



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLİ(METİLEN MAVİSİ) MODİFİYE CAMSİ KARBON ELEKTRODUN**  
**RİBAVİRİN'İN MOLEKÜLER BASKILANMASINDA KULLANIMI**

**İBRAHİM SARPER KARAMAN**

**EYLÜL 2014**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(METİLEN MAVİSİ) MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTRODUN  
RİBAVİRİN'İN MOLEKÜLER BASKILANMASINDA KULLANIMI

İBRAHİM SARPER KARAMAN

EYLÜL 2014

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

....../....../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

\_\_\_\_\_  
Müdür

Bu tezi Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN (Başkan)

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU (Danışman, Üye)

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU (Üye)

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### POLİ(METİLEN MAVİSİ) MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTRODUN RİBAVİRİN'İN MOLEKÜLER BASKILANMASINDA KULLANIMI

KARAMAN, İbrahim Sarper

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

EYLÜL 2014, 74 sayfa

Bu çalışmada camsı karbon elektrot metilen mavisinin elektropolimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Elektropolimerizasyon ribavirin içeren ortamda yapılarak ribavirin molekülünün iletken polimer film içerisinde moleküler baskılanması yapılmıştır. Poli(Metilen mavisi) ve ribavirin baskılanmış poli(Metilen mavisi) modifiye elektrotların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ribavirin çözeltilerinde ribavirin baskılanmış modifiye elektrodun empedans spektrumunun ve potansiyelinin değiştiği belirlenmiştir. Modifiye elektrodun ribavirine karşı potansiyometrik cevabı doğrusal olup sensör olarak kullanılabilceği gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektropolimerizasyon, Metilen Mavisi, Voltametri, Potansiyometri, Moleküler Baskılama

## ABSTRACT

### MOLECULAR IMPRINTING OF RIBAVIRINE ON POLY(METHYLENE BLUE) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

KARAMAN, İbrahim Sarper

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Seminar

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Saim TOPÇU

SEPTEMBER 2014, 74 pages

In this study a glassy carbon electrode modified by the electropolymerization of methylene blue. Molecular imprinting of ribavirine in the conductor film was done by electropolymerization in a ribavirine containing media. Electrochemical properties of Poly(Methylene blue) and ribavirine imprinted poly(Methylene blue) modified electrodes were studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and potentiometry techniques. Changes in impedance spectra and potentials of ribavirine imprinted poly(Methylene blue) modified electrode have been determined in ribavirine solutions. The potentiometric response of the modified electrode has a linear characteristic thus it is shown that it can be used as a sensor for ribavirine.

**Keywords:** Electropolymerization, Methylene Blue, Voltammetry, Potentiometry, Molecular Imprinting

## TEŞEKKÜRLER

Tez çalıŐmalarım sırasında gösterdiği sonsuz sabırla bana her konuda yardımcı olan maddi ve manevi desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerini aktararak tezi yönlendiren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya, potansiyometri çalışmalarında yardımını bizden esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Murat YOLCU'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıŐmalarıma verdikleri destekten dolayı değerli arkadaŐlarım zgr ERKAN'a ve Hüseyin UZLU'ya çok teŐekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında maddi ve manevi her konuda destekleriyle yanımda olan annem Nezahat KARAMAN'a, babam Ali KARAMAN'a, ablam Sinem KARAMAN'a ve hayat arkadaŐım Buse FERAH'a çok teŐekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜRLER .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
TABLolar DİZİNİ .....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER DİZİNİ.....	XI
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Band Teorisi .....	2
1.2. İletken Polimerler .....	3
1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik .....	4
1.3.1. İletken Polimerlerde Doplama İşlemi .....	6
1.4. İletken Polimerlerde Sentez Yöntemleri .....	6
1.4.1. Kimyasal Yöntem.....	6
1.4.2. Elektrokimyasal Yöntem.....	7
1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	7
1.6. Modifiye Elektrotlar .....	8
1.6.1. Biyosensörler .....	8
1.6.2. Moleküler Baskılama .....	9
1.7. Litaratür Özeti .....	10
1.7.1. Fenazin, Fenotiazin, Fenoksiazin Türevleri .....	10
1.7.2. Metilen Mavisi .....	11
1.7.3. Baskılama.....	17
1.7.4. Ribavirin'in Yapısı ve Önemi.....	18
2. MATERYAL VE METOT .....	19
2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler .....	19
2.1.1. Potanstiyostat ve Elektrokimyasal Hücre .....	19
2.1.2. Potansiyometre.....	20
2.1.3. pH Metre .....	21
2.2. Kullanılan Kimyasallar.....	21
2.2.1. Tampon Çözeltiler.....	21

2.3. Deneysel Teknik.....	21
2.3.1. Metilen Mavisinin Elektroaktivitesi.....	22
2.3.2. Poli(Metilen Mavisi)'nin Elektropolimerizasyonu.....	22
2.3.3. Ribavirin'in Baskılanması .....	22
2.3.4. Modifiye Elektrodun Ribavirin'e Karşı Elektrokataliz Özelliğinin İncelenmesi .....	22
2.3.5. Modifiye Elektrodun İmpidimetrik ve Potansiyometrik Sensör Davranışının İncelenmesi.....	23
3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	24
3.1. Metilen Mavisi'nin Elektrokimyası.....	24
3.2. Poli(metilen mavisi) Sentezi ve Elektrokimyası .....	24
3.3. Ribavirinli Poli(metilen mavisi) Sentezi .....	34
3.4. İmpidimetrik Sensör Çalışmaları.....	50
3.5. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları .....	53
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	63
KAYNAKLAR .....	68
5. ÖZGEÇMİŞ .....	74



## TABLÖLAR DİZİNİ

**Tablo 3.1** Rib-PMM'nin asetat tamponundaki potansiyel değerleri (pH 2-6)..... 58

**Tablo 3.2** Ribavirinli Poli(Metilen Mavisi) elektrodun potansiyel değerleri..... 62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Katılarda enerji band aralığı .....	2
Şekil 1.2 Bazı yaygın iletken polimerlerin yapısı .....	4
Şekil 1.3 Poliasetilende soliton, polaron, bipolaron yapıları .....	5
Şekil 1.4 Azinlerin Kimyasal Yapıları.....	10
Şekil 1.5 Metilen mavisinin redoks reaksiyonu .....	12
Şekil 1.6 Poli(Metilen Mavisi).....	14
Şekil 1.7 a) Guanin nükleotidi b) ribavirin'in açık yapısı .....	18
Şekil 2.1 Autolab 128N model potansiyostat ve empedans analizörü.....	19
Şekil 2.2 Kullanılan Elektrokimyasal Hücre .....	20
Şekil 2.3 Potansiyometrik Sistem .....	20
Şekil 3.1 $1 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisinin -400 – +600 mV aralığındaki CV'si (pH=8,1)24	24
Şekil 3.2 Poli(metilen mavisi) sentezi 25 döngü .....	25
Şekil 3.3 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (5 döngü) .....	25
Şekil 3.4 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (10 döngü) .....	26
Şekil 3.5 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (15 döngü) .....	26
Şekil 3.6 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (20 döngü) .....	27
Şekil 3.7 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (25 döngü) .....	27
Şekil 3.8 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'leri (5-25 döngü) .....	28
Şekil 3.9 5 döngülü PMM'nin empedans spektrumu .....	29
Şekil 3.10 10 döngülü PMM'nin empedans spektrumu .....	29
Şekil 3.11 15 döngülü PMM'nin empedans spektrumu .....	30
Şekil 3.12 20 döngülü PMM'nin empedans spektrumu .....	30
Şekil 3.13 25 döngülü PMM'nin empedans spektrumu .....	31
Şekil 3.14 PMM'nin sentez basamaklarındaki empedans spektrumları.....	31
Şekil 3.15 PMM'nin pH=3 BRT çözeltisindeki voltamogramı.....	32
Şekil 3.16 PMM'nin pH=5 BRT çözeltisindeki voltamogramı.....	32
Şekil 3.17 PMM'nin pH=7 BRT çözeltisindeki voltamogramı.....	32
Şekil 3.18 PMM'nin pH=9 BRT çözeltisindeki voltamogramı.....	33
Şekil 3.19 PMM'nin pH=11 BRT çözeltisindeki voltamogramı.....	33
Şekil 3.20 PMM'nin pH=8,1 PBS'deki voltamogramı.....	33
Şekil 3.21 PMM'nin 1 mM ferrosen çözeltisinde CV'si (pH=8,1 PBS) .....	34

<b>Şekil 3.22</b> Rib-PMM'nin sentezi 25 döngü.....	35
<b>Şekil 3.23</b> Rib-PMM'nin CV'si (5 döngü) .....	35
<b>Şekil 3.24</b> Rib-PMM'nin CV'si (10 döngü) .....	36
<b>Şekil 3.25</b> Rib-PMM'nin CV'si (15 döngü) .....	36
<b>Şekil 3.26</b> Rib-PMM'nin CV'si (20 döngü) .....	37
<b>Şekil 3.27</b> Rib-PMM'nin CV'si (25 döngü) .....	37
<b>Şekil 3.28</b> Rib-PMM'nin dönüşümlü voltamogramları (5-25 döngü).....	38
<b>Şekil 3.29</b> 5 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu .....	39
<b>Şekil 3.30</b> 10 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu .....	39
<b>Şekil 3.31</b> 15 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu .....	40
<b>Şekil 3.32</b> 20 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu .....	40
<b>Şekil 3.33</b> 25 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu .....	41
<b>Şekil 3.34</b> Rib-PMM'nin sentez basamaklarındaki empedans spektrumları.....	41
<b>Şekil 3.35</b> Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=3) .....	42
<b>Şekil 3.36</b> Rib-PMM'nin $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin ortamında CV'si (BRT pH=3).....	42
<b>Şekil 3.37</b> Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=5) .....	43
<b>Şekil 3.38</b> Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=5).....	43
<b>Şekil 3.39</b> Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=7) .....	43
<b>Şekil 3.40</b> Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=7).....	44
<b>Şekil 3.41</b> Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=9) .....	44
<b>Şekil 3.42</b> Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=9).....	44
<b>Şekil 3.43</b> Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=11) .....	45
<b>Şekil 3.44</b> Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=11).....	45
<b>Şekil 3.45</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=3) .....	45
<b>Şekil 3.46</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=3) .....	46
<b>Şekil 3.47</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=5) .....	46
<b>Şekil 3.48</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=5) .....	46
<b>Şekil 3.49</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=7) .....	47
<b>Şekil 3.50</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=7) .....	47
<b>Şekil 3.51</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=9) .....	47
<b>Şekil 3.52</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=9) .....	48
<b>Şekil 3.53</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=11) .....	48
<b>Şekil 3.54</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, BRT pH=11) .....	48

<b>Şekil 3.55</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si (PBS pH=8,1).....	49
<b>Şekil 3.56</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$ M Ribavirin, PBS pH=8,1).....	49
<b>Şekil 3.57</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $1 \times 10^{-3}$ M Ribavirin, PBS pH=8,1).....	49
<b>Şekil 3.58</b> Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $2 \times 10^{-3}$ M Ribavirin, PBS pH=8,1).....	50
<b>Şekil 3.59</b> PMM filminin empedans spektrumları (■ orjinal film, ● 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5, 10, 20, 30 ve 60 dk).....	50
<b>Şekil 3.60</b> Asitli PMM'nin empedans spektrumları (■ asitli film, ● Fosfat tamponu $1.10^{-2}$ M ribavirin çözeltisi 5, 10, 20, 30 ve 60 dk).....	51
<b>Şekil.3.61</b> Rib-PMM'nin empedans spektrumu ( $1.10^{-3}$ , $3.10^{-3}$ M Ribavirin) .....	52
<b>Şekil 3.62</b> Rib-PMM'nin empedans spektrumları (■ orjinal film, ● 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5, 10, 20, 30 ve 60 dk).....	52
<b>Şekil 3.63</b> Rib-Bas-PMM'nin empedans spektrumları (■ asitli film, ● Fosfat tamponu $1.10^{-2}$ M ribavirin çözeltisi 5, 10, 20, 30, 60, 120 ve 180 dk).....	53
<b>Şekil 3.64</b> PMM'nin sinyalleri( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin) .....	53
<b>Şekil 3.65</b> PMM'nin potansiyometrik sinyalleri (Ac pH:2, 3, 4, 5 ve 6) .....	54
<b>Şekil 3.66</b> Rib-Bas-PMM'nin sinyalleri ( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin) .....	54
<b>Şekil 3.67</b> Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=2, $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin).....	55
<b>Şekil 3.68</b> Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=3, $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin).....	55
<b>Şekil 3.69</b> Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=4, $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin).....	56
<b>Şekil 3.70</b> Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=5, $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin).....	56
<b>Şekil 3.71</b> Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=6, $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin).....	57
<b>Şekil 3.72</b> Rib-PMM'nin potansiyometrik sinyalleri (Ac pH=2, 3, 4, 5 ve 6).....	57
<b>Şekil 3.73</b> Potansiyel(mV)/pH grafiği .....	58
<b>Şekil 3.74</b> Rib-PMM'nin saf sudaki potansiyometrik sinyalleri ( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin) .....	59
<b>Şekil 3.75</b> Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (Saf su) .....	59
<b>Şekil 3.76</b> Rib-PMM'nin 0,01 M NaNO <sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri ( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin) .....	60
<b>Şekil 3.77</b> Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (0,01 M NaNO <sub>3</sub> ).....	60
<b>Şekil 3.78</b> Rib-PMM'nin 0,05 M NaNO <sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri ( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$ M Ribavirin) .....	61
<b>Şekil 3.79</b> Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (0,05 M NaNO <sub>3</sub> ).....	61

**Şekil 3.80** Rib-PMM'nin 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri (1.10<sup>-7</sup> - 1.10<sup>-2</sup> M Ribavirin) ..... 62

## SİMGELER DİZİNİ

Ac	Asetat tamponu
BRT	Britton-Robinson tamponu
CNT	Karbon nanotüp
CV	Dönüşümlü voltametri
DKE	Doymuş kalomel elektrot
E	Potansiyel
ECE	Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
$E_{p_a}$	Anodik pik potansiyeli
$E_{p_k}$	Katodik pik potansiyeli
L-MM	Leuco metilen mavisi
M	Molarite
mM	Milimolar
$MM^+$	Metilen mavisi
MIPs	Moleküler baskılanmış polimerler
mV	Milivolt
NADH	Nikotinamid adenin dinükleotid
Rib-Bas-PMM	Ribavirin baskılanmış poli(Metilen mavisi)
Rib-PMM	Ribavirinli poli(Metilen mavisi)
RNA	Ribonükleik asit
PANI	Polianilin
PBS	Fosfat tamponu çözeltisi
PMM	Poli(Metilen Mavisi)
PPy	Poliprol
PT	Politiyofen
$(SN)_x$	Polisülfür nitrit
V	Volt

## 1. GİRİŞ

Yıllardır süre gelen kullanımları ile polimerler günlük yaşantımızda önemli bir yere sahiptir. Selüloz ve nişasta gibi doğal polimerlerin günlük yaşamda ve endüstride kullanımları çok eski tarihlere uzanır. Yapılan araştırmalar sonucunda Amerika Kıtasında yaşayan yerli kabileler tarafından su geçirmeyen kumaşların ve esnek nesnelerin yapımında doğal kauçuk kullanıldığı tespit edilmiştir. Doğal polimerlerin endüstride kullanımı, işlenmesindeki zorluklar ve hem mekanik hem fiziksel özelliklerindeki yetersizlikten dolayı yerini ilerleyen zamanlarda yarı-sentetik polimerlere bırakmıştır (1).

Priestley'in 1770 yılında "rubber" diye adlandırdığı doğal kauçuk, 1839 yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da C. Goodyear tarafından kükürt ile sertleştirilerek ebonit elde edilmiş ve daha kullanışlı hale getirilmiştir. Su geçirmez ürünlerin üretiminde ve otomotiv endüstrisinde elde edilen bu yarı-sentetik polimerin önemli bir yeri vardır. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schuntzenberger selüloz asetatı ve 1868 yılında Amerika'da J.W.Hyatt pamuk selülozu, nitrik asit ve kamfor ile tepkimeye sokarak plastik teknolojisinin ilk ürünü olan selüloidi elde etmiştir.

1907 yılında Amerikalı L.H.Bakeland fenolformaldehitten % 100 sentetik olan bakaliti elde etmiştir. 1917 yılında dimetil bütadienden suni kauçuk elde eden Alman bilim adamları polimerlerin birer makromolekül olduklarını ileri sürmüşlerdir. 1927 yılında selüloz asetat ve PVC, 1930 da polistiren, 1931 de polimetilmetakrilat, 1936 da polivinil asetat üretimi yapılmıştır.

II. Dünya Savaşı ile birlikte polimer teknolojisi büyük bir hızla gelişmeye başlamıştır. 1952'de K.Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Takip eden yıllarda poliimid, poliarilsülfonlar, poliariliminler gibi yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip polimerler elde edilmiştir (1,2).

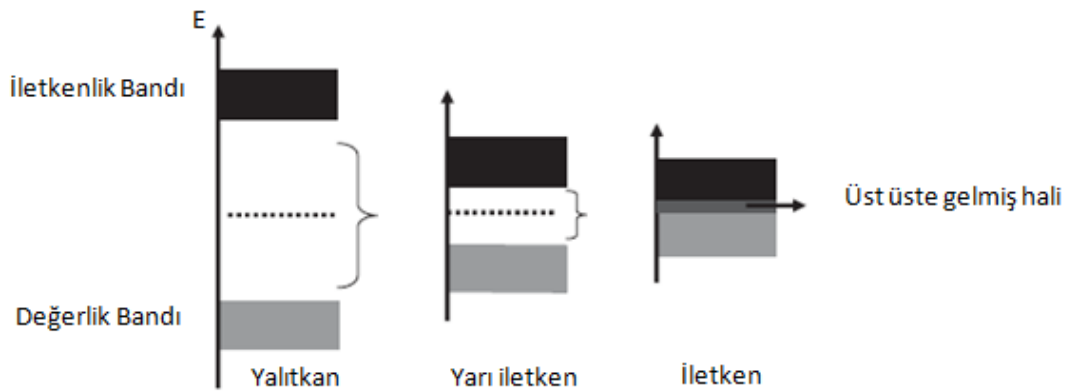
Polimerler uzun yıllar boyunca yalıtkan madde olarak kullanılmış ve iletkenliği üzerine durulmamıştır. Letheby 1962 yılında ilk kez elektrokimyasal olarak sentezlenmiş iletken polimeri yayınlamıştır. Analinin oksidasyonu ile elektrot yüzeyinde organik çözücülerde çözünmeyen bir polimer çöktürülmüştür. 1973 yılında bir inorganik polimer olan (SN)<sub>x</sub>'in iletken madde olarak kullanılması öne sürülmüştür. Öz iletkenliği oda sıcaklığında  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$  olarak ölçülen polimerin

düşük sıcaklıkta bir süper iletken gibi davrandığı tespit edilmiştir. 1970'li yıllarda iletken polimerlerin çıkışı olarak görülen poliasetilen keşfedilmesi bu alandaki gelişmelerin hızlanmasını sağlamıştır. 1979 yılında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle Diaz tarafından polipirol filmi elde edilmiştir. Bu film üzerinde daha öncede çalışmalar yapılmıştır ancak zayıf mekanik ve elektriksel özelliğinden dolayı geliştirilememiştir. 1982 yılında Tourillon ve Garnier tiyofenin anodik oksidasyonu ile politiyofeni elde etmişlerdir (2).

İletken polimer alanında yaptıkları çalışmalarla bu alanda büyük katkılar sağlayan Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid 2000 yılında kimya Nobel ödülünü aldılar (3).

### 1.1. Band Teorisi

Katı haldeki her bir atomun atomik orbitalleri etrafındaki atomların atomik orbitalleriyle çakışarak moleküler orbitalleri oluştururlar. Bu orbitaller belli enerji aralıklarında gruplandıklarında aralarında boşluk olmayan enerji bantları oluşur. En yüksek dolu molekül orbitali ile en düşük boş molekül orbitali arasındaki enerji farkı band aralığı olarak adlandırılır. Yani band aralığı, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkıdır. Bir maddenin elektriksel özelliği bu bantlar arasındaki enerji farklılığına bağlıdır. Selüloz, naylon, poliasetilen gibi iletken olmayan klasik polimerlerin (yalıtkanların) bant aralığı 5,0 eV'tan büyüktür. Yarı iletkenlerin band aralığı 0,5 ile 5,0 eV arasındadır. Metallerde iletkenlik ve değerlik bandı çakışık olduğundan fark bulunmaz. Yalıtkanlar elektriği iletemeyecek kadar geniş band aralığına sahiptir. Metallerin yüksek iletkenliği küçük band aralığı sayesinde madde boyunca elektronların kolay hareketinden kaynaklanır.



Şekil 1.1 Katılarda enerji band aralığı



Yarı iletken polimerlerde değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

Serbest elektron oluşturmaın diğer bir yolu da dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir. Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezi sırasında kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band bağ eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleştirilir ve band eşik enerjisi düşürülür.

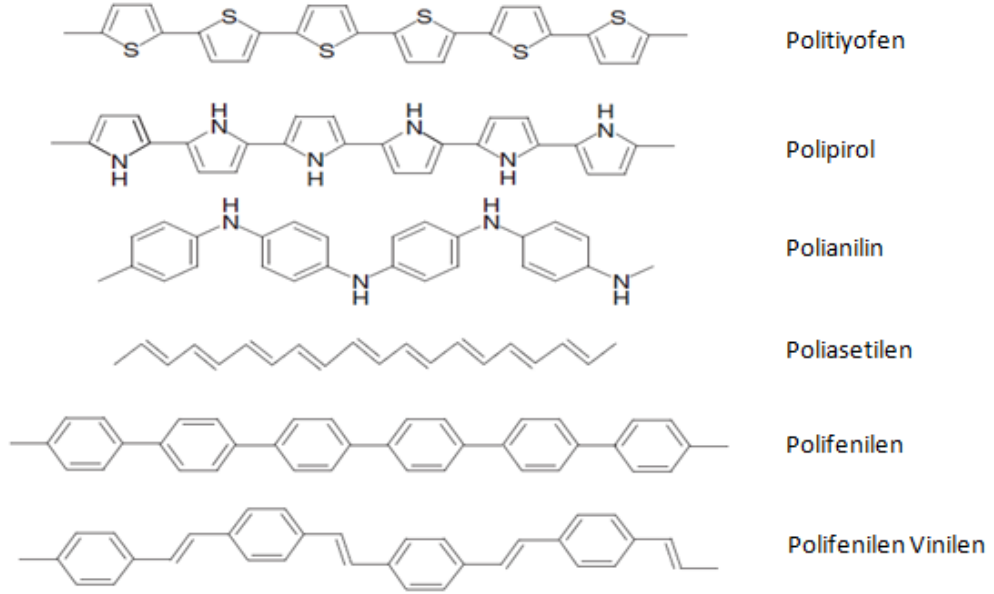
Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir ve komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bundan dolayı metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Elektron hareketi için engel oluşturan bir bant eşiğinde söz konusu değildir. Metal elektronları, valens bandı düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı bant içerisinde veya aynı bant ile örtülmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar.

## **1.2. İletken Polimerler**

Metaller, yüksek iletkenliğe sahiptir ve polimerlere göre oldukça ağırdırlar. Polimerlerin metallere göre hafif, ucuz ve daha kolay şekillendirilebilmesinin yanında iletkenlik özelliğinin de eklenmesi bu yapıları daha çekici hale getirmiştir.

Organik polimerlerin iletkenliğinin keşfedilmesi (poliasetilen) yeni materyallerin sentezlenmesine destek olmuştur. Polianilin, polipirrol, politiyofen, poli(p-Fenilen) gibi çoğu iletken polimerler, yüksek iletkenliği, yüksek redoks tersinirliği, potansiyel ile film renginde değişme ve havada yüksek kararlılığından

dolayı büyük ilgi görmüşlerdir. Enzimlerin immobilizasyonunda, pil elektrotlarında, elektrokromik cihazlarda polimer filmin özelliklerinden yararlanılmıştır. Uygulamalarda kullanılmasının başlıca nedeni iletken polimerin özelliklerinin kontrol edilebilir olmasıdır. Bu nedenle yeni iletken polimerlerin sentezlenmesi yeni özelliklerin kapısını açmaktadır. Polimer film biyoelektrokimyasal aktivite nedeniyle biyometaryaller için kullanılmıştır (4,5).

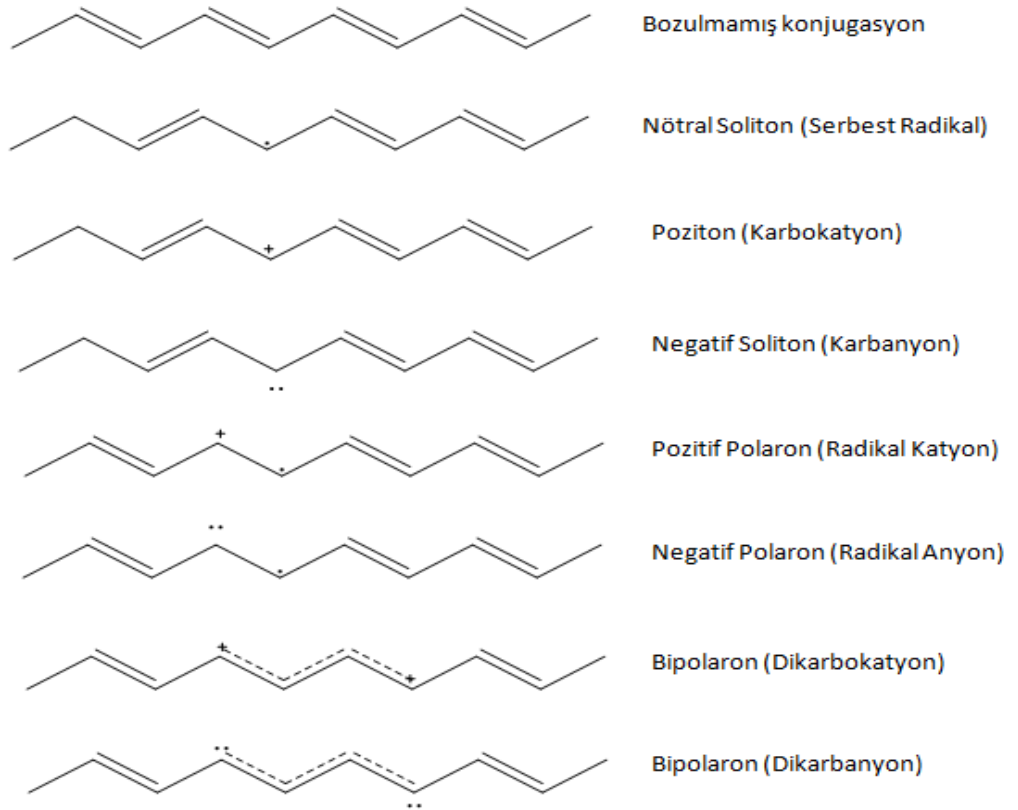


Şekil 1.2 Bazı yaygın iletken polimerlerin yapısı

### 1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik

Doymuş hidrokarbonlarda karbon atomları  $sp^3$  hibritleşmesi yapmıştır ve karbonun değerlik elektronları 4 hibrit orbitaline yerleşmiştir. Polimerik zincirde karbon atomlarının  $sp^3$  hibrit orbitallerinin girişimi ile oluşan kovalent bağlı yapıdaki (tek bağlı) elektronları uyararak için oldukça yüksek enerji gerekmektedir. Oynak elektronlara sahip olmayan bu yapılar yalıtkan özellik göstermektedir. Yapısında  $sp$  ve  $sp^2$  hibriti içeren ikili ve üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle bağ ekseninin alt ve üstünde oluşan  $\pi$  bağındaki  $\pi$  elektronları daha zayıfça tutulduklarından dolayı daha oynaktır. Konjuge çift bağ yapısına sahip polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olmaktadır. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilmektedir. İlki polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan

relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde soliton olarak isimlendirilen farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilir. Konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri yasak enerji aralığında simetrik olarak, iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda bulunur. Katkı maddesini fazla eklenmesi durumunda veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının yani polaronların derişimi daha da artırılması, polaronların kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluşturmasına neden olur. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık bipolaronik hatalar bir zincir üzerinden diğerine atlayabilirler. Sonuç olarak katkılama ile yasak enerji aralığındaki enerji düzeyine yerleşen soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılar polimerlere iletkenlik kazandırmaktadır (6).



**Şekil 1.3** Poliasetilende soliton, polaron, bipolaron yapıları

### **1.3.1. İletken Polimerlerde Doplama İşlemi**

Doplama yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir.

İletken polimerlerin sahip oldukları elektronik iletkenlik yapısal delokalizasyona bağlı olduğu gibi polimerin doplanmasına da bağlıdır. Nötral halde yarıiletken olan bir polimer doping işlemiyle yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabilir. Bu durum doping işlemiyle polimerik yapıda yeni yük taşıyıcılarının (polaron, bipolaron) meydana gelmesi ile açıklanabilir. Doping işlemi p-doping veya n-doping olabileceği gibi kimyasal veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir.

İletken polimerlerde elektrokimyasal dopingleme işleminde polimer yükseltgenme sırasında elektron verir ve indirgenme sırasında elektron alır. Polimerin elektronötralitesini sağlamak için yükseltgenme sırasında ortamda bulunan ve dopant olarak adlandırılan anyonlar yapıya difüzenirken, indirgenmesi sırasında ise dopant anyonu tekrar yapıdan ayrılır. Bu olayın hızı, polimerin gözenek yapısına ve anyonun türüne, çözücü ortama bağlı olarak ortaya çıkan difüzyon hızı ile kontrol edilir. Doping işlemi ile polimerik yapıda oldukça fazla sayıda yük taşıyıcıları oluşturulur. Bu yük taşıyıcılarının hareketliliği polimerin iletkenlik derecesi açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. İletken polimerlerde bu elektriksel yük taşıyıcılarının hareketi için üç olasılık vardır. Yük polimer zinciri boyunca taşınabilir, komşu polimerlere zıplayabilir veya farklı genişlikte atlama işlemi yer alabilir (7,8).

## **1.4. İletken Polimerlerde Sentez Yöntemleri**

### **1.4.1. Kimyasal Yöntem**

Uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntem oldukça ucuz ve istenilen miktarda ürün elde edilebilmesi bakımından önemlidir. Ancak yöntem yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Sentez sırasında kullanılan dopant ve katalizör, oluşan ürünün iletkenliği üzerinde önemli rol oynar. Hem dopantın tipi hem de katkılama seviyesi, polimerin molekül ağırlığı ve iletkenliği gibi özelliklerini etkiler (9).

### **1.4.2. Elektrokimyasal Yöntem**

Elektrokimyasal polimerizasyon film kalınlığının ve mol kütlesinin kontrol edilebilir olması sebebiyle tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemle başlatılan polimerleşmede, potansiyel uygulanarak aktif hale gelen tür katyon, anyon ya da serbest radikal üzere elektrot yüzeyinde reaksiyona girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleşme reaksiyonu, elektrot yüzeyi polimer tabakasıyla kaplanarak reaksiyon durduruluncaya kadar devam eder (9).

### **1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları**

İletken polimerler; elektriksel, termal, çevresel, optik, kimyasal, biyolojik özellikleri, kolay hazırlanmaları ve geniş uygulama potansiyelleri nedeniyle, son yıllarda bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla dikkat çekmektedirler. İletken polimerler, kapasitörler, elektronik aletler, elektrokromik göstergeler, piller, alan etkili transistörler, diyotlar, kimyasal sensörler, biyosensörler ve korozyondan koruma gibi geniş kullanım alanına sahiptirler.

Polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT) ve türevleri hem bilimsel hem de ticari açıdan çok çalışılan iletken polimerlerdir. Politiyofenlerin, iletken polimerler sınıfında önemli olması, üstün termal ve çevresel kararlılıkları, çözünebilirlik, işlenebilirlik ve katkılındığında yüksek iletkenliğe sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Polianilin yüksek iletkenliği, iyi redoks tersinirliği ve havada kararlı olması nedeniyle çok çalışılan polimerler arasındadır. Bir PANI türevi olan Poli(o-fenilendiamin) en çok glikoz, kolesterol, lizin, glutamat, alkol gibi türlere duyarlı amperometrik biyosensör yapımında kullanılmaktadır (10).

Biyosensör yapımında elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerler, hem biyosensörlerin hızını, duyarlılığını ve seçiciliğini geliştirdikleri hem de enzimlerin immobilizasyonu için uygun matriks ortamı oldukları için sıklıkla kullanılmaktadırlar. Tayinleri klinik, çevre, tarım ve biyoteknolojik açıdan önemli olan analitleri ölçmek için iletken polimer temelli pek çok biyosensör geliştirilmiştir (11).

Korozyondan korumada iletken polimerlerin uygulama alanıdır. Ekonomik, güvenlik ve çevresel etkileri nedeniyle, korozyon en önemli problemlerden biridir. İletken polimerler, yumuşak çelik, paslanmaz çelik, demir, alüminyum, bakır gibi metal malzemeler için korozyon koruma kaplaması olarak çok kullanılmaktadırlar.

Bu amaçla; PANI, PPy, PT ve türevleri çeşitli korozif ortamlarda korozyon önleme özellikleri açısından yoğun olarak kullanılmaktadır (12).

### **1.6. Modifiye Elektrotlar**

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son yıllarda günden güne artan pek çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur (13).

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunabilir. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin elektrodun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bundan dolayı modifikasyon sırasında kullanılan polimerler iletken olmalıdır (14).

#### **1.6.1. Biyosensörler**

Biyosensörler; biyolojik tepkimelerde ve buna benzer çeşitli ortamlarda hedef analitleri denetlemek, kalitatif ve kantitatif tayin yapabilmek için kullanılan küçük algılayıcı cihazlardır. Biyokimyasal ve elektrokimyasal iki yapıdan meydana gelmiştir. Biyokimyasal kısım analizlenecek maddeyle etkileşerek onu tanıyabilir ve elektrokimyasal kısım ise bu tanıma olayını ölçülebilir bir sayısal değere çevirir.

Biyosensörlerin sahip olması gereken bir çok özellik vardır. Bunlar seçicilik, kullanım ömrü, tekrarlanabilirlik, kalibrasyon gereksinimi, kararlılık, yüksek duyarlılık, doğrusal çalışma aralığı, hızlı cevap zamanı, basitlik ve ucuzluk gibi önemli parametrelerdir (15,16).

Biyosensörlerde öncelikle analizi yapılacak olan analit madde çözelti içinde biyosensör yüzeyine taşınır. Analit polimerik bir membrana emdirilebilir veya polimerik bir maddeye hapsedilerek tanıyıcı gözenekler oluşturulabilir. Oluşturulan algılayıcı yüzey sayesinde çözelti içerisine daldırılan sensör ile oluşan etkileşim

elektriksel devrelerle ölçülebilir bir boyuta dönüştürülür. Oluşan elektriksel sinyal ile çözeltide bulunan analit derişimi orantılıdır.

Biyosensörlerin özellikle tıbbi uygulamalar, klinik teşhis, biyoreaktörler, gıdalarda kalite kontrol, tarım ve veterinerlikte tanı ve kalite kontrolü, bakteriyel ve viral teşhis kitlerinin hazırlanması, ilaç üretimi, endüstriyel atık su denetimi, askeri savunma sanayi gibi alanlarda kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Biyoteknoloji ve gıda endüstrisinde başta glikoz olmak üzere bir çok monosakkarit, amino asitler, organik asitler, üre ve alkol tayinlerinde enzim sensörleri kullanılmaktadır. Tıp alanında biyosensör olarak en çok enzim sensörleri kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen ilk biyosensör diyabet hastalığının teşhisi için kan ve idrarda glukoz tayinini mümkün kılan glikoz oksidaz elektrodudur. Glikoz oksidaz elektrodu vücuttaki glukoz, üre, şeker gibi biyolojik ürünlerinin takibinin yanı sıra kanserlerin izlenmesi ve mikrobiyal ajanların tespiti amacıyla da kullanılmaktadır.

Günümüzde gıdaların üretimi ve pazarlanması aşamalarında kalite ve kontaminasyon kontrolleri (peptisit, toksitler ve yabancı hormonlar vb.) de biyosensörler kullanılarak yapılmaktadır. Savunma alanında biyosensörler gerek biyolojik savaş ajanlarının belirlenmesinde gerekse takibinde kullanılmaya başlanmıştır. Kara mayınlarının yapımında yoğun olarak kullanılan trinitrotoluenin (TNT) tespitinde kullanılan nitroredüktaz enzimleri ile çalışan biyosensörler kullanılan araçlara örnek verilebilir (17).

### **1.6.2. Moleküler Baskılama**

Moleküler baskılama yöntemi önemli avantajlara sahiptir ve bunlardan yararlanılabilir. Moleküler baskılı polimerin en önemli avantajları hazırlama kolaylığı, kararlılığı, ve düşük maliyetidir. Ayrıca seçici elektrotların algılama bileşeni olan doğal reseptörlerin yerine kullanılabilir. MIPs, baskılanacak moleküllerin varlığında yüksek çapraz bağlı moleküllerin sentezlenmesiyle yapılır. Baskılanan moleküllerin ayrılmasından sonra polimer, baskılanan molekül ya da benzer bileşikler için seçici bir bağlayıcı madde olarak kullanılabilir. MIPs'ın tamamlayıcı bölgeleri çeşitli konfigürasyonlarda hazırlanabilir ve hedef moleküllerin yapısına göre uyarlanabilir. Son 20 yılda baskılı polimerlerin analit tayininde kullanımının arttığı görülmüştür.

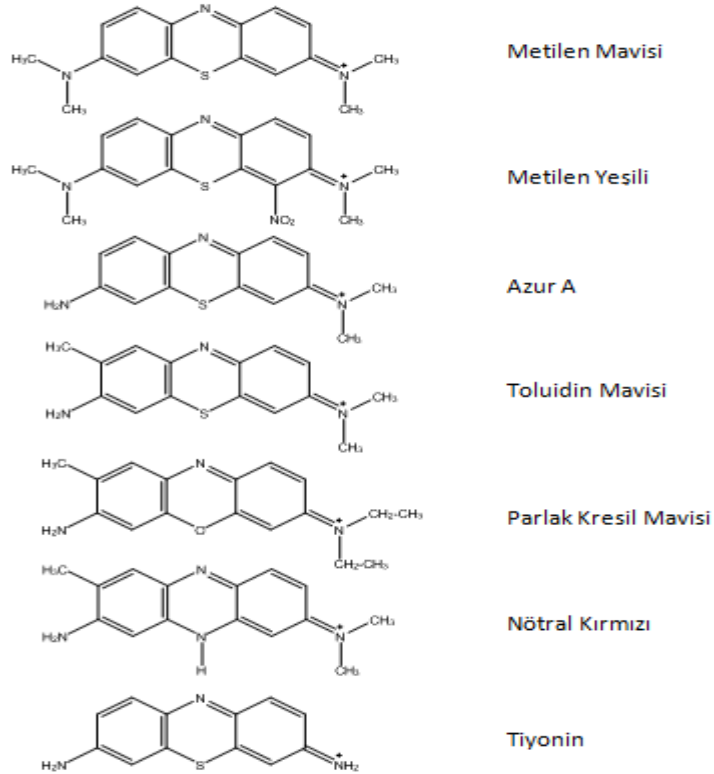
Moleküler baskılamada iletken polimerin elektrosentezi galvanostatik, potansiyostatik ve döngüsel voltametri metotları kullanılarak yapılır. İletken filmin kalınlığının kontrolünü bu basit ve hızlı yöntemler sağlar. Ayrıca polimer kalınlığı ve kaplama yoğunluğu polarizasyon koşullarıyla düzenlenebilir (18).

## 1.7. Litaratür Özeti

### 1.7.1. Fenazin, Fenotiazin, Fenoksiazin Türevleri

Fenazin, Fenoksiazin ve Fenotiazin gibi azin türevleri elektrokatalitik özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu boyaların suda çözünmesi, metal üzerine absorbe olması ve anyonik polimerlerin içine katılabilmesinden dolayı biyomedikal, çevresel ve biyoteknolojik analiz alanlarında sıklıkla kullanılır.

Tiyonin, toluidin mavisi, metilen mavisi, azur ve nötral kırmızısı gibi amino gruplu azin türevleri sulu ortamda tersinmez olarak okside olur ve elektrot üzerinde polimerik film oluşturur. Bu azin türevlerinin düşük çözünürlükleri ve yüksek oksidasyon potansiyellerinden dolayı polianilin ve polipirol gibi iletken polimerlere göre polimerizasyonda akım verimi çok düşüktür (19-23).



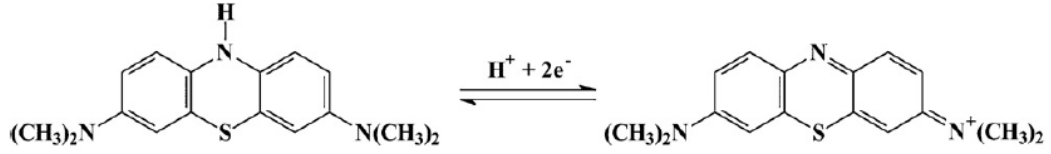
Şekil 1.4 Azinlerin Kimyasal Yapıları



### 1.7.2. Metilen Mavisi

Kontrec tarafından, metilen mavisi ve tiyonin moleküllerinin damlayan civa elektrot üzerindeki adsorpsiyon davranışı dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak fosfat tamponunda pH 7,9'da 1 M NaF ve 1 M KNO<sub>3</sub> destek elektroliti kullanılarak çalışılmıştır (1997). 1.10<sup>-6</sup> M metilen mavisinin -172 mV'da kaydedilen pik akımının 10-200 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı aralığında doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu tip bir davranış redoks reaksiyonunun yüzey kontrollü olduğunu göstermiştir. Metilen mavisi konsantrasyonu 1.10<sup>-5</sup> M'a yükseltildiğinde orjinal pikin pik akımının arttığı ve -147 mV'a kaydığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte daha negatif potansiyelde yeni bir pikin oluştuğu görülmüştür. Konsantrasyon 1.10<sup>-4</sup> M'a çıkarıldığında birinci pikin yeni oluşan pik yanında çok küçük kaldığı ve yeni pikin anodik taramasının pik akımı katodik olandan yüksek sivri bir pik elde edildiği görülmüştür. Konsantrasyona bağlı böyle bir değişim metilen mavisinin elektrot yüzeyine kuvvetlice adsorbe olduğunu göstermiştir (24).

Matsuda ve arkadaşları metilen mavisinin ITO elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışını spektroeletrokimyasal yöntemle incelemişlerdir (2003). 1 mM metilen mavisinin 0,1 M KCl ortamındaki 0,2 ile -0,6 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramında -0,3 V'da bir indirgenme piki -0,20 ile -0,09 V'da iki anodik pik gözlemlenmişlerdir. İndirgenme pikinin tek pik olmasını 2 elektronlu bir indirgenmeye, yükseltgenmenin 2 ayrı pik halinde görünmesini ise absorbe olmuş ve olmamış türün ayrı potansiyellerde yükseltgenmesi ile izah etmişlerdir. Metilen mavisinin elektrot reaksiyonunun literatürde verilen ve Şekil 1.4'de gösterilen katyonik halin 2 elektron ve 1 proton alarak *leuco*-metilen mavisi yapısına dönüştüğünü belirtmişlerdir. Metilen mavisinin absorpsiyonu yansımali UV-Vis spektroskopisi (SOWG) belirlenmiştir. Yansımali spektroskopi ile elde edilen metilen mavisinin absorpsiyon spektrumlarının klasik spektroskopi ile elde edilen verilerle uyduğu görülmüştür. Elektrot potansiyeli 0 volt olduğunda elektrot üzerinde metilen mavisinin dimerik türler halinde absorbe olduğu ve negatif potansiyel uygulandığında (-0,6 V) dimerik türün monomer ve yüksek agregatlara dönüştüğü gözlenmiştir (25).

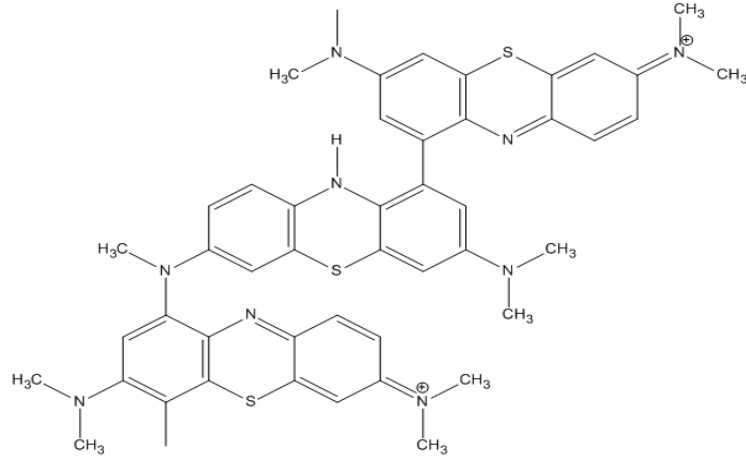


**Şekil 1.5** Metilen mavisinin redoks reaksiyonu

Polimer film ve karbon nanotüp benzersiz kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı son 10 yılda elektrokatalitik reaksiyonlarda büyük ilgi oluşturdu. Yapılan çalışmalarda konjuge polimerlerin çok iyi elektrokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Poli-3-metil tiyofen'de asetilenin indirgenmesi, poliprol tarafından glukoz ve NADH'ın indirgenmesi, poli(nötral kırmızı)'da  $\text{IO}_3^-$  ve  $\text{BrO}_3^-$ 'in indirgenmesi bunlara örnektir. Diğer taraftan CNT'de aynı şekilde hem biyoorganik hem inorganik bileşiklerde elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Glutasyon, karbohidrat, nitrik asit, NADH, hidrojen peroksit'in yanı sıra insulinin belirlenmesi, asidik asidin oksidasyonu ve yakıt hücrelerinde metanolün oksidasyonu için kullanılmıştır. CNT ve konjuge polimer filmlerin elektrokatalitik aktiviteleri ayrı ayrı iyi olmasına rağmen birlikte mekanik kararlılık ve hassasiyet gibi özellikleri nedeniyle elektrokataliz ve diğer tekniklerde verimli olmamıştır. Bu nedenle yeni çalışmalar yapılarak bileşik filmin hazırlanışı geliştirilmiş ve hem CNT hem iletken polimerlerle gelişmiş elektrokatalitik aktivite sağlanmıştır (26,27).

Camsı karbon elektrot üzerine çöktürülen poli(Metilen mavisini)'nin elektrokimyasal özelliklerini ve bir koenzim olan NADH'ın oksidasyonuna polimerin elektrokatalitik etkisini açıklamışlardır. Çözelti pH'sının azalması ile filmdeki yük taşıyıcılarının difüzyon katsayısının arttığını yani elektron difüzyon katsayısının pH'a bağlı olduğunu göstermişlerdir. Polimer modifiyeli elektrotta NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonunun okside olmuş koenzim ve indirgenmiş polimerin yük-transfer kompleksi oluşturması ile devam ettiğini görmüşlerdir. İndirgenmiş polimerin protonlanması ile kompleks oksidasyon ürünlerine daha çabuk ayrıştığını böylece pH'ın azalması ile yük değişim reaksiyonu için hız sabitinin arttığını görmüşlerdir. NADH'ın oksidasyonu için polimerin ikincil okside formunun güçlü oksitleyici kuvvetinden dolayı polielektrolitin monomerik boyadan daha elektrokatalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir (28).

Pirol, anilin, fenol ve tiyofen monomerlerinin elektropolimerizasyonları ile elde edilen yarı iletken polimer filmler mikro ölçekli sensör yüzeyleri oluşturmaları nedeniyle oldukça çok çalışılmıştır. Ancak bu yarı iletken filmler üzerinde bir protein sensörü yapılmak istendiğinde genellikle elektron taşıyıcı olarak verimliliklerinin oldukça düşük olması nedeniyle elektro enzimatik reaksiyonlar için oldukça düşük katalitik akımlar oluşturmaktadırlar. Bu problemin çözümü için uygun olan bir stratejide yarı iletken filmlerin hazırlanmasında bir redoks medyatörünün kullanılmasıdır. Bu prensipten yola çıkarak çeşitli viyolejenler, fenazinler, fenoksiazinler ve fenotiazin türevlerinin elektropolimerizasyonu ile elektrotlar hazırlanmıştır. Fenazinmetosülfat ve fenazinetosülfatın elektropolimerizasyonu ile modifiye edilmiş grafit elektrotlar NADH elektrokatalitik oksidasyonu için kullanılmıştır. Platin elektrotun üzerinde poli(azur A) ile modifikasyonu sonucu hemoglobine karşı yarı tersinir elektrokimyasal cevaba sahip olan bir elektrot hazırlanabilmiştir. Biyokimyasal moleküllere yönelik sensör hazırlama çalışmalarında poli(Metilen mavisi)'nin (Şekil 1.6) ilk kez sentezlendiği çalışmayı Karyakin ve arkadaşları 1993 yılında yapmışlardır. Daha sonra aynı grup camı karbon elektrotlar üzerinde poli(Metilen mavisi) tabanlı bir amperometrik dehidrojenaz biyosensörü yapmışlardır. Elektropolimerizasyon reaksiyonu bir miktar monomerin elektrot yüzeyine absorbe olduktan sonra oldukça yüksek potansiyelerde reaktif bir katyon radikal türünün oluşumu ile başlamaktadır. Karyakin nötral monomerden proton ayrıldıktan sonra katyon radikalinin oluştuğunu göstermiştir ayrıca tersiyer amino grubu içeren monomerlerin primer amino grubu içeren monomerlerin elektropolimerizasyonundan daha yüksek pozitif potansiyelerde olduğunu belirlemiştir. Ayrıca bu mekanizma metilen mavisindeki iki tersiyer amino grubu yerine iki primer amino grubu içeren tiyonin molekülünün elektropolimerizasyonu için Baultrey tarafından da önerilmiştir (1983). Teorik düşünceler ışığında politiyonin yapısı içerisinde monomer birimlerinin -NH-köprüleri vasıtasıyla diğer monomer birimin aromatik pozisyonundaki alfa veya beta pozisyonuna (her ikisi de -NH<sub>2</sub> ye göre orto pozisyonundadır) bağlanmış olabileceğini önermişlerdir (29-33).



**Şekil 1.6** Poli(Metilen Mavisi)

Fenotiazin ve fenoksiazin monomerlerinin sulu çözeltideki optik özellikleri birbirine oldukça benzer ve fenazinin türevi olan nötral kırmızı'dan oldukça farklı bulunmuştur. Fenotiazin ve fenoksiazinlerin pH 3-11 aralığında verdikleri ana pikin pH'dan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisi için 664 nm'de maksimum absorpsiyon piki 612 nm'de bir omuz piki belirlenmiştir. Geçirgen altın elektrot kullanılarak monomerlerin polimerizasyonu gerçekleştirildiğinde fenotiazin ve fenoksiazin polimerlerinin 601 nm'de merkezlenen geniş bir pik maksimumu elde edilmiştir. Bu spektroelektrokimya çalışması ile metilen mavisi ve metilen yeşili monomerlerinin polimerik yapı içerisinde adsorbe olarak kaldığı belirlenmiştir (34).

Zhou ve arkadaşları toluidin mavisi modifiye elektrodu -0,3 ile +1,3'de (DKE) sulu çözeltisinden  $5 \cdot 10^{-3}$  toluidin mavisi kullanılarak dönüşümlü voltametri ile sentezlemeyi başarmışlardır (2010). Polimer modifiye elektrodun fosfat ortamında NADH'nin katalitik oksidasyonu için medyatör olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca glukozdehidrojenaz enziminin toluidin mavisinin polimerizasyonu sırasında yapıya immobilizasyonu ile bir glukoz enzim elektrodu elde etmişlerdir.  $5 \cdot 10^{-5}$  ile  $3 \cdot 10^{-3}$  M'luk D-glukoz konsantrasyonunda doğrusal cevaba sahip amperometrik cevap elde etmişlerdir (35).

2004 yılında Komura ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile camı karbon elektrot üzerine çöktürülen poli(Metilen mavisi)'nin NADH koenziminin oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi tayin edilmiştir. Polimerik filmin elektrokimyasal karakteristik özellikleri belirlenmiştir.  $0,071 \text{ cm}^2$ 'lik camı karbon elektrot üzerine 1,3 mM  $\text{MM}^+$  çözeltisinden 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren pH'sı 8 olan

çözeltisinden elektrot yüzeyine çöktürülmüştür. Çalışma elektrodunun potansiyeli 0 ile +1,1 V (Ag/AgCl) aralığında  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında tekrarlamalı dönüşümlü voltametri ile değiştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları azot atmosferinde platin kafes karşı elektrodu ve Ag/AgCl elektrodu kullanılarak 0,2 M NaCl çözeltisinde 8 mV'luk sinüzoidal bir pertürbasyon potansiyeli uygulanarak  $10^5$ - $10^{-4}$  Hz aralığında alınmıştır. pH 8 de tamponlanmış sulu çözeltide 1 V'u aşan potansiyelerde  $\text{MM}^+$ 'nin camı karbon elektrot üzerinde elektroaktif polimer oluşturduğu bildirilmiştir. 0,2 M NaCl ortamında (pH=7) alınan dönüşümlü voltamogramı iki redoks çiftinden oluşan geniş bir bant göstermiştir. 1. pik -0,06 V'da (omuz) ve 0 V'da anodik piki ile -0,20 V'da 2. katodik pik ve -0,15 V'da anodik piki belirlenmiştir. 2. potansiyeller 0,5 mM  $\text{MM}^+$  içeren çıplak elektrotta gözlenen potansiyellere ( $E_{p_k}=-0,19 \text{ V}$  ve  $E_{p_a}=-0,16 \text{ V}$ ) yaklaşık eşittir. Monomerik boyar maddenin keskin oksidasyon piki tarama hızına doğrusal olarak bağlı pik akımı göstermesi indirgenme ürünü olan L-MM'nin elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonuna atfedilmiştir. Çözelti asitlendirilerek pH düşürüldüğünde polimer piki ile monomer piki daha pozitif potansiyellere kayarak 0,5 M HCl çözeltisinde birleşmiştir. pH 1-5 aralığında polimer 55 mV/pH birimi ile pozitive kayarken diğeri 30 mV/pH birimi ile kaymıştır. Bu değişimde  $\text{MM}^+$ 'nin 2 elektron 1 proton alarak L-MM dönüşümüne ait olduğu öne sürülmüştür. Görünür bölge spektroskopisi çalışmasından  $\text{MM}^+$  adsorpsiyon piki 615 nm'de yaklaşık 660 nm'de bir omuzla beraber görülmüştür. Bu pikler  $\text{MM}^+$ 'nin sulu çözeltideki maksimum adsorpsiyon yaptığı 665 nm ve 610 nm'deki omuz pikinden daha kısa dalga boyundadır. Ayrıca poli(Metilen mavisi) adsorpsiyon spektrumlarının elektrot potansiyeline bağlı olduğuda belirlenmiştir. Polimer indirgendikçe görünür adsorpsiyon bandının kaybolduğu indirgenmiş leuco formu olan 10-Hidro-Fenotiazin yapısında konjugasyon bozulmaktadır. Poli(Metilen mavisi) filmlerinin empedans spektrumlarında yüksek frekanslarda yaklaşık 45 derecelik bir eğimle bir doğrusal çizgi ve düşük frekanslarda neredeyse dikey bir çizgi elde edilmiştir. 45 derecelik çizginin film içindeki yük taşıyıcılarının difüzyonundan kaynaklandığı dikey çizginin ise sonlu film kalınlığından dolayı yük doygunluğundan kaynaklandığını açıklamışlardır. Nötral çözeltiler içerisinde yüksek frekanslarda bir yarı dairenin oluştuğu bu yarı dairenin ara yüzey çift tabaka kapasitansı ve ara yüzey yük transfer direncinin paralel bir kombinasyonundan kaynaklandığını bildirmişlerdir. Elde edilen

bu filmin 1 mM NADH çözeltisinde (pH=7 ve 0,2 M NaCl) NADH oksidasyonunun aşırı gerilimini 0,5 V düşürdüğü belirlenmiştir (36).

İnzelt ve arkadaşları poli(Metilen mavisi)'nin oluşumunu ve redoks dönüşümünü elektrokimyasal kuartz mikrobalsans kullanarak incelemişlerdir (1995). Altın elektrot kullanılarak -0,6 ve 1,0 V (DKE) aralığında potansiyel çevrim yapılarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destek elektrolitinde (pH=8,2) fosfat tamponunda poli(Metilen mavisi)'ni sentezlemişlerdir. Katyonların rol oynamadığı polimerin redoks dönüşümü sırasında anyonların sorpsiyonunun ve desorpsiyonun olduğu belirlenmiştir. Polimerin oksidasyonu sırasında Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonlarının film içine difüzyonları kuartz kristalinin frekans değişiminden ispat edilmiştir (37).

Mu ve Liu metilen mavisinin platin folyo elektrot üzerindeki elektropolimerizasyonunu çalışmışlardır (1999). 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0,5 M KCl destek elektroliti yanında 0,76 mM metilen mavisinin kullanıldığı elektropolimerizasyon çalışmalarında pH 6'dan daha düşük değerlerde metilen mavisinin polimerleşmediği belirlenmiştir. pH 12'de yapılan elektropolimerizasyonda elektrot üzerine filmin çöktürülebildiği ancak oluşan filmin iyi elektrokimyasal özellikler göstermediği belirlendiğinden optimal pH olarak 9,19 seçilmiştir. Ayrıca -0,4 ile +1,1 V aralığındaki elektropolimerizasyon ile -0,4 ile +0,9 V aralığındaki elektropolimerizasyonu kıyasladıklarında +1,1'de polimerin aşırı oksidasyona uğradığı ve ilk basamaklardan sonra polimerizasyon hızının oldukça düşmesine karşılık +0,9 V sınırı kullanıldığında polimerizasyon hızının başlangıçta düşük olmasına rağmen döngü sayısı arttıkça daha yüksek akımlı daha kalın polimer filminin elde edildiği belirlenmiştir. Raman spektroskopisi ile yapılan çalışmada elektropolimerizasyon sonucunda halka açılmasının olmadığını belirlemişlerdir. Ayrıca oluşan poli(Metilen mavisi)'nin 0,5 M KCl 0,5 M borik asit (pH=3) deki farklı tarama hızlarında alınan CV'leri ile anodik ve katodik pik potansiyelinin 25-600 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı aralığında çok az değiştiğini bununda poli(Metilen mavisi)'nin iyi bir elektrokimyasal tersinirliğe sahip olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. 0,5 M KCl ve 0,5 M borik asit ortamında pH 2'den 8'e kadar 48 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogramlarında pik potansiyellerinin pH arttıkça (pH 6'ya kadar ) negatife doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum poli(Metilen mavisi) redoks prosesinin proton konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu

göstermiştir. Oksidasyon sırasında protonlar polimerden çözeltiliye indirgenme sırasında çözeltiliden polimere doğru hareket ettiği şeklinde yorumlanmıştır (38).

Nicolai ve arkadaşları metilen mavisinin gümüş elektrot üzerindeki indirgenmesinin civa, platin, altın ve grafit elektrotlar üzerinde olandan farklı olduklarını belirlemişlerdir (2002). Bu elektrotlar üzerinde heterojen bir indirgenme mekanizması izleyen metilen mavisinin L-MM'ne dönüşümü iki ardışık elektron transferinin hızlı bir proton transferi (ECE mekanizması) ile birlikte olduğunu göstermiştir. Gümüş elektrot üzerinde bundan farklı olarak iki ayrı katodik pik iki ayrı anodik pik görülmüş ve elektron aktarım hızlarının diğer mekanizmadan farklı olmak üzere daha yavaş olması nedeniyle indirgenmenin iki ayrı basamakta olduğunu bildirmişlerdir (39).

Ortiz ve arkadaşları poli(Metilen mavisi)'nin oluşum ile ilgili yapmış oldukları çalışmada EQCM ve spektroelektrokimya çalışmaları yapmışlardır (2009). Bu çalışmalar sonucunda metilen mavisinin pH 7 fosfat tamponundaki elektro polimerizasyonunun çözünürlüğü yüksek düşük molekül ağırlıklı oligomerler nedeniyle çöktürme veriminin %100'den daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca EQCM çalışması ile polimerin protonlanma derecesinin özellikle düşük pH'lar da yapıya katılan anyonlara bağlı olduğunu belirlemişlerdir (40).

Umasankar ve Shen-Ming yaptıkları çalışmada camsı karbon elektrot üzerine poli(nötral kırmızı) ile fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüp içeren iletken bileşik film sentezlemişlerdir (2007). Elektrot üzerine yüklenen çok duvarlı karbon nanotüp miktarı arttığı zaman çok iyi bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir. Askorbik asit, dopamin ve ürik asit ile yaptıkları elektrokataliz çalışmalarında iletken film sentezli elektrodun çıplak camsı karbon elektroda göre çok daha fazla elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır (41).

### **1.7.3. Baskılama**

Jianping ve arkadaşları dopamin tayini için o-aminofenol moleküler baskılı elektropolimer temelli bir seçici sensör yapmışlardır (2009). Altın elektrot üzerinde 0,01 M dopamin, 0,02 M o-aminofenol ve 0,1 M NaClO<sub>4</sub> içeren çözeltide 100mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 30 döngülük döngüsel voltametri ile elektropolimerizasyon işlemini uygulamışlardır. Oluşturulan polimerde baskılanan dopamin moleküllerini kaldırmak için 12 saat 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde bekletmişlerdir. Kuvvetli asidik ortamda moleküler baskılı membran ile dopamin arasındaki hidrojen bağlarının

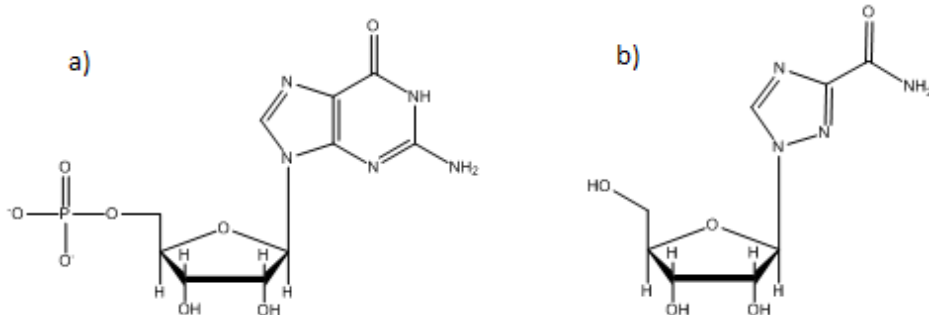
bozulmasıyla polimer yüzeyinde dopamine ait boşlukların oluştuğunu ve bu boşlukların dopamine duyarlı olduğunu ispatlamışlardır (42).

#### 1.7.4. Ribavirin'in Yapısı ve Önemi

Virüslerin sebep olduğu pek çok hastalık bulunmaktadır. Hepatit B, Hepatit C, soğuk algınlığı, grip ve uçuk bunlara örnek olarak verilebilir. Daha ciddi olanlarına ise kuduz, Ebola, AIDS, çiçek ve Kırım-Kongo kanamalı ateşi hastalığı verilebilir. Virüslerin hastalığı meydana getirmesini sağlayan çeşitli mekanizmalar vardır. Başlıca hasar mekanizması çoğalmak için kullandığı konakçı hücreyi parçalamasıdır. Eğer canlıda çok sayıda hücre kaybı söz konusu olursa hastalık hayati tehlike oluşturabilir.

Ribavirin pek çok viral hastalığın tedavisinde kullanılan anti-viral bir ilaç etken maddesidir. Ribavirin RNA sentezini durduran bir nükleotit inhibitörüdür. Ticari isimlerine örnek olarak Copegus, Rebetol, Ribasphere, Vilona ve Virazole verilebilir. Hepatit C'nin tedavisinde peginterferon alfa 2a veya 2b ile beraber yaygın olarak kullanılmaktadır. HIV ve Kırım-Kongo kanamalı ateşi gibi hastalıklarda da kullanıldığı bildirilmiştir (43-46).

Ribavirin metabolize olduğunda hücre içinde fosfatlanır ve pürin RNA nükleotidine benzer. Bu doğal benzerlik sayesinde adenosin veya guanosin nükleotitleri yerine RNA içine girer ve urasil veya sitozin ile eşleşir. Bu tip bir aşırı RNA mutasyonu virüslerin RNA polimeraz enzimlerini bloke ederek replikasyonunu engellemektedir. Şekil 1.4'de guanin nükleotidi ile ribavirin'in yapısal benzerliği gösterilmiştir. Bir nükleotit 4 temel bazdan biri ile riboz şekeri ve bir fosfat grubundan oluşur. Ribavirin'in IUPAC adı 1-[(2R,3R,4S,5R)-3,4-dihidroksi-5-(hidroksimetil)oksolan-2-yl]-1H-1,2,4-triazol-3-karboksamid'tir.





## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

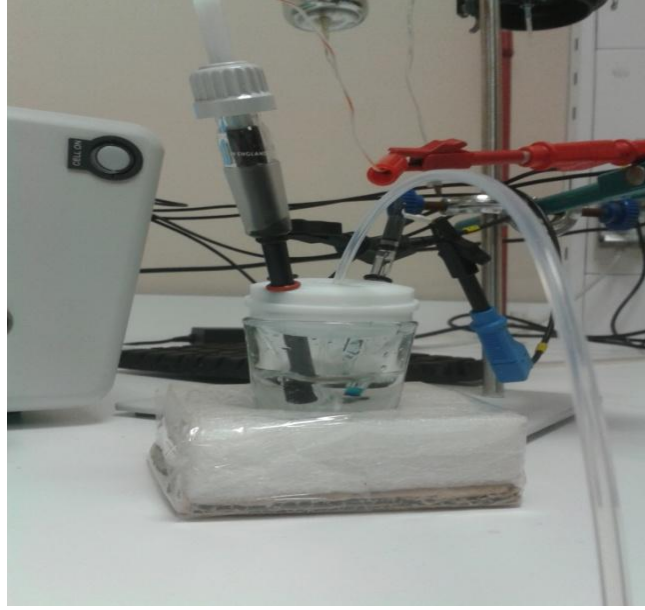
Yapılan çalışmaların hepsinde kullanılan ultra saf su Sartorius Stedim(Arium\*611UV) marka ultra deiyonize su cihazından temin edildi. Hassas tartım işlemleri için Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanıldı.

#### 2.1.1. Potanstiyostat ve Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal ölçümler ve metilen mavisinin elektropolimerizasyonun da Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Autolab 128N model potanstiyostat ve galvanostat cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.1). 3 elektrotlu çalışma hücresinde (Şekil 2.2) çalışma elektrodu olarak 3 mm çaplı camsı karbon elektrot (BASi MF-2012), karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrodu olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrodu kullanılmıştır.



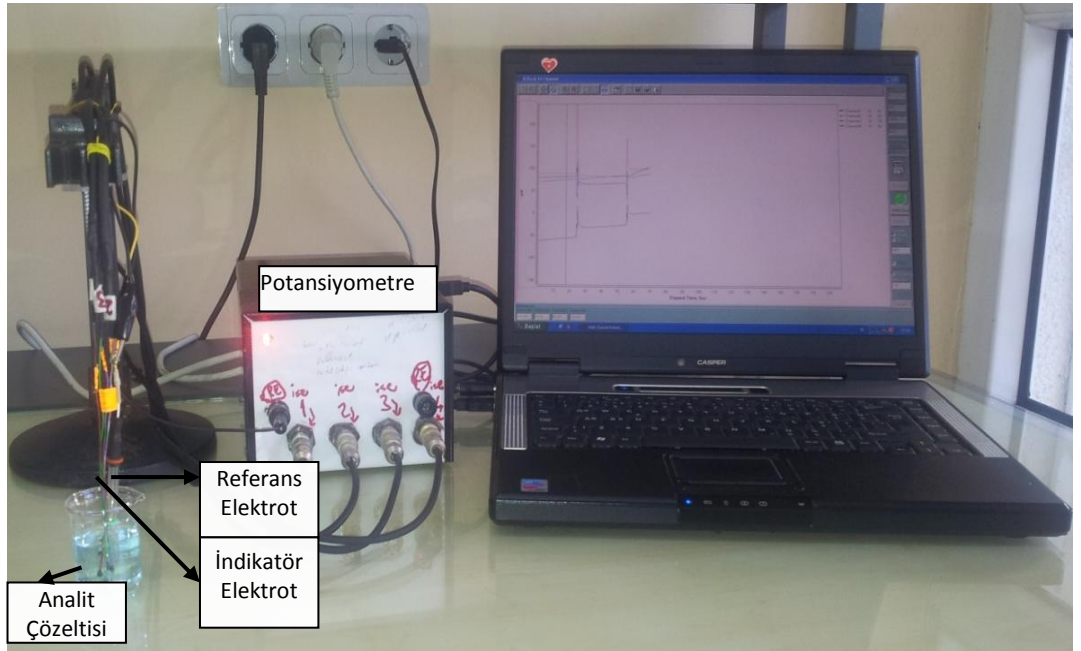
Şekil 2.1 Autolab 128N model potansiyostat ve empedans analizörü



**Şekil 2.2** Kullanılan Elektrokimyasal Hücre

### 2.1.2. Potansiyometre

Potansiyel ölçümleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ömer ANDAÇ'ın desteği ve sensör araştırma laboratuvarımızın ortak projesi (Giresun Üniversitesi FEN-BAP-A-160512-36 nolu) ile tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla (Şekil 2.3) gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Basi-MF-2079-RE-5B marka Ag/AgCl elektrot kullanıldı.



**Şekil 2.3** Potansiyometrik Sistem

### 2.1.3. pH Metre

pH ölçümleri Eutech Cyberscan 500 model pH metre ile yapılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu pH 4,00 ve 7,00 tabletlerinin 100 mL'lik çözeltileri hazırlanarak yapılmıştır.

## 2.2. Kullanılan Kimyasallar

Metilen mavisi, potasyum difosfat, ferrosen, mutlak etanol, fosforik asit, borik asit, asetik asit, potasyum klorür, hidroklorik asit, sodyum hidroksit ve dimetilsülfoksit merck firmasının analitik saflıktaki ürünleri kullanılmıştır.

### 2.2.1. Tampon Çözeltiler

*Britton-Robinson (BR) Tamponunun Hazırlanışı:*

Destek elektroliti olarak pH=2,00-12,00 arasında kullanılan BR tamponu kullanılmıştır. BR tamponunun hazırlanışı şöyledir: 50 mL 0,5 M Borik asit (Merck), 50 mL 0,5 M Fosforik asit (Merck) ve 50 mL 0,5 M Asetik asit (Merck) karıştırılıp su ile 500 mL'ye tamamlanır. Derişik NaOH (Merck) çözeltisinden mikropipetle gereği kadar ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlanır.

*Fosfat Tamponunun Hazırlanışı:*

$\text{KH}_2(\text{PO}_4)$ 'ten 3,40 g alınarak 250 mL suda çözülür ve 0,1 M'lık çözeltisi balon jodede hazırlanır. pH'sı istenen değere derişik NaOH çözeltisi ilavesi ile ayarlanır.

*Asetat Tamponunun Hazırlanışı:*

$\text{CH}_3\text{COOH}$ 'tan 1,43 mL alınarak 500 mL suda çözülür ve 0,05 M'lık çözeltisi balon jodede hazırlanır. pH'sı istenen değere derişik NaOH çözeltisi ilavesi ile ayarlanır.

## 2.3. Deneysel Teknik

Elektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce camsı karbon elektrodun yüzeyi 50 nm'lik alümina tozu süspansiyonu ile düz bir zemin üzerinde parlatıldı. Bu işlem için BASi PK-4 polishing kit kullanıldı. Elektrot saf sudan geçirildikten sonra 30 saniyelik sonikasyon işlemine tabi tutuldu. Uygulanan bu işlemlerle elektrot yüzeyindeki organik ve inorganik kirlilikler uzaklaştırılarak temiz ve parlak bir yüzey elde edildi. Kullanılan hücre, karşıt elektrot ve referans elektrot 3 kez ultra saf sudan geçirildikten sonra elektrotlar hücreye yerleştirildi.

### **2.3.1. Metilen Mavisinin Elektroaktivitesi**

Metilen mavisinin camısı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışını incelemek üzere 10 mL 0,1 M fosfat tamponunda  $1.10^{-5}$  M metilen mavisi olacak şekilde hazırlanan çözeltide -400, +600 mV aralığında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Bu çalışmada tarama hızı  $100 \text{ mVs}^{-1}$  olarak sabit tutulmuştur.

### **2.3.2. Poli(Metilen Mavisi)'nin Elektropolimerizasyonu**

Elektropolimerizasyonda pH'sı 8,1 olan 0,1 M fosfat tamponu içeren 9,5 mL çözeltiye  $2.10^{-2}$  M sulu metilen mavisi çözeltisinden 0,5 mL ilave edilerek hazırlanan deposizyon çözeltisi kullanılmıştır. -0,4 ile +1,2 V sınır değerlerinde 25 döngülük  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında döngüsel voltamogramları alınarak monomerlerin camısı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonu sağlandı. 5, 10, 15, 20, 25 döngülük değerlerde elektropolimerizasyon kesilerek CV ve empedans ölçümleri ile film yapısındaki değişimler incelenmiştir.

### **2.3.3. Ribavirin'in Baskılanması**

PMM kaplamak için kullanılan çözeltinin içerisine konsantrasyonu 0,01 M olacak şekilde ribavirin ilave edildi. PMM'sinin elektropolimerizasyonunda kullanılan parametreler moleküler baskılama için de aynı şekilde uygulanarak elektrot üzerinde polimerizasyon gerçekleştirildi ve ribavirinin polimetilen mavisi içine doplanması sağlandı.

Elde edilen ribavirinli poli(metilen mavisi) içinde uygun boşluklar oluşturarak hapsolmuş (doplanmış) ribavirin moleküllerini polimerik yapı dışına çıkarmak için 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'le 1 gün muamale edilmiş ve daha sonra 1 saat ultra saf suda bekletilerek yıkanmıştır.

### **2.3.4. Modifiye Elektrodun Ribavirin'e Karşı Elektrokataliz Özelliğinin İncelenmesi**

Moleküler baskılanmış poli(Metilen mavisi) modifiye elektrodun ribavirine karşı elektrokatalitik etkinliğinin olup olmadığını anlamak üzere öncelikle fosfat tamponunda ve farklı pH'lardaki BRT tamponlarında farklı konsantrasyonlarda ribavirin varlığındaki dönüşümlü voltamogramları alınarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda çözelti ortamında  $5.10^{-4}$ ,  $1.10^{-3}$ ,  $2.10^{-3}$ ,  $5.10^{-3}$  M ribavirin olacak şekilde ayarlanarak tekrarlanmıştır.

### 2.3.5. Modifiye Elektrodun İmpidimetrik ve Potansiyometrik Sensör Davranışının İncelenmesi

Moleküler baskılanmış poli(Metilen mavisi) modifiye elektrodun ribavirine karşı impidimetrik sensör davranışının olup olmadığını anlamak üzere öncelikle cihaz kısmında tarif edilen üçlü elektrot sistemi kullanılarak kaydedilmiştir. Burada çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, poli(metilen mavisi) kaplı elektrot, moleküler baskılama yapılmış ve elektrokimyasal film içinde ribavirin bulunduran elektrot ve moleküler baskılanmış modifiye elektrotlar kullanılmıştır.

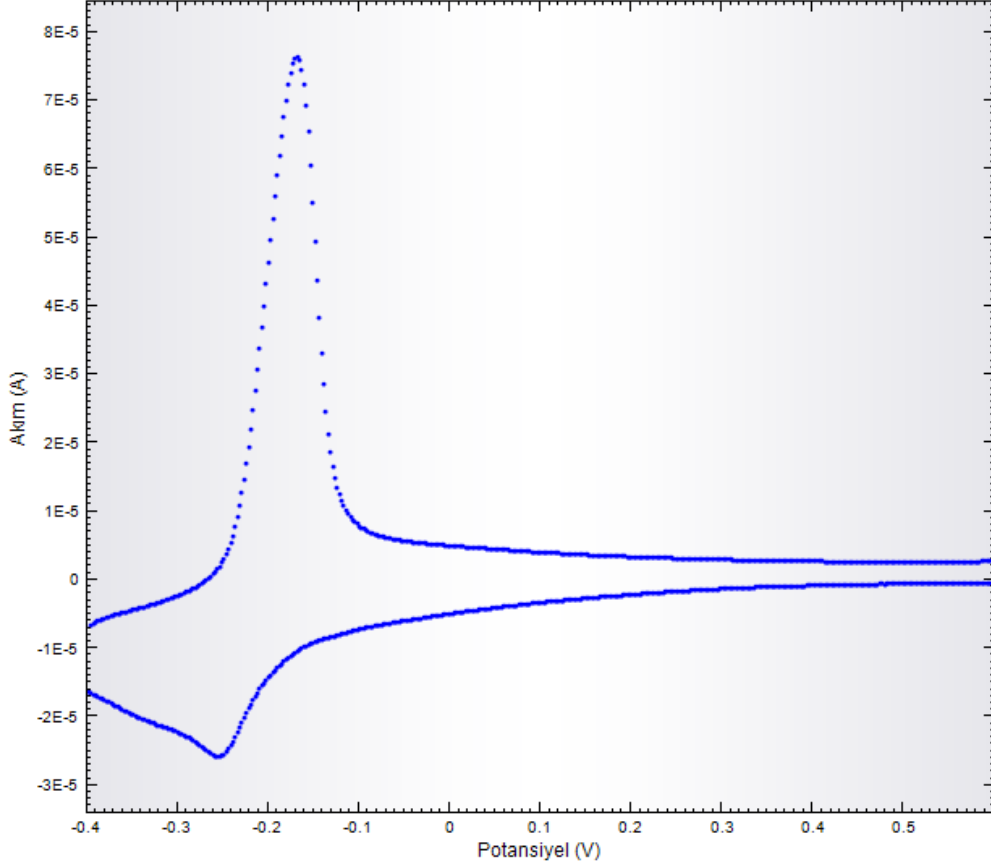
Fosfat tamponunda ve farklı pH'lardaki BRT tamponlarında farklı konsantrasyonlarda ribavirin varlığındaki empedans değerleri 0,1 ile 100000 Hz aralığında 10 mV pertürbasyon potansiyeli uygulanarak empedans spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda çözelti ortamında ribavirin yokken ve  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  M konsantrasyonlarındaki varlığında çalışmalar yapılmıştır.

Modifiye elektrodun ribavirine karşı potansiyometrik sensör davranışını incelemek üzere farklı ortamlarda ribavirin varlığında göstermiş olduğu potansiyeller Ag/AgCl (3M KCl) elektroduna karşı ölçülmüştür. Farklı çözelti ortamları olarak saf su, fosfat tamponu, üç farklı konsantrasyonda  $\text{NaNO}_3$  (0,01; 0,05; 0,1 M) ve pH'sı 2, 3, 4, 5, 6 olan asetat tampon çözeltileri (0,05 M) seçilmiştir. Ribavirin varlığında değişen hücre potansiyelleri  $1 \cdot 10^{-7}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  M ribavirin derişimleri için belirlenerek potansiyel-konsantrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Metilen Mavisi'nin Elektrokimyası

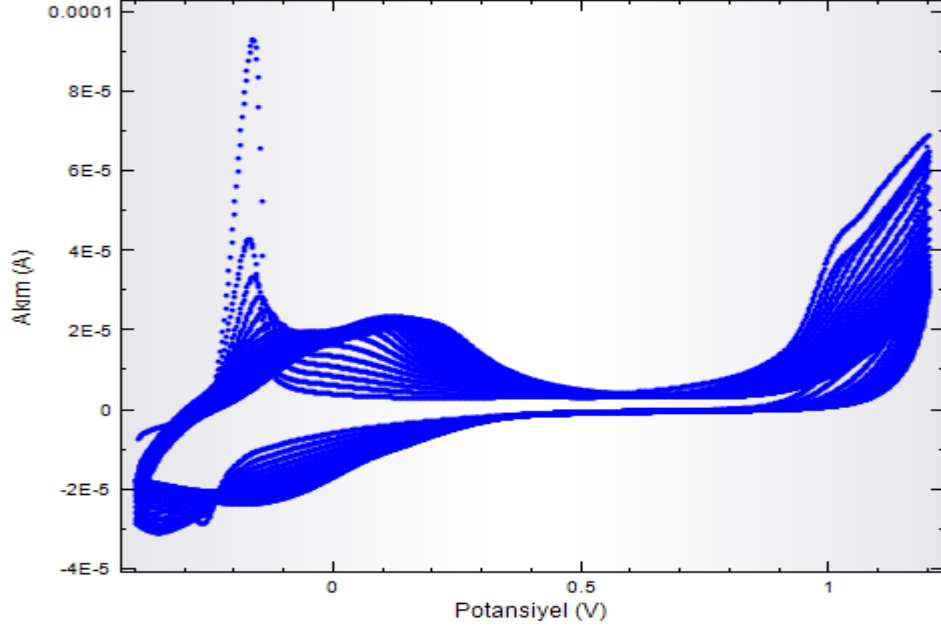
Monomerik yapıdaki metilen mavisi'nin elektrokimyasal davranışını göstermek üzere bölüm 2.3.1'de belirtilen şartlarda alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1  $1.10^{-5}$  M metilen mavisinin -400 – +600 mV aralığındaki CV'si (pH=8,1)

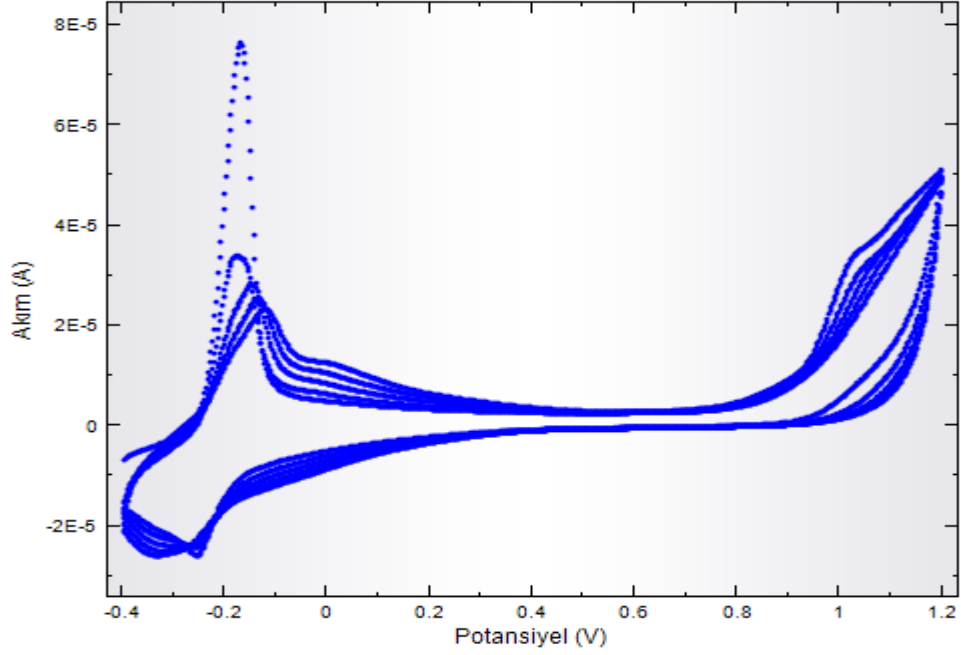
#### 3.2. Poli(metilen mavisi) Sentezi ve Elektrokimyası

Metilen mavisi'nin elektrokimyasal polimerizasyonu için bölüm 2.3.2'de belirtilen şartlarda kaydedilen çok döngümlü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.2-7'de gösterilmiştir. Şekil 3.2'de -400 +1200 mV potansiyel aralığında alınan 25 döngümlük elektropolimerizasyon voltamogramı gösterilmiştir.

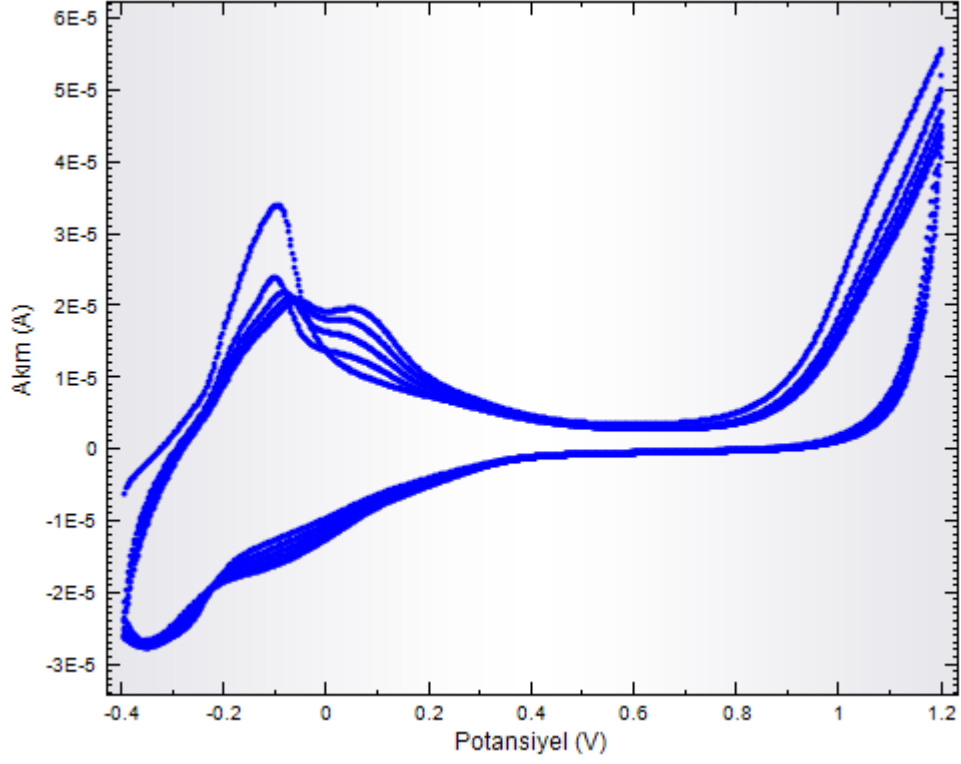


**Şekil 3.2** Poli(metilen mavisi) sentezi 25 döngü

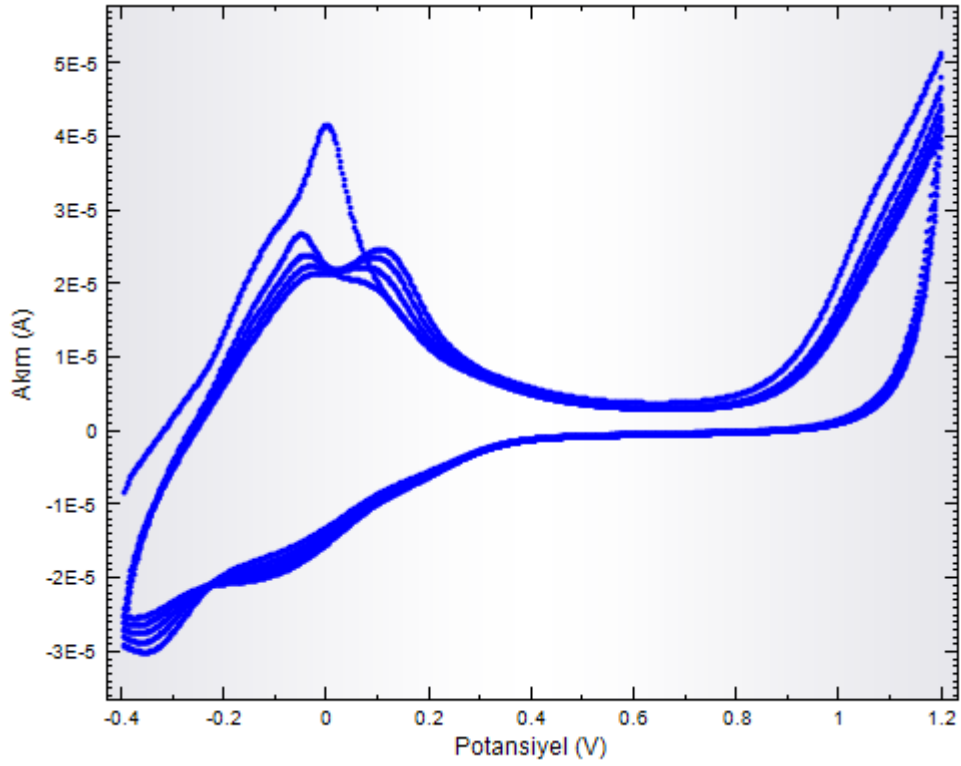
Şekil 3.3-7'de ise aynı potansiyel aralığında elektropolimerizasyonun 5'er döngülük ilerleyen adımları gösterilmiştir. Bu adımlama ile camı karbon elektrot yüzeyinde oluşturulan polimerik film yapısının elektrot sistemine uygulanan potansiyele yanıtları kaydedilmiştir. Şekil 3.8'de bu elektrokimyasal polimerizasyon aşamaları üst üste bindirilerek tek bir voltamogramda gösterilmiştir.



**Şekil 3.3** Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (5 döngü)

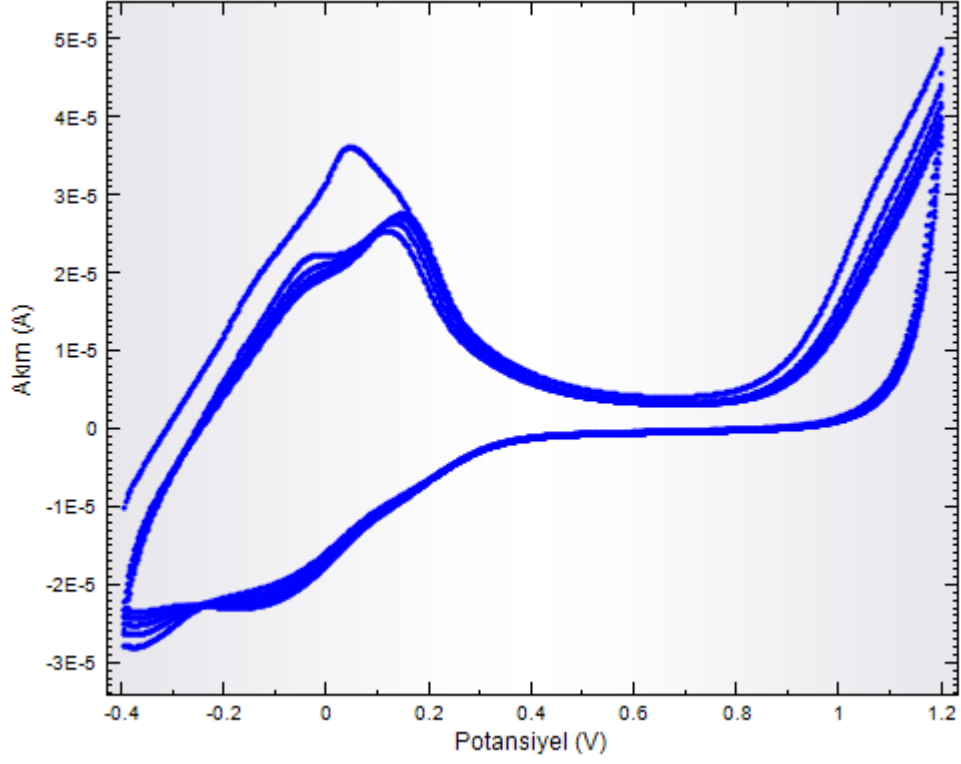


Şekil 3.4 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (10 döngü)

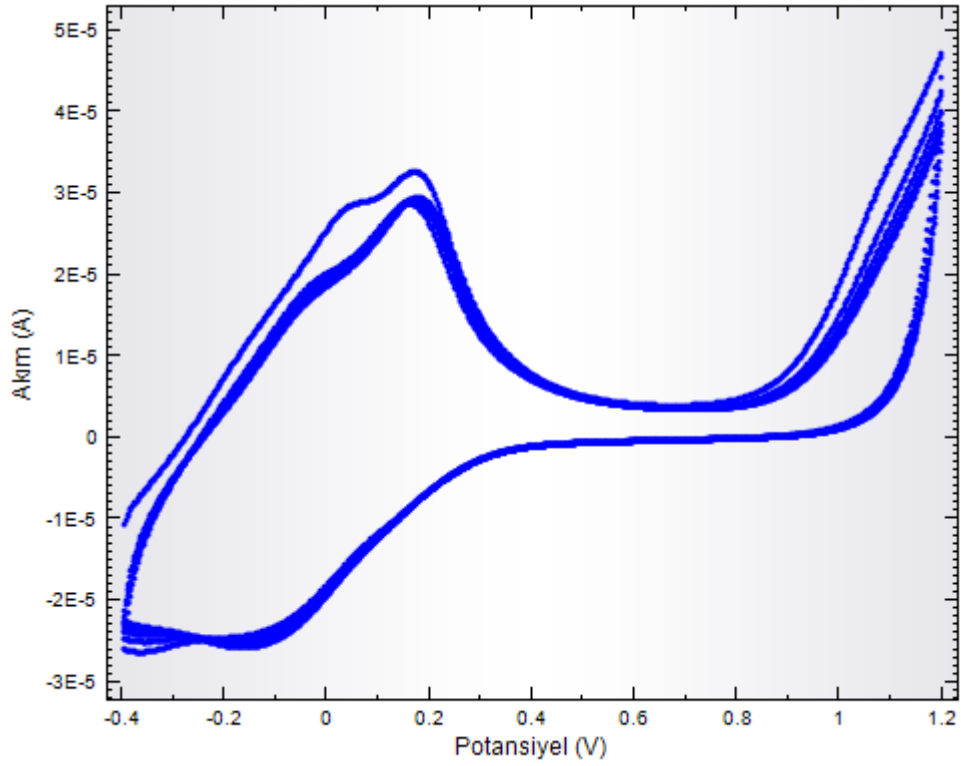


Şekil 3.5 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (15 döngü)

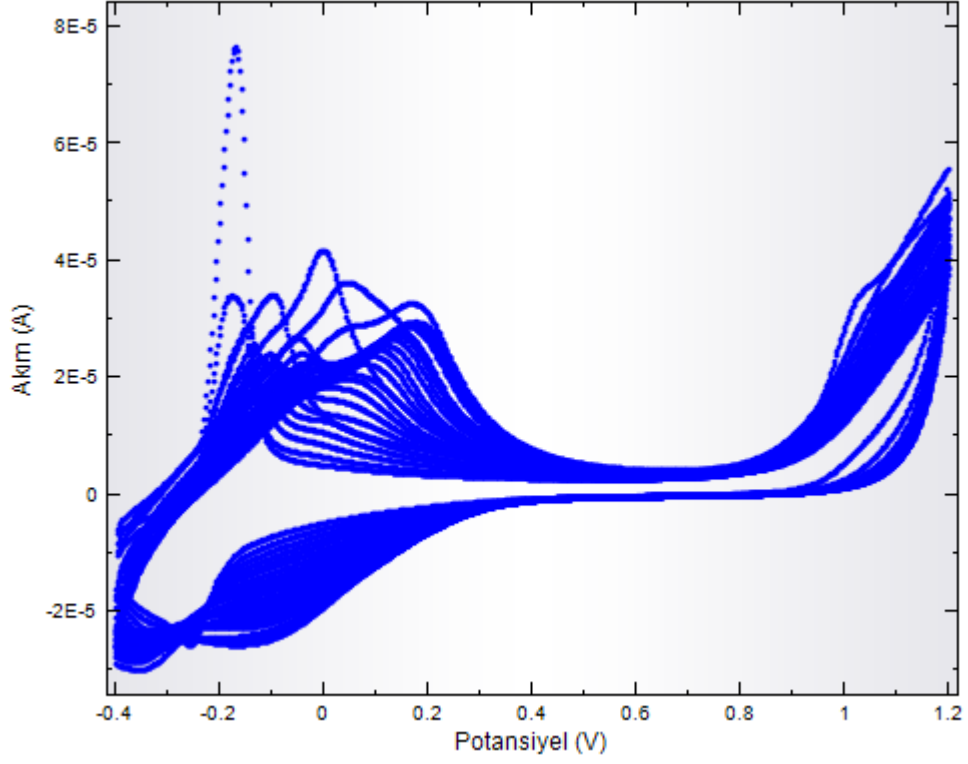




Şekil 3.6 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (20 döngü)

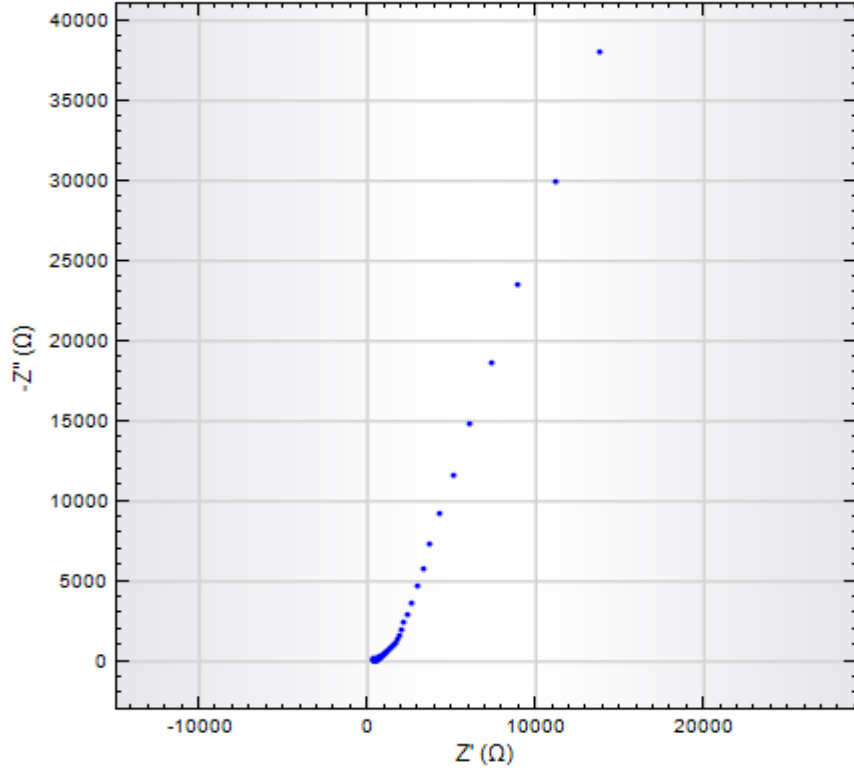


Şekil 3.7 Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'si (25 döngü)

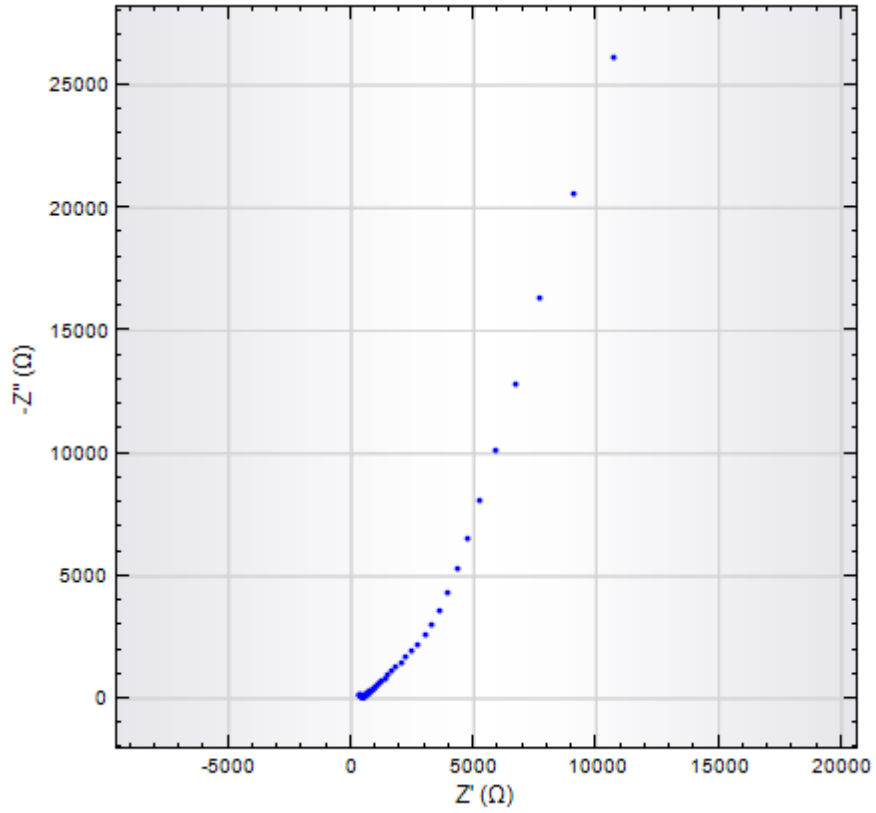


**Şekil 3.8** Poli(Metilen Mavisi)'nin CV'leri (5-25 döngü)

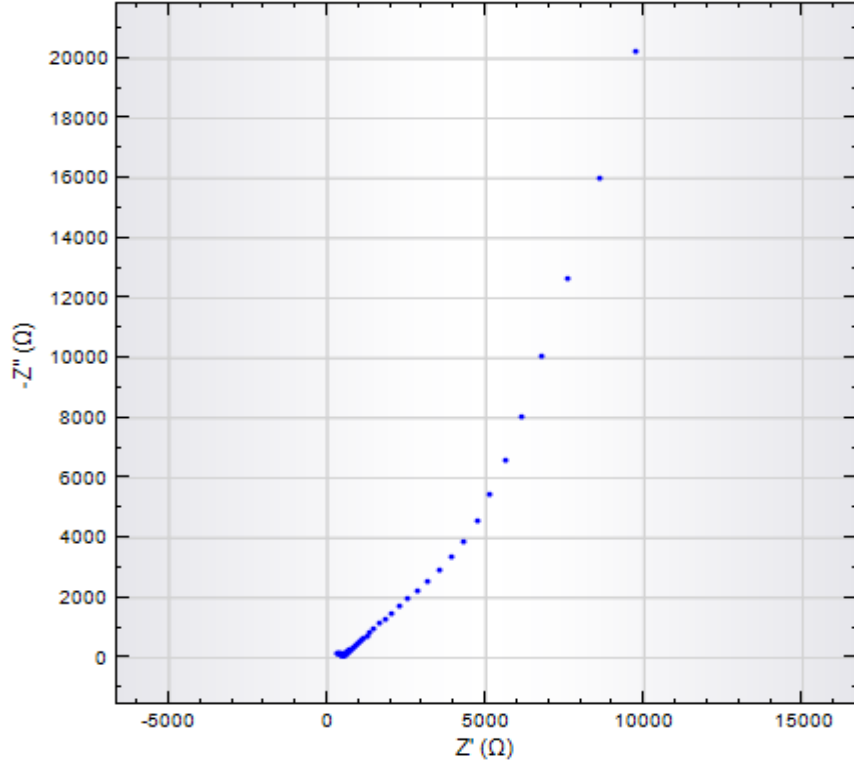
Şekil 3.9-14'de bölüm 2.3.5'te belirtilen deneysel şartlarda çalışma elektrodu üzerinde oluşan elektropolimerin 5'er döngülük ilerleyen adımlar sonrasında alınan empedans spektrumları gösterilmiştir. Bu adımlar sonrası elde edilen empedans spektrumları üst üste bindirilerek Şekil 3.14'de verilmiştir.



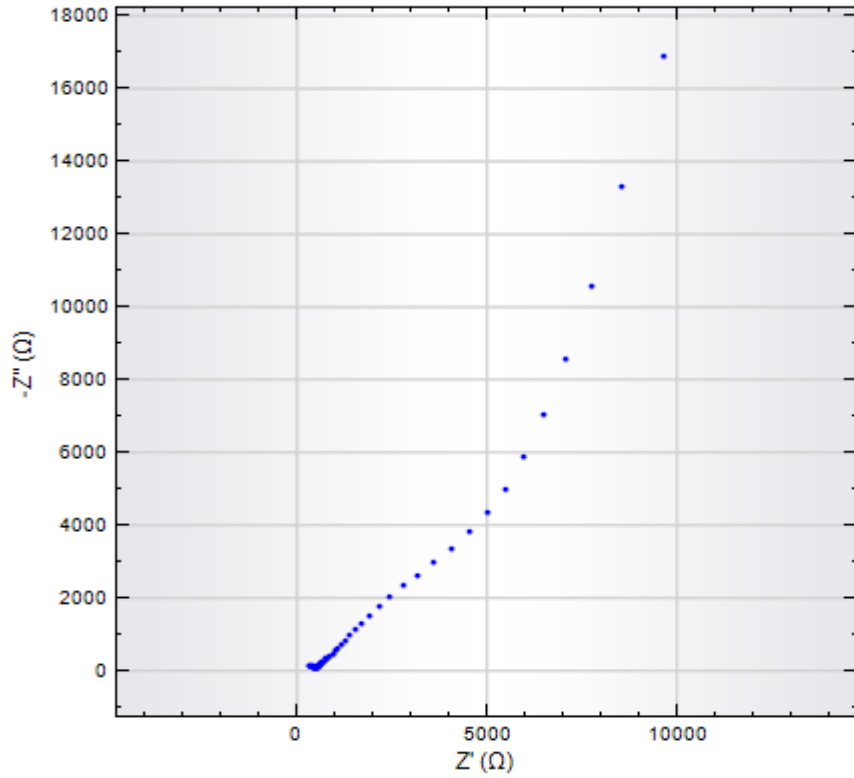
Şekil 3.9 5 döngülü PMM'nin empedans spektrumu



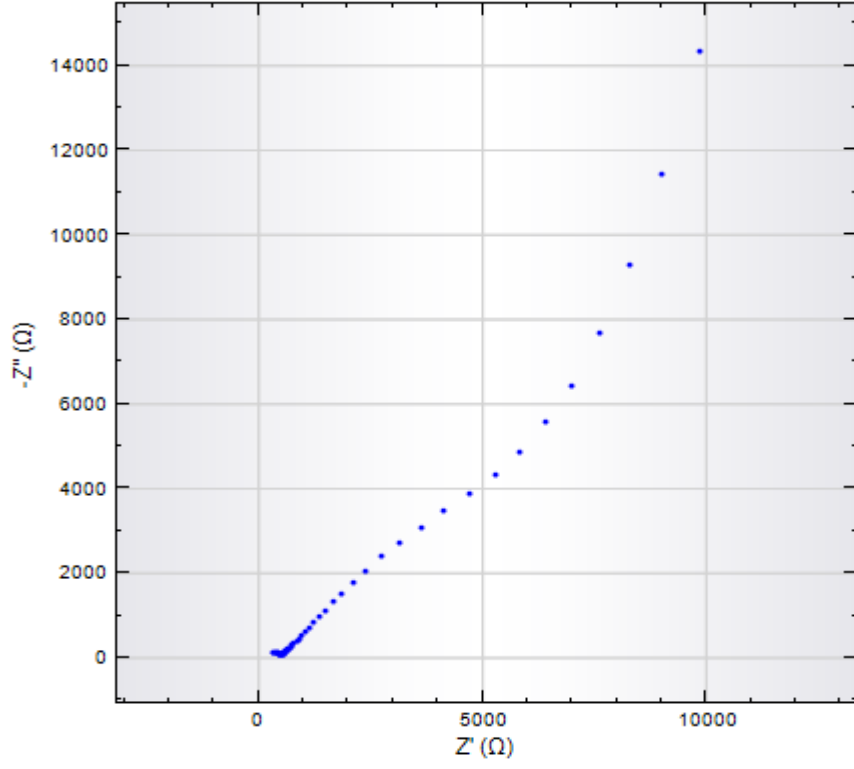
Şekil 3.10 10 döngülü PMM'nin empedans spektrumu



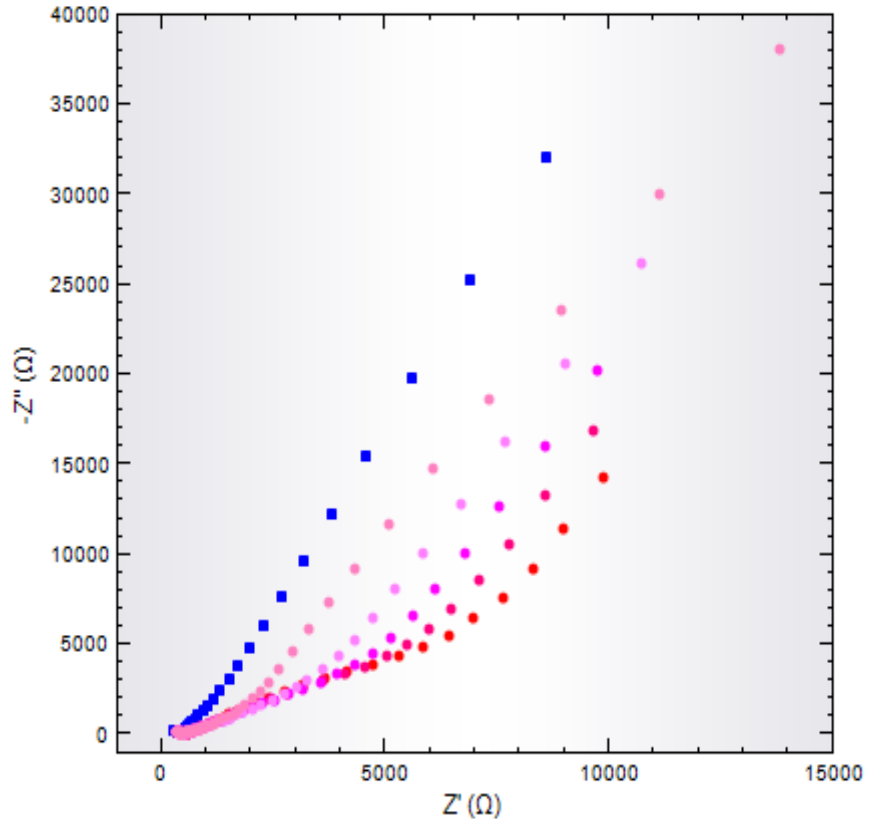
Şekil 3.11 15 döngülü PMM'nin empedans spektrumu



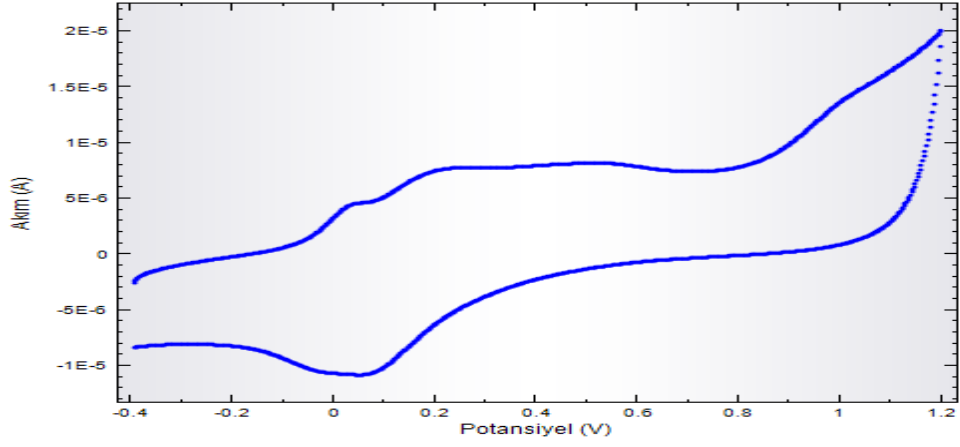
Şekil 3.12 20 döngülü PMM'nin empedans spektrumu



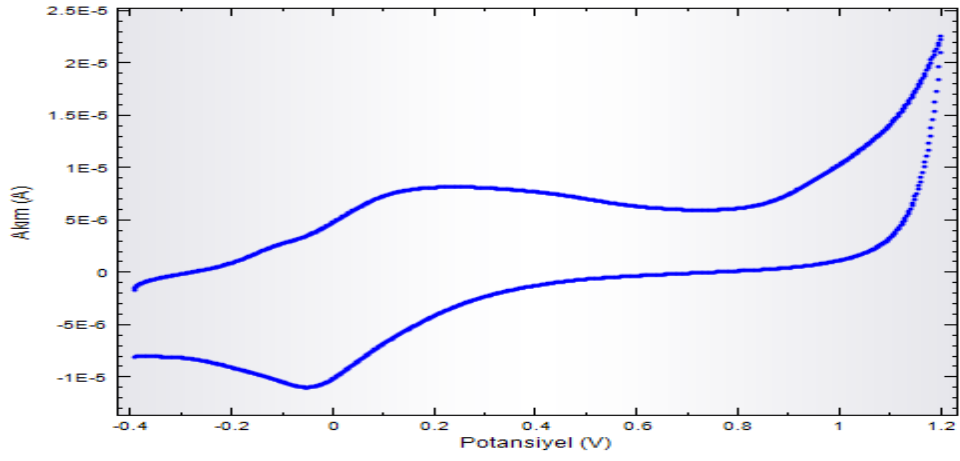
Şekil 3.13 25 döngülü PMM'nin empedans spektrumu



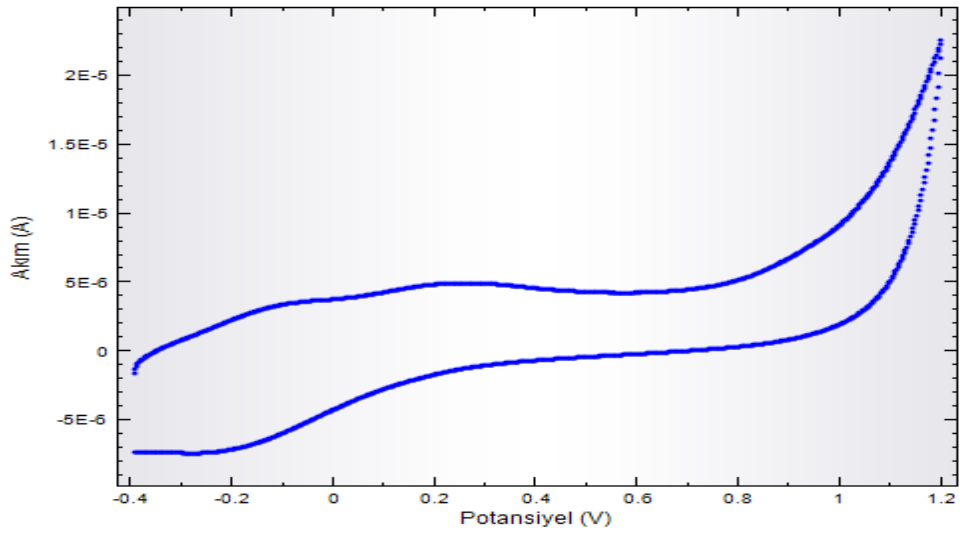
Şekil 3.14 PMM'nin sentez basamaklarındaki empedans spektrumları



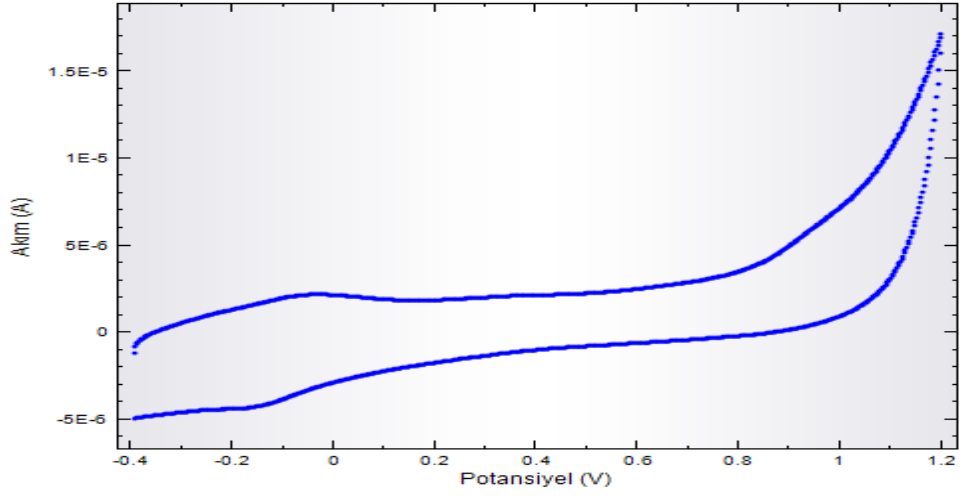
Şekil 3.15 PMM'nin pH=3 BRT çözeltisindeki voltamogramı



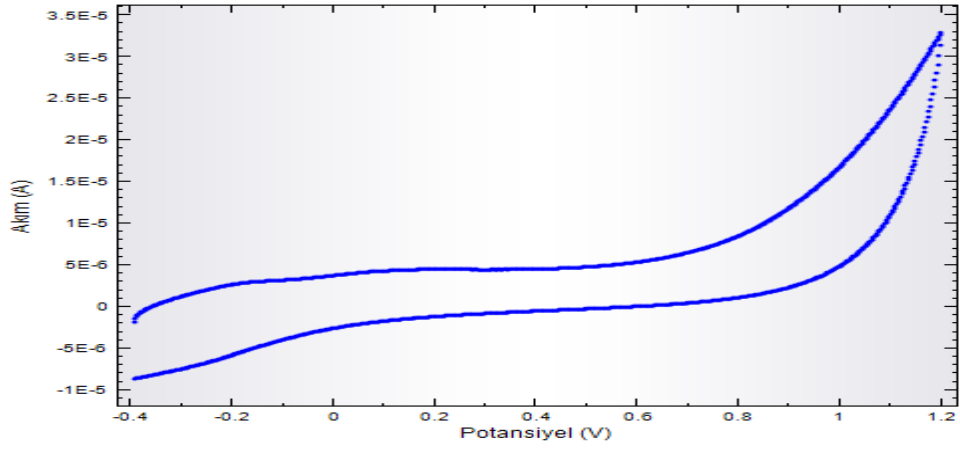
Şekil 3.16 PMM'nin pH=5 BRT çözeltisindeki voltamogramı



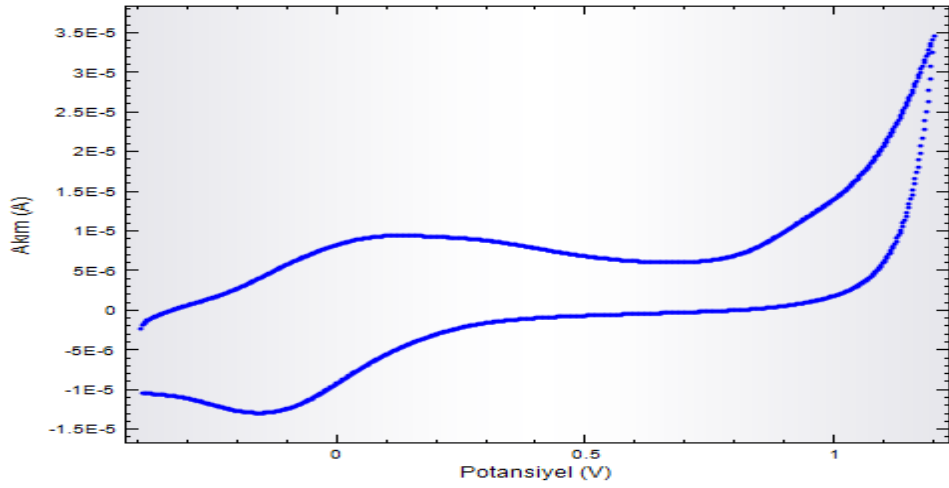
Şekil 3.17 PMM'nin pH=7 BRT çözeltisindeki voltamogramı



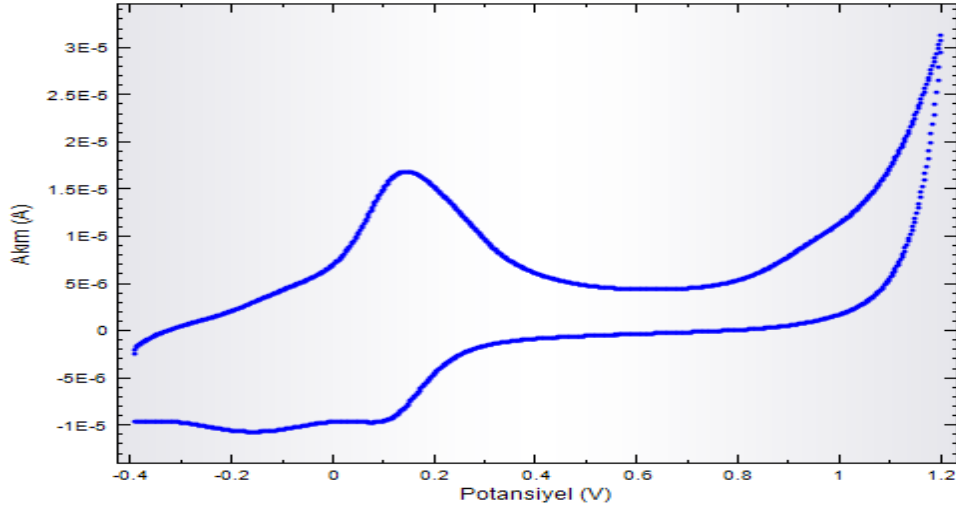
Şekil 3.18 PMM'nin pH=9 BRT çözeltisindeki voltamogramı



Şekil 3.19 PMM'nin pH=11 BRT çözeltisindeki voltamogramı



Şekil 3.20 PMM'nin pH=8,1 PBS'deki voltamogramı



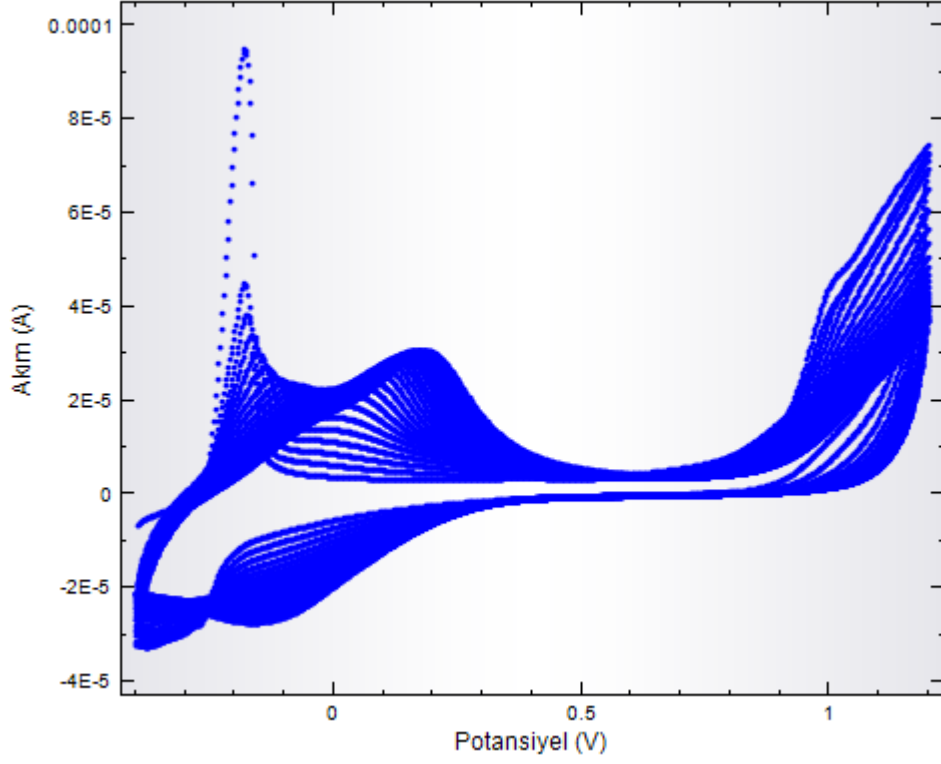
Şekil 3.21 PMM'nin 1 mM ferrosen çözeltisinde CV'si (pH=8,1 PBS)

### 3.3. Ribavirinli Poli(metilen mavisi) Sentezi

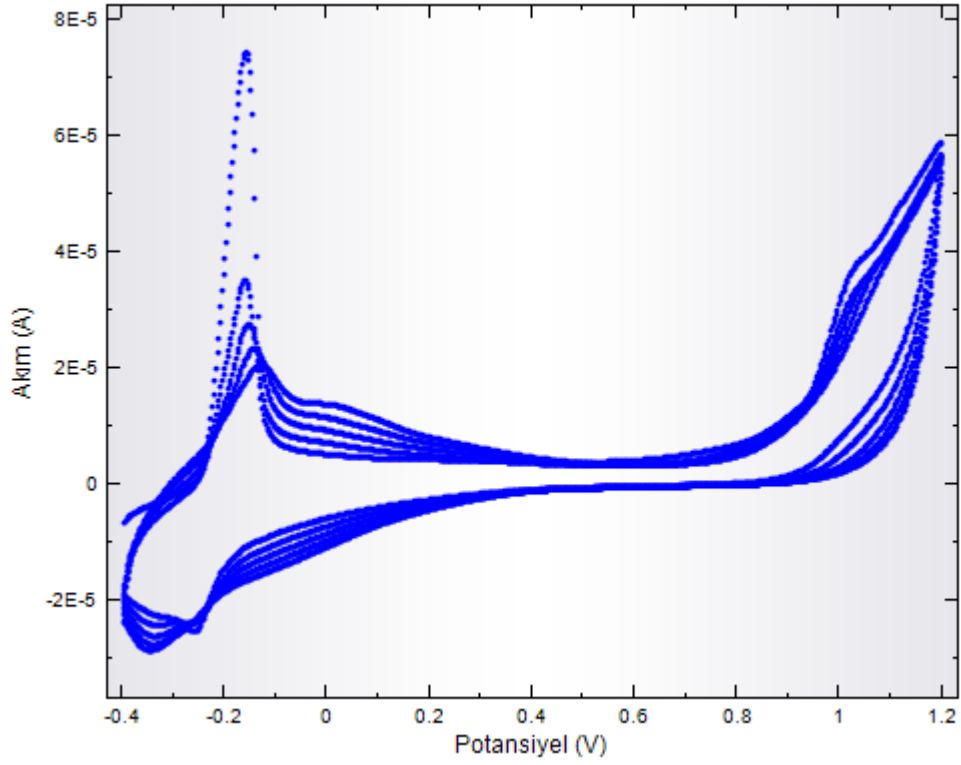
Ribavirin molekülünün elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polimerik yapının içinde uygun boşluklar oluşturarak moleküler baskılama oluşturabilmesi için bölüm 2.3.3'te verilen şartlarda elektropolimerizasyon deneyleri temiz camsı karbon elektrot yüzeyinde aynı koşullarda yapılmıştır.

Çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.22-27'de gösterilmiştir. Şekil 3.20'de -400 +1200 mV potansiyel aralığında alınan 25 döngülük elektropolimerizasyon voltamogramı gösterilmiştir. Şekil 3.23-27'de aynı potansiyel aralığında elektropolimerizasyonun 5'er döngülük ilerleyen adımları gösterilmiştir. Bu adımlama ile camsı karbon elektrot yüzeyinde oluşturulan polimerik film yapısının elektrot sistemine uygulanan potansiyele yanıtları kaydedilmiştir. Şekil 3.28'de bu elektrokimyasal polimerizasyon aşamaları üst üste bindirilerek tek bir voltamogramda gösterilmiştir.

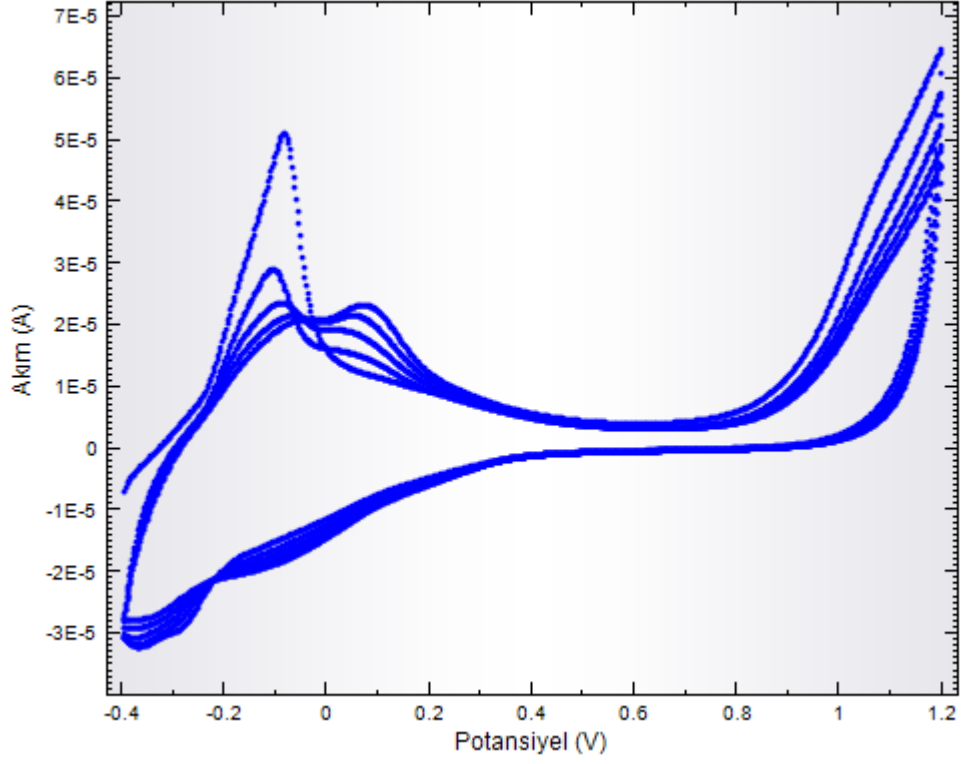




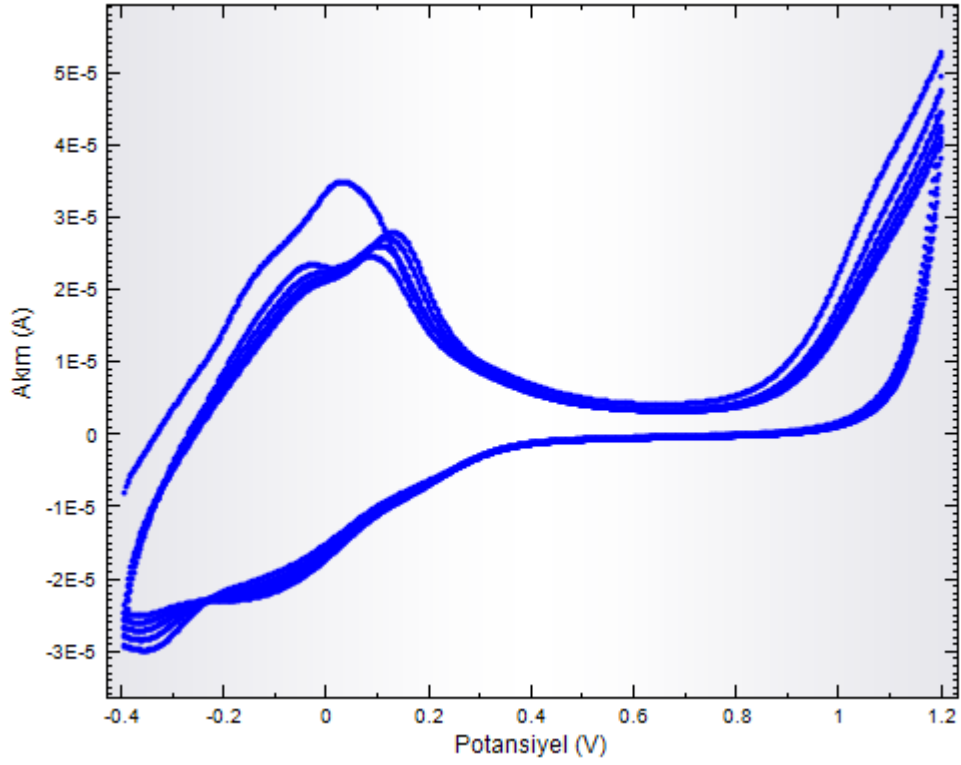
Şekil 3.22 Rib-PMM'nin sentezi 25 döngü



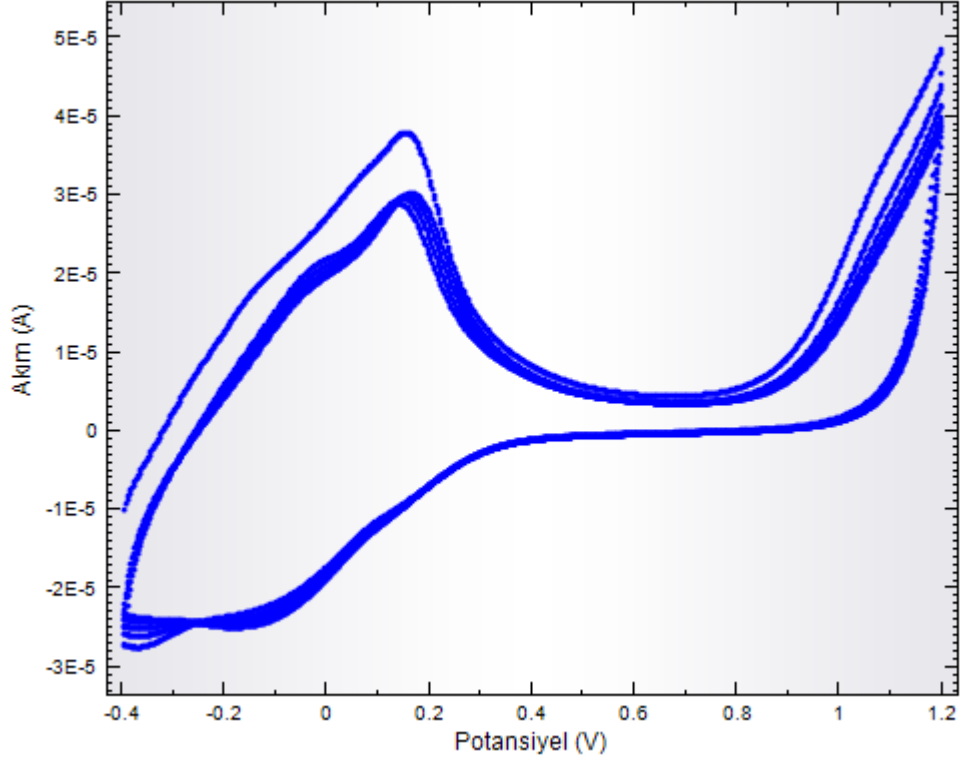
Şekil 3.23 Rib-PMM'nin CVsi (5 döngü)



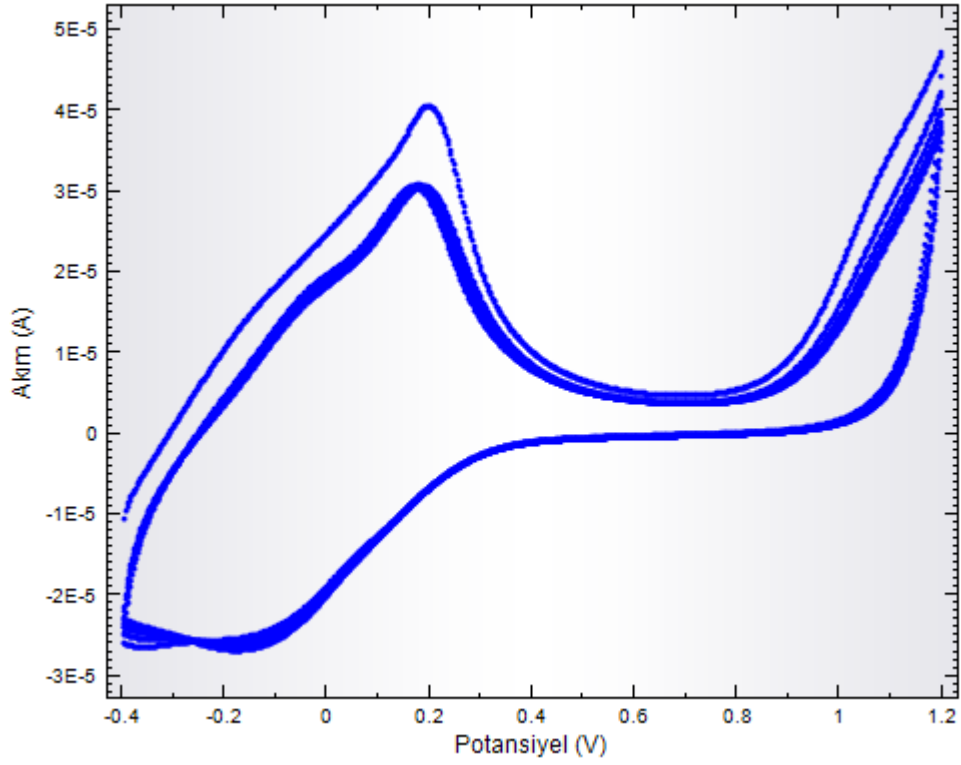
Şekil 3.24 Rib-PMM'nin CVsi (10 döngü)



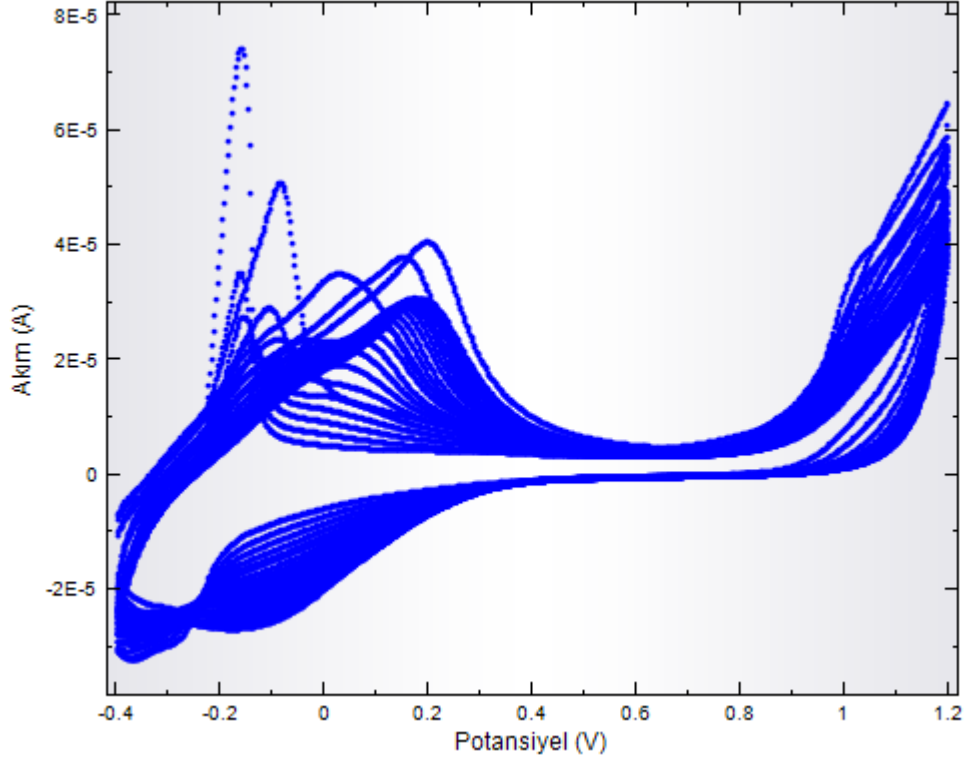
Şekil 3.25 Rib-PMM'nin CVsi (15 döngü)



Şekil 3.26 Rib-PMM'nin CVsi (20 döngü)

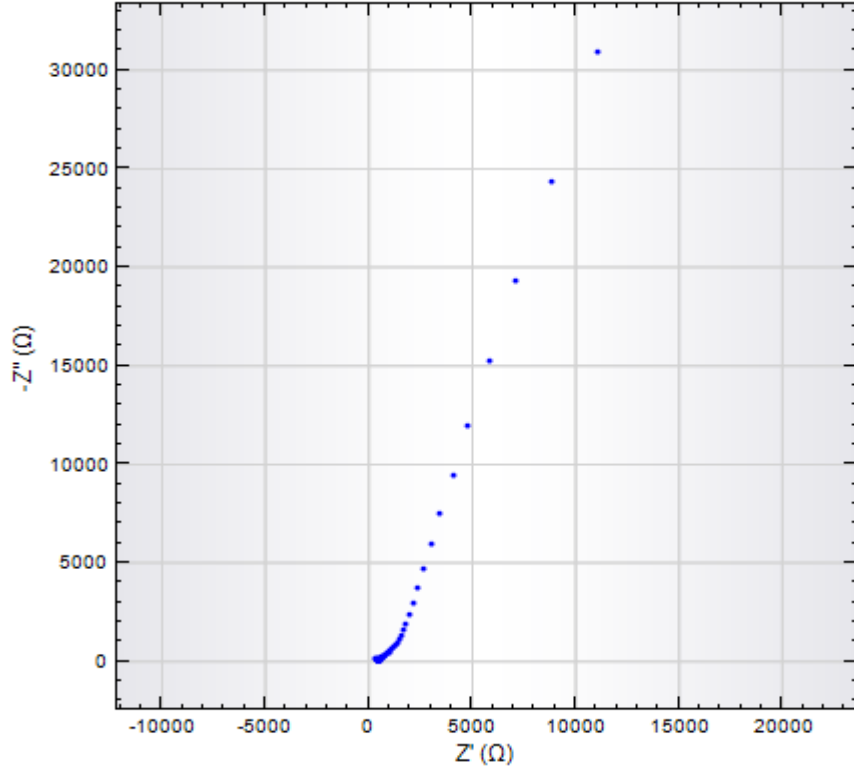


Şekil 3.27 Rib-PMM'nin CVsi (25 döngü)

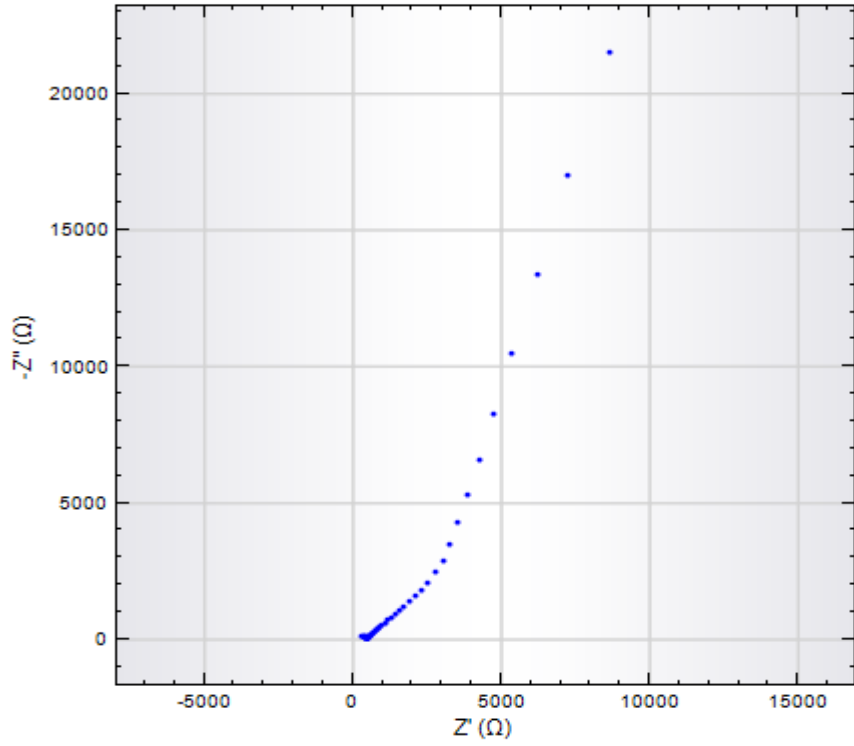


**Şekil 3.28** Rib-PMM'nin dönüşümlü voltamogramları (5-25 döngü)

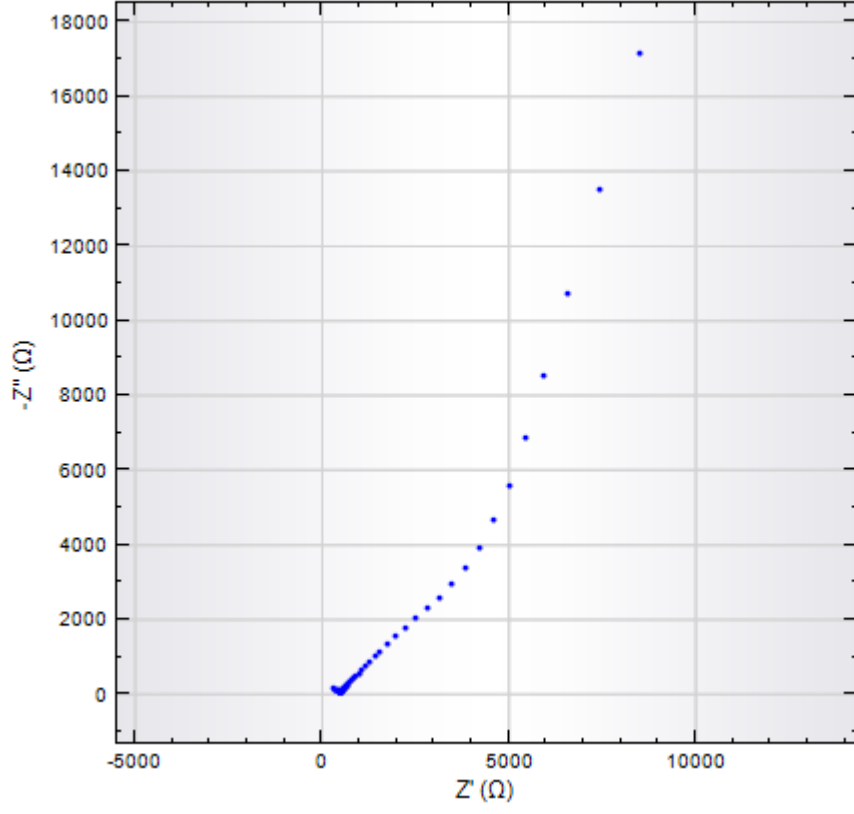
Bölüm 2.3.3'te belirtilen deneysel şartlarda çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan ribavirinle doplanmış elektropolimerin 5 döngülük ilerleyen adımlar sonrasında bölüm 2.3.5'teki parametrelerde alınan empedans spektrumları gösterilmiştir (Şekil 3.29-33). Bu adımlar sonrası elde edilen empedans spektrumları üst üste bindirilerek Şekil 3.34'de verilmiştir.



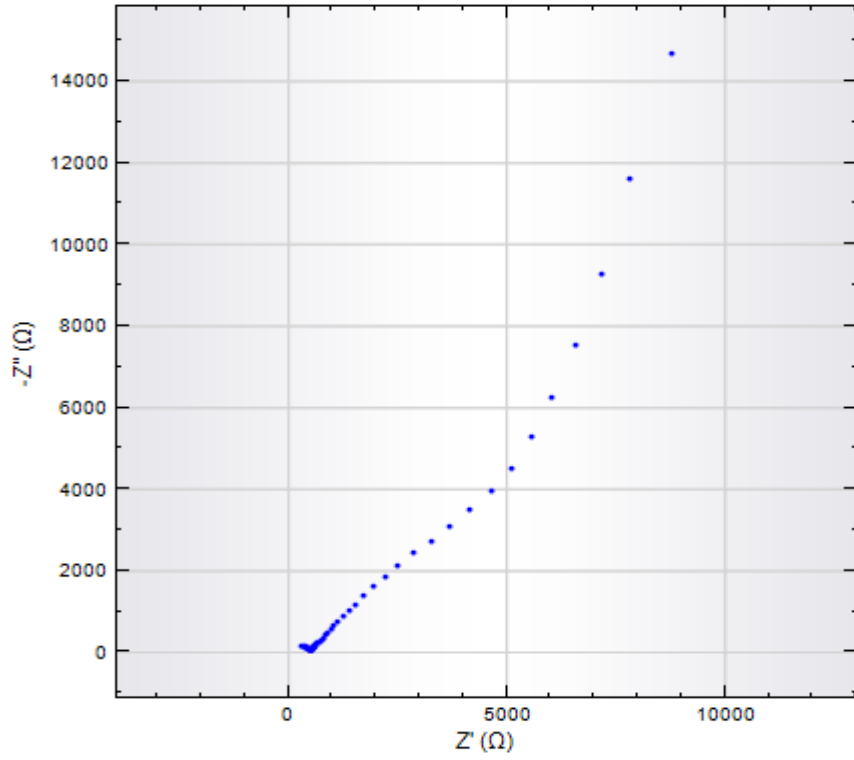
Şekil 3.29 5 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu



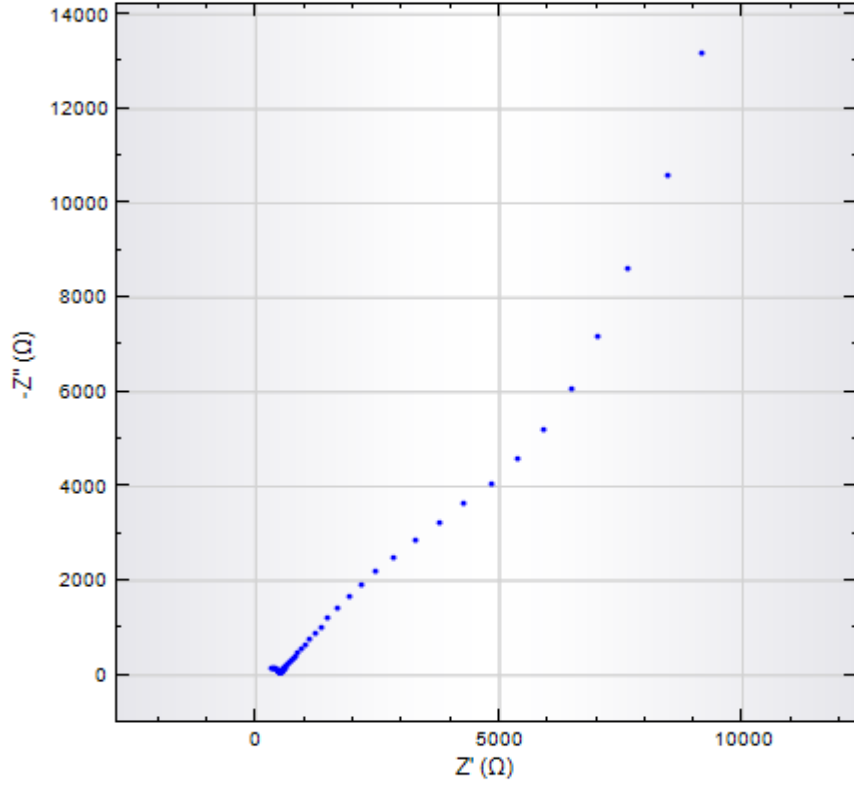
Şekil 3.30 10 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu



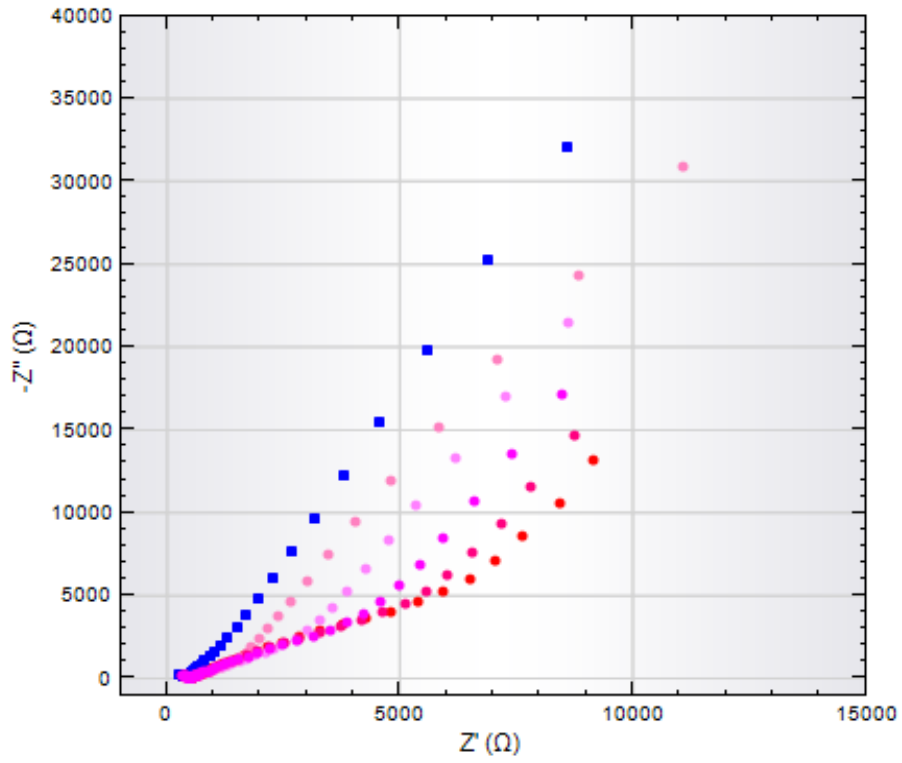
Şekil 3.31 15 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu



Şekil 3.32 20 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu

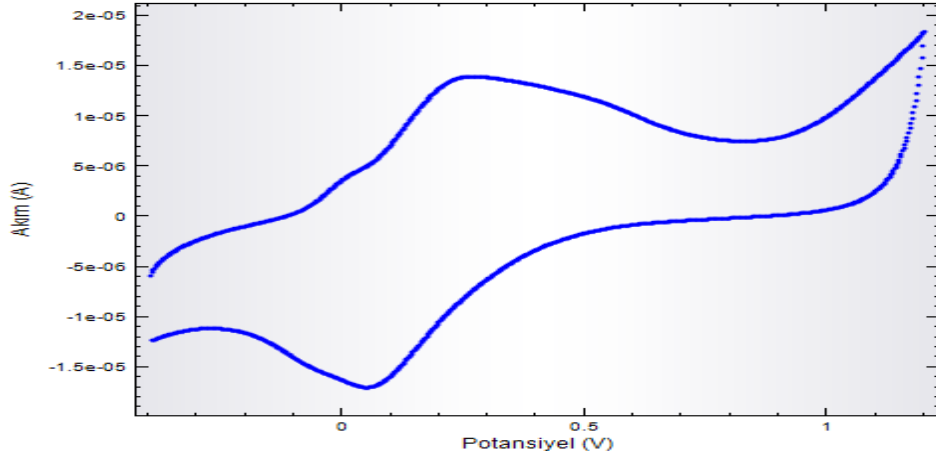


Şekil 3.33 25 döngülü Rib-PMM'nin empedans spektrumu

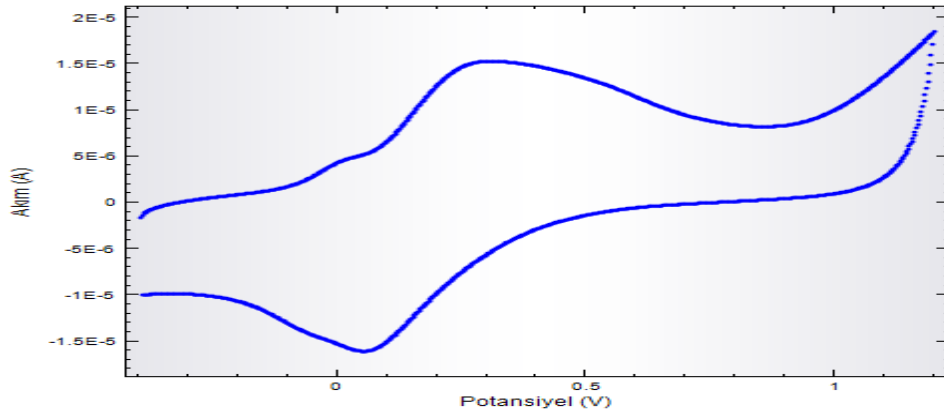


Şekil 3.34 Rib-PMM'nin sentez basamaklarındaki empedans spektrumları

Camsı karbon elektrot üzerinde sentezlenen polimerik filmin fosfat tamponu ve BR tamponları ortamlarında alınan CV'leri Şekil 3.35-58'de verilmiştir. Tek döngülü bu dönüşümlü voltamogramlarda tarama hızı  $100 \text{ mVs}^{-1}$ 'dir. Filmlerin ribavirin varlığına göstermiş oldukları elektrokimyasal cevabı görmek üzere filmlerin ribavirinli ortamdaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.55-58'de verilmiştir.

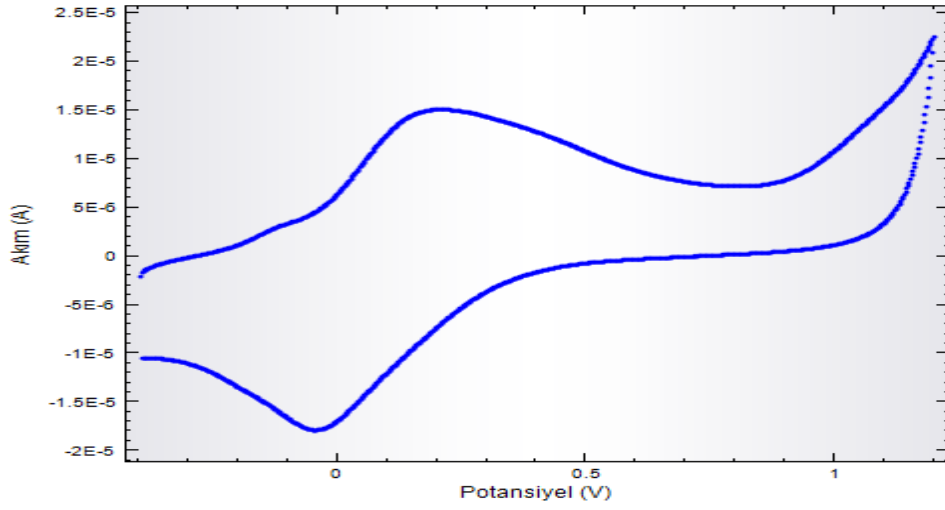


Şekil 3.35 Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=3)

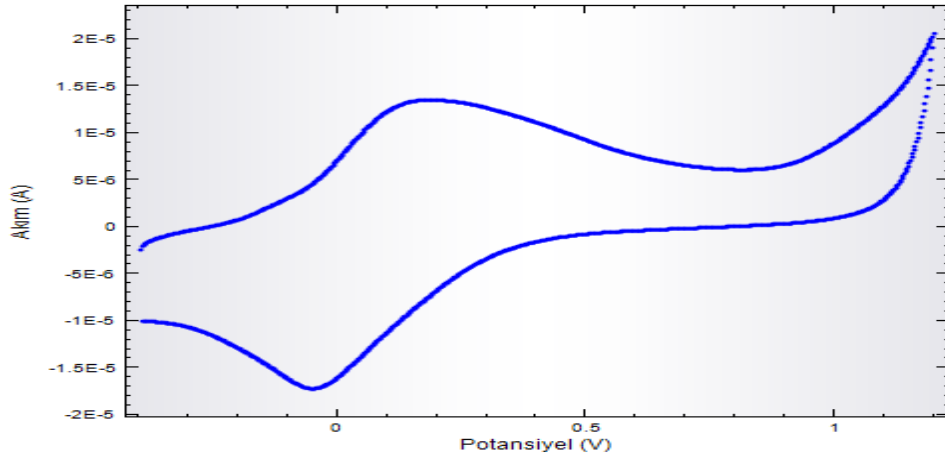


Şekil 3.36 Rib-PMM'nin  $5 \times 10^{-4}$  Ribavirin ortamında CV'si (BRT pH=3)

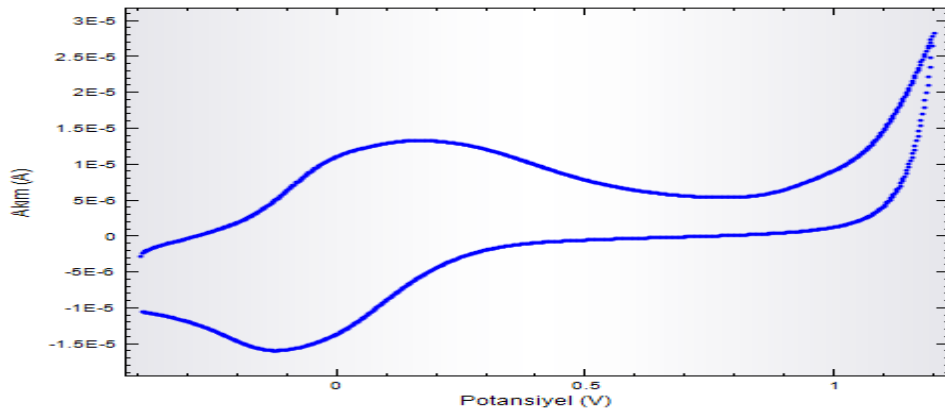




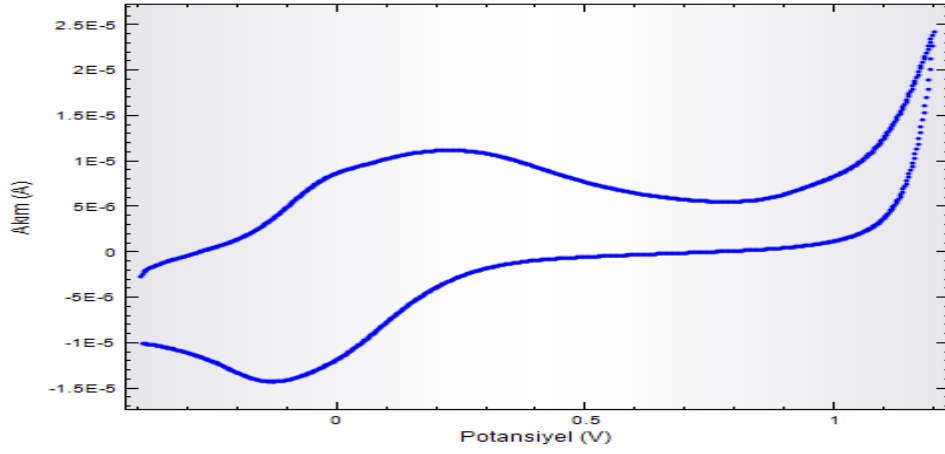
Şekil 3.37 Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=5)



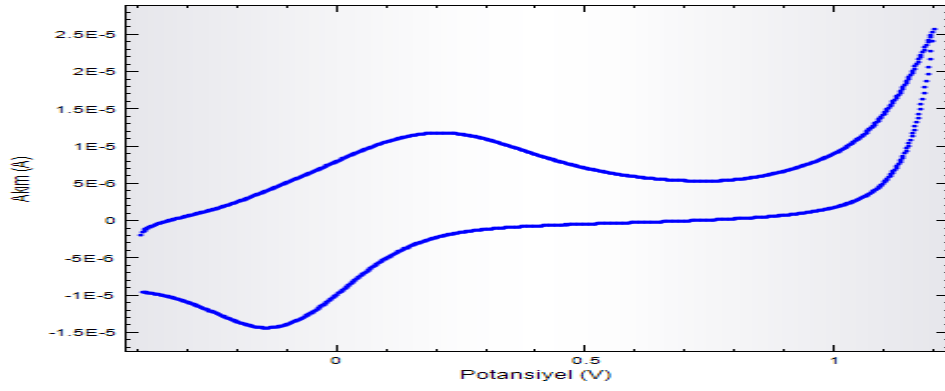
Şekil 3.38 Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=5)



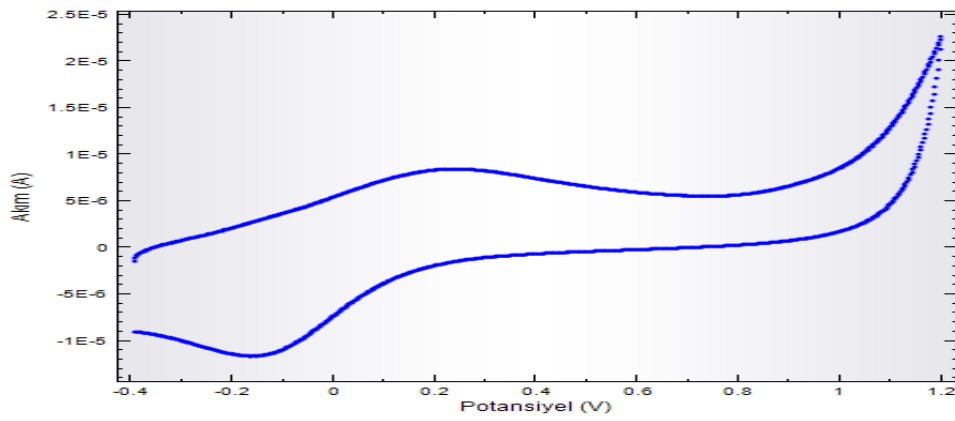
Şekil 3.39 Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=7)



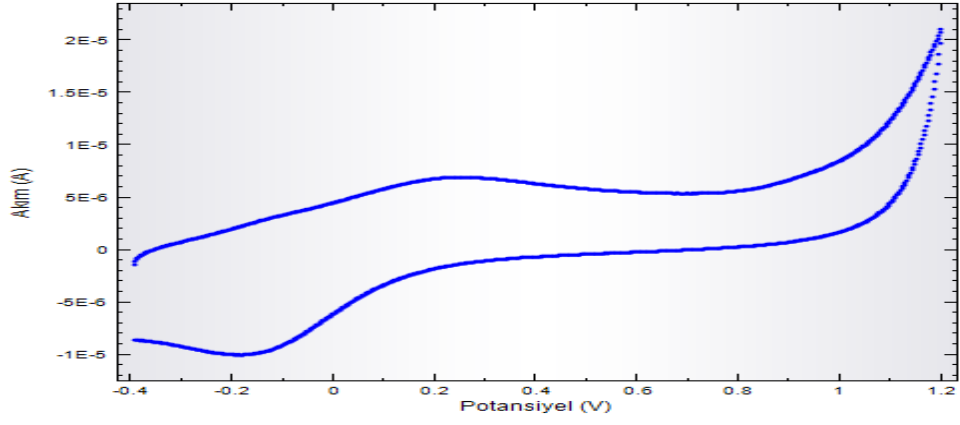
Şekil 3.40 Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=7)



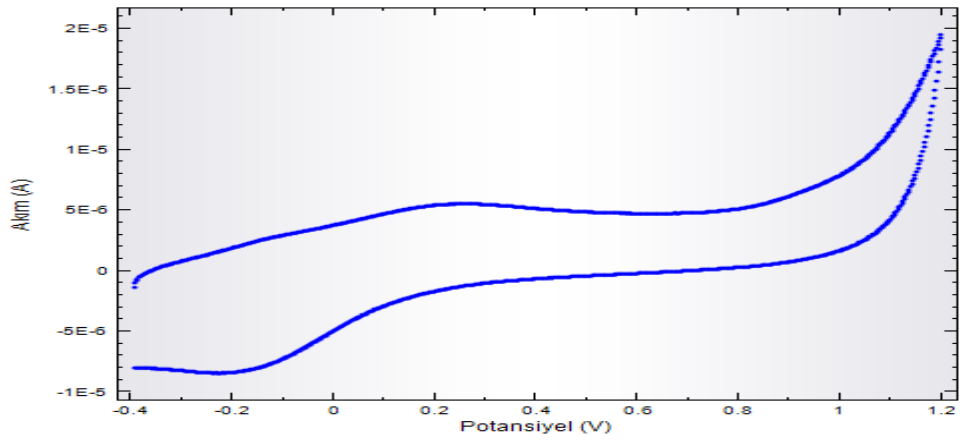
Şekil 3.41 Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=9)



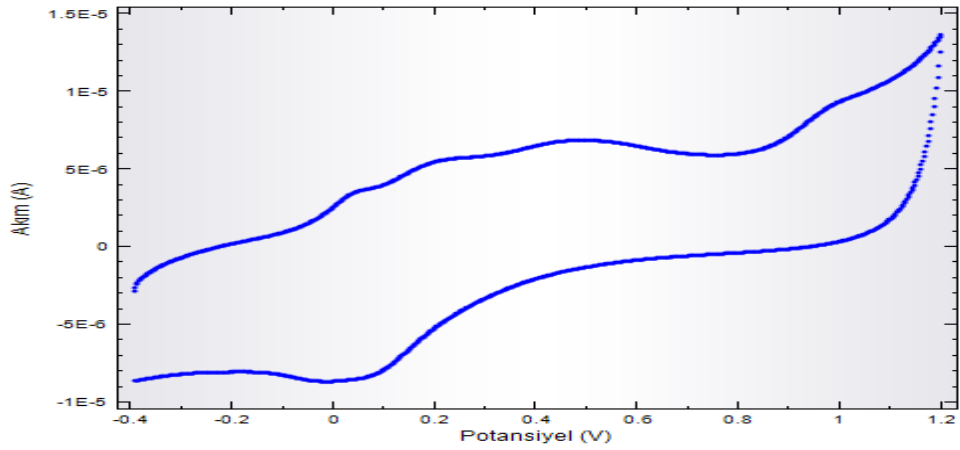
Şekil 3.42 Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=9)



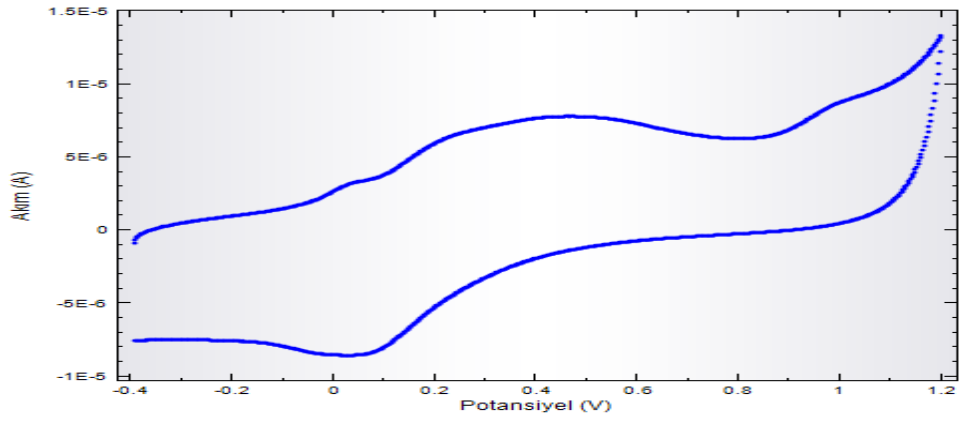
Şekil 3.43 Rib-PMM'nin CV'si (BRT pH=11)



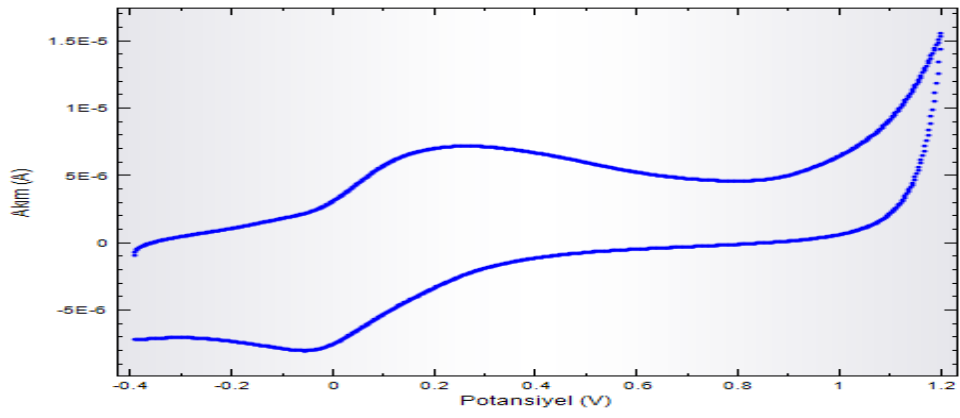
Şekil 3.44 Rib-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=11)



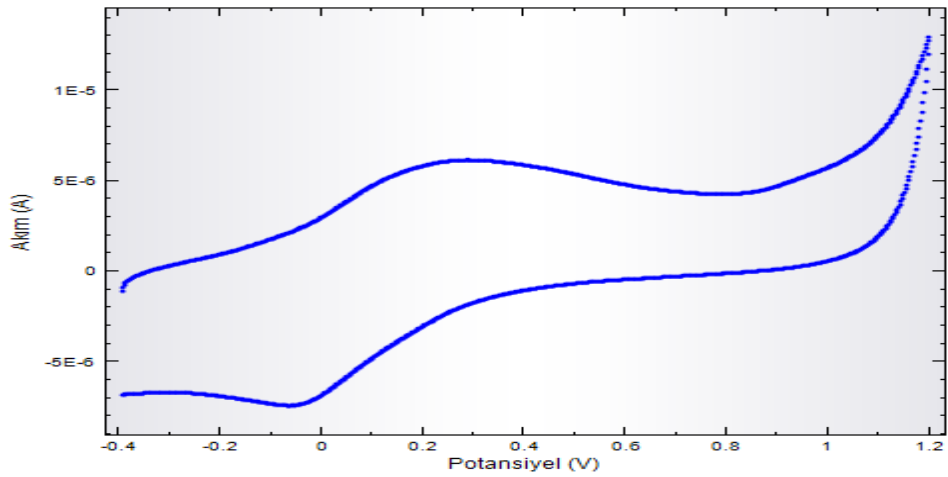
Şekil 3.45 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=3)



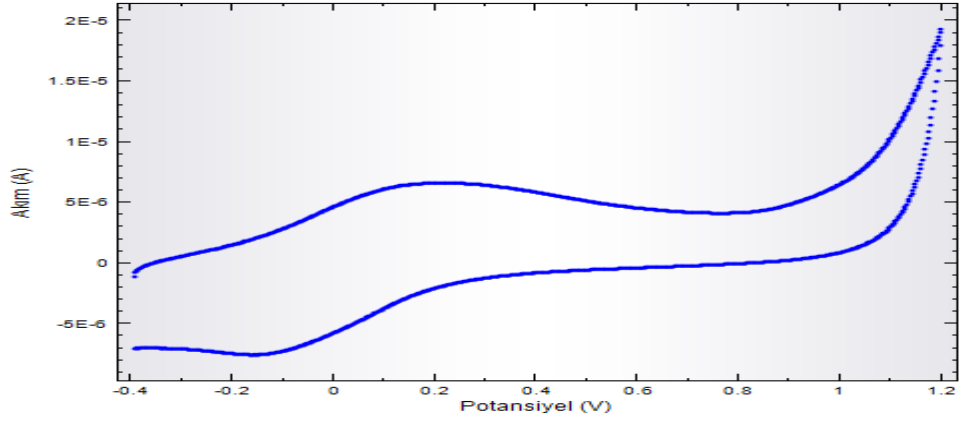
Şekil 3.46 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=3)



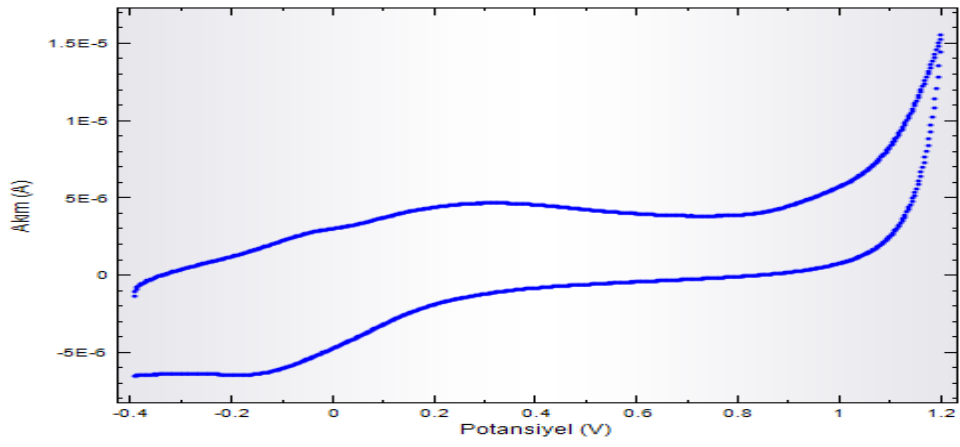
Şekil 3.47 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=5)



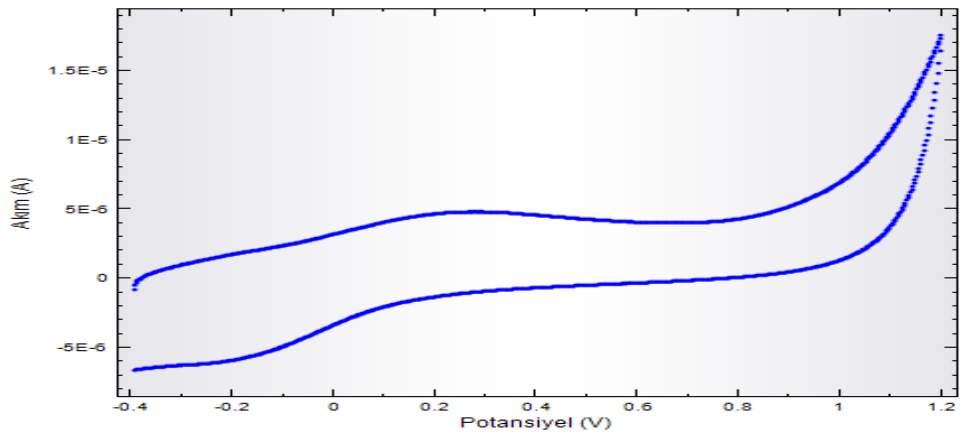
Şekil 3.48 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=5)



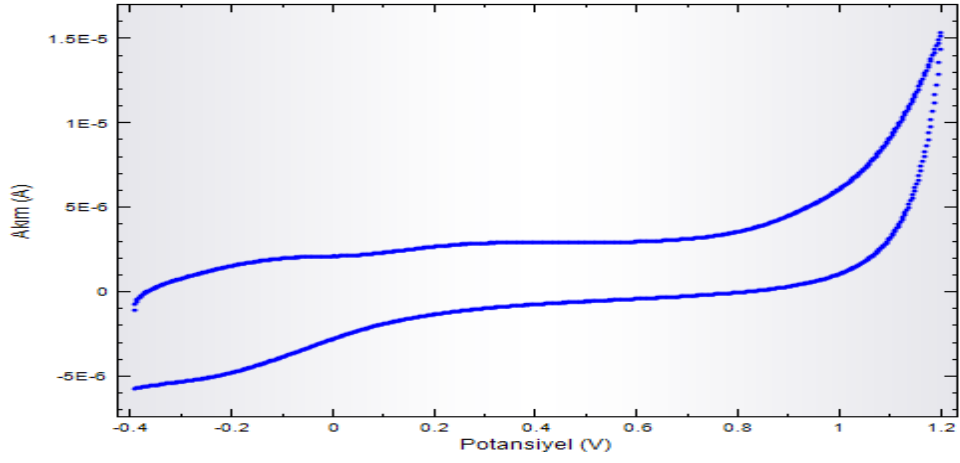
Şekil 3.49 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=7)



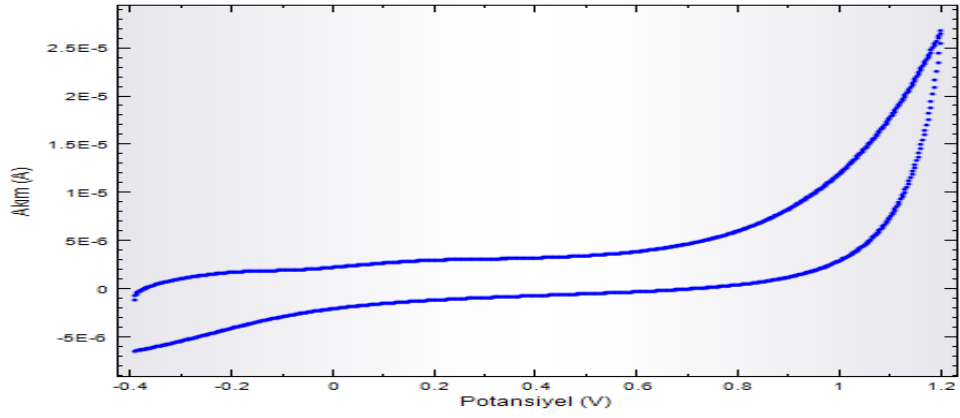
Şekil 3.50 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=7)



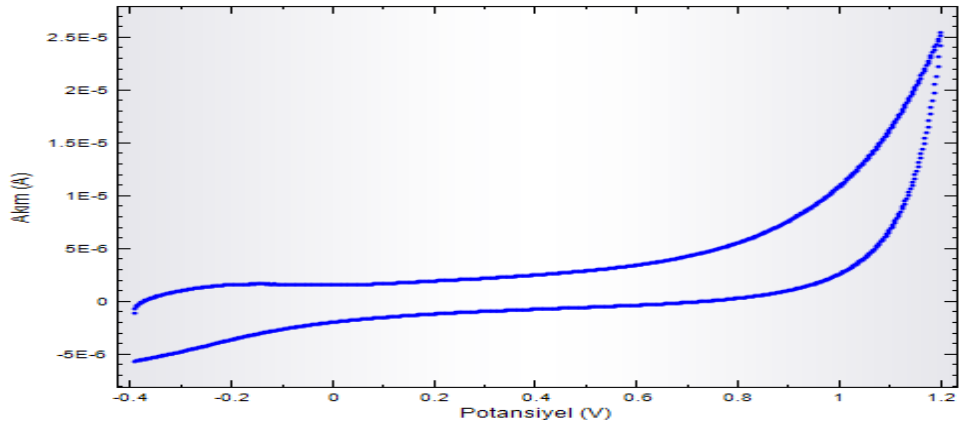
Şekil 3.51 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=9)



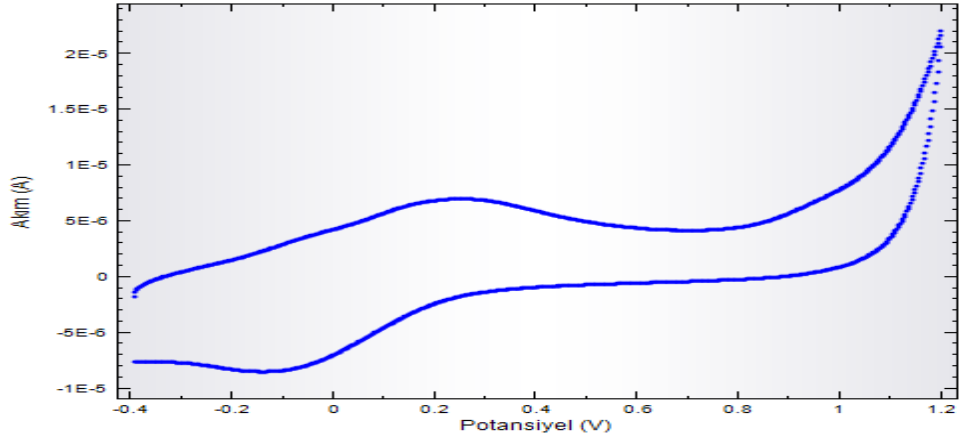
Şekil 3.52 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=9)



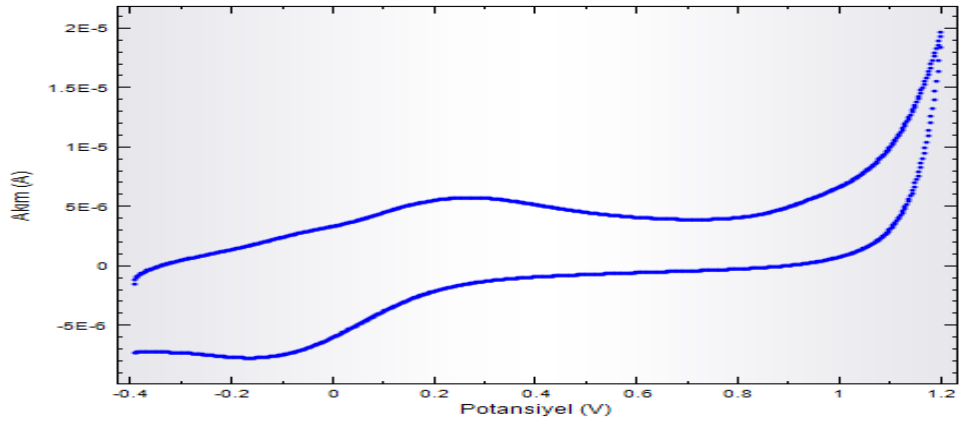
Şekil 3.53 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (BRT pH=11)



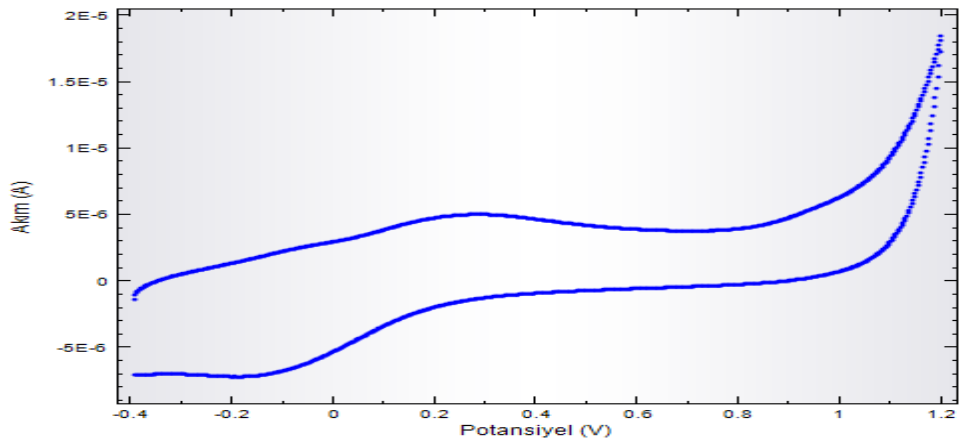
Şekil 3.54 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, BRT pH=11)



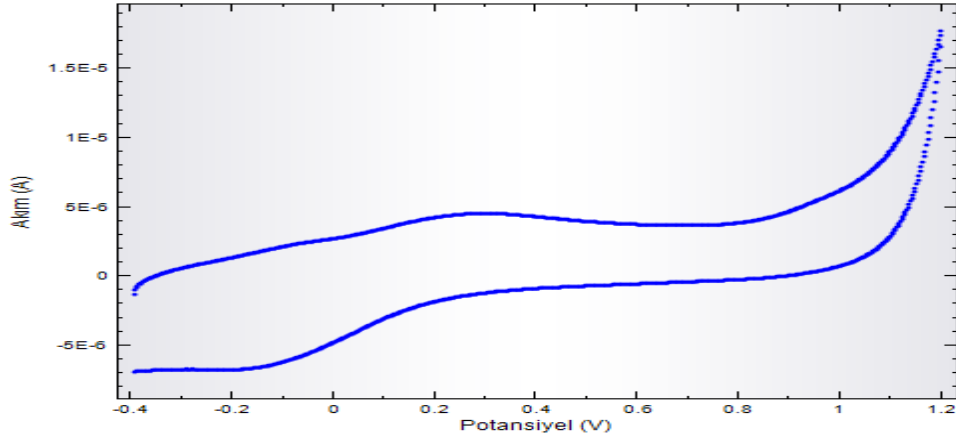
Şekil 3.55 Rib-Bas-PMM'nin CV'si (PBS pH=8,1)



Şekil 3.56 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $5 \times 10^{-4}$  M Ribavirin, PBS pH=8,1)



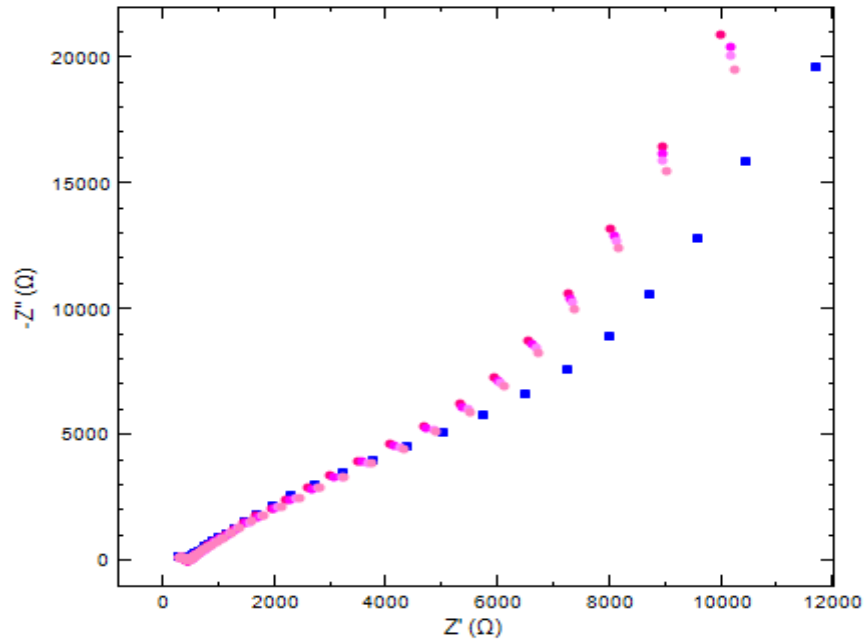
Şekil 3.57 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $1 \times 10^{-3}$  M Ribavirin, PBS pH=8,1)



Şekil 3.58 Rib-Bas-PMM'nin CV'si ( $2 \times 10^{-3}$  M Ribavirin, PBS pH=8,1)

### 3.4. İmpidimetrik Sensör Çalışmaları

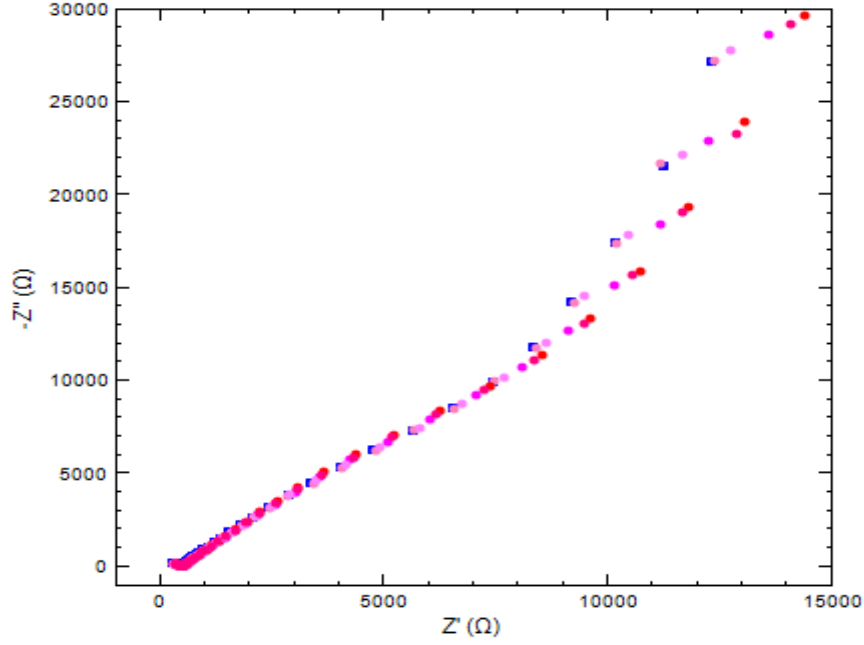
Doplama işlemine tabi tutulmadan sentezlenen PMM filmlerinin ribarivirin varlığına karşı göstermiş olduğu duyarlılığı ölçmek için öncelikle doplama işlemine tabi tutulan PMM modifiye elektroda uygulanan asite daldırma işlemi uygulanmıştır. Bu uygulama ile zamanla empedans spektrumunda meydana gelen değişim Şekil 3.59'da verilmiştir.



Şekil 3.59 PMM filminin empedans spektrumları (■ orjinal film, ● 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5, 10, 20, 30 ve 60 dk)



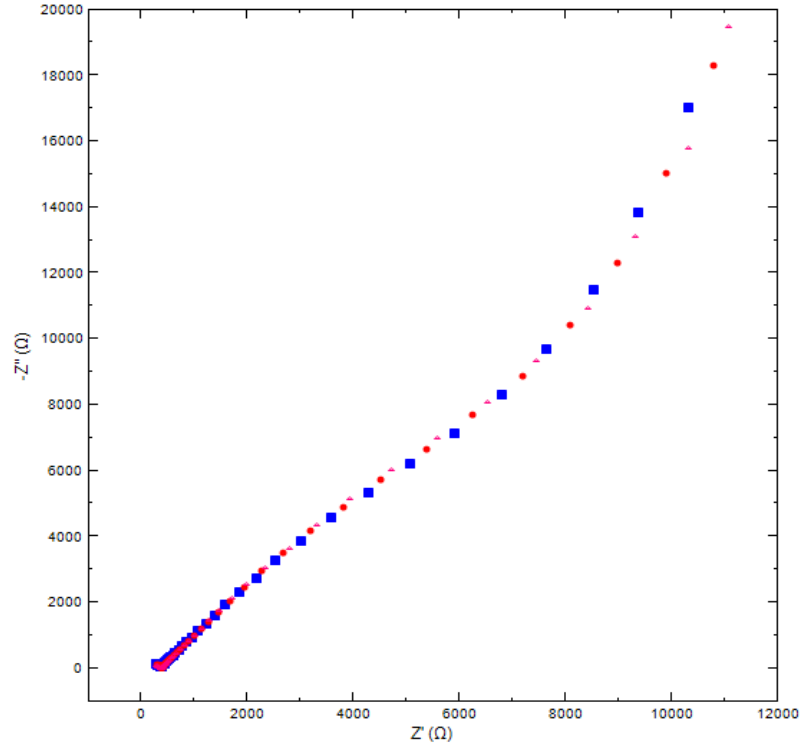
Bölüm 2.3.5'te verilen koşullarda Rib-PMM filminin asite daldırma işleminden sonra fosfat tamponundaki  $1.10^{-2}$  M ribavirin çözeltisine daldırılması ile elde edilen empedans spektrumları farklı süreler için Şekil 3.60'da gösterilmiştir.



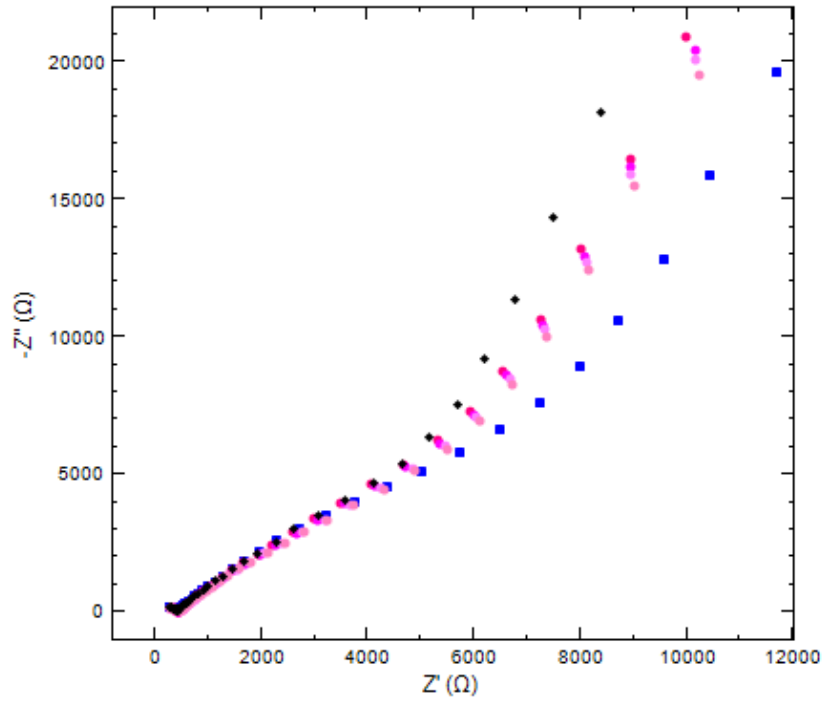
**Şekil 3.60** Asitli PMM'nin empedans spektrumları (■ asitli film, ● Fosfat tamponu  $1.10^{-2}$  M ribavirin çözeltisi 5, 10, 20, 30 ve 60 dk)

Bölüm 2.3.3'te belirtilen şartlarda ribavirin doplama işlemine tabi tutulan modifiye filmin asitle muamelesi sonucu yapısında meydana gelen değişime ait empedans spektrumları Şekil 3.62'de verilmiştir. Bu işlem sonucu PMM içinde hapsolmuş ribavirin molekülleri yapıdan asit etkisi ile çıkarılmış ve ribavirin baskılanmış poli(Metilen mavisi) elde edilmiştir.

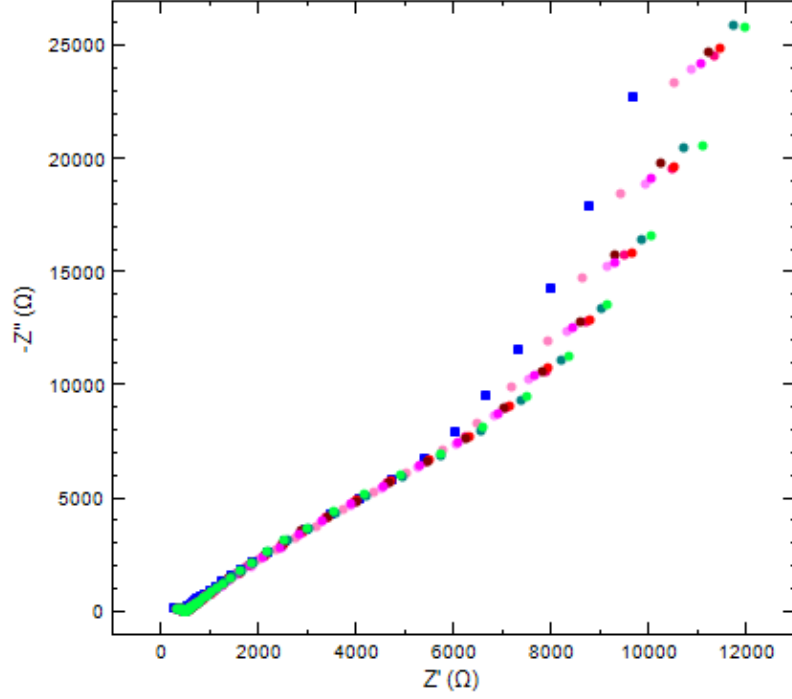
Ribavirin baskılanmış poli(Metilen mavisi) modifiye elektrodun  $1.10^{-2}$  M ribavirin içeren fosfat tamponundaki (pH=8,1) zamanla empedans spektrumundaki değişim Şekil 3.63'de verilmiştir.



Şekil.3.61 Rib-PMM'nin empedans spektrumu ( $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  M Ribavirin)



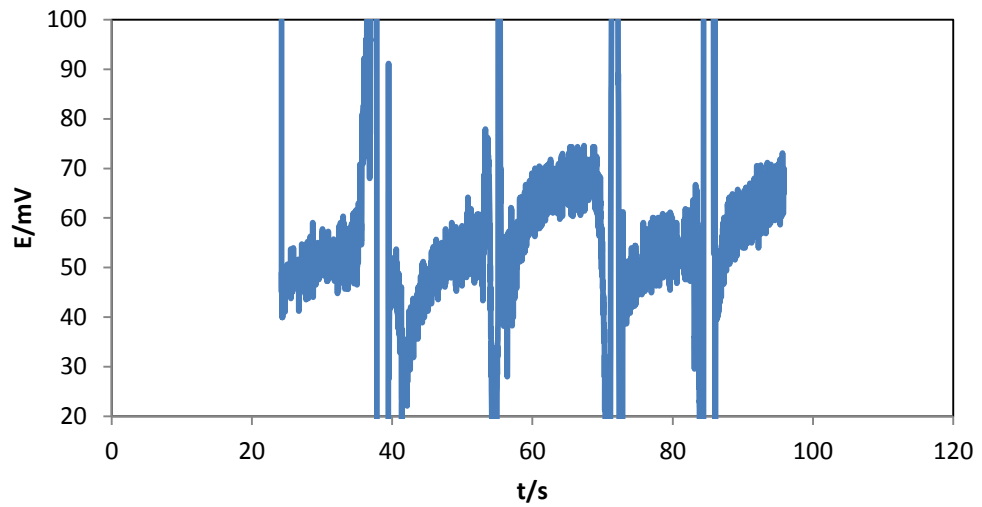
Şekil 3.62 Rib-PMM'nin empedans spektrumları (■ orjinal film, ● 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5, 10, 20, 30 ve 60 dk)



Şekil 3.63 Rib-Bas-PMM'nin empedans spektrumları (■ asitli film, ● Fosfat tamponu  $1.10^{-2}$  M ribavirin çözeltisi 5, 10, 20, 30, 60, 120 ve 180 dk)

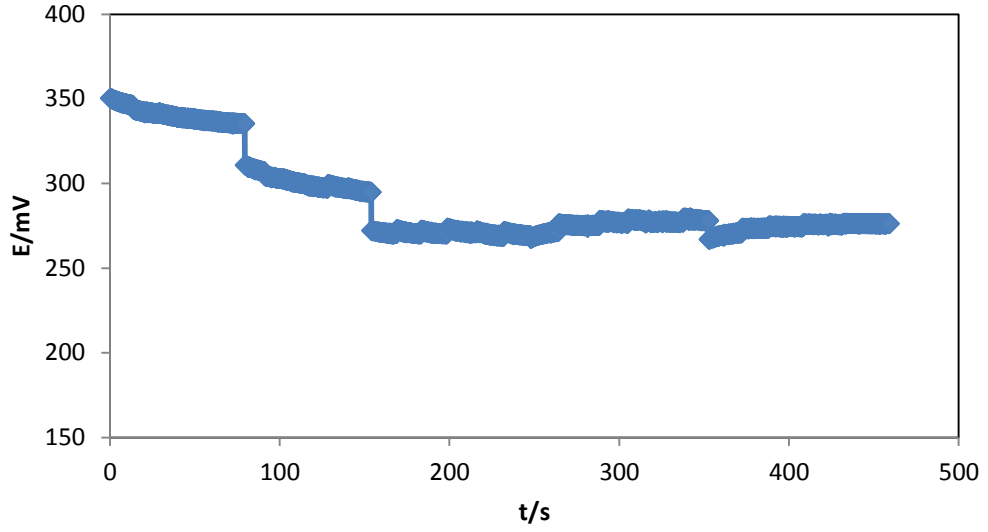
### 3.5. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları

Poli(Metilen Mavisi) kaplı camsı karbon elektrodunun Bölüm 2.3.5'de verilen çalışma şartlarında farklı konsantrasyonda ribavirin içeren çözeltiler içindeki potansiyometrik ölçümleri Şekil 3.64'de verilmiştir.



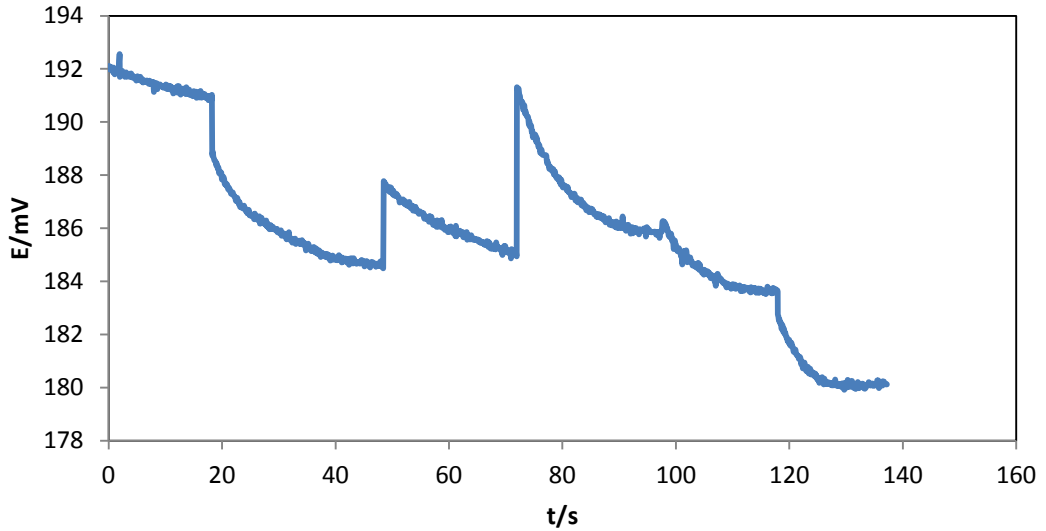
Şekil 3.64 PMM'nin sinyalleri( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$  M Ribavirin)

Aynı elektrodun pH'a karşı duyarlılığını test etmek üzere farklı pH'lardaki asetat tamponu içindeki potansiyometrik ölçümleri Şekil 3.65'de verilmiştir.



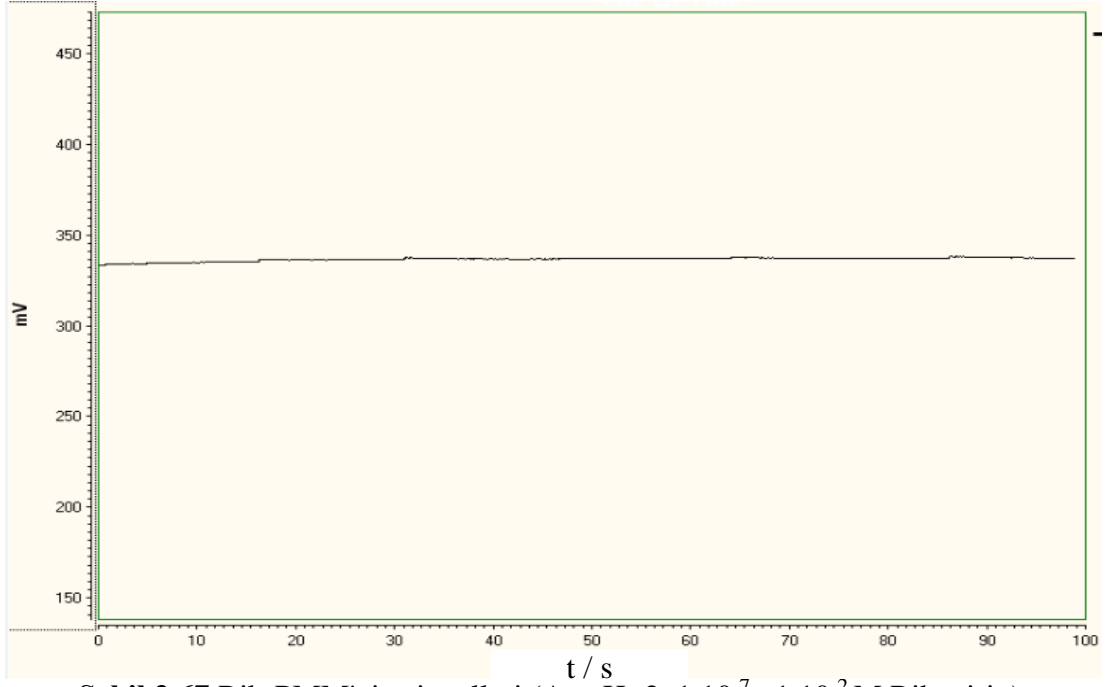
Şekil 3.65 PMM'nin potansiyometrik sinyalleri (Ac pH:2, 3, 4, 5 ve 6)

Asitle muamele edilerek moleküler baskılanmış hale getirilen Rib-PMM'nin sulu ortamda farklı konsantrasyonlardaki ribavirine karşı verdiği potansiyometrik sinyaller Şekil 3.66'da verilmiştir.

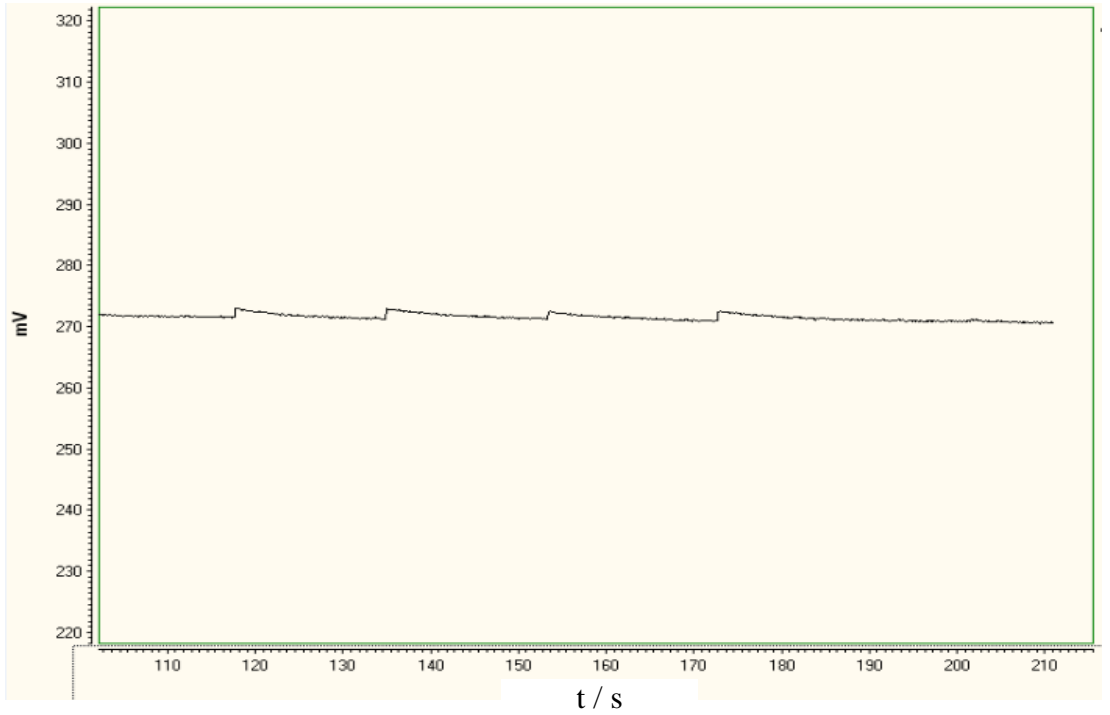


Şekil 3.66 Rib-Bas-PMM'nin sinyalleri ( $1.10^{-7}$ - $1.10^{-2}$  M Ribavirin)

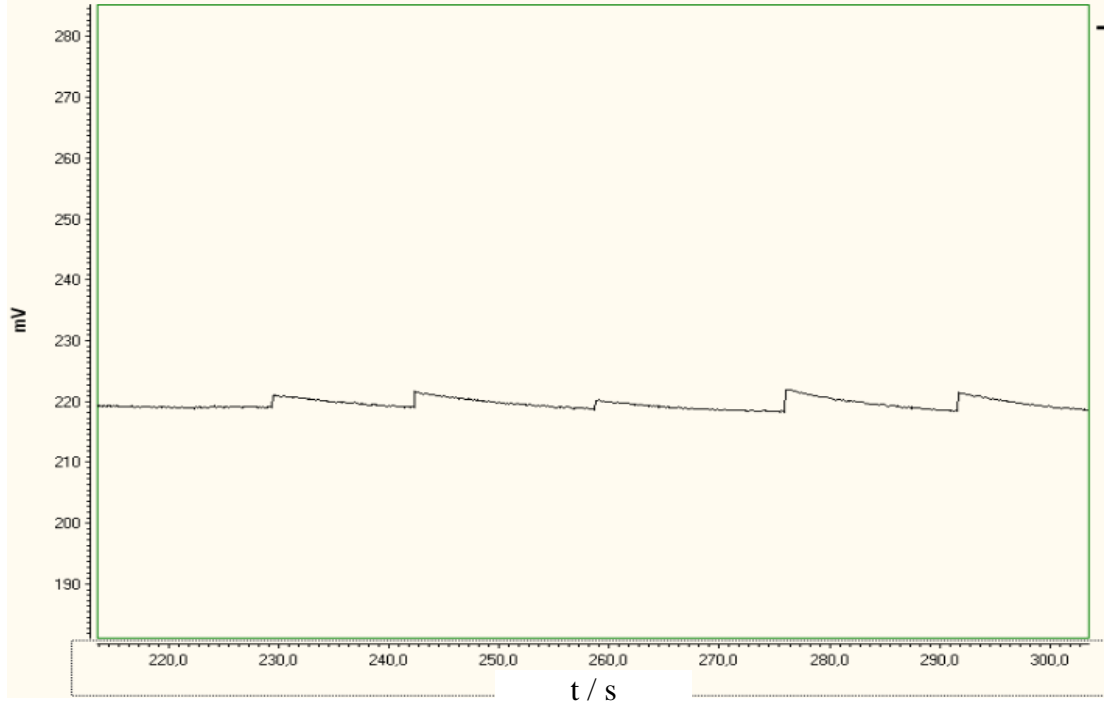
Ribavirinli poli(Metilen mavisi)'nin farklı pH'lardaki asetat tamponunda farklı konsantrasyondaki ( $1.10^{-7}$ ,  $1.10^{-6}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $1.10^{-3}$ ,  $1.10^{-2}$ ) ribavirine karşı duyarlılıklarını gösteren potansiyometrik ölçümler Şekil 3.67-71'de verilmiştir.



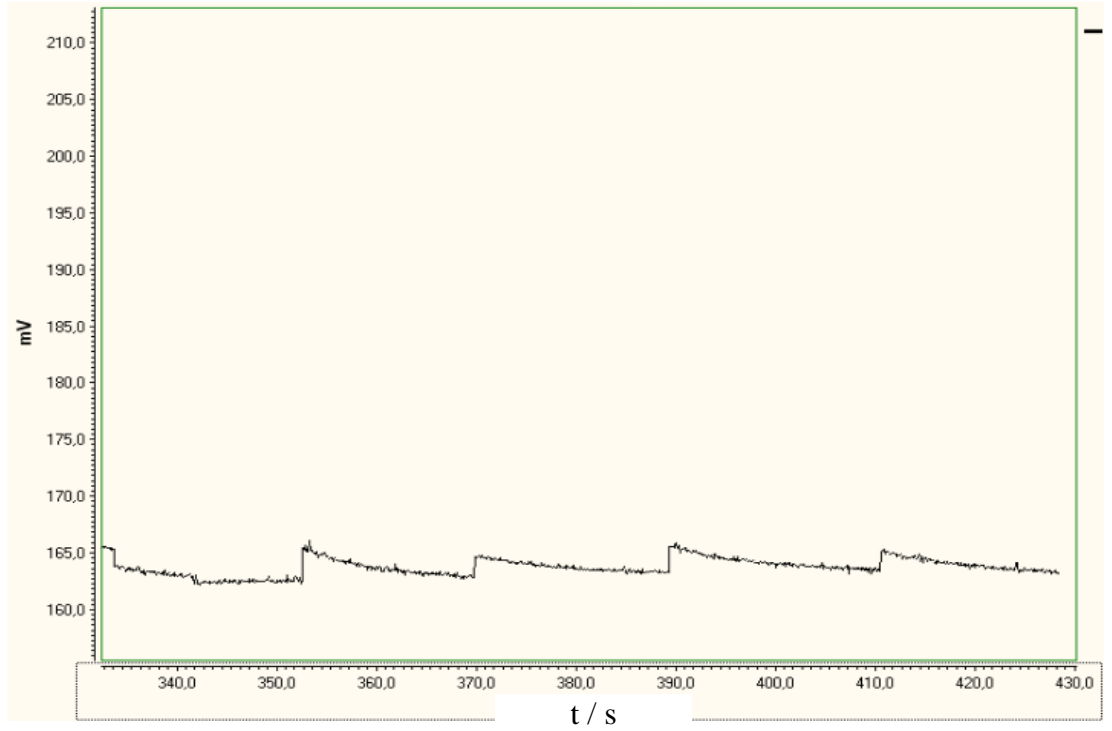
Şekil 3.67 Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=2,  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)



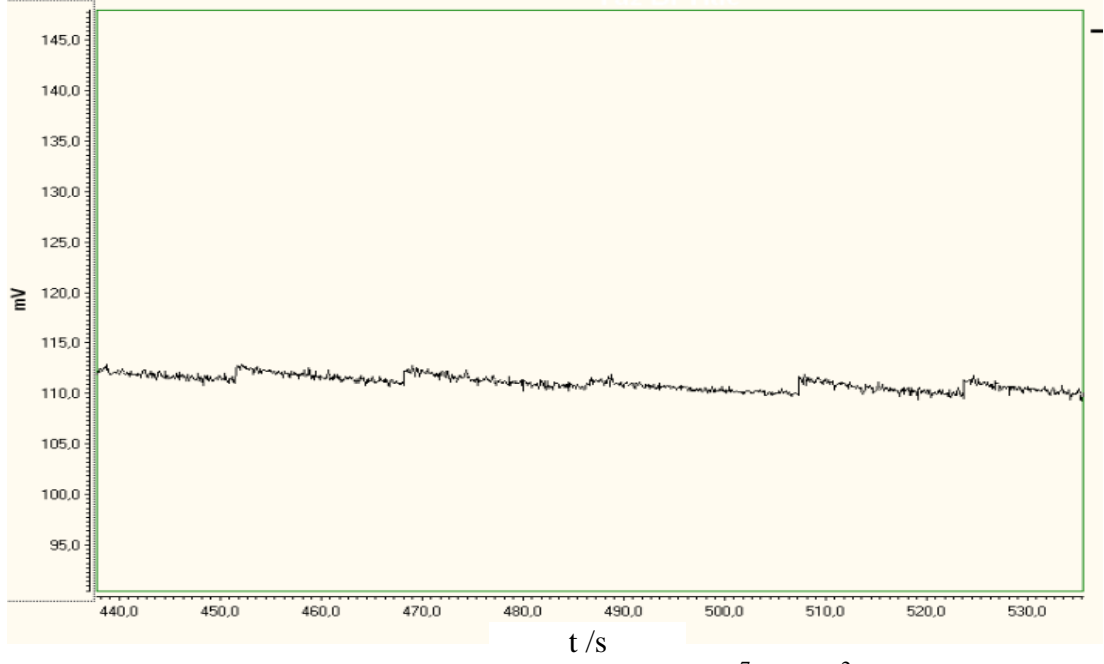
Şekil 3.68 Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=3,  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)



Şekil 3.69 Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=4,  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)

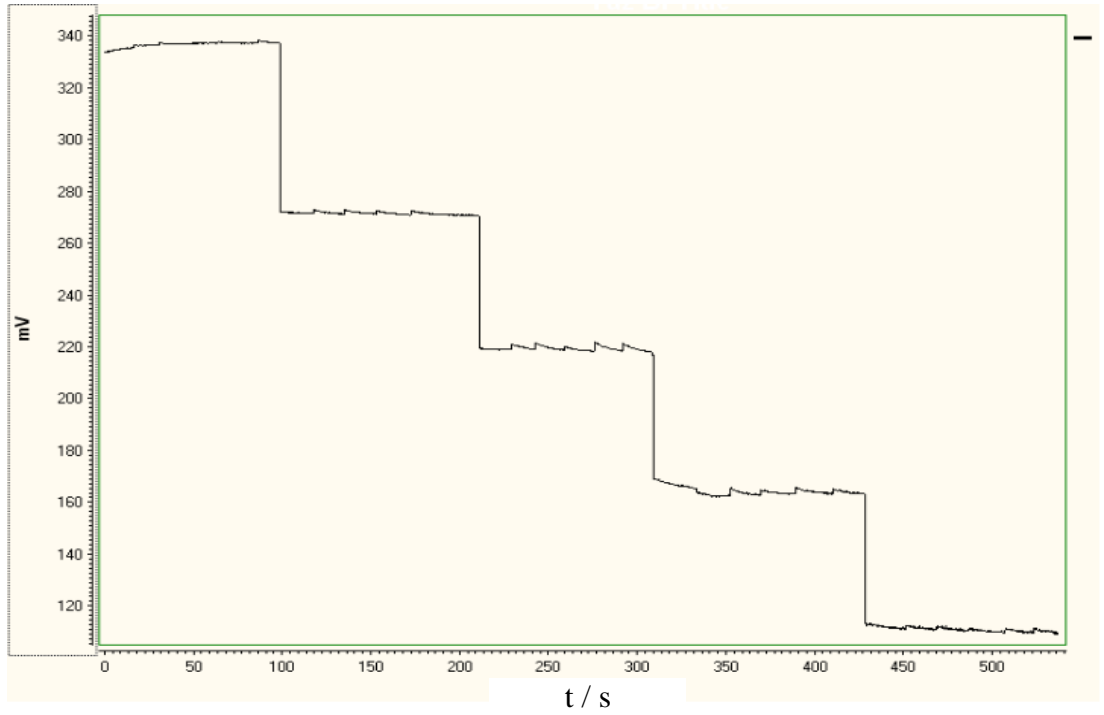


Şekil 3.70 Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=5,  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)



**Şekil 3.71** Rib-PMM'nin sinyalleri (Ac pH=6,  $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)

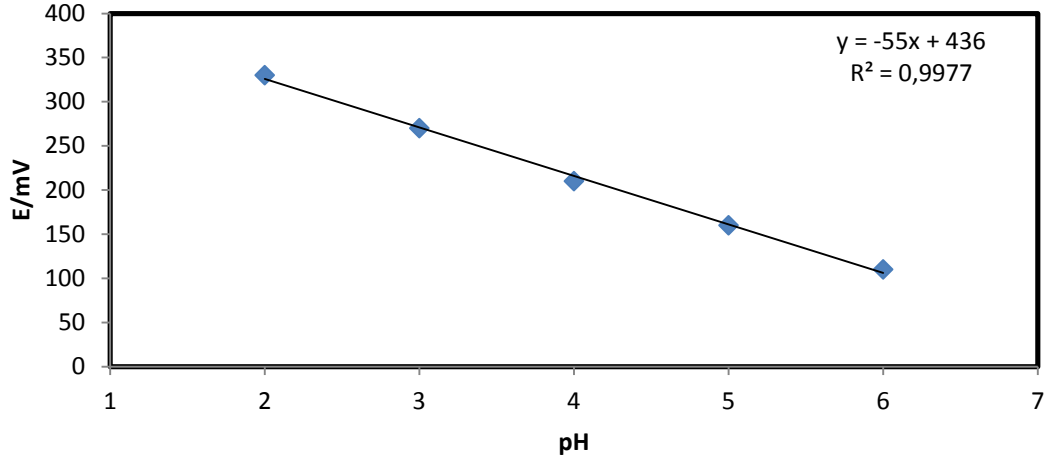
Modifiye elektrodun farklı pH'lardaki asetat tamponundaki sinyalleri toplu bir arada gösterildiğinde pH'a karşı olan duyarlılığı Şekil 3.72'de gösterilmiş ve basamak potansiyellerinin pH'a karşı olan grafiği ise Şekil 3.73'de verilmiştir.



**Şekil 3.72** Rib-PMM'nin potansiyometrik sinyalleri (Ac pH=2, 3, 4, 5 ve 6)

**Tablo 3.1** Rib-PMM'nin asetat tamponundaki potansiyel değerleri (pH 2-6)

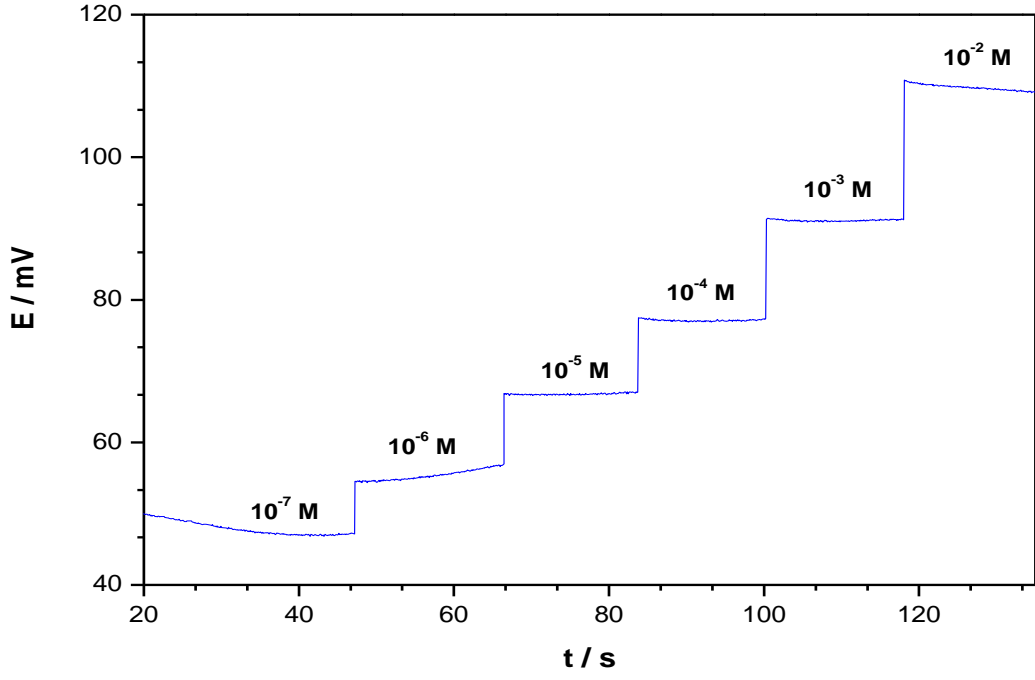
pH	Potansiyel (mV)
2	330
3	270
4	210
5	160
6	110



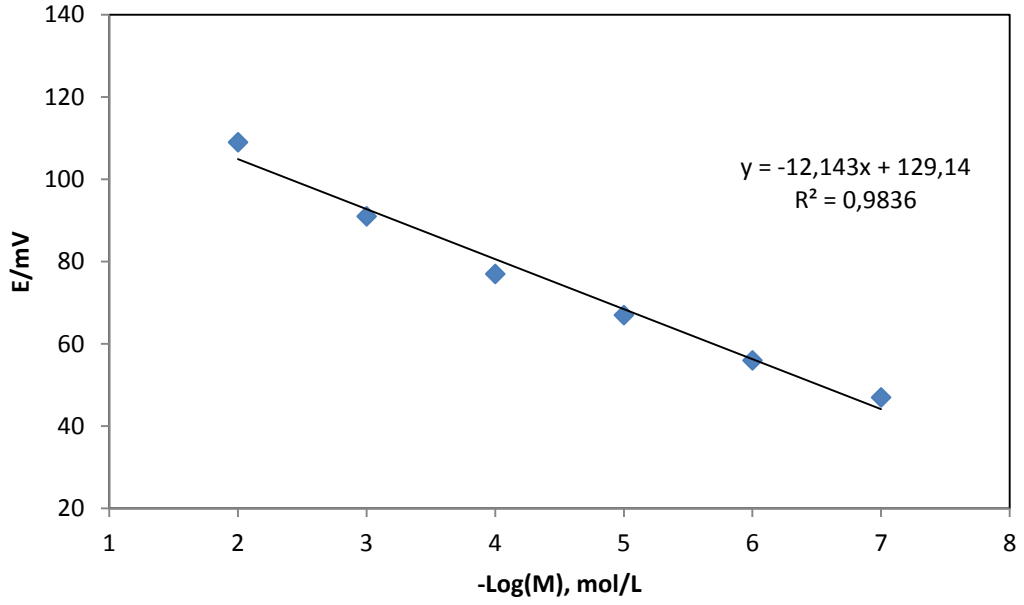
**Şekil 3.73** Potansiyel(mV)/pH grafiği

Şekil 3.74-75'de Ribavirinli poli(Metilen Mavisi)'nin sulu ortamda farklı konsantrasyonlarda ( $1.10^{-7}$ ,  $1.10^{-6}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $1.10^{-3}$ ,  $1.10^{-2}$ ) ribavirin içeren çözeltilerde alınan potansiyometrik ölçümler ve oluşturulan kalibrasyon grafiği verilmiştir. Aynı şekilde farklı konsantrasyonlarda ribavirin içeren çözelti ortamı değiştirilerek 0.01-0.05-0.1 M  $\text{NaNO}_3$  içeren çözeltilerde alınan potansiyometrik ölçümler ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri Şekil 3.76-80'de verilmiştir.

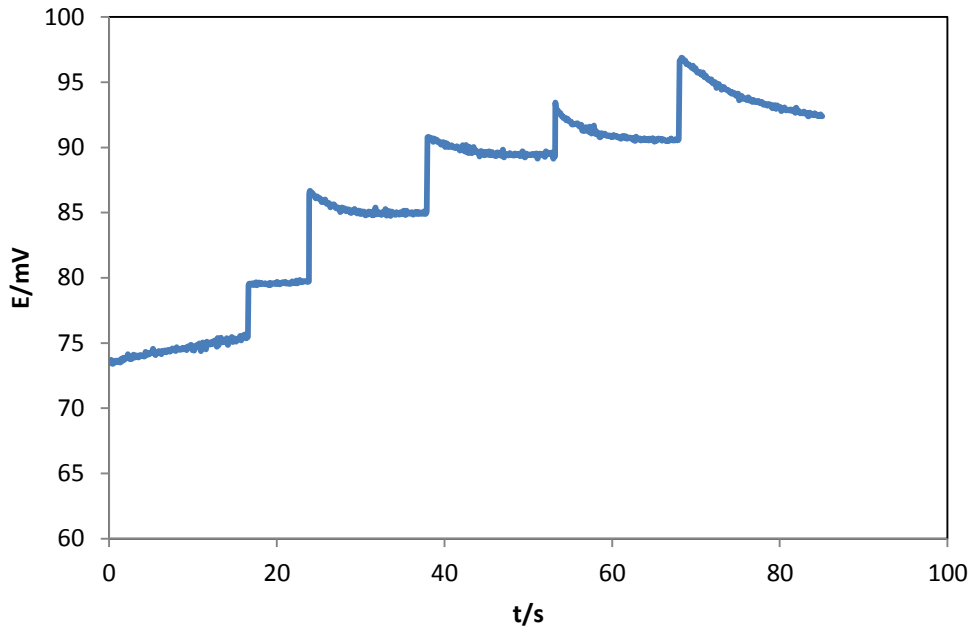




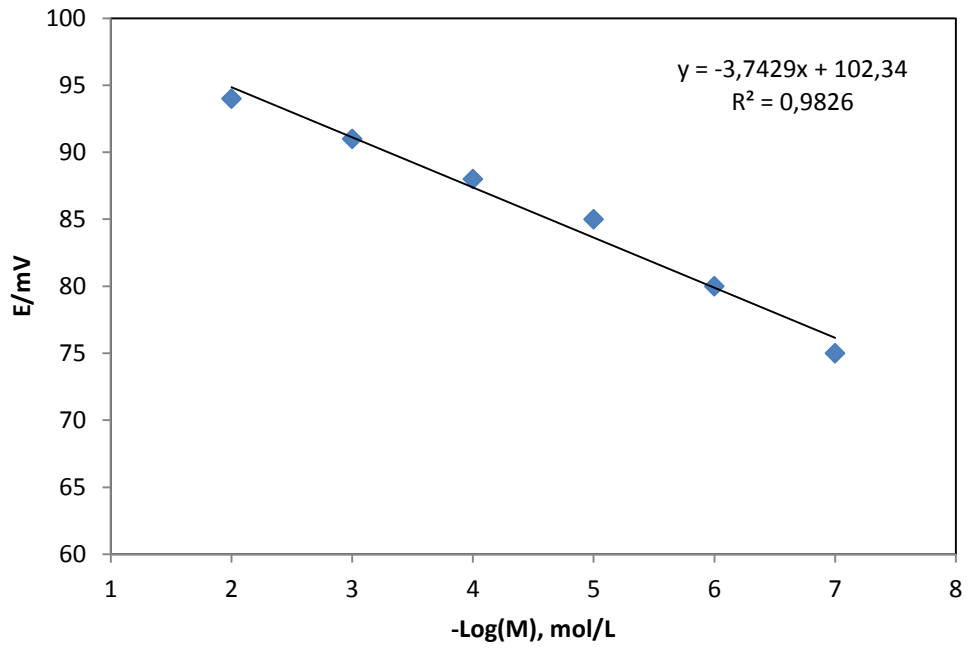
Şekil 3.74 Rib-PMM'nin saf sudaki potansiyometrik sinyalleri ( $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  M Ribavirin)



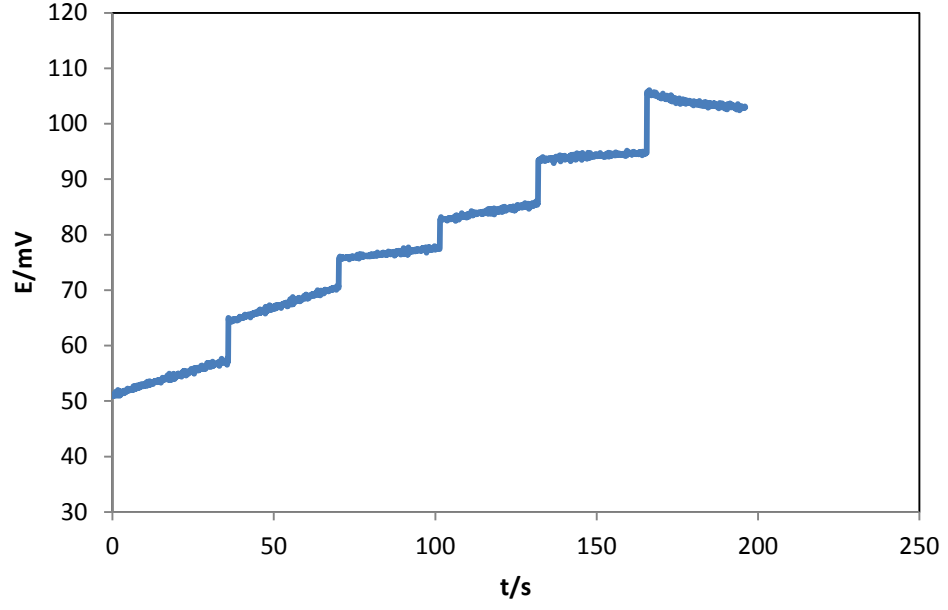
Şekil 3.75 Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (Saf su)



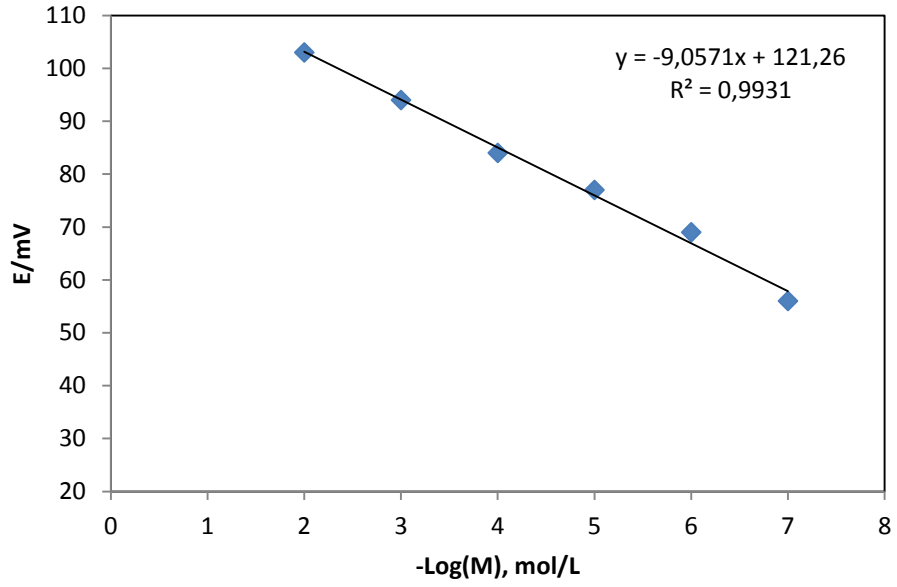
Şekil 3.76 Rib-PMM'nin 0,01 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri ( $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  M Ribavirin)



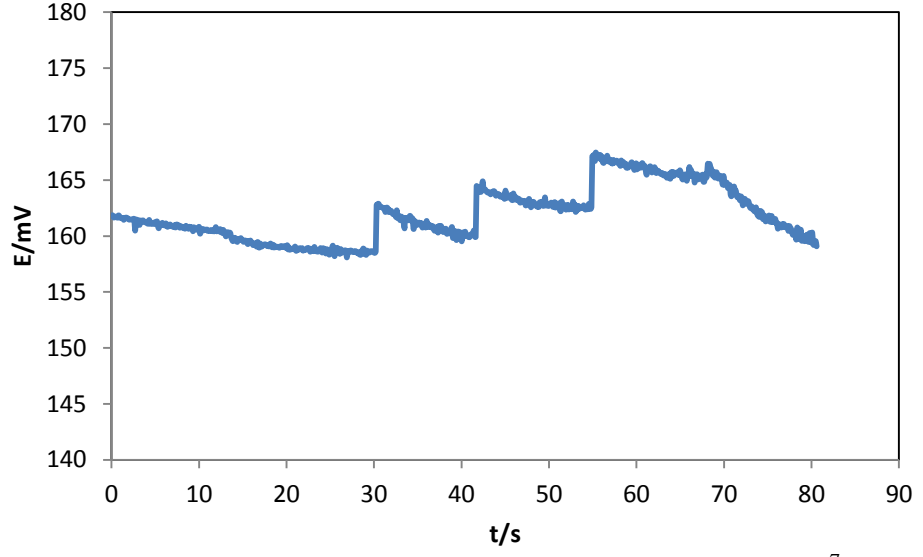
Şekil 3.77 Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (0,01 M NaNO<sub>3</sub>)



Şekil 3.78 Rib-PMM'nin 0,05 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri ( $1 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  M Ribavirin)



Şekil 3.79 Rib-PMM'nin kalibrasyon grafiği (0,05 M NaNO<sub>3</sub>)



**Şekil 3.80** Rib-PMM'nin 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki sinyalleri ( $1.10^{-7}$  -  $1.10^{-2}$  M Ribavirin)

**Tablo 3.2** Ribavirinli Poli(Metilen Mavisi) elektrodun potansiyel değerleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (mV)			
	Saf su	NaNO <sub>3</sub>		
		0,01 M	0,05 M	0,1 M
$10^{-2}$	109	94	103	161
$10^{-3}$	91	91	94	159
$10^{-4}$	77	88	84	161
$10^{-5}$	67	85	77	163
$10^{-6}$	56	80	69	166
$10^{-7}$	47	75	56	161

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Metilen mavisinin camsı karbon elektrot üzerinde fosfat tamponundaki indirgenme davranışı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Metilen mavisi -0,4 ve 0,6 V aralığında dönüşümlü voltamogramında -0,25 V'da bir katodik pik -0,17 V'da bir anodik pik görülmüştür. Literatür bilgileri ışığında -0,25 V'daki katodik pik metilen mavisinin iki elektron ve bir proton alarak indirgenmiş formu olan 10-hidrofenoksiazine (*leuco*) dönüşümüne ve anodik pikinde bu dönüşümün tersi reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir (25). Literatürdeki redoks potansiyelinin kullanılan çözücü ortamı ve pH değerine bağlı olarak farklı olarak değiştiği bilinmesine rağmen Şekil 3.1'de görülen katodik ve anodik piklerin pek çok çalışma ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Voltamogramdaki anodik pik akımının katodik pik akımından 2-3 kat yüksek olması voltamogramın alındığı konsantrasyonda metilen mavisinin çalışma elektroduna adsorbe olduğunu göstermektedir (24).

Bölüm 2.3.2'de verilen şartlarda  $10^{-3}$  M metilen mavisinin -0,4 ile +1,2 V aralığında 25 döngülük dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.2'de verilmişti. Bu voltamogramda 0 V'da negatif yönde tarama başlatılmış ve -0,25 V'da yükseltgenmesine ait monomerik metilen mavisinin indirgenme piki, -0,17 V'da L-MM'nin yükseltgenmesine ait pik görülmüştür. Potansiyel pozitif yönde taranmaya devam edildiğinde +0,75 V'da yeni bir bozunmaya ait akım oluşumu görülmüştür. Taramaya devam edildiğinde +1,2 V'a kadar akımın üstel bir şekilde arttığı görülmektedir. Pozitif sınır potansiyel olan +1,2 V'dan geriye dönüldüğünde +0,3 V'da başlayan akım artışı tarama sayısı arttıkça +0,15 V'da merkezlenen yayvan bir maksimuma dönüşmüştür. 2. ve 3. döngülerle birlikte -0,25 V'da görülen monomerik indirgenme pikinin -0,35 V'a doğru kaydığı, karşılık gelen yükseltgenmesinin ise 0 V civarında bir omuz haline geldiği belirlenmiştir. Polimerizasyonun ilerlemesi ile birlikte +1,1 V'da ortaya çıkan omzun tarama sayısının artması ile beraber +1 V'a kaydığı poli(Metilen mavisi)'nin oksidasyonuna ait olan yükseltgenme pikinin +0,19 V'da maksimuma ulaştığı görülmüştür. Bu voltamogramların yorumlanması ile poli(Metilen mavisi)'nin yükseltgenme ve indirgenmesinin monomerik metilen mavisinden daha pozitif potansiyelerde olduğu yani daha kolay indirgenip yükseltgenebildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca monomerik metilen mavisinin +0,75 V üzerinde görülen ve +1,1 V'da maksimum akıma ulaşan yükseltgenmesinin

elektrot üzerinde poli(Metilen mavisi) filmi oluşması ile birlikte daha kolaylaşarak +1 V'a kaydığı belirlenmiştir.

Şekil 3.15-21'de camsı karbon elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(Metilen mavisi)'ni pH 3, 5, 7, 9 ve 11'de BRT çözeltisinde pH 8,1'de fosfat tamponunda alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde poli(Metilen mavisi)'nin metilen mavisi içermeyen blank ortamlarında pH'a bağlı olarak elektrokimyasal davranışının asidik bölgede daha aktif olduğu ve pik akımlarının nötral ve bazik ortama göre daha yüksek olmasından anlaşılmaktadır. pH arttırıldıkça filmin elektroaktivitesini kaybettiği yayvanlaşan ve düşen pik akımlarına bakılarak anlaşılmıştır. pH 8,1 fosfat tamponunda filmin elektroaktivitesini koruduğu Şekil 3.21'deki ferrosenin modifiye elektrot üzerinde alınan voltamogramından anlaşılmaktadır.

Bölüm 2.3.3'te verilen şartlarda Poli(Metilen mavisi)'ne ribavirin baskılanması sırasında filmin elektrokimyasal davranışında belirgin bir değişim oluşmadığı ancak pH 5 ve yüksek değerlerdeki elektroaktivitesinin baskılanmamış poli(Metilen mavisi) filminden daha yüksek olduğu Şekil 3.35-58'deki pik akımlarının pH artışı ile birlikte azalmasından anlaşılmaktadır.

Bölüm 2.3.5'te verilen şartlarda camsı karbon elektrot yüzeyinde poli(Metilen mavisi) filminin oluşumu dönüşümlü voltamogramın döngü sayısına bağlı olarak Şekil 3.3-8'de verilmiştir. Fosfat tamponunda camsı karbon elektrodun empedans spektrumu incelendiğinde 45 derecelik doğrusal bir artış difüzyon kontrollü bir Warburg empedansı göstermiştir (Şekil 3.14). 5, 10, 15, 20 ve 25 döngü sonrasında alınan empedans spektrumları ise döngü sayısı artırıldığında 2000 Ohm'dan başlayan 7000 Ohm'da sona eren bir yarı daire empedansı oluşumuna yol açmıştır. Frekans azaldıkça bu yarı dairenin doğrusal olarak artan bir dirence dönüştüğü belirlenmiştir. Empedansta meydana gelen bu değişimin elektrot yüzeyinde yeni bir yapının oluştuğunu ve döngü sayısı arttıkça yapının empedans üzerindeki etkisinin daha belirginleştiği görülmüştür. Poli(Metilen mavisi) içerisine ribavirin baskılanmasının polimerik filmin karakteristik özelliğini değiştirmediği Şekil 3.34'den görülmektedir.

Film yapısı içinde ribavirin içeren Rib-PMM modifiye elektrodun ribavirin çözeltilerine daldırılması sonucu empedans spektrumunun değişmediği belirlemiştir (Şekil 3.61). Ribavirinli ve ribavirinsiz ortamda sentezlenen poli(Metilen mavisi) filmleri 0,5 M  $H_2SO_4$  ile muamele edildiğinde empedans spektrumları benzer

değişimleri göstermiştir (Şekil 3.59 ve Şekil 3.61). Asit muamelesi yüksek frekans bölgesinde herhangi bir değişim meydana getirmemiş yalnızca düşük frekans bölgesini etkilemiştir. Düşük frekansta daha yüksek direnç değerlerinde meydana gelen doğrusal değişim daha düşük direnç değerlerinde daha dik bir doğru oluşmasına yol açmıştır.

Poli(Metilen mavisi) filminin  $1.10^{-2}$  M ribavirin çözeltisindeki empedans spektrumu incelendiğinde gerek ribavirin baskılanmış gerekse baskılanmamış filmlerin empedans spektrumları asit muamelesinin tersi bir etki göstermiştir. Bu değişimlerin ribavirin konsantrasyonundan ziyade ribavirin duyarlılığının ölçüldüğü çözelti ortamı olan pH 8,1 fosfat tamponundaki proton konsantrasyonunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 0,5 M asit çözeltisi ile dengede olan film yapısı içerisindeki tersiyer amin gruplarının protonlanma dengesinin filmin sentezlenmiş olduğu pH 8,1'deki konumuna geri dönüşüne ilişkin olduğunu göstermektedir. Ribavirin baskılanmış ve baskılanmamış filmlerin ribavirine karşı tepkileri sadece çözelti pH'sında meydana gelen değişim ile açıklanamaz. Çünkü baskılanmış ve baskılanmamış polimerin ribavirin varlığındaki empedans değişimi bütünüyle aynı değildir. Ribavirin baskılanmış polimerin empedans spektrumu (Şekil 3.63) baskılanmamış olanınki ile (Şekil 3.60) kıyaslandığında baskılanmış olanın ribavirinden daha çok etkilendiği düşük frekans bölgesindeki doğrusal değişimin eğim değerinin daha fazla azaldığı görülmektedir. Bu farklılık elektrokimyasal film içerisine ribavirinin başarılı bir şekilde baskılandığını doğrulamaktadır.

Moleküler baskılanmamış, ribavirinli ve moleküler baskılanmış filmlerin farklı ortamdaki ribavirine ve çözelti pH'sına karşı potansiyometrik duyarlılıkları Bölüm 3.5'de verilmiştir. Bu çalışmalara bakıldığında PMM ve Rib-Bas-PMM'nin ribavirin çözeltilerine karşı doğrusal bir cevap oluşturmadığı ve düzensiz sinyaller ürettiği belirlenmiştir (Şekil 3.64-66). Aynı şekilde PMM elektrodun çözelti pH'sındaki değişimlere potansiyometrik olarak doğrusal cevap vermemiştir (Şekil 3.65).

Ribavirinli poli(Metilen mavisi)'nin farklı pH'lardaki tampon çözeltilerinde ribavirine karşı olan duyarlılıkları Şekil 3.67-71'de verilmiştir. Bu değişimler incelendiğinde pH 2'den 6'ya kadar artan pH değerlerinde ölçülen potansiyelin 340 mV'tan 110 mV'a kadar azaldığı belirlenmiştir. Bu çözeltilerdeki her bir pH

değerinde  $1.10^{-7}$  M dan  $1.10^{-2}$  M'a kadar değişen ribavirin konsantrasyonlarına karşı elektrodun potansiyelindeki değişim ölçülmüş ve ribavirin konsantrasyonu ile ihmal edilebilir düzeyde sinyaller alınmıştır. Bu değişimler topluca gösterildiğinde Rib-PMM elektrodun ribavirine karşı duyarlılığı daha iyi analiz edilebilmektedir. Elektrodun potansiyelini etkileyen ana faktörün ribavirin konsantrasyonu değil çözelti pH'sındaki değişim olduğu açıkça verilebilmektedir (Şekil 3.72). Bu değişim pH-Potansiyel değişim grafiğinde (Şekil 3.73) gösterildiğinde  $y=-55x+436$  ( $R^2=0,9977$ ) olan bir doğrusal ilişki elde edilmektedir. Bu ilişki Nernst denklemindeki 59 mV'luk potansiyel basamak değişimi ile uyum içerisinde bulunmuştur. Buradan 55 mV'luk eğim değeri moleküler baskılanmış filmin ribavirin baskılaması ile polimerik yapı içerisinde ribavirin moleküllerinin kuvvetli hidrojen bağları ile yapıya tutunabileceği merkezlerin oluştuğunu göstermektedir. Çözeltideki asit varlığında protonların yüksek aktivitesi nedeniyle bu merkezlere ribavirinden çok daha etkili bir şekilde bağlanabildiği ve çözelti asidik karakterde olduğu sürece Rib-PMM elektrodun molekül tayininden ziyade bir pH elektrodu olarak rahatlıkla kullanılabilceğini ispat etmiştir.

0,01 M; 0,05 M ve 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltilerindeki ribavirin konsantrasyonuna karşı duyarlılık incelendiğinde asetat tampon çözeltilerinde görülmeyen ölçüde büyük potansiyel bağımlılığı belirlenmiştir. Bu değişimler Şekil 3.76-80'de verilmiştir. Potansiyel değişimlerinin 50 mV'tan 100 mV'a kadar basamak basamak arttığı görülmektedir.

Rib-PMM elektrodun saf su ortamında farklı konsantrasyonlardaki ribavirin içeriğine karşı ölçülen potansiyel değerleri Şekil 3.74'de gösterilmiştir. Ribavirin konsantrasyonuna bağlı olarak elektrodun potansiyel değerinin düzenli basamaklar şeklinde 50 mV'tan 110 mV'a kadar değiştiği belirlenmiştir. Bu değişim ribavirin konsantrasyonuna karşı basamak potansiyeli olarak grafiğe geçirildiğinde eğimi 12 mV olan bir doğru elde edilmektedir (Şekil 3.75).

Bu değişimler ışığında

- 1) Rib-PMM elektrodun saf su ortamında ribavirin konsantrasyonuna bağlı olarak potansiyometrik tayinlerde 60 mV'luk potansiyel değişimi meydana getirebildiği ve ribavirine duyarlı bir elektrot yapılabildiği anlaşılmıştır.



- 2) Rib-PMM elektrodun ribavirin varlığında bile potansiyometrik pH sensörü olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.
- 3) Moleküler baskılama yapılmamış PMM elektrodun her iki duyarlılıktan da yoksun olduğu belirlenmiştir.
- 4) Rib-PMM elektrodun hem proton konsantrasyonuna hem de ribavirin konsantrasyonuna duyarlı olduğu hem potansiyometrik yöntem ile hem de empedans spektrumlarından anlaşılmıştır. Gerek potansiyometrik ölçümler gerekse empedans spektrum verileri birbirlerini desteklemektedir.

## KAYNAKLAR

1. Buket Başbilen 2006. Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 50, Adana.
2. Gökmen Sığırcık 2011. İyonik Sıvıda Poliselenofen, Politiyofen Sentezi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 83, Adana.
3. Bülent Zeybek 2010. Bazı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Uygulamaları. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 188, Ankara.
4. Jincui Liu, Shaolin Mu 1999. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Properties of Polymethylene Blue. *Synthetic Metals* 107, 159-165
5. Chuanxiang Chen, Yuhua Gao 2004. Electrochemical polymerization of azure B in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and properties of poly(azure B). *Materials Letters* 58, 3385-3387.
6. Zeynep Aydın 2007. İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 126, Ankara.
7. Yavuz Aydın 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklanmasıyla Yapılan Biyosensörler. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 66, Karaman.
8. Michael S. Freund and Bhavana Deore 2007. *Self-Doped Conducting Polymers*. WILEY, England.
9. Sezin Selçuk 2010. İletken Zeolit/Polipirol Kompozitinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nem ile Sıcaklığa Karşı Sensör Özelliğinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 88, Ankara.

- 10.** Xiang Li, Ming Zhong, Cheng Sun, Yongming Luo 2005. A Novel Bilayer Film Material Composed of Polyaniline and Poly(methylene blue). *Materials Letters* 59, 3913-3916.
- 11.** Haixia Qin, Jiyang Liu, Chaogui Chen, JiaHai Wang, Erkang Wang 2011. An Electrochemical Aptasensor for Chiral Peptide Detection Using Layer-by-layer Assembly of Polyelectrolyte-Methylene Blue/Polyelectrolyte-Graphene Multilayer. *Analytica Chimica Acta* 712, 127-131.
- 12.** Özlem Gökdoğan 2004. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlarda Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 85, Isparta.
- 13.** M. Arvand, Sh. Sohrabnezhad, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M.A. Zanjanchi 2003. Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples. *Analytica Chimica Acta* 491, 193-201.
- 14.** İbrahim Ender Mülazımoğlu 2008. Camsı Karbon Elektro Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 159, Konya.
- 15.** Yasemin Öztekin 2008. Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 164, Konya.
- 16.** Hui Yao, Nan Li, Shu Xu, Jin-Zhong Xu, Jun-Jie Zhu, Hong-Yuan Chen 2005. Electrochemical study of a new methylene blue/silicon oxide nanocomposition mediator and its application for stable biosensor of hydrogen peroxide. *Biosensors and Bioelectronics* 21, 372-377.

- 17.** Bahar Çil 2014. Fenollere Duyarlı Potansiyometrik Mikro Biyosensörler ve Uygulamaları. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 77, Giresun.
- 18.** Jianping Li, Jun Zhao, Xiaoping Wei 2009. A Sensitive and Selective Sensor for Dopamine Determination Based on a Molecularly Imprinted Electropolymer of o-aminophenol. *Sensors and Actuators B* 140, 663-669.
- 19.** Maria Hepel, Wladyslaw Janusz 2000. Study of Leuco-Methylene Blue Film Growth and Its Reoxidation on Sulphur-Modified Au-EQCN Electrode. *Electrochimica Acta* 45, 3785-3799.
- 20.** V. Ganesan, R. Ramaraj 2000. In Situ Spectroelectrochemical Studies of Phenothiazine Dyes at Clay Coated Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 490, 54-61.
- 21.** Emrah Kalyoncu, Murat Alanyalı 2011. Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660, 133-139.
- 22.** György Inzelt 2008. *Conducting Polymers*. Springer, Germany.
- 23.** Xiuli Xiao, Bei Zhou, Liang Tan, Hao Tang, Youyu Zhang, Qingji Xie, Shouzhao Yao 2011. Poly(methylene blue) doped silica nanocomposites with crosslinked cage structure: Electropolymerization, characterization and catalytic activity for reduction of dissolved oxygen. *Electrochimica Acta* 56, 10055-10063.
- 24.** J. Kontrec, V. Svetlicic 1997. The Redox Change and Phase Transformation in Monolayer Films of Phenothiazines. *Electrochimica Acta* 43, 589-598.
- 25.** Naoki Matsuda, Jose H. Santos, Akiko Takatsu, Kenji Kato 2003. In situ observation of absorption spectra and adsorbed species of methylene blue on indium-

tin-oxide electrode by slab optical waveguide spectroscopy. *Thin Solid Films* 445, 313-316.

**26.** A.Silber, N. Hampp, W. Schuhmann 1995. Poly(Methylene Blue)-Modified Thick-Film Gold Electrodes for The Electrocatalytic Oxidation of NADH and Their Application in Glucose Biosensors. *Biosensors & Bioelectronics* 11, 215-223.

**27.** Umasankar Yogeswaran, Shen-Ming Chen 2007. Multi-walled Carbon Nanotubes with Poly(Methylene blue) Composite Film for the Enhancement and Separation of Electroanalytical Responses of Catecholamine and Ascorbic Acid. *Sensors and Actuators B* 130, 739-749

**28.** T. Komura, G.Y. Niu, T. Yamaguchi, M. Asano, A. Matsuda 2004. Coupled Electron-Proton Transport in Electropolymerized Methylene Blue and the Influences of Its Protonation Level on the Dinucleotide. *Electroanalysis* 16 No:21.

**29.** A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, E.E. Karyakina, S.D. Varfolomeyev, A.K. Yatsimirsky 1993. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Bioelectrochemical Activity of the Resulting Film. *Synthetic Metals* 60, 289-292.

**30.** A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt & S.D. Varfolomeyev 1994. New Amperometric Dehydrogenase Electrodes Based on Electrocatalytic NADH-Oxidation at Poly(Methylene Blue)-modified Electrodes. *Electroanalysis* 6, 821-829.

**31.** J.M. Baultreay, M.D. Arvher 1983. Dye- Modified Electrodes for Photogalvanic Cells. *Electrochimica Acta* 28, 1515-1522.

**32.** S.E. Creager, G.T. Marks, D.A. Aikens, H.H. Richtol 1983. Linear Sweep Voltammetry of Adsorbed Neutral Red. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 152, 197-209.

- 33.** K. Hutchinson, Ronald E. Hester, W. John Albery, A. Robert Hillman 1984. Raman Spectroscopic Studies of a Thionine-modified Electrode. *Journal of the Chemical Society* 80, 2053-2071
- 34.** Daniela D. Schlereth, Arkady A. Karyakin 1995. Electropolymerization of Phenothiazine, Phenoxiazine and Phenazine Derivatives: Characterization of the Polymers by UV-visible Difference Spectroelectrochemistry of the Fourier Transform IR Spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 395, 221-232.
- 35.** Zhou Y. et al 2010. Construction of Hybrid Nanocomposites Containing Pt Nanoparticles and Poly(3-methylthiophene) Nanorods at a Glassy Carbon Electrode: Characterization, Electrochemistry and Electrocatalysis. *Electrochimica Acta* 55, 5905-5910.
- 36.** T. Komura, G. Y. Niu, T. Yamaguchi, M. Asano, A. Matsuda 2004. Coupled Electron-Proton Transport in Electropolymerized Methylene Blue and the Influences of Its Protonation Level on the Rate of Electron Exchange with  $\beta$ -Nicotinamide Adenine Dinucleotide. *Electroanalysis* 16, 1791-1800.
- 37.** V. Kertesz, J. Bacskai, G. Inzelt 1995. Monitoring of Formation and Redox Transformations of Poly(Methylene Blue) Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Electrochimica Acta* 41, 2877-2881.
- 38.** Jincui Liu, Shaolin Mu 1999. The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Properties of Polymethylene Blue. *Synthetic Metals* 107, 159-165.
- 39.** Silvia Helena de Araujo Nicolai, Paulo R.P. Rodrigues, Silvia M.L. Agostinho, Joel C. Rubim 2002. Electrochemical and Spectroelectrochemical (SERS) Studies of the Reduction of Methylene Blue on a Silver Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527, 103-111.

- 40.** P.I. Ortiz, V. Pfaffen, S.I. Cordoba de Torresi, R.M. Torresi 2009. On the pH Dependence of Electroactivity of Poly(methylene blue) Films. *Electrochimica Acta* 55, 1766-1771.
- 41.** Umasankar Yogeswaran, Shen-Ming Chen 2007. Separation and Concentration effect of f-MWCNTs on Electrocatalytic Responses of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid at f-MWCNTs Incorporated with Poly (neutral red) Composite Films. *Electrochimica Acta* 52, 5985-5996.
- 42.** Jianping Li, Jun Zhao, Xiaoping Wei 2009. A Sensitive and Selective Sensor for Dopamine Determination Based on a Molecularly Imprinted Electropolymer of o-aminophenol. *Sensors and Actuators B* 140, 663-669.
- 43.** Shane Crotty, Craig Cameron, Raul Andino 2002. Ribavirin's Antiviral Mechanism of Action: Lethal Mutagenesis. *Journal of Molecular Medicine* 80, 86-95.
- 44.** Ergönül O., Celikbaş A., Dokuzoguz B., Eren S., Baykam N., Esener H. 2004. Characteristics of Patients with Crimean-Congo Hemorrhagic Fever in a Outbreak in Turkey and Impact of Oral Ribavirin Therapy. *Clinical Infectious Diseases* 39, 284-287.
- 45.** Sibel Ascioğlu, Hakan Leblecioglu, Haluk Vahaboglu and K. Arnold Chan 2011. Ribavirin for Patients with Crimean-Congo Hemorrhagic Fever: a Systematic Review and Meta-Analysis. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 66, 1215-1222.
- 46.** Robert W. Sidwell, John H. Huffman, G. P. Khare, Lois , B. Allen, J. T. Witkowski, Roland, K. Robins 1972. Broad-Spectrum Antiviral Activity of Virazole: 1-f8-D-Ribofuranosyl- 1,2,4-triazole-3-carboxamide. *Science* 25 177, 705-706.

## 5. ÖZGEÇMİŞ

1990 Yılında Bolu'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Hacı İlbey İlköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini 2007 yılında İstanbul Rıfat Canayakın Lisesinde tamamladı. 2008 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek-Lisans programında öğrenimine başladı. Halen Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda öğrenimine devam etmektedir.



