



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GRAFEN TABANLI MODİFİYE
ELEKTROTLARIN KİRAL YAPILARI AYIRT
ETME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erhan ZOR

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs-2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Erhan ZOR tarafından hazırlanan “GRAFEN TABANLI MODİFİYE ELEKTROTTLARIN KİRAL YAPILARI AYIRT ETME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 27/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Sibel Ayşıl ÖZKAN

Danışman

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Üye

Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

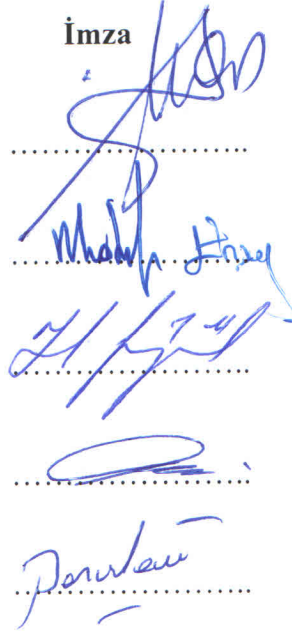
Üye

Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

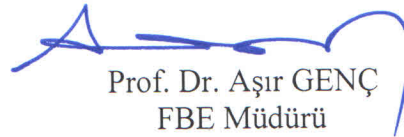
Üye

Doç. Dr. Pervin DEVECİ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 113Z664 ve BİDEB-1059B141400210 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Erhan ZOR

27.05.2016

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GRAFEN TABANLI MODİFİYE ELEKTROTLARIN KİRAL YAPILARI AYIRT ETME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erhan ZOR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2016, 146 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Sibel Aysıl ÖZKAN

Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Doç. Dr. Pervin DEVECİ

Bu çalışmada, kimya, biyokimya ve farmakolojide önemli bir yer teşkil eden kiral bileşiklerin enantiyomerlerini ayırt etmek için grafen tabanlı elektrotlar ile elektrokimyasal sensör çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda son yıllarda üstün ve benzersiz özelliklerinden dolayı elektrokimyasal sensör uygulamalarında büyük bir ilgi uyandıran nanobilim ve nanoteknolojinin parlayan yıldızı olan grafen materyalinin, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), indirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin (rGO/ β -CD), indirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin (rGO/ γ -CD) gibi türevleri sentezlendi. Elde edilen grafen tabanlı materyallerin karakterizasyonları ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri ile yapıldı.

Elde edilen grafen tabanlı materyaller, camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edilerek indirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin/camı karbon elektrot (rGO/ β -CD/GCE), indirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin/camı karbon elektrot (rGO/ γ -CD/GCE), indirgenmiş grafen oksit/ γ -globulin/camı karbon elektrot (rGO/GLOB/GCE) üretildi. Elde edilen elektrot yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Kiral ayırt etme çalışmaları için dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda enantiyoseçici kiral sensör olarak kullanılan rGO/ β -CD/GCE, rGO/ γ -CD/GCE ve rGO/GLOB/GCE ile kiral bileşiklere karşı enantiyoseçici kiral ayırt etme çalışmaları yürütüldü ve sırasıyla sistin enantiyomerleri (D- ve L-sistin), triptofan enantiyomerleri (D- ve L-Trp) ve mandelik asit (D- ve L-MA) enantiyomerlerinin elektrokimyasal olarak birbirinden başarı bir şekilde ayırt edilmesi sağlandı. D- ve L-sistin enantiyomerleri için rGO/ β -CD/GCE yüzeyinde sırasıyla 1.29 ve 1.40 V, D- ve L-Trp enantiyomerleri için rGO/ γ -CD/GCE yüzeyinde sırasıyla 0.66 ve 0.84, D- ve L-MA enantiyomerleri için rGO/GLOB/GCE yüzeyinde 1.47 ve 1.71 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli tersinmez pikler elde edildi. D- ve L-Trp'nin rGO/ γ -CD ile olan etkileşimi spektrofotometri tekniği ile incelendi. Ayrıca D- ve L-sistin rGO/ β -CD ile olan etkileşimini ve D- ve L-Trp'nin rGO/ γ -CD ile gözlemlenen elektrokimyasal kiral ayırt etme sonuçlarını desteklemek amacıyla "Moleküler yanaştırma (Molecular docking)" çalışmaları gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Grafen Oksit, Kiral Sensör, Kronoamperometri, Voltametri

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF DISCRIMINATION PROPERTIES OF GRAPHENE-BASED MODIFIED ELECTRODES FOR CHIRAL COMPOUNDS

Erhan ZOR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2016, 146 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Sibel Ayşıl ÖZKAN
Assoc. Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Assoc. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Assoc. Prof. Dr. Pervin DEVECİ

In this study, electrochemical sensor applications for discrimination of chiral enantiomers were performed with graphene-based electrodes. In this respect, the derivatives of graphene - on which much attention has been paid for the electrochemical sensor applications in recent years due to its superior and unique properties and that is the shining star of nanoscience and nanotechnology - such as graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), reduced graphene oxide/ β -cyclodextrin (rGO/ β -CD), reduced graphene oxide/ γ -cyclodextrin (rGO/ γ -CD) were synthesized. The obtained graphene related materials were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM).

The obtained graphene related materials were modified on glassy carbon electrode (GCE) to produce reduced graphene oxide/ β -cyclodextrin/glassy carbon electrode (rGO/ β -CD/GCE), reduced graphene oxide/ γ -cyclodextrin/glassy carbon electrode (rGO/ γ -CD/GCE) and reduced graphene oxide/ γ -globulin/glassy carbon electrode (rGO/GLOB/GCE). The electrode surfaces were characterized by scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques. Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and chronoamperometry techniques were applied for chiral discrimination studies. The enantioselective chiral discrimination experiments were performed with rGO/ β -CD/GCE, rGO/ γ -CD/GCE and rGO/GLOB/GCE, which were used as chiral enantioselective sensors, and electrochemical chiral discrimination was successfully applied for cystine enantiomers (D- and L-Cystine), tryptophan enantiomers (D- and L-Trp) and mandelic acid (D- and L-MA) enantiomers, respectively. The strong irreversible oxidation peaks were obtained at 1,29 and 1,40 V for D- and L-Cystine on rGO/ β -CD/GCE, at 0,66 and 0,84 V for D- and L-Trp on rGO/ γ -CD/GCE and at 1,47 and 1,71 V for D- and L-MA on rGO/GLOB/GCE, respectively. The interaction of D- and L-Trp with rGO/ γ -CD was investigated by spectrofluorometry technique. In addition, the interaction of D- and L-Cystine with rGO/ β -CD and the interaction of D- and L-Trp with rGO/ γ -CD were investigated by "Molecular docking" studies in order to support the electrochemical results.

Keywords: Graphene, Graphene Oxide, Chiral Sensor, Chronoamperometry, Voltammetry

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında tamamlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bu tez çalışmasının seçiminde, ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilim insanı olma yolunda ilk adımımı atmamı sağlayan ve bu tez çalışmasının seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında büyük payı olan, ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren Sayın Doç.Dr. Haluk BİNGÖL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora tez çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim Katalan Nanobilim ve Nanoteknoloji (ICN2) Enstitüsünde Nanobioelectronics & Biosensors Grup lideri Sayın Prof. Dr. Arben MERKOÇI'ye ve Vilnius Üniversitesi Nanoteknoloji ve Materyal Bilimi Merkezi (*Center of Nanotechnology and Materials Science – NanoTechnas*) müdürü Sayın Prof. Habil. Dr. Arunas RAMANAVICIUS'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına katkıda bulunan Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN'a, deneyimleriyle bana yön veren Prof. Dr. Tevfik ATALAY, Prof. Dr. Emine Güler AKGEMCİ ve Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF'a teşekkür ederim. İlgi ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK'e ve Sayın Uzm. Dr. İlker AKIN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü desteğini bir an olsun eksik etmeyen, beni sevgiyle yetiştiren anne ve babama, saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan sevgili kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olduğunu hissettiğim, yardım ve desteklerini eksik etmeyen ve yoğun çalışmalarım esnasında büyük bir sabır gösteren sevgili eşim Tuba ŞENEL ZOR'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu programı ile sağladığı bursiyer (BİDEB-2214-A/1059B141400210) ve proje desteğinden (KBAG 113Z664) dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Erhan ZOR
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Maddenin Atom Boyutunda Kontrolü: Nanobilim ve Nanoteknoloji	2
1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihi	4
1.3. Günümüzde ve Gelecekte Nanobilim ve Nanoteknoloji	6
1.4. Nanomalzemeler	8
1.4.1. Karbon nano malzemeler	10
1.4.1.1. Fullerenler	10
1.4.1.2. Karbon nanotüpler	10
1.4.1.3. Grafen	11
1.4.2. Karbon nano malzeme görüntülemeye kullanılan mikroskopik yöntemler..	15
1.4.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği	15
1.4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği	17
1.4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tekniği	17
1.5. Sensörler	19
1.5.1. Elektrokimyasal sensörler	20
1.6. Kiral yapılar	21
1.6.1. Spektrofotometrik yöntem	26
1.6.2. Spektroflorometrik yöntem	26
1.6.3. Elektrokimyasal yöntem	27
1.6.3.1. Elektrokimyasal yöntemler	28
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	57
3.2. Kullanılan Cihazlar	57
3.3. Grafen Tabanlı Materyallerin Sentezi.....	59
3.3.1. Grafen oksit (GO) eldesi	59
3.3.2. İndirgenmiş grafen oksitin (<i>rGO</i>) eldesi	61
3.3.3. Siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksit (<i>rGO/x-CDs</i>) eldesi	61
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması	62
3.5. Modifiye Elektroların Hazırlanması	62
3.6. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	63
3.7. Moleküler Yanaştırma (Docking) Çalışmaları	63
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	64

4.1. Grafen Tabanlı Materyallerin Karakterizasyonu	64
4.1.1. GO'nun karakterizasyon çalışmaları	64
4.1.2. rGO'nun karakterizasyon çalışmaları	71
4.1.3. rGO/x-CD (x: α -, γ - ve β -) karakterizasyon çalışmaları.....	75
4.2. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları	78
4.2.1. SEM analizi.....	78
4.2.1.1. rGO/ β -CD/GCE ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu	79
4.2.1.2. rGO/ γ -CD/GCE ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu	79
4.2.1.3. rGO/GLOB/GCE ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu	80
4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyonlar.....	81
4.2.2.1. rGO/ β -CD/GCE ile elektrokimyasal karakterizasyonlar	81
4.2.2.2. rGO/ γ -CD/GCE ile elektrokimyasal karakterizasyonlar	82
4.2.2.3. rGO/GLOB/GCE ile elektrokimyasal karakterizasyonlar	84
4.3. Voltametrik Kiral Ayırt Etme Çalışmaları.....	86
4.3.1. rGO/ β -CD/GCE ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları.....	86
4.3.1.1. rGO/ β -CD/GCE ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar.....	95
4.3.1.2. Elektrokimyasal çalışmaları desteklemeye yönelik ek çalışmalar.....	97
4.3.1.3. Moleküler yanaştırma (Molecular docking) çalışmaları.....	97
4.3.2. rGO/ γ -CD/GCE ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları	98
4.3.2.1. rGO/ γ -CD/GCE ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar	106
4.3.2.2. Elektrokimyasal çalışmaları desteklemeye yönelik ek çalışmalar.....	108
4.3.2.3. Moleküler yanaştırma (Molecular docking) çalışmaları.....	108
4.3.2.4. Fotoluminesans sensör çalışmaları	109
4.3.3. rGO/GLOB/GCE ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları	111
4.3.3.1. rGO/GLOB/GCE ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar	119
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	122
5.1. Sonuçlar	122
5.2. Öneriler	129
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ	140
YAYINLAR.....	142

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

D	Difüzyon katsayısı
ΔG_b	Bağlanma Gibbs enerjisi
A	Elektrot veya arayüz alanı
C^*	Ana çözelti konsantrasyonu
E^0	Formal potansiyel
$E_{1/2}$	Yarı-dalga potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
F	Faraday sabiti, 96485 C
i	Akım
n	Transfer olan elektron sayısı
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
T	Sıcaklık
t	Zaman
v	Tarama hızı

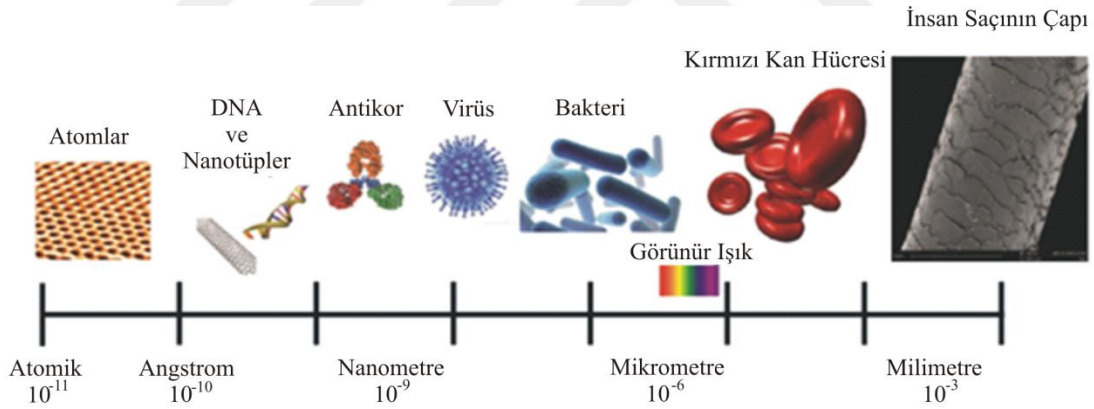
Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Asp	Aspartik asit
AuNPs	Altın nanopartikül
CD	Siklodekstrin
CNT	Karbon nanotüp
CV	Dönüşümlü voltametri
DA	Dopamin
DOPA	3,4-dihidroksifenilalanin
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FEM	Alan emisyon mikroskobu
FRET	Floresans rezonans enerji transferi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GCE	Camsı karbon elektrot
GLOB	γ -Globulin
Glu	Glutamik asit
GO	Grafen oksit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
Hcs	Homosistein
His	Histidin
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
K ₂ S ₂ O ₈	Potasyum persülfat
KMnO ₄	Potasyum permanganat
MA	Mandelik asit
MB	Metilen mavisi

Mtx	2,4-diamin-N10-metilpiteroil-glutamik asit
MWCNTs	Çok-duvarlı karbon nanotüpler
$N_2H_4 \cdot H_2O$	Hidrazin hidrat
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür
$NaNO_3$	Sodyum nitrat
Nap	Naproksen
NIBC	N-izobütiril-sistein
nm	Nanometre
o-PD	o-Fenilendiamin
P_2O_5	Fosfor pentaoksit
Pro	Propranolol
QCM	Kuvartz kristal mikrobals
<i>rGO</i>	İndirgenmiş grafen oksit
<i>rGO/GLOB/GCE</i>	İndirgenmiş grafen oksit/ γ -globulin/camsı karbon elektrot
<i>rGO/\alpha</i> -CD	İndirgenmiş grafen oksit/ α -siklodekstrin
<i>rGO/\beta</i> -CD	İndirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin
<i>rGO/\beta</i> -CD/GCE	İndirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin/camsı karbon elektrot
<i>rGO/\gamma</i> -CD	İndirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin
<i>rGO/\gamma</i> -CD/GCE	İndirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin/camsı karbon elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
SWCNTs	Tek-duvarlı karbon nanotüpler
SWV	Kare dalga voltametri
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
Trp	Triptofan
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Yunanca *vánnos* (*nannos*) kelimesinden türetilmiş olan “nano” öneki “cüce” anlamına gelmektedir ve nano ile tanımlanan ifadeler, herhangi bir ölçünün milyarda birini gösterir. Uluslararası Birim Sistemi’ne (Fransızca: *Système international d’unités*, kısaca **SI**) göre nano kelimesi “çok küçük” olarak tanımlanmaktadır ve bir atom boyutundan birkaç kat daha büyük olan metrenin milyarda biri (10^{-9} m) 1 nanometre olarak ifade edilmektedir (Ramsden, 2011). Kullanıma elverişli nano yapıların büyüklüğü 1-100 nanometre aralığında kabul edilmektedir. Basit bir karşılaştırma yapılacak olursa, Şekil 1.1.’de de gösterildiği gibi tek bir insan saçı yaklaşık 80000 nm ve bir kırmızı kan hücresi yaklaşık 7000 nm çapa sahipken bir su molekülü neredeyse 0,3 nm çapa sahiptir (Fulekar, 2010). Araştırmacıların nano boyuttaki maddelere artan ilgisinin temel nedeni nano boyutlarda malzemelerin sahip oldukları özelliklerin makroskopik boyutlardaki özelliklerinden tamamen farklı olması ve nano boyuta yaklaştıkça birçok farklı ve yararlı özelliklerle karşılaşılmasıdır.



Şekil 1.1. Makro boyuttan nano boyuta fiziksel bir karşılaştırma (Ferris, 2014)

Boyuta bağlı bu özellikler bilim insanlarının bir takım uygulamalar için yeni kapılar aralamasını sağlamaktadır. Aslında farklı bilimsel alanların farklı örneklemi olduğundan, açığa çıkan endüstriyel gelişmeler ve inovasyonlar birbirinden oldukça farklı olmaktadır. Ancak bu alanlar birbiri ile oldukça ilişkili olup birbirlerine çok sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden nano boyuttaki nano dünyayı anlayabilmek için araştırma eğilimleri ve çalışmaların disiplinlerarası gerçekleştirilmesi gerekir (Nouailhat, 2010). Nano ölçekli fen ve mühendislik araştırmaları, son zamanlarda

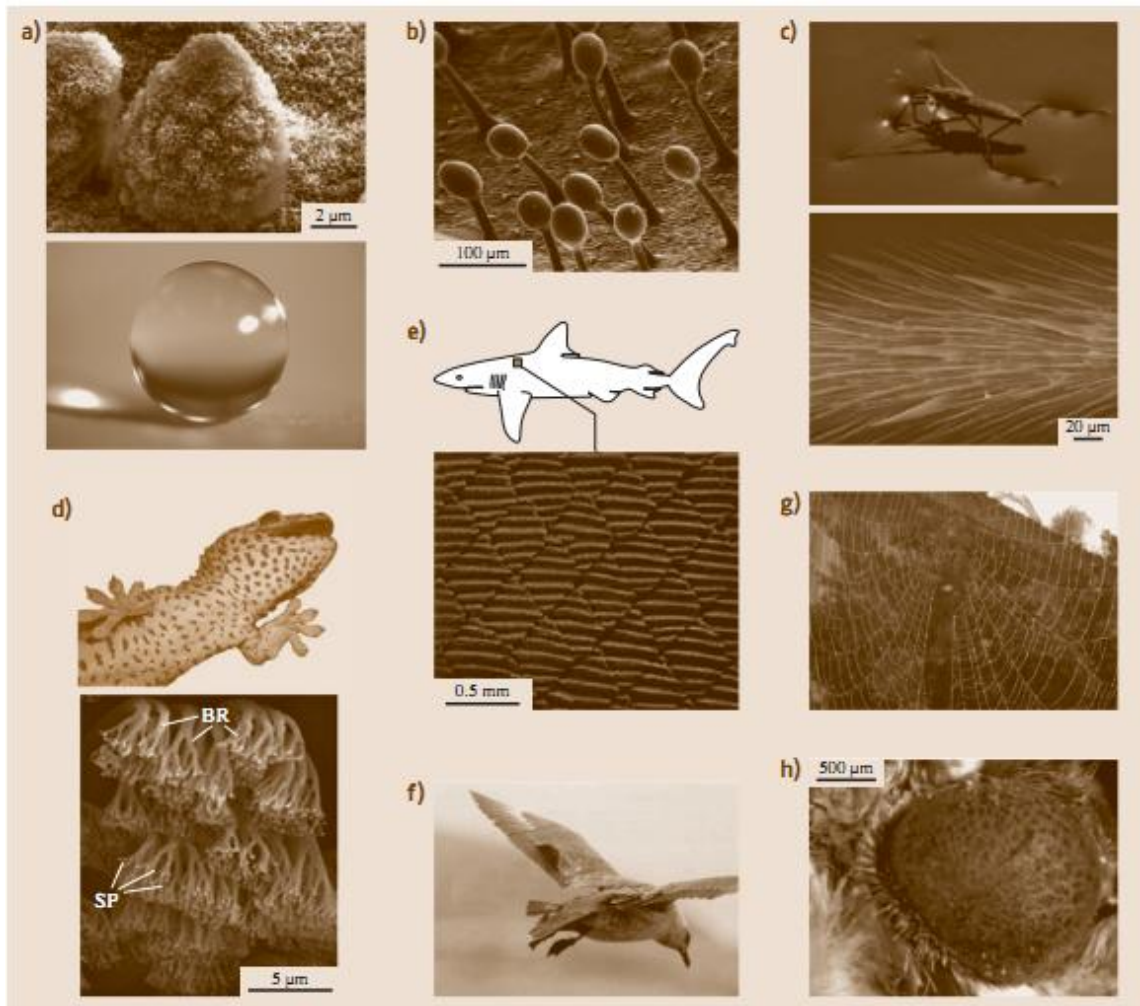
bilimsel araştırma ve teknolojik yeniliklerin heyecan verici yeni bir alanı olarak ortaya çıkmıştır ve gelişen bir disiplinler arası alan olan nanobilim ve nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır.

1.1. Maddenin Atom Boyutunda Kontrolü: Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nanobilim ve nanoteknoloji alanında çalışan araştırmacı ve yazarlar arasındaki en fazla sorulan soru “Nanobilim ve nanoteknolojiyi nasıl tanımlarız ve bu iki terimi birbirinden nasıl ayırt ederiz?” olmaktadır (Mulvaney, 2015). Dünya çapındaki internet ağında nanobilim ve nanoteknoloji kavramları genel olarak birbirinin yerine kullanılıyor olmasına rağmen, aslında bu iki kavram arasında belirgin bir fark vardır (Ng, 2009). The Royal Society & The Royal Academy of Engineering (2004) tarafından nanobilim kavramı “Atomik, moleküler ve makromoleküler boyutlarda, daha büyük boyutlarda olduğundan önemli derecede farklı özellikler sergileyen materyallerin sergiledikleri olayların ve davranışların incelendiği çalışma (bilim) alanı” şeklinde tanımlanırken, nanoteknoloji kavramı “Nanoteknoloji; yapı, cihaz ve sistemlerin nanometre ölçeğinde şekil ve boyutunu kontrol ederek, karakterizasyon, üretim, uygulama ve tasarımlarıdır” olarak tanımlanmıştır. Nanoteknoloji kısaca en az “bir boyutunun büyüklüğü 1’den 100 nanometreye kadar olan maddenin kontrolü” olarak tanımlanabilir. Bu tanımlara göre nanobilim, atomların boyutlarının belirlendiği tarihten beri yani yaklaşık 150 yıldır bilinirken, nanoteknoloji nanoboyutta görüntüleme yapmaya imkan sunan taramalı tünelleme mikroskopunun (STM) 1981 yılında icat edilmesi ile ortaya çıkmıştır (Mulvaney, 2015).

Nanoteknoloji kelimesi her ne kadar yeni bir kelime olarak görülse de tamamen yeni bir alan değildir (Bhushan, 2010). Doğa yeryüzünde yaşamın oluşumu için 3,8 milyar yıllık bir evrim geçirmiştir. Doğada makro boyuttan nano boyuta işlev gören bir çok materyal, nesne ve süreçler bulunmaktadır (Özer, 2008). Bu nesnelerin ve olayların işleyişlerini öğrenmek, bilim insanının doğada var olan bu uygulamaları kullanarak yeni nanomateryaller, nano cihazlar ve yeni süreçler keşfetmelerinde yol gösterici birer unsur olmuşlardır (Özer, 2008; Bhushan, 2010). Şekil 1.2. birçok nanoteknolojik gelişmeye ilham kaynağı olan ve doğada var olan moleküler cihazlara güzel bir örnektir. Lotus (beyaz nilüfer) çiçeği, köpek balığı derisi ve geko kertenkelesi doğada nanoteknoloji uygulamalarının görüldüğü örneklerden sadece birkaçıdır (Özer, 2008; Bhushan, 2010).

Lotus çiçeği çamurlu ve kirli ortamlarda yaşamasına rağmen yaprağın yüzeyinde bulunan mikro ve nano boyutlarındaki hidrofobik tüycük yapılar sayesinde yaprakları sürekli temiz olan bir bitkidir. Bu özellik yaprağın üzerine düşen su damlalarının hidrofobik yüzey oluşturmuş olan tüycükler üzerine tutunamamasından dolayı, yaprağın üzerinden aşağı doğru kayarken toz, kir vb. maddeleri beraberinde götürmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Lotus çiçeğinin bu özelliği, nanobilim ile uğraşan araştırmacıları boyaların, kumaşların, camların ve diğer birçok yüzeyin kuru kalması ve kendi kendini temizleyebilme yeteneğinin kazanılmasına yönelik çalışmalar yapmaya yöneltmiştir.



Şekil 1.2. Birçok teknolojik gelişmeye ilham kaynağı olan ve doğada var olan bazı nanoteknolojik örnekler: (a) lotus etkisi yaratan nano boyuttaki tüycükler, (b) böcekleri tuzaklayarak yakalamak için yapıştırıcı salgılayan etçil bitkilerin salgı bezleri, (c) su üzerinde durabilen bir eklem bacaklı olan “water strider” isimli gerid böceği, (d) geko kertenkelesinin ayakları (BR-brach (dallanan yapı) ve SP-spatula şekilli kısmı), (e) köpek balığının hızlı hareket etmesini sağlayan pul yapısı, (f) su yüzeyine inen bir kuşun ıslanmayan kanatları, (g) ipekten yapılmış örümcek ağı, (h) güvelerin anti-yansıtıcı gözleri (Bhushan, 2010)

Aralarında örümcek ve kertenkelenin de bulunduğu birçok yaratığın (geko gibi) ayaklarındaki nano eklentiler (tüy gibi), bu canlıların birçok yüzeye tutunmasını ve hareket etmesini sağlamaktadır. Bu özellik günlük hayatta kullandığımız bantlarda ve tutkalda iki yüzeyi birbirine yapıştıran sıvı yapışkanların aksine kuru yapıştırıcılar için süper adhezif polimer yapışkanlara model olmuştur.

Suda yaşayan canlılar az enerji harcayarak çok yüksek hızlarda hareket edebilirler. Su içerisinde sürüklenmek hareket etmeyi en çok zorlaştıran etkenlerden birisidir. Birçok köpek balığı türü kaldırma kuvvetini dengeleyecek şekilde su içerisinde yüksek etkinlikle hareket edebilmektedir. Bu özellik köpek balığının derisindeki dişe benzeyen çok küçük pulların olmasına bağlıdır ve bu yapılar su içerisinde küçük girdaplar yaratarak balığın daha hızlı bir şekilde ve savrulmadan yüzmesini sağlamaktadır. *Speedo* markası köpek balıklarının bu özelliğini kullanarak “*fastswim*” isimli tüm-beden mayo üretimi yapmıştır. Bunun yanında, birçok uçak, gemi ve bot üreticisi bu özelliği ürettikleri araçlara uygulamaya çalışmaktadırlar.

Kuşların tüyleri, vücutlarının ıslanmasını engellemekte olup bu tüylerden yapılmış uçuş esnasında aerodinamik kaldırmayı sağlayarak kanat ve kuyruğun hareketini sağlamaktadır. Örümcek ağıları çok kuvvetli fiber yapılardan oluşmaktadır ve bu birçok alanda mekanik sağlamlık gerektiren yapılar için nanofiberlerin yapılmasına örnek olmuştur. Güvelerin gözleri nano boyutta yansımayı azaltan çok yönlü yapılardan oluşmuştur ve bu özellik antiyansıtıcı yüzeylerin gelişimi için büyük bir rol oynamıştır (Özer, 2008; Bhushan, 2010).

1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihi

Modern nanobilim ve nanoteknoloji hayatımızda oldukça yeni olmasına rağmen, nano malzemeler yüzyıllardır kullanılmaktadır. Örneğin, alternatif ölçekli altın ve gümüş parçacıkları yüzlerce yıl önce Ortaçağ kiliselerinde vitray pencerelere renk katmıştır.

Milattan sonra (MS) 4. yüzyıla ait olan Kral Lycurgus Kupası (Şekil 1.3.) 70 nm boyutlarında altın ve gümüş partiküller içeren camdan yapılmış olup ışığı geçirdiğinde kırmızı, ışığı yansıttığında ise yeşil renkli görünmektedir (USNNI). 6-17. yüzyıllar arasında gümüş ve bakır nanopartiküller ve altın klorür ve diğer metallerin klorürleri ile oksitlerinin nanaopartikülleri kullanılarak seramik ve cam malzemeler üretilmiştir. Michael Faraday (1857) belli ışıklandırma şartlarında farklı renkte çözeltiler yayan

“yakut” renkli altın nanotaneçikler içeren kolloidal çözeltiyi keşfetmiştir. 1936 yılında Simens Araştırma Laboratuvarında çalışan Erwin Müller atomik boyutta çözünürlüğe sahip olan Alan Emisyon Mikroskopunu (FEM) icat etmiştir (USNNI).



Şekil 1.3. Kral Lycurgus Kupası (Soldaki resim) içerisinden ışık geçirildiğinde rengi opak yeşilden yarısaydam kırmızıya değişen iki renkli camdan üretilmiştir. Faraday tarafından keşfedilen altın nanotaneçikler içeren kolloidal çözelti (Sağdaki resim)

1959 yılında Amerikan Fizik Derneği’nin (American Physical Society) düzenlediği bir konferansta 1965 yılı fizik alanı Nobel ödülüne layık görülen kuvvetli bir hayal gücüne sahip olan bir bilim insanı olan Richard P. Feynman, “aşağıda daha çok yer var” (there is plenty of room at the bottom) başlıklı konuşmasıyla nanoteknolojinin gelişme sürecini başlatmıştır. (Feynman, 1959, 1960; Nouailhat, 2010). Nanoteknoloji, 1970’li yılların sonunda geleceğin anahtar teknolojileri arasında görülmeye başlanmıştır. Nanoteknoloji terim olarak ilk defa Japon bilim adamı Norio Taniguchi’nin “Nanoteknolojinin Temel Konsepti Üzerine (On the Basic Concept of Nanotechnology)” adlı makalesinde kullanılmıştır (Taniguchi, 1974). IBM’in Zürih laboratuvarında çalışan Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer 1981 yılında atomları bireysel olarak ilk kez görüntüleyebilecek bir sistem olan taramalı tünelleme mikroskopunu keşfetmişler ve bu keşifleriyle 1986 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir (USNNI). Feynman’ın öngörü içeren hipotezleri K. Eric Drexler’in 1986’da yayımlanan “Engines of Creation: The coming Era of Nanotechnology-Motorların Yaratılışı: Nanoteknolojinin Yaklaşan Çağı” isimli kitabında daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır (Özer, 2008). Drexler, atomlarla, canlı hücrelerden çok daha küçük, mevcut makinalardan çok daha güçlü ve hafif ve kendi kendini kopyalayan nanoölçek seviyesinde makinalar üretilebileceğini iddia etmiştir (Drexler, 1986). 1989 yılında IBM’de teorik kimyacı olan ve moleküler elektronik ile ilgilenen Ari Aviram, mikroüretim ve moleküler elektronik alanlarında uzmanların biraraya geldiği yıllık konferanslar serisini başlatmıştır. Bu konferanslar sayesinde toplumda nanoteknoloji

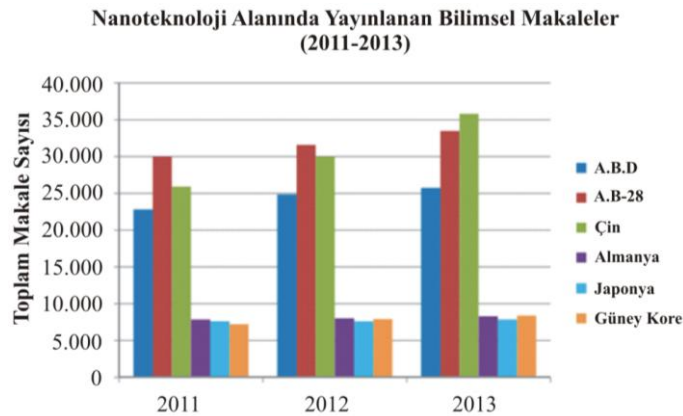
farkındalığı yaratılmaya başlanmıştır. Bu gelişmelere paralel olarak kolloidal yarı iletken nanokristaller (kuantum nokta), fulleren ve karbon nanotüp gibi nanopartüküllerin keşfedilmesi ve bu nano yapıları görüntüleyecek atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi mikroskop sistemlerin icat edilmesi ve geliştirilmesi de nanteknolojinin gelişmesi için büyük adımlar olmuştur (USNNI).

1.3. Günümüzde ve Gelecekte Nanobilim ve Nanoteknoloji

Amerika Bilim ve Teknoloji Danışmanları Başkanlık Konseyinin (The President's Council of Advisors on Science and Technology-PCAST) yakın zamanda yayınlamış olduğu Amerika Ulusal Nanoteknoloji girişimi raporundaki (PCAST, 2010) en büyük öneri nano üretim üzerine gerçekleştirilen ticarileşme konusundadır. Bunun için verilen desteğin fen ve mühendisliğe ayrılan bütçe kadar olmaması fakat yüksek oranda artırılması, Amerikan şirketleri arasındaki koordinasyon, nanobilim eğitime verilen önemin ve nanoteknolojinin sosyal etkileri üzerine anlayışın artırılması oluşturmaktadır. Bununla birlikte, nanomateryaller için çevre sağlığı ve güvenliğine yönelik dört gözle beklenen bir anlayış geliştirilmektedir (Weiss, 2010). Nanotüp, enerji depolama, çevresel temizlik, nanokompozitler, nanoüretim, kimyasal ve biyolojik sensörler gibi alanlarda nanoteknolojinin kullanımı gündeme getirilmektedir. PCAST'ın geçen yıl yapılan son toplantısındaki raporunda nanoteknoloji alanında ileri düzeyde sürdürülebilir teknolojik gelişmelerin olması gerektiği vurgulanmıştır (PCAST, 2014). Parak ve ark. (2015) A.B.D. Başkanı Barack Obama'nın üzerine yoğunlaştığı ve nanobilimcilerin ve nanoteknoloji ile ilgilenen bilim insanlarının üzerinde çalıştığı "Beyin" girişimi projesinin (nanoboyutta gerçekleşen hücreler arası iletişim, beyindeki nöral devreler ve haritalama) büyük ilgi odağı olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında, Avrupa birliği nanoteknolojinin getirdiği sosyal zorluklar, temiz, güvenli ve sürdürülebilir enerji, yiyecek güvenliği, sürdürülebilir tarım ve ormanlık arazi gibi Amerika'nın 5 yıl öncesinde planladığı nanobilim ve nanoteknoloji vizyonuna yeni sahip olmakla beraber grafen (ve diğer 2-Boyutlu materyaller) ve İnsan Beyni Projesi (FutureNanoNeeds, 2015; H2020, 2015) adı altında 2 spesifik proje ile yeni çağrılara çıkarak nanobilim ve nanoteknoloji alanında Amerika ile aynı seviyeye gelmeyi planlamıştır (Parak ve ark. 2015). Türkiye'de nanobilim ve nanoteknoloji TÜBİTAK'ın 2023 Vizyon Programı'nda yer almış ve yol haritası oluşturulmuştur (TÜBİTAK, 2004). Şu an için en önemli ulusal gelişmelerden birisi Devlet Planlama Teşkilatı

(DPT) tarafından büyük bir yatırım ile kurulan Bilkent Üniversitesi'ndeki Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin (UNAM) kurulmasıdır. Bunun yanında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) gibi merkezler de nanoteknoloji alanında çalışmalar yürütülen araştırma merkezleridir. Son birkaç yıldır nanoteknoloji alanında birçok üniversitede lisansüstü eğitim programı açılmış olup bunun yanında bazı üniversitelerde (TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, KTO Karatay Üniversitesi gibi) Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü adı altında lisans programları da popüler olmaya başlamıştır. Günümüzde dünyada ve ülkemizde nanobilim ve nanoteknoloji ile ilgili çok fazla sayıda başarılı bir şekilde faaliyet gösteren araştırma merkezi kurulmuş olup bu alanlarda ile ilgili düzenlenen kongre ve konferansların, çalıştay ve toplantıların sayısı gün geçtikçe artması ile beraber araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi ile takip edilmektedir.

Nanobilim ve nanoteknoloji alanında araştırmaları yayınlayan dergilerin sayısı yıllara göre incelendiğinde 2000 yılında dergi sayısı 22 iken 2014 yılında bu rakam 4 katından fazla artarak 94'e yükselmiştir (SCImago, 2007). PCAST'ın son raporuna (2014) göre nanoteknoloji alanında yayınlanan bilimsel makalelerin 2014 yılı değerlendirilmesi yapıldığında (2015 verileri henüz açıklanmamıştır), 2011-2013 yılları arasında en fazla bilimsel çıktıya sahip olan Çin, Avrupa Birliği ülkeleri ve Amerika bu alanda öncü ülkeler olmuşlardır (Şekil 1.4.). Bu alanda 60'tan fazla ülke ulusal nanoteknoloji alanında araştırmalar sürdürmek olup 2012 yılından itibaren bireysel olarak Amerika Birleşik Devletleri 2,1 milyar dolar (\$), Japonya 1,3 milyar \$, Rusya 974 milyon \$ ve Almanya 617 milyon \$ yatırım ile en fazla yatırım yapan ülkeler olmuşlardır.



Şekil 1.4. Çin Liderliğinde Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D), Avrupa Birliği (A.B), Çin, Almanya, Japonya ve Güney Kore gibi nanoteknoloji alanında önderlik yapan ülkelere 2011-2013 yılları arasındaki nanoteknoloji alanında yayımlanan makale sayısı

Gelecekte nanobilim ve nanoteknolojinin en büyük vaatlerinden birisi “az şeyle çok şey” yapabilme gücümüzün olacağıdır. Örneğin, toplamda daha az materyal kullanarak doğal kaynakların daha az tüketileceği, daha az enerji kullanarak daha etkili aletlerin kullanılacağı ve bunların yanında daha az çevre kirliliği olacağı düşünülmektedir (Weiss ve Lewis, 2010). Amerika ve Avrupa nanoteknoloji ile kontrollü ilaç salınımı, kanserli hücre tayininde erken teşhis, beyin haritalama gibi tıp konularındaki alanların yanı sıra nano kompozit malzeme üretimi ile uçaklar başta olmak üzere araçlarda daha sağlam ve hafif malzemelerin üretimi gibi konularda gelişmektedir ve önümüzdeki on yıl içerisinde bu alanda milyon dolarlar harcanacağı çok açıktır (Weiss ve Lewis, 2010; Weiss, 2015).

1.4. Nanomalzemeler

Bir nano malzeme nano boyutta bir ya da daha fazla dış boyuta sahip olan bir taneciktir (Ramsden, 2011). Daha genel bir tanım olarak nanomalzeme, 1 ile 100 nm arasındaki boyutlarında bulunan metal, seramik, organik moleküler yığın, polimerik ya da kompozit malzemelere verilen isimdir (Özer, 2008). Yeryüzündeki her organizma sürekli olarak nano boyutta materyaller ile karşılaşmaktadır. Örneğin; günlük hayatta soluma veya sıvı tüketimi gibi yollarla vücuda nano boyutta yabancı partiküller alınmaktadır. (Buzea ve ark., 2007).

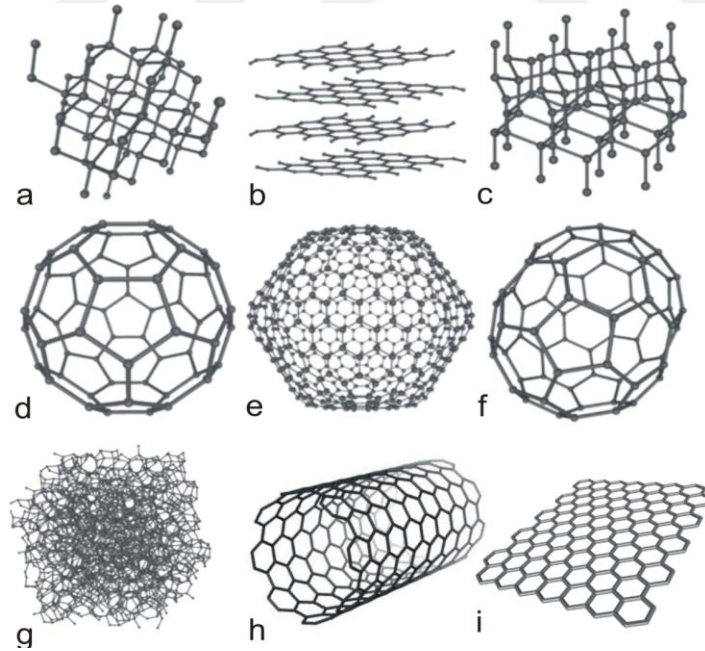
Nano boyutta malzemeler diğer boyuttaki malzemelerden farklıdır çünkü bu malzemelerin diğer boyutlarda olmayan temel özellikleri boyutlarına, şekline ve bileşimine bağlıdır (Özçelik, 2014). Malzemelerin nano boyutlarda geliştirilebilmesi, özelliklerinin anlaşılması ve kontrol edilmesi ile çeşitli özelliklere, fonksiyonlara ve uygulamalara sahip yeni malzemeler üretmek mümkün olacaktır (Buzea ve ark., 2007). Nanopartiküller, yüksek yüzey alanının yanında farklı optik, elektronik, manyetik ve floresan özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahip üstün malzemelerdir (Sayar, 2010).

Nanomalzemeler genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilirler (Sigma-Aldrich, 2010);

- Metal ve metal alaşımları nano malzemeler
- Metal oksit nano malzemeler
- Nano teller ve nano fiberler
- Nanotoz ve nanototanecik dispersiyonları

- Nano seramik malzemeler
- Nano killer
- Kuantum noktalar
- Karbon temelli nano malzemeler

Yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği olan karbon, kömür gibi az değerli bir maddeden en değerli maddelerden biri olan elmasa kadar çok farklı fiziksel özellikler sergileyen maddelerin temelini oluşturur (Ramsden, 2011). Bu farklı özellikler karbon atomlarının kendi aralarında bağlanma geometrisine bağlı olarak gelişmektedir (Dağcı, 2015). Karbon sp , sp^2 , sp^3 hibritleşmesi yapar ve bu durum karbon yapıları malzemelerin boyutunu belirler. Bir organik bileşikte karbon atomları, kendi aralarında sp^3 hibritleşmesi ile stabil C-C tek bağı, sp^2 hibritleşmesi ise C=C çift bağı ve sp hibritleşmesi ile C≡C üçlü bağı oluşturabilirler (Şen, 2013). Karbonun allotropları (Şekil 1.5.) arasında genel olarak grafit ve elmas gibi günlük hayattan çok iyi bilinen allotropların yanı sıra fulleren, karbon nanotüpler ve grafen gibi sentezlenmiş nano boyuttaki formları da mevcuttur (Ramsden, 2011; Dağcı, 2015).



Şekil 1.5. Farklı karbon yapıları a) Elmas b) Grafit c) Altıgen elmas d-f) Fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}) (g) Amorf karbon h) Karbon nanotüp i) Grafen

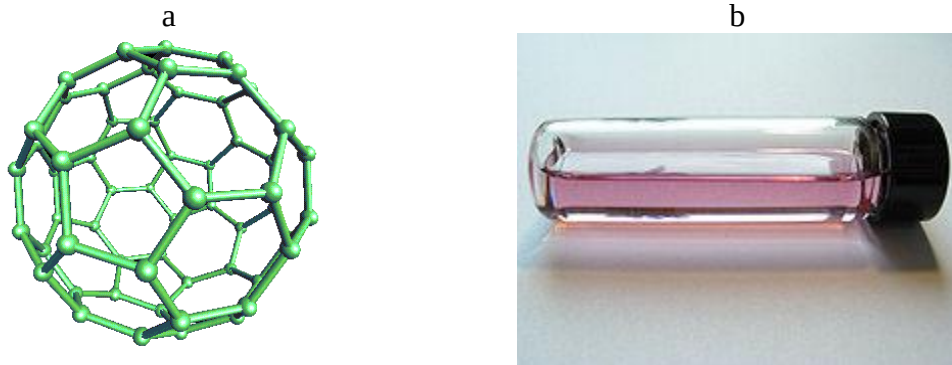
Bu karbon nanomateryallerden fulleren 0 boyutlu (0D), karbon nanotüpler 1 boyutlu (1D), grafen 2 boyutlu (2D), grafit ve elmas 3 boyutlu (3D) karbon

materyallerini gösterir (Lee ve ark., 2011). Tez kapsamında, nano dünyada yeni parlayan bir yıldız olan karbon temelli nano materyallerden grafen materyali ile ilgili uygulamalar yapıldığından aşağıdaki bölümlerde grafen ile ilgili detaylı açıklamalara ve bunun yanında diğer nano karbon malzemeler ile ilgili kısa açıklamalara yer verilmiştir.

1.4.1. Karbon nano malzemeler

1.4.1.1. Fullerenler

Fullerenler yapısal olarak grafitte benzemekte olup, grafen tabakalarının hegzagonal halkalar şeklinde istiflenmesi ile oluşmuş yapılar olarak bilinirler; fakat bazen pentagonal (ya da bazen heptagonal) halkalar da içerirler (Şekil 1.6a.). Fullerenler çoğu çözücüde çözünebilmektedirler. Saf buckminsterfullerene'nin (C_{60}) çözelti rengi koyu menekşe rengindedir (Şekil 1.6b.). C_{70} 'in rengi kırmızımsı kahverengidir. Daha büyük fullerenler (C_{76} – C_{84}) çeşitli renklerde çözeltiler oluştururlar (Wikipedia, 2015). Fullerenler ilk olarak 1985 yılında Rice Üniversitesindeki araştırmacılar olan Harold Kroto, Sean O'Brien, Robert Curl ve Richard Smalley tarafından keşfedilmiş ve bununla birlikte 1996 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir (Kroto ve ark., 1985).

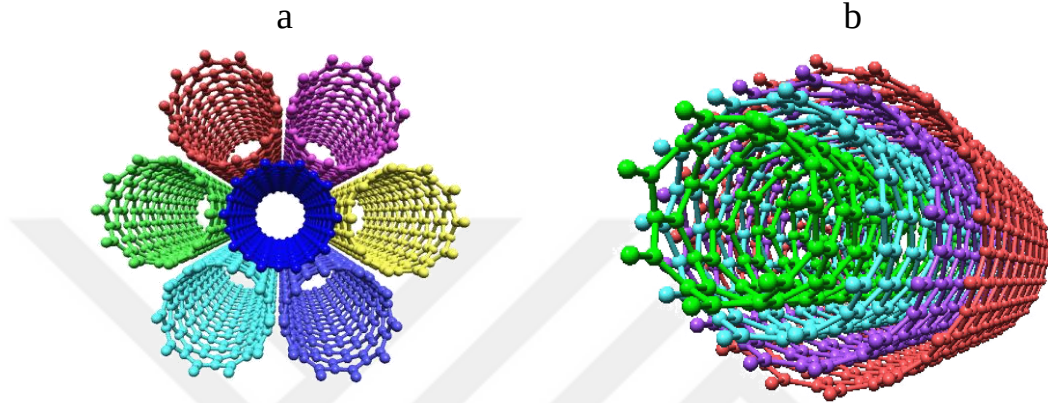


Şekil 1.6. C_{60} molekülü (a) ve çözeltisi (b)

1.4.1.2. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNTs) ilk defa Oberlin ve çalışma arkadaşları (Oberlin ve ark., 1976) tarafından tanımlanmış ve Iijima'nın (1991) Nature'da yayınladığı

makalesiyle büyük bir ilgi uyandırmaya başlamıştır (Pillai ve Ray, 2011). CNTs temelde aynı grafit tabakalarından oluşmalarına rağmen, farklı boyut ve yapılar, kalınlıklara, sarılma şekillerine ve tabaka sayılarına sahiptirler. Temelde iki çeşit karbon nanotüp vardır: Tek-duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) tek tabaka grafenin sarmal olarak silindir şeklinde sarılmasıyla oluşur. Çok-duvarlı nanotüpler (MWCNTs) birden fazla nanotübün içi içe sarılmasıyla oluşan yapılardır (Şekil 1.7.).



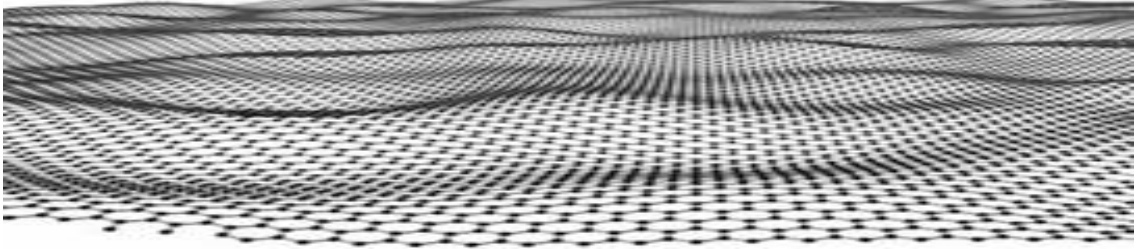
Şekil 1.7. Tek-duvarlı (a) ve çok duvarlı (b) karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler, keşfedildiğinden beri geniş yüzey alanı, olağanüstü optik ve elektriksel özelliklerine ek olarak, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı çoğu alanda uygulama potansiyeline sahip olmuşlardır. Tek duvarlı karbon nanotüplerin elektronik ve mekanik özellikleri grafenle benzerlikler göstermektedir (Buzea ve ark., 2007; Ramsden, 2011; Dağcı, 2015).

1.4.1.3. Grafen

Geleceğin “mucize materyali” olarak adlandırılan grafen, balmumu yapısında dizilmiş karbon atomlarının oluşturmuş olduğu iki boyutlu tek tabakalı bir materyal olup çok ince, çok dayanıklı ve çok sert bir materyaldir (Novoselov ve ark., 2004; Geim ve Novoselov, 2007). Şekil 1.8.’de gösterilen iki boyutlu (2D) yapısından dolayı geniş yüzey alanı sağlayan grafit temelli malzemelerin temel yapı taşı olan grafenin, hızlı elektron taşınımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik sağlamlık ve biyouyumluluk gibi özellikler sergilemesi bu materyalin saydam iletken elektrotlar, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler, süperkapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri

ve biyomedikal uygulamalar (ilaç taşınımı) gibi pek çok alanda uygulanabilirliğini sağlamaktadır (Chen ve ark., 2013; Morales-Narváez ve ark., 2013).



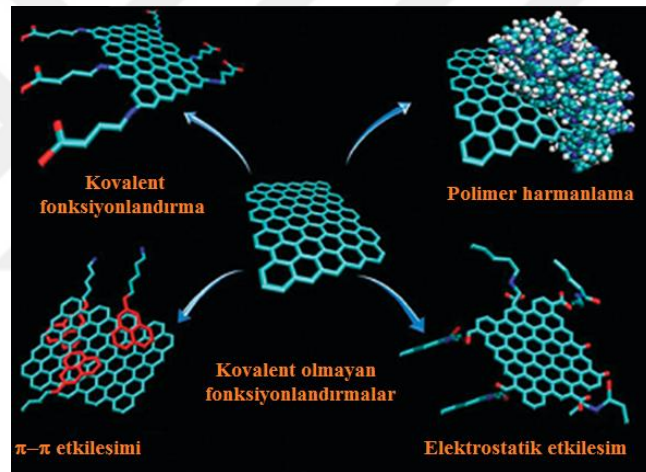
Şekil 1.8. Grafen

Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov (2004) araştırmaları sonucunda deneysel yöntemle bu mucize materyali izole etmişler (Novoselov ve ark., 2004; Geim ve Novoselov, 2007) ve beklenmedik bir şekilde 2010 Fizik Nobel ödülünü almaya hak kazanmışlardır. Bu buluş katı hal ve materyal fiziği çalışanlar ile kimya ve elektrik mühendisleri için yeni keşfedilmiş altın madenine saldırının akademik eşdeğerini başlatmıştır (Novoselov ve ark., 2012).

Grafen, geniş yüzey alanı, göstermiş olduğu mükemmel elektron transfer performansı, yüksek mekanik mukavemet ve oldukça yüksek termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı, transistörlerden pillere, elektronik cihazlardan tekstil ürünlerine, ilaç gelişim sistemlerinden sensörler alanına, fizik, kimya, biyoloji, biyoteknoloji, mühendislik, tıp ve özellikle nanoteknoloji alanlarında önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir. Biyomoleküller, metal nanopartiküller ya da polimerik modifikasyon ile bir kovalent ya da kovalent olmayan etkileşim yoluyla yeni özelliklere sahip olan grafen ve türevlerinin araştırılmasına ve genişleyen grafen uygulamalarına olan ilgi bir çığ gibi büyümektedir.

Grafenin keşfinden sonra bir yada birkaç tabakalı grafen ve türevlerini üretme teknikleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiş olup bu teknikler arasında fiziksel olarak metal numune üzerine karbon çöktürme, kimyasal olarak ise grafit kullanılarak önce grafit oksite yükseltgeme ve fiziksel eksfoliasyon sonrasında da grafene indirgeme teknikleri en çok uygulama alanı bulan teknikler olmuştur (Edwards ve Coleman, 2013). Grafen materyali, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) türevlerine göre kimyasal olarak daha inert bir yapıya sahiptir. Bunun nedeni, GO ve rGO'nun yüzeylerinde oksijen içeren (hidroksil, epoksi, karboksil grupları) grupların bulunması

ve bu grupların grafen yüzeyinde sp^2 deformasyonuna yol açmasıdır. Grafenin ve türevlerinin kimyasal olarak fonksiyonlandırılması genel anlamda kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonlandırma olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir (Şekil 1.9.). Grafen yüzeyindeki kimyasal fonksiyonlandırmalar, genellikle grafen yüzeyi ile güçlü π - π etkileşimi gösterebilecek aromatik halka içeren bileşiklerle ve elektrostatik etkileşim gösterebilecek yapılarla kovalent olmayan fonksiyonlandırmalar sonucunda elde edilmektedirler. Diğer taraftan, kovalent fonksiyonlandırmalarda çoğunlukla GO ve *rGO* türevlerinden çıkılmakta ve oksijen gurupları içeren hidrofilik yüzeylerinden veya kenarlarından kovalent olarak kolay bir şekilde fonksiyonlandırılabilirler. Sonuç olarak, her iki yöntemle fonksiyonlandırılmış grafen tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca, polimer yapılarla harmanlama ile de fonksiyonlandırıldıkları metotlar bulunmaktadır (Chen ve ark., 2012).



Şekil 1.9. Grafen ve türevlerinin genel fonksiyonlandırılma metotları (Chen ve ark., 2012)

Yüzeyden ya da kenarlardan kovalent bağlanma ya da kovalent olmayan etkileşimlerle fonksiyonlandırılması ile malzeme biliminin yeni parlayan yıldızı olan grafen, eşsiz özelliklerine yeni özellikler katarak birçok uygulama alanında kullanılabilme olanağı sağlayabilmektedir. Örneğin, grafen yüzeyleri polimerle, nanotaneçiklerle, konukçu-konuk etkileşimleri sağlayabilecek bileşiklerle (siklodekstrinler, kaliksarenler, vb.) fonksiyonlandırılarak süperkapasitörler, elektrokimyasal sensörler, biyosensörler, fotokatalitik hidrojen üretimi gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Guo ve ark., 2010). Bu türlü yüzey fonksiyonlandırma işlemleri, yüzeyin sadece bir grup tarafından fonksiyonlandırılmasına imkan tanırken, yüzeyin amin grubu içeren aromatik halkalı

bileşikler ile kovalent olmayan güçlü etkileşimlerle fonksiyonlandırılmasından sonra, elde edilen grafen tabanlı materyal amin ucu kısmından fonksiyonlandırılarak istenilen seçicilik elde edilebilmekte ve bu şekilde elde edilen ürün birçok elektrokimyasal uygulamada elektrot materyali olarak kullanılabilir (Georgakilas ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2013).

Bu bilgiler doğrultusunda, pratik uygulamalar için çok ilgi çekici olan mükemmel fonksiyonlara sahip, yeni birçok nanoyapıların üretilmesi amaçlanmıştır. Grafenin yakın gelecekte biyoelektronik cihazların ve nano elektroniklerin üretiminde önemli bir rol oynayacağı beklenmektedir. Bunun yanında arabaların, uyduların ve uçakların grafen temelli yeni nanokompozit malzemelerden imal edilebileceği öngörülmektedir (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Grafenin uygulama alanları

1.4.1.3.1. Grafen elde etme yöntemleri

Grafen elde etme yöntemleri temel olarak iki kategoride incelenebilir. Bunlardan ilki, direk olarak bir yüzey (altlık) üzerine grafen büyütme metodu diğeri ise grafitin ve

grafit oksitin mekanik olarak ayrıştırılmasına dayanan metottur. Bu metotlar kendi içlerinde aşağıdaki gibi alt kategorilerde sınıflandırılabilir;

- Yüzey Üzerine Grafen Biriktirme Yöntemi
 - Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
 - Epitaksiyel Büyüme Yöntemi
- Ayrıştırma (Eksfoliasyon) Yöntemi
 - Mikro Mekanik Ayrıştırma Yöntemi
 - Elektrokimyasal Yöntem
 - Çözücü Dispersiyonu Yöntemi
 - Grafitin Kimyasal Yükseltgenmesi ve İndirgenmesi Yöntemi

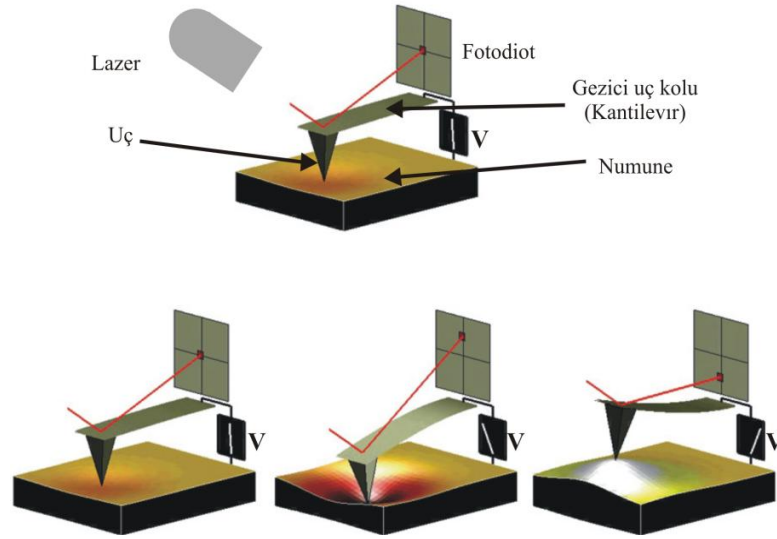
Tez çalışmasında, kiral ayırt etme çalışmalarında kiral seçicilikte kullanılacak olan elektrot modifikasyonda gerekli grafen tabanlı materyalin üretimi için kolay fonksiyonlandırılacak gruplar içeren malzemelere ihtiyaç duyulduğundan, temel olarak “grafitin kimyasal yükseltgenmesi ve indirgenmesi yöntemi” kullanılmıştır. Bu metot detaylı olarak Bölüm 3.3’te açıklanmaktadır.

1.4.2. Karbon nano malzeme görüntülemeye kullanılan mikroskopik yöntemler

Nanometre ebatlarda üretim gerçekleştirmek ve bu ölçekte görüntüleme yapmak özel yöntemler gerektirir. Makroskopik büyüklükler için kullanılan yöntemler nano ölçekte kullanılamazlar. Tüm nanomalzemelerde olduğu gibi, grafen gibi karbon nano malzemelerin de morfolojik olarak incelemesinde farklı görüntüleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanları aşağıda özetlenen AFM, SEM ve TEM teknikleridir.

1.4.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Elektronik, iletişim, otomotiv, uzay, enerji, mühendislik, biyoloji, kimya ve özellikle nanoteknoloji alanında oldukça fazla kullanılan bir teknik olup seramik, cam, kompozitler, metaller, polimerler ve yarı iletkenlerin nano ölçekte topografik, optik, elektriksel veya manyetik incelenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir.



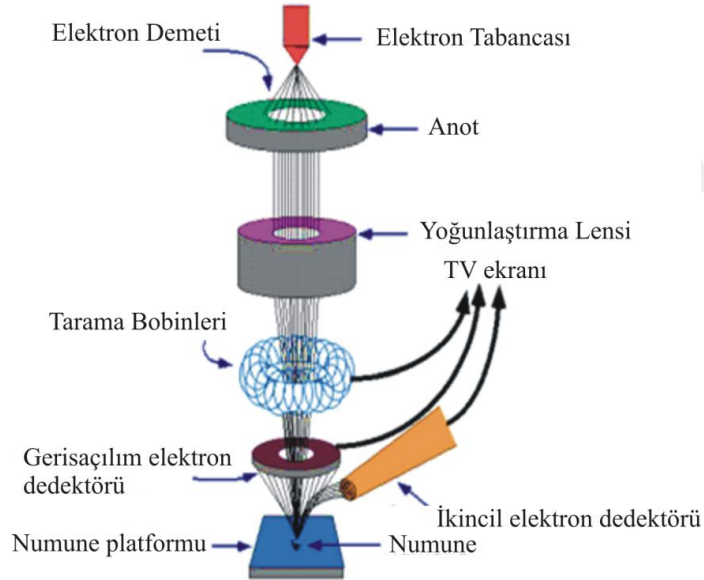
Şekil 1.11. AFM'in çalışma prensibi (Anonymous, 2014)

Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibi bir kolda sabitlenen ucun mekanik hareketine dayanmaktadır. Ucun sabitlendiği kol incelenecek yüzey üzerinde tarama şeklinde hareket ettirilerek koldaki sapmalar optik bir düzenele (genellikle lazer ışını kullanılmaktadır) tespit edilir. Böylece incelenen yüzeyin yapısıyla ilgili bilgi sağlanmaktadır. Genelde numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenele aracılığıyla taranır. Temel olarak gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti (nanonewton büyüklüğünde) sabit kalacak şekilde gezici uç numune üzerinde gezdirilir (Şekil 1.11.). Eğer gezici uç bir çıkıntı ile karşılaşırsa gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti artar. Aradaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar yukarıya hareket eder ve bu sayede gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Yukarıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu çıkıntının yüksekliğini verir. Eğer gezici uç bir girinti ile karşılaşırsa gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti azalır. Aradaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar aşağıya hareket eder ve bu sayede gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Aşağıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu girintinin derinliğini verir.

AFM tekniği benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM ve TEM gibi) için gerekli olan vakum işlemi gerektirmez, hava ve sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama gibi numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. Bu nedenle hızlı bir teknik olmasının yanı sıra düşük maliyetli bir tekniktir. Görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemeden etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajları arasındadır (Sönmezoğlu, 2010).

1.4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği

Elektrot yüzeyi karakterizasyonlarında bir dizi yöntem mevcuttur. Bunlar arasında SEM en çok kullanılan yöntemlerden birisi olup yüzeylerin iki boyutlu görüntülerini sağlamaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope/SEM) “Manfred von Ardenne” öncülüğünde 1930’lu yıllarda geliştirilmiştir. SEM’in çalışma prensibi çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması işlemine dayanmaktadır. Bu işlem sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda ortaya çıkan etkilerin, uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilmiş olur (Bowen ve Hilal, 2009) (Şekil 1.12.). SEM ile yüzey görüntüleme sisteminde yüzeyin iletkenliği arttırmak için genellikle Au ve Mo gibi metaller kullanılarak kaplama yapılır.

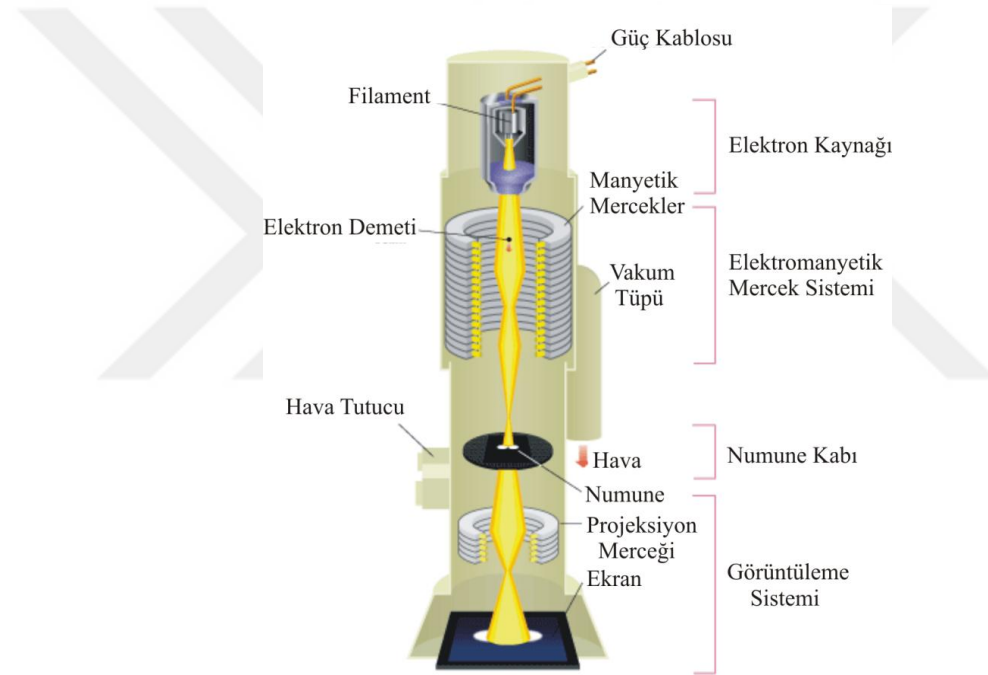


Şekil 1.12. SEM'in çalışma prensibi

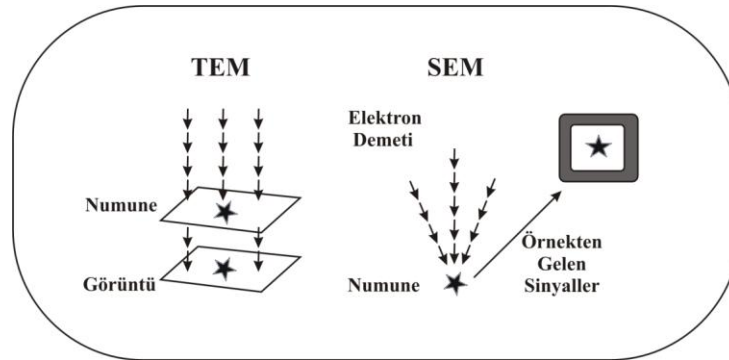
1.4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tekniği

Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy/TEM) mikro ve nanoyapıların iç yapısını incelemek için kullanılır. Atom düzeyinde görüntü elde edebilen oldukça hassas bir cihazdır. Işık mikroskobunun çalışma prensibine benzer bir prensipte çalışır ancak bu yöntemde ışık yerine elektronlar kullanılır (The Royal Society, 2004). Kaynaktan yayılan elektron demeti mercekler aracılığı ile numuneye

odaklanır (Şekil 1.13.). Numuneye gelen elektron demeti SEM'in çalışma prensibinden farklı olarak (numune çarpıp yansıma) malzemenin içinden geçerek malzemenin yapısı ile ilgili bir görüntü oluşturur (Şekil 1.14.). Bu nedenle TEM için kullanılan örnekler çok ince olmalıdır (genellikle 100 nm'den daha ince), böylece elektronların çoğu numune boyunca iletilebilmektedir. Elektronların dalga boyunun ışığın dalga boyundan daha kısa olması nedeniyle, TEM ile ışık mikroskobuna göre daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilebilmektedir. TEM bazı durumlarda bireysel atomların iç yapısının detaylarını en iyi şekilde ortaya çıkarabilir (The Royal Society, 2004). Bu tür mikroskoplarda, X ışınlarıyla olduğu gibi, ışınlar şeffaf örnek ile etkileşir ve bir kırılma şekli ya da hologram yaratır. Kırılma şeklinin analizi, analiz edilen örneğin atomik yapısının çalışılmasını sağlar (Nouailhat, 2010).



Şekil 1.13. TEM'in çalışma prensibi (Anonim 2015).



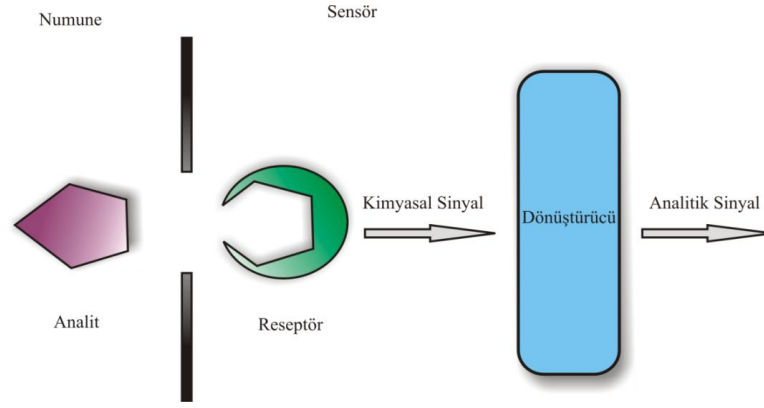
Şekil 1.14. TEM ve SEM için çalışma prensibinin karşılaştırılması.

1.5. Sensörler

Sensör, bir cisim ya da enerji ile etkileşim gösteren ve bu etkileşime karşılık ölçülebilir bir sinyal üreten bir araç olarak tanımlanabilmektedir. Günlük yaşamda kullanılan termometreler, laboratuvarlarda kullanılan pH elektrotları gibi çoğu cihaz birer sensördür (Zor, 2012). Son yıllardaki araştırma eğilimleri, çevredeki değişikliklere cevap verebilen akıllı fonksiyonel materyaller olarak bilinen sensörlerin üzerine odaklanmaya başlamıştır. Böyle akıllı materyaller mühendislik, biyoteknoloji, ilaç taşınımı, partikül taşınımı, optik tanıma vb. gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Nano-dünyada, supramoleküller, moleküler yapılar hatta küçük moleküller bir cisim ve enerjinin varlığını ya da yokluğunu tespit etmede sensör olarak rol oynayabilmektedirler (Şaki, 2004). Son zamanlarda biyolojik, kimyasal ve çevresel açıdan önemli analitleri tanımda ve tespit etmede kullanılan akıllı materyallerin gelişimi büyük ilgi uyandırmaya başlamıştır. Bu türdeki analitlerin varlığını ve aktivitelerini tespit etmek için gelişmiş metotlara ihtiyaç duyulmaktadır.

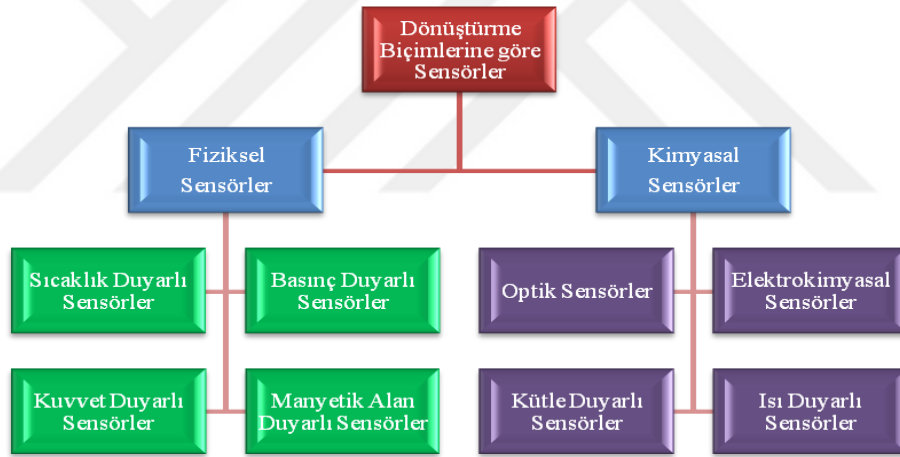
Moleküler dünyadaki bilginin makro dünyaya transferi moleküler türlerden kaynaklanan sinyallerle gerçekleşmektedir. Sensör uygulamalarında bu sinyallerin özel cihazlara aktarımında kullanılan çeşitli yöntemlerin çoğu elektrokimyasal (potansiyometrik ve amperometrik), optik (UV-Vis, floresans gibi) ve kromatografik metotları içermektedir (Şaki, 2004; Zor, 2012). Kimya alanında oldukça yaygın kullanım alanı bulan sensörler, bir kimyasal hali ölçülebilir bir sinyale çeviren aygıtlardır ve belirlenecek analitleri algılayan bir aktif kısım, algılanan parçacığın oluşturduğu etkiyi ölçülecek nicelik haline çeviren bir dönüştürücü ve dönüştürücünün verdiği sinyali ölçülecek büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur.

Genel olarak, bir kimyasal sensör Şekil 1.15.'te gösterildiği gibi, bir dönüştürücü elamanı ile birleştirilmiş bir kimyasal tanıma bölümünden oluşur (Sağiroğlu, 2008). Kimyasal bilgi sensörün reseptör kısmında dönüştürücü tarafından ölçülebilecek bir enerji formuna dönüştürülür. Dönüştürücü kısım numune ile ilgili taşınan kimyasal bilgiyi kullanılabilir bir analitik sinyale çeviren bir araçtır. Dönüştürücü kısım herhangi bir seçicilik göstermez.



Şekil 1.15. Bir kimyasal sensörün bileşenlerinin ve işlevinin şematik gösterimi

Sensörler birçok farklı grup altında sınıflandırılabilirler. Şekil 1.16.’da gösterildiği gibi sensörler sinyal dönüştürücünün (transducer) işleyiş prensiplerine göre “fiziksel” ve “kimyasal” sensör olarak iki ana kategoride incelenmektedirler (Öter, 2007; Zor, 2012).



Şekil 1.16. Sensörlerin dönüştürme biçimlerine göre genel sınıflandırması

Tez kapsamında elektrokimyasal sensör çalışmaları incelendiğinden, elektrokimyasal sensörler ile ilgili özet bilgi aşağıda verilmiştir.

1.5.1. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en eski ve en geniş kapsamlı grubunu oluşturmaktadırlar. Bu grubun çoğu üyesi ticari bir boyuta ulaşmışken bir kısmı da hala gelişimini sürdürmektedir. Analitik kimyada oldukça yaygın kullanım alanı bulan elektrokimyasal sensörlere (elektrokimyasal algılayıcı sistemler) IUPAC

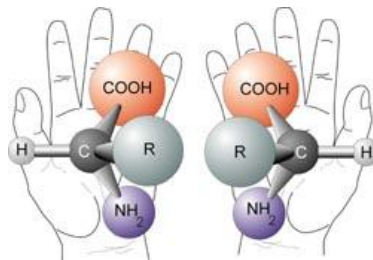
tarafından literatürde getirilen tanım şu şekildedir (Cammann ve ark., 1991, Erdem 1996):

“Elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren ve konsantrasyona bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlardır.”

Elektrokimyasal sensörler, bir kimyasal hali elektrik sinyaline çeviren aygıtlardır ve belirlenecek parçacıkları algılayan bir aktif kısım, algılanan parçacığın oluşturduğu etkiyi ölçülecek nicelik haline çeviren bir dönüştürücü ve dönüştürücünün verdiği sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur. Tüm elektrokimyasal sensörlerde uygulanmak üzere bazı temel kurallar bulunmaktadır; bunlardan en önemlilerinden biri kapalı bir elektriksel devre ihtiyacıdır. Bu bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan en az iki elektrotun bulunması gerektiğini ifade eder (Erdem, 1996; Zor, 2012). Elektrokimyasal sensörler ölçüm araçlarına göre potansiyometrik (potansiyel ölçümü), amperometrik (akım ölçümü), kondüktometrik (iletkenlik ölçümü) gibi alt başlıklara ayrılmaktadırlar. Bu elektrokimyasal tekniklerin bazıları aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak ele alınmıştır.

1.6. Kiral yapılar

Kirallik kelimesi, ayna görüntüsüyle üst üste çakışmayan bir nesnenin karakteristiğini tanımlayan eski Yunancadaki “El” (Cheiro) kelimesinden gelmektedir. Kirallik çoğu üç boyutlu nesnenin temel özelliğidir. Kiral moleküller üzerindeki çalışmalar kimya alanında önemli bir yer teşkil eder. Kirallik, anorganik kimya, organik kimya, fizikokimya ve biyokimyada stereo kimya adı altında incelenir. Eğer bir nesne ayna görüntüsüyle üst üste çakışmıyorsa o nesne kiraldır. Aslında, sağ ve sol el örneği kiral nesnelerin üst üste çakışmayan özelliğini kanıtlayan en iyi örnektir. Şekil 1.17. kiral bir molekülün ve ayna görüntüsünün, sağ ve sol el modeline göre üst üste çakışmadığını göstermektedir.

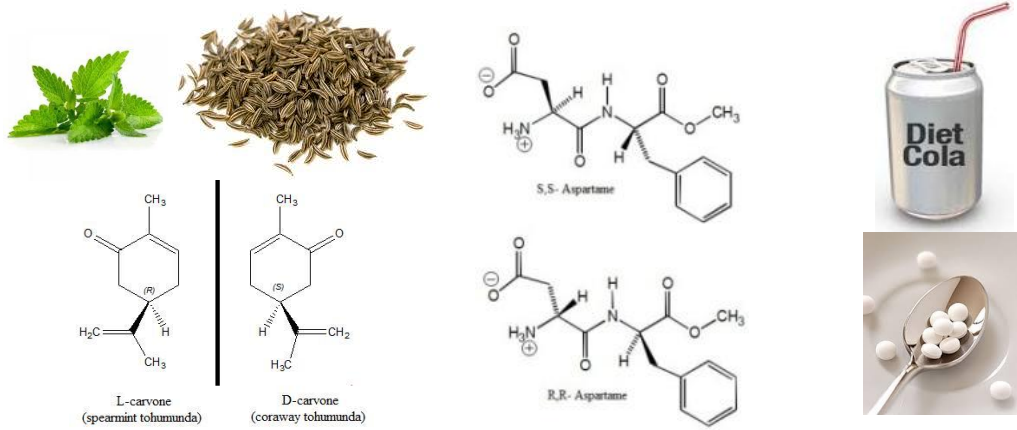


Şekil 1.17. Kiral bir molekül ve ayna görüntüsü

Molekül formülleri aynı fakat atomların düzenlenmesi farklı olan bileşiklere “izomerler”, bu özelliğe “izomeri” denir (Yılmaz, 2007). İzomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır. İzomeri; yapı izomerisi ve stereo izomeri olmak üzere iki bölümde incelenir. Stereoizomeri önemli bir izomeri türüdür ve moleküllerde (veya iyonlarda) atomların birbirine bağlanması aynı, fakat uzayda düzenlenmesi farklıdır.

Stereoizomeri, geometrik (cis-trans izomerisi) ve optik izomeri olmak üzere iki gruba ayrılır. Geometrik izomeri koordinasyon bileşiklerinde, kare düzlemsel ve düzgün sekizyüzlü komplekslerde ortaya çıkar. Optik izomeri, birbirinin üst üste çakışmayan ayna görüntüsü olan bileşiklerin özelliğidir ve polarize ışıktan etkileşimleri dışında tüm fiziksel özellikleri aynıdır. Optik izomerler, polarize ışığın titreşme düzlemini farklı yönlerde çevirirler. Birbirinin ayna görüntüsü olan izomerler *enantiyomerler* olarak adlandırılır, biri polarize ışığın titreşme düzlemini ne kadar sağa çeviriyorsa, diğeri o kadar sola çevirir. Optik aktiviteyi değerlendirmek için tek düzlemde titreşen polarize ışık kullanılır. Normal ışık polarize değildir, yani her düzlemde titreşir. Ama normal ışık bazı özel prizmalardan geçirilerek tek düzlemde titreşen polarize ışık elde edilebilir. Polarize ışık optik bakımdan aktif bileşikler içeren bir çözeltiden geçerse, çözeltinin özelliğine göre sağa veya sola doğru kırılmaya uğrar. Eğer polarize ışık sağa kırılmışsa çözeltide bulunan bileşikler *dekstrarotator* (D ; +), sola kırılmışsa *levarotator* (L ; -) bileşik olduğu kabul edilir.

Enantiyomerler aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere (aynı erime noktası, kaynama noktası, kiral olmayan bir çözücü içerisinde eşit çözünürlük, aynı infrared ve NMR spektrumları vb.) sahiptirler (Barış, 2009). Enantiyomerler, sıradan kimyasal reaksiyonlara girme hususunda diğer bileşikler ile aynı özellikleri gösterirler, fakat diğer tepken kiral olduğunda farklı reaksiyon hızı ile tepkime verirler. Kiral bileşiklerin farklı enantiyomerleri genellikle farklı koku ve lezzete sahiptirler. Örneğin; D -formundaki aminoasitler tatlı tadı verirken, L -formları çoğunlukla tatsızdır. Spearmint (Kıvırcık nane) yaprakları ve caraway (Frenk kimyonu) tohumları sırasıyla carvone enantiyomerlerinin L -karvon (carvone) ve D -karvon formlarını içerir. Bunlar çoğu insana farklı kokar, çünkü koku alma reseptörlerimiz, farklı enantiyomerlerin varlığında farklı şekilde davranan kiral moleküller içerirler. Şekil 1.18.’de nane yaprakları ve kimyon tohumlarında bulunan carvone enantiyomerlerinin L -karvon ve D -karvon formları ve aspartame molekülünün L - ve D - formları gösterilmiştir. Bunun yanında, aspartame molekülünün L -formunun tadı acıyken D -formu şekere göre 160 kez daha tatlıdır.



Şekil 1.18. Spearmint (Kıvrıcık nane) yaprakları ve caraway (Frenk kimyonu) tohumlarında bulunan carvone enantiyomerlerinin *L*- ve *D*-carvone (karvon) formları ve diet ürünlerde tatlandırıcı olarak kullanılan aspartame (aspartam) molekülünün *L*- ve *D*- formu ve aspartam tabletleri

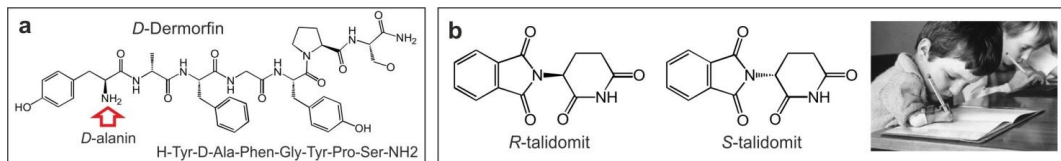
Molekül yapılarında asimetrik karbon içeren bileşiklerle ilgili çalışmalar, canlı organizmalarda gerçekleşen tüm olayları ve yaşamın temelini anlamak için çok büyük bir önem taşımaktadırlar. Canlı organizmalarda gerçekleşen biyokimyasal olayların çoğu, biyolojik olarak aktif olan aminoasitler, şekerler, peptidler, proteinler ve polisakkaritler gibi farklı stereokimyasal etkilerinden kaynaklanan kiral etkileşimler içermektedirler. Bütün canlı organizmaların hücrelerinde peptidler ve peptidlerin temel yapı taşı olan kiral aminoasitler bulunmaktadır. İnsan ve hayvan peptidlerinin hemen hemen hepsi *L*-aminoasit, şekerler ise *D*- formunda bulunurlar. Hayatın başlangıcı ile ilgili teorilerden birisi, aminoasitlerin yeryüzüne meteorlar tarafından getirildiğini savunmaktadır. *D*-aminoasitlerinin yıldızların en gelişmiş hallerinden biri olan nötron yıldızları tarafından yayılan dairesel ışık tarafından seçimli bir şekilde yok edildiğini sadece *L*-aminoasitlerin varlığını sürdürdüğünden bahsedilmektedir. Meteorların incelenmesi sonucunda *L*-aminoasitlerinin fazlalığı bu teoriyi desteklemektedir. Kirallik moleküllerin hareketlerini ve davranışlarını belirleyen bir özellik olduğundan ve ayrıca biyolojik sistemleri en çok ilgilendiren özelliklerden birisi olmasından dolayı, kiral maddelerin sentezden uygulama alanlarına kadar önemli bir konu olmasını sağlamıştır.

İnsan vücudunda, ilaç ve vücudun metabolik atıkları olarak sıvı maddelerin (serum, üre, omurilik sıvısı gibi) yapılarında kiral bileşenlerin bulunması, bu moleküllerin biyolojik sıvılar içerisindeki miktarının gözlenmesine olanak tanır. Bu spesifik moleküllerin insan vücudunda olması gerekenden daha fazla ya da az olması, insan vücudundaki anormalliklerin bir işaretiçisidir ve vücutta bazı enzimlerin eksikliğini gösterir. Aminoasitler, karbonhidratlar ve üredeki organik asitler insan

vücudundan dışarı atılır ve bunların vücuttaki seviyelerinin değişimi kalıtsal metabolik bozukluklara, kansere vb. hastalıklara yol açabilir.

Örneğin, Güney Amerika'daki ağaç kurbağası zehrinin halüsinasyon, kalp çarpıntısı ve ardından kısa süreli baygınlık sağlamasının nedeninin ihtiva ettiği dermorfin peptid yapısından (Şekil 1.19a.) kaynaklandığı belirlenmiş ve bu peptidin morfinden 30-40 kat daha fazla ağrı kesici özelliği olduğu bulunmuştur. Ancak, bu peptid yapısı laboratuvar şartlarında sentezlendiğinde hiç bir biyolojik aktivite göstermemiştir. Bunun sebebi araştırıldığında, kurbağa derisinde üretilen zehirdeki peptidin ikinci sıradaki aminoasidin *D*-formunda (*D*-alanin) iken (içerdiği diğer 6 aminoasidin hepsi *L*-formunda), laboratuvarda üretilenlerde ise tamamın *L*-formunda bulunmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Richter ve ark., 1987). Yani, doğadaki zehire biyolojik özelliğini kazandıran tek fark peptid sekansında ikinci sıradaki alaninin kiral yapısının farklı olmasıdır. Bunun gibi biyolojik moleküllerin hareketlerini ve davranışlarını belirleyen bir özellik olmasından dolayı kirallik aminoasit içeren biyolojik sistemlerde en çok ilgilenilen konulardan bir tanesi olmuştur.

Kirallik ilaç yapımı, yeni ilaçların keşfi ve geliştirilmesi gibi çoğu farmakolojik olaylarda anahtar bir rol oynamaktadır. Ayrıca, kirallik ilaçların faydalılığı için önemli bir faktördür. Günümüzde kullanılan ilaçların yaklaşık % 56'sı kiral bileşikler içerir ve bu kiral sentetik ilaçların yaklaşık % 88'i rasemik karışım halindedir. *D*- ve *L*-izomerlerinin aynı atom ya da gruplara sahip olmasına rağmen kalitatif ya da kantitatif etkileri farmakokinetik ve farmakodinamik seçiciliklerine göre farklı ya da benzer farmakolojik etkiler sergileyebilirler. Örneğin, 1960'lı yıllarda hamile kadınlara sabah vakitlerinde karşılaştıkları mide bulantısı problemini çözmek için rasemik karışım halinde talidomit (Şekil 1.19b.) verilmiştir. Rasemik karışımdaki bu enantiyomerlerden, *R*-(*D*-)talidomit (Thalidomide) sakinleştirici, yatıştırıcı etkiye sahipken, *S*-(*L*-)talidomit fetal büyümeyi bozan ve malformasyonlara neden oluşturan etkisi vardır. Bu da, çoğu durumda bebeklerin engelli doğmasına ya da ölü doğumlara sebep olmuştur (Şekil 1.19b.). Bazı ilaçların insanlardaki farklı fizyolojik etkileri aşağıdaki Çizelge 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.19. a) *D*-Dermorfin ve sekans içeriği **b)** *R*- ve *S*-talidomit yapısı ve *S*-talidomitin neden olduğu bir gelişim bozukluğu

Çizelge 1.1. Bazı bileşiklerin (ilaç aktif) insanlardaki farklı fizyolojik etkileri

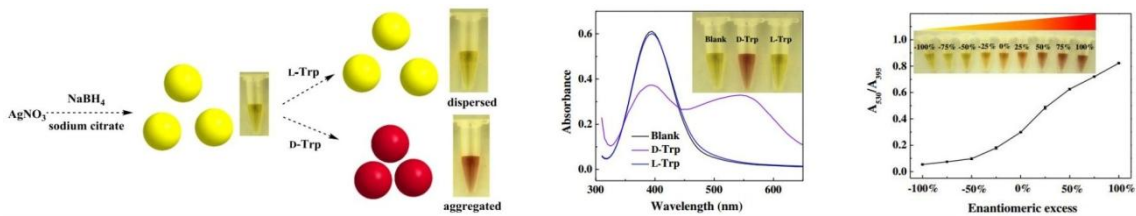
Bileşik	İnsanlardaki fizyolojik etkiler	
	(+)-Enantiyomer	(-)-Enantiyomer
Penisillamin	Romatizmal ilaç(Wilson hastalığı)	Nörotoksik
Levodopa	Antiparkinson ilacı	agranülositozik: Kanda granülositlerin kaybolmasına neden olmaktadır
Estron	Cinsel hormon	Etkisiz
Barbitürat (Uyku ilacı)	Heyecanlandırma, Uyarma	Sakinleştirici
Dobutamin	Damar genişlemesi	Pozitif kalp kaslarının kasılması/damar büzülmesi
Fluoksetin	Mutluluk hormonu alımı	Minimum düzeyde etki
Ketamin	Güçlü Anestezik	Zayıf Anestezik
Pentazosin	Anksiyete	Ağrı kesici, Solunum krizi
Propoksifen	Ağrı kesici	Öksürük ilacı
Tiroksin	Etkisiz	Tiroksin etkisi
Verapamil	Minimum düzeyde etki	Negatif kalp kaslarının kasılması ve Kronotropik etki
Asenokumarol	Pıhtılaşma önleyici	Minimum düzeyde etki
Talidomit	Mutajenik	Sakinleştirici-Uyuşturucu
Morfin	Minimum düzeyde etki	Güçlü ağrıkesici
Metadon	Minimum düzeyde etki	Güçlü ağrıkesici
Varfarin	Zayıf Pıhtılaşma önleyici	Pıhtılaşma önleyici

Yukarıdaki özelliklerinden dolayı, kiral bileşikler; sentezinden kullanımına, ayrılmasından tayinine kadar kimya, biyoloji, farmakoloji ve biyoteknoloji için önemli çalışma alanı olmuştur. Bunlardan, kiral maddelerin tayininin önemi yukarıda bahsedildiği gibi özellikle farmakoloji endüstrisi, klinik analizler ve yiyecek analizi gibi hayati öneme sahip alanlarda gittikçe artmaktadır. İnsan vücudunda, ilaç ve vücudun metabolik artıkları olarak fizyolojik sıvıların içeriğinde kiral bileşenlerin bulunması, bu moleküllerin biyolojik sıvılar içerisindeki miktarının gözlenmesine olanak tanımaktadır. Kiral bileşik tayinindeki sensör çalışmaları başlıca **kiral tanıma (chiral recognition)** ve **kiral ayırt etme (chiral discrimination)** olarak iki başlık altında toplanabilir (Izake, 2007; Nandi ve Vollhardt, 2008). Birçok literatürde bu iki kavram birbirine karıştırılabilmektedir. Kiral tanıma belirli bir kiral moleküle karşı olan sinyali ifade ederken, kiral ayırt etme ise bir kiral molekülün enantiyomerleri arasında eş zamanlı olarak farklı sinyallere neden olan seçiciliği ifade etmektedir. Kiral bir molekül enantiyomerik iki analit molekül ile etkileştiğinde, her iki enantiyomer için gerçekleşen moleküller arası etkileşimler farklı olacağından (etkileşen grupların farklı yönelimlerinden kaynaklanan) iki diasteroizomerik kompleks oluşur. Dolayısıyla, bu moleküllerin UV-Vis ve floresans spektrumları, birleşme sabitleri, entropileri ve

entalpileri, NMR kaymaları gibi fiziksel ve kimyasal bütün özellikleri değişir; değişiklikler bu metotlarla izlenebilir ve kiral bileşik tayinleri yapılabilir. Bu özellikleri temel olarak kiral bileşik tayininde kullanılan, HPLC ve elektroforez gibi karmaşık, zaman alıcı ve maliyetli yöntemlerin yanı sıra tez ile ilgili olan ve en yaygın kullanılan yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.6.1. Spektrofotometrik yöntem

Bu metot ekonomik ve yaygın olmasından dolayı en çok kullanılan kiral tayin metotlarından bir tanesidir. Kullanılan UV-Vis tekniğinin birçok avantajından dolayı kromatografi için dedektör olarak da tercih edilmektedir. Absorbans sinyalindeki artma, azalma ve pik kayması gibi özelliklerden yararlanarak moleküller arasındaki etkileşimi tayin etmeyi önemli derecede mümkün kılmaktadır. Bu yöntemde kiral seçici olarak farklı organik moleküller kullanılabilir (Durmaz ve ark., 2006, 2007). Bazı deneysel sonuçların görünür bölgede olmasından dolayı renk değişimi gösteren yapılarla gerçekleştirilen son yıllardaki çalışmalarda pratik test kitleri de araştırılmıştır. Bu konuda ilgi çekici ve güncel çalışmalardan bir tanesi Liu ve arkadaşları (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kiral seçici olarak kullanılan ve sarı renge sahip olan gümüş nano partikül (AgNPs) *D*-ve *L*-triptofan için farklı davranış sergilemiştir. *L*-formu için herhangi bir renk değişimi olmaz iken *D*-formu için sarı renkten kırmızı renge kayma olmuş ve triptofan enantiyomerlerinin tayini detaylı olarak çalışılmıştır (Şekil 1.20.).



Şekil 1.20. AgNPs ile *D* ve *L*-triptofan enantiyomerlerinin ayırt edilmesi (Liu ve ark., 2014)

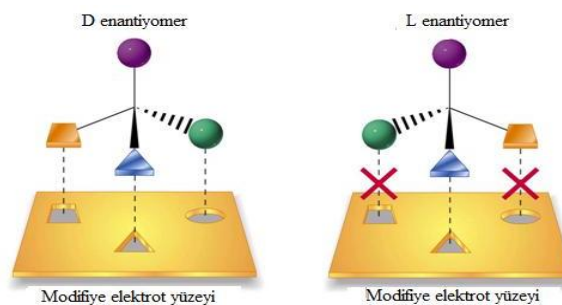
1.6.2. Spektroflorometrik yöntem

Ekonomik ve tayin sınırı açısından en hassas metotlardan bir tanesi olan spektroflorometrik yöntemlerde belirli dalga boyunda uyarılan maddelerin temel hale dönerken yaptığı ışımının ölçümü yapılmaktadır. Bu metodun yaygın kullanımı bazı

önemli karakteristik özelliklerinden kaynaklanmaktadır; tayin etme yönteminin kolaylığı, numune içinde seçicilik sağlanabilmesi ve kullanılan numunenin miktarının mikromolar ya da daha düşük konsantrasyon seviyelerinde tayin imkanı sunması en büyük avantajıdır. En temel özellik ise, uygulama esnasında ortamdaki moleküllerden en az bir tanesinin uygun florofor grup içermesidir. Literatürde florofor ve kiral seçici yapı olarak küçük organik moleküller, makrosiklik yapılar, metal kompleksleri, polimer ve nano malzemeler kullanılmıştır.

1.6.3. Elektrokimyasal yöntem

Potansiyometri ve voltametri gibi farklı tekniklerin kullanıldığı elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle kiral bileşiklerle modifiye edilmiş katı elektrot yüzeylerinde enantiyo-seçiciliğe dayanmaktadır. Moleküler seçicilik gösteren elektrotların moleküler tanımanın önemli olduğu biyolojik olaylarla ilgili çalışmalarda kullanılabileceği düşünülmektedir. Biyomoleküllerin basit formları olan kiral moleküller ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri ile ilgili çalışmalar, bir ortamda tam anlamıyla spesifik bir kiral belirleme olayı gözlemleyebilmek için önemini gittikçe artırmaktadır. Şekil 1.21.'de gösterildiği gibi, yüzeyi modifiye edilmiş olan bir elektrot enantiyomerlerden birine karşı seçici özellik göstermektedir (Nejem, 2004). Katı yüzeylerdeki enantiyoseçici indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları, kiral belirleme uygulamalarında kullanılan enantiyoseçici heterojen katalizörler ve bazı elektrotlar için önemli olaylardır. Enantiyoseçici olan bu reaksiyonlar, kiral belirleme olaylarında gerekli olan temel elektrokimyasal bilgileri sağlarlar. Katı bir yüzeye kiral bileşenlerin modifiye edilmesi enantiyomerik bileşenleri belirlemede kirallığın uygulanabilirliğini uygun kıldığından, elektrokimyasal olayların enantiyoseçiciliği yüzeyi çok ince kiral filmler ile modifiye edilen elektrotlarla incelenmektedir.



Şekil 1.21. Kiral bir molekülün *D*-enantiyomerinin *L*-enantiyomerine göre modifiye edilmiş elektrot yüzeyi ile seçimli olarak etkileşimi

Modifiye elektrotlat kullanılarak gerçekleştirilen kiral sensör uygulamalarında, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kronoamperometri gibi elektrokimyasal yöntemler sıkça kullanılmakta olup bu yöntemlere ait temel bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.6.3.1. Elektrokimyasal yöntemler

Madde ile elektrik enerjisi arasındaki etkileşmeyi, bu etkileşimin sonucunda oluşan kimyasal enerjinin fiziksel enerjiye dönüşümü gibi kimyasal ve fiziksel değişimleri inceleyen bilim dalı elektrokimya olarak tanımlanır (Skoog, 1998; Karadeniz, 2008). Elektrokimyasal tepkimeler redoks türü tepkimeler olup, bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Bir elektrokimyasal tepkimenin oluşabilmesi için, incelenen maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrot sistemi ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevirim sistemi gereklidir.

Elektrot ara yüzeyinde meydana gelen redoks tepkimesi sırasında akım, elektronların doğrudan aktarımı yoluyla iletilir. Kimyasal madde miktarının geçen akımla doğru orantılı olduğunu ifade eden bu tip işlemler Faraday yasalarına uyumlu olduğu için bu şekilde oluşan akımlara faradayik akım denir. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş destek elektroliti içeren bir çözeltide oluşan akıma artık akım denir. Artık akım, elektriksel çift tabakanın yüklenme akımı (kapasitif akım) ile çözeltide bulunan elektroaktif safsızlıkların meydana getirdiği akımın toplamıdır. Akım-potansiyel-derişim ilişkilerinin incelendiği elektrokimyasal yöntemlere voltametri denir (Bard ve Faulkner, 2008).

Voltametri, elektroaktif türler içeren çözeltiye daldırılmış bir elektrotta uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan bir analitik tekniktir (Zoski Cynthia, 2013). Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Bu metodun oldukça pratik ve ucuz olması yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Genel olarak, voltametri'de kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla bir kaç milimetre kare veya daha küçük olan mikroeletrotlardır (Skoog, 1998).

Voltametrik bir yöntemde, çözeltide bulunan yükseltgenmiş tür (O) potansiyel altında elektrot yüzeyinde;

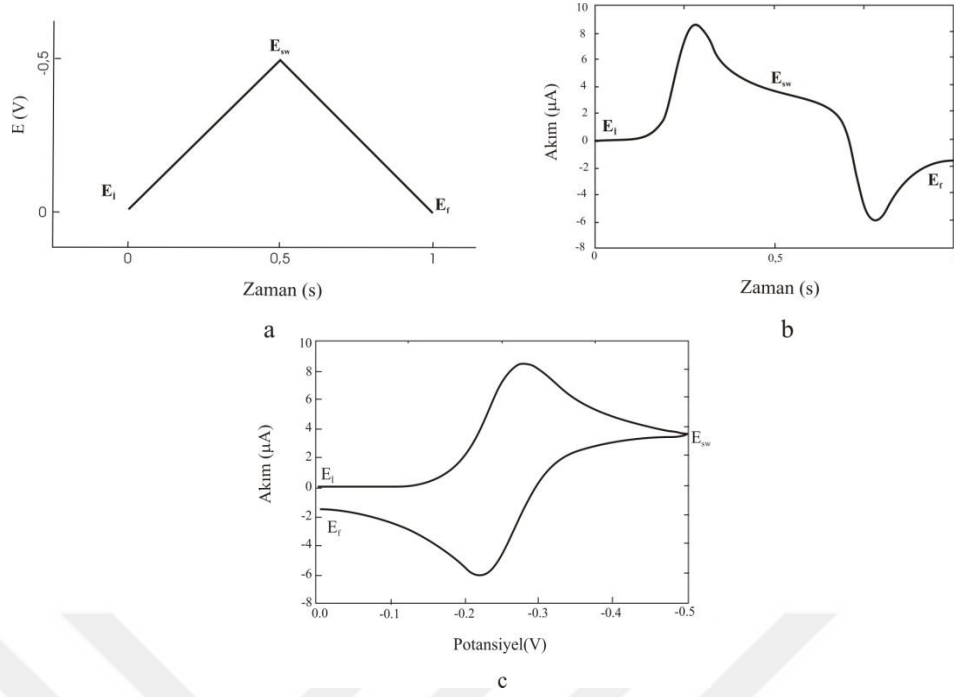


tepkimesine göre n sayıda elektron alarak yüzeyde indirgenmiş türü (R) oluşturur. Potansiyel taraması yapıldığında elektrot yüzeyinde redoks reaksiyonu başlar ve potansiyelin değişimine bağlı olarak konsantrasyon gradienti (dC/dx) hızla artar ve sınır akıma ulaşıldığında elektrotta gelen aktif tür anında indirgenmeye uğrar. Bu durumda akım ancak difüzyonla taşınan madde miktarına bağlı olur ve bu akıma difüzyon kontrollü anlamında difüzyon akımı denir. Bunun dışında elektrot yüzeyinde elektroaktif tür bir kimyasal tepkime ile oluşuyor ve bu tepkimenin hızı elektrot tepkimesinin hızını belirliyorsa elde edilen akım kinetik kontrollü olur.

Voltametrimin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede, polarize olabilen bir çalışma elektrotu ile karşılaştırma (referans) elektrotu arasına değeri zamanla değiştirilen potansiyel (kullanılan yöntemle bağlı olarak farklılık gösteren uyarma sinyali) uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasından ölçülmesi ilkesine dayanır. Voltametri’de sıklıkla kullanılan uyarma sinyalleri; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalgadır.

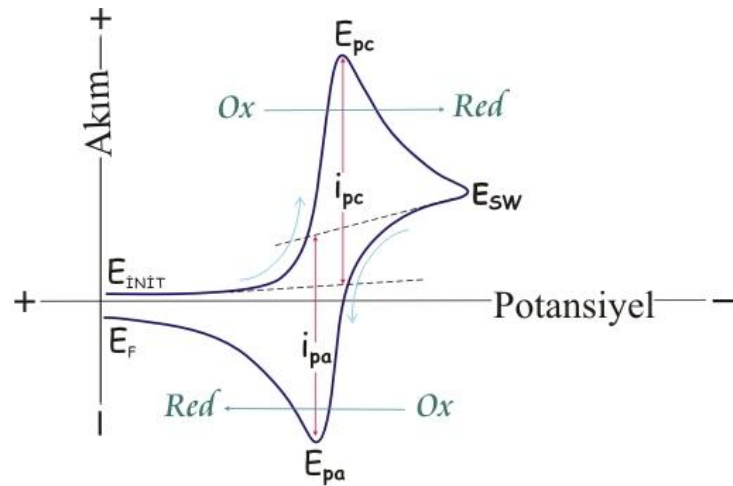
1.6.3.1.1. Dönüşümlü voltametri

Çok detaylı elektrokimyasal hücrelerde (elektrotlar, destek elektrolit, inert atmosfer vb.) uygulanan voltametrik metotların içerisinde özellikle dönüşümlü voltametri bir redoks çiftinin elektrokimyasal davranışının teorik olarak araştırılmasına imkan veren metot olma özelliğini taşımaktadır (Bingöl, 2007; Zor, 2012). Burada, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir elektrotun üçgen şeklindeki uyarıcı dalga potansiyeline karşı verdiği akım cevapları incelenmektedir (Şekil 1.22a.). Yani, uygulanan potansiyel aralığında tayini yapılacak türün gösterdiği difüzyon kontrollü yükseltgenme veya indirgenme özellikleri belirlenmektedir. Negatif potansiyellere doğru olan taramaya ileri tarama (veya katodik tarama), pozitif potansiyellere doğru olan taramaya da geri tarama (veya anodik tarama) ifadesi kullanılmaktadır. Tersinir bir sisteme ait akım-zaman eğrileri Şekil 1.22b.’de verilmiştir. Bunların sonucunda dönüşümlü voltametrimin temeli olan akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilere dönüşümlü voltamogram ifadesi kullanılır. Buna ait örnek Şekil 1.12c.’de verilmiştir.



Şekil 1.22. Dönüşümlü voltametrde üçgen dalga formunda; a) potansiyel-zaman değişimi, b) akım-zaman değişimi, c) potansiyel-akım değişimi

Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen ölçümlerle gerçekleşen redoks reaksiyonlarının tersinirlik gibi fizikokimyasal karakterizasyonları yapılabilmektedir. Bu ölçümlerde elde edilebilen tersinir karaktere sahip tipik bir voltamogram Şekil 1.23.'te verilmiştir.



Şekil 1.23. Tersinir karaktere sahip bir dönüşümlü voltamogram

Akımlar

- ✓ Katodik pik akımı (i_{pc}); İndirgenme işlemi boyunca ulaşılabilen maksimum akım

- ✓ *Anodik pik akımı* (i_{pa}); Yükseltgenme işlemi boyunca ulaşılabilen maksimum akım

Potansiyeller

- ✓ *Başlangıç potansiyeli* ($E_{init.}$); Taramanın başladığı ve redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği potansiyel
- ✓ *Katodik pik potansiyeli* (E_{pc}); Katodik bölgedeki pikin maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli
- ✓ *Anahtar Potansiyel* (E_{sw}); Tarama yönünün değiştirildiği potansiyel
- ✓ *Anodik pik potansiyeli* (E_{pa}); Anodik bölgedeki pikin maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli
- ✓ *Bitiş potansiyeli* (E_F); Taramanın sonlandırıldığı veya ikinci döngü başlandığı nokta. Genellikle başlangıç potansiyeline eşittir.

Burada elde edilen akım değerleri aşağıda verilen Cottrel eşitliği ile tanımlanır (Bard ve Faulkner, 2008).

$$i = nFA \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C \quad (1.2)$$

Burada, i , difüzyon akımı, t , zaman, n , redoks reaksiyonundaki elektron sayısı, D , difüzyon katsayısı, F , Faraday sabiti, A , çalışma elektrodu alanı, C , elektro aktif türün çözeltideki konsantrasyonudur. Dönüşümlü voltammetrinin kullanıldığı birçok çalışma alanı bulunurken, en geniş kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ Redoks reaksiyonlarının karakterizasyonu
 - Formal potansiyellerin tespiti
 - Elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesinde
 - Bir türün indirgenme-yükseltgenme mekanizmasını belirlemede
- ✓ Elektrot reaksiyonunda rol oynayan maddelerin yüzeye adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesi
- ✓ Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşan ardışık kimyasal reaksiyonların izlenmesi
- ✓ Enzim ve polimer immobilizasyonları
- ✓ Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka (SAM) çalışmalarında

- ✓ Korozyon çalışlarında
- ✓ Kimyasal sensörlerde

Dönüşümlü voltametri bir elektrokimyasal sistemin tersinir olduğunu ifade edebilmek için sisteme ait voltamogramın aşağıda verilen kriterleri sağlaması gerekir (David ve Gosser 1993). Tersinir kriterleri sağlayan bir voltamogramda;

- Anodik ve katodik pik potansiyelinin orta noktası formal potansiyele tekabül eder. Yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) formal potansiyele eşittir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$E_{1/2} = E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (1.3)$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark,

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 2.218 \frac{RT}{nF} \text{ veya } \Delta E_p = \frac{58}{n} \text{ mV } (25^\circ\text{C}) \quad (1.4)$$

şeklinde gösterilir ve bu değer literatürlerde 57-59 mV arasında verilmektedir. Pratik uygulamalarda, çözeltinin direnci, matematiksel düzenleme gibi bazı etkilerden dolayı bu değer 60-70 mV civarında gözlemlenebilmektedir.

- Elde edilen katodik ve anodik pik akımları oranı bir (1) değerine eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \cong 1 \quad (1.5)$$

- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliği geçerlidir (Bard ve Faulkner, 2008).

$$i_p = 0,4463 nFAD^{1/2} v^{1/2} C^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

n = transfer edilen elektron sayısı

v = tarama hızı, V/s

A = elektrot alanı, cm^2

F = Faraday sabiti = 96485 C

D = difüzyon katsayısı, cm^2/s

R = ideal gaz sabiti, $8,314 \text{ J/K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

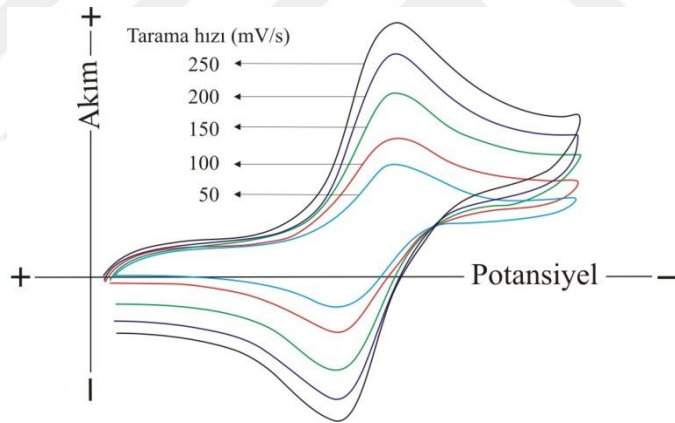
C^* = konsantrasyon, mol/cm^3

T = Sıcaklık, K

Eşitlikten görülebileceği gibi pik akımı ile tarama hızının karekökü arasında doğrusal bir ilişki vardır.

$$i_p \propto \sqrt{v} \quad (1.7)$$

- Tersinir reaksiyonlarda anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olması en önemli parametrelerden bir tanesidir (Şekil 1.24.). Tarama hızının değiştirilmesi ile işlemin yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez.

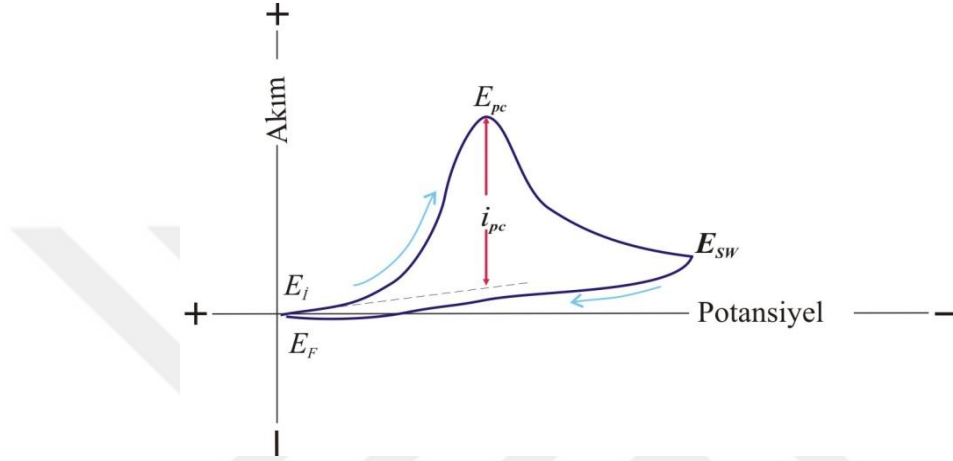


Şekil 1.24. Tarama hızının tersinir bir sisteme etkisi (Bingöl, 2007)

Tersinir durumda yüzeyde elektron transferi hızlı gerçekleşmektedir. Bir reaksiyon yavaşsa ve potansiyel tarama hızı artırılırsa reaksiyonda kararsız hal difüzyonu artacak ve tersinirlikten sapmalar gerçekleşecektir. Tarama hızının artırılmasıyla her iki potansiyel (yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri) birbirinden uzaklaşacak tersinirlikten sapma artacaktır. Belirli bir noktaya kadar yarı-tersinir olarak değişen sistem, sadece tek bir yönde elektron transferinin olduğu tersinmezliğe doğru yönelecektir (Şekil 1.25.). Bu değişimler göz önünde

bulundurulduğunda, en iyi tersinirlik sonuçlarına düşük tarama hızlarında elde edilebileceği sonucuna ulaşılabilir.

Uygulamada tam tersinir bir sistem bulmak çok zordur. Bir sistemin tersinir olup olmadığı deneysel koşullara bağlıdır. Örneğin, küçük değerlerdeki akım veya potansiyel uygulamasına karşı tersinir davranan bir elektrot tepkimesi büyük değerlere sahip uygulamalarda tersinirlikten sapmalar (tersinmezlik) gösterebilir.



Şekil 1.25. Tersinmez karaktere sahip bir sisteme ait dönüşümlü voltamogram

Tersinmez bir sistem için dönüşümlü voltamogramı tanıma kriterleri aşağıdaki gibi açıklanmaktadır;

- Tersinmez sistemlerde geri veya ileri pik gözlenmediğinden, elde edilen pik potansiyeli anodik veya katodik potansiyel ile ifade edilir. Tarama hızına bağlı olarak pik potansiyelinde kayma da meydana gelir.
- Katodik ve anodik pik potansiyelleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$E_{pc} - E_{p/2} = 1.86 \frac{RT}{n\alpha F} \text{ veya } E_{pc} - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} \text{ mV } (25^\circ\text{C}) \quad (1.8)$$

eşitlikleri geçerlidir. α transfer katsayısıdır ve bu katsayının azalması tersinmezliğin arttığı yani katodik ve anodik piklerin simetrisinin bozulduğu anlamına gelir.

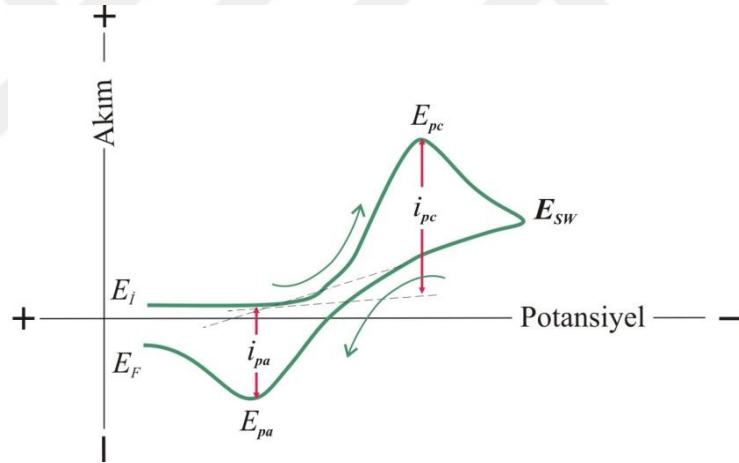
- Elde edilen pik akımları için Randles-Sevcik eşitliğinin farklı bir türevi geçerlidir.

$$i_p = 0,4463 nFAD^{1/2} v^{1/2} C \left(\frac{\alpha nF}{RT} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

Eşitlik 1.9'dan da görüldüğü gibi, tersinmez sistemlerde pik akımı konsantrasyonla ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

$$i_p \propto \sqrt{v} \quad (1.10)$$

Şekil 1.26.'daki gibi voltamogramlara sahip yarı-tersinir bir sistem için dönüşümlü voltamogramı tanıma kriterleri aşağıdaki gibi açıklanmaktadır;



Şekil 1.26. Yarı tersinir bir sisteme ait dönüşümlü voltamogram

- Yarı-dalga potansiyeli, yarı tersinir sistemlerde de, formal potansiyele eşittir ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (1.11)$$

Bu eşitlikte, $\alpha \approx 0.5$ ise (yani anodik ve katodik pikler simetrik ise),

$$E^{0/} \approx E^{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2} \quad (1.12)$$

şeklinde gösterilebilir.

- Voltamogramda katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark;

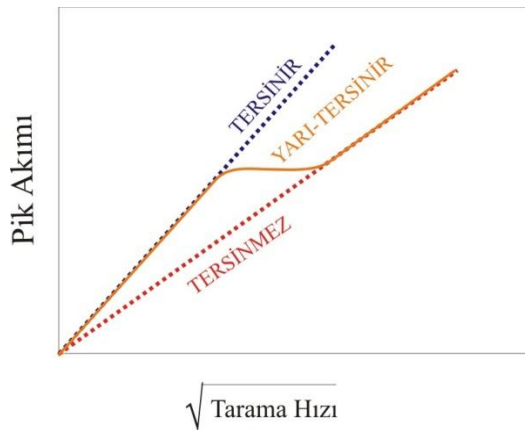
$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| > 2.218 \frac{RT}{nF} \text{ veya } \Delta E_p > \frac{59}{n} mV \quad (25^\circ C) \quad (1.13)$$

şeklinde gösterilir. ΔE_p 'nin tarama hızıyla artması tersinir sistemlerden farkını gösterir.

- α değeri yaklaşık 0,5 ise katodik ve anodik pik akımlarının oranı bir (1) değerine eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1 \quad (1.14)$$

- Yarı tersinir sistemlerde de pik akımı tarama hızıyla artar. Ancak, bu artış belli bir oranda değildir. Çünkü, yarı-tersinir sistemlerde pik akımının tarama hızıyla artışı belli bir noktaya kadar tersinir artışa, belli bir noktadan sonra da tersinmez artışa uyar (Şekil 1.27.).



Şekil 1.27. Yarı tersinir sistemlerde pik akımının tarama hızı ile değişimi

1.6.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi

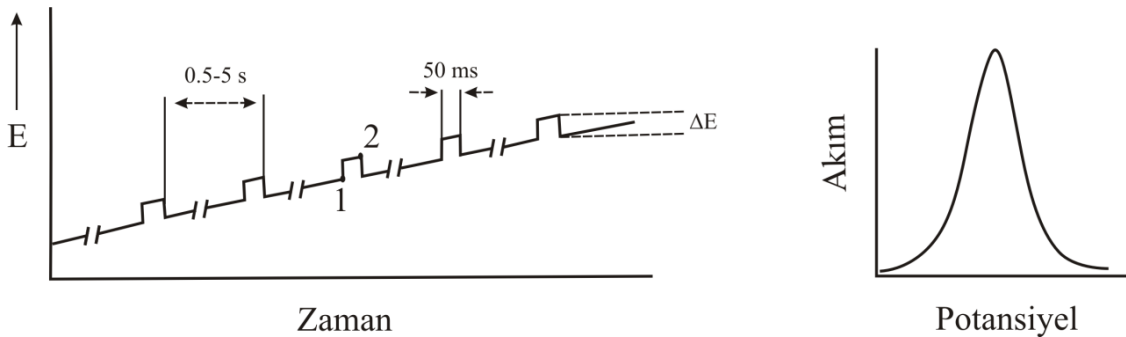
Diferansiyel puls voltametrisi eser miktarlardaki organik ve inorganik türlerin belirlenmesinde kullanılan çok kullanışlı bir tekniktir (Wang, 2006). Bu metot destek elektrolit yükleme akımını (kapasitif akım) ortadan kaldırmak için geliştirilmiş ve bundan dolayı voltametrik ölçümlerin tayin sınırı daha da düşürülebilmektedir. Faradaik akım/yükleme oranını artırmak için basamaklı dalga şekli kullanılır (Öztekin, 2008; Zor, 2012).

Diferansiyel puls voltametrisinde ölçülen akımdaki kapasitif akımın payının daha da azaltılması ve seçiciliği artırmak için puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonra akım ölçülüp farkı alınır. Şekil 1.28.'de görüldüğü gibi iki akım ölçümü yapılır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2 'dir. Puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Böylece elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği ortamdaki türün konsantrasyonu ile orantılı olduğundan dolayı akım-konsantrasyon grafiği çizilerek kalibrasyon grafiği elde edilebilir.

Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım;

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t}} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{nF\Delta E_p}{2RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{nF\Delta E_p}{2RT}\right)} \right] \quad (1.15)$$

eşitliği ile verilir (Wang, 2006). Puls genliğinin artması (ΔE) ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar.



Şekil 1.28. Diferansiyel puls voltametrisi için uyarıcı sinyal değişimi ve elde edilen diferansiyel eğri (Wang, 2006)

Potansiyel pulsunun uygulanması yaklaşık 50 ms kadar sürer. Potansiyel adımından sonra yükleme akımı çok hızlı bir şekilde ihmal edilebilecek kadar küçük bir değere ulaşırken, faradaik akım daha yavaş bir şekilde düşer. Böylece pulsun son bir

kaç milisaniyedeki örnekleme akımı hemen hemen neredeyse tamamen faradaik akım olarak düşünülebilir. Diferansiyel puls voltametrisi damlayan civa elektrotlara ve katı elektrotlara uygulanabilir. Voltametrik puls metotlarının avantajı akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, çok düşük konsantrasyonların (yaklaşık 10^{-8} M) tayinine imkân vermektedir. Diferansiyel puls teknikleri birçok elektro aktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu durumda yarı dalga potansiyeli aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

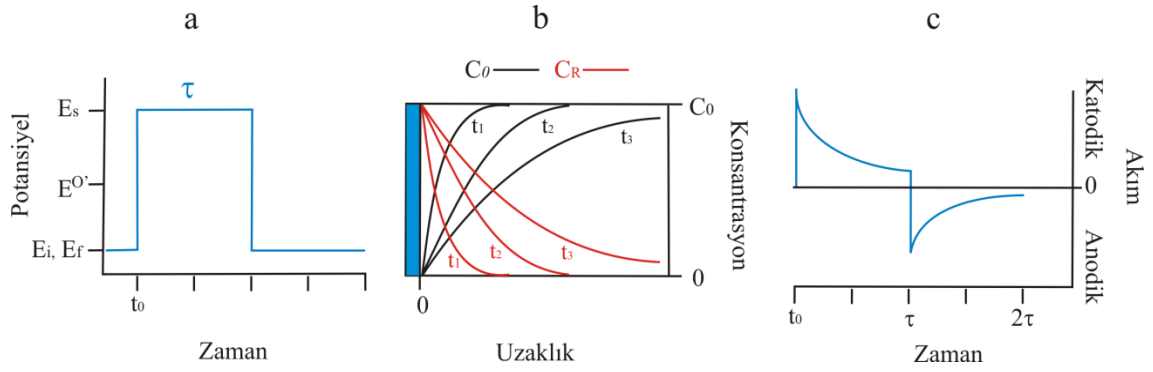
$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (1.16)$$

Diferansiyel tip voltamogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0,04 ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumlarının elde edilebilmesidir.

1.6.3.1.3. Kronoamperometri

Kronoamperometri yönteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanan sabit potansiyel sonrasında sistemin termodinamik dengesi değişmekte ve elektrotun bulunduğu ortamda tayin edilecek maddenin, elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonu sonucu bir akım oluşmaktadır. Bu yöntemin temel prensibi, çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrodu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır (Wang, 2006).

Başlangıçta çözeltide konsantrasyonu bilinen (1 mM diyebiliriz) O maddesinin bulunduğu eşitlik 1.1. reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektrotuna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrotun potansiyeli E_2 'ye değiştirilir. Potansiyel E_2 de sabit tutulur. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 1.29a.). E_1 potansiyelinde reaksiyon olmaz, E_2 potansiyelinde ise akım difüzyon kontrollüdür. E_1 ve E_2 potansiyeli seçilirken önce maddenin dönüşümlü voltamogramı (CV) alınır. Akım henüz gözlenmediği artık akım bölgesindeki potansiyel başlangıç potansiyeli (E_1) olarak seçilir. CV'nin pik potansiyelinin daha ötesinde bir potansiyelde E_2 potansiyeli olarak alınır. t_0 anında uygulanan potansiyel redoks çiftinin indirgenme potansiyelinden daha düşük (negatif) bir değere (E_s) ayarlanır. Böylece elektrot yüzeyindeki O türü ani olarak R türüne indirgenir.



Şekil 1.29. (a) Kronoamperometrik uyarı, (b) Elektrot yüzeyine uzaklık, (b) Kronoamperometrik cevap

Bu işlem sonucunda elektrot yüzeyindeki O türünün konsantrasyonu başlangıç değerinden (1 mM) sıfıra düşer. Bu, ana çözeltiden ani olarak R türüne dönüştüğü elektrot yüzeyine difüzlendi O türü için bir konsantrasyon gradienti oluşumuna sebep olur. Bu indirgenme potansiyelinde elektrot ne kadar uzun süre beklerse elektrot yüzeyi ile O türünün azaldığı difüzyon tabakasının arasındaki mesafe o kadar fazla olur ve bu zamana karşı konsantrasyon profilinin eğiminde azalmaya neden olur (Şekil 1.29b.). Bu durum tam tersi olacak şekilde R türü için de geçerlidir. Bu olaylar gerçekleşirken oluşan akım Cottrell eşitliği (eşitlik 1.2.) ile verilir elde edilen akım-zaman grafiği Şekil 1.29c. gibidir.

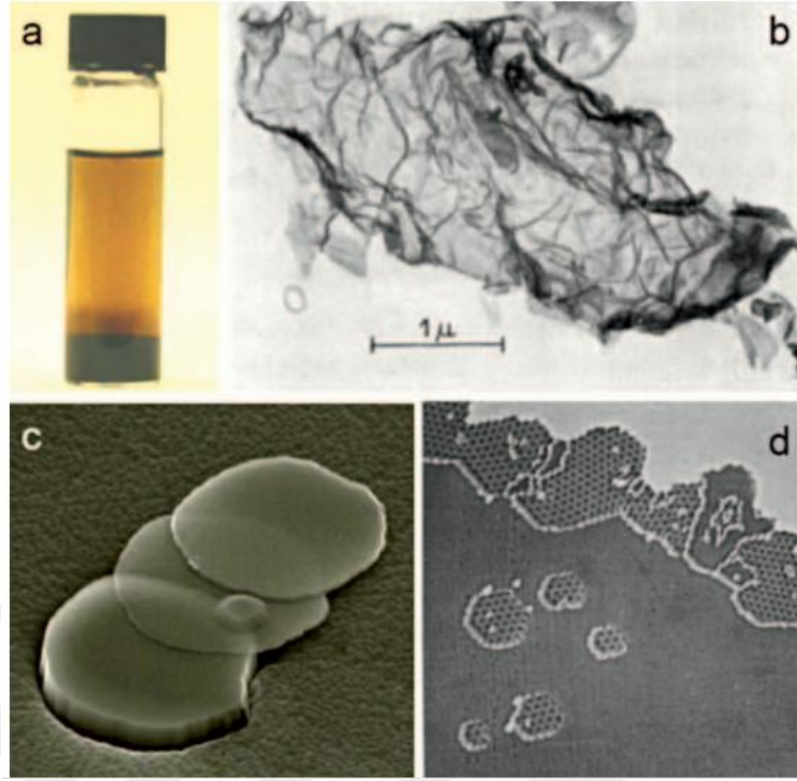
Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

- ✓ Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- ✓ Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- ✓ Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
- ✓ Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir. Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karbon nanomalzemelerin parlayan yıldızı olan grafen, mükemmel elektrik iletkenliği, mekanik dayanıklılık, termal özellikleri ve eşsiz bazı diğer özellikleri sayesinde son yıllarda nanoteknoloji alanında sentezi ve eldesi başta olmak üzere kompozit madde üretimi, enerji ile ilgili alanlar, transistörler ve sensörler gibi popüler alanlarda çığ gibi büyüyen uygulama sahaları bulmaktadır.

Geim (2011), popüler bir kimya dergisinde makale olarak yayımlanan Nobel ödülü konuşmasında, grafenin tarihsel gelişimini şu şekilde açıklamıştır; İngiliz kimyager Benjamin Brodie grafiti kuvvetli asitlerle ile muamele ederek “karbonik asit” diye adlandırdığı ve karbonun yeni bir formu olduğunu öne sürdüğü moleküler kütlesi 33 olan “graphon”u keşfettiğini düşünmüştür (Brodie, 1859). Şekil 2.1a.’da görüldüğü gibi, aslında elde ettiği, günümüzde yüzeyi yoğun olarak hidroksil ve epoksi grupları ile kaplı grafen tabakaları olarak bilinen grafen oksitin çok küçük parçalarının oluşturduğu süspansiyonu elde etmiştir. Sonraki yüzyıl boyunca grafit oksitin ince tabakalı yapısı üzerine birçok çalışma olmuştur fakat grafenin tarihsel gelişimindeki diğer en önemli gelişme atomik düzlemlerden oluşan “karbonik asit”in varlığının kanıtı olmuştur. G. Ruess ve F. Vogt (1948) TEM gridi üzerine damlattıkları grafen oksit süspansiyonunu TEM ile incelemişler ve birkaç nanometre kalınlığında buruşuk tabakaları görmeyi başarmışlardır. Bu çalışmalar Ulrich Hofmann’ın grubu tarafından devam ettirilmiştir. Ulrich Hofmann ve Hanns-Peter Boehm (1962) indirgenmiş grafen oksitin mümkün olan en ince tabakasını elde etmeye çalışmışlar ve bu tabakaların bazılarını tek tabaka olarak tanımlamışlardır (Şekil 2.1b.). Bu fevkalade gözlem 2009-2010 yıllarına kadar çok az dikkat çekmiştir. Geim’e göre grafen ilk olarak Boehm-Hofmann’ın çalışması ile gözlemlenmiştir (Geim, 2011). Daha sonraki yapılan hem teorik hem deneysel çalışmalar grafenin çeşitli metal numuneler üzerine izole edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi üzerine olmuştur. Şekil 2.1c.’de gösterildiği gibi ultra-ince grafitik filmler elde edilmiş olup lokal STM görüntüleri alınmış ve tek tabakalı grafen elde edilmiştir.



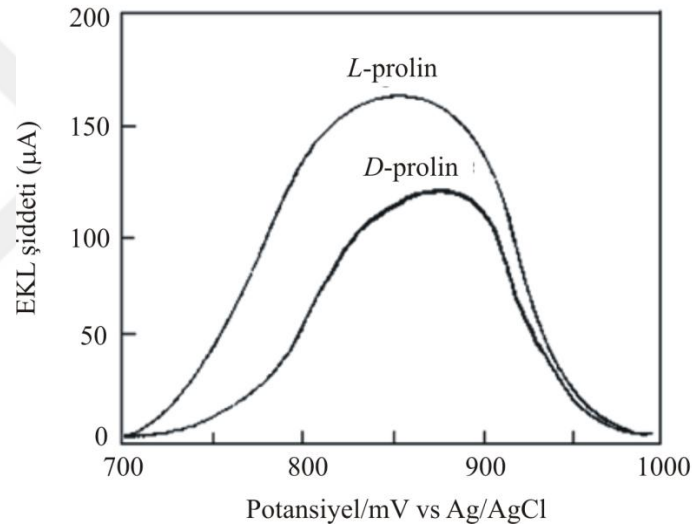
Şekil 2.1. Grafenin tarihi; Su içerisinde sarı renkli grafit oksit süspansiyonu 150 yıl önce Brodie (1859) tarafından gözlemiştir (a). Ultra ince grafitik tabakaların 1960 yılların başında alınan Geçirimli elektron mikroskopi (TEM) görüntüsü (Boehm ve ark, 1962) (b). İnce grafitik tabakaların Taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüsü (c). Platin üzerine büyütülen grafen tabakalarının STM görüntüsü (d) (Geim, 2011)

Fireman-Shores ve ark. (2005), elektroaktif bileşikler için ince filmlerin enantiyoseçici özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada, enantiyoseçicilik özelliği moleküler baskılama yöntemi ile kazandırılarak üretilen filmler sol-jel tekniği ile hazırlanmış olup ITO elektrot üzerine döndürerek kaplama (spin coating) tekniği ile kaplanmıştır. Araştırmacılar, elde ettikleri elektrotların *D*- ve *L*-3,4-dihidroksifenilalanin (*D*- ve *L*-DOPA) enantiyomerleri ve (R)- ve (S)-N,N'-dimetilferroseniletılamin [(R)-Fc ve (S)-Fc] enantiyomerlerine karşı kiral seçiciliklerini dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri ile incelenmiş ve her iki molekülün enantiyomerleri arasında çok iyi bir kiral etkileşim farkı olduğu ortaya konulmuştur. Oldukça yüksek seçicilik gösteren DOPA-baskılanmış elektrot ile 1 nM (0,2 ppb) tayin limiti elde edilirken, Fc-baskılanmış elektrot ile hedef moleküle karşı 2 ppm tayin limiti değerine ulaşmışlardır. Araştırmacılara göre bu çalışma, ferrosen türevlerinin moleküler baskılama tekniği ile başarılı bir şekilde baskılandığı ilk çalışma niteliğini taşımaktadır.

Kumar ve ark. (2001), fenilalanin türevi bir floresans probun bir proteine (sığır serum albümini) enantiyoseçici bir şekilde bağlanma özelliklerini spektrofotometri

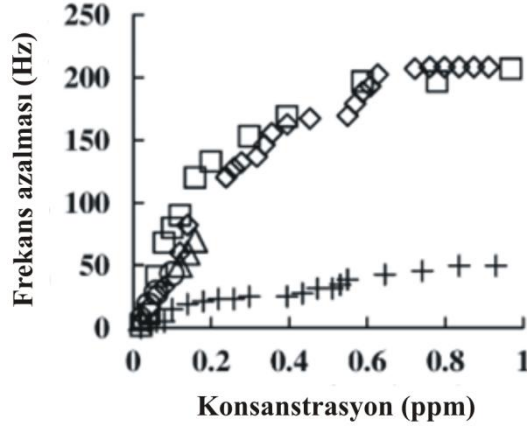
tekniki ile incelemişler ve *L*-enantiyomerinin *D*-enantiyomerine oranla yaklaşık olarak yüz kat kadar fazla bağlanma affinitesi olduğu belirtmişlerdir. Bu özelliğin protein yapısındaki uygun boşluk ile *L*-enantiyomerinin kusursuz bir şekilde eşleşmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Zhao ve ark. (2002), bir rutenyum kompleksinin [Tris(2,2Abipyridine) ruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)] bazı aminoasitler ile etkileşimi sonucu elektrokimyasal enantiyoseçiciliklerine bağlı olarak lüminesans özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Araştırmacılar *D*- ve *L*-prolin için yeni bir elektrokemoluminesansa (ECL) dayalı kiral ayırtetme metodu geliştirmişlerdir. Şekil 2.2.'de de gösterildiği gibi, *D*- ve *L*-prolin enantiyomerleri etkileşim sonucu farklı potansiyel değerinde ve farklı şiddette EKL şiddeti sergilemişlerdir.



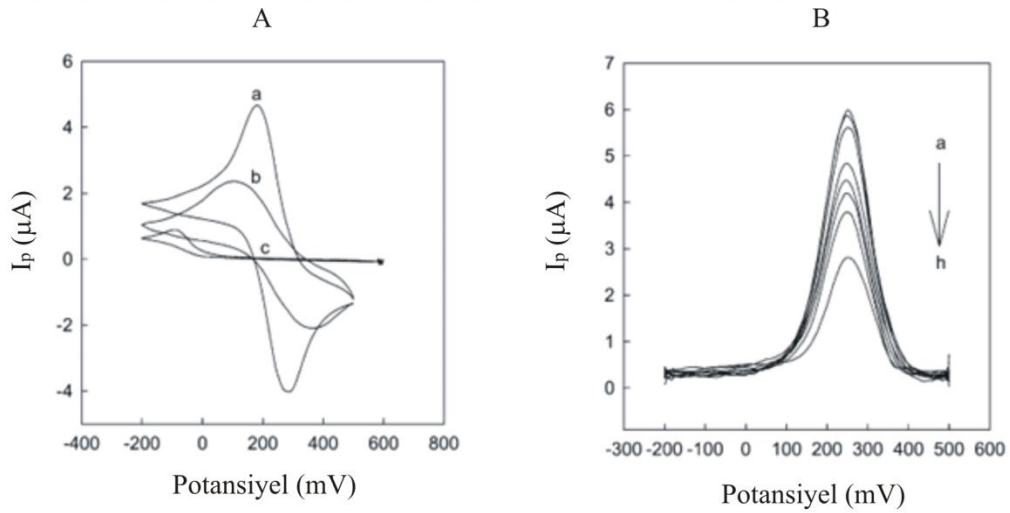
Şekil 2.2. 0,1 mol dm⁻³ NaNO₃ ve 1,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ Ru(bpy)₃²⁺ içeren 0,05 mol dm⁻³'lük fosfat tampon çözelti içerisinde platin (Pt) elektrota uygulanan potansiyele karşı *L*-ve *D*-prolin'e ait luminesans spektrumları. Tarama hızı: 10 mV s⁻¹

Stanley ve ark. (2003), *L*-serin'in enantiyoseçici tayini için Kuvartz kristal mikrobalsan (QCM) tekniğine dayalı yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Bu yöntem için QCM elektrot yüzeyi moleküler baskılama yöntemi kullanılarak enantiyoseçici ince film ile kaplanmıştır. Seçicilik çalışmaları sonucu, elde edilen sensörün serin enantiyomerlerinden *L*-serin için daha hassas ve seçici bir cevap verdiği gözlemlenmiş ve Şekil 2.3.'te gösterilen *L*-serin için elde edilen QCM'deki frekans kaymalarından hesaplanan tayin limiti değerini 2 ppb olarak bulmuşlardır.



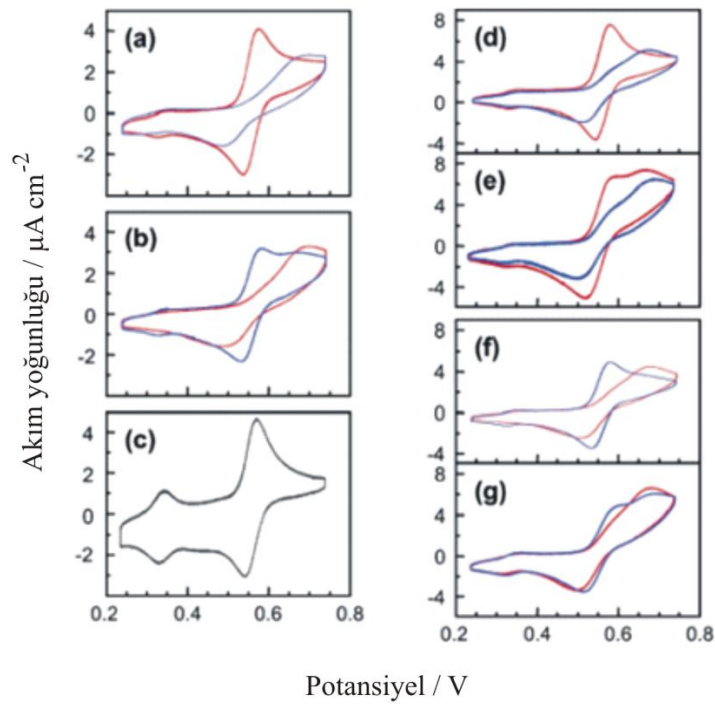
Şekil 2.3. *D*-Serin (+) ve *L*-Serin (-) (farklı kaplamalar kare, üçgen ve halka şekiller ile gösterilmiştir) konsantrasyona karşı QCM'nin frekans değişimi

Huan ve ark. (2004), *L*-sistein ile modifiye edilmiş ve *L*-serin baskılanmış bir electrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda elektrot performansını incelemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmış olup detaylı tayin ölçümleri potasyum ferrisiyanür çözeltisi içerisinde diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelenmiştir. Elde ettikleri sensörün enantiyoseçicilik çalışmalarında *L*-serin'e karşı seçici olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Ortamda *L*-serin varlığında fonksiyonlandırılmamış (a) ve *L*-sistein fonksiyonlandırılmış elektrotların dönüşümlü voltamogramları (b) ve *L*-serin bulunmazken *L*-sistein fonksiyonlandırılmış elektrotun dönüşümlü voltamogramı. Ölçümler 50 mV/s tarama hızı ile 5 mM potasyum ferrisiyanür içeren fosfat tamponu (pH 7,0) içerisinde alınmıştır (A). *L*-sistein fonksiyonlandırılmış elektrotun farklı konsantrasyonlarda (0-200 µM) *L*-serin varlığındaki diferansiyel puls voltamogramları. Ölçümler 25 mV/s tarama hızı ile 5 mM potasyum ferrisiyanür içeren fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) alınmıştır (B)

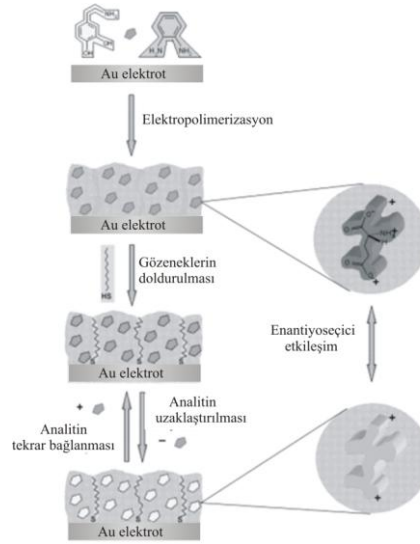
Nakanishi ve ark. (2006), kendiliğinden tabaka oluşturma yöntemini kullanarak altın elektrot yüzeyine homosistein (Hcs) molekülünü modifiye etmişler ve geliştirdikleri bu sensör ile elektroaktif bir molekül olan DOPA enantiyomerleri arasındaki enantioseçici davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Şekil 2.5.'te de gösterildiği gibi, modifiye olmamış altın elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramlarda herhangi bir farklılık gözlemlenemezken, yüzeyi *D*- ya da *L*-Hcs ile modifiye edilmiş elektrotla ile yürütülen çalışmalarda *D*- ve *L*-DOPA için farklı pik potansiyellerinde redoks pikleri elde edilmiştir. Bu da geliştirilen elektrotun kiral ayırt etmede kullanılabilecek yeni bir platform oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 2.5. DOPA varlığında *L*-Hcs (a, d, e) ve *D*-Hcs (b, f, g) ile modifiye edilmiş altın elektrotlar ile alınmış dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı 5 mV s^{-1}

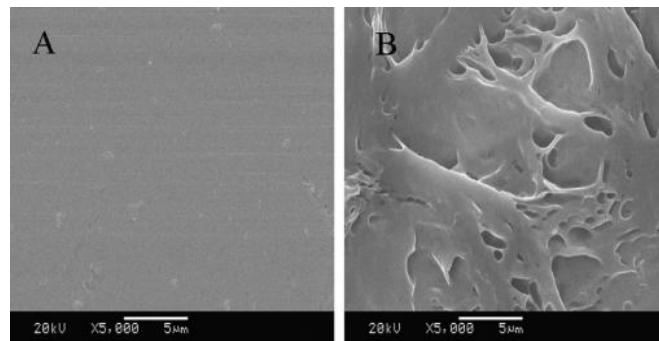
Ouyang ve ark. (2007), glutamik asit (Glu) enantiyomerlerinin seçici olarak tayini için yeni bir moleküler baskılanmış polimer materyali üretmişlerdir. Bu materyali *o*-fenilendiamin (*o*-PD) ve dopaminin (DA) hedef molekül (Glu) varlığında altın elektrot yüzeyine kopolimerizasyon ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen moleküler baskılanmış polimer potantiostatik frekans taraması metodu, dönüşümlü voltametri, kapasitans ölçümleri, atomik kuvvet mikroskopu ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çalışmada optimum *o*-PD/DA molar oranı 3:2 olarak bulmuşlar ve elde edilen moleküler baskılanmış polimer tabanlı kapasitif

sensörün (Şekil 2.6.), *D*- ve *L*-Glu için enantiyoseçicilik katsayılarını sırasıyla 15 ve 24 olarak hesaplamışlardır.



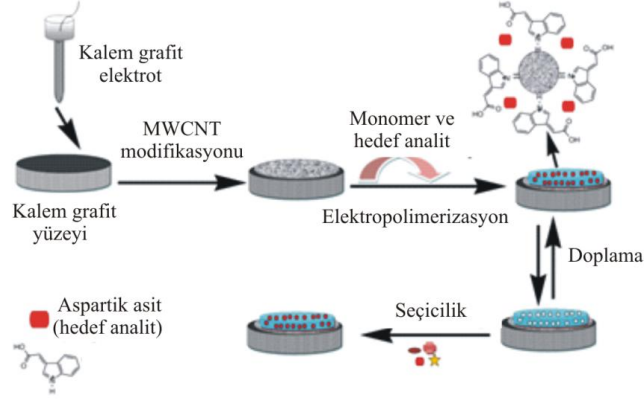
Şekil 2.6. MIP filmin üretim şeması.

Chen ve ark. (2012), altın elektrot yüzeyini *L*-sistein (*L*-Cys) ile modifiye ettikten sonra triptofan (Trp) enantiyomerlerinin elektrokimyasal olarak ayırt edilmesini incelemişlerdir. Enantiyoseçicilik çalışmaları için dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ve kuartz kristal mikrobals (QCM) tekniğini kullanmışlardır. Enantiyoseçici etkileşimlerin zamana bağlılıklarını değerlendirmişler ve *D*-Trp enantiyomerinin *L*-Trp enantiyomerinden daha güçlü etkileşim sergilediğini ortaya koymuşlardır. Fonksiyonlandırılmamış elektrot yüzeyinin ve modifiye ettikleri elektrotun taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri Şekil 2.7.'de gösterilmektedir.



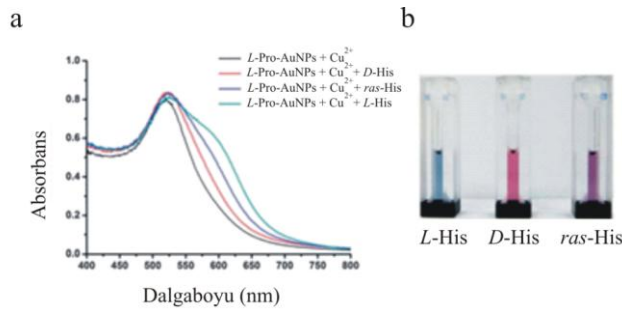
Şekil 2.7. Modifiye edilmemiş (A) ve *L*-Cys modifiye edilmiş (B) altın elektrot yüzeylerine ait SEM görüntüleri

Prasad ve Pandey (2013), grafit elektrot yüzeyini karbon nanotüpler ile modifiye ettikten sonra yüzeyi elektrokimyasal olarak moleküler baskılanmış polimer ile modifiye etmişler ve elde ettikleri sensörü aspartik asit (Asp) enantiyomerlerini ayırtetmede kullanmışlardır. Elektrot modifikasyonu için kullandıkları yöntem şematik olarak Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. Elde edilen sensör ile gerçekleştirilen voltametrik deneyler sonucunda *L*-Asp olan etkileşimin *D*-Asp ile olan etkileşimden daha kuvvetli olduğunu ortaya koymuşlardır.



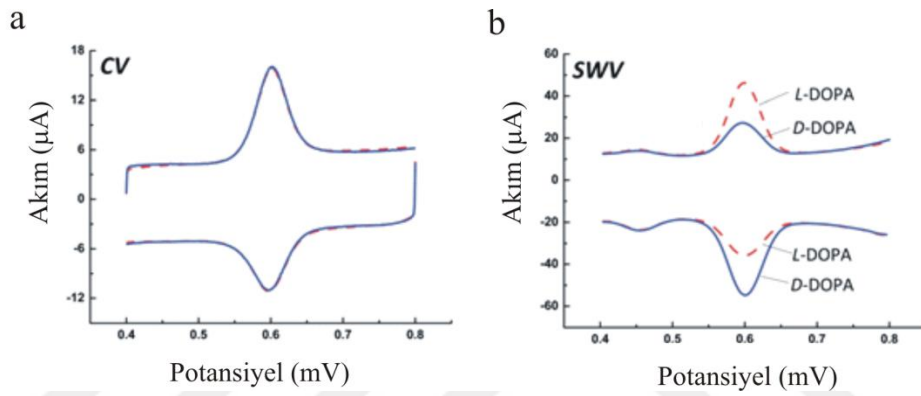
Şekil 2.8. Karbon nanotüp ile modifiye edilen elektrot modifikasyonu için şematik gösterim

Seo ve ark. (2014), altın nanopartiküllerin (AuNPs) yüzeylerini kiral *L*-prolin (*L*-Pro) ile fonksiyonlandırdıktan sonra elde edilen *L*-Pro-AuNPs çözeltileri ile bakır (Cu^{+2}) varlığında histidin (His) enantiyomerlerinin ayırt edilmesinde kolorimetrik sensör olarak kullanmışlardır. Elde edilen sensörün enantioseçici kolorimetrik özelliğini kısaca açıklayan şematik gösterim Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Çalışmada UV-Vis Spektroskopisi tekniği kullanılmış olup kiral ayırtetme için elde edilen absorpsiyon-dalga boyu grafiği Şekil 2.9.'da verilmiştir. Şekil içerisindeki resimlerden de açıkça görüldüğü gibi *L*-Pro-AuNPs çözeltisinin rengi *L*-His varlığında mavi, *D*-His varlığında kırmızı ve *L*- ve *D*-His rasemik karışımında ise mor renge dönmektedir.



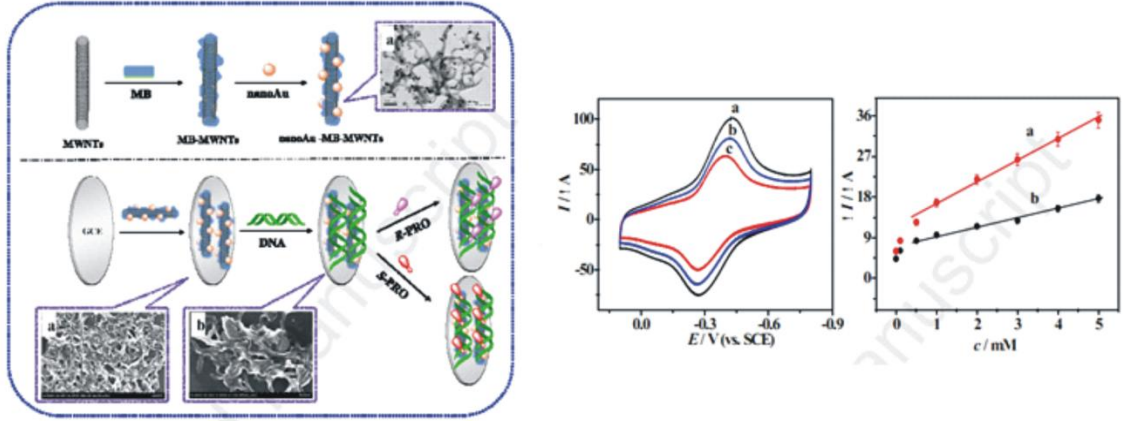
Şekil 2.9. *L*-Pro-AuNPs varlığında ortama *L*, *D*-ve ras-His (300 µM) ve Cu^{2+} (150 µM) eklendiğindeki UV-Vis spektrumları (a). Ekleme işlemi sonrasında çözelti rengindeki değişimi gösteren fotoğraf (b)

Chen ve ark. (2014), hazırlamış oldukları kiral tek duvarlı karbon nanotüp mofiyede edilmiş elektrot ile *D*- ve *L*-DOPA enantiyomerlerinin kiral tayinini sülfürik asitli ortamda gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak herhangi bir farklılık gözlemlenmezken kara dalga voltametri (SWV) tekniği kullanarak pik akımlarında kaydedeğer bir farklılık elde ettiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2.10.). Bunun yanında detaylı pH, modifikasyon materyali miktarı, sülfürik asit konsantrasyonu ve analit konsantrasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada üretilen sensörün analitik uygulamalarda önemli bir pratik değerinin olduğunu vurgulamışlardır.



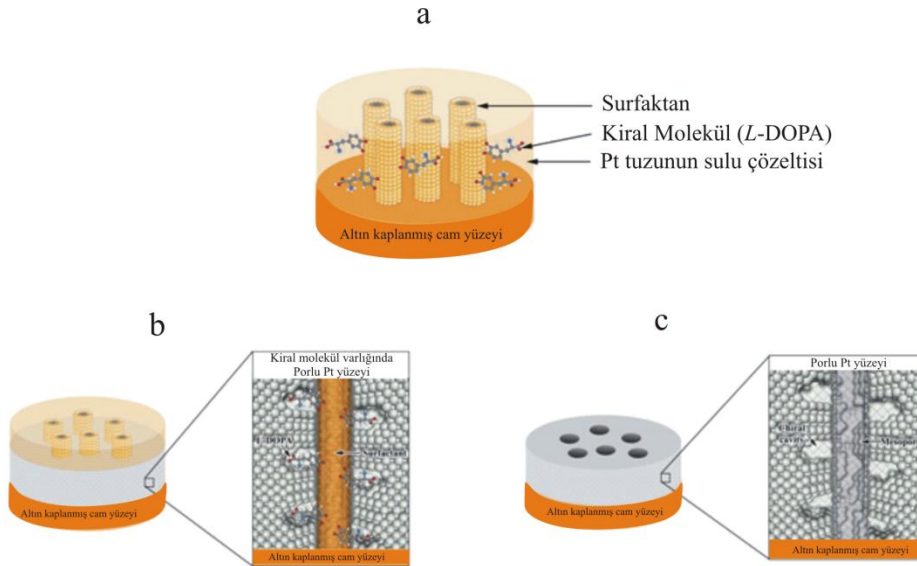
Şekil 2.10. Kiral tek duvarlı karbon naotüpler (SWCNTs) ile modifiye edilmiş elektrot ile *L*-ve *D*-DOPA varlığında alınan dönüşümlü voltmetri (CV) (a) ve kare dalga voltametri (SWV) (b) voltamogramları

Zhang ve ark. (2014), altın nanopartikül-metilen mavisi-çok duvarlı karbon nanotüp ile fonksiyonlandıkları camı karbon elektrot (Au/MB/MWCNTs/GCE) ile propranolol (Pro) enantiyomerlerinin kiral ayırtedilmesini incelemişlerdir. Fonksiyonlandırılmış nanokompozitin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve UV-Vis tekniklerini kullanmışlardır. Elde edilen Au/MB/MWCNTs/GCE yüzeyine DNA immobilize edip *S*-Pro ve *R*-Pro enantiyomerlerinin kiral ayırt edilmesini deneylerini gerçekleştirmişler ve *S*-Pro'nun elektrot yüzeyinde daha fazla cevap verdiğini belirtmişlerdir. Çalışmada ayrıca, enantiyomerik oranı hesaplama çalışmaları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmaya ait şematik gösterim ve *S*-Pro ve *R*-Pro enantiyomerlerine karşı sensörün göstermiş olduğu elektrokimyasal cevaplar Şekil 2.11.'de verilmektedir.



Şekil 2.11. Çalışmaya ait şematik gösterim ve S-Pro ve R-Pro enantiyomerlerine karşı sensörün göstermiş olduğu elektrokimyasal cevaplar

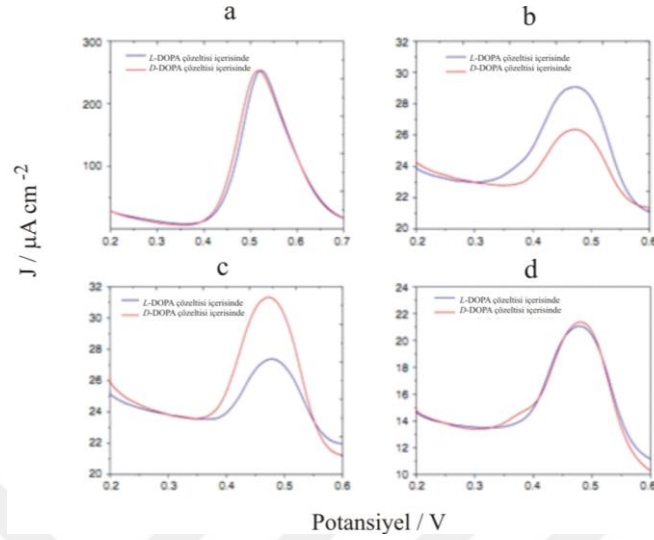
Wattanakit ve ark. (2014), altın kaplı cam paçası üzerine platin ile por yapılı kiral metal yüzeyi hazırlamışlar ve DOPA enantiyomerlerinin kiral ayırtedilmesinde elektrokimyasal sensör olarak kullanmışlardır. Çalışma şematik olarak Şekil 2.12.'de özetlenmiştir. Kısaca açıklanacak olursa, elektrot yüzeyini kiral yapı (*D*- ya da *L*-DOPA) ve surfaktanların varlığında platinin sulu çözeltisini kullanarak elektrokimyasal platin ile kaplama gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra yüzeydeki surfaktanlar uzaklaştırılmış ve kiral yapıların için uygun etkileşim boşlukları yaratan porlu yapıya sahip platin yüzeyi elde edilmiştir.



Şekil 2.12. Kiral baskılanmış platin filmlerin üretiminin şematik gösterimi. Sıvı kristal fazın kiral analit varlığındaki etkileşimi (a). Platinin kendilğinden oluşan yapı etrafına elektrokatkılanması (b). Kiral yapının yüzeyden desorbsiyonu sonucunda oluşan yüzey (c)

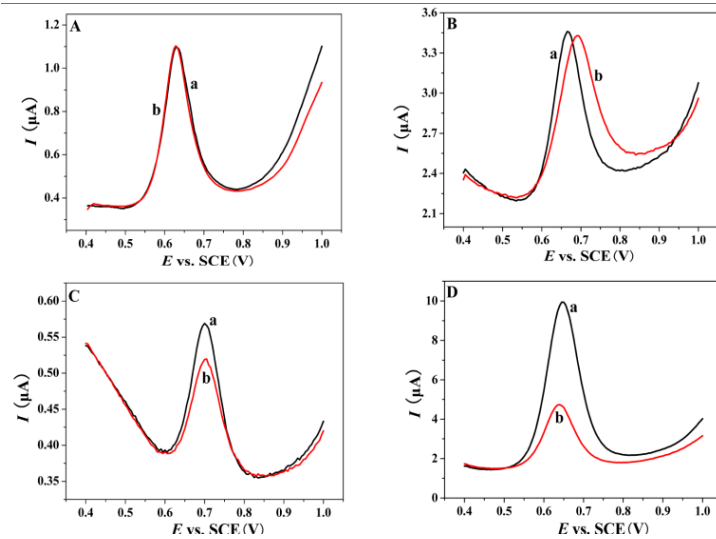
Araştırmacıların bu elektrot ile gerçekleştirdikleri DOPA tayini çalışmaları Şekil 2.13.'de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan da görüldüğü gibi yüzey hangi

enantiyomer (*D*- ya da *L*-DOPA) için seçici hale getirilmiş ise o enantiyomer için daha yüksek voltametrik sinyal (pik akımında artış) vermiştir.



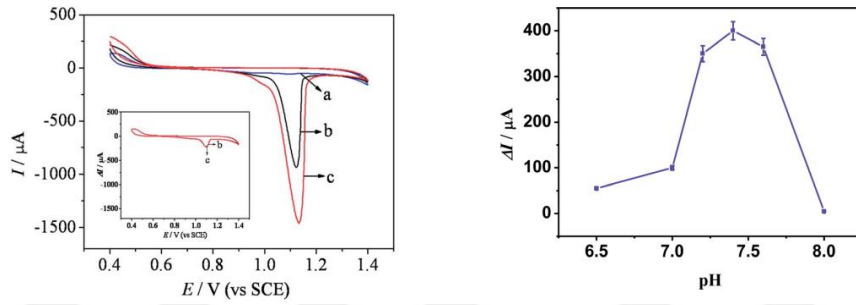
Şekil 2.13. Enantiyoseçicilik çalışmaları için yürütülen diferansiyel puls voltamogramları (DPV). Destek elektrolit olarak 50 mM HCl'nin kullanıldığı 4 mM *L*-DOPA (mavi voltamogram) ve *D*-DOPA (kırmızı voltamogram) içeren çözelti içerisindeki DPV. Düz Platin (Pt) elektrot (a). *L*-DOPA ile baskılanmış kiral porlu Pt elektrot (b). *D*-DOPA ile baskılanmış kiral porlu Pt elektrot (c). *L*-DOPA ile baskılanmış ve sonrasında potansiyel taraması ile elektrot deformasyonu gerçekleştirilmiş kiral porlu Pt elektrot (d)

Tao ve ark. (2014), camısı karbon elektrot yüzeyini poly(*L*-glutamik asit)/ β -siklodekstrin (P-*L*-Glu/ β -CD) ile modifiye ettikten sonra triptofan (Trp) enantiyomerlerinin ayırtedilmesini diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Optimum koşullarda *L*-Trp enantiyomerinin yükseltgenme pik akımının *D*-Trp için olanından 2,3 kat fazla olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.14.).



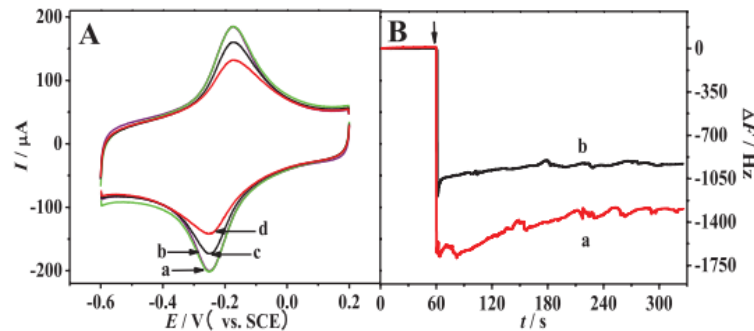
Şekil 2.14. *L*-Trp (a) ve *D*-Trp'nın (b) enantiyoseçicilik çalışmaları için yürütülen diferansiyel puls voltamogramları (DPV). Modifiye edilmemiş camısı karbon elektrot (GCE) (A), P-*L*-Glu/GCE (B), β -CD/GCE (C) ve P-*L*-Glu/ β -CD/GCE (D)

Chen ve ark. (2014), altın elektrot yüzeyini *L*- yada *D*-N-izobütil-sistein (NIBC) modifiye ettikten sonra bu iki kiral yüzeyi anti-tümör ilacı olarak bilinen *L*-metotreksat'ın (Mtx, 2,4-diamine-N10-methylpteroyl-glutamicacid) tayini için kullanmışlardır. Çalışmada kullanılan elektrotların yüzey özellikleri ve etkileşim prosesleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. *L*-NIBC ile fonksiyonlandırılmış yüzeyin enantioseçici bir özellik sergileyerek *L*-Mtx'a karşı daha yüksek pik akımı gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada NIBC ile fonksiyonlandırılan yüzeylerin sadece elektron transferini hızlandırmadığı aynı zamanda *L*-Mtx için seçici bir yüzey sağladığı sonucunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca detaylı deneysel çalışmalarda en iyi elektrot cevabını pH 7,4 elde ettiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2.15.).



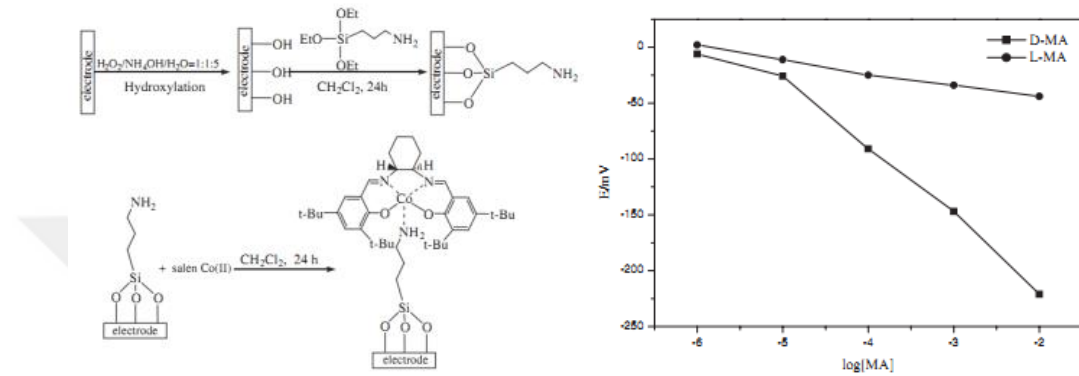
Şekil 2.15. *L*-Mtx çözeltisi (pH=7,4) içerisinde farklı elektrotlar ile alınan dönüşümlü voltamogramlar ve pH ile pik akımı ilişki eğrisi. Modifiye olmamış altın (Au) elektrot (a). *D*-NIBC-Au (b), *L*-NIBC-Au (c)

Guo ve ark. (2014), naproksen (Nap) enantiyomerlerinin enantioseçici olarak ayırılması için grafen tabanlı bir elektrokimyasal platform üretmişlerdir. Optimum deney şartlarını belirledikten sonra, detaylı elektrokimyasal tayin çalışmalarını dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişler ve *R*-Nap için gözlemlenen sensör cevabının (pik akımı) daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.16.).



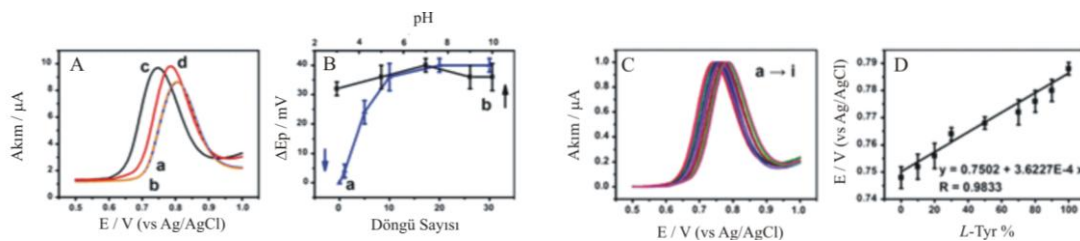
Şekil 2.16. Modifiye elektrotların *S*-Nap ve *R*-Nap çözeltileri (5,0 mM) içerisinde bekletildikten önce (sırasıyla a ve b) ve sonrası (sırasıyla a ve b) alınan dönüşümlü voltamogramları (A). 0,7 mM *R*-Nap (a) ve *S*-Nap (b) için zamana karşı QCM frekans değişimi (B)

Yang ve ark. (2010), indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyi üzerine (3-aminopropil)triethoxysilan [(3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)] modifiye etmişler ve daha sonra elde ettikleri yüzey üzerine kiral salen Co(II) kompleksini immobilize etmişlerdir. Hazırlamış oldukları bu elektrotu *D*-ve *L*-Mandelik asit enantiyomerlerinin ayırtilmesinde potansiyometrik sensör olarak kullanmışlardır. Şekil 2.17.'de de görüldüğü gibi, araştırmacılar elde edilen sensörün *D*-MA için daha yüksek potansiyel cevap verdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.17. Modifiye elektrotların (salen-Co/ITO) elde edilmesinin şematik gösterimi ve farklı konsantrasyonlardaki D-MA ve L-MA için modifiye salen-Co/ITO elektrotun potansiyel cevabı

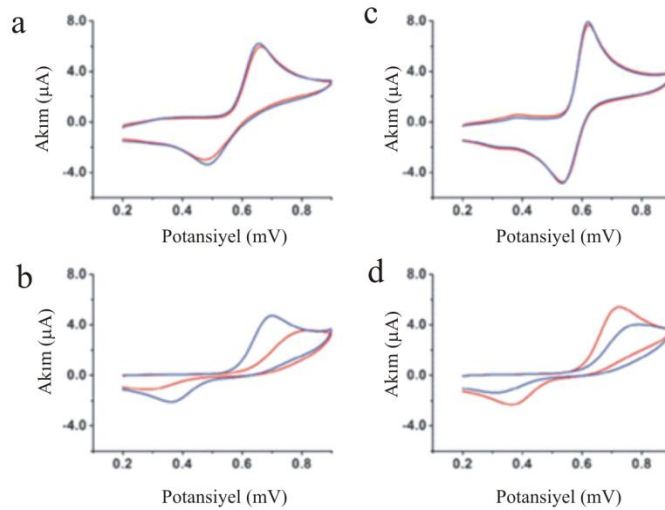
Nie ve ark. (2013) camı karbon elektrot yüzeyini sisteik asit ile fonksiyonlandırıp elde ettikleri elektrotu tirozin enantiyomerlerini ayırt etmek için kullanmışlardır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize ettikleri elektrotlar ile diferansiyel puls voltametri tekniğini kullanarak tirozin enantiyomerlerinin tayinini gerçekleştirmiş ve enantiyomerleri ayırt edebilmeyi başarmışlardır. Optimum çalışma pH değeri için detaylı çalışma yapmışlardır. Farklı potansiyel değerlerinde *D*- ve *L*-tirozin (Tyr) enantiyomerlerinin yükseltgenme piklerinin analizini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde *D*-Tyr (turuncu noktali çizgi) (a) ve *L*-Tyr (mavi düz çizgi)'ye ait (b) diferansiyel puls voltamogramları (DPV) CyA/GCE yüzeyinde *L*-Tyr (c) ve *D*-Tyr'ye (d) ait DPV (A). Tarama döngü sayısı (a) ve pH'ın (b) potansiyel farka etkisi (B). Farklı oranlardaki *L*-Tyr (*L*-Tyr %) varlığında alınan DPV'ler (C). Pik potansiyeli ile *L*-Tyr % arasındaki ilişkiyi gösteren kalibrasyon grafiği (D)

Bu çalışmada enantiyomerlerin karışım halinde bulunuyorken birinin diğerine göre karışım yüzdesini hesaplamayı pik akımı farkının yanı sıra pik potansiyelindeki değişmeyi değerlendirerek başarmışlardır (Şekil 2.18.).

Kang ve ark. (2010) altın nanotanciklerin yüzeylerini penisilamin (Pen) ile modifiye ettikten sonra 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA) enantiyomerlerinin kiral ayırtedilmesinde enantiyoseçici elektrokimyasal sensör performansını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonunda altın nanopartüküllerin (AuNPs) boyutunu değiştirerek kiral seçiciliğin arttırılabileceğini öne sürmüşlerdir. Elde edilen Pen-AuNPs'nin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (TEM), Dairesel Dikroizm (CD) spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmış olup üretilen elektrokimyasal sensörün *D*- ve *L*-DOPA'ya karşı vermiş oldukları elektrokimyasal sinyaller Şekil 2.19.'daki voltamogramlarda gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre *D*- ve *L*-Pen ile fonksiyonlandırılmış yüzeylerde *D*- ve *L*-DOPA'ya ait elektrokimyasal sinyallerde herhangi bir değişiklik olmazken, *D*- ve *L*-Pen-AuNPs ile modifiye edilmiş yüzeylerde pik potansiyelleri arasında ciddi bir potansiyel fark yani kiral ayırt etme görülmektedir.

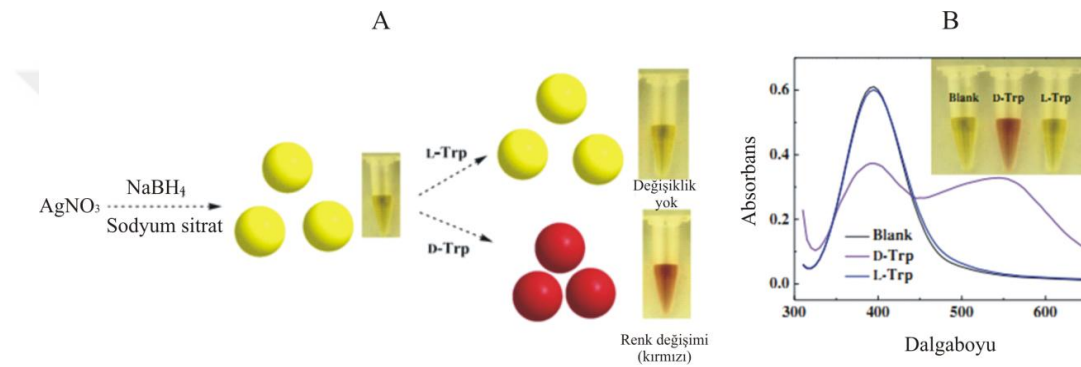


Şekil 2.19. *D*-Pen (a), *L*-Pen (b), *D*-Pen-AuNP (c), *L*-Pen-AuNP (d) immobilize edilmiş altın elektrotlar DOPA varlığındaki dönüşümlü voltamogramları. Kırmızı ve mavi voltamogramlar sırasıyla *D*- ve *L*-DOPA'yı temsil etmektedir. DOPA konsantrasyonu 1 mM olup tarama hızı 50 mV s⁻¹'dir

Chen ve ark. (2012), altın elektrot yüzeyine *L*-metotreksat'ı (*L*-Mtx) kimyasal bağlanma ile modifiye ederek kiral bir elektrokimyasal sensör elde etmişlerdir. Penisilamin (Pen) enantiyomerleri ile Mtx arasındaki enantiyoseçici etkileşimi incelemek için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi

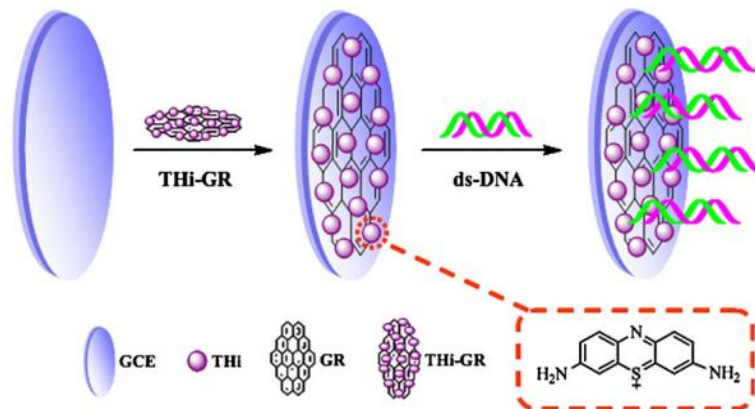
tekniklerini kullanmışlardır. Deneysel sonuçlara göre, elde ettikleri sensör *Pen* enantiyomerlerini ayırtetmede oldukça başarılı sonuçlar sergilemiştir.

Liu ve ark. (2014), *D*- ve *L*-Triptofan (Trp) enantiyomerlerinin ayırt edilmesi için kiral seçici sitrat-fonksiyonlandırılmış gümüş nanopartikülleri (AgNPs) kullanarak kolorimetrik bir kiral sensör üretmişlerdir. Şematik olarak Şekil 2.20.'deki verilen deneysel aşamalardan da görüldüğü gibi, *D*-Trp varlığında AgNPs çözeltisinin rengi sarıdan kırmızıya değişirken *L*-Trp varlığında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bunun nedeninin modifiye edilmiş AgNPs'lerin *L*-Trp ile uygun yönelimli etkileşimler yaparak boyutunun büyümesi (aglere olması) olduğunu ifade etmişlerdir.



Şekil 2.20. Kolorimetrik malzeme olarak gümüş nano partiküller (AgNO₃) kullanılarak *D*-ve *L*-Trp'nin ayırtedilmesini gösteren şema (A) ve *D*-ve *L*-Trp eklendiği zaman AgNO₃ çözeltisinin absorpsiyon spektrumları ve renk değişimi (B)

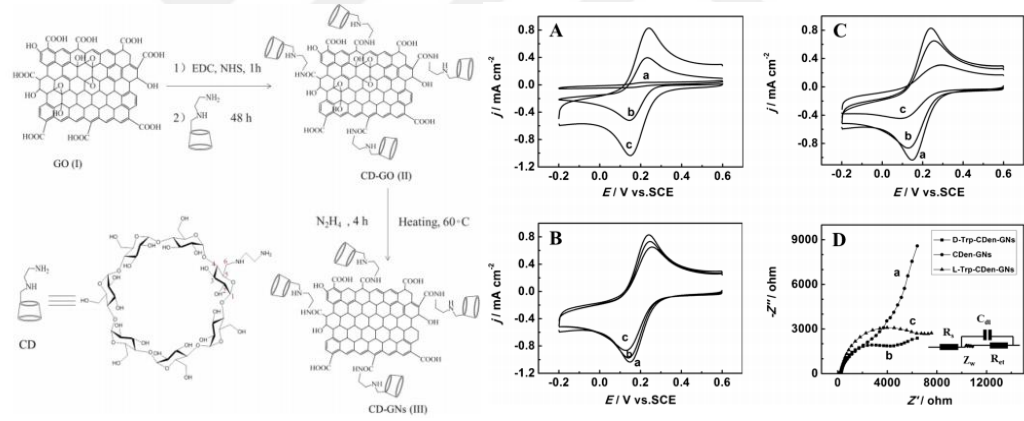
Guo ve ark. (2013), tiyonin fonksiyonlandırılmış grafen nanokompozitini üretmişler ve triptofan enantiyomerlerinin ayırtedilmesi için ds-DNA ile modifiye etmişlerdir. Şematik gösterim Şekil 2.21.'de verilmiştir.



Şekil 2.21. Kiral biyosensör eldesinin şematik gösterimi

Elde edilen kompozit yapıyı elektrot yüzeyine modifiye etmişler ve taramalı elektron mikroskopu, ultraviyole görünür bölge spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri gibi farklı teknikler ile karakterize etmişlerdir. Triptofan enantiyomerleri ve ds-DNA arasındaki enantiyoseçici etkileşimler dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş olup *L*-Trp enantiyomeri için daha yüksek sensör cevabı gözlemlenmiştir. Deneyler için optimum pH değeri 5,5 olarak bulunmuştur.

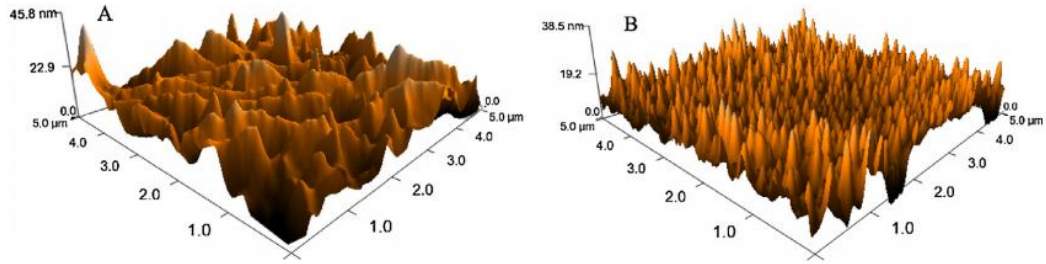
Feng ve ark. (2014), triptofan enantiyomerlerinin elektrokimyasal enantiyoseçici tayini için siklodekstrin ile fonksiyonlandırılmış grafen nanokompozit materyali kullanmışlardır (Şekil 2.22.). Elde ettikleri bu kompozit malzemeyi elektrot yüzeyine immobilize etmişler ve bu elektrotu kullanarak kiral etkileşimi dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. Deneysel verilerin analizi sonucunda, araştırmacılar elde ettikleri kiral sensörün *L*-Trp için daha yüksek cevap verdiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.22.). Kiral yapıların tayini için optimum pH değerini 4,8 olarak belirlemişlerdir.



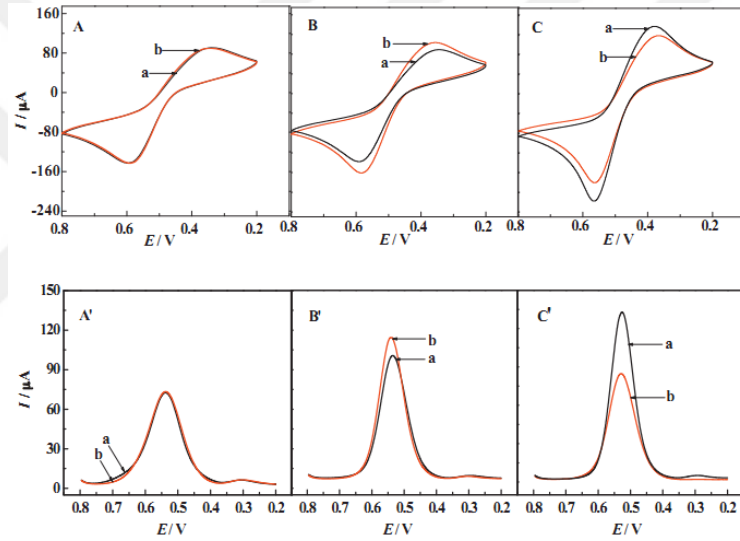
Şekil 2.22. Siklodekstrin ile fonksiyonlandırılmış grafen nanokompozit (CD-GNs) materyalin sentezi. 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içerisinde CD-GO (a), GCE (b), CD-GNs (c) ait dönüşümlü voltamogramlar (CV) (A). CD-GNs (a) ve CD-GNs'nin *D*-Trp (b) ve *L*-Trp (c) ile 12 dakika etkileşmesinden sonraki CV. CD-GNs'nin kendine ait (a) $\text{Cu}(\text{II})$ varlığında *D*-Trp (b) ve *L*-Trp için (c) CV'leri (C) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi spektrumları (D)

Huang ve ark. (2013), *L*-lisin'in camsı karbon elektrot yüzeyine elektropolimerizasyonu ile kiral seçici bir yüzey elde etmişler ve DOPA enantiyomerlerinin kiral ayırtedilmesinde enantiyoseçici elektrokimyasal sensör performansını incelemişlerdir. Elde ettikleri Poli-*L*-lisin ve Poli-*D*-lisin'e ait atomik kuvvet mikroskopu görüntüleri Şekil 2.23.'te gösterildiği gibidir. Çalışmada elde edilen kiral sensörün enantiyoseçicilik davranışını inceleyebilmek için dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri tekniklerini kullanmışlardır. Bu teknikler ile elde edilen

sonuçlar incelendiğinde, fonksiyonlandırılmamış *GCE* yüzeyinde her iki enantiyomere karşı elde edilen elektrokimyasal sinyal aynı iken, Poli-*L*-lisin fonksiyonlandırılmış *GCE* en yüksek enantiyoseçici cevap göstermiştir (Şekil 2.24.).

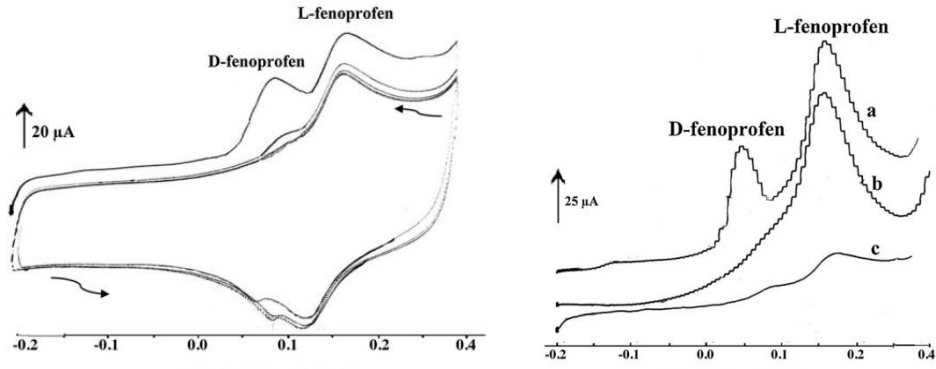


Şekil 2.23. PDL (A) ve PLL (B) için AFM görüntüleri



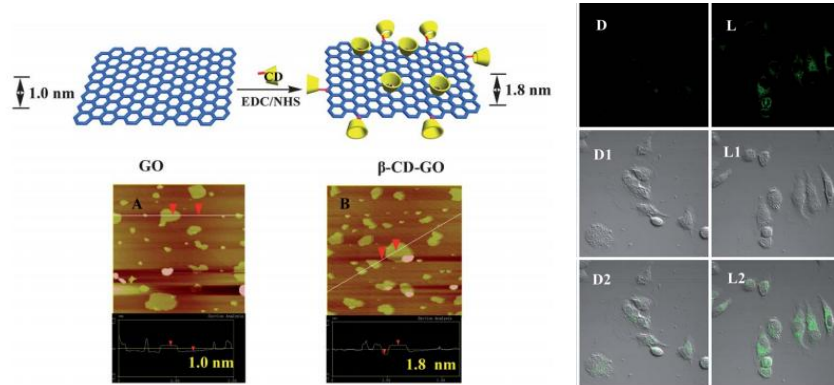
Şekil 2.24. 5 mM *D*-DOPA (siyah voltamogramlar) (a) ve *L*-DOPA (kırmızı voltamogramlar) (b) içeren 0,25 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı elektrotlara ait dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları. *GCE* (A ve A'), *PDL/GCE* (B ve B'), *PLL/GCE* (C ve C')

Abd El-Hady ve Youssef (2013), camısı karbon elektrot yüzeyini insan serum albumin ile modifiye ettikten sonra fenoprofen enantiyomerlerini kiral ayırt etme davranışını incelemişlerdir. Çalışmada elektrokimyasal teknik olarak dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Şekil 2.25.'te de görüldüğü gibi *D*- ve *L*-fenoprofen enantiyomerleri farklı potansiyel değerlerinde yükseltgenme pikleri sergilemiştir. Elektrot yüzeyindeki bu davranış hidrojen bağı oranlarının farklı olması, hidrofobik etkileşimler ve insan serum albumin ile *D*- ve *L*-fenoprofen enantiyomerleri arasındaki enantiyoseçici etkileşimlerine atfedilmiştir.



Şekil 2.25. Fizyolojik şartlar altında 30 saniye rac-fenoprofen biriktirilmiş elektrot ile elde edilen dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları

Mao ve ark. (2013), siklodekstrin ile fonksiyonlandırılmış grafen nanokompozit materyali kullanarak aminoasitlerin enantiyomerlerinin kiral ayırtilmesini hücre dışı (in vitro) ve canlı hücre çalışmaları ile gerçekleştirmiştir. Çalışmaya ait şematik gösterim ve elde edilen grafen oksit ile siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksite ait AFM görüntüleri Şekil 2.26.'da verilmiştir. Grafen oksit materyalinin kalınlığının 1,0 nm civarında olduğu ve siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksitin ise 1,8 nm civarında olduğu açıkça görülmektedir. Canlı hücre olarak HeLa hücrelerini kullanmıştır. Canlı hücre çalışmalarında grafenin sahip olduğu floresans söndürme özelliğinden faydalanılmıştır. Bu çalışmalar için aminoasit enantiyomerleri fotoluminesans karaktere sahip bir grup ile fonksiyonlandırıldıktan sonra uygun şartlarda canlı hücrelere eklenmiştir. Hücre içerisine alınan bu bileşikler, Şekil 2.26.'dan da görüldüğü gibi konfokal floresans mikroskopu altında hücre içerisinde yeşil renkli olarak gözlemlenmektedir. Daha sonra ortama eklenen siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksitle kuvvetli olarak etkileşen tür olan *D*-fenilalanin'e ait emisyon azalmakta hatta tamamen sönmüştür.



Şekil 2.26. Klasik EDC/NHS reaksiyonu kullanılarak elde edilen β -CD-GO'nun sentez şeması. GO ve β -CD-GO'nun AFM görüntüleri. *L/D*-Phe-F'nin β -CD-GO ekleden önce ve ekledikten sonraki konfokal floresans mikroskopu görüntüleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

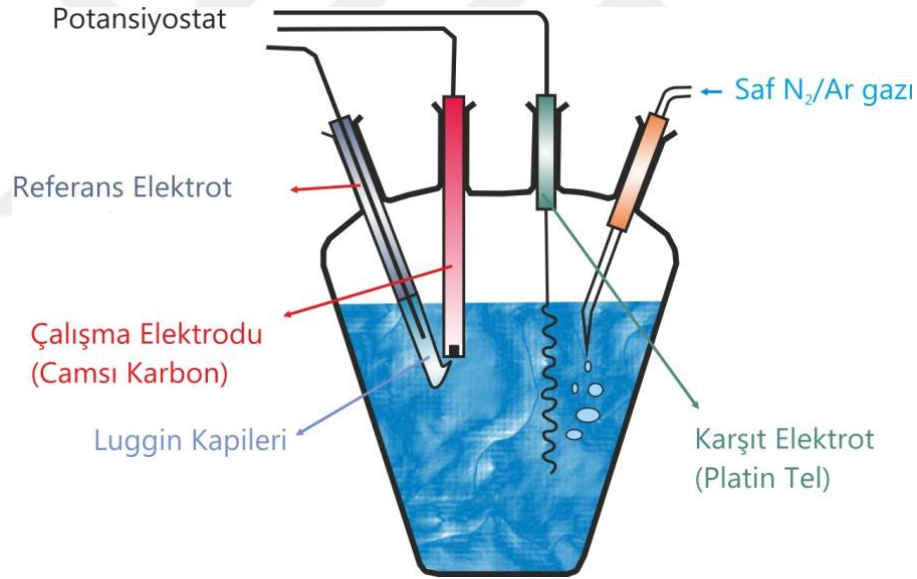
Çalışmada kullanılan grafit tozu (99,99 %), H_2SO_4 ve H_3PO_4 , H_2O_2 (30%), $KMnO_4$ (99%), $K_2S_2O_8$, P_2O_5 , $BaCl_2$, siklodekstrin (α -, β -, γ -), γ -globulin ve amino asit türevlerine ait *D*- ve *L*- formları (*D*- ve *L*-triptofan, *D*- ve *L*-tirosin, *D*- ve *L*-arjinin, *D*- ve *L*-sistin, *D*- ve *L*-lisin, *D*- ve *L*-histidin, *D*- ve *L*-lösin, *D*- ve *L*-metiyonin, *D*- ve *L*-treonin, *D*- ve *L*-glutamin, *D*- ve *L*-alanin, *D*- ve *L*-prolin, *D*- ve *L*-serin, *D*- ve *L*-valin, *D*- ve *L*-tartarik asit, *D*- ve *L*-aspartik asit, *D*- ve *L*-glutamik asit, *D*- ve *L*-mandelik asit) global kimyasal ürün dağıtıcılarından (Alpha Aesar ya da Sigma-Aldrich) tedarik edilmiş olup herhangi ek bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çalışmada yüksek konsantrasyona sahip asitler ve yükseltgeyici kimyasallar kullanıldığından, sentez deneyleri başlangıç aşamasından sonuna kadar çok dikkatli şekilde koruyucu ekipmanlar (gözlük, eldiven, önlük) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm katı malzemeler, özellikle potasyum permanganat, sülfürik asit üzerine dikkatlice ve yavaşça eklenmelidir. Aksi halde yükseltgenme işleminden dolayı anlık olarak yüksek miktarda ısı açığa (ekzotermik reaksiyon) çıkmakta, patlamalara ve yanıklara neden olabilmektedir.

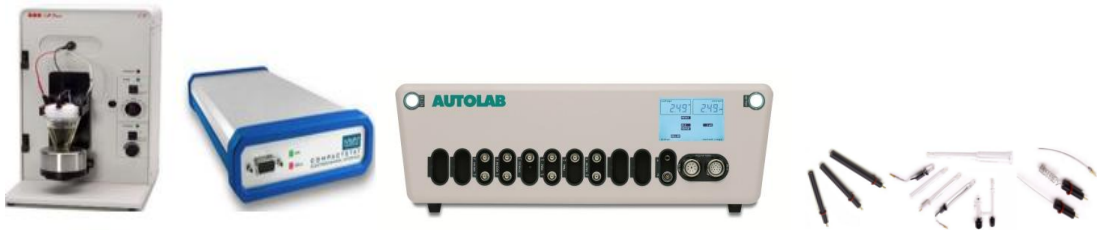
3.2. Kullanılan Cihazlar

UV-Vis absorpsiyon spektroskopi ölçümleri Shimadzu UV-1800 çift ışıklı spektrofotometre, FT-IR analizleri için Perkin Elmer 100 FT-IR, termogravimetri analizleri (TGA) için Setaram termal gravimetrik analiz cihazı, Raman analizleri için Renishaw-inVia Raman spektrometresi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) olarak Park XE7, taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri için ZEISS EVO LS 10 ve geçirimli elektron mikroskopi (TEM) görüntüleri için ise JEOL JEM 2100F HR-TEM kullanılmıştır. Çözeltilerin karıştırılması, grafen tabanlı materyallerin su içerisinde dağıtılarak homojen hale getirilmesi ve elektrotların temizlenmesi için Bandelin marka ultrasonik banyo ile homojenizatör kullanılmıştır. Grafen tabanlı materyallerin eldesinde Heidolp marka karıştırılmalı ısıtıcı ve buna bağlı sıcaklık kontrollü kontak termometre kullanılmıştır. Grafen tabanlı materyallerin hazırlanması ve yıkanması esnasında çözeltilerin çökelek kısmından ayrılması için HETTICH marka santrifüj

cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler BASi C3 marka elektrokimyasal hücre standı ile kombine edilmiş Ivium Compact Stat ve Autolab PGSTAT 30 (Utrecht, Netherlands) potansiyostat/galvanostat kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmalarda Şekil 3.1.'de gösterilen klasik üç elektrot sistemi kullanılmış olup karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl (doygun) elektrot ve çalışma elektrotu olarak BASi marka 3mm çapında camsı karbon elektrot (GCE) modifiye edilerek kullanılmıştır (Şekil 3.2.). Elektrokimyasal ölçümler öncesinde elektrolit çözeltisinin içerisinden 15 dakika süreyle yüksek saflıkta azot gazı geçirilerek hücredeki çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar laboratuvar sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her deney öncesi ve sonrası, GCE yüzeyi sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 μm alümina tozları (PACE Technologies, USA) ile parlatılmış ve yüzeyde kalan alümina partiküllerini temizlemek için ultrasonik banyo (Sonorex Super RK 106, Germany) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre



Şekil 3.2. Kullanılan çalışma standı, potansiyostat ve elektrotlar

3.3. Grafen Tabanlı Materyallerin Sentezi

Grafen uygulamalarının gittikçe artan potansiyelinden dolayı fonksiyonel grafen materyallerinin hazırlanması için yeni metotlarının geliştirilmesi nano çalışan bilim insanları için en önemli konulardan biri haline gelmiştir. Grafenin güçlü agregasyon (yığın oluşturma) ve zayıf çözünürlük özelliklerinden dolayı suda ve organik çözücülerde kolay bir şekilde disperse olmadığı bilinmektedir (Dreyer ve ark., 2010). Suda hidrofobik grafenin agregasyonu, grafen tabakalarına polimerler ya da diğer küçük moleküllerin katkılanmasıyla azaltılabilir. Aynı zamanda grafene fonksiyonel grubun bağlanması çözücü içerisindeki dispersiyona yardım eder. Grafenin eşsiz özellikleri, aromatik birleşikler gibi bazı organik bileşiklerle etkileşimine olanak sağlar. Bu etkileşim π - π elektronik ve hidrofobik etkileşimler yoluyla kolay bir şekilde gerçekleşir ve böylece yeni nanoyapılar oluşturulabilmektedir. Literatürde oldukça popüler olan yeni grafen tabanlı materyallerin hazırlanmasında ve kimyasal fonksiyonlandırılmasında başlangıç maddesi olarak detaylı sentezi aşağıda verilen grafen oksit (GO) kullanılmaktadır.

3.3.1. Grafen oksit (GO) eldesi

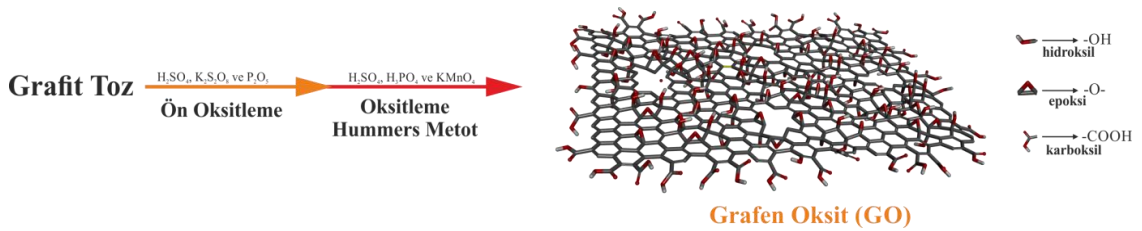
Günümüz literatür çalışmalarında yaygın olarak kullanılan Hummers ve Offeman'ın (1958) grafit tozundan grafit oksit eldesi, kimyasal yöntemle grafen oksit eldesinin temelini oluşturmaktadır. Hummers yönteminde temel hedef olan saf grafen oksit (GO) yapısının sentezlenmesinde başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta ve uygun boyutta grafit tozu kullanılmıştır. Grafit tozu sülfürik asitli (H_2SO_4) ortamda iyi bir yükseltgeyici olan potasyum permanganat ($KMnO_4$) yardımıyla sodyum nitrat ($NaNO_3$) varlığında grafit oksite yükseltgenmektedir. Elde edilen ürünün (grafit oksit) mekanik eksfoliasyonunu (sonikatör yardımı ile) ile GO elde edilir ve ardından sodyum borhidrür ($NaBH_4$), hidrazin hidrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$) gibi çeşitli kuvvetli indirgeyicilerle bir çeşit grafen türevi olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir.

Tez çalışmasının en önemli basamağını oluşturan grafit tozundan grafit oksit eldesi iki oksitleme basamağı ile gerçekleştirilmiştir: i) Ön oksitleme basamağı ii) Geliştirilmiş Hummers metodu kullanılarak; ön oksitlenmiş grafitin suda çözünebilir bir materyal olan grafit oksite yükseltgeme basamağı (Marcano ve ark., 2010). Geliştirilmiş Hummers metodu diye bilinen ikinci basamağın, Hummers metoduna göre

bazı üstün ve avantajlı yönleri bulunmaktadır. Bunlar, reaksiyon sonunda daha yüksek miktarda iyi-yükseltgenmiş yani daha fazla oksijen içeren gruplara sahip hidrofilik karbon materyali elde edilir ve toksik gaz (NO_2 , N_2O_4) çıkışı yoktur. Bu metotta daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilmekte olup sıcaklık daha kolay bir şekilde kontrol edilebilmektedir ve elde edilen GO materyalinin yüzeyinde (basal plane) Hummers metoduna göre hazırlanan GO'ya göre daha az kusur (defect) içermektedir (Marcano ve ark., 2010).

Ön oksitleme işlemi için; 60 mL H_2SO_4 içerisine 10,0 g grafit tozu ve 5,0 g P_2O_5 ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra soğuk su banyosu içerisinde (10°C 'nin altında) bu karışım üzerine dikkatlice 5,0 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ilave edildi. Karışımın sıcaklığı 80°C çıkarıldı ve 2 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. 2 saat sonra bu işleme son verildi ve 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra karışım saf su ile dikkatlice seyreltildi ve seyreleyle dibi koyu mavi üstü gri tonda renkli bir süspansiyon sistemi elde edildi. Ön oksitlenmiş grafit tozu vakum altında süzülde, pH'ı nötr olana kadar bol miktarda saf su ile yıkandı (yaklaşık 3 L) ve bir gece etüvde kurumaya bırakıldı. Elde edilen gri renkli ön-oksitlenmiş grafit tozu 13,290 g'dır.

Geliştirilmiş Hummers metodu için ön oksitlenmiş grafit tozundan 3 g alındı ve derişik H_2SO_4 ve H_3PO_4 (90:10 mL) karışımı üzerine yavaşça ilave edildi. Daha sonra 18 g KMnO_4 karışım üzerine yavaşça ilave edildi ve karışım 35°C 'de 3 saat karıştırıldı. Sonra balona 150 mL saf su eklendi karışım 80°C 'ye ısıtıldı ve 30 dakika 80°C 'de karıştırıldı. Bu işlem sonunda kahverengi çamurumsu bir çözelti oluştu. Son olarak, reaksiyonu sonlandırmak için 350 mL saf su ile seyreltilde ve 2 mL % 50 lik H_2O_2 eklendi. Reaksiyon şematik olarak Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Grafen oksitin sentez şeması

Bu işlemlerden sonra kıvamı ve rengi şeftali suyu gibi olan bir süspansiyon sistemi elde edildi. Daha sonra bu süspansiyon vakum altında süzgeç kağıdı ile süzülde. Elde edilen yağımsı yapı santrifüjleme işlemine tabi tutuldu (4000 rpm-10 dakika). Santrifüjleme işlemi BaCl_2 ile süzüntüde sülfat tayini yapılmayana kadar devam edildi.

Her defasında dipteki çökelti üzerine saf su ilave edildi. Daha sonra dipte kalan yağimsı süspansiyon (koyu kahve-turuncu tonda) petri kaplarına koyuldu ve 0,08 atm basınç ve 50 °C (max) de vakumlu etüvde kurutulmaya bırakıldı. Kuruyan grafit oksit petri kaplarından kazınarak toz haline getirildi. Grafen oksit dispersiyonu eldesi için toz halindeki grafit oksit katısından alınarak sonikasyon işlemi uygulandı (30 dakika).

3.3.2. İndirgenmiş grafen oksitin (rGO) eldesi

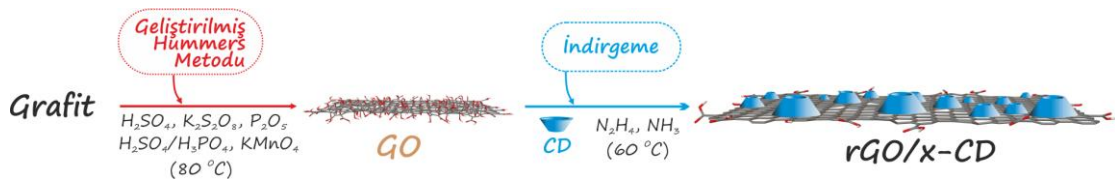
İndirgenmiş grafen oksit materyalinin üretimi için önceden elde edilen grafen oksit (GO) toz haline getirildi (100 mg) ve üzerine 200 mL saf su eklenerek birkaç dakika homojenizatörde bekletildi ve ardından 30 dakika sonikasyona bırakıldı. Daha sonra elde edilen karışıma 0,5 mL N_2H_4 ve 5 mL NH_4OH eklendi ve karışım 90°C’de 8 saat karıştırıldı. İndirgeme sonrası elde edilen rGO ultra-saf su ile yıkandıktan sonra 50 °C’de vakum altında kurutuldu. Reaksiyon şematik olarak Şekil 3.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. İndirgenmiş grafen oksitin sentez şeması

3.3.3. Siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksit (rGO/x-CDs) eldesi

Siklodekstrin fonksiyonlandırılmış grafen oksitin eldesi için Guo ve ark.’nın (2010) geliştirdiği yöntem kullanılmıştır. Bu metoda göre; 50 mg GO tartılarak 100 mL su içerisinde 30 dakika sonikasyona bırakıldı. 400 mg x-CD (α -, β -, γ -) 100 mL suda çözüldü. Ardından GO ve x-CD reaksiyon balonunda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,5 mL NH_4OH ve 100 μ L hidrazin hidrat eklendi. Karışım 3,5 saat 60 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon şematik olarak Şekil 3.5.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. İndirgenmiş grafen oksit/siklodekstrin (rGO/x-CD) kompozit yapılarının sentez şeması

3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde destek elektrolit olarak 100 mM KCl içeren ve pH'sı 7,4 (pH taraması hariç) olan 50 mM sodyum asetat/50 mM sodyum fosfat (A-PBS) tampon çözeltisi kullanıldı. Deneyde kullanılan kiral yapıların çözeltileri A-PBS ile hazırlandı. Green (1933) özellikle protein çözeltileri hazırlama ve laboratuvar çalışmalarının gerçekleştirilmesi için pH 3,8-7,7 aralığında A-PBS'nin iyi bir tampon çözeltisi olduğunu belirtmiştir. Deney optimizasyonu için hazırlanan stok çözeltinin pH değerleri HCl (10 mM) ya da NaOH (10 mM) ile ayarlandı.

3.5. Modifiye Elektroların Hazırlanması

Elektrot yüzeylerinin morfolojik yapısı ve kimyasal bileşimlerinin düzenlenmesi ile elektrotun elektrokatalitik aktivitesi, seçiciliği ve elektrokimyasal kararlılığı hedeflenen derecede değiştirilebilmektedir. Bu nedenle son yıllarda yalın elektrottan daha farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip modifiye elektrotların geliştirilmesi oldukça büyük önem kazanmıştır. Elektrotların modifiye edilmesiyle elektroaktif türlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri azaltılabilmekte, duyarlılık, seçicilik, kısa tepkime süresi gibi özellikleri daha uygun hale getirilebilmektedir. İletken bir yüzeyin modifiye edilebilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Temel modifikasyon yöntemleri; elektrokimyasal indirgenme/yükseltgenme, kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM), metal nanopartikül ve nanokristal modifikasyonu, elektropolimerizasyon, kimyasal modifikasyon ve damlatma-kurutma metodudur (Bard, 1983). Tez çalışmamız süresince kullanılacak olan elektrot yüzeyi modifikasyonu için damlatma-kurutma metodu tercih edilmiştir.

Çalışmada kullanılan GCE yüzeylerini temizlemek için sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 μm alümina tozları (PACE Technologies, USA) kullanılarak yüzeyi parlatıldı ve yüzeyde kalan alümina partiküllerini temizlemek için 15 dakikalık periyotlar halinde su ve etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi.

GCE yüzeyinde grafen tabanlı materyalin modifikasyonunu gerçekleştirmek amacıyla hazırlanan çözeltiler (0,0-1,0 mg mL⁻¹'lik) 30 dakika ultrasonik banyoda düşük sıcaklıkta sonikasyona işlemine tabi tutuldu. Temizlenen ve kurutulan GCE yüzeyine bu dispersiyonu sağlanan grafen tabanlı materyalden 5 μL damlatıldı. Elektrot yüzeyinin tamamen kuruması beklendi ve sonrasında elektrokimyasal ölçümlere

gerçekleştirildi. Ölçüm sırasında istenmeyen etkilerden kaçınmak için, elektrokimyasal hücre her bir deney başlangıcında yenilenmiştir.

3.6. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

EIS elektrokimyasal sistemleri eşdeğer bir elektrik devresine benzeterek yüzey üzerinde istenilen bir etkiyi gözlemleyebilmek için sisteme ait çeşitli parametreleri ayarlamamızı sağlayan bir tekniktir. EIS tekniği genelde bir elektrokimyasal hücreye bir alternatif akım uygulayarak hücreden geçen akımı ölçmeye dayanır. Bu teknik ile modifiye ve modifiye edilmemiş yüzeylerin davranışları yüzeye zarar vermeden hassas olarak incelenebilir. Dönüşümlü voltametri deneylerinin gerçekleştirildiği ortam sağlandıktan sonra modifikasyonu gerçekleştirilmiş her elektrot için inert gaz geçişi ve süresi, uygun frekans aralıkları gibi gerekli optimum şartlar ayarlanır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek için 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bulunan pH'sı 7,01 olan asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde EIS tekniği kullanılmıştır.

3.7. Moleküler Yanaştırma (Docking) Çalışmaları

Literatürde genellikle modelleme çalışmalarında kullanılan bu teknik, tez çalışması kapsamında elektrokimyasal çalışmaları desteklemesi amacıyla literatürde ilk defa bu tez kapsamında grafen tabanlı materyal ile kiral moleküllerin etkileşim modellenmesi için kullanılmıştır. Bu metot için birçok modelleme yazılımı bulunmaktadır. Tez çalışması kapsamında bu yazılımlar içerisinde kullanım rahatlığı ve zaman açısından diğerlerine göre üstün özellikleri olan ve bilimsel olarak kabul gören Autodock Vina programı kullanılarak moleküler yanaştırma çalışmaları gerçekleştirildi (Trott ve Olson 2010). Bu metodu kullanabilmek için α -CD'ye ait kristal yapı PDB Banktan (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) elde edildi. GO, rGO gibi grafen tabanlı materyaller ve D- ve L-enantiyomer yapıları ChemBioDraw v13.0 kullanılarak çizildi ve Discovery Studio v3.5 programı ile optimize edildi. Daha sonra elde edilen moleküler yapılar AutoDockTools version 1.5.6 programı kullanılarak moleküler yanaştırma yapıldı ve kiral yapılar ile grafen tabanlı materyaller arasındaki etkileşme enerjileri ve bağlanma karakterleri belirlendi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

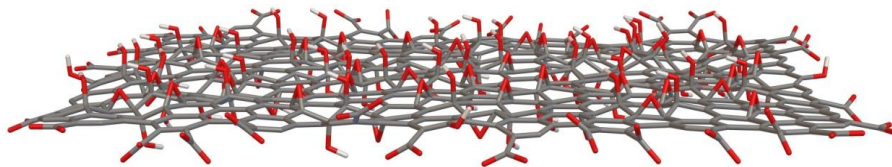
Tez çalışması kapsamında grafen tabanlı materyaller (*GO*, *rGO*, *rGO/α-CD*, *rGO/β-CD*, *rGO/γ-CD*) sentezlenmiştir. Bu materyaller kullanılarak elde edilen indirgenmiş grafen oksit/β-siklodekstrin/camsı karbon elektrot (*rGO/β-CD/GCE*), indirgenmiş grafen oksit/γ-siklodekstrin/camsı karbon elektrot (*rGO/γ-CD/GCE*), indirgenmiş grafen oksit/γ-globulin/camsı karbon elektrot (*rGO/GLOB/GCE*) ile sırasıyla sistin enantiyomerleri (*D*- ve *L*-sistin), triptofan enantiyomerleri (*D*- ve *L*-Trp) ve mandelik asit enantiyomerlerinin (*D*- ve *L*-MA) enantiyoseçici ayırt etme çalışmaları gerçekleştirildi ve bu enantiyomerlerin elektrokimyasal olarak birbirinden başarı bir şekilde ayırt edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen grafen tabanlı materyallerin analizleri ayrı bir başlık altında ve elde edilen elektrotların karakterizasyonu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler her bir elektrot için ayrı ayrı değerlendirilerek detaylı olarak farklı başlıklar altında aşağıda sunulmuştur.

4.1. Grafen Tabanlı Materyallerin Karakterizasyonu

Sentezlenen grafen tabanlı materyallerin (*GO*, *rGO*, *rGO/α-CD*, *rGO/β-CD*, *rGO/γ-CD*) karakterizasyonu ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis), Fourier dönüşümlü infraredspektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. GO'nun karakterizasyon çalışmaları

Bölüm 3.3.1'de detaylı olarak açıklanan *Geliştirilmiş Hummers* metoduna göre sentezlenen, yüzey ve kenarlarında oksijen içeren gruplar (karboksil, hidroksil, epoksi grupları) bulunduran GO'ya ait muhtemel iskelet yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. GO'ya ait muhtemel iskelet yapısı

Şekil 4.2. GO'ya ait sentez sonrası elde edilen fotoğrafları göstermektedir. Elde edilen GO materyalinin sentez sonrası 1 gün bekletildikten sonra dipte kendiliğinden çökelti oluşturduğu gözlenmiştir. Çökelti üzerindeki su uzaklaştırılıp çökelti üzerine tekrar saf su konularak (ilk yıkama) oluşan homojen süspansiyon sistemi tekrar beklemeye bırakılmıştır. Bu işlemten sonra elde edilen çökeltiye süzme işlemi uygulanmış ve saf su ile yıkanmıştır. Bekletme işleminin sentez sonrası yıkama işlemini kolaylaştırdığı gözlemlenmiştir.



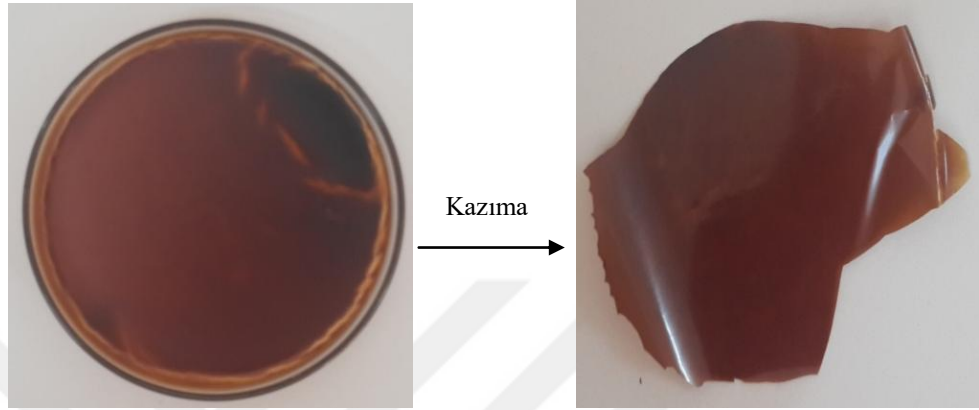
Şekil 4.2. Geliştirilmiş Hummers metoduna göre sentezlenen GO ve 1 gün bekletildikten sonra oluşan çökeltisi

Şekil 4.3. vakum altında süzülen GO süspansiyonunu göstermektedir. Bu işlem sonrasında süzgeç kağıdı ($0,22\ \mu\text{m}$) üzerinde turuncu-kahverengi renkli jel şeklinde yapı elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Vakum ile süzülen filtre kağıdı üzerinde elde edilen GO (Filtre gözenağı $0,22\ \mu\text{m}$).

Sentez sonrası yıkama işlemlerinden sonra petri kaplarına dökülen GO'nun vakum altında etüvde kurutulması işlemi sonucunda elde edilen GO'nun katısı Şekil 4.4.'te görülmektedir. Petri kabından kazınan GO, film şeklinde elde edilmiştir. Sonraki sentez basamakları için gerekli olan GO, bu film yapısının toz haline getirilmesi ile kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Yıkama işlemlerinden sonra petri kaplarına dökülen GO'nun vakum altında etüvde kurutulması işlemi sonucunda elde edilen GO'nun katısı ve petri kabından kazınan GO film tabakası

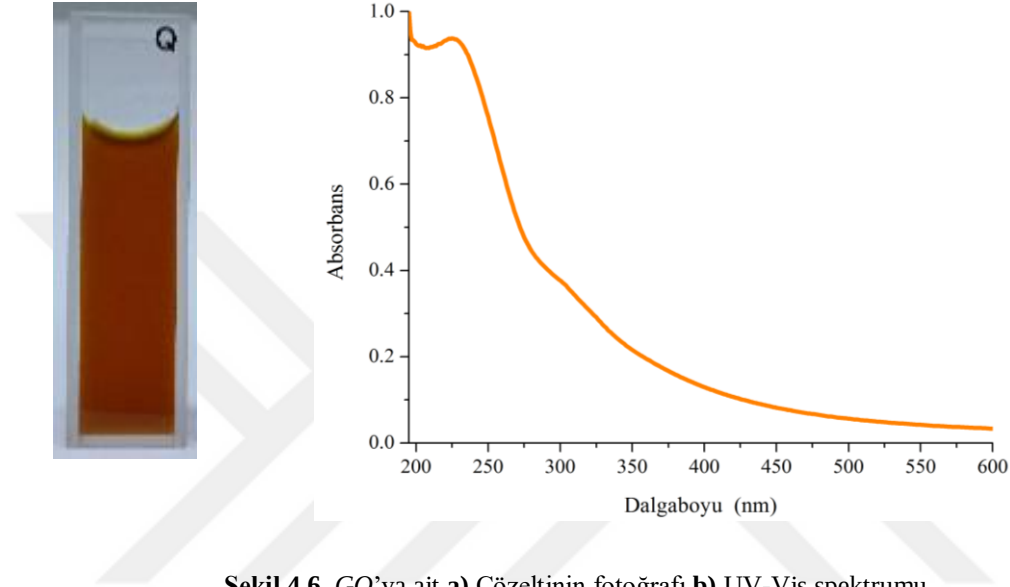
Bu basamaklardan süzme işlemi öncesinde elde edilen ürün ile ilgili dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta vardır. Elde edilen ürün ağzı sıkıca kapalı olmayan/açık kaplarda saklandığında bozulmakta, renginde kararmalar olmaktadır (Şekil 4.5.) ve bu sonuç ileri sentez ve fonksiyonlandırma basamaklarını etkilemektedir. Bu nedenle GO belirli miktarlarda sentezlenmiş olup, ileri türevlerin sentezinde yapısal değişiklikten (UV ışınlarla indirgenme, adsorpsiyon vb.) sakınmak için mümkün olduğunca taze hazırlanarak kullanılmıştır. GO çözeltileri her kullanımdan önce 30 dakika sonikasyona tabi tutularak tabaka ayrılması (exfoliation) sağlanmıştır.



Şekil 4.5. Sentez sonrası elde edilen ve uzun süre ağzı açık beherde bırakılan GO dispersiyonu

Elde edilen GO yapısı UV-Vis, TGA, FT-IR, Raman, XPS, TEM ve AFM metotlarıyla karakterize edilmiştir. Bunlara ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.6a.'da GO kahverengi tondaki çözeltisine ait resim ve UV-Vis spektrumu gösterilmektedir. GO'ya ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde 232 nm'de yapıdaki C=C bağından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişi ve 304 nm'de C=O gruplarına ait $n-\pi^*$ geçişine atfedilen omuz (pik) gözlemlenmiştir (Chen ve ark., 2011).

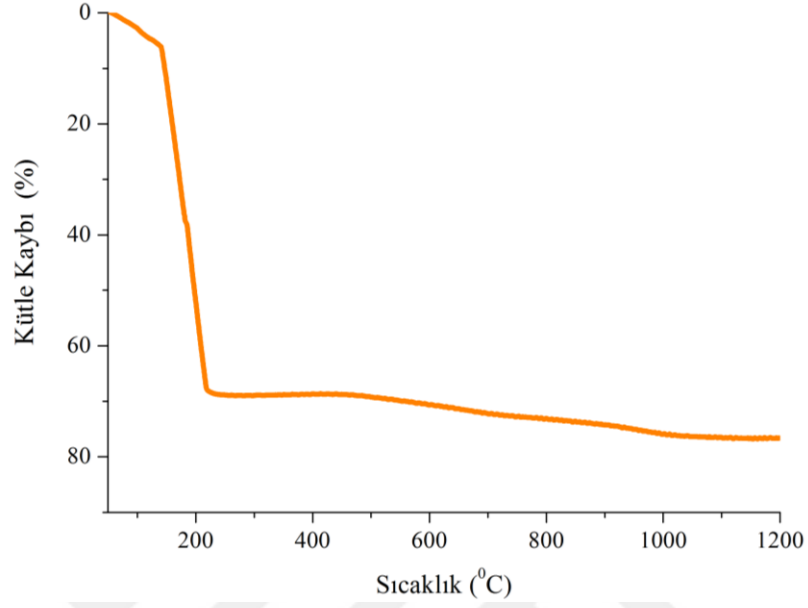


Şekil 4.6. GO'ya ait a) Çözeltinin fotoğrafı b) UV-Vis spektrumu

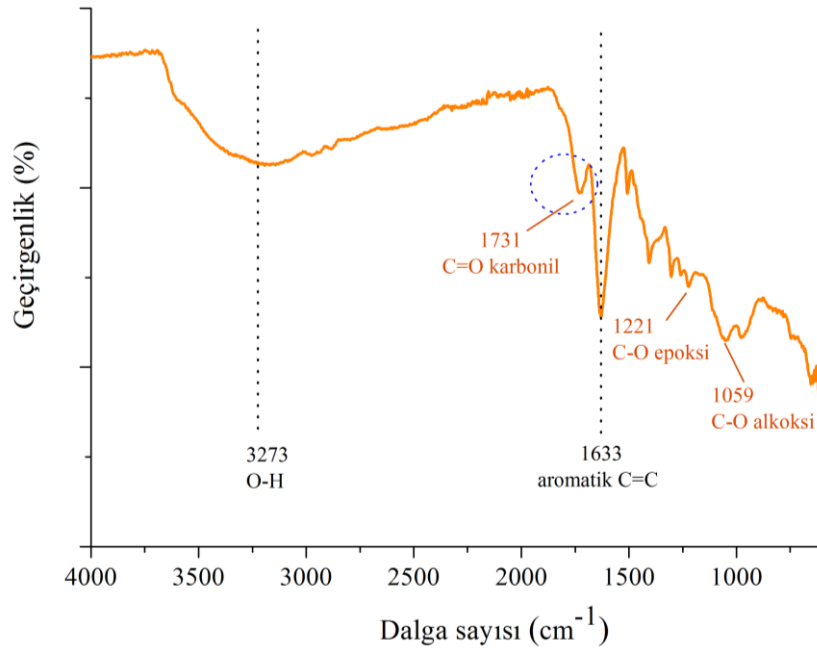
GO yapısına ait TGA eğrisi Şekil 4.7.'de verilmiştir. GO termal olarak kararsız olup 150 °C'ye kadar ağırlıkça % 4,4'lük bir kütle kaybı sergilemektedir. Bu kütle kaybı özellikle tutulan su molekülleri ve sentez esnasında eklenen asit kalıntılarının buharlaşması sonucunda ortaya çıkmaktadır (Eigler ve ark., 2012). Bu küçük miktardaki kütle kaybının yanı sıra, literatürlerde belirtildiği gibi GO için iki büyük karakteristik kütle kaybı söz konusudur; ilk ve büyük olan kütle kaybı 150-220 °C aralığında görülen %64,6'lük kayıp olup bazı oksijen içerikli -OH, -O- ve -COOH gibi fonksiyonel grupların bozunarak karbon monoksit, karbondioksit ve su buharı oluşturmaya atfedilmiştir (Kumar ve ark., 2012; Feng ve ark., 2013). İkinci ise 530 °C'de başlayan, yapıda kalan diğer oksijen içeren grupların pirolizi ve halka karbonunun dönüşümünden kaynaklanan kütle kaybıdır (Mao ve ark., 2012).

FT-IR spektrumunda (Şekil 4.8.) literatürdeki GO'ya ait genel karakteristik pikler elde edilmiştir. Elde edilen 3200 cm^{-1} civarı geniş ve kuvvetli bant -OH gruplarının, 2925 cm^{-1} absorpsiyon bantları -CH gruplarının, 1731 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik karbonil (C=O) gruplarının ve 1633 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik aromatik karbon (C=C)

gruplarının varlığını gösterirken $1399\text{--}1221\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler de yapıdaki diğer oksijen içerikli grupların (karboksi, epoksi ve alkoksi) varlığını göstermektedir (Kumar ve ark., 2012; Travlou ve ark., 2013).



Şekil 4.7. GO'ya ait TGA eğrisi

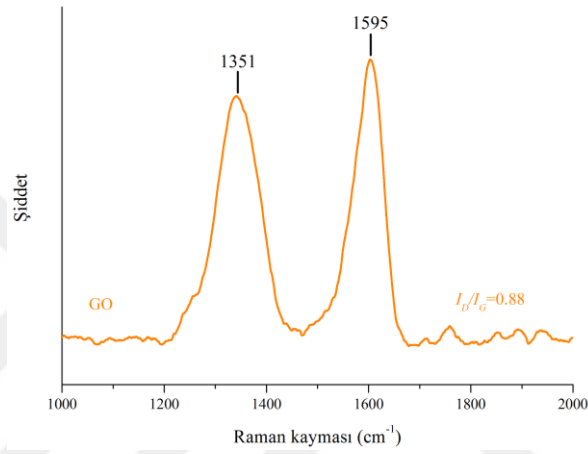


Şekil 4.8. GO'ya ait FT-IR spektrumu

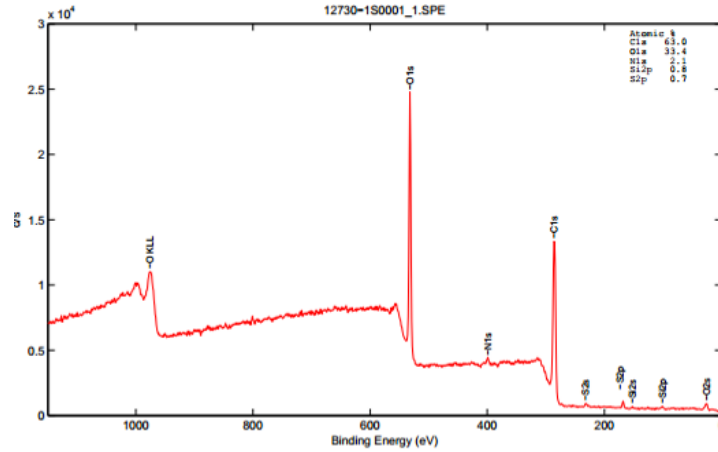
GO'nun Raman analizi yapıldığında, Şekil 4.9.'de verilen spektrumda görüldüğü gibi $1351\text{ ve }1595\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde sırasıyla yüzeydeki bozulmalardan kaynaklı sp^3 ve

yapıdaki sp^2 bağlanmalarına atfedilen iki tane karakteristik kuvvetli Raman pikleri (sırasıyla D, G) elde edilmiştir (Stankovich ve ark., 2007). Bu pikler göz önüne alındığında I_D/I_G oranı (pik şiddetleri oranı) da literatürle uyumlu bir biçimde 0,88 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.10.'da verilen XPS sonuçlarında ise sırasıyla 285 ve 530 eV civarında kuvvetli C1s ve O1s pikleri elde edilmiş ve bunlara ait yüzdelar %63,0 ve %33,4 (yapıdaki C ve O %) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen C:O oranının hemen hemen 2:1 olması en ideal GO yapısının elde edildiğini göstermektedir (Dreyer ve ark., 2010).



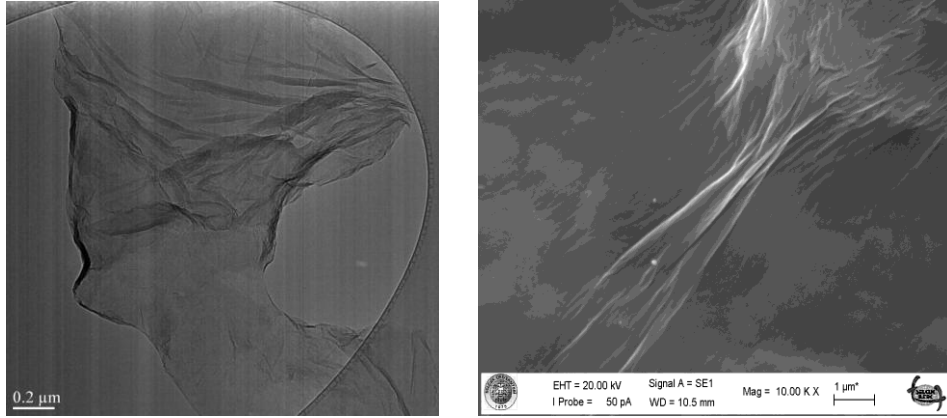
Şekil 4.9. GO'ye ait Raman spektrumu



Şekil 4.10. GO'ya ait tam aralık XPS spektrumu

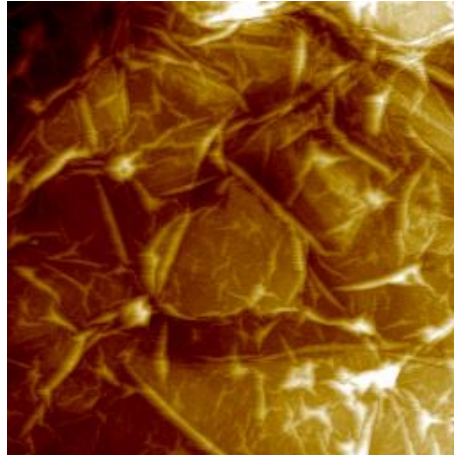
Şekil 4.11. GO'nun geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünü göstermektedir. Görüldüğü gibi grafen tabakaları yüzey üzerinde homojen olarak (çarşaf şeklinde) yayılmıştır (Ma ve ark., 2012). GO

suda iyi dağılabilen bir materyal olduğundan şekilden de görüldüğü gibi TEM gridi (ızgara) üzerinde geniş film tabakaları oluşturabilmektedir (Sreeprasad ve ark., 2011).



Şekil 4.11. GO'ya ait TEM ve SEM görüntüsü

Tez çalışması kapsamında elde edilen grafen tabanlı materyallerin analizi için kullanılan bir başka metot atomik kuvvet mikroskop'tur (AFM). GO'ya ait TEM ve SEM görüntüleri ile uyumlu olarak, AFM görüntülerinden (Şekil 4.12.) de görüldüğü gibi grafen oksit tabakaları yüzey üzerinde homojen ve birbirleri ile iç içe geçmiş şekilde bağlantılı olarak katlanmış bir çarşaf formunda yayılmıştır (Robinson ve ark., 2008).



Şekil 4.12. GO'ya ait AFM görüntüsü

Literatür ile uyumlu olarak elde edilen tüm bu karakterizasyonlar hedeflenen GO yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Elde edilen GO yapılarında oluşabilecek farklılıklarından sakınmak için tez çalışması süresince tüm aşamalarda aynı niteliğe (safılık, temin kaynağı vb.) sahip kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.1.2. rGO'nun karakterizasyon çalışmaları

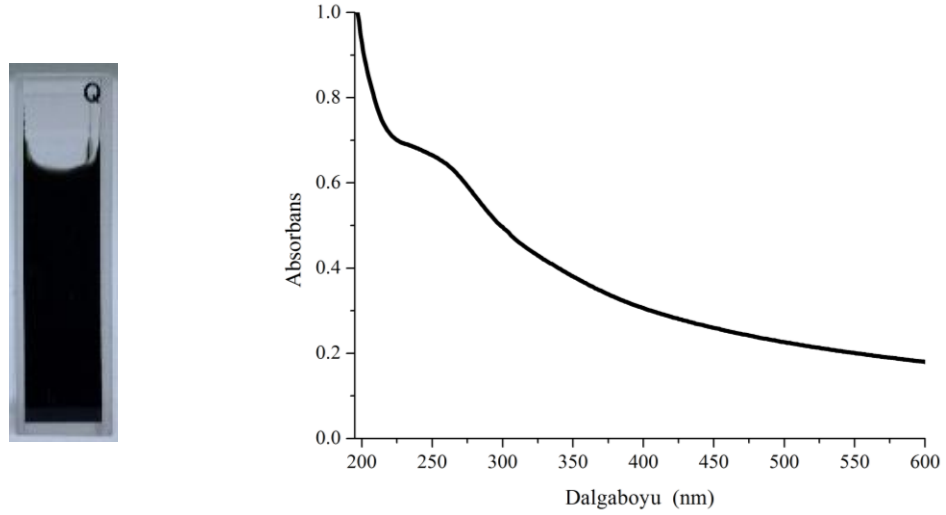
Bölüm 3.3.2'de açıklanan ve en ideal indirgeyici ajan olan hidrazin kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonu sonrasında süzülen, petri kaplarına dökülen ve vakum altında etüvde kurutulması sonucunda elde edilen indirgenmiş grafen oksit'e (rGO) ait resimler Şekil 4.13.'de gösterilmektedir. Elde edilen materyal siyah renkli olup GO'nun film şeriti yapısının aksine toz halde (kolay ezilebilen granül) bir fiziksel karakter sergilemektedir.



Şekil 4.13. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentez sonrası çözeltisi, süzme işlemi sonucu elde edilen rGO ve petri kabında kurutulduktan sonra elde edilen toz rGO

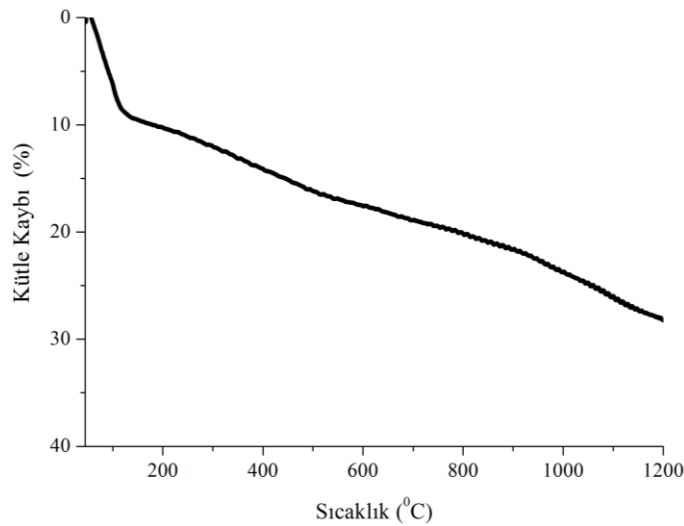
Sentez aşamasında GO tabakasının yüzeyindeki oksijen içeren grupların (hidroksil, epoksi) hemen hemen hepsi indirgenirken, kenarlarda bulunan oksijen içeren gruplardan (hidroksil, epoksi, karbonil, karboksil) büyük ölçüde karboksil grupları kalmaktadır (Dreyer ve ark., 2010).

Şekil 4.14. rGO'ya ait siyah renkli çözeltinin fotoğrafı ve UV-Vis spektrumu göstermektedir. Elde edilen UV-Vis spektrumunda C=C bağındaki $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik GO ile kıyaslandığında (Şekil 4.6.) 232 nm'den kırmızıya kayma göstererek 269 nm'de elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2012). Ayrıca, daha yüksek dalga boylarında görülen ve $n-\pi^*$ geçişine ait pikin kaybolması da ortaklanmamış elektronlara sahip oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.



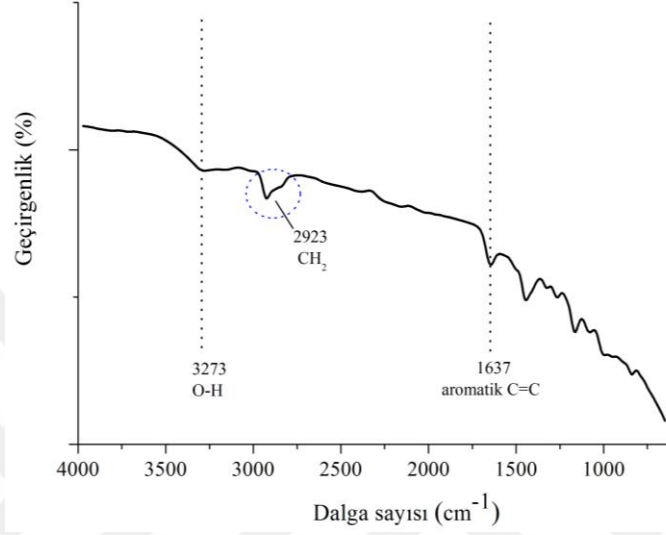
Şekil 4.14. *rGO*'e ait a) çözeltinin fotoğrafı b) UV-Vis spektrumu

Şekil 4.15. *rGO*'ya ait TGA eğrisini göstermektedir. TGA eğrisinde 150°C'ye kadar görülen ve adsorplanan sudan kaynaklanan bir kütle kaybı (%10 civarı) tespit edilmiştir. Geri kalanı da halka karbonunun dönüşümünden kaynaklanan kütle kaybıdır (Thomas ve ark., 2013). Toplamda % 28,8'lik bir kütle kaybı gözlenmiş olup *GO* ile karşılaştırıldığında *rGO* daha iyi termal kararlılık sergilemiştir. Kütle kayıpları arasındaki bu farklılık indirgenme işleminde *GO* yapısındaki oksijen içeren grupların başarı ile uzaklaştırıldığını göstermektedir (Dreyer ve ark., 2010). Ayrıca, katmanlar arasında güçlü Van der Waals kuvvetleri ile *rGO* yapısı daha iyi grafitizasyon ve deoksijenasyon sergilemektedir. (Dikin ve ark., 2007).



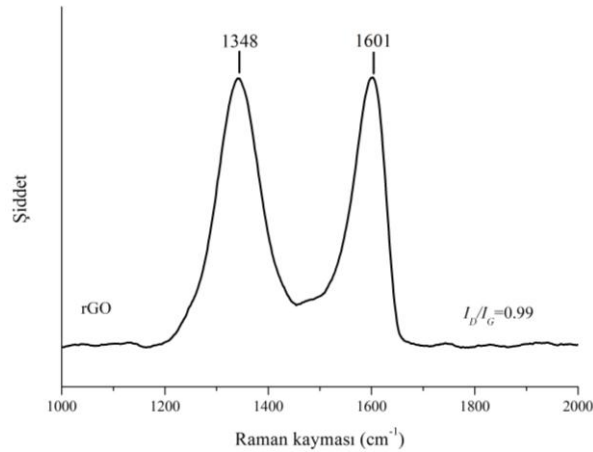
Şekil 4.15. *rGO*'ya ait TGA eğrisi

FT-IR spektrumunda ise (Şekil 4.16.) literatürdeki gibi genel karakteristik zayıf pikler elde edilmiştir (Das ve ark 2014). Elde edilen spektrumda özellikle 3273 cm^{-1} bandındaki --OH gruplarına ait pik olmak üzere oksijen içerikli gruplara ait piklerin sönmesi ve sadece 1637 cm^{-1} 'de görülen aromatik C=C pikinin ve 2923 cm^{-1} 'de --CH_2 'a ait pikin bulunması *rGO* yapısını doğrulamaktadır.



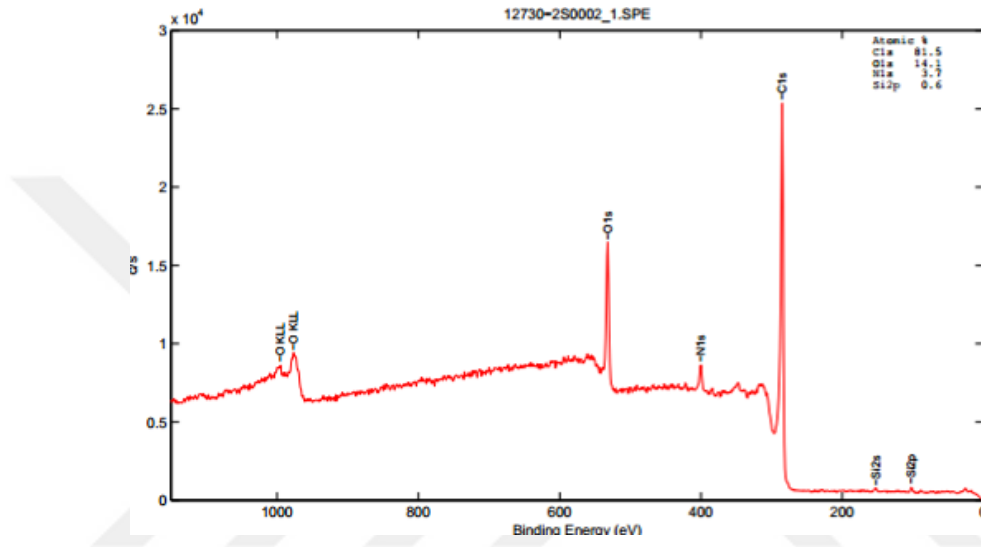
Şekil 4.16. *rGO*'ya ait FT-IR spektrumu

Raman spektrumunda (Şekil 4.17.) 1348 ve 1601 cm^{-1} 'de D ve G bantlarına ait kuvvetli pikler elde edilmiştir. I_D/I_G oranının da literatürle uyumlu bir biçimde $0,99$ 'e yükselmesinin sebebi kimyasal indirgeme işlemi sırasında GO yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların (--OH , --O--) indirgenmesi sonucu grafen kafes yapısında kusurların artmasına atfedilmektedir (Zheng ve Kim, 2015).



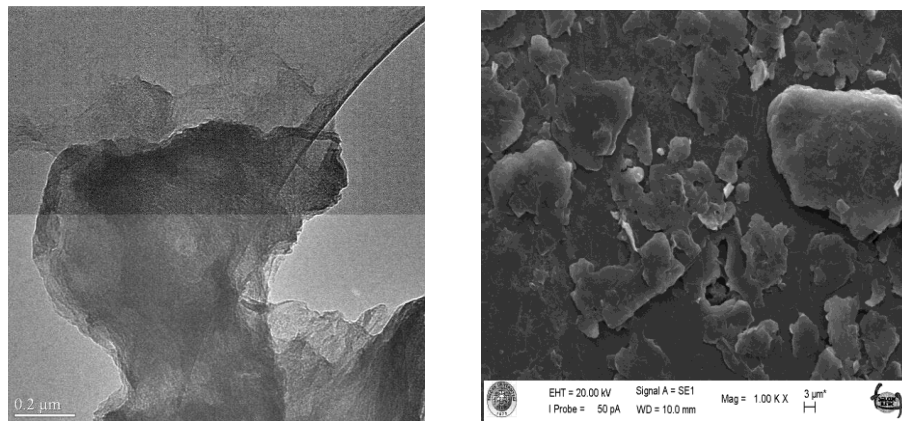
Şekil 4.17. *rGO*'ya ait Raman spektrumu

Şekil 4.18.'de verilen XPS sonuçlarında ise yine kuvvetli C1s ve O1s pikleri elde edilmiş ve yapıdaki C ile O miktarlarına ait yüzdelere %81,5 ve %14,1 olarak tespit edilmiştir. C:O oranının yaklaşık 6:1 olması kimyasal indirgeme sonucu oksijen içeren grupların sayısındaki azalmayı doğrulamakla birlikte elde edilen *rGO* yapısına uymaktadır (Stankovich ve ark., 2007). Bunun yanında *GO*'dan farklı olarak indirgeme esnasında kullanılan azot içeren kimyasallardan dolayı 400 eV civarında N1s'e ait kuvvetli bir pik ortaya çıkmaktadır.



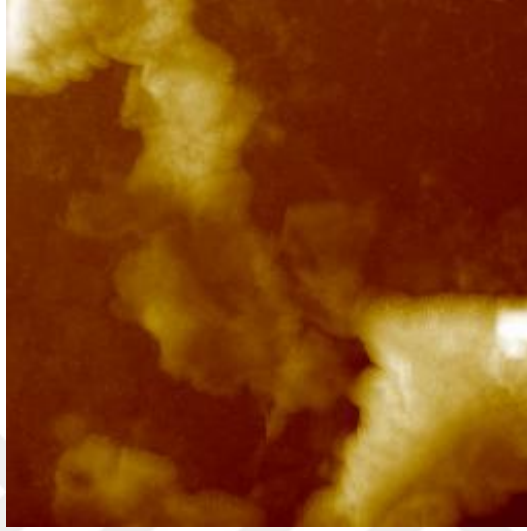
Şekil 4.18. *rGO*'ya ait tam aralık XPS spektrumu

Şekil 4.19. *rGO*'nun geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünü göstermektedir. *GO*'dan farklı olarak, *rGO*'ya ait görüntülerde küçük parçalar halinde nispeten toplanmalar (yığıntı) görülmektedir (Shen ve ark., 2009).



Şekil 4.19. *rGO*'ya ait TEM ve SEM görüntüsü

Şekil 4.20. *rGO*'ya ait AFM görüntülerini göstermektedir. TEM ve SEM görüntüleri uyum içerisinde olan AFM görüntülerinde de *rGO* yapısına ait toplanmalar (yığıntı) görülmektedir (Şekil 4.20.). Bu yığılmalar grafen tabakaları arasındaki van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Shen ve ark., 2009).

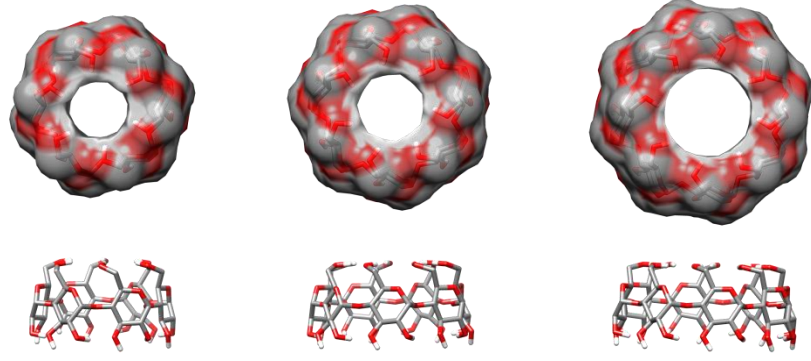


Şekil 4.20. *rGO*'ya ait AFM görüntüsü

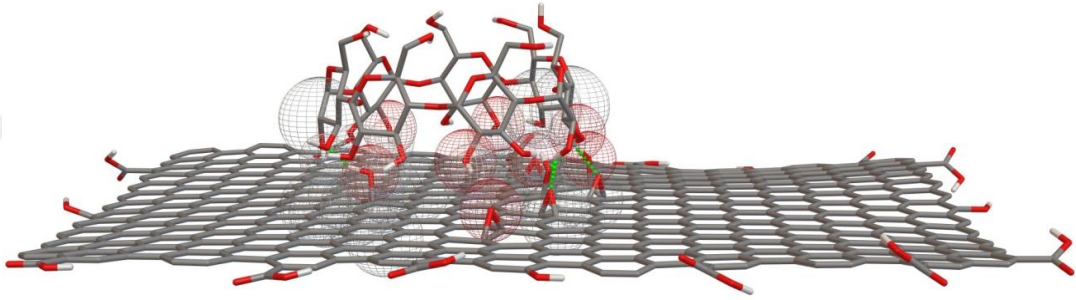
Gerçekleştirilen tüm bu karakterizasyonlarda elde edilen sonuçlar, hedeflenen *rGO* yapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

4.1.3. *rGO*/*x-CD* (*x*: α -, γ - ve β -) karakterizasyon çalışmaları

Şekil 4.21.'de gösterilen bir türlü halkalı oligosakkarit olan siklodekstinler (α -, β - ve γ -CD) iç kısmı hidrofobik dış kısmı hidrofilik karakter sağlayan toroidal (içi boşluklu) bir yapıya sahip bileşiklerdir (Xu ve ark., 2010). Literatürde kiral seçici özelliklerinden çok yaygın olarak faydalanılan siklodekstrin türevleriyle ilgili çalışmalar (Wang ve Ng, 2013) göz önünde bulundurularak kiral ayırt etme amaçlı olarak elektrot modifikasyonunda kullanılacak olan *rGO*/*x-CD* (*x*: α -, β - veya γ -) (Şekil 4.22.) yapıları sentezlenmiştir. Buradaki kompozitler, *GO* yapısındaki fonksiyonel yüzey gruplarla *x-CD* yapılarının etkileşimi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 4.21. Bir tür halkalı oligosakkarit olan α -, β - ve γ -siklodekstinler (x -CD)



Şekil 4.22. Oluşan muhtemel rGO/x -CD ($x = \alpha$ -, β - veya γ -) kompozit yapıları

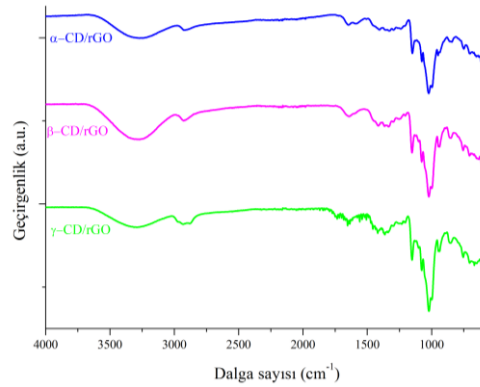
Bölüm 3.3.3'te açıklanan sentez reaksiyonu sonrasında petri kaplarına dökülen ve vakum altında etüvde kurutulması işlemi sonucunda elde edilen indirgenmiş grafen oksit/ x -siklodekstrin'e ($x = \alpha$ -, β - veya γ -; rGO/α -CD, rGO/β -CD ve rGO/γ -CD) ait resimler Şekil 4.23.'de gösterilmektedir. Elde edilen katı malzemeler fiziksel olarak birbirlerine benzer karakter sergilemekle birlikte renk olarak rGO gibi siyah renkli olup, GO 'nun film şeriti yapısına benzememekle beraber rGO gibi toz halde de değildir. Bu grafen tabanlı materyaller petri kabından kazınarak küçük parçalar halinde elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Elde edilen rGO/x -CD ($x = \alpha$ -, β veya γ) yapılarının sentez sonrası kurutulduktan sonra elde edilen katı malzeme

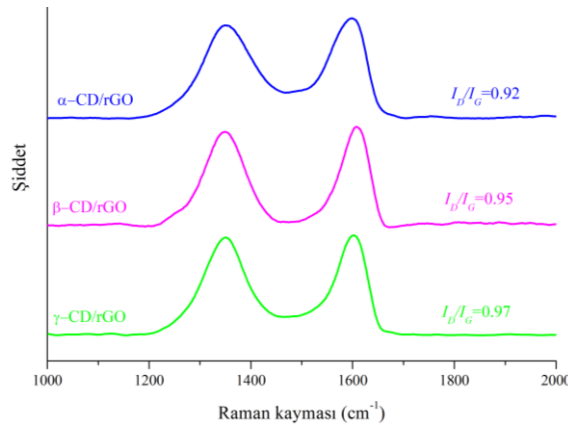
Elde edilen $rGO/\alpha\text{-CD}$, $rGO/\beta\text{-CD}$ ve $rGO/\gamma\text{-CD}$ yapıları FT-IR, Raman, TEM ve AFM metotlarıyla karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları aşağıda kıyaslamalı olarak detaylı şekilde açıklanmıştır.

Elde edilen $rGO/\alpha\text{-CD}$, $rGO/\beta\text{-CD}$ ve $rGO/\gamma\text{-CD}$ yapılarına ait FT-IR spektrumlarında GO spektrumundaki oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait piklerde de zayıflama görülmüştür (Şekil 4.24.). Bu sonuçlar kompozitin oluşumu esnasında GO yapısının rGO yapısına indirgendiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra kompozit spektrumunda bulunan 1580, 1150 ve 1010 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon pikleri ve 3300 cm^{-1} 'lerdeki geniş absorpsiyon bandı rGO tabakası üzerindeki siklodekstrin türevlerinin varlığını da doğrulamaktadır (Guo ve ark., 2010).



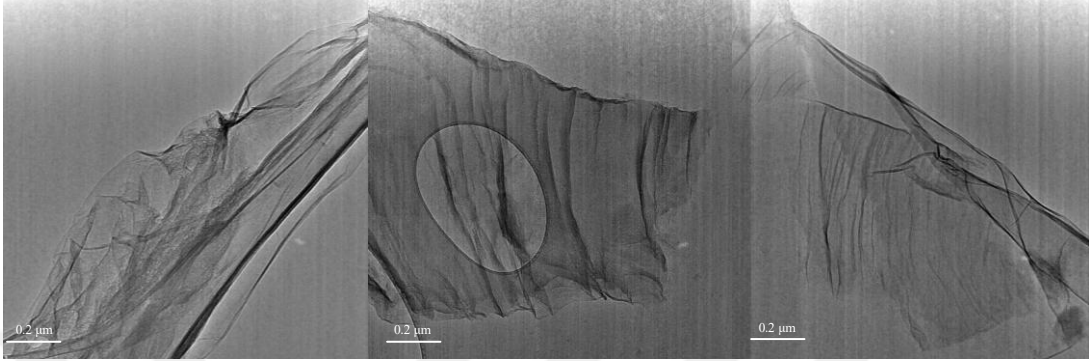
Şekil 4.24. $rGO/x\text{-CD}$ ($x = \alpha, \beta$ veya γ) FTIR spektrumları

Ayrıca, Raman spektrumlarında (Şekil 4.25.) 1348 ve 1605 cm^{-1} civarlarında elde edilen piklerin varlığı rGO iskeletinin varlığını gösterirken, elde edilen I_D/I_G oranları da sırasıyla 0,92, 0,95 ve 0,97 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar GO'nun rGO 'ya indirgendiğini ve $rGO/x\text{-CD}$ kompozit yapılarının varlığını ortaya koymaktadır.



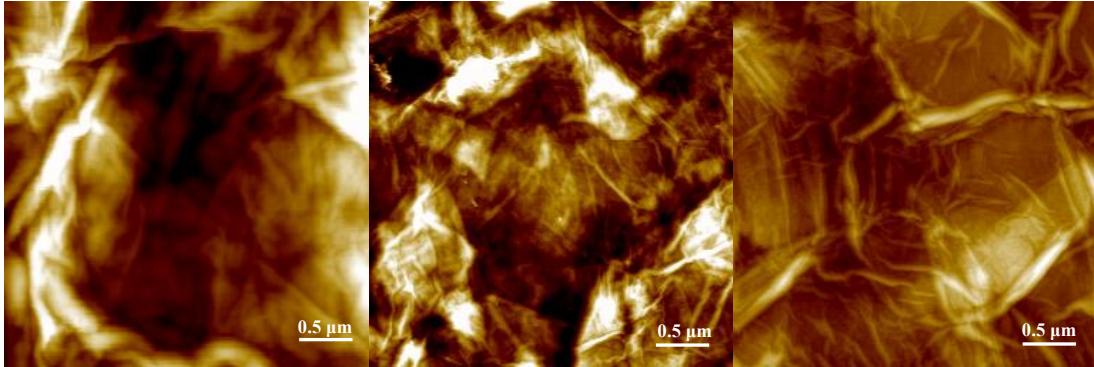
Şekil 4.25. $rGO/x\text{-CD}$ ($x = \alpha, \beta$ veya γ) Raman spektrumları

Şekil 4.26. sırasıyla $rGO/\alpha\text{-CD}$, $rGO/\beta\text{-CD}$ ve $rGO/\gamma\text{-CD}$ 'nin geçirimli elektron mikroskopu (TEM) görüntülerini göstermektedir. Görüldüğü gibi GO'dan çok farklı olmamakla birlikte $rGO/\alpha\text{-CD}$, $rGO/\beta\text{-CD}$ ve $rGO/\gamma\text{-CD}$ 'ya ait TEM görüntülerinde yüzeyin grafen tabakaları ile kaplandığı görülmektedir (Guo ve ark 2010).



Şekil 4.26. $rGO/x\text{-CD}$ 'ye ($x = \alpha, \beta$ veya γ) ait TEM görüntüleri

Şekil 4.27. sırasıyla $rGO/\alpha\text{-CD}$, $rGO/\beta\text{-CD}$ ve $rGO/\gamma\text{-CD}$ 'nin atomik kuvvet mikroskopu (AFM) görüntülerini göstermektedir. Tüm materyallere ait AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi grafen tabakaları TEM görüntüleri ile uyum içinde yüzey üzerinde homojen olarak (çarşaf şeklinde) yayılmıştır.



Şekil 4.27. $rGO/x\text{-CD}$ 'ye ait ($x = \alpha, \beta$ veya γ) AFM görüntüleri

4.2. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları

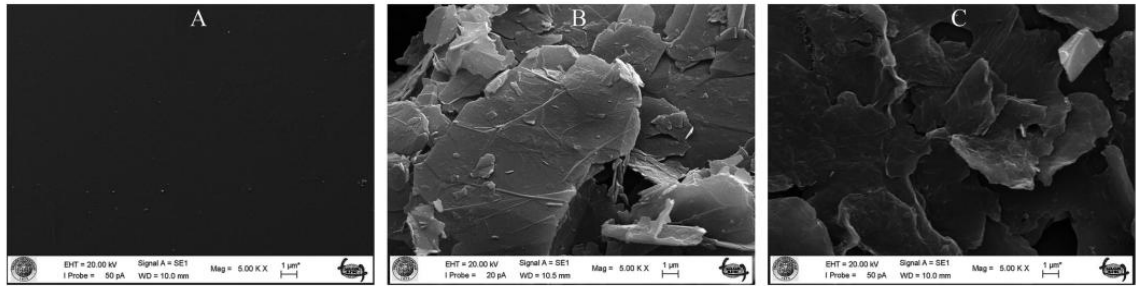
4.2.1. SEM analizi

Hazırlanan $rGO/\beta\text{-CD}$, $rGO/\gamma\text{-CD}$ ve $rGO/GLOB$ ile modifiye edilmiş GCE'lerin yüzey morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM)

kullanılmıştır. Tez hedeflerine yönelik sonuçlar elde edilen elektrotların SEM karakterizasyonları ayrı başlıklar altında karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

4.2.1.1. *rGO/β-CD/GCE* ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu

Hazırlanan yalın *GCE*, *rGO* ve *rGO/β-CD/GCE* yüzey morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Elde edilen görüntülerde *GCE* yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve yüzeyde morfolojik olarak herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.28A.). Yüzeyin *rGO* ile modifikasyonundan sonra elde edilen *rGO/GCE*'ye ait SEM görüntüsü Şekil 4.28B'de gösterilmektedir. Yüzeyi tamamen kaplayan *rGO* yapısının düşük dağılma özelliğinden dolayı yığıntı şeklinde biriktiği görülmektedir. Şekil 4.28C. grafen tabanlı tabakaların yüzeye kaplandığı *rGO/β-CD/GCE*'ye ait SEM görüntüsünü göstermektedir. Bu yüzeyde grafen tabanlı materyallerin tabakalarının nispeten daha homojen dağılıma sahip olduğu görülebilmektedir.

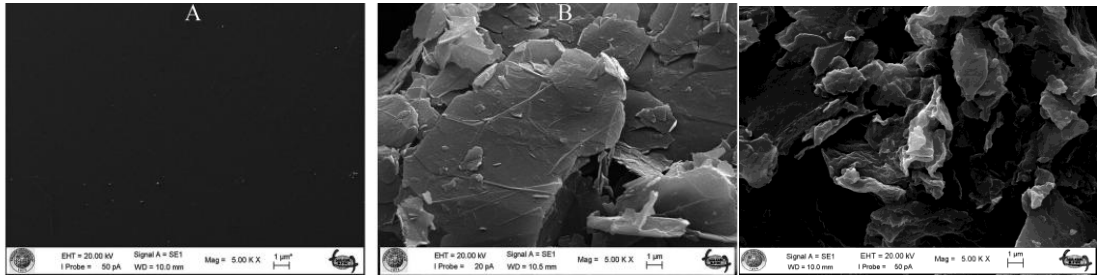


Şekil4.28. *GCE* (A), *rGO/GCE* (B) ve *rGO/β-CD/GCE* (C) elektrotlarının SEM görüntüleri

4.2.1.2. *rGO/γ-CD/GCE* ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu

Hazırlanan yalın *GCE*, *rGO* ve *rGO/γ-CD/GCE* yüzey morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Elde edilen görüntülerde *GCE* yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve yüzeyde morfolojik olarak herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.29A.). Yüzeyin *rGO* ile modifikasyonundan sonra elde edilen *rGO/GCE*'ye ait SEM görüntüsü Şekil 4.29B'de gösterilmektedir (Şekil 4.28B ile aynı görüntü). Şekil 4.29C'de ise grafen tabanlı tabakaların yüzeye kaplandığı *rGO/γ-CD/GCE*'ye ait SEM görüntüsünü göstermektedir. Bu yüzeyde grafen tabanlı materyallerin tabakaları nispeten daha fazla çarşaf benzeri yapıya sahip olduğu görülebilmektedir. Bu yüzey dağılım farklılıkları, elektrot yüzeyine damlatılmasında

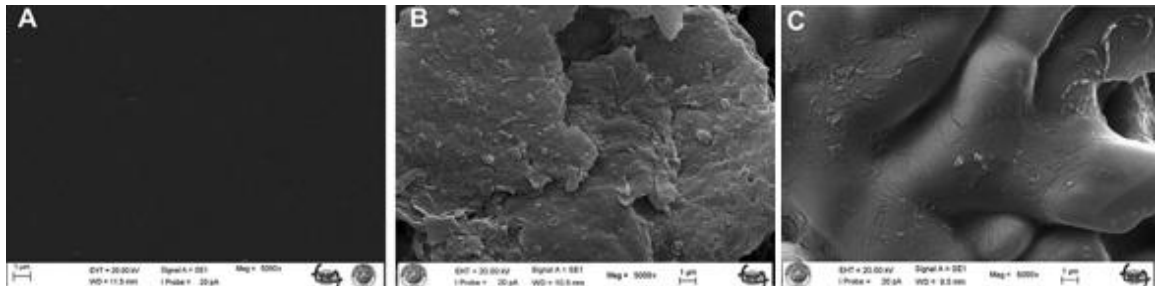
kullanılan sulu çözeltilerde *rGO/x-CD* tabaka yapısının yalın *rGO*'ya göre daha fazla eksfoliasyon (ayrılmış) olmasına atfedilebilir.



Şekil 4.29. *GCE* (A), *rGO/GCE* (B) ve *rGO/γ-CD/GCE* (C) elektrotlarının SEM görüntüleri

4.2.1.3. *rGO/GLOB/GCE* ile gerçekleştirilen SEM karakterizasyonu

Hazırlanan yalın *GCE*, *rGO* ve *rGO/GLOB/GCE* yüzey morfolojilerini incelemek için de taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. *GCE* yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve yüzeyde morfolojik olarak herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.30A.). Yüzeyin *rGO* ile modifikasyonundan sonra elde edilen *rGO/GCE*'ye ait SEM görüntüsü Şekil 4.30B.'de gösterilmektedir. Yüzeyi tamamen kaplayan *rGO* yapısının yığıntı şeklinde biriktiği yani tabakalarının net seçilemediği görüntülerden açıkça görülmektedir. *rGO/GLOB/GCE*'ye ait SEM görüntüleri Şekil 4.30C.'de gösterilmektedir. Yüzeyde son olarak *GLOB* modifikasyonu yapıldığından *rGO*'ya ait herhangi bir tabakalanmış görüntü gözlemlenmemektedir. *rGO/GLOB/GCE* yüzeyinin tamamen *GLOB* ile kaplandığı belirtilebilir. Bu gözlemin nedeni elektrot yüzeyinde *rGO*'un bulunmasından dolayı yüzeyde proteinin moleküler arası π - π etkileşimler göstermesine ve tutunabilecek bir yüzey oluşturmaya atfedilebilir.

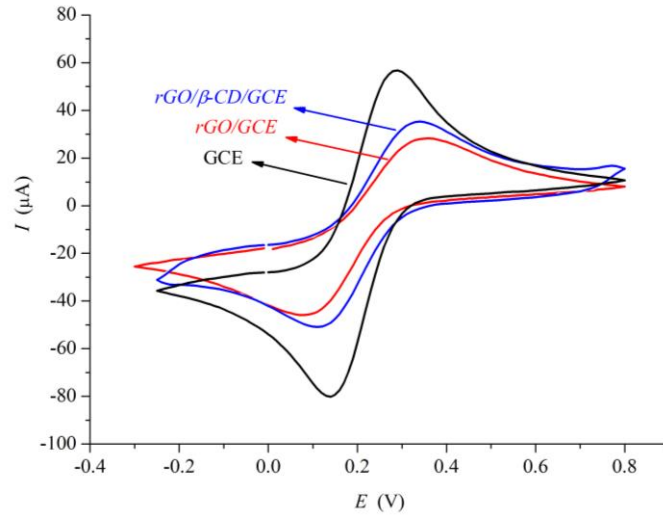


Şekil 4.30. *GCE* (A), *GCE/rGO* (B) ve *GCE/rGO/GLOB* (C)'un SEM görüntüleri

4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyonlar

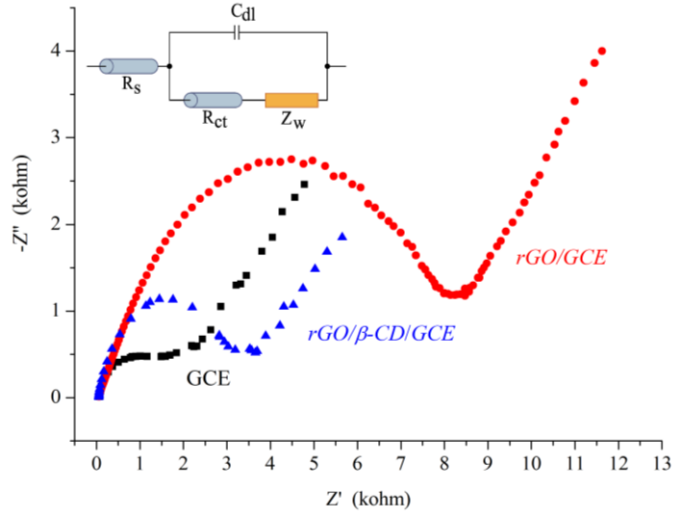
4.2.2.1. *rGO/β-CD/GCE* ile elektrokimyasal karakterizasyonlar

Elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek için 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.31.'de gösterilmiştir. *GCE* literatürle uyumlu bir redoks piki sergilerken, *rGO* ve *rGO/β-CD* modifiye edilmiş *GCE*'ler pik akımı oranlarında (I_{pa}/I_{pc}) bir azalma ve pik potansiyeli farklarında (ΔE_p) bir artma göstererek tersinirlikten sapma davranışı sergilemektedirler. Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığı ve ilişkilendirildiği zaman bu değişimler elektrot yüzeyindeki deforme olmuş/bozulmuş grafen türevlerinin elektron transferini engelleyici bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır (Hu ve ark., 2011; Hu ve ark., 2012).



Şekil 4.31. *GCE*, *rGO/GCE*, *rGO/β-CD/GCE*'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.32. bu elektrotların impedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerini göstermektedir. Yarım daire şeklindeki eğrilerin yarıçaplarında önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar standart Randles eşdeğer devresine (Şekil 4.32. ekli gömülü resim) uygulanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.



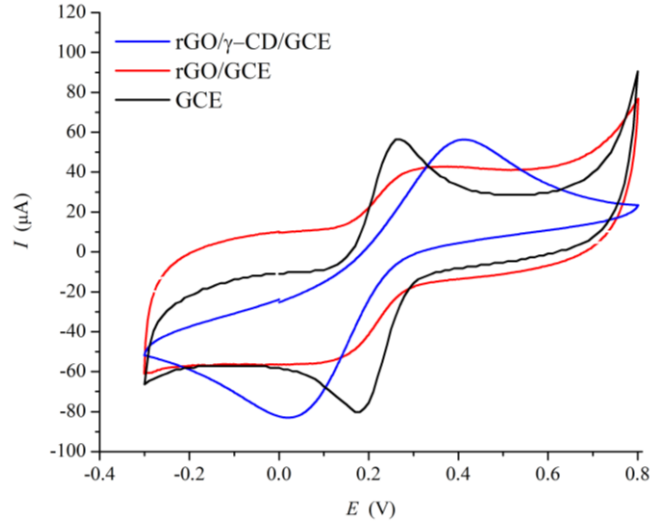
Şekil 4.32. GCE, rGO/GCE, rGO/β-CD/GCE'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki Nyquist eğrileri

Çizelge 4.1. CV ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

Elektrot	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}	R_{ct} (kohm)
GCE	214	134	1,03	1,558
rGO/GCE	218	282	0,87	6,911
rGO/β-CD/GCE	223	232	0,93	2,114

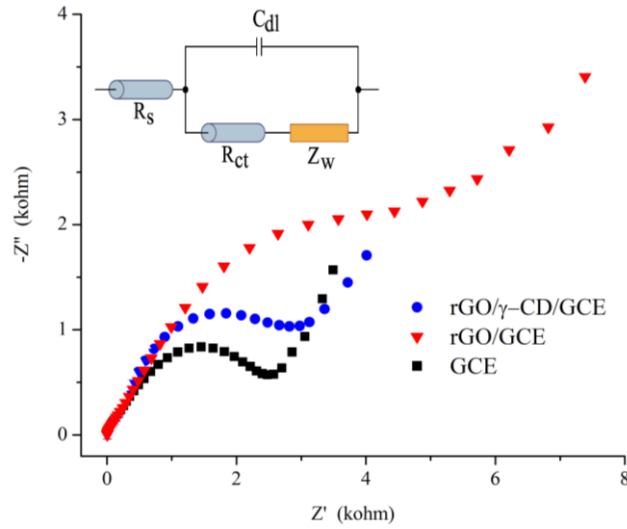
4.2.2.2. rGO/γ-CD/GCE ile elektrokimyasal karakterizasyonlar

Elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek için 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.33.'de gösterilmiştir. GCE literatürle uyumlu bir redoks piki sergilerken, rGO ve rGO/γ-CD modifiye edilmiş GCE'ler pik akımı oranlarında (I_{pa}/I_{pc}) bir azalma ve pik potansiyeli farklarında (ΔE_p) bir artma göstererek tersinirlikten sapma davranışı sergilemektedirler. Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığı ve ilişkilendirildiği zaman bu değişimler elektrot yüzeyindeki deforme olmuş/bozulmuş grafen türevlerinin elektron transferini engelleyici bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.33. GCE, rGO/GCE, rGO/γ-CD/GCE'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.34. bu elektrotların impedans spektrumlarını göstermektedir. Dönüşümlü voltamogramlarda yapılan yorumlarla paralel olan ve impedans ölçümlerinin yarım daire şeklindeki Nyquist eğrilerin yarıçaplarında görülen değişiklikler literatüre benzer nitelikler göstermiştir. Elde edilen sonuçlar standart Randles eşdeğer devresine (Şekil 4.34. ekli gömülü resim) uygulanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.



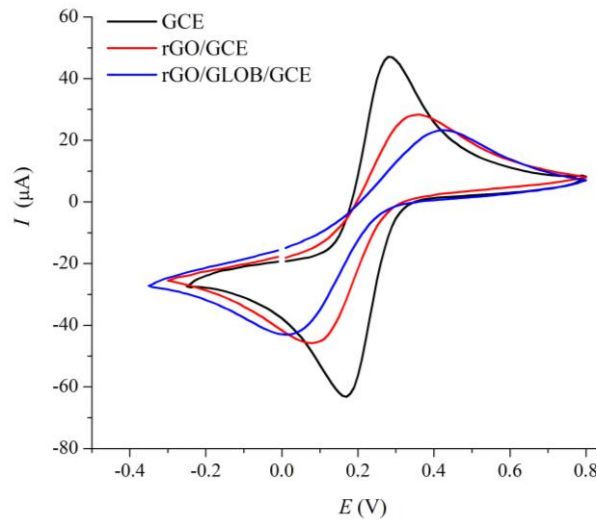
Şekil 4.34. GCE, rGO/GCE, rGO/γ-CD/GCE'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki Nyquist eğrileri

Çizelge 4.2. CV ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

Elektrot	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}	R_{ct} (kohm)
GCE	223	82	0,81	2,750
rGO/GCE	216	378	0,80	6,095
rGO/γ-CD/GCE	213	156	0,85	3,985

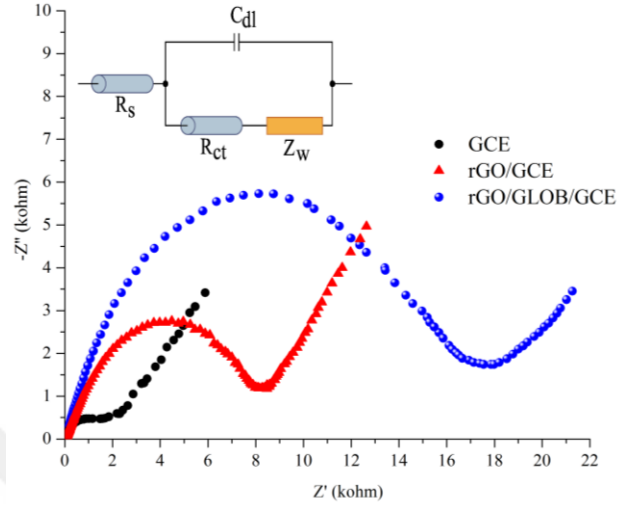
4.2.2.3. *rGO/GLOB/GCE* ile elektrokimyasal karakterizasyonlar

Hazırlanan elektrotlarla CV ve EIS ölçümleri pH 7,01 A-PBS içerisinde hazırlanmış 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. *GCE*'nin her fonksiyonlandırma basamağında elde edilen farklı pik akımı oranı ve ΔE_p değerleri elektrotların farklı şekillerde fonksiyonlandığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.35.). Yalın *GCE* (modifiye olmamış) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çifti için $I_{pa}/I_{pc}=1,14$ ve $\Delta E_p=112$ mv olarak ölçülmüştür (Moraes ve ark., 2012). *GCE* yüzeyi *rGO* ile modifiye edildiğinde $I_{pa}/I_{pc}=0,81$ e düşerken, ΔE_p değeri 281 mV'a yükselmiştir. Bu durumun *rGO* üzerindeki eksi yüklü karboksil gruplarının, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ iyonlarının çözeltiden elektrota difüzyonunu engellediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ambrosi ve ark., 2011; Song ve ark., 2011). Ayrıca ΔE_p elektron transfer hızıyla ters orantılı olmasından ΔE_p değeri yükselmiştir ve bu durumda *rGO*'nun yüzeyindeki bozulmuş sp^2 yapılarından dolayı (deformasyon-defect) arayüzeyde elektron transferinin zorlaştığını göstermiştir (Hu ve ark 2012). *rGO/GCE* kaplı yüzey üzerine *GLOB* modifiye edildikten sonra elde edilen *rGO/GLOB/GCE*, pik akımları arasındaki büyük bir azalma ($I_{pa}/I_{pc}=0,43$) ve ΔE_p 'de (405 mV) büyük bir artış göstererek $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektrokimyasal davranışında önemli bir değişikliğe neden olmuştur. Bu elektrokimyasal davranış *rGO* ve *GLOB* arasındaki hidrofobik ya da elektrostatik/hidrojen bağı etkileşimlerine ve etkileşim sonucu yüzeyde elektron transferini zorlaştıracak/engelleyecek bir tabakanın oluşmasına atfedilebilir (Hu ve ark 2012).



Şekil 4.35. *GCE*, *rGO/GCE*, *rGO/GLOB/GCE* 'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.36. elektrotların impedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerini göstermektedir. Yarım daire şeklindeki eğrilerin yarıçaplarında önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar standart Randles eşdeğer devresine (Şekil 4.36. ekli gömülü resim) uygulanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.36. GCE, rGO/GCE, rGO/GLOB/GCE'nin 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltideki Nyquist eğrileri.

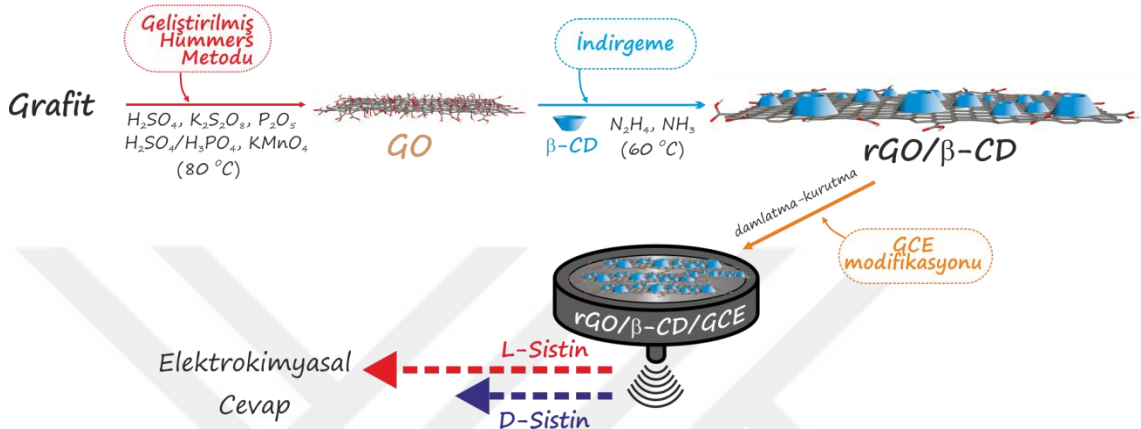
Çizelge 4.3. CV ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

Elektrot	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}	R_{ct} (kohm)
GCE	224	112	1,14	1,558
rGO/GCE	218	281	0,81	6,911
rGO/GLOB/GCE	254	405	0,43	7,774

4.3. Voltametrik Kiral Ayırt Etme Çalışmaları

4.3.1. $rGO/\beta\text{-CD}/\text{GCE}$ ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları

$rGO/\beta\text{-CD}$ ile modifiye edilmiş GCE elektrot ($rGO/\beta\text{-CD}/\text{GCE}$) ile gerçekleştirilen deneyler şematik olarak Şekil 4.37’de verilmiştir.



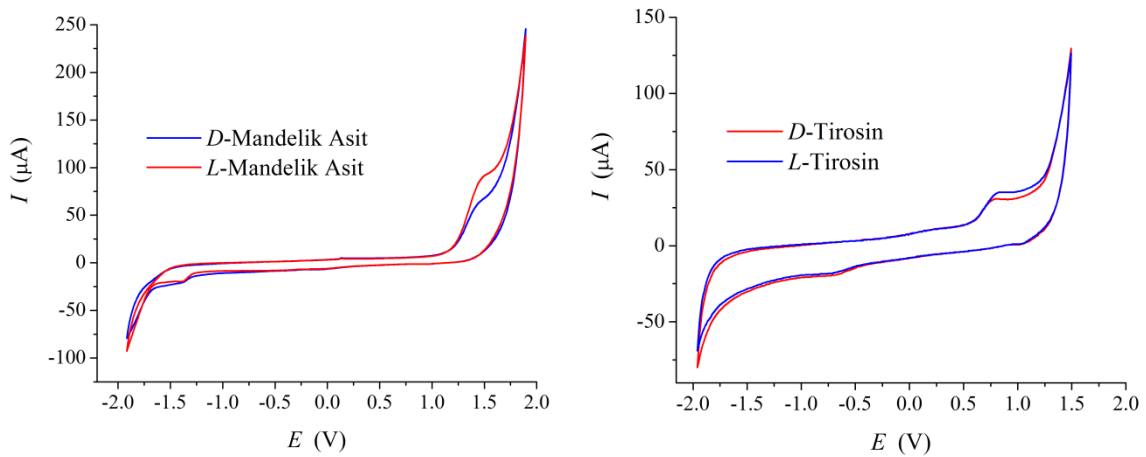
Şekil 4.37. $rGO/\beta\text{-CD}$ kompozit materyali ile gerçekleştirilen deneylerin şematik gösterimi

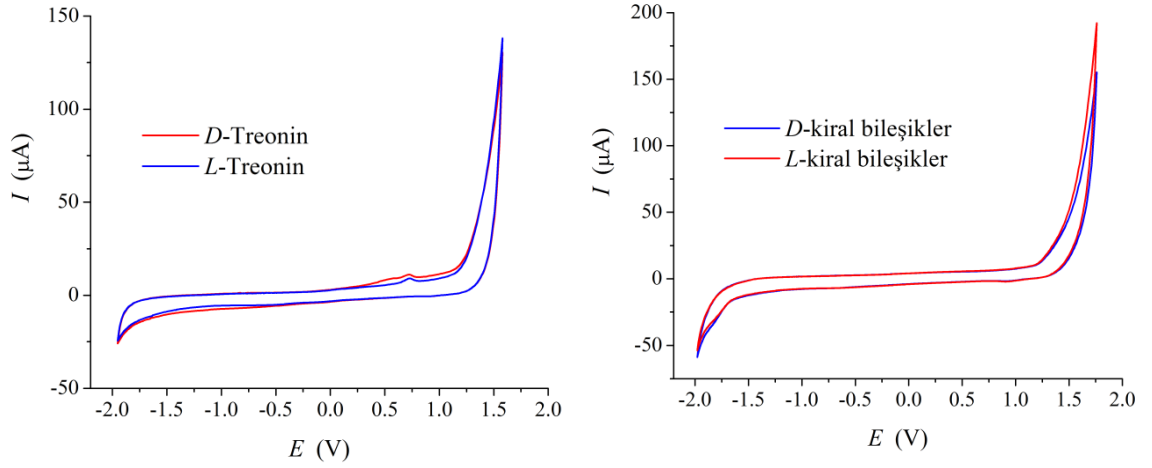
Elde edilen $rGO/\beta\text{-CD}/\text{GCE}$ ile gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar Çizelge 4.4.’te verilmiştir. Bu modifiye elektrot ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, elektrotun kullanılan kiral yapılar içerisinde sistin enantiyomerleri (D - ve L -sistin) için kiral ayırt etme davranışı sergilediği gözlenmiştir. Çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi, elde edilen modifiye elektrot ile yürütülen voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasında D - ve L -treonin için analiz edilemeyecek şekilde zayıf yükseltgenme pikleri elde edilmiştir. Bunun yanında D - ve L -mandelik asit ve D - ve L -tirosin kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiş fakat bir kiral ayırt etme gözlenememiştir. Diğer kiral yapıların enantiyomerleri için herhangi bir voltametrik sinyal tespit edilememiştir (Şekil 4.38.). Bu yüzden $rGO/\beta\text{-CD}/\text{GCE}$ ’nin D - ve L -sistin enantiyomerleri için elektrokimyasal kiral ayırt etme davranışı detaylı olarak incelenmiştir.

Çizelge 4.4. *GCE/rGO/β-CD* kullanarak gerçekleştirilen enantioseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

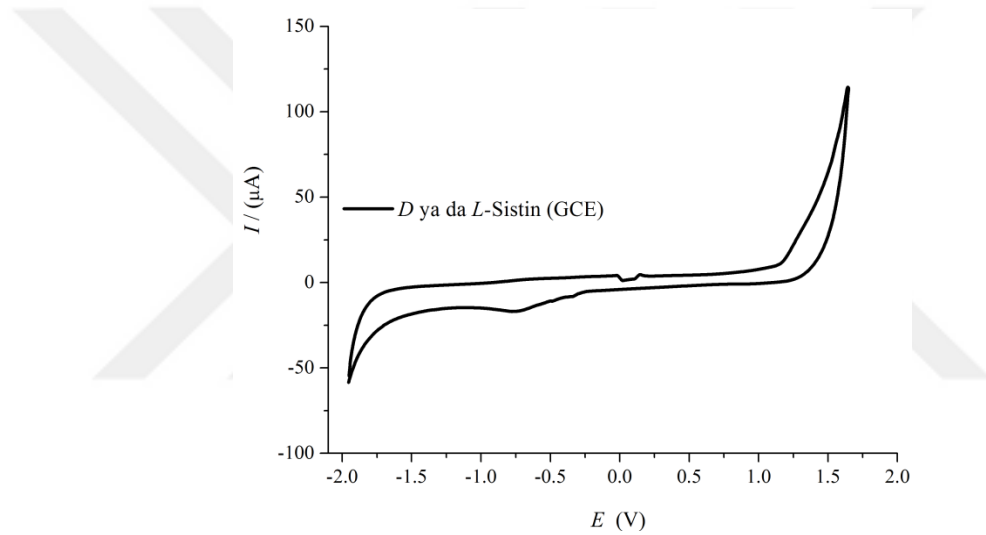
Bileşik	Sonuç	Bileşik	Sonuç
<i>L</i> -alanin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -alanin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -arjinin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -arjinin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -histidin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -histidin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -lösin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lösin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -lizin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lizin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -metiyonin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -metiyonin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -pirolin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -pirolin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -sistin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)	<i>D</i> -sistin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)
<i>L</i> -serin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -serin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -treonin	Pik gözlendi (Zayıf pik)	<i>D</i> -treonin	Pik gözlendi (Zayıf pik)
<i>L</i> -triptofan	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -triptofan	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -tirosin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -tirosin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -valin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -valin	Pik gözlenmedi

Şekil 4.39. *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerinin yalın (modifiye edilmemiş) *GCE* yüzeyinde sergilediği voltametrik karakteri göstermektedir. Literatürde de belirtildiği gibi *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerinin yükseltgenme pikleri aynı potansiyel değerinde (1,29 V) çok zayıf akım değerine sahiptir (Babu ve ark., 2011; Enache ve Oliveira-Brett, 2011).



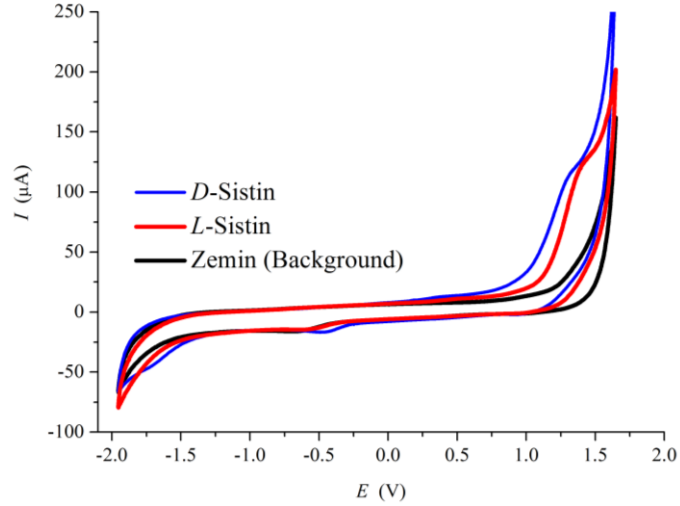


Şekil 4.38. *GCE/rGO/β-CD* elektrot yüzeyinde mandelik asit, tirosin, treonin ve kullanılan diğer kiral bileşiklerin her iki enantiyomerine ait dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Şekil 4.39. *GCE* ile D- ve L-sistin ($50 \mu\text{M}$) enantiyomerlerinin yokluğunda ve varlığındaki durumlarda A-PBS çözeltisindeki tam potansiyel pencere aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.40. ise D- ve L-sistin enantiyomerlerinin *rGO/β-CD/GCE* ile elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Elektrot yüzeyinin, siklodekstrin ($\beta\text{-CD}$) molekülleri sayesinde enantioseçici karaktere sahip olan, *rGO/β-CD* ile modifikasyonu sonrasında D- ve L-sistin için sırasıyla 1,29 ve 1,40 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli tersinmez pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.40. $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ modifiye elektrotun D - ve L -sistin ($50\ \mu\text{M}$) enantiyomerlerinin yokluğunda ve varlığındaki durumlarda A-PBS çözeltisindeki tam potansiyel pencere aralığındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1\ \text{V s}^{-1}$

$rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ kullanılarak sistin enantiyomerleri için elde edilen faradaik piklerin optimum şartlarının belirlenmesi için pH ve $rGO/\beta\text{-CD}$ miktarının etkisi araştırılmış ve aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

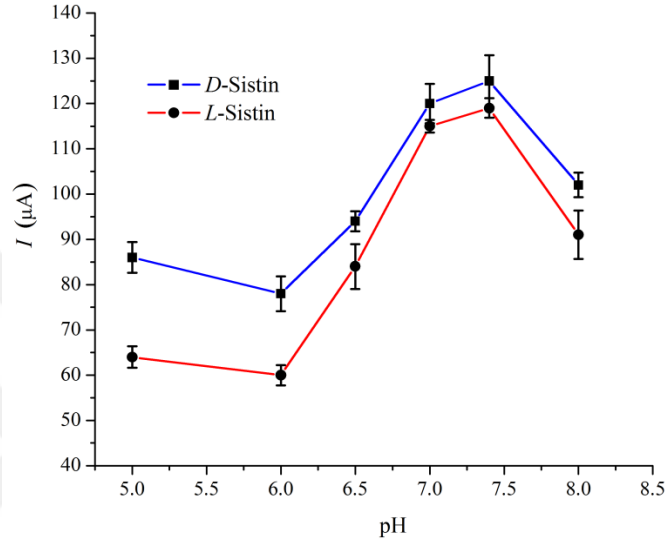
- pH'ın etkisi

D - ve L -sistin'in farklı pH çözeltilerinde $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ kullanılarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler neticesinde pH 7,0 ve 7,4'de yakın pik akımı değerleri elde edilmiştir. En yüksek pik değerleri pH 7,4 de, en düşük pik değeri ise pH 6,0'da elde edilmiştir (Şekil 4.41.). Biyolojik pH değeri (kan plazma pH'sı) olmasından dolayı optimum çalışma pH'sı olarak 7,4 seçilmiştir.

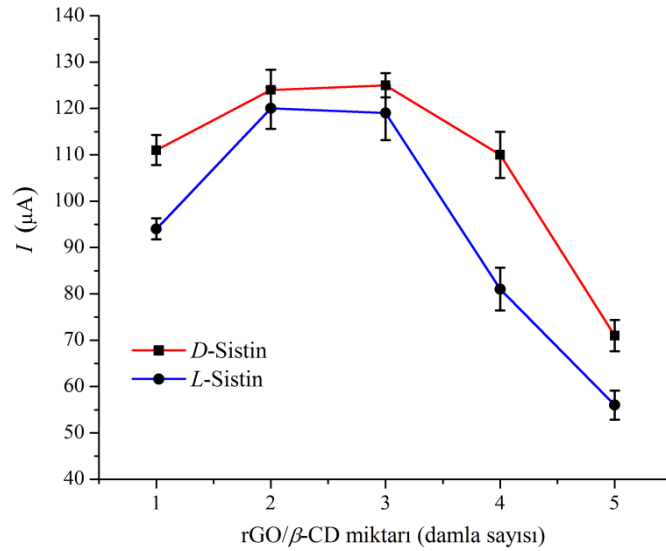
- $rGO/\beta\text{-CD}$ miktarının etkisi

$rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ yüzeyindeki $rGO/\beta\text{-CD}$ miktarının etkisi ile sistin'in yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki CV tekniği ile araştırılmıştır. $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$, D -sistin'in pik akımında 2 ve 3 damla modifikasyonu ile artış gösterirken diğer modifikasyonlarda (1, 4 ve 5 damla) daha düşük elektrokimyasal cevap vermiştir. L -sistin'in için pik akımı 2 ve 3 damla modifikasyonu ile hemen hemen aynı artış gösterirken, 3 damla modifikasyonda 2 damlaya göre daha az bir pik akımı değeri elde edilmiştir. Diğer modifikasyonlarda (1, 4 ve 5 damla) daha düşük elektrokimyasal

cevaplar gözlenmiştir (Şekil 4.42). Bu durumun $rGO/\beta\text{-CD}$ 'nin damla sayısı arttıkça yüzeyde homojen olarak dağılan $rGO/\beta\text{-CD}$ 'nin tabaka sayısı artması ve dolayısı ile etkileşme noktası artmasından kaynaklandığı fakat artan modifikasyon tabakası ile (damla sayısı) elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda modifikasyon için 2 damla $rGO/\beta\text{-CD}$ süspansiyonu kullanılmıştır.



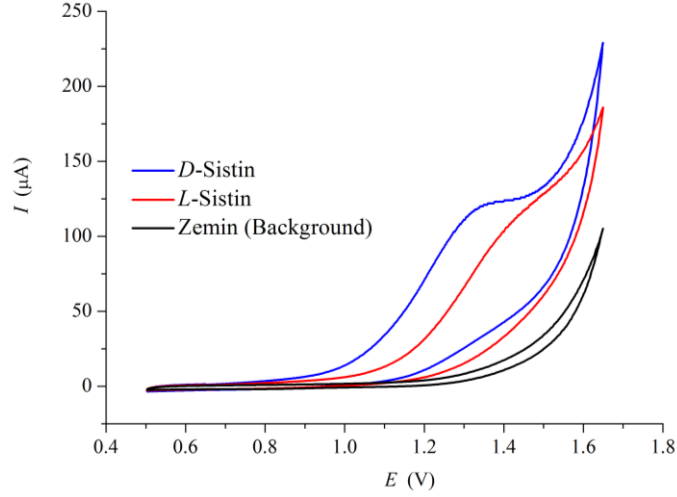
Şekil 4.41. pH'nın D- ve L-sistin'in pik akımlarına etkisi



Şekil 4.42. Damla sayısının ($rGO/\beta\text{-CD}$) D- ve L-sistin'in pik akımlarına etkisi

Şekil 4.43. $rGO/\beta\text{-CD}/\text{GCE}$ ile anodik bölgede elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. D- ve L-sistin için tam aralık CV'de olduğu gibi

sırasıyla 1,32 ve 1,42 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli tersinmez pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.43. *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrotun *D*- ve *L*-sistin (50 µM) enantiyomerlerinin yokluğunda ve varlığındaki durumlarda A-PBS çözeltisindeki anodik dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s⁻¹

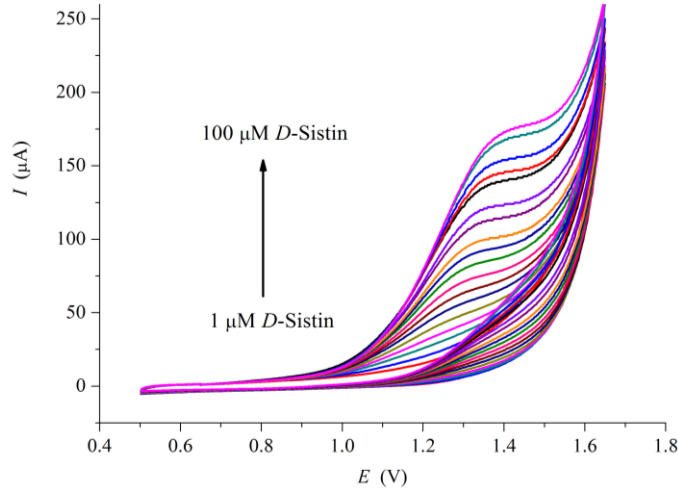
Elde edilen modifiye elektrotun sistin enantiyomerlerine karşı farklı afinitesi olduğu açıkça görülmektedir. *rGO/β-CD/GCE*'nin sistin enantiyomerlerine karşı vermiş olduğu farklı elektrokimyasal sinyaller aşağıdaki verilen maddelerdeki yaklaşımlarla açıklanmıştır.

(i) *rGO/β-CD/GCE* geniş bir yüzey alanına sahiptir.

(ii) *rGO* yüzeyine yerleşen *β-CD* molekülleri *rGO* yapısının yığın oluşturmalarını engellemektedir ve bu sayede *GCE* ve *rGO* ya göre daha fazla aktif yüzey alanına sahip olmaktadır bu da daha yüksek katalitik aktivite göstermesine yardımcı olmaktadır.

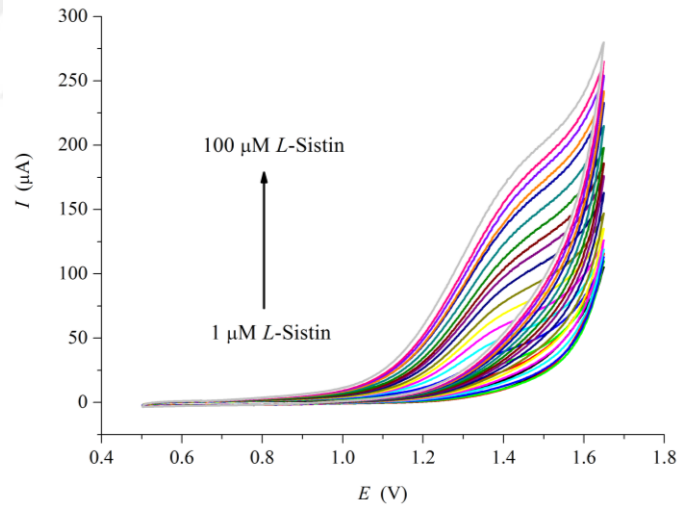
(iii) *β-CD* moleküllerinin fonksiyonel grupları ve kiral yapısı sistin enantiyomerlerine karşı enantioseçici bir davranış göstermektedir ve bu yüzden elektrokimyasal deneylerde potansiyel kaymaların ortaya çıkmasını sağlayan serbest Gibbs enerjisinde farklılıklara sebep olmaktadır.

Pik akımlarının *D*- ve *L*-sistin konsantrasyon ile ilişkisini inceleyebilmek için detaylı voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.44. *D*-sistin için artan konsantrasyonlardaki (1,0-100,0 µM) anodik dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekilden açıkça görülebileceği gibi yükseltgenme pik akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir.



Şekil 4.44. *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrotun *D*-sistin enantiyomerlerinin artan konsantrasyonlardaki (1,0-100,0 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s⁻¹

Şekil 4.45. ise *L*-sistin için artan konsantrasyonlardaki (1,0-100,0 μM) anodik dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekilden de açıkça görüleceği gibi artan konsantrasyon ile yükseltgenme piklerinin akımları artış göstermektedir.

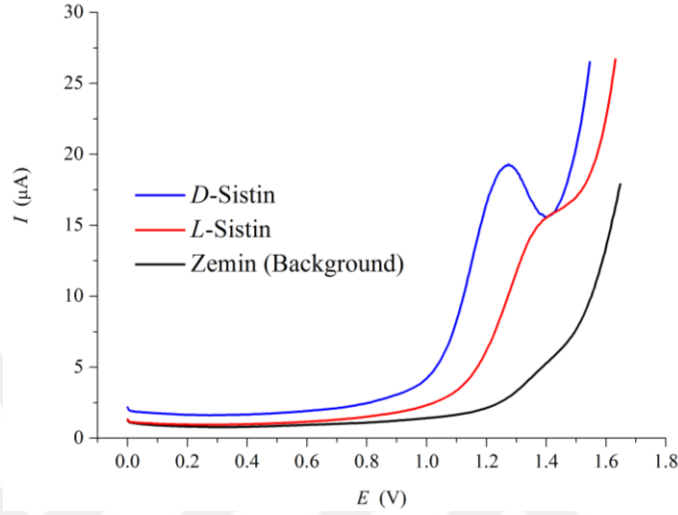


Şekil 4.45. *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrotun *L*-sistin enantiyomerlerinin artan konsantrasyonlardaki (1,0-100,0 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s⁻¹

D- ve *L*-sistin için olan anodik dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, *L*-sistin enantiyomeri için daha yüksek pik akımları elde edilmiştir ve bu sonuç *rGO* üzerindeki *β-CD*'lerin daha uygun etkileşim yapısı ve uzaysal yönelim açısı göstermesinden dolayı *L*-sistin ile daha fazla etkileşim yaptığını göstermektedir.

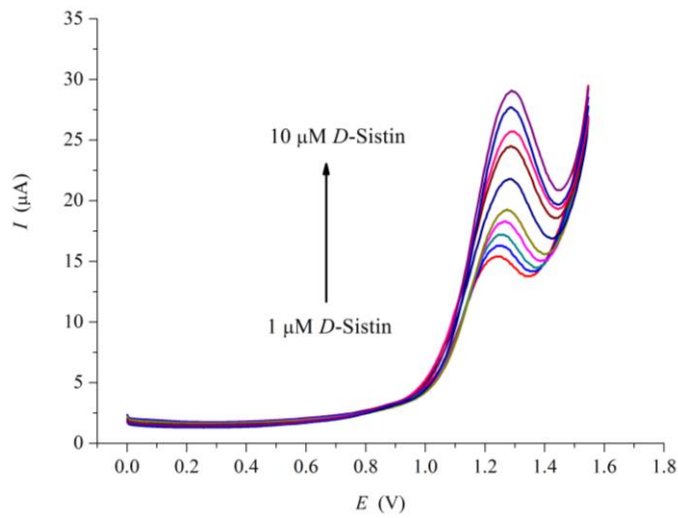
Dönüşümlü voltametri deney sonuçlarını bir başka elektrokimyasal metot ile desteklemek için diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.46. *D*- ve *L*-

sistin enantiyomerlerinin $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ modifiye elektrotu ile alınan diferansiyel puls voltamogramlarını (DPV) göstermektedir. CV ölçümleri ile paralellik gösteren ölçümlerde, *D*- ve *L*-sistin enantiyomerleri için sırasıyla 1,22 ve 1,36 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli pikler elde edilmiştir.



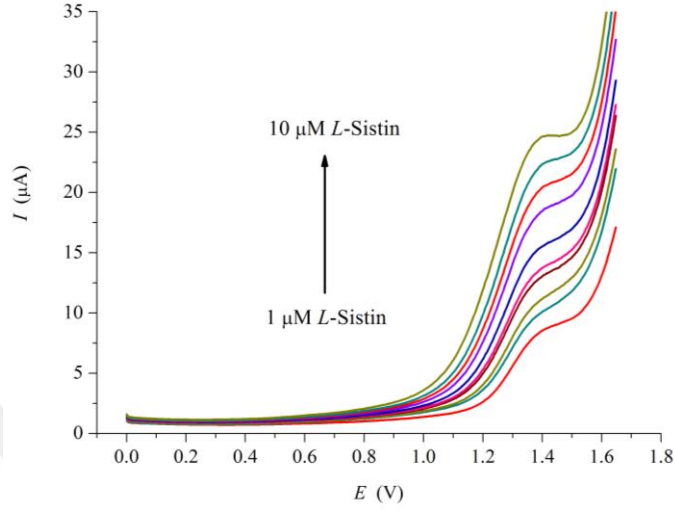
Şekil 4.46. $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ modifiye elektrotun ortamda *D*- ve *L*-sistin yokluğunda ve varlığında alınan diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.47. *D*-sistin için artan konsantrasyonlardaki ($1,0$ - $10,0 \mu\text{M}$) DPV'leri göstermektedir. Ayrıca, diferansiyel puls voltametri ölçümlerinde de yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile doğrusal bir artış göstermektedir.



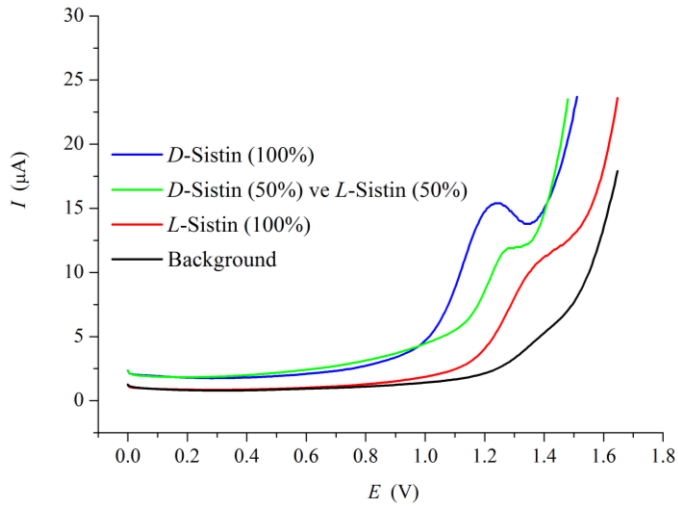
Şekil 4.47. $rGO/\beta\text{-CD}/GCE$ modifiye elektrotun *D*-sistin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki ($1,0$ - $10,0 \mu\text{M}$) diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.48. *L*-sistin için artan konsantrasyonlardaki (1,0-10,0 μ M) DPV'leri göstermektedirler. *L*-sistin için de diferansiyel puls voltametri ölçümlerinde de yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile doğrusal bir artış göstermektedir.



Şekil 4.48. *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrotun *L*-sistin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (1,0-10,0 μ M) diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım 0,05 V s⁻¹

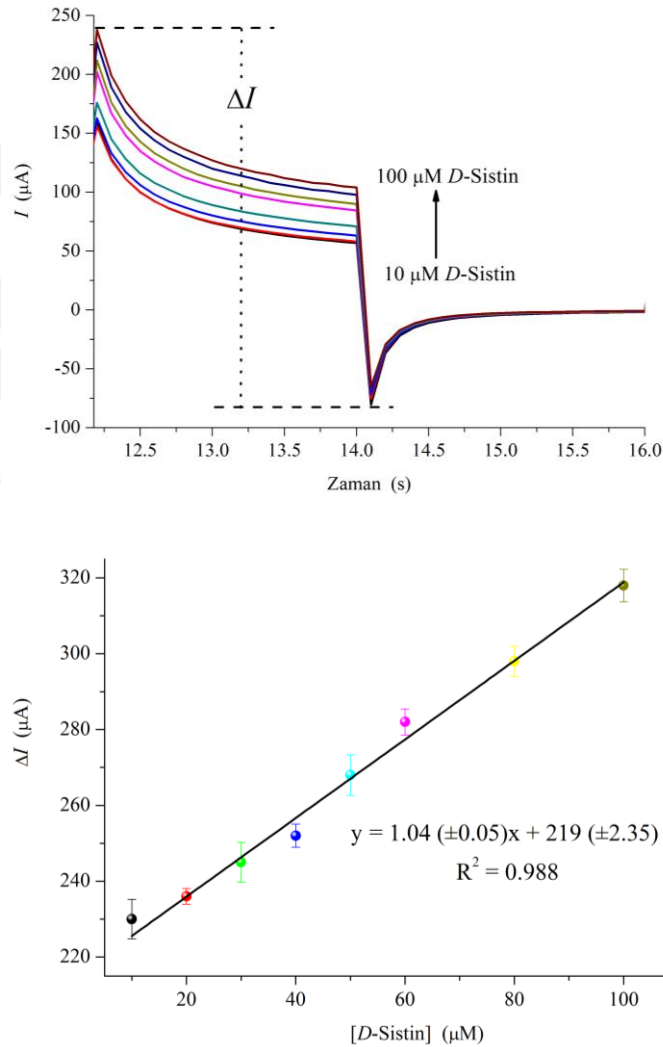
Şekil 4.49. *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1 : 0, 1 : 1 ve 0 : 1) bulundukları çözeltiler için diferansiyel puls voltamogramlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi *D*- ve *L*-sistin aynı oranlarda bulunduğu çözeltinin DPV'sinde elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin saf olarak bulunduklarında verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (1,27 V) yükseltgenme piki vermiştir. Bu sonuçlar aynı çözelti içerisinde kiral ayırt etme çalışmalarının yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.49. *D*-ve *L*-sistin enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1 : 0, 1 : 1 ve 0 : 1) bulundukları çözeltiler için diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım 0,05 V s⁻¹

4.3.1.1. *rGO/β-CD/GCE* ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar

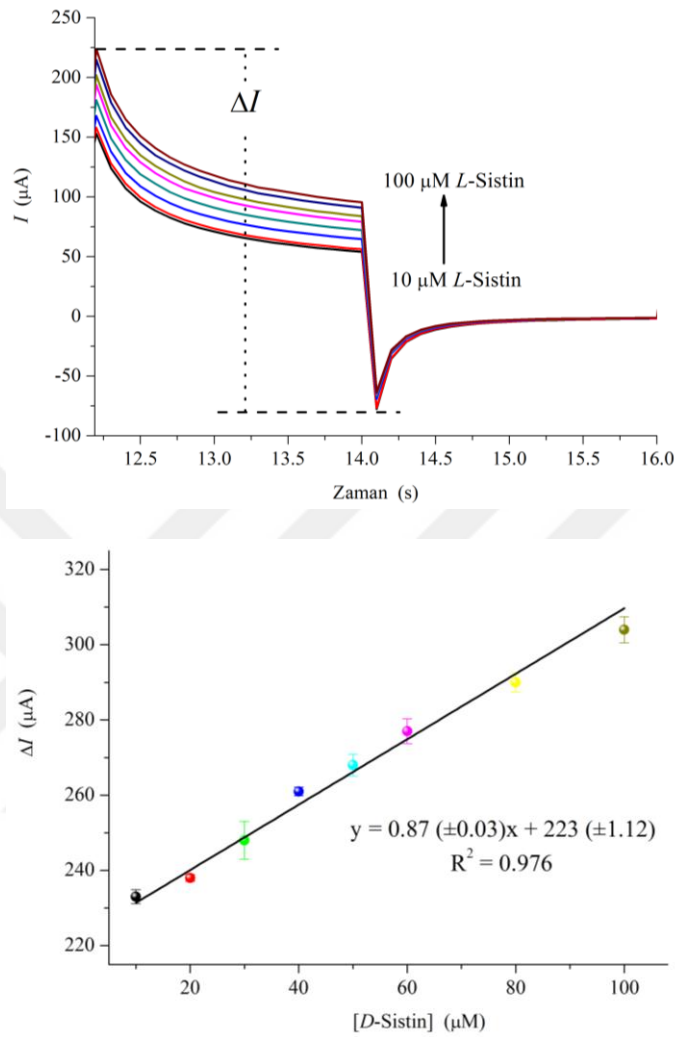
rGO/β-CD/GCE'un *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerine (10,0-100,0 μM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kromoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.50. gösterildiği gibi *rGO/β-CD/GCE*, *D*-sistin için artan konsantrasyon aralığında 303,01 (ΔI_{max}) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV ve DPV sonuçları ile uyum içinde olan yükseltgenme piklerindeki bu artış Şekil 4.50.'de gösterildiği gibi doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 4.50. *D*-sistin enantiyomerinin *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrot yüzeyinde artan konsantrasyonlarda (10,0-100,0 μM) alınan kromoamperogramları. Uygulanan potansiyeli 0,00 ve 1,32V aralığındadır. Artan konsantrasyon aralığındaki doğrusal değişim

Şekil 4.51. gösterildiği gibi *rGO/β-CD/GCE*, *L*-sistin için artan konsantrasyon aralığında 288,04 μA (ΔI_{max}) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV

ve DPV sonuçları ile uyum içinde olan yükseltgenme piklerindeki bu artış Şekil 4.51.'de gösterildiği gibi doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 4.51. *rGO/β-CD/GCE* modifiye elektrotun *L*-sistin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (10,0-100,0 μM) kronoamperomogramları. Uygulanan potansiyel 0,00 ve 1,42V aralığındadır. Artan konsantrasyon aralığındaki doğrusal değişim

Elde edilen elektrot için tekrar üretilebilirlik çalışmaları bağımsız olarak modifiye edilen üç farklı elektrot kullanılarak *D*- ve *L*-sistin (50 μM) varlığında, bağıl standart sapmaları sırasıyla %2,45 ve %4,03 olarak hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik çalışmaları ise modifiye edilmiş aynı elektrot kullanılarak ardı ardına alınan üç voltametrik cevaba göre belirlenmiş, bağıl standart sapmaları %3,28 ve %5,33 olmak üzere iyi bir tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. Kararlılık çalışmaları iki haftalık bir periyotta incelenmiş olup ilk hafta boyunca elektrokimyasal cevapta önemli bir değişme gözlenmezken ikinci haftanın sonunda pik akımı cevaplarında %12,13 ve %13,29'lük

bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalma yüzeydeki *rGO*/ β -*CD* yapısının zamanla yüzeyden uzaklaşmasına atfedilebilmektedir.

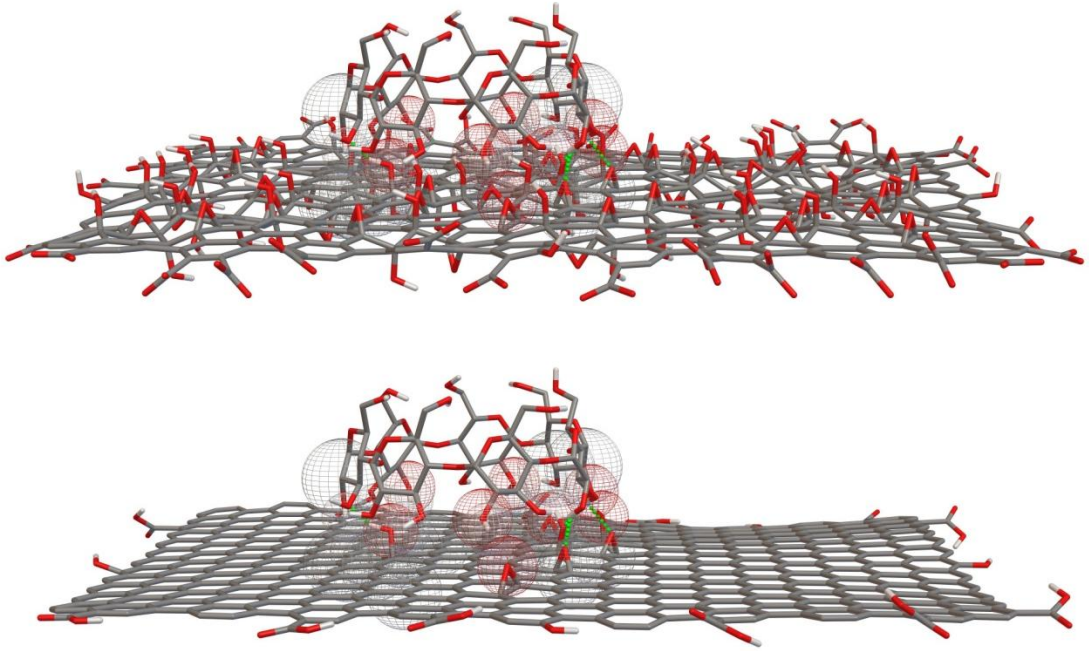
D- ve *L*-sistin için tayin limiti (LOD) değerleri sırasıyla 7.5 μ M ve 4.3 μ M olarak hesaplanmıştır.

4.3.1.2. Elektrokimyasal çalışmaları desteklemeye yönelik ek çalışmalar

Tez araştırmalarına yönelik çalışmaları ve elektrokimyasal sonuçları desteklemek amacıyla “Moleküler yanaştırma (Molecular docking)” çalışmaları *D*- ve *L*-sistin için uygulanarak tez hedeflerine yönelik ek katkılar sağlanmıştır ve sonuçlar aşağıda ayrı bir başlık altında detaylı şekilde açıklanmıştır.

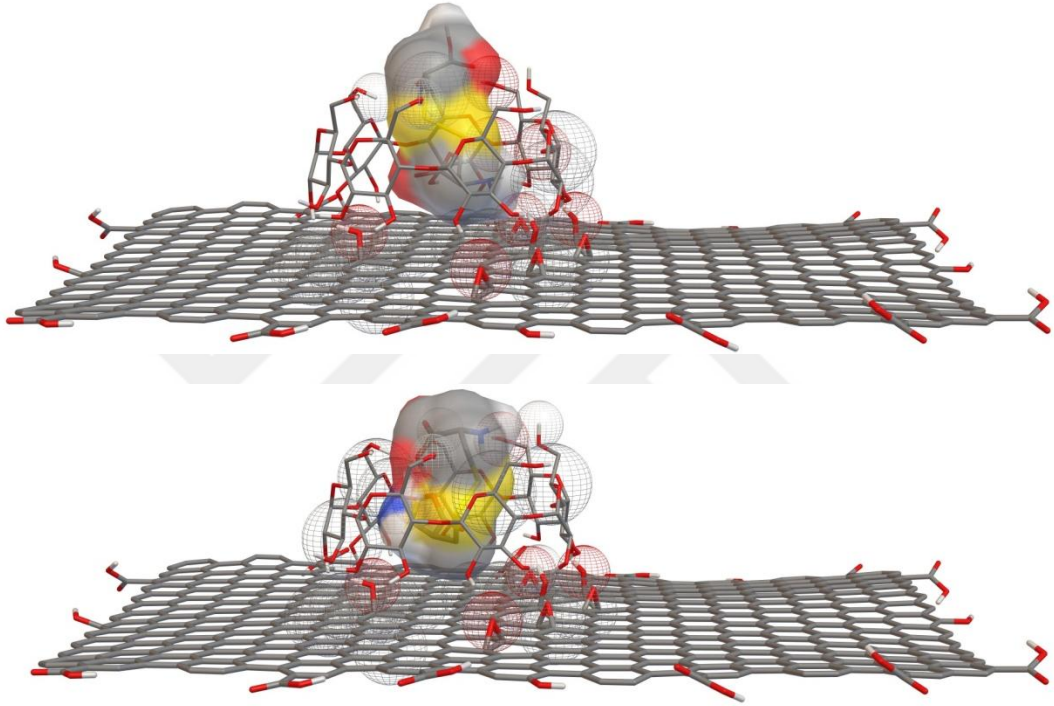
4.3.1.3. Moleküler yanaştırma (Molecular docking) çalışmaları

Şekil 4.52. elde edilen *GO* yapısını ve ardından kimyasal indirgenme sonrası *rGO*'nun (indirgenmiş grafen oksit) muhtemel moleküler yapısını göstermektedir. İlk basamakta moleküler yanaştırma metodu ile uygulanan *GO* üzerine β -*CD*'nin modellenmesi ile elde edilen bağlanma enerji -9,5 kcal mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.52. Elde edilen *GO*/ β -*CD* kompozit materyalin ve indirgenme sonrası elde edilen *rGO*/ β -*CD* yapısının moleküler yanaştırma çalışmaları

İkinci basamakta kiral ayırt etmeye olanak sağlayan *GCE* yüzeyindeki *rGO*/ β -*CD* kompozit ile *D*- ve *L*-sistin yapıları arasındaki moleküler yavaşırma sonuçları ve etkileşim farklılıkları incelenmiştir. Şekil 4.53.'de görüldüğü gibi *D*- ve *L*-sistin enantiyomerleri *rGO* üzerindeki β -*CD* yapısı ile farklı açılarda ve yönelimlerde etkileşim göstermektedir. Ayrıca *D*- ve *L*-sistin için sırasıyla -4,8 ve -5,3 kcal mol⁻¹ olan farklı bağlanma enerjileri, moleküler yavaşırma sonuçlarının elde edilen elektrokimyasal deney sonuçlarını destekler nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır.

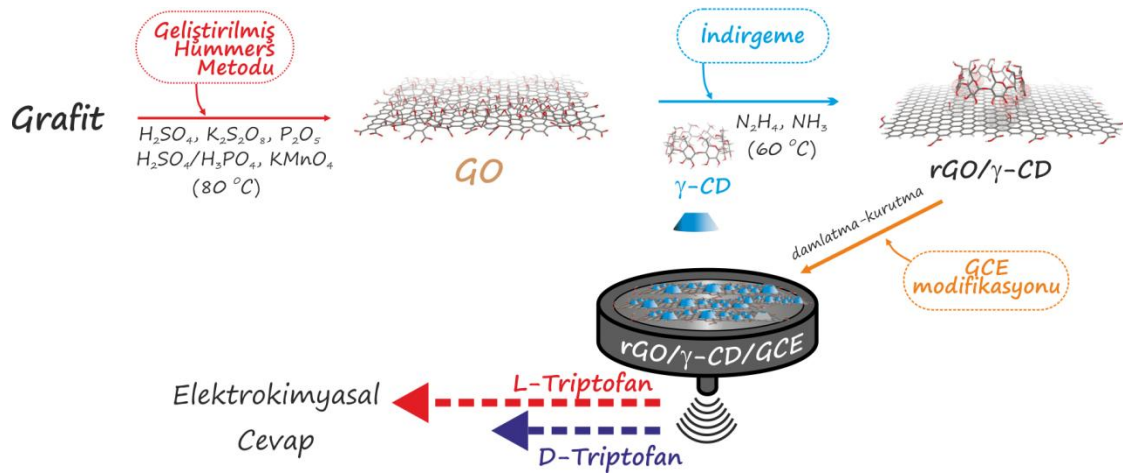


Şekil 4.53. *D* ve *L*-sistin ile *rGO*/ β -*CD* arasındaki moleküler yavaşırma çalışmaları

4.3.2. *rGO*/ γ -*CD*/*GCE* ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları

Şekil 4.54. elde edilen *rGO*/ γ -*CD* kompozit materyali ile gerçekleştirilen deneyleri şematik olarak göstermektedir. *rGO*/ γ -*CD* ile modifiye edilmiş *GCE* elektrot (*rGO*/ γ -*CD*/*GCE*) ile gerçekleştirilen deneyler detaylı olarak aşağıda verilmiştir.

Çalışmanın bu basamağında *rGO*/ γ -*CD*/*GCE* kullanarak *D*- ve *L*-triptofan enantiyomerlerinin enantiyoseçici olarak ayırt edilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu modifiye elektrot ile gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar Çizelge 4.5.'de verilmiştir.



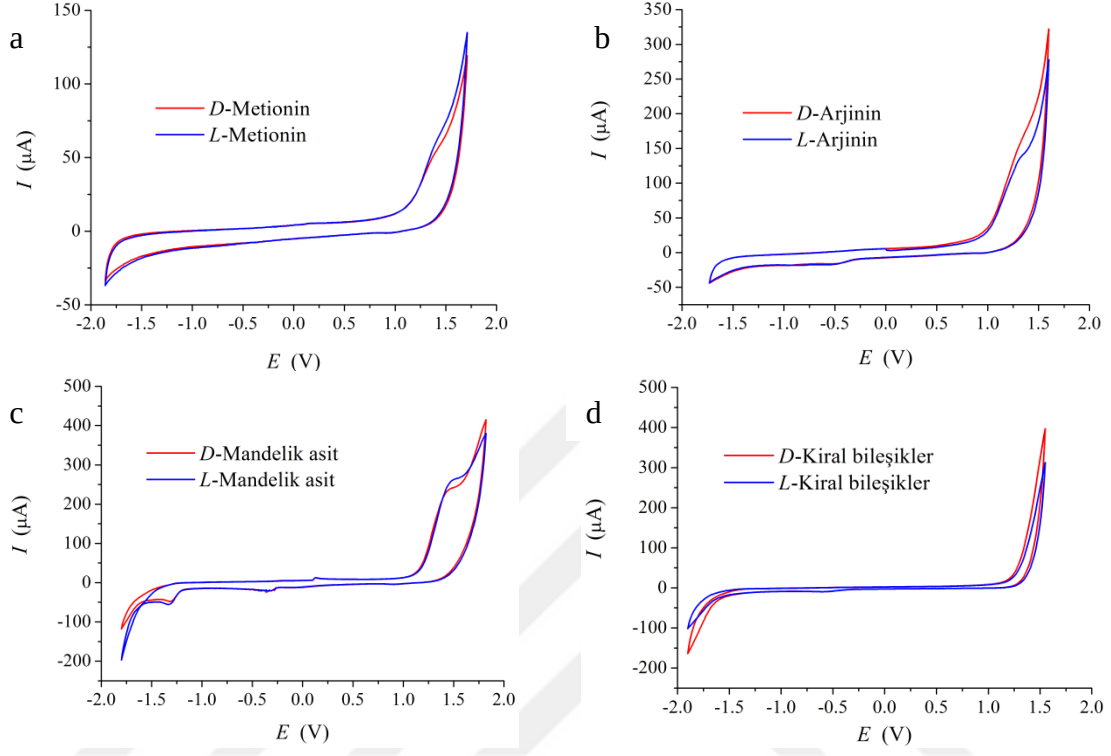
Şekil 4.54. rGO/γ -CD kompozit materyali ile gerçekleştirilen deneyleri şematik gösterimi

Çizelge 4.5. rGO/γ -CD/GCE kullanarak gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

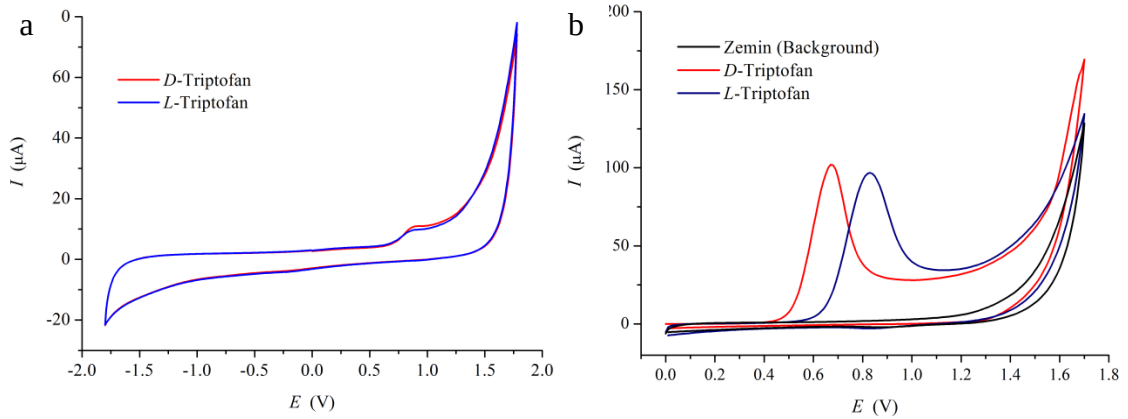
Bileşik	Sonuç	Bileşik	Sonuç
<i>L</i> -alanin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -alanin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -arjinin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -arjinin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -histidin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -histidin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -lösin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lösin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -lizin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lizin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -metiyonin	Pik gözlendi (Zayıf pik)	<i>D</i> -metiyonin	Pik gözlendi (Zayıf pik)
<i>L</i> -pirolin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -pirolin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -serin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -serin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -sistin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -sistin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -treonin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -treonin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -triptofan	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)	<i>D</i> -triptofan	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)
<i>L</i> -tirosin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -tirosin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -valin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -valin	Pik gözlenmedi

Bu çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi, elde edilen modifiye elektrot ile yürütülen voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasından *D*- ve *L*-arjinin ile *D*- ve *L*-metiyonin için analiz edilemeyecek şekilde zayıf yükseltgenme pikleri elde edilmiştir. Bunun yanında *D*- ve *L*-mandelik asit kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiştir fakat bir kiral ayırt etme gözlenememiştir. Diğer kiral yapıların için herhangi bir voltametrik sinyal alınamamıştır (Şekil 4.55.). Bunların yanı sıra, modifiye edilmemiş GCE yüzeyinde (Şekil 4.56.) aynı potansiyel değerinde

zayıf yükseltgenme pikleri gösteren *D*- ve *L*-triptofan bileşikleri *rGO/γ-CD/GCE* elektrot yüzeyinde anodik bölgede 0,66 ve 0,84 V değerlerinde yükseltgenme pikleri sergilemiştir (Şekil 4.56b.).



Şekil 4.55. *GCE/rGO/γ-CD* elektrot yüzeyinde Metionin (a), Arjinin (b), Mandelik asit (c) ve kullanılan diğer kiral bileşiklerin her iki enantiyomerine ait dönüşümlü voltamogramları (d) Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$



Şekil 4.56. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *D*- ve *L*-Tryptofan enantiyomerlerinin yokluğunda ve varlığındaki durumlarda A-PBS çözeltisindeki modifiye edilmemiş *GCE* (a) ve *rGO/γ-CD/GCE* (b) elektrot yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

Elde edilen bu kiral ayırt etmenin nedenleri kısaca şöyle sıralanabilir;

(i) *rGO/γ-CD/GCE* geniş bir yüzey alanına sahiptir.

(ii) *rGO* yüzeyine yerleşen γ -*CD* molekülleri *rGO* yapısının yığın oluşturmalarını engellemektedir ve bu sayede *GCE* ve *rGO* ya göre daha fazla aktif yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu da daha yüksek katalitik aktivite göstermesine yardımcı olmaktadır.

(iii) γ -*CD* moleküllerinin fonksiyonel grupları ve kiral yapısı triptofan enantiyomerlerine karşı enantiyoseçici bir davranış göstermektedir ve bu yüzden elektrokimyasal deneylerde potansiyel kaymaların ortaya çıkmasını sağlayan serbest Gibbs enerjisinde farklılığa neden olmaktadır.

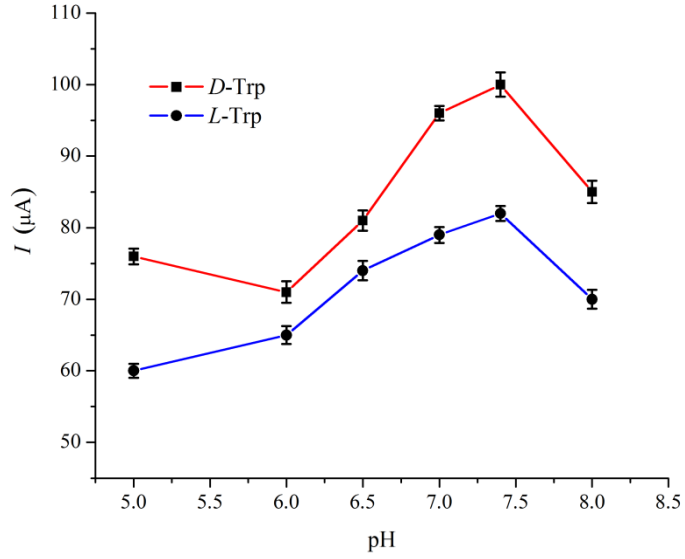
Optimum deney şartlarının belirlenmesi için pH'nın etkisi ve *rGO*/ γ -*CD* miktarının etkisi araştırılmış ve aşağıda farklı başlıklar altında detaylı olarak açıklanmıştır.

- pH'nın etkisi

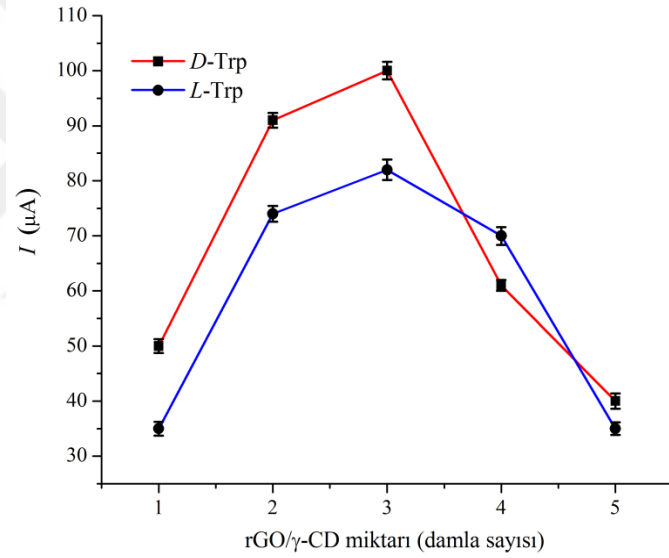
D- ve *L*-Trp'nin farklı pH çözeltilerinde *rGO*/ γ -*CD*/*GCE* kullanılarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler neticesinde pH 7,0 ve 7,4'de yakın pik akımı değerleri elde edilmiştir. En yüksek pik değerleri pH 7,4'de, en düşük pik değeri ise pH 6,0'da elde edilmiştir (Şekil 4.57.). Biyolojik pH değeri (kan plazma pH'sı) olmasından dolayı çalışma pH'sı olarak 7,4 seçilmiştir.

- *rGO*/ γ -*CD* miktarının etkisi

rGO/ γ -*CD*/*GCE* yüzeyindeki *rGO*/ γ -*CD* miktarının etkisi ile triptofan'ın yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki CV ile araştırılmıştır. *rGO*/ γ -*CD*/*GCE* , *D*- ve *L*-Trp'nin pik akımında 2 ve 3 damla modifikasyonu ile artış gösterirken diğer modifikasyonlarda (1, 4 ve 5 damla) daha düşük elektrokimyasal cevap vermiştir. Şekil 4.58. Bu durumun *rGO*/ γ -*CD*'nin damla sayısı arttıkça yüzeyde homojen olarak dağılan *rGO*/ γ -*CD*'nin tabaka sayısı artması ve dolayısı ile etkileşme noktası artmasından kaynaklandığı fakat artan modifikasyon tabakası ile (damla sayısı) elektrot yüzeyine elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda modifikasyon için 3 damla *rGO*/ γ -*CD* süspansiyonu kullanılmıştır.

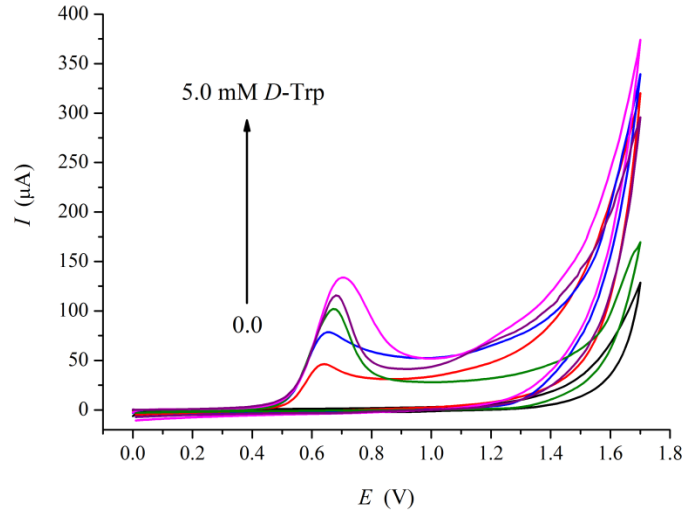


Şekil 4.57. pH'nın D-ve L-Trp için pik akımlarına etkisi

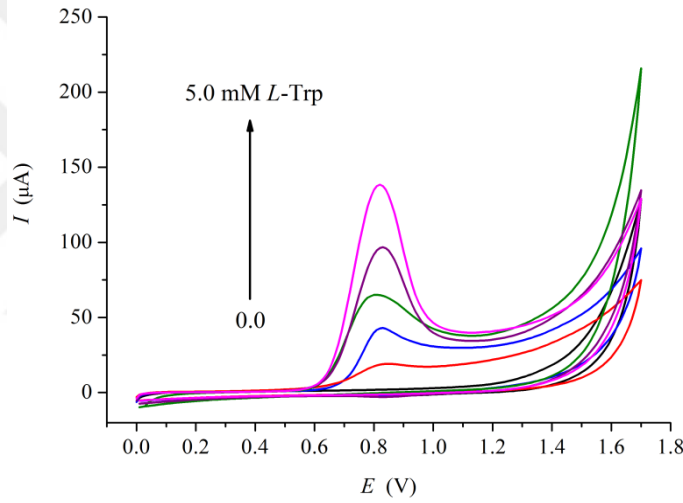


Şekil 4.58. Damla sayısının (rGO/γ-CD) D- ve L-Trp için pik akımlarına etkisi

Şekil 4.59. ve Şekil 4.60. sırasıyla D- ve L-Trp için artan konsantrasyonlardaki (0,0-5,0 mM) anodik dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekilden de açıkça görüleceği gibi yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir. L-Trp enantiyomeri için daha yüksek pik akımları elde edilmiştir ve bu sonuç rGO üzerindeki γ-CD'lerin daha uygun etkileşim yapısı ve uzaysal duruş göstermesinden dolayı L-Trp ile daha fazla etkileşim yaptığını ifade etmektedir.

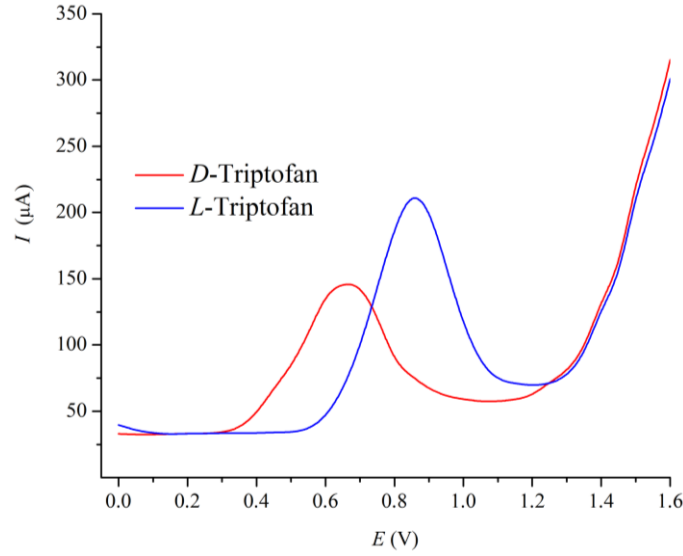


Şekil 4.59. *rGO/γ-CD/GCE* yüzeyindeki a) *D*- Trp için artan konsantrasyonlardaki (0,0-5,0 mM) anodik dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$



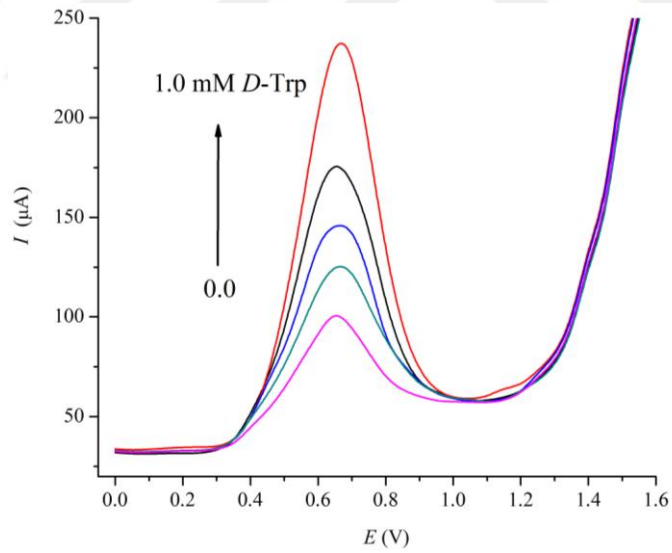
Şekil 4.60. *rGO/γ-CD/GCE* yüzeyindeki *L*-Trp için artan konsantrasyonlardaki (0,0-5,0 mM) anodik dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

Dönüşümlü voltametri deney sonuçlarını bir başka elektrokimyasal metot ile desteklemek için diferansiyel puls voltametri tekniği kullanıldı. Şekil 4.61. *D*- ve *L*-Trp enantiyomerlerinin *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotu ile alınan diferansiyel puls voltamogramlarını (DPV) göstermektedir. CV ölçümleri ile uyum içerisinde olan ölçümlerde, *D*- ve *L*-Trp enantiyomerleri için sırasıyla 0,65 ve 0,86 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli pikler elde edilmiştir.



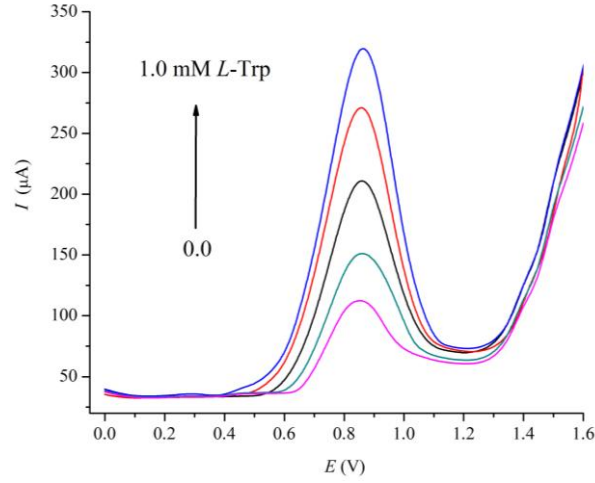
Şekil 4.61. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun ortamda *D*- ve *L*-Trp yokluğunda ve varlığında alınan diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.62. *D*-Tryptofan için artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) DPV'leri göstermektedirler. Ayrıca, diferansiyel puls voltametri ölçümlerinde de yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir.



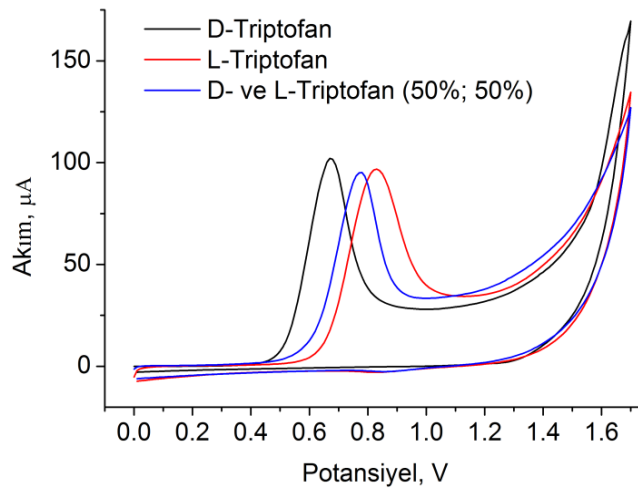
Şekil 4.62. *rGO/γ-CD/GCE*'nin *D*-Tryptofan enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.63. *L*-Tryptofan için artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) DPV'leri göstermektedirler. *L*-Tryptofan için de diferansiyel puls voltametri ölçümlerinde de yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir.



Şekil 4.63. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *L-Trp* enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) diferansiyel puls voltamogramları. Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

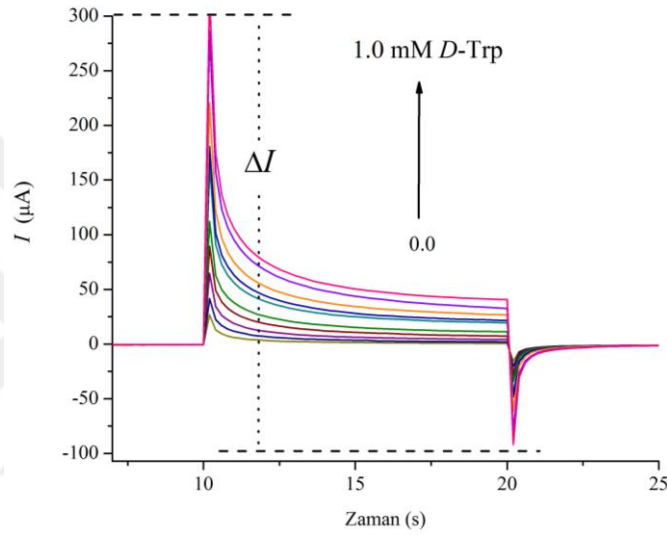
Kiral ayırt etme çalışmaları için çizilen Şekil 4.64. *D*-ve *L*-*Trp* enantiyomerlerinin farklı oranlarda (100% *D*-*Trp*, 50% *D*-*Trp* + 50% *L*-*Trp* ve 100% *L*-*Trp*,) bulundukları çözeltiler için dönüşümlü voltametri voltamogramlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi *D*-ve *L*-*Trp* aynı oranlarda bulunduğu çözeltinin voltamogramında elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin saf olarak bulunduklarında verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (0,77 V) yükseltgenme piki vermiştir. Bu sonuç aynı çözelti içerisinde eş zamanlı ayırt etme tayininin yapılabileceğini göstermektedir. Deneysel veriler ve sonuçlar hedeflenen voltametrik kiral ayırt etmenin *GCE/rGO/γ-CD* ile *D*-ve *L*-*Trp* için ulaşıldığını sergilemektedir.



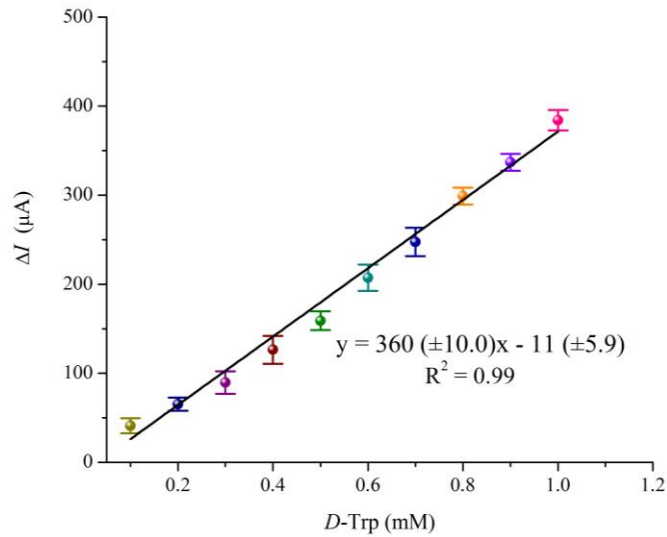
Şekil 4.64. *D*- ve *L*-Tryptofan enantiyomerlerinin farklı oranlarda (100% *D*-*Trp*, 50% *D*-*Trp* + 50% *L*-*Trp* ve 100% *L*-*Trp*) bulundukları çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

4.3.2.1. *rGO/γ-CD/GCE* ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar

rGO/γ-CD/GCE'un *D*- ve *L*-Triptofan (Trp) enantiyomerlerine (0,0-1,0 mM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kronoamperometri tekniği ile incelendi. Şekil 4.65.'de gösterildiği gibi *rGO/γ-CD/GCE*, *D*-Trp için artan konsantrasyon aralığında 386,86 ($\Delta I_{\max}$) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV ve DPV sonuçları ile uyum içinde olarak konsantrasyon artışı ile akım değerlerinde Şekil 4.66.'da gösterildiği gibi artış gözlenmiştir.

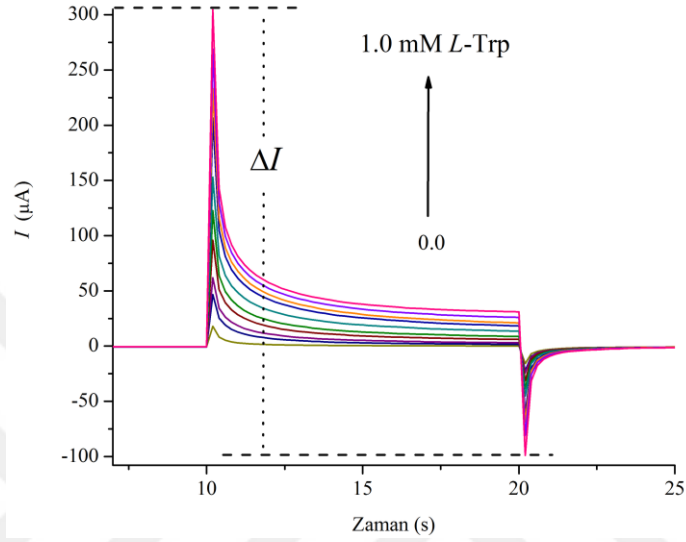


Şekil 4.65. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *D*-Trp enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) kronoamperomogramları. Uygulanan potansiyel 0,00 ve 0,66V'dir

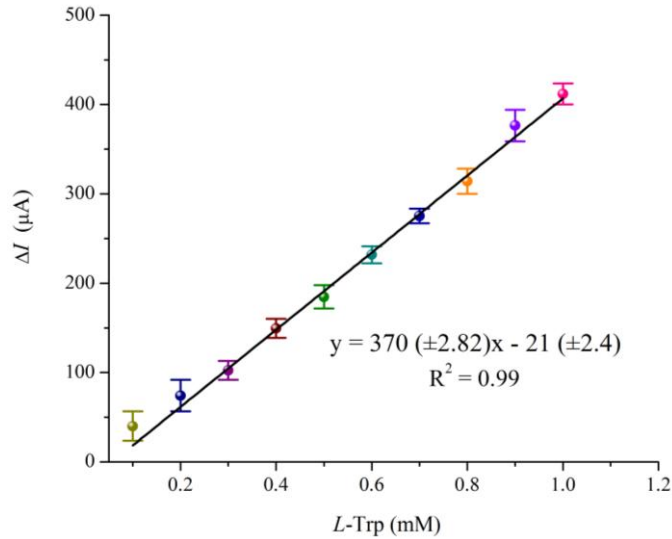


Şekil 4.66. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *D*-Trp enantiyomerinin artan konsantrasyonlar ile (0,0-1,0 mM) pik akımının doğrusal değişimi

Şekil 4.67. *rGO/γ-CD/GCE*, *L*-Trp için artan konsantrasyon aralığındaki kronoamperometrik deney sonuçlarını göstermektedir. *rGO/γ-CD/GCE* 412,44 μA (ΔI_{max}) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV ve DPV sonuçları ile uyum içinde olarak, konsantrasyon artışı ile akım değerlerinde Şekil 4.68.'de gösterildiği gibi artış gözlenmiştir.



Şekil 4.67. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *L*-Trp enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) kronoamperomogramları. Uygulanan potansiyel 0,00 ve 0,84V'dir



Şekil 4.68. *rGO/γ-CD/GCE* modifiye elektrotun *L*-Trp enantiyomerinin artan konsantrasyonlar ile (0,0-1,0 mM) pik akımının doğrusal değişimi

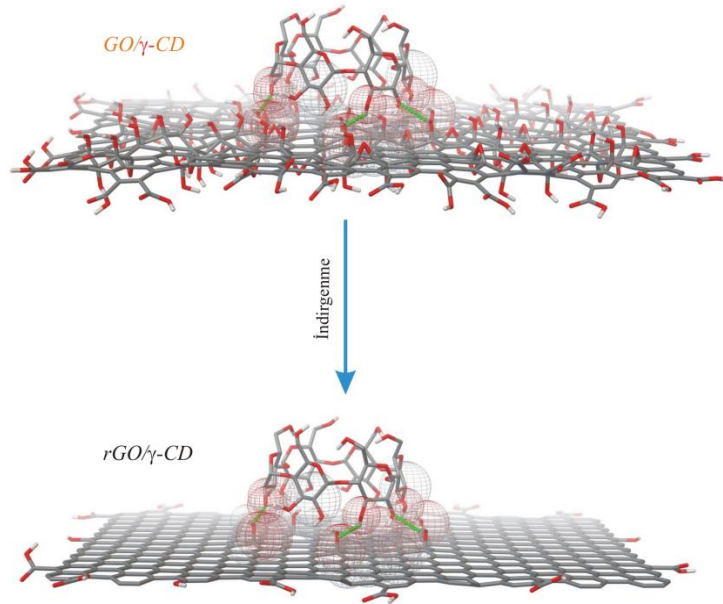
D- ve *L*-Trp için tayin limiti (LOD) değerleri sırasıyla 54 μM ve 21 μM olarak hesaplanmıştır.

4.3.2.2. Elektrokimyasal çalışmaları desteklemeye yönelik ek çalışmalar

Tez araştırmalarına yönelik çalışmaları ve elektrokimyasal sonuçları desteklemek amacıyla *D*- ve *L*-Trp için “Moleküler yanaştırma (Molecular docking)” çalışmaları uygulanarak tez hedeflerini genişletmeye yönelik ek katkılar sağlandı. Ayrıca triptofan bileşiğinin fotoluminesans karaktere sahip olmasından dolayı *D*- ve *L*-Trp’nin *rGO*/ γ -CD kompozit materyali ile elektrokimyasal olarak ayırt edilmesini desteklemek amacıyla *rGO*/ γ -CD ve *D*-/*L*-Trp arasında fotoluminesans sensör çalışmaları başarılı şekilde gerçekleştirildi ve sonuçlar aşağıda ayrı bir başlık altında detaylı şekilde açıklanmıştır.

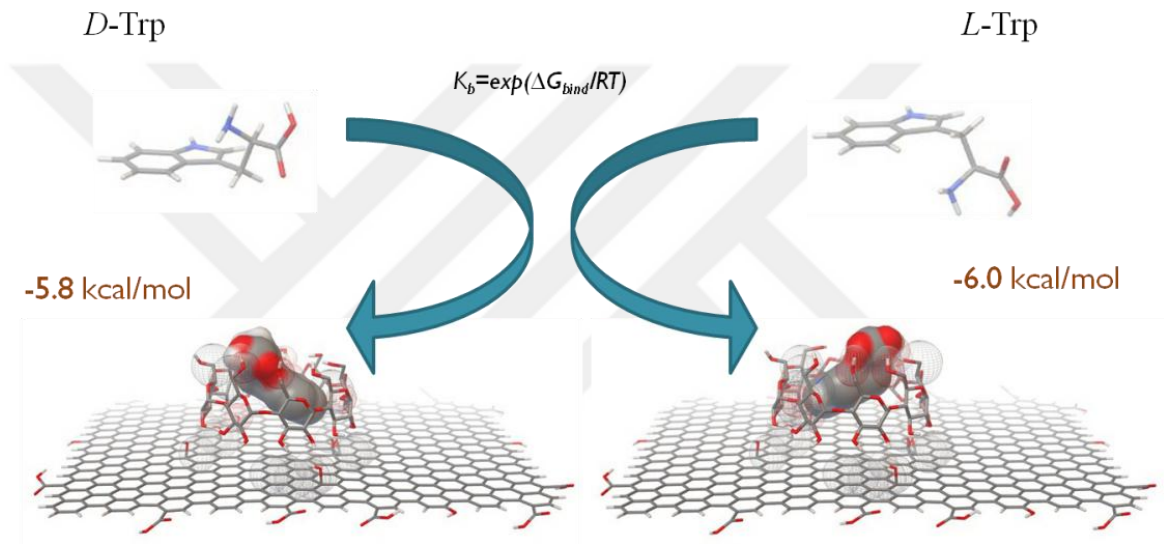
4.3.2.3. Moleküler yanaştırma (Molecular docking) çalışmaları

Şekil 4.69. elde edilen *GO* yapısını ve ardından kimyasal indirgenme sonrası *rGO*’nun muhtemel moleküler yapısını göstermektedir. İlk basamakta moleküler yanaştırma metodu kullanılarak *GO* üzerine γ -CD’nin modellenmesi ile elde edilen bağlanma enerji $-9,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak hidrazin yardımı ile gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonu sonucu oksijen içeren grupların uzaklaştırılması ile elde edilen muhtemel olan yapı ile ikinci basamak moleküler yanaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.69. Elde edilen *GO*/ γ -CD kompozit materyalin ve indirgenme sonrası elde edilen *rGO*/ γ -CD yapısının moleküler yanaştırma resimleri

İkinci basamakta kiral ayırt etmeye neden olan *GCE* yüzeyindeki *rGO/γ-CD* kompozit ile *D*-ve *L*-Trp yapıları arasındaki moleküler yanaştırma sonuçları ve bağlanma farklılıkları incelenmiştir. Şekil 4.70.'de görüldüğü gibi *D*-ve *L*-Trp enantiyomerleri *rGO* üzerindeki *γ-CD* yapısı ile farklı açılarda ve yönelimlerde etkileşim göstermektedir. Ayrıca *D*- ve *L*-Trp için sırasıyla -5,8 ve -6,0 kcal mol⁻¹ olan farklı bağlanma enerjileri ve *L*-Trp için daha yüksek bir bağlanma enerjisinin elde edilmesi, moleküler yanaştırma sonuçlarının elde edilen elektrokimyasal deney sonuçlarını destekler nitelikte yani *L*-Trp ile *γ-CD* yapısının daha fazla etkileşim gösterdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.70. *D* ve *L*-Trp ile *rGO/γ-CD* arasındaki moleküler yanaştırma çalışmaları.

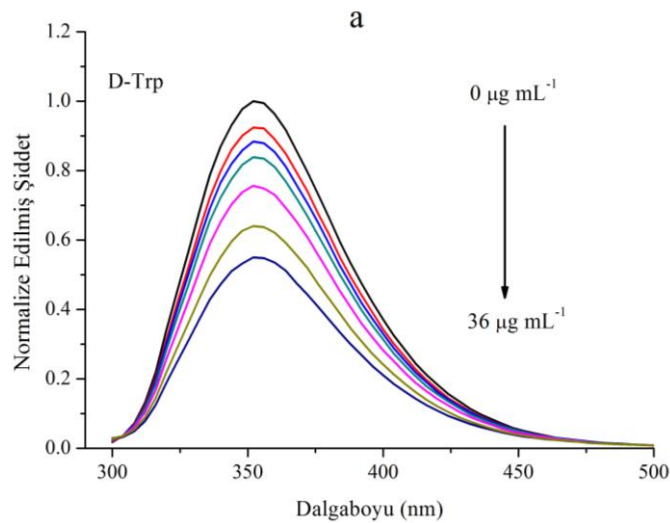
4.3.2.4. Fotoluminesans sensör çalışmaları

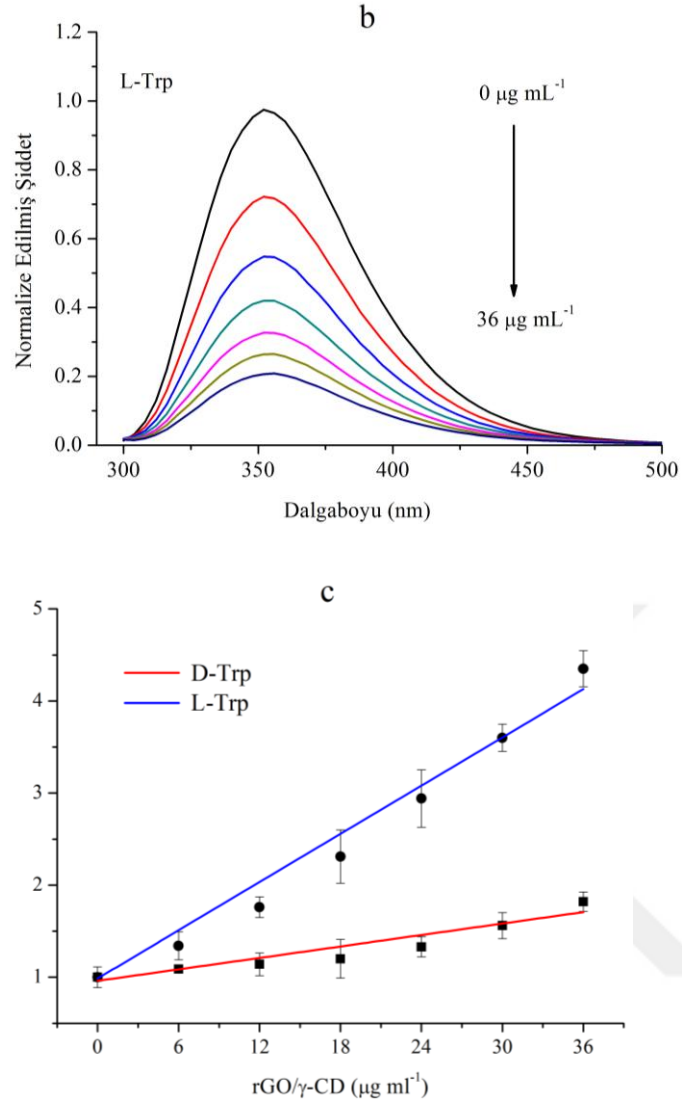
Grafen ve grafen tabanlı materyaller biyomoleküller ile seçimli olarak direk etkileşime girebilme, heterojen bir kimyasal ve elektronik yapıya sahip olması, çözücü içerisinde uygulanabilme imkanı, insulator (engelleyici), yarı iletken ya da yarı metal gibi mükemmel özelliklere sahip olmalarından dolayı, biyosensörler platformunda geniş uygulama alanı bulunan avantajlı özellikler sergilemektedirler. Bunun yanı sıra, grafen tabanlı materyaller yüksek etkiye sahip evrensel geniş-aralık fotoluminesans sönümleyici (engelleyici) olarak tanımlanmaktadır (Morales-Narváez & Merkoçi, 2012). Trp enantiyomerlerinin floresans özelliği taşımasından dolayı gerçekleştirilebilen çalışmanın bu bölümünde *D*-ve *L*-Trp bileşiklerinin *rGO/γ-CD* kompozit materyali ile elektrokimyasal olarak ayırt edilmesi ve moleküler yanaştırma çalışmaları ile

desteklenmesinden sonra uygulanan fotoluminesans sensör uygulamaları yürütülmüştür. İlk 2 metot ile *rGO*/ γ -CD materyalinin enantiyomerler arasından *L*-Trp ile daha fazla etkileşim gösterdiği deneysel sonuçlarla açıklanmıştır. Tez hedeflerine ikinci bir katkı olarak gerçekleştirilen bu florimetrik sensör uygulamaları da bu sonuçları destekler nitelikte veriler ortaya koymaktadır.

Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b. *D*- ve *L*-Trp bileşiklerinin çeşitli oranlarda *rGO*/ γ -CD varlığındaki emisyon spektrumlarını göstermektedir. *L*-Tryptofan bileşiğinin fotoluminesans şiddeti belirli miktarlarda *rGO*/ γ -CD kompoziti varlığında hemen hemen tamamen sönümlene gösterirken, *D*-Trp da azalma gözlenmiştir (45% oranında). Bu noktada, aynı deneysel koşullarda *GO*, *rGO* ve γ -CD için emisyon şiddetinde kayda değer bir değişme gözlemlenmemiştir (3% azalma). Bu sonuç triptofan enantiyomerlerinin *rGO* yüzeyindeki γ -CD ile etkileşimi ve bu etkileşim ile triptofan bileşiklerinin *rGO* arasındaki sönümleyici yük transferinden dolayı gerçekleştiğine atfedilmiştir.

Şekil 4.71c.'de görüldüğü gibi, 0,0-36,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ miktar aralığında *rGO*/ γ -CD eklenmesi ile triptofan enantiyomerlerinin fotoluminesans şiddetlerindeki değişimleri arasındaki doğrusal değişim elde edilmiştir. Kullanılan ilk 2 elektrokimyasal yöntemde ve moleküler yanalştırma çalışmalarında olduğu gibi, florimetrik sensör uygulamaları da *rGO*/ γ -CD materyalinin *L*-Trp ile daha fazla etkileşim gösterdiğini ortaya koymaktadır.





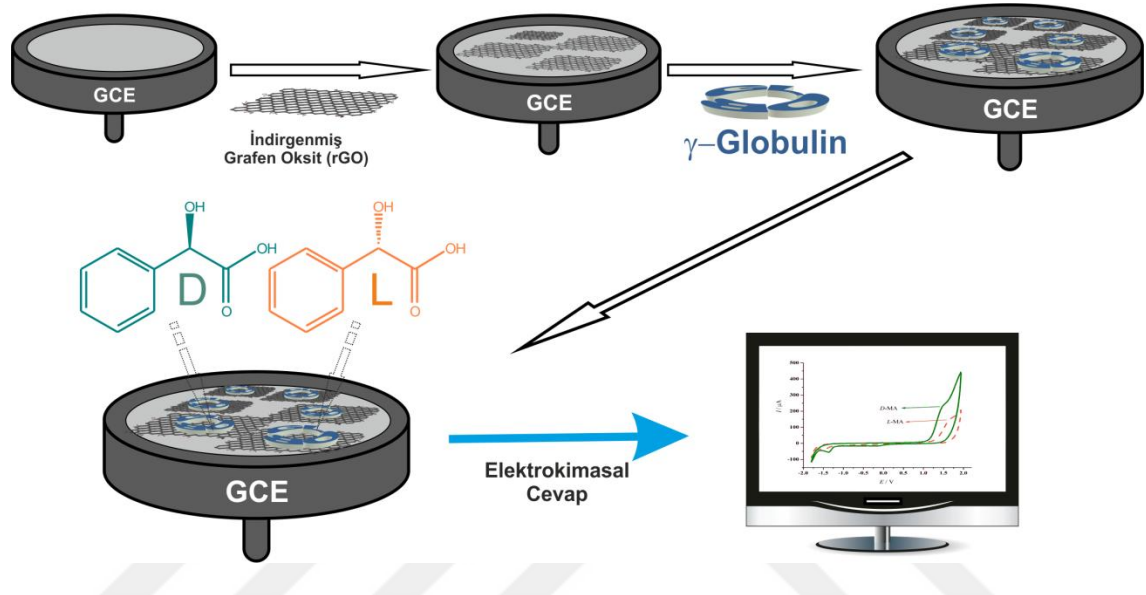
Şekil 4.71. *D*-Trp'nin (a) ve *L*-Trp'nin (b) farklı miktarlardaki *rGO/γ-CD* kompozit materyali varlığındaki fotoluminesans değişimi ve kompozit miktarı değişimi ile fotoluminesans şiddeti arasındaki doğrusal ilişki (c)

4.3.3. *rGO/GLOB/GCE* ile voltametrik kiral ayırt etme çalışmaları

Tez çalışmalarında kiral ayırt etmek için kullanılan üçüncü modifiye elektrot olan *rGO/GLOB/GCE* kullanılarak gerçekleştirilen deneyler Şekil 4.72.'de şematik olarak verilmiştir.

Elde edilen *rGO/GLOB/GCE* elektrot ile gerçekleştirilen enantioseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi, elde edilen modifiye elektrot ile yürütülen voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasından *D*- ve *L*-histidin ile *D*- ve *L*-

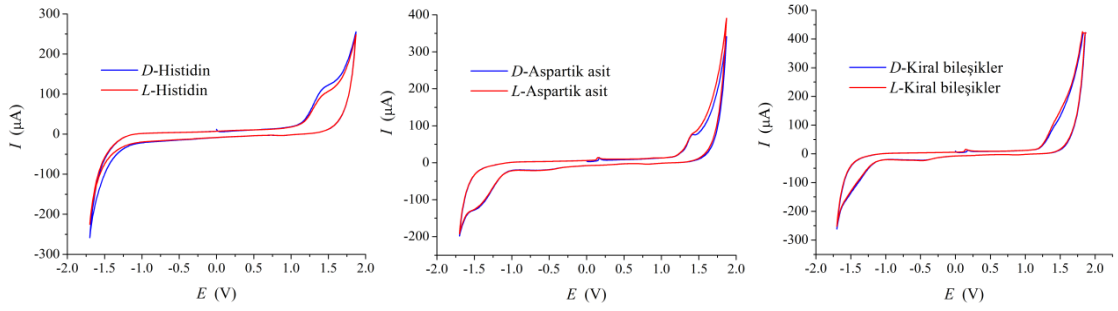
aspartik asit kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiştir fakat bir kiral ayırt etme gözlenmemiştir. Diğer kiral yapıların için herhangi bir voltametrik sinyal dahi alınamamıştır. *D*-ve *L*-mandelik asit (MA) enantiyomerlerine ait farklı pik potansiyellerinde yükseltgenme pikleri elde edilmiştir (Şekil 4.73.). Bu yüzden *rGO/GLOB/GCE*'nin *D*- ve *L*-mandelik asit enantiyomerleri için elektrokimyasal kiral ayırt etme davranışı detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.72. *rGO/GLOB/GCE* ile gerçekleştirilen deneylerin şematik gösterimi

Çizelge 4.6. *rGO/GLOB/GCE* kullanarak gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

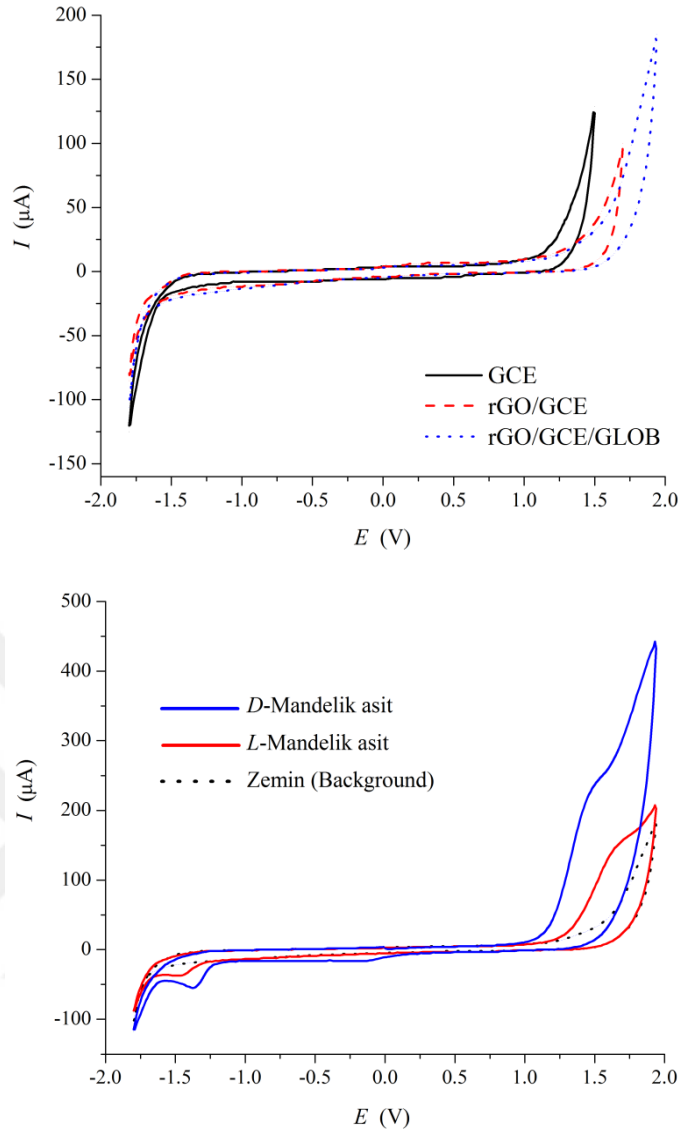
Bileşik	Sonuç	Bileşik	Sonuç
<i>L</i> -alanin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -alanin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -arjinin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -arjinin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -aspartik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -aspartik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -histidin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)	<i>D</i> -histidin	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme yok)
<i>L</i> -lösin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lösin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -lizin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -lizin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)	<i>D</i> -mandelik asit	Pik gözlendi (Kiral ayırt etme var)
<i>L</i> -metiyonin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -metiyonin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -pirolin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -pirolin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -sistin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -sistin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -serin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -serin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -tartarik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -treonin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -treonin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -triptofan	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -triptofan	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -tirosin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -tirosin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -valin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -valin	Pik gözlenmedi



Şekil 4.73. *rGO/GLOB/GCE* yüzeyinde histidin, aspartik asit ve kullanılan diğer kiral bileşiklerin her iki enantiyomerine ait dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

Hazırlanan *rGO/GLOB/GCE*'in D- ve L-MA enantiyomerlerinin ayırt etme özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır. Yalın (modifiye edilmemiş) GCE, MA enantiyomerlerine herhangi bir tepki göstermezken, *rGO/GLOB/GCE* elektrot 1,47 ve 1,71 V değerinde yükseltgeme potansiyeli ile -1,37 and -1,48 V indirgeme potansiyeli göstererek seçici olarak ayırt etme niteliği göstermiştir.

Yalın GCE, *rGO/GCE* ve *rGO/GLOB/GCE* elektrotlarla gerçekleştirilen MA'nın voltametrik ölçümlerinde GCE'nin her modifikasyonundan sonra anodik bölgede polarizasyon penceresinin genişlediği gözlenmiştir (Şekil 4.74a.). GCE ve *rGO/GCE* için elde edilen voltamogramların potansiyel penceresi içerisinde MA enantiyomerlerine ait herhangi bir yükseltgeme piki gözlenmemiştir. Şekil 4.74b.'de görüldüğü gibi *rGO/GLOB/GCE* elektrot D-ve L-MA enantiyomerlerine karşı güçlü tersinmez yükseltgeme pikleri ile (1,47 ve 1,71 V), zayıf indirgeme pikleri (-1,37 ve -1,48 V) gözlenmiştir. Fu ve ark (2012) gözlemlenen bu farklılığı, GLOB'un hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler ve elektrostatik etkileşimler ile D- ve L-MA için farklı bağlanma afinitesi göstermesine atfetmiştir.



Şekil 4.74. Yalın GCE, rGO/GCE ve rGO/GLOB/GCE ait dönüşümlü voltamogramlar. GCE/rGO/GLOB elektrot ile D- ve L-MA varlığında elde edilen voltamogramlar

Optimum deney şartlarının belirlenmesi için pH'nın etkisi, rGO miktarının etkisi ve GLOB'un modifikasyonu için bekletme süresi araştırılmış ve aşağıda farklı başlıklar altında detaylı olarak açıklanmıştır.

- pH'nın etkisi

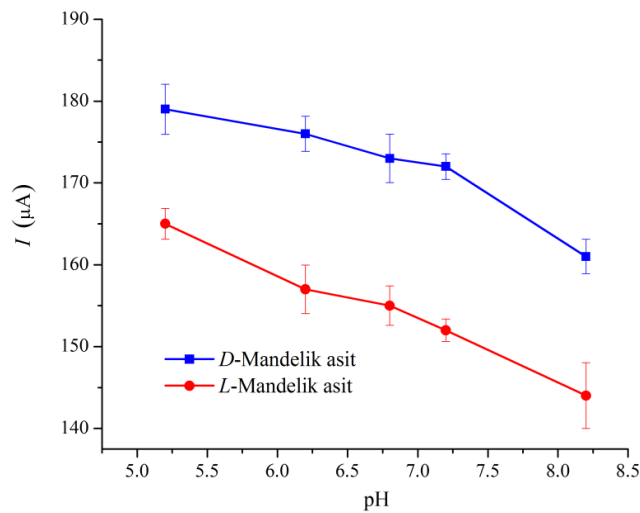
D- ve L-MA'in farklı pH çözeltilerinde rGO/GLOB/GCE elektrot kullanılarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler neticesinde pH 6,2 ve 7,2 de hemen hemen aynı pik akımı değerleri elde edilmiştir. En yüksek pik değerleri pH 4,2 de, en düşük pik değeri ise pH 8,2 de elde edilmiştir (Şekil 4.75.). Biyolojik pH'ya yakın (kan plazma pH=7,4) olmasından dolayı çalışma pH'sı olarak 7,2 seçilmiştir.

- *rGO* miktarının etkisi

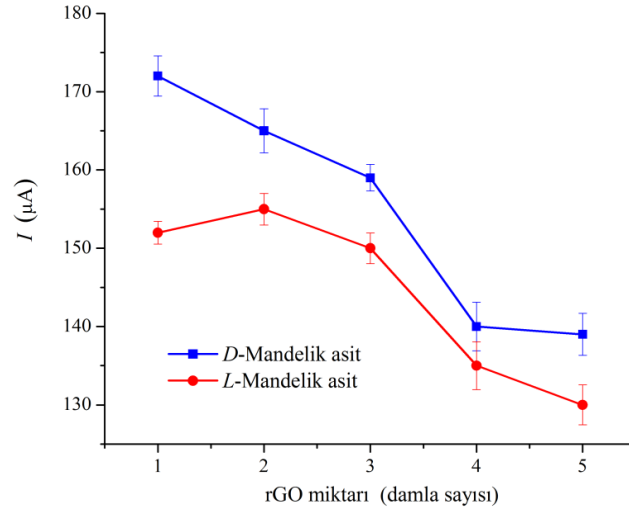
rGO/GLOB/GCE yüzeyindeki *rGO* miktarının etkisi ile MA'in yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki CV ile araştırılmıştır. Her bir damla ilave modifikasyonu ile (1 den 5'e kadar) *D-MA*'in pik akımı değeri düşmüştür. Ancak *L-MA*'in pik akımı değeri 2. damla ilavesi ile artmış, 3. 4. ve 5. damlanın ilavesiyle azalmıştır (Şekil 4.76.). Bu durumun *rGO*'nun elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca damla sayısı arttıkça *rGO*'nun yüzeyde homojen olarak dağılması güçleşmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda modifikasyon için 2 damla *rGO* süspansiyonu seçilmiştir.

- Bekletme süresinin etkisi

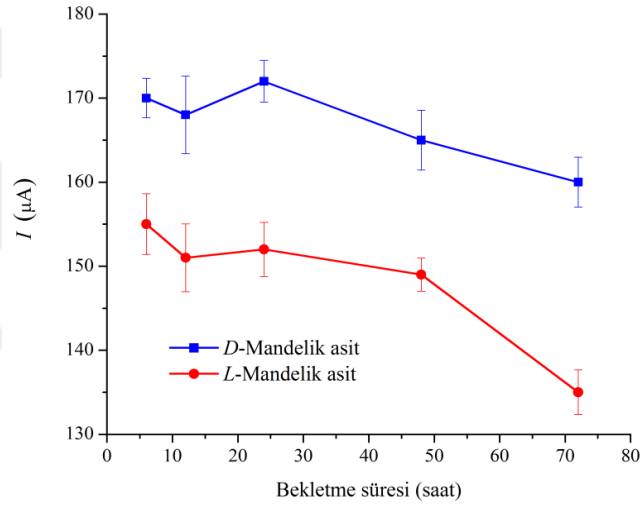
GCE elektrotun yüzeyi *rGO* ile modifiye edildikten sonra, *GLOB* çözeltisi içerisinde bekletilerek *rGO/GLOB/GCE* elde edildi. *GLOB*'un yüzeye tutunmasına bekletme süresinin etkisini incelemek için elde edilen *rGO/GCE*, 3 ile 72 saat arasında *GLOB* çözeltisi içerisinde bekletildi. Şekil 4.77.'den görüldüğü gibi maksimum pik akımı 24 saat bekletme ile elde edilmiştir. Bu durum yüzeyde biriken *GLOB* miktarına atfedilmiştir. 24 saatten sonra yüzeyde biriken fazla miktarda *GLOB* yüzeyin kalın bir tabaka oluşturmamasından dolayı elektrot yüzeyine elektron transferini engelleyecek bir etki yaratmış olup pik akımında azalmaya neden olmuştur.



Şekil 4.75. pH'nın *D*- ve *L*-MA için pik akımlarına etkisi

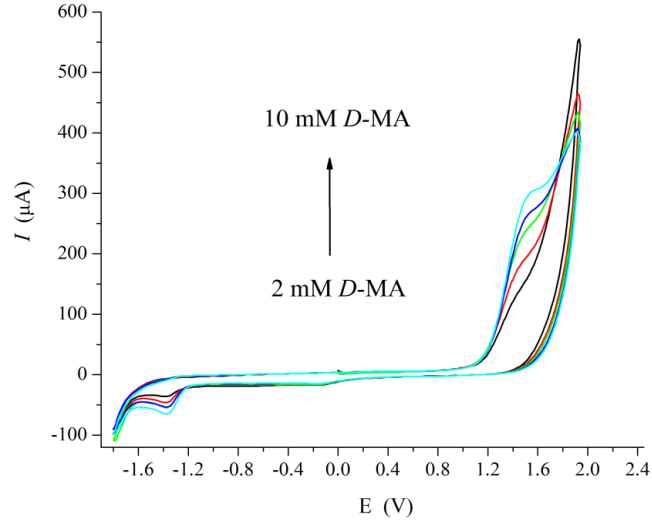


Şekil 4.76. Damla sayısının (rGO) D-ve L-MA için pik akımlarına etkisi



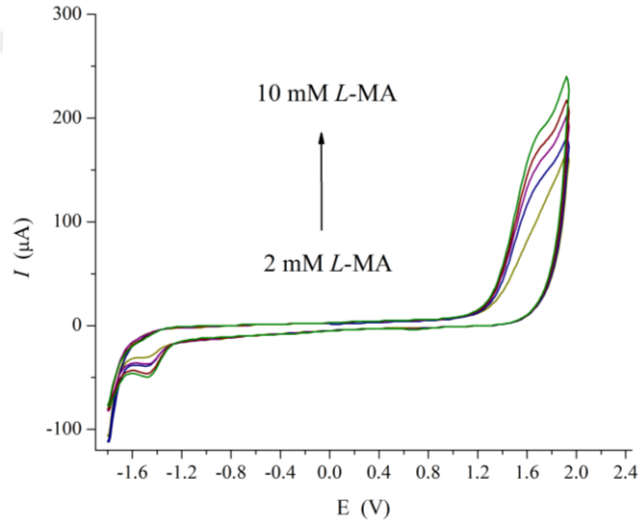
Şekil 4.77. GLOB'un modifikasyonu için bekletme süresinin D-ve L-MA için pik akımlarına etkisi

Pik akımlarının D- ve L-MA konsantrasyonu ile ilişkisini inceleyebilmek için optimum şartlar altında detaylı voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.78. D-MA için artan konsantrasyonlardaki (2,0-10,0 mM) tam potansiyel pencere aralığındaki dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedirler. Şekil'den de açıkça görüleceği gibi artan konsantrasyon ile yükseltgenme piklerinin akımları doğrusal bir artış göstermektedir.

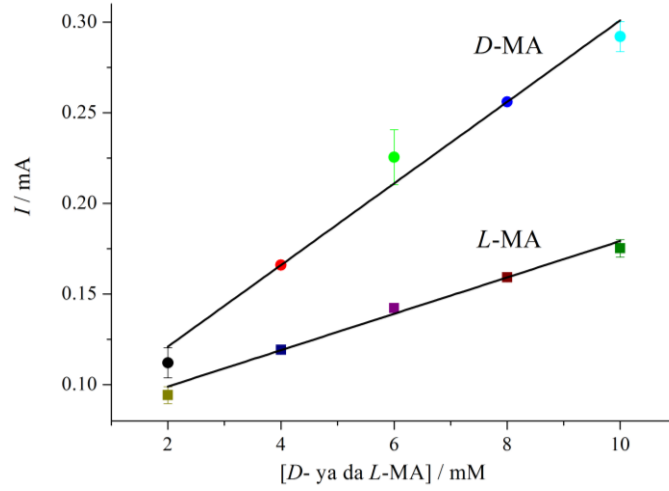


Şekil 4.78. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *D-MA* enantiyomerlerinin artan konsantrasyonlardaki (2,0-10,0 mM) dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.79. *L-MA* için artan konsantrasyonlardaki (2,0-10,0 mM) anodik dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedirler. Şekilden de açıkça görüleceği gibi artan konsantrasyon ile yükseltgenme piklerinin akımları doğrusal bir artış göstermektedir (Şekil 4.80.).

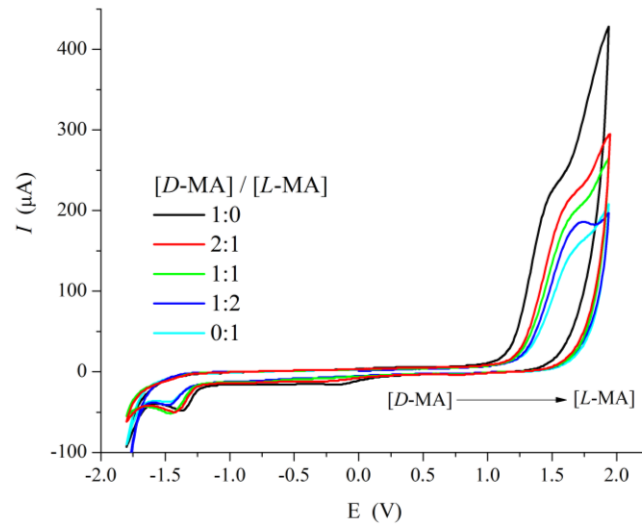


Şekil 4.79. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *L-MA* enantiyomerlerinin artan konsantrasyonlardaki (2,0-10,0 mM) dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

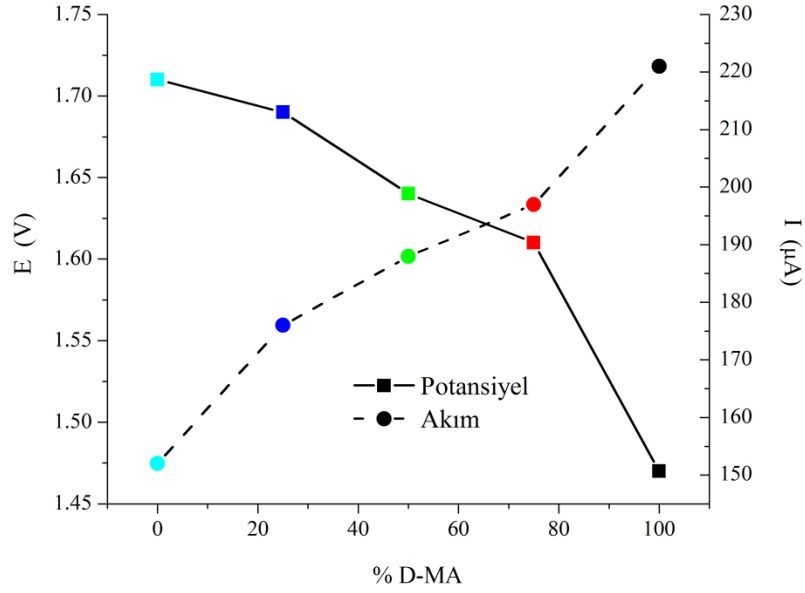


Şekil 4.80. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerinin artan konsantrasyonlarına (2,0-10,0 mM) karşı göstermiş olduğu doğrusal grafik

Şekil 4.81. *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerinin farklı oranlarda (*D*-MA/*L*-MA; 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 ve 0:1) bulundukları çözeltiler için tam potansiyel penceresi aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. *D*-MA miktarındaki artış ile yükseltgeme pik potansiyeli yer değiştirmekte (daha yüksek potansiyel değerine kayma) ve pik akımı azalmaktadır (Şekil 4.82.). Şekil'den görüldüğü gibi *D*- ve *L*-MA aynı oranlarda bulunduğu çözeltinin (1:1, c/c) voltamogramında elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin sadece kendilerinin bulunduğu şartlarda verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (1,64 V) yükseltgenme piki vermiştir. Bu sonuç aynı çözelti içerisinde eş zamanlı tayin yapılabildiğini göstermektedir.



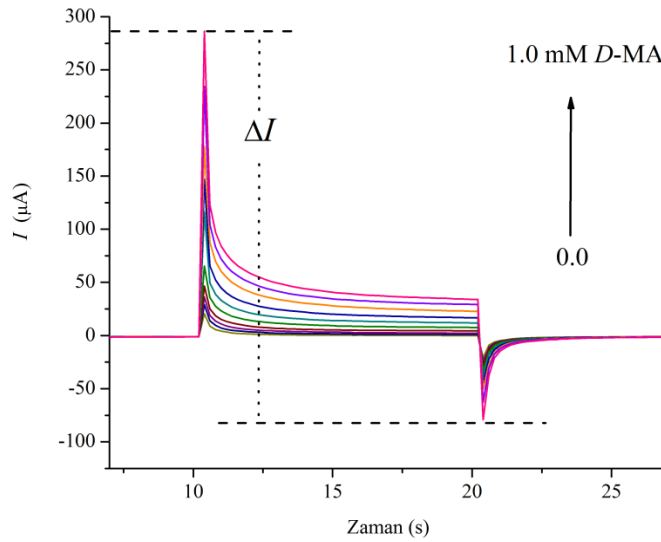
Şekil 4.81. *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1:0, 2:1, 1:1, 1:2 ve 0:1) bulundukları çözeltiler için dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s⁻¹



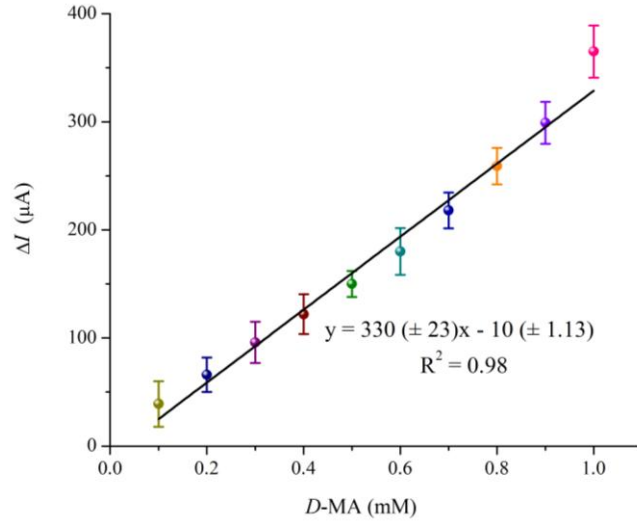
Şekil 4.82. Pik potansiyeli ve akımının çözelti içerisindeki D-MA yüzdesi ile değişimi

4.3.3.1. *rGO/GLOB/GCE* ile gerçekleştirilen amperometrik çalışmalar

rGO/GLOB/GCE'un *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerine (0,0-1,0 mM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.83. gösterildiği gibi *rGO/GLOB/GCE*, *D*-MA için artan konsantrasyon aralığında 365,92 ($\Delta I_{\max}$) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV ve DPV sonuçları ile uyum içinde olan yükseltgenme piklerindeki bu artış Şekil 4.84. de gösterildiği gibi doğrusal olarak gerçekleşmektedir.

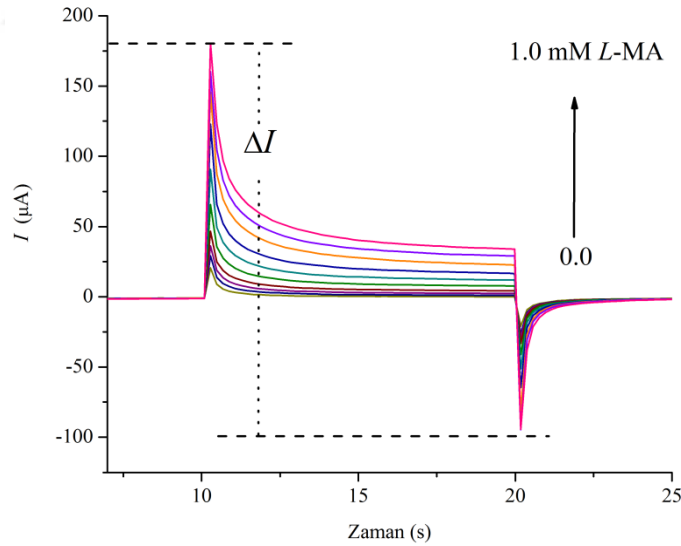


Şekil 4.83. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *D*-MA enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) kronoamperomogramları. Uygulanan potansiyel 0,00 ve 1,47 V'dir

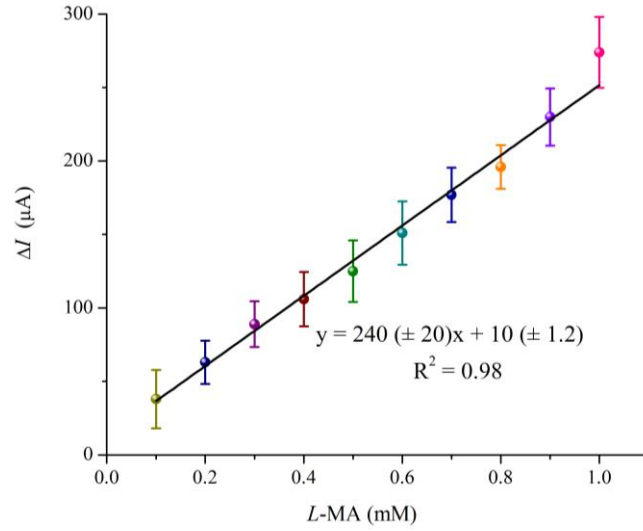


Şekil 4.84. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *D*-MA enantiyomerinin artan konsantrasyonlar ile (0,0-1,0 mM) pik akımının doğrusal değişimi

Şekil 4.85.'de gösterildiği gibi *rGO/GLOB/GCE*, *L*-MA için artan konsantrasyon aralığında 273,45 μA (ΔI_{max}) değeri ile kuvvetli bir amperometrik cevap vermiştir. CV ve DPV sonuçları ile uyum içinde olan akımdaki bu artış Şekil 4.86.'da gösterildiği gibi doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 4.85. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *L*-MA enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0-1,0 mM) kronoamperogramları. Uygulanan potansiyel 0,00 ve 1,71 V'dir



Şekil 4.86. *rGO/GLOB/GCE* modifiye elektrotun *L*-MA enantiyomerinin artan konsantrasyonlar ile (0,0-1,0 mM) pik akımının doğrusal değişimi

GCE/rGO/GLOB elektrodun kararlık çalışmaları 15 günlük periyotlar halinde CV ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. İlk 5 günlük ölçümlerde CV ölçümlerinin hemen hemen sabit kaldığı belirlenirken, 15 gün sonunda akım değerlerinde başlangıç değerlerine kıyasla sırasıyla %7,1 ve %9,2 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durumun *GLOB*'un yüzeyi terk etmesinden kaynaklanmasına atfedilebilir. Elektrotların tekrar üretilebilirliği elde edilen 3 farklı elektrot ile 6,0 mM *D*- ve *L*-MA enantiyomerleri varlığında incelenmiştir ve standart sapmaları %3,8 ve %4,1 olarak hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik ölçümleri aynı elektrot 3 defa kullanılarak gerçekleştirilmiş olup voltametrik cevapların standart sapmaları %5,8 ve %4,9 olarak hesaplanmıştır.

D- ve *L*-MA için tayin limiti (LOD) değerleri sırasıyla 11.3 μM ve 16.5 μM olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, nanobilim ve nanoteknolojinin parlayan yıldızı olan grafen materyalinin oksijen grupları içeren ve suda grafene göre çok daha fazla dağılabilme karakteri sergileyen bir türevi olan grafen oksit (GO) sentezlendi. Sentez basamağı için Hummers metoduna göre, çok daha fazla oksijen içeren gruplara sahip hidrofilik karbon materyali elde edilebilmesi, toksik gaz (NO_2 , N_2O_4) çıkışı olmaması daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılarak sıcaklığın daha kolay bir şekilde kontrol edilebilmesi gibi üstün özellikler gösteren geliştirilmiş Hummers metodu ve bu metoda ek olarak ön-oksitleme basamağı kullanıldı. Elde edilen GO başlangıç maddesi olarak kullanılarak indirgenmiş grafen oksit (*rGO*), indirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin, indirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin gibi türevleri sentezlendi. Elde edilen grafen tabanlı materyallerin karakterizasyonları ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri ile yapıldı ve sonuçlar literatürle kıyaslandı.

Sentezlenen ve detaylı karakterizasyonu yapılan grafen tabanlı materyaller damlatma-kurutma yöntemi ile camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edildi. Modifikasyon sonucunda elde edilen indirgenmiş grafen oksit/ β -siklodekstrin/camsı karbon elektrot(*rGO*/ β -CD/GCE), indirgenmiş grafen oksit/ γ -siklodekstrin/camsı karbon elektrot(*rGO*/ γ -CD/GCE), indirgenmiş grafen oksit/ γ -globulin/camsı karbon elektrot (*rGO*/GLOB/GCE) kimya, biyokimya ve farmakolojide önemli bir yer teşkil eden kiral bileşiklerin enantiyomerlerini ayırt etmek için kullanıldı. Tayin edilecek kiral bileşikler olarak D- ve L-triptofan, D- ve L-tirosin, D- ve L-arjinin, D- ve L-sistin, D- ve L-lisin, D- ve L-histidin, D- ve L-lösin, D- ve L-metiyonin, D- ve L-treonin, D- ve L-glutamin, D- ve L-alanin, D- ve L-prolin, D- ve L-serin, D- ve L-valin, D- ve L-tartarik asit, D- ve L-aspartik asit, D- ve L-glutamik asit, D- ve L-mandelik asit kullanıldı.

rGO/ β -CD/GCE'nin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize edildi. Elde edilen SEM görüntüsünde grafen tabanlı materyallerin tabakaları net olarak yüzeyde homojen dağılmış halde görülebilmektedir. *rGO*/ β -CD/GCE'nin elektrokimyasal davranışını incelemek 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren Asetat/fosfat tampon çözeltisi (pH

7.01) içerisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Anodik ve katodik pik akımı oranlarında ($I_{pa}/I_{pc} = 0,93$) bir azalma ve pik potansiyeli farklarında ($\Delta E_p = 232$) bir artma göstererek tersinirlikten sapma davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerinde yarım daire şeklindeki eğrilerin yarıçapında GCE'ye göre artma gözlenmiştir ve bu artış yüzey modifikasyonu ile elektron transferini engelleyecek bir tabakanın oluşmasına atfedilmiştir. *rGO/β-CD/GCE* ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kiral yapılar içerisinde sistin enantiyomerleri (*D*- ve *L*-sistin) hariç diğer hiçbir kiral yapıya karşı kiral ayırt etme davranışı gözlenmemiştir. Bunun yanında voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasından *D*- ve *L*-treonin için analiz edilemeyecek şekilde zayıf yükseltgenme pikleri elde edilmiştir. *D*- ve *L*-mandelik asit ve *D*- ve *L*-tirosin kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiştir fakat bir kiral ayırt etme gözlenmemiştir. Kullanılan diğer kiral yapılar için herhangi bir voltametrik sinyal alınamamıştır. Bu yüzden *rGO/β-CD/GCE*'nin *D*- ve *L*-sistin enantiyomerleri için elektrokimyasal kiral ayırt etme davranışı dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi ile detaylı olarak incelenmiştir. Sistin sülfür içeren, sağlıklı cilt, saç, kemik ve bağ doku için gerekli bir amino asittir. Vücutta doğal antioksidan olan glutathionun üretiminde kullanılır. Aşırı dozda sistin sistinosis denen sistin kristallerinin oluşması ve kristallerin mesane ve böbrek taşlarına dönüşmesi olarak adlandırılan bir rahatsızlığa neden olabilir. Bu nedenle sistin enantiyomerlerinin tayini ve hatta ayırt edilmesi önemlidir. *D*-ve *L*-sistin enantiyomerleri için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak *rGO/β-CD/GCE* yüzeyinde sırasıyla 1,29 ve 1,40 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli tersinmez pikler elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında pH ve modifikasyonu yapılan *rGO/β-CD* materyalinin modifikasyon damla sayısı ile pik akımlarındaki değişimler incelenmiş ve biyolojik pH değeri (kan plazma pH'sı) olmasından dolayı çalışma pH olarak 7,4 değeri seçilmiştir. Damla sayısı olarak modifikasyonlar 2 damla ile gerçekleştirilmiştir çünkü daha az ve fazla olan damla sayısı modifikasyonu ile yürütülen çalışmalarda daha düşük elektrokimyasal cevap elde edilmiştir. Bu durumun *rGO/β-CD*'nin damla sayısı arttıkça (3 damlaya kadar) yüzeyde homojen olarak dağılan *rGO/β-CD*'nin tabaka sayısı artması ve dolayısı ile etkileşme noktası artmasından kaynaklandığı fakat artan modifikasyon tabakası ile (damla sayısı) elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pik akımlarının *D*- ve *L*-sistin konsantrasyon ile ilişkisini inceleyebilmek için gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında 1,0-100,0 μM konsantrasyon aralığında elde edilen anodik

dönüşümlü voltamogramlarındaki yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir. Kiral ayırtetme deneylerini inceleyebilmek için kullanılan diğer metot olan diferansiyel puls voltametri çalışmalarında da *D*- ve *L*-sistin için 1,22 ve 1,36V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli pikler elde edilmiş olup yürütülen farklı konsantrasyon çalışmalarında da dönüşümlü voltametri deney sonuçları ile benzer şekilde pik akımlarının artan konsantrasyon ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir. *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1 : 0, 1 : 1, ve 0 : 1) bulundukları çözeltiler için diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelenmiş olup *D*- ve *L*-sistin'in rasemik karışım halinde bulunduğu çözeltinin DPV'sinde elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin saf olarak bulunduklarında verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (1,27 V) yükseltgenme piki verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerinin eş zamanlı tayininin yapılabildiğini göstermiştir. *rGO/β-CD/GCE*'un *D*- ve *L*-sistin enantiyomerlerine (10,0-100,0 µM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kromoamperometri tekniği ile incelenmiştir ve CV ile DPV sonuçlarıyla uyum içinde konsantrasyon ile akım değerlerinde doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. *GCE* yüzeyine modifiye edilerek *D*- ve *L*-sistin'in elektrokimyasal olarak ayırtedilmesi sağlayan *rGO/β-CD*'nin bu enantiyomerler ile gerçekleştirmiş olduğu etkileşimler moleküler yanaştırma (molecular docking) çalışmaları ile gösterilmiştir. Bu metot ile *D*- ve *L*-sistin'in *rGO/β-CD* yapısı ile farklı açılarda ve yönelimlerde etkileşim gösterdiği gözlemlenmiş olup sırasıyla -4,8 ve -5,3 kcal mol⁻¹ bağlanma enerjileri etkileşim gösterdiği hesaplanmıştır. Farklı etkileşim enerjilerinin bulunması, moleküler yanaştırma sonuçlarının elde edilen elektrokimyasal deney sonuçlarını destekler nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır.

rGO/γ-CD/GCE'nin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsünde grafen tabanlı materyallerin tabakaları net olarak yüzeyde homojen dağılmış halde görülebilmektedir. *rGO/γ-CD/GCE*'nin elektrokimyasal davranışını incelemek için 1,0 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} içeren Asetat/fosfat tampon çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Anodik ve katodik pik akımı oranlarında ($I_{pa}/I_{pc} = 0,85$) bir azalma ve pik potansiyeli farklarında ($\Delta E_p = 156$) bir artma göstererek tersinirlikten sapma davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerinde yarım daire şeklindeki eğrilerin yarıçapında *GCE*'ye göre artma gözlemlenmiştir ve bu artış yüzey modifikasyonu ile

elektron transferini engelleyecek bir tabakanın oluşmasına atfedilmiştir. *rGO/γ-CD/GCE* ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kiral yapılar içerisinde triptofan enantiyomerleri (*D*- ve *L*-Trp) hariç diğer hiçbir kiral yapıya karşı kiral ayırt etme davranışı gözlenmemiştir. Bunun yanında voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasından *D*- ve *L*-arjinin ile *D*- ve *L*-metiyonin için analiz edilemeyecek şekilde zayıf yükseltgenme pikleri elde edilmiş olup *D*- ve *L*-mandelik asit kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiştir fakat bir kiral ayırt etme gözlenmemiştir. Kullanılan diğer kiral yapılar için herhangi bir voltametrik sinyal alınamamıştır. Bu yüzden *rGO/γ-CD/GCE*'nin *D*- ve *L*-Trp enantiyomerleri için elektrokimyasal kiral ayırt etme davranışı dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi ile detaylı olarak incelenmiştir. Triptofan proteinleri oluşturan 20 aminoasitten biridir ve melatonin (nörohormon) ile serotonin'in (bir nörotaşıyıcı) temel maddesidir. Triptofan temel olan bir amino asit olduğu için insan vücudu tarafından sentezlenemeyen amino asitler gurubuna girer. Enantiyomerik saflığın öneminden dolayı triptofan enantiyomerlerinin tayini ve hatta ayırt edilmesi önemlidir. *D*-ve *L*-Trp enantiyomerleri için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak *rGO/γ-CD/GCE* yüzeyinde sırasıyla 0,66 ve 0,84 V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli tersinmez pikler elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında pH ve modifikasyonu yapılan *rGO/γ-CD* materyalinin modifikasyon damla sayısı ile pik akımlarındaki değişimler incelenmiş ve biyolojik pH değeri (kan plazma pH'sı) olmasından dolayı çalışma pH olarak 7,4 değeri seçilmiştir. Damla sayısı olarak modifikasyonlar 3 damla ile gerçekleştirilmiştir çünkü daha az ve fazla olan damla sayısı modifikasyonu ile yürütülen çalışmalarda daha düşük elektrokimyasal cevap elde edilmiştir. Bu durumun *rGO/γ-CD*'nin damla sayısı arttıkça (3 damlaya kadar) yüzeyde homojen olarak dağılan *rGO/γ-CD*'nin tabaka sayısı artması ve dolayısı ile etkileşme noktası artmasından kaynaklandığı fakat artan modifikasyon tabakası ile (damla sayısı) elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pik akımlarının *D*- ve *L*-Trp konsantrasyon ile ilişkisini inceleyebilmek için gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında 0,0-5,0 mM konsantrasyon aralığında elde edilen anodik dönüşümlü voltamogramlardaki yükseltgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir. Kiral ayırtetme deneylerini inceleyebilmek için kullanılan diğer metot olan diferansiyel puls voltametri çalışmalarında da *D*- ve *L*-Trp için 0,65 ve 0,86V olmak üzere farklı potansiyel değerlerinde kuvvetli pikler elde edilmiş olup yürütülen farklı konsantrasyon çalışmalarında da dönüşümlü voltametri deney sonuçları ile benzer

şekilde pik akımlarının artan konsantrasyon ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir. *D*- ve *L*-Trp enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1 : 0, 1 : 1, ve 0 : 1) bulundukları çözeltiler için dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş olup *D*- ve *L*-Trp rasemik karışım halinde bulunduğu çözeltinin DPV'sinde elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin saf olarak bulunduklarında verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (0,77 V) yükseltgenme piki verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç *D*- ve *L*-Trp enantiyomerlerinin eş zamanlı tayininin yapılabildiğini göstermiştir. *rGO/γ-CD/GCE*'un *D*- ve *L*-Trp enantiyomerlerine (0,0-1,0 mM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kromoamperometri tekniği ile incelenmiştir ve CV ile DPV sonuçlarıyla uyum içinde konsantrasyon ile akım değerlerinde doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. *GCE* yüzeyine modifiye edilerek *D*- ve *L*-Trp'nin elektrokimyasal olarak ayırtedilmesi sağlayan *rGO/γ-CD*'nin bu enantiyomerler ile gerçekleştirmiş olduğu etkileşimler moleküler yanaştırma (molecular docking) çalışmaları ile gösterilmiştir. Bu metot ile *D*- ve *L*-triptofan'ın *rGO/γ-CD* yapısı ile farklı açılarda ve yönelimlerde etkileşim gösterdiği gözlemlenmiş olup sırasıyla -5,8 ve -6,0 kcal mol⁻¹ bağlanma enerjileri etkileşim gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı etkileşim enerjilerinin bulunması, moleküler yanaştırma sonuçlarının elde edilen elektrokimyasal deney sonuçlarını destekler nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır. Triptofan bileşiğinin fotoluminesans karakteri sergilemektedir ve bunun yanı sıra, grafen tabanlı materyaller yüksek etkiye sahip evrensel geniş-aralık fotoluminesans sönmüleyici (engelleyici) olarak tanımlanmaktadır. Bundan dolayı *D*- ve *L*-Trp'nin *rGO/γ-CD* ile olan etkileşimi spektrofotometri tekniği ile incelenmiştir ve *L*-Trp bileşiğinin fotoluminesans şiddeti belirli miktarlarda *rGO/γ-CD* kompoziti varlığında hemen hemen tamamen sönmüleme gösterirken, *D*-Trp'nin emisyon şiddetinde 45% oranında azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç voltametrik çalışmalar ve moleküler yanaştırma sonuçlarında elde edilen *rGO/γ-CD*'nin *L*-Trp ile daha fazla etkileşim gerçekleştirdiği sonucunu destekler nitelikte olduğunu göstermektedir.

rGO/GLOB/GCE'nin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen elektrodun SEM görüntüsünde *rGO* yapısına ait herhangi bir tabaka gözlemlenmezken yüzeyin tamamen GLOB ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemin nedeni elektrot yüzeyinde *rGO*'un bulunmasından dolayı yüzeyde proteinin moleküler arası π - π etkileşimler göstermesine ve tutunabilecek bir yüzey oluşturmaya atfedilmiştir. *rGO/GLOB/GCE*'nin elektrokimyasal davranışını incelemek 1,0 mM

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Anodik ve katodik pik akımı oranlarında ($I_{pa}/I_{pc} = 0,43$) bir azalma ve pik potansiyeli farklarında ($\Delta E_p = 405$) bir artma göstererek tersinirlikten sapma davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerinde yarım daire şeklindeki eğrilerin yarıçapında GCE'ye göre artma gözlenmiştir ve bu artış yüzey modifikasyonu ile elektron transferini engelleyecek bir tabakanın oluşmasına atfedilmiştir. *rGO/GLOB/GCE* ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kiral yapılar içerisinde mandelik asit enantiyomerleri (*D*- ve *L*-MA) hariç diğer hiçbir kiral yapıya karşı kiral ayırt etme davranışı gözlenmemiştir. Bunun yanında voltametrik deneylerde kullanılan kiral yapılar arasından *D*- ve *L*-histidin ile *D*- ve *L*-aspartik asit kiral bileşikleri için analiz edilebilecek yükseltgenme pikleri elde edilmiştir fakat bir kiral ayırt etme gözlenmemiştir. Kullanılan diğer kiral yapılar için herhangi bir voltametrik sinyal alınamamıştır. Bu yüzden *rGO/GLOB/GCE*'nin elektrokimyasal kiral ayırt etme davranışı dönüşümlü voltametri tekniği ile sadece *D*- ve *L*-MA enantiyomerleri için detaylı olarak incelenmiştir. Mandelik asit beyaz renkli suda ve polar çözücülerde çözünebilen bir aromatik asittir. Çoğu ilacın üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanıldığından enantiyomerik saflığı ve dolayısı ile tayini ve hatta ayırt edilmesi önemlidir. *D*-ve *L*-MA enantiyomerleri için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak *rGO/GLOB/GCE* yüzeyinde sırasıyla 1,47 ve 1,71 olmak üzere kuvvetli yükseltgenme pikleri ve -1,37 ve -1,48 V üzere farklı potansiyel değerlerinde zayıf tersinmez indirgeme pikleri elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında pH ile, modifikasyonu yapılan *rGO* materyalinin modifikasyon damla sayısı ve modifikasyonu yapılan *GLOB*'un bekletme süresi ile pik akımlarındaki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, biyolojik pH değerine yakın olmasından dolayı (kan plazma pH'sı) çalışma pH'ı olarak en yüksek pik akımının elde edildiği 7,2 değeri seçilmiştir. Damla sayısı olarak modifikasyonlar 2 damla ile gerçekleştirilmiştir çünkü daha az olan damla sayısı için hemen hemen aynı sonuç elde edilmekle beraber 1 damla için yüzeyde modifikasyonun homojen olmayacağı düşünülmüştür. Bunun yanında daha fazla olan damla sayısı modifikasyonu ile yürütülen çalışmalarda daha düşük elektrokimyasal cevap elde edilmiştir. Bu durumun *rGO*'nun damla sayısı arttıkça yüzeyde homojen olarak dağılan *rGO*'nun tabaka sayısı artması ve dolayısı ile etkileşme noktası artmasından kaynaklandığı fakat artan modifikasyon tabakası ile (damla sayısı) elektron iletimini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

GCE elektrotun yüzeyi *rGO* ile modifiye edildikten sonra, *GLOB* içersinde bekletilerek *rGO/GLOB/GCE* elde edildi. *GLOB*'un yüzeye tutunmasına bekletme süresinin etkisini incelemek için elde edilen *rGO/GCE*, 3 ile 72 saat arasında *GLOB* çözeltisi içerisinde bekletildi. Maksimum pik akımı 24 saat bekletme ile elde edilmiştir. Bu durum yüzeyde biriken *GLOB* miktarına atfedilmiştir. 24 saatten sonra yüzeyde biriken fazla miktarda *GLOB* yüzeyin kalın bir tabaka oluşturmuştur ve elektrot yüzeyine elektron transferini engelleyecek bir etki yaratmış olup pik akımında azalmaya neden olmuştur. Pik akımlarının *D*- ve *L*-MA konsantrasyon ile ilişkisini incelemek ve aynı zamanda elde edilen katodik bölgedeki indirgenme pikindeki değişimi inceleyebilmek için tam potansiyel penceresi aralığında dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2,0-10,0 mM konsantrasyon aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akımları artan konsantrasyon ile artış göstermektedir. Fakat anodik pik akımlarındaki artışın daha kuvvetli olmasından dolayı bütün yorumlar anodik bölgedeki pike göre yapılmıştır. *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerinin farklı oranlarda (1:0, 2:1, 1:1, 1:2 ve 0:1) bulundukları çözeltiler için dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. *D*-MA miktarındaki artışıyla yükseltgeme pik potansiyeli yer değiştirmekte (daha yüksek potansiyel değerine kayma) ve pik akımı azalmaktadır. *D*- ve *L*-MA'nın aynı oranlarda bulunduğu çözeltinin (1:1) voltamogramında elde edilen yükseltgenme piki bu enantiyomerlerin saf olarak bulunduklarında verdikleri yükseltgenme pik potansiyeli cevabının yaklaşık olarak ortasına denk gelen bir potansiyel değerinde (1,64 V) yükseltgenme piki vermiştir. Bu sonuç aynı çözelti içerisinde rasemik karışım yüzde tayini yapılabildiğini göstermektedir.

rGO/GLOB/GCE'un *D*- ve *L*-MA enantiyomerlerine (0,0-1,0 mM) karşı göstermiş olduğu amperometrik cevaplar kromoamperometri tekniği ile incelenmiştir ve CV sonuçlarıyla uyum içinde konsantrasyon ile akım değerlerinde doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bölüm 3.7'de bahsedilen PDB Bank'tan *GLOB*'a ait kristal yapıya ulaşılammıştır. Bu yüzden *GCE* yüzeyine modifiye edilerek *D*- ve *L*-Trp'nin elektrokimyasal olarak ayırtilmesi sağlayan *GLOB*'un, bu enantiyomerler ile gerçekleştirmiş olduğu etkileşimler moleküler yanaştırma (molecular docking) çalışmaları ile gerçekleştirilememiştir.

Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde, elde edilen modifiye elektrotların kiral yapıların enantiyomerlerine karşı farklı afinitesi sonucu sergilemiş oldukları farklı elektrokimyasal cevaplar üç faktör ile açıklanabilmektedir:

(i) grafen tabanlı modifiye elektrotlar geniş bir yüzey alanına sahiptir

(ii) Siklodekstrin (CD) molekülleri gibi kiral seçici hidrofilik (dış yüzey) yapılarla fonksiyonlandırıldığında *rGO* yapısının yığın oluşturmaları engellemektedir ve bu sayede *GCE* ve *rGO* ya göre daha fazla aktif yüzey alanına sahip olmaktadır bu da daha yüksek katalitik aktivite göstermesine yardımcı olmaktadır

(iii) Siklodekstrin (CD) moleküllerinin boşluklu yapısı veya protein yapılarının fonksiyonel grupları kiral yapıların enantiyomerlerine karşı enantioselektif bir davranış göstermektedir ve bu yüzden elektrokimyasal deneylerde potansiyel kaymalarının ortaya çıkmasını sağlayan serbest Gibbs enerjisinde farklılıklara sebep olmaktadır.

5.2. Öneriler

Çalışmanın yapılması esnasında karşılaşılan zorlukların en önemlilerinden birisi grafen oksit (GO) materyalinin eldesi olmuştur. Literatürde birçok grafen oksit sentez metodu olmasına rağmen, herbiri ayrı zamanlarda tekrarlandıklarında bile farklı sonuçlar vermektedir ve stabil bir ürün elde edilememektedir. GO elde etme basamağı çalışmanın diğer basamaklarını doğrudan etkilediğinden istikrarlı ve güvenilir bir metot olarak ele alınan bu çalışmadaki grafen oksit sentezi metodunun literatüre büyük bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu basamakta dikkat edilmesi gereken diğer önemli husus, oksitleme basamağında kullanılan KMnO_4 bileşiğinin H_2SO_4 üzerine yavaş yavaş eklenmesi ve sıcaklık kontrolünün sağlanması olmalıdır aksi halde KMnO_4 üzerine H_2SO_4 eklenirse ani sıcaklık yükselmesine ve dolayısı ile patlamaya yol açmaktadır. Elektrokimyasal kiral ayırt etme çalışmalarında karşılaşılan zorlukların en önemlisi kiral seçicilik gösterecek bir materyalin bulunması olmuştur. Bu bağlamda siklodekstrin gibi boşluklu yapıya sahip kiral özellik gösteren diğer materyaller kullanılabilir.

Dünya’da son yıllarda oldukça geniş uygulama alanına sahip olan grafen tabanlı elektrokimyasal sensörler Türkiye’de henüz önem kazanmaya başlamıştır. Dünyada ilk defa gerçekleştirilen voltametrik kiral ayırt etme çalışmamızın ileride bu alanda yapılacak çalışmalar için temel oluşturacağı kanaatindeyiz. Ayrıca, elde edilen elektrokimyasal verileri doğrulamak için kullanılan ve grafen tabanlı materyallerin etkileşim gösterdikleri bileşikler ile olan moleküler tanıtırma çalışmalarının bu alanda ilk defa kullanılması, sensör kimyasında etkileşim yapan grafen tabanlı türlerin modellenmesinin yaygınlaşmasına da katkı sağlamış olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abd El-Hady D, Youssef AK, 2013. Hyphenation of ionic liquid albumin glassy carbon biosensor or protein label-free sensor with differential pulse stripping voltammetry for interaction studies of human serum albumin with fenoprofen enantiomers. *Anal Chim Acta*, 772, 68-74.
- Ambrosi A, Bonanni A, Sofer Z, Cross JS, Pumera M, 2011. Electrochemistry at Chemically Modified Graphenes. *Chemistry – A European Journal*, 17, 38, 10763-70.
- Anonim, Nanoteknoloji ve uygulamaları [online], 2015. Erişim tarihi 6 Ekim 2015. Erişim adresi, <http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf>
- Anonymous, AFM cantilever [online], 2014. Erişim tarihi 14 Ekim 2015. Erişim adresi, <http://prontoxi.com/images/AFM%20cantilever%20tip>.
- Babu KF, Sivasubramanian R, Noel M, Kulandainathan MA, 2011. A homogeneous redox catalytic process for the paired synthesis of l-cysteine and l-cysteic acid from l-cystine. *Electrochim Acta*, 56, 27, 9797-801.
- Bard AJ, 1983. Chemical modification of electrodes. *Journal of Chemical Education*, 60, 4, 302.
- Bard AJ, Faulkner LR, 2008. *Electrochemical Methods, Student Solutions Manual: Fundamentals and Applications*, New York, Wiley, p.
- Barış D, 2009. Yeni, rijid ve C2-simetrik kiral makrosikliklerin sentezi ve enantiyomerik tanıma özelliklerinin ¹H NMR titrasyon yöntemiyle incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Bhushan B, 2010. Introduction to Nanotechnology In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Eds: Bhushan B, 3. Springer Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 1-13.
- Bingöl H, 2007. Bazı geçiş metal İyonlarının sıvı/sıvı arayüzden tiyosemikarbazon yardımcı transferlerinin voltametrik metotla İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, Hofmann U, 1962. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316, 3-4, 119-27.
- Bowen R, Hilal N, 2009. *Atomic force microscopy in process engineering*, Oxford, Elsevier, p.
- Brodie BC, 1859. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-59.

- Buzea C, Pacheco II, Robbie K, 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, 4, MR17-MR71.
- Cammann K, Lemke U, Rohen A, Sander J, Wilken H, Winter B, 1991. Chemical sensors and biosensors—principles and applications. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30, 5, 516-39.
- Chen C, Guo L, Guo D, Chen Y, Wang Q, Fu Y, 2014. The selective interaction between N-isobutyl-cysteine enantiomers and L-methotrexate. *Anal. Methods*, 6, 19, 7789-92.
- Chen D, Zhang H, Liu Y, Li J, 2013. Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Energy & Environmental Science*, 6, 5, 1362-87.
- Chen J-L, Yan X-P, Meng K, Wang S-F, 2011. Graphene oxide based photoinduced charge transfer label-free near-infrared fluorescent biosensor for dopamine. *Analytical Chemistry*, 83, 22, 8787-93.
- Chen L, Chang F, Meng L, Li M, Zhu Z, 2014. A novel electrochemical chiral sensor for 3,4-dihydroxyphenylalanine based on the combination of single-walled carbon nanotubes, sulfuric acid and square wave voltammetry. *Analyst*, 139, 9, 2243-8.
- Chen Q, Zhou J, Han Q, Wang Y, Fu Y, 2012. Electrochemical enantioselective recognition of tryptophan enantiomers based on chiral ligand exchange. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 92, 130-5.
- Chen Q, Zhou J, Han Q, Wang Y, Fu Y, 2012. A new chiral electrochemical sensor for the enantioselective recognition of penicillamine enantiomers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 7, 2481-5.
- Chen Y, Zhang B, Liu G, Zhuang X, Kang E-T, 2012. Graphene and its derivatives: switching ON and OFF. *Chemical Society Reviews*, 41, 13, 4688-707.
- Dağcı K, 2015. Poli(pyronin y) İnce filmlerinin ve müstakil grafen/poli(pyronin y)/gümüş nanopartikül elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve nitritin amperometrik tayininde kullanılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Das AK, Srivastav M, Layek RK, Uddin ME, Jung D, Kim NH, Lee JH, 2014. Iodide-mediated room temperature reduction of graphene oxide: a rapid chemical route for the synthesis of a bifunctional electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 5, 1332-40.
- David K, Gosser JR, 1993. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH, p.
- Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GHB, Evmenenko G, Nguyen ST, Ruoff RS, 2007. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448, 7152, 457-60.
- Drexler KE, 1986. *Engines of creation*, Garden City, N.Y., Anchor Press/Doubleday, p.

- Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS, 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 1, 228-40.
- Durmaz M, Alpaydin S, Sirit A, Yilmaz M, 2006. Chiral Schiff base derivatives of calix[4]arene: synthesis and complexation studies with chiral and achiral amines. *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, 16, 2322-7.
- Durmaz M, Alpaydin S, Sirit A, Yilmaz M, 2007. Enantiomeric recognition of amino acid derivatives by chiral schiff bases of calix[4]arene. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18, 7, 900-5.
- Edwards RS, Coleman KS, 2013. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5, 1, 38-51.
- Eigler S, Dotzer C, Hirsch A, Enzelberger M, Müller P, 2012. Formation and decomposition of co₂ intercalated graphene oxide. *Chemistry of Materials*, 24, 7, 1276-82.
- Enache TA, Oliveira-Brett AM, 2011. Boron doped diamond and glassy carbon electrodes comparative study of the oxidation behaviour of cysteine and methionine. *Bioelectrochemistry*, 81, 1, 46-52.
- Erdem KA, 1996. *Elektrokimyasal Sensörlerin Tasarımı ve Uygulamaları*, Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Faraday M, 1857. The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 145-81.
- Feng H, Cheng R, Zhao X, Duan X, Li J, 2013. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat Commun*, 4, 1539.
- Feng W, Liu C, Lu S, Zhang C, Zhu X, Liang Y, Nan J, 2014. Electrochemical chiral recognition of tryptophan using a glassy carbon electrode modified with β -cyclodextrin and graphene. *Microchimica Acta*, 181, 5-6, 501-9.
- Ferris P, Process engineering of nanotechnology [online], 2014. Erişim tarihi 5 Ekim 2015. Erişim adresi, <http://www.emersonprocessxperts.com/2014/01/process-engineering-of-nanotechnology/>.
- Feynman RP, (1959). Plenty of room at the bottom. American Physical Society annual meeting. California Institute of Technology (Caltech).
- Feynman RP, 1960. There is plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23, 5, 22-36.
- Fireman-Shores S, Turyan I, Mandler D, Avnir D, Marx S, 2005. Chiral electrochemical recognition by very thin molecularly imprinted sol-gel films. *Langmuir*, 21, 17, 7842-7.
- Fu Y, Chen Q, Zhou J, Han Q, Wang Y, 2012. Enantioselective recognition of mandelic acid based on γ -globulin modified glassy carbon electrode. *Analytical Biochemistry*, 421, 1, 103-7.

- Fulekar MH, 2010. Nanotechnology in agriculture and food industry. In: Nanotechnology: Importance and Applications. Eds: Fulekar MH. New Delhi: I K International Publishing House Pvt. Ltd, p. 139-57.
- Future Nano Needs, 2015. Erişim tarihi 09 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://www.futurenanoneeds.eu/>.
- Geim AK, 2011. Random walk to graphene (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 31, 6966-85.
- Geim AK, Novoselov KS, 2007. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6, 3, 183-91.
- Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, Chandra V, Kim N, Kemp KC, Hobza P, Zboril R, Kim KS, 2012. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, 112, 11, 6156-214.
- Green AA, 1933. The preparation of acetate and phosphate buffer solutions of known pH and ionic strength. *J Am Chem Soc*, 55, 6, 2331-6.
- Guo L, Huang Y, Zhang Q, Chen C, Guo D, Chen Y, Fu Y, 2014. Electrochemical sensing for naproxen enantiomers using biofunctionalized reduced graphene oxide nanosheets. *J Electrochem Soc*, 161, 4, B70-B4.
- Guo L, Zhang Q, Huang Y, Han Q, Wang Y, Fu Y, 2013. The application of thionine-graphene nanocomposite in chiral sensing for Tryptophan enantiomers. *Bioelectrochemistry*, 94, 87-93.
- Guo Y, Guo S, Ren J, Zhai Y, Dong S, Wang E, 2010. Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: Synthesis and host-guest inclusion for enhanced electrochemical performance. *ACS Nano*, 4, 7, 4001-10.
- Horizon 2020 sections [online], 2015. Erişim tarihi 09 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/h2020-sections>.
- Hu Y, Li F, Bai X, Li D, Hua S, Wang K, Niu L, 2011. Label-free electrochemical impedance sensing of DNA hybridization based on functionalized graphene sheets. *Chemical Communications*, 47, 6, 1743-5.
- Hu Y, Wang K, Zhang Q, Li F, Wu T, Niu L, 2012. Decorated graphene sheets for label-free DNA impedance biosensing. *Biomaterials*, 33, 4, 1097-106.
- Huan S, Shen G, Yu R, 2004. Enantioselective recognition of amino acid by differential pulse voltammetry in molecularly imprinted monolayers assembled on au electrodes. *Electroanalysis*, 16, 12, 1019-23.
- Huang Y, Han Q, Zhang Q, Guo L, Guo D, Fu Y, 2013. A fast chiral sensing to DOPA enantiomers via poly-lysine films matrixes. *Electrochim Acta*, 113, 564-9.
- Hummers WS, Offeman RE, 1958. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 80, 6, 1339-.
- Iijima S, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 6348, 56-8.

- Izake EL, 2007. Chiral discrimination and enantioselective analysis of drugs: An overview. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96, 7, 1659-76.
- Kang YJ, Oh JW, Kim YR, Kim JS, Kim H, 2010. Chiral gold nanoparticle-based electrochemical sensor for enantioselective recognition of 3,4-dihydroxyphenylalanine. *Chem Commun (Camb)*, 46, 31, 5665-7.
- Karadeniz H, 2008. Biyomoleküler algılamaya yönelik elektrokimyasal sensörlerin tasarımı ve uygulamaları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE, 1985. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 6042, 162-3.
- Kumar CV, Buranaprapuk A, Sze HC, 2001. Large chiral discrimination of a molecular probe by bovine serum albumin. *Chemical Communications*, 3, 297-8.
- Kumar NA, Choi H-J, Shin YR, Chang DW, Dai L, Baek J-B, 2012. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano*, 6, 2, 1715-23.
- Lee SH, Lee DH, Lee WJ, Kim SO, 2011. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Adv Funct Mater*, 21, 8, 1338-54.
- Liu C, Li B, Xu C, 2014. Colorimetric chiral discrimination and determination of enantiometric excess of D/L-tryptophan using silver nanoparticles. *Microchimica Acta*, 181, 11-12, 1407-13.
- Ma X, Zachariah MR, Zangmeister CD, 2012. Crumpled nanopaper from graphene oxide. *Nano Lett*, 12, 1, 486-9.
- Mao S, Pu H, Chen J, 2012. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *Rsc Adv*, 2, 7, 2643-62.
- Mao X, Li H, 2013. Chiral imaging in living cells with functionalized graphene oxide. *J Mater Chem B*, 1, 34, 4267.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM, 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 8, 4806-14.
- Moraes FC, Cesarino I, Cesarino V, Mascaro LH, Machado SAS, 2012. Carbon nanotubes modified with antimony nanoparticles: A novel material for electrochemical sensing. *Electrochim Acta*, 85, 560-5.
- Morales-Narváez E, Hassan A-R, Merkoçi A, 2013. Graphene oxide as a pathogen-revealing agent: Sensing with a digital-like response. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 51, 13779-83.
- Mulvaney P, 2015. Nanoscience vs nanotechnology—defining the field. *ACS Nano*, 9, 3, 2215-7.
- Nakanishi T, Matsunaga M, Nagasaka M, Asahi T, Osaka T, 2006. Enantioselectivity of redox reaction of dopa at the gold electrode modified with a self-assembled monolayer of homocysteine. *J Am Chem Soc*, 128, 41, 13322-3.

- Nandi N, Vollhardt D, 2008. Chiral discrimination and recognition in Langmuir monolayers. *Curr Opin Colloid In*, 13, 1–2, 40-6.
- Nejem RM, 2004. Enantioselective sensors and biosensorsfor clinical analysis, Doktora Tezi, Pretoria Üniversitesi, Pretoria, Güney Afrika.
- Ng W, 2009. Nanoscience and nanotechnology for the middle years. *Teaching Science*, 55, 2, 16-24.
- Nie R, Bo X, Wang H, Zeng L, Guo L, 2013. Chiral electrochemical sensing for tyrosine enantiomers on glassy carbon electrode modified with cysteic acid. *Electrochemistry Communications*, 27, 112-5.
- Nouailhat A, 2010. Frontmatter. In: *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. Eds: ISTE, p. i-xix.
- Nouailhat A, 2010. What are nanos?: Putting things into perspective. In: *An introduction to nanoscience and nanotechnology*. Eds: ISTE, p. 1-14.
- Novoselov KS, Falko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K, 2012. A roadmap for graphene. *Nature*, 490, 7419, 192-200.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA, 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 5696, 666-9.
- Oberlin A, Endo M, Koyama T, 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32, 3, 335-49.
- Ouyang R, Lei J, Ju H, Xue Y, 2007. A molecularly imprinted copolymer designed for enantioselective recognition of glutamic acid. *Adv Funct Mater*, 17, 16, 3223-30.
- Öter Ö, 2007. Investigation of sensor characteristics of some chromoionophore structures in polymer and sol-gel matrices, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi İzmir.
- Özçelik B, 2014. Sprey piroliz yöntemi ile Zn, Fe ve B esaslı oksit ve oksit dışı nano partikül üretimi Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Özer Y, 2008. Nanobilim ve nanoteknoloji: Ülke güvenliği / etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu, Ankara.
- Öztekin Y, 2008. Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Parak WJ, Nel AE, Weiss PS, 2015. Grand challenges for nanoscience and nanotechnology. *ACS Nano*, 9, 7, 6637-40.
- PCAST, President's council of advisors on science and technology, executive office of the president: Report to the president and congress of the third assessment of the national nanotechnology initiative [online], 2010. Erişim tarihi 08 Eylül 2015. Erişim adresi, <https://www.whitehouse.gov/administration/eop/ostp/pcast/docsreports>.

- PCAST, President's council of advisors on science and technology, executive office of the president: Report to the president and congress of the fifth assessment of the national nanotechnology initiative [online], 2014. Erişim tarihi 08 Eylül 2015. Erişim adresi, https://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/PCAST/pcast_fifth_nni_review_oct2014_final.pdf.
- Pillai SK, Ray SS, (2011). Chapter 32-epoxy-based carbon nanotubes reinforced composites. *Advances in nanocomposites - synthesis, characterization and industrial applications*. Reddy B, InTech: 727-92.
- Prasad BB, Pandey I, 2013. Electrochemically imprinted molecular recognition sites on multiwalled carbon-nanotubes/pencil graphite electrode surface for enantioselective detection of d- and l-aspartic acid. *Electrochim Acta*, 88, 24-34.
- Ramsden JJ, 2011. Chapter 2 - The Nanoscale. In: *Nanotechnology*. Eds: Ramsden JJ. Oxford: William Andrew Publishing, p. 15-34.
- Ramsden JJ, 2011. Chapter 6 - Nanomaterials and their production. In: *Nanotechnology*. Eds: Ramsden JJ. Oxford: William Andrew Publishing, p. 101-24.
- Ramsden JJ, 2011. Chapter 9 - Carbon-based nanomaterials and devices. In: *Nanotechnology*. Eds: Ramsden JJ. Oxford: William Andrew Publishing, p. 189-97.
- Richter K, Egger R, Kreil G, 1987. D-alanine in the frog skin peptide dermorphin is derived from L-alanine in the precursor. *Science*, 238, 4824, 200-2.
- Robinson JT, Perkins FK, Snow ES, Wei Z, Sheehan PE, 2008. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Lett*, 8, 10, 3137-40.
- Ruess G, Vogt F, 1948. Höchstmolekularer kohlenstoff aus graphitoxhydroxyd. *Monatshefte für Chemie*, 78, 3-4, 222-42.
- Sağiroğlu F, 2008. Preparation of ph and lead ion optical sensor films based on immobilized reagents and investigation of their performance, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi İzmir.
- Sayar F, 2010. Nanopartikül üretimi ve nanotıp uygulamaları Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Ankara.
- SJR — SCImago Journal & Country Rank [online], 2007. Erişim tarihi 12 Eylül 2015. Erişim adresi, http://www.scimagojr.com/journalrank.php?area=0&category=2509&country=all&year=2014&order=sjr&min=0&min_type=cd.
- Seo SH, Kim S, Han MS, 2014. Gold nanoparticle-based colorimetric chiral discrimination of histidine: application to determining the enantiomeric excess of histidine. *Anal. Methods*, 6, 1, 73-6.
- Shen J, Hu Y, Shi M, Lu X, Qin C, Li C, Ye M, 2009. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, 21, 15, 3514-20.

- Sigma-Aldrich, Nanomaterials [online], 2010. Erişim tarihi 14 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanomaterials-products.html>.
- Skoog DA, Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998. An introduction to electroanalytical chemistry. In: Principles of Instrumental Analysis. Eds: Skoog DA, 5th Edition. Philadelphia: Harcourt Brace & Company, p. 571.
- Song X, Yang Y, Liu J, Zhao H, 2011. Ps colloidal particles stabilized by graphene oxide. *Langmuir*, 27, 3, 1186-91.
- Sönmezoğlu S, 2010. Nano tanecikli TiO₂ İnce filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Sreeprasad TS, Maliyekkal MS, Deepti K, Chaudhari K, Xavier PL, Pradeep T, 2011. Transparent, luminescent, antibacterial and patternable film forming composites of graphene oxide/reduced graphene oxide. *Acs Appl Mater Inter*, 3, 7, 2643-54.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS, 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 7, 1558-65.
- Stanley S, Percival CJ, Morel T, Braithwaite A, Newton MI, McHale G, Hayes W, 2003. Enantioselective detection of l-serine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89, 1-2, 103-6.
- Şaki N, 2004. Xanthene-based artificial enzymes and a dimeric calixpyrrole as a chromogenic chemo-sensor, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Şen HŞ, 2013. First-principles investigation of graphitic nanostructures, Doktora Tezi, Bilkent Üniversitesi, Ankara.
- Taniguchi N, (1974). On the basic concept of 'Nano-Technology'. Proceedings of The International Conference On Production Engineering. Tokyo, Japan Society of Precision Engineering.
- Tao Y, Dai J, Kong Y, Sha Y, 2014. Temperature-sensitive electrochemical recognition of tryptophan enantiomers based on beta-cyclodextrin self-assembled on poly(L-glutamic acid). *Anal Chem*, 86, 5, 2633-9.
- The royal society and the royal academy of engineering, nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties, 2004. Erişim tarihi 08 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.
- Thomas HR, Day SP, Woodruff WE, Vallés C, Young RJ, Kinloch IA, Morley GW, Hanna JV, Wilson NR, Rourke JP, 2013. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? *Chemistry of Materials*, 25, 18, 3580-8.
- Travlou NA, Kyzas GZ, Lazaridis NK, Deliyanni EA, 2013. Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent. *Langmuir*, 29, 5, 1657-68.

- Trott O, Olson AJ, 2010. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 31, 2, 455-61.
- TÜBİTAK, Ulusal bilim ve teknoloji politikaları 2003-2023 strateji belgesi [online], 2004. Erişim tarihi 11 Eylül 2015. Erişim adresi, http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/Vizyon2023_Strateji_Belgesi.pdf.
- USNNI, Nanotechnology timeline [online]. Erişim tarihi 11 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://www.nano.gov/timeline>.
- Wang J, 2006. *Analytical Electrochemistry*, New York, Wiley-VCH p. 69-94.
- Wang Y, Ng SC, 2013. HPLC Enantioseparation on Cyclodextrin-Based Chiral Stationary Phases. In: *Chiral Separations: Method and Protocols*. Eds: Scriba GKE, Second Edition. New York: Humana Press, p. 69-79.
- Wattanakit C, Come YB, Lapeyre V, Bopp PA, Heim M, Yadnum S, Nokbin S, Warakulwit C, Limtrakul J, Kuhn A, 2014. Enantioselective recognition at mesoporous chiral metal surfaces. *Nat Commun*, 5, 3325.
- Weiss PS, 2010. Nanoscience and nanotechnology: Present and future. *ACS Nano*, 4, 4, 1771-2.
- Weiss PS, 2015. Where are the products of nanotechnology? *ACS Nano*, 9, 4, 3397-8.
- Weiss PS, Lewis PA, 2010. Sustainability through Nanotechnology. *ACS Nano*, 4, 3, 1249-50.
- Wikipedia, Fullerene [online], 2015. Erişim tarihi 15 Eylül 2015. Erişim adresi, <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>.
- Xu C, Wang X, Wang J, Hu H, Wan L, 2010. Synthesis and photoelectrical properties of β -Cyclodextrin functionalized graphene materials with high bio-recognition capability. *Chemical Physics Letters*, 498, 1-3, 162-7.
- Yang Y, Hou J, Li B, Xu L, 2010. Enantioselective ITO electrode modified with chiral salen Co(II) complex. *Chemistry Letters*, 39, 7, 690-1.
- Yılmaz Ö, 2007. Şiral özellikteki schiff baz ligandları ve metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Zhang Q, Guo L, Huang Y, Chen Y, Guo D, Chen C, Fu Y, 2014. An electrochemical chiral sensing platform for propranolol enantiomers based on size-controlled gold nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 239-46.
- Zhang Y, Ma H-L, Zhang Q, Peng J, Li J, Zhai M, Yu Z-Z, 2012. Facile synthesis of well-dispersed graphene by [gamma]-ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 26, 13064-9.

- Zhao C, Xu S Fau - Su Y, Su Y Fau - Zhao G, Zhao G, 2002. Chiral discrimination for enantiomers of amino acids using an electrochemiluminescence method. *Analyst*, 127, 889-91.
- Zheng Q, Kim J-K, 2015. Synthesis, structure, and properties of graphene and graphene oxide. In: *Graphene for Transparent Conductors: Synthesis, Properties and Applications*. Eds: Zheng Q, Kim J-K. New York: Springer-Verlag p. 29-81.
- Zhou X-h, Huang X-r, Liu L-h, Bai X, Shi H-c, 2013. Direct electron transfer reaction of laccase on a glassy carbon electrode modified with 1-aminopyrene functionalized reduced graphene oxide. *Rsc Adv*, 3, 39, 18036-43.
- Zor E, 2012. Bazı azokaliksaren türevlerinin metal iyonlarına karşı göstermiş oldukları kromojenik kemosensör özelliklerinin spektrofotometrik ve voltametrik metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.
- Zoski Cynthia G, 2013. Chronoamperometry and cyclic voltammetry. In: *Handbook of Electrochemistry*. Eds: Zoski Cynthia G: Elsevier, p. 419-22.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erhan Zor
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İskenderun-1985
Telefon : 0332 323 8220/5566
Faks : 0 332 323 8225
e-mail : zorerhan@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cumhuriyet Lisesi (Y.D.A), İskenderun, Hatay	2003
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Meram, Konya	2009
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu Konya	2012
Doktora	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu Konya	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010-2013	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013-halen	Necmettin Erbakan Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Fizikokimya, Analitik Kimya, Karbon Nanomalzemeler, Grafen, Karbon Nanotüp, Komposit Malzemeler, Elektrokimyasal ve Optik Bio/Sensörler, Biyonanoteknoloji

YABANCI DİLLER

İngilizce (İyi Derecede), İspanyolca (Başlangıç Seviyesi)

YURT DIŞI DENEYİMLER

1. *Amerika Birleşik Devletleri* (The United States of America, Ohio State), **2007**.
2. *Amerika Birleşik Devletleri* (The United States of America, Ohio State), **2008**.
3. *Litvanya*, Vilnius (Vilnius Üniversitesi, Nanotechnas-Centre of Nanotechnology and Materials Science), **2011**.
4. *Litvanya*, Vilnius (Vilnius Üniversitesi, Nanotechnas-Centre of Nanotechnology and Materials Science), **2013**.
5. *İspanya*, Barselona (Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia – ICN2), **2014/2015**.

DENEYİMLER & BURSLAR

1. Kültürel Değişim Programı

- 20 Haziran–25 Eylül 2007, *Amerika Birleşik Devletleri* (The United States of America, Ohio State)
- 23 Haziran–28 Eylül 2008, *Amerika Birleşik Devletleri* (The United States of America, Ohio State)

2. YÖK Yurtdışı Lisansüstü Eğitim Bursu

- Yüksek Lisans Araştırma Bursu, Vilnius Üniversitesi, Vilnius, *Litvanya*, 15.04.2011–18.07.2011.

3. COST-STSM-CM1101-13400 – Colloidal Aspects of Nanoscience for Innovative Processes and Materials

- Biosensor Applications of Carbon Nano-materials at Solid-liquid Interface, Vilnius Üniversitesi, Vilnius, *Litvanya*, 05.06.2013–20.07.2013.

4. TÜBİTAK-BİDEB Bursu (1059B141400210)

- Tubitak 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu, Katalan Nanobilim ve Nanoteknoloji Enstitüsü (Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia –ICN2), Barselona, *İspanya*, 2014/2015.

5. TÜBİTAK (Proje Numarası-113Z664)

- Doktora Bursiyeri

BULUNDUĞU PROJELER

• TÜBİTAK Destekli Projeler

Devam Eden

1. Grafen Tabanlı Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Kiral Bileşikleri Ayırt Etme Özelliklerinin İncelenmesi, 1001 Araştırma Projesi, **113Z664, Doktora Bursiyeri.**
2. Kiral Yapıların Ayırt edilmesi ve Uygulamaları, Tubitak 2214-A, **1059B141400210**

• Üniversite Destekli Projeler

Tamamlanan

1. “Bazı Kaliksaren Türevlerinin Alkali, Toprak Alkali ve Bazı Geçiş Metalleri ile Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi”, (Investigation of Chemosensor Properties of Several Kind of Calix[4]arene Derivatives with Alkali, Alkaline Earth and Some Transition Metal Ions

by Spectrophotometric and Voltammetric Methods), **S.Ü.BAP PROJESİ-10401048, Araştırma Projesi, Yardımcı Araştırmacı.**

Devam Eden

1. “Çeşitli Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Biyosensör Uygulamalarının İncelenmesi”, (Preparation of Different Modified Surfaces and Investigation of Their Applications in Electrochemical Biosensor), **NE.Ü.BAP PROJESİ-121210004, Araştırma Projesi, Yardımcı Araştırmacı.**

2. “Modifiye Elektrot Yüzeylerinde Biyolojik Aktif Bileşiklerin Moleküler Algılama Özelliklerinin İncelenmesi”, (Investigation of Molecular Sensing Properties of Biologically Active Compounds at Modified Electrode Surfaces), **NE.Ü.BAP PROJESİ-122010005, Altyapı Projesi, Yardımcı Araştırmacı.**

3. “Elektrokimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit Esaslı Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve İlaç Aktif moleküller İçin Sensör Özelliklerinin Araştırılması”, (Preparation of Modified Electrodes Based on Electrochemically-Reduced Graphene Oxide and Investigation of Their Sensor Properties For Drug Active Molecules), **NE.Ü.BAP PROJESİ-141210005, Araştırma Projesi, Yardımcı Araştırmacı.**

4. “Grafen Tabanlı Mikro ve Nano Taneciklerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, (Preparation and Characterization of Graphene Based Micro and Nano particles), **NE.Ü.BAP PROJESİ-141710001, Araştırma Projesi, Yardımcı Araştırmacı.**

YAYINLAR

SCI, SSCI listelerine giren dergilerde yer alan yayınları

1. **Erhan Zor**, Eden Morales-Narváez, Alejandro Zamora-Gálvez, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, Arben Merkoçi, “*Graphene Quantum Dots-based Photoluminescent Sensor: A Multifunctional Composite for Pesticide Detection*”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (36), 20272–20279.

2. **Erhan Zor**, Haluk Bingol, Almira Ramanaviciene, Arunas Ramanavicius, Mustafa Ersoz, “*An Electrochemical and Computational Study for Discrimination of D- and L-Cystine by Reduced Graphene Oxide/ β -Cyclodextrin*”, *RSC Analyst*, 2015, 140, 313–321 (Doktora tezinden yapılmıştır).

3. Eden Morales-Narváez, Tina Naghdi, **Erhan Zor**, and Arben Merkoçi “*Photoluminescent Lateral-Flow Immunoassay Revealed by Graphene Oxide: Highly Sensitive Paper-Based Pathogen Detection*”, *ACS Analytical Chemistry*, 2015, 87 (16), 8573–8577.

4. Ahmet Ozgur Saf, Ilker Akin, **Erhan Zor** and Haluk Bingol, “*Preparation of A Novel Psf Membrane Containing rGO/PTh and its Physical Properties and Membrane Performances*”, *RSC Advances*, 2015, 5, 42422-42429

5. **Erhan Zor**, Yasemin Oztekin, Almira Ramanaviciene, Zilvinas Anusevicius, Jaroslav Voronovic, Haluk Bingol, Dana Barauskas-Memenas, Linas Labanauskas, Arunas Ramanavicius, “*Evaluation of 1,10-phenanthroline-5,6-dione as Redox Mediator for Glucose Oxidase*”. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 71 (1), 77-8.
6. **Erhan Zor**, Yasemin Oztekin, Almira Ramanaviciene, Zilvinas Anusevicius, Haluk Bingol, Jurgis Barkauskas, Mustafa Ersoz, Arunas Ramanavicius “*Amperometric Glucose Biosensor Based on Glucose oxidase, 1,10-phenanthroline-5,6-dione and Carbon Nanotubes*”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161 (13) H3064-H3069.
7. **Erhan Zor**, Muhammed E. Saglam, Sabri Alpaydin and Haluk Bingol, “*A Reduced Graphene Oxide/ α -cyclodextrin Hybrid for Detection of Methionine: Electrochemical, Fluorometric and Computational Study*”, *RSC, Analytical Methods*, 2014, 6, 6522–6530.
8. Ilker Akin, **Erhan Zor**, Haluk Bingol, and Mustafa Ersoz, “*Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite and Its Application for Salt Rejection by Polysulfone–Based Composite Membranes*”, *ACS, J. Phys. Chem. B*, 2014, 118 (21), 5707–5716.
9. **Erhan Zor**, Muhammed Esad Saglam, ilker Akin, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, “*Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide/nanoPolypyrrole composite: Characterization and H_2O_2 Determination in Urine*, *RSC Advances*, 2014, 4, 12457–12466.
10. **Erhan Zor**, Yasemin Oztekin, Lina Mikoliunaite, Jaroslav Voronovic, Almira Ramanaviciene, Zilvinas Anusevicius, Haluk Bingol, Arunas Ramanavicius, “*1,10-Phenanthroline-5,6-dione and 9,10-phenanthrenequinone as Redox Mediators for amperometric Glucose Biosensors*”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014 18:1529–1536.
11. **Erhan Zor**, Ahmet O. Saf, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, “*Voltammetric Discrimination of Mandelic Acid Enantiomers*”, *Analytical Biochemistry*, 2014, 449, 83–89, (Doktora tezinden yapılmıştır).
12. **Erhan Zor**, Imren Hatay Patir, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, “*An Electrochemical Biosensor based on Human Serum Albumin/Graphene Oxide/3-Aminopropyltriethoxysilane Modified ITO Electrode for The Enantioselective Discrimination of D- and L-Tryptophan*”, *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 321–325.
13. **Erhan Zor**, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol, “*Spectrophotometric and Voltammetric Characterization of a Novel Selective Electroactive Chemosensor for Mg^{2+}* ”, *Central European Journal of Chemistry*, 2013, 11(4), 554–560 (*Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır*).
14. Muge Durmaz, **Erhan Zor**, Erdal Kocabas, Haluk Bingol, Emine G. Akgemci, “*Voltammetric Characterization of Selective Potassium Ion Transfer Across Micro-*

Water/1,2-Dichloroethane Interface Facilitated by a Novel Calix[4]Arene Derivative", *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 5316–5321.

15. Haluk Bingol, Erdal Kocabas, **Erhan Zor**, Ahmet Coskun, "Spectrophotometric and Electrochemical Behavior of a Novel Azocalix[4]arene Derivative as a Highly Selective Chromogenic Chemosensor for Cr^{+3} ", *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 2057–2061 (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

16. Haluk Bingol, Erdal Kocabas, **Erhan Zor**, Ahmet Coskun, "A Novel Benzothiazole based Azocalix[4]Arene as a Highly Selective Chromogenic Chemosensor for Hg^{2+} Ion: A Rapid Test Application in Aqueous Environment", *Talanta*, 2010, 82, 1538–1542, (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

Ulusal ve Uluslararası yapılan bilimsel toplantılarda sunulan bildirileri

Poster olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri

1. **Erhan Zor**, Muge Durmaz, Haluk Bingol, Erdal Kocabas, Ahmet Coskun, Optical and Electrochemical Studies of Complexation Behaviors of a Novel Azocalix[4]arene Derivative with Heavy Metal Ions, 61. Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26 Eylül–01 Ekim 2010, Nice, Fransa.

2. Haluk Bingol, Erdal Kocabas, **Erhan Zor**, Ahmet Ozgur SAF, Ahmet Coskun, Rapid and Highly Selective Azocalix[4]arene Derivative As A Chromogenic Chemosensor for Detection of Hg^{2+} , 61. Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26 Eylül–01 Ekim 2010, Nice, Fransa.

3. Muhammed Esad Sağlam, İlker Akin, **Erhan Zor**, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, Water-soluble SnSeS Quantum Dots for Sensitive Detection of Dopamine, 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10) June 17–21, 2014, İstanbul, Turkey.

4. **Erhan Zor**, Muhammed Esad Sağlam, Haluk Bingöl, Arunas Ramanavicius ve Mustafa Ersöz, Sistin Enantiyomerlerinin Kimyasal Fonksiyonlu-Grafen Tabanlı Modifiye Elektrot ile Elektrokimyasal Olarak Ayırılması, IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi. 5–8 Haziran 2014, Denizli, Türkiye.

5. **Erhan Zor**, Ahmet Özgür Saf, Sabri Alpaydın and Haluk Bingöl, Kromojenik, Spektrometrik ve Voltametrik Mg^{2+} Kemosensor, IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi. 5–8 Haziran 2014, Denizli, Türkiye.

6. **Erhan Zor**, Salih Ateş, Ahmet Özgür Saf, Emine Güler Akgemci, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, Grafen Tabanlı Modifiye Elektrot ile Mandelik Asit Enantiyomerlerinin Elektrokimyasal Olarak Ayırılması, I. Ulusal Biyosensor Kongresi 22–26 Haziran 2014, Tekirdağ, Türkiye.

7. Nesibe Erbilin, Muhammed Esad Sağlam, **Erhan Zor**, Haluk Bingöl Ve Emine Güler Akgemci, ERGO/AuNPs/L-Sistein/L-Fenilalanin Metil Ester Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Triptofan Enantiyomerlerinin Elektrokimyasal Olarak Ayırılması, 5. Fiziksel Kimya Kongresi 16–19 Mayıs 2015, Konya, Türkiye.

8. Salih Ates, **Erhan Zor**, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol, Emine Guler Akgemci, Chiral Discrimination of Dihydroxyphenylalanine Enantiomers by Glassy Carbon

Electrode Modified with Reduced graphene oxide/ β -cyclodextrin, 2nd International Congress on Biosensors, June 10-12, 2015, Gediz University, İzmir, Turkey.

9. Erhan Zor, Muhammed Esad Saglam, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol, Graphene-based electrochemical biosensor for simultaneous determination of adenine, guanine and thymine, 2nd International Congress on Biosensors, June 10-12, 2015, Gediz University, İzmir, Turkey.

Sözlü olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri

1. Oztekin, Y., Kausaite, A., Zor, E., Bilici, E., Ramanaviciene, A., Krikstolaityte, V., Ramanavicius, A., “Glucose and ethanol powered biofuel cells”, *25th ECIS European Colloid and Interface Society*, T_253, Berlin, Germany, 4–9 September 2011.

2. Arunas Ramanavicius, Yasemin Oztekin, Asta Kausaite–Minkstimiene, Viktor Mazeiko, Ieva Baleviciute, Erhan Zor, Almira Ramanaviciene, Conducting polymers in design of electrochemical biosensors, *10th International Electrochemistry Meeting*, 4–8 September 2013, Konya, Turkey.

3. Erhan Zor, Muhammed Esad Saglam, Sabri Alpaydin, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, Reduced Graphene oxide/ α -cyclodextrin Hybrid for Detection of Methionine: Electrochemical, Fluorometric and Computational study, 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10) June 17–21, 2014, İstanbul, Turkey.

4. Oktay Aslan, Tuba Şenel and Erhan Zor, Preservice Science Teachers’ Awareness of Nanoscience and Nanotechnology, Conference of 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10) June 17–21, 2014, İstanbul, Turkey.

5. Erhan Zor, Muhammed Esad Saglam, İlker Akın, Ahmet Özgür Saf, Haluk Bingöl ve Mustafa Ersöz, Enzimatik Metotla İndirgenmiş Grafen Oksit/NanoPolipirol Kompozit Materyalin Sentezi ve Gerçek Numunede H₂O₂ Tayini, I. Ulusal Biyosensor Kongresi 22–26 Haziran 2014, Tekirdağ, Türkiye.

6. Ilker Akin, Erhan Zor, Haluk Bingol, Gülşin Arslan, Ali Tor, Ilkay Gubbuk, Mustafa Ersoz, Nanoenhanced membranes for water treatment, MBR for Next Generation Workshop VI, September 11-12, 2014, Antalya, Turkey.

7. Erhan Zor, Eden Morales-Narváez, Salih Ateş, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, Arben Merkoçi, Electrochemical and Fluorometric Discrimination of *D*- and *L*-Tryptophan Enantiomers by Graphene-related Material, 2nd International Congress on Biosensors, June 10-12, 2015, Gediz University, İzmir, Turkey.

DİĞER BİLİMSEL AKTİVİTELER

PATENT

1. Aktif Karbon Elde etme Yöntemi, Patent Başvurusu, Evrak No: 2015-GE-416708.

Alanında Bilimsel Derneklere Üyelik

International Society of Electrochemistry.

- ***Uluslararası Bilimsel Toplantı Düzenleme Kurulunda Görev Alma***

1. 10th International Electrochemistry Meeting 4–8 september 2013, Konya, TURKEY.

- ***Ulusal Bilimsel Toplantı Düzenleme Kurulunda Görev Alma***

1. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, Konya, Türkiye

- ***Yurtiçi Katıldığı Kurslar***

1. Emin Dikman 1. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu 14–17 Eylül 2010, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İZMİR.
2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Çalıştayı, 21–22 Nisan 2012, ANKARA.