



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**SUDA ÇÖZÜNEBİLEN KUANTUM  
NOKTALARIN SENTEZİ ve SENSÖR  
UYGULAMALARI**

**Muhammed Esad SAĞLAM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ekim-2017**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammed Esad SAĞLAM tarafından hazırlanan “*Suda Çözünebilen Kuantum Noktaların Sentezi ve Sensör Uygulamaları*” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

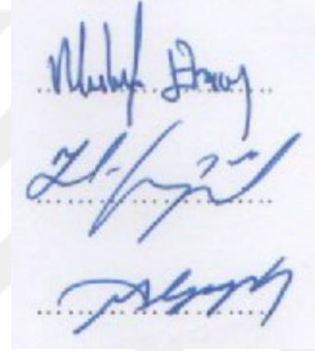
#### Danışman

Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

#### Üye

Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması NEÜ-BAP tarafından 161310004 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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



Muhammed Esad SAĞLAM

16.10.2017

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### SUDA ÇÖZÜNEBİLEN KUANTUM NOKTALARIN SENTEZİ ve SENSÖR UYGULAMALARI

**Muhammed Esad SAĞLAM**

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Haluk BİNGÖL**

**2017, 79 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

**Doç. Dr. Haluk BİNGÖL**

**Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN**

Son yirmi yıl süresince nanoteknolojideki gelişmelerle, hemen hemen tüm alanlarda uygulamalara sahip olan nano malzemeler artan bir ilgiye sahiptir. En yaygın kullanılan nano malzemelerden, fonksiyonlandırılmış inorganik kuantum noktaların yanı sıra suda çözünebilen karbon temelli kuantum noktalar da kimya, biyokimya ve farmakolojide florojenik sensör olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, son yılların ilgi çekici sıfır boyutlu ve suda çözünebilen nano malzemelerinden olan grafen kuantum nokta (GKN)'nın biyo-aktif malzemelerin tayininde florojenik sensör olarak kullanılmasıdır. Bu kapsamda, öncelikle GKN'ların hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafen oksit (GO) iyileştirilmiş Hummers yöntemi ile kimyasal olarak elde edilmiştir. Ardından, GKN yukarıdan-aşağıya yaklaşımı göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Bu aşamada asidik oksidasyon ve ardı sıra  $H_2O_2$  ile fiziksel parçalamayı içeren iki adımlı bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan GO ve GKN yapıları FT-IR, Raman, UV-Vis, floresans spektroskopisinin yanı sıra AFM, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen yüksek floresans özellikteki GKN'nın dopamin, askorbik asit, glikoz ve ürik asite karşı sensör özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, diğer moleküllerde herhangi bir değişme olmazken dopaminin GKN'ya ait floresans şiddeti azalttığını göstermiştir. Floresans sönmeye neden olan bu sonuç, kuantum nokta yapılarını kaplayacak şekilde dopaminin polimerleşmesine atfedilmiştir. Sulu çözelti ortamındaki optimize edilmiş şartlarda, dopamin tayini için 0,9849 korelasyon katsayısı ve 31 nM tayin sınırına sahip 0,040-0,800  $\mu$ M aralığında doğrusal bir derişim aralığı elde edilmiştir. Ayrıca, kâğıt temelli sensör olarak GKN emdirilmiş membranlarda da dopamin tayini gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan florojenik kâğıt sensörlerin şiddetlerinde de dopamin miktarına bağlı olarak azalmalar gözlenmiştir. Bu kâğıt temelli sensör çalışmalarında ise, tayin sınırı 1,7 mM olan 2,5-20 mM aralığında dopamin derişimi ile floresans şiddet arasında doğrusal bir değişme elde edilmiştir. Sonuç olarak, gerçekleştirilen bu çalışmanın basit ve seçici dopamin tayini için kullanılabilineceği kanaatindeyiz.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen oksit, grafen kuantum nokta, suda çözünebilen kuantum nokta, dopamin, kâğıt temelli sensör.

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

### **SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE QUANTUM DOTS AND SENSOR APPLICATION**

**Muhammed Esad SAĞLAM**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY**

**Advisor: Assoc. Prof. Haluk BİNGÖL**

**2017, 79 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

**Assoc. Prof. Dr. Haluk BİNGÖL**

**Assoc. Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN**

With the advances in nanotechnology over the past two decades, nanomaterials having applications in almost all areas has an increasing attention. Among the most widely used nanomaterials, carbon-based quantum dots as well as the functionalized inorganic quantum dots have been used as fluorogenic sensors in chemistry, biochemistry and pharmacology.

The main goal of this thesis study is the use of graphene quantum dots (GQDs), which has recently been very attractive zero dimensional and water-soluble nanomaterials, as a fluorogenic sensor in the detection of bioactive materials. In this context, graphene oxide (GO), the precursor material for the preparation of GKN, was firstly obtained chemically by the improved Hummers method. Then, GKN was prepared by considering top-down approach. In this step, a two-step reactions including acidic oxidation followed by physical cutting with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was performed. The prepared GO and GKN were characterized by FT-IR, Raman, UV-vis and fluorescence spectroscopy as well as AFM, SEM and TEM. The sensing properties of the highly fluorescent GKN towards dopamine, ascorbic acid, glucose and uric acid were investigated in detail. The results revealed that dopamine could decrease the fluorescence intensity of GKN attributing the covering the polymerized dopamine onto quantum dots resulted in fluorescent quenching while no change obtained for other molecules. Under the optimized conditions in aqueous conditions, the linear concentration range for the detection of dopamine was obtained within 0.040–0.800 μM, with the correlation coefficient of 0.9849 and a limit of detection of 31 nM. The detection of dopamine was also performed on the GKN immersed membrane paper as solid platform. The intensity of the prepared fluorescent paper was effectively decreased upon addition of dopamine. The good linear change between the fluorescence intensity of the paper and dopamine concentration was obtained in the range of 2.5–20 mM with a detection limit of 1.7 mM. As a result, we think that the performed method can be used for facile and selective for dopamine detection.

**Keywords:** Graphene oxide, graphene quantum dot, water-soluble quantum dot, dopamine, paper-based sensor.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Haluk BİNGÖL danışmanlığında tamamlanarak Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu tez çalışmasının yürütülmesinde maddi destek sağlayan NEÜ-BAP koordinatörlüğüne (161310004) teşekkürü bir borç bilirim.

Bilim insanı olma yolunda ilk adımımı atmamı sağlayan, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bu tez çalışmasının seçiminde ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışmamda bilgisi ve tecrübesini esirgmeden bana destek sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Erhan ZOR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın bütün aşamasında desteklerini esirgemeyen değerli laboratuvar çalışma arkadaşlarıma, lisans ve yüksek lisans boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen Mustafa UMUTLU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama ve sevgili kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim. Tez çalışmamda beni sabırla bekleyen çalışmamın her aşamasında yanımda olduğunu hissettiğim, yardım ve desteklerini eksik etmeyen ve yoğun çalışmalarım esnasında büyük bir sabır gösteren müstakbel eşim Serap Şemsinur TAŞKAN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Muhammed Esad SAĞLAM  
KONYA-2017

# İÇİNDEKİLER

|  |            |
|--|------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>v</b>   |
| <b>ÖNSÖZ</b> .....   | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                                     | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....                         | <b>ix</b>  |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....  | <b>1</b>   |
| 1.1. Nano Dünya .....  | 1          |
| 1.2. Kuantum Nokta.....                                      | 2          |
| 1.2.1. Tarihçesi.....  | 5          |
| 1.2.2. Kuantum Nokta Çeşitleri .....                         | 7          |
| 1.2.3. Kuantum Nokta Kullanım Alanları.....                  | 12         |
| 1.3. Sensörler .....   | 16         |
| 1.4. Dopamin.....  | 17         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....                           | <b>21</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....                           | <b>28</b>  |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                      | 28         |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar .....                               | 28         |
| 3.3. Karbon ve Grafen Tabanlı Materyallerin Sentezi.....     | 30         |
| 3.3.1. Grafen Oksit (GO) Eldesi .....                        | 31         |
| 3.3.2. Grafen Kuantum Nokta (GKN) Eldesi .....               | 33         |
| 3.4. Floresans Çalışmalar .....                              | 34         |
| 3.5. Kâğıt Temelli Sensörlerin Hazırlanması.....             | 35         |
| 3.5.1. Bekletme-Kurutma İle Hazırlama.....                   | 36         |
| 3.5.2. Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı İle Hazırlama .....       | 37         |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....              | <b>41</b>  |
| 4.1. Grafen Temelli Malzemelerin Karakterizasyonu .....      | 41         |
| 4.1.1. Grafen Oksit (GO)'in Karakterizasyonu.....            | 41         |
| 4.1.2. Grafen Kuantum Noktaların (GKN) Karakterizasyonu..... | 45         |
| 4.2. Floresans Çalışmaları.....                              | 48         |
| 4.2.1. Çözelti Ortamındaki Çalışmalar .....                  | 48         |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.2. Kâğıt Temelli Sensör Çalışmaları..... | 54        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>          | <b>58</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                       | <b>62</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                        | <b>68</b> |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Kısaltmalar

|                 |   |
|-----------------|---|
| AA              | : Askorbik asit                                     |
| AFM             | : Atomik kuvvet mikroskobu                          |
| C <sub>60</sub> | : Fulerenin   |
| DMF             | : Dimetil Formamit                                  |
| Do              | : Dopamin   |
| FTIR            | : Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre       |
| GKN             | : Grafen kuantum nokta                              |
| Gl              | : Glikoz  |
| GO              | : Grafen oksit                                      |
| HRTEM           | : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu |
| KKN             | : Karbon kuantum nokta                              |
| KTKN            | : Karbon temelli kuantum nokta                      |
| SEM             | : Taramalı elektron mikroskobu                      |
| STM             | : Taramalı tünelleme mikroskobu                     |
| TEM             | : Geçirimli elektron mikroskobu                     |
| UV-Vis          | : Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi          |
| ÜA              | : Ürik asit   |

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Nano Dünya

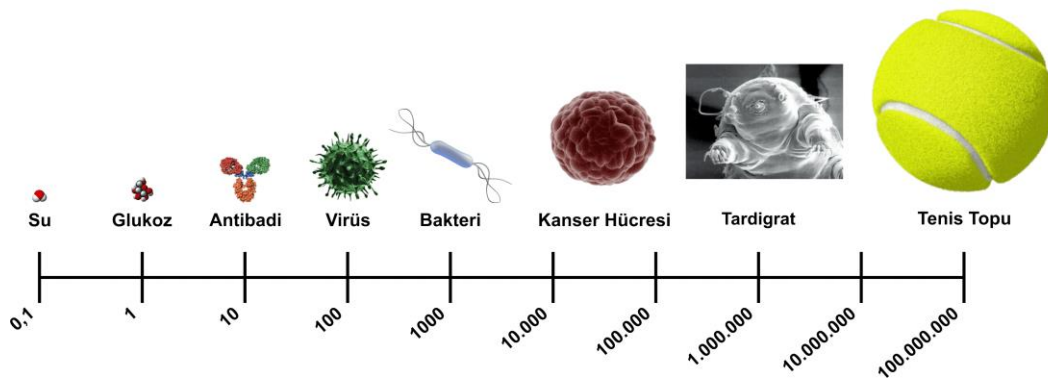
Makro dünyanın imkânlarından birçok alanda faydalanan bilim dünyası 20. yüzyılın ortalarından itibaren daha yenilikçi ve daha pratik çözümler aramaya başlamıştır. Bilim dünyasını daha da küçük düşünmeye sevk eden bu arayış bilim dünyasının nano dünyaya doğru adım atmasına yol açmıştır. Yunancada cüce anlamına gelen “nano” kelimesi herhangi bir ölçeğin milyarda biri anlamındadır, dolayısıyla “nanometre” metrenin milyarda birini ifade etmektedir. Böylesine küçük bir dünyayı makro dünyadan kontrol etmek ve nano materyalleri tanımak alışıla gelmiş çalışmalardan farklı bir nitelik taşımaktadır. Ayrıca, nano bilim alanındaki çalışmalar ilerledikçe makro dünyadaki birçok temel kuralların nano dünyada geçerli olmadığı görülmüş ve bu boyutlar arasındaki farklılıkların aslında nano dünyanın eşsiz özelliklerinin eseri olduğu anlaşılmıştır. Güncel teknolojilerin de kullanılması ile üretilen cihazlar ve bulunan yeni yöntemler nano dünyayı kontrol etmenin zorluklarının her geçen gün daha fazla aşılabileceğini göstermektedir. Gelecekte kontrol süreçlerin kolaylaştırılmasıyla nano dünyanın sunduğu fırsatların daha fazla farkına varılmasıyla insan yaşamını daha fazla etkileyeceği beklenmektedir. Akıllı telefonlar, giyilebilir sensör teknolojisi son yıllarda nano dünyanın sunduğu sayısız fırsatlarından sadece birkaçıdır. Ayrıca günlük hayatta değil bilim dünyasına da fırsatlarını sunmaya devam eden nano teknoloji veya nano dünya bilim insanları tarafından çok büyük ilgi görmüş ve bu farklılıkları bilim dünyası da değerlendirmiştir. Örneğin, çok düşük boyuttaki altının kırmızı renkte olması ya da bir grafenin parçalanarak çok küçük boyutlara indirildiğinde floresans özelliğinin açığa çıkması nano dünyanın bize sunmuş olduğu güncel araştırma konularını oluşturmaktadır.

Bu kapsamda gerçekleştirilen bu tez çalışması, kimyasal yöntemle sentezlenen grafen oksitin floresans özelliklerini arttıracak şekilde parçalayarak grafen kuantum noktanın (GKN) elde edilmesini ve detaylı karakterizasyonu yapılan GKN yapısının sensör özelliklerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Çözelti ortamında dopamin molekülü için seçici bir floresans değişim sergileyen GKN kullanılarak farklı nitelikte kâğıt temelli dopamin sensörler de geliştirilmiştir

Amerikan Fizik Derneği'nin (American Physical Society) 1959 yılında düzenlediği bir konferansta Richard P. Feynman'ın "There is Plenty of Room at the Bottom" başlıklı konuşmasıyla (Feynman, 1959) nano teknoloji alanında küçük bir adım atılmıştır. Ancak, "nanoteknoloji" terimi ilk defa 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından "Nanoteknolojinin Temel Konsepti Üzerine (On the Basic Concept of Nanotechnology)" adlı makalesinde kullanılmıştır. 1981 yılında ise IBM laboratuvarlarında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından taramalı tünelleme mikroskobu (Scanning Tunneling Microscope) keşfedilmiş ve bu keşif sayesinde 1986 yılında Nobel ödülüne hak kazanmışlardır. Sonraki yıllarda ise nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalar artmış ve paralelinde fulleren, karbon nanotüp ve yarıiletken nanokristaller (kuantum noktalar) gibi nano taneciklerin keşfini ve birçok cihazın geliştirilmesini sağlamıştır.

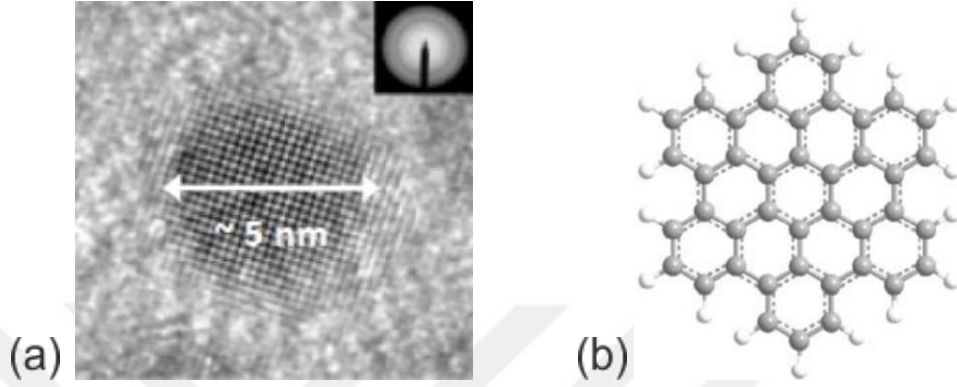
## 1.2. Kuantum Nokta

Fizik, kimya ve biyolojinin birçok alanında uygulama alanına sahip olan kuantum noktalar genel itibariyle düşük boyutlu nanokristal yapılarıdır. Kuantum noktalar (quantum dots), III.-V., II.-VI. ya da IV.-VI. grup elementlerinin etkileşiminden veya karbon temelli materyallerden oluşan ve fiziksel boyutları Bohr yarıçapından küçük olan nano taneciklerdir (Luo ve ark., 2014). Sıfır boyutlu yapılar olarak da nitelendirilmektedir. Optik özellikleri boyutlarına bağlı olarak değişebilen kuantum noktalar ortalama büyüklükleri 1-10 nanometre arasındadır (Jamieson ve ark., 2007) (Şekil 1.1). Fiziksel büyüklükleri çok küçük olduğundan dolayı kuantum sınırlaması etkisi vardır ve bu etkiden dolayı kuantum noktaların optik ve elektronik özelliklerinden de özgün ve farklı nitelikler ortaya çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı kuantum nokta yapay atom olarak da bilinmektedir.



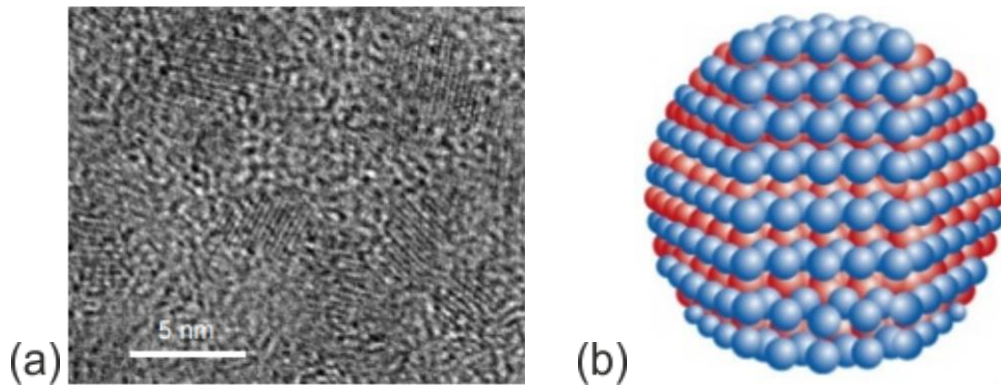
Şekil 1.1. Kuantum nokta boyutunun kıyaslanması

Şekil 1.2a'da kuantum noktanın boyutunu ve parmak izi yapısını izah eden yaklaşık 5 nm boyutlarında olan HRTEM ile çekilmiş bir kuantum nokta görüntüsü verilmiştir (Jasim ve ark., 2015). Şekil 1.2b'de ise karbon temelli kuantum noktalardan (KTKN) olan grafen kuantum noktanın muhtemel iskelet yapısı bulunmaktadır (Zhu ve ark., 2015).



Şekil 1.2. (a) Karbon kuantum noktanın HR-TEM görüntüsü (b) Grafen kuantum noktanın iskelet yapısı

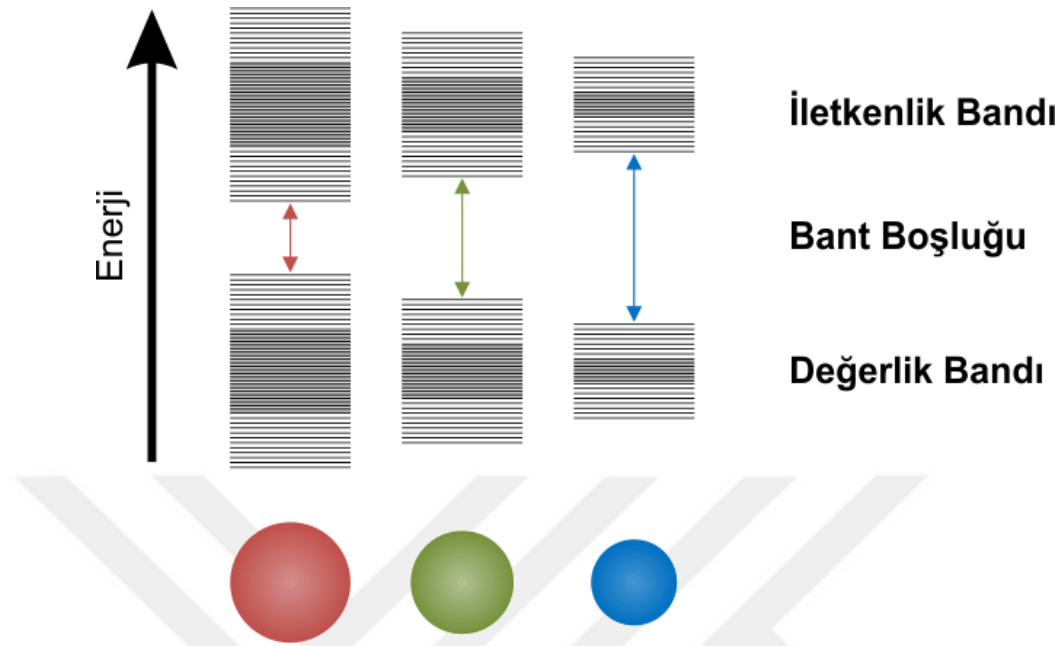
TEM görüntülerinden de anlaşılabilceği gibi kuantum noktalar kristal yapıya sahip nano yapılar olup çok farklı dizilişlere sahip olabilmektedir. Şekil 1.3a'da ise inorganik temelli kuantum noktalardan olan merkapto propiyonik asit ile kaplanmış ZnS kuantum noktanın TEM görüntüsü bulunmaktadır (Li ve ark., 2007). Şekil 1.3b'de ise CdSe kuantum noktanın muhtemel kristal yapısı gösterilmiştir (Angell ve ark., 2011).



Şekil 1.3. (a) Farklı boyutlarda kuantum noktalar (b) CdSe kuantum noktanın muhtemel yapısı

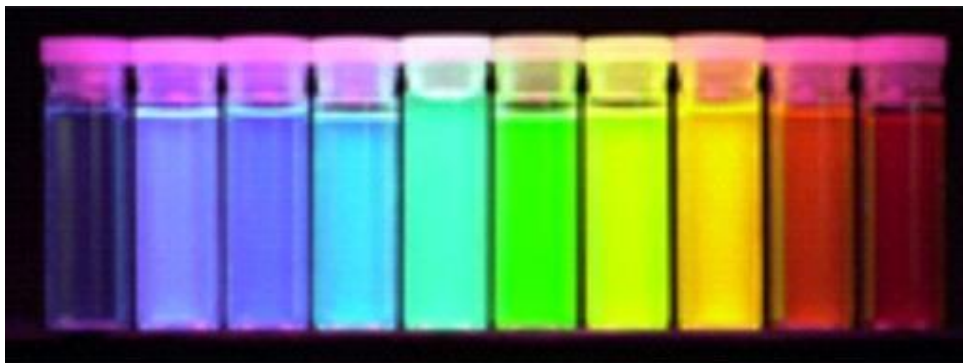
Boyutları farklı olan kuantum noktalar farklı renklerde ışımaya yaparlar. Bunun sebebini ise bant teorisiyle açıklanabilmektedir. Mavi bölgede ışımaya yapan kuantum noktadan kırmızı bölgede ışımaya yapan kuantum noktaya doğru ilerlediğimizde kuantum noktaların boyutları büyür ve örtüşme sonucu bant boşlukları küçülür böylece kuantum noktalar daha düşük enerjide uyarıldığında daha yüksek dalga boyunda ışımaya

yapabilmektedirler (Şekil 1.4) (Mattoussi ve ark., 2000; Chan ve ark., 2002; Horst, 1993).



Şekil 1.4. Farklı dalga boylarında ışımaya yapan kuantum noktaların bant boşlukları

Boyutların farklılığı sayesinde farklı optik özelliklere sahip olabilen kuantum noktalar Şekil 1.5’de görüldüğü gibi farklı renklerde ışımaya yapabilen bir renk yelpazesi sağlayabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde kuantum noktalar kararlılığı ve yüksek verimi sayesinde sensör çalışmalarında, biyolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Loo ve ark., 2016).



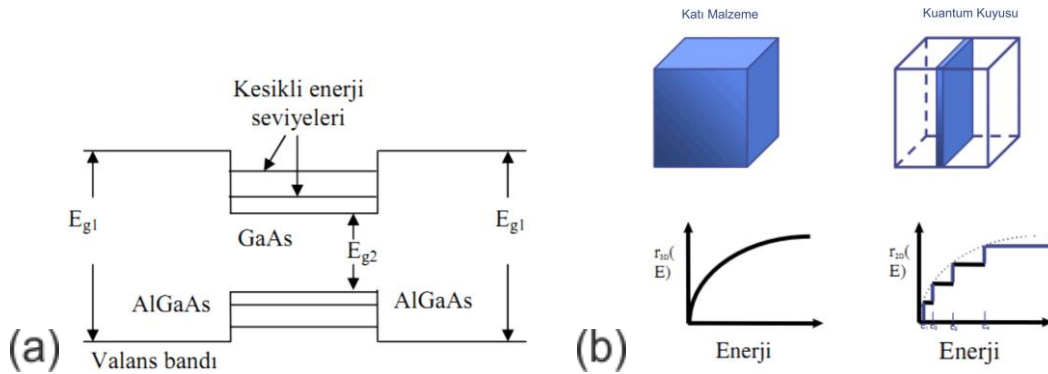
Şekil 1.5. Farklı dalga boylarında ışımaya yapan kuantum noktalar

### 1.2.1. Tarihçesi

Üç boyutta da sınırlandırmayla elde edilen kuantum noktalar kesikli enerji seviyelerine ve kabuklu yapıya sahip oldukları için bunlara yapay atomlar da denilmektedir (Maksym ve ark., 1990). Bahsi geçen kuantum noktaların bu güne kadar gelişiminden aşağıda sırasıyla bahsedilmiştir.

#### 1.2.1.1. Kuantum Kuyular

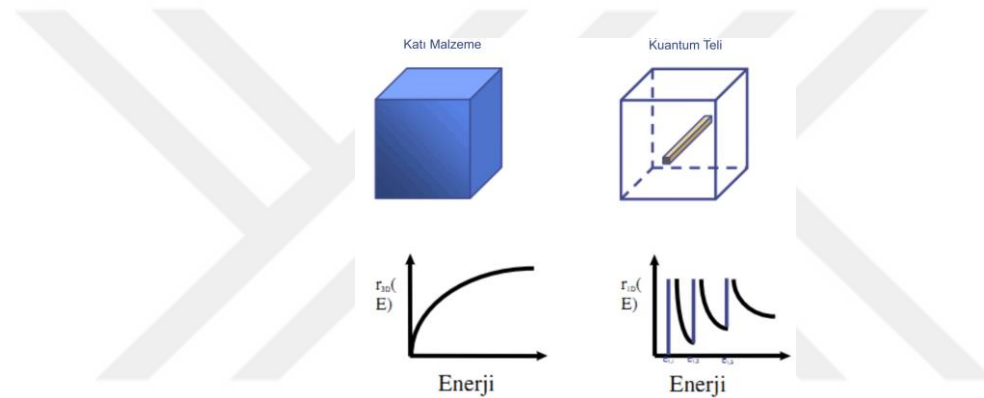
Robert Schieffer 1957’de bir potansiyel kuyu içerisine hapsedilmiş elektronların klasik davranamayacağını ileri sürülmüştür. Böylece kuantum kuyularının temeli atılmış olup, 1970’li yıllarda ise tek boyutta sınırlandırılmış kuantum kuyular üzerinde çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda kuantum kuyuların kesikli enerji seviyelerine sahip olduğu anlaşılmıştır (Chang ve ark., 1974; Dingle ve ark., 1974). Düşük boyutlu olan kuantum kuyular, yüksek bant boşluğuna sahip iki yarı iletken tabaka arasına bant boşluğu daha düşük olan bir yarı iletken tabaka yerleştirilerek elde edilmektedir. Böylelikle, x düzleminde kuantum sınırlama etkisi görülür ve elektronlar sadece y ve z düzleminde hareket edebilmektedirler (Şekil 1.6). Genellikle kuantum kuyuları elde etmek için GaAs kullanılır ve elektron hareketlerini sınırlandıracak bir bariyere ihtiyaç vardır. Bu bariyerin inşası için ise  $Al_{1-x}Ga_xAs$  kullanılmaktadır. Kuantum kuyulardaki elektronların tek boyutta sınırlandırılması prensibiyle çalışan rezonans tünelleme (Chang ve ark., 1974) ve kuantum kuyu lazeri (van der Ziel ve ark., 1975) bu nano yapının uygulama alanı bulabildiği optoelektronik cihazlara ait örneklerdir.



Şekil 1.6. (a) Kuantum kuyusu bant yapısı (b) Kuantum kuyusu enerji seviyeleri

### 1.2.1.2. Kuantum Telleri

Kuantum kuyuların geliştirilmesinin ardından litografik tekniklerdeki gelişmeler kuantum tellerinin üretimine olanak sağlamıştır. Kuantum teller Petroff ve ark., (1982) tarafından bulunmuştur. Kuantum teller, litografik yöntemler kullanarak kuantum kuyusu ihtiva eden bir materyalin oldukça dar şeritler halinde kesilmesi veya elektromanyetik olarak elektron hareketlerinin sınırlandırılmasıyla da elde edilmiştir (Tandon ve Khokle, 1994). Kuantum tellerin yapısı teorik olarak yarı iletken malzemelerin iki boyutta sınırlandırılması esasına dayanır (Şekil 1.7). Bundan dolayı kuantum etkisi x ve y doğrultusunda görünmektedir dolayısıyla elektronlar x ve y düzleminde hareketleri kısıtlanmış olup sadece z doğrultusunda serbestçe hareket edebilmektedir.

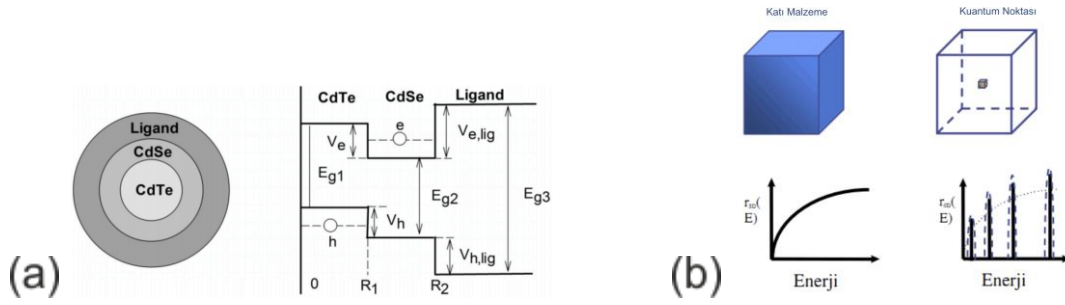


Şekil 1.7. Kuantum teli enerji seviyeleri

### 1.2.1.3. Kuantum Noktalar

Kuantum sınırlama niteliğinin ortaya çıktığı kuantum noktalar (Şekil 1.8), ilk defa Mark Reed ve ark. tarafından Texas Instrument Incorporated'de elde edilmiştir (Reed ve ark., 1986). Üretilen ilk kuantum nokta yapısı geometrik olarak kare şeklinde ve 250 nm kenar uzunluğuna sahipti. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise bu boyut daha da küçültülmüş ve boyutu 30-45 nm olan kuantum noktalar elde edilmiştir (Cibert ve ark., 1986; Çankaya, 2008). Bilim dünyasındaki gelişmeler sayesinde küresel, kübik, elipsoid ve piramit gibi farklı geometrik şekillere sahip kuantum noktalar farklı dizilimlerde üretilmiştir (Bimberg ve ark., 1999). İlk zamanlarda daha çok teorik ağırlıklı çalışılan kuantum noktalar ilerleyen zamanlarda deneysel çalışmalara da konu olmuştur (Martynenko ve ark., 2017). Deneysel alanda çalışmalar hız kazandıkça

kuantum noktalar birçok çalışmaya yol açmış ve çok verimli lazerlerin yapımında kullanılmıştır (Reed, 1993).

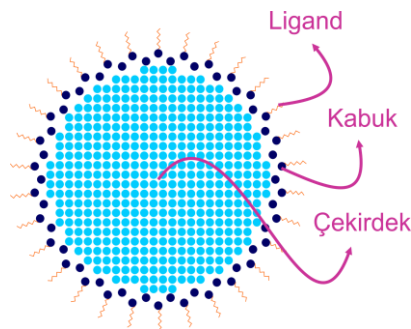


Şekil 1.8. (a) Kuantum Nokta bant yapısı (b) Kuantum nokta enerji seviyeleri

## 1.2.2. Kuantum Nokta Çeşitleri

### 1.2.2.1. İnorganik Temelli Kuantum Noktalar

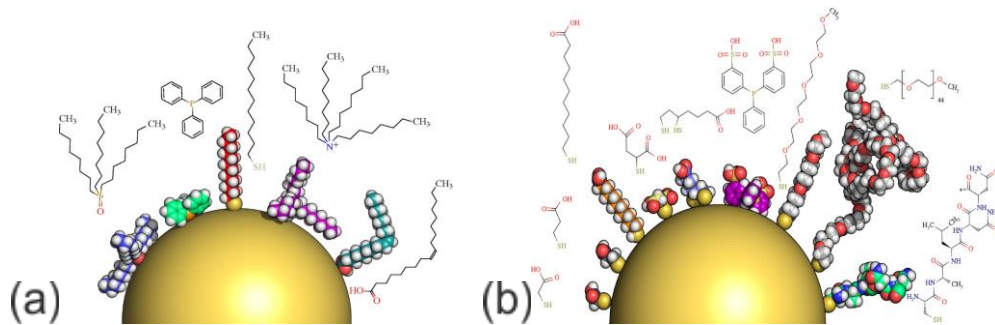
Bu tür kuantum noktalar bazı grup elementlerinin etkileşimi ile elde edilmektedir. Bu etkileşimde gruplar rastgele belirlenmeyip, belirli bir eşleşme ile (III-V, II-VI veya IV-IV şeklinde) olmaktadır. Bu küçük taneciklerin boyutları fazlasıyla küçük olduğu için yarıiletken olarak da adlandırılmaktadır (Başlak, 2014). Ayrıca bu kuantum noktaların ilgi çekici bir özelliği de fonksiyonlandırılabilir olmalarıdır (Şekil 1.9). Bu özellikleri sayesinde kuantum noktalar kükürtlü, azotlu veya fosforlu bileşiklerle fonksiyonlandırılabilir bu sayede onların seçicilikleri ve boyutları ayarlanabilir, dalgaboyunda değişiklikler yapılabilir ve nitelikli bir malzeme haline getirilebilir (Shi ve ark., 2014). Bu özelliklerden faydalanarak kuantum nokta istenilen biyolojik maddeye, moleküle veya belirli bir kanser türüne göre seçici hale getirilebilir. Bu özellik sayesinde biyogörüntüleme ve biyosensör çalışmalarında aranılan bir nano malzeme haline gelmiştir (Fang ve ark., 2012).



Şekil 1.9. İnorganik temelli kuantum noktanın muhtemel diyagramı

Şekil 1.9’da görüldüğü gibi kristal kafese ya da kabuğa sahip olan kuantum noktayı benzersiz kılan ve hedefe yönelik olarak şekillendiren ve işlevselleştiren kısım yüzeye kaplanan yüzey aktif maddelerdir. Bu yüzey aktif maddeler kuantum noktayı çevreler ve bu işlemde farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak amaca yönelik olarak kuantum noktamız farklı çözücülerde çözünebilecek şekilde fonksiyonlandırılabilir. Bu fonksiyonlandırma uygulaması kuantum noktayı dış etkilerden korumaktadır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin kuantum noktanın boyutlarını ayarlama konusunda da etkileri vardır (Blian ve ark., 2015; Drbohlavova ve ark., 2009; Qu ve ark., 2001).

İnorganik temelli kuantum noktaların çekirdeğinin kararlılığını sağlamak, yığın oluşturmalarını önlemek ve boyutlarını kontrol etmek için hidrofilik veya hidrofobik özellik gösteren yüzey aktif ligantlarla kaplanmasına ihtiyaç vardır. Bu amaçla kullanılan yüzey aktif maddeler üç kısımdır. Bunlardan ilki çekirdek yüzeyine tutunan kısımdır, ikincisi iki fonksiyonel yapı arasında yer alan zincir yapıda olan yapıdır ve üçüncüsü ise zincirin ucuna bağlanan dış kısımda kalan yapıdır. Bu ligandlardan bazılarına örnek olarak tiyol, amin, nitril, fosfin oksit, fosfin, fosfonik asit, karboksilik asit olarak gösterilebilir. Şekil 1.10’da yaygın olarak kullanılan bazı hidrofobik ve hidrofilik ligandların çekirdek yarıçapı 5 nm olan parçacığın yüzeyinde hangi uçlardan tutundukları açıklanmıştır (Sperling ve Parak, 2010).

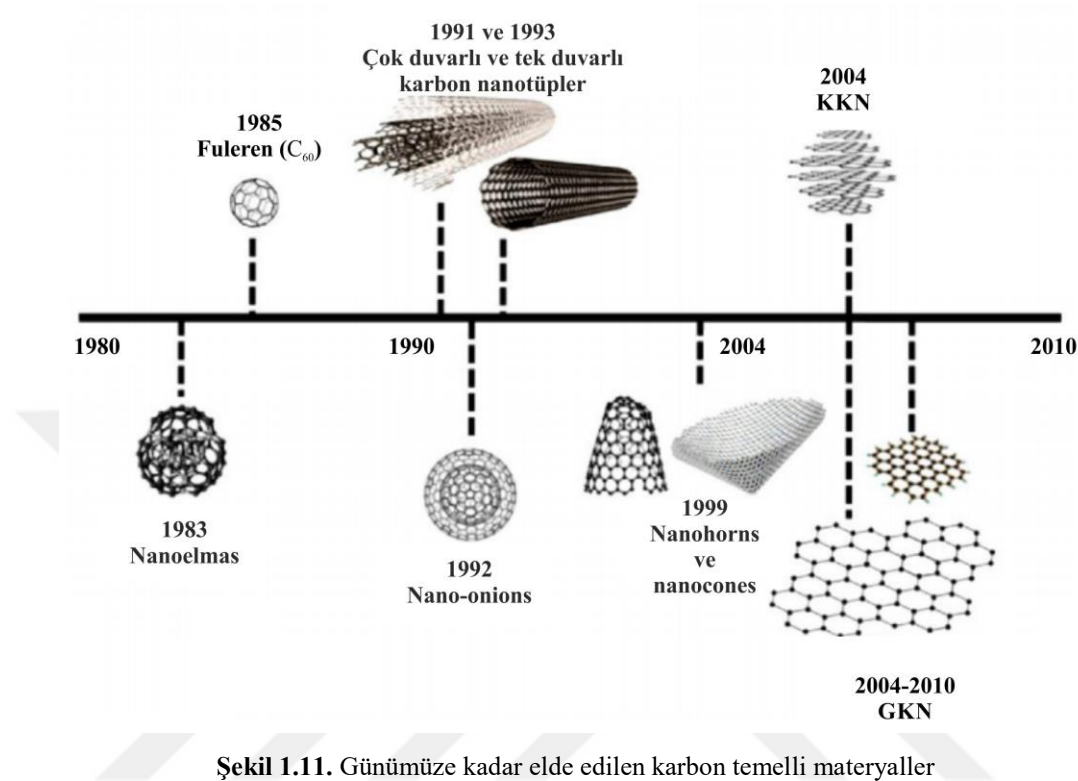


Şekil 1.10. Çekirdek yapısına bağlanmış (a) hidrofobik yüzey aktif maddeler (b) hidrofilik yüzey aktif maddeler

### 1.2.2.2. Karbon Temelli Kuantum Noktalar

Karbon temelli kuantum noktaların keşfine kadar birçok karbon içeren materyal keşfedilmiştir. Bu serüven (Şekil 1.11), 1983’de nano elmasın keşfi ile başlamış ve 1985’de fulerenin ( $C_{60}$ ), 1991 ve 1993’de karbon nanotüplerin, 1992’de nano-

onions'un, 1999'da nanohorns ve nanocones'in keşfi ile devam edip 2004 ve 2006'da karbon ve grafen kuantum noktanın keşfi ile bugünkü halini almıştır (Namdari ve ark., 2017).

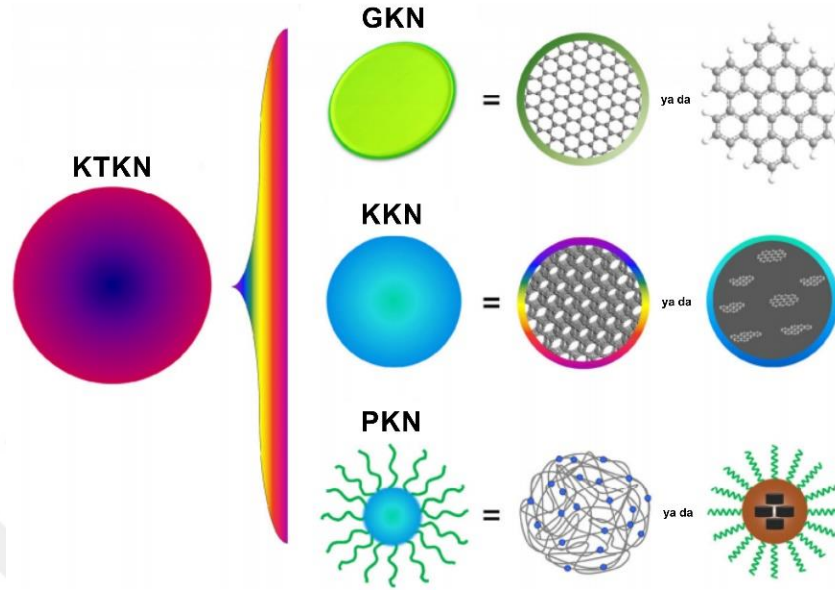


Şekil 1.11. Günümüze kadar elde edilen karbon temelli materyaller

Küçük karbon nanopartikülleri olarak tanımlanan karbon kuantum noktalar iyi iletkenlik, yüksek kararlılık, çevre dostu, düşük toksisite, güçlü fotoluminesans ışınması, optik özellikleri, kolay sentezi ve düşük maliyeti ile bilinmektedir (Namdari ve ark., 2017). Floresans özellik gösteren birçok kuantum yapıya sahip karbon materyalleri de  $sp^2/sp^3$  gruplarının yanı sıra oksijen ve azot temelli gruplar içermektedir. Günümüze kadar karbon nanodots, floresans karbon nanotüp, grafen oksit, grafen kuantum nokta, polimer dots, nano elmas gibi çeşitli floresans karbon temelli nano materyaller sentezlenmiştir (Zhu ve ark., 2015).

Birden fazla sınıfa sahip olan karbon temelli kuantum noktalar (KTKN), Şekil 1.12'den görüldüğü gibi grafen kuantum noktalar (GKN), karbon kuantum noktalar (KKN) ve polimer kuantum noktalar (PKN) olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Karbon temelli kuantum noktaların en az bir boyutu 10 nm den daha küçüktür ve floresans özelliklere sahiptirler. GKN bir ya da birden fazla grafen katmanlarına ve bu grafen katmanlarının ucuna bağlanmış kimyasal gruplara sahiptir. KKN daima yuvarlak

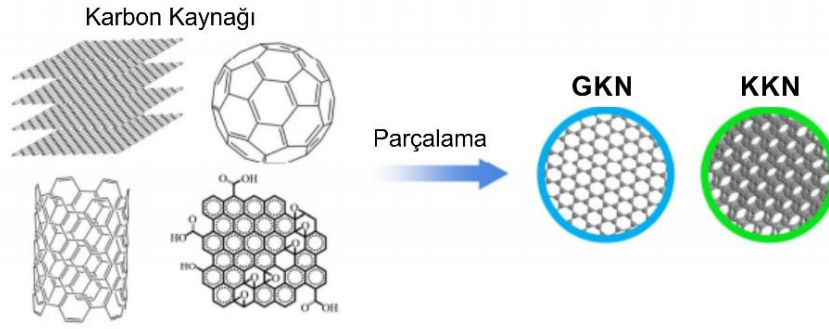
şekildedir ve karbon temelli materyallerinin bölünmüş halidir. PKN'lar ise düz zincirli polimerlerin ya da monomerlerin kümelenmesiyle oluşur (Namdari ve ark., 2017).



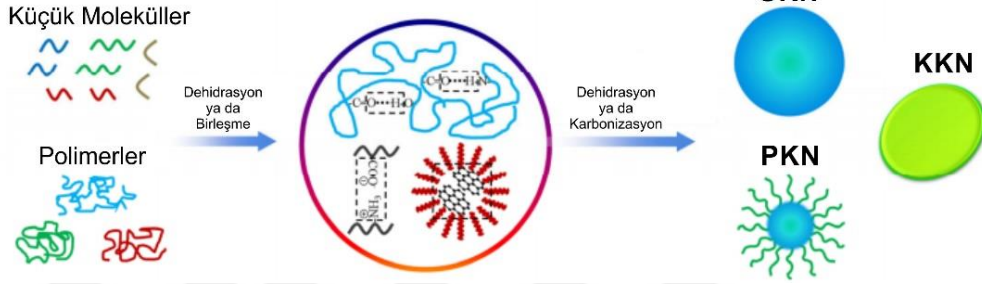
Nano boyutta olan karbon temelli kuantum noktalar kimyasal reaksiyonlarla veya atom ya da moleküllerin belirli bir düzen içinde sıralanmasıyla elde edilir. Bu tür kuantum noktaların üretimi, başlangıç malzemesine göre yukarıdan-aşağıya yaklaşım (top-down approach) ve aşağıdan-yukarıya yaklaşım (bottom-up approach) olmak üzere iki farklı gruba ayrılmıştır (Şekil 1.13).

Sentez ürünü için kullanılan başlangıç maddesi KTKN'ya göre daha büyük bir karbon kaynağı ise ve bu başlangıç maddesi parçalanarak boyutları nanometre mertebesine kadar küçültülen KTKN elde ediliyorsa bu yaklaşım yukarıdan-aşağıya yaklaşımı olarak adlandırılmaktadır. Eğer boyutları KTKN'dan daha küçük olan polimerler ya da daha küçük moleküller başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve bu maddeler çeşitli yöntemlerle birleştirilmiş ise bu yaklaşım aşağıdan-yukarıya yaklaşımı olarak ifade edilmektedir (Zhu ve ark., 2015).

### Yukarıdan aşağıya



### Aşağıdan yukarıya

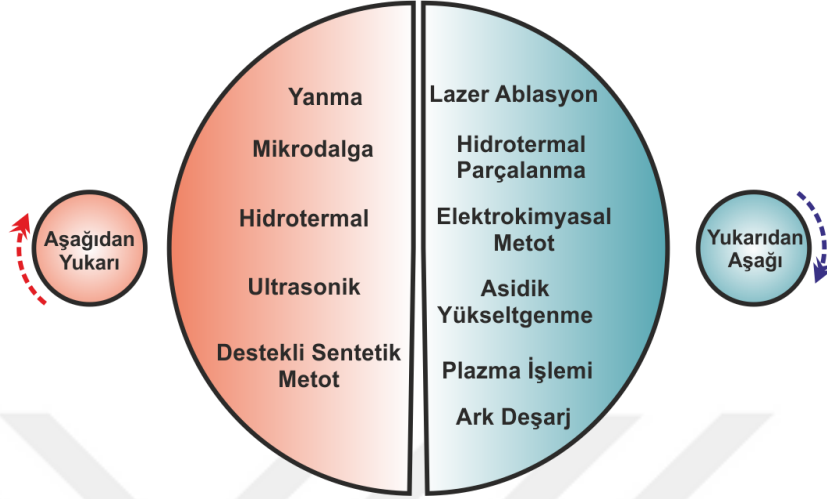


Şekil 1.13. Aşağıdan-yukarıya ve yukarıdan-aşağıya yaklaşım farklılıkları

**Yukarıdan-Aşağıya Yaklaşımı:** Bu yöntem boyutları kuantum nokta boyutundan daha büyük olan karbon temelli maddelerin (fiber, karbon nanotüp, grafen oksit, indirgenmiş grafenoksit) çeşitli işlemlerle (lazer ablasyon, hidrotermal parçalama, elektrokimyasal metot, asidik yükseltgenme, plazma işlemi, ark deşarj) parçalanarak boyutlarının ideal kuantum nokta boyutlarına indirgenmesi esasına dayanır (Peng ve ark., 2012). Bu sayede yarı iletken özellik kazandırılmış kuantum noktalar floresans özellik sergiler ve bu özelliği sayesinde fizik, kimya, tıp gibi birçok alanda ilgi çekmişlerdir. Bu yöntemde kuantum noktaların sentezinde parçalayıcı olarak farklı çözücüler veya farklı asitler (DMF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılabilir (Şekil 1.14). Aynı zamanda diğer kuantum noktalar gibi bu kuantum noktalarda fonksiyonlandırılabilir hedefe yönelik nitelikli bir malzeme haline getirilebilmektedir (Fan ve ark., 2013; Zhu ve ark., 2013).

**Aşağıdan-Yukarıya Yaklaşımı:** Bu yöntemde kuantum noktaların eldesi için çok küçük boyuttaki karbon içeren molekülleri farklı yöntemlerle (yanma, mikrodalga, hidrotermal, ultrasonik, destekli sentetik metot) bir araya getirmek gerekmektedir (Şekil 1.14). Bu yöntem sayesinde karbon içeren gruplar bir araya getirilerek boyutları ideal kuantum nokta boyutlarına ulaştırılmakta ve yarı iletken özelliği kazandırılmaktadır. Bu işlemler sırasında oluşturulacak olan kuantum nokta yapısına azot veya kükürt katkılana bilinmektedir. Bu sayede dalga boyunda veya seçiciliğinde farklılıklar oluşturulabilir ve

istenilen nitelikte bir malzeme haline getirilebilirler. Bu sentez aşamasında piroliz için yaygın olarak kullanılan maddeler sitrik asit veya glikozdur (Dong ve ark., 2012; Liu ve ark., 2013; Hallaj ve ark., 2014).



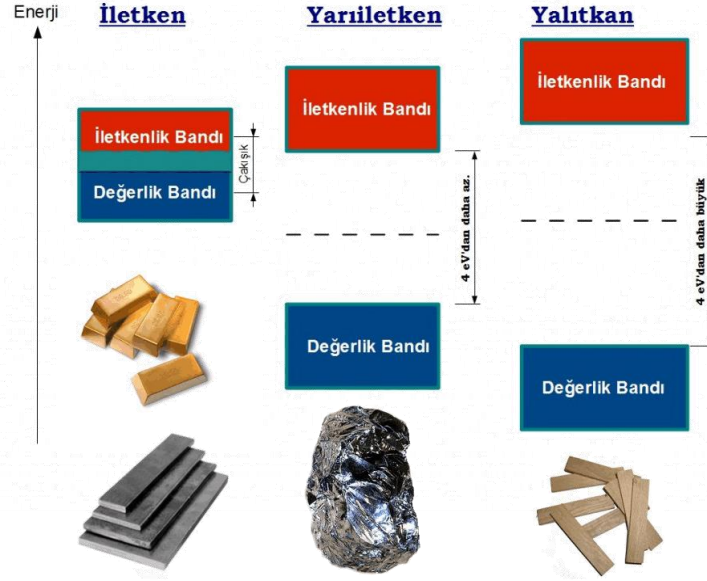
Şekil 1.14. Nano malzemelerin genel üretim yöntemi

### 1.2.3. Kuantum Nokta Kullanım Alanları

#### 1.2.3.1. Yarı İletkenler

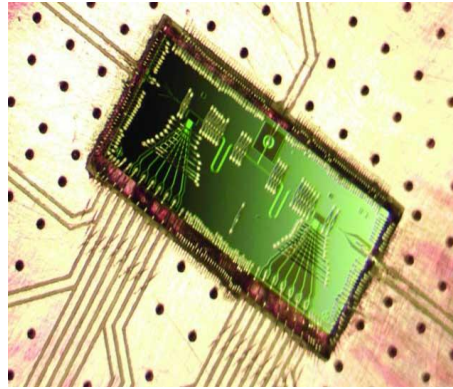
Maddeleri elektriği iletme durumlarına göre ayırırsak, elektrik akımına karşı çok küçük direnç gösteren malzemeler iletken, elektrik akımına karşı çok yüksek direnç gösteren malzemeler yalıtkan olarak adlandırılabilir. Yarı iletken maddeler ise bazı özel şartlar altında iletken durumuna geçen maddeler olarak tanımlanabilir. Yarı iletken maddelerin en belirgin özelliği dış yörüngelerinde (valans yörüngesi) 4 elektron bulundurmalarıdır. İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin bant boşluğu Şekil 1.15’de gösterilmiştir.

Yarıiletkenler, değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan, iletkenlikleri metallerle yalıtkanlar arasında yer alan ve içlerine katılan uygun atomlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebildiği malzemelerdir.



Şekil 1.15. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin bant yapısı

Princeton Üniversitesinden araştırmacılar kuantum nokta olarak bilinen yapay atom ile tek bir elektronla güç sağlayan küçük ölçekli lazer geliştirmiştir (Şekil 1.16). Bu çalışma, küçük mikrodalga lazer (maser) ışık ile hareket halindeki elektron etkileşiminin temellerini sunmaktadır (Liu ve ark., 2015). Böylece kuantum nokta kullanılan devreler cihaza daha yüksek işlem kapasitesi sağlamakta, ayrıca tek elektronlu bir sistem olduğu için cihazın daha az ısınması ve düşük enerji tüketimi sağlanmıştır.

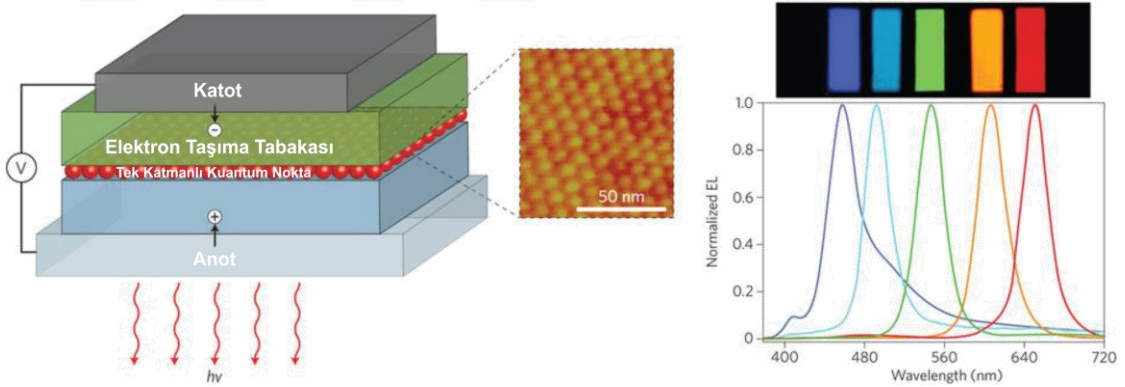


Şekil 1.16. Kuantum nokta kullanılmış pirinç boyutunda lazer

### 1.2.4.2. LED'ler

İlk olarak radyo teknisyeni olan Oleg Vladimirovich Losev radyo alıcılarında kullanılan diyotların ışık yaydığını fark etmiş ve 1927 yılında bir Rus yayınevinde LED (Light Emitting Diode) hakkında buluşlarını yayımlanmıştır. 1962 yılında tesadüfen Nick Holonyak galyum arsenit fosfat bileşiğinin kırmızı olarak yandığını fark etti. Fakat mavi ledler bulunana kadar araştırmacılar kırmızı ve yeşil renkte ledler elde etmişler, beyaz ledler için ise mavi ledin bulunması gerekiyordu. 1990'lı yılların başında Isamu Akasaki, Hiroshi Amano ve Shuji Nakamura mavi ledleri bulmuşlar ve 2014 de Nobel ödülü almışlardır.

Geleneksel aydınlatma sistemlerine göre daha az enerji harcayan led aydınlatma sistemleri kuantum noktalar sayesinde daha az maliyetle üretilip daha kaliteli hale getirildi. Kuantum noktalı LED'in çalışma prensibinde Şekil 1.17'den görüldüğü gibi anot ve katot tabakalar arasına yerleştirilmiş taşıma tabakaları vardır. Bunlardan biri elektron taşıma tabakası diğeri ise boşluklu taşıma tabakasıdır bu taşıma tabakaları arasına yerleştirilmiş kuantum noktadan akım geçtiği anda harcanan enerji ışık şeklinde ortama yaymaktadır (Shirasaki ve ark., 2013).

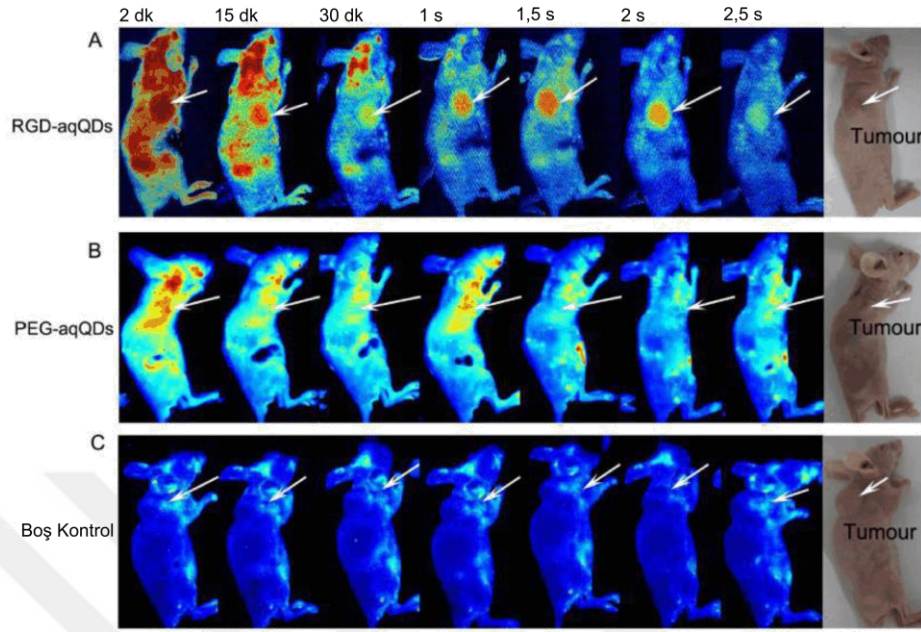


Şekil 1.17. Kuantum nokta kullanılmış LED

### 1.2.3.3. Biyo Görüntüleme

Herhangi bir dokuda veya organdaki hedefi canlıya zarar vermeden görüntüleme tekniğidir. Son yıllarda fareler üzerinde yapılan araştırmalarda kuantum nokta kullanılarak tümörlü bölgeler tespit edilmektedir. Araştırmacılar bu çalışmada tümörü tespit etmek için faredeki tümöre karşı seçici hale getirilen bir kuantum noktayı omuz bölgesinde tümör olan fareye anestezi altında enjekte etmişlerdir. 595 nm'de uyarılma

yapıldıktan sonra tümörlü bölgede 635–750 nm dalga boylarında ışımaya gözlenmesi ile (Şekil 1.18) tümörlü bölgenin yeri kesin olarak tespit edilmiştir (Lu ve ark., 2013).



Şekil 1.18. Farklı kuantum noktalar kullanılarak tümörlü hücrelerin tespiti

#### 1.2.3.4. Sensör Uygulamaları

Biyosensörler, genel olarak analiz edilecek madde ile seçici bir şekilde etkileşime giren biyoaktif bir bileşenin bu etkileşim sonucu ortaya çıkan sinyali ileten bir iletici sistemle birleştirilmesi ve bunların bir ölçüm sistemi ile kombinasyonu ile oluşturulurlar. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Kısaca IUPAC tarafından, “kimyasal bir bileşiğe karşı verilen biyolojik yanıtı optik, termal ya da elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlar” olarak tanımlanmaktadır. Biyosensörler iki kısımdan oluşur bunlar;

- Biyoreseptör: Analiti fark edebilen biyomoleküllerdir.
- Dönüştürücü: Biyoreseptörün analiti fark ettiği esnada ürettiği fiziksel ve kimyasal sinyali elektrik sinyaline dönüştüren yapılardır.

Sensör uygulamalarında inorganik ve karbon temelli kuantum noktaların kullanılması oldukça yaygınlaşmıştır. Bu uygulamada hedef molekül veya iyonla karşı

hazırlanmış olan kuantum nokta kullanılmaktadır. Hazırlanan bu kuantum noktanın hedef moleküle karşı gösterdiği tepki ise cihaz tarafından yorumlanıp anlamlı verilere dönüştürülmektedir. Bu sayede molekülün veya iyonun nicel veya nitel analizinin gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır.

### 1.3. Sensörler

Birçok alanda kendisini kanıtlamış, yaygın kullanıma sahip olan sensörler hayatı oldukça kolaylaştıran ayrıca maliyetli ve uzun zaman alan analizlere karşı iyi bir alternatif olan oldukça kullanışlı sistemlerdir. Sensörler belirlenmek istenilen analiti veya şiddeti ölçülmek istenilen enerjiyi algılayıp bu algıya karşı yorum yapabilen ve anlamlı bir sonuca dönüştürebilen sistemlerdir. Sensörler algılayabileceği kavramlara örnek olarak sıcaklık, basınç, voltaj, akım, direnç, yoğunluk, ışık, dalga boyu, reaksiyon hızı, pH verilebilir. Yaygın olarak kullanılan sensörler Şekil 1.19'da verilmiştir. Sensörlerin performansı doğruluk, seçicilik, duyarlık, maliyet, tekrarlanabilirlik, kararlılık, tayin sınırı, ölçüm aralığı, cevap süresi gibi parametrelerle değerlendirilmektedir.



Şekil 1.19. Sırasıyla sıcaklık, basınç ve pH sensörleri

Kullanım alanı oldukça yaygın olan sensörleri dönüştürme biçimlerine göre sınıflandırabiliriz. Bu sınıflandırmada sensörleri fiziksel ve kimyasal sensörler olarak iki ana gruba ayırabiliriz. Bu gruplar da kendi içlerinde alt gruplara ayrılırlar (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Sensörlerin dönüştürme biçimlerine göre sınıflandırılması

Kütle sensörlerinin genel özelliği madde miktarındaki nicel farklılıkları kimyasal türler arasındaki etkileşimden faydalanarak algılayabilmesidir. Gaz absorpsiyon çalışmalarında ve ince tabaka kalınlığı tayininde kullanılan pizoelektrik kristaller küçük boyutlu, yüksek hassasiyetli ve oldukça karardır. Kütle sensörlerinin avantajları kullanışlı olmaları basit kullanımları ve düşük enerjiye ihtiyaç duymalarıdır (Sağiroğlu, 2008). Termodinamiğin birinci yasasına göre bir sistemdeki iç enerjideki değişimi sıcaklığın absorblanmasına veya sıcaklığın değişimine bağlıdır. Termal sensörlerde ise iç enerjideki değişim termal probu ile ölçülebilmektedir. Hassas olmaları sebebiyle genellikle ısı dirençler (termistörler) kullanılmaktadır. Bu algılayıcı sistemler için bazı karmaşık gereksinimler gerekmektedir. Örneğin, sensörün herhangi bir kimyasal türle etkileşebilmesi için sistemin termodinamik olarak açık sistem olması şarttır. Azami derecede geri dönüt alabilmemiz için ise aynı zamanda adyabatik bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır (Sağiroğlu, 2008).

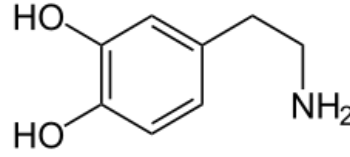
Kimyasal sensörler, sensör ve analit arasındaki kimyasal etkileşimin sonucu olarak analitik sinyaller veren düzeneklerdir. Kimyasal sensörler analitin nitel ve nicel tayini için kullanılmaktadır (Wolfbeis, 1991). Kimyasal sensörlerin tanımı IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından; *“Bir kimyasal sensör, örneğin spesifik bir bileşenin derişiminden toplam analiz kompozisyonuna kadar tüm kimyasal bilgiyi analitik olarak kullanılabilir sinyale çeviren düzeneklerdir.”* şeklinde yapılmıştır

Örneklere verilen sensörlerce alınan veri, sensörlerin fiziki özellikleri sonucu ya da analitin kimyasal reaksiyonu sonucunda ortaya çıkmaktadır. Kimyasal sensörler algılayıcı ve dönüştürücü olmak üzere iki birimden oluşmaktadır. Kimyasal sensörler dönüştürücü çeşitlerine göre, kütle sensörleri, termal sensörler, elektrokimyasal sensörler ve optik sensörler olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bu tezde optik sensörler kullanılarak spektroskopik ölçümler yapılmıştır.

#### **1.4. Dopamin**

Nörotransmitterler, nöron ve beyindeki diğer hücreler arasında elektriksel sinyal iletimini sağlayan maddelerdir. Peptitler, monoaminler gibi farklı ve çeşitli özelliklere sahip olan nörotransmitterlerden bir tanesi olan dopamin vücutta doğal olarak

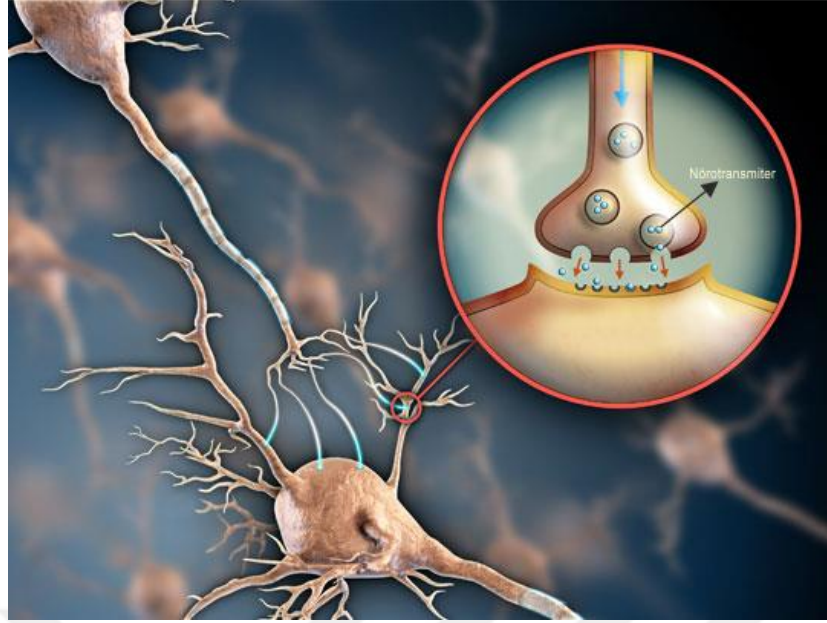
sentezlenen ve hipotalamustan salgılanan, merkezi sinir sistemlerinde nörotransmitter olarak görev yapan bir katekolamindir (Wightman ve ark., 1988) (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Dopaminin molekül yapısı

Dopamin, beyin, hormonal sistemler ve kalpteki faaliyetlerin yürütülmesi açısından oldukça önemli bir moleküldür. Vücuttaki dopamin miktarındaki dengesizlik birçok hastalığa sebebiyet vermektedir (Sharma ve Richman, 2005). Bunlar arasında eğer dopamin miktarı eksikse zevk alma ve heyecan gibi duyguların yaşanmasına engel olur ayrıca dopaminin eksikliği ise parkinson hastalığının ve bireyin hareket fonksiyonlarının kısıtlanmasının sebebidir. Eğer dopamin miktarı fazla ise de şizofreni, bunama ve epilepsiye sebep olur (Redgrave ve Gurney, 2006; Merims ve Giladi, 2008). Dopaminin tatmin, zevk alma ve acı çekme gibi duygusal faaliyetleri etki etkilemesi birçok çalışmada yer almıştır (Jääskeläinen ve ark., 2014). Dopamin kalp atışlarını hızlandırmak ve kan basıncını yükseltmek için de kullanılmaktadır (Champe ve ark., 1994).

Beyindeki nöron ve diğer reseptörlü hücreler arasında elektriksel sinyallerin taşınmasında (Şekil 1.22) görevli monoamin nörotransmitterlerden biri olan dopamin beyindeki çeşitli bölgelerde üretilir. Bu madde biyolojik olarak oldukça önemli olan kimyasal bir maddedir ve “mutluluk hormonu” olarak da adlandırılır. Kendi aralarında dopamin veya başka nörotransmitterler sayesinde haberleşen nöronlar akson ve dendritlerle birbirlerine bağlı olup sinaps denilen yapılar aracılığıyla birbirleriyle iletişim kurarlar (Şekil 1.23). Hücreler arası iletişimde kullanılan elektriksel sinyaller sinaptik kesecikler aracılığıyla kimyasal yapılara dönüştürülürler. Sentezlenen bu nörotransmitter yapılar sinaptik kesecikler sayesinde iyon aksiyon mekanizması ile sinaptik boşluğa ilerler ardından yüzeydeki membranlar ile birleşerek salınım başlatılır. Bu yapılar karşıdaki nöronun hücre yüzeyinde bulunan protein reseptörleri sayesinde algılanır ve sinyalin bu hücreye aktarılmasını sağlar (Özer, 2006). Bahsi geçen taşıma mekanizmasına sahip dopamin hipotalamus tarafından salgılanan bir nörohormondur. Ayrıca stresle ilgili katekolamin türevlerinin sentezindeki öncü moleküldür.

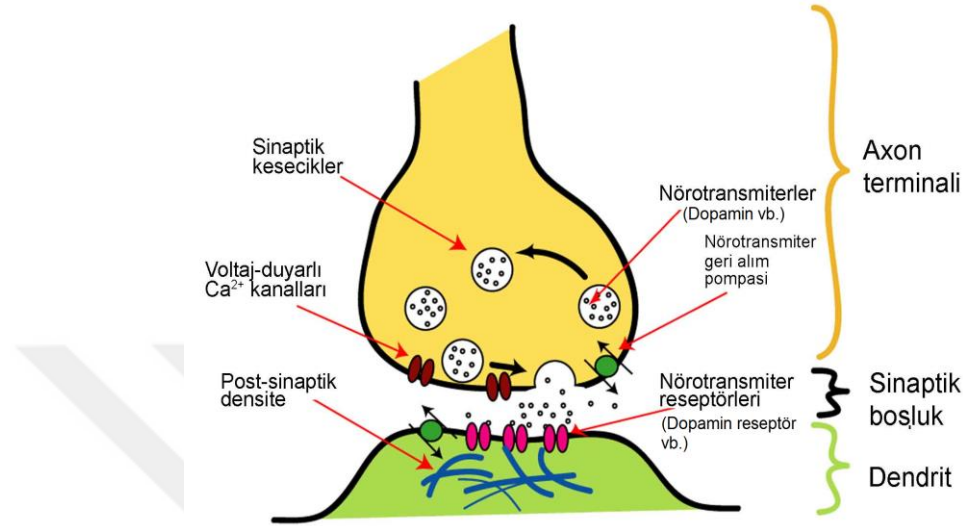


Şekil 1.22. Hücreler arasında nörotransmitterlerin iletimi

Antik çağlardan itibaren refleks kaybı olarak bilinen parkinson hastalığı James Parkinson tarafından 1817 yılında tanımlanmıştır. Bu hastalık merkezi sinir sistemindeki sinirsel bozukluk olarak bilinmektedir. Bu hastalığın sebebi ise dopamin sentezini üstlenen nöronların büyük oranda (%60-80) azalmasından kaynaklanmaktadır. Dopamin eksikliğinin parkinson hastalığının sebeplerinden biri olduğu yapılan klinik çalışmalar sayesinde gösterilmiştir (Türkmen, 2009; Yavaş, 2014). Bu sebeple parkinson hastalığı gibi sinirsel hastalıkların teşhisinde dopamin analizi oldukça önemlidir.

Dopamin tayininde genellikle kullanılan yöntemler, elektrokimyasal, kromatografik, spektrofotometrik kapiler elektroforez ve florometrik yöntemlerdir. Kromofor grup içermeyen dopaminin spektrofluorometrik ve spektrofotometrik metotlarla tayini sınırlı düzeydedir. Diğer metotlara göre daha popüler olan kromatografik yöntemin maliyetli olması ve deneysel aşamalarındaki zahmeti bu yöntemdeki dezavantajlardır. Bir diğer alternatif olarak maliyetinin az olması ve diğer yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hazırlanması açısından daha avantajlı olan elektrokimyasal yöntemlerde (Zhao ve ark., 2005) karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi gerçek numune analizinde dopaminle aynı vücut sıvısı içinde bulunan askorbik asit ve ürik asidin elektrokimyasal ölçümlerde girişim yapmasıdır. Bu sebeple elektrokimyasal çalışmalarda ortamda dopaminin yanı sıra ürik asidin, askorbik, asidin

ve glikozunda bulunması gerçek numune analizini sınırlandırmaktadır (Tatlı, 2004). Bundan dolayı tez çalışmasında GKN emdirilmiş membranlarla dopamin analizinin yanı sıra florometrik olarak askorbik asit, ürik asit ve glikoza olan tepkileri değerlendirilecektir.



Şekil 1.23. Nörotransmitterlerin sinyal iletim mekanizmasına ait genel şematik gösterim

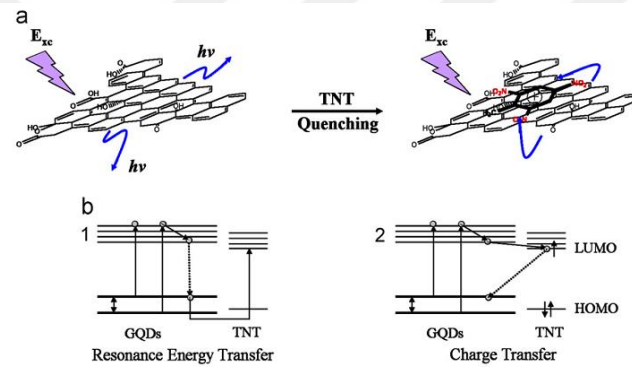
Kan plazmasında çok az miktarda epinefrin (adrenalin), norepinefrin ile birlikte bulunan bir çeşit katekolamin olan dopaminin yaygın adı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1 aşağıda verilmiştir.

Tablo 1.1. Dopaminin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Yaygın Adı       | Dopamin  |
|------------------|--|
| Kimyasal Adı     | (2-(3,4-dihidroksifenil)-etilamin)             |
| Kimyasal Formülü | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> |
| Molekül Formülü  |  |
| pKa              | 9,41   |
| Erime Noktası    | 128 °C   |
| Molekül Ağırlığı | 153,178 g/mol                                  |

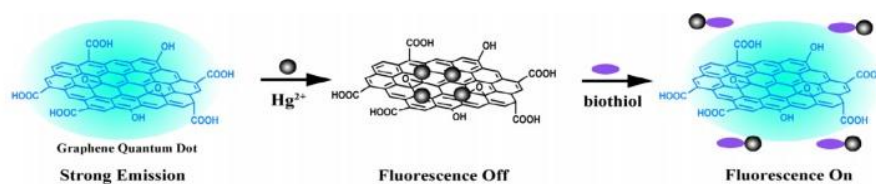
## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Fan L. ve ark. (2012) çalışmalarında florojenik ve suda çözünebilen grafen kuantum nokta sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kuantum noktayı AFM, TEM, Raman, FT-IR ve XPS ile karakterize etmişlerdir. 2,4,6-trinitro toluen (TNT) tayini yapmak için TNT ve kuantum nokta arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminden faydalanmışlardır. Buna bağlı olarak uyarılmış kuantum nokta bulunan ortama TNT eklendiğinde kuantum noktanın ışımaya şiddetinde azalma gözlemlenmiştir (233,38 x 103g/L TNT'ye karşılık floresans ışımaya yaklaşık 1050'den 350'ye düşmüştür) ve bu azalmaya karşılık TNT'nin kantitatif olarak tayinin mümkün olabileceğini göstermişlerdir (Şekil 2.1). TNT ve kuantum nokta arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimine bağlı olarak floresans şiddetindeki azalmayı hassas bir şekilde belirleyebilmek için florimetri cihazını kullanmışlardır.



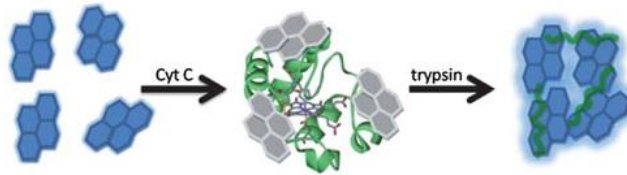
**Şekil 2.1.** Fan ve arkadaşları tarafından elde edilen grafen kuantum nokta ve TNT varlığında floresans değişimleri

Wu ve ark. (2014) çalışmalarında grafen kuantum nokta kullanarak sönmeyanma (turn off-turn on) mekanizmasıyla biyotiyol (glutatiyon, sistein ve homosistein) tayini yapmışlardır. İlk olarak UV ışık ile uyarılmış haldeki grafen kuantum noktaya 70  $\mu$ M  $Hg^{2+}$  iyonu eklenip ışımadaki azalma gözlemlenmiştir. Daha sonra biyotiyol (glutatiyon, sistein ve homosistein) ekleyip floresans şiddetindeki artışı gözlemlenmişler (Şekil 2.2). Bu çalışmada  $Hg^{2+}$  ile söndürülmüş grafen kuantum noktaya eklenen glutatiyon, sistein ve homosistein'nin derişimleri sırasıyla 5 nM, 2,5 nM ve 5 nM dir (Wu ve ark., 2014).



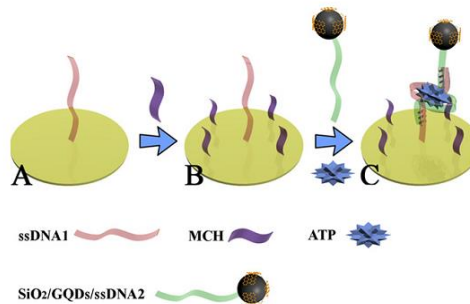
**Şekil 2.2.** Wu ve ark. tarafından (2014) elde edilen GQDs ve floresans değişimleri

Li ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada tripsine karşı seçici grafen quantum dot geliştirmişlerdir. Elde ettikleri grafen kuantum noktayı TEM ile karakterize etmişlerdir. İlk olarak yaklaşık 428 nm de ışımaya yapan grafen kuantum noktaya 1 mg/mL sitokrom eklemişlerdir. Bu ekleme sonucunda sitokrom derişimine bağlı olarak floresans şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bu işlemlerden sonra ortama 300 µg/mL tripsin ekleyerek floresans şiddetini arttırmışlardır (Şekil 2.3). Buradaki artışa bağlı olarak grafen kuantum nokta ve sitokrom kullanarak tripsinin kantitatif olarak tayin edilebileceğini göstermişlerdir (Li ve ark., 2013).



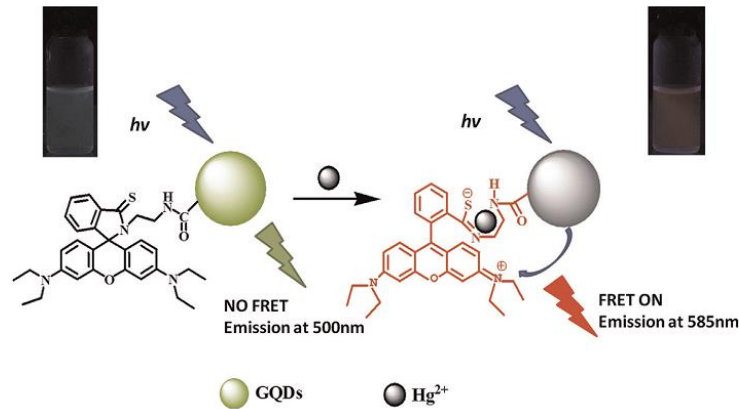
Şekil 2.3. Li ve arkadaşlarının ürettikleri kuantum noktanın sitokrom ve tripsine karşı tepkisi

Lu ve ark. 2013 bu çalışmada adenozin trifosfat (ATP) tayini için elektrokemilüminesans yapan bir aptamer sensör geliştirmişlerdir. İlk olarak nano boyutta yuvarlak şekille SiO<sub>2</sub> elde edip grafen kuantum nokta (GQDs) bağlamak için aptes ile modifiye etmişler. Ardından EDC ve NHS ile grafen kuantum noktayı bağlamışlar. Elde edilen SiO<sub>2</sub>/GQDs ye ssDNA2 bağlamak için EDC ve NHS kullanarak bağlanma işlemi gerçekleştirmişler. Elektrokemilüminesans yapan aptamer sensör için ise damlatma metoduyla altın elektrota sırasıyla ssDNA1 ve ardından 6-merkpto-1-hekzanol (MCH) bağlamışlar. Hazırlanan altın elektrotu daha önce sentezlenen SiO<sub>2</sub>/GQDs/ssDNA2 çözeltisine daldırıp ortama ATP eklemişler ve ATP eklendikçe ortamdaki ATP derişimine bağlı olarak elektrokemilüminesans şiddetindeki değişimi gözlemlemişler (Şekil 2.4). Bu gözlemler sırasında elektrokemilüminesansa kayda değer bir değişim gözlemleyerek ATP tayinin bu metotla mümkün olabileceğini göstermişler (Lu ve ark., 2013).



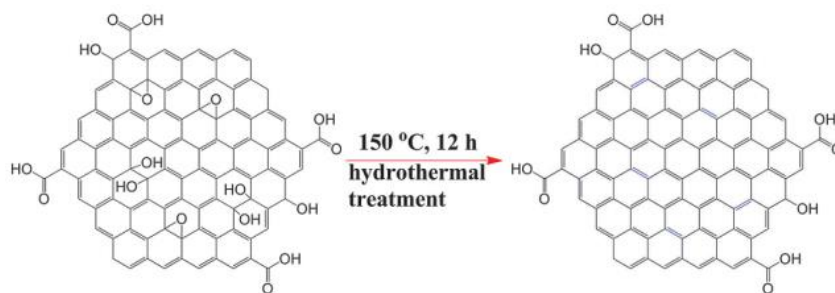
Şekil 2.4. Lu ve arkadaşlarının ürettiği kuantum nokta ve ATP varlığında kuantum noktanın tepkisi

Liu ve ark. 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında hücre içi  $Hg^{2+}$  tayini yapmışlardır. Tayini yapmak için  $Hg^{2+}$ 'ye karşı seçici olan SR ile fonksiyonlandırılmış grafen kuantum nokta (GQDs-SR) sentezlemişlerdir ve bu ürünü TEM, HRTEM, XRD, FT-IR ile karakterize etmişlerdir. Biriktirilen musluk ve göl sularında bulunan Hela hücrelerini GQDs-SR ile boyayarak floresans mikroskobu ile hücrelerdeki renk değişimini gözlemleyerek  $Hg^{2+}$  tayini yapmışlardır (Şekil 2.5).

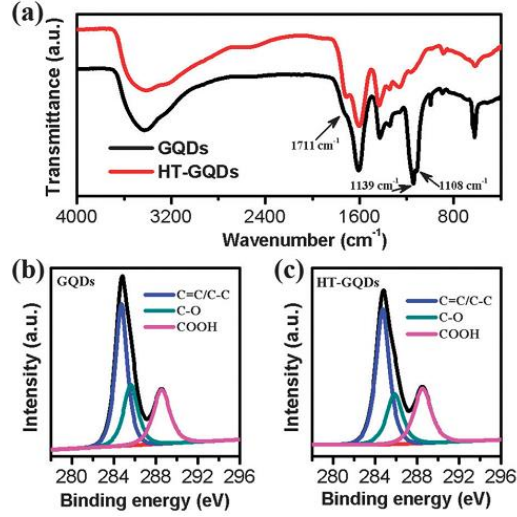


Şekil 2.5. Cıva tayini için önerilen şema

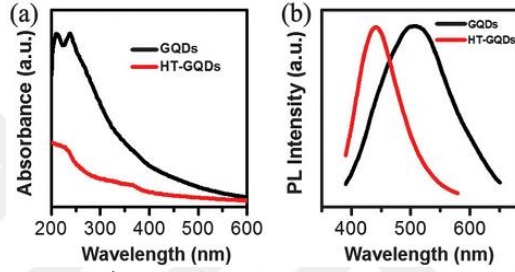
Luo ve ark. çalışmalarında grafen kuantum noktaları farklı yollarla elde edip farklılıklarını incelemişlerdir. Bu çalışmada 2 farklı sentez yöntemi uygulamışlardır. Bunlardan biri hidrotermal işleme grafen kuantum nokta eldesi (Şekil 2.6) diğeri ise termal işleme grafen kuantum nokta eldesidir. İki farklı yöntemle elde edilen kuantum noktaları TEM, AFM, XPS ve florimetri ile karakterize etmişler ve ikisi arasındaki farklılıkları göstermişler (Şekil 2,7; Şekil 2,8) (Luo ve ark., 2014).



Şekil 2.6. Hidrotermal yöntemle grafen kuantum nokta üretim şeması

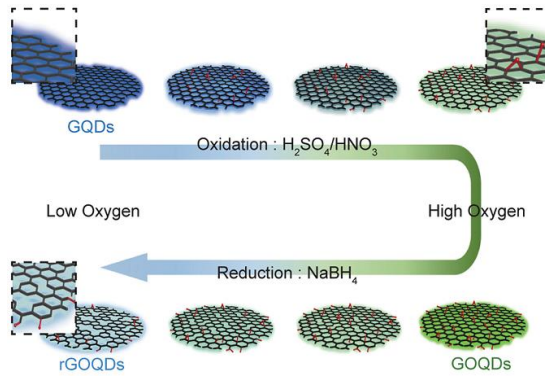


Şekil 2.7. (a) GQDs ve HT-GQDs'nin FT-IR spektrumu (b ve c) GQDs ve HT-GQDs'nin XPS spektrumu



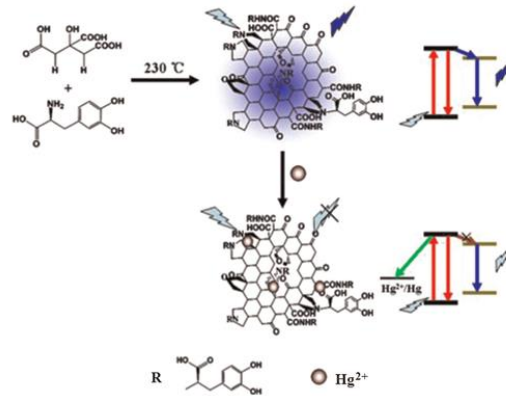
Şekil 2.8. (a) GQDs ve HT-GQDs'nin UV-vis spektrumu (b) GQDs ve HT-GQDs'nin fotolüminesans spektrumu

Jang ve ark. 2015 çalışmalarında grafen kuantum noktayı (GQDs) asidik oksidasyonla oksitleyerek fotokimyasal değişimini gözlemlemişler. Daha sonra oksitlenmiş GQDs'u  $\text{NaBH}_4$  ile indirgeyerek tekrar fotokimyasal değişimini gözlemlemişler (Şekil 2.9). Bu çalışma sırasında hem indirgeme hem de oksitleme esnasında oluşabilecek fotokimyasal farklılıkları gözlemleyerek sonuçları raporlamışlar ve GQDs üzerindeki oksidasyon ve indirgeme sırasında oksijen miktarına bağlı olarak benzer özellik göstermiştir (Jang ve ark., 2015).



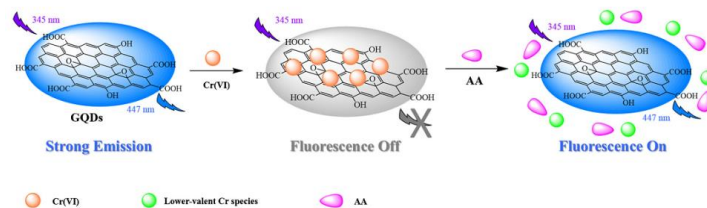
Şekil 2.9. Grafen kuantum noktanın oksitlenmesini ve indirgenmesini gösteren şema

2015 yılında Shi ve ark. yaptıkları çalışmalarında, oksijence zenginleştirilmiş azotlu grafen kuantum nokta (N-CQDs) sentezleyerek  $Hg^{2+}$  iyonu tayini yapmışlardır. Elde ettikleri N-CQDs'ü TEM, Raman, XRD, XPS, FT-IR ile karakterize etmişlerdir.  $Hg^{2+}$  tayini yapmak için ışığa yanan N-CQDs'a aynı derişimde (3  $\mu M$ ) farklı iyonlar ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $CO^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ve  $Ag^+$ ) ekleyerek floresans şiddetindeki değişimleri gözlemlemişlerdir. Bu deney sırasında floresans şiddetindeki en fazla azaltmayı  $Hg^{2+}$  iyonu yapmıştır. Böylece N-CQDs ile  $Hg^{2+}$  iyonunun tayinin yapılabileceğini ispatlamışlardır (Şekil 2.10).



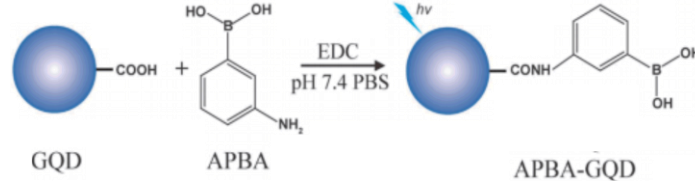
Şekil 2.10.  $Hg^{2+}$  ye karşı seçici kuantum noktanın muhtemel şeması

Huang ve ark. 2015 çalışmalarında grafen kuantum nokta (GQDs) ile askorbik asit tayini yapmışlardır. 0,3 mg/mL GQDs'ü 345 nm de uyararak ışığa yapması sağlanmıştır ve ortama Cr(VI) eklemiştir. Ortamdaki Cr(VI)'nın derişimine bağlı olarak GQDs'un floresans şiddetinde azalma gözlemlemişler ve bu ilk adımda Cr(VI)'nın kantitatif tayinini yapmanın mümkün olabildiğini göstermişlerdir ek olarak Cr(VI)'nın tayin limiti 3,7 nM olarak hesaplamıştır. Cr(VI) eklenerek söndürülmüş GQDs'lu ortama bu sefer askorbik asit (AA) eklenmişler ve floresans şiddetinde artış gözlemlemişlerdir (Şekil 2.11). Burada askorbik asidin tayin limitini ise 0.51  $\mu M$  olarak hesaplamışlar. Böylece bu çalışmada bize Cr(VI)'nın ve askorbik asidin GQDs ile kantitatif tayinin yapılabileceğini göstermişlerdir (Huang ve ark., 2015).

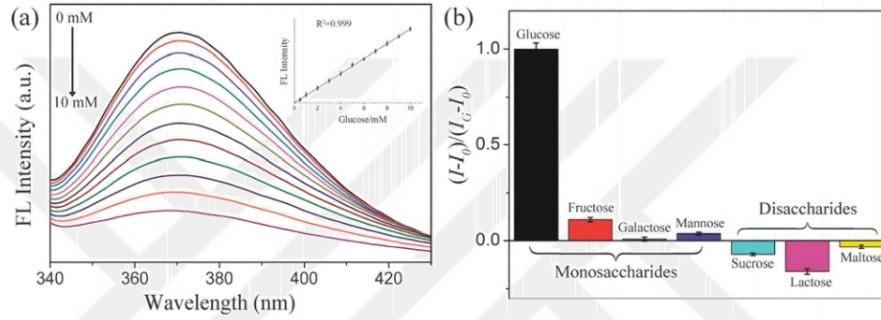


Şekil 2.11. Cr(VI)'e karşı seçici kuantum noktanın muhtemel şeması

Bu çalışmada Qu ve ark. biyosensörlerde biyoreseptör olarak kuantum noktaların optik özelliğinden faydalanmıştır. Qu ve ark. boronik asitle fonksiyonlandığı grafen kuantum noktayı (Şekil 2.12) glikoza seçici bir hale getirmiş ve glikozun kantitatif tayinini yapmışlardır (Şekil 2.13) (Qu ve ark., 2013).

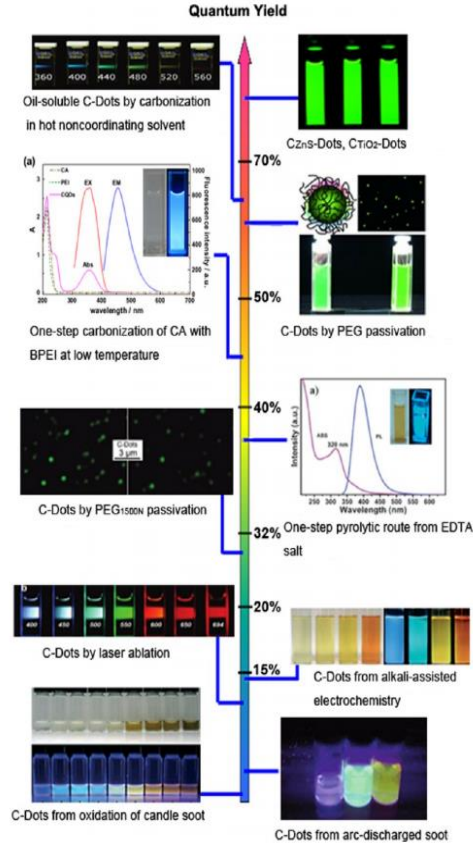


**Şekil 2.12.** Boronik asit fonksiyonlu grafen kuantum nokta



**Şekil 2.13.** (a) Glikoz varlığında floresans şiddet azalması. (b) Diğer sakkaritlere göre glikozun floresans şiddetine etkisi.

Farklı uygulama alanlarına sahip olan karbon temelli kuantum noktalarda kalitenin artırılması için öncelikli olarak kuantum veriminin artırılması ve modifikasyon konusunda çalışmalar son yıllarda ilgi çekici olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda elde edilen bazı sonuçlar 2014 yılında Ding ve arkadaşlarının yayımladığı derlemede izah edilmiştir. Bu derlemede, kuantum noktaların üretimi veya modifikasyonu ile kuantum verimi değişimine ilişkin izah Şekil 2.14’de verilmiştir. Bu derlemedeki izah edilen çalışmalarda N, S gibi hetero atomlarla katılanmış (doplama) veya N, S gibi hetero atomları içeren yapılarla fonksiyonlandırılmış karbon kuantum noktalara ait kuantum verimlerinin %90'lara ulaştığı ifade eden çalışmalar da mevcuttur (Qu ve ark., 2014).



**Şekil 2.14.** Karbon içerikli kuantum noktaların (grafen vb.) üretim yöntemine göre optik özelliklerinde ve kuantum verimlerinde görülen değişimlere ilişkin örnek çalışmalara ait şematik gösterim

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

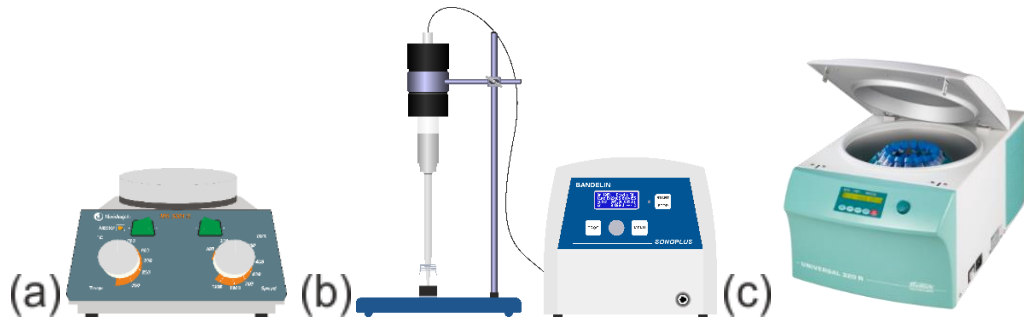
#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler grafit tozu (99,99 %),  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$  (99%),  $H_2O_2$  (35%),  $BaCl_2$ , ürik asit, dopamin, askorbik asit ve glikoz uluslararası firmalardan (Sigma-Aldrich, Merck, Alpha Aesar) temin edilmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentez veya deney sırasında kullanılan cihazlar ve malzemeler ulusal ve uluslararası firmalardan temin edilmiştir. Deney esnasında çözücü olarak saf su kullanılmıştır ve direnci  $18,2 M \Omega cm$  olan Direct-Q3 (Millipore) ultra saf su cihazı ile elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere sentezlenen grafen oksit ve kuantum noktaların yapısal analizlerinde infrared spektrumları için Nicolet IS5 FT-IR spektrometresi, Raman spektrumları için Renishaw-inVia Raman spektrometresi ve UV-Vis absorpsiyon spektrumları için çift ışınlı Shimadzu UV-1800 spektrofotometre kullanılmıştır. Morfolojik ve boyut görüntülemelerinde ise Tecnai G2-F30 geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve ZEISS EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan karbon veya grafen esaslı maddelerin uygun çözücü içerisinde dağıtılması için Bandelin marka homojenizatör (Şekil 3.1b) ve ultrasonik banyo kullanılmıştır. Sentez esnasında sabit sıcaklık sağlamak ve karıştırmak için sıcaklık kontrol probu olan Heidolph marka karıştırıcı ısıtıcı kullanılmıştır. Grafen veya karbon esaslı maddeler sentezlerden ve yıkamadan sonra çöktürülmesi için HETTICH marka santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1c).



Şekil 3.1. (a) karıştırıcı ısıtıcı (b) homojenizatör (c) santrifüj cihazı

Hâlihazırda piyasada bulunan UV kabinlerinin oldukça sınırlı olması, fotoğraf çekimi için elverişsiz olması ve yeterli donanıma sahip olmaması nedeniyle laboratuvarlarda kullanılmak üzere, daha nitelikli fotoğraf çekebilmek için bir fotoğraf kabini geliştirilmiştir. Kabin yapımında piyasada kolaylıkla bulabileceğimiz malzemeler (mukavva, eva kâğıdı, adaptör, beyaz şerit led, elektrik kablosu) ve UV lamba (365 nm) kullanarak oldukça kullanışlı, düşük maliyetli UV (365 nm) ve led aydınlatmalı fotoğraf çekme kabini yapılmıştır. Kabin üstten aydınlatmalı olup tamamen kapalı ve karanlık bir ortam sağlamaktadır ayrıca çekimler esnasında şarj sorunu yaşanmaması için şarj üniteside mevcuttur. Kabindeki bu donanımlar sayesinde cep telefonu tablet veya fotoğraf makinesi kullanılarak oldukça kaliteli fotoğraflar çekilemektedir. Tez çalışmamda sıkça kullanılan ve floresans madde ile yazdırılmış kâğıtların fotoğrafları Şekil 3.2'deki kabin içerisinde çekilmiştir.

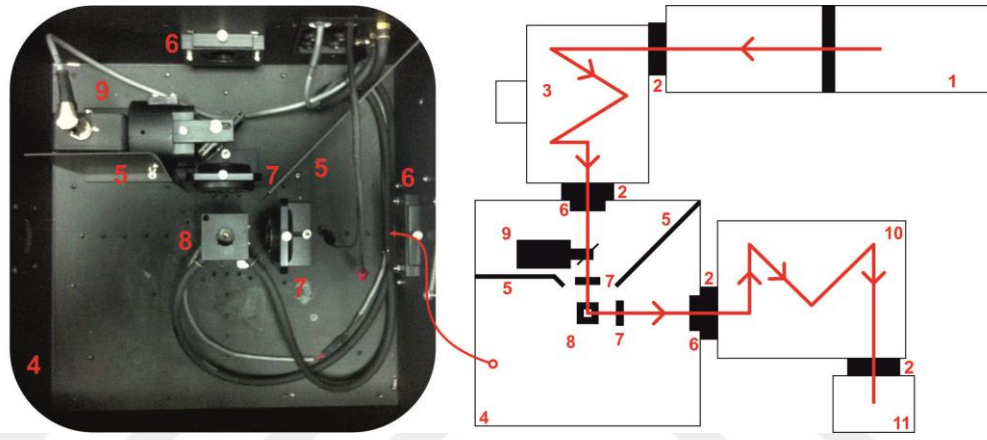


Şekil 3.2. El yapımı fotoğraf kabini

DeneySEL çalışmalarda floresans ölçümleri için ise PTI QM-400 spektrofluorometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3). Spektrofluorometrenin çalışma prensibi; ışın kaynağından gelen UV veya görünür bölgedeki ışık monokromatöre (uyarma monokromatörü) yönlendirilir daha sonra monokromatörden çıkan ışık örneğe gönderilir ve örnek uyarılmış olur ardından 90 derecelik açıdan saçılan ışık toplanır ve monokromatörlerden (ışınma monokromatörü) geçerek detektöre ulaşır (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. PTI QM-400 Spektroflorometre



Şekil 3.4. 1-Işın kaynağı, 2-ayarlanabilir slitler, 3-uyarma monokromatörü, 4-örnek kompartmanı, 5-siper, 6-filtre tutucular, 7-uyarma ışın mercekleri, 8-küvet tutucu, 9-uyarma düzeltme birimi, 10-ışın monokromatörü, 11-fotoçoğaltıcı

### 3.3. Karbon ve Grafen Tabanlı Materyallerin Sentezi

Son yıllarda oldukça ilgi gören grafen ve türevlerinin hazırlanması için yeni yöntemlerin geliştirmesi nano bilim dünyasında ilgi duyulan bir konu haline gelmiştir. Grafenin suda az çözünmesi ve yığın oluşturma özelliğinin güçlü olmasından dolayı organik çözücülerde veya suda çözünmemesi hatta zor disperse olması bilinmektedir (Dreyer ve ark., 2010). Çok fazla karboksilik asit grubuna sahip olan grafeni polimerlerle ve aromatik bileşiklerle fonksiyonlandırıp onların sudaki çözünürlüğünü ve yığın oluşturmalarını (agregasyonunu) değiştirebiliriz ayrıca bu fonksiyonlandırmalar sayesinde hedef moleküle veya iyonla karşı seçicilik kazandırabiliriz. Son yıllarda oldukça ilgi çeken grafen oksit ve bazı grafen temelli materyallerin sentezi aşağıda verilmiştir.

### 3.3.1. Grafen Oksit (GO) Eldesi

Grafen oksitin (GO) grafitten çıkararak kimyasal yöntemle sentezi için 2010 yılında Marcano ve arkadaşlarının önerdiği geliştirilmiş Hummers yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde reaksiyon sonunda ideal değerlere yakın ( $C/O \approx 2$ ) oksijene sahip olan fonksiyonel gruplar elde edilmesinin yanı sıra zehirli gaz ( $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ) çıkışı yoktur. Ayrıca bu yöntemde grafen oksit yüzeyinde daha az kusur bulunmaktadır. Bu yöntemin ilk basamağında ön oksitlenmiş grafit oksit elde edilmektedir (Şekil 3.5). Bu ön oksitleme işlemi için öncelikle 60 mL  $H_2SO_4$  içerisine 10,0 g yüksek saflıkta grafit tozu eklenmiş ve ardından üzerine 5,0 g  $P_2O_5$  ilave edilmiştir. Karışımın sıcaklığı  $10^\circ C$ 'de bir süre tutulduktan sonra 5,0 g  $K_2S_2O_8$  eklenerek karışımın sıcaklığını  $80^\circ C$ 'ye çıkarılmıştır. 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile homojen yapıyı koruyacak şekilde kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Reaksiyon işlemini sonlandırmak için karışım saf su ile seyreltilmiştir. Yıkama işlemi için seyreltilmiş karışım vakumlu süzme düzeneği ile süzölmüş ve yaklaşık 3 litre su ile pH'ı nötr olana kadar vakum altında yıkanmıştır. Elde edilen ön oksitlenmiş grafit oksit hafif nemli olduğu için bir gece boyunca vakumlu etüvde kurumaya bırakıldıktan sonra Şekil 3.6'da görülen gri renkli toz elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Ön oksitlenmiş grafitin sentez şeması



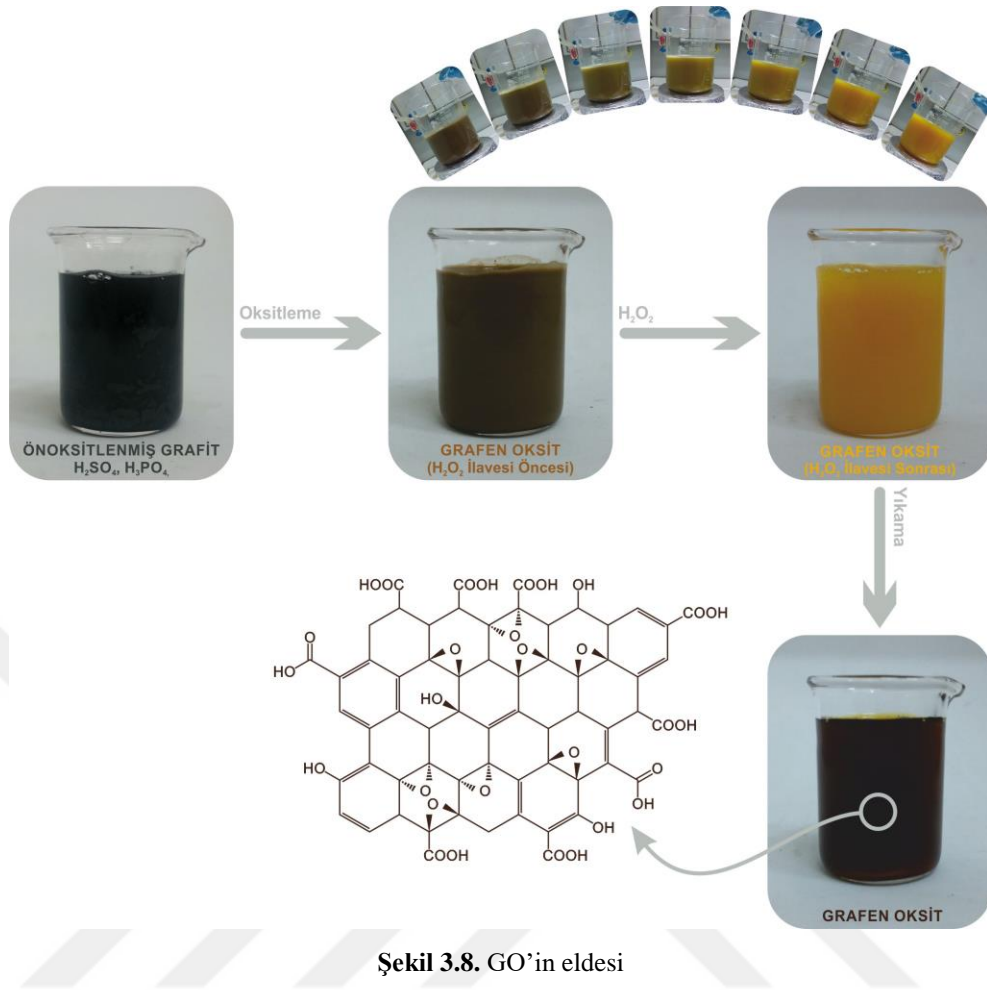
Şekil 3.6. Ön Oksitlenmiş grafit eldesi

Bu sentez basamağı geliştirilmiş Hummers yöntemiyle GO sentezinin ikinci aşaması olup grafit oksitten yola çıkılarak grafen oksit elde edilmektedir (Şekil 3.7). Bu aşamada ilk olarak oksitlenmiş grafit tozundan alınıp, üzerine 9/1 oranında derişik  $H_2SO_4/H_3PO_4$  karışımı dikkatlice eklenmiştir. Daha sonra çözelti sıcaklığı  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar düşürüldükten sonra, 18 g  $KMnO_4$  katısı azar azar karışım üzerine eklendi ardından karışım  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karıştırıldı. 3 saat sonun da karışımın üzerine 150 mL saf su eklenerek karışımın sıcaklığı  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırılmasıyla kahverengi çamurumsu bir çözelti oluşmuştur. Reaksiyonu sonlandırmak üzere karışımın üzerine 350 mL saf su ilave edilmiş ve karışımın rengi sarı olana kadar da derişik  $H_2O_2$  eklenmiştir. Reaksiyon da gözlenen değişimler ve elde edilen karışımlara ait fotoğraflar Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

GO sentezleme işleminden sonra ürünü saflaştırmak için elde edilen karışım 4000 rpm'de santrifüj edildi ve bu işlem sırasında ortamdaki istenmeyen maddeleri bertaraf etmek için saf su kullanıldı. Karışımımız defalarca santrifüj işlemine maruz bırakıldıktan sonra ortamda sülfat varlığını test etmek için  $BaCl_2$  testine tabi tutulmuştur. Bunun için çökeltinin üstünde kalan sıvı başka bir behere aktarılıp üzerine birkaç damla  $BaCl_2$  ilave edildi.  $BaCl_2$  damlatma işleminde üstte kalan sıvıda  $BaCl_2$  damlatıldıktan sonra bulanıklık olmayana kadar yıkama-santrifüjleme işlemine devam edilmiştir.

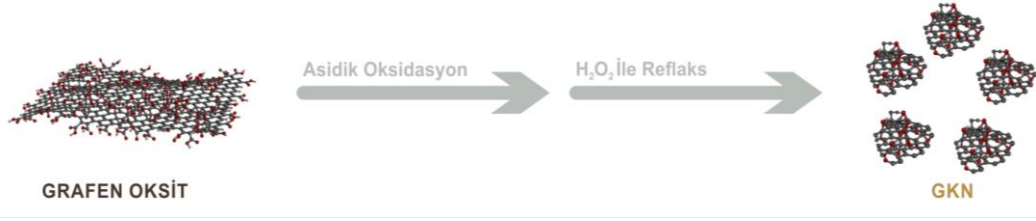


Şekil 3.7. GO'in sentez şeması

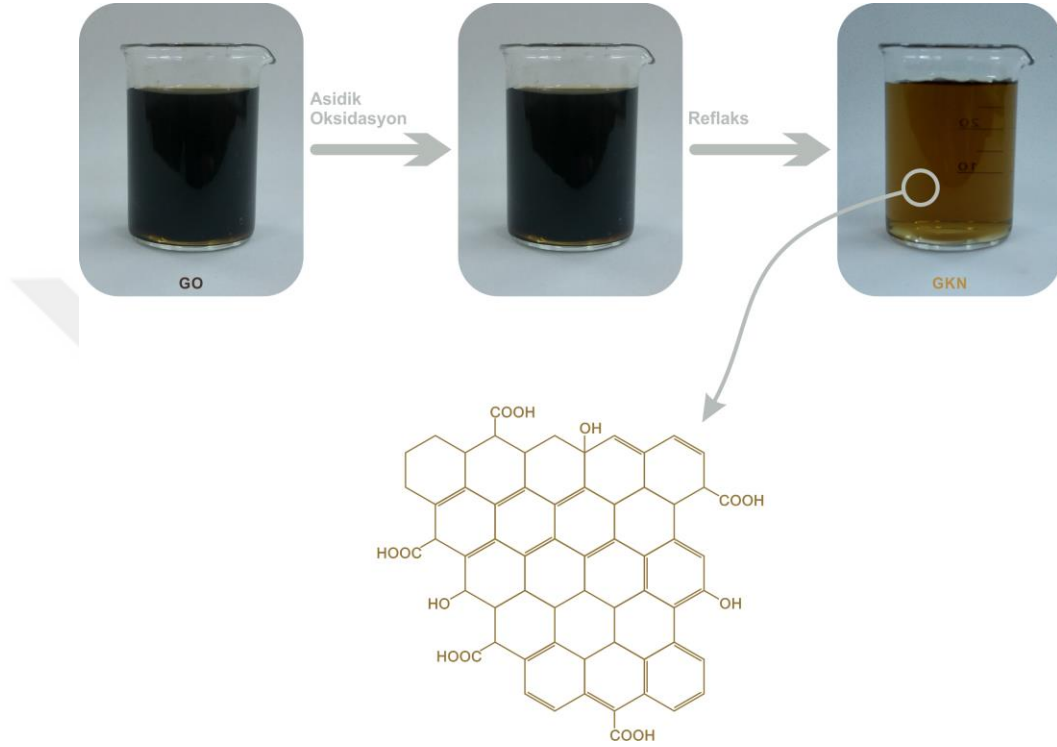


### 3.3.2. Grafen Kuantum Nokta (GKN) Eldesi

Bu sentezde GO'ten yola çıkılarak GKN sentezlenmiştir (Şekil 3.9). Başlangıç için daha önceden sentezlediğimiz grafen oksitten 150 mg reaksiyon balonuna aktararak üzerine 30 mL derişik HNO<sub>3</sub> asit yavaşça ilave edilmiştir. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 90 °C'ye kadar çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 20 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonlandığında karışım, bir sonraki süzme işleminde kullanılacak olan naylon membrana zarar vermemesi için 500 mL su ile seyreltildi ve ardından seyreltilmiş karışım vakumlu süzme düzeneğinde gün boyu süzölmeye bırakılmıştır. Süzme işlemi bittikten sonra hafif nemli halde olan madde tekrar reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Üzerine 30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek karışım 2 saat boyunca reflaks edilmiştir. Bekletilerek kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in uzaklaştırılması sonucu açık kahverengi renkteki GKN çözeltisi elde edilmiştir ve yarım saat diyaliz ile saflaştırılma yapılmıştır. Bu aşamalarda gözlenen çözeltilere ait fotoğraflar Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9. GKN Sentez Şeması



Şekil 3.10. GKN eldesi

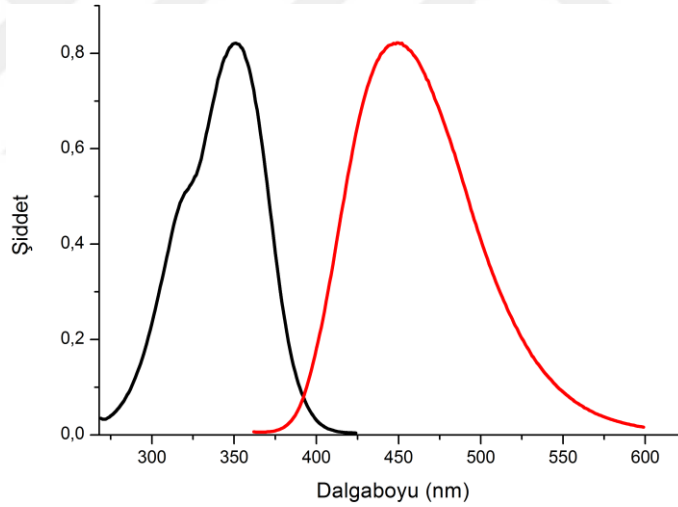
### 3.4. Floresans Çalışmalar

Yazdırma işlemlerinde kullanılmak üzere derişimi 10 mg/mL olan ve ultra sonikatör yardımıyla taze olarak su içerisinde dağıtılmış olan GKN çözeltisi tez çalışması boyunca stok çözelti olarak kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sensör çalışmalarında kullanılmak üzere stok derişimleri 0,100 M olan dopamin, askorbik asit, glikoz ve ürik asit çözeltileri saf su içerisinde hazırlanmıştır. Çözelti ortamındaki floresans çalışmaların yürütülmesinde bu stoklardan istenilen pH'ya sahip asetat-fosfat tamponundaki çözeltiler hazırlanmıştır. Ölçümler, toplam hacimleri 3 mL olacak şekilde 0,25 mg/mL GKN ve istenilen miktarlarda askorbik asit, dopamin, glikoz ve ürik asit içeren karışımların bulunduğu 1 cm ışık yoluna sahip küvetlerde gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen GKN'nın maksimum uyarma ve ışıma dalga boyları belirlendikten sonra kuantum verimi de hesaplanmıştır. Bu hesaplama için standart bir madde çözeltisi ve aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır (Brouwer, 2011).

$$Q_x = Q_{st} \frac{I_x A_{st} n_x^2}{I_{st} A_x n_{st}^2}$$

Yukarıda verilen denklemde,  $Q$  kuantum verimini,  $I$  ölçülen ışıma spektrumuna ait alanı (birleşik floresans ışıma),  $A$  uyarma dalga boyundaki absorbans değerini,  $n$  ise çözücünün kırılma katsayısını ve alt indis olarak kullanılan  $st$  ise kullanılan standart maddeyi,  $x$  ise kuantum verimi hesaplanacak olan GKN'yı ifade etmektedir. Tez çalışmasında standart madde uyarma ve ışıma aralıklarının uygun aralıkta olmasından dolayı kinin sülfat seçilmiştir. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi, uyarma aralığı 270-400 nm (maksimum 351) ve ışıma aralığı 380-590 nm (maksimum 450) olan 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamındaki kinin sülfat için standart kuantum verimi 0,54 olarak alınmıştır.



Şekil 3.11. Kuantum verim hesaplanmasında seçilen kinin sülfata ait 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki uyarma ve ışıma spektrumları

### 3.5. Kâğıt Temelli Sensörlerin Hazırlanması

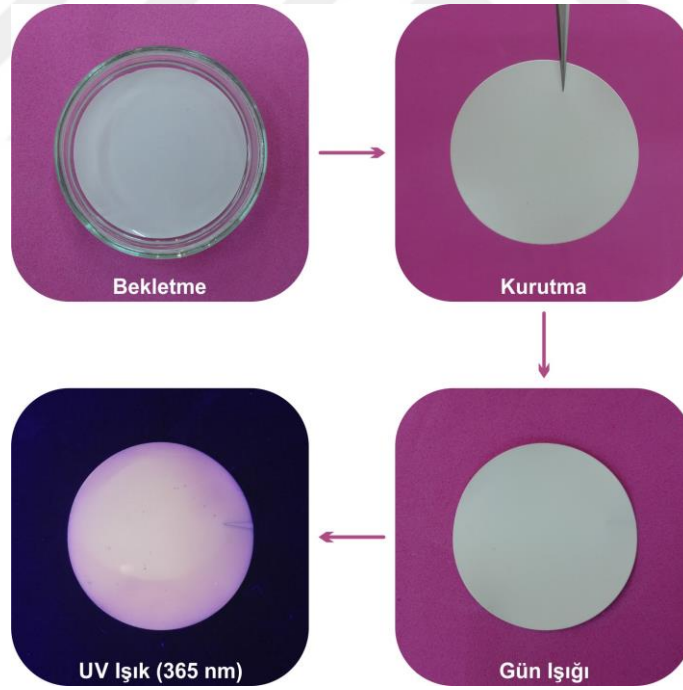
Kâğıt temelli sensörlerin hazırlanmasında naylon membranlar kullanılarak iki farklı yol izlenmiştir. “Bekletme-Kurutma” ve “Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı” ile hazırlamaları kapsayan bu yöntemler aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak sunulmuştur.

### 3.5.1. Bekletme-Kurutma İle Hazırlama

Bu yöntemde gerçekleştirilen çalışmalar başlıca *Floresans Membranın Hazırlanması* ve *Test Kitinin Hazırlanması* olmak üzere iki alt başlıkta toparlanmıştır.

#### *Floresans Membranın Hazırlanması*

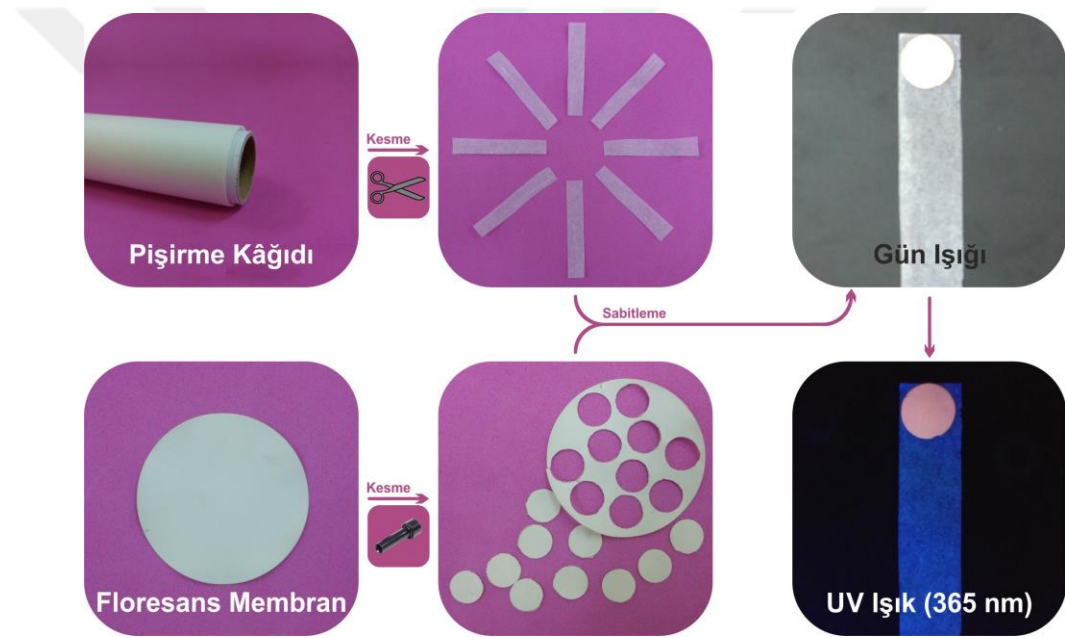
Bekletme-kurutmayı kapsamında yapılan bu yöntemde sensör olarak kullanılacak naylon membran derişik halde olan GKN (10 mg/mL) çözeltisinin içinde gece boyunca bekletildi. Yeterince GKN emdirilmiş olan membran kurumaya bırakıldı. Kurutma işleminde ise kâğıt üzerindeki floresansın homojen olması için altlıklarla desteklenmiştir. Böylelikle, yüksek ve homojen yapıya sahip bir floresans membran elde edilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen membranların yüksek floresans ışımaya sahip olmasından dolayı derişim taramalarını daha sık aralıklarla yapmamıza imkân sağlamıştır. Bütün bu işlemlerin sonunda elde edilen floresans naylon membranın UV (365 nm) ışık altında kuvvetli turuncu ışımaya sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Bekletme-kurutma aşamaları

### Test Kitinin Hazırlanması

Sensör uygulamalarında analitleri içeren çözeltilere uygulamada (daldırma vb.) kullanılmak üzere kitlerin hazırlandığı bu aşamada, öncelikle gece boyu GKN içerisinde bekletilmiş naylon membranlarımız kullanılabilir uygun bir boyuta getirmek için 1 cm çapında kesildi. Bu küçük floresans parçalar, test amacıyla farklı derişimlerdeki çözeltilere daldırıp çıkarma işleminde kolaylık sağlması amacıyla hidrofobik özelliğe sahip olan pişirme kâğıdı üzerlerine sabitlendi. Bu işlem sonunda sensör olarak kullanabileceğimiz uygun nitelikte ve kullanıma hazır test kâğıtları elde edilmiştir. Hazırlanma aşamasının yanı sıra elde edilen test kitlerinin gün ve UV ışık altındaki fotoğrafları Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Bekletme kurutma ile elde edilen test kâğıtları

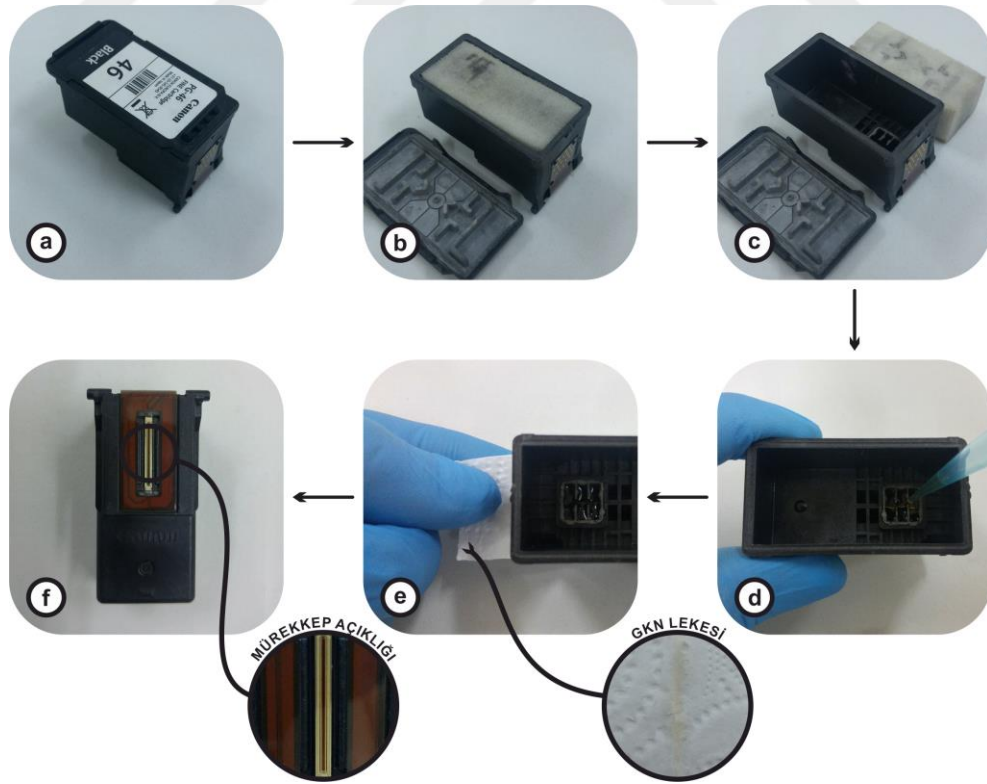
### 3.5.2. Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı İle Hazırlama

GKN çözeltisinin daha kontrollü, homojen ve basit bir şekilde kâğıt ortamına (membran vb.) aktarılması için gerçekleştirilen bu yöntemde ise, klasik püskürtmeli yazıcı kullanılmıştır. Bu amaçla, yazdırılması istenilen şeklin bilgisayardaki uygun bir programda (Corel, word vb.) tasarlandıktan sonra mürekkep püskürtmeli yazıcı ile GKN çözeltisi sensör için kullanılacak kâğıdın üzerine yazdırılmıştır. Bu yöntemin avantajları daha kısa zamanda ve daha az GKN çözeltisi kullanarak ve tek seferde birden fazla

kâğıt sensör elde edilmesidir. Bu yöntemle gerçekleştirilen çalışmalar “*Kartuş Hazırlama*” ve “*Test Kitinin Hazırlanması*” olmak üzere iki alt başlıkta toparlanmıştır.

### ***Kartuş Hazırlama***

Bu yöntemde öncelikle GKN çözeltisini doldurmak için, ticari olarak temin edilen yazıcıya uygun bir kartuşun üst kısımdaki kapağı açıldı ve içindeki mürekkep süngeri çıkarıldı. İçerisindeki mürekkebin uzaklaştığından iyice emin oluncaya kadar kartuşun içi üzerindeki devrelere zarar vermeden defalarca saf su ile yıkandı (Şekil 3.14a; 3.14b; 3.14c). Yıkama işlemi bittikten sonra kartuşun içindeki küçük hazneye 1 mL civarı GKN çözeltisi eklendi (Şekil 3.14d). Burada eklenen GKN çözeltisinin kâğıt üzerindeki floresans ışımaya şiddetini azaltmayacak ölçüde seyreltik olarak kullanılması sağlanmıştır. Yüksek derişimlerde ise yığın oluşturma eğilimi gözlenmiştir. Ekleme işleminden sonra kartuşun altında bulunan mürekkep açıklığından kusursuz GKN aktarımı görülünceye kadar emdirme yapıldı (Şekil 3.14e; 3.14f). Bu işlemler bittikten sonra kartuş yazıcıya yerleştirilerek yazıcı GKN çözeltisini yazdırma işlemine hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 3.14.** Kartuş Hazırlama; (a) Canon E404 yazıcı kartuşu, (b-c) kartuşun açılmış ve süngerinin çıkartılıp saf su ile yıkanmış hali, (d) kartuşa GKN ekleme işlemi, (e) kartuşun mürekkep açıklığının silinmesi, (f) kartuşun mürekkep açıklığı

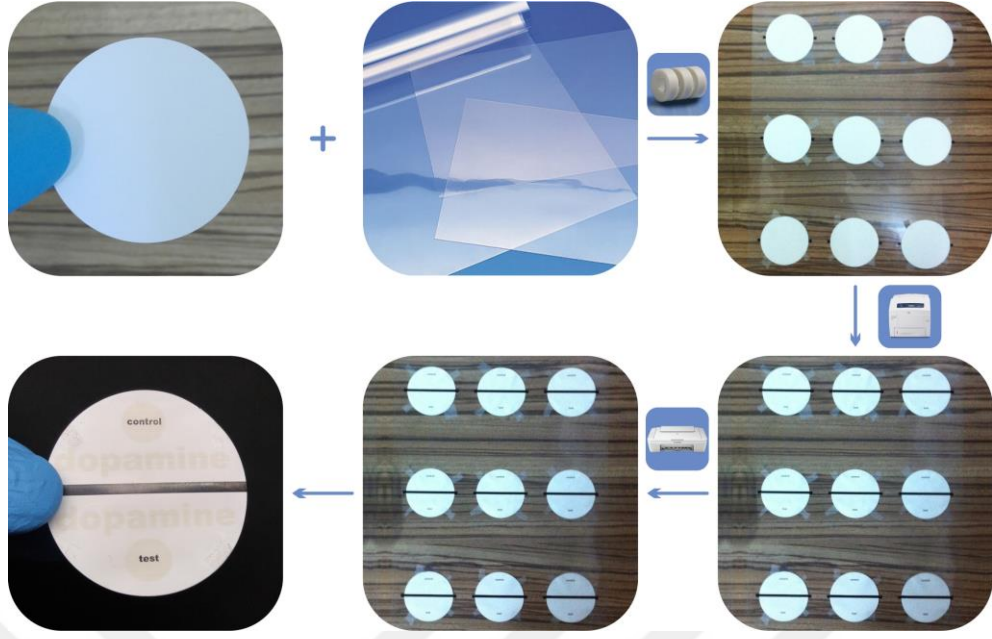
### ***Test Kitinin Hazırlanması***

GKN çözeltilisinin yazdırma işleminde hazırlanan kartuşa uygun nitelikteki püskürtmeli Canon e404 yazıcının yanı sıra hidrofobik bölgeleri oluşturmak için de Xerox Color Qube 8570 wax yazıcı test kitlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Şekil 3.15).



**Şekil 3.15.** (a) Canon e404 inkjet yazıcı (b) Xerox Color Qube 8570 wax yazıcı

Bu aşamada ilk işlem olarak asetat kâğıdına wax yazıcı ile membranların sabitleneceği yerler ince bir halka şeklinde yazdırılmıştır. Ardından, belirlenmiş olan bu yerlere zarar vermeyen bantlarla membranlar sabitlenmiştir. İkinci işlem olarak daha önceden kartuşu GKN çözeltilisi ile doldurulmuş mürekkep püskürtmeli yazıcıya membranların sabitlendiği asetat kâğıtları yerleştirilmiş ve biri dopamin test alanı diğeri ise kontrol alanı olmak üzere tasarladığımız desenler yazdırılmıştır. Birkaç kez üst üste tekrarlanan yazdırma işlemi, GKN'nın membran üzerindeki floresans ışımaya şiddeti sabit kalana kadar tekrarlanmıştır (3-4 yazdırma). Yazdırma işlemi bittikten sonra membranların test amacıyla çözeltilere daldırılmaları esnasında analitin her iki bölgeye dağılmasını engellemek için, wax yazıcı ile test ve kontrol bölgeleri hidrofobik özelliğe sahip kalın bir sınır ile ayrılmıştır. Bütün bu işlemlerden sonra görünmez bant ile asetat kâğıtlara sabitlenmiş olan membranlar dikkatlice uzaklaştırılmış ve naylon membranlarımız teste hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. GKN Yazdırma İşlemi

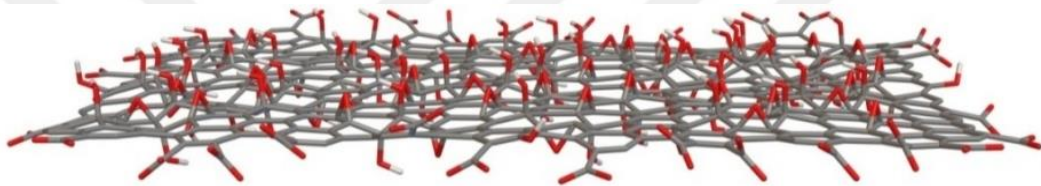
## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Sentezlenen karbon temelli maddeler (GO ve GKN) yapısal olarak FT-IR, UV-vis, florimetri ve Raman spektroskopisi ile aydınlatılırken, morfolojik olarak SEM, AFM ve TEM ile karakterize edilmiştir.

### 4.1. Grafen Temelli Malzemelerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Grafen Oksit (GO)'in Karakterizasyonu

3. bölümde sentezinden ayrıntılı olarak bahsedilen ve geliştirilmiş Hummers metoduna göre sentezlenen GO'in muhtemel iskelet yapısı ve o yapıda bulunan gruplar (epoksi, hidroksil, karboksil, grupları) Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. GO'in muhtemel iskelet yapısı

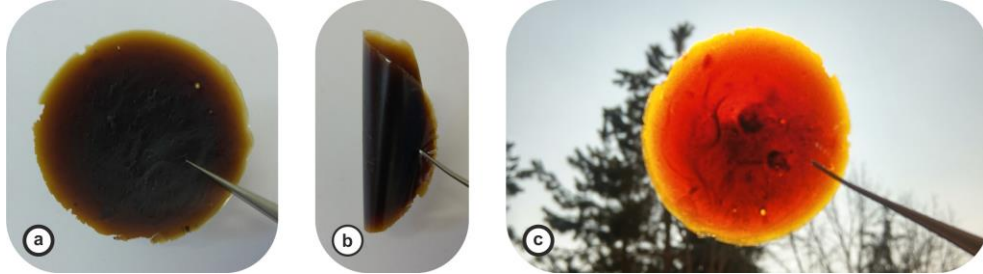
GO sentezinde en son aşama olan  $H_2O_2$  ilavesinden sonra şeftali suyu renginde ve kıvamında elde edilen süspansiyonun ve bu süspansiyon yıkanması ile elde edilen koyu kahverengi renge sahip GO süspansiyonunun fotoğrafları Şekil 4.2'de verilmiştir. İçerisinde saf GO tabakalarının bulunduğu bu koyu kahve renkli süspansiyon, GO tabakalarının birbiriyle etkileşiminden dolayı fotoğraflardan görüldüğü gibi oldukça yüksek bir viskoziteye sahiptir.



Şekil 4.2. Sentez aşamalarındaki GO çözeltileri

Sentez ve yıkama işleminden sonra GO süspansiyonu petri kabına aktarılmış ve gece boyu vakumlu etüvde kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kurumuş GO katısı kurutma işleminden sonra dikkatlice petri kabından yuvarlak bir şekilde (Şekil 4.3a)

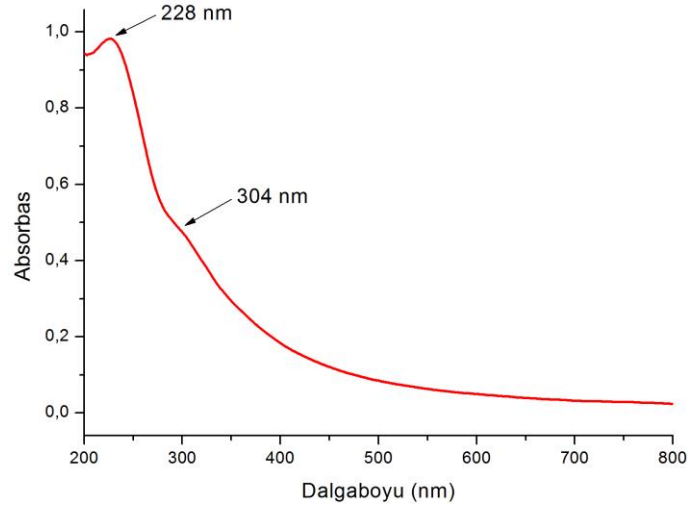
çıkarılmıştır. Elde edilen saf GO tabakası son derece esnek olup katlanabilir niteliktedir (4.3b). Homojen bir kalınlığa sahip olmayan GO tabakası güneşe tutulduğunda ince bölgelerde sarı renkte, kalın bölgelerde ise GO'nin karakteristik rengi olan koyu turuncu rengi taşıdığı görülmüştür (Şekil 4.3c).



Şekil 4.3. Kurutulma sonrası katı GO

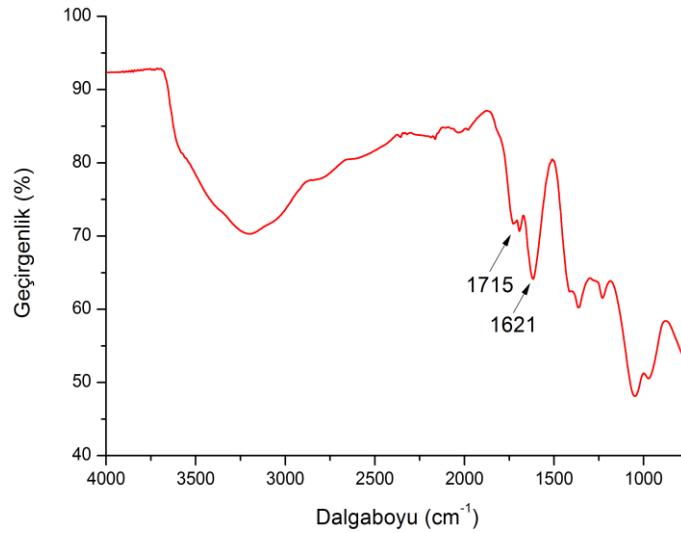
Elde edilen GO eğer ışıktan ve havadan korunmadığı takdirde yapısında oksijen içeren grupların uzaklaşmasından dolayı yapısal bozulmalar göstermekte, dolayısıyla grafitin sahip olduğu siyah rengi almaya başlamaktadır. Bu durum sonraki sentez aşamasında GO'nin fonksiyonlandırılmasını ya da parçalanmasını etkileyebileceği nedeniyle GO miktarı sınırlı tutulmuş ve aylık periyotlarda taze olarak elde edilmiştir. Elde edilen GO yapıları her defasında FT-IR ve Raman analizleri ile kontrol edilmiştir. Elde edilen GO süspansiyonu veya katıları kullanım süresince kapalı kaplar içerisinde +4°C'de saklanmıştır.

Şekil 4.4'de elde edilen GO çözeltisine ait UV-Vis spektrumu gösterilmektedir. GO'ye ait UV-Vis spektrumu dikkate alındığında, karakteristik niteliği olan ve yapısında bulunan C=C bağlarından kaynaklı  $\pi-\pi^*$  geçişine ait pik 228 nm'de elde edilmiştir. Diğer karakteristik pik ise GO yapısında bulunan C=O gruplarına ait olan  $n-\pi^*$  geçişine ait 304 nm'de gözlenen omuz şeklindeki piktir (Chen ve ark., 2011).



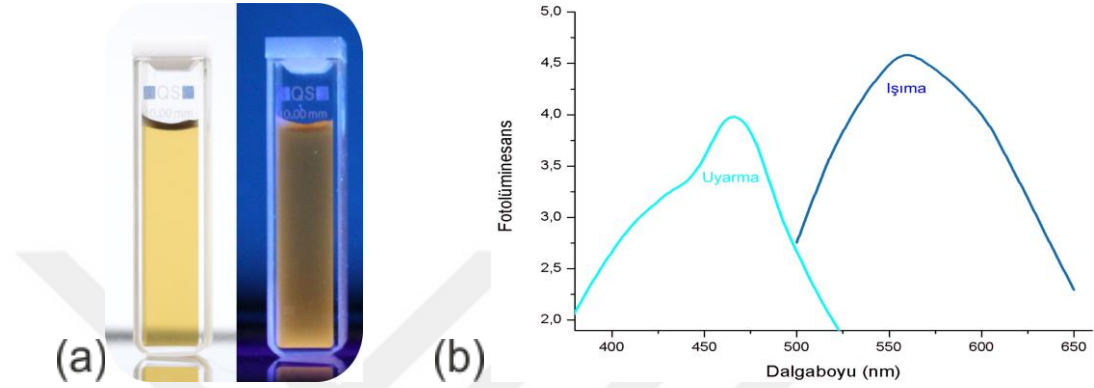
**Şekil 4.4.** GO'e ait UV-Vis spektrumu

Çalışmamızdaki diğer bir yapısal karakterizasyon yöntemi olan GO'in FT-IR spektrumundaki gözlenen pikler (Şekil 4.5), literatür çalışmalarında görünen karakteristik FT-IR spektrumları ile benzer niteliğe sahiptir. 3203  $\text{cm}^{-1}$  civarı gözlemlenen geniş bant -OH gruplarını, 2812  $\text{cm}^{-1}$ deki bant -CH gruplarını, 1715  $\text{cm}^{-1}$ deki kuvvetli pik karbonil (C=O) gruplarını ve 1621  $\text{cm}^{-1}$ deki kuvvetli pikler ise aromatik olan karbon-karbon çift bağ (C=C) gruplarına ait bantları ifade etmektedir. 1400-1050  $\text{cm}^{-1}$ arasındaki pikler de yapıda bulunan oksijen içeren grupları (alkoksi karboksi ve epoksi) ifade etmektedir. (Kumar ve ark., 2012; Travlou ve ark., 2013).



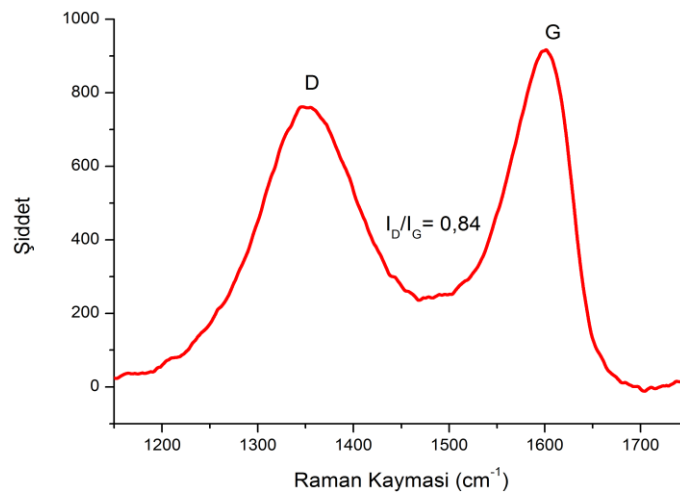
**Şekil 4.5.** GO'e ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.6a'da verilen gün ışığı ve UV ışık altında çekilen fotoğraflar da literatürle uyumlu olarak GO çözeltilisinin zayıf bir floresansa sahip olduğunu göstermektedir ( $QY \approx 0,5$ ; Chen ve ark., 2011). Bu özelliğe bağlı olarak spektrumları elde edilen GO'inde uyarma ve ışıma spektrumları Şekil 4.6b'de gösterilmiştir. Literatürle uyumlu olan 530 nm civarı gözlenen bu zayıf floresans ışıma UV ışık altındaki zayıf turuncu rengi doğrular niteliktedir.



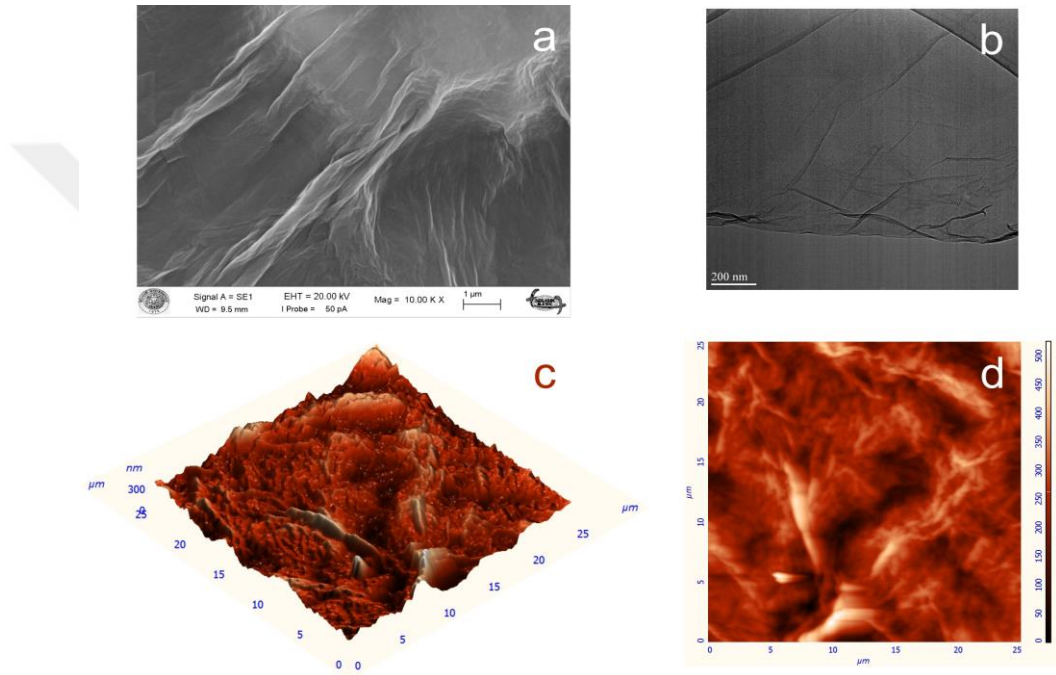
Şekil 4.6. (a) GO'in gün ışığı ve UV ışık altındaki görüntüsü (b) GO'e ait uyarma ve ışıma spektrumları

GO'e ait Raman spektrumu analiz sonucu ise Şekil 4.7'de verilmiştir. Spektrumda gösterilen 1348 (D bandı) ve 1599 (G bandı)  $\text{cm}^{-1}$  deki kuvvetli karakteristik pikler GO'in yüzeyindeki bozulmalardan dolayı  $\text{sp}^3$  ve GO'in yapısındaki  $\text{sp}^2$  bağlarına atfedilmiştir (Stankovich ve ark., 2007). Ayrıca analiz sonucunda elde edilen piklerin şiddetleri değerlendirildiğinde  $I_D/I_G$  oranı (pik şiddetleri oranı) da 0,85 olarak tespit edilmiştir. Bu değer GO tabakaları için literatürde elde edilen değerlerle uyum içerisindedir (Dai ve ark., 2014).



Şekil 4.7. GO'e ait Raman spektrumu

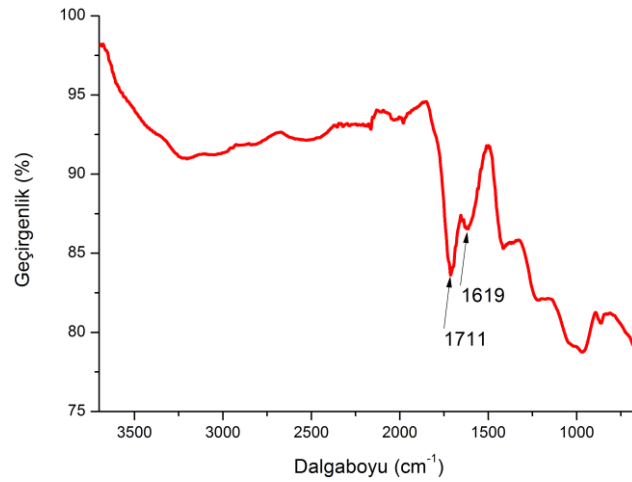
TEM, SEM ve AFM teknikleri kullanılarak elde edilen GO tabakalarının yapısı morfolojik olarak aydınlatılmış ve nano tabakaların varlığı teyit edilmiştir. Şekil 4.8'de bir arada verilen bu görüntülerden, SEM görüntüleri GO'ye ait tabakaların çarşaf gibi homojen tabaka yapısına sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.8a). Şekil 4.8b'de verilen TEM görüntüsü ise nano boyuttaki GO tabakalarının varlığını doğrulayan bir niteliktedir. Bu özellikleri teyit etmek için elde edilen AFM sonuçları ise Şekil 4.8c ve Şekil 4.8d'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi elde edilen GO tabakaları homojen ve nano boyuttaki bir dağılıma sahiptir.



Şekil 4.8. GO'nun (a) SEM görüntüsü, (b) TEM görüntüsü, (c) 3D AFM görüntüsü, (d) 2D AFM görüntüsü

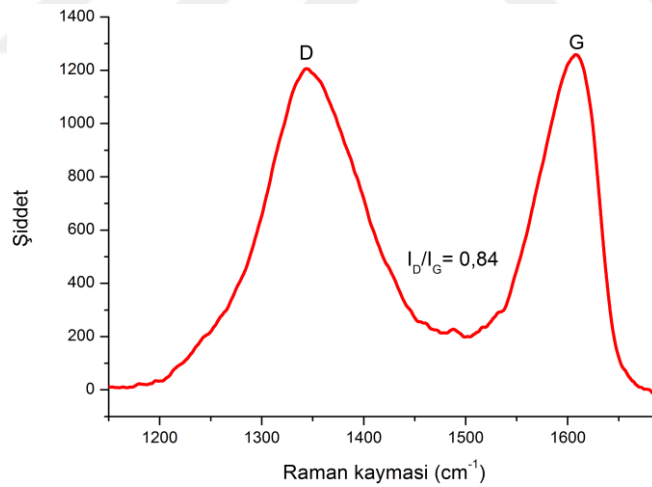
#### 4.1.2. Grafen Kuantum Noktalarının (GKN) Karakterizasyonu

Sentezlenen GO nano tabakaları kullanılarak Bölüm 3.3.2.'de bahsedilen yöntemle GKN yapıları elde edilmiştir. Elde edilen GKN'lar da yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucunda literatürle uyumlu karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Analiz sonucunda ortaya çıkan spektrumda  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarı geniş bant  $\text{-OH}$  gruplarını temsil ederken,  $1711\text{ cm}^{-1}$ 'deki nispeten daha kuvvetli pik karbonil ( $\text{C=O}$ ) gruplarını ve  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik karbon ( $\text{C=C}$ ) gruplarını ifade etmektedir (Şekil 4.9). Özellikle karbonil piklerinin GO yapısına göre daha kuvvetli olarak gözlenmesi, parçalanma sonucu oluşan daha fazla miktardaki kenar fonksiyonel grupların (özellikle karboksil) varlığını göstermektedir (Fan ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2014).



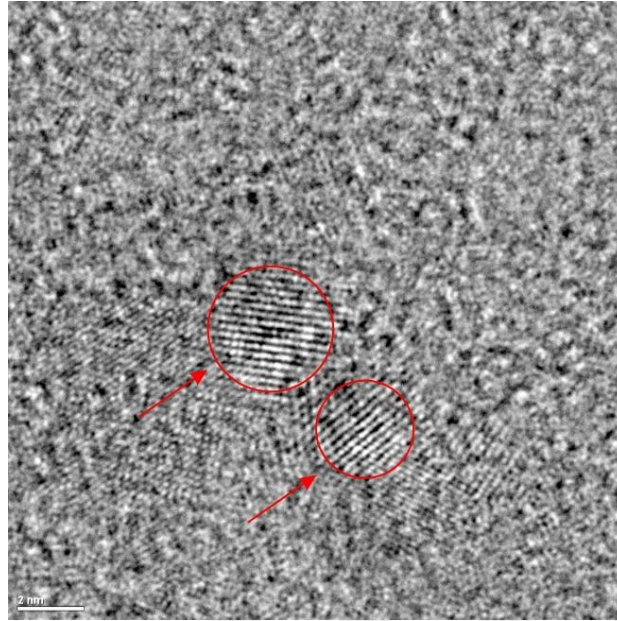
**Şekil 4.9.** GKN'ya ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.10'da ise GKN'ya ait Raman spektrumunda karakteristik D ve G bantları görülmektedir.  $1350\text{ cm}^{-1}$  de yüzey bozulmalarından kaynaklı  $sp^3$  ve  $1625\text{ cm}^{-1}$  de yapıdaki  $sp^2$  bağlarını ifade eden iki tane kuvvetli pik elde edilmiştir. Parçalama sonucu bu kuvvetli piklerin varlığı halen ortam karbon temelli nano yapıların varlığını doğrulamaktadır (Dai ve ark., 2014). D ve G bantlarının şiddetleri dikkate alınarak  $I_D/I_G$  oranı da 0,83 olarak hesaplanmıştır.



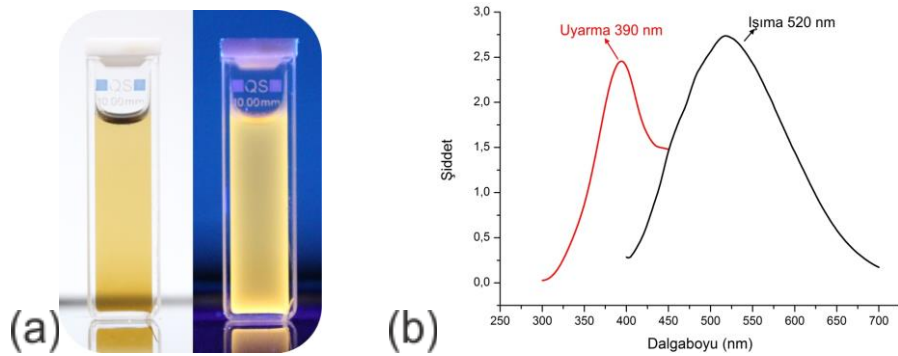
**Şekil 4.10** GKN'ya ait Raman spektrumu

Şekil 4.11'de verilen TEM analizi sonucunda da elde edilen kuantum noktaların varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca, GKN'nın karbon kafes yapısında olduğu ve 6-8 nm boyutlarında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11. GKN'ya ait HR-TEM görüntüsü

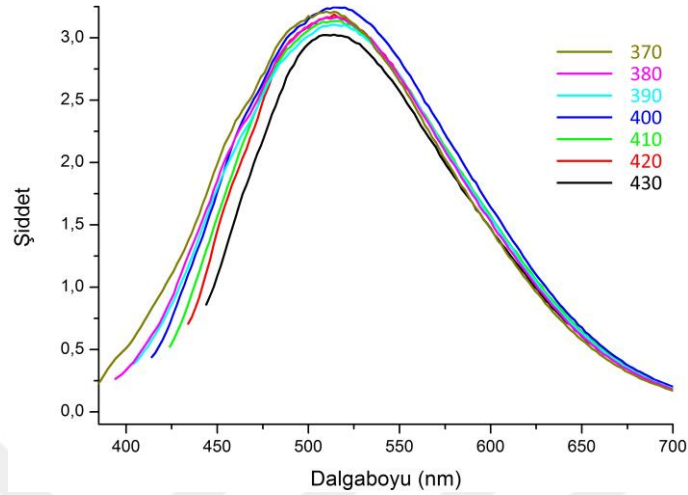
Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlarla varlığı gösterilen GKN'nın parçalanma sonucu artması beklenen floresans karakterine ait sonuçlar Şekil 4.12b'de verilmiştir. Maksimum uyarılma dalga boyu 390 nm olarak elde edilen GKN'nın 520 nm'de şiddetli floresans ışımaya yaptığı görülmüştür (QY=%36). GKN çözeltisinin gün ışığı ve UV ışık altındaki fotoğraflarından da (Şekil 4.12a) görüldüğü gibi parçalanmış GO çözeltisine göre (Şekil 4.6'da verilen) çok daha şiddetli bir floresans niteliğe sahiptir. Bu sonuç floresans niteliğe sahip GKN'nın elde edildiğini gösteren diğer bir karakteristik özellik olarak ifade edilmektedir. Şekil 4.12b'de ise GKN'nın uyarılma ve ışımaya spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.12. (a) GKN'nın gün ışığı ve UV ışık altındaki görüntüsü (b) GKN'ya ait uyarılma ve ışımaya spektrumları

Maksimum uyarılma dalga boyu 390 nm olarak belirlenen GKN farklı dalga boylarında da (370, 380, 390, 400, 410, 420 ve 430 nm) uyarılmış ve bu uyarımlara karşı GKN'nın göstermiş olduğu floresans ışımaya spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi uyarılma dalga boyunun değişmesi ile maksimum dalga boyunda

(520 nm) önemli bir kayma gerçekleşmezken floresans şiddetlerde farklılıklar gözlenmiştir. Bu sonuç elde edilen GKN taneciklerinin oldukça dar aralıkta homojen bir tanecik dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.



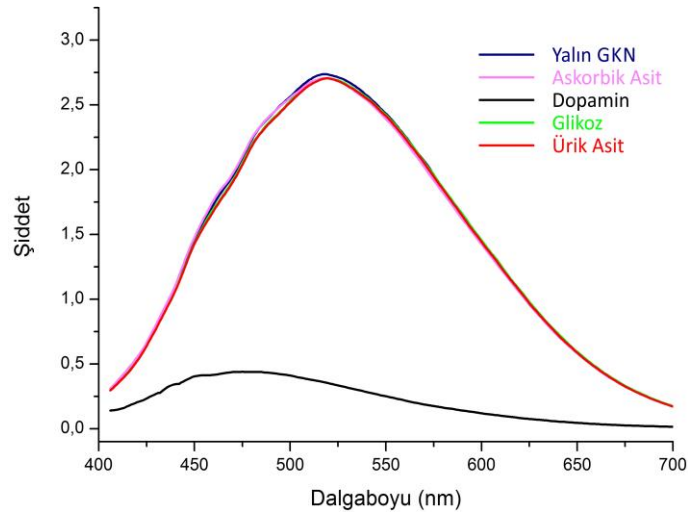
**Şekil 4.13** GKN'nin farklı uyarılmalardaki ışınma spektrumları

Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlarla başarılı bir şekilde elde edildiği gösterilen suda çözünebilen GKN'lar ileri çalışmalarda (sensör uygulamaları) kullanılmak üzere +4 °C'deki buzdolabında saklanmıştır. 12 ay boyunca bu şartlarda saklanılan GKN çözeltisinin floresans özelliklerinde önemli bir kaybın (<2%) yaşanmadığı tespit edilmiştir.

## 4.2. Floresans Çalışmaları

### 4.2.1. Çözelti Ortamındaki Çalışmalar

Çalışmamızda hedef analit olarak, kan ve idrar gibi vücut sıvılarında bir arada bulunan ve birbirine girişimi yüksek olan (Weng ve ark., 2015) askorbik asit, glikoz, ürik asit ve dopamin kullanılmıştır. Bunun için öncelikle bu analitler kullanılarak yukarı da elde edilen GKN'nin floresans değişimleri PTI QM-400 ile izlenmiştir. Bu amaçla, yukarı elde edilen ve karakterizasyonu gerçekleştirilen GKN kullanılarak pH'sı 6,0 olan asetat-fosfat tamponundaki 0,25 mg/mL çözeltisi içerisine hedeflenen derişimlerde söz konusu analitler eklenmiştir. Bölüm 3.4.'de belirtilen şekilde gerçekleştirilen çözelti ortamı için 10 µM askorbik asit, dopamin, glikoz ve ürik asit varlığında elde edilen floresans spektrumlar Şekil 4.14'de verilmiştir. Aynı derişimde eklenen askorbik asit, glikoz ve ürik asite karşı herhangi bir floresans değişim gözlenmezken, yine aynı derişimde eklenen dopamine karşı kuvvetli bir floresans sönme elde edilmiştir.



**Şekil 4.14.** Grafen kuantum noktanın 10 µM askorbik asit, dopamin glikoz ve ürik asite karşı tepkisi

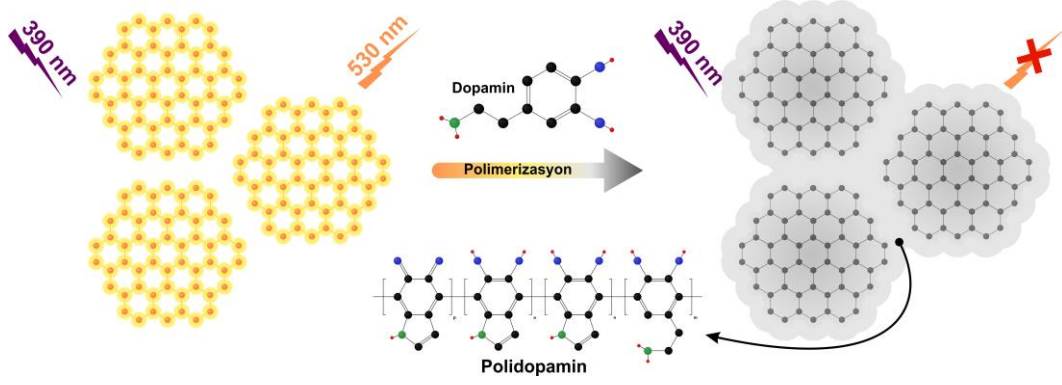
GKN'nın kullanılan analitlere karşı gösterdiği bu floresans değişimleri cihazın yanı sıra gün ışığı ve UV ışığı altında çıplak gözle de incelenmiştir. Bu çalışmada farklı küvetlerde bulunan GKN'ya her birinin derişimi 10 µM olacak şekilde sırasıyla dopamin, askorbik asit, glikoz ve ürik asit eklendikten sonra UV ışık ve gün ışığı altında farklı maddelere karşı olan tepkisi belirlenmiş ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Şekil 4.14'de verilen floresans spektrumlarıyla uyumlu bir şekilde, GKN'ya ait çözeltinin UV ışık altında askorbik asit, glikoz ve ürik asite karşı floresans şiddetinde herhangi bir değişim göstermezken, dopamin varlığında ise floresans şiddetinde azalma sergilemiştir.



**Şekil 4.15.** Yalın ve hedef analitler varlığında (10 µM) GKN çözeltisinin gün ve UV ışık altındaki fotoğrafları

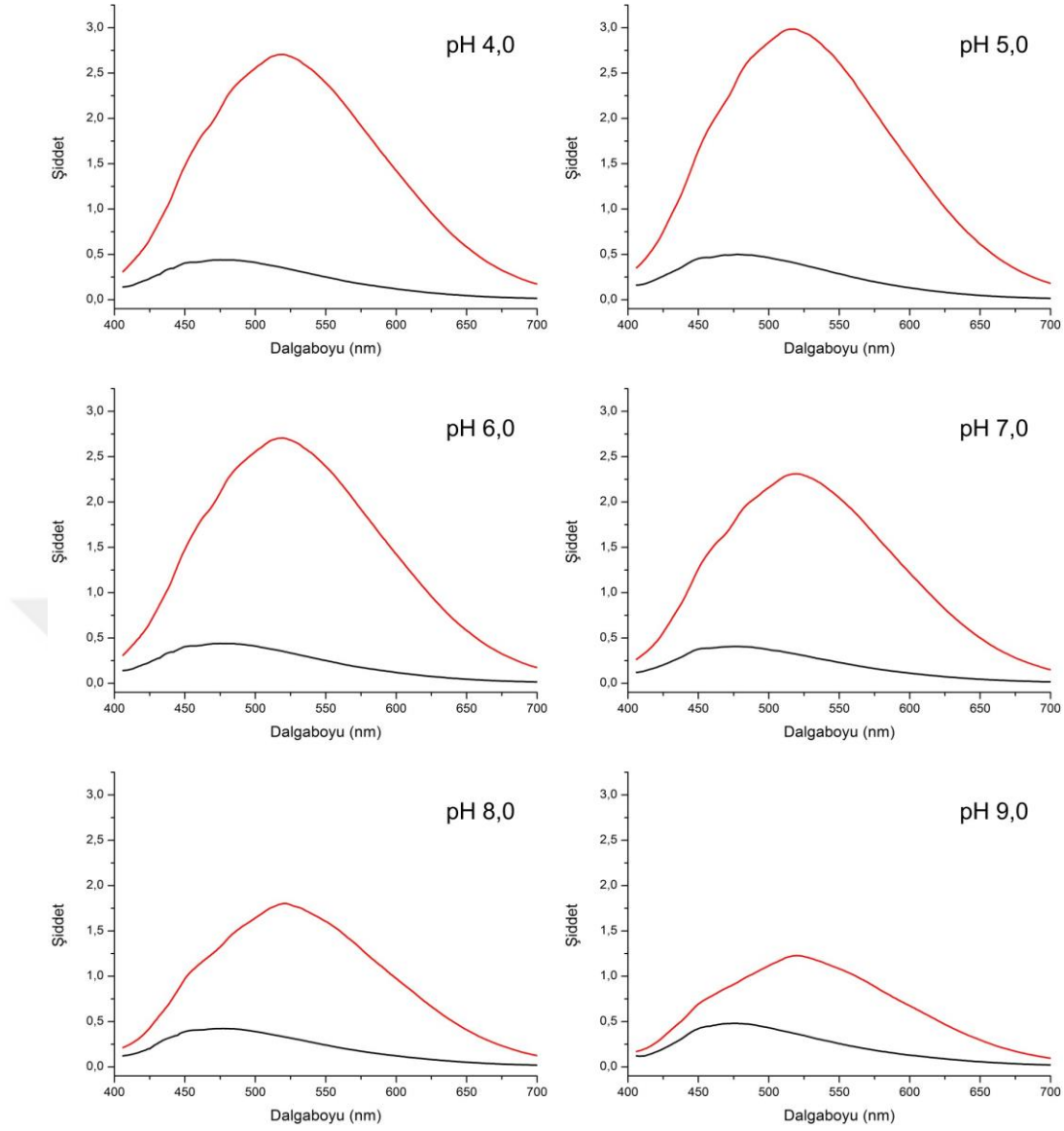
Yukarıda yapılan testlerde GKN'nın diğer maddelere karşı floresans şiddetinde bir değişiklik olmayıp sadece dopamine karşı floresans şiddetinde azalmanın olması son yıllardaki benzer çalışmalarda da elde edilmiş ve bu farklılık dopaminin polimerleşmesine atfedilmiştir (Weng ve ark., 2015). Bu noktadaki sönme, UV ışık ile GKN yapısında uyarılan elektronlar dopaminin polimerleşmesini katalizlemesi ile ortamdaki GKN tabakaların yüzeyleri polimerleşmiş dopaminle kaplanmasına ve

uyarılan elektronların bu tabakalara aktarılarak ışımsız durulma yapmasına atfedilmiştir (Şekil 4.16). Bu durum da GKN çözeltisinin floresans şiddetinin azalmasına neden olmaktadır.



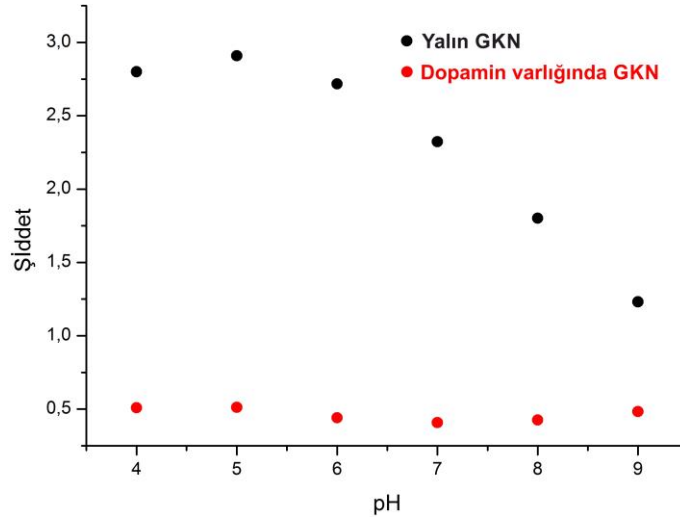
Şekil 4.16. Dopaminin GKN etrafında polimerleşmesi

GKN'nın dopamine karşı gösterdiği tepki dikkate alınarak daha detaylı incelemek için asetat-fosfat tamponunda farklı pH'larda dopamine karşı tepkisi incelenmiştir. pH 4,0-9,0 arasında yapılan çalışmalar sonucunda GKN'nın seçilen tüm pH'larda floresans ışına gösterdiği, aynı miktardaki dopaminin eklenmesi ile de her pH'da floresans sönmenin gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.17).



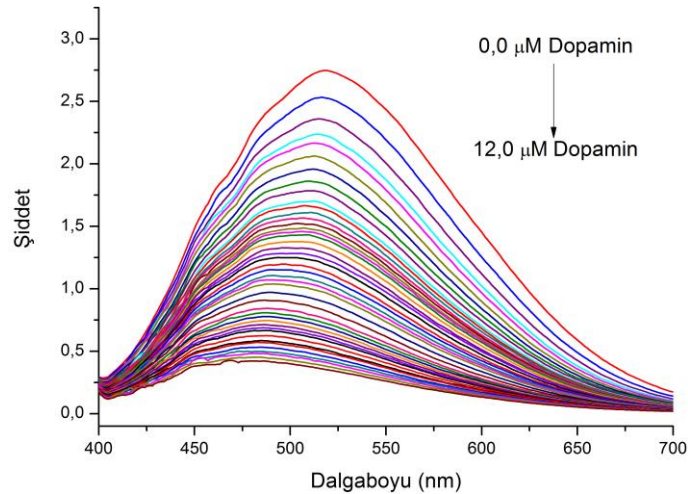
**Şekil 4.17.** Asetat-fostat tamponundaki farklı pH çalışmalar GKN floresans özellikleri ve 10  $\mu$ M dopaminin söndürme performansı

Yukarıda gerçekleştirilen işlemler sonucunda asidik bölgeden bazik bölgeye ilerledikçe GKN'nın floresansında azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca, aynı miktarda dopamin (10  $\mu$ M) eklendiğindeki floresans sönmeye sonucundaki floresans şiddetleri yüksek pH'larda nispeten daha düşük olsa da önemli bir farklılık gözlenmemiştir. pH ile elde edilen bu değişimler Şekil 4.18'de toparlanmıştır. pH 4,0-6,0 arasında GKN çözeltisinin en yüksek floresans şiddete sahip olması ve literatürde dopaminin polimerleşmesinin yüksek pH'larda daha istemli olduğu belirtilmesinden dolayı optimum çalışma pH'sı olarak pH 6,0 seçilmiştir (Zhou ve ark., 2015).



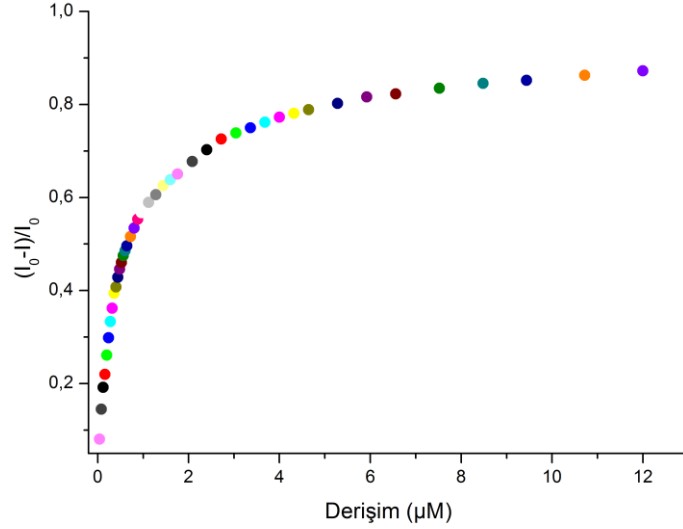
Şekil 4.18. Dopamin yokluğunda ve varlığında GKN'nin floresans şiddetinin pH ile değişimi

Optimum şartların belirlenmesinin ardından elde edilen GKN'nin floresans özelliklerinin dopamine karşı değişimlerini belirlemek için farklı dopamin derişimlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, 0,02-12,00  $\mu\text{M}$  aralığında dopaminin artan derişimine (44 farklı değerde) bağlı olarak GKN'nin 520 nm'deki ışımaya sönmeleri görülmektedir. Buradan görüldüğü gibi dopamin derişiminin artmasıyla ışımaya dalga boyunda herhangi bir değişim gözlenmezken ışımaya şiddetlerinde azalma görülmüştür.



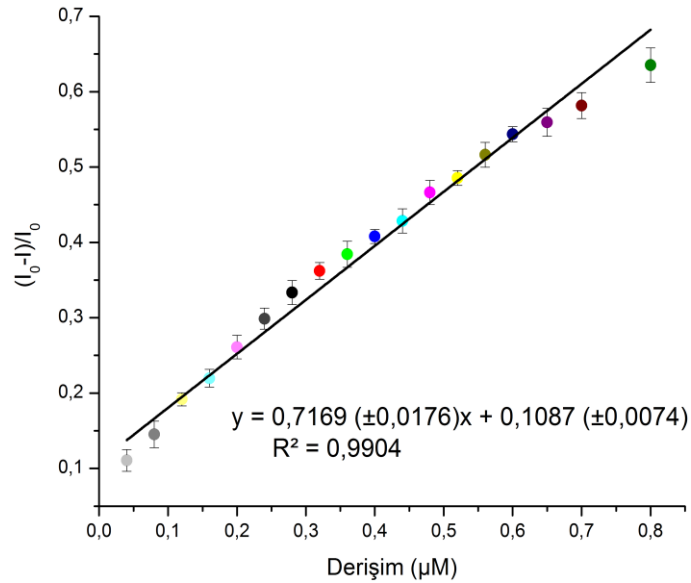
Şekil 4.19. Dopamin derişimine (0,0-12,0) bağlı olarak GKN'nin 520 nm'deki floresans şiddetindeki değişim

Yukarıda yapılan çalışmalar neticesinde dopaminin artan derişimine bağlı olarak değişen GKN'nin floresans şiddet değerleri kullanılarak  $(I_0 - I)/I_0$ 'a karşı derişim grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi belirli bir aralıkla doğrusal bir değişime sahip olan azalma belir bir derişim sonrasında sapma göstermiştir.



**Şekil 4.20.** Artan dopamin derişimlerinde elde edilen GKN'nın  $(I_0 - I)/I_0$  değerleri

Elde edilen bu değışimlerden doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı gibi analitik parametrelerin belirlenmesi için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir. 0,040-0,800  $\mu\text{M}$  çalışma aralığındaki değerlerle elde edilen kalibrasyon aralığına uyarlanan doğrusal grafiğin yüksek bir regresyon uyumuna ( $R^2=0,9849$ ) sahip olduğu görülmüştür. Bu aralıktaki hassasiyet  $0,6936^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Elde edilen doğrusal grafiğe ait denklemin göz önüne alınmasıyla, kesim noktasının standart sapması ve eğimden dopamin için tayin sınırı 31 nM olarak hesaplanmıştır.

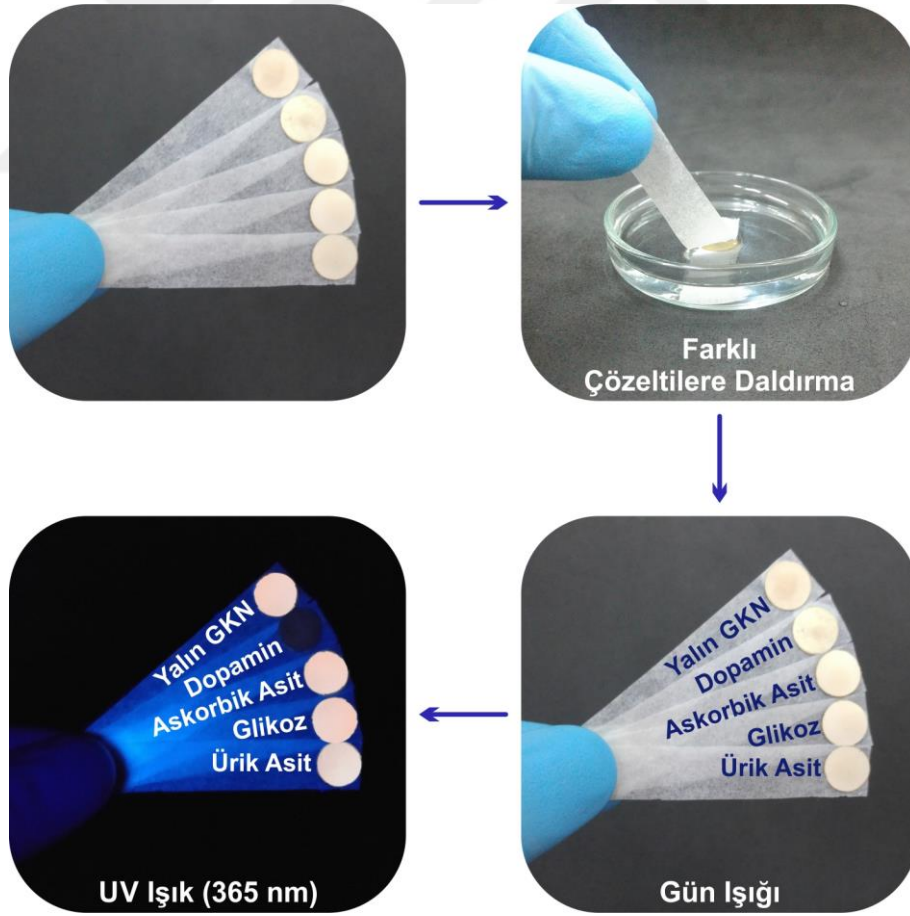


**Şekil 4.21.** GKN çözeltisinin dopamin varlığında gösterdiği floresans değışimlerinden elde edilen kalibrasyon grafiği

#### 4.2.2. Kâğıt Temelli Sensör Çalışmaları

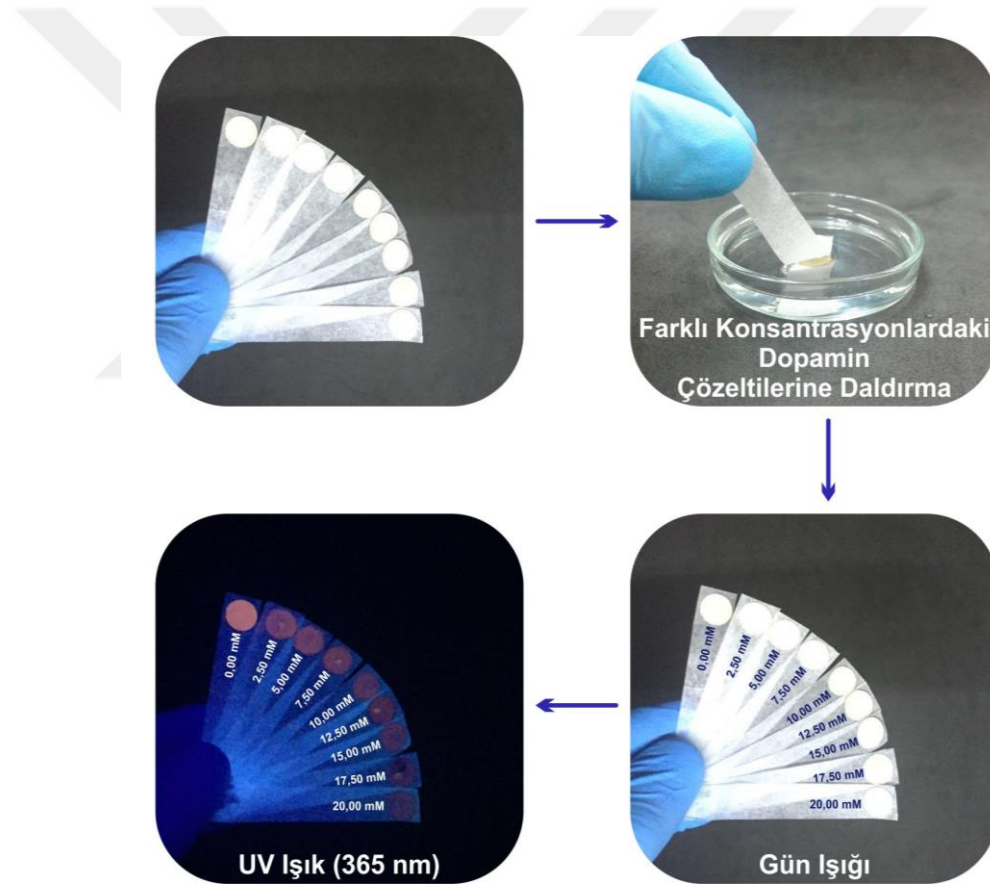
##### *“Bekletme-Kurutma” ile Hazırlanan Test Kitlerindeki Uygulamalar*

Çözelti ortamında dopamin için elde edilen floresans sönme sonuçlarını kolay ve tek kullanımlık test kitleri haline getirmek için gerçekleştirilen bu aşamada, Bölüm 3.5.1’de “Bekletme-Kurutma” ile hazırlanan yuvarlak şekilde kesilip pişirme kâğıdına sabitlenmiş olan test kâğıtları kullanılmıştır. Şekil 4.22’den görüldüğü gibi bu kâğıt sensörlerden 5 tane alınarak bir tanesi yalın GKN olarak kalacak şekilde sırasıyla saf su ve derişimleri 20 mM olan dopamin, askorbik asit, glikoz ve ürik asit çözeltilerine daldırılıp çıkarılmıştır. Bu işlemlerden sonra UV altında askorbik asit, glikoz ve ürik asit varlığında herhangi değişim gözlenmezken, dopamin varlığında test kâğıdındaki floresans ışımının kaybolduğu görülmüştür. Dolayısıyla, söz konusu analitler içerisinde dopamin için oldukça yüksek seçicilik ve hassasiyetin gözleendiği bir test kiti elde edilmiştir.



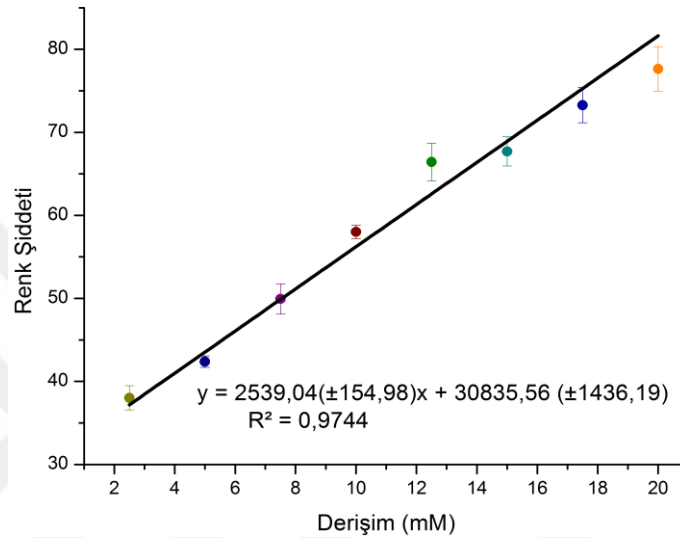
**Şekil 4.22.** GKN aktarılmış floresans naylon membranlar ve hedef analitler için göstermiş olduğu floresans değişimler

Yukarıda çözelti ortamında çalışmalarla paralel bir nitelikte olan bu floresans kâğıt sensör çalışmalarında da sadece dopamine karşı floresans sönme elde edilmesinden dolayı dopaminin farklı derişimlerdeki çözeltilerinde uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Derişimi ardışık bir şekilde artan (0,00 mM, 2,50 mM, 5,00 mM, 7,50 mM, 10,00 mM, 12,50 mM, 15,00 mM, 17,50 mM ve 20,00 mM) dopamin çözeltilerine daldırılan floresans kâğıt sensörlerde gözlenen değişimler Şekil 4.23’de sunulmuştur. Buradan görüldüğü gibi kâğıt sensörde gözlenen floresans ışığa artan dopamin derişimi ile uyumlu olarak bir azalma sergilemiştir. Burada ki sönmenin de çözelti ortamında olduğı gibi, dopaminin polimerleşmesi ile oluşan polimer tabakanın katı platformdaki GKN tabakalarını sarması ve uyarılan elektronların bu polimer tabakaya aktararak ışımsız durulmaya neden olduğı düşünölmüştür.



Şekil 4.23. Farklı derişimdeki dopamin varlığında kâğıt sensörlerdeki floresans değişimler

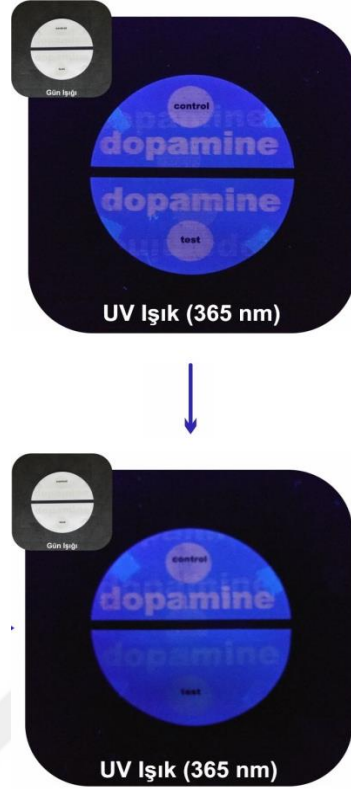
Yapılan bu çalışmalarda gözlemlenen derişime bağı olarak gerçekleş floresans ışımadaki azalmalara ait renk şiddetlerine ait sayısal değerler ImageJ programı ile ölçülmüş ve kalibrasyon grafiğı haline getirilmiştir (Şekil 4.24). Bu çalışma sonucunda elde edilen noktalar için uyarlanan doğrusal denkleme ait regresyon denklemi için  $R^2$  değeri ise 0,9744 olarak hesaplanmıştır. 2,50-20,0 mM derişim aralığında elde edilen bu doğrusal grafiğıe ait denklem kullanılarak tayin sınırı 1,70 mM olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.24.** Floresans kâğıt sensör uygulamalarında dopaminin farklı derişimlerinden (2,50-20,0 mM) elde edilen kalibrasyon grafiğı

### ***Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı ile Yazdırılmış Membranlarda Dopamin Testi***

GKN emdirilmiş tek kullanımlık kâğıt sensörlerimizde dopamine karşı yakaladığımız floresans değişimler mürekkep püskürtmeli yazıcı ile yazdırılmış membranlarla da test edilmiştir. Bölüm 3.5.2.'de izah edildiğı şekilde mürekkep püskürtmeli yazıcı ile elde edilen membranlarımızdan alınarak test bölgesi dopamin çözeltisine maruz bırakılmıştır. Bu işlemten sonra daha önceden floresans özelliğıe sahip olan test kısmı kontrol bölgesindeki floresans bölgeye (dopamine yazısı) oranla floresans özelliğini kaybettiğı gözlenmiştir. Şekil 4.25'de UV ışık altında görülen bu test bölgesi, üst kısımda bulunan kontrol bölgesindeki floresans dopamin yazısı ile kıyaslandığında sönme açıkça görülebilmektedir. Farklı derişimlerde doğrusal bir değişimin elde edilemediğı bu test kitleri, özellikle dopaminin "var-yok testi" için uygun bir nitelik taşımaktadır.



**Şekil 4.25.** Mürekkep püskürtmeli yazıcı ile GKN yazdırılmış membranlarda dopamin varlığının (10mM) “var-yok” testi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, nano dünyanın harikalarından olan ve son yıllarda büyük ilgi çeken floresans özellik gösterebilen karbon temelli bir kuantum noktanın sentezi ve floresans niteliğine dayalı optik sensör özellikleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında, karbon temelli kuantum noktaların bir türü olan grafen kuantum nokta (GKN) yukarıdan-aşağıya yaklaşımı (top-down approach) ile sentezlenmiştir. Bu aşamada, öncelikle ilgili literatürler araştırılarak homojen tanecik boyutu dağılımına ve kuvvetli floresansa sahip GKN'nın elde edilebilmesini sağlayan farklı bir yöntem izlenmiştir. Genel bir ifadeyle, sentez sürecinde GO'in asidik oksidasyonun ardından ikinci bir parçalama süreci gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan GO laboratuvar ortamında tarafımızca sentezlenmiştir. Ön oksitleme işleminden sonra oksitlenmiş grafiti daha nitelikli bir malzeme haline getirebilmek için üstün özellikleriyle bilinen geliştirilmiş Hummers metodu kullanılmıştır. Elde edilen GO asidik oksidasyonla parçalanmış ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında reflaks edilerek GKN hazırlanmıştır. Literatürden farklı olarak ilk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilen bu iki basamaklı parçalama sentez süreciyle elde edilen GKN'ların kararlı ve yüksek floresans özellik gösterdiği gözlenmiştir. Sulu ortamda 2 yıl süresince floresans niteliklerini kaybetmeyen bu GKN'ların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları detaylı olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olan GO içinde elde edilen ve tez kapsamında sunulan karakterizasyonlarda ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), floresans spektroskopisi, Raman spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve GKN için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), floresans spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Bu karakterizasyonlar sonucunda elde edilen GKN yapısı hedeflendiği gibi tüm fonksiyonel grupları içerdiği belirlenmiş olup, tanecik boyutları 6-8 nm aralığında olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, tez çalışması kapsamında son derece kararlı ve kuvvetli floresans özelliğe sahip (QY=%36) suda çözünebilen bir kuantum noktanın başarı ile elde edildiğini göstermiştir.

Bölüm 3.3.2'de de belirtildiği gibi sentezlenen bu GKN'nın karakterizasyonlarının ve floresans özelliklerinin belirlenmesinin ardından, biyolojik

olarak aktif organik moleküllere (AA, Do, Gl, ÜA) karşı optik özelliklerindeki değişimleri farklı ortamlarda incelenmiştir. Çözelti ve katı ortamda incelenen optik özelliklerinden GKN'nın dopamin için seçici sensör niteliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Dopamin için sergilenen bu floresans sensör özellikleri öncelikle çözelti ortamında gerçekleştirilmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ardından, farklı dopamin derişimleri (0,020-12,0  $\mu\text{M}$ ) için yapılan çalışmalar sonucunda GKN'nın 0,040-0,800  $\mu\text{M}$  çalışma aralığındaki değerlerde doğrusal bir kalibrasyon aralığına sahip olduğu ve uyarlanan doğrusal grafiğin yüksek bir regresyon uyumuna ( $R^2=0,9849$ ) sahip olduğu görülmüştür. Bu aralıktaki hassasiyet  $0,6936^{-1}$  olarak tespit edilmiş olup, dopamin için tayin sınırı 31 nM olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 5.1.'de verilen güncel literatürler ile kıyaslanmıştır. Çoğunlukla son yıllarda gerçekleştirilmiş olan bu çalışmalar göz önüne alındığında, sadece Weng ve ark., 2015 tarafından yapılan çalışmaya göre daha yüksek bir tayin sınırına ulaşılmıştır. Ancak, bu çalışmada kullanılan GKN göz önüne alındığında sentez aşamasında yüksek sıcaklık ( $200^\circ\text{C}$ ) gerektiren bir sentez aşaması içeren hidrotermal sentez yöntemi bulunmaktadır. Diğer çalışmalar ele alındığında ise en yakın tayin sınırına sahip olan çalışmaya oranla (Chen ve ark., 2017) çok daha düşük bir değere ulaşılmıştır.

**Tablo 5.1.** Literatürde geçen dopamin tayin yöntemi, lineer aralık ve tayin sınırları

| Yöntem                          | Tayin Sınırı ( $\mu\text{M}$ ) | Referanslar        |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| Grafen modifiyeli elektrotlar   | 2,64                           | Kim ve ark., 2010  |
| GO temelli floresans biyosensör | 0,094                          | Chen ve ark., 2011 |
| GKN temelli floresans sensör    | 0,008                          | Weng ve ark., 2015 |
| GKN temelli floresans sensör    | 0,09                           | Zhao ve ark., 2016 |
| GKN temelli floresans sensör    | 0,07                           | Chen ve ark., 2017 |

Yukarıda çözelti ortamında tespit edilen dopamin sensör çalışmalarında elde edilen sonuçlar, pratik ve ekonomik kullanıma sahip olan kâğıt sensör uygulamalarıyla da incelenmiştir. Sentezlenen GKN'ların kullanılmasıyla elde edilen ve floresans karaktere sahip kâğıt sensör uygulamalarına dayalı kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi henüz literatürde mevcut olmayıp tez çalışmamızın özgün niteliği oluşturmaktadır. Bu kapsamdaki çalışmalarımızda katı ortamda gerçekleştirilecek deneyler için kullanılacak olan membranların hazırlanmasında iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu kâğıt temelli

uygulamalardan ilki “bekletme-kurutma ile hazırlama” ikincisi ise “mürekkep püskürtmeli yazıcı ile hazırlama” yöntemleridir.

Kullanılan bu yöntemlerden ilki olan “bekletme-kurutma ile hazırlama” yönteminde floresans membranların hazırlanması son derece kolay olmakla birlikte naylon membranın bir gece boyunca 10 mg/mL GKN çözeltisi içerisinde bekletilmesiyle elde edilmiştir. Kurutulduktan ve 1 cm çapında yuvarlak (spot) şekilde kesilen membranlar hidrofobik ve zayıf floresans özelliğe sahip pişirme kâğıtlarına sabitlenmiştir. Böylelikle hazır hale getirilen floresans niteliğe sahip kâğıt temelli test kitleri öncelikle dopamin, askorbik asit, glikoz ve ürik asit içeren çözeltilere uygulanmıştır (Şekil 4.22). Çözelti ortamında olduğu gibi kâğıt sensör uygulamasında da dopamine karşı seçici floresan sönmeye başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Daha sonra farklı dopamin derişimlerinde (2,5 – 20,0 mM) uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalarla kâğıt sensörlerdeki floresans sönmeye ait renk şiddetlerindeki değişimler (Şekil 4.23) uygun bilgisayar yazılımlarıyla (ImageJ) RGB değerleri ele alınarak değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucu elde edilen veriler ve derişim arasındaki değişimlerden doğrusal kalibrasyon grafiğinin ( $R^2$  değeri 0,9744) çizilmesiyle analitik parametreler belirlenmiştir. Elde edilen 1,70 mM tayin sınırı değeri benzer çalışmalarda farklı moleküller için uygulanan kâğıt sensör uygulamalarındaki değerlere yakın nitelik sergilemiştir. Bu türlü uygulamalara sahip seçici sensör uygulamaları son yıllarda ilgili çeken bir niteliğe sahiptir. Ayrıca, pratik, herhangi bir cihaz ve uzman gerektirmeyen bu uygulamanın fotoğraf çekme özelliği bulunan akıllı telefonlara dayalı sistemlerle entegre edilmesiyle, doğrudan dopamin derişiminin tayininde kullanılacak inovatif ürün odaklı çalışmalara yol açabileceği düşünülmektedir.

Kâğıt temelli sensörlerin elde edilmesinde daha az miktarda GKN çözeltisi kullanılmasına imkân veren ve istenilen desende homojen dağılıma sahip bir kâğıt platformunun oluşturulduğu ikinci yöntemimiz de “mürekkep püskürtmeli yazıcı ile hazırlama” yöntemi yürütülmüştür. Sırasıyla “*Kartuş Hazırlama*” ve “*Test Kitinin Hazırlanması*” işlemlerinin (Bölüm 3.5.2) gerçekleştirildiği bu aşama da başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Kartuş hazırlama işleminde yazıcı kartuşunun içine seyreltik 1 mL GKN çözeltisi eklenilerek çok sayıda (yaklaşık 35 adet) kâğıt sensör elde edilebilmektedir. Geleneksel püskürtmeli yazıcıların kullanıldığı bu kâğıt sensörlerin kullanılması esnasında analiti içeren çözeltilerin membran boyunca yayılmaması için

hidrofobik bir yapıya sahip olan wax bölgesi (sınır) için Xerox ColorQube 8570 kullanılmıştır. Elde edilen bu floresans kâğıt sensör (Şekil 4.25) özellikle dopaminin “var-yok” analizi için uygulanabilir bir niteliğe sahip olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, proje çalışmaları kapsamında özgün bir yöntem ile elde edilen yüksek kuantum verimine sahip GKN kullanılarak hem çözelti hem de kâğıt platformlarda dopamin için seçici bir floresans sensör geliştirilmiştir. Özellikle, gerçekleştirilen kâğıt uygulaması ile son derece güncel ve özgün bir çalışma niteliğe sahip olan çalışmamızın yeni sensör uygulamalarına yol açabileceği kanaatindeyiz.



## KAYNAKLAR

- Angell, J. J., 2011, *Synthesis and Characterization of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots for Increased Quantum Yield*, Yüksek Lisans Tezi, California Polytechnic State University, The Faculty of the Department of Materials Engineering, San Luis Obispo.
- Ashoori, R. C., Stommer, H., L., Weiner, J., S., Pfeiffer, L., N., Pearton, S. L., Baldwin, K. W. and West, K.W., 1992, Single electron capacitances spectroscopy of discrete quantum levels, *Physical Review Letters*, 68, 3082-3092.
- Başlak, C., 2014, *Ağır Metal Temelli Alaşım Kuantum Nokta Yapıların Elde Edilmesi, Optik Ve Membran Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya
- Bilan, R., Fleury, F, Nabiev, I., Sukhanova, A., 2015, Quantum Dot Surface Chemistry and Functionalization for Cell Targeting and Imaging, *Bioconjugate Chem.*, 26, 609–624.
- Bimberg, D., Grundmann, M., Ledentsov, N. N., 1999, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Brouwer, A.M., 2011. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 83, 2213–2228.
- Champe, P., Harvey, R., 1994, *Nucleotid Metabolism In: Biochemistry*. Lippincott's Illustrated Reviews., Lippincott Company.
- Chan, W. C., Maxwell, D. J., Gao, X. H., Bailey, R. E., Han, M. Y., Nie, S. M., 2002, luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging, *Current Opinion in Biotechnology*, 1, 40-46.
- Chang, L. L., Esaki, L., Tsu, R., 1974, Resonant tunneling in Semiconductor double barriers, *Applied Physics Letters*, 24: 593-595.
- Chen, J. L., Yan, X. P., Meng, K. and Wang, S. F., 2011, Graphene Oxide Based Photoinduced Charge Transfer Label-Free Near-Infrared Fluorescent Biosensor for Dopamine, *Anal. Chem.*, 22, 8787–8793.
- Chen, X., Zheng, N., Chen, S., and Ma, Q., 2017, Fluorescent Detection of Dopamine based on nitrogen-doped graphene quantum dots and visible paper based test strips, *Anal. Methods*, 9, 2246-2251.
- Cibert, J., Petroff, P. M., Dolan, G. J., Pearton, S. J., Gossard, A. C., English, J. H., 1986, Optically detected carrier confinement to one and zero dimension in GaAs quantum well wires and boxes, *Applied Physics Letters*, 49, 1275-1277.
- Çankaya Y., 2008, Virial Teoreminin Kuantum Nokta Yapılara Uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Dai Y., Long H., Wang X., Wang y., Gu., Jang W., Wang Y., Li C., Zeng T., Sun Y., Zeng j., 2014 Versatile Graphene Quantum Dots with Tunable Nitrogen Doping, *Part. Part. Syst. Charact.*, 31, 597–604
- Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., 2007, Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448, 457-60.
- Dingle, R., Wiegmann, W., Henry, C. H., 1974, Quantum states of confined carriers in very thin  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  heterostructures, *Physical Review Letters*, 33, 827-830.
- Dong, Y., Shao J., Chen C., Li H., Wang R., Chi Y., Lin X., Chen G., 2012, Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, *Carbon*, 12, 4738–4743.
- Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R., Hubalek, J., 2009, Quantum dots characterization, preparation and usage in biological systems, *Int. J Mol. Sci.*, 10, 656–673.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228-40.
- Fan, L., Hu, Y., Wang, X., Zhang, L., Li, F., Han, D., Li, Z., Zhang, Q., Wang, Z., Niu, L., 2012, Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultra sensitive detection of TNT, *Talanta*, 101, 192–197
- Fang, M., Peng, C. W., Pang, D. W., Li Y., 2012, Quantum dots for cancer research: current status, remaining issues, and future perspectives, *Cancer Biol Med.*, 9, 2095-394.
- Feynman, R.P., 1959. Plenty of room at the bottom. American Physical Society annual meeting. California Institute of Technology (Caltech).
- Hallaj, T., Amjadi, M., Manzoori, J.L., Shokri, R., 2014, Chemiluminescence reaction of glucose-derived graphene quantum dots with hypo chlorite, and its application, to the determination of free chlorine, *Micro Chimica Acta*, 3-4,789-796 .
- Horst, W., 1993, Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 32, 41-53.
- Huang, S., Qiu, H., Zhu, F., Lu, S., Xiao, Q., 2015, Graphene quantum dots as on-off-on fluorescent probes for chromium (VI) and ascorbic acid, *Micro chimica Acta*, 182, 1723-1731
- Jääskeläinen, S. K., Lindholm, P., Valmunen, T., Pesonen, U., Taiminen, T., Virtanen, A., Lamusuo, S., Forssell, H., Hagelberg, N., Hietala, J. and Pertovaara, A., 2014, Variation in the dopamine D2 receptor gene plays a key role in human pain and its modulation by transcranial magnetic stimulation. *PAIN.*, 155, 2180-2187.

- Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717-4732.
- Jang, M.H., Ha, H. D., Lee, E.S., Liu, F., Kim, Y.H., Seo, T. S. And Cho, Y.H., 2015, Is the Chain of Oxidation and Reduction Process Reversible in Luminescent Graphene Quantum Dots?, *Small*, 11, 3773-3781
- Jasim K. E.. 2015, *Quantum Dots Solar Cells*, New Approaches and Reviews.
- Kim, Y. R., Bong, S., Kang, Y. J., Yang, Y., Mahajan R, K., Kim, S, J., Kim, H., 2010, Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 2366-2369
- Kumar, N. A., Choi, H. J., Shin, Y. R., Chang, D. W., Daio, L., Baek, J. B., 2012, Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors, *ACS Nano*, 6, 2, 1715-23.
- Li, X., Zhu, S., Xu, B., Ma, K., Zhang, J., Yang, B. and Tian, W., 2013, Self-assembled graphene quantum dots induced by cytochrome c: a novel biosensor for trypsin with remarkable fluorescence enhancement, *Nanoscale*, 5, 7776-7779
- Li, Y., Zhong, H., Li, R., Zhou, Y., Yang, C. and Li, Y., 2006, High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSexTe<sub>1-x</sub> Nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1705–1716.
- Liu, J. J., Zhang, X. L., Cong, Z. X., Chen, Z. T., Yang, H. H. and Chen, G. N., 2013, Glutathione-functionalized graphene quantum dots as selective fluorescent probes for phosphate-containing metabolites, *Nanoscale*, 5, 1810-1815.
- Liu, M., Liu, T., Li, Y., Xu, H., Zheng, B., Wang, D., Du, J., Xiao, D., 2015, A FRET chemsensor based on graphene quantum dots for detecting and intra cellular imaging of Hg<sup>2+</sup>, *Talanta*, 143, 442-449
- Liu, Y. Y., Stehlik, J., Eichler, C., Gullans, M. J., Taylor, J. M., Petta, J. R., 2015, Semiconductor double quantum dot micromaser, *Science*, 347 285-287
- Loo, A. H., Sofer, Z., Bouša, D., Ulbrich, P., Bonanni, A. and Pumera, M., 2016, Carboxylic Carbon Quantum Dots as a Fluorescent Sensing Platform for DNA Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 1951–1957.
- Lu, J., Yan, M., Ge, L., Ge, S., Wang, S., Yan, J., Yu, J., 2013, Electrochemiluminescence of blue-luminescent graphene quantum dots and its application in ultra sensitive aptasensor for adenosine triphosphate detection, *Biosensor and Bioelectronics*, 47, 271-277
- Lu, Y., Zhong, Y., Wang, J., Su, Y., Peng, F., Zhou, Y., Jiang, X., He, Y., 2013, Aqueous synthesized near-infrared-emitting quantum dots for RGD-based in vivo active tumour targeting, *Nanotechnology*, 24, 13.
- Luo, P., Qiu, Y., Guanab, X., Jiang, L., 2014, Regulation of photoluminescence properties of graphene quantum dots via hydrothermal treatment, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 19011-19016

- Luo, P., Yang, F., Yang, S., Sonkar, S., Yang, L., Broglie, J., Liua, Y., Sun, Y., 2014, Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues, *RSC Advances*, 4,1079.
- Maksym, P. A., Chakraborty, T., 1990, Quantum dots in a magnetic field: role of electron-electron interactions, *American Physical Society*, 65, 108-111
- Marcano, DC., Kosynkin., DV, Berlin, JM., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, LB., Lu, W., Tour, JM., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4, 8, 4806-14.
- Martynenko, I. V., Litvin, A. P., Purcell-Milton, F., Baranov, A. V., Fedorov, A. V. and Gun'ko Y. K., 2017, Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and Biosensing, *Journal of Materials Chemistry B*, 5, 6701-6727.
- Mattoussi, H., Mauro, J. M., Goldman, E. R., Anderson, G. P., Sundar, V. C., Mikulec, F. V., and awendi, M. G., 2000, Self-assembly of CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates using anngineered recombinant protein, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12142-12150.
- Merims, D. and Giladi, N. 2008, Dopamine dys regulation syndrome, addiction and behavioral changes in Parkinson's disease, *Parkinsonism and Related Disorders.*, 14, 273-280.
- Namdari, P., Negahdari, B., Eatemadi, A., 2017, Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated Review, *Biomedicine & Pharmacotherapy* , 87, 209–222
- Özer U., 2006, *L-Dopa ve Dopaminin Bakteriyel Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Peng, J., Gao, W., Gupta, B. K., Liu, Z., Aburto, R. R., Ge, L., Song L., Alemany, L. B., Zhan, X., Gao, G, Vithayathil, S. A., Kaiparettu, B. A., Marti, A. A., Hayashi, T., Zhu, J. J., and Ajayan P. M., 2012, Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers, *NanoLett*, 12, 844–849.
- Petroff, P. M., Gossard, A. C., Logan, R. A., Wiegmann, W., 1982, Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties, *Applied Physics Letters*, 41, 635-638
- Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., Haddad, RE, Fan, H. ve Sun Z., 2014, Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantumdots, *Scientific Reports*, 4, 5294.
- Qu, L. H., Peng, Z. A., Peng, X., 2001, Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals, *Nano Lett*, 1, 333–337.
- Qu, Z. B., Zhou, X., Gu, L., Lan, R., Sun, D., Yu, D. And Shi, G., 2013, Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate. *Chem. Commun*, 49, 9830-9832.

- Redgrave, P. and Gurney, K. 2006, The short-latency dopamine signal: a role in discovering novel actions? *Nat. Rev. Neurosci*, 7, 967-975.
- Reed, M. A., 1993, Quantum dots, *Scientific American*, 1, 118-123.
- Reed, M. A., Bate, R. T., Bradshaw, K., Duncan, W. M., Frensley, W. M., Lee, W., Smith, H. D., 1986, Spatial quantization in GaAs-AlGaAs multiple quantum dots, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 4, 358-360.
- Sağıroğlu, F., 2008, *Preparation of pH and lead ion optical sensor films based on immobilized reagents and investigation of their performance*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Sharma, N. and Richman, E., 2005. Parkinson's Disease and the Family. Harvard University Press.
- Shi, F., Liu, S., Su, X., 2014, Dopamine functionalized–CdTe quantum dots as fluorescence probes for l-histidine detection in biological fluids, *Talanta*, 125, 221-226
- Shirasaki, Y., Supran, G. J., Bawendi, M. G., Vladimir, B. V., 2013, Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies, 7, 13–23.
- Sperling, R. A. and Parak, W. J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368, 1333–1383.
- Tandon, U. S., Khokle, W. S., 1994, *Patterning of Material Layers in Submicron Region*, John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Tatlı, F, 2014, *Elektrot Modifikasyonu, Karakterizasyonu, Dopamin Ve Ürik Asit Tayinine Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Travlou, N. A., Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., Deliyanni EA, 2013, Functionalization of graphite oxide with magnetic chitosan for the preparation of a nanocomposite dye adsorbent, *Langmuir*, 29, 5, 1657-68.
- Türkmen, Ç., 2009, *Dopamin Agonisti Kullanan Parkinson Hastalarında Pedal Ödem*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İstanbul.
- van der Ziel, J. P., Miller, R. C., Wiegmann, W., Nordland, W. A., 1975, Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs–Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub> As multilayer structures, *Applied Physics Letters*, 26, 463-465.
- Weng, S., Liang, D., Qiu, H., Liu, Z., Lin, Z., Zheng, Z., Liu, A., Chen, W., Lin, X., 2015, A unique turn-off fluorescent strategy for sensing dopamine based on formed polydopamine (pDA) using graphene quantum dots (GQDs) as fluorescent probe, *Sensors and Actuators*, 221, 7–14.
- Wightman, R.M., May, L.J. and Michael, A.C. 1988, Detection of dopamine dynamics in the brain, *Analytical Chemistry*, 60, 769A-793A.

- Wolfbeis, O.S., 1991, Spectroscopic techniques. Fiber optic chemical sensors and biosensors, Boca Raton, *CRC Press, Fla.*, 1, 25-60.
- Yavaş, A. N., 2014, *Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları İle Modifikasyonu Ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Zhao, A., Chen, Z., Zhao, C., Gao, N., Ren, J., Qu, X., 2015 “Recent advances in bioapplications of C-dots” *Carbon*, 85, 309-327
- Zhao, J., Zhao, L., Lan, C., Zhao, S., 2016, Graphene quantum dots as effective probes for label-free fluorescence detection of dopamine, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 246-251.
- Zhao, Y., Gao, Y., Zhan, D., Liu, H., Zhao, Q., Kou, Y., Shao, Y., Li, M., Zhuang, Q., Zhu, Z., 2005, Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode, *Talanta*, 66, 51–57,
- Zhou, X., Ma, P., Wang, A., Yu, C., Qian, T., Wu, S., Shen, J., 2015, Dopamine fluorescent sensors based on polypyrrole/graphene quantum dots core/shell hybrids, *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 404–410.
- Zhu S., Song Y., Zhao X., Shao J., Zhang J., and Yang B., 2015, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective, *Nano Research*, 8(2), 355–381
- Zhu X., Xiao X., Zuo X., Liang Y. and Nan J., 2015, Hydrothermal Preparation of Photoluminescent Graphene Quantum Dots Characterized Excitation-Independent Emission and its Application as a Bioimaging Reagent, *Particle & Particle Systems*, 31, 801–809.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Muhammed Esad SAĞLAM  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : KAYSERİ 05.04.1988  
**Telefon** : 90 (506) 731 50 19  
**e-mail** : muhammedesadsaglam@gmail.com

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl   | Bitirme Yılı |
|---------------|---|--------------|
| Lise          | : Arif Molu Anadolu Meslek Lisesi, Kocasinan, Kayseri | 2006         |
| Üniversite    | : Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya        | 2013         |
| Yüksek Lisans | : Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya        | 2017         |

### UZMANLIK ALANI

Fizikokimya, Nano Teknoloji, Karbon Nanomalzemeler, Grafen

### DENEYİMLER & BURSLAR

#### TÜBİTAK (Proje Numarası–113Z664)

- Yüksek Lisans Bursiyeri

### BULUNDUĞU PROJELER

#### TÜBİTAK Destekli Projeler

- Grafen Tabanlı Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Kiral Bileşikleri Ayırt Etme Özelliklerinin İncelenmesi, 1001 Araştırma Projesi, **113Z664, Yüksek Lisans Bursiyeri.**

#### Üniversite Destekli Projeler

- Suda Çözünebilen Kuantum Noktaların Sentezi ve Sensör Uygulamaları, **NEU-BAP 161310004.**

### YABANCI DİLLER

İngilizce

## YAYINLAR

1. Erhan Zor, **Muhammed E. Saglam**, Sabri Alpaydin and Haluk Bingol, “A Reduced Graphene Oxide/ $\alpha$ -cyclodextrin Hybrid for Detection of Methionine: Electrochemical, Fluorometric and Computational Study”, RSC, Analytical Methods, 2014, 6, 6522–6530.
2. Erhan Zor, **Muhammed Esad Saglam**, İlker Akin, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, “Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide/nano Polypyrrole composite: Characterization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Determination in Urine, RSC Advances, 2014, 4, 12457–12466.
3. Erhan Zor, Sabri Alpaydin, Aylin Arici, **Muhammed Esad Saglam** and Haluk Bingol, Photoluminescent nanopaper-based microcuvette for iodide detection in seawater, Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 254, 1216-1224

### *Ulusal ve Uluslararası yapılan bilimsel toplantılarda sunulan bildirileri*

#### *Poster olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri*

1. **Muhammed Esad Saglam**, İlker Akin, Erhan Zor, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, Water-soluble SnSeS Quantum Dots for Sensitive Detection of Dopamine, 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10) June 17–21, 2014, Istanbul, Turkey.
2. Erhan Zor, **Muhammed Esad Sağlam**, Haluk Bingöl, Arunas Ramanavicius ve Mustafa Ersöz, Chiral Electrochemical Discrimination of Cystine Enantiomers by chemically functionalized-graphene based Electrode, IV. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi. 5–8 Haziran 2014, Denizli, Türkiye.
3. Nesibe Erbilgen, **Muhammed Esad Sağlam**, Erhan Zor, Haluk Bingöl ve Emine Güler Akgemci, ERGO/AuNPs/L-Sistein/L-Fenilalanin Metil Ester Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Triptofan Enantiyomerlerinin Elektrokimyasal Olarak Ayırt edilmesi, 5. Fiziksel Kimya Kongresi 16–19 Mayıs 2015, Konya, Türkiye.
4. Erhan Zor, **Muhammed Esad Sağlam**, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol, Graphene-based electrochemical biosensor for simultaneous determination of adenine, guanine and thymine, 2nd International Congress on Biosensors, June 10-12, 2015, Gediz University, Izmir, Turkey.
5. **M. Esad Sağlam**, Aylin Arıcı, İlker Akin, Erhan Zor and Haluk Bingol, A Paper-based Platform for Optical Sensing of Dopamine by Graphene Quantum Dots, 3rd International Congress on Biosensors, October 5-7, 2016, Hacettepe University, Ankara, Turkey.

***Sözlü olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri***

- 1.** Erhan Zor, **Muhammed Esad Sağlam**, Sabri Alpaydin, Haluk Bingol and Mustafa Ersoz, Reduced Graphene oxide/ $\alpha$ -cyclodextrin Hybrid for Detection of Methionine: Electrochemical, Fluorometric and Computational study, Conference of 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10) June 17–21, 2014, in Istanbul, Turkey.
- 2.** Erhan Zor, **Muhammed Esad Sağlam**, İlker Akın, Ahmet Özgür Saf, Haluk Bingöl ve Mustafa Ersöz, Enzymatically Synthesized reduced Graphene Oxide/nanopolypyrrole and detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in real sample. I. Ulusal Biyosensör Kongresi 22–26 Haziran 2014, Tekirdağ, Türkiye.
- 3.** Erhan Zor, **Muhammed Esad Sağlam** and Haluk Bingol, Paper-based Sensors as Optical Chiral Discrimination Platform, 3rd International Congress on Biosensors, October 5-7, 2016, Hacettepe University, Ankara, Turkey.

