

T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/KARBON NANOTÜP VE
POLİPİROL/KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI**

NİLGÜN DÜKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2018

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Nilgün DÜKAR tarafından hazırlanan ve Doç. Dr. Filiz KURALAY danışmanlığında yürütülen “Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Karbon Nanotüp ve Polipirol/Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Uygulamaları” adlı bu tez, jürimiz tarafından ~~23/12/2017~~ tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Filiz KURALAY

Başkan : Doç. Dr. Lokman UZUN
Kimya, Hacettepe Üniversitesi

İmza: 

Üye : Doç. Dr. Filiz KURALAY
Kimya, Ordu Üniversitesi

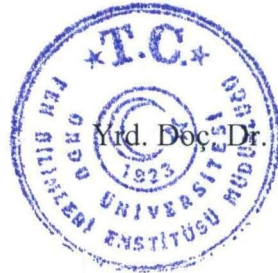
İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ
Kimya, Ordu Üniversitesi

İmza: 

ONAY:

~~04 / 01 / 2018~~ tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ~~04/01/2018~~ tarih ve ~~2018~~ / ~~03~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sami GÜLER



TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

İmza

Nilgün DÜKAR



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/KARBON NANOTÜP VE POLİPİROL/KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI

Nilgün DÜKAR

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, 2018
Yüksek Lisans Tezi, 90s.

Danışman: Doç. Dr. Filiz KURALAY

Bu çalışmada, dönüşümlü voltametri ve sabit gerilimde elektroliz olmak üzere iki farklı elektropolimerizasyon yöntemiyle poli(3,4-etilendioksitiyofen)/çok duvarlı karbon nanotüp (PEDOT/MWCNT) ve polipirol/çok duvarlı karbon nanotüp (PPy/MWCNT) nanokompozitleri kalem grafit elektrot (PGE)'lara farklı çevrim sayılarında ve elektroliz sürelerinde modifiye edildi. İki farklı nanokompozit ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş olan elektrotların elektrokimyasal davranışları kıyaslandı. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey karakterizasyonu yapıldı. Ucuz, pratik ve tek kullanımlık bir elektrot malzemesi olan kalem grafit elektrodun nanokompozitler ile modifiye olduktan sonra hassasiyetinin daha da arttığı gösterildi. Elektrokimyasal uygulama olarak poli(3,4-etilendioksitiyofen)/çok duvarlı karbon nanotüp ve polipirol/çok duvarlı karbon nanotüp kaplı kalem grafit elektrotlar ile diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemi kullanılarak çift sarmal deoksiribonükleik asit (dsDNA)-antikanser ilaç etkileşimi incelendi.

Anahtar Kelimeler: DNA, DNA-antikanser etkileşimi, Elektropolimerizasyon, İletken polimer, Karbon nanotüp, Nanokompozit.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS OF POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)/CARBON NANOTUBES AND POLYPYRROLE/CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITES

Nilgün DÜKAR

Ordu University

Institute for Graduate Studies in Science and Technology

Department of Chemistry, 2018

MSc. Thesis, 90p.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Filiz KURALAY

In this study, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multi-walled/carbon nanotubes (PEDOT/MWCNTs) and polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes (PPy/MWCNTs) nanocomposites were modified onto pencil graphite electrodes (PGEs) by two different electropolymerization methods including cyclic voltammetry and constant potential electrolysis with various cyclic scans and electrolysis durations. Then, electrochemical behaviors of these two different nanocomposites modified electrodes were compared. In addition, surface characterization was performed with scanning electron microscopy (SEM). It was observed that the nanomodification improved the response of low-cost, practical and disposable electrode. For the electrochemical application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multi-walled/carbon nanotubes and polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites modified pencil graphite electrodes, double-stranded deoxyribonucleic acid (dsDNA)-anticancer drug interaction was investigated.

Keywords: Conducting polymer, Carbon nanotubes, DNA, DNA-anticancer interaction, Electropolymerization,

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca her zaman bilgi ve deneyimleriyle yolumu açan, yardımını esirgemeyen, bilimi daima etik kurallar çerçevesinde yapmamızı aşıl原因, her anlamda örnek aldığım değerli hocam Doç. Dr. Filiz KURALAY'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Hem bu zorlu ve uzun süreçte hem de hayatım boyunca yanımda olan ve ideallerimi gerçekleştirmemi sağlayan değerli aileme yürekten teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan, manevi desteğini her zaman hissettiğim, stresimi, başarılarımı ve mutluluğumu paylaştığım Mesut BAYRAKTUTAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını aldığım değerli arkadaşlarım Serpil DEMİRCİ, Selma TUNÇ, D. Yaşar BAYRAMLI, Songül KIRLAK, Sultan GÜRSOY ve Derya YAMAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
ÇİZELGELER LİSTESİ	XIV
SİMGELER ve KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Elektrokimya	4
2.1.1. Dönüşümlü Voltametri	4
2.1.2. Sabit Gerilimde Elektroliz Yöntemi	6
2.1.3. Diferansiyel Puls Yöntemi	6
2.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	7
2.2. Kullanılan Diğer Yöntemler	8
2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	8
2.3. İletken Polimerler	8
2.3.1. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)	9
2.3.2. Polipirol	11
2.4. Karbon Bazlı Nanomalzemeler	12
2.4.1. Karbon Nanotüpler	13
2.4.2. İletken Polimer/Karbon Nanotüp Nanokompozit Yapılar	13

2.5.	Biyosensörler	13
2.5.1.	Biyosensörlerin Sınıflandırılması	14
2.5.2.	Elektrokimyasal Biyosensörler	15
2.5.2.1.	Amperometrik Biyosensörler	15
2.5.2.2.	Potansiyometrik Biyosensörler	16
2.5.2.3.	İletkenlik Biyosensörleri	16
2.5.2.4.	İmpedimetrik Biyosensörler	16
2.6.	Elektrokimyasal Biyosensörlerin Uygulama Alanları	16
2.7.	Deoksiribonükleik Asit	17
2.7.1.	DNA-Antikanser İlaç Etkileşimi	17
2.8.	Literatürdeki Elektrokimyasal DNA-Antikanser İlaç Etkileşimi Çalışmaları	18
3.	MATERYAL ve YÖNTEM	20
3.1.	Kullanılan Aletler ve Elektrotlar	20
3.2.	Reaktifler	21
3.3.	Çözeltilerin Hazırlanması	21
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	22
4.1.	Kalem Grafit Elektrotların Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve Polipirol ile Modifiye Edilmesi.....	24
4.2.	İletken Polimer/Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.	73
4.3.	İletken Polimer /Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Uygulamaları	77
5.	SONUÇLAR	82
6.	KAYNAKLAR	84
	ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Dönüşümlü voltametri uyarma eğrisi	5
Şekil 2.2.	Dönüşümlü voltamogram örneği	5
Şekil 2.3.	Sabit gerilimde elektrolizde akım-zaman ilişkisi	6
Şekil 2.4.	Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyalleri	7
Şekil 2.5.	Diferansiyel puls voltamogramı örneği	7
Şekil 2.6.	İletken polimerlerin kimyasal yapıları	9
Şekil 2.7.	EDOT monomerinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması....	11
Şekil 2.8.	Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması.....	12
Şekil 3.1.	Üçlü elektrot sistemindeki elektrotlar	20
Şekil 4.1.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹).....	24
Şekil 4.2.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametrde PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı : +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	25
Şekil 4.3.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)	26
Şekil 4.4.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V)	26
Şekil 4.5.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	27
Şekil 4.6.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0V-+ 1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹).....	27
Şekil 4.7.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V).....	28
Şekil 4.8.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V).....	28
Şekil 4.9.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.2 V, Tarama Hızı: 100 mV s ⁻¹)	29

Şekil 4.10.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	29
Şekil 4.11.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2V).....	30
Şekil 4.12.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V).....	30
Şekil 4.13.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹).....	31
Şekil 4.14.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mVs ⁻¹)	31
Şekil 4.15.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz ile PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)	32
Şekil 4.16.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2V)	32
Şekil 4.17.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	33
Şekil 4.18.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V. Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	33
Şekil 4.19.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)	34
Şekil 4.20.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V)	34
Şekil 4.21.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralıkları: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	35
Şekil 4.22.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0V-+10 V,Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	35
Şekil 4.23.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)	36

Şekil 4.24.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0V)	36
Şekil 4.25.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'tafarklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	37
Şekil 4.26.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları:+0.0V-+1.0V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	37
Şekil 4.27.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)	38
Şekil 4.28.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0V)	38
Şekil 4.29.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.0 V	39
Şekil 4.30.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mVs ⁻¹)	39
Şekil 4.31.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0V)	40
Şekil 4.32.	30 mM pirol çözeltisi ile sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE' da farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0V)	40
Şekil 4.33.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ilePGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon (Gerilim arağı: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	41
Şekil 4.34.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	41
Şekil 4.35.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)	42
Şekil 4.36.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0V)	42
Şekil 4.37.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı 100 mV s ⁻¹)	43

Şekil 4.38.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0V-+1.0 V, Tarama hızı 100 mV s ⁻¹)	43
Şekil 4.39.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0V)	44
Şekil 4.40.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0V)	44
Şekil 4.41.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	45
Şekil 4.42.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	46
Şekil 4.43.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	47
Şekil 4.44.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	48
Şekil 4.45.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	49
Şekil 4.46.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	50
Şekil 4.47.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	51
Şekil 4.48.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	52
Şekil 4.49.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	53
Şekil 4.50.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'nin 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	54

Şekil 4.51.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	55
Şekil 4.52.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	56
Şekil 4.53.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	57
Şekil 4.54.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	58
Şekil 4.55.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	59
Şekil 4.56.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	60
Şekil 4.57.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	61
Şekil 4.58.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	62
Şekil 4.59.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışları	63
Şekil 4.0.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması	64
Şekil 4.61.	5mM EDOT ve 5 mM EDOT/1 mg/mL ⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta aynı çevrim sayılarındaki (3 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	65
Şekil 4.62.	50 mM EDOT ve 50 mM EDOT/1 mg/mL ⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta aynı çevrim sayılarındaki (3 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	65

Şekil 4.63	100 mM EDOT ve 100 mM EDOT/1 mg/mL ⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te aynı süredeki (30 s) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	66
Şekil 4.64.	30 mM Py ve 30 mM Py/1 mg/mL ⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te aynı çevrim sayılarındaki (1 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	66
Şekil 4.65.	30 mM Py ve 30 mM Py/1 mg/mL ⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te aynı çevrim sayılarındaki (1 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹)	67
Şekil 4.66.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 5 mM EDOT/MWCNT kullanılarak 3 çevrim modifiye edilmiş PGE’un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot	68
Şekil 4.67.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 50 mM EDOT/MWCNT kullanılarak 3 çevrim modifiye edilmiş PGE’un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot	69
Şekil 4.68.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 100 mM EDOT/MWCNT kullanılarak 30 s sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye edilmiş PGE’un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot	70
Şekil 4.69.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 30 mM pirol/MWCNT kullanılarak 1 çevrim modifiye edilmiş PGE’un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot	71
Şekil 4.70.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 50 mM pirol/MWCNT kullanılarak 1 çevrim modifiye edilmiş PGE’un 5 mM Fe ^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot	72
Şekil 4.71.	Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot, b) PEDOT modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot d) MWCNT modifiye elektrot (Polimerizasyon koşulları: 50 mM EDOT/MWCNT 3 çevrim)	73

Şekil 4.72.	Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PPy/MWCNT modifiye elektrot, b) PPy modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot, d) MWCNT modifiye elektrot (Polimerizasyon koşulları: 30 mM Py/MWCNT 1 çevrim)	74
Şekil 4.73.	Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot, b) PPy/MWCT modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot, d) MWCNT modifiye elektrot	74
Şekil 4.74.	Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri A) modifiye edilmemiş elektrot B) PEDOT modifiye elektrot C) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot	75
Şekil 4.75.	Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri A) modifiye edilmemiş elektrot B) PPy modifiye edilmiş elektrot yüzeyi C) PPy/MWCNT modifiye edilmiş elektrot yüzeyi	76
Şekil 4.76.	Farklı süreler kullanılarak hazırlanan dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların asetat tamponundaki diferansiyel puls voltamogramları (dsDNA konsantrasyonu: 250 mg L ⁻¹ (Tarama hızı: 10 mV s ⁻¹)	78
Şekil 4.77.	dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Mitomisin C ile etkileşimi (Mitomisin C konsantrasyonu: 100 mg L ⁻¹ , Tarama hızı: 10 mV s ⁻¹)	78
Şekil 4.78.	Farklı süreler kullanılarak hazırlanan dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların asetat tamponundaki diferansiyel puls voltamogramları (dsDNA konsantrasyonu: 500 mg L ⁻¹ (Tarama hızı: 10 mV s ⁻¹)	79
Şekil 4.79.	dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Mitomisin C ile etkileşimi (Mitomisin C konsantrasyonu: 100 mg L ⁻¹ , Tarama hızı: 10 mV s ⁻¹)	80
Şekil 4.80.	dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Paklitaksel ile etkileşimi (Paklitaksel konsantrasyonu: 100 mg L ⁻¹ , Tarama hızı: 10 mV s ⁻¹)	81

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	İletken polimerlerin kimyasal yapıları	9
Çizelge 4.1.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	45
Çizelge 4.2.	5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	46
Çizelge 4.3.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	47
Çizelge 4.4.	10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	48
Çizelge 4.5.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	49
Çizelge 4.6.	30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	50
Çizelge 4.7.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	51
Çizelge 4.8.	50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	52
Çizelge 4.9.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	53
Çizelge 4.10.	100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	54
Çizelge 4.11.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	55
Çizelge 4.12.	5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	56
Çizelge 4.13.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	57
Çizelge 4.14.	10 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	58

Çizelge 4.15.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	59
Çizelge 4.16.	30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	60
Çizelge 4.17.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	61
Çizelge 4.18.	50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	62
Çizelge 4.19.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	63
Çizelge 4.20.	100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi	64
Çizelge 4.21.	5 mM EDOT ve 5 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması	68
Çizelge 4.22.	50 mM EDOT ve 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması	69
Çizelge 4.23.	100 mM EDOT ve 100 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı elektroliz süresinde modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması	70
Çizelge 4.24.	30 mM Py ve 30 mM Py/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması	71
Çizelge 4.25.	50 mM Py ve 50 mM Py/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması	72

SİMGELER ve KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü Voltametri
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
dsDNA	: Çift Sarmal Deoksiribonükleik Asit
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PGE	: Kalem Grafit Elektrot
PPy	: Polipirol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

1. GİRİŞ

Günümüzde nanomalzeme temelli çalışmalara yaklaşım, bu malzemelerin üstün özellikleri nedeniyle ortama sağladığı katkılar açısından incelendiğinde bizi çok farklı sentez aşamalarına götürmektedir (Colvin 2003; Pumera 2010; Wang 2005). Bu sentez aşamalarından belkide en önemlilerinden biri nanokompozitlerin hazırlanmasıdır. Farklı malzemelerin nanomalzemelerle veya birden fazla nanomalzemenin bir araya gelerek oluşturdukları bu kompozitler eşsiz özelliklere sahiptir. Bu yapılar arasında polimerik nanokompozit malzemeler en son geliştirilen malzeme grupları arasındadır ve bu nano boyutta tanecik içeren kompozitlerin üretimi, geliştirilmesi ve farklı alanlarda uygulanması son zamanlarda önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir (Wang 2010; Xu ve ark., 2017). Özellikle de biyolojik türlerin yüksek hassasiyetle algılanması için bu tür malzemeler benzersiz elektriksel, kimyasal, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu malzemeler elektronik nano cihazlar, kimyasal ve biyolojik sensörler gibi çeşitli sistemler için çok önemlidir (Ng ve ark., 2017; Wang ve ark., 2017).

Nanokompozitlerin en önemli bileşenlerinden biri de iletken polimerlerdir. Polimerler, genel anlamda monomer olarak adlandırılan basit moleküllerin bir araya gelip kimyasal bağlar yardımıyla oluşturdukları uzun zincirimsi yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimerler, hafif, kolay şekil alabilen, kimyasal etkilere, atmosferik koşullara karşı dayanıklı ve mekanik dayanımları olan yapılar olmaları nedeniyle yaygın kullanılan maddelerdir (Beridge ve ark., 2008; Gao ve Chen., 2016). İletken polimerler ise “sentetik metaller” olarak da adlandırılan yüksek konjugasyona sahip polimerik yapılardır (Gerard ve ark., 2002, Baker ve ark., 2017). Yapılarındaki elektronlarla elektriksel iletkenliği sağlayan konjuge sistemlerde zincir boyunca σ bağları ile π bağları bulunur bu π bağları yapıda delokalize olur ve bu bağlarda bulunan elektronların sayesinde iletkenlik gerçekleşir. Band teorisiyle de açıklanacak olursa çok sayıda atomdan oluşan polimerde bağ ve karşı bağ sayısı da oldukça çoksa ve bu bağ orbitallerinin kaynaşması ile iletkenlik bandı oluşuyorsa bu polimerler için iletken polimer ifadesini kullanmak doğru olur (Otero ve ark., 2012; Eksin ve ark., 2015).

Son yıllarda geliştirilen nanomalzemelerin üstün optik, elektronik, kimyasal ve mekanik özellikleri bizi özellikle biyosensör uygulamalarında umut vadeden ve uygulamaları oldukça başarı ile sonuçlanan çalışmalara götürmüştür (Mello ve ark., 2002; Kuralay ve ark., 2009; Campuzano ve ark., 2012). Özellikle karbon nanotüpler mekanik ve eşsiz elektronik özellikleri ile kompozit hazırlama, (biyo)sensörler ve farklı alanlarda kullanımları ile büyük merak uyandıran nanomalzeme türlerinden olmuştur. Elektrot malzemesi modifikasyonunda iletken polimer/karbon nanotüp nanokompozitleri geniş elektrokimyasal yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenlik, mekanik mukavemet ve yüksek kararlılıkları ile göze çarpılmaktadırlar (Tran ve ark., 2013; Barsan ve ark., 2015).

Bir biosensör, hedef tayini yapılacak analitle spesifik olarak etkileşime giren biyolojik olarak aktif bir tanıyıcı kısım ile bu fizikokimyasal etkileşimi ölçülebilir bir sinyale dönüştürebilen bir çeviriciden oluşan analitik bir cihazdır (Aydemir ve ark., 2016; Kuralay ve ark., 2016). Bu cihazların düşük maliyet, basit tasarım ve küçük boyut gibi önemli avantajları vardır. Hemen hemen her alanda bu avantajları sayesinde vazgeçilmez hale gelen biyosensörler ilerleyen teknolojiye bağlı olarak daha duyarlı sistemler olarak geliştirilmesi mümkün olan aygıtlardır. İlk biyosensör 1962 yılında Clark ve Lyons tarafından kandaki glukoz miktarının amperometrik olarak ölçülmesi üzerine ortaya çıkarılmış olan elektrokimyasal bir biyosensördür (Clark ve Lyons., 1962). Bununla birlikte ilerleyen yıllarda, özellikle yoğun, bulanık gerçek örnekler de bile güvenilir, hızlı ve seçici bir biçimde kullanılabilmesi nedeniyle elektrokimyasal biyosensörler oldukça kullanılmıştır (Thevenot ve ark., 2001; Kuralay ve ark., 2011). Biyosensörlerin seçicilik ve seçimlilik oranını artıran durumlardan biri de nanokompozit materyallerin kullanımudur. Bu durum çok küçük miktarlarda bile analit tayinine olanak tanımaktadır.

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp varlığında poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPy) elektropolimerizasyon yöntemiyle tek kullanımlık kalem grafit elektrot (PGE) yüzeylerine farklı çevrim sayıları ve elektroliz sürelerinde dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit gerilimde elektroliz ile kaplanmıştır. Kaplı yüzeyler dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilen elektrotlar sonrasında çift sarmal deoksiribonükleik asit

(dsDNA) ile modifiye edilerek, oluşturulan bu modifiye yüzeylerin oldukça sık kullanılan iki antikanser ilacı (Mitomisin C ve paklitaksel) ile farklı sürelerde etkileşimleri incelenmiştir.



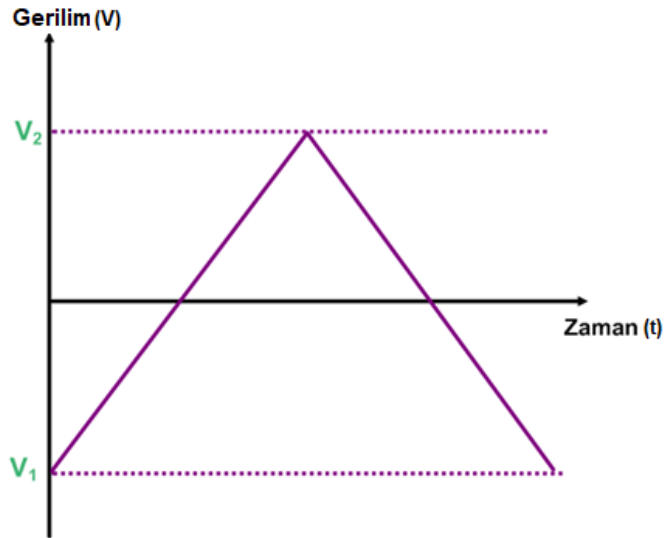
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimya

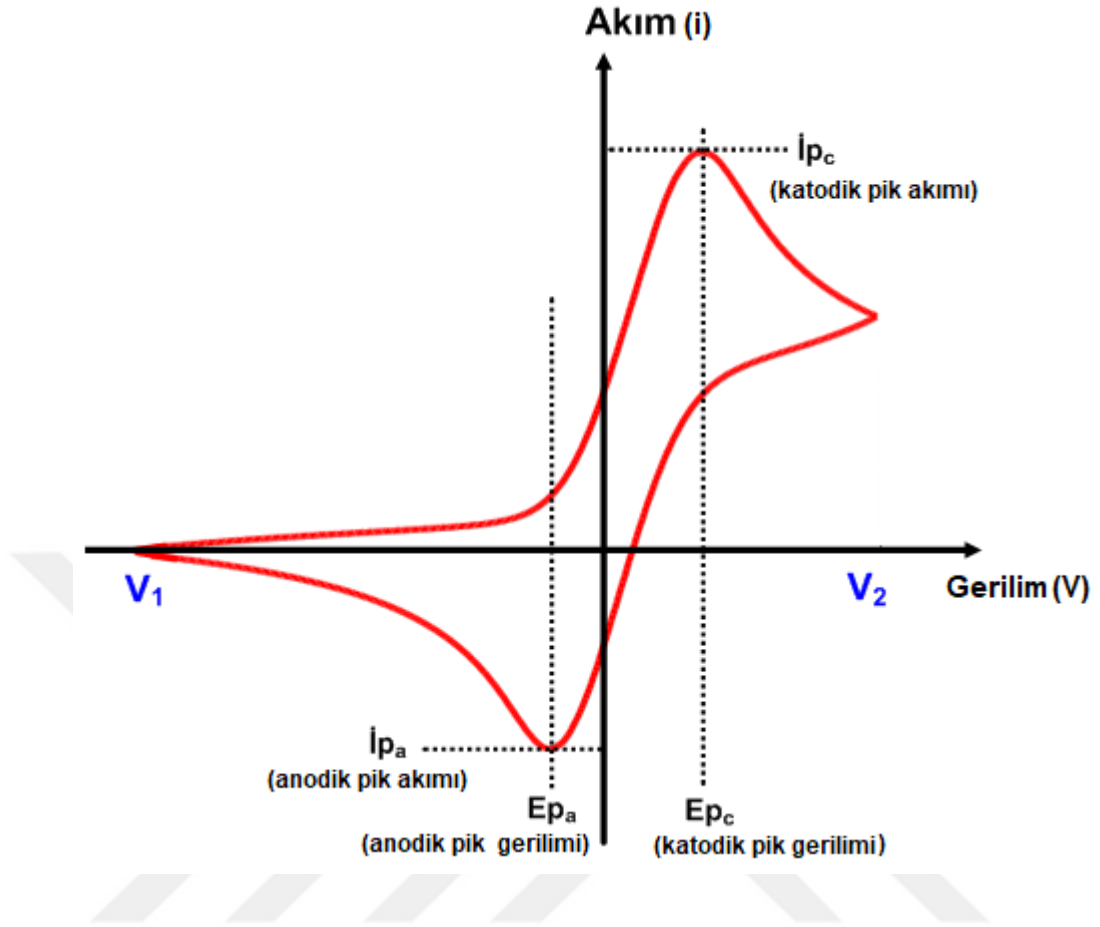
Genel olarak elektrokimya elektrik enerjisini üreten veya tüketen redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarıyla ilgilenen bilim dalıdır. Kimya ile elektrik arasındaki ilişki; akım, yük, gerilim ve elektrik miktarlarının kimyasal parametrelerle olan ilişkileri şeklinde açıklanabilir. Bu ikili ilişki sayesinde farklı elektrot materyallerinin hazırlanması ile elektrokimyasal analiz sistemlerinin gelişimi oldukça önemli bir konu olmuştur (Skoog ve ark., 1998; Kalcher 1995).

2.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), bir çalışma elektroduna zamana bağlı olarak gerilim taraması ileri ve geri yönde uygulandığında çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akımın ölçüldüğü yöntemdir. Bu yöntemde, gerilim taraması, gerilimi sabit bir referans (karşılaştırma) elektroda karşı yapılır. Döngü sayısı değiştirilebilir ve tarama hızı çeşitlendirilebilir. Dönüşümlü voltametrimin en çok kullanıldığı alanlar elektropolimerizasyon, elektrokimyasal karakterizasyon ve elektroanalitik sistemlerin tasarımıdır (Heinze 1984; Wang 2005). Zamana bağlı gerilim taraması Şekil 2.1’de, tek bir döngüye ait dönüşümlü voltamogram örneği ise Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



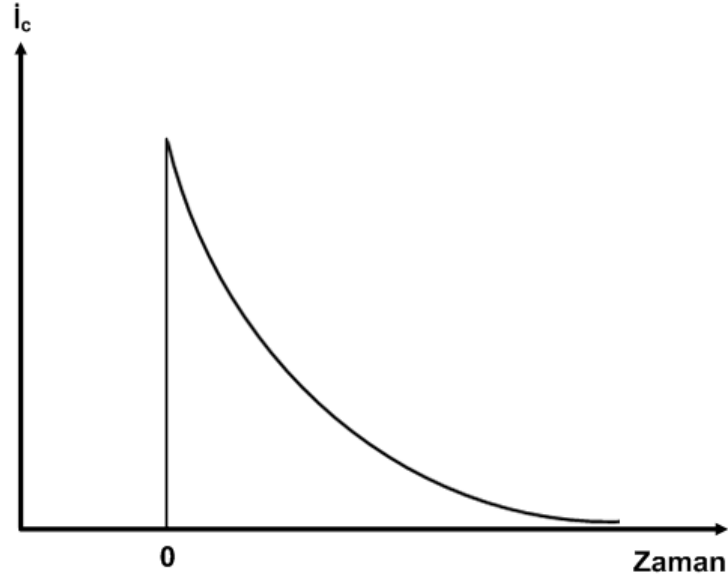
Şekil 2.1. Dönüşümlü voltametri uyarma eğrisi



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltamogram örneği

2.1.2. Sabit Gerilimde Elektroliz Yöntemi

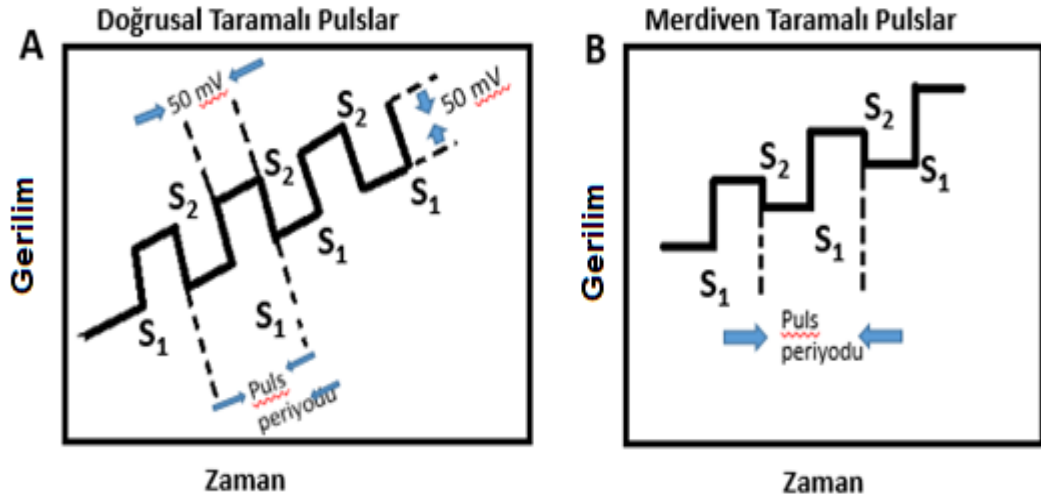
Sabit gerilimde elektroliz yöntemi, çalışma elektrot geriliminin ani olarak değiştirilip uygulanan sabit gerilimde akım değişiminin zamana karşı ölçüldüğü ve akım-zaman ilişkisinin gözlemlendiği bir elektroanalitik tekniktir. Akım-zaman grafiği Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



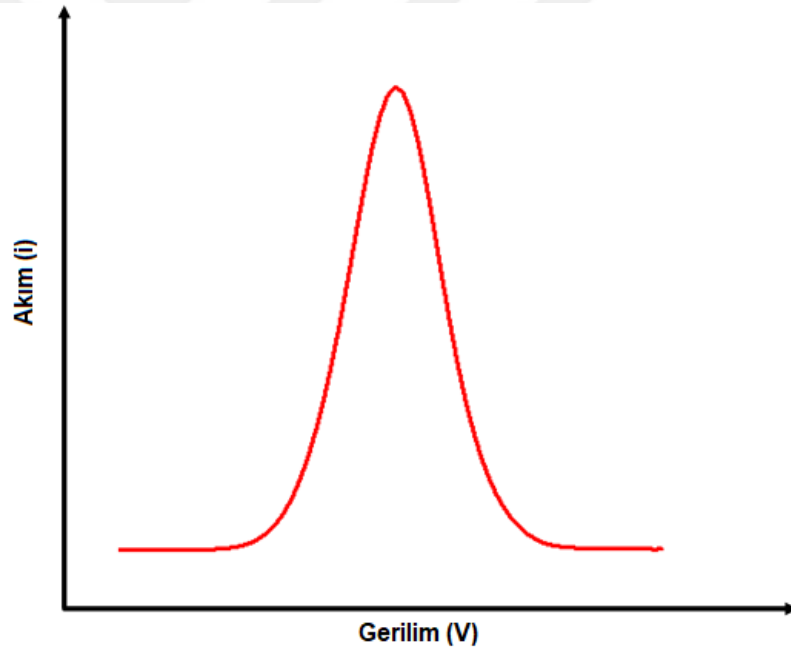
Şekil 2.3. Sabit gerilimde elektrolizde akım-zaman ilişkisi

2.1.3. Diferansiyel Puls Voltammetrisi (DPV)

Diferansiyel puls voltammetrisi (DPV) belirli genlik ve sürede uygulanan pulslar ile en düşük seviyede madde miktarı tayini yapmamızı sağlayan elektrokimyasal bir tekniktir. Pulslu voltametrik yöntemlerin hepsinin temelinde yatan ana prensip, akımı, istenen faradayik eğri ile girişim yapan yükleme akımı arasındaki farkın büyük olduğu bir anda ölçmektir. Elektroda puls ilk uygulandığında yük arttığı için faradayik olmayan akımda ani bir artış olur, daha sonra bu akım zamanla üstel olarak azalır ve neredeyse sıfır olur. Akım da tam bu aşamada ölçülerek faradayik olmayan artık akım oldukça azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artırılarak duyarlılıkta önemli derecede artış elde edilir (Skoog ve ark., 1998). Diferansiyel puls voltammetrisi için uyarma sinyalleri Şekil 2.4'de verilmiştir. Tipik bir diferansiyel puls voltamogramı ise Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyalleri (A ve B)



Şekil 2.5. Diferansiyel puls voltamogramı örneği

2.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans devrenin elektrik akımının akışına direnme yeteneğinin ölçüsüdür ve belirli frekans aralıkları kullanılarak direncin ölçümüne dayanır (Mansfeld 1995). Bu yöntem korozyon çalışmalarında, biyosensörlerde ve karakterizasyon yöntemi olarak özellikle elektrot yüzeyine zarar vermeksizin çalışan bir yöntem olması yönüyle

tercih edilen bir tekniktir. Yüksek dirençli ortamlarda ölçüm yapılabilmesi en önemli avantajlarından.

2.2. Kullanılan Diğer Yöntem

2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

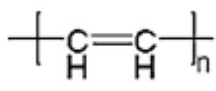
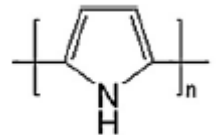
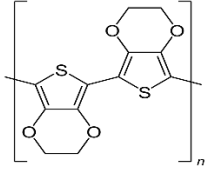
Yüksek enerjili elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskopi yöntemi olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), örnek yüzeyi hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşirler ve numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren sinyaller üretirler. Elektron demeti hücrenel tarama sistemi ile yüzeyi tarar ve yüksek enerjili elektron demetinin konumu, algılanan sinyal ile eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Bu yöntem ile 1 nanometre (nm)'den daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilmektedir. Standart bir SEM cihazı yüksek vakumda kuru ve iletken yüzeyleri taramak için uygundur. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü yüksek enerjili elektron demetinin uyardığı atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlardan yararlanılarak oluşturulur. Yüksek enerjili demet elektronlarının örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar "ikincil elektron" olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar, örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinliğinden geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Reichelt 2007).

2.3. İletken Polimerler

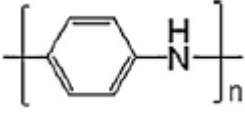
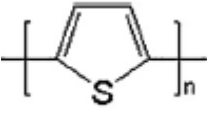

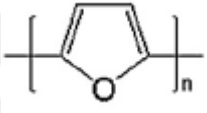
İletken polimerler, iyi iletkenliğe sahip ve polimer omurgası boyunca konjuge çift bağlar içeren polimerlerdir. İletken polimerler, metaller ve yarı iletkenler arasında iletkenlik gösterirler ve genel olarak bir π -elektron iskeletine sahiptirler. Bu polimerlerin elektriksel iletkenliği, düşük enerjili optik geçişleri, düşük iyonlaşma gerilimi ve yüksek elektron afinitesi gibi elektronik özelliklerinden π -elektron

iskeleti sorumludur. İletken polimerlerin π -elektron iskeleti, ardışık olarak polimer zinciri boyunca sürekli bir çift bağ olan konjuge π -elektron sistemi olarak düzenlenmiştir. Bu polimerler, hafiflikleri, işlenebilir olmaları, korozyona karşı dirençleri ve redoks özellikleri nedeniyle (biyo)sensör, elektronik devre, iyon seçici membran ve pil teknolojisi gibi alanlarda oldukça rağbet görmektedirler (Gerard ve ark., 2002, Nambiar ve ark., 2011, Kuralay ve ark., 2016). Son yıllarda ilgi çeken önemli araştırma konularından biri de iletken polimerlerin özelliklerini daha da iyileştirebilecek olan nanomalzemelerle bir araya getirilmesi yani nanokompozitlerinin hazırlanması olmuştur. Bu nanomalzemeler arasında karbon nanotüpler, grafen ve nanopartiküller sayılabilir (Luo ve ark, 2006; Xia ve ark., 2010). Yine yapıya farklı iletken polimerlerin katılmasıyla nanoyapıda kompozitler sentezlenebilir. Böylelikle üstün kimyasal, mekanik, termal ve optik özelliklere sahip yapılar sentezlenebilir. Bu da bu yapıların rahatlıkla klinik, farmasötik, gıda, çevre ve enerji depolama gibi alanlarda kullanımının önünü açmaktadır. 2000 yılında Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamlarına iletken polimerler alanında yaptıkları başarılı çalışmalarından dolayı Nobel Kimya Ödül almışlardır. Bu polimerlerden bazıları aşağıda gösterilmektedir:

Çizelge 2.6. İletken polimerlerin kimyasal yapıları

<u>Polimer</u>	<u>Kısaltması</u>	<u>Kimyasal Yapısı</u>
Poliasetilen	(PA)	
Polipirol	(PPy)	
Poli(3,4- etilendioksitiyofen)	(PEDOT)	

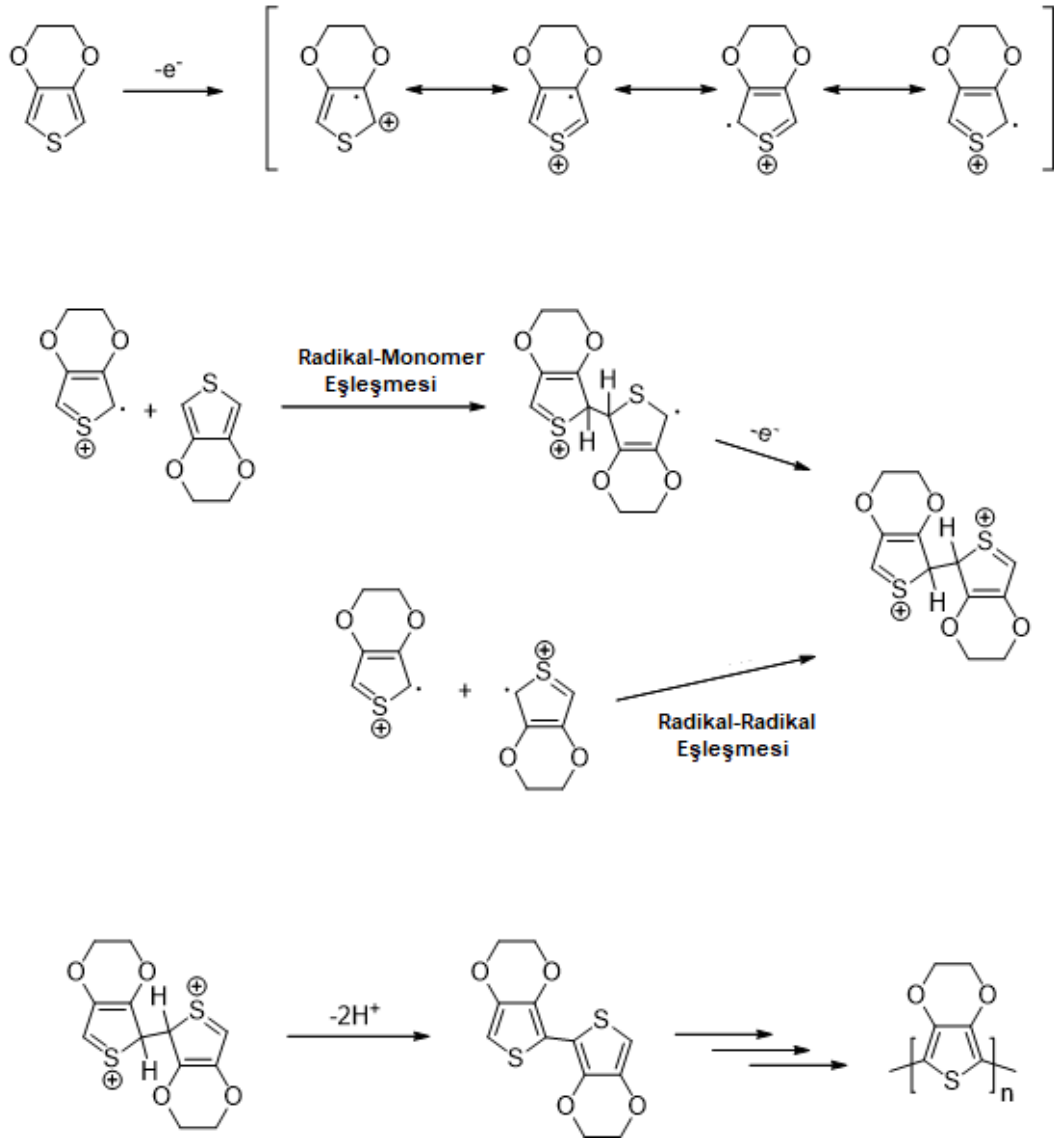
Çizelge 2.6. İletken polimerlerin kimyasal yapıları (devamı)

Polianilin	(PANI)	
Politiyofen	(PTh)	
Poliparafenilen	(PPP)	
Polifuran	(PF)	

Yukarıda görülen konjuge polimerler katkılanma durumları ve seviyelerine göre yarı iletken ve iletken olarak davranırlar. Elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilen bu polimerlerin immobilizasyon için uygun bir ortam sağlaması nedeniyle biyosensör çalışmalarında kullanımı popülerdir (Gerard ve ark., 2002; Kuralay ve ark., 2009).

2.3.1. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

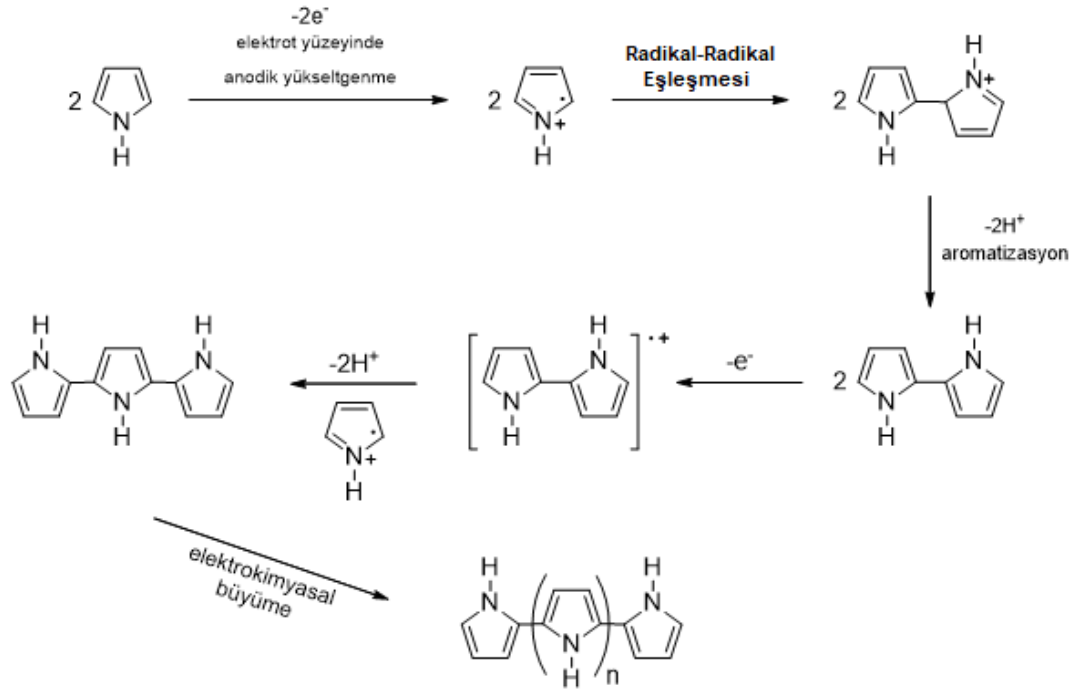
Elektronca zengin politiyofen türevlerinden olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) oldukça tercih edilen iletken polimerlerden biridir ve elektrot modifikasyonunda sıklıkla kullanılır (Dhand ve ark., 2007; Mazeiko ve ark., 2013). Bunun nedenleri arasında PEDOT filminin şeffaf yapıda olması, üstün elektrokimyasal kararlılığı ve yüksek spesifisitesi olarak sayılabilir. Sulu ve susuz çözücü ortamında destek elektrolit varlığında 3,4- etilendioksitiyofen monomeri kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlenebilirler (Sotzing ve ark., 1997).



Şekil 2.7. EDOT monomerinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

2.3.2. Polipirol

Polipirol (PPy)'ün ilk elektropolimerizasyonu 1968 yılında gerçekleştirilmiştir (Dall'Olio ve ark., 1968). Polipirol filmleri iyi iletkenlikleri, kararlılıkları, kolay hazırlanabilirlikleri ve gözenekli yapıda olmaları gibi özellikleriyle çoğu biyomolekülün immobilizasyonunu kolaylaştırmaktadır ve bu sayede de biyosensör çalışmalarında oldukça tercih edilmektedir (Ramanavičius ve ark., 2006).



Şekil 2.8. Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

2.4. Karbon Bazlı Nanomalzemeler

Nanoteknolojinin çalışma alanı 1-100 nanometre arasında olup 1 nanometre metrenin milyarda biri kadardır. Örnek vermek gerekirse, DNA dediğimiz insan vücudundaki hayati biyolojik yapı yaklaşık 2 nanometre civarındadır. Bu yeni teknoloji sayesinde moleküler boyutta nanomalzemelerin gelişimi sağlanmıştır. En iyi bilinen örnekleride karbon nanotüpler, grafen, nanopartiküller ve nano yapıdaki iletken polimerlerdir. 100 nanometreden daha düşük boyutlara inildiğinde maddenin fiziksel özelliklerinde farklılıklar söz konusudur. Bu farklılıklar sayesinde madde makro halinden farklı özellikler gösterir. Yani, makro haldeki opak bir madde şeffaf hale dönüştürülebilir ya da çözünmeyen bir madde çözünür hale geçebilir. Nanomalzemeler arasında fulleren tipi yapılar oldukça önemli bir yer tutmaktadır (Pérez-López ve Merkoçi 2012; Cha ve ark., 2013).

2.4.1. Karbon Nanotüpler

Fulleren, kavramsal olarak grafen tabakalarının tüp veya küre şeklinde öbekleşerek oluşturduğu, karbonun grafit ve elmas haricindeki allotrop sınıfına verilen isimdir. Bu nedenle karbon nanotüpler (CNTs)'in keşfi fulleren kimyasına dayanır. Karbon nanotüplerdeki sp^2 hibritleşmesi, elmastaki sp^3 hibritleşmesine göre daha kuvvetli bir bağlanma şekli oluşturduğu için karbon nanotüpler üstün mekanik özelliklere sahiptir. 1.2 TPa kadar yüksek Young modülü ve 50-200 GPa'lık gerilme mukavemetine sahip olan karbon nanotüpler, bu özellikleri ile dünyanın en katı ve en kuvvetli malzemeleridir (Sherigara ve ark., 2003; Pumera 2009). Karbon nanotüpler, 1000'den daha büyük en/boy oranına sahip tek boyutlu materyallerdir. İki tür karbon nanotüp vardır: bunlardan birincisi tek bir grafen silindiri içeren tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) iken ikincisi tek bir merkez göbeğin üstünde konveksiyonel olarak düzenlenmiş daha konsantrik levhalar bulunduran çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNTs). Hem tek duvarlı karbon nanotüpler, hem de çok duvarlı karbon nanotüpler birçok alanda kullanılmaktadır (Merkoçi ve ark., 2005).

2.4.2. İletken Polimer/Karbon Nanotüp Nanokompozit Yapılar

İletken polimer ve karbon nanotüpleri bir araya getiren ve bu iki sistemin birbirlerinin özelliklerini iyileştirmesi prensibine dayalı nanokompozit çalışmaları çok farklı alanlarda uygulama bulmuştur ve oldukça ilgi çekmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu nanokompozitin performansının karbon nanotüplerin yapıdaki dağılımına ve ikili ara yüzeyindeki etkileşimlere bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nanokompozitlerin nanobiyosensör uygulamaları normal biyosensör platformlarına kıyasla duyarlılığı iyi derecede arttırdığı için oldukça ses getirmiştir (Merkoçi ve ark., 2005; Wang 2005; Thakur ve ark., 2017).

2.5. Biyosensörler

Biyosensör, ölçümü yapılacak olan analit ile spesifik olarak etkileşen bir biyobileşen (biyoreseptör) bulunduran ve bunlar arasındaki etkileşimin sinyal çeviriciler (transduser) aracılığıyla elektriksel sinyale çevrildiği analitik cihazlardır. Biyosensörlerde temel amaç, analitin miktarı ile orantılı olarak ölçülebilir bir elektrik sinyali üretmektir (Wang 2008; Kuralay ve ark., 2009). Bir biyosensör üç temel

bileşenden oluşmaktadır: Birincisi biyobileşendir (biyoreseptör) ki görevi spesifik olarak analiti tanımdır, biyobileşenin analiti tanınması ile oluşan sinyali elektrik sinyaline dönüştüren ise çevirici (tranduser) kısmıdır ve son olarak da sinyalin işlendiği elektronik kısım yer almaktadır. Biyosensörleri oluşturan kısımlardan olan ve seçiciliği sağlayan biyobileşenler; enzimler, antikorlar, antibodiler, mikroorganizmalar, nükleik asitler, aptamerler, hücreler, bakteriler veya organeller olabilir (Wang 2005). Biyobileşen ve analit arasındaki etkileşim analit derişimine bağılı olarak sinyal çevirici yardımıyla akım, gerilim, sıcaklık değişimi, ışık absorpsiyonu ya da bir kütle değişimi gibi ölçülebilir sinyallere dönüşür. Hızlı analiz yapma, portatif olma, maliyetinin düşük olması, gerçek zamanlı ölçümler alabilme gibi avantajlara sahip olan biyosensörler çoğu zaman alıcı klasik analiz yönteminin yerini almıştır. Biyoaktif kısmın seçiciliği ve kararlılığı bu cihazları oldukça avantajlı hale getirmektedir.

2.5.1. Biyosensörlerin Sınıflandırılması

Biyosensörler genel olarak sinyal çevirici türüne göre sınıflandırılmaktadır. Buna göre yapılan sınıflandırma aşağıda verilmektedir:

- 1) Optik Biyosensörler
 - a) Fotometri Esaslı
 - b) Fluorometri Esaslı
 - c) Biyoluminesans Esaslı
- 2) Piezoelektrik Biyosensörler
- 3) Kalorimetrik Biyosensörler
- 4) Elektrokimyasal Biyosensörler
 - a) Amperometrik Biyosensörler
 - b) Potansiyometrik Biyosensörler
 - c) İletkenlik Biyosensörleri
- d) İmpedimetrik Biyosensörler

Bu biyosensör türleri arasında gerçek örneklerdeki performanslarının yüksek oluşu nedeniyle elektrokimyasal biyosensörler oldukça sık kullanılmakta ve ilgi çekmektedir (Kuralay ve ark., 2011; Song ve ark., 2016).

2.5.2. Elektrokimyasal Biyosensörler

Elektrokimyasal biyosensörler, diğer türlere göre bilinen en eski ve en gelişmiş biyosensörlerdir. Literatüre kazandırılan ilk biyosensör çeşidi bir elektrokimyasal biyosensördür (Clark ve Lyons 1962). Elektrokimyasal biyosensörler, etkileşim sırasında elektrokimyasal türlerin harcanıp oluşurken ortaya çıkan elektroaktif sinyalin ölçülmesi temeline dayanır. Optik, piezoelektrik ve kalorimetrik biyosensör türlerinin kullanım alanlarına göre farklı dezavantajları ortaya çıkmaktadır. Örneğin, optik sensörler bulanık ortamlarda kullanılamazlar. Piezoelektrik biyosensörlerin kullanım alanı dardır. Termal biyosensörler ise küçük ısı değişimlerinin meydana geldiği sistemlerde yüksek hassasiyette kullanılamazlar. Ancak bu tarz olumsuzlukların birçoğu elektrokimyasal biyosensörlerde yaşanmamaktadır. Özellikle, tek kullanımlık elektrot teknolojisi kullanım kolaylığını oldukça artırmaktadır. Bu elektrotlar düşük maliyet ve seri analiz sistemlerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca, elektrokimyasal ölçüm sistemleri küçük boyutlarda, taşınabilir ve ekonomiktir. Bulanık ortamlarda çalışılabilme elektrokimyasal sensörlerin en önemli avantajlarından biridir (Thevenot ve ark., 2001). Bu sebeplerden dolayı elektrokimyasal biyosensörler oldukça ilgi çekmektedir (Kuralay ve ark., 2016).

2.5.2.1. Amperometrik Biyosensörler

Clark ve Lyons'un amperometrik biyosensör çalışmaları farklı enzim türleri ile geniş uygulama alanı bulunmuştur (Clark ve Lyons, 1962). Analit ile biyobileşen arasındaki biyoetkileşim sonucu tepkimeye giren veya oluşan türlerin indirgenme veya yükseltgenme akımlarındaki değişikliğin ölçüldüğü biyosensör çeşitleridir (Kuralay ve ark., 2006).

2.5.2.2. Potansiyometrik Biyosensörler

Potansiyometri en genel anlamda bir çalışma ve referans elektrot arasındaki gerilim farkının ölçümünü esas alır. Potansiyometrik biyosensörlerde, bu gerilim farkı doğrudan analit derişimi ile bağlantılıdır (Skoog ve ark., 1998).

2.5.2.3. İletkenlik Biyosensörleri

İletkenlik biyosensörleri, analit ile biyobileşen arasında oluşan etkileşim sonucu meydana gelen elektriksel iletkenlikteki değişimin ölçülmesi prensibine dayanır (Mello ve Kubota, 2002). Çoğu etkileşim çözeltinin kompozisyonunda bir değişiklik meydana getirir. Bu yüzden iletkenlik biyosensörleri bir çözeltideki her türlü iyonik değişikliği kolaylıkla tespit edebilir.

2.5.2.4. İmpedimetrik Biyosensörler

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi frekans düzleminde elektriksel bilgiler sağlayan bir yöntemdir (Khan ve Dhayal, 2009).İmpedimetrik biyosensörler farklı modifikasyonlardan sonra elektrot ile çözelti ara yüzeyinde elektron aktarımına karşı olan direncin ölçülmesi prensibine dayanır. Bu elektrokimyasal yöntem karakterizasyon amaçlı çalışmalar haricinde günümüzde amperometrik, potansiyometrik ve iletkenlik temelli elektrokimyasal biyosensörlere alternatif olarak oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır.

2.6. Elektrokimyasal Biyosensörlerin Uygulama Alanları

Biyosensör geliştirmede öncelikle uygun bir biyoreseptör molekülü, uygun immobilizasyon yöntemi ve uygun bir dönüştürücü seçilmelidir. Biyosensör geliştirmenin disiplinlerarası bir çalışma gerektirdiği söylenebilir çünkü; bir biyosensör geliştirmede kimyanın yanısıra biyokimya, fizik, kinetik, kütle transferi gibi bilgiler de gerekmektedir. Elektrokimyasal biyosensörlerin uygulama alanları bu biyosensörlerin hazırlanması aşamasına nanomalzemelerinde katılması ile oldukça artmıştır. Böylelikle bu biyosensörlerin uygulama alanları klinik, teşhis, tıbbi ve biyomedikal uygulamalar, proses kontrolü, biyoreaktörler, kalite kontrolü, tarım ve veterinerlik ilaçları, bakteriyel ve viral teşhis, endüstriyel atık su kontrolü, madencilik ve askeri savunma sanayine kadar uzanmaktadır. Daha duyarlı ve seçici

hale gelen bu biyosensörler özellikle biyomedikal alanda hastalıkların tanı ve teşhisinde hızlı, pratik, tekrarlanabilir ve doğru analizler veren portatif veya tek kullanımlık ölçüm sistemlerinin hazırlanmasına olanak sağlamıştır (Merkoçi ve ark., 2005; Lu ve ark., 2006; Mazeiko ve ark., 2013).

2.7. Deoksiribonükleik Asit

Deoksiribonükleik asit (DNA) canlı organizmalarda genetik bilginin korunması ve diğer nesillere aktarılmasını sağlayan genetik materyaldir. Tüm canlı organizmalarda ve virüslerde canlılık işlevleri ve biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik bilgiyi taşıması açısından büyük bir rol oynar (Palacek 2002). DNA dört ana nükleotit biriminin oluşturduğu iki uzun polimer zinciri olarak tanımlanır. Bu polimer zincirlerine sarmal adı da verilmektedir. İki zinciri bir arada tutan nükleotitler arasındaki hidrojen bağlarıdır. Nükleotitler fosfat grubu ve bir azot bulunan beş karbonlu şekerlerden ve bazlardan oluşan yapıtaşlarıdır. Fosfat-deoksiriboz şekerinin kovalent olarak birbirine bağlanması ile oluşan polimerik zincire DNA iskeleti adı verilir. Genetik bilgi pürin bazları olan; Guanin (G) ve Adenin (A) ile pirimidin bazları olan; Sitozin (C) Timin (T)'in ardışık zincirlerinde kodlanmaktadır. Nükleotit birimlerinin dizilme şekli DNA zincirinin bir polarite kazanmasına neden olur ve 5' fosfat denilen kısım ile 3' hidroksil'in bulunduğu blok arasındaki fosfat grubu ve karbon atomları arasındaki fosfodiester bağları ile bu iki zincir birbirine kenetlenir (Kang ve ark., 2017).

2.7.1. DNA-Antikanser İlaç Etkileşimi

DNA-ilaç etkileşimleri üzerine yapılan çalışmalar etkileşim mekanizmasını anlama, ilaç geliştirme süreçleri ve yeni etkili ilaçlar tasarlama konusunda yoğunlaşmıştır ve bu bağlamda oldukça önemlidir (Neidle 1997).Antikanser ilaçlarının DNA'ya çeşitli bağlanma türleri vardır. Bunlar; interkalasyon, kovalent bağlanma, oluk bağlama ve nükleozid-analog birleştirmedir. Bu moleküllerin DNA ile etkileşmesi DNA'nın canlı organizmadaki hayati önemini etkileyecek sonuçlara neden olması açısından önemlidir. Örneğin, transkripsiyon veya replikasyon sırasında bu küçük moleküllerden kaynaklanan değişikliklerin meydana gelmesi önemli genetik rahatsızlıkların ortaya çıkmasına sebep olabilir.

Spektroskopik ve elektrokimyasal teknikler antikanser ilaçlarının DNA ile etkileşimini aydınlatmak için yaygın şekilde kullanılmıştır. Özellikle elektrokimyasal teknikler hassas, seçici, ucuz, hızlı ve basit yöntemler olmaları nedeniyle son yıllarda oldukça kullanılmaktadır (Zhang ve Li 2000; Kara 2014).

2.8. Literatürdeki Elektrokimyasal DNA-Antikanser İlaç Etkileşimi Tayini Çalışmaları

DNA-ilaç etkileşimi için literatür de elektrokimya temelli farklı çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Tian ve arkadaşları, Langmuir-Blodgett tekniği ile camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine immobilize ettikleri tek sarmal ve çift sarmal DNA'nın bitkisel kaynaklı bir antikanser ilacı olan Berberin ile olan etkileşimini araştırmışlardır. Berberinin DNA'ya bağlanması analiz edilmiştir. Elektrokimyasal yöntem olarak diferansiyel puls voltametri ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanan grup UV spektroskopi yöntemi ile de çalışmayı desteklemiştir. Çalışmada DNA ile antikanser ilacının etkileşim öncesi ve sonrasında DNA bazlarının redoks sinyallerindeki akım azalışları incelenmiştir (Tian ve ark., 2008). Kalanur ve arkadaşları pankreas kanseri, akciğer tümörleri, safra kesesi kanseri, meme ve mesane kanseri tedavilerinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir pirimidin nükleozid olan Gembisabin (GMB)'in camsı karbon elektrot (GCE) ile elektrokimyasal oksidasyonunu diferansiyel puls voltametri ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile araştırmışlardır (Kalanur ve ark., 2009). Çalışmada, fosfat tamponu içerisinde Gembisabinin elektrokimyasal davranışını etkileyecek parametreler; tarama hızı, pH, sıcaklık ve elektrolit etkileri incelenmiştir. Antikanser ilacının DNA'ya bağlanma sabiti hesaplanıp canlı organizmaların doğal ortamında da DNA bazları ile etkileşim gerçekleştirilmiştir. Erdem ve arkadaşları doğal kil minerali olan sepiolit ve tek duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş tek kullanımlık kalem grafit elektrotlar hazırlamışlar ve DNA-antikanser ilacı etkileşimi çalışmışlardır (Erdem ve ark., 2012). Çalışmada ilk önce çift sarmal DNA (dsDNA) modifiye elektrot yüzeyine immobilize edilmiştir. Sonrasında bu yüzey Mitomisin C ile etkileştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntem olarak diferansiyel puls voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. Kuralay ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada titanyum dioksit (TiO₂)/grafen modifiye tek kullanımlık

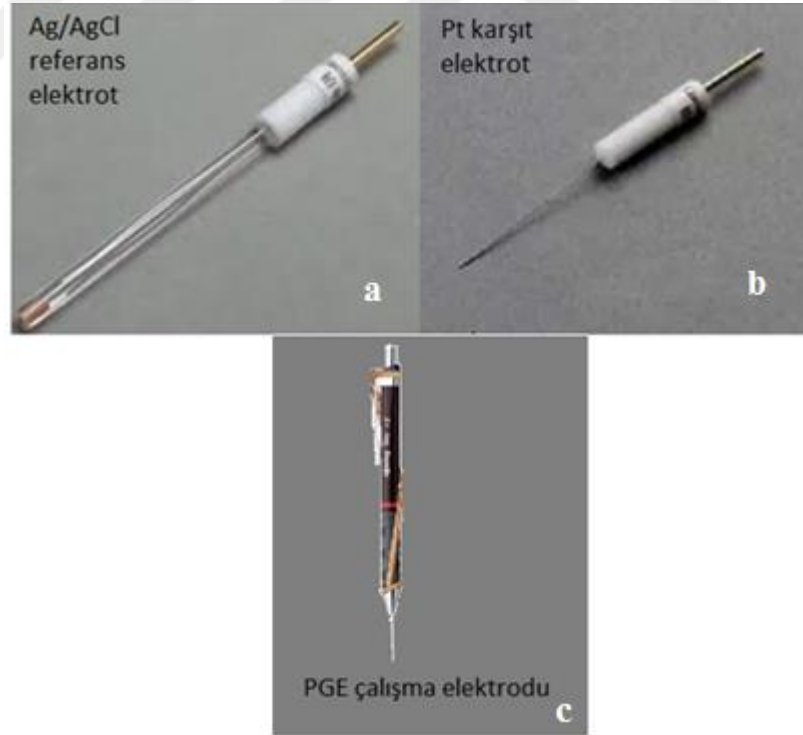
grafit elektrot ile DNA-antikanser ilaç (Mitomisin C) etkileşimi için oldukça hassas bir biyosensör ortaya çıkarmışlardır (Kuralay ve ark., 2016). TiO₂/grafen modifiye tek kullanımlık kalem elektrot taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize edilmiştir. Mitomisin C, DNA bazlarının yükseltgenmesini zorlaştırarak bu bazların yükseltgenme pik akımlarında azalmaya sebep olmaktadır. Bu etkileşim hassas bir yöntem olan diferansiyel puls voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Yine, Kuralay ve Erdem poli(vinilferrosenyum) polimeri ve altın (Au) nanopartiküller ile modifiye ettikleri platin (Pt) elektrotta DNA immobilizasyonu gerçekleştirmiş ve sonrasında ise dsDNA-Mitomisin C etkileşimini incelemişlerdir. Bir redoks iletken polimeri olan poli(vinilferrosenyum)'un yükseltgenmesi ve DNA bazlarındaki değişiklikler incelenerek bu etkileşim çalışılmıştır (Kuralay ve Erdem, 2015).

Yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi DNA-antikanser ilaç etkileşimleri ilaçlar, metaller ve karsijenik küçük moleküllerin DNA'ya bağlanma mekanizmalarının aydınlatılması ile mutasyon, Parkinson-Alzheimer, kanser gibi önemli rahatsızlıkların temelini anlamada yardımcı olan önemli çalışmalardır. Ayrıca yeni nesil ilaç tasarımı için de önem taşımaktadır. Bu amaçla geliştirilen biyosensörlere bakıldığında, çağımızın malzemelerinden olan karbon bazlı nanomalzemeler ile iletken polimerlerin birleşimi ile oluşturulan nanokompozit yapıların DNA-antikanser ilaç etkileşimi çalışmalarında yüksek hassasiyet ve seçicilikte kullanılabileceği görülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Aletler ve Elektrotlar

Elektrokimyasal yöntemler; dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve diferansiyel puls voltametrisi AUTOLAB-PGSTAT 204 (Metrohm, Hollanda) cihazında NOVA 1.11 yazılım sistemi varlığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot (PGE), referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrot (BASi, Lafayette, ABD) ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) (BASi, Lafayette, ABD) tel kullanılmıştır. Referans elektrot doygun 3 M'lık KCl çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Çalışma elektrodu, Rotring 0.5 mm kaleme bir bakır tel sarılarak elde yapılmıştır. Deneylerde elektrot yüzeyi olarak Tombow HB 0.5 kalem ucu kullanılmıştır. Şekil 3.1'de kullanılan üçlü elektrot sistemi gösterilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Hitachi SU 1510 (Hitachi, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Üçlü elektrot sistemi olarak kullanılan elektrotlar (a, b, c)

3.2. Reaktifler

Deneyleerde kullanılan tüm maddeler analitik saflıktadır. Tez çalışmalarındaki 3,4-etilendioksitiyofen monomeri, pirol monomeri, lityum perklorat destek elektroliti, antikanser ilaçları (Mitomisin C ve paklitaksel), tamponların hazırlanması için kullanılan sodyum asetat (NaCH_3COO), asetik asit (CH_3COOH), sodyum hidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum dihidrojen fosfat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), yüzey karakterizasyonu için kullanılan potasyum ferrisiyanür ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), potasyum ferrosiyanür ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), potasyum klorür (KCl) ve sodyum klorür (NaCl) Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. Çift sarmal DNA (dsDNA, fish sperm) Serva'dan temin edilmiştir. Diğer kimyasallar, Sigma-Aldrich ve Merck'ten temin edilmiştir.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

EDOT monomer çözeltisinin hazırlanması: 3,4-etilendioksitiyofen monomer çözeltisi 50 mM fosfat tamponu çözeltisi ile farklı derişimlerde hazırlanmış ve destek elektrolit olarak lityum perklorat kullanılmıştır.

Pirol monomer çözeltisinin hazırlanması: Pirol monomer çözeltisi 50 mM fosfat tamponu çözeltisi ile farklı derişimlerde hazırlanmış ve destek elektrolit olarak lityum perklorat kullanılmıştır.

İletken polimer/çok duvarlı karbon nanotüp çözeltilerinin hazırlanması: Monomer çözeltilerinin hazırlandığı ortama 1 mg mL^{-1} içerecek şekilde çok duvarlı karbon nanotüp tartılarak eklenmiştir. Çözelti en az 30 dakika sonike edilerek kullanılmıştır.

5 mM ferri-ferrosiyanür $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}]$ içeren 0.1 M KCl çözeltisinin hazırlanması: 5 mM potasyum ferrisiyanür ve potasyum ferrosiyanür içeren 0.1 M KCl çözeltisi saf su (destile su) ile hazırlanmıştır.

50 mM fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması: 50 mM sodyum hidrojenfosfat ve sodyum dihidrojenfosfat içerecek şekilde saf su ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 7.4 olacak şekilde gerekli ayarlamalar NaOH ile gerçekleştirilmiştir.

50 mM asetat tampon çözeltisinin hazırlanması: 50 mM olacak şekilde sodyum asetat ve asetik asitten ultra saf su ile hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 4.8 olacak şekilde gerekli ayarlamalar NaOH ile gerçekleştirilmiştir.

dsDNA çözeltisinin hazırlanması: 1000 mg L⁻¹ stok dsDNA çözeltisi iyonik Őiddeti sabit tutmak adına 20 mM NaCl içeren ve ultra saf su kullanılarak hazırlanan 50 mM pH 4.8 asetat tamponunda hazırlanmıştır.

Tüm deneyler oda sıcaklığında 10 mL'lik cam hücreler içerisinde gerçekleştirilmiştir (n=3). Deneylerde kullanılan çözeltilerden deney öncesinde oksijen gazının girişim yapmaması için yüksek saflıkta (%99.99) azot gazı (BOS, Türkiye) en az 5 dakika geçirilmiŐtir.

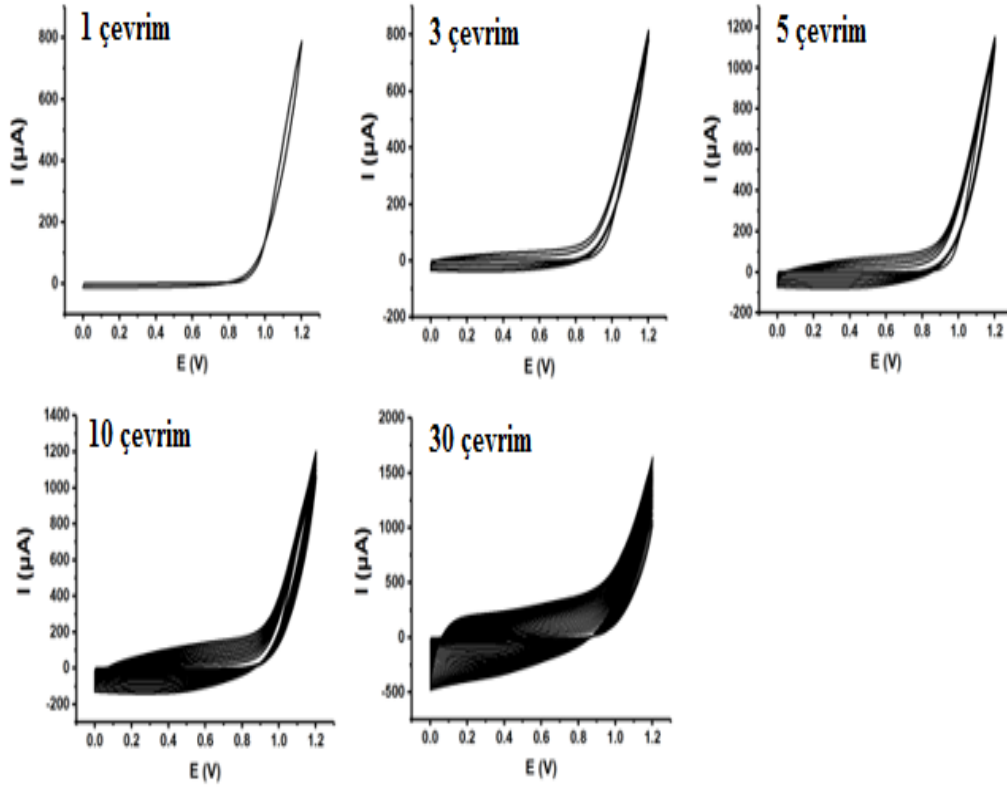


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

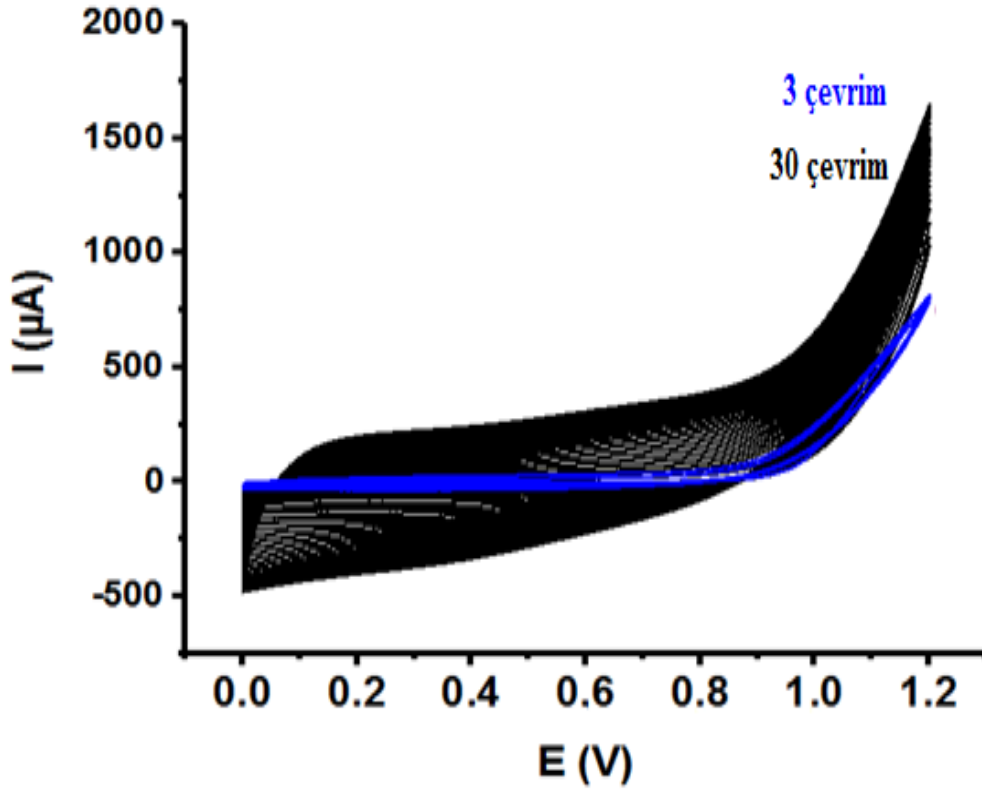
Tez deneyleri farklı aşamalarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde amaç poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPy)'ü çok duvarlı karbon nanotüp varlığında tek kullanımlık elektrot yüzeylerine kaplamak, kaplı elektrotları karakterize etmek ve DNA-antikanser ilaç etkileşiminde kullanmaktır. Deneylerde iki farklı elektropolimerizasyon yöntemi kullanılmıştır: Dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit gerilimde elektroliz. Öncesinde sadece iletken polimer modifiye yüzeyler hazırlanmıştır. CV yönteminde çevrim sayıları, sabit gerilimde elektroliz yönteminde ise elektroliz süreleri değiştirilerek farklı iletken polimer/karbon nanotüp modifiye yüzeyler kaplanmıştır. Bu yüzeylerin elektrokimyasal cevapları redoks probu içeren 0.1 M KCl ortamında incelenmiştir. En iyi elektrokimyasal özellikleri gösteren koşullar tespit edilerek bu defa karbon nanotüplü kompozitler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanmıştır. Kaplı yüzeylerin elektrokimyasal cevapları da yine redoks probu içeren 0.1 M KCl ortamında dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Ayrıca bu yüzeyler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile de karakterize edilmiştir. Karakterize edilen elektrotlar sonrasında 250 ppm ve 500 ppm çift sarmal deoksiribonükleik asit (dsDNA) ile immobilize edilmiştir. Modifikasyon işlemi farklı sürelerde elektrot yüzeyinde sabit gerilimde biriktirme ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında oluşturulan bu modifiye yüzeylerin oldukça sık kullanılan iki antikanser ilacı (Mitomisin C ve paklitaksel) ile farklı sürelerde (0-30 dk) etkileşimleri incelenmiştir. İlerleyen bölümlerde ilgili çalışmalar şekillerle birlikte verilmiştir.

4.1. Kalem Grafit Elektrotların Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve Polipirol ile Modifiye Edilmesi

Tez çalışmasının ilk bölümünde optimum çalışma koşullarını belirlemek üzere ilk önce elektrot yüzeylerine sadece poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPy) modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda farklı monomer derişimleri (5 mM, 10 mM, 30 mM, 50 mM, 100 mM), çevrim sayıları (1, 3, 5, 10, 30) ve farklı elektroliz süreleri (30 s, 60 s, 120 s, 180 s) kullanılmıştır. PEDOT modifiye yüzeyler +1.2 V'da (Ag/AgCl referans elektroda karşı), PPy modifiye yüzeyler ise +1.0 V'da (Ag/AgCl referans elektroda karşı) hazırlanmıştır. Aşağıda bu polimerizasyonlara ait eğriler Şekil 4.1-Şekil 4.40 arasında verilmektedir. Bu polimerizasyon eğrilerine bakıldığında 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve pirol (Py) elektrokimyasal polimerizasyonlarında bir problem yaşanmadığı gözlenmektedir.

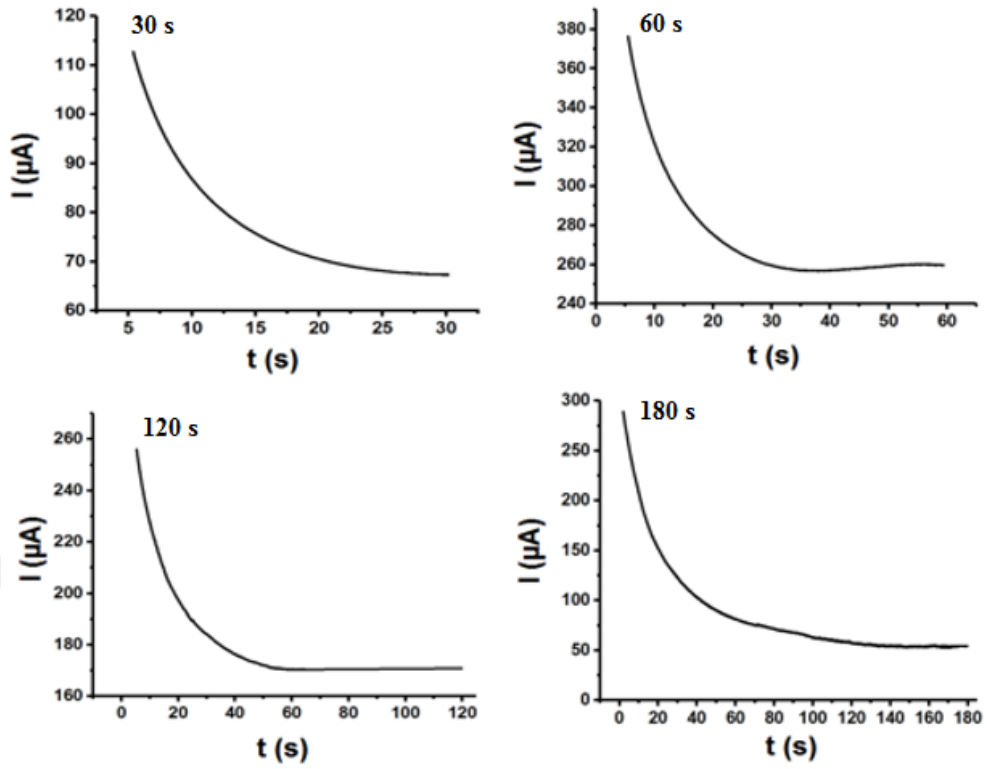


Şekil 4.1. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

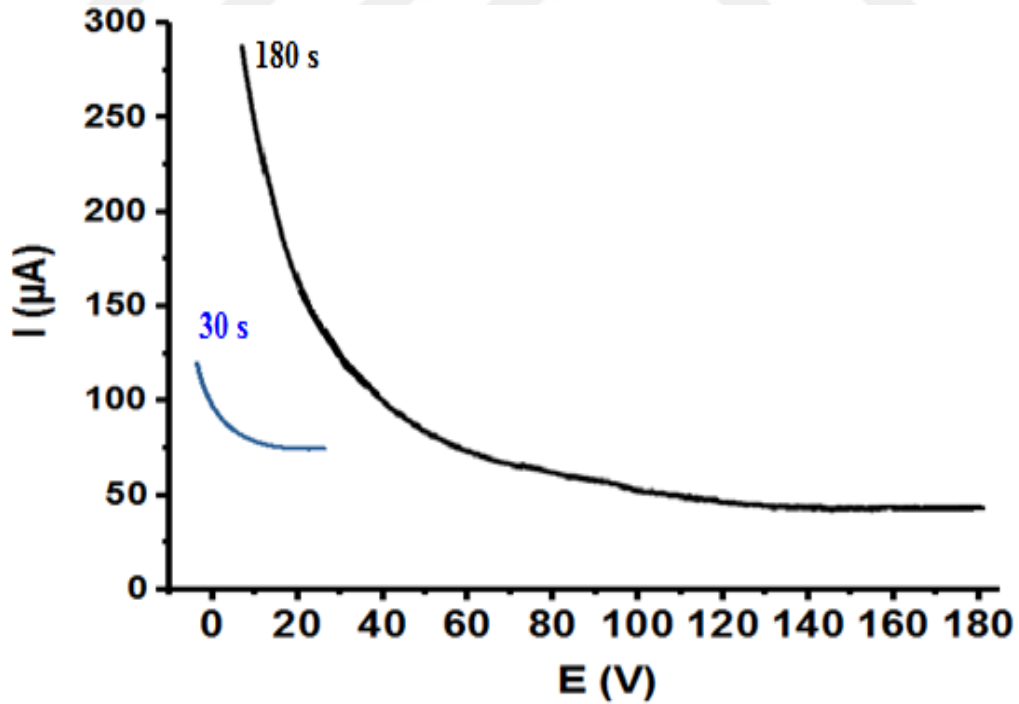


Şekil 4.2. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V- +1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.2’de 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

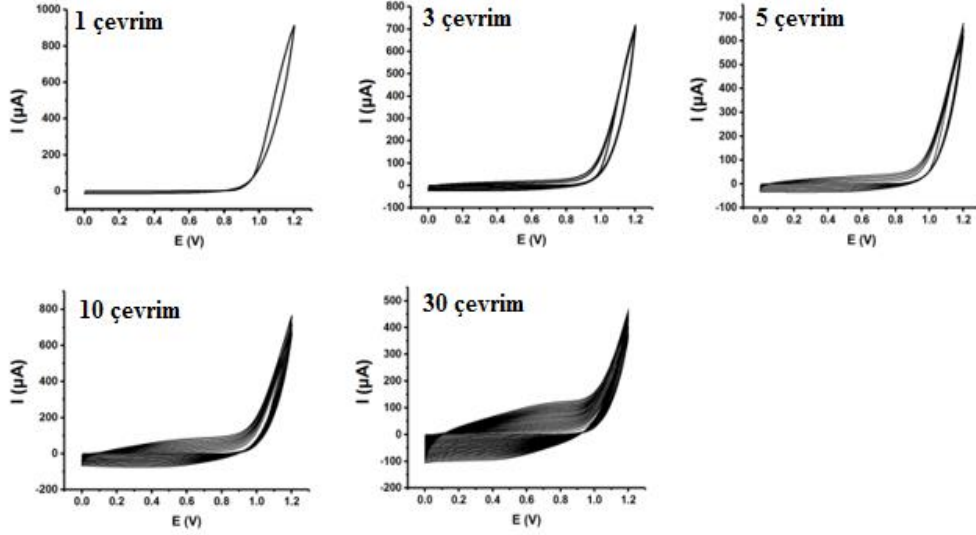


Şekil 4.3. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)

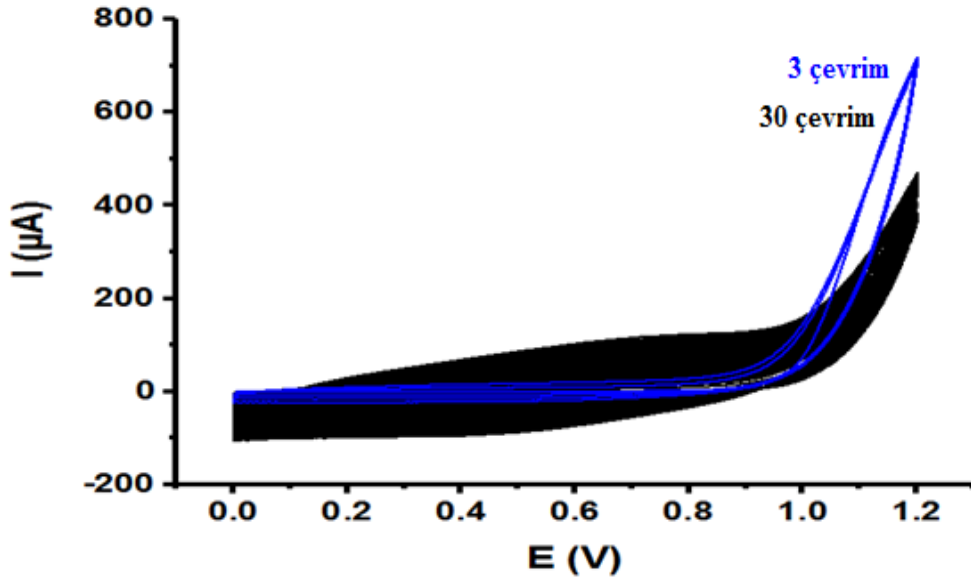


Şekil 4.4. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’te farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V)

Şekil 4.4’de 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

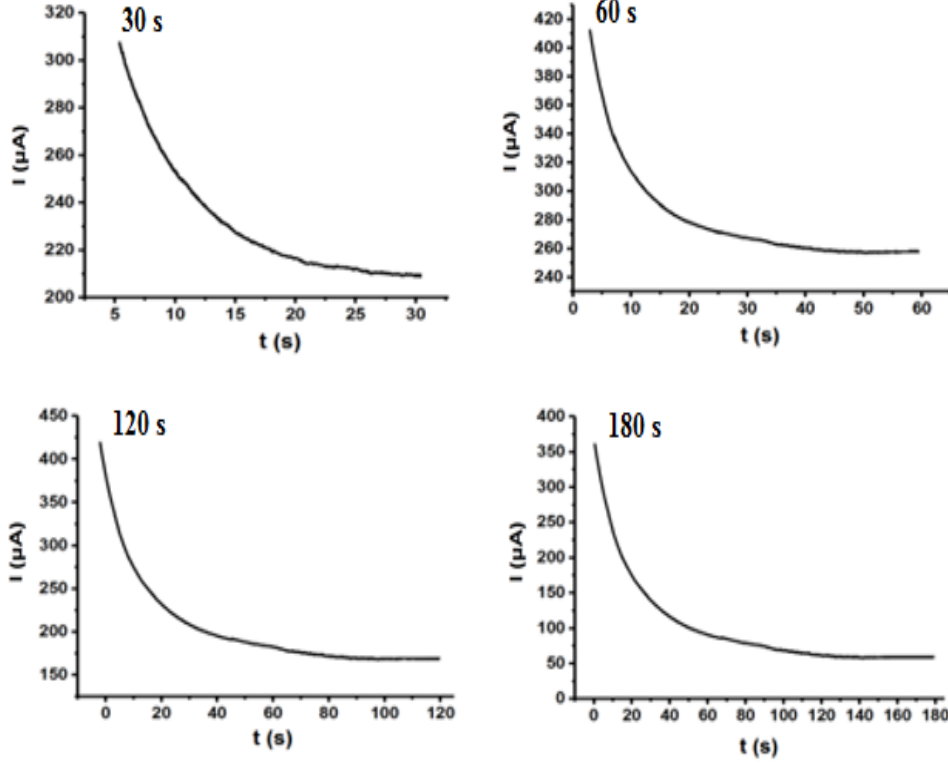


Şekil 4.5. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

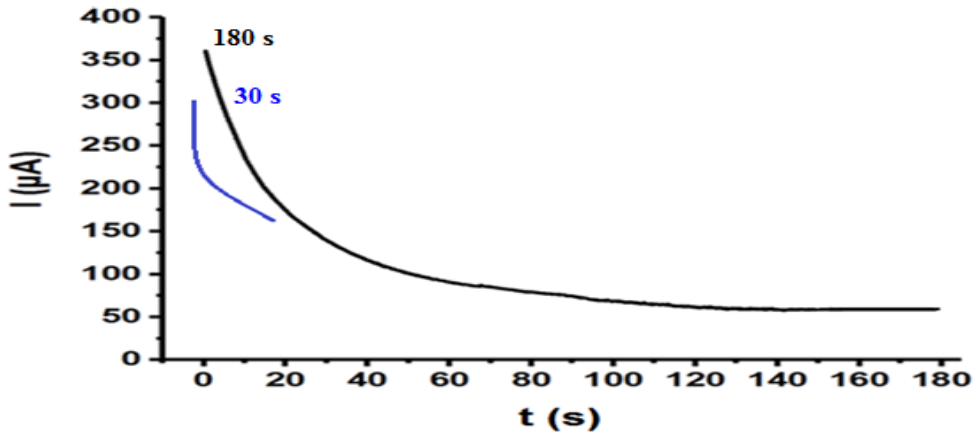


Şekil 4.6. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.6’da 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

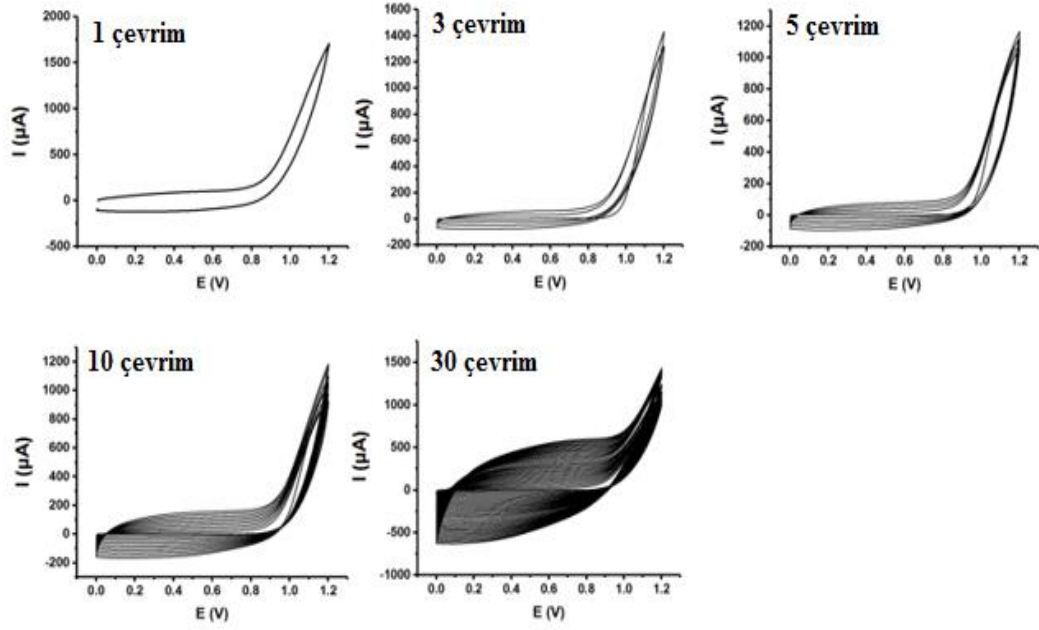


Şekil 4.7. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)

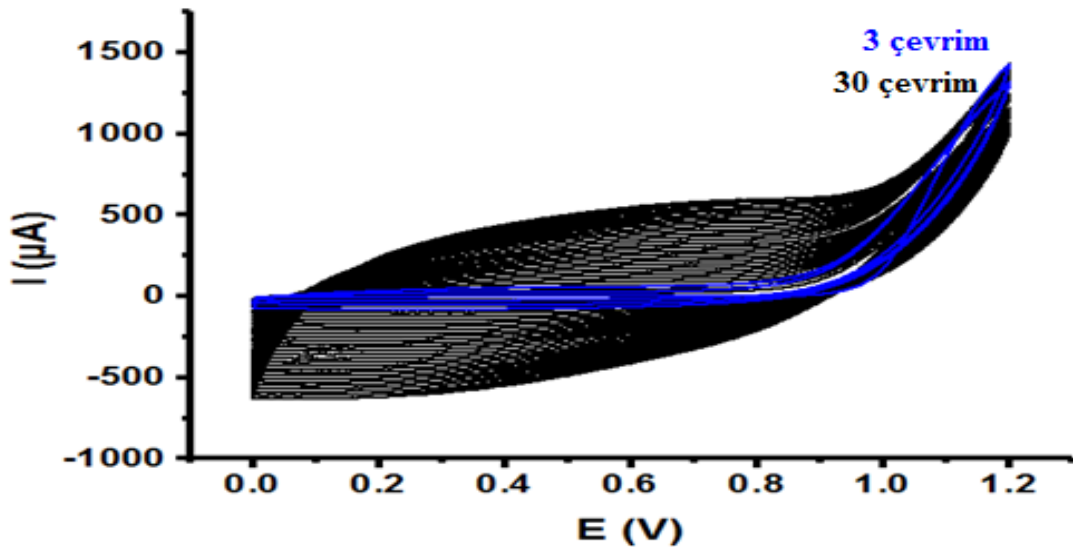


Şekil 4.8. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V)

Şekil 4.8’de 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

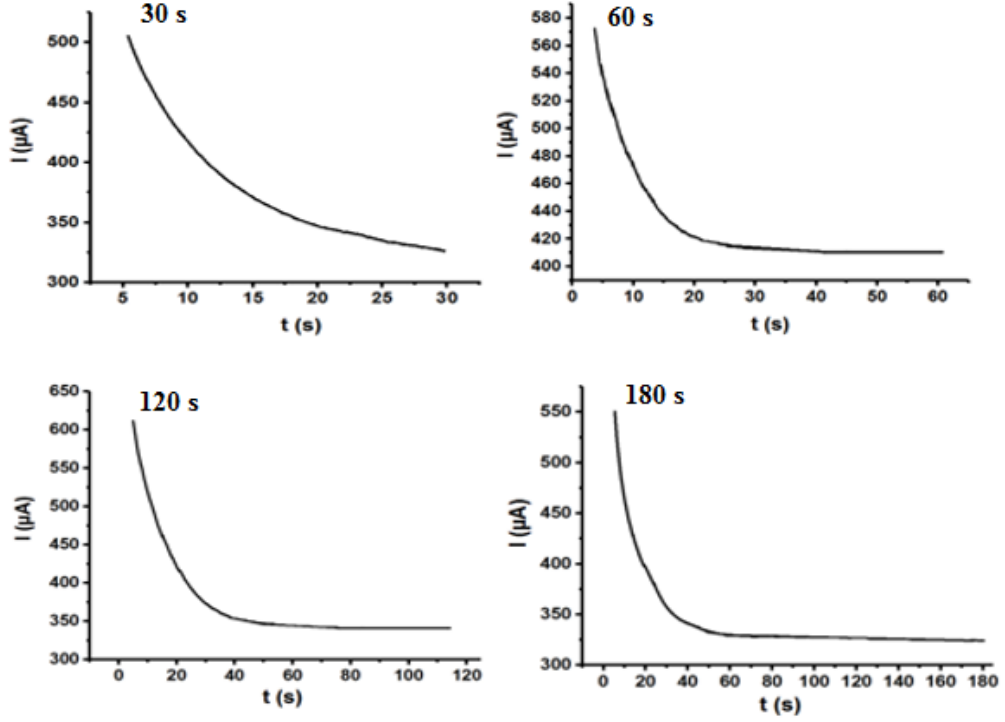


Şekil 4.9. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama Hızı: 100 mV s⁻¹)

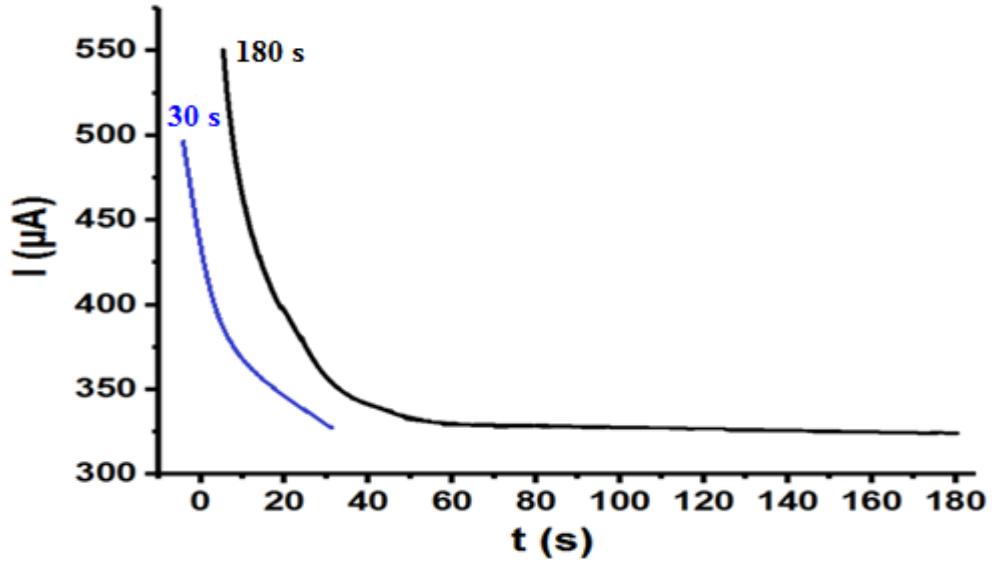


Şekil 4.10. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.10'da 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

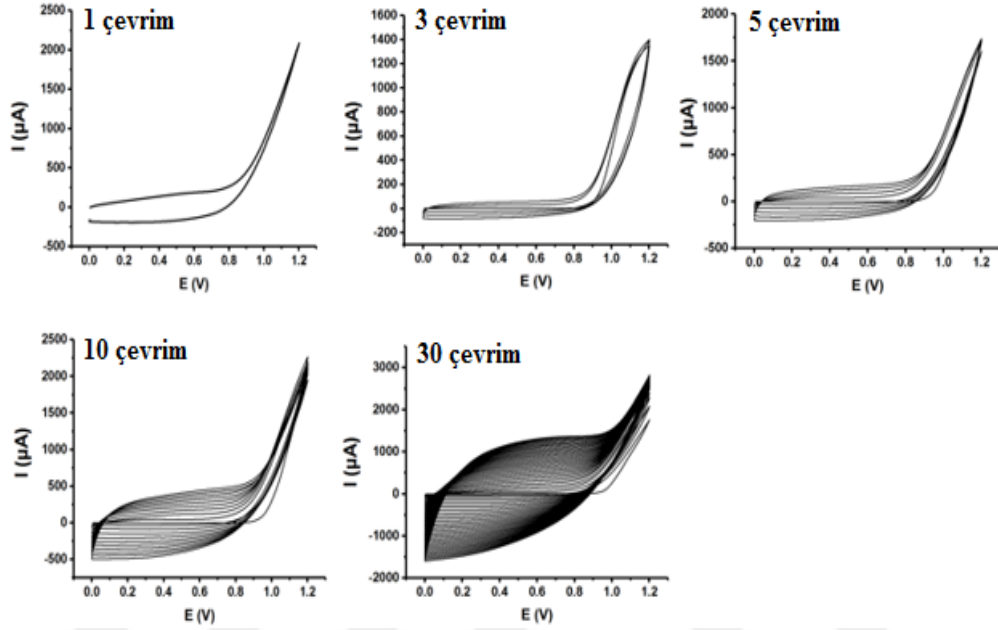


Şekil 4.11. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim +1.2 V)

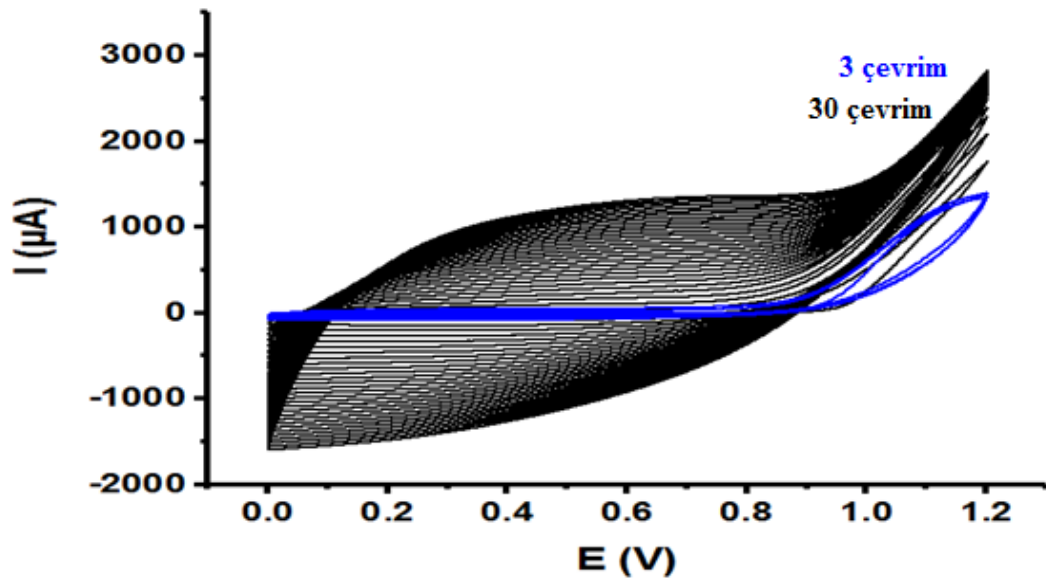


Şekil 4.12. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim +1.2 V)

Şekil 4.12’de 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

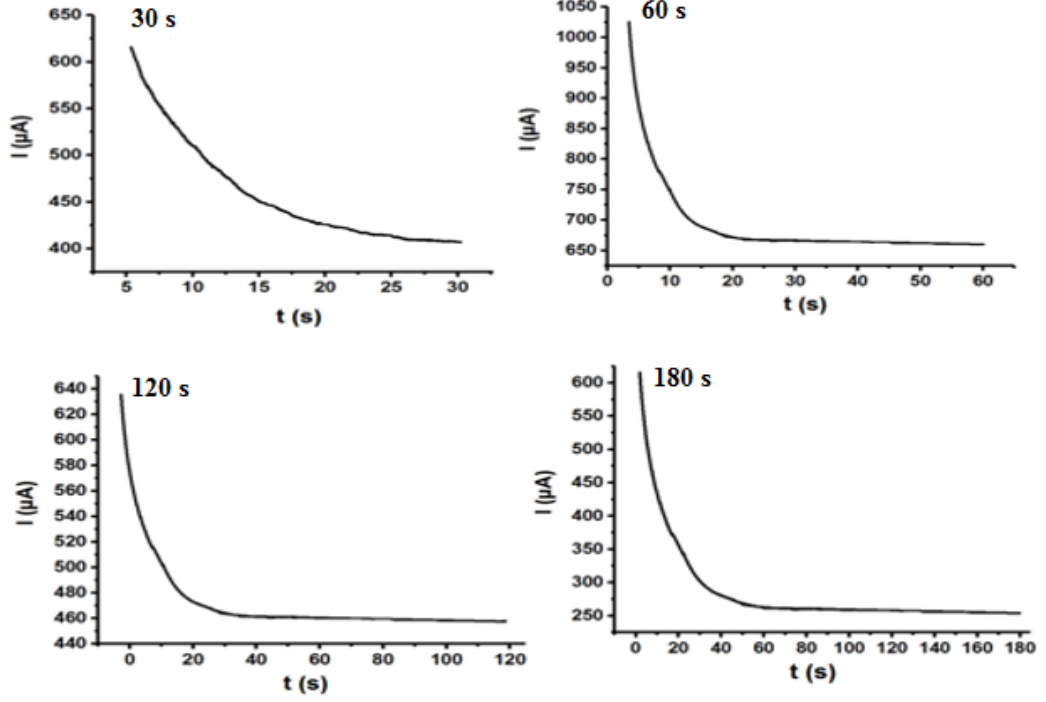


Şekil 4.13. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

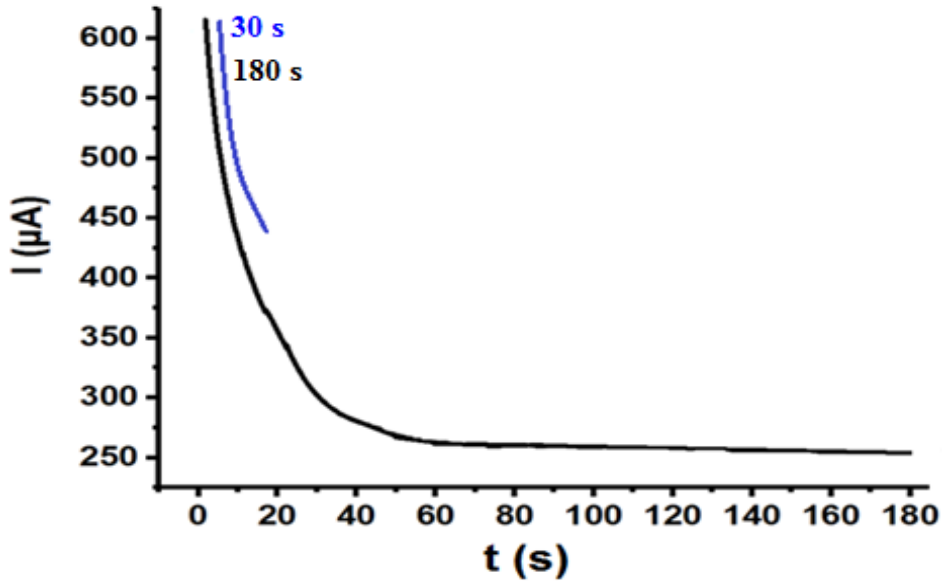


Şekil 4.14. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri de PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.14’da 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

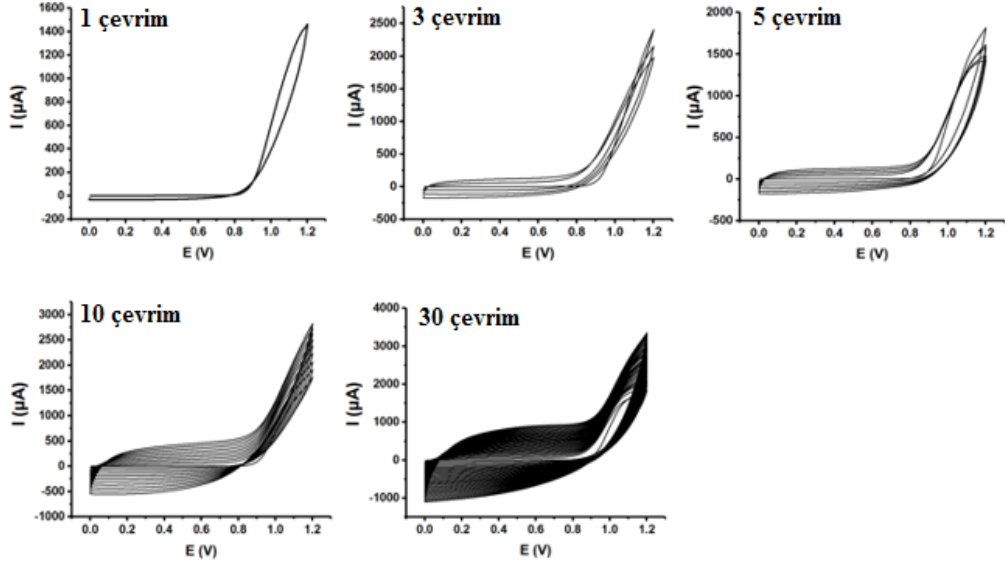


Şekil 4.15. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)

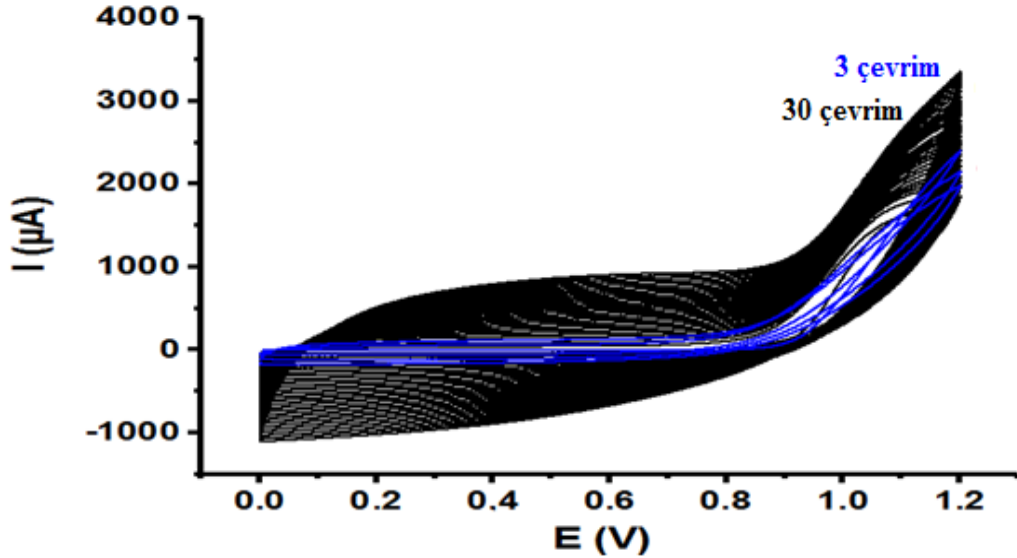


Şekil 4.16. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.2 V)

Şekil 4.16'da 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

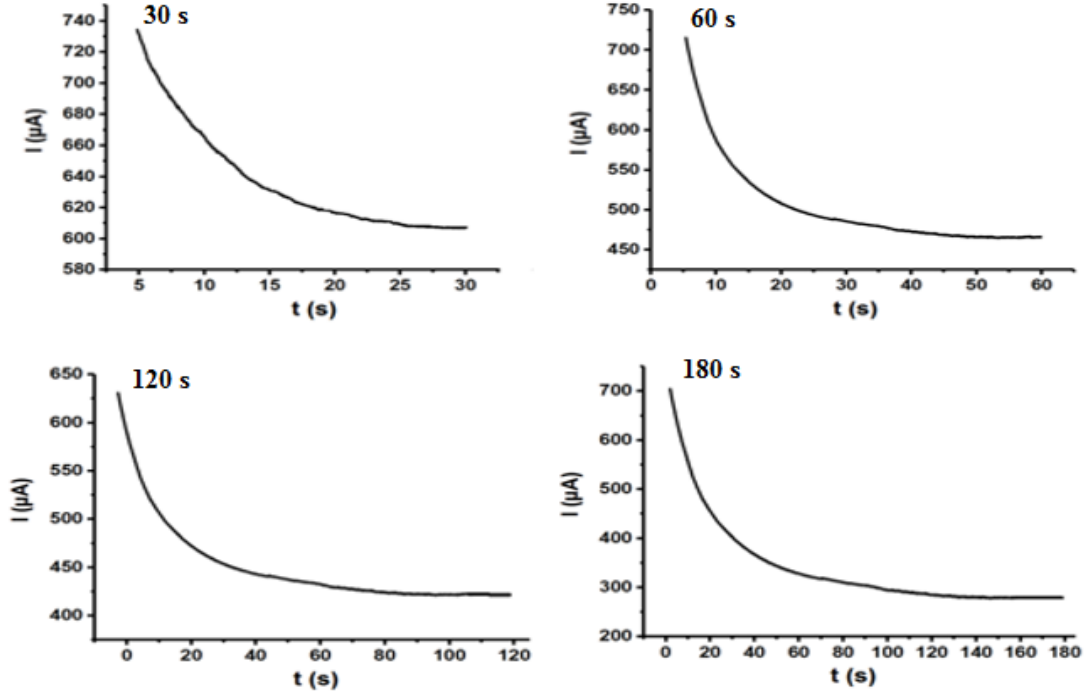


Şekil 4.17. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

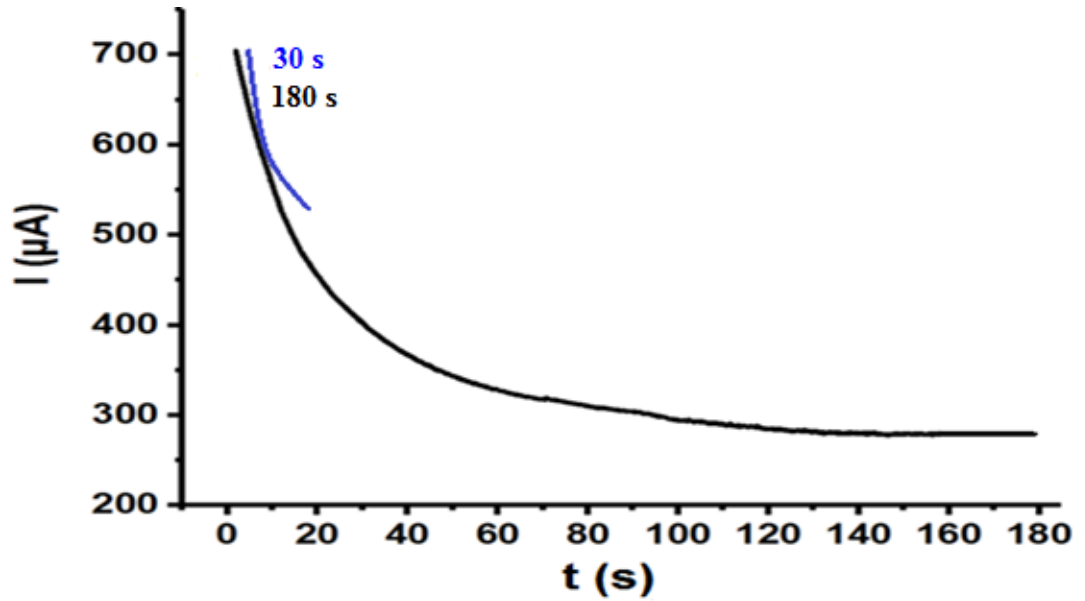


Şekil 4.18. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V -+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.18’da 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

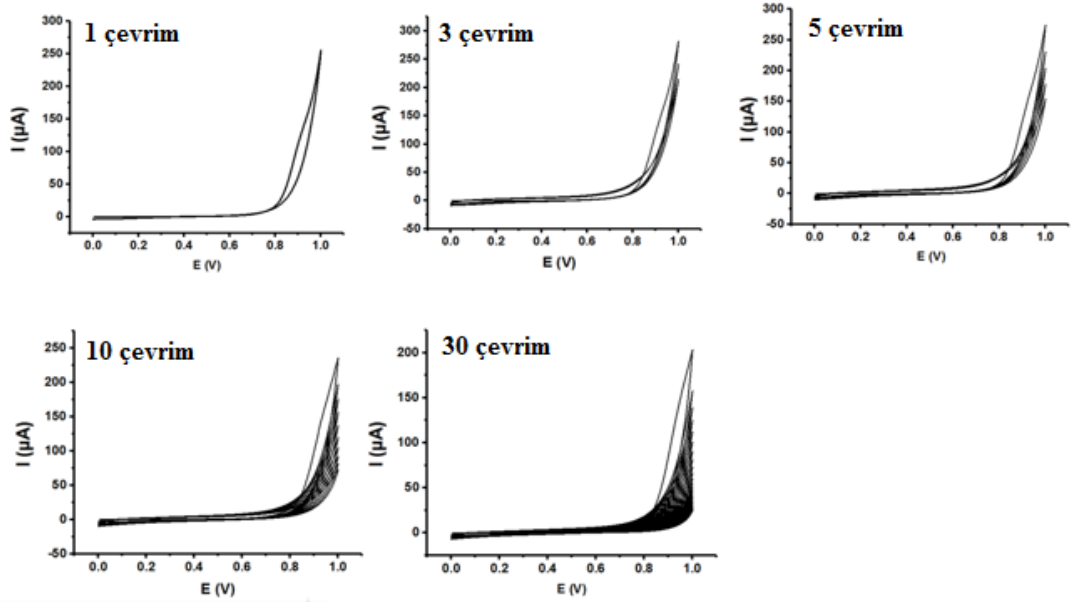


Şekil 4.19. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.2 V)

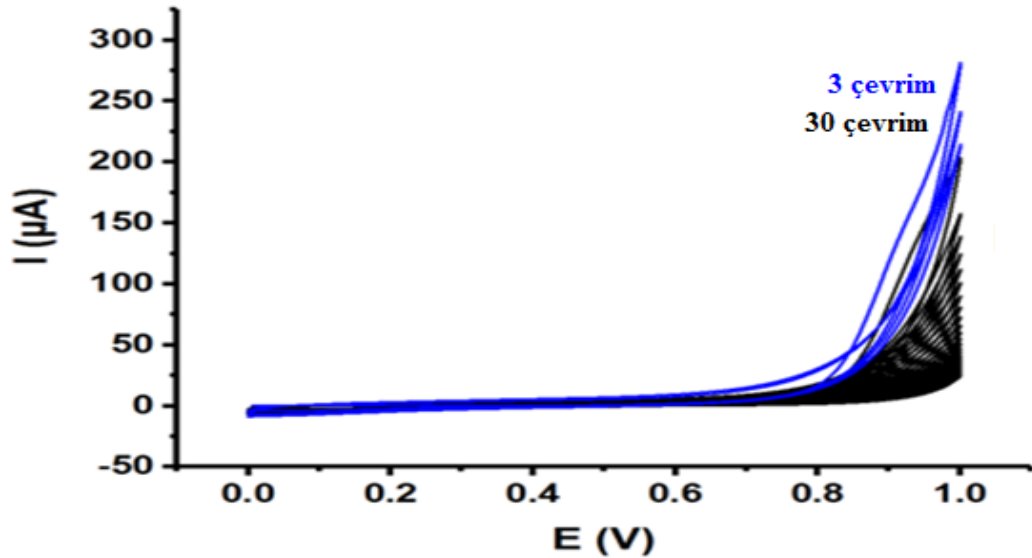


Şekil 4.20. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.20’de 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

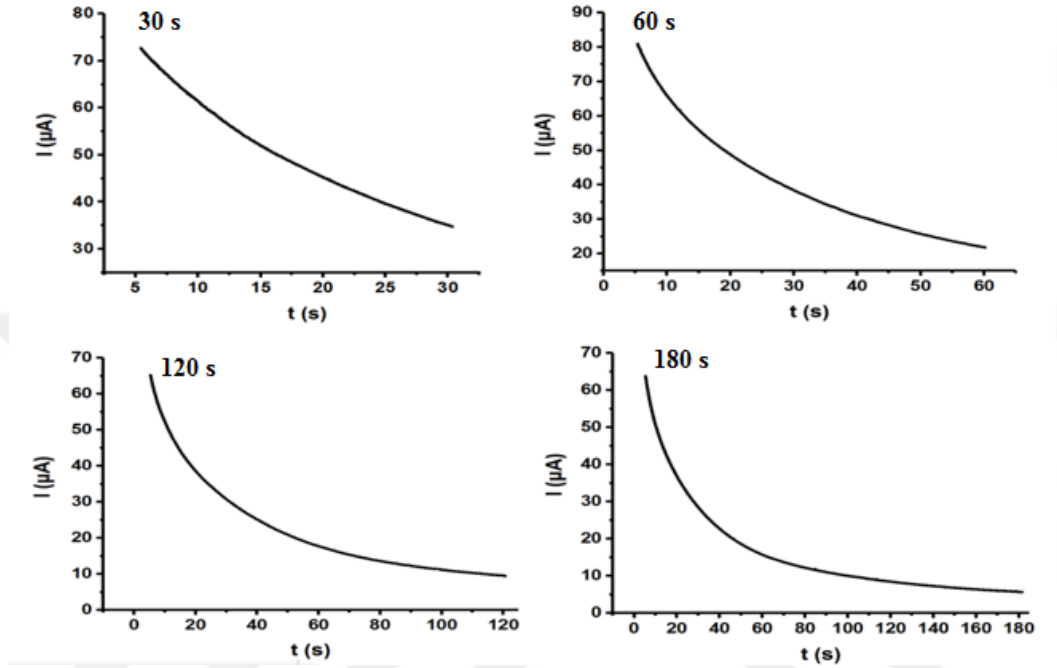


Şekil 4.21. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

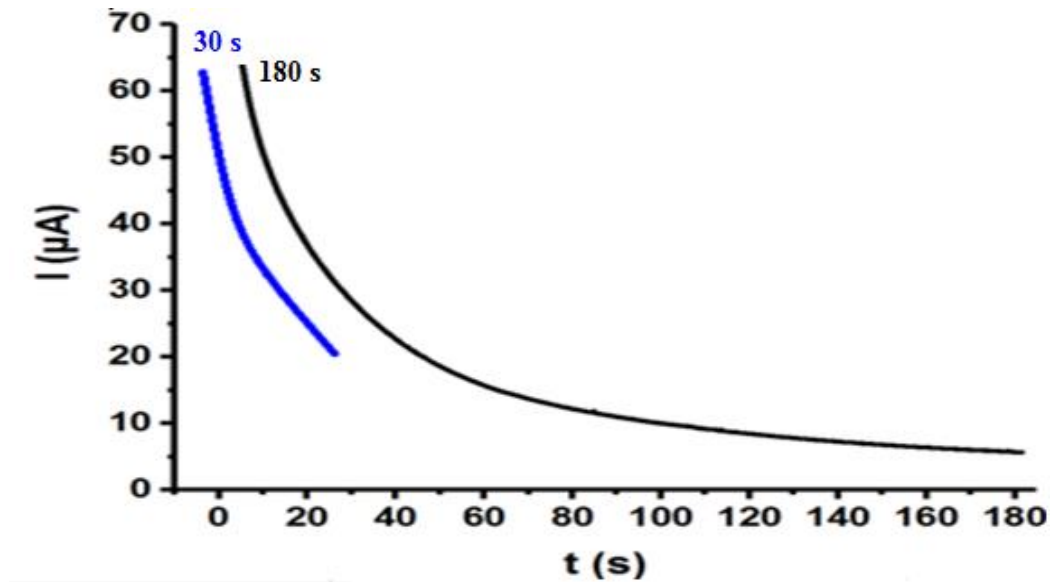


Şekil 4.22. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.22’de 5 mM Py çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

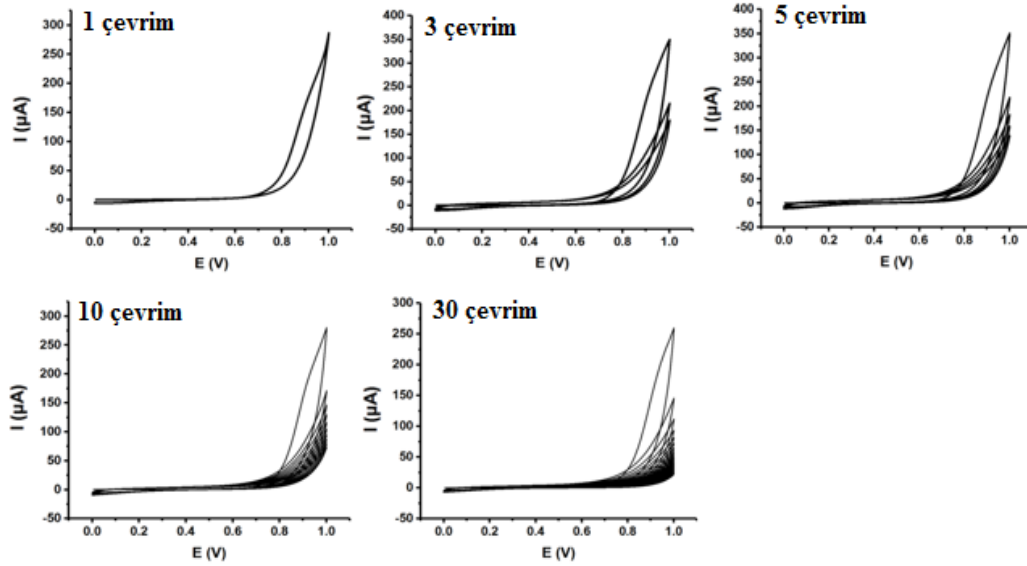


Şekil 4.23. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı sürelerde polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)

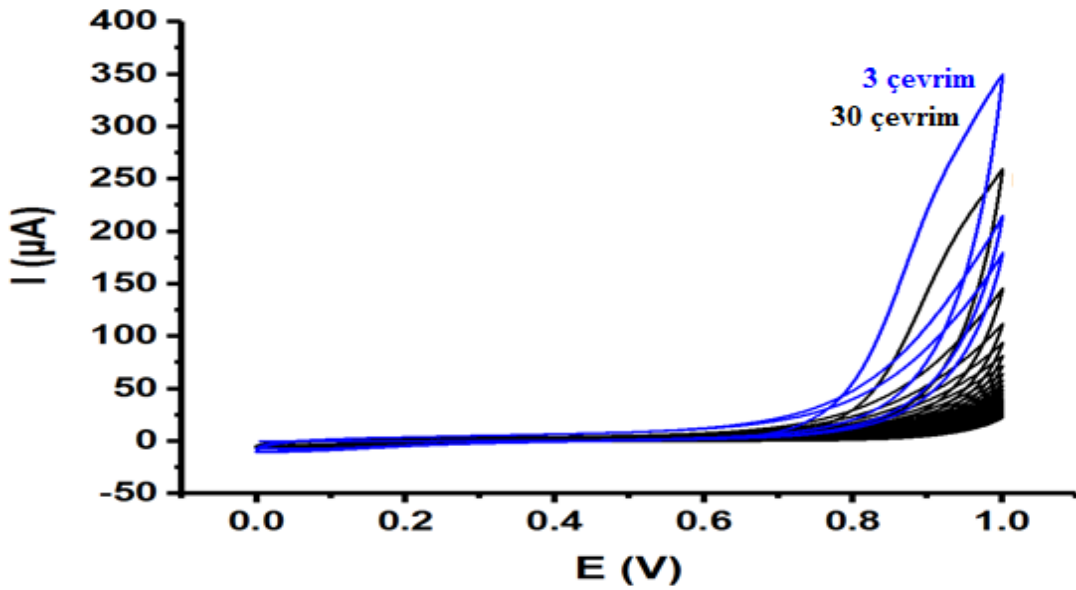


Şekil 4.24. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilim elektroliz yöntemiyle PGE’ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0 V)

Şekil 4.24'de 5 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

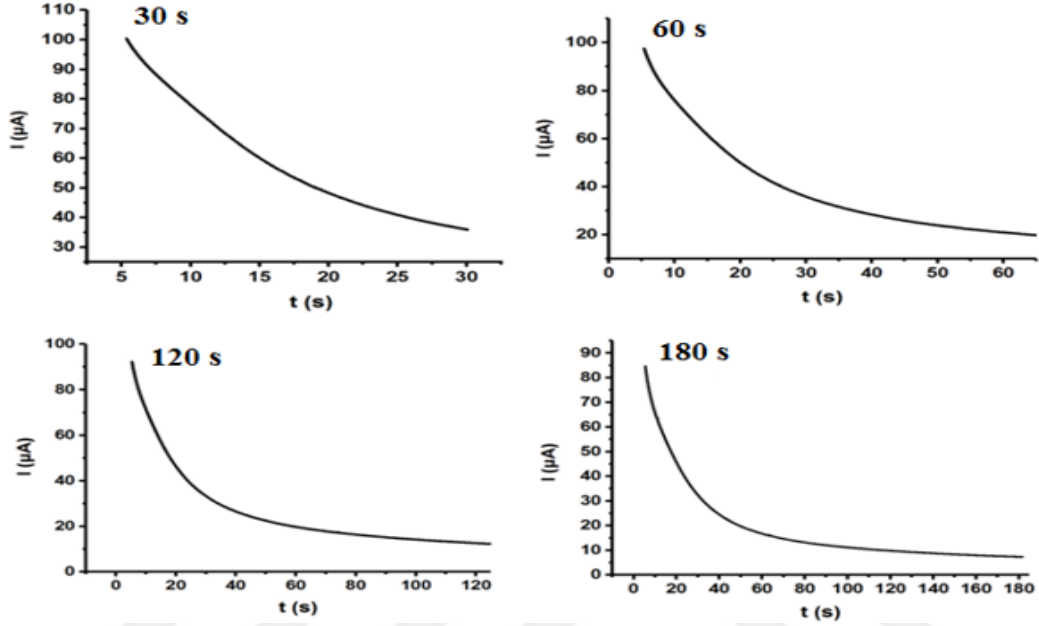


Şekil 4.25. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralıkları: +0.0V--+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

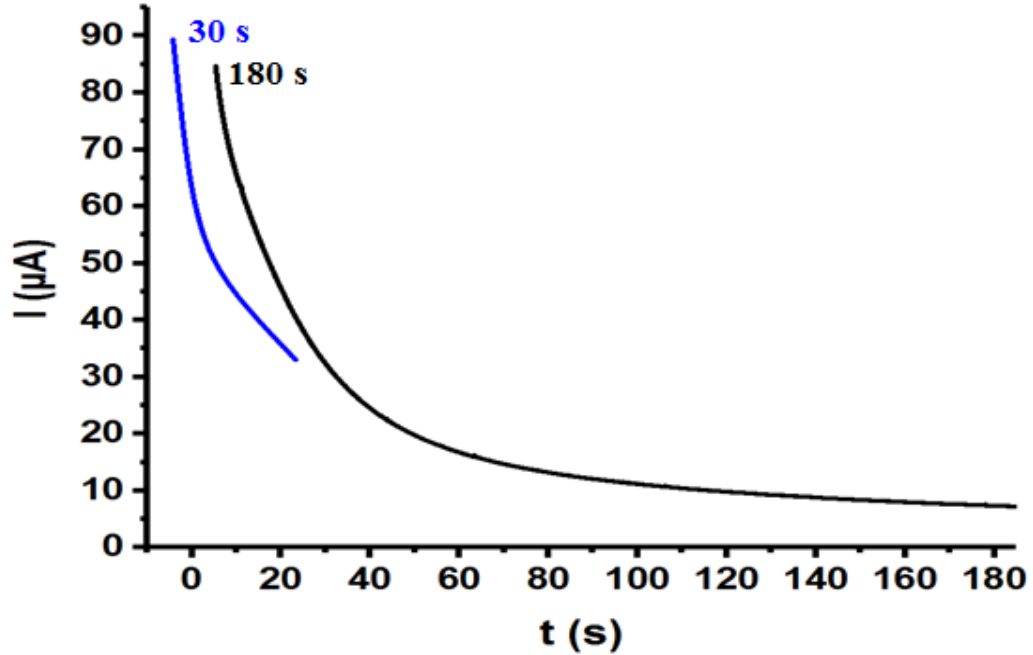


Şekil 4.26. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin (Gerilim aralıkları: +0.0 V--+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.26'da 10 mM Py çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

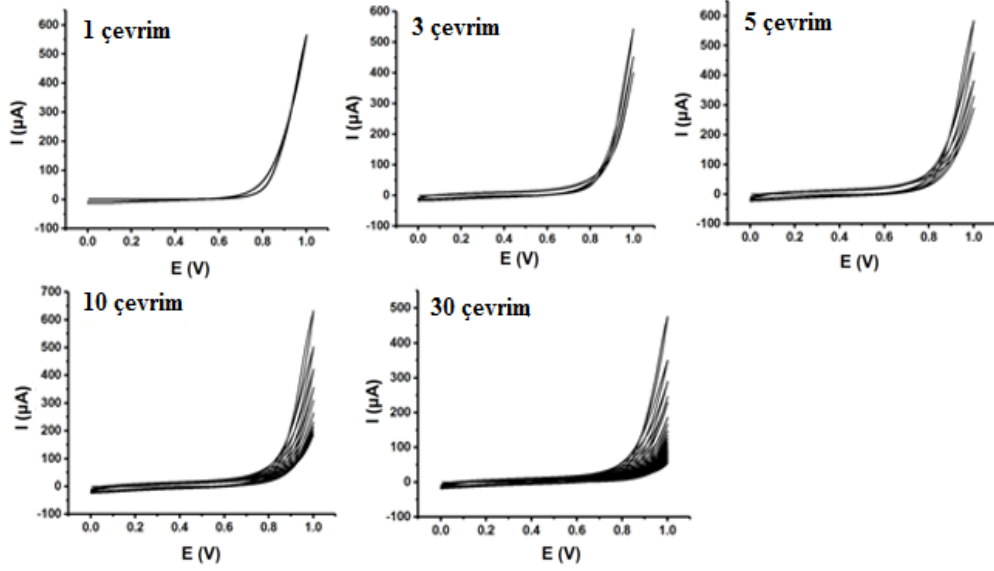


Şekil 4.27. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)

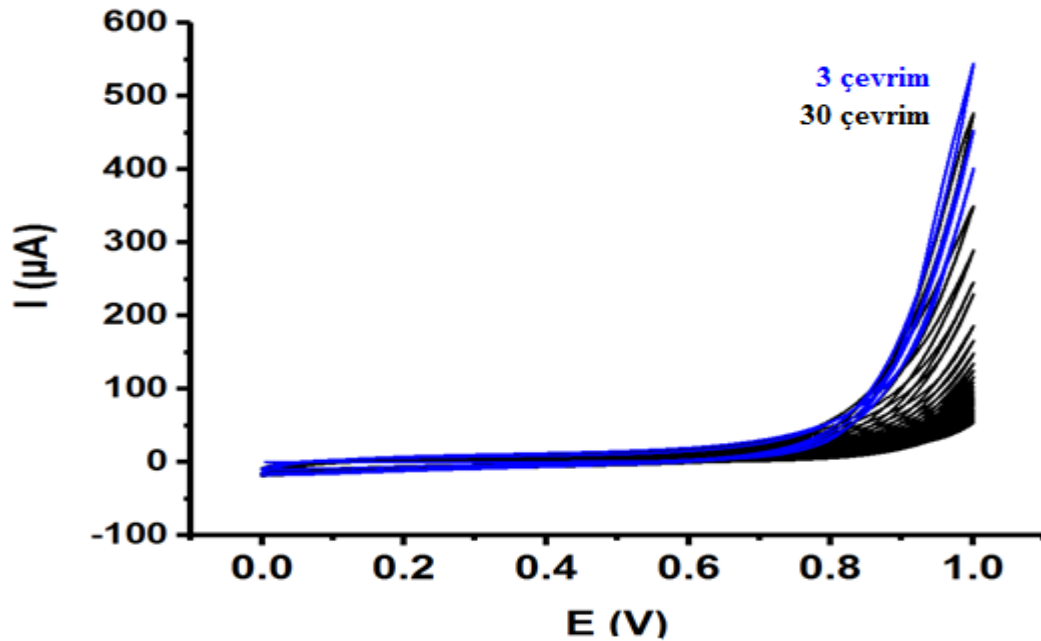


Şekil 4.28. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0 V)

Şekil 4.28’de 10 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

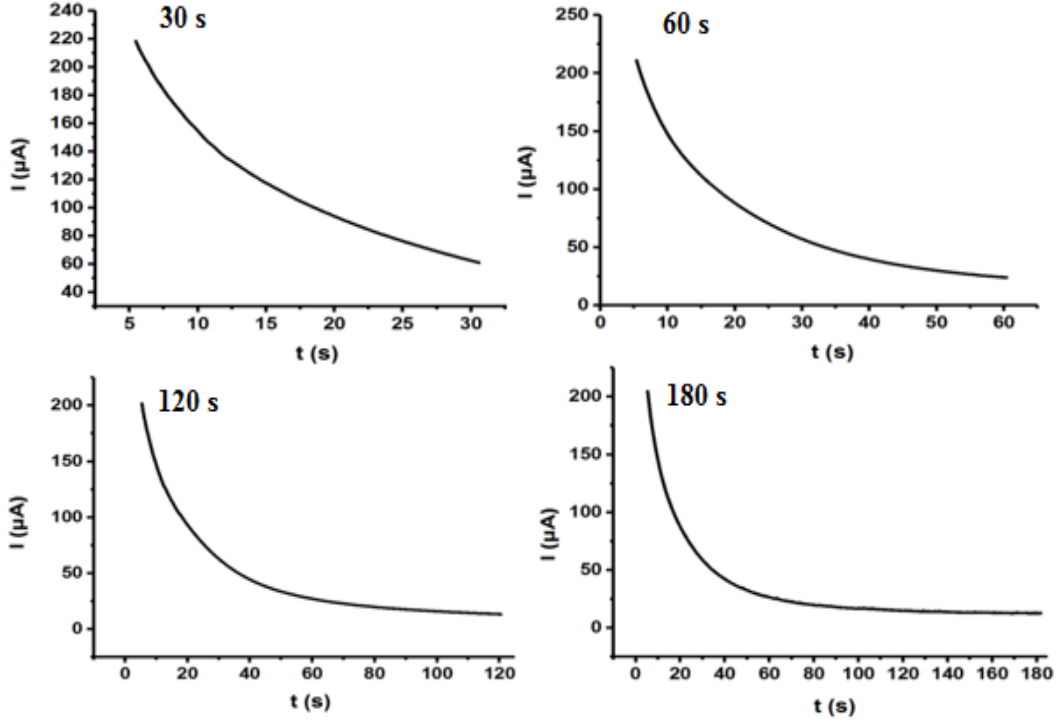


Şekil 4.29. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

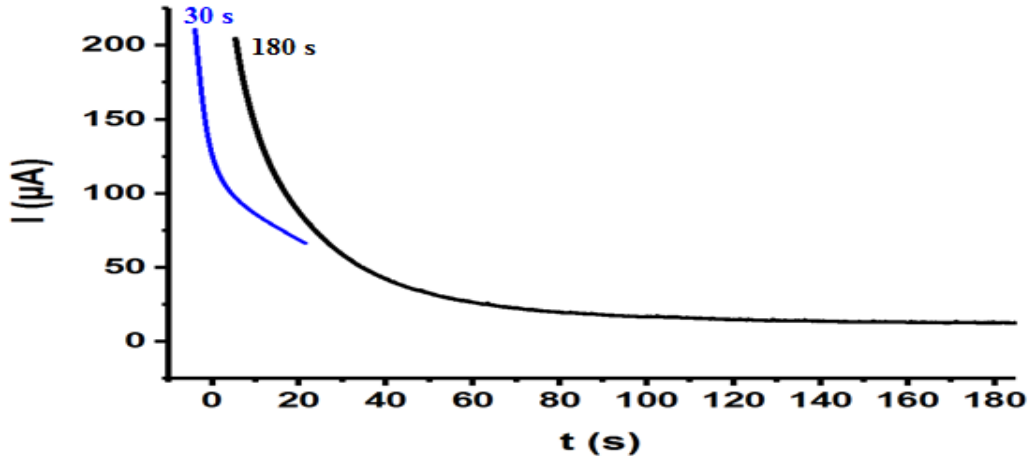


Şekil 4.30. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.30'da 30 mM Py çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

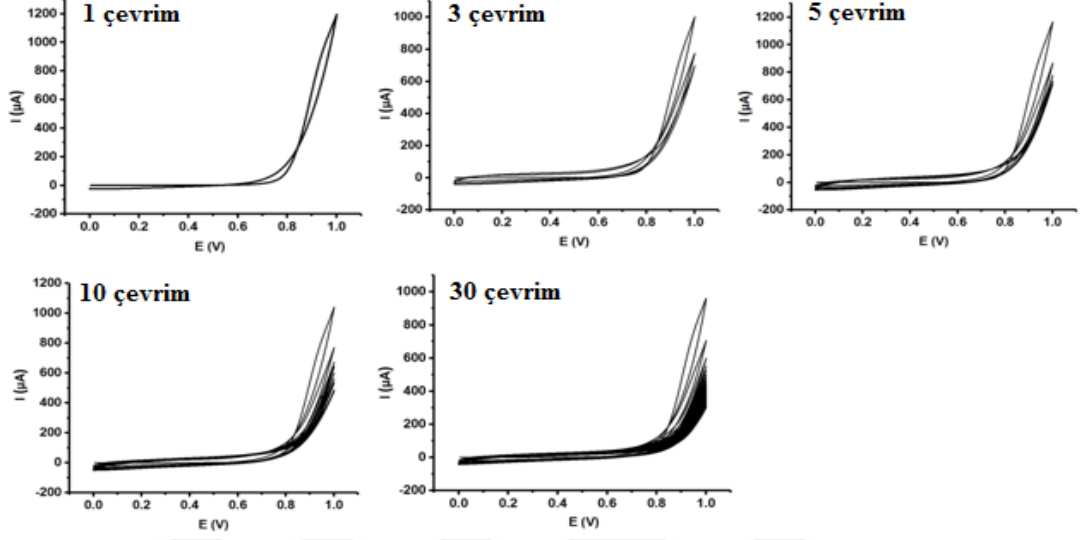


Şekil 4.31. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)

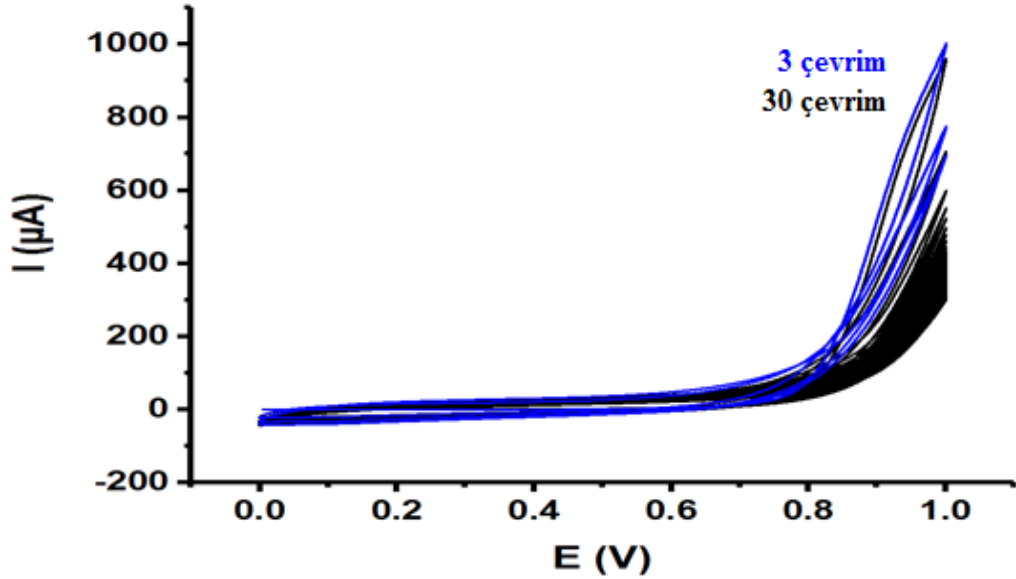


Şekil 4.32. 30 mM pirol çözeltisi ile sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0 V)

Şekil 4.32’de 30 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)’lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

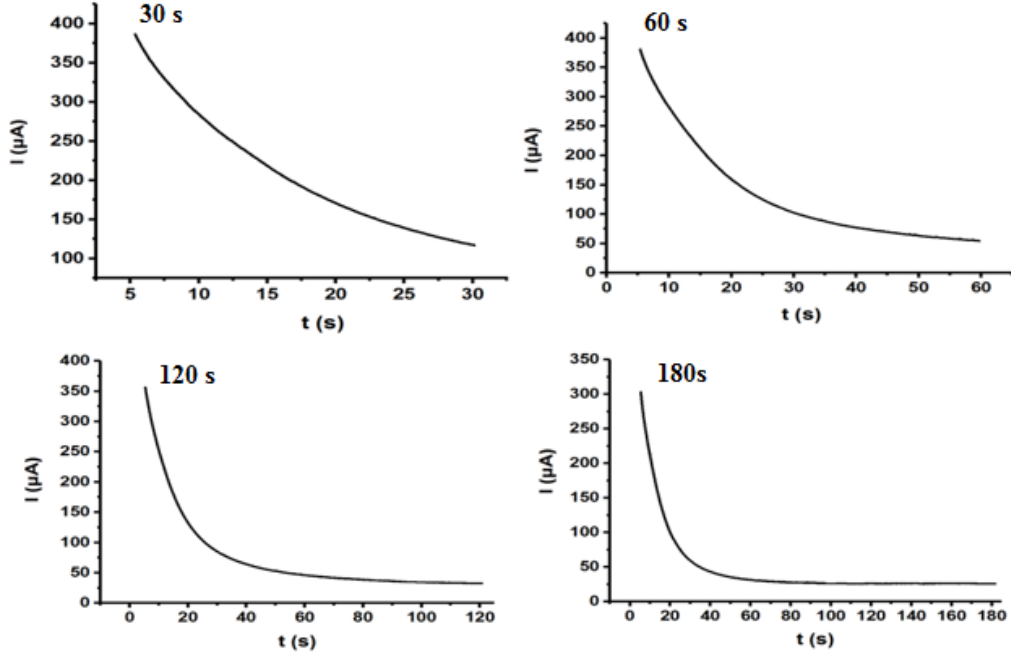


Şekil 4.33. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

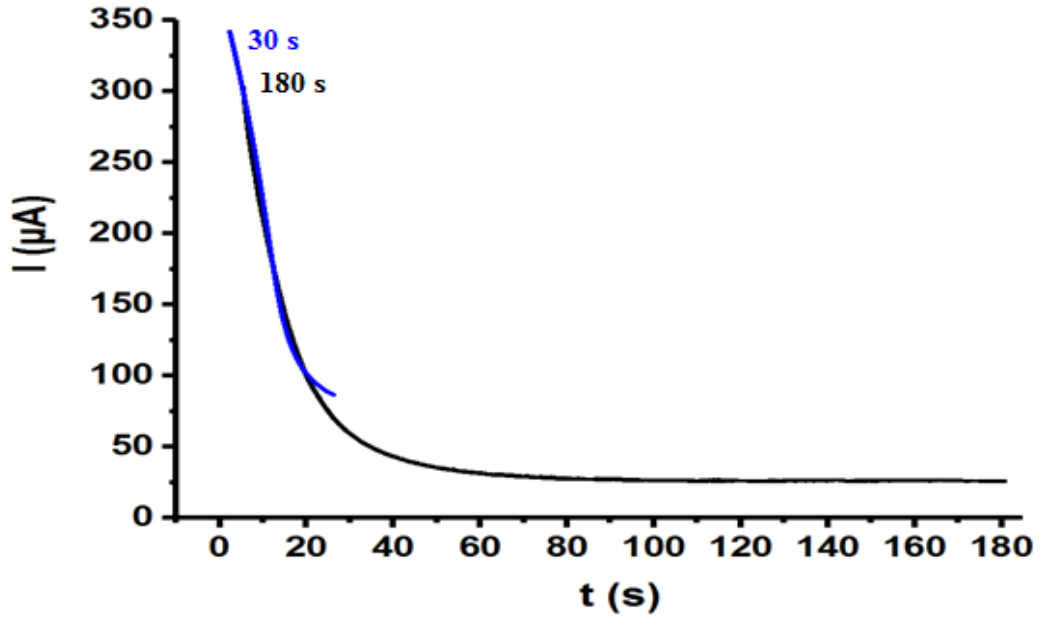


Şekil 4.34. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da farklı çevrim sayılarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı:100 mV s⁻¹)

Şekil 4.34'de 50 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

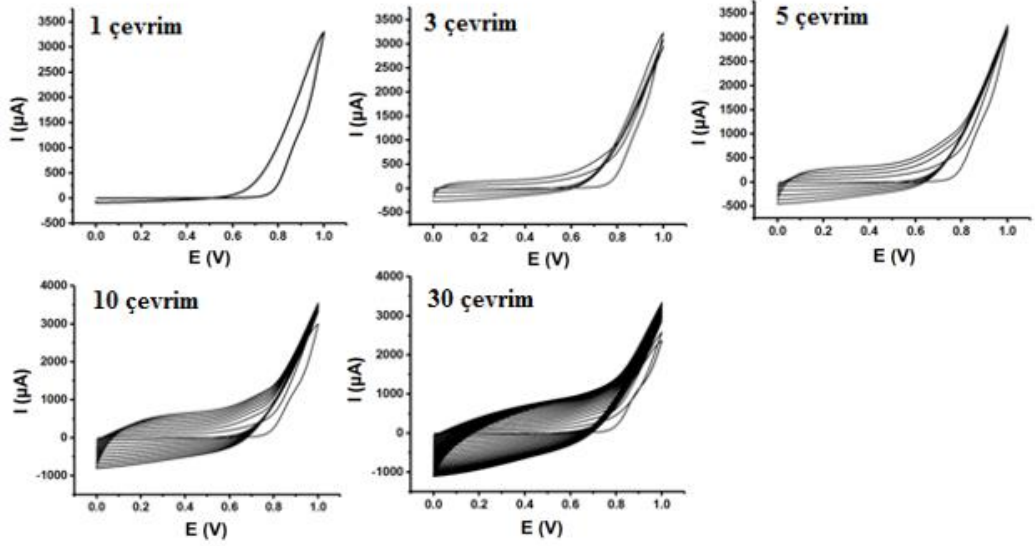


Şekil 4.35. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)

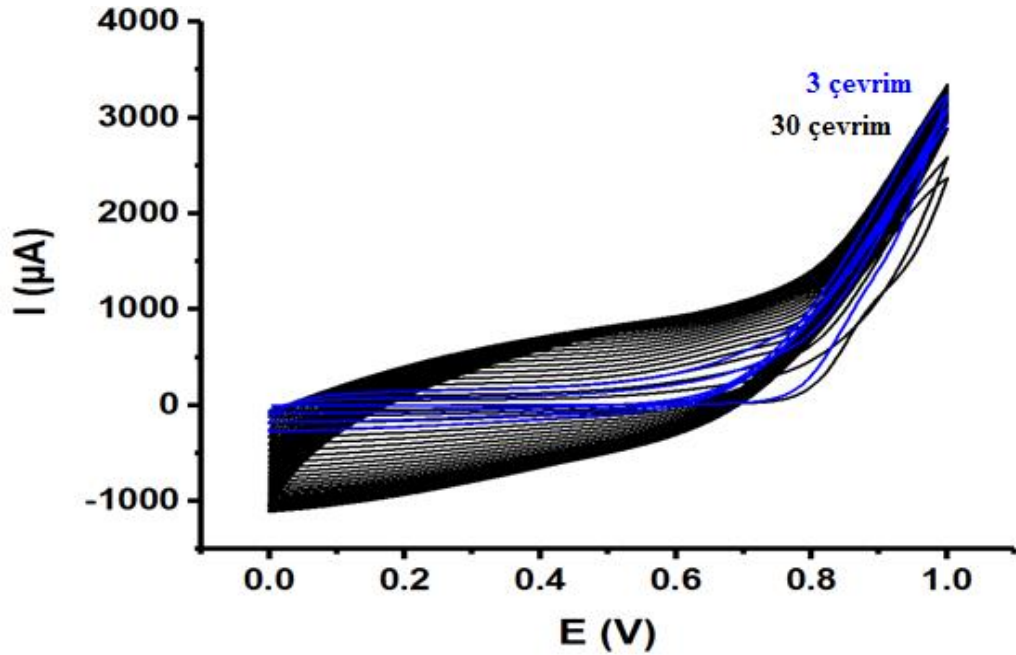


Şekil 4.36. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0 V)

Şekil 4.36'da 50 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.

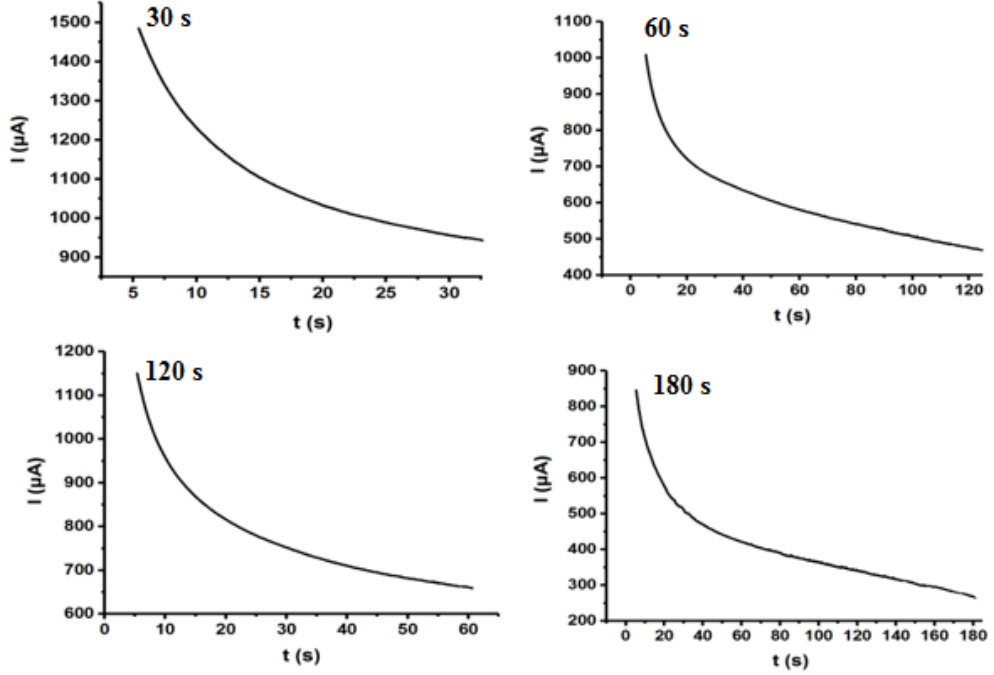


Şekil 4.37. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim saylarındaki polimerizasyon eğrileri (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı 100 mV s^{-1})

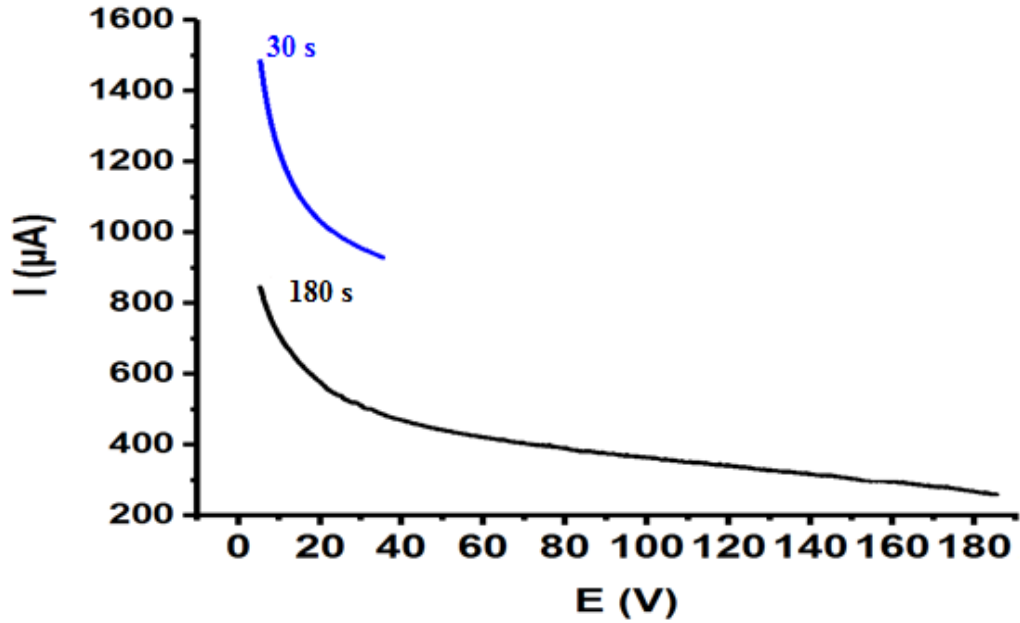


Şekil 4.38. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta farklı çevrim saylarındaki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralığı: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.38'de 100 mM Py çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE'ta gerçekleştirilen 3 çevrim (ince polimerik yüzey) ve 30 çevrim (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar aynı akım skalasında başarıyla gerçekleşmektedir.

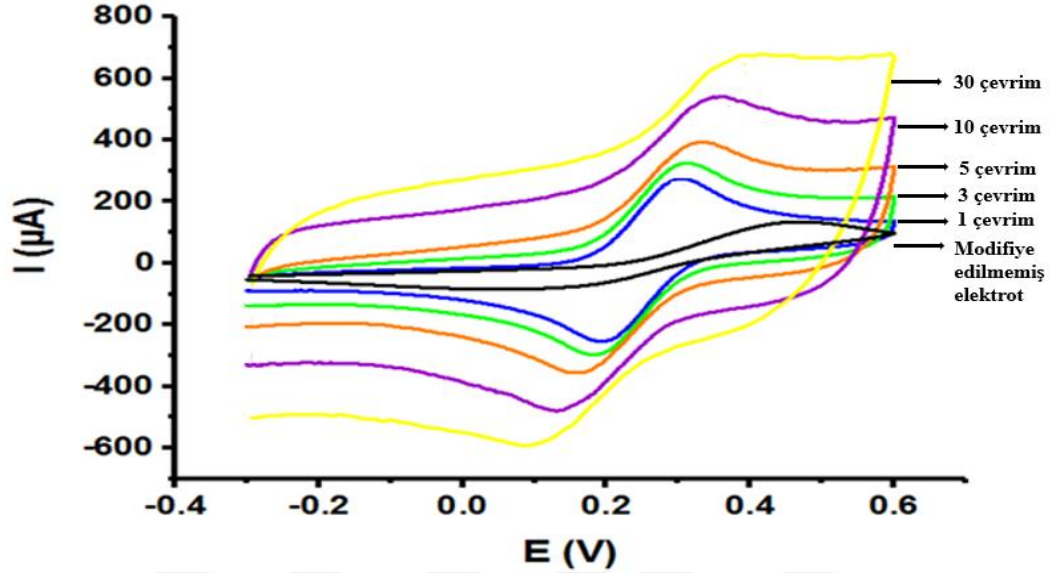


Şekil 4.39. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrileri (Gerilim: +1.0 V)



Şekil 4.40. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta farklı sürelerdeki polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim: +1.0 V)

Şekil 4.40'da 100 mM Py çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE'ta gerçekleştirilen 30 s (ince polimerik yüzey) ve 180 s (kalın polimerik yüzey)'lere ait polimerizasyon eğrileri örtüştürülmüştür. Görüldüğü üzere polimerizasyonlar kısmen yakın akım skalalarında başarıyla gerçekleşmektedir.



Şekil 4.41. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

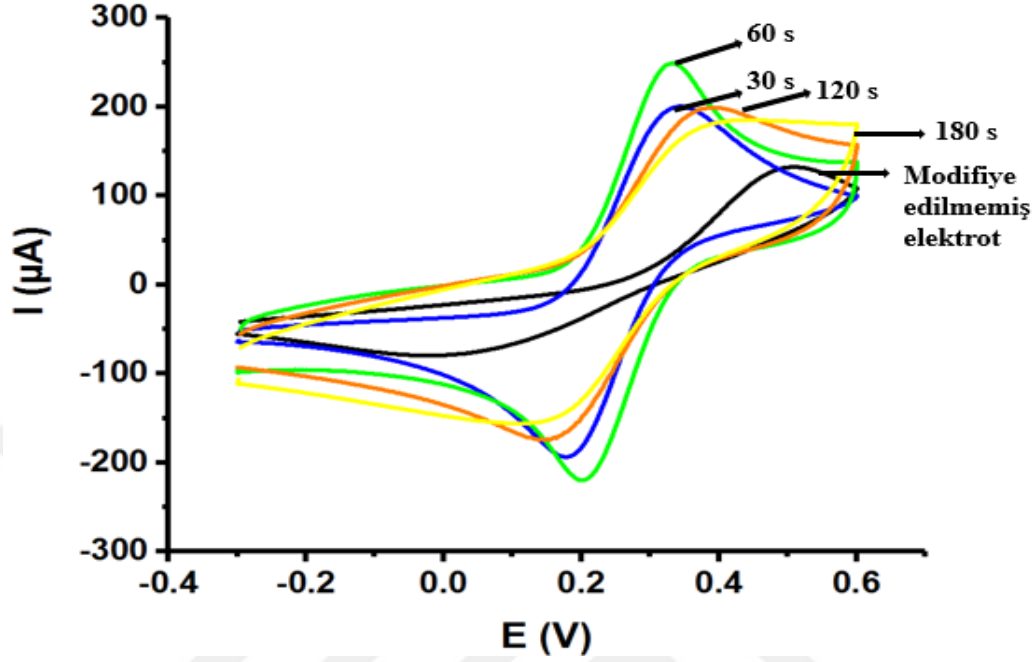
Çizelge 4.1. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	\dot{I}_{pa} (μA)	\dot{I}_{pc} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
5 mM EDOT	1	0.3055	0.1883	216.52	-254.90	0.1172	471.42
	3	0.2982	0.1956	223.40	-252.33	0.1026	475.73
	5	0.3275	0.1639	205.60	-255.24	0.1635	460.84
	10	0.3445	0.1395	201.46	-262.36	0.2050	463.82
	30	0.3861	0.0906	170.55	-247.64	0.2955	418.19

E_{pa} ; Anodik pik gerilimi, E_{pc} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{pa} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{pc} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.41'de farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 5 mM EDOT kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.1'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 3 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu

görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.42. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

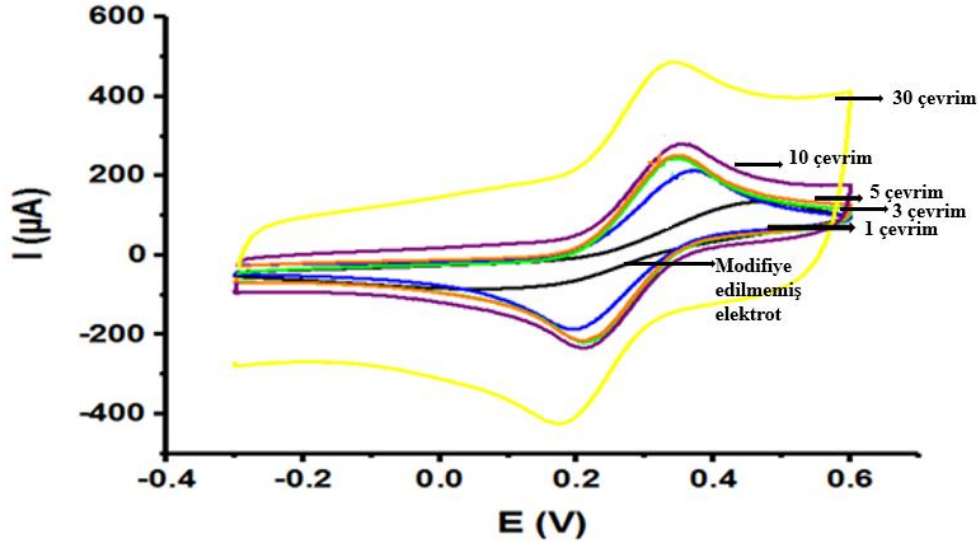
Çizelge 4.2. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E_{p_a} (V)	I_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	I_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	ΔI_p (μA)
5 mM EDOT	30	0.3324	16.78	0.1834	-19.65	0.1490	360.43
	60	0.3251	17.78	0.2054	-20.26	0.1196	380.04
	120	0.3690	10.54	0.1639	-13.90	0.2051	240.44
	180	0.3738	7.54	0.1541	-13.05	0.2197	200.59

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, I_{p_a} ; Anodik pik akımı, I_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, ΔI_p ; Pik akımları farkı

Şekil 4.42'de farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 5 mM EDOT kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.2 de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 60 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait olduğu

görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



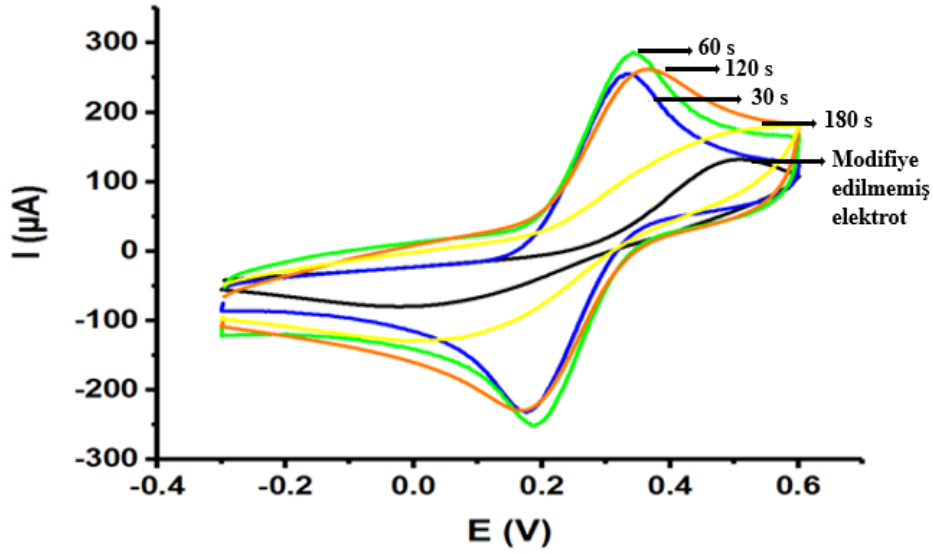
Şekil 4.43. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.3. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	Δi_p (μA)
10 mM EDOT	1	0.3665	0.2054	166.97	-175.74	0.1611	342.68
	3	0.3470	0.2152	186.33	-209.64	0.1318	395.97
	5	0.3421	0.2176	196.57	-208.04	0.1245	404.61
	10	0.3324	0.2298	188.92	-206.37	0.1026	395.29
	30	0.3348	0.1834	203.85	-236.95	0.1514	440.80

E_{p_a} : Anodik pik gerilimi, E_{p_c} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, Δi_p : Pik akımları farkı

Şekil 4.43'te farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10 mM EDOT kullanılarak hazırlanan PEDOT modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.3'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 10 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



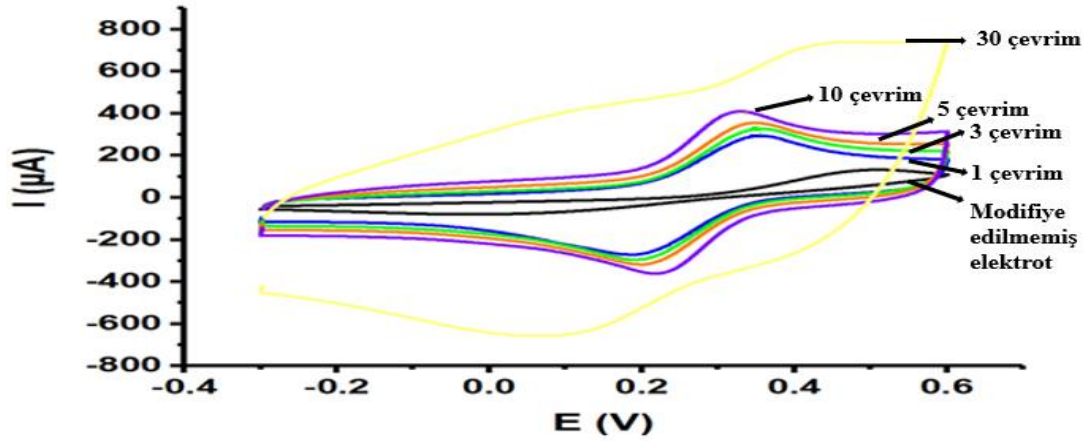
Şekil 4.44. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.4. 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	ΔE_p (V)	ΔI_p (μA)
10 mM EDOT	30	0.3299	205.01	0.1761	-219.27	0.1538	424.28
	60	0.3421	194.01	0.1883	-220.64	0.1538	414.65
	120	0.3543	155.95	0.1785	-179.86	0.1758	335.81
	180	0.4275	32.23	0.1102	-71.80	0.3173	104.03

E_{pa} : Anodik pik gerilimi, E_{pc} : Katodik pik gerilimi, I_{pa} : Anodik pik akımı, I_{pc} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, ΔI_p : Pik akımları farkı

Şekil 4.44'te farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 10 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.4'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 30 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



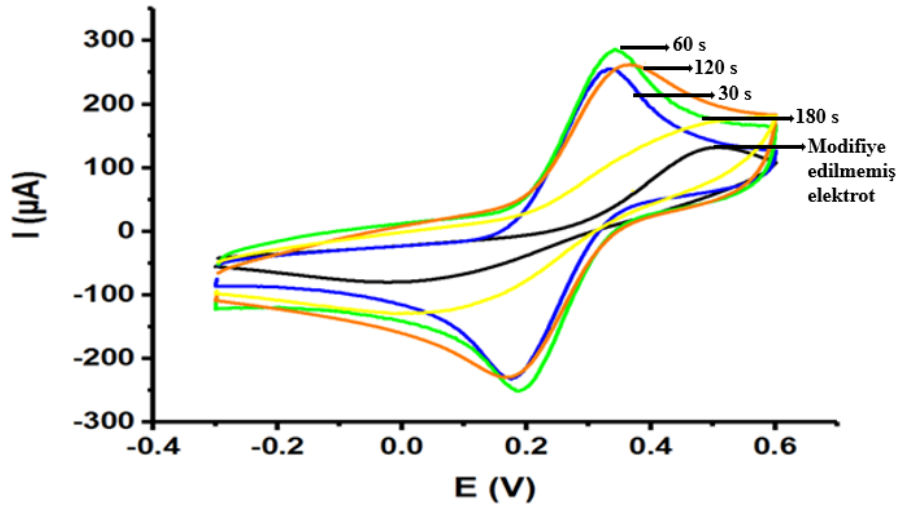
Şekil 4.45. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.5. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım Çizelgesi

	Çevrim sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
30 mM EDOT	1	0.3469	0.1932	183.26	-232.97	0.1537	416.23
	3	0.3469	0.2029	205.30	-250.76	0.1440	456.06
	5	0.3469	0.2042	197.75	-251.61	0.1427	449.36
	10	0.3202	0.2225	218.48	-279.41	0.0977	497.89
	30	0.4275	0.0906	99.50	-285.20	0.3369	384.70

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.45'te farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 30 mM EDOT kullanılarak hazırlanan PEDOT modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.5'te verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 10 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



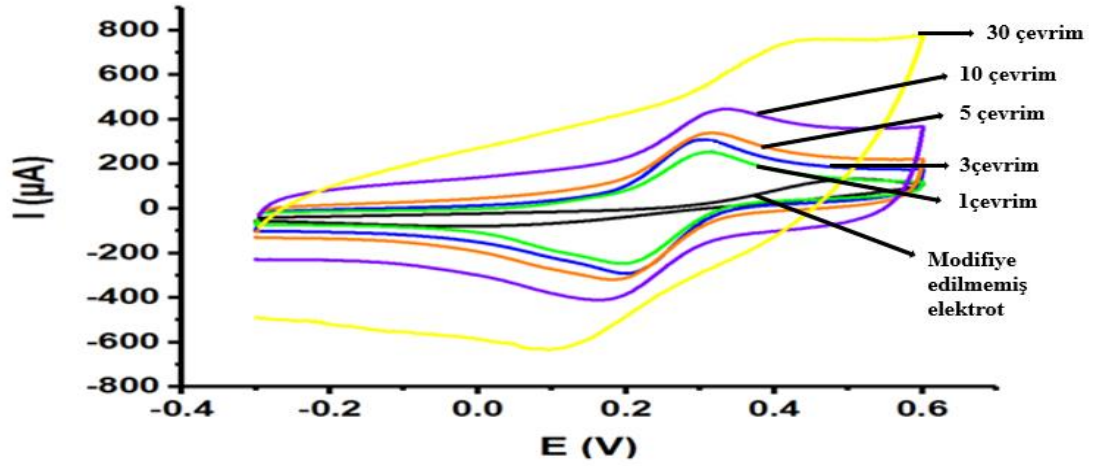
Şekil 4.46. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.6. 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	Ep _a (V)	İp _a (µA)	Ep _c (V)	İp _c (µA)	ΔEp (V)	Δİp (µA)
30 mM EDOT	30	0.3275	205.35	0.1737	-235.29	0.1538	440.64
	60	0.3177	224.60	0.2005	-270.50	0.1172	505.10
	120	0.3543	195.49	0.1737	-229.61	0.1806	425.10
	180	0.3421	195.70	0.1809	-233.80	0.1612	429.50

Ep_a; Anodik pik gerilimi, Ep_c; Katodik pik gerilimi, İp_a; Anodik pik akımı, İp_c; Katodik pik akımı, ΔEp; Pik gerilimleri farkı, Δİp; Pik akımları farkı

Şekil 4.46'da farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 30 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak Fe^{+2/+3} çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.6'da verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 60 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



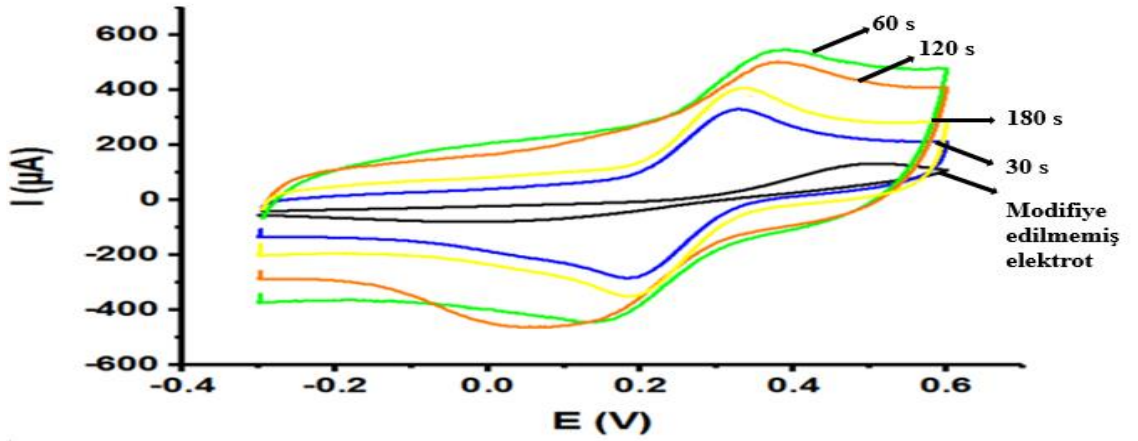
Şekil 4.47. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilmiş farklı çevrim sayıları ile PGE'un 50 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.7. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	Δi_p (μA)
50 mM EDOT	1	0.3079	0.1981	193.65	-248.22	0.1098	441.87
	3	0.2982	0.2005	217.09	274.30	0.0977	491.39
	5	0.3079	0.1834	202.04	-271.71	0.1245	473.75
	10	0.3275	0.1688	183.17	-267.30	0.1587	450.47
	30	0.4544	0.0125	104.21	-276.66	0.4419	380.87

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, Δi_p ; Pik akımları farkı

Şekil 4.47'de farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.7'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 3 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



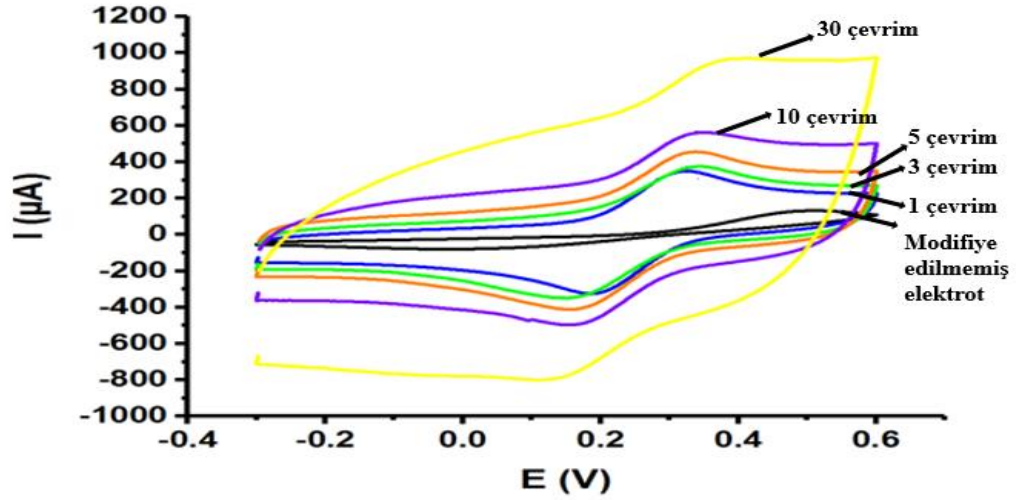
Şekil 4.48. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.8. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilim elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E_{pa} (V)	\dot{I}_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	\dot{I}_{pc} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
50mM EDOT	30	0.3250	203.15	0.1834	-242.14	0.1416	445.29
	60	0.3714	177.14	0.1639	-212.77	0.2075	389.91
	120	0.3690	173.18	0.0882	-258.38	0.2808	431.56
	180	0.3299	220.83	0.1932	-264.56	0.1367	485.39

E_{pa} : Anodik pik gerilimi, E_{pc} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{pa} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{pc} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$: Pik akımları farkı

Şekil 4.48'de farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.8'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 180 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



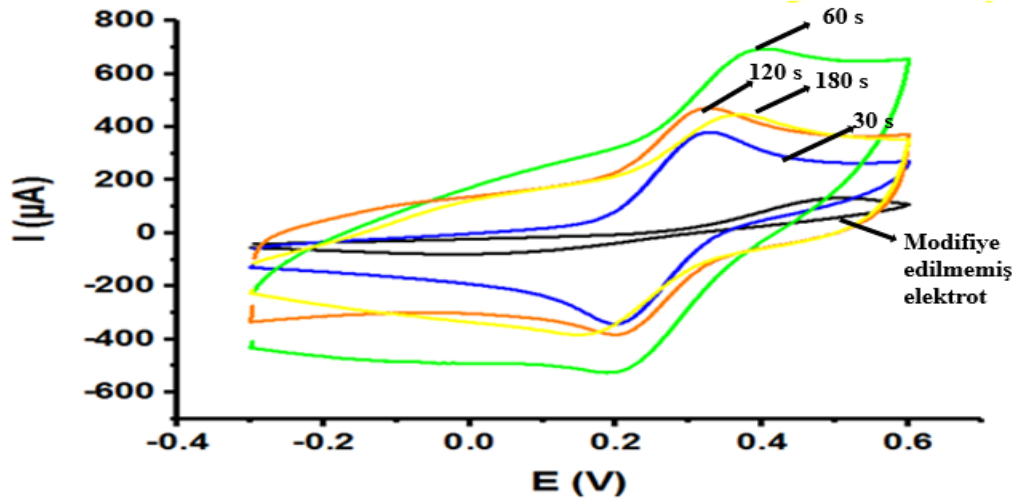
Şekil 4.49. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile dönüşümlü voltametri ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{2/+3-}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.9. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	I_{p_a} (μA)	I_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	ΔI_p (μA)
100 mM EDOT	1	0.3201	0.1883	220.24	-278.93	0.1318	499.17
	3	0.3152	0.1834	227.54	-291.72	0.1318	519.26
	5	0.3324	0.1614	209.90	-288.01	0.1710	497.91
	10	0.3372	0.1614	191.63	-275.84	0.1758	467.47
	30	0.4544	0.0223	147.46	-323.74	0.4321	471.20

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, I_{p_a} ; Anodik pik akımı, I_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, ΔI_p ; Pik akımları farkı

Şekil 4.49'da farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.9'da verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 3 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



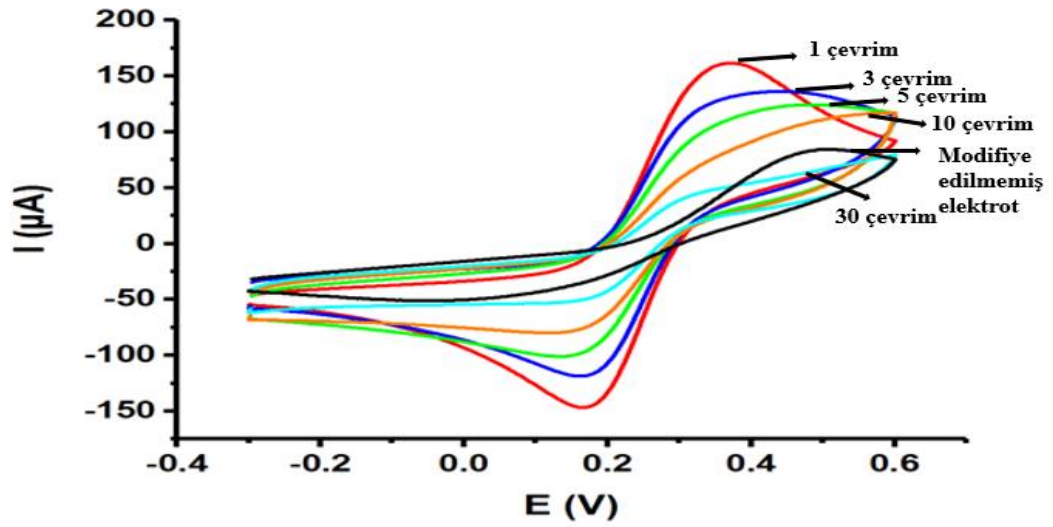
Şekil 4.50. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi kullanılarak ile modifiye edilmiş PGE'un 100 mM Fe^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.10. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E _{pa} (V)	İ _{pa} (µA)	E _{pc} (V)	İ _{pc} (µA)	ΔE _p (V)	Δİ _p (µA)
100 mM EDOT	30	0.3201	251.72	0.2054	-324.17	0.1147	575.89
	60	0.3861	211.20	0.2103	-260.99	0.1758	472.19
	120	0.3201	210.04	0.2054	-228.44	0.1147	438.48
	180	0.3568	177.55	0.1663	-221.68	0.1905	399.23

E_{pa}; Anodik pik gerilimi, E_{pc}; Katodik pik gerilimi, İ_{pa}; Anodik pik akımı, İ_{pc}; Katodik pik akımı, ΔE_p; Pik gerilimleri farkı, Δİ_p; Pik akımları farkı

Şekil 4.50'de farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak Fe^{+2/+3} çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.10'da verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 30 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş elektroda ait davranışın ise modifiye edilmiş elektrotlara göre oldukça kötü olduğu tespit edilmiştir.



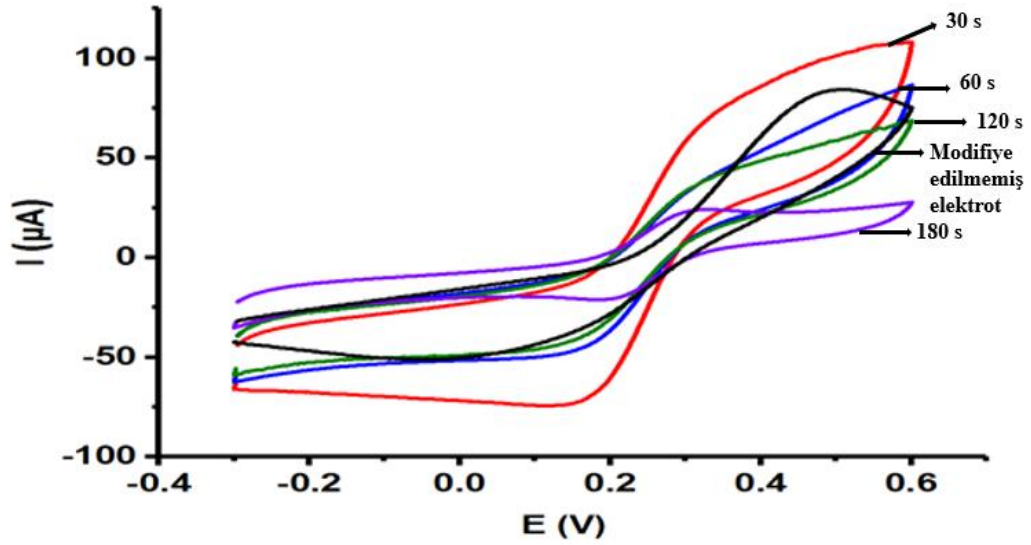
Şekil 4.51. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile dönüşümlü voltametri ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{+2/+3-}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.11. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
5 mM Pirol	1	0.3494	125.85	0.1761	-138.85	0.1733	264.70
	3	0.3445	81.20	0.1737	-119.01	0.1708	200.21
	5	0.3543	60.70	0.1590	-89.60	0.1953	150.30
	10	0.3104	13.60	0.1590	-32.60	0.1514	46.20
	30	0.3079	10.20	0.1737	-22.30	0.1342	32.50

E_{p_a} : Anodik pik gerilimi, E_{p_c} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$: Pik akımları farkı

Şekil 4.51'de farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 5 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.11'de verilmektedir. 1 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait elektroaktif yüzey alanının daha fazla olduğu görülmektedir.



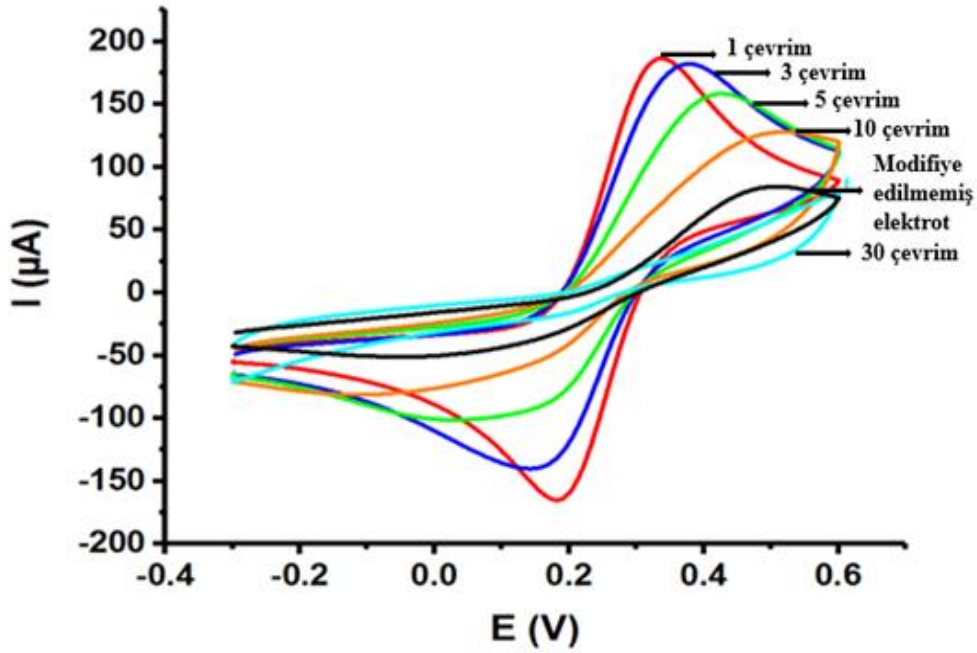
Şekil 4.52. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi kullanılarak ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.12. 5 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	Ep _a (V)	İp _a (µA)	Ep _c (V)	İp _c (µA)	ΔE _p (V)	Δİ _p (µA)
5mM Pirol	30	0.3177	22.20	0.1687	-56.40	0.1490	78.60
	60	0.3031	6.820	0.1663	-33.90	0.1368	40.72
	120	0.3055	12.60	0.1541	-29.40	0.1514	42.00
	180	0.3055	13.40	0.2054	-15.10	0.1001	28.50

Ep_a; Anodik pik gerilimi, Ep_c; Katodik pik gerilimi, İp_a; Anodik pik akımı, İp_c; Katodik pik akımı, ΔE_p; Pik gerilimleri farkı, Δİ_p; Pik akımları farkı

Şekil 4.52'de farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 5 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak Fe^{+2/+3} çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.12'de verilmektedir. 180 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait cevabın tersinirlik anlamında daha iyi olduğu görülmektedir.



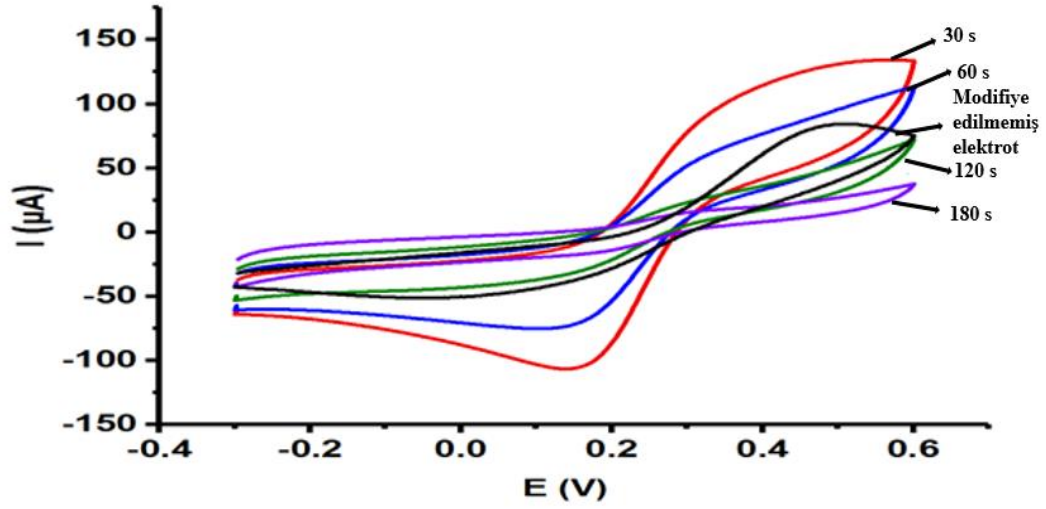
Şekil 4.53. 10 mM pirol çözeltisi hazırlanarak farklı çevrim sayıları ile dönüşümlü voltametri kullanılarak ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisinde elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.13. 10 mM pirol çözeltisi hazırlanarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
10 mM Pirol	1	0.3275	161.51	0.1883	-169.93	0.1392	331.44
	3	0.3592	136.39	0.1614	-134.10	0.1978	270.49
	5	0.3983	95.90	0.1419	-81.00	0.2564	176.90
	10	0.4715	17.70	0.0711	-29.80	0.4004	47.50
	30	okunamadı	okunamadı	okunamadı	okunamadı	hesaplanamadı	Hesaplanamadı

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.53'te farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.13'te verilmektedir. 1 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait elektroaktif yüzey alanının daha fazla olduğu görülmektedir.



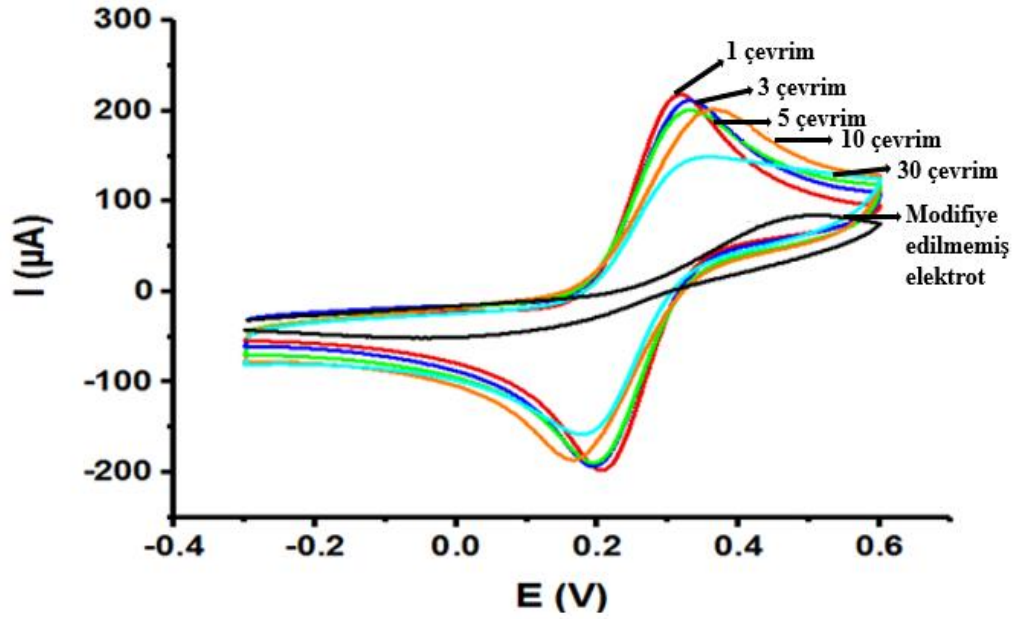
Şekil 4.54. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.14. 10 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
10 mM Pirol	30	0.3445	41.90	0.1590	-103.58	0.1855	145.48
	60	0.3275	19.00	0.1517	-63.50	0.1758	82.50
	120	0.3031	34.50	0.1273	-19.90	0.1758	54.40
	180	0.2957	3.080	0.1834	-7.260	0.1123	10.34

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.54'te farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 10 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.14'te verilmektedir. 180 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait cevabın tersinirlik anlamında daha iyi olduğu görülmektedir.



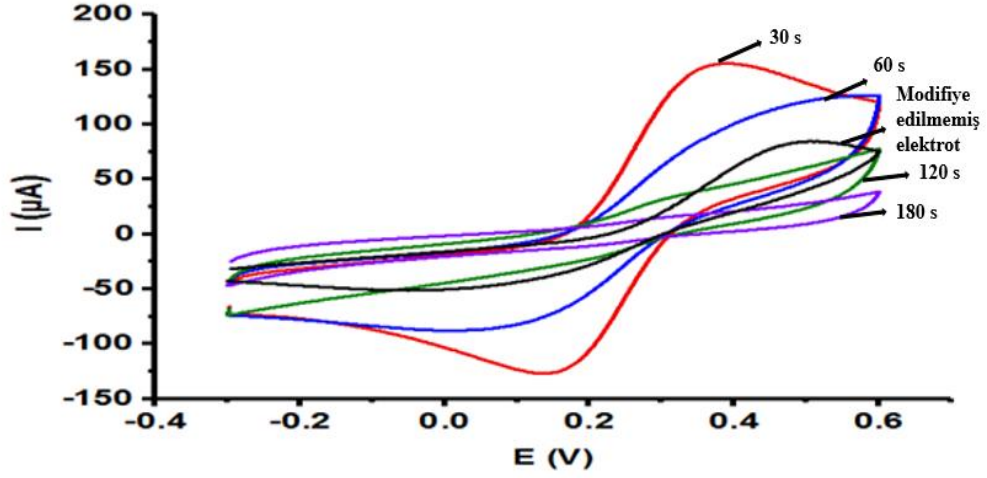
Şekil 4.55. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.15. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
30 mM Pirol	1	0.3153	189.84	0.2103	-212.51	0.1050	402.35
	3	0.3250	170.95	0.1981	-207.19	0.1269	378.14
	5	0.3250	156.10	0.2005	-187.21	0.1245	343.31
	10	0.3201	162.02	0.1981	-191.84	0.1220	353.86
	30	0.3275	102.49	0.1859	-157.51	0.1416	260.00

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.55'te farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 30 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.15'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 1 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



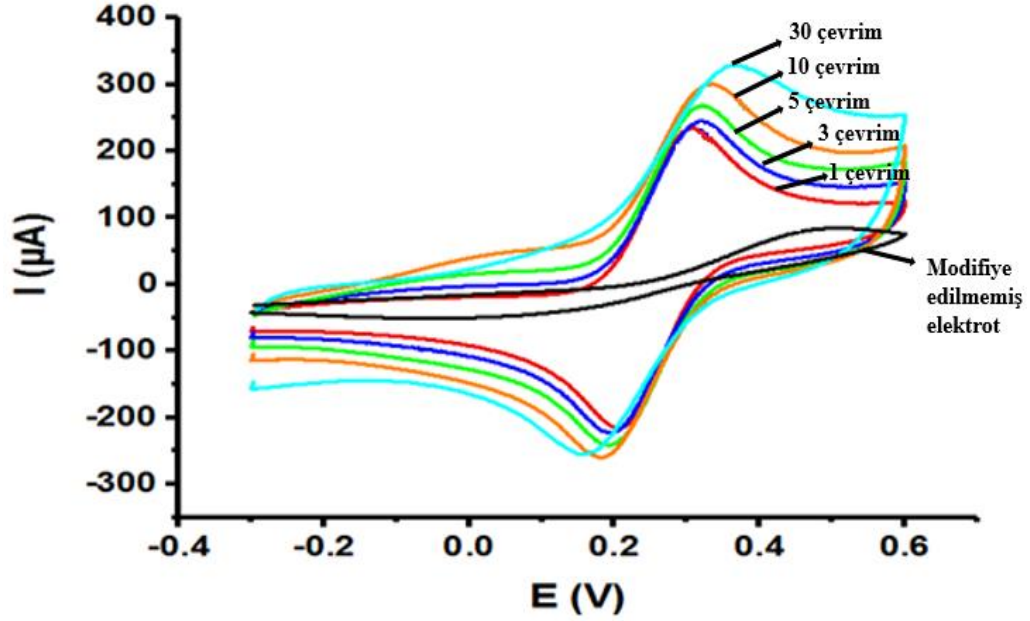
Şekil 4.56. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{2+/3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.16. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
30 mM Pirol	30	0.3469	97.70	0.1566	-115.63	0.1903	213.33
	60	0.4032	32.10	0.1053	-58.20	0.2979	90.30
	120	0.3055	3.99	0.2054	-4.21	0.1001	8.20
	180	okunamadı	okunamadı	okunamadı	okunamadı	hesaplanamadı	hesaplanamadı

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.56'da farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 30 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{2+/3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.16'da verilmektedir. 30 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait cevabın tersinirlik anlamında daha iyi olduğu görülmektedir.



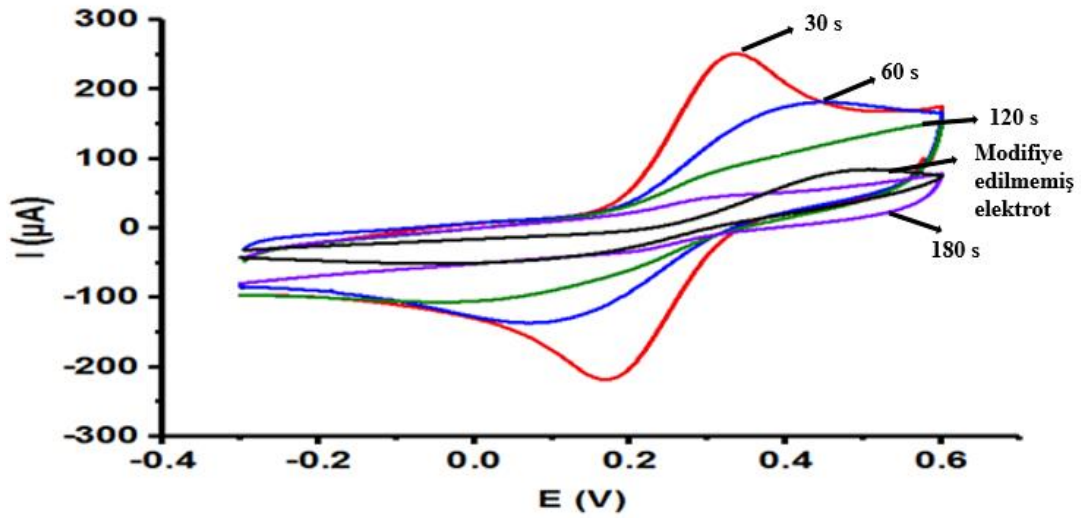
Şekil 4.57. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.17. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
50 mM Pirol	1	0.3031	188.32	0.2103	-211.11	0.0928	399.43
	3	0.3153	179.75	0.1956	-206.81	0.1197	386.56
	5	0.3177	176.14	0.1956	-206.48	0.1221	381.62
	10	0.3250	180.25	0.1858	-222.75	0.1392	403.00
	30	0.3519	167.48	0.1614	-194.39	0.1905	361.87

E_{p_a} : Anodik pik gerilimi, E_{p_c} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$: Pik akımları farkı

Şekil 4.57'de farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 50 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.17'de verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 1 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



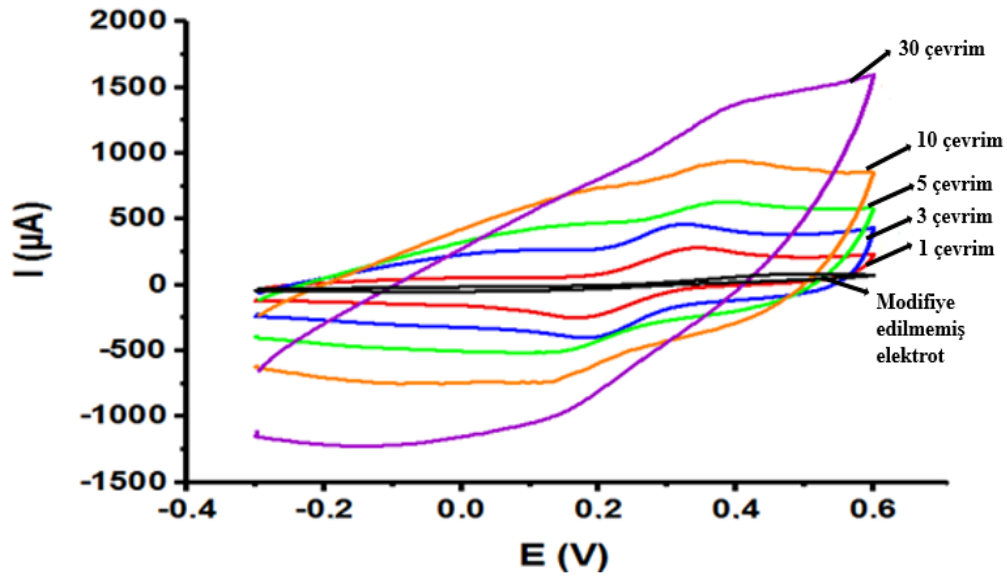
Şekil 4.58. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.18. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Zaman (s)	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μ A)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μ A)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μ A)
50 mM Pirol	30	0.3275	164.39	0.1737	-186.74	0.1538	351.13
	60	0.3934	71.65	0.1053	-97.50	0.2911	169.15
	120	0.3104	8.700	0.0662	-42.50	0.2442	51.20
	180	0.2982	7.820	0.2054	-7.520	0.0928	15.34

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.58'de farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 50 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.18'de verilmektedir. 30 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait cevabın akım ve tersinirlik anlamında daha iyi olduğu görülmektedir.



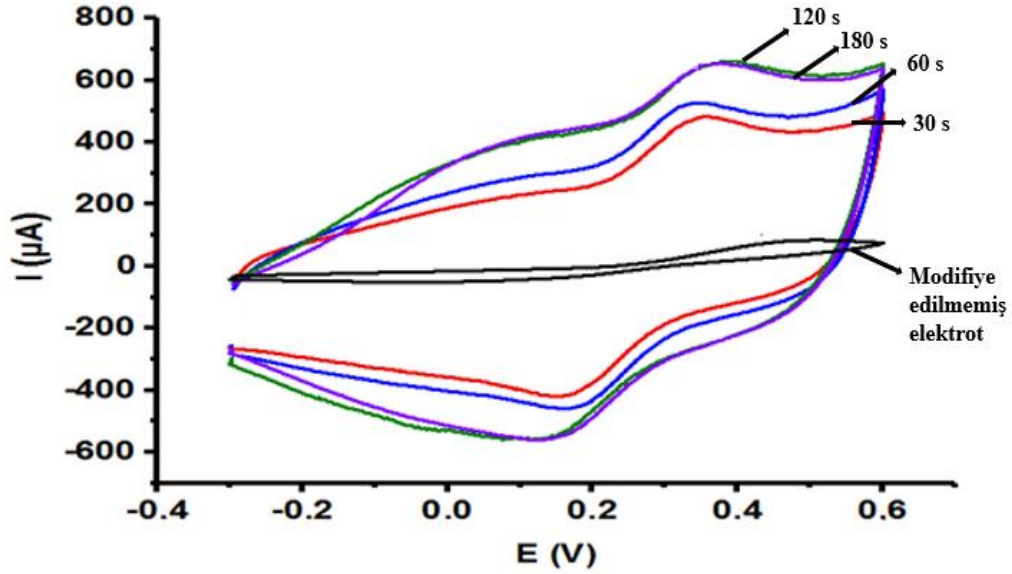
Şekil 4.59. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.19. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
100 mM Pirol	1	0.3348	150.05	0.1712	-174.54	0.1636	324.59
	3	0.3201	144.54	0.1932	-200.04	0.1269	344.58
	5	0.3738	102.22	0.1419	-146.99	0.2319	249.21
	10	0.3909	134.29	0.1300	-153.39	0.2609	287.68
	30	0.3934	123.68	0.1444	-186.03	0.2490	309.71

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

Şekil 4.59'da farklı çevrim sayılarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 100 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{+2/+3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.19'da verilmektedir. En iyi elektrokimyasal davranışın (en yakın gerilim farkı ve en yüksek pik akımı farkı) 3 çevrim sayısında elde edilen modifiye elektroda ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.60. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş PGE'un $Fe^{2+/3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması

Çizelge 4.20. 100 mM pirol çözeltisi kullanılarak farklı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım çizelgesi

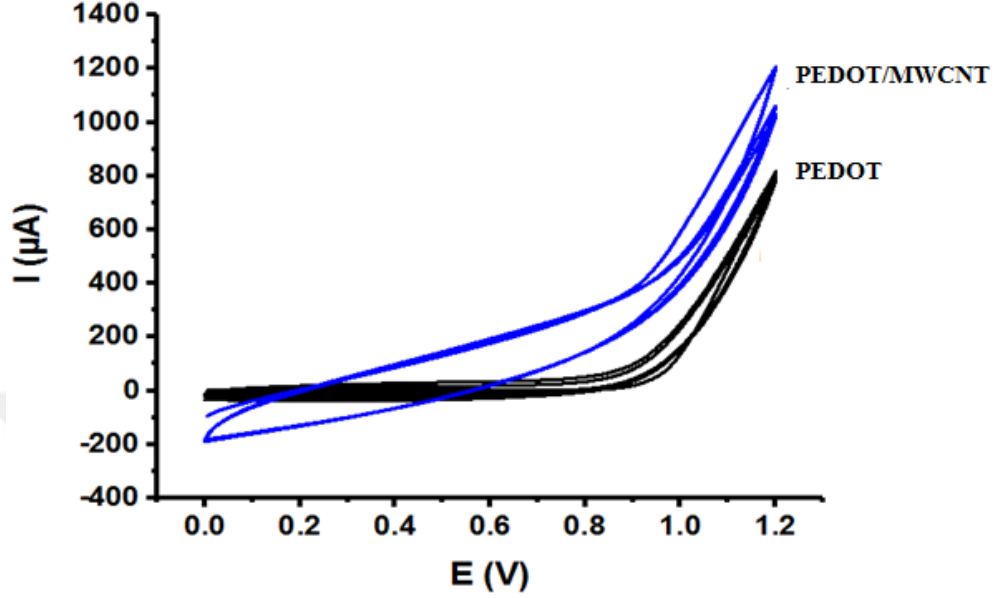
	Zaman (s)	E_{p_a} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
100 mM Pirol	30	0.3470	135.35	0.1590	-201.86	0.1880	337.21
	60	0.3299	124.96	0.1663	-212.76	0.1636	337.72
	120	0.3714	130.60	0.1370	-215.31	0.2344	345.91
	180	0.3568	126.00	0.1321	-226.80	0.2247	352.80

E_{p_a} : Anodik pik gerilimi, E_{p_c} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$: Pik akımları farkı

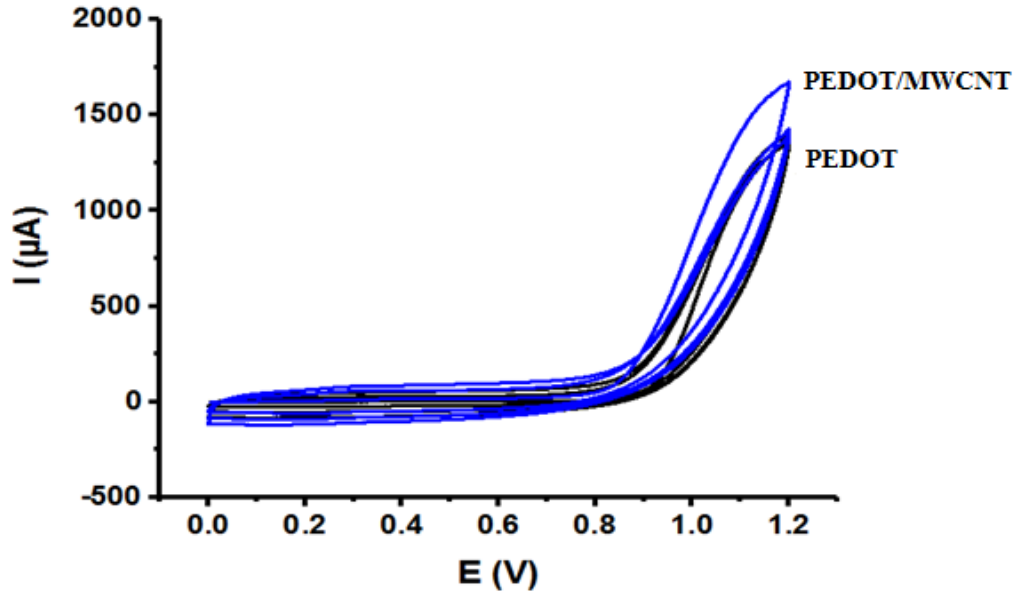
Şekil 4.60'ta farklı sürelerde sabit gerilimde elektroliz yöntemi ile 50 mM Py çözeltisi kullanılarak hazırlanan elektrotların redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisindeki davranışları kıyaslanmıştır. Bu modifiye elektrotlar kullanılarak $Fe^{2+/3}$ çiftine ait yükseltgenme/indirgenme pik akımları ve pik gerilimleri ise Çizelge 4.20'de verilmektedir. 60 s elektroliz ile elde edilen modifiye elektroda ait cevabın akım ve tersinirlik anlamında daha iyi olduğu görülmektedir.

En iyi polimerizasyon koşulları yukarıda verilen şekiller ve özet çizelgelerden tespit edilerek bu polimerizasyon koşullarına (5 mM EDOT 3 çevrim, 50 mM EDOT 3 çevrim, 100 mM EDOT 30 s, 30 mM Py 1 çevrim, 50 mM Py 1 çevrim) 1 mg mL⁻¹ çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) eklenmiştir. Aşağıda bu polimerizasyonlara

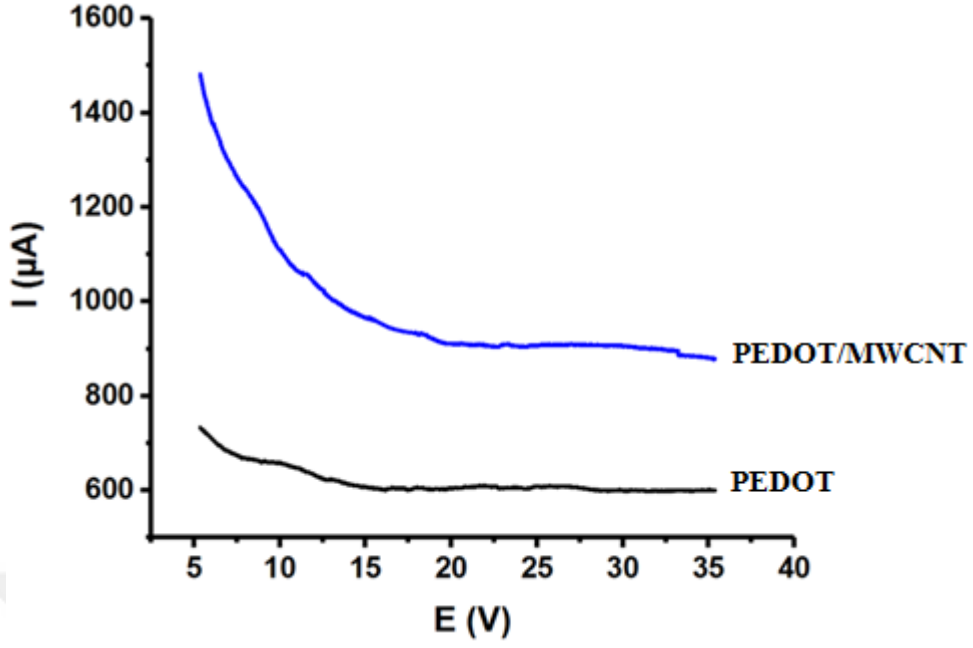
ait şekiller verilmektedir. Görüldüğü üzere yapıya nanomalzeme girdiği zaman polimerizasyona ait akım hassasiyeti artmaktadır.



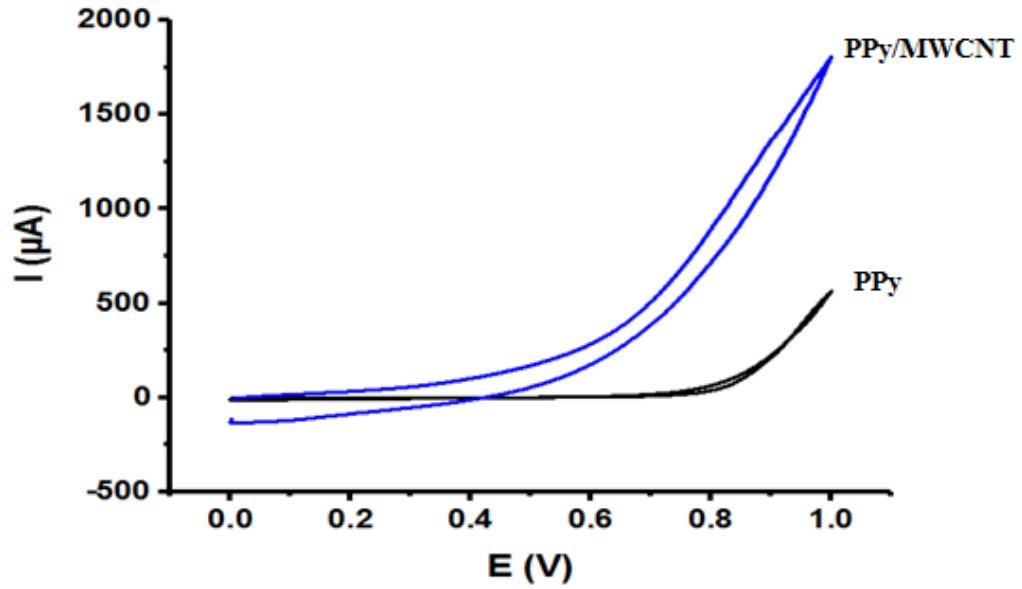
Şekil 4.61. 5 mM EDOT ve 5 mM EDOT/1 mg mL⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te aynı çevrim sayılarındaki (3 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)



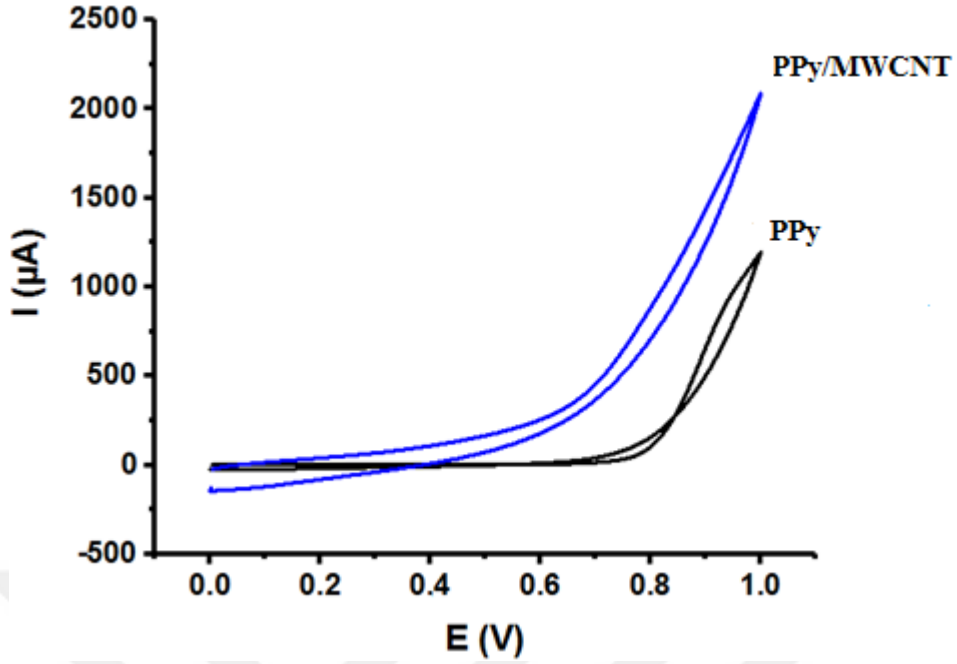
Şekil 4.62. 50 mM EDOT ve 50 mM EDOT/1 mg mL⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’te aynı çevrim sayılarındaki (3 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)



Şekil 4.63. 100 mM EDOT ve 100 mM EDOT/1 mg mL⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle PGE’da aynı süredeki (30 s) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.2 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

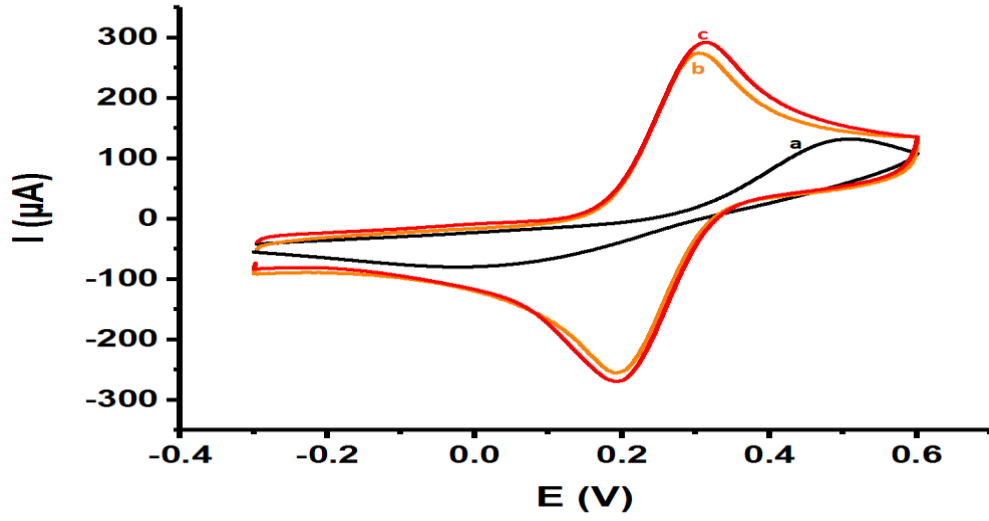


Şekil 4.64. 30 mM Py ve 30 mM Py/1 mg mL⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’da aynı çevrim sayılarındaki (1 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)



Şekil 4.65. 50 mM Py ve 50 mM Py/1 mg mL⁻¹ MWCNT çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri ile PGE’de aynı çevrim sayılarındaki (1 çevrim) polimerizasyon eğrilerinin kıyaslanması (Gerilim aralıkları: +0.0 V-+1.0 V, Tarama hızı: 100 mV s⁻¹)

Polimerizasyonda nanomalzeme varlığında akım skalalarında hassasiyet artışı gözlemlendikten sonra nanokompozit modifiye elektrotların sadece polimer modifiye elektrotlarla redoks probu içeren 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Ayrıca bu davranışlar Çizelgeler halinde özetlenmiştir. Görüldüğü üzere nanokompozit varlığında modifiye elektrotların elektrokimyasal özellikleri artmaktadır.

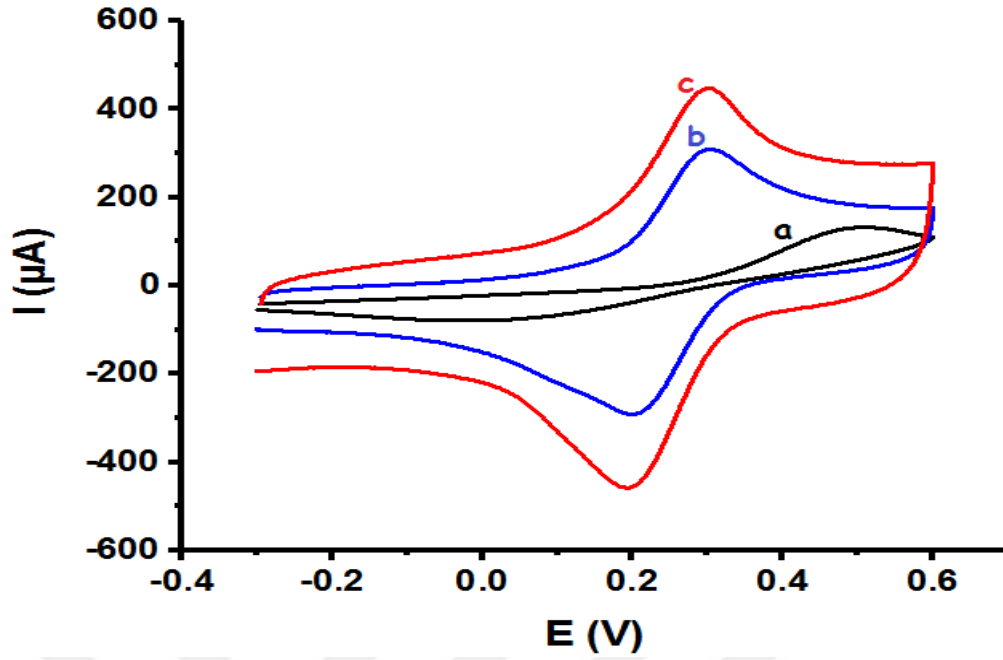


Şekil 4.66. 5 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 5 mM EDOT/MWCNT kullanılarak 3 çevrim modifiye edilmiş PGE'nin 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 5 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 5 mM EDOT/MWCNT çözeltisi modifiye edilen elektrot

Çizelge 4.21. 5 mM EDOT ve 5 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
5 mM EDOT	3 çevrim	0.3055	0.1883	216.52	-254.90	0.1172	471.42
5 mM EDOT/MWCNT		0.3079	0.1932	237.94	-269.93	0.1147	507.87

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

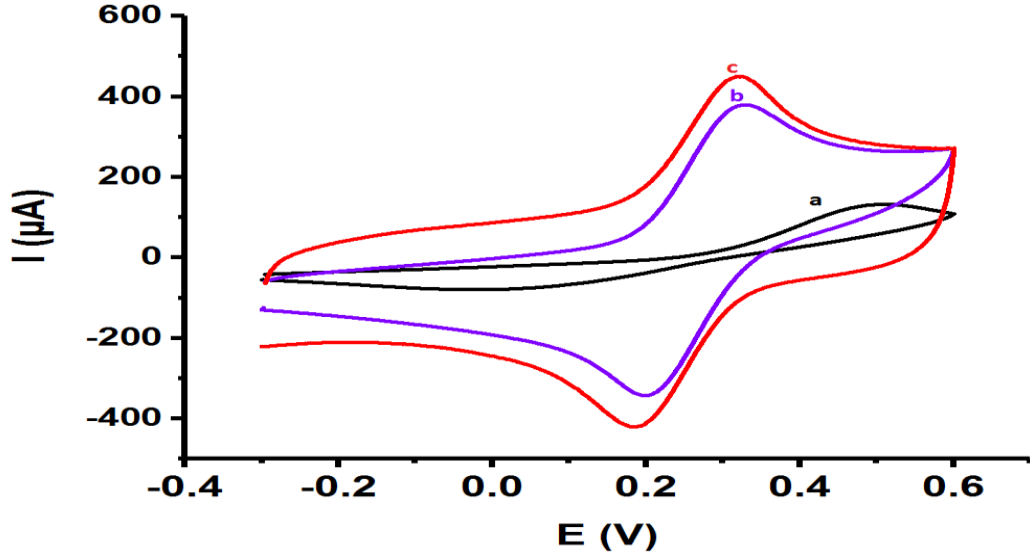


Şekil 4.67. 50 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 50 mM EDOT/MWCNT nanokompoziti kullanılarak 3 çevrim modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot

Çizelge 4.22. 50 mM EDOT ve 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayıları ile modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
50 mM EDOT	3 çevrim	0.2982	0.2005	217.09	-274.30	0.0977	491.39
50 mM EDOT/MWCNT		0.3030	0.2054	204.01	-237.56	0.0977	441.57

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı

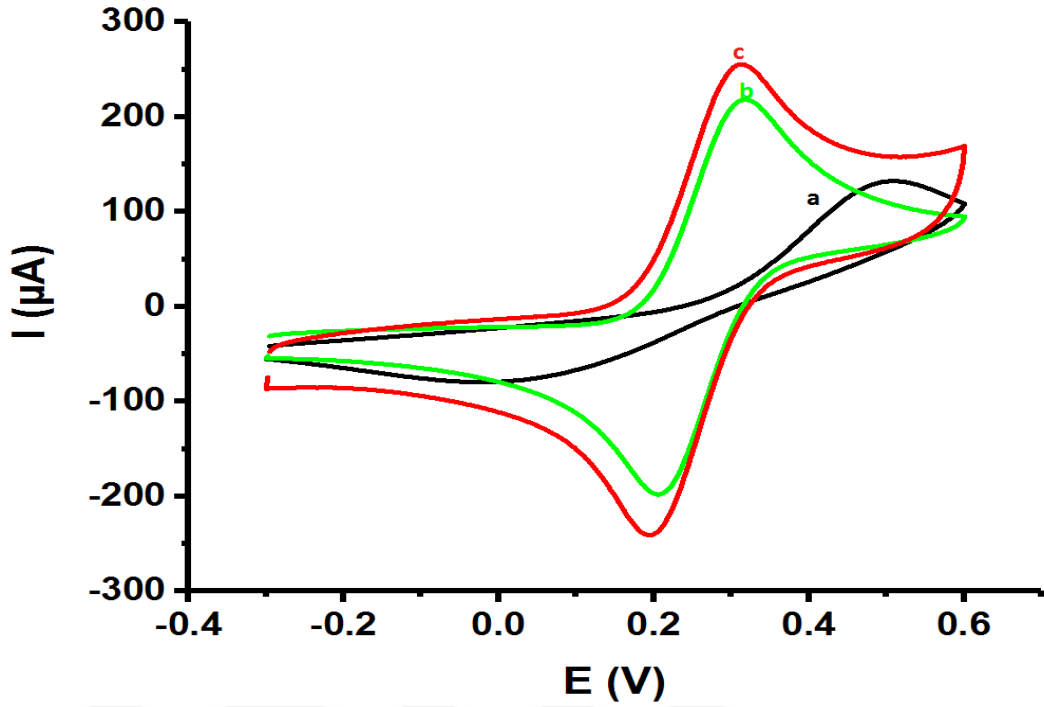


Şekil 4.68. 100 mM EDOT çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 100 mM EDOT/MWCNT nanokompoziti kullanılarak 30 s sabit gerilimde elektroliz yöntemiyle modifiye edilmiş PGE'un 5 mM Fe^{+2/+3} içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot

Çizelge 4.23. 100 mM EDOT ve 100 mM EDOT/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı elektroliz süresinde modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması

	Zaman (s)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	İ _{pa} (μA)	İ _{pc} (μA)	ΔE _p (V)	Δİ _p (μA)
100 Mm EDOT	30 s	0.3201	0.2054	251.72	-324.17	0.1147	575.89
1100 mM EDOT/MWCNT		0.3177	0.1859	269.87	-311.15	0.1318	581.02

E_{pa}; Anodik pik gerilimi, E_{pc}; Katodik pik gerilimi, İ_{pa}; Anodik pik akımı, İ_{pc}; Katodik pik akımı, ΔE_p; Pik gerilimleri farkı, Δİ_p; Pik akımları farkı

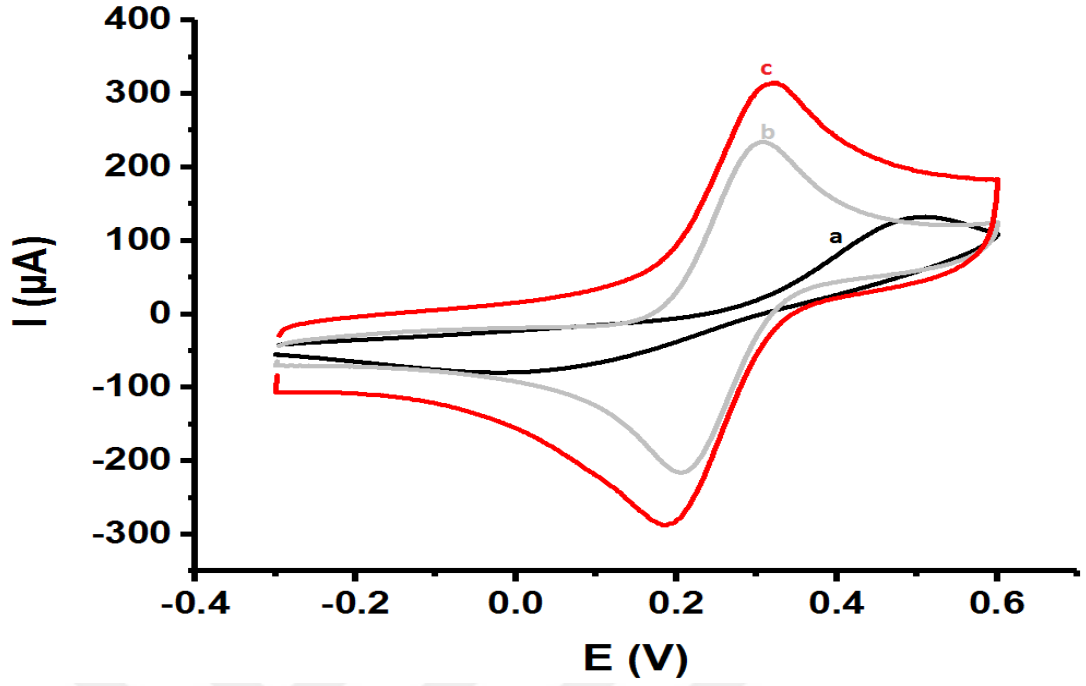


Şekil 4.69. 30 mM pirol çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 30 mM pirol/MWCNT nanokompoziti kullanılarak 1 çevrim modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{2+/3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 30 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 30 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot

Çizelge 4.24. 30 mM Py ve 30 mM Py/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayılarında modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μA)	\dot{I}_{p_c} (μA)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μA)
30 mM Py	1	0.3153	0.2103	189.84	-212.51	0.1050	402.35
30 mM Py/MWCT	çevrim	0.3055	0.1956	191.56	-245.23	0.1099	436.79

E_{p_a} ; Anodik pik gerilimi, E_{p_c} ; Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} ; Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} ; Katodik pik akımı, ΔE_p ; Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$; Pik akımları farkı



Şekil 4.70. 50 mM pirol çözeltisi kullanılarak modifiye edilen PGE ile 50 mM pirol/MWCNT nanokompoziti kullanılarak 1 çevrim modifiye edilmiş PGE'un 5 mM $Fe^{+2/+3}$ içeren 0.1 M KCl içerisindeki elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması a) modifiye edilmemiş elektrot, b) 50 mM EDOT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot, c) 50 mM EDOT/MWCNT çözeltisi ile modifiye edilen elektrot

Çizelge 4.25. 50 mM Py ve 50 mM Py/MWCNT çözeltisi kullanılarak aynı çevrim sayılarında modifiye edilmiş elektrotların tersinirlik ve akım değerlerinin kıyaslanması

	Çevrim Sayısı	E_{p_a} (V)	E_{p_c} (V)	\dot{I}_{p_a} (μ A)	\dot{I}_{p_c} (μ A)	ΔE_p (V)	$\Delta \dot{I}_p$ (μ A)
50 mM Py	1 çevrim	0.3031	0.2103	188.32	-211.11	0.0928	399.43
50 mM Py/MWCNT		0.3030	0.2054	204.01	-237.56	0.0977	441.57

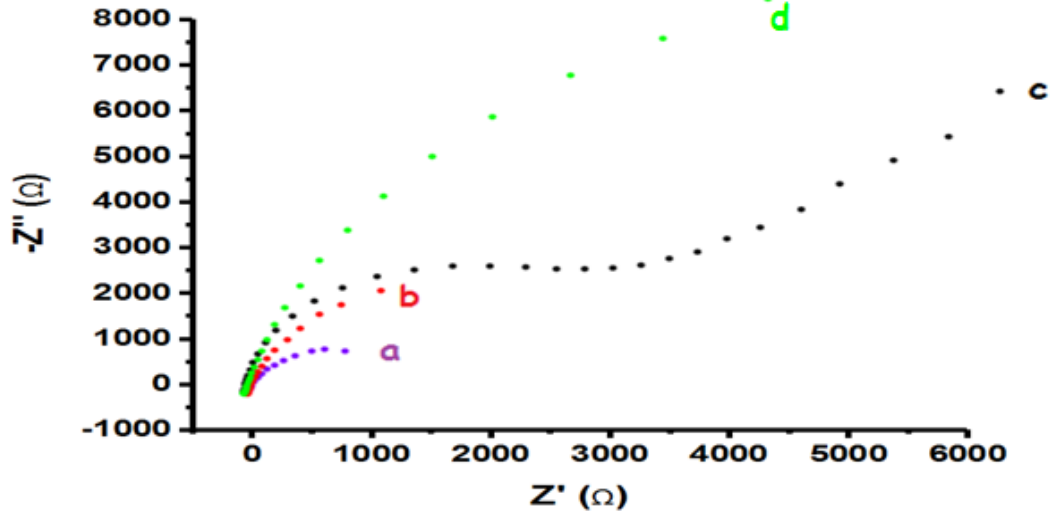
E_{p_a} : Anodik pik gerilimi, E_{p_c} : Katodik pik gerilimi, \dot{I}_{p_a} : Anodik pik akımı, \dot{I}_{p_c} : Katodik pik akımı, ΔE_p : Pik gerilimleri farkı, $\Delta \dot{I}_p$: Pik akımları farkı

Çizelgelere bakıldığında EDOT/MWCNT polimerizasyonu için en iyi koşulun 50 mM EDOT/MWCNT 3 çevrim olduğu tespit edilmiştir. Py/MWCNT polimerizasyonu için ise 30 mM/MWCNT 1 çevrim koşulunun uygun olduğu belirlenmiştir.

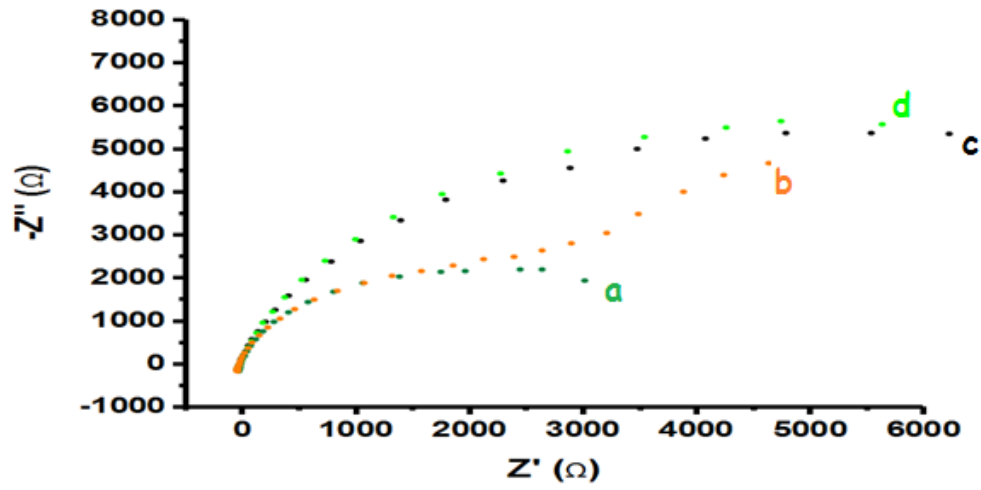
4.2. İletken Polimer/Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

Optimum koşullarda hazırlanan PEDOT/MWCNT ve PPy/MWCNT modifiye elektrotların karakterizasyonu, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Ayrıca modifiye edilmemiş elektrot ve sadece polimer modifiye elektrotlarla kıyaslamalar yapılmıştır.

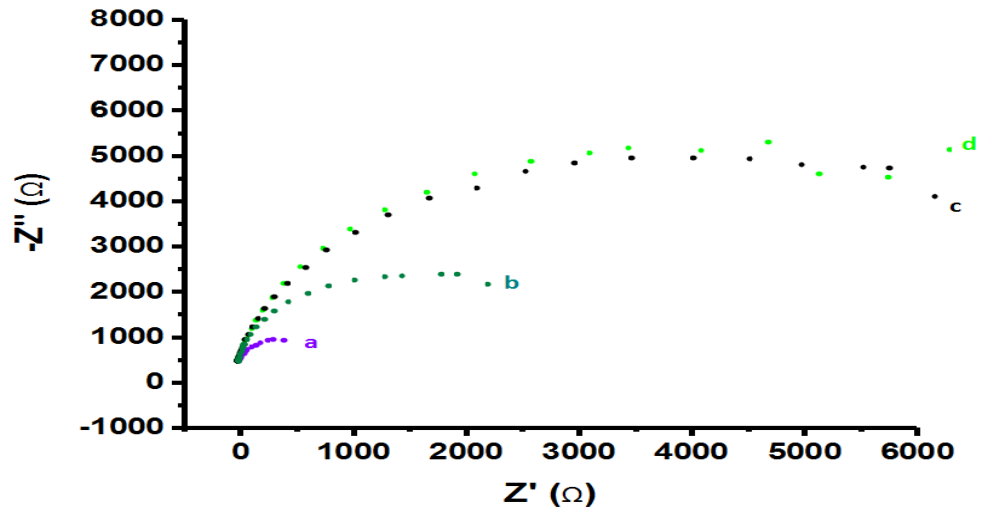
Şekil 4.71-Şekil 4.73'te PEDOT/MWCNT, PPy/MWCNT ve bu iki nanokompozit modifiye elektrotların sadece polimer, sadece karbon nanotüp modifiye elektrotlara ve modifiye edilmemiş elektroda göre empedans spektrumlarındaki değişiklikler gösterilmektedir. İletken polimer/MWCNT modifiye elektrotların elektron aktarımına karşı direncinin daha az olduğu, yani yüzeylerin iletkenliğinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. PEDOT/MWCNT modifiye elektrodun davranışı daha iyi çıkmıştır. Sadece karbon nanotüp modifiye elektrotlar 1 mg mL⁻¹ çok duvarlı karbon nanotüp çözeltisi hazırlandıktan sonra PGE bu çözeltiye 30 dk daldırılarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.71. Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot, b) PEDOT modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot, d) MWCNT modifiye elektrot (Polimerizasyon koşulları: 50 mM EDOT/MWCNT 3 çevrim)

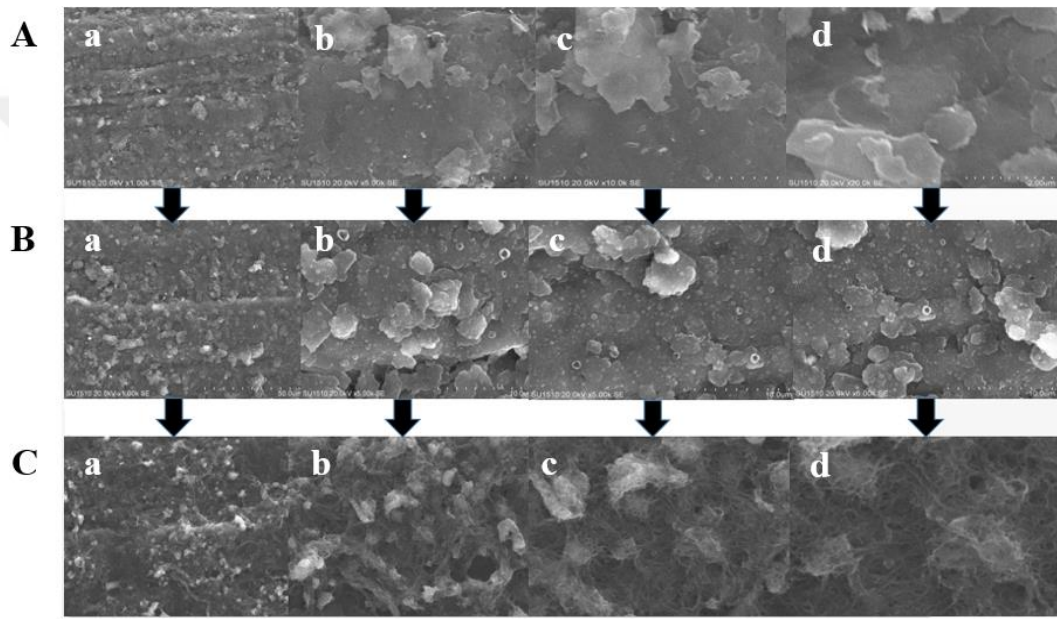


Şekil 4.72. Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PPy/MWCNT modifiye elektrot, b) PPy modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot, d) MWCNT modifiye elektrot (Polimerizasyon koşulları: 30 mM Py/MWCNT 1 çevrim)



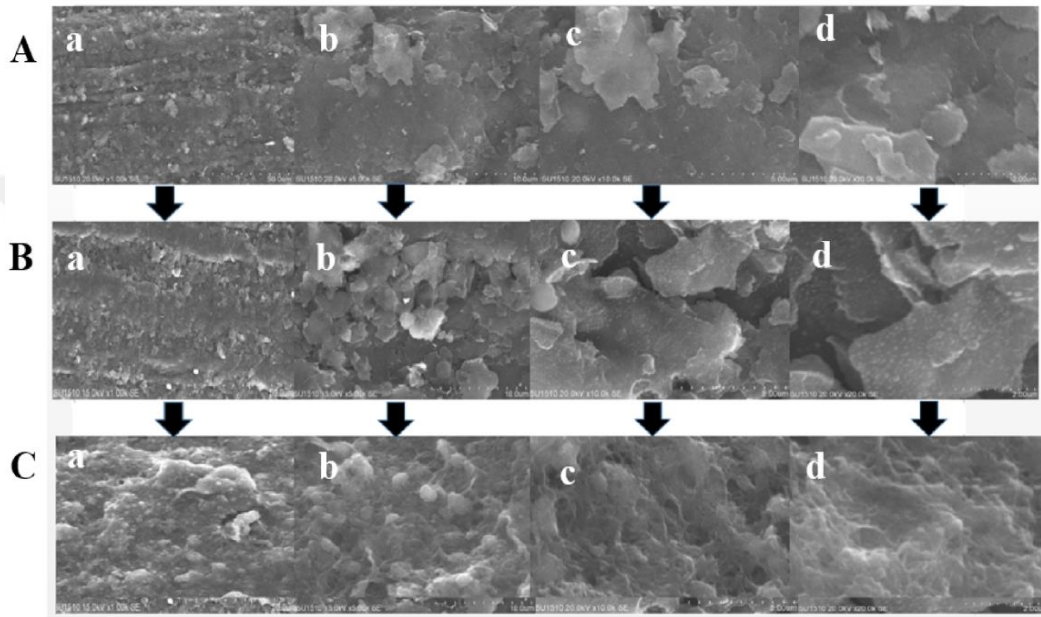
Şekil 4.73. Elektrokimyasal empedans spektrumları a) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot, b) PPy/MWCT modifiye elektrot, c) modifiye edilmemiş elektrot, d) MWCNT modifiye elektrot

Şekil 4.74’de sırasıyla farklı büyütmelerde modifiye edilmemiş elektrot (Şekil 4.74-A), PEDOT modifiye elektrot (Şekil 4.74-B) ve PEDOT/MWCNT modifiye elektrot (Şekil 4.74-C)’a ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmektedir. PEDOT modifiye yüzeyin özellikle büyük büyütmelerde modifiye edilmemiş elektroda kıyasla homojen film dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte PEDOT/MWCNT yüzeyin yine özellikle büyük büyütmelerde farklı bir morfolojik yapı oluşturduğu tespit edilmiştir. Karbon nanotüplere ait ağ yapılar polimerik yapı içerisinde oldukça homojen bir biçimde dağılmıştır.



Şekil 4.74. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri A) modifiye edilmemiş elektrot, B) PEDOT modifiye elektrot, C) PEDOT/MWCNT modifiye elektrot

Şekil 4.75'te sırasıyla farklı büyütme ölçeklerinde modifiye edilmemiş elektrot (Şekil 4.75-A), PPy modifiye elektrot (Şekil 4.75-B) ve PPy/MWCNT modifiye elektrot (Şekil 4.75- C)'e ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri verilmektedir. PPy modifiye yüzeyin özellikle büyük büyütme ölçeklerinde modifiye edilmemiş elektroda kıyasla homojen film dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte PPy/MWCNT yüzeyin yine özellikle büyük büyütme ölçeklerinde farklı bir morfoloji aldığı tespit edilmiştir. Karbon nanotüplere ait ağ yapılar polimerik yapı içerisinde oldukça homojen bir biçimde dağılmıştır.

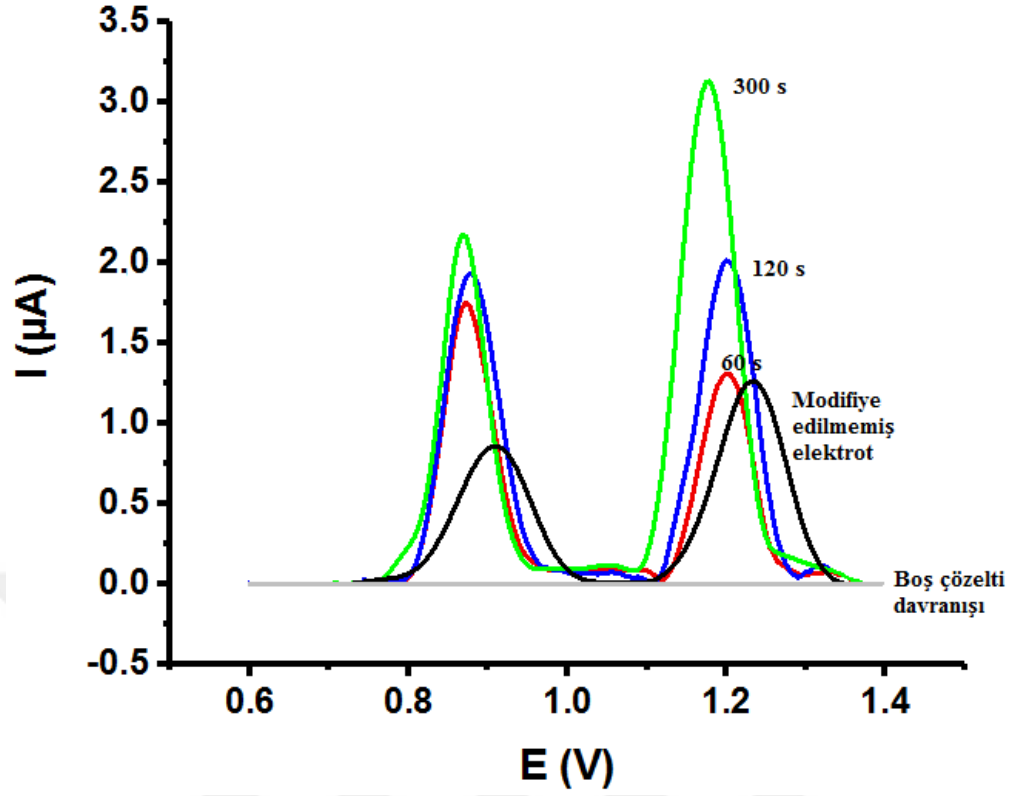


Şekil 4.75. Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri A) modifiye edilmemiş elektrot, B) PPy modifiye edilmiş elektrot, C) PPy/MWCNT modifiye elektrot

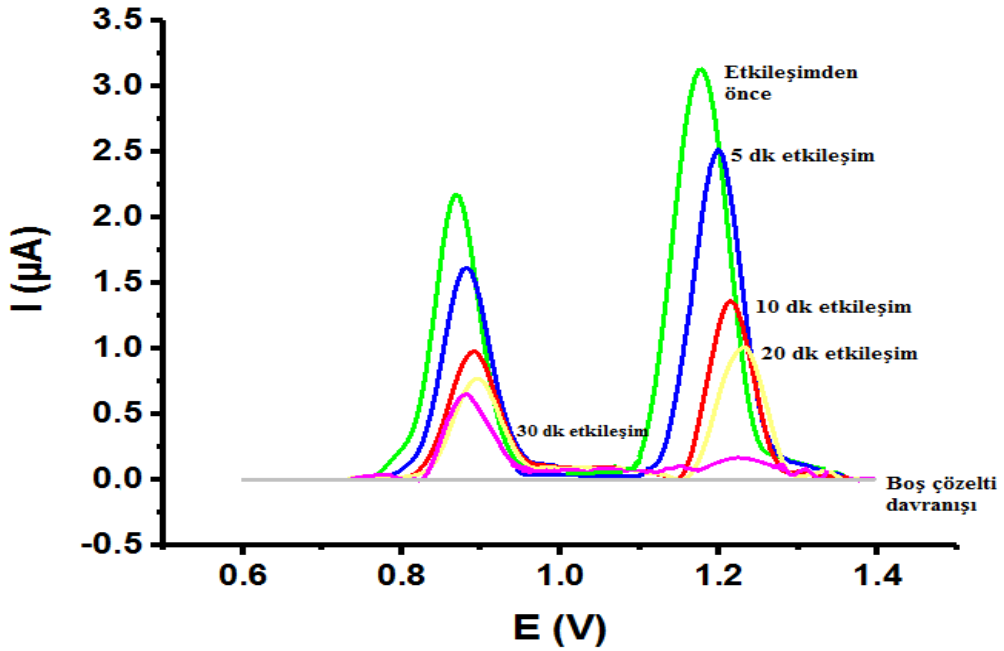
4.3. İletken Polimer/Karbon Nanotüp Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Uygulamaları

Elektrokimyasal uygulama olarak hazırlanan elektrotların en iyi elektrokimyasal cevabı PEDOT/MWCNT modifiye elektrodun vermesi nedeniyle bu elektrot hazırlanarak DNA-antikanser ilacı etkileşimi tayininde kullanılması üzerinde durulmuştur. Bu etkileşim çalışması için ilk etapta nanokompozit modifiye elektrotların yüzeyine belirli sürelerde (60, 120 ve 300 sn gibi) dsDNA immobilize edilmiştir. dsDNA'nın derişimi 250 mg L^{-1} ve 500 mg L^{-1} 'dir. Sonrasında ise Mitomisin C ve paklitaksel ile bu dsDNA immobilize elektrotlar belirli sürelerde (0, 5, 10, 20, 30 dk) etkileştirilmiştir. Etkileşim öncesi ve sonrasında elektroaktif DNA bazlarından guanin (G) ve adenin (A)'in yükseltgenme pik sinyallerindeki değişiklikler takip edilmiştir. Bu deneyler modifiye edilmemiş elektrotlarla da kıyaslanmıştır.

Şekil 4.76'da farklı sürelerde PEDOT/MWCNT modifiye elektrotlara $+0.0 \text{ V}$ 'ta 250 mg L^{-1} dsDNA biriktirilmiştir. 300 s biriktirme süresinde guanin ve adenine ait yükseltgenme pik sinyallerinde en yüksek artış gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş elektrot da ise en düşük yükseltgenme pik sinyalleri elde edilmiştir. Ayrıca PEDOT/MWCNT modifiye elektrodun asetat tamponundaki elektrokimyasal davranışıda aynı şekilde gösterilmiştir. Bu boş çözelti davranışında herhangi bir elektroaktif türe rastlanılmamıştır. Sonrasında ise farklı etkileşim sürelerinde Mitomisin C-dsDNA etkileşimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.77). Etkileşim süresi arttıkça guanin ve adenine ait yükseltgenme pik akımlarında azalmalar gözlenmiştir. Bu durum antikanser ilacının DNA'ya ait bazların oksidasyonunu engellediğini göstermektedir (Kuralay ve ark., 2015; Kuralay ve ark., 2016).

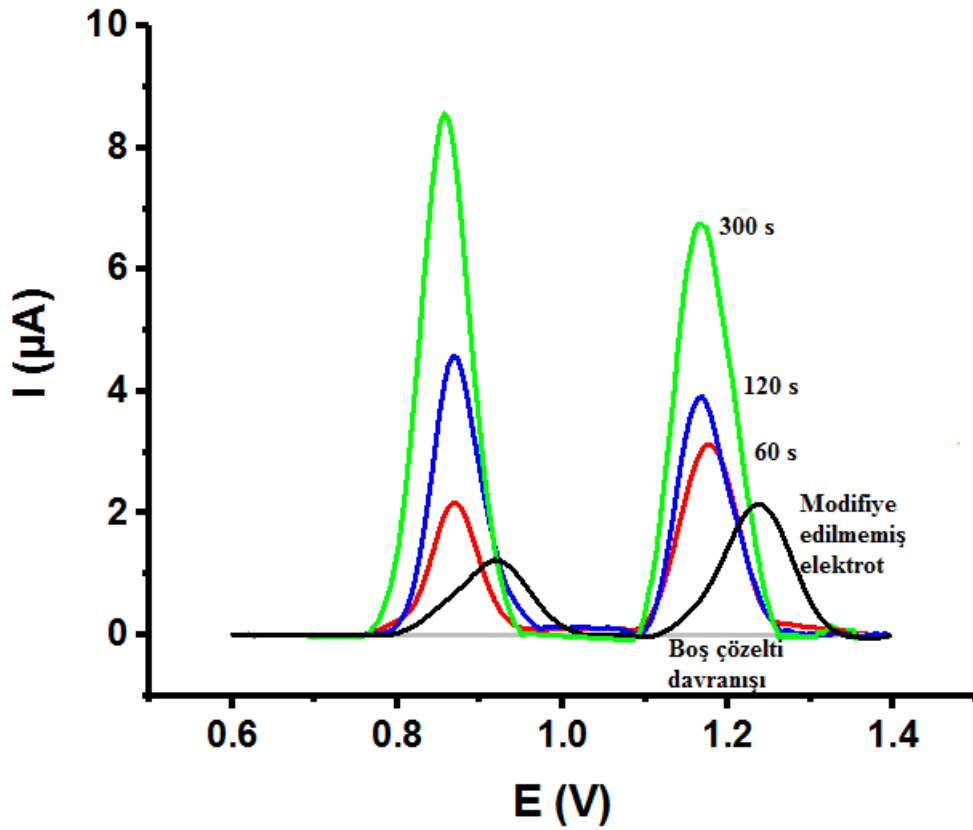


Şekil 4.76. Farklı süreler kullanılarak hazırlanan dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların asetat tamponundaki diferansiyel puls voltamogramları (dsDNA konsantrasyonu: 250 mg L^{-1} , Tarama hızı: 10 mV s^{-1})

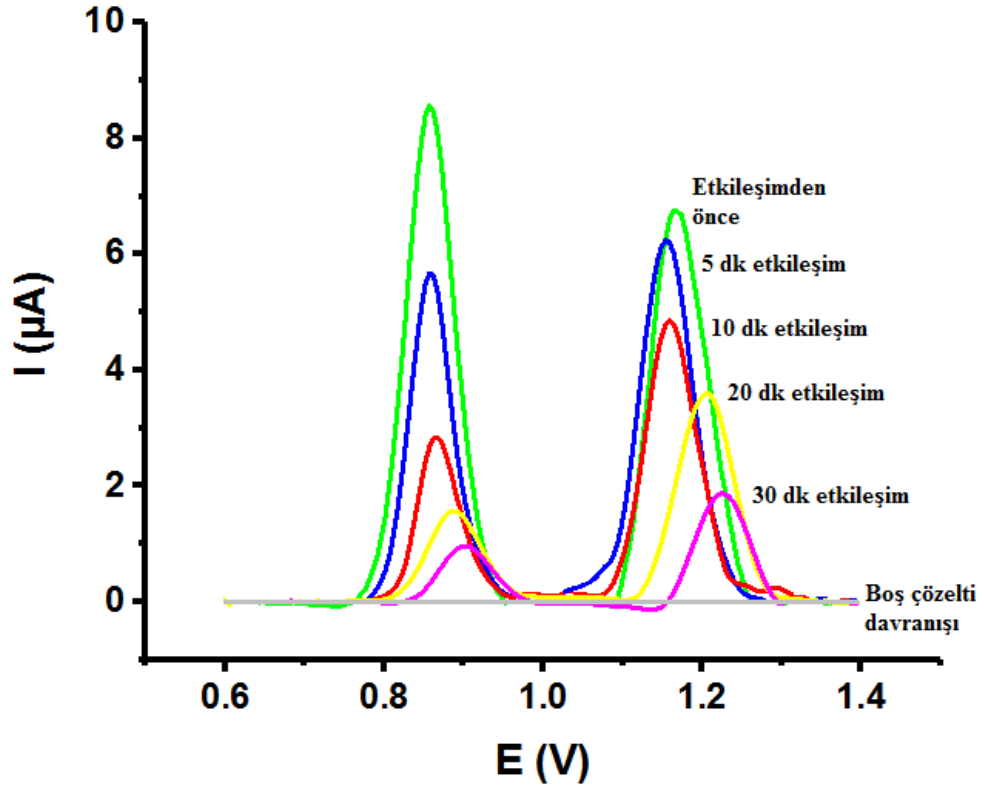


Şekil 4.77. dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Mitomisin C ile etkileşimi (Mitomisin C konsantrasyonu: 100 mg L^{-1} , Tarama hızı: 10 mV s^{-1})

Şekil 4.78’de farklı sürelerde PEDOT/MWCNT modifiye elektrotlara +0.0 V’ta 500 mg L⁻¹ dsDNA biriktirilmiştir. 300 s biriktirme süresinde guanin ve adenine ait yükseltgenme pik sinyallerinde en yüksek artış gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş elektrot da ise en düşük yükseltgenme pik sinyalleri elde edilmiştir. Ayrıca PEDOT/MWCNT modifiye elektrodun asetat tamponundaki elektrokimyasal davranışında aynı şekilde gösterilmiştir. Bu boş çözelti davranışında herhangi bir elektroaktif türe rastlanılmamıştır. Sonrasında ise farklı etkileşim sürelerinde Mitomisin C-dsDNA etkileşimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.79). Etkileşim süresi arttıkça guanin ve adenine ait yükseltgenme pik akımlarında azalmalar gözlenmiştir.

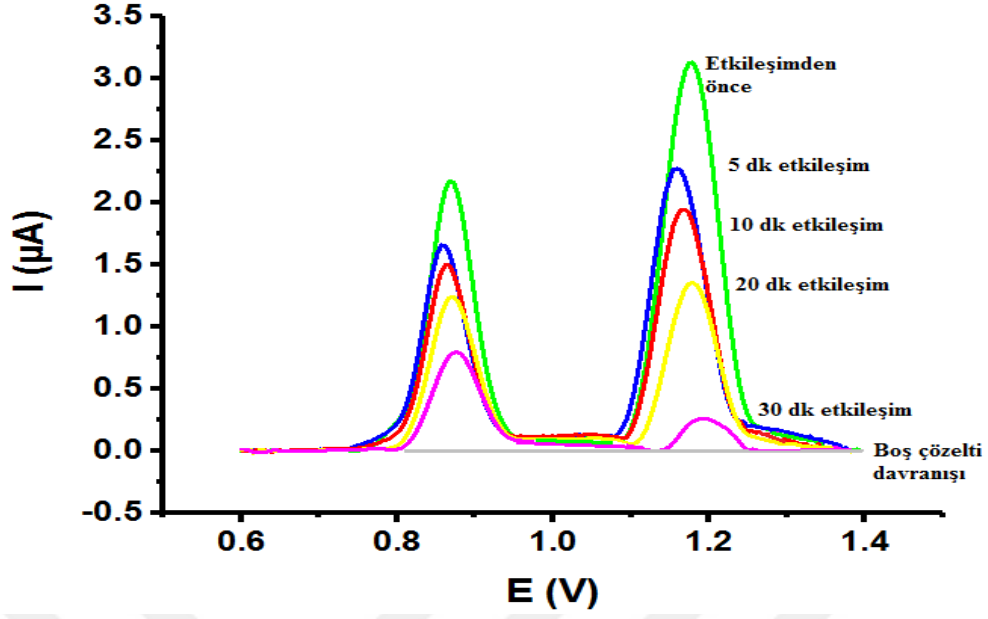


Şekil 4.78. Farklı süreler kullanılarak hazırlanan dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların asetat tamponundaki diferansiyel puls voltamogramları (dsDNA konsantrasyonu: 500 mg L⁻¹, Tarama hızı: 10 mV s⁻¹)



Şekil 4.79. dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Mitomisin C ile etkileşimi (Mitomisin C konsantrasyonu: 100 mg L^{-1} , Tarama hızı: 10 mV s^{-1})

Şekil 4.80'de dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT modifiye elektrotlarla 100 mg L^{-1} Paklitaksel farklı sürelerde etkileştirilmiştir. Ayrıca PEDOT/MWCNT modifiye elektrodun asetat tamponundaki elektrokimyasal davranışında aynı şekilde gösterilmiştir. Bu boş çözelti davranışında herhangi bir elektroaktif türe rastlanılmamıştır. Etkileşim süresi arttıkça guanin ve adenine ait yükseltgenme pik akımlarında azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 4.80. dsDNA immobilize PEDOT/MWCNT elektrotların farklı sürelerde Paklitaksel ile etkileşimi (Paklitaksel konsantrasyonu: 100 mg L^{-1} , Tarama hızı: 10 mV s^{-1})

Elde edilen sonuçlar bu elektrotların DNA-antikanser ilacı etkileşimi, bu etkileşim mekanizmasının incelenmesi ve antikanser ilaçlarının doz belirleme safhasında rahatlıkla kullanılabilceğini işaret etmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPy) çok duvarlı karbon nanotüp varlığında tek kullanımlık elektrot yüzeylerine kaplanmıştır. Deneyleerde iki farklı elektropolimerizasyon yöntemi kullanılmıştır: Dönüşümlü voltametri (CV) ve sabit gerilimde elektroliz. Öncesinde sadece iletken polimer modifiye yüzeyler hazırlanmıştır. CV yönteminde çevrim sayıları, sabit gerilimde elektroliz yönteminde ise elektroliz süreleri değiştirilerek farklı iletken polimer/karbon nanotüp modifiye yüzeyler kaplanmıştır. Bu yüzeylerin elektrokimyasal cevapları redoks probu içeren 0.1 M KCl ortamında incelenmiştir. En iyi elektrokimyasal özellikleri gösteren koşullar tespit edilerek bu defa karbon nanotüplü kompozitler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanmıştır. Kaplı yüzeylerin elektrokimyasal cevapları da redoks probu içeren 0.1 M KCl ortamında dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Ayrıca bu yüzeyler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile de karakterize edilmiştir. Karakterize edilen elektrotlar sonrasında 250 ppm ve 500 ppm çift sarmal deoksiribonükleik asit (dsDNA) ile modifiye edilerek, oluşturulan bu modifiye yüzeylerin oldukça sık kullanılan iki antikanser ilacı (Mitomisin C ve paklitaksel) ile farklı sürelerde (0-30 dk) etkileşimleri incelenmiştir.

- Hazırlanan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)/çok duvarlı karbon nanotüp ve polipirol (PPy)/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye elektrotların elektrokimyasal cevaplarının sadece iletken polimer modifiye elektrotlara nazaran iyileştiği tespit edilmiştir. En iyi polimerizasyon koşulları olarak 5 mM EDOT 3 çevrim, 50 mM EDOT 3 çevrim, 100 mM EDOT 30 s, 30 mM Py 1 çevrim ve 50 mM Py 1 çevrim belirlenmiştir. En iyi elektrokimyasal özellik 50 mM EDOT 3 çevrim koşulunda elde edilmiştir.

- İletken polimer/karbon nanotüp modifiye elektrotların dsDNA immobilizasyonu için çıplak elektroda kıyasla daha uygun bir platform sağladığı görülmüştür.

- İletken polimer/karbon nanotüp modifiye yüzeylerde yüksek hassasiyette dsDNA-Mitomisin C ve dsDNA-paklitaksel etkileşimi çalışılmıştır. Bu antikanser ilaçlarının

DNA bazlarının yükseltgenmesini zorlaştırdığı ve buna bağlı olarak DNA bazlarının (Guanin ve Adenin) yükseltgenme pik akımlarında azalmalar olduğu gözlenmiştir



6. KAYNAKLAR

- Aydemir, N., Malmström, J., Travas-Sejdic, J. 2016. Conducting polymer based electrochemical biosensors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18: 8264-8277.
- Baker, C.O., Huang, X., Nelson, W., Kaner, R.B. 2017. Polyaniline nanofibers: Broadening applications for conducting polymers. *Chemical Society Reviews*, 46: 1510-1525.
- Barsan, M.M., Ghica, E., Brett, C.M.A. 2015. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review. *Analytica Chimica Acta*, 881: 1-23.
- Berridge, R., Wright, S.P., Skabara, P.J., Dyer, A., Steckler, T., Argun, A.A., Reynolds, J.R., Harrington, R.W., Clegg, W., 2008. Electrochromic properties of a fast switching, dual colour polythiophene bearing non-planar dithinoxaline units, *Journal Materials Chemistry*, 17: 247-256.
- Campuzano, S., Kuralay, F., Wang, J., 2012. Ternary monolayer interfaces for ultrasensitive and direct bioelectronic detection of nucleic acids in complex matrices. *Electroanalysis*, 24: 483-493.
- Cha, C., Shin, S.R., Annabi, N., Dokmeci, M.R., Khademhosseini, A. 2013. Carbon-based nanomaterials: Multifunctional materials for biomedical engineering, *ACS Nano*, 7: 2891-2897.
- Clark, L., Lyons, C. 1962. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102: 29-45.
- Colvin, V.L. 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnology*, 21: 1166-1170.
- Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V., Bocchi, V. 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivite d'un noir d'oxypyrrrol electrolytique. *Comptes Rendus Chimie (Sciences Chimiques)* 267: 433-435.
- Dhand, C., Singh, S.P., Arya, S.K., Datta, M., Malhotra, B.D. 2007. Cholesterol biosensor based on electrophoretically deposited conducting polymer film derived from nano-structured polyaniline colloidal suspension. *Analytica Chimica Acta*, 602: 244-251.
- Erdem, A., Kuralay, F., Çubukçu, H.E., Congur, G., Karadeniz, H., Canavar, E. 2012. Sensitive sepiolite-carbon nanotubes based disposable electrodes for direct detection of DNA and anticancer drug-DNA interactions. *Analyst*, 137: 4001-4004.
- Eksin, E., Bolat, G., Kuralay, F., Erdem, A., Abaci, S. 2015. Preparation of gold nanoparticles/single-walled carbon nanotubes/polyaniline composite-coated electrode developed for DNA detection. *Polymer Bulletin*, 72: 3135-3146.
- Gao, C., Chen, G. 2016. Conducting polymer/carbon particle thermoelectric composites: Emerging green energy materials. *Composites Science and Technology*, 124: 52-70.

- Gerard, M., Chaubey, A., Malhotra, B.D. 2002. Application of conducting polymers to Biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 17: 345-359.
- Heinze, J. 1984. Cyclic voltammetry-“Electrochemical spectroscopy”. *New analytical methods* (25). *Angewandte Chemie International Edition*, 23: 831-847.
- Kalanur, S.S., Katrahalli, U., Seetharamappa J. 2009. Electrochemical studies and spectroscopic investigations on the interaction of an anticancer drug with DNA and their analytical applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636: 93-100.
- Kalcher, K., Kauffmann, J.-M., Wang, J., Svancara, I., Vytras, K., Neuhold, C., Yang, Z. 1995. Sensors based on carbon paste electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period. 1990-1993. *Electroanalysis*, 7: 5-22.
- Kara., H.E.S. 2014. Redox mechanism of anticancer drug idarubicin and in-situ evaluation of interaction with DNA using an electrochemical biosensor. *Bioelectrochemistry*, 99: 17-23.
- Khan, R., Dhayal, M. 2009. Chitosan/polyaniline hybrid conducting biopolymer base impedimetric immunosensor to detect Ochratoxin-A. *Biosensors and Bioelectronics*. 24: 1700-1705.
- Kuralay, F., Özyörük, H., Yıldız, A. 2006. Amperometric enzyme electrode for urea determination using immobilized urease in poly(vinylferrocenium) film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114:500-506.
- Kuralay, F., Erdem, A., Abacı, S., Özyörük, H., Yıldız, A. 2009. Characterization of redox polymer based electrode and electrochemical behavior for DNA detection. *Analytica Chimica Acta*, 643: 83-89.
- Kuralay, F., Campuzano, S., Haake, D.A., Wang, J. 2011. Highly sensitive disposable nucleic acid biosensors for direct bioelectronic detection in raw biological samples. *Talanta*, 85: 1330-1337.
- Kuralay, F., Erdem, A. 2015. Gold nanoparticles/polymer nanocomposite for highly sensitive drug-DNA interaction. *Analyst*, 140: 2876-2880.
- Kuralay, F., Tunç, S., Bozduman, F., Oksuz, L., Oksuz Uygun, A. 2016. Biosensing applications of titaniumdioxide coated graphene modified disposable electrodes. *Talanta*, 160: 325-331.
- Luo, X., Killard, A.J., Morrin, A., Smyth, M.R. 2006. Enhancement of a polymer-based biosensor using carbon nanotube-doped polyaniline. *Analytica Chimica Acta*, 575: 39-44.
- Mansfeld, F. 1995. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25: 187-202.
- Mazeiko, V., Kausaite-Minkstimiene, A., Ramanaviciene, A., Balevicius, Z., Ramannavicius, A. 2013. Gold nanoparticle and conducting polymer-polyaniline-based nanocomposites for glucose biosensor design. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18: 187-193.

- Mello, D.L., Kubota, L.T., 2002. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chemistry*, 77: 237-256.
- Merkoçi, A., Pumera, M., Llopis, X., Pérez, B., Valle, M., Alegret, S. 2005. New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. *Trends in Analytical Chemistry*, 24: 826-838.
- Nambiar S., Yeow J.T.W. 2011. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 1825-1832.
- Neidle S. 1997. Crystallographic insight into DNA minor groove recognition by drugs. *Biopolymers*, 44: 105-121.
- Ng, K.L., Khor, S.M. 2017. Graphite-based nanocomposite electrochemical sensor for multiplex detection of adenine, guanine, thymine, and cytosine: A biomedical prospect for studying DNA damage. *Analytical Chemistry*, 89: 10004-10012.
- Otero, T.F., Martinez, J.G., Arias-Pardilla, J. 2012. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. *Electrochimica Acta*, 84: 112-128.
- Palecek, E. 2002. Past, present and future of nucleic acids electrochemistry. *Talanta*, 56: 809-819.
- Pérez-López, B., Merkoçi, A. 2012. Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences. *Microchim. Acta*, 179: 1-16.
- Pumera, M. 2010. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39: 4146-4157.
- Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., Malinauskas, A. 2006. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 51: 6025-6037.
- Pumera, M. 2009. The electrochemistry of carbon nanotubes: Fundamentals and applications. *Chemistry*, 15: 4970-4978.
- Sherigara, B.S., Kutner, W., D'Souza, F. 2003. Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes. *Electroanalysis*, 15: 753-772.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998. *Elektroanalitik kimyaya giriş: Enstrümantal analiz*. Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Kitap Kirtasiye, Ankara, s: 639-673.
- Song, Y., Luo, Y., Zhu, C., Li, H., Du, D., Lin, Y. 2016. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, 76: 195-212.
- Sotzing, G., Reynolds, J.R., Ste, P.J. 1997. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives. 9: 795-798.
- Thakur, H., Kaur, N., Sareen, D., Prabhaka, N. 2017. Electrochemical determination of *M. tuberculosis* antigen based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and functionalized carbon nanotubes hybrid platform. *Talanta*, 171: 115-123.

- Tian, X., Song, Y., Dong, H., Ye, B. 2008. Interaction of anticancer herbal drug berberine with DNA immobilized on the glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, 73: 18-22.
- Thevenot, D.R., Toth, K., Durst, R.A., Wilson, G.S. 2001. Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16: 121-131.
- Tran, H.V., Piro, B., Reisberg, S., Tran, L.D., Duc, H.T., Pham, M.C. 2013. Label-free and reagentless electrochemical detection of micro RNAs using a conducting polymer nanostructured by carbon nanotubes: Application to prostate cancer biomarker miR-141. *Biosensors and Bioelectronics*, 40: 164-169.
- Wang, D., Kou, R., Choi, D., Wang, Z., Nie, Z., Li, J., Saraf, L.V., Hu, D., Zhang, J., Graff, G.L., Liu, J., Pope, M.A., Aksay, I.A. 2010. Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 4: 1587-1595.
- Wang, J. 2005. Nanomaterials-based electrochemical biosensors. *Analyst*, 130: 421-426.
- Wang, J. 2008. Electrochemical glucose biosensors. *Chemical Reviews*, 108: 814-825.
- Wang, Y., Sauriat-Dorizon, H., Korri-Youssoufi, H. 2017. Direct electrochemical DNA biosensor based on reduced graphene oxide and metalloporphyrin nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251: 40-48.
- Xia, L., Wei, Wan, M. 2010. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341: 1-11.
- Xu, S., Zhang, Y., Dong, K., Wen, J., Zheng, C., Zhao, S. 2017. *International Journal of Electrochemical Science*, 12: 3443-3458.
- Zhang, H.M., Li, N.Q. 2000. Electrochemical studies of the interaction of adriamycin to DNA. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 22: 67-73.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nilgün DÜKAR
Doğum Yeri : Bursa
Doğum Tarihi : 16.04.1989
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : dukarnilgun@gmail.com
İletişim Bilgileri : Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/ Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Ordu Üniversitesi	2010-2015
Y. Lisans	Analitik Kimya	Ordu Üniversitesi	2015-2018

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl
Kısmi Zamanlı Öğrenci	Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi	2

Bildiriler:

- 1. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2016. Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Nanocomposites Coated Surfaces. **10. Uluslararası Ege Analitik Kimya Günleri, Çanakkale.**
- 2. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2016. Detection of Mitomycin C-DNA Interaction with Carbon Nanotubes/Polymer Modified Electrodes. **10. Uluslararası Ege Analitik Kimya Günleri, Çanakkale.**
- 3. Lütfi Öksüz, Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, Gözde Yurdabak Karaca, Ümran Koç, Emre Uygun ve Ayşegül Uygun. 2016. miRNA Sensing Self- Propelled Hybrid Micromotors. **3. Uluslararası Biyosensör Kongresi, Ankara**
- 4. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2016. Electrochemical Biosensor for Penicili G Detection. **3. Uluslararası Biyosensör Kongresi, Ankara**
- 5. Nilgün Dükar**, Mehmet Yılmaz, Gökhan Demirel, Filiz Kuralay, 2016. Self Powering Biosensors for Biofuel Cell Applications, **3. Uluslararası Biyosensör Kongresi, Ankara**
- 6. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2017. Preparation of Graphene/Poly(glycine) Composite Modified Graphite Surfaces and Their Applications for Acetaminophen Detection. **22. Uluslararası Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu, Ankara.**
- 7. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2017. pH –Sensitive Polymeric Surfaces for Drug Delivery. **22. Uluslararası Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu, Ankara.**
- 8. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2017. Nanocomposites Coated Surfaces for Electrochemical Nucleic Acid Detection. **Uluslararası Moleküler Spektroskopi Konferansı, Konya**
- 9. Nilgün Dükar**, Filiz Kuralay, 2017. Electroactive Polymer Coated Surfaces for Controlled Drug Release. **Uluslararası Moleküler Spektroskopi Konferansı, Konya**
- 10. Nilgün Dükar**, Dursun Yaşar BAYRAMLI, Filiz Kuralay, 2017.

Grafen/Polipirol Nanokompozit Kaplı Yüzeylerin Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu, ve Sensör Uygulamaları. **23. Ulusal Kimya Kongresi, Ankara**

11. Nilgün Dükar, Filiz Kuralay, 2017. DNA-Antikanser İlacı Etkileşimi İçin Grafen/Polisin Modifiye Elektrotlar. 23. Ulusal Kimya Kongresi, Ankara

12. Nilgün Dükar, Filiz Kuralay, 2017. Investigation of Effect of Antioxidants on DNA Damage. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Antalya

13. Nilgün Dükar, Filiz Kuralay, 2017. DNA Damage Detection using Carbon Nanotubes/Graphene Modified Electrodes, Nanobilim ve Nanoteknoloji

