



**BİYOMİMETİK NANOFİLMLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Omatkhon ARIPZHANOVA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2018

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

OMATKHON ARIPZHANOVA

14/09/2018

Omatkhon ARIPZHANOVA tarafından hazırlanan “BİYOMİMETİK NANOFİLMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Nurşen SARI

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üye. Haydar ALTINOK

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/09/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BİYOMİMETİK NANOFİLMLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Omatkhon ARIPZHANOVA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2018

ÖZET

Polidopamin P(DOPA), dopamin (DOPA) 'ın oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile sentezlenen, koyu kahverengi-siyah, organik çözücülerde çözünmeyen bir biyopolimerdir. P(DOPA) aynı zamanda doğal olarak oluşan melanin (eumelanin)'nin sentetik bir analogudur. Dopamin beyinde bir nörotransmitter olarak işlev gören ve insan motivasyonundan ve hareketinden sorumlu olan bir biyomoleküldür. Dopamin biyomolekülü, yüksek miktarda katekol ve amin fonksiyonel grup içeren midyelerin adhesiv proteinlerinin kimyasal bileşimini taklit eden katekol ve amin gruplarına sahiptirler. Alkali koşullar altında, dopaminin katekol fonksiyonel grubu, kendi kendine polimerleşerek malzeme yüzeylerinde ince filmler oluşturmasını sağlayan benzokinona yükseltgenirler. Tez çalışması kapsamında, alkali ortamda, sabit koşullar altında, dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu ile farklı sürelerde (1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat) polidopamin nanofilmleri sentezlendi. Daha sonra, sentezlenen P(DOPA) nanofilmleri karakterize etmek için n-tipi Si(100) yüzeylerine kaplandı. 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca farklı P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeyleri hazırlandı. Hazırlanan nanofilmlerin kimyasal yapıları Birleştirilmiş toplam yansıtma-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FT-IR) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelendi. P(DOPA) nanofilmlerin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve nanofilmlerin kalınlıkları Spektroskopik Elipsometre ile incelendi. FT-IR sonuçları, dopaminin, oksijenin varlığında, alkali ortamda kendiliğinden polimerleşmesi ile polidopamin nanofilmlerini oluşturduğunu gösterdi. XPS sonuçları, P(DOPA) oluşum süresi değişimi, Si(100) yüzeylerinin kimyasal yapısını değiştirmeden, kaplamanın arttığını gösterdi. SEM ile yüzey karakterizasyon sonucu P(DOPA) nanofilmlerin oluşum süresi değişimi ile yüzeyde katmanlar oluştuğunu gösterdi. Elipsometre sonuçlarından, süre değişimi ile polidopamin nanofilm kalınlıklarının zamanla doğrusal olarak değişim gösterdiği belirlendi.

Bilim Kodu : 20107

Anahtar Kelimeler : Biomimetik, biyo-ilham, polidopamin, dopaminin polimerleşme mekanizması

Sayfa Adedi : 55

Danışman : Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMIMETIC NANOFILMS

(M. Sc. Thesis)

Omatkhon ARIPZHANOVA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2018

ABSTRACT

Polydopamine P(DOPA) is a biocompatible, dark brown-black, organic solvent synthesized by the oxidative polymerization of dopamine (DOPA). It is a synthetic analog of naturally occurring melanin (eumelanin). Dopamine is a biomolecule that is processed as a neurotransmitter in the brain and is responsible for human motivation and movement. The dopamine biomolecule possesses catechol and amine groups mimicking the chemical composition of the adhesive proteins of the mussels containing high amounts of catechol and amine functional groups. Under alkaline conditions, the catechol functional group of dopamine oxidizes to the benzoquinone, which self-polymerizes to form thin films on the surface of the material. Within the scope of the thesis study, polydopamine nanofilms were synthesized under alkaline conditions with oxidative spontaneous polymerisation of dopamine (1, 2, 3, 4, 12 and 24 hours). Later, the synthesized P(DOPA) was covered with n-type Si(100) surfaces to characterize the nanofilms. Different P(DOPA) nanofilm coated silica surfaces were prepared for 1, 2, 3, 4, 12 and 24 hours. Chemical structures of the nanofilms were analyzed by combined total reflection-fourier alternating infrared spectroscopy (ATR-FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface morphology of P(DOPA) nanofilms was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the thickness of the nanofilms was determined by using Spectroscopic Ellipsometer. FT-IR results show that dopamine (DOPA), self-polymerizing in alkaline environment in the presence of oxygen to form polydopamine nanofilms. The XPS results showed that, with change of the formation time of P(DOPA) coating increased without changing of the chemical structure of the Si surfaces. The surface morphology characterization results showed that, layers were formed on the surface by the changing formation time of P(DOPA). It was determined from the results of the ellipsometry, that the thickness of the polydopamine nanofilm changed proportional with time.

Science Code : 20107

Key Words : Biomimetic, bio-inspired, polydopamine, polymerization of dopamine

Page Number : 55

Supervisor : Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen ve elinden gelen tüm imkanları biz öğrencilerine sunan değerli hocam sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK'e sonsuz teşekkür ederim. Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım çok değerli hocam, sayın Dr. Eylem TURAN'a desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım. SEM ölçümlerinden ve yüksek motivasyonundan dolayı sayın Prof. Dr. Zekiye SULUDERE hocama ve Prof. Dr. Demet Çetin hocama teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmam boyunca pozitif enerjisiyle desteklerini hiç esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Bekir SARI'ya ve Prof. Dr. Ali DİŞLİ'ye teşekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Tüm eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili babam MARİPZHAN'a, canım annem ZORA'ya, aileme ve üstün sabrıyla destek veren eşim Mehmed AKTAŞ'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERİK FİLMLER.....	5
2.1. Polimerik Filmler, Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	5
2.2. Kendiliğinden Düzenlenme (Self –Assembly)	5
3. DOPAMİN VE MELANİN BİYOMOLEKÜLLERİ	7
3.1 Melanin Biyomolekülü	7
3.2. Dopamin Biyomolekülü.....	9
3.3. Polidopamin Kaplamanın Önemi ve Uygulama Alanları.....	10
3.4. Polimerleşme Mekanizması	13
4. NANOFİLM KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	17
4.1. Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FTIR)	17
4.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	18
4.3. X-ışınlarının Difraksiyonu (Kırınımı).....	20
4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	22
4.5. Spektroskopik Elipsometre (SE).....	23
5. DENEYSEL KISIM	25

	Sayfa
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
5.2. Silika Yüzeylerin Temizlenmesi.....	25
5.3. Polidopamin Nanofilm Kaplı Silika Yüzeylerin Hazırlanması	26
5.4. Poli(dopamin) Nanofilm Yüzey Karakterizasyonu	26
5.4.1. Polidopamin nanofilm yüzeylerinin FT-IR analizi	26
5.4.2. Polidopamin nanofilmlerin XPS ile karakterizasyonu	26
5.4.3. Polidopamin nanofilm yüzeylerinin SEM ile incelenmesi	27
5.4.4. Polidopamin nanofilmlerin XRD ile analizi	27
5.4.5. Polidopamin nanofilmlerin Elipsometre (SE) ile analizi	27
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	29
6.1. Polidopamin Nanofilm Oluşumu.....	29
6.2. Polidopamin Nanofilm Oluşumuna Zaman Etkisinin FT-IR İle İncelenmesi.....	32
6.3. Polidopamin Nanofilmlerin Kimyasal Yapılarının XPS İle İncelenmesi	35
6.4. Polidopamin Nanofilm Yüzeylerinin SEM Görüntülerinin İncelenmesi.	38
6.5. Polidopamin Nanofilmlerinin XRD Analizi.	40
6.6. Nanofilm Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometre İle Karakterizasyonu.....	42
7. SONUÇ	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	55

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Sulu ve yaygın organik çözücüler içinde P(DOPA) partiküllerinin çözünürlüğü.	15
Çizelge 6.1. C1s, N1s, O1s ve Si2p elementlerin P(DOPA) nanofilm oluşum sürelerine bağlı % bağlı oranları.....	37



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Melaninin oluşum süreci	8
Şekil 3.2. Dopaminin kimyasal yapısı	10
Şekil 4.1. ATR-FT-IR spektroskopisinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 4.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)'nin şematik gösterimi	20
Şekil 4.3. Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 6.1. Polidopamin (dopamin-melanin) nanofilm oluşum süreci	30
Şekil 6.2. Dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerleşmesi ile Polidopamin (dopamin- melanin) için olası oluşum mekanizması.....	31
Şekil 6.3. DOPA ve farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm oluşumuna zaman etkisinin FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 6.4. Farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeylerin XPS spektrumları.....	36
Şekil 6.5. Farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) kaplı silika yüzeylerin SEM görüntüleri	38
Şekil 6.6. P(DOPA) nanofilmlerin kırınım desenlerinin oluşum süresine bağlı değişim spektrumu	40
Şekil 6.7. P(DOPA) nanofilm oluşum süresine bağlı kalınlık değişim grafiği.....	42

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Deniz altı midyesi	3
Resim 4.1. Spektroskopik Elipsometre cihazı.....	24
Resim 5.1. SEM analizinden önce P(DOPA) nanofilmlerin üzerine altının püskürtülmesi	27



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
°C	Celsius derece
θ	Theta aç
mL	Mililitre
Kısaltmalar	Açıklama
ATR-FT-IR	Birleştirilmiş Toplam Yansıtma Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
DOPA	Dopamin
DHI	5,6-dihidroksiindol
DMAc	N,N-Dimetilasetamid
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksit
L-DOPA	3-(3,4-dihidroksifenil)-1-alanin
MC	Metilenklorid
NMP	N-Metil-pirolidin
n-tipi Si(100)	Silika yüzeyleri
P(DOPA)	Polidopamin
PEG	Polietilen glikol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SE	Spektroskopik Elipsometre
SAM	Kendiliğinden bir araya getirilmiş tek tabakalar
Tris	Tris-(hidroksimetil)aminometan
THF	Tetrahidrofuran
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Doğa, insan için her zaman bir ilham kaynağı olmuştur. İnsan doğada kolayca bulunabilen mağaralarda barınma, hayatta kalma gibi ihtiyaçlarını karşılamıştır, ancak daha sonra korunma ve savunma için barınak inşa ettiler. Bu nedenle, insanın doğal formlar ve yapılar hakkında bilgi edinmeye çalıştığını ve aynı zamanda sığınma ihtiyacı duyduğunu sonucuna varabiliriz. Sonuç olarak, tasarımcılar (insan) hayatın doğada nasıl ilerlediğini gözlemledi ve doğal yapıları gözlemleyerek ya da taklit ederek ilk barınakları geliştirmeye başladı. Doğa, onlara hayranlık uyandıran mekanizmaları, tasarımları ve hayatın çeşitli yönlerini zenginleştirme potansiyeli ile bolca fırsat verdi. Bilgi birikimimizin artması ve teknolojik gelişmesi sonucunda, bu potansiyel her geçen gün biraz daha kendini gösteriyor.

Hem *biyomimikri* hem de *biyomimetik*, doğada bulunan malzemeleri gözlemleyen ve sonra bu tasarımları taklit ederek veya onlardan ilham alarak insanlara çözümler üretmeyi amaçlayan yeni bir bilim dalıdır. Kısacası, biyomimik kavramı “doğadan ilham alan yenilik” olarak tanımlanabilir. Biomimetik, ilk defa Montana'dan gelen bir yazar ve bilim gözlemcisi Janine Benyus tarafından 1997 yılında, (*Biomimicry Innovation Inspired by Nature*) adlı kitabında ortaya konulan bir kavramdır [1]. Benyus, Biomimikri'yi doğanın modellerini inceleyen ve bu problemleri insan problemlerini çözmek için taklit eden yeni bilim olarak tanımlamıştır. Ayrıca, doğaya “Model, Ölçü ve Mentor” olarak bakmayı ve biyomimikriğin temel amacının sürdürülebilirlik olduğunu öne sürmüştür. Biyomimikri, analogileri, fenomenleri ve modellerinde doğayı taklit ederek insanın sorununa sürdürülebilir çözümler aramanın en parlak ve dahice yolu olduğunu belirtmiştir. Biomimikrinin ana amacı, 3,8 milyar yıldan beri gelişmekte olan farklı canlı organizmaları taklit ederek harika tasarımlar yapmaktır [2].

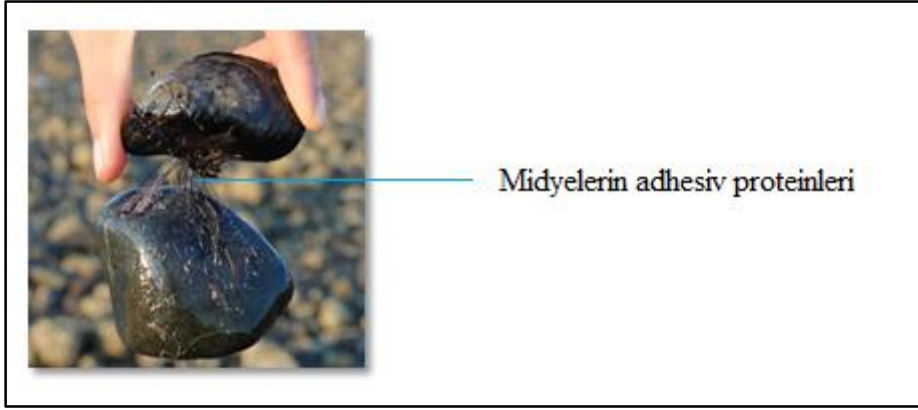
“Biyo-yaşam” ve “mimesis-taklit” kaynaklarından türetilmiş ve “Biyomimetik”, “Biomimesis”, “Biognosis” ve “Bionic” terimleriyle benzer şekilde kullanılmıştır. Bu kavram, “doğadan öğrenme” ile daha ileri teknolojilerin geliştirilmesine yönelik araştırmalarda ve çalışmalarda çeşitli disiplinlerde kullanılmaktadır. Biyomimikri aynı zamanda “doğanın en iyi fikirlerini taklit ederek öğrenme” olarak dilimize de tercüme edilebilir ve farklı disiplinlerde ve hatta doğadaki olası çözüm ve çözüm potansiyelini içererek yeni bir bilim dalı olarak kabul edilmeye başlanmıştır [3].

Sonuç olarak, Biyomimetik, biyoteknolojide algılama, görüntüleme, adsorpsiyon, kataliz ve çoklu tedavi gibi çeşitli uygulamalar için yeni sentetik biyomateriyallerin oluşturulmasını kolaylaştıran ve biyolojik sistemlerin altında yatan mekanizmaların anlaşılmasını geliştiren yeni bir malzeme tasarım konseptidir [4]. Ayrıca, biyomimetik malzemeler, olumsuz çalışma koşullarında (yüksek sıcaklık, sert kimyasal ortamlar veya yüksek pH değerleri) meydana gelebilen bazı problemlerin üstesinden gelme imkanı sunabilir. Muhtemelen, moleküler tanıma ve teşhis/tedavi alanında en gelişmiş materyaller yapay olarak oluşturulmuş *biomimetik polimer filmleridir* [5].

Son yıllarda, doğadan esinlenerek, canlı organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçların üretilmesi, yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesine olanak sağlamaktadır. Sadece hastalığın yayıldığı bölgelere odaklı ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkan veren teşhis araçları, nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamalarına örnek olarak gösterilebilir. Nanobiyoteknoloji, canlı sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkanı sağlayan bir bilim dalıdır.

Moleküler biyoloji, nanoteknoloji ve tıbbın birleşmesi ile ortaya çıkan nanobiyoteknoloji ve biomimikoloji yeni malzemeleri, süreçleri ve olguları keşfetmek için yeni bir araştırma alanı olarak aktif gelişmelere yol açmıştır. Son zamanlarda bu nano boyuttaki malzemeler, kendilerine özgü avantajları sayesinde biyomedikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Özellikle polidopamin gibi filmlerin yüksek biyouyumlulukları sayesinde hastalıkların teşhis/tedavisinde, ilaç salımı, biyo-etiketleme ve biyomoleküllerin ayrılması/saflaştırılması ve tıbbi görüntüleme dâhil olmak üzere birçok araştırmaya konu olmuştur [6,7].

Midyelerin adheziv proteinleri, içerdikleri katekol ve amin fonksiyonel gruplarının olağanüstü yapışma özellikleri sayesinde en çok organik ve inorganik yüzeylere güçlü bir şekilde bağlanma yeteneğine sahiptirler. Genellikle nörotransmitter olarak bilinen ve küçük bir molekül olan dopamin bu adheziv proteinlerin bir taklididir [8].



Resim 1.1. Deniz altı midyesi

Son zamanlarda dopaminin alkali ortamlarda kendiliğinden polimerleşmesi ile yapışkan polidopamin P(DOPA) kaplı basit ama çok yönlü yüzeylerin hazırlanması üzerine araştırmalar artmıştır. P(DOPA) tabakası ile fonksiyonelleştirilen birçok yüzeyin, biyomedikal uygulamalarında geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. P(DOPA) tabakası, kimyasal bağlar (Michael ilavesi veya Schiff baz reaksiyonu ile) veya diğer fiziksel bağlar (hidrojen bağı veya Van der Waals kuvvetleri) vasıtasıyla yüzeydeki fonksiyonel molekülleri sabitlemek için bir ara madde olarak da kullanılabilir. P(DOPA) yüzey modifikasyon stratejisi hem basit hem de solvent içermediği için ve ayrıca, hücre adhesiv özelliğini arttırmak ve biyouyumluluğunun gelişmesi nedeniyle de son derece kullanışlıdır [9].

P(DOPA) kaplı yüzeylerin proteinleri bağlama kapasitelerinin ve ayrıca proteinler ile biyofonksiyonelleştirilen P(DOPA) kaplı yüzeylerin spesifik protein tanıma yeteneklerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Polidopaminin hidrofilik ve biyouyumlu olması, çoklu fonksiyonel gruplara (amin ve katekol) sahip olması, hibrid malzeme ve sensörlerin hazırlanabilmesini kolaylaştırması sebebiyle P(DOPA) protein tanıma malzemesi olarak kullanılabilir. Son yıllarda, P(DOPA) kaplı elektrotlarla hazırlanan biyosensörler, çok fonksiyonlu P(DOPA) kaplı karbon nanotüpler dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerleşmesiyle hazırlanmış ve birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca yapılan bir çalışmada, silika nanotaneceklerin yüzeyinde dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile ince P(DOPA) tabakası oluşturulmuş ve silika nanotanecekler yapıdan uzaklaştırılarak mezo-gözenekli küresel yapılar hazırlanmıştır. Elde edilen bu P(DOPA) kapsülleri yüksek oranda antioksidant özelliği gösterdikleri için biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecekleri öngörülmüştür [4].

Ancak, bu çalışmaların hiçbirinde, dopaminin alkali ortamda oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu ile polidopamin oluşumuna zamanın etkisi incelenmemiştir. Bu bilgiler ışığında, bu tez çalışması kapsamında amacımız, alkali koşullarda, oksijenin varlığında farklı sürelerde dopaminin oksidatif polimerizasyonu ile polidopamin P(DOPA) nanofilmlerinin oluşum mekanizmasını araştırmaktır.

Tez çalışmasında, Lee ve arkadaşlarının tarif ettiği metoda dayanarak [10,11], Tris (tris-hidroksimetil aminometan) tamponunun dopamin (3,4-dihidroksifeniletilamin)'i alkali ortamda deprotonize etmesi ile polidopamin nanofilmleri sentezlenmiştir. Sentezlenen P(DOPA) nanofilmlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Daha sonra, çalışmanın ilerleyen kısımlarında, sentezlenen P(DOPA) nanofilmlerin yüzey karakterizasyonunda kullanılması için doğal oksit tabakasına sahip silika yüzeylerinin asidik ortamda temizliği yapılmıştır. Devamında, farklı sürelerde bazik ortamda dopaminin kendiliğinden polimerizasyonu ile silika yüzeylerde polidopamin nanofilmleri oluşturuldu. Farklı sürelerde hazırlanan bu yüzeylerin yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır, ardından yüzeylerin kimyasal yapısı X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Ayrıca, polidopamin nanofilmlerin süreye bağlı gösterdikleri kalınlıklarındaki değişimleri ise Spektroskopik Elipsometre, P(DOPA) nanofilmlerin morfolojisi ise Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile karakterize edilmiştir.

2. POLİMERİK FİMLER

2.1. Polimerik Filmler, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Son zamanlarda, kaplamalardan, yapıştırıcılardan ve litografiden organik ışık yayan diyotlara ve algılayıcılar, detektörler de dahil olmak üzere çeşitli organik malzeme bazlı cihazlara kadar nanoteknoloji uygulamalarında önemli bir rol oynayan *ince polimerik filmlere* daha fazla ilgi artmaktadır. Çeşitli araştırma merkezleri ince polimer filmlerin hazırlanması ve uygulanması için farklı polimerizasyon teknikleri geliştirmişlerdir [12].

Biyomateryaller, biyolojik sistemlerle yüzeyleri arasında etkileşirler. Bu nedenle, bir biyomateryalin yüzey özelliklerini kontrol etmek ve malzemeyi “biyo-uyumlu” hale getirmek hayati derecede önemlidir. Biyolojik olarak uyumlu ince filmler ve kaplamalar, özellikle polimerik kaplamalar, yumuşak biyolojik dokulara benzer mekanik özelliklere sahip olması sayesinde, en çok ilgi çeken biyomateryal kaplamalardır. Bu amaçla, modern tıp, tıbbi koşulları ve hastalıkları tedavi etmek için çeşitli sentetik polimer filmleri ve malzemeleri kullanmaktadır. İnce polimer filmlere olan yoğun ilginin bir başka nedeni ise, işlem kolaylığıdır.

Biyomateryal yüzeyleri, daldırma, sprej - kaplama, spin - kaplama veya çözücü dökümü gibi basit teknikler kullanılarak polimer tabakaları ile kaplanabilirler. Moleküllerin biyomateryal yüzey üzerine kimyasal olarak aşılmasını içeren kaplama teknikleri de mevcuttur. Kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar (SAM), polimer fırçalar veya layer-by-layer yöntemiyle ile oluşan çok tabakalı kaplamalara dayanan nano-kaplamalar, yüzeydeki kimyasal grupların ve biyomoleküllerin yerini ve yönünü hassas bir şekilde kontrol eder [13].

2.2. Kendiliğinden Düzenlenme (Self –Assembly)

Son yıllarda, nanosistemlerin hazırlanmasında kullanılmak üzere yeni biyoyumlu malzemelerin elde edilmesi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kendi kendine taklit edebilen, biyomoleküler yapıların oluşumuna yol açan yapı ve moleküller arası etkileşimler araştırılmıştır. Biyomoleküller doğada bulunan ve biyomateryallerin sentezine ilham veren maddelerdir. Modern kimyadaki önemli zorluklar, büyük boyutlu

biyomoleküllerin yapısını belirlemek, sentezlemek ve bu karmaşık biyomolekül yapıların davranışlarını çözmektir. Bu dinamik kendini taklit ederek oluşan yapılara yol açan temel prensiplerin belirlenmesi, modern araştırmanın önemli amaçlarındandır [14].

Son zamanlarda nanoteknolojideki ilerlemeler, dokuları seçici olarak hedefleyebilen ve tedavi edebilen akıllı nanofilmlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu nanosistemler, ya büyük yapıları aşındırıp daha küçük parçalara ayırarak, yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımı ile ya da küçük bileşenleri bir araya getirerek, aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımıyla supramoleküler yapıları oluşturarak üretilebilir [15].

Supramoleküler kimya, moleküllerin, fonksiyonelleştirilmesini ya da molekül toplulukları oluşturmak üzere bir araya getirilmesini, ya da kendiliğinden düzenlenmesini (self-assembly) inceler. Bu özelliği ile ‘aşağıdan-yukarıya’ nanoteknoloji yaklaşımının temel yapısını oluşturmaktadır. Kolloid ve sol-jel yöntemleri de bu grupta yer almaktadır. Nanoteller, nanotüpler ya da benzeri nano-bileşenler supramoleküler kimya aracılığı ile fonksiyonel moleküler aygıtlara dönüştürülmektedir. Supramoleküler tasarımlar, daha çok canlılar dünyasındaki örneklerden esinlenerek elde edilmektedir. Örneğin; yapay enzimler, yapay nanofilmler, yapay fotosentez sistemleri, biyo-esinlenmiş nanorobotlar ya da yeni baştan tasarlanmış proteinler gösterilebilir [16].

Programlanabilir kolloidal nanoyapıların elde edilmesi için bir strateji olarak seçilen kendiliğinden düzenlenme (self-assembly) süreci, hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve iyonik bağlar gibi kovalent veya kovalent olmayan bağlar aracılığıyla gerçekleşir. Bu kovalent etkileşimler, birlikte hareket eder ve biyomakromoleküllerin yapısal konformasyonunu ve yapay supramoleküler yapıların oluşumunu yönetir [17].

3. DOPAMİN VE MELANİN BİYOMOLEKÜLLERİ

3.1 Melanin Biyomolekülü

Melanin biyopolimeri, çeşitli organizmalarda bulunan doğal bir pigmenttir. İnsan ve hayvanların derisinin, saçlarının ve gözlerinin karakteristik siyah çözünmez ve heterojen biyo-polimerleri olan melaninler (ayrıca eumelanin, polidopamin, dopamin-melanin, P(DOPA) ve melanoid pigmentleri olarak da bilinir) benzersiz yapısal ve optoelektronik özellikleri nedeniyle kimyacıların, fizikçilerin ve biyologların yıllardan beri ilgisini çekmektedir. Bu doğal olarak meydana gelen koyu renkli polimerlere ilgi, insan derisinin, tüylerin, saçların, gözlerin ve Parkinson hastalığı gibi nörolojik hastalıkların renklenmesindeki rollerinden kaynaklanmaktadır [18]. Melanin, insanlarda epidermal melanositlerde üretilir. Beyinde, nöromelaninler, orta beyinde çeşitli bölgelerde bulunan katekolaminerjik nöronlarda bulunur [19]. Melanin, güçlü UV – ışınlarının absorpsiyonu, düşük radyasyonlu kuantum verimi, olağanüstü antioksidan ve serbest radikal süpürme özellikleri sayesinde patojenlere karşı bağışıklık sağlar [20]. Melaninlerin, biyosistemde, ışığa duyarlılaştırma (photosensitization), metal iyon şelasyonu, geniş bir elektromanyetik radyasyon, antibiyotik, termoregülasyon, serbest radikal süpürme ve sinir sistemlerinde bir miktar tutulmayı absorbe etmek için foto-koruma gibi çeşitli işlevlere sahip olduğu bildirilmiştir. Genellikle, melanin modelini hazırlamaya yönelik iki yaklaşım vardır: doğal kaynaktan izolasyon yöntemi ile ve yapay yolla melanin sentezi. Genellikle, dopaminin kimyasal oksidasyonu veya tirosin ve 3,4-dihidroksi-L-fenilalanin (L-DOPA) gibi moleküllerin enzimatik oksidasyonu ile hazırlanan sentetik melanin modelleri, melaninin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında çok fazla bilgi sağlamıştır [5].

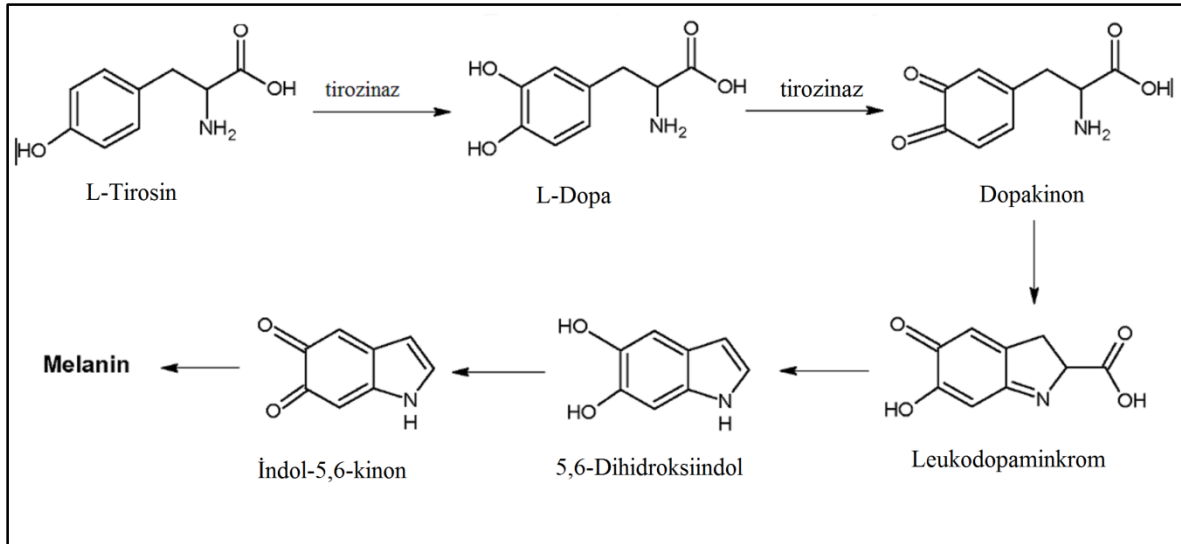
Melanin polimerlerinin oluşumu, Raper – Mason'nun geliştirdiği reaksiyon şemasına göre, tirosinin tirozinaz enzimi tarafından L-DOPA [3-(3,4-dihidroksifenil)-1-alanin] 'e dönüşümü ile başlar. Birkaç adımda reaksiyona giren L-DOPA, polimer oluşumunda rol oynayan anahtar monomer olarak düşünülen 5,6-dihidroksiindole dönüştürülür [21, 22]. Fakat Dopamin ve 5,6-dihidroksiindol-2-karboksilik asit molekülleri daha kısa ve daha basit bir yolla oksidatif reaksiyonlar yoluyla melanin polimeri oluşumu için anahtar monomeri üretir. Son yıllarda, dopamin (DOPA), doğal melanin yapılarını ve özelliklerini taklit edebilen sentetik melanin oluşumu için monomer olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Dopaminden sentezlenen, dopamin-melanin veya polidopamin olarak

bilinen, sentetik melanin polimeri çeşitli alanlarda çok sayıda çalışmaların konusu olmuştur [23, 24].

Raper – Mason modeli ilk kez önerildiğinden bu yana, hem doğal kaynaklardan (örneğin, Sepya mürekkeple balığı) hem de sentetik olarak üretilen melaninlerden elde edilen melanin filmlerini karakterize eden birçok çalışma rapor edilmiştir [21].

Sentetik eumelanin polimerlerinin en son yapısal incelemeleri, polimerin DHI (dihidroksiindol) polimerizasyonundan kaynaklanan oligomer agregatlarından oluştuğu düşünülmektedir. Dopaminin kendiliğinden oksidasyonu ile sentetik olarak üretilen melanin polimerlerine olan ilgi, bu malzemenin yapışma tabakası olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Lee ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, dopaminden sentezlenen melanin polimerinin (polidopamin), biyolojik moleküllerin ve merkaptofonksiyonel hale getirilmiş, kendiliğinden yönlendirilen tekli tabakaların immobilizasyonu için bir yapışma tabakası olarak işlev görebileceği ve birçok yüzeye adsorbe edilebilirliğini rapor etmiştir [15].



Şekil 3.1. Melaninin oluşum süreci [21]

3.2. Dopamin Biyomolekülü

Dopamin (DOPA), kimyasal adı 2-(3,4-Dihidroksfenil)etilamin, beyinde bir nörotransmitter olarak işlev gören, insan motivasyonundan ve hareketinden sorumlu olan bir biyomoleküldür. Dopamin biyomolekülü, hareket kontrolünün yanı sıra Parkinson hastalığı, şizofreni ve dikkat eksikliği-hiperaktivite bozukluğunun nörobiyolojisi ve semptomları ile ilgilenmektedir. Dopamin biyomolekülünün, yüksek miktarda katekol ve amin fonksiyonel gruplarını içerdikleri midyelerin adhesiv proteinlerinin kimyasal bileşimini taklit edebilen bir katekolamin yapısı vardır [25].

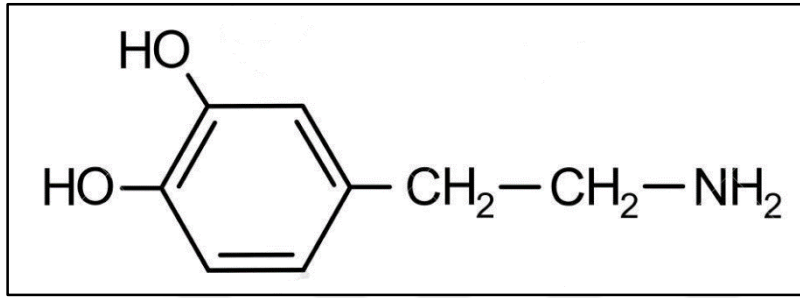
Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilen bilgilere göre, alkali koşullar altında, dopaminin katekol fonksiyonel grupları, kinona oksitlenir ve kendiliğinden polimerleşerek, organik veya inorganik yüzeyleri üzerinde ince filmler oluşturarak bir kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır [26, 27].

Messersmith ve grup arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, bir substrat yüzeyinde DOPA'nın oksidasyona bağlı yapışkan özelliğini araştırmışlardır. Dopaminin polimerizasyonu sırasında, belirli bir süre boyunca dopamin çözeltisine daldırılan bir substratın yüzeyi üzerinde sıkı bir şekilde yapışkan bir polidopamin P(DOPA) tabakası oluşturmuşlardır ve P(DOPA) tabakası ile substrat arasındaki etkileşimlerin, hidrojen bağlama, $\pi - \pi$ etkileşimi ve elektrostatik etkileşim gibi kovalent ve kovalent olmayan etkileşimlerden kaynaklandığını bildirmişlerdir [28].

Dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi yaklaşımı ile polidopamin tabakası polimer membranların hidrofilik modifikasyonlarında yaygın olarak kullanılmıştır [29]. Ayrıca, hücre yapışması için ıslatmayan yüzeylerin modifikasyonunda ve bir ara tabaka olarak, yapışkan P(DOPA) kullanılarak yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesinde de kullanılmıştır [30].

Araştırmalar sonucunda, en etkileyici ilerleme, Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilen bilgilere göre, dopaminin bir kaplama malzemesi olarak kullanılmasıdır [31]. Ayrıca, substrat yüzeyler üzerindeki P(DOPA) kaplama, kuvvetli alkali solüsyon ($\text{pH} > 13$) haricinde, çeşitli ortamlarda iyi bir stabiliteye ve dayanıklılığa sahiptir [32].

Elektromanyetik spektrumun UV-GB aralığı üzerinde ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilen polidopaminin, kimyasal bileşimi ve optik özellikleri melanin ile uyumludur. DOPA'nın, oksijen varlığında veya diğer oksidantların varlığında kendiliğinden oksidasyonunun araştırılmasında melanin ile reaktivite benzerlikleri de gözlenmiştir. Ayrıca, amin ve katekol fonksiyonel gruplarının çeşitli reaksiyonları destekleyebildiği de bilinmektedir [33].



Şekil 3.2. Dopaminin kimyasal yapısı

3.3. Polidopamin Kaplamanın Önemi ve Uygulama Alanları

Aminlerin ve katekollerin tekrarlanan kimyasal parçalarını içeren midyelerin yapışkan ayak proteinlerinden esinlenen, bir sulu alkali solüsyonda dopaminin oksidatif polimerizasyonu ile hazırlanan, sentetik bir polimer olan polidopamin P(DOPA), midyenin analog polimeri olarak tanımlanmıştır [34]. Midyelerin adhesiv proteinlerinden esinlenerek sentezlenen, bir makromolekül olan polidopamin P(DOPA), yüzey kaplamasından biyomedikal, filtrasyon, kimyasal algılama, enerji dönüşümü ve depolamaya kadar birçok uygulamada kullanılabilen çok yönlü bir biyopolimerdir [35]. P(DOPA)'nın iki önemli avantajı vardır: birincisi; P(DOPA) metal oksitlerin, soy metallerin, yarı iletkenlerin, polimerlerin, seramiklerin ve karbon malzemelerin neredeyse her türlü yüzeyine kaplanabilir. İkincisi; P(DOPA) kaplamasıyla, yüzey üzerinde amin ve katekol fonksiyonel grupları açığa çıkar ve amin, tiyol ve katekol gruplarına reaktif olan çeşitli fonksiyonel gruplarla kimyasal reaksiyonları destekler [36].

Messersmith ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada, zayıf alkali pH' da dopaminin kendiliğinden polimerizasyonu ile çok çeşitli malzemelerin polidopamin P(DOPA) tabakası ile kaplandığı, basit ama çok yönlü bir yüzey modifikasyonu yaklaşımını bildirmişlerdir [37].

Feng ve arkadaşları, yüksek verimli katı fazlı mikro-ekstraksiyon için bir membran oluşturmak üzere, aminler ve katekoller arasındaki kovalent bağlar aracılığıyla P(DOPA) üzerinde, amin fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri immobilize etmişlerdir [38].

Bu uygulamaların dışında, P(DOPA), kaplama, canlı hücrelerin bireysel kapsüllenmesi ve fonksiyonel hale getirilmesi gibi bilim ve mühendislik alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır [39]. P(DOPA) kaplı yüzeyler, istenen işlevsellik kazandırılmak amacıyla, katekol ve kinon grupları aracılığıyla, farklı moleküller ile daha da fonksiyonel hale getirilebilir [40]. Ayrıca, yüzeylerin biyo-uyumluluğunun artırılması [41], hücre deseni özel ıslanabilir yüzeylerin üretimi [42], ağır metallerin ve organik kirleticilerin giderilmesi [43], biyomoleküllerin saptanması [44] ve fotokimyasal katalizörlerin sentezinde de kullanılabilir [45]. Ayrıca, P(DOPA)'nın hepatik fonksiyonla saptanabilir bir girişimi olmadığı için, ihmal edilebilir derecede sitotoksisiteye sahip olması ve bağışıklık yanıtının fizyolojik düzenlemesi ile biyo-uyumlu olduğu gösterilmiştir. P(DOPA)'nın biyo-bozunabilirliğinin, kendi analogu olan melanine benzer şekilde, canlı içinde aşılama süresi boyunca, (in vivo implantation) 8 hafta içinde tamamen bozunabilen olması beklenir [46].

Lee ve arkadaşları 2007'de, dopamin çözeltisinde daldırma-kaplama yöntemi ile soy metaller, oksitler, yarı iletkenler, seramikler ve sentetik polimerler dahil olmak üzere geniş bir yelpazede farklı substratlar üzerinde nano ölçekli polidopamin katmanı oluşturmuşlardır. Aynı zamanda, polidopamin kaplamayı, adezyon kuvvetlerini iyileştirmek, konjuge edici organik bileşenlerin geliştirilmesi ve kendiliğinden elektrolizli metal birikmelerinin desteklenmesi gibi uygulamalarla malzemelerin fonksiyonelleştirilmesi için evrensel bir yol olarak göstermişlerdir. Lee'nin çalışmaları, biyosensörler, biyoelektronik, doku ve farmaseptik mühendisliği, nanoteknoloji ve membran bilimi gibi çeşitli alanlarda polidopamin kaplama faaliyetleri üzerine araştırmaların sürekli artmasına yol açmıştır [7].

Polidopaminin, kimyasal tepkime, amin ve katekol fonksiyonel gruplarının çeşitli reaksiyonları destekleme, biyo-uyumluluk, biyo-bozunabilirlik ve özellikle olağanüstü adezyon özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Örneğin; ~20 nm kalınlığında P(DOPA) tabakasıyla kaplanmış manyetik nanotanecikler,

duyarlı ilaç salınımı, geri dönüştürülebilir katalizör desteği ve karbon adsorbanı için, bir platform olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir [47]. Biyomedikal alanındaki uygulamalarda, hedefe yönelik fototermal tedavi ve kanser kemoterapisi için P(DOPA) kaplı Au (altın) nanorodlar geliştirilmiştir [48,49,50]. Ayrıca, antibiyotiklerin kontrollü salımı için taşıyıcı olarak kullanılabileceği ve enfeksiyonların antibiyotik tedavisini mümkün kılan P(DOPA) kaplı Au(altın) nanokafesler sentezlenmiştir [51,52].

Sonuç olarak, Dopaminin kendiliğinden oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenen Polidopamin (P(DOPA))'nın genel özelliklerini özetlersek;

- ✓ Yüksek biyoyumlu,
- ✓ Biyobozunabilirlik,
- ✓ Olağanustu antioksidan,
- ✓ Zararlı UV-ışınlarını absorpsiyonu,
- ✓ Spesifik protein tanıma,
- ✓ Serbest radikal süpürme,
- ✓ Hidrofilik
- ✓ Adhesiv özellikleri sayesinde biyoteknoloji, biyomedikal ve teşhis/tedavi gibi alanlarda ve protein tanıma malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır [9].

Ryu ve arkadaşları, polidopamin kaplamayı, polidopamin ince filmler üzerinde hidroksiapatitin biyo-mineralizasyonu ile sağlam organik-inorganik biyo-kompozitler üretmek için bir yol olarak rapor etmişlerdir [53].

Xing ve Yin, polidopaminin elektrolitler üzerinde hallosit (sulu bazik alüminyum silikat) nanotüpleri oluşturmak için uygun bir yapıştırıcı olduğunu bildirmişlerdir [54].

Diğer çalışmalarda, polidopaminin modifiye edilmiş bir formda, bir biyo-optoelektronik malzeme olarak ve su arıtma zarları üzerindeki kirlenmeye dayanıklı bir tabaka olarak kullanılabileceği gösterilmiştir ve film oluşum sürecini daha iyi anlamak ve kontrol etmek için dopamin-melanin agregalarının birikim süreleri ve ayrılma koşulları ayrıntılı olarak incelenmiştir [15].

Daha sonraki çalışmalar, dopaminin bazik ortamlarda kendiliğinden polimerleşmesi yaklaşımıyla yapışkan polidopamin P(DOPA) kaplı basit ama çok yönlü yüzeylerin hazırlanması üzerine yoğunlaşmışlardır. P(DOPA) tabakası ile fonksiyonelleştirilen bir çok yüzeyin biyomolekül uygulamalarında geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [55].

P(DOPA) kaplı yüzeylerin proteinleri bağlama kapasitelerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Ayrıca, proteinler ile biyofonksiyonelleştirilen P(DOPA) kaplı yüzeylerin spesifik protein tanıma yetenekleri de çok yüksektir [56]. Polidopaminin hidrofilik ve biyoyumlu olması, ayrıca çoklu fonksiyonel gruplara (amin ve katekol) sahip olması, hibrid malzeme ve sensörlerin hazırlanabilmesini kolaylaştırması sebebiyle P(DOPA) protein tanıma malzemesi olarak kullanılabilir [57]. Son yıllarda, P(DOPA) kaplı elektrotlarla hazırlanan biyosensörler, çok fonksiyonlu P(DOPA) kaplı karbon nanotüpler ve kararlı P(DOPA)-P(L-lizin)/hyaluronik asit gibi çok katmanlı filmlerin kaplı olduğu elektrotlar dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerleşmesiyle hazırlanmış ve birçok çalışmaya konu olmuştur [58]. Yapılan bir çalışmada, silika nanotaneceklerin yüzeyinde dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile ince P(DOPA) tabakası oluşturulmuş ve silika nanotanecekler yapıdan uzaklaştırılarak mezo-gözenekli küresel yapılar hazırlanmıştır. Elde edilen bu P(DOPA) kapsülleri ihmal edilebilir düzeyde toksisite gösterdikleri için biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecekleri öngörülmüştür. Ayrıca, P(DOPA), içi boş kapsüller, çekirdek-kabuk yapılar, ince filmler ve nanopartiküller gibi çeşitli şekillerde ve boyutlarda sentezlenebilir [59].

3.4. Polimerleşme Mekanizması

Polidopamin, dopamin monomerinin kendiliğinden polimerizasyonu ile elde edilir. DOPA'nın kendiliğinden polimerleşmesi ile oluşturulan P(DOPA) nanofilmlerin, yaygın olarak, çözelti oksidasyonu, enzimatik oksidasyon ve elektropolimerizasyon yöntemleri ile oluşturulduğu bilinmektedir [60]. Bu yöntemler arasında, P(DOPA) sentezi için en yaygın kullanılan prosedür, çözelti oksidasyonudur, yani dopamin monomeri alkali ortamda, sulu çözeltisinde kendiliğinden polimerleşmesi ile P(DOPA) oluşturur. Kendiliğinden polimerizasyon süreci basittir ve sert reaksiyon koşullarına veya karmaşık enstrümantasyona gerek kalmadan gerçekleşir. Kendiliğinden polimerizasyon reaksiyonu, DOPA'nın, atmosferik oksijen varlığında, bir alkali çözeltide çözülmesiyle başlar. Ürün oluşumu, soluk sarıdan koyu kahverengiye doğru bir renk değişimi ile birlikte belirlenir.

DOPA'nın oksidatif kendiliğinden polimerleşmesine ve yapı-özellik ilişkisine ait araştırmalar sürdürülüyor olsa da, dopaminin alkali ortamda kendiliğinden oksidasyon mekanizması henüz belirsizdir [61]. Ancak, bazı araştırmalara göre, dopaminin kendiliğinden oksidasyonu sonucu oluşan ara moleküllerin çapraz bağlanma reaksiyonları yoluyla ilerleyebilirliği öngörülmektedir [62].

Bazık ortamda, solüsyonda veya hava ortamında oksijenin varlığı, hidrojen deprotonlanma yoluyla dopaminin kendiliğinden oksidasyonu için önemli bir faktördür. Araştırmacılar, Azot atmosferinde, NaOH ilavesiyle oluşturulan alkali ortamda, dopamin çözeltisinin renginin değişmediğini ve azot gazının dopaminin polimerizasyonu için hiçbir etkisi olmadığını, uzun reaksiyon sürelerinde bile çözeltinin berrak kaldığını saptamışlardır. Dolayısıyla da, oksijenin, dopaminin kendiliğinden oksidasyonu için gerekli bir bileşen olduğunu düşünmüşlerdir [5]. Dopamin çözeltisinin rengi, hava ortamında hazırlanan çözeltiye kıyasla saf oksijen ortamında oluşturulan çözelti çok daha az sürede koyu kahverengi hale gelir ve oksijen derişimi, dopamin oksidasyon reaksiyon kinetiklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Çözeltide toplanmış koyu kahverengi tanecikler olan P(DOPA) veya melanin agregalar gözlemlenmiş ve topaklanan tanecikler, NaOH gibi bazık çözeltiler haricinde, sulu ve organik çözücüler içinde zayıf şekilde dağılmaktadır. Çizelge 3.1'de sulu ve yaygın organik çözücüler içinde P(DOPA) partiküllerinin çözünürlüğü verilmiştir [63].

Sonuç olarak, Dopaminin, oksijen atmosferinde, uygun alkali çözelti koşullarında, oksitlenmeye başladığını ve aminoetil grubu nedeniyle polimerize edildiği öne sürülmüştür [17]. Ayrıca, ilginç bir şekilde, oksijen tüketim oranları, oda koşullarında tüketilen oksijen ile saf oksijenin varlığında belirgin bir şekilde farklıdır, bu da oksidasyon kimyasının her durumda farklı olduğunu göstermektedir. [64]

Çizelge 3.1. Sulu ve yaygın organik çözücüler içinde P(DOPA) partiküllerinin çözünürlüğü [52]

Çözücü	Dağılımları	Çözünürlük parametresi $(\delta_t)^2$	Çözücü	Dağılımları	Çözünürlük parametresi $(\delta_t)^2$
DMF	+	24,8	Su	+	47,8
NMP	+	22,9	Benzen	-	18,6
DMAc	+	22,7	THF	-	19,4
Metanol	+	26,6	Aseton	-	20,0
Etanol	+	29,5	Heksan	-	14,9
İso-propanol	+	23,5	Toluen	-	18,2
DMSO	+	26,7	MC	-	20,2

$(\delta_t)^2$: MPa



4. NANOFİLM KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Günümüzde ince filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kırınım, mikroskop ve spektroskopi tabanlı birçok yöntemler kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) günümüzde en sık kullanılan yöntem olarak, nanomalzemelerin fiziksel karakterizasyon analiz yöntemlerinin başında gelmektedir. Elektron demeti ile nanofilm arasındaki etkileşimler sayesinde nanofilmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgiler vermektedir. Ayrıca ince filmlerin elektriksel iletkenliği, meknik dayanıklılığı, yansıtma gücü ve geçirgenliği gibi optik özellikleri filmlerin yapısına bağlıdır. Bu nedenle filmin bu parametrelerini ölçmek için filme direk teması gerektirmeyen dolayısıyla daha hassas ve daha sağlıklı sonuçlar veren Elipsometri gibi optik yöntemler kullanılmaktadır. Nanofilmlerin kimyasal yapılarını incelemeye sıklıkla kullanılan yöntemler spektroskopik tabanlı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FTIR)'dir.

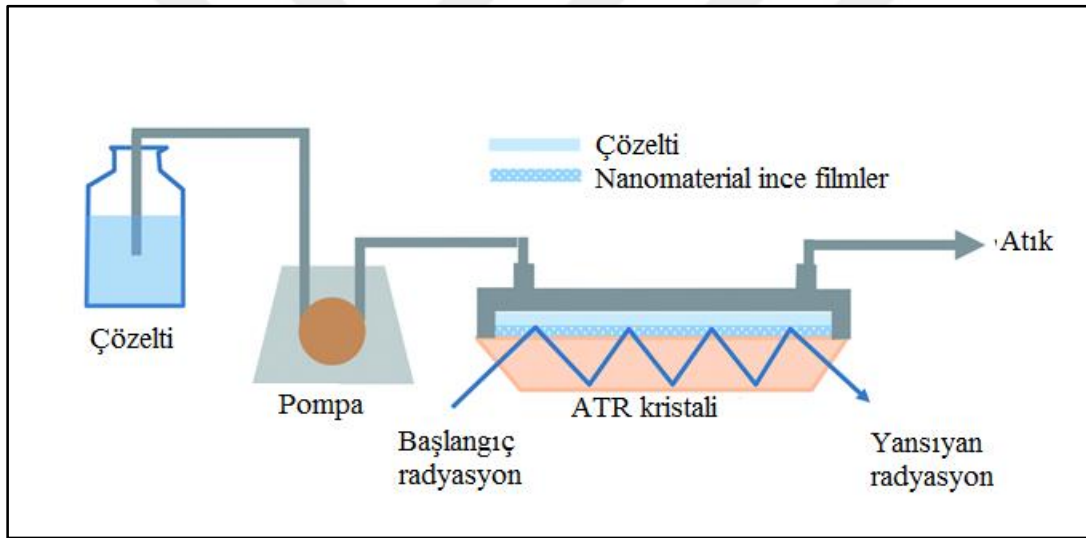
4.1. Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi, moleküllerin IR ışığını $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı veya $0,78-1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır.

- FT-IR spektrofotometresinde monokromatör kullanılmadığı için ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır ve bu nedenle, spektrumlar frekans ölçeğinde değil zaman ölçeğinde elde edilir.
- Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilmektedir.
- Yarık veya prizma kullanılmadığı için de duyarlılık değişmeden yüksek çözünürlüklü spektrumlar elde edilmektedir. Alınan bu spektrumda S/N (Signal/Noise-Sinyal/Gürültü) oranı diğer yöntemlere göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenir.

FT-IR spektrofotometresinde interferogram denilen spektrumlar absorpsiyon spektrumunun Fourier dönüşümüdür ve numuneden elde edilen veriler bilgisayar ile bilgilere dönüştürülür.

FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance, Birleştirilmiş Toplam Yansıtma FT-IR) spektroskopisinde ise absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR tekniğinin esas temeli ışının numune tarafından soğrulup yansıtılması yerine (geçirgenlik metodu), ışının örnekten saçılımı ile ölçülmesidir. ATR-FTIR spektroskopisi polimer, köpük, tekstil, boya, sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde sık kullanılmaktadır [65,66].



Şekil 4.1. ATR-FT-IR spektroskopisinin şematik gösterimi

4.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanı sırasında, atomdan ya da molekülden fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin ölçülmesi, elektron spektroskopisinin esas prensibidir. Fırlatılan bu elektronlar, atomların iç kabuklarının birinden kopması ile oluşur, bu oluşan iyonlara da, uyarılmış iyon denir. Bu tür X-ışınları ile gerçekleştirilmiş elektron spektroskopisine 'X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi'(XPS) veya kimyasal analiz için 'Elektron Spektroskopisi' (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) denilmektedir. Malzemenin içindeki elementel kompozisyonu, basit formülü, kimyasal ve elektronik durumları ölçen cihazdır. XPS cihazı ile örnek maddenin 1 ile 10 nm

derinliğindeki yüzeyinin kinetik enerjisi ve yüzeyden kopan elektron sayısı ölçülür. Bu nedenle yüzeye sadece birkaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi yapılabilmektedir. Ancak atom numarası 3 (lityum) ve 3'ten büyük atomları algılamaktadır dolayısıyla orbital çapları küçük olan hidrojen (1) ve helyum (2) atomlarını algılayamamaktadır. Ayrıca XPS cihazı ultra yüksek vakum (UHV) ortamında çalışır.

Yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeydeki atomların iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Fotoelektrik olay sonucu belli bir enerjiyle uyarılan elektronların kinetik enerjileri bilinirse bağlanma enerjileri de hesaplanabilir. Bağlanma enerjisi ise yüzeydeki atomların, değerlikleri ve kimyasal yapıları hakkında bilgi vermek için yeterlidir. İç kabuklardan uyarılan elektronların kinetik enerjilerinden Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanıp spektrumlar elde edilebilir.

$$h \nu = BE + KE + \phi \quad (\text{Einstein Prensibi}) \quad (4.1)$$

Burada;

h = Planck sabiti $6.6260795(44) \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

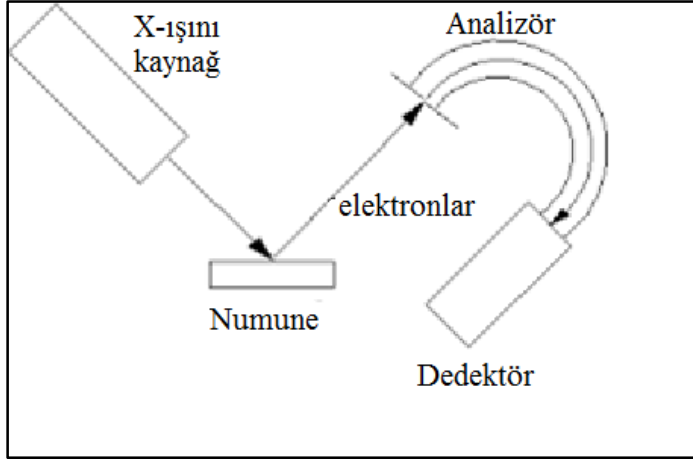
ν = X-ışının frekansı

BE = Atomun bağlanma enerjisi

KE = Uyarılan elektronun kinetik enerjisi

ϕ = iş fonksiyonu

Bağlanma enerjisi, her elementin her bir elektronu için sabit bir değerdir ve bu sebeble o elementin belirlenmesinde kullanılabilir.



Şekil 4.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)'nin şematik gösterimi

XPS yönteminde X-ışınları kaynağı olarak Al veya Mg hedefli X-ışını tüpleri kullanılır. Bu elementlerin şiddetli olarak yaydıkları $K\alpha$ hatlarının oldukça keskin oluşu nedeni ile bir monokromatör kullanılmasına gerek kalmaz. XPS yöntemi metalürji, jeokimya, malzeme bilimi ve katı hal fiziği alanında sıkça kullanılmaktadır.

Geniş bir malzeme yelpazesine uygulanabileceği ve en çok kullanılan yüzey analizi tekniği olan X-ışını spektroskopisi ile bir polimerik film kalınlığının ölçümü de yapılmaktadır. Ayrıca, kendiliğinden birleştirilmiş mono tabakalar (SAM) gibi ince filmlerin yüzeylerinin homojenliği ve pürüzlülüğü hakkında da bilgi verir. 1970'lerde Hill ve arkadaşları tarafından (Hill denklemi diye adlandırılır) film kalınlığının ölçümü için denklem önerilmiştir. Kalınlık, üst katman ince filminden ve alt tabakadan yayılan fotoelektronların tepe yoğunluğunun oranından hesaplanır [67,68].

4.3. X-ışınlarının Difraksiyonu (Kırınımı)

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek için yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskop cihazları kullanmak gereklidir. Ancak bilinmeyen yapıları belirlemek için veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım teknikleri kullanılmalıdır. Max van Laue tarafından ilk kez kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak araştırılmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD), kristal yapı malzemelerin karakterizasyonu için güçlü, tahribatsız bir yöntemdir. Çoğu diğer analitik teknikler, bir numuneden elemental veya moleküler bilgi sağlarken, XRD, yapılar, kristal fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku) ve kristal boyutu, yüzde kristallliği, gerinimi

ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında geniş bilgi yelpazesi sunmaktadır.

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli Eşitlik 4.2 ile verilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (4.2)$$

Burada;

n = sabit

λ = X-ışınının dalga boyudur

d = atomlar arası uzaklık

θ = X-ışınının geliş açısı

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü, tahribatsız bir yöntem olmasıyla beraber tozların, kaplamaların, ince filmlerin, işlenmiş parçaların analizini de mümkün kılar. Bununla beraber, yığın materyal ve ince filmde ortalama kristali boyutu, gerginliği veya mikro-gerilme etkilerinin ölçümünü ve kristalin amorf materyal oranının saptanmasını sağlar. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olmasının nedeni,

- ✓ X-ışınlarının dalga boylarının, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafelerin ölçülmesindendir ve bu özellik sayesinde yapısal araştırmalarda kullanılmasından,
- ✓ X-ışını saçılım tekniklerinin, incelenen numuneyi değiştirmemesinden dolayıdır.

Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı 2θ 'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir [69].

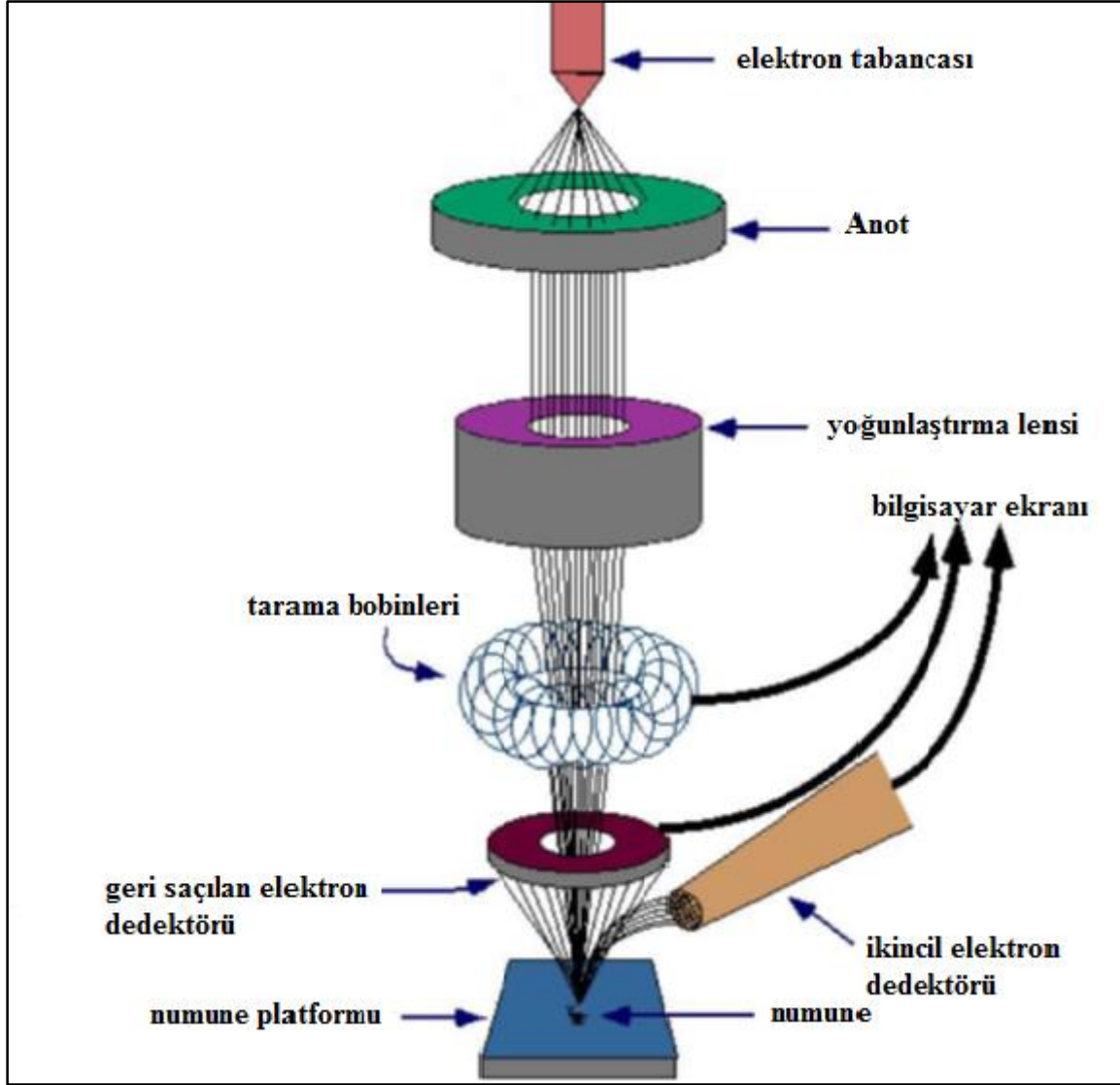
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronların kullanılmasıyla örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde de son derece kullanışlı bir yöntemdir. 1930 yılında Manfred Von Ardenne bu yöntemin bulunuşunda öncülük etmiştir. Charles Oatley SEM cihazını ilk olarak ticari hale getirmiştir.

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) tabancadan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM’lerde genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV’a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle (condenser lense) toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemi (scanning) gerçekleşir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Avantajları;

- ✓ SEM şekilleri oluşturmak için ışıktan çok elektronları kullanan bir tür mikroskoptur.
- ✓ Işık mikroskobu yerine SEM kullanımının pek çok avantajı vardır.
- ✓ Yapı içinde büyük derinliklerde çalışma olanağına sahiptir.
- ✓ Bu sayede, bir kerede büyük miktarda örneğe odaklanma izini verir
- ✓ SEM şekilleri yüksek çözünürlük ile birbirine yakın yüzeylerin özelliklerini ayrı ayrı incelememizi sağlar.
- ✓ Örnek hazırlamak oldukça kolaydır, bazı SEM’ler sadece örneğin iletken olmasına ihtiyaç duyar.
- ✓ Daha yüksek büyütme, daha büyük derinliklere odaklanabilme, geniş çözünürlük kolaylığı SEM’in daha çok tercih edilmesini sağlar [70].



Şekil 4.3. Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik gösterimi

4.5. Spektroskopik Elipsometre (SE)

Elipsometri ince filmlerin yüzey özelliklerinin tayin edilmesinde kullanılan hassas bir optik yöntemdir. Yansıma polarimetresi veya polarimetrik spektroskopisi de denilmektedir. Işığın kutuplanma durumu üzerinde yansıma etkisinin ölçümüne dayanır. Yüzey incelemelerinde ve soğurucu veya soğurucu olmayan destekler üzerindeki filmlerin polarimetrik yöntemle analizinde elipsometri tekniği sıkça kullanılmaktadır. Son yıllarda fiziksel parametrelerin kontrolü ve eş zamanlı analizi için bilgisayarların geniş şekilde kullanılması ve ince filmlerin karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler elipsometriyi çok yaygın hale getirmiştir. Elipsometrinin önemli bir üstünlüğü özellikle ince filmlerin kalınlığının (zamanla film büyümesini belirlemek için numunelerden gelen ışık

yansımalarını karakterize eder) ve dielektrik özelliklerinin eş zamanlı olarak kontrol edebilmesidir. Homojen olmayan geçirgen filmlerde bu teknik yardımıyla film içerisindeki boşluk kusurlarının dağılımı net bir şekilde belirlenmektedir [71].



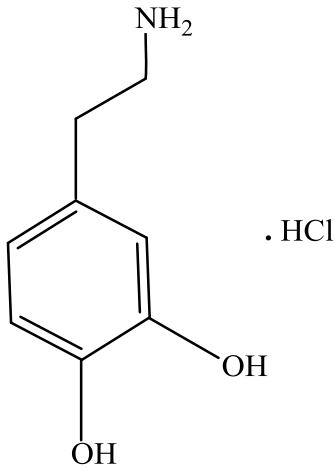
Resim 4.1. Spektroskopik Elipsometre cihazı

5. DENEYSEL KISIM

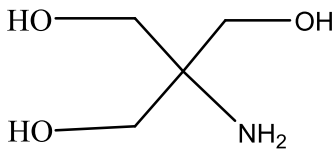
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada polidopamin nanofilmlerin sentezlenmesinde kullanılan 2-(3,4-Dihidroksifenil) etilamin hidroklorür (dopamin HCl, % 95,0), tris-(hidroksimetil) aminometan $[\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ (primer standart ve tampon, $\geq$ % 99,9) Sigma - Aldrich firmasının bir ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmıştır. Nanofilm kaplamada platform olarak n-tipi Si(100) silika yüzeyleri kullanılmıştır. Bu platformlar Shin-etsu Handoutai firması tarafından, Japonya'dan temin edilmiştir. Bu yüzeylerin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi için kullanılan hidroklorik asit $[\text{HCl}]$ (%37 v/v) ile nitrik asit $[\text{HNO}_3]$ (% 65v/v) ve mutlak etanol Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan maddelere ait kimyasal yapılar aşağıda verilmiştir.



Dopamin hidroklorür
Molekül kütlesi; 189,64 g/mol



tris -(hidroksimetil) aminometan
(TRIS)

Molekül kütlesi: 121,14 g/mol

5.2. Silika Yüzeylerin Temizlenmesi

Öncelikle silisyum yüzeyler ultrasonik banyoda 50 °C'de deiyonize su ile 15 dakika organik kirliliğin giderilmesi için yıkanmıştır. Ardından nitrik asit ve hidroklorik asitten

(HNO₃: HCl, 1:3 oranında) hazırlanan çözeltisi içinde 10 dakika bekletildikten sonra 20 dakika boyunca ultrasonik titreşime tabi tutuldu. Daha sonra asit çözeltisinden alınan bu yüzeyler etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda 50 °C’de 15 dakika bekletilerek silisyum yüzeylerin temizliği yapıldı.

5.3. Polidopamin Nanofilm Kaplı Silika Yüzeylerin Hazırlanması

Öncelikle, sulu dopamin çözeltisi, eşdeğer derişimde (0,04 M) hazırlanan tris-HCl tamponu (pH=10,5) ile karıştırıldı. Tris tamponu dopamin çözeltisini deprotonize etmek için kullanılan alkali bir bileşiktir. Daha sonra aktifleştirilmiş ve temizlenmiş olan silisyum yüzeyleri dopamin çözeltilerinin içine yerleştirildi ve manyetik karıştırıcıda orta hızla karıştırılarak polidopamin (dopamin-melanin) nanofilmlerinin oluşumu gerçekleştirildi. Sabit koşullar altında, dopaminin silika yüzeylerinde oksidatif kendiliğinden polimerleşerek kaplanması ile, farklı sürelerde (1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat), polidopamin nanofilm kaplı silika yüzeyleri oluşturuldu. Daha sonra oluşan bu polidopamin kaplı silisyum yüzeyler vakum etüvünde oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutuldu.

5.4. Poli(dopamin) Nanofilm Yüzey Karakterizasyonu

5.4.1. Polidopamin nanofilm yüzeylerinin FT-IR analizi

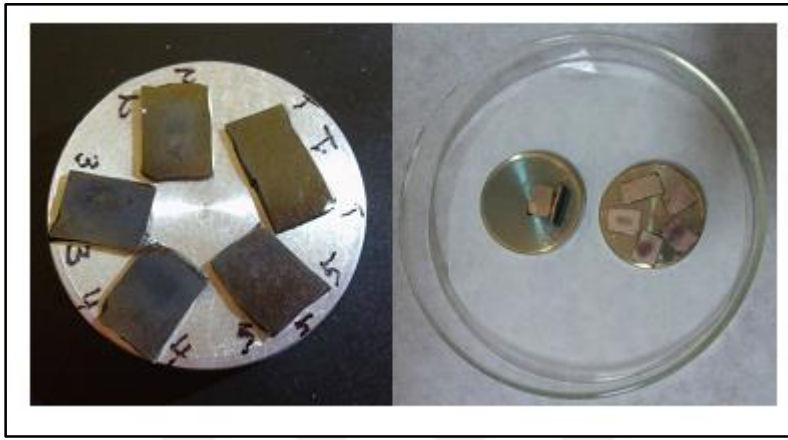
Polidopamin kaplı silisyum yüzeylerin yapısal karakterizasyonları Thermo Nicolet İS5 marka FT-IR- ATR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.2. Polidopamin nanofilmlerin XPS ile karakterizasyonu

Poli(dopamin) nanofilmlerin kimyasal analizi SPECS ESCA marka Mg/Al çift anotlu XPS sistemi ile monokromatik Al K α uyarılması kullanılarak yapıldı. Nanotaneceklerin yüzey taraması 160 eV geçiş enerjisi ile 15 kV ve 10 mA’lık akımla gerçekleştirildi. Örnek yüzey alanı 5x5 mm² olarak tutuldu. Elementlerin bağlanma enerjileri 285 eV’ daki C-C1s fotoelektronları referans alınarak belirlendi.

5.4.3. Polidopamin nanofilm yüzeylerinin SEM ile incelenmesi

Polidopamin nanofilmlerinin yüzey morfolojisi JEOL JSM-6060 LV sistemi kullanılarak incelendi. Öncelikle silikon yüzeylere kaplanan polidopamin nanofilmleri SEM çekimi için özel tasarlanan silindir üzerine yerleştirildi ve vakum etüvünde buharlaştırıldıktan sonra, nanofilmler üzerine altın püskürtülerek analize hazır hale getirildi. SEM görüntüleri için, elektron kaynağı olarak K-tipi tungsten filamanın kullanıldığı 10 kV hızlandırıcı voltajı ve 3,5 nm çözünürlükle 8 mm çalışma aralığı koşullarında çekim yapıldı.



Resim 5.1. SEM analizinden önce P(DOPA) nanofilmlerin üzerine altının püskürtülmesi

5.4.4. Polidopamin nanofilmlerin XRD ile analizi

Polidopamin Nanofilmlerin amorf yapıları Bruker D8-Discover marka X-ışınları Difraktometresi kullanılarak incelendi

5.4.5. Polidopamin nanofilmlerin Elipsometre (SE) ile analizi

Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan, 260-2100 nm dalga boyu aralığında ölçüm imkânına sahip Spektroskopik Elipsometre (Jobin Yvon-Horiba) sistemi ile Polidopamin Nanofilmlerin süreye bağlı kalınlıklarındaki değişimi ölçülmüştür. Bu sistem bir 75 W gücünde Xenon ışık kaynağı, otomatik goniometre üzerine monte edilmiş bir polarizör ve bir modulator başlığı, bir monokromatör, bir motorize numune platformu ve bir kontrol biriminden oluşmaktadır.



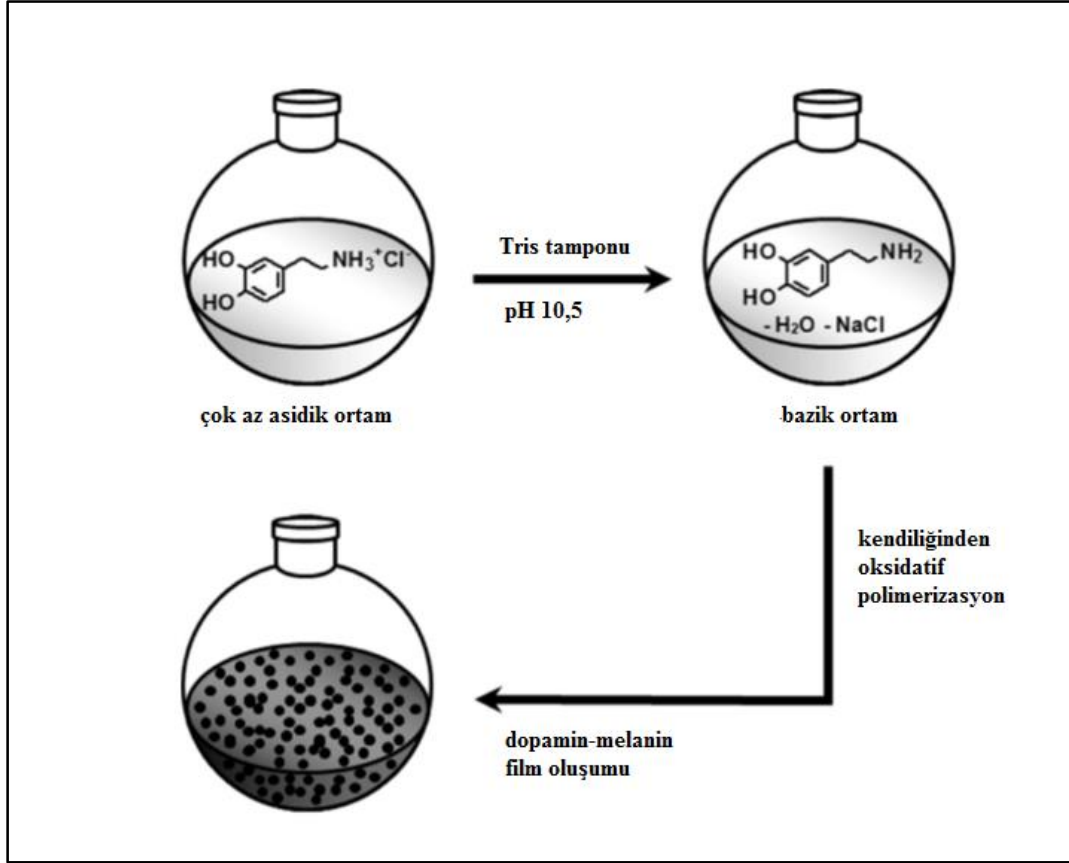
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Polidopamin Nanofilm Oluşumu

Tez çalışması kapsamında, sabit koşullar altında, alkali ortamda, dopaminin oksijen varlığında kendiliğinden polimerizasyonu ile Bölüm 5.3’de anlatıldığı gibi farklı sürelerde (1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat) P(DOPA) (dopamin-melanin) nanofilmleri sentezlenmiştir. Sulu dopamin çözeltisi Tris bazı tarafından deprotonize edildiğinde, dopamin-melanin agregaları oluşmaya başlamıştır. Şekil 6.1.’de şematize edildiği gibi ilk başta renksiz ve şeffaf olan dopamin çözeltisi zamanla katekolün benzokikona yükseltgenmesiyle pembeden bulutlu soluk sarıya dönüştü ve ardından yavaş yavaş kahverenginden siyaha dönüştü. Dopamin çözeltisi 24 saat boyunca statik koşullar altında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıkça dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi sonucu hava / solüsyon arayüzeyinde ince bir polidopamin film oluşturulmuştur. Bu durum, polimerleşmenin tıpkı melanin oluşumu gibi takip edilebilir olduğunu göstermektedir [72].

Sentezlenen P(DOPA) nanofilmleri karakterize etmek için n-tipi Si(100) yüzeylerine kaplanmıştır. 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca farklı P(DOPA) nanofilm kaplı silikon yüzeyleri hazırlandı. Hazırlanan bu polidopamin nanofilmlerin oluşumunun süreye bağlı gösterdikleri değişimleri incelendi. P(DOPA) nanofilmlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi, kimyasal karakterizasyonu XPS spektroskopisi, nanofilm yüzey morfolojisi ise SEM ve nanofilm kalınlıklarındaki artan reaksiyon süresine bağlı değişim Spektroskopik Elipsometre ile karakterize edildi.

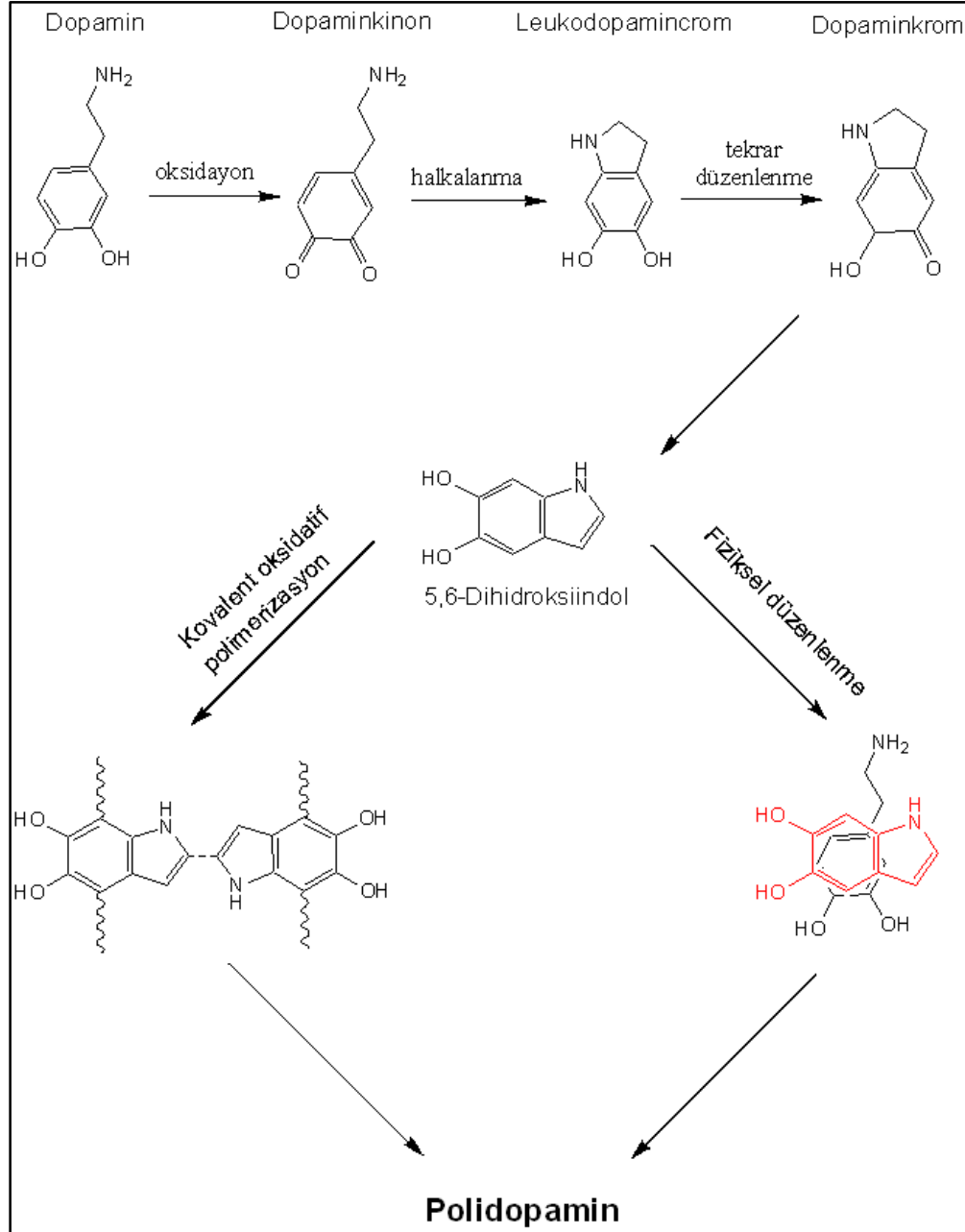
P(DOPA)'nın kendiliğinden polimerleşmesine ve yapı-özellik ilişkisine ait araştırmalar devam ediyor olsa da, dopaminin alkali ortamda kendiliğinden oksidasyon mekanizması henüz belirsizdir [73,74].



Şekil 6.1. Polidopamin (dopamin-melanin) nanofilm oluşum süreci

DOPA polimerizasyonunda yer alan moleküler mekanizmanın, melaninin sentetik yolla sentezlenmesine[75,76,77] benzer şekilde çeşitli oksidatif ürünleri içerdiği düşünülmektedir. Alkali koşullar altında ve oksijenli ortamda, dopamin monomeri benzokinaona yükseltgenir, ardından lökodopaminkrom vermek üzere 1,4-Michael-tipi ekleme yoluyla moleküller arası dönüşüm yapıldığı düşünülmektedir. Daha sonra, elde edilen oksidatif ürün olan lökodopaminkromu, 5,6-dihidroksiindol oluşturmak üzere daha fazla oksidasyon ve yeniden düzenleme geçirir. Daha sonra, bu 5,6-dihidroksiindol, Hong ve meslektaşları tarafından varsayıldığı gibi, Şekil 7.2’de şematize edilen, kovalent oksidatif polimerizasyon ve kovalent olmayan kendi kendine montaj (fiziksel bağlanma) olmak üzere iki yolla ürün oluşumuna yol açar. Kovalent oksidatif polimerleşme, DOPA’nın alkali ortamda oksidatif kendi kendine polimerizasyonunu içerir. Bununla birlikte, bu mekanizma esnasında, DOPA’nın bir kısmı polimerleşmeden kalır ve oksidatif ürünü, 5,6-dihidroksiindol, (Dopamin) 2/ DHI fiziksel trimerleri ile bir kompleks oluşturur. Bu kendi kendine montaj yöntemi, DOPA ve 5,6-dihidroksiindol arasındaki kovalent

olmayan etkileşimler nedeniyle meydana gelir(bunlar, iyonik etkileşimler, $\pi - \pi$ ve hidrojen bağlanma (H-bağlanma) etkileşimleridir) [78].



Şekil 6.2. Dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerleşmesi ile Polidopamin (dopamin-melanin) için olası oluşum mekanizması

P(DOPA) sentezinde yer alan yapı ve mekanizmanın anlaşılmasına yönelik önemli çabalar gösterilmiş ve bir takım hipotezler rapor edilmiştir.

D'Ischia ve arkadaşları, P(DOPA)'nın yapı-özellik ilişkisini anlamada, "polidopamin" teriminin "DOPA-melanin" yerine kullanılmasının melanin için yanıltıcı olduğunu düşünmüşlerdir, çünkü

P(DOPA) düşük moleköl ağırlıklı oligomerlerin bir karışımı olduğunu ve P(DOPA)'nın oluşması DOPA'nın dehidratif yoğunlaşmasından olmadığını ileri sürmüşlerdir [17].

Messersmith ve arkadaşları, Dopamin çözeltilerinde substratları daldırma-kaplama ile yüzey modifikasyonu hakkındaki raporlarında, okside ve siklize edilmiş dopamin monomerlerinin aril – aril bağlantıları aracılığıyla kovalent olarak birleştirildiği bir yapıyı önermiştir [8].

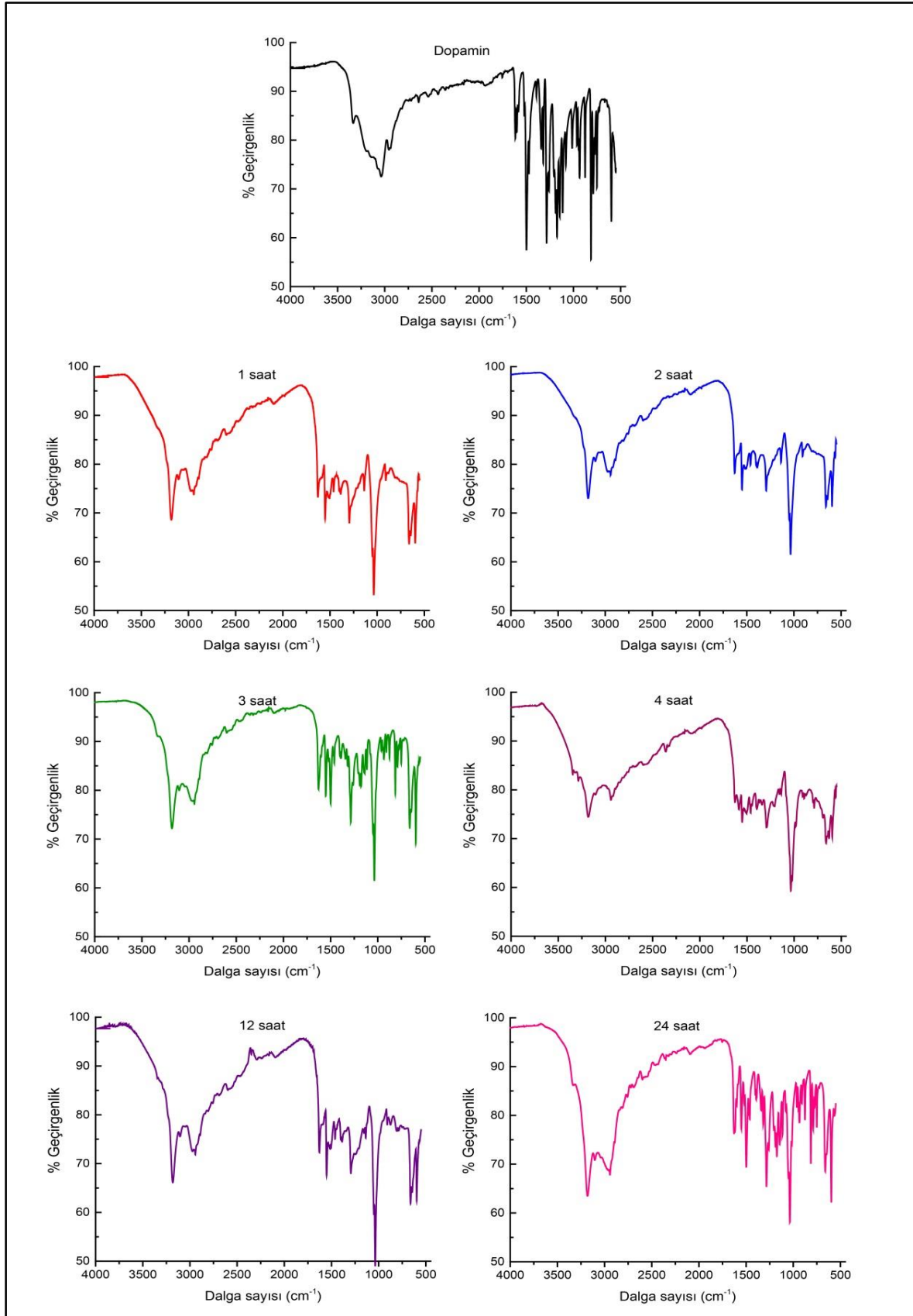
Miller ve arkadaşları poli(dopamin)'nin yapısını aydınlatmak için yaptıkları bir çalışmada çok çeşitli katı hal spektroskopik teknikleri kullanarak, oksijenli ortamda ve alkali koşullar altında toz halinde hazırlanan poli (dopamin) içinde bulunan tekrar birimlerinin, öncelikle kovalent olmayan etkileşimlerden oluştuğunu göstermişlerdir. Böyle bir model, daha önce bildirilmiş olan quinhidrones ve diğer benzer makromoleküller ile ilgili çalışmalarla uyumlu olduğunu savunmuşlardır. Ancak, poli(dopamin) içinde tekrar birimleri arasında kovalent bağlar öneren güncel raporlarla çeliştiklerini öne sürmüşlerdir [46].

Vecchia ve arkadaşları, Polidopaminin oluşum mekanizmasını araştırdıkları bir çalışmada, Dopamin molekülleri Tris tampon çözeltisinde okside edildiğinde Tris molekölünün amin grubunun Michael ekleme reaksiyonu yoluyla dopamin ile reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir [79].

6.2. Polidopamin Nanofilm Oluşumuna Zaman Etkisinin FT-IR İle İncelenmesi

Olağanüstü antioksidant, güçlü UV absorpsiyon, fotokimyasal, serbest radikal süpürme özellikleri, biyouyumlu olması ve özellikle adezyon özelliği (çeşitli yüzeylerde ve nanotanciklerde yapışkan tabaka olarak kullanılabilirliği) sayesinde her türlü yüzeyin şeklini alabilme yeteneğine bağlı olarak dopaminin alkali ortamda oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde dopamin-melanin (polidopamin) nanofilmleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi hazırlandı. Hazırlanan bu nanofilmlerin yapısal karakterizasyonları.

ATR-FT-IR spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Şekil 6.3'de P(DOPA) nanofilm oluşumunun süreye bağlı gösterdikleri değişimine ait FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 6.3. DOPA ve farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm oluşumuna zaman etkisinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.3'te verilen, saf dopamin ve dopaminin farklı sürelerde oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu ile hazırlanan P(DOPA) nanofilmlerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3334 cm^{-1} 'de ve 3037 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar sırasıyla saf dopamin yapısındaki (N-H) ve (-OH) gerilme titreşimlerine aittir. $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen geniş bant ise polidopamin yapısındaki (4 saatte oluşan polimerleşme) katekolün (cis hidroksil) gruplarından kaynaklanmaktadır. 1615 cm^{-1} 'de gözlemlenen bant dopaminin polimerizasyonu ile oluşan dopamin-kinon yapısındaki (C=C) aromatik halkayı atfediyor olabilir. 2955 cm^{-1} 'deki bant ise saf dopamin yapısındaki alifatik ($-\text{CH}_2$) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır fakat P(DOPA) yapısında bu bandın 2940 cm^{-1} 'e kayması polimerleşmenin monomerler halinde ilerlemesinden kaynaklanıyor olabilir. P(DOPA) yapısında amin (N-H) gerilmelerine ait bandın spektrumda düşük şiddetli olması polimerleşme esnasında katekol gruplarının daha baskın olmasından kaynaklanıyor olabilir.

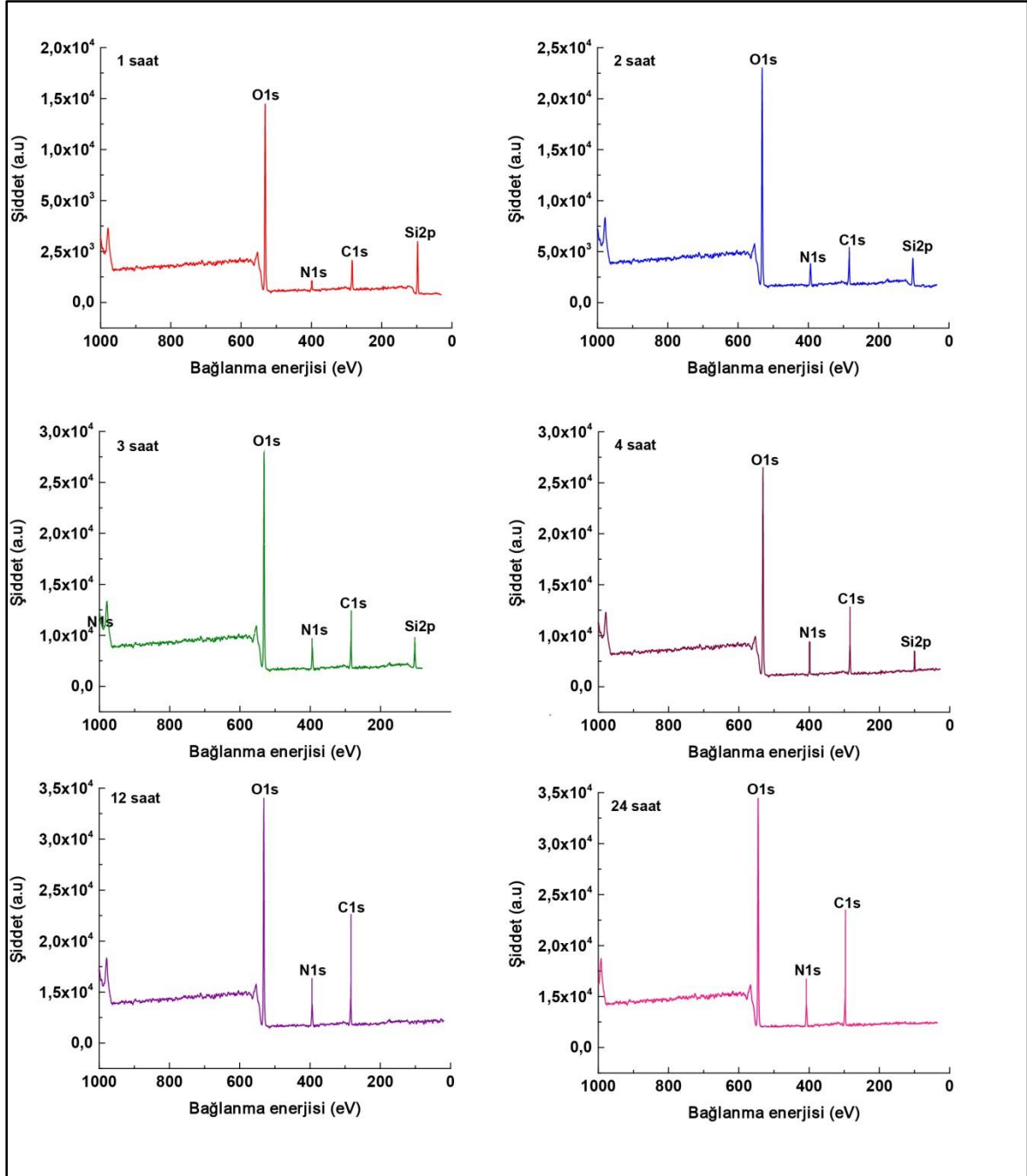
Farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilmlerin süreye bağlı gösterdikleri değişimin FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1 ile 4 saat arasında dopamin-melanin agregalarının oluşmaya başladığı ve 4 saat boyunca devam ettiği gözlemlenmiştir. 12 ve 24 saatte oluşan P(DOPA) spektrumlar incelendiğinde ise, 4 saatte oluşan polidopamin nanofilm spektrumu ile hemen hemen aynıdır, sadece şiddetinde ve genişliğinde çok az artış gözlemlenmiştir. Bu durum, dopamin-melanin agregalarının 1 saatlik süre içerisinde oluşmaya başladığının ve ilerleyen zaman içerisinde de polimerleşmenin devam ettiğinin ve 4 saatin sonunda ise polimerleşmenin bittiği, 4 saatten sonra da, kendiliğinden birikme ile dopamin-melanin agregalarının katman oluşturduğu ile açıklanabilir.

Dhalimini ve arkadaşları bir çalışmada mürekkep balığının yapısındaki melanin polimerini Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi (FTIR) ile incelemişlerdir ve yaklaşık olarak 3300 ile 3450 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş band melanin (polidopamin) yapısındaki O-H ve N-H titreşim gerilmelerine ait olduğunu ve 2917 cm^{-1} deki orta yoğunluklu bant ve 2839 cm^{-1} 'deki gözlemlenen iki absorpsiyon piki, alifatik C-H grubunun gerilme titreşimine ait olduğunu bildirmişlerdir. 1621 cm^{-1} 'deki gözlemlenen karakteristik güçlü bandın ($1647 - 1531\text{ cm}^{-1}$ arasında), aromatik halkanın C = C ve C = N bağının bükülme titreşim modlarına ait olduğunu belirtmişlerdir [80].

Buna benzer bir çalışmada, Centeno ve arkadaşları, polidopaminin kimyasal yapısını FTIR ile karakterize ettiklerinde, $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ spektral bölgeleri arasındaki geniş bir absorpsiyonun, karboksilik asidin O-H ve N-H gerdirme titreşimlerine atfedilebileceğini ve indolik ve pirolitik sistemlerde aromatik amino fonksiyonlarının ve fenolik fonksiyonların ortaya çıkabileceğini söylemişlerdir [81,82].

6.3. Polidopamin Nanofilmlerin Kimyasal Yapılarının XPS İle İncelenmesi

Dopaminin alkali ortamda oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde, 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeyleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır ve farklı sürelerde hazırlanan nanofilmlerin kimyasal yapıları X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi ile analizi yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4. Farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeylerin XPS spektrumları

Dopaminin, sabit koşullar altında, oksijen varlığında kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeylerinin kimyasal yapılarına ait XPS spektrumları incelendiğinde (Şekil 6.4), P(DOPA) yapısındaki C1s, N1s, O1s ve Si2p elementlerine ait bağlanma enerjileri sırasıyla 285 eV, 400 eV, 530 eV ve 100 eV olarak belirlenmiştir [83,84]. Bu bileşenlere ait % bağıl oranları Çizelge 6.1’de verilmiştir

Çizelge 6.1. C1s, N1s, O1s ve Si2p elementlerin P(DOPA) nanofilm oluşum sürelerine bağlı % bağlı oranları

Oluşum süresi(saat)	O1s%bağlı oranı	C1s %bağlı oranı	N1s %bağlı oranı	Si2p% bağlı oranı
1	54,0	18,6	2,5	24,9
2	56,1	24,7	4,3	18,0
3	58,9	27,9	5,6	6,2
4	59,2	31,7	5,9	3,8
12	60,2	33,0	6,8	-
24	60,0	33,2	6,8	-

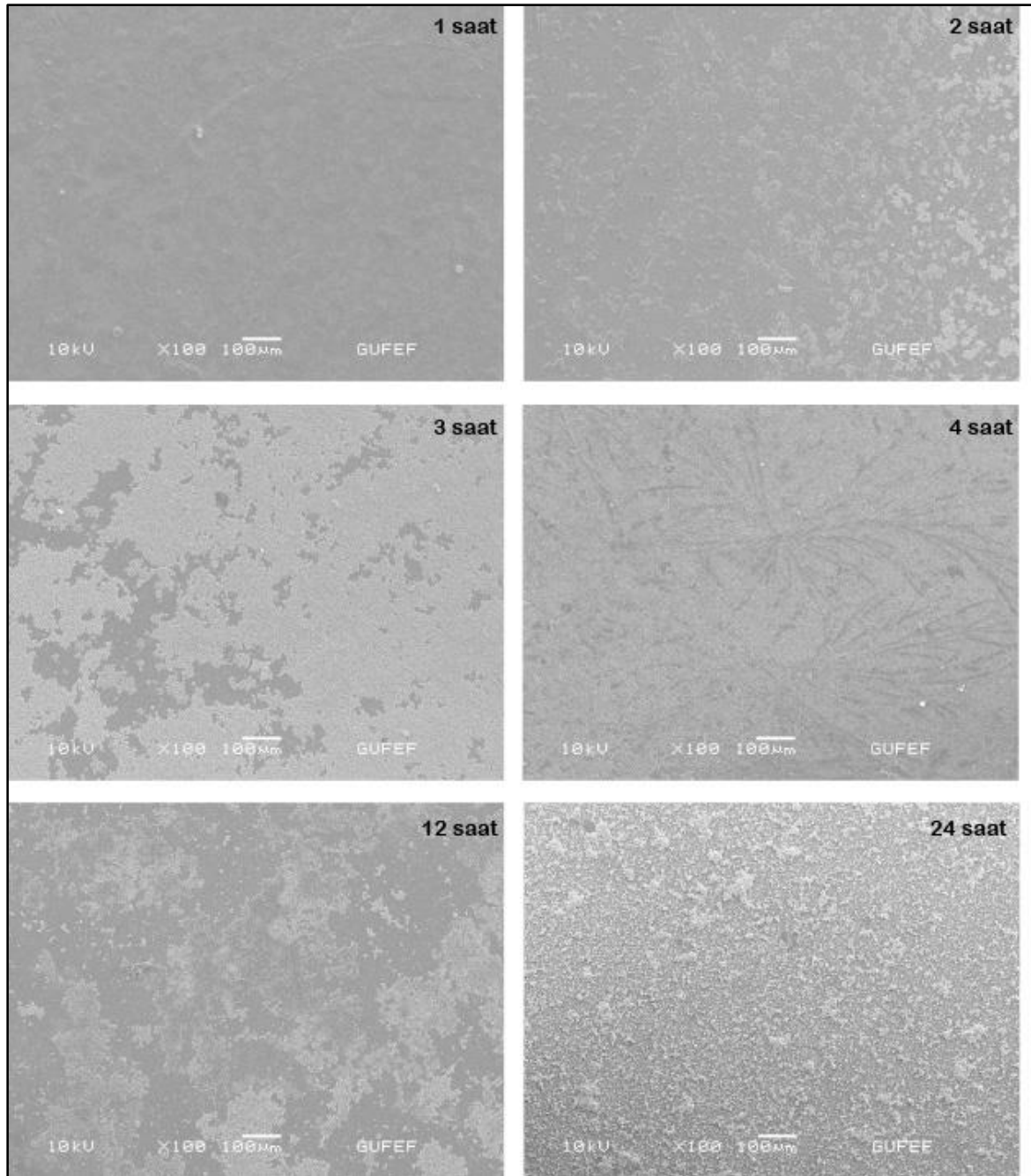
Çizelge 6.1’de verilen elementlere ait % bağlı oranlara bakıldığında, polidopamin oluşumunun süreyle orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat, Si2p’ye ait % bağlı oranında ise polidopamin oluşum süresi arttıkça azalma gözlemlenmiştir ve 4 saat sonrası oluşan P(DOPA) nanofilmelerinde ise Si2p’ye ait pikler gözlemlenmemektedir. Bu değişimin sebebi, dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerizasyonu ile P(DOPA) oluşum süresi arttıkça dopamin-melanin agregalarının yüzeyde birikme yaparak silika yüzeyinin tamamının kapladığından kaynaklanıyor olabilir.

Zangmeister ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, Altın yüzeylerini farklı sürelerde (2, 5, 10, 60 dakika ve 16 saat) oluşturulan P(DOPA) tabakası ile kaplamışlardır ve farklı sürelerde oluşturulan P(DOPA) kaplı altın yüzeylerin FT-IR, XPS ve elektrokimyasal metodlarla karakterize etmişlerdir. P(DOPA) kaplı altın yüzeylerin kimyasal yapılarının XPS analizi sonucu, Polidopamin yapısındaki C1s, N1s, O1s bileşenlerinin % bağlı oranlarında polidopamin oluşum süresiyle orantılı olarak artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, 16 saatte oluşturulan kaplama sonucu altın yüzeylerine ait Au4f5/2 ve Au4f7/2 piklerinin gözlemlenmediğini göstermişlerdir [15].

Benzer bir çalışmada, Bernsmann ve arkadaşları silikon oksit üzerinde, 1, 2, 3 ve 8 saat süre boyunca Dopamin-Melanin büyümesinin karakterizasyonu inceleyerek polidopamin filmlerin kalınlıklarını kontrol etmişlerdir. XPS karakterizasyonu sonucu, C1s, N1s, O1s bileşenlerinin % bağlı oranlarında polidopamin oluşum süresiyle orantılı olarak artış gösterdiğini gözlemlenmiştir. Silikon oksit üzerinde 1 saat boyunca dopamin-melanin büyümesinin (oluşumunun) Si2p’ye ait % bağlı oranı 34,8 iken, 8 saat sonrası oluşan polidopamin filmlerinde ise % bağlı oranın 14 olduğunu bildirmişlerdir [85].

6.4. Polidopamin Nanofilm Yüzeylerinin SEM Görüntülerinin İncelenmesi.

Dopaminin alkali ortamda oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde, 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeyleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır ve hazırlanan nanofilmlerin oluşumu Taramalı Elektron Mikroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) kaplı silika yüzeylerin SEM görüntüleri

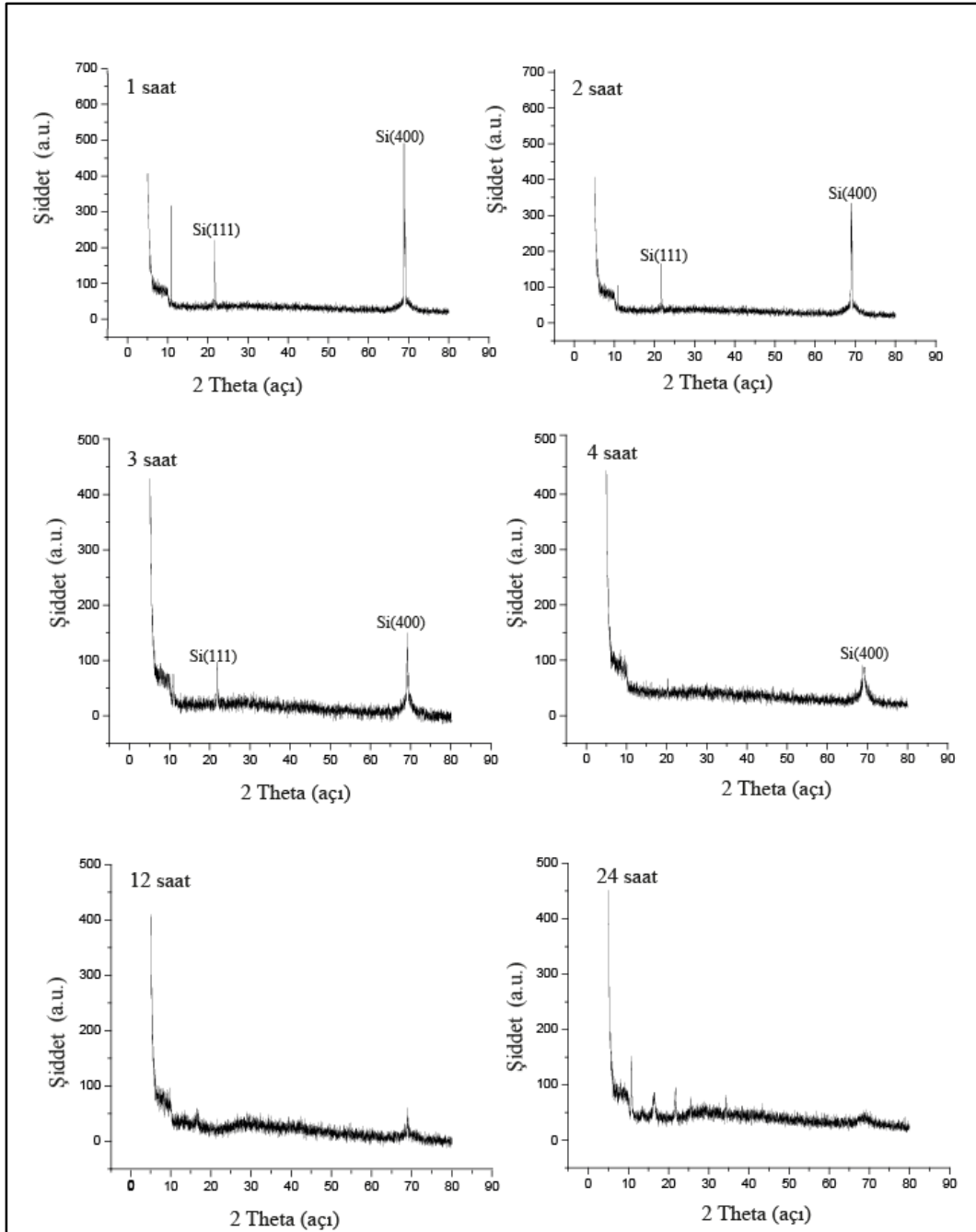
Şekil 6.5'te verilen farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) kaplı silika yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde, ilk saatte hazırlanan P(DOPA) kaplı silika yüzeylerin ince film tabakası ile kaplandığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, dopaminin oksijenli ortamda kendiliğinden oksidatif polimerizasyonun başladığından olabilir. 2 ve 3 saat sonrası oluşturulan polidopamin nanofilmlere bakıldığında, silika yüzeylerini kaplamaya devam etmektedir. Bu durum, polimerizasyonunun devam etmesi ile açıklanabilir. 4 saatte oluşturulan P(DOPA) nanofilmlerinde ise, silika yüzeyin tamamı kaplandığı görülmektedir, 4 saatten sonra oluşturulan P(DOPA) nanofilmler incelendiğinde ise polidopamin tabakasının silika yüzeyinde katman oluşturmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca, 24 saat sonrası oluşan polidopamin nanofilmlerinde birikmenin daha da arttığı görülmektedir. Bu görüntülerden anlaşılabileceği üzere, polimerizasyonun 4 saatte bittiğinin, 4 saat sonrası artık yüzeyde dopamin agregaları birikmeye başlamıştır. Ayrıca, polidopamin nanofilm oluşumundaki zamanının etkisine, Bölüm 6.3'te açıklanan X-ışını kırınım desenleri de kanıt olabilir.

Kim ve arkadaşları bir çalışmada, hava ortamında ve saf oksijen ortamında hazırlanan polidopamin (dopamin-melanin) film oluşumuna oksijen derişiminin etkisini araştırmışlar ve iki farklı ortamlarda, 30 dakika boyunca silikon yüzeylerini polidopamin tabakası ile kaplamışlar. Farklı ortamlarda hazırlanan P(DOPA) kaplı silikon yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskopu ile inceleyerek karşılaştırmışlar ve 30 dakika boyunca silikon yüzeyleri polidopamin ince tabakası ile kaplandığını bildirmişler. Ayrıca, saf oksijen ortamında P(DOPA) kaplı yüzeylerin daha pürüzsüz yüzeye sahip olduğunu belirtmişler [33].

Wu ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, alkali ortamda (pH 8,5) sabit koşullar altında, dopamin çözeltisi ve hava arayüzeyinde dopamin-melanin filmlerin oluşumunu incelemişler. Dopamin ve hava arayüzeyinde oluşan bu dopamin-melanin filmlerin kalınlıklarının, çözeltideki dopamin derişiminden ve reaksiyon süresinden daha çok etkilendiğini belirtmişler. Oluşturulan bu filmlerin SEM görüntülerini incelemişler ve reaksiyon süresiyle doğrusal artış gösterdiğini belirtmişler [17].

6.5. Polidopamin Nanofilmlerinin XRD Analizi.

Dopaminin alkali ortamda oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde, 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeyleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır ve hazırlanan nanofilmlerin oluşumu X-ışınları kırınım difraksiyonu ile incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. P(DOPA) nanofilmlerin kırınım desenlerinin oluşum süresine bağlı değişim spektrumu

Şekil 6.6’da verilen, farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilmlerine ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde, dopaminin kendiliğinden oksidasyonu sonucu polidopamin nanofilm oluşumunun zamanla değişim gösterdiği gözlemlenmiştir. P(DOPA) nanofilmlerine ait XRD kırınım deseninde, (4 0 0) ve (1 1 1) yüzey merkezli kübik (fcc) faz düzeylerine dayanarak 2θ değerlerinin 70° ve 23° olduğu belirlenen açılı Si(100) yüzeyini atfediyor [86,87]. P(DOPA) nanofilmine ait herhangi bir XRD kırınım pikinin gözlemlenmemesi, polidopaminin amorf yapısından kaynaklanıyor olabilir. 1 saat süreyle oluşan P(DOPA)’nın kırınım deseninde silika yüzeylerinin ince P(DOPA) tabakası ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, polimerleşmenin başlamasından kaynaklanıyor olabilir. 2 ve 3 saat sonrası oluşan P(DOPA) XRD spektrumuna bakıldığında, Si(100) yüzeylerine ait kırınım pikinin şiddetinde giderek azalma gözlemlenmiştir. Bu azalma, polimerleşmenin devam ederek silika yüzeylerinin kaplamasından kaynaklanıyor olabilir. 4 saatte oluşan P(DOPA) nanofilmlerinin ise silika yüzeylerini tamamen kapladığı gözlemlenmiştir. 12 ve 24 saat aralıklarında ise P(DOPA) nanofilmlerine ait kırınım spektrumlarında çok az değişim gözlemlenmiştir ve polidopamin tabakasının silika yüzeyinde katman oluşturmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca, 24 saatte oluşan polidopamin nanofilmlerinde birikmenin daha da arttığı görülmektedir. Bu görüntülerden anlaşılabileceği üzere, polimerizasyonun 4 saatte bittiğinin, 4 saat sonrası da artık yüzeyde dopamin agregaları birikmeye başlamıştır. Polidopamin amorf yapısından dolayı silika yüzeylerini tamamen kaplamıştır ve silika yüzeylerinin kristal yapısına etki etmemiştir. Ayrıca, polidopamin nanofilm oluşumuna zamanın etkisine, Bölüm 6.4’te açıklanan P(DOPA) nanofilm kaplı silika yüzeylerinin SEM görüntüleri kanıt olabilir.

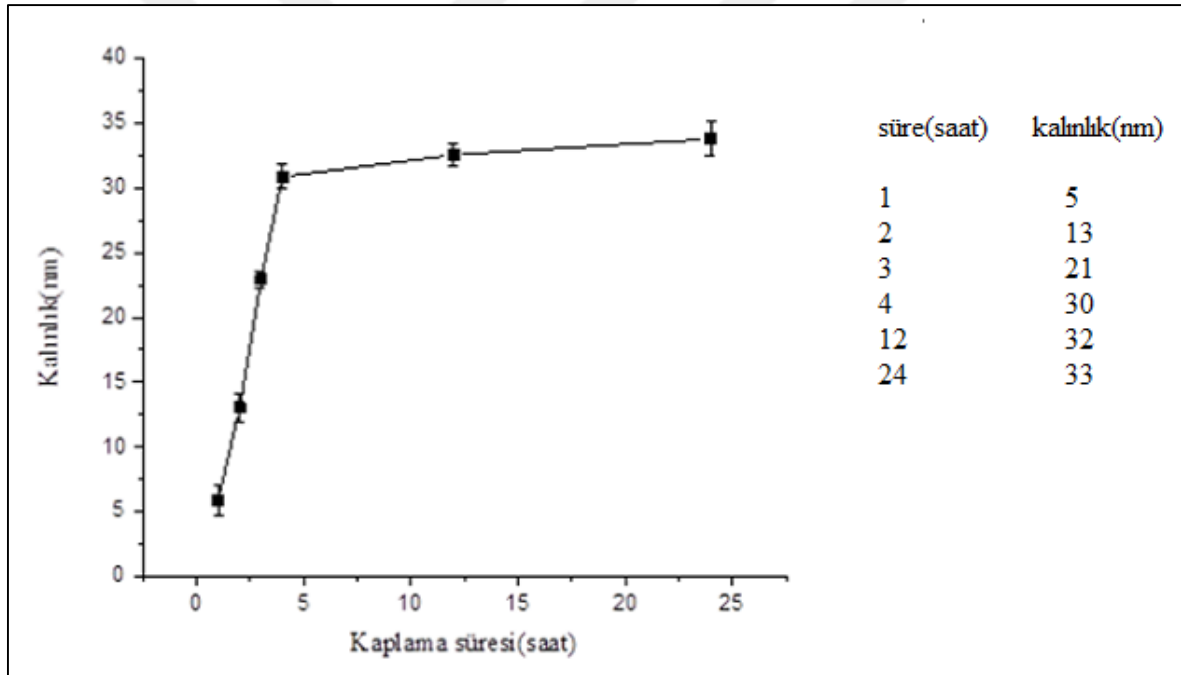
Yang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu ile hazırlanan P(DOPA) kaplı manyetik nanotanciklerin kristal yapıları XRD ile incelenmiş ve P(DOPA) kaplı manyetik nanotanciklerin XRD spektrumlarının saf manyetik nanotanciklerin spektrumuyla aynı olduğunu gözlemlenmiştir. Ayrıca, P(DOPA) tabakasının XRD desenini etkilemediğini, dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi esnasında manyetik nanotanciklerin kristal faz kararlılığının değişmediğini gözlemlenmiştir [88].

Wang ve grup arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, Midyelerin güçlü adhesiv özelliklerinden esinlenerek, yüzey fonksiyonelleştirmesi ile P(DOPA) kaplı silika mikroküreleri sentezlemişler ve P(DOPA) kaplı silika yüzeylerin XRD ile

karakterizasyonunda, silika mikroküreler yüzeyindeki P(DOPA) katmanının XRD spektrumunu etkilemediğini belirtmişler [89].

6.6. Nanofilm Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometre İle Karakterizasyonu

Dopaminin alkalik ortamda oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile farklı sürelerde, 1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat boyunca P(DOPA) nanofilm kaplı silisyum yüzeyleri Bölüm 5.3'te anlatıldığı gibi hazırlanmıştır ve hazırlanan nanofilmlerin kalınlıklarının zamanla nasıl değişim gösterdikleri Spektroskopik Elipsometre (Jobin Yvon-Horiba) sistemi ile incelenmiştir. Şekil 6.6' ta PDOPA (dopamine-melanin) nanofilmlerine ait kalınlık ölçümleri verilmiştir.



Şekil 6.7. P(DOPA) nanofilm oluşum süresine bağlı kalınlık değişim grafiği

Şekil 6.7. incelendiğinde, farklı sürelerde hazırlanan P(DOPA) nanofilm kalınlıklarında zamanla lineer olarak artış gösterdiği görülmektedir. P(DOPA) nanofilm oluşurken 1 saatlik kalınlık 5 nm olarak ölçülmesi silikon yüzeylerimizin polidopamin tabakası ile kaplandığını göstermektedir. 4 saatte 30 nm olarak ölçülmesi de kaplamanın zamanla doğrusal olarak arttığını gösterir. 4 saat ile 24 saat arasında P(DOPA) nanofilm kalınlıklarında artış olması gerekirken aksine çok az bir değişim olduğu görülmüştür. Bu durum polimerizasyonun 4 saatte tamamlandığını ve 4 saatten sonra da yüzeyde katman

oluşmaya başladığını göstermektedir, yani polidopamin (dopamin-melanin) agregaları st-üste birikmiştir. P(DOPA) nanofilm kalınlıklarının silika yüzeylerine kaplanma süresine bağlı olarak gösterdikleri bu değişimin ispatı olarak Bolm 6.4'te açıklanan SEM görüntüleri verilebilir. Ayrıca, Bölüm 6.2'de açıklanan FTIR sonuçlarında, 4 saatten sonraki spektrumların aynı olması ve sadece piklerin şiddetindeki artışlar da bunun bir kanıtı olabilir.

Terrill ve arkadaşları yaptıkları benzer bir çalışmada, aynı yöntem ile cam slayt, silikon ve teflon yüzeylerini polidopamin tabakası ile kaplamışlar. Kaplama süresine (30 dakika, 1, 6, 24 ve 30 saat) bağlı olarak polidopamin nanofilm kalınlıklarındaki değişimi Elipsometre ve Profilometre ile incelemişler. Sonuç olarak, P(DOPA) nanofilm kalınlıklarının 24 saat boyunca arttığını ve 24 saat ile 30 saat arasında çok az bir farkın olduğunu gözlemlemişler. 24 saatten sonra kaplamanın bir öneminin olmadığını, artık belli kısımlarda sadece birikme olmaya başladığını belirtmişler [90].

Benzer şekilde Bernsmann ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, silikon oksit üzerinde kontrollu dopamin-melanin birikmesini incelemişlerdir. Elipsometre ile zamanın bir fonksiyonu olarak silikon oksit üzerine kaplanan filmlerin kalınlıklarını incelemişler ve tepkime süresi ile doğrusal olarak değiştiğini gözlemlemişler [65].



7. SONUÇ

Polidopamin P(DOPA), dopaminin (DOPA) oksidatif kendiliğinden polimerleşmesi ile sentezlenen, koyu kahverengi-siyah, organik çözücülerde çözünmeyen bir biyopolimerdir. P(DOPA) aynı zamanda doğal olarak oluşan melanin (eumelanin)'nin sentetik bir analogudur. Dopamin beyinde bir nörotransmitter olarak işlev gören, insan motivasyonundan ve hareketinden sorumlu olan ilginç bir biyomoleküldür. Dopamin biyomolekülü, yüksek miktarda katekol ve amin fonksiyonel grup içerdikleri midyelerin adhesive proteinlerinin kimyasal bileşimini taklit eden katekol gruplarına sahiptir. Alkali koşullar altında, dopaminin katekol fonksiyonel grubu, kendi kendine polimerleşerek malzeme yüzeylerinde ince filmler oluşturmalarını sağlayan benzokinona yükseltgenirler. Eşsiz katekolamin yapısından dolayı metaller, metaloksitler, polimerler ve seramikler de dahil olmak üzere sayısız organik veya inorganik yüzeylere olağanüstü kuvvetle yapışabilmektedir. Dopamin ile organik bir yüzey arasında geri dönüşü olmayan güçlü bir kovalent bağlanmanın olduğu düşünülmektedir.

Tez çalışmasında, dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu yaklaşımı ile farklı sürelerde (1, 2, 3, 4, 12 ve 24 saat) dopamin çözeltisinin yüzeyinde tekdüze dopamin-melanin ince filmlerin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu polidopamin nanofilmlerin oluşumunun süreye bağlı gösterdikleri değişimleri incelenmiştir. P(DOPA) nanofilmlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi, kimyasal karakterizasyonu XPS spektroskopisi, nanofilmlerin yüzey morfolojisi ise SEM ile analiz edildi. P(DOPA) nanofilm kalınlıklarındaki zamanla değişim Spektroskopik Elipsometre ile karakterize edildi.

Bu karakterizasyonlar sonucunda, sabit koşullar altında, alkali ortamda, dopaminin kendiliğinden oksidatif polimerizasyonu ile oluşturduğu polidopamin nanofilmlerin artan reaksiyon süresiyle değişim gösterdiği belirlendi ve polimerleşmenin 4 saatte tamamlandığı, 4 saatten sonra da artık silika yüzeyinde kendiliğinden düzenlenme (self-assembly) ile dopamin-melanin agregalarının farklı kısımlarda tabaka oluşturmaya başladığı görüldü. Polidopamin yapısındaki C1s, N1s, ve O1s elementlerine ait yüzde bağıl oranlarında da 4 saate kadar önemli ölçüde artış gösterdiği, fakat 12 ile 24 saat aralığında ise çok az farkın olduğu belirlenmiştir. 4 saat süre içerisinde, P(DOPA) nanofilm kalınlıklarında artan

reaksiyon süresiyle gözlenen doğrusal artış Spektroskopik Elipsometre ölçümlerinden belirlenmiştir ve 4 saatteki kalınlık 30 nm olarak ölçülmüştür.

Dopaminin oksidatif kendiliğinden polimerizasyonu, doğal eumelaninlerin oluşumuna benzerdir ve P(DOPA) kaplamaları, eumelaninlerinkilere benzer bir fiziksel morfoloji ve kimyasal bileşime sahiptirler. Bu sonuçlar, dopaminin, oksijenin varlığında kendiliğinden polimerizasyonu ile katı malzemelerin sulu çözelti içindeki yüzey modifikasyonunu sağlayabilir olduğunu göstermektedir. P(DOPA) kaplama, yüzey modifiyeli katı materyalleri biyomimetik fonksiyonlarla sonlandırır, bu da malzemelerin uygulamalarının çeşitli alanlara yayılmasına ve melanin benzeri P(DOPA)'nın esinlenmesine dayanan yeni fonksiyonel materyallerin geliştirilmesine olanak tanır.

KAYNAKLAR

1. Tavsan, F. and Sonmez, E. (2015). Biomimicry in furniture design. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 197, 2285-2292.
2. Aziz, M. S. (2016). Biomimicry as an approach for bio-inspired structure with the aid of computation. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 707-714.
3. Benyus, J. M. (1997). *Biomimicry: Innovation inspired by nature*. New York: Quill.
4. Özgür, E., Parlak, O., Beni, V., Turner, A. P., and Uzun, L. (2017). Bioinspired design of a polymer-based biohybrid sensor interface. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 674-682.
5. Malitesta, C., Losito, I., and Zambonin, P. G. (1999). Molecularly imprinted electrosynthesized polymers: new materials for biomimetic sensors. *Analytical Chemistry*, 71(7), 1366-1370.
6. Li, X., Xie, C., Xia, H., and Wang, Z. (2018). pH and Ultrasound Dual-Responsive Polydopamine Coated Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Drug Release. *Langmuir*, 7(3), 248-300.
7. Zhou, W. H., Lu, C. H., Guo, X. C., Chen, F. R., Yang, H. H., and Wang, X. R. (2010). Mussel-inspired molecularly imprinted polymer coating superparamagnetic nanoparticles for protein recognition. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 880-883.
8. Ju, K. Y., Lee, Y., Lee, S., Park, S. B., and Lee, J. K. (2011). Bioinspired polymerization of dopamine to generate melanin-like nanoparticles having an excellent free-radical-scavenging property. *Biomacromolecules*, 12(3), 625-632.
9. Zongguang, L., Shuxin, Q., and Jie, W. (2015). Application of polydopamine in surface modification of biomaterials. *Progress in Chemistry*, 27(2-3), 212-219.
10. Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., and Messersmith, P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318(5849), 426-430.
11. Lee, H., Rho, J., and Messersmith, P. B. (2009). Facile conjugation of biomolecules onto surfaces via mussel adhesive protein inspired coatings. *Advanced Materials*, 21(4), 431-434.
12. Hashim A. A. (2010). *Polymer thin films*. Sheffield Hallam University, United Kingdom: In-Thech. 5-10.
13. Vendra, V. K., Wu, L., and Krishnan, S. (2010). *Polymer thin films for biomedical applications*. Wiley-VCH: Weinheim. 1-25.
14. Raviv, U. (2016). Special issue: self-assembly of biomolecules. *Israel Journal of Chemistry*, 56(8), 580-580.

15. Schoonen, L., and van Hest, J. C. (2014). Functionalization of protein-based nanocages for drug delivery applications. *Nanoscale*, 6(13), 7124-7141.
16. Sanchez, C., Arribart, H., and Guille, M. M. G. (2005). Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nature materials*, 4(4), 277.
17. Palivan, C. G., Goers, R., Najer, A., Zhang, X., Car, A., and Meier, W. (2016). Bioinspired polymer vesicles and membranes for biological and medical applications. *Chemical Society Reviews*, 45(2), 377-411.
18. Zangmeister, R. A., Morris, T. A., and Tarlov, M. J. (2013). Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine. *Langmuir*, 29(27), 8619-8628.
19. Batul, R. , Tamanna, T. , Khaliq, A. , and Yu, A. (2017). Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. *Biomaterials science*, 5(7), 1204-1229.
20. Wu, T. F. , and Hong, J. D. (2015). Dopamine-melanin nanofilms for biomimetic structural coloration. *Biomacromolecules*, 16(2), 660-666.
21. Raper, H. S. (1927). The tyrosinase-tyrosine reaction: production from tyrosine of 5:6-dihydroxyindole and 5: 6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid—the precursors of melanin. *Biochemical Journal*, 21(1), 89.
22. Mason, H. S. (1948). The chemistry of melanin III. Mechanism of the oxidation of dihydroxyphenylalanine by tyrosinase. *Journal of Biological Chemistry*, 172(1), 83-99.
23. Tran, M. L., Powell, B. J., and Meredith, P. (2006). Chemical and structural disorder in eumelanins: a possible explanation for broadband absorbance. *Biophysical Journal*, 90(3), 743-752.
24. Rosei, M. A., Mosca, L., and Galluzzi, F. (1996). Photoelectronic properties of synthetic melanins. *Synthetic Metals*, 76(1-3), 331-335.
25. Wise, R. A. (2004). Dopamine, learning and motivation. *Nature reviews neuroscience*, 5(6), 483.
26. Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., and Messersmith, P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318(5849), 426-430.
27. Yang, F. (2012). *Self-polymerized Dopamine Thin Film as Bioadhesive*. Master's Thesis, University of Waterloo, Master of Applied Science in Chemical Engineering, Canada, 4-20.
28. Messersmith, P. B., Lee, H., and Scherer, N. F. (2006). Single-molecule mechanics of mussel adhesion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(35), 12999-13003.

29. McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., Rowe, B. W., Miller, D. J., Chun, B. J., and Freeman, B. D. (2010). Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. *Polymer*, 51(15), 3472-3485.
30. Ku, S. H., Ryu, J., Hong, S. K., Lee, H., and Park, C. B. (2010). General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces. *Biomaterials*, 31(9), 2535-2541.
31. Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M. and Messersmith, P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318(5849), 426-430.
32. Xi, Z. Y., Xu, Y. Y., Zhu, L. P., Wang, Y. and Zhu, B. K. (2009). A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly (DOPA) and poly (dopamine). *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), 244-253.
33. Montagna, W., Prota, G., and Kenney Jr, J. A. (2012). *Black skin: structure and function*. United Kindom: Academic Press Limited. 24-27.
34. Kang, S. M., Park, S., Kim, D., Park, S. Y., Ruoff, R. S., and Lee, H. (2011). Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide by mussel-inspired chemistry. *Advanced Functional Materials*, 21(1), 108-112.
35. Zhou, W. H., Lu, C. H., Guo, X. C., Chen, F. R., Yang, H. H., and Wang, X. R. (2010). Mussel-inspired molecularly imprinted polymer coating superparamagnetic nanoparticles for protein recognition. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 880-883.
36. Lee, H., Lee, B. P., and Messersmith, P. B. (2007). A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature*, 448(7151), 338.
37. Lee, M., Rho, J., Lee, D. E., Hong, S., Choi, S. J., Messersmith, P. B., and Lee, H. (2012). Water detoxification by a substrate-bound catecholamine adsorbent. *ChemPlusChem*, 77(11), 987-990.
38. Zheng, T. T., Zhang, R., Zou, L., and Zhu, J. J. (2012). A label-free cytosensor for the enhanced electrochemical detection of cancer cells using polydopamine-coated carbon nanotubes. *Analyst*, 137(6), 1316-1318.
39. Yang, S. H., Kang, S. M., Lee, K. B., Chung, T. D., Lee, H., and Choi, I. S. (2011). Mussel-inspired encapsulation and functionalization of individual yeast cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(9), 2795-2797.
40. Bettinger, C. J., Bruggeman, J. P., Misra, A., Borenstein, J. T., and Langer, R. (2009). Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, 30(17), 3050-3057.
41. Ku, S. H., Lee, J. S., and Park, C. B. (2010). Spatial control of cell adhesion and patterning through mussel-inspired surface modification by polydopamine. *Langmuir*, 26(19), 15104-15108.

42. Kang, S. M., You, I., Cho, W. K., Shon, H. K., Lee, T. G., Choi, I. S., and Lee, H. (2010). One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9401-9404.
43. Lee, M., Rho, J., Lee, D. E., Hong, S., Choi, S. J., Messersmith, P. B., and Lee, H. (2012). Water detoxification by a substrate-bound catecholamine adsorbent. *ChemPlusChem*, 77(11), 987-990.
44. Ko, J. W., Kim, J. H., and Park, C. B. (2013). Synthesis of visible light-active CeO₂ sheets via mussel-inspired CaCO₃ mineralization. *Journal of Materials Chemistry*, 1(2), 241-245.
45. You, I., Jeon, H., Lee, K., Do, M., Seo, Y. C., Lee, H. A., and Lee, H. (2017). Polydopamine coating in organic solvent for material-independent immobilization of water-insoluble molecules and avoidance of substrate hydrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 379-385.
46. Sileika, T. S., Kim, H. D., Maniak, P., and Messersmith, P. B. (2011). Antibacterial performance of polydopamine-modified polymer surfaces containing passive and active components. *American Chemical Society applied materials and interfaces*, 3(12), 4602-4610.
47. Liu, R., Guo, Y., Odusote, G., Qu, F., and Priestley, R. D. (2013). Core-shell Fe₃O₄ polydopamine nanoparticles serve multipurpose as drug carrier, catalyst support and carbon adsorbent. *American Chemical Society applied materials and interfaces*, 5(18), 9167-9171.
48. Black, K. C., Yi, J., Rivera, J. G., Zelasko-Leon, D. C., and Messersmith, P. B. (2013). Polydopamine-enabled surface functionalization of gold nanorods for cancer cell-targeted imaging and photothermal therapy. *Nanomedicine*, 8(1), 17-28.
49. Wang, S., Zhao, X., Wang, S., Qian, J., and He, S. (2016). Biologically inspired polydopamine capped gold nanorods for drug delivery and light-mediated cancer therapy. *American Chemical Society applied materials and interfaces*, 8(37), 24368-24384.
50. Zhang, L., Su, H., Cai, J., Cheng, D., Ma, Y., Zhang, J., and Zhang, C. (2016). A multifunctional platform for tumor angiogenesis-targeted chemo-thermal therapy using polydopamine-coated gold nanorods. *American Chemical Society Nano*, 10(11), 10404-10417.
51. Orishchin, N., Crane, C. C., Brownell, M., Wang, T., Jenkins, S., Zou, M., and Chen, J. (2017). Rapid deposition of uniform polydopamine coatings on nanoparticle surfaces with controllable thickness. *Langmuir*, 33(24), 6046-6053.
52. Meeker, D. G., Jenkins, S. V., Miller, E. K., Beenken, K. E., Loughran, A. J., Powless, A., and Chen, J. (2016). Synergistic photothermal and antibiotic killing of biofilm-associated *Staphylococcus aureus* using targeted antibiotic-loaded gold nanoconstructs. *American Chemical Society infectious diseases*, 2(4), 241-250.

53. Ryu, J., Ku, S. H., Lee, H., and Park, C. B. (2010). Mussel-inspired polydopamine coating as a universal route to hydroxyapatite crystallization. *Advanced Functional Materials*, 20(13), 2132-2139.
54. Xing, B., and Yin, X. B. (2009). Novel Poly-Dopamine Adhesive for a Halloysite Nanotube-Ru (bpy) 32+ Electrochemiluminescent Sensor. *PloS One*, 4(7), 6451.
55. Akemi Ooka, A., and Garrell, R. L. (2000). Surface-enhanced Raman spectroscopy of DOPA-containing peptides related to adhesive protein of marine mussel, *Mytilus edulis*. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 57(2), 92-102.
56. Yu, M., Hwang, J., and Deming, T. J. (1999). Role of L-3, 4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 121(24), 5825-5826.
57. Liu, K., Wei, W. Z., Zeng, J. X., Liu, X. Y., and Gao, Y. P. (2006). Application of a novel electrosynthesized polydopamine-imprinted film to the capacitive sensing of nicotine. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(4), 724-729.
58. Bernsmann, F., Richert, L., Senger, B., Lavallo, P., Voegel, J. C., Schaaf, P., and Ball, V. (2008). Use of dopamine polymerisation to produce free-standing membranes from (PLL-HA) n exponentially growing multilayer films. *Soft Matter*, 4(8), 1621-1624.
59. Tran, M. L., Powell, B. J., and Meredith, P. (2006). Chemical and structural disorder in eumelanins: a possible explanation for broadband absorbance. *Biophysical journal*, 90(3), 743-752.
60. Fei, B., Qian, B., Yang, Z., Liu, W. C., Mak, C. L. And Xin, J. H.(2008). Coating carbon nanotubes by spontaneous oxidative polymerization of dopamine, *Carbon*, (46).1795-1797.
61. d'Ischia, M., Napolitano, A., Pezzella, A., Meredith, P., and Sarna, T. (2009). Chemical and structural diversity in eumelanins: unexplored bio-optoelectronic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(22), 3914-3921.
62. Dreyer, D. R., Miller, D. J., Freeman, B. D., Paul, D. R., and Bielawski, C. W. (2012). Elucidating the structure of poly (dopamine). *Langmuir*, 28(15), 6428-6435.
63. Allan F. M. B. (1983). *Handbook of solubility parameters*. Canada, Chemical Rubber Company (CRC) Press, 153-157.
64. Kim, H. W., McCloskey, B. D., Choi, T. H., Lee, C., Kim, M. J., Freeman, B. D., and Park, H. B. (2013). Oxygen concentration control of dopamine-induced high uniformity surface coating chemistry. *American Chemical Society applied materials and interfaces*, 5(2), 233-238.
65. Garip, Ş. (2005). *The characterization of bacteria with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy*. Master's Dissertation, The Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Turkey.

66. Kılıç, G. B., and Karahan, A. G. (2010). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and its usage in identification of lactic acid bacteria. *GIDA-Journal of Food*, 35(6), 445-452.
67. Iwai, H., Hammond, J. S., and Tanuma, S. (2009). Recent status of thin film analyses by XPS. *Journal of Surface Analysis*, 3(15), 264-270.
68. Pijpers, A. P., and Meier, R. J. (2001). Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS (ESCA) spectral analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3), 299-313.
69. He, B. B. (2009). *Two-Dimensional X-ray Diffraction (Third Edition)*. United States, Wiley: VCH, 1-23.
70. Jun, Y. W., Choi, J. S., and Cheon, J. (2007). Heterostructured magnetic nanoparticles: their versatility and high performance capabilities. *Chemical Communications*, (12), 1203-1214.
71. Çelik, G., and Şafak, H. (2004). İnce filmlerin optik özelliklerinin elipsometrik yöntemle belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fen Dergisi*, 1(19), 31-39.
72. Messersmith, P. B. (2008). Multitasking in tissues and materials. *Science*, 319(5871), 1767-1768.
73. d'Ischia, M., Napolitano, A., Ball, V., Chen, C. T., and Buehler, M. J. (2014). Polydopamine and eumelanin: From structure–property relationships to a unified tailoring strategy. *Accounts of chemical research*, 47(12), 3541-3550.
74. Ding, Y. H., Floren, M., and Tan, W. (2016). Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization. *Biosurface and biotribology*, 2(4), 121-136.
75. Arzillo, M., Mangiapia, G., Pezzella, A., Heenan, R. K., Radulescu, A., Paduano, L., and d'Ischia, M. (2012). Eumelanin buildup on the nanoscale: aggregate growth/assembly and visible absorption development in biomimetic 5,6-dihydroxyindole polymerization. *Biomacromolecules*, 13(8), 2379-2390.
76. Salomäki, M., Tupala, M., Parviainen, T., Leiro, J., Karonen, M., and Lukkari, J. (2016). Preparation of thin melanin-type films by surface-controlled oxidation. *Langmuir*, 32(16), 4103-4112.
77. Lerner, A. B., and Fitzpatrick, T. B. (1950). Biochemistry of melanin formation. *Physiological reviews*, 30(1), 91-126.
78. Hong, S., Na, Y. S., Choi, S., Song, I. T., Kim, W. Y., and Lee, H. (2012). Non covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation. *Advanced Functional Materials*, 22(22), 4711-4717.
79. Della Vecchia, N. F., Avolio, R., Alfè, M., Errico, M. E., Napolitano, A., and d'Ischia, M. (2013). Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point. *Advanced Functional Materials*, 23(10), 1331-1340.

80. Mboniyirivuze, A., Mwakikunga, B., Dhlamini, S. M., and Maaza, M. (2015). Fourier transform infrared spectroscopy for sepia melanin. *Physics and Materials Chemistry*, 2(3), 25-29.
81. Centeno, S. A., and Shamir, J. (2008). Surface enhanced Raman scattering (SERS) and FTIR characterization of the sepia melanin pigment used in works of art. *Journal of Molecular Structure*, 873(1-3), 149-159.
82. Bernsmann, F., Ersen, O., Voegel, J. C., Jan, E., Kotov, N. A., and Ball, V. (2010). Melanin-containing films: growth from dopamine solutions versus layer-by-layer deposition. *Chemistry Physica lChemistry*, 11(15), 3299-3305.
83. Zhu, L. P., Jiang, J. H., Zhu, B. K., and Xu, Y. Y. (2011). Immobilization of bovine serum albumin onto porous polyethylene membranes using strongly attached polydopamine as a spacer. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86(1), 111-118.
84. You, I., Jeon, H., Lee, K., Do, M., Seo, Y. C., Lee, H. A., and Lee, H. (2017). Polydopamine coating in organic solvent for material-independent immobilization of water-insoluble molecules and avoidance of substrate hydrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 379-385.
85. Bernsmann, F., Ponche, A., Ringwald, C., Hemmerlé, J., Raya, J., Bechinger, B., and Ball, V. (2009). Characterization of dopamine–melanin growth on silicon oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8234-8242.
86. Park, B. E., and Ishiwara, H. (2003). Formation of LaAlO_3 films on Si (100) substrates using molecular beam deposition. *Applied Physics Letters*, 82(8), 1197-1199.
87. Tang, Y., Cong, H., Chen, Z., and Cheng, H. (2005). An array of Eiffel-tower-shape AlN nanotips and its field emission properties. *Applied Physics Letters*, 86(23), 233-104.
88. Si, J. and Yang, H., (2011). Preparation and characterization of bio-compatible Fe_3O_4 Polydopamine spheres with core/shell nanostructure. *Material. Chemistry. Physics*. 128, 519-524.
89. Wang, W., Jiang, Y., Liao, Y., Tian, M., Zou, H. and Zhang, L., (2011). Fabrication of silver-coated silica microspheres through mussel-inspired surface functionalization. *J. Colloid Interf. Science*. 358, 567-574.
90. Terril. M. and Helen, C. (2015). Optimization of Polydopamine Coatings. *Honors Research Projects*. 84. The University of Akron.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARIPZHANOVA, Omatkhon
 Uyuğu : Kırgızistan
 Doğum tarihi ve yeri : 03.01.1991, Kırgızistan
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (546) 721 70 11
 e-mail : omatkhon.aripzhanova@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2015
Lise	Osh Girls High School	2010

İş Deneyimi

-

Yabancı Dil

Türkçe, İngilizce, Rusça, Kırgızca

Yayınlar

Arıpzhanova, O., Turan, E. and Tümtürk, H. (2017). Biomimetic Nanofilms. 1.st. International Turkish World Engineering and Science Congress, 290, Antalya.

Hobiler

Kitap okumak, Resim yapmak.



GAZİ GELECEKTİR..