesine geçiş olur. Bu geçişin süresi $10^{-5} - 10^{-9}$ saniyedir.



Şekil 2.10. Jablonski diyagramı

Ayrıca Şekil 2.10' de görüldüğü gibi S₁' in temel seviyesinden bir eş enerjili geçiş de T₁' in üst enerjili seviyelerine olabilir. Bu sistemler arası geçiş olarak adlandırılır. Ve süresi 10⁻⁶ saniyedir. Bu seviyeden de çarpışmalarla T₁'in alt enerji seviyesine, buradan da yine S₀ seviyesine geçiş olur. Bu geçiş fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Süresi 10⁻⁵ – 10⁻³ saniye mertebesinde ki, bu bir yasak geçiştir. T₁' in temel seviyesinden triplet-triplet soğurması olarak T₂' nin üst enerji seviyelerine de geçiş söz konusudur.

Soğurulmuş dalga boyu, yayınlanandan daha kısadır. Buna stoks denir. Bazen termik uyarılmalar olur ve uyarılmış durumdaki molekül tekrar enerji alarak daha üst enerji seviyelerine çıkar. Bu durumda yaydığı ışığın enerjisi soğurulmasından daha büyük olur; buna da anti-stoks davranışı denir.

Boya lazerlerinin avantajı, kullanıcılara istedikleri dalga boyuna sahip ışını ayarlayarak elde etme imkanı sağlamalarıdır. Boya lazerlerinden elde edilen geniş spektrumlu lazer ışını bir filtre işlemi ve kullanılan ayar mekanizmaları ile istenilen dalga boyuna sahip ve dar çizgi genişlikli lazer ışını elde edilebilir.

Geniş frekans veya dalgaboylarında kolaylıkla ayarlama yapılabilir lazerler elde edebilmek için sıklıkla kullanılan lazer boyalar, lazerin keşfedildiği günden itibaren bilimadamlarının araştırma konusu olmaya devam etmektedir.

Boya lazerlerinin en çok kullanıldığı diğer alanlar mikroelektronikten, malzeme işlemeye kadar geniş bir yelpazededir. Kuru kimyasal aşındırma diye adlandırılan bir aşındırma yöntemi ile krom ile kaplanmış bir bakır tabaka herhangi bir asit ve benzeri aşındırıcı sıvı kullanılmaksızın hazırlanabilmektedir. IBM patentine sahip olan bu yöntemde; kuru kimyasal aşındırma için bir Excimer lazer kullanılır. Krom ile kaplanmış olan bakır tabaka tamamıyla klor gazı ile dolu bir ortamda bulunmaktadır. Kromun aşınması ile bakıra yaklaşılmaktadır. Bakır açığa çıkar çıkmaz aşındırma işlemi durur. Bu işlemde bakır açığa çıktığında ortamdaki klor gazı ile CuCl ' yi oluşturur. Bir boya lazeride ortaya çıkan CuCl 'nin soğurma çizgisine ayarlanarak yüzey üzeri aydınlatılır. CuCl oluşur oluşmaz boya lazeri ile pompalanan CuCl , floresans meydana getirir ve işlem hemen durdurulur [5].

Diğer bir IBM grubu ise MOS diye adlandırılan metal-oksit-yarıiletken tabakadaki iki iletken levha arasındaki bağlantı için bir düzenek oluşturmuşlardır. Puls enerjisi ve puls genişliği bu uygulamada kritiktir. Ve boya lazerlerinin ayarlanabilir puls genişliği özelliğinden dolayı bu durum için kullanışlıdır. Puls genişliği boyanın güce karşı frekans grafiğine göre spektral olarak ayarlanılır. Bu işlemde boya hücresi içerisine UV ışın odaklanarak gerçekleştirilir. Bu işlem entegre devrelerin üretilmesi ve onarılması gereken durumlarda kullanılmaktadır. Fotografik kimyasallar için uygun dalga boyuna ayarlanılan boya lazeri ile fotografik kaplama ile hata veya kusurların onarılması yöntemi kullanılmaktadır.

Boya lazeri kimyasal maddelerin üretilmesi alanında da kullanılan bir lazer türüdür, boya lazerlerinin fotokimyasal alanda kullanımı pek çok defa incelenmiştir. Fakat boya lazerlerinin yeteneği iki sebepten dolayı tipik bir endüstriyel reaksiyonda çok fazla kullanışlı değildir. Endüstriyel reaksiyonlar genellikle yüksek basınç ya da sıvı fazında olur. Ve reaksiyon oluşmadan önce uyarma hızlıca ısıtılarak yapılır. Eğer bir lazer fotonu her moleküler bağ için gerekirse, bu işlem ekonomik değildir.

Böylece boya lazerlerinin endüstride kullanılması için tipik olmayan bir reaksiyonun bulunması gerekir ve bu reaksiyonun yüksek kuantum verimine sahip olması gerekmektedir.

Boya lazeri türü olan ve LEF diye adlandırılan, floresansa neden olan lazerler kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Uranyum madenciliği ve işleme endüstrisinde ve benzeri alanlarda da boya lazerleri kullanılmaktadır.

Boya lazeri uygulamalarının daha da genişlemesi beklenmektedir. Özellikle uygulamanın genişliği, ışınların frekansların hassas bir şekilde kontrolünden, yayılan ışının yayılma düzeninden veya ışınların olağanüstü yoğunluğundan kaynaklanmaktadır [6].

Opto elektronik uygulamalar

Sıvı çözeltiler içindeki polimetin boya ları, opto elektronik uygulamalarda umut verici materyaller olarak kapsamlıca çalışılmaktadır.

Günümüzde optik sensörler yüksek performansları ve gittikçe küçülen tasarımları ile önem kazanmaktadır. İndüktif ve kapasitif sensörlerle çözülemeyen uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Büyük indüktif ve kapasitif sensörlerde, sensörle hedef cisim arasındaki en uzun mesafe 60 - 100 mm dolaylarındadır. Fakat optik sensörlerle küçük boyutlarda bile, birkaç metrelik alan kontrol edebilmektedir [7].

Son yıllarda, plastikleştirici PVC (Polivinilklorür) bazlı iyon-seçici özelliğe sahip malzemeler optik sensörlerde kullanılmaktadır.

Bu ince zarlı sistemlerde renkli iyonlar, optik iletimi hücre içerisinde meydana gelen kimyasal etkileşimler ile oluşturmaktadır. Klasik, görünür bölgede soğurma yapabilen asit-baz indikatörleri renkli iyonlar olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Fakat PVC zar sistemlerinde belli seviyelerde çözünebilir olmaları bu maddelerin kullanılmalarını sınırlamaktadır. Gelişen telekomünikasyon sektöründe, ucuz ve kullanışlı optikimyasal sensörlere olan ihtiyaç her sene hızlı bir biçimde artış göstermektedir.

Kullanılacak olan sistemlerin düşük fiyatlı LED (Light Emitting Diode) lazerleri gibi ışık kaynaklarından, soğurma yapabilmeleri en çok aranan özellik halini almıştır. Bu ihtiyacı karşılamak için yakın kızıl ötesi bölgesinde soğurma yapabilen ve PVC zarlar içinde çözünmeyen boyalar son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Klasik LED lazerleri 720 nm civarında çalışmakta bu da bu bölgede soğurma yapabilen heptametin siyanin boyaların kullanımına imkan tanımaktadır.

Polimetin boyalar ile optikimyasal mikro sensörler hazırlanabilmektedir. Diğer tip geniş kullanımlı sensörlerde, referans maddelere işlem sırasında gerek duyulmasına rağmen, optikimyasal sensörlerde bu ihtiyaç söz konusu değildir. Ve yine bu tip sensörlerin kalibrasyonlarında çok kolay ve ucuz bir biçimde sağlanabilmektedir. Optikimyasal sensörler son yıllarda heptametinsiyenin boyaların kullanılması ile büyük gelişme sağlamıştır [8].

Optik depolama sistemleri

Siyanin boyalar optik kayıt cihazları ve depolama birimlerinde CD-R (Compact Disc Recordable), DVD-R (Digital Video Disc Recordable), MO (Magnetic Optic), sıklıkla kullanılmaktadır. Son 30 yıl içerisinde bu tip boyalara olan ihtiyaç hızlı bir artış göstermiştir. Siyanin boyaların içerdikleri uzun zincirli polimetin grupları, onlara yakın-kızılötesi bölgesinde ışık soğurması yapabilme imkanı tanımaktadır. Son yıllarda gelişmekte olan lazer-diyotları ile doğru orantılı olarak yakın-kızılötesinde ışık soğurması yapabilen fonksiyonel boyalara olan talep artmıştır.

Karbosiyaninler mükemmel yansıtma özellikleri gösterirler (% 40'ın üzerinde, 800 nm'de) ve bu metilen gurubu yüksek sinyal kontrastı ile orantılı olarak iyi kararlılıklı materyalleri sağlamaktadır (S/N oranı).

Pentametin siyaninleri, heptametin siyaninlerinkin' den daha iyi kararlılık gösterirler; absorpsiyon maksimumları 700 nm'nin altındadır, böylece optik kayıtlama için gerekli olan yüksek yoğunluk potansiyeline sahip olmaktadır.

700 nm civarında, osilasyon dalga boyuna sahip ticari lazerler geliştirmek teknolojik ve ekonomik açıdan oldukça zordur. 30 mw ve 680 nm kırmızı lazer diyotları bilgi depolanması ve yüksek çözünürlükteki resim ve görüntülerin tekrar yazılabilir magne-optik (MO) disklerde saklanmasına imkan tanımaktadır. Magne-optik disklerde bilgiler kartuş denen ve 5.25" veya 3.5" olan birimlere yazılabilmektedir. Günümüzde kullanılmakta olan CD-R ve DVD-R kayıt teknolojilerine göre daha hızlı ve sayıda yazma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Siyanin boyaların gelişimi bu teknolojilerin gelişimini olumlu yönde etkilemektedir [9].

Malzeme teşhisi

Polimetin boyalardan, malzeme teşhisinde kullanılan, boya lazerlerinin geliştirilmesinde yararlanılmaktadır. Boya lazerleri malzeme teşhisinde ve önemli oranda mikroelettronik alanında kullanılır. 1986 yılında bir güneş pilli insansız uzay taşıyıcısında, uzun ömürlü olması için yakın IR' de etkin boya lazerinden faydalanılmıştır. IBM araştırmacıları mikroelettronik devrelerin içinde kullanılmak üzere fotoiletken anahtarlar üretmişlerdir. Bu anahtarlar da devreyi uyarmak için bir mode-locked boya lazerinin sağladığı kısa pulslardan yararlanılmıştır. Elektrik sinyallerinin dalga formları fotoelektron ışımasının enerji karakteristiğinin analizi ile görülebilir.

Malzemelerin ölçülen özellikleri için iki tekniğin temeli soğurma ve ısıtmadır ki bu durumda malzemenin spektral özelliğini kullanan, boya lazerleri tercih edilmektedir. Kimyasal reaksiyonların teşhisi iki bölümde incelenebilir. Birincisi, kimyasal madde işleme sırasında yapılacak teşhis, ikincisi ise analitik olarak kimyasal maddelerin kendilerinin teşhisidir. Boya lazerleri kimyasal maddelerin teşhisinde de kullanılmaktadır.

Biyolojik incelemeler

Polimetin boyalar biyolojik incelemelerde önemli oranda kullanılmaktadır. Bunlar arasında enzim incelemeleri, hidrofobiklik tespiti, metal iyonlar ve pH çalışmaları, immünolojik incelemeler, ilaç incelemeleri ve DNA (Deoksiribo Nükleik Asit) sıralama uygulamaları sayılabilir.

Hücre birleşmesi ile genetik mühendisliği için, hücrelerin genetik transformasyonu ve kromozomların mikron mertebesinde kesilme işlemleri için mikroskoba monte edilmiş boya lazerleri kullanılmaktadır.

Siyanin boyalar, iki temel avantajları nedeniyle bu alanda kullanım alanı bulmuşlardır. Bunların ilki, kapsadıkları ışıma bölgesinde (600-1100 nm), çok az sayıda biyolojik maddenin intrinsek¹ floresans özelliği göstermesidir. Diğerisi ise bu boyaların farklı sulu çözeltilerde, farklı agregasyon² özellikleri göstermesinden kaynaklanmaktadır [10].

Tıbbi uygulamalar

FDT (Foto Dinamik Terapi), yerel ya da sistemik fotosensitizan ajanlarla ışığa duyarlı hale getirilen kanser öncesi bozukluklara (lezyon), uygun dalga boyundaki ışık kaynakları ile ışınlanarak tahrip edilmesine dayanan bir fotokemoterapi yöntemidir. FDT konusundaki ilk deneysel gözlem 1900 yılında “Oscar Raab” isimli bir tıp öğrencisi tarafından yapılmıştır. FDT cilt tümörleri, lezyonlar, kanser (malign) olmayan hastalıkların tedavisinde kullanılır. Bu tedavide kanser hücreleri yok etmek için lazer ışını ve ışığa duyarlı bir kimyasal kullanılır.

Fotodinamik tedavi yüzeysel kanserlerin tedavisinde bir yöntem olarak gelişimini sürdürmektedir.

¹ agregasyon: toplama, bir araya getirme

² intrinsek: içsel, kendi kendine

Temel prensip ışık duyarlı maddenin tümör tarafından seçici olarak hücre içine alınmasını sağladıktan sonra dokuya, bu maddenin duyarlı olduğu dalga boyunda ışık uygulayarak singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) molekülleri oluşumu sağlamak ve kanser hücrelerinin tahrip etmektir.

Fotodinamik terapide etki oksidatif hasar vasıtası ile meydana gelir ve mikroorganizmaların bu yaklaşıma direnç geliştirme olasılığı oldukça düşüktür. Bu yöntemde kullanılan ışık kaynağı 600-1100 nm dalga boyu aralığını kapsamaktadır. Dolayısıyla bu dalga boyunda etkinlik gösterebilen polimetin boyalar fotodinamik tedavi yönteminde sıklıkla kullanılmaktadır [10].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Polimetin boyalar, geçmiş yüzyılın sonlarından günümüze kadar oldukça kapsamlı olarak araştırılmış ve çalışılmıştır. Özellikle en önemli kullanım alanları olan foto hassaslaştırıcılar, fotoğrafçılıkta ve lazer boyalarında olan etkileri incelenmiştir.

Genel olarak siyanin boyalar iki adet azot merkezi içermektedirler. Azot'un bir tanesi pozitif yüklü ve konjuge olarak tek olan ve diğer azot atomuna bağlı karbon atomuna bağlıdır. Bu belirgin özellik 'it-çek' alkenleri olarak adlandırılmakta ve polimetin boyaların temel yapılarını oluşturmaktadır [1].

80'li yılların sonlarından itibaren, katyonik polimetin boyalar; fotodinamik terapi için, parfirik ve parfirik tabanlı foto hassaslaştırıcılar'a alternatif olarak araştırılmıştır [2]. Bu bağlamda siyanin boyalar içerdikleri fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı, oldukça umut verici maddeler olarak incelenmişlerdir.

Kloro ve kloro tabanlı siyanin boyalar ticari olarak büyük öneme sahiptirler. Yakın kızılötesi lazer boyalarda, gümüş halojenür emüsyonunda, optik kayıt cihazlarında, protein yapılarındaki su sever yapıların tespitinde, DNA zincir yapılarının araştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Sahip oldukları düşük ısı ve ışık özellikleri ise sentezlerinin yapılmasında bir dezavantaj olarak rapor edilmektedir.

Kloro heptametin siyanin boyaların kararlılığının büyük oranda, yapı içerisinde yer alan metin gruplarına bağlı olduğu ve içerdikleri klor atomunun soğurmasını maksimuma çıkardığı rapor edilmiştir.

Yapılan araştırmalarda bu etkenler göz önünde bulundurularak yüksek oranda emilim yapabilen boyalar elde edilmiştir. Yine bu çalışmada yapı içerisindeki 2 metin grubu yerine 3 metin grubu içeren sentezlenmiş örnek boyanın daha kararlı bir halde bulunduğu tespit edilmiştir [2].

Siyanin boyların bütün trans geometrik hallerinin oldukça kararlı olduğu rapor edilmiştir [3]. Bazen bu tür boyalar fotoizomeri'ye uğramaktadırlar. Fotoizomeriye uğramış boya yapılarının karakterizasyonları çeşitli teknikler kullanılarak saptanabilmektedir. Bu yöntemlerden bir kaç; flash fotoliz, geçici soğurma ve pikosaniye zamanlı spektroskopidir.

Siyanin boyaların N-alkil bağ uzunlukları, özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu boyaların yağ sever özelliklerinin N-alkil yapısındaki karbon sayısı arttıkça yavaş, yavaş arttığı rapor edilmiştir.

Uzun zincirli boyaların karanlıkta sitotoksiste¹ (cytotoxic), daha uzun zincirli siyanin boyaların ise ışığa maruz bırakıldığında antineoplastik² aktivite gösterdiği ispatlanmıştır [3].

Siyanin boyaların, en ilgi çekici önemli özellikleri; gümüş halojenürün normalde duyarlı olmadığı spektrum bölgesinde duyarlılık göstermesidir.

Polimetin siyanin boyalar 1856' yılından beri özellikle fotoğrafçılık alanında kullanılmaktadır. Siyanin boyaların daha fazla metin grubu içermeleri onların daha kararlı olarak, daha fazla emilim yapacaklarını göstermektedir.

Siyanin boya türünden olan, mero siyanin ve squaraine boyalar renk bakımından çeşitlilik gösterirler fakat geniş olarak boyama işlemlerinde kullanılmazlar. Çünkü ışık, ısı ve asit etkisi ile verdikleri rengi kolayca kaybedebilirler [3,4].

Geniş frekans veya dalgaboylarında kolaylıkla ayarlama yapılabilir lazerler elde edebilmek için sıklıkla kullanılan lazer boyalar, lazerin keşfedildiği günden beri bilim adamlarının araştırma konusu olmaya devam etmektedir.

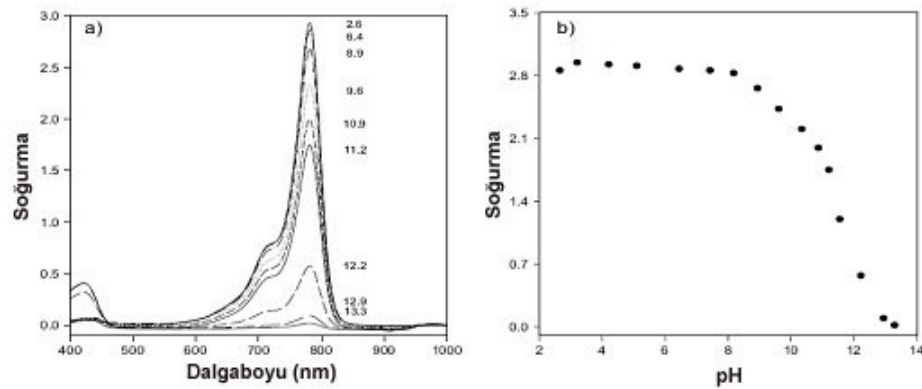
¹ sitotoksiste : hücre içerisinde toksik etki göstermek.

² antineoplastik: kanser tedavisinde kullanılan, kanserli hücreleri tahrip eden veya çoğalmasını önleyen etken madde

Uzun yıllar boyunca kimyacılar, spektrumun yakın kızıl ötesi bölgesinde, diğer boyalara göre daha fazla elektronik emilim gösterebilecek boyaları araştırmışlardır. Siyanin boyaların bu ihtiyacı karşılayabileceği kanıtlanmıştır. Heptametinsiyanin boyaların, yakın kızılötesi bölge soğurumlarında kullanımları oldukça genişlemiştir. Optik kayıt cihazları, optik kayıt metaryalleri, biyolojik boyamalar sıklıkla kullanıldıkları alanlardır [4].

Neredeyse tüm polimetin boyaların UV’ de buna ilaveten absorpsiyon bandları vardır. Bu absorpsiyonlar yüksek seviyelere hal değişimine olanak sağlar ki, bu seviyelerde hızlı içsel dönüşümler (uyarılma sonrası bulunduğu seviyeye geri dönüş) daha yüksek lazer seviyesi S_1 ’ in yüksek kuantum yeterliliğinde işletilmesine öncülük eder. Polimetin boyalar basit UV lazeriyle pompalanmaktadır. Yine de, bu etkileyici uyarım şekline rağmen, bazı problemleri yanlarında taşımaktadırlar. UV bölgesindeki etkinlikleri onlara, değişik ışık kaynağı içeren cihazlarda kullanım imkanı vermektedir [5-6].

Sentezlenmiş bir kaç çeşit heptametinsiyanin boyanın etanol içerisindeki çözeltisinin yaptığı soğurmanın pH ile olan değişimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi, pH değerinin 7 üzerine çıkması ile soğurma da belirgin bir azalma saptanmıştır. Diğer bir çok benzer boyada da bu sonucu destekleyen kanıtlara ulaşılmıştır [7].



Şekil 3.1. Soğurma pH arası ilişki [7]

Uzun zincirli heptametinsiyan' in boyalarda etil grubu yerine siklik konjuge köprüsü değişiminin boyanın kararlılığını arttırdığı rapor edilmiştir. Merkez karbon atomuna bağlı substitüentlerin, örneğin alkil gruplarının hidrasyon miktarını azalttığı belirlenmiştir [8].

Siyanin boyaların molekül yapısı ve spektral davranışları arası ilişkinin, değişik çözücüler içerisinde farklılık gösterdiği doğrulanmıştır. Yine bu çalışmalarda boya ve çözücü arasında yük-transfer dengesinin bulunduğu tespit edilmiştir [9].

Nükleik asitlerin etiketlenmesinde, boyayıcı olarak işlev gören monometin siyanin boyalar floresans uyarımı göstermektedirler. Ayrıca görünür bölgenin mavi' den yakın kızılötesi bölgesine kadar ve UV bölgesinde de ek soğurum pikleri vermektedirler [10].

Siyanin boyalarda yapıya bağlı substitüentlerin, emilim üzerine etkisi incelenmiştir. Bir çok araştırılmış pentametn siyanin boyada özellikle merkez karbona bağlı substitüentlerin, özellikler üzerinde daha çok etkili olduğu tespit edilmiştir.

Emilimdeki değişimlerin, grup sonunda yer alan çift veya tek bağlarla olan ilişkisi de tespit edilmiştir. Özellikle elektron çekici bir sübstitüentin merkezdeki karbon atomuna bağlanması uzun dalga boylarında, emilimde önemli değişikliklere yol açmaktadır.

Merkez karbon atomuna bağlı hidrojen içeren boyaların daha fazla elektronegatiflik gösterdiği rapor edilmiştir. Boya yapısındaki substitüentlerin bu gibi etkilerinden dolayı sentezde kullanılacak maddelerin seçimine dikkat edilmesi önem kazanmaktadır [11-12].

Siyanin boya grubunda yer alan indol-trikarbosiyanin boyalar sahip oldukları sürekli karalılık, yüksek molar sönüm katsayısı ve şiddetli ışık yayım özellikleri ile geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yakın kızılötesi lazer boyalarda, DNA zincirinin tanımlanması ve optik kayıt cihazlarında sıklıkla kullanılmaktadır [13].

Siyanin boyların en zayıf yönü kararlılıklarının dış etkenler karşısında düşük olmasıdır. Özellikle ışık altında kolay bozunabilmektedirler. Geçiş elementlerinin yapıya eklenmesi ile ışık direncinin artış gösterdiği bilinmektedir. Kararlı yapıda bulunan siyanin boylar daha iyi ışık, ısı ve nem dayanımına sahiptirler [14].

Uzun polimetin zincirli di- ve tri-karbonsiyanin renklendiricileri, temel olarak kızıl ve yakın kızılötesi bölgede ışığı soğurma yeteneğine sahiptirler. Yakın kızıl ötesi bölgesinde soğurma işlevli olan renklendiriciler, bir çok yıldır lazer diyotların büyütülmesinde kullanılmak üzere araştırılmaktadır [14,15].

Yine yapılan bir çok çalışma da, elektron çekici grupların küçük dalga boylarında büyük değişimlere yol açtığı görülmüştür [15].

Siyanin boylar yüksek sinyal oranı sağlayabilen nadir boylardır (S/N). 800 nm' de yüksek yansıma özellikleri göstermektedirler (800 nm'de %40'dan fazla). Boya yapısındaki vinil grubunun artması ile kararlılığın düşüş gösterdiği bilinmektedir [16].

Sentezlenmiş yeni meso heptametin siyanin-, oxa-, seleno boyların 800 nm yakınında soğurma yaptığı rapor edilmiştir [16]. Bu özelliğin ise içerdiği doğal heteroaromatik zincir ve N,N-dialkil grup uzunluğu ile olan bağlantısı tespit edilmiştir.

Pentametın siyaninleri, heptametın siyaninlerinkinden daha iyi kararlılık gösterirler; absorpsiyon maksimumları 700 nm'nin altındadır, böylece optik kayıtlama için gerekli olan yüksek yoğunluk potansiyeline sahip olmaktadırlar. Kararlılıktaki artış, mezo karbonlarının üzerindeki elektron çekici substitüenlerinin (bileşikteki asıl atomun yerine alan atom) tanımlanmasıyla başarılabilmektedir [17].

Bir çok farklı anyonik ve katyonik polimetin boyanın farklı çözücüler içerisinde gösterdiği soğurma ve floresans özellikleri çalışılmıştır. Özellikle zayıf polar, polar olmayan ve ikili karışımlardan oluşmuş farklı polaritedeki çözücülerin, polimetin boyların soğurma ve floresans özelliklerine olan etkileri kapsamlıca araştırılmıştır.

Bu çalışmalarda toluen veya az miktarda toluen içeren asetonitril-toluen karışımı içerisindeki polimetin boyaların yeni soğurma hatları verdiği rapor edilmiştir. Yine az miktarda butilnitril içeren butilnitril-hekzan karışımının boyanın yüksek oranda uyarılması, üzerine olan etkileri rapor edilmiştir. Katyonik siyanin boyaların, nörur hale dönüşmesinin bağ uzunluğu olan ilişkisi bilinmektedir [18].

Çalışılmış olan katyonik-anyonik boyalardan 3-3-dietiltiamonyummetinsiyenin ve trimetinbenzoksanın'ın uzun dalga boyu bölgesinde floresans hattı verdiği tespit edilmiştir.

Dört simetrik heptametin boyanın IR floresansı kuantum verimi doğrudan yapılan deneyler ile rapor edilmiştir (iki siyanin ve iki tiyopirilyum boyası). Değişik polaritelere sahip olan üç çözücü içerisindeki IR boyalarının davranışları incelenmiştir. Optik uyarılma, temel absorpsiyon bandı içinde rol oynamaktadır. Kuantum etkisi verisi, standart emitör tarafından sağlananla ilişkili olarak, boyanın emisyon şiddetinin doğrudan ölçülmesiyle açıklanmıştır ve sonuçlar kısa süreli floresans ölçümleriyle karşılıklı ilişkilendirilmiştir [19].

Polimetin boyalar son yıllarda, sahip oldukları dikkat çekici özelliklerden dolayı çokça araştırılmaktadır. Bu boyalar, sahip oldukları yüksek fotokimyasal özellikler sayesinde, diğer benzer boyalara göre daha iyi fotoiletkenlik ve keskinlik sağlayabilmektedirler. Yine görünür ve yakın kızılötesi bölgelerinde şiddetli soğurma yapabilmektedirler. Bu özellikleri ile optik kayıt cihazlarında, foto hasaslaştırmıcılarda ve organik güneş pillerinde olan kullanımları rapor edilmiştir [20].

Spektrumun farklı görünür bölgelerinde soğurum yapabilen ve nükleik asitlerin etiketlenmesinde uygun olan monometin siyaninin boyalara olan ilgi son yıllarda hissedilir derecede artış göstermiştir. Patent ve bilimsel yayın sayıları bu tür boyaların ticari, bilimsel ve pratik kullanımlarının artışı ile paralellik göstermektedir [21].

700 nm'nin aşığısındaki dalga boylarında salınımlı ticari olanaklı lazer diyotlarının geliştirilmesi teknolojik olarak çok zordur, ama lazer diyotlarının dalga boylarını azaltma ile ilgili buluş yakın zamanda rapor edilmiştir.

Genel olarak hemisiyanin boyaların sentezi; 2/4-metil kuaterner tuzunun yoğunlaştırılmış olarak, bir baz içerisinde aldahit ile tepkimesi sonucu elde edilmektedir [22].

Değişik indoltrikarbonsiyanin boyaların, içerdikleri metin grubu sayıları ve değişik bağ köprü yapılarının fizokokimyasal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. İndolsiyanin boyaların ışık ve ısı karşısında gösterdikleri kararlılığın diğer kromofor içeren siyanin boyalara göre yüksek olması onların kullanım alanları daha da genişletmektedir. Siyanin boyalarda zincire eklenen ek metin gruplarının boyanın kararlılığını arttırdığı bilinmektedir [23].

Genellikle polimetin boyaların sentezi temel bir kaç basamak ile gerçekleşmektedir;

- Nukleofilik ve elektrofilik ayıraçların katılması,
- İşlemin deprotonation (bir protonun atomdan uzaklaştırılması) ile devam etmesi,
- Son olarak ise nukleofilik grupların uzaklaştırılması.

Son yıllarda ise katalizör kullanılmadan yapılan sentezler rapor edilmiştir [1].

1856 yılında Williams ‘mısır unu’ mavi siyanin diye adlandırdığı boyayı; kinolin ve amiliodürü mauamele ederek ve son aşamada ise karışımı amonyum ile reaksiyona sokarak elde etmiştir [3].

Siklosiyanin boyalar geleneksel olarak, 2- veya 4- pozisyonunda metil içeren N-alkil heterohalkalı bazın, kuaterner amonyum tuzu ve çözünmez bisaldehit ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Reaksiyonda, sodyum asetat veya trietilamin katalizör olarak, asetik asit ve asetik anhidrid veya etanol ise çözücü olarak kullanılır [4].

4. MATERYAL VE METOD

Bir polimetin boya çeşidi olan kloro heptametin siyanin ilk aşamada laboratuvarda elde edilmiştir. İkinci aşamada üretilen boyanın özellikleri belirlenmiştir.

Son aşamada ise elde edilen boyanın kullanım alanlarından biri olan, boya lazerlerinde gösterdiği performans incelenmiştir.

4.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılmış olan kimyasallar ve saflık dereceleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Temin edilen kimyasal maddeler hiç bir ön işlem yapılmadan, kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Firma	Saflık Derecesi (%)
Diklorometan (CH_2Cl_2)	Fluka & Riedel	≥ 99
Triklorofosforoksit (POCl_3)	Sigma-Aldrich	≥ 99
Sikloheksanon ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)	Merck	≥ 99.9
Dietil eter ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	Merck	≥ 99.9
İyodaetan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$)	Fluka & Riedel	≥ 98
2-Metilbenzoksazol ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$)	Sigma-Aldrich	≥ 99
1-Bütanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	Merck	≥ 99
Benzen (C_6H_6)	Merck	≥ 99
Piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	Merck	≥ 99
Asetonitril (CH_3CN)	Merck	≥ 99.9
Dimetilformamit ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)	Carlo Erba	≥ 99.8

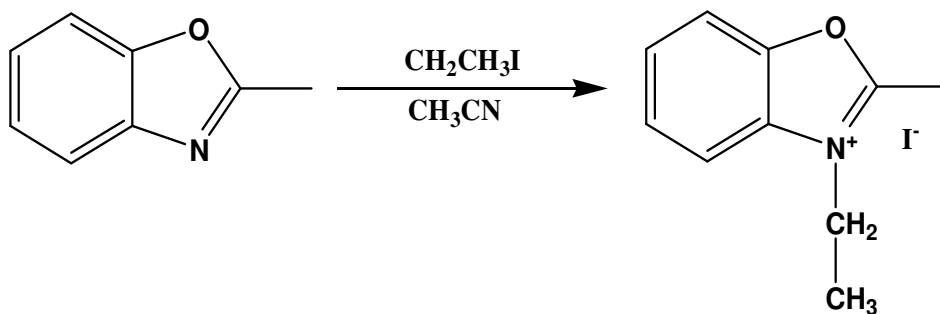
4.1.2. Kullanılan cihazlar

Laboratuvarda boya eldesi aşamasında genel cam malzemelerden yararlanılmıştır. Karakterizasyon aşamasında, enstrümental analiz cihazları kullanılmıştır. Molekül kütlesi tayini için Thermo Finigan markalı GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) spektrometre, ultraviyole bölge fotometresi için Unicam UV2-100 spektrometre, floresans ve uyarılma özellikleri için Hitachi F4500 floresans spektrometre, kızıl ötesi spektroskopisi için Jasco FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrometre, ^1H NMR ve ^{13}C NMR incelemesi için Bruker Avance Dpx-400 cihazı, erime noktası tayini için ise Gallenkamp kapiler erime nokta tayin cihazı kullanılmıştır. Boyanın elementel analizi ve yüzey dağılımının homojenliğini tespit için, Jeol 6400 LV model SEM (Scanning Electron Microscope) cihazının EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ünitesinden faydalanılmıştır. Uygulanabilirlik aşamasında boyanın lazer ayarlıabilirliği özelliğinin tespiti için, Continuum ND-6000 boya lazeri sisteminden yararlanıldı.

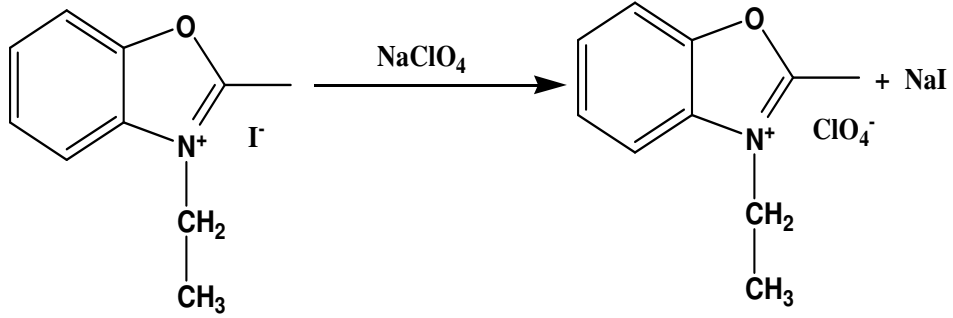
4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Kuaterner amonyum tuzu eldesi

Kuaterner amonyum tuzu 0,12 g (1 mmol) 2-metilbenzoksazol ve 0,63 g (4 mmol) iyodaetan'ın 25 mL asetronitril içerisinde 24 saat soğutucu altında kaynatılması ile hazırlandı [24].



Aşağıda görüldüğü gibi, elde edilen tuzun yapısındaki I^- , $NaClO_4$ ile muamele sonucu ClO_4^- ile değiştirildi.



Karışım dietileter ile yıkandı ve süzme işlemi sonucunda, 0,015 g son ürün alındı. Yapılan erime noktası tayininde tuzun, renk değişimi sonucu 196-199 °C arasında bozunduğu belirlendi.

Elde edilen tuz için ölçülen bozunma noktası ve literatürde verilen bozunma noktası Çizelge 4.2' de verilmiştir.

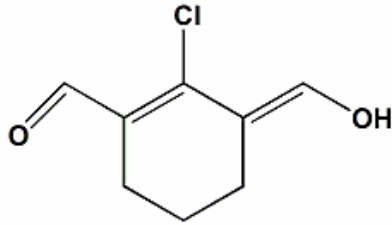
Çizelge 4.2. Kuaterner amonyum tuzu literatür karşılaştırması

	Literatür ^[24] (C ₁₀ H ₁₂ NOCIO ₄)	Elde Edilen (C ₁₀ H ₁₂ NOCIO ₄)
Erime Noktası (°C)	195-197	196-199

4.2.2. Bisaldahit eldesi

40 mL dimetilformamit'in, 40 mL diklorometan içerisindeki çözeltisi buz banyosunda soğutuldu. 35 mL diklorometan içerisindeki, 37 mL triklorofosforoksit çözeltisi, ilk hazırlanan karışıma eklendi.

Son aşamada 10 g sikloheksanon eklendi ve karışıma soğutucu altında kaynatma işlemi uygulandı. Soğutulan karışım bir gece boyunca buz üzerinde bekletildi ve 3,8 g sarı katı tanecikler toplandı (Şekil 4.1). Erime noktası 130 °C olarak ölçüldü. Elde edilen bisaldahit'in erime noktası ve literatür değeri Çizelge 4.3' de verilmiştir [12].



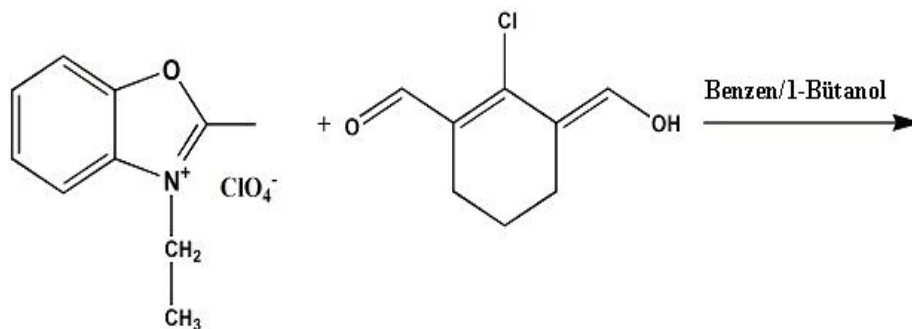
Şekil 4.1. 2-kloro-1-formil-3-hidroksimetilensiklohekzen

Çizelge 4.3. Bisaldahit literatür karşılaştırması

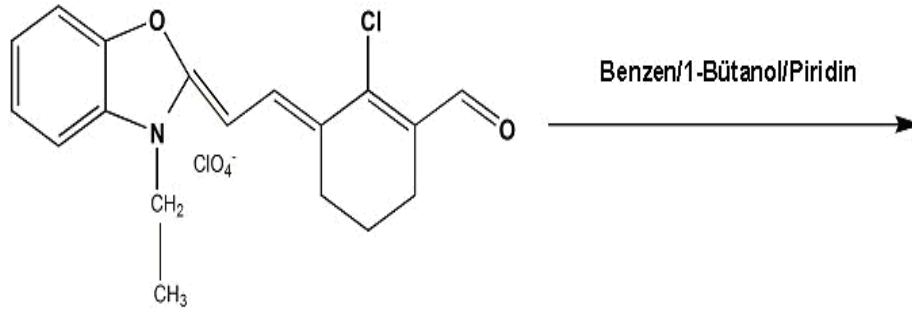
	Literatür ^[12] (C ₈ H ₉ ClO ₂)	Elde Edilen (C ₈ H ₉ ClO ₂)
Erime Noktası (°C)	130-131	130

4.2.3. Kloro heptametin siyanin boya eldesi

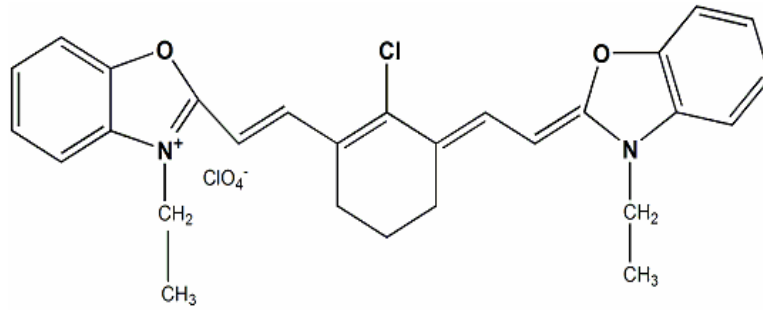
22,5 mL 1-bütanol ve 52,5 mL benzen içeren, 75 mL 1-bütanol/benzen karışımı hazırlandı. İçerisine 0,26 g hazırlanmış olan kuaterner amonyum tuzundan ve 0,17 g bisaldahit eklendi. Karışım soğutucu altında , tuz tamamen çözülene kadar kaynatıldı.



Elde edilen karışıma 0,26 g daha amonyum tuzu ve 22,5 mL benzen, 52,5 mL 1-bütanol, 15 mL piridin içeren, benzen/1-bütanol/piridin karışımı eklendi ve 3 saat soğutucu altında kaynatma işlemi gerçekleştirildi.



Soğuyan karışım vakumda süzülerek 0,085 g Şekil 4.2' de görülen boyar madde alındı [2].



Şekil 4.2. Boyar madde ($C_{28}H_{28} N_2 Cl_2 O_6$)

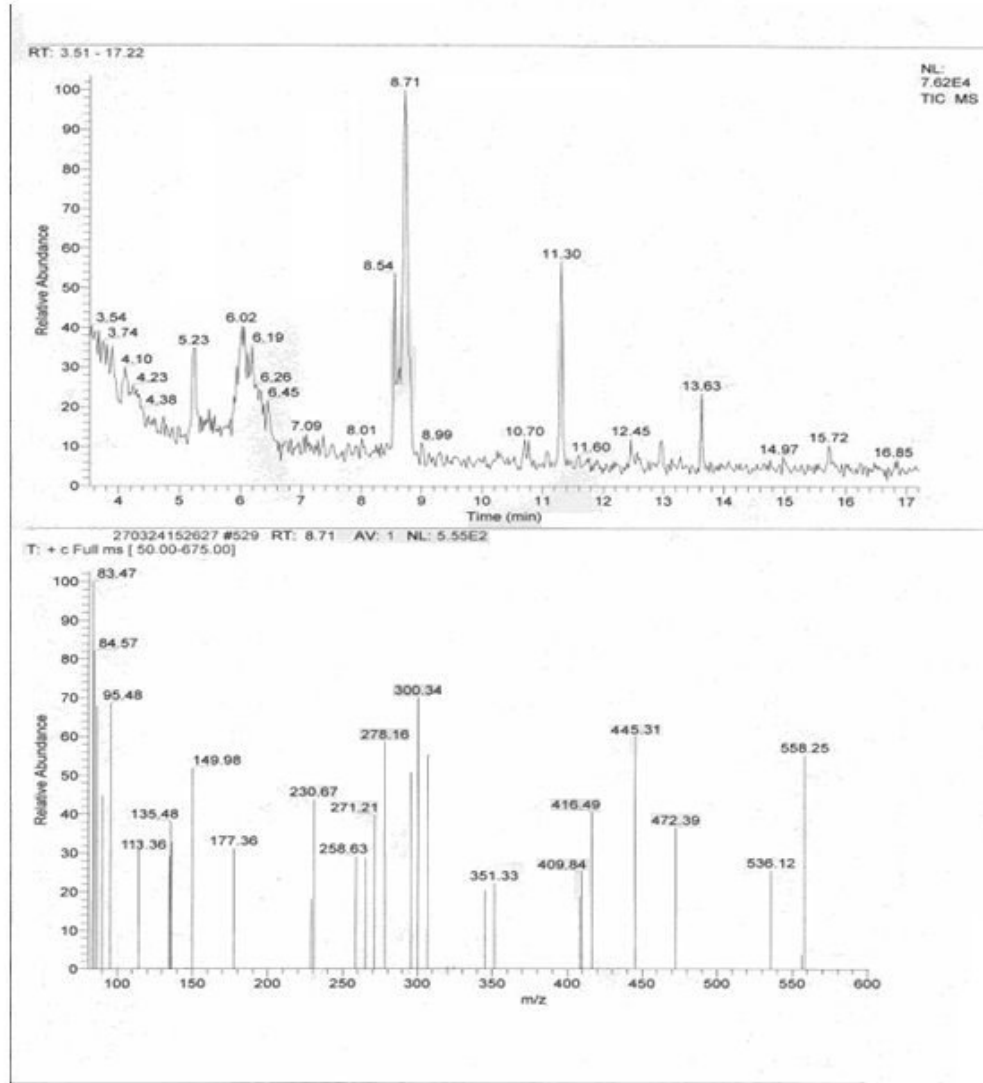
4.3. Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. Erime noktası tayini

Elde edilen boyanın erime noktası gallenkamp cihazı ile kapiler tüp içerisinde belirlendi. Boyanın renk değişimi ile 234-238 °C arası bozunduğu tespit edildi.

4.3.2. Molekül kütlesi tayini

Thermo Finigan GC-MS spektrometre cihazı ile molekül kütlesi tayini yapıldı. Boyar maddenin hesaplanan kütlesi 558 g/mol, kütle spektrumunda belirlenen molekül iyon piki ise 558,25 m/z değerindedir. GC-MS spektrumu Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3. GC-MS Spektrumu

4.3.3. FT-IR spektrum sonuçları

Elde edilen boyanın FT-IR spektrometresi ile çekilen, FT-IR spektrumu EK-1' de verilmiştir. Ölçülen FT-IR (cm^{-1}) değerleri; 2910, 1620, 1558, 1521, 1476, 1456, 1139, 1065' dir.

Çizelge 4.4. Ölçülen ır değerleri

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$	C-O-C	CH=N	C=C (aromatik)
IR (cm^{-1} KBr/max)	1065, 1139	1620	1521, 1558

Çizelge 4.4' de verildiği gibi, 1650-1450 arası gözüken dört adet pik yapıdaki benzen halkasına işaret etmektedir. 1065 yakında bulunan pik alifatik C-O, 1139' de bulunan pik aromatik C-O, 1620' de yer alan pik CH=N bağlarının yapıda yer aldığını göstermektedir.

4.3.4. ^1H NMR ve ^{13}C NMR incelemesi

Üretilen boyanın ^1H NMR ve ^{13}C NMR incelemesi, bruker marka, avance dpx-400 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

NMR spektrumlarında, elde edilen boyanın safsızlıklar içerdiği görülmektedir. Bu tür boyalar safsızlıklar içerebilmektedir. Ve bu safsızlıklar NMR incelemelerinde gözükülebilmektedir. Giderilmesinin ekonomik açıdan güç olduğu, safsızlıklarının boyanın ana kullanım alanlarından biri olan lazer sistemlerindeki performansı üzerine, büyük bir etkisinin olmadığı literatürde ifade edilmektedir [11].

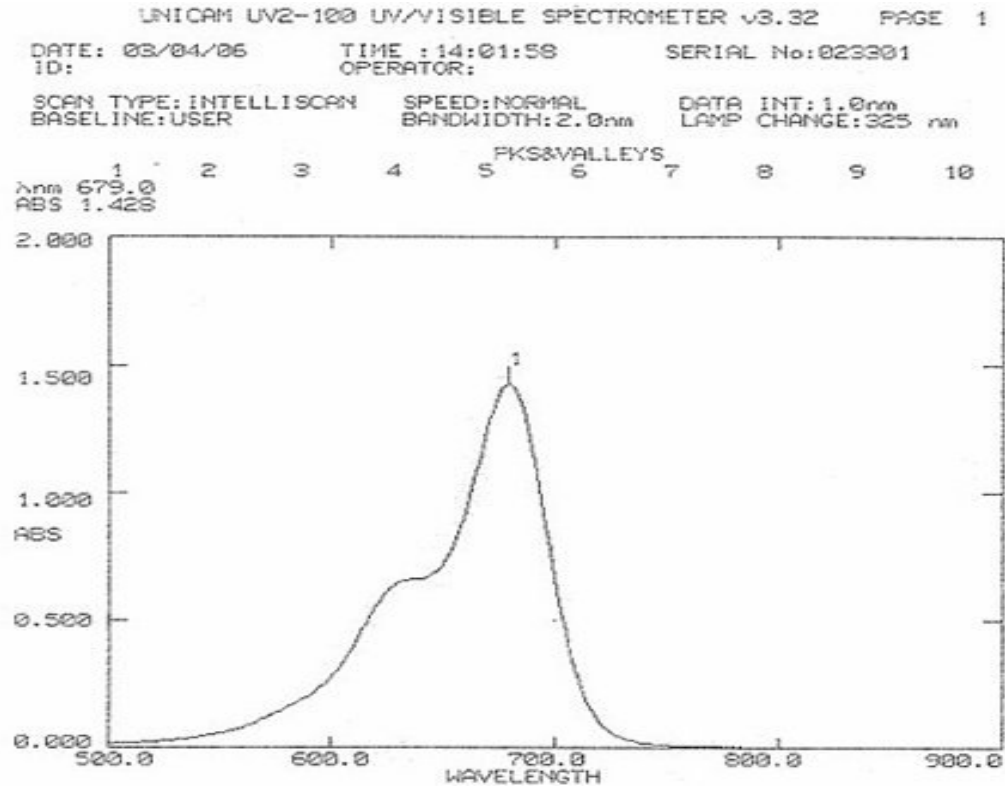
Elde edilen ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları EK-2 ve EK-3' de verilmiştir.

4.3.6. Elektron mikroskobu ile tarama

Jeol 6400 LV model taramalı taramalı elektron mikroskop (SEM) cihazının enerji dağılım spektrometre (EDS) ünitesi kullanılarak boyanın yüzey dağılımı incelenmiştir. Yapıda C, H, N, O ve Cl atomları gözlenmiştir. Boyanın zemin üzerindeki dağılımının homojen olduğu belirlenmiştir. Ortamda tespit edilen atomlara ait pikler ve yüzey dağılımları EK-4 ve EK-5’ de verilmiştir.

4.3.7. UV fotometre sonuçları

Elde edilen boyanın metil alkol içerisindeki çözeltisinin UV spektrumu alınmıştır. Boyanın 600 nm ile 700 nm arası soğurma özelliği gösterdiği, 679 nm’ de ise maksimum soğurmayı yaptığı belirlenmiştir. Şekil 4.4’ de dalga boyuna karşılık gelen, soğurma oranı grafiği sunulmuştur.

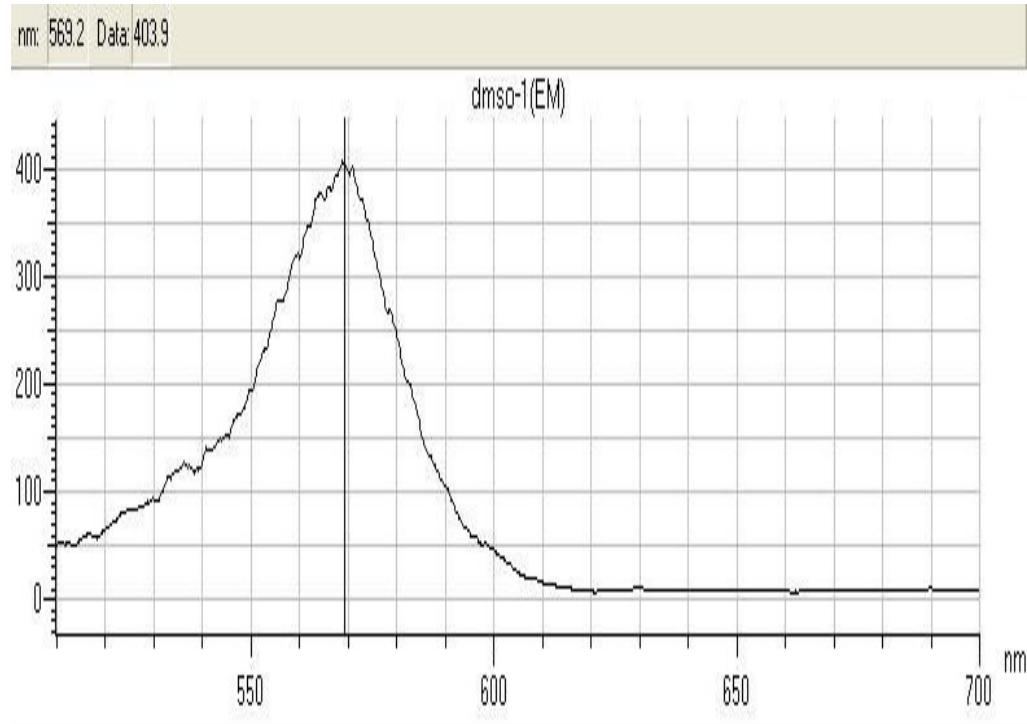


Şekil 4.4. UV/VIS spektrumu

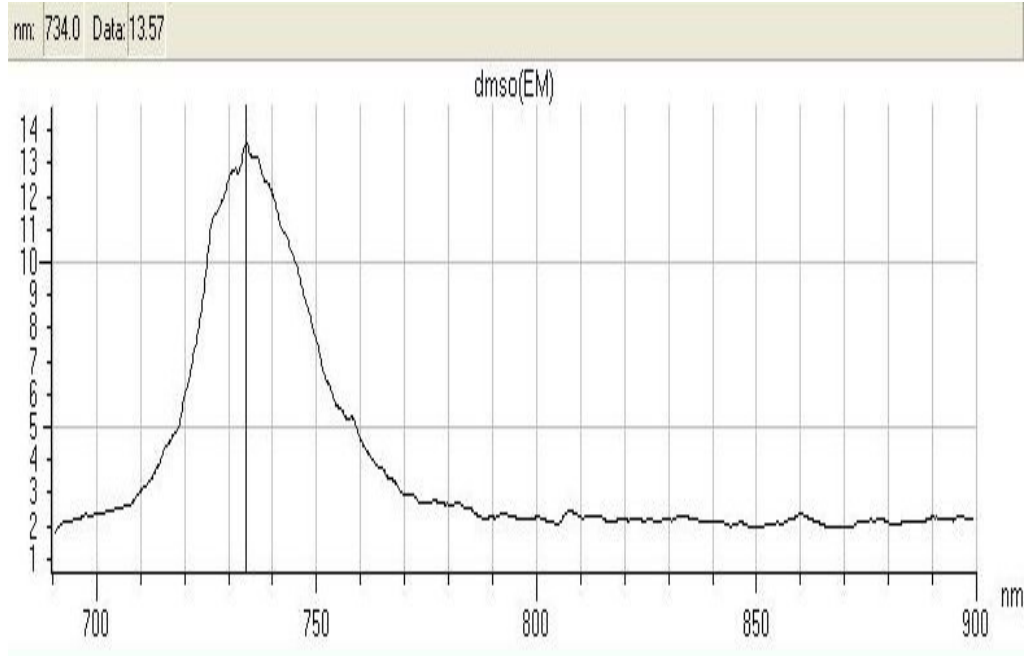
4.3.8. Floresans ve uyarılma özellikleri

Hitachi F4500 floresans spektrometre cihazı ile boyanın uyarılma ve floresans özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' de boyanın uyarılma ve floresans spektrumu verilmiştir.

Boyanın maksimum uyarılımı 569 nm' de, maksimum floresansı ise 734 nm' de verdiği tespit edilmiştir. Boyanın 700 nm ile 750 nm arası gösterdiği floresans özelliği, bu aralıkta kendisine lazer ayarlayabilme imkanı tanımaktadır.



Şekil 4.5. Uyarılma spektrumu

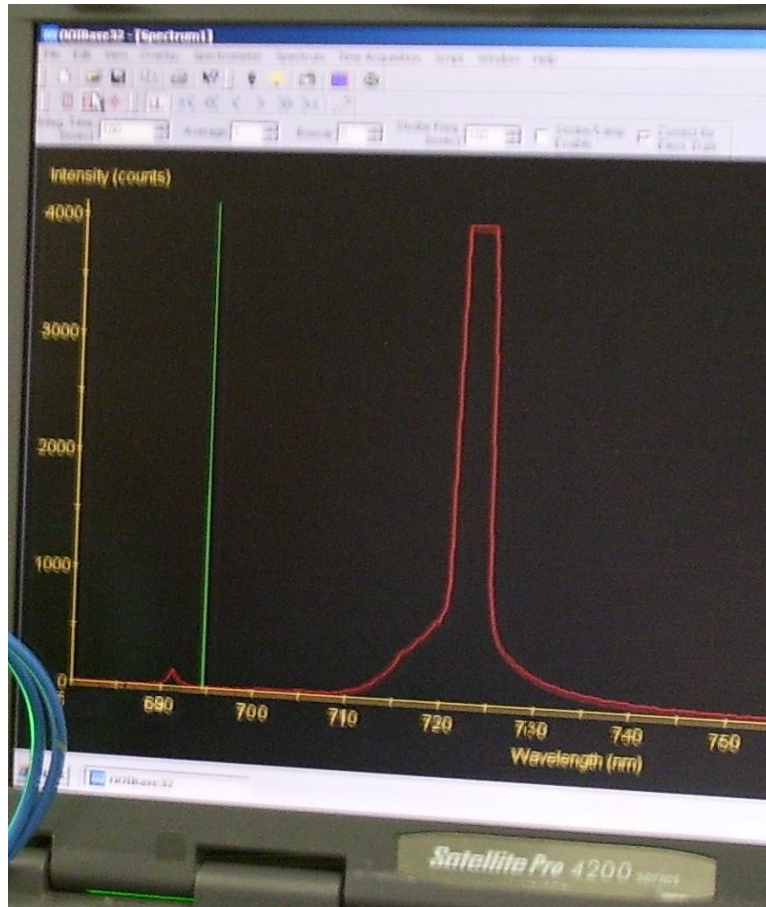


Şekil 4.6. Floresans spektrumu

4.4. Boya Lazerinde Uygulanabilirlik Çalışmaları

Elde edilen boya, Continuum ND-6000 boya lazeri sisteminde denenmiş ve beklenildiği gibi boyanın floresans özelliği gösterdiği aralıkta, lazer ayarlıyabildiği tespit edilmiştir. Sistemde boyaya uyarılma, Surelite III-10 Nd-Yag katı lazeri ile 532 nm’ de verilmiştir.

Boya lazerlerinin en önemli özelliği; dalga boyunun, geniş bir alanda hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir. Üretilen boyanın bir özelliği olan, 700 nm ile 750 nm arası floresans bölgesinde, lazer dalga boyunun 1nm’ lik aralıkla artırılması sonucu, lazer ışını üretebildiği Resim 4.1’ de görüldüğü gibi tespit edilmiştir.



Resim 4.1. Boya lazeri dalga boyu ayarlanması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, bir polimetin boya çeşidi olan, kloro heptametin siyanin teknik olarak elde edilmiştir. Temel metod olarak, boyanın oluşturulması için kuaterner amonyum tuzu ile bisaldahitin geri soğutucu altında kaynatılması yolu izlenmiştir.

Çalışma sırasında kullanılan amonyum tuzu ve bisaldahit hazır olarak satın alınmadığı için, boya üretiminde kullanılmak için laboratuvar ortamında elde edilmiştir.

Amonyum tuzu; 2-metilbenzoksazol ve iyodaetan'ın asetonitril içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile elde edilmiştir. Bisaldahit ise literatürde verildiği gibi üretildi [12].

Polimetin boyalar sahip oldukları yapı ve bileşim itibariyle, diğer organik bileşikler içinde en basit olan boyalardır. Boya yapısında en önemli grup konjuge çift bağlar ile bağlanmış olan metin gruplarıdır. Bu boyaların en önemli özellikleri 340 ile 1400 nm arasında güçlü ışık özelliği gösterebilmeleridir. Kararlılıklarının düşük olması, onları tekstil ve diğer boyama işlerinde kullanımlarını büyük oranda kısıtlamıştır. Üretilen boyanın kararlılığının daha yüksek olması amacıyla boyanın klor içermesi hedeflenmiştir.

Boya oluşturulduktan sonra karakterizasyon özellikleri çalışılmıştır. Karakterizasyon aşamasında, enstrümental analiz cihazları kullanılmıştır. Elde edilen boyanın, renk değişimi ile 234-238 °C arası bozunduğu tespit edildi. Molekül kütlesi tayini ile üretilen boyanın 558,25 g/mol olduğu belirlenmiştir. Kızıl ötesi spektroskopisi, ¹HNMR ve ¹³CNMR incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalarda ise boya uygulanan yüzeyin C, H, O, N, Cl atomlarını içerdiği ve boyanın zemin üzerindeki dağılımının homojen olduğu gözlenmiştir.

Üretilen boyanın özellikle sahip olduğu ışıksal özelliklerinin, kullanılabilirliğine olan etkisinin belirlenebilmesi için UV-VIS fotometre, floresans spektrometre ölçümleri yapılmıştır. 600 ile 700 nm arası boyanın soğurma özelliği gösterdiği ve 679 nm' de ise maksimum soğurmayı yaptığı tespit edilmiştir.

Yine boyanın maksimum uyarılımı 569 nm' de, maksimum floresansı ise 734 nm' de verdiği görülmüştür. Boyanın 700 nm ile 750 nm arası floresans özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise üretilen boyanın boya lazerlerinde göstereceği uygulanabilirlik araştırılmıştır. Bu amaçla Continuum ND-6000 boya lazeri sistemi kullanılmış ve beklenildiği gibi boyanın floresans özelliği gösterdiği aralıkta, lazer ışını üretebildiği tespit edilmiştir. Bu özellik sayesinde üretilen lazerin, dalga boyunun ayarlanabileceği belirlenmiştir.

Polimetin boyalarda kararlılığın ve optik özelliklerin geliştirilmesinin metin gruplarının zincir uzunluğu ile doğrudan olan bağlantısı bilinmektedir. Bu nedenle boyanın zincir uzunluğunun, özellikle metin gruplarının sayısının artırılması ile karakteristik özelliklerinin değişiklik göstermesi beklenebilir. Yine yapıya bağlanan S, Se gibi yapılar ışıksal özellikleri ve kararlılığı arttırabilmektedir. Bu amaçla sentez sırasında kullanılan kuaterner amonyum tuzu üzerinde yapılacak değişiklikler ile, üretilecek boyanın yapısında farklılıklara gidilebilir. Kuaterner amonyum tuzu sentezi sırasında; 2-metilbenzoksazol yerine 2-metilbenzoselenazol, 2-metilbenzotiyazol, 2,3,3-trimetiliyot, 2-metilkinolin ve iyodaetan yerinede 1-iyodapentan, 1-iyodahekzan kullanılabilir.

Üretilen boya, lazer dalga boyu ayarlama işlemlerinde kullanılabilir. Lazer ayarlama aralığı 700 ile 750 nm arasındadır. Bu dalga boyu aralığı kapsıyan floresans özelliğe sahip, bir başka lazer boya ile üretilmiş olan boyanın, karışımı kullanılarak daha geniş bir aralıkta lazer ayarlaması gerçekleştirilebilir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada bir ileri teknoloji boya türü olan kloroheptametinsiyanin elde edilmiştir. Polimetin boyalar lazer teknolojileri, tıp, optik kayıt cihazları ve optik sensörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. İleri teknoloji boyalar stratejik ve ekonomik önemlerinden dolayı günümüzün gelişen dünyasında büyük önem arz etmektedirler.

Bu nedenle, bu ve benzeri boyaların üretim ve geliştirme çalışmaları teşvik edilmeli ve desteklenmelidir.

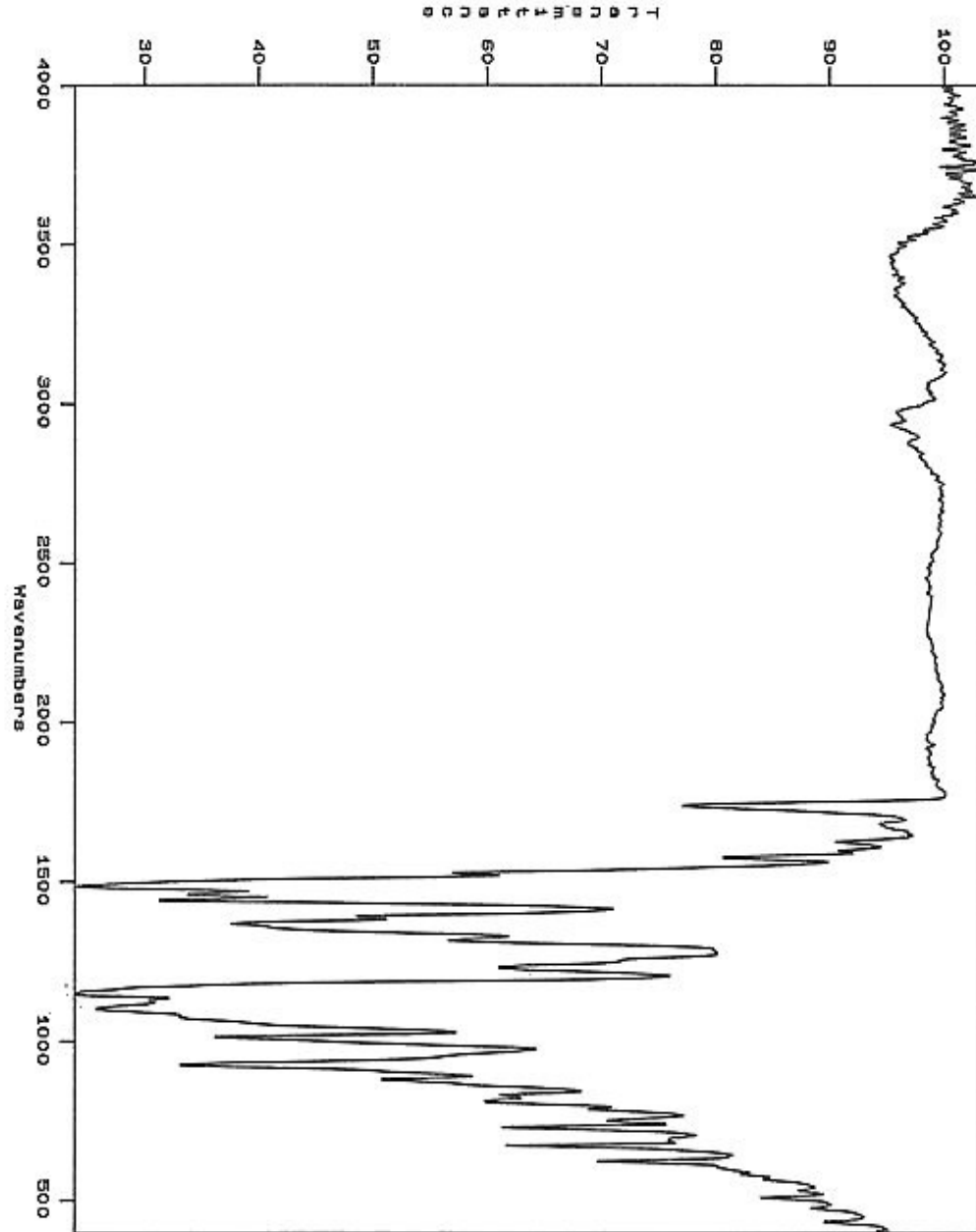
KAYNAKLAR

1. Matsuoka, M., “ Infrared Absorbing Dyes”, *Plenum Press*, New York and London, 1-210, (1990).
2. Ramos, S., Santos, P., F., Reis, L., V., Almeida, P., “Some new symmetric rigidified triheterocyclic heptamethinecyanine dyes absorbing in the near infrared” , *Dyes and Pigments*, 53: 143-152 (2002).
3. Mishra, A., R., Behera, K., Behera, P., Mishra, B., Gopa, B., “Cyanines during the 1990s: A Review” , *Chem. Rev.*, 100: 1973-2011 (2000).
4. Quan, L., Tan, J., Bi-Xian, P., “Synthesis and characterization of heptamethine cyanine dyes”, *Molecules*, 2: 91-98 (1997).
5. Aslan, T., “Boya lazerlerinin optik ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-46, (1998).
6. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1-527, (1993).
7. Cristina, E., Serguei, M. ,Laia, R., “Synthesis and spectroscopic characterisation of heptamethincyanine NIR dyes for their use in optochemical sensors”, *Dyes and Pigments*, 71:28-36 (2006).
8. Encinas, C., Miltsov, S., Otazo, E., Rivera, L., “Synthesis and spectroscopic characterisation of heptamethincyanine nır dyes for their use in optochemical sensors”, *Dyes and Pigments*, 71: 28-36 (2006).
9. Zhang, J., Zhou, S., Chen, P., Tsuneki, O., “The effect of solvent on the optical properties of cyanine dye films”, *Dyes and Pigments*, 51: 93-101 (2001).
10. Nikolai, I., Toder, G., Seok, H., “Preparation of monomethine cyanine dyes as noncovalent labels for nucleic acids”, *Dyes and Pigments*, 40: 181-186 (1999).
11. Narayanan, N., Patonay, G., “A new method for the synthesis of heptamethine cyanine dyes: synthesis of new near-infrared fluorescent labels”, *J.Org. Chem.*, 60: 2391-2395 (1995).
12. Reynolds, G., Drexhage, K., “Stable heptamethine pyrylium dyes that absorb in the infrared”, *J.Org.Chem.*, 42(5):885-888 (1977).
13. Reis, L., Serrano, J., Santos, P., “New synthetic approach to Aminosquarylium cyanine dyes”, *Dyes and Pigments*, 20: 121-128 (1998).

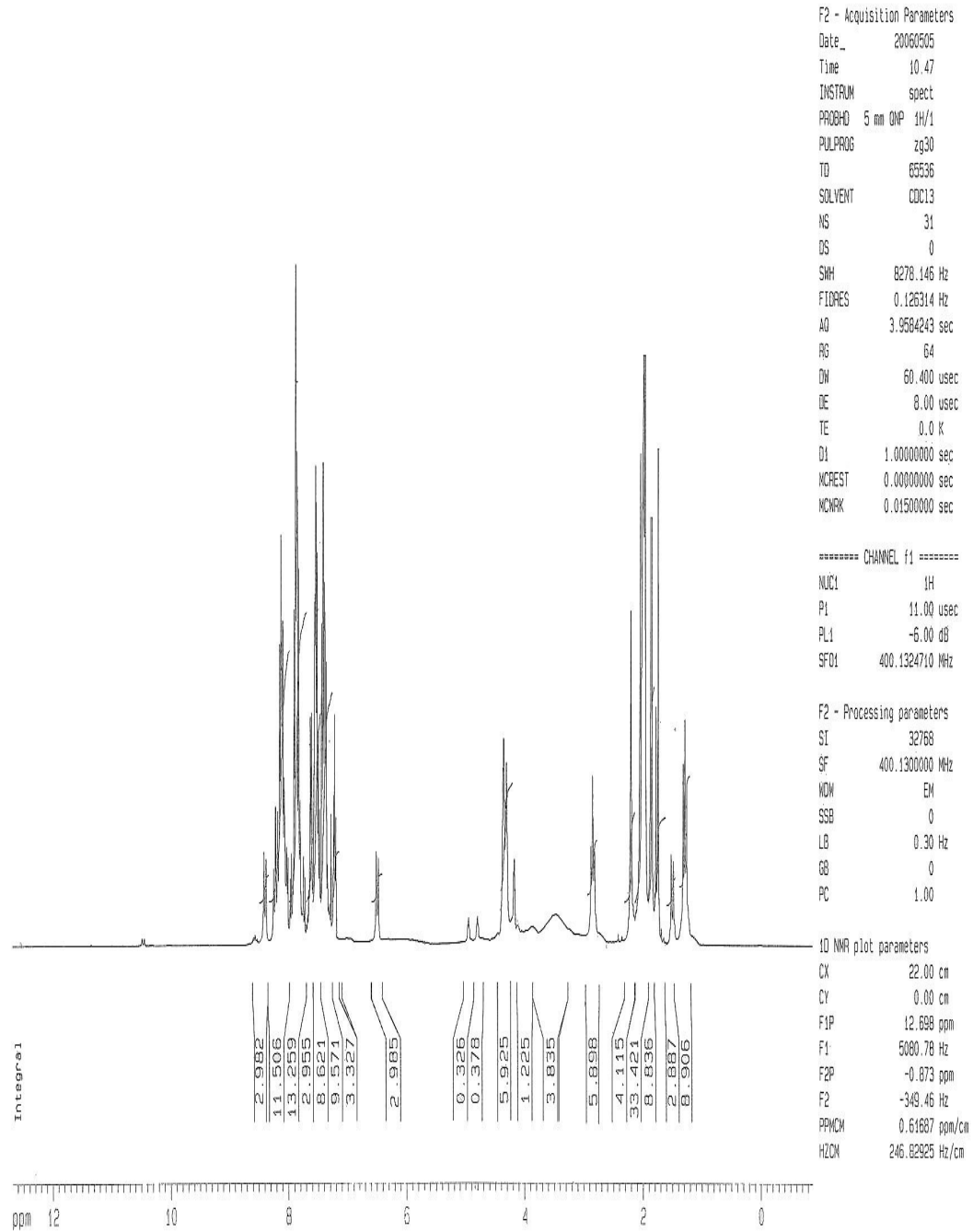
14. Briks, Y., Mikitenko, E., K., "Some approaches to the construction of new nitrogen containing heterocyclic end groups for synthesizing polymethine dyes absorbing in the Ir region ", *Dyes and Pigments*, 33: 299-318 (1997).
15. Kim, J., Kodagahally, R., "A study of intramolecular h-complex of novel heptamethine cyanine dyes", *Talanta*, 67: 947-954 (2005).
16. Abed, R., M., Koraiem, A., I., M., "Synthesis and photophysics in organic solvents of mesosubstituted pentamethine and related metal complexes cyanine dyes", *Dyes and Pigments*, 54: 121-129 (2002).
17. Tatikolov, A., Ponterni, G., Krasnaya, A., "Aggregation of cation-anionic and related polymethine dyes", *I. Journal Of Photoenergy*, 22(2):174 (2000).
18. Watanabe, S., Tani, T., J., "Imaging Sci. Technology", *Dyes and Pigments* , 39(1):181 (1995).
19. Tyutyulkov, N., Fabian, J., Mehlhorn, F., Tadjer, A., "Polymethine Dyes Structure and Properties", *St. Kliment Ohridski University Press*, Preface, Sofia, 22:215-219 (1991).
20. Reda, M., Abd, E., "Synthesis and Absorption Spectra Of New Polymethine Cyanine Dyes", *Dyes and Pigments*, 52:129-136 (2002).
21. Kachkovsky, A., D., Pilipchuk N., V., Kurdyukov V., V., "Electronic Properties of Polymethine Systems 10.Elektron Structure and Absorption Spectra Of Cyanine Bases", *Dyes and Pigments*, 70:212-219 (2006).
22. Abed, R., M., Koraiem, A., "Synthesis and Photophysics In Organic Solvents of Mesosubstituted Pentamethine and Related Metal Complex Cyanine Dyes", *Dyes and Pigments*, 54:121-129 (2002).
23. Bricks, L., Slominskii, J., Kudinova, A., Tolmachev, A., "Synthesis and photophysical properties of a series of cation-sensitive polymethine and styrl dyes", *Photochemistry and Photobiology*, 132:193-208 (2000).
24. Pardal, A., C., Ramos, P., F., Reis, V., Almeida, P., "Synthesis and spectroscopic characterisation of n-alkyl quaternary ammonium salts typical precursors of cyanines", *Molecules*, 7:320-330 (2002).

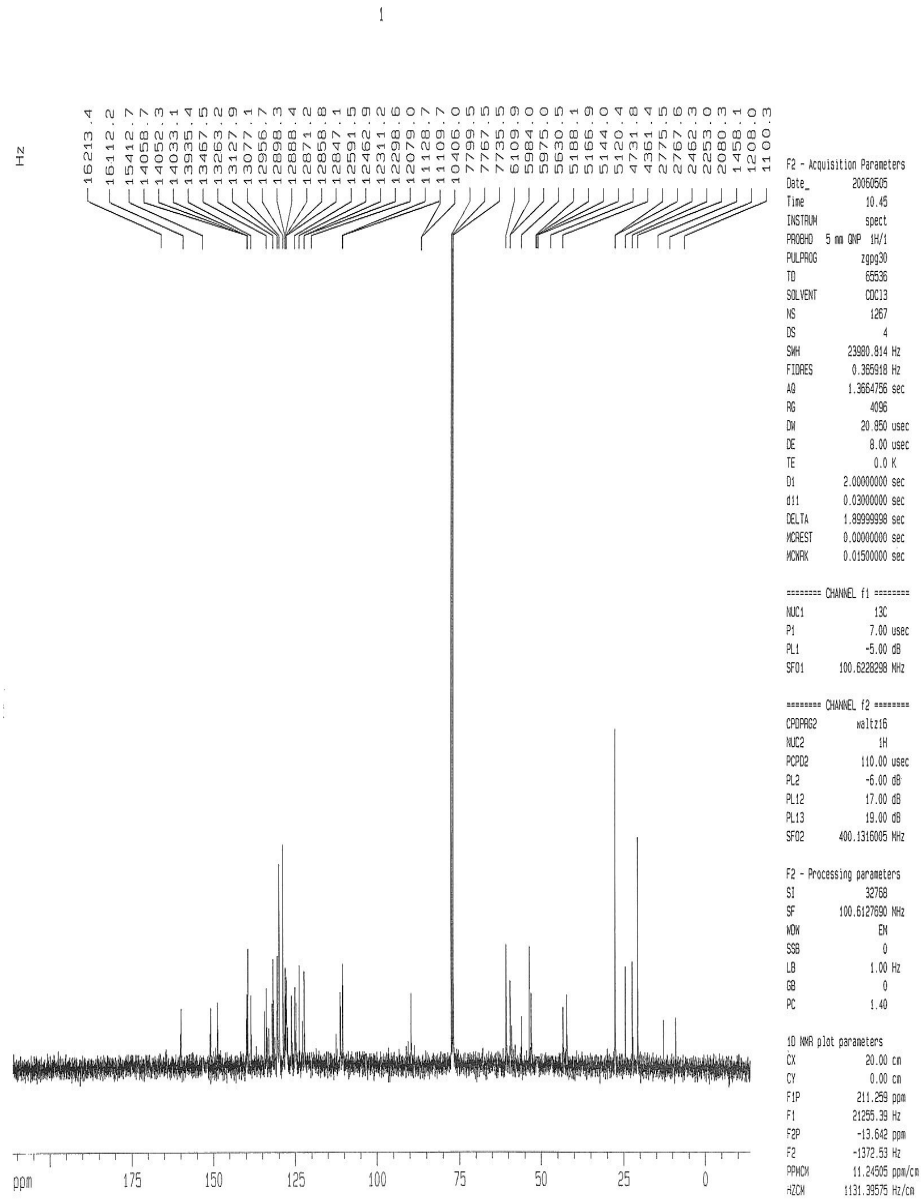
EKLER

EK-1 FT-IR spektrumu

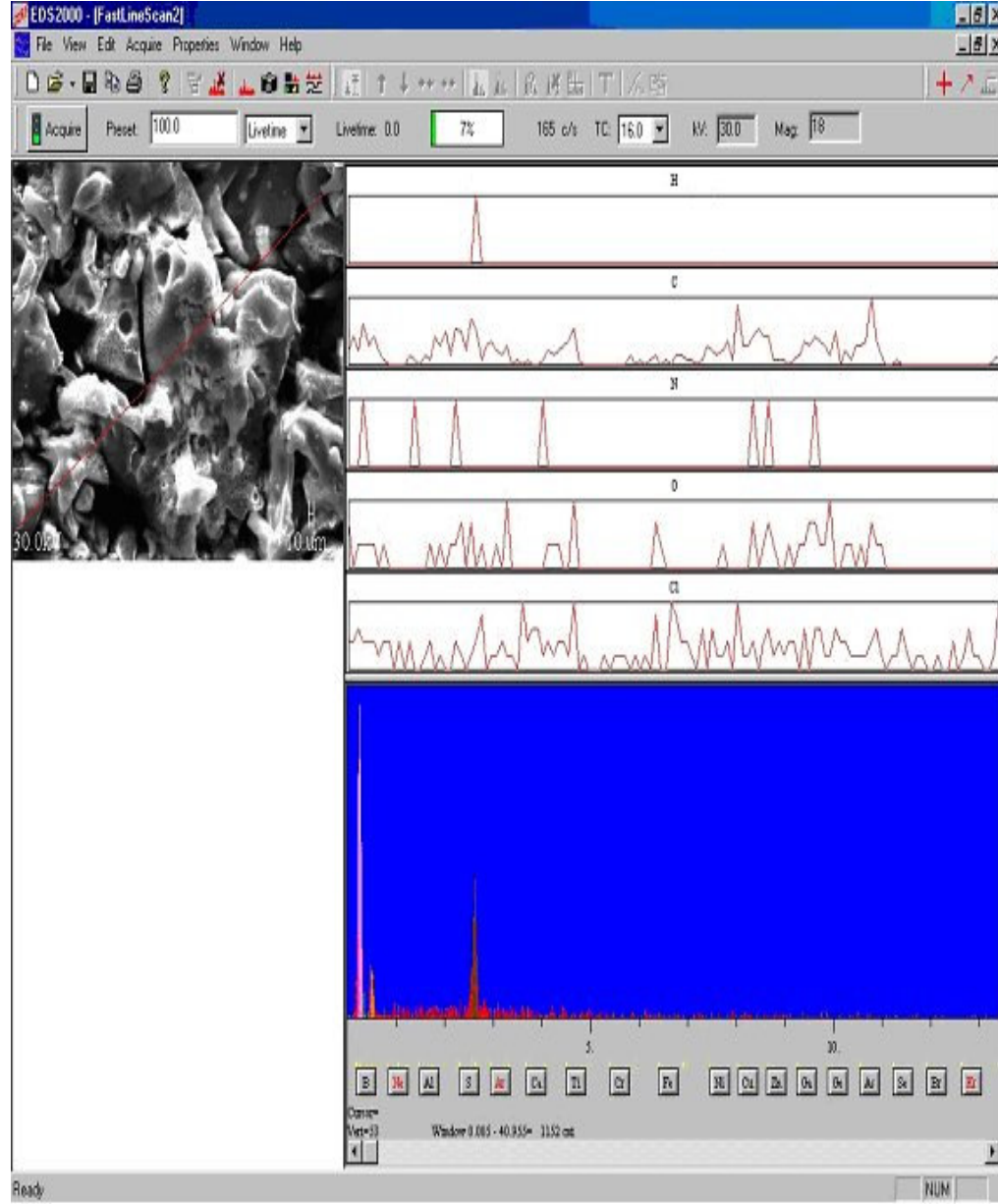


Şekil 1.1. FT-IR spektrumu

EK-2 ^1H NMR spektrumuŞekil 2.1. ^1H NMR spektrumu

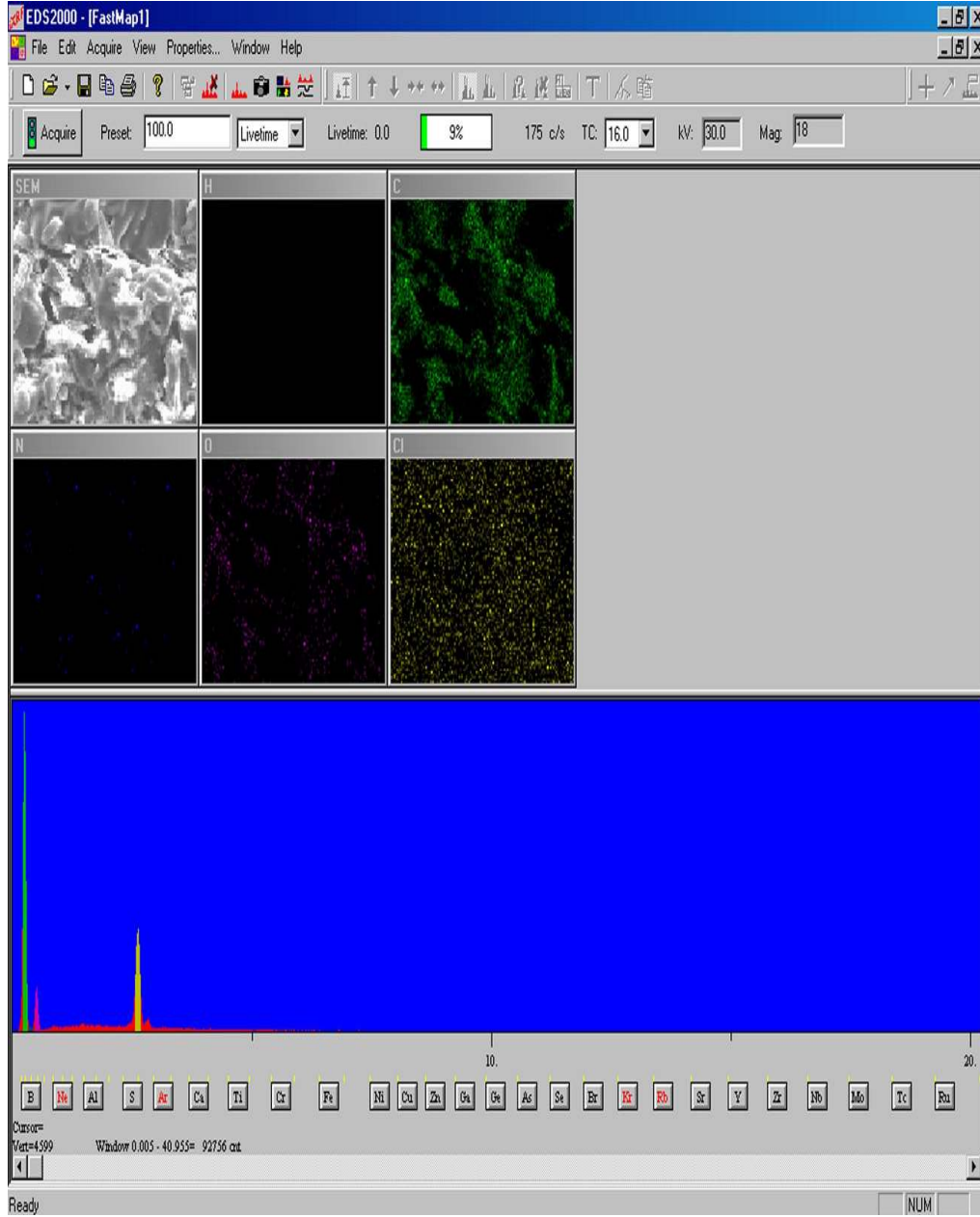
EK-3 ^{13}C NMR spektrumuŞekil 3.1. ^{13}C NMR spektrumu

EK-4 Sem sonuçları I



Şekil 4.1. Sem çekimi resim ve grafiği

EK-5 Sem sonuçları II



Şekil 5.1. Sem çekimi yüzey dağılımı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SOYAL, A. Doğan
Uyruğu : T. C.
Doğum tarihi : 16.07.1979
Telefon : 0 (537) 4251044
e-posta : dogan@soyal.org

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2003
Lise	Ankara Anıttepe Lisesi	1998

Yabancı Dil

İngilizce

Sertifika Bilgileri

MCP (Microsoft Certified Professional) (2003)
MCDBA (Microsoft Certified Database Administrator) (2004)
MCAD (Microsoft Certified Application Developer) (2004)
ISO 9000:2000 Kalite Yönetim Sistemi (KALDER - 2003)

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Fotoğrafçılık