

T.C.

ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ORTAMDA GRAFEN OKSİT-SAFRANİN T
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kubilay KORKMAZ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

KİMYA

ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2019

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER danışmanlığında, Kubilay KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 05.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ebru BOZKURT

İmza:

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

İmza:

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 13 / 09 / 2019 tarih ve 18 /...7..... nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Sulu ortamda grafen oksit-safranin T kompozitlerinin hazırlanması ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi ” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.

05/08/2019



Kubilay KORKMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ORTAMDA GRAFEN OKSİT-SAFRANİN T KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kubilay KORKMAZ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

Son yılların popüler materyallerinden biri olan grafen oksit (GO) Modifiye Hummer yöntemine göre sentezlenmiştir. Sulu ortamda negatif yüklü GO' in farklı miktarlarda kararlı dispersiyonları hazırlanmıştır. Saf su içerisinde güçlü floresans özelliğe sahip olduğu bilinen pozitif yüke sahip Safranin T bileşiği (Saf T) ile GO'den elde edilen GO/dye kompozitleri basit bir yöntemle hazırlanmıştır. GO/dye oranı değiştirilerek sulu ortamda kararlı kompozitler elde edilmiştir. Saf T'nin sulu çözeltide GO ile etkileşimi, ortama yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ilave edilmesiyle CMC'nin (kritik misel konsantrasyonu) üstünde ve altında incelenmiştir. Kritik misel konsantrasyonu (CMC) üstünde ve altındaki SDS surfaktant ortamında GO'ın kuençleştirici etkisinin nasıl değişeceği ortama elektrolit (NaCl) ilave edilerek takip edilmiştir. GO-Saf T kompozitlerinin oluşumu spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu kompozitlerde, GO tabakalarının Saf T bileşiğinin fotofiziksel özellikleri üzerine etkisi absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleriyle incelenmiştir. GO temelli GO/Saf T kompozit yapıları GO ile dye molekülleri arasındaki elektrostatik ve π - π etkileşmesi sonucunda elde edilmiştir. GO'ın Saf T floresansını zayıflatığı, ortama SDS ilave edildiğinde ise Saf T'nin floresansının, SDS konsantrasyonunun artışıyla belirgin şekilde arttığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, ortama ilave edilen elektrolitin GO'den kaynaklanan floresans şiddetindeki azalmaya iyileştirici etkide bulunduğu anlaşılmıştır.

2019, 51 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrolit, floresans spektroskopik, grafen oksit, surfaktant

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE-SAFRANINE T COMPOSITES IN AQUEOUS MEDIA AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Kubilay KORKMAZ

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Burcu Meryem BEŞER

Graphene oxide (GO), one of the popular materials of recent years, has been synthesized according to Modified Hummer method. Stable dispersions of different amounts of negatively charged GO were prepared in aqueous media. The GO / dye composites were prepared in pure water by a simple method with the positively charged Saf T compound (Saf T), which is known to have strong fluorescence properties. By changing the GO / dye ratio, stable composites were obtained in aqueous media. Interaction of GOT with GO in aqueous solution was investigated above and below CMC (critical micelle concentration) by addition of SDS (sodium dodecyl sulphate). The change in the quenching effect of GO has been followed by the addition of a neutralizing electrolyte (NaCl). The formation of GO-Saf T composites was clarified by using spectroscopic and microscopic techniques. In these composites, the influence of the GO layers on the photophysical properties of the Saf T compound was investigated by absorption and fluorescence spectroscopy techniques. GO-based GO / Saf T composites were obtained as electrostatic and π - π interaction between GO and dye molecules. It was understood that in aqueous media, GO weakens the Saf T fluorescence. Besides, when SDS was added to the medium, the fluorescence of Saf T significantly increased with the increase of SDS concentration. It has also been found that the electrolyte added to the solution has a healing effect on the decrease in fluorescence intensity due to GO

2019, 51 Pages

Keywords: Electrolyte, fluorescence spectroscopy, graphene oxide, surfactant

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında her zaman yanımda olan, bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bu araştırmanın konusunu, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı saygıdeğer danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Burcu Meryem BEŞER'e minnet ve teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışmanın esasını oluşturan Grafen Oksitin sentezini yapan sayın Dr. Ayşe Merve ŞENOL'a, floresans ömür ölçümlerini yapmamız için laboratuvarını bize açan sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Kubilay KORKMAZ

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1.Kullanılacak Kimyasal Maddeler	16
3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar	16
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	16
3.3.1. Grafen oksit sentezi	16
3.3.2. Grafen oksit- safranin T kompozitlerinin hazırlanması.....	17
3.3.3. Sürfaktanttan miselin hazırlanması	18
3.4. Spektroskopik Teknikler	18
3.4.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Gör.) absorpsiyon spektroskopisi	18
3.4.2. Floresans spektroskopisi	19
3.4.3. Kuantum verimlerinin hesaplanması	20
3.4.4. Floresans yaşam ömürlerinin belirlenmesi	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	22
4.1.Elektrolit İlavesi Etkisi	31
4.2.pH Etkisi.....	40
5. SONUÇ	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Grafenin iki boyutlu yapısı	2
Şekil 1.2. Grafitten GO oluşumunun temsili gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Safranin T molekülünün kimyasal yapısı	5
Şekil 1.4. Sodyum Dodesil Sülfat surfaktantının (SDS) kimyasal yapısı	6
Şekil 4.1. GO'nin (a) TEM ve (b) SEM görüntüsü.....	22
Şekil 4.2. GO'nin TGA ve Raman grafikleri	23
Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış GO'nin absorpsiyon grafiği	24
Şekil 4.4. Sırasıyla (A) 1×10^{-6} M, (B) 5×10^{-6} M ve (C) 1×10^{-5} M Safranin T' nin farklı GO konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları	25
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış GO dispersiyonlarında 1×10^{-5} M Saf T'nin floresans spektrumları.....	26
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki SDS ortamında SafT molekülünün absorpsiyon spektrumu	28
Şekil 4.7. Farklı SDS konsantrasyonlarında 5 mg/L GO ve 0,4 M NaCl ortamında SafT molekülünün absorpsiyon spektrumları.....	32
Şekil 4.8. Farklı SDS konsantrasyonlarında 25 mg/L GO ve 0,4 M NaCl ortamında SafT molekülünün absorpsiyon spektrumları.....	33
Şekil 4.9. Farklı SDS konsantrasyonlarında 100 mg/L GO ve 0,4 M NaCl ortamında SafT molekülünün absorpsiyon spektrumları.....	33
Şekil 4.10. 2 mM sabit SDS konsantrasyonunda, 5-100 mg/L GO aralığında ve 0,4 M NaCl ortamında SafT molekülünün floresans spektrumları	34
Şekil 4.11. 8,5 mM (CMC) sabit SDS konsantrasyonunda, 5-100 mg/L GO aralığında ve 0,4 M NaCl ortamında SafT molekülünün floresans spektrumları	35
Şekil 4.12. 2,5 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	42
Şekil 4.13. 5 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	44
Şekil 4.14. 10 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	44
Şekil 4.15. 25 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	44
Şekil 4.16. 50 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	45
Şekil 4.17. 50 mg/100 ml GO'nun farklı pH'lardaki etkisi	47

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Farklı konsantrasyonlardaki SafT molekülünün farklı GO dispersiyonlarındaki kuantum verimi değerleri	37
Tablo 4.2. Farklı SDS konsantrasyonlarında ve ortama elektrolit ilave edildiğinde SafT molekülünün kuantum verimi ve floresans ömür değerleri.....	37
Tablo 4.3. 2 mM SDS konsantrasyonuna farklı konsantrasyonlarda GO ilave edilmiş ve ortama elektrolit ilave edilmiş ortamlardaki SafT molekülünün kuantum verimi ve floresans ömür değerleri.....	38
Tablo 4.4. 20 mM SDS konsantrasyonuna farklı konsantrasyonlarda GO ilave edilmiş ve ortama elektrolit ilave edilmiş ortamlardaki SafT molekülünün kuantum verimi ve floresans ömür değerleri.....	39
Tablo 4.5. Sulu GO dispersiyonlarının pH değerleri	41

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Φ_s	Numunenin Floresans Kuantum Verimi
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
ΔG	Serbest Enerji
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi
A	Absorbans
D	Floresans Spektromunun Altında Kalan Alan
D_s	Numunenin Düzeltilmiş Floresans Spektrumu Altında Kalan Alan
$h\nu$	Uyarma Enerjisi
K_A	Bağlanma Sabiti
K_{SV}	Strern – Volmer Söndürme Sabiti
L	Litre
M	Molar
mg	Miligram
n	Kırılma İndisi
OD	Uyarılma Dalga Boyundaki Optik Yoğunluk
Φ	Kuantum Verimi
T_m	Erime Sıcaklığı
χ^2	Kikare

Kısaltmalar

AcO	Akridin Oranj
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BSA	Sığır Serum Albumin
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CUDE - f - GO	Curcumin Türevi – İşlevselleştirilmiş GO
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
HCPT	10 – Hidroksi Kamptotesin
LB	Langmuir - Blodgett
MB	Metilen Mavisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NPAP	3 Naftil – 1 – Fenil – 5 – (4 –aminofenil) – 2 - Pirozolin
PARAFAC	Paralel Faktör Analizi
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
PL	Fotoluminesans
P _y Y	Pyronin Y
Rh 101	Rhodamine 101
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM/FESEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Saf T	Safranin T
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termo Gravimetrik Analizi

UV

Mor Ötesi

XPS

Fotoelektron Spektroskopisi

XRD

X Işını Difraksiyonu

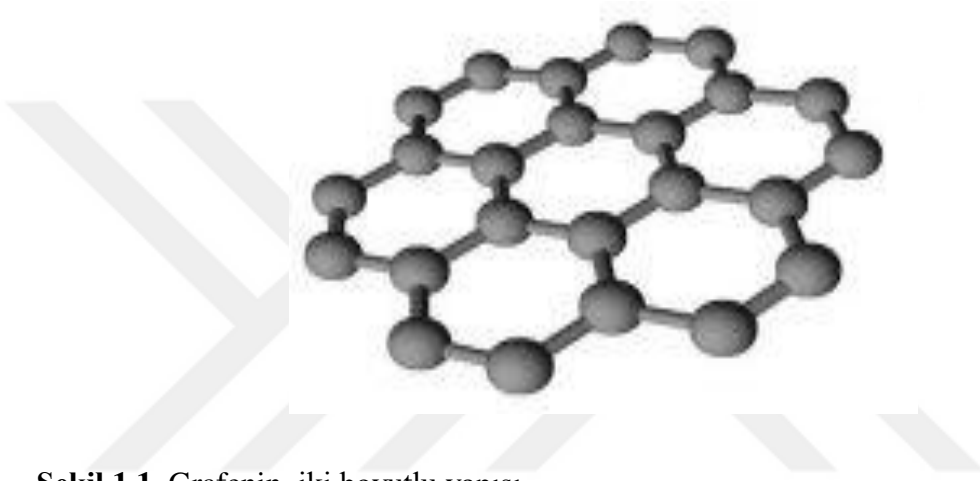


1. GİRİŞ

Grafen tek atom kalınlığında, iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altılı bal peteği örgüsünde dizilmesiyle oluşturduğu, bilinen en sağlam, en ince ve en yumuşak malzeme olarak üstün özelliklere sahip bir nanomateryal olarak tanınmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon arası bağ uzunluğu 0,142 nm'dir. Grafen içindeki elektronlar oda sıcaklığında kütsüz rölativistik parçacıklar gibi davranır ve bu sayede grafen kuantum boşluğu etkisi gibi kendine has özellikler sergiler. Bu malzeme sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle neredeyse her endüstride birçok uygulama alanı bulmaktadır. Grafen, sensörler, saydam elektrotlar, fotodedektörler, güneş panelleri, enerji depolama aygıtları, polimer kompozitleri ve nano kompozitler, hidrojen depolama, yakıt hücreleri, absorbent, katalizör destek malzemesi, ısı transfer malzemesi, kapasitörler, havacılık, otomotiv, enerji ve bataryalar gibi geniş uygulama alanlarında yer alabilmektedir. Grafenin pahalı olması ve üretilmesi nispeten zor olduğundan, grafen türevleri veya ilgili materyalleri yapmak ve kullanmak için etkili ve ucuz yolların bulunması amacıyla büyük çabalar sarf edilmektedir.

Grafen, hekzagonal iki boyutlu kafeste sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarından oluşur ve tek atom kalınlığındadır (Das vd. 2011; Roy-Mayhew ve Aksay 2014). Grafenin sp^2 karbon atomları arasında σ bağları vardır. Grafenin bu iki boyutlu sp^2 karbon bağ yapısı grafene yeryüzünde bilinen en sağlam ve en ince malzeme olma özelliğini kazandırmaktadır. Grafen kütle oranına göre oldukça geniş spesifik yüzey alanına (teorik olarak $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve oldukça yüksek termal iletkenliğe ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, bakırdan 10 kat daha yüksek) sahiptir. Grafenin optik geçirgenliği ise bir ksenon ışık kaynağı kullanılarak görünür bölgede ölçülmüş ve $\sim 97,7\%$ olarak belirlenmiştir. Dahası, geçirgenliğin n-katmanlı grafenin kat sayısı ile doğru orantılı olarak azaldığı tespit edilmiştir (Nair vd. 2008). Ayrıca, grafen sıfır enerji bant aralığına sahip bir yarı iletken ve pek çok açıdan metalik davranış göstermektedir. Grafenin bu benzersiz mekanik, manyetik (Meral ve Metin 2014), elektronik (Liu vd. 2008), optik (Liu vd. 2011) ve termal (Fonseca vd. 2015) özellikleri pek çok araştırmacının dikkatini çekmektedir (Martinez-Orozco vd. 2013; Lan vd. 2014). Yapılan pek çok alandaki yoğun araştırmalar sonucunda, grafenin kataliz (Shen vd. 2010; Haldorai vd. 2014),

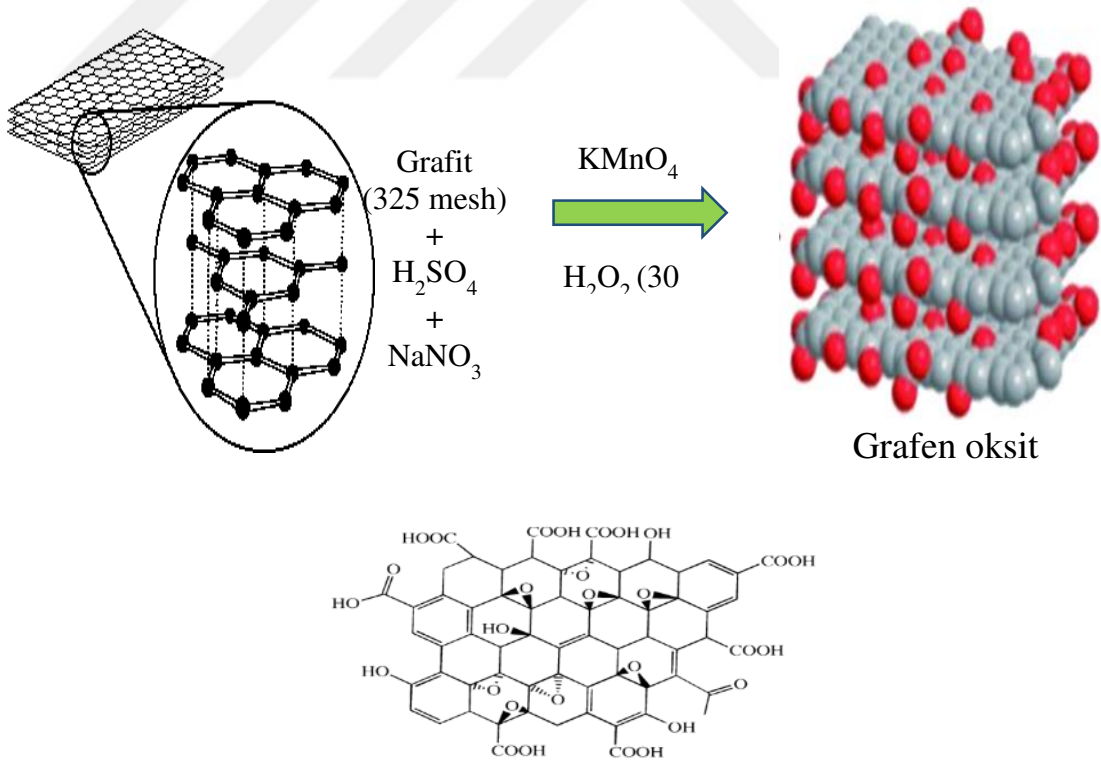
elektrokimya (Feng vd. 2015), süperkapasitörler (Song vd. 2016), bataryalar (Sevim vd. 2016) ve sensörler (Teixeira vd. 2016; Şenol vd. 2017) dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu uygulamaların yanı sıra, boyar madde molekülleri için grafenin floresans kuençleşme özelliğine dayalı uygulamalar da mevcuttur (Liu vd. 2011; Ramakrishna Matte vd. 2011). Bu uygulamalar, biyomoleküllerin seçici belirlenmesi (Lu vd. 2009 b), grafen tabakalarında yüksek kontrastlı görüntülenmesi (Kim 2010) ve fotovoltaiik hücreler (Zhang vd. 2013) gibi teknolojik uygulamalar için umut vericidir (Dantham vd. 2012).



Şekil 1.1. Grafenin iki boyutlu yapısı

Günümüzde grafenin çeşitli türevleri sentezlenmektedir. Her biri farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan grafen türevleri, kullanım amacına göre seçilmektedir. Grafen oksit (GO) bu malzemelerden biridir ve grafitin güçlü oksidasyonu ile üretilen, ucuz ve bol olan, tek atomik katmanlı bir malzemedir. Grafen oksit, grafenin oksijen içeren gruplar ile bağlanmış, oksitlenmiş formudur. Grafit, milyonlarca grafen katmanından oluşan 3 boyutlu karbon bazlı bir materyal iken grafit oksit biraz farklıdır. Güçlü oksitleyici ajanlar kullanılarak grafitin oksidasyonu ile, sadece katman ayrışmasını genişletmekle kalmayan, aynı zamanda malzemeyi hidrofilik yapan (yani suda dağılabilecekleri anlamına gelen) grafit yapıda oksijenlenmiş fonksiyonlar ortaya çıkar. Bu özellik, grafit oksidin sonikasyon kullanılarak su içinde dağılmasını sağlar, sonuçta grafen oksit (GO) olarak bilinen tek veya birkaç tabakalı grafen üretilir. Grafen oksit dört temel yöntem kullanılarak sentezlenebilmektedir: Staudenmaier, Hofmann, Brodie ve Hummers.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, hemen hemen her alanda oldukça üstün özelliklere sahip olan grafen türevlerinin kompozitlerinin sentezi giderek artmıştır. 1958 yılında Hummers grafit tabakalarını kimyasal olarak oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile modifiye ederek grafiten farklı özelliklere sahip grafit oksit tabakalarını elde etmiştir (Hummers ve Offeman 1958). Grafiten GO oluşumunun temsili gösterimi Şekil 1.2’da verilmiştir. Hummers yöntemi olarak bilinen bu en yaygın metotta grafit, grafit oksite yükseltgenir ve dispersiyon sonucu GO sentezlenir. Grafiten GO’nin sentezi esnasında çeşitli yükseltgeyici maddeler ilave edilerek yükseltgenme sağlanır. Temel olarak, öncelikle grafitin $K_2S_2O_8$, P_2O_5 ve H_2SO_4 eklenerek belli sıcaklıkta ön oksidasyonu gerçekleştirilir. Elde edilen ön oksidasyona uğramış grafitte sıcaklık kontrolü sağlanarak sırayla $NaNO_3$, H_2SO_4 , $KMnO_4$, saf su ve H_2O_2 ilavesi yapılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra süzme işlemi yapılır ve ortamdaki reaksiyona girmeyen asit tamamen giderilene kadar saf su ile yıkanır. Ürün, asit giderimi tamamlandığında sarıdan kahverengiye döner. Etüvde $80^\circ C$ ’de kurutulur ve nihai ürün grafit oksit elde edilir.

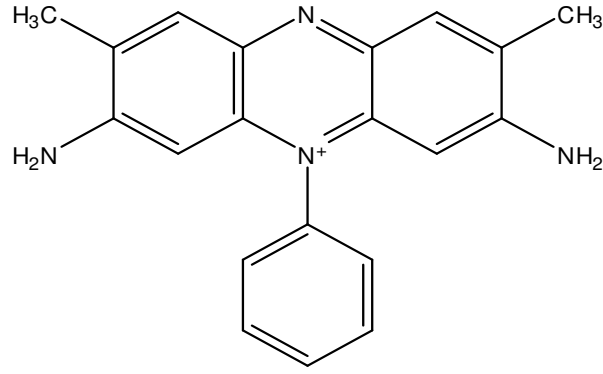


Şekil 1.2. Grafiten GO oluşumunun temsili gösterimi

Grafen oksidin fonksiyonel hale getirilmesi, grafen oksitin özelliklerini temelde değiştirebilir. Elde edilen kimyasal olarak değiştirilmiş grafenler, potansiyel olarak birçok uygulama için daha fazla uyarlanabilir hale gelebilir. İstenilen uygulamaya bağlı olarak grafen oksidin fonksiyonelleştirilebileceği birçok yol vardır. Örneğin, optoelektronik, biyocihazlar ya da ilaç taşıma malzemesi olarak bir boyar madde ile modifiye edilmiş grafen oksit kullanılabilir. Grafen oksit, çeşitli tıbbi uygulamalar için özellikle uygun bir malzemedir. Biyolojik algılama ve hastalık tespiti, ilaç taşıyıcıları ve antibakteriyel materyaller GO'nin biyomedikal alan için sahip olduğu olanaklardan sadece birkaçıdır.

Özellikle boyar madde katkılı materyaller, araştırmacılar tarafından çok incelenen konular arasında bulunmaktadır. Grafenin oksitlenmiş grupları elektronik, mekanik, optik ve elektrokimyasal özellikleri büyük oranda değiştirebilir (Yin vd. 2013; Bozkurt vd. 2014; Aslandaş vd. 2015). Grafen oksit, grafenin en önemli türevlerinden biridir ve bu tabakaların boyutları birkaç nm'den mm'ye kadar değişebilir (Lan vd. 2014). Grafen oksitte çok sayıda anyonik aktif fonksiyonel grup olduğundan dolayı katyonik boyar maddeler ile kolaylıkla etkileşebilir. Katyonik boyar maddeler ile GO tabakaları arasındaki güçlü π - π ve elektrostatik etkileşimlerinden dolayı boyar madde-GO kompozitleri kolaylıkla hazırlanabilir.

Safranin T (Saf T) ksanten türevi katyonik bir boyar madde olup floresans özelliğe sahiptir. Ksanten türevi bileşikler özellikle biyolojik sistemlerde kullanılan bileşiklerdir. Yüksek floresans etkinliğine sahip bu bileşikler ile biyolojik sistemin davranışları spektroskopik yöntemler kullanılarak takip edilebilmektedir. Ayrıca ksanten türevi bileşikler teknolojik alanlarda örneğin dye lazer sistemlerinde ve uranyum zenginleştirme proseslerinde de kullanılmaktadır (Dare-Doyen vd., 2003). Saf T molekülü fotoredoks özelliğinden dolayı güneş enerjisi dönüşümünde ve fotopolimerizasyonda önemli bir moleküldür (Ganguly, 2010). Safranin T molekülünün yapısı şekil 1.3' te verilmiştir.



Şekil 1.3. Safranin T molekülünün kimyasal yapısı

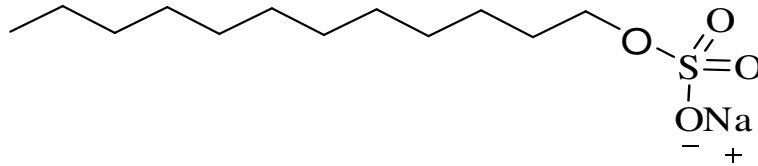
Boyar maddelerin fotofiziksel özellikleri bulunduğu ortama bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Farklı özelliklerinden dolayı miseller bu tür ortamlara örnek olarak verilebilir. Biyolojik sistemlerde çeşitli protein veya membranların etiketlenmesi (işaretlenmesi) yapılarak özellikleri incelenebilmektedir. Bu nedenle membran yapısına en uygun misel sistemler seçilerek kullanılacak molekülün fotofiziksel davranışlarının belirlenmesi önemlidir.

Yüzey aktif maddeler olan surfaktantlar, gerilip uzanabilen şekillerdedir, hidrofobik (polarize) ve hidrofilik (hem polar/iyonik hemde polarize) kısımlara sahiptirler. Hidrofobik kısım bir ya da daha fazla uzun, esnek, hidrokarbon veya florokarbon zincirlerinden oluşmaktadır. Hidrofilik kısım ise çok daha küçük polar veya iyonik baş gruplardan oluşmaktadır. Surfactantlar baş grubun yüküne göre polar, katyonik, anyonik ya da zwitter iyonik (pozitif ve negatif yükü birlikte bulunduran) olarak gruplara ayrılırlar (Liveri 2006).

Misel popülasyonu genellikle polidispers haldedir ve misellerin şekilleri derişim ile değişir. Misellerin küresel olması mümkündür fakat kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üzerine çıkıldıkça misel yassılaşıır. CMC'nun çok üzerine çıkıldığında miseller iki molekül kalınlığında lamelli miseller adı verilen uzamış paralel levhalar halindedir. Tek tek moleküller, sulu çözeltilerde hidrofilik kısım dışa, apolar ortamlarda ise içe bakacak şekilde bu levhalara dik olarak yerleşir. Bu tip lamelli miseller biyolojik membranlara büyük benzerlik gösterir ve bu yüzden de biyolojik yapıları incelemede kullanışlı bir model oluşturur (Atkins 1998).

Surfaktant etkisi temelde lokal çevredeki ve surfaktant ile etkileşen türün konsantrasyonundaki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Elektrolit ilavesiyle miseller ortamın iyonik şiddetinin artışına bağlı olarak iki molekül kalınlığında paralel tabakalar haline dönüşür. Bu tip miseller biyolojik hücre zarı yapısına büyük benzerlik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı boyar madde-surfaktant sistemleri biyolojik yapıları incelemede kullanışlı bir model oluştururlar. Dye-surfaktant sistemlerinin en önemli özelliği, dye ile zıt yüke sahip surfaktantların varlığında dye bileşiklerinin hem absorbans hem de floresans spektrumlarında önemli değişmelerin olmasıdır (Behera vd. 1999).

Bu durum floresan dye bileşiklerinin floresans özelliklerinin kontrolü konusunda oldukça katkı sağlayıcı bir çalışma olacaktır. Bu çalışmada kullanılan sodyum dodesil sülfat (SDS) negatif yüklü baş gruba sahip bir surfaktanttır. Ksanten bileşikleri ise pozitif yük taşıyan moleküllerdir. Anyonik SDS'nin misel ortam olarak tercih edilmesinin sebebi; elektrostatik çekim kuvvetlerinin ortamın stabilitesini sağlayacak olmasıdır. Böyle bir ortam moleküllerin absorpsiyon ve floresans karakterlerine olumlu katkı yapacaktır. SDS surfaktantının yapısı Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Sodyum Dodesil Sülfat surfaktantının (SDS) kimyasal yapısı

Bu çalışmada, modifiye Hummers metodu kullanılarak grafit tozundan Grafen Oksit (GO) elde edilmiş ve TGA, SEM, TEM ve Raman teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir (Şenol 2018). Elde edilen GO'ın sulu ortamda farklı konsantrasyonlarda dispersiyonları hazırlanmıştır. Bu GO dispersiyonlarının absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Ardından 1×10^{-6} M, 5×10^{-6} M ve 1×10^{-5} M konsantrasyonda Safranin T boyar maddesi stok çözeltiden hazırlanmıştır. Herbir GO dispersiyonu farklı boyar madde konsantrasyonlarına eklenerek ideal boyar madde çalışma konsantrasyonu belirlenmesi amaçlanmıştır. İdeal boyar madde konsantrasyonu 1×10^{-5} M olarak

belirlenmiştir. Devam eden çalışmalarda bu konsantrasyonda çalışılmıştır. Sonraki aşamada ortama model membran sistemler olarak bilinen negatif yüklü surfaktant olan Sodyum dodesil sülfat kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altında, kritik misel konsantrasyonunda ve CMC'nun üzerinde GO-Safranin T ortamına ilave edilerek boyar maddenin ortamdaki davranışlarının nasıl değiştiği absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca fotofiziksel parametreler hesaplanmıştır. Bu aşamadan sonra ortama elektrolit (NaCl) ilave edilerek absorpsiyon ve floresans karakterin nasıl değiştiği fotofiziksel parametreler hesaplanarak belirlenmiştir. Son aşamada ise ortamın pH'sı değiştirilerek fotofiziksel parametrelerin değişimleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada gümüş nanopartikül-grafen oksit (AgNPs-GO) nanokompozitlerinin kolay bir sentezi ve bunların sulu çözelti içinde Pyronin Y (PyY) molekülleri ile etkileşimlerinin UV-Vis absorpsiyonu, kararlı hal ve zamana bağlı floresans spektroskopi teknikleriyle incelenmesi rapor edilmiştir. Bu amaç için öncelikle, iki farklı boyuta (4 ve 6 nm) sahip monodispers AgNP'ler, ardışık termal ayrışmayı ve gümüş (I) asetatın indirgenmesini içeren bir yüzey aktif cismi yardımcı organik çözelti faz protokolü kullanılarak sentezlendi. İkinci aşamada, AgNP'ler, AgNPs-GO nanokompozitlerini hazırlamak için sıvı kendi kendine düzenlenme ile GO nanotaniciklerine tutturuldu. Hem kolloidal AgNP'lerin hem de AgNPs-GO nanokompozitlerinin morfolojisi ve yapısı, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edildi. Son olarak, AgNPs-GO nanokompozitler, sulu çözeltide PyY molekülleri ile etkileşime girmiş ve PyY'nin fotofiziksel özellikleri UV-Vis absorpsiyonu ve floresans (durgun hal ve zamana bağlı) spektroskopi teknikleri ile çalışılmıştır. Spektroskopik sonuçlar, boyanın fotofiziksel özelliklerinin, sulu çözeltideki AgNPs-GO nanokompozitleri ile etkileşiminin ardından çarpıcı bir şekilde değiştiğini ortaya koydu (Ayşe Merve Şenol, 2019).

Sığır serum albümin (BSA) ve grafen oksit (GO) arasındaki bağlanma etkileşim mekanizmasını açıklamak için floresans kuençleşme kullanıldı. Stern-Volmer söndürme sabiti (K_{SV}) ve bağlama sabiti (K_A) sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendi. GO ve BSA arasındaki kuençleşme işleminin temel olarak dinamik söndürme ile birleşmiş statik söndürme olduğu belirlendi. Termodinamik çalışma, entalpi değişim (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Serbest Enerji (ΔG) değerlerinin hepsinin negatif olduğunu göstermiştir; bu, BSA ve GO arasındaki moleküler etkileşimin zayıf Van der Waals etkileşimi veya hidrojen bağı olduğu anlamına gelir. Kuençleşme işlemi ekzotermiktir ve kendiliğinden olmuştur. Senkronize floresans spektrumundaki kırmızı kayma, triptofanın konformasyonunun GO varlığında değiştiğini göstermiştir. Förster'in ışımasız enerji transferi teorisine göre, BSA (donör) ve GO (alıcı) arasındaki mesafe r hesaplandı ve buradan BSA'dan GO'ya enerji transferinin gerçekleşme ihtimalinin

yüksek olduğu anlaşıldı. AFM ve Raman spektroskopisi sonuçları da BSA ve GO arasındaki etkileşimin gerçekleştiğini ortaya koydu (Zhezhu Nan, 2019).

Mikro çevresine duyarlılığı bilinen ve floresan prob olarak kullanılan piren molekülünün farklı grafen dispersiyonlarının varlığında iyonik yüzey aktif madde çözeltisi içindeki grafen-yüzey aktif cismi etkileşimleri floresans spektroskopi tekniği ile çalışılmıştır. Bunun için Sodyum dodesil sülfatta farklı grafen dispersiyonları, % 0.5, 1 ve % 2 farklı ağırlık oranlarında hazırlanmıştır. Dispersiyonlar Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Dispersiyonların piren floresansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş grafen levhalar, grafen miktarına, yüzey aktif madde konsantrasyonuna ve ağırlık oranına bağlı olarak pirenin floresansını söndürdüğü, kritik misel konsantrasyonunun altındaki yüzey aktif madde konsantrasyonları için, ağırlık oranı arttıkça söndürme etkisi daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu konsantrasyona ulaşıldığında, floresans hafifçe artar ve sonra seviyelenir. Bu davranış adsorpsiyon modeli ile açıklanmıştır. Stern-Volmer grafiğine bakılarak sabit bir yüzey aktif madde konsantrasyonu için kesme noktasının yaklaşık 20 mg/L'ye karşılık geldiği belirlenmiştir (S. Vera-López, 2018).

Bu çalışmada grafen oksitin (GO) sığır serum albümini (BSA) ile moleküler seviyede bağlanma mekanizmasını aydınlatmak için etkileşimleri incelenmiştir. Sonuçlar, GO yüzeyindeki BSA'nın adsorpsiyon kuvvetlerinin hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, van der Waals ve $\pi \rightarrow \pi^*$ istifleme etkileşimlerini içeren zayıf kovalent kuvvetlerin etkin olduğunu göstermiştir. GO üzerine BSA'nın adsorpsiyonunun kinetiği, sahte ikinci dereceden kinetik modeli izler ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip hızlı bir işlemdir. BSA'nın yapısı ve bazı işlevleri GO bağlanarak değiştirildi. Erime sıcaklığının (T_m) ve entalpi değişimlerinin (ΔH_m) azalması, GO yüzeyindeki BSA'nın termal denatürasyona karşı daha savunmasız olduğu anlamına gelir. İlaç rekabeti deneysel sonuçları, BSA'nın 1-anilinonaftalen-8-sülfonik asit (ANS) ve ofloksasin (OFLX) ile bağlanma afinitelerinin bir dereceye kadar azaldığını göstermiştir. BSA'nın esterase benzeri aktivitesi açık bir şekilde artmıştır ve BSA, GO varlığında daha fazla glikosilatlanmıştır. İlginç bir şekilde, GO varlığının BSA'nın konformasyonu ve aktivite değişikliklerini önemli ölçüde indüklediği bulundu. Bu

çalışma, okuyucuların biyoilişkili uygulamalar için fikirleri anlamalarına ve geliştirmelerine ve ayrıca grafen malzemelerinin toksikolojik etkilerini tartışmalarına yardımcı olmuştur (Hongmei Zhang, 2018).

Bu çalışmada biyolojik uygulamalar için yeni nanoparçacık formülasyonları oluşturmak için görüntüleme ve dağıtım sistemlerinin nano ölçekli malzeme yoluyla kombinasyonu kullanılmıştır. Burada, süper paramanyetik demir oksit nanopartikülleri (SPION'lar), biyo-uyumlu polimerler olarak grafen oksit (GO), kitosan ve poli (vinilalkol) (PVA) içeren manyetik bir nanokompozit, ilaçların taşınması ve görüntülenmesi için sentezlendi. Nanokompozit, XRD, TEM, FE-SEM, FT-IR ve VSM gibi çeşitli tekniklerle incelenmiştir. Nanoparçacıkların ortalama çapı yaklaşık 10 nm'dir ve süperparamanyetik davranış göstermiştir. Ayrıca, TEM ve SEM görüntüleri bu nanoparçacıkların GO levhalarının yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermiştir. Son olarak, 5-Floroürasil (5-fu), nanokompozit partiküllerin tuzaklanma etkinliği ve ilaç salma davranışını incelemek için bu nanokompozit partiküllere yüklenmiştir. Asidik pH'da yüksek ilaç tutma etkinliği ve daha fazla ve daha hızlı ilaç salınımı göstermiştir (Majid Aliabadi, 2017).

Tokoferolün floresansı, zitteriyonik (laurilsülfobetain, LSB), iyonik olmayan (polioksietilen-23-laurylether, Brij L23) ve katyonik (heksadekil trimetil amonyum bromür, CTAB) sürfaktant çözeltilerinin yanı sıra, grafen (G) dispersiyonlarına farklı oranlarda yüzey aktif maddelerin eklenmesi sonucu karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. GO'nun misel dispersiyonlarında tokoferolün floresansının kuençleştiği bulundu ve kuençleşme etkisi Brij L23'teki dispersiyonlar için daha belirgindi. Bu yüzey aktif madde diğer surfaktantlara kıyasla GO'in en iyi oranda dağıtılmasını ve oluşan GO dispersiyonlarını en etkili şekilde stabilize edilmesini sağlar. GO yokluğunda ve varlığında hesaplanan floresans şiddeti, 30 mg/L GO dispersiyonu için 5mM Brij L23 ve 5mM CTAB'da hem tuz ilavesiz hem de tuz ilavesiyle lineer olarak artar. Nanomalzeme yüzey aktif madde tarafından daha az kaplandığında α -tokoferol ve GO arasında daha güçlü bir etkileşimle ilişkilendirilen, düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında daha belirgin bir floresans söndürme etkisi bulunur. Zamana bağlı floresans ölçümleri α -tokoferol ve G arasında statik bir kuençleşme mekanizması olduğunu gösterir. 5 mM BrijL 23 sulu çözeltilerinde ve GO (ağırlıkça% 2.0)

dispersiyonlarında floresans yoğunluğu ve α -tokoferol konsantrasyonu, her bir durumda ölçülen yoğunluk farklılıklarının yanı sıra doğrusal bir ilişki izler (María Paz San Andrés, 2017).

Curcumin türevi-işlevselleştirilmiş grafen oksit (CUDE-f-GO) kompozit, bir ikili faz sisteminde doğrudan polikondensasyon reaksiyonu yoluyla sentezlendi. Kompozit, FTIR, ^1H NMR, Raman spektroskopisi, X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), termal gravimetrik analiz (TGA) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterize edildi. Dijital kamera ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri fosfat tampon çözeltisinde (PBS) grafen oksite (GO) kıyasla kompozitin daha iyi dispersiyona sahip olduğunu gösterdi. Fotofiziksel çalışmalar, fotoluminesans (PL) özellikleri, kurkumin türevinin (CUDE) GO yüzeylerine kovalent olarak tutunduğunu önemli ölçüde ortaya koydu. İn vitro ve in vivo biyo-görüntüleme sonuçları, CUDE-f-GO kompozitinin, iyi fotostabilite, düşük sitotoksisite, parlak biyo-görüntüleme ve mükemmel tümör hedefleme kabiliyeti nedeniyle biyolojik görüntüleme için ideal bir optik malzeme olduğunu göstermiştir. Ayrıca (CUDE-f-GO) kompoziti mükemmel tümör hedefleme kabiliyeti nedeniyle ideal bir biyolojik probtur. Bu çalışma, biyolojik görüntüleme uygulaması için işlevselleştirilmiş GO tabanlı floresans probun geliştirilmesi için yeni bir fikir sunmuştur (Guoyong Xu, 2017).

Eşsiz opto-elektronik özelliklerinden dolayı, pirazolin türevleri heterosiklik bileşiklerin en önemli üyelerinden biri olarak kabul edilir. Bu çalışmada, grafen bazlı malzemelerin geliştirilmesi için, grafit oksitin (GO) amid bağlantısı yoluyla işlevsel hale getirildiği bir pirazolin boya 3-naftil-1-fenil-5- (4-amino fenil) -2-pirazolin (NPAP) kullandık. Bu malzeme diğer benzer malzemelerden daha hızlıdır. Yapılan bütün karakterizasyon çalışmaları, iki kısmın birbirine -NH bağı ile tutunduğunu destekler. Solvatokromik çalışmalar, bileşiğin daha güçlü molekül içi yük transferi işleminden dolayı solvent polaritesine duyarlı olduğunu ortaya koydu. Stokes kaymasının $E_T(30)$ değerlerine karşı çizilen grafikteki çift doğrusal korelasyon, emisyon durumunda hidrojen bağlama mekanizmasının varlığını da ortaya koydu. Dahası, elde edilen hibritin (GO-NPAP) üstün fotofiziksel özellikleri, GO ve NPAP kısımlarının elektronik olarak ayrıldıkları arayüzde elektronik bir etkileşime izin veren verimli bir yük ayrılma özelliğini ifade eder. GO floresans yapmak için çok basit, ekonomik ve etkili bir reaktif, pirazolinin

işlevselleştirilmiş GO'nun, yüksek performanslı grafen bazlı cihazlar geliştirmede önemli bir konuma sahip olması beklenmektedir (Beena Varghese, 2017).

Grafen oksit (GO) esaslı nanokompozit filmler, kolay ve hızlı hazırlama yöntemleri kullanılarak geniş alanlarda birçok potansiyel uygulama göstermiştir. Bu çalışma, oda sıcaklığında Langmuir-Blodgett (LB) tekniğini kullanarak grafen oksit boya kompozit filmleri hazırlamak için kolay ve temiz bir yol olduğunu göstermektedir. Katyonik boya molekülleri ile negatif yüklü GO levhaları arasında $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimlerinden kaynaklanan elektrostatik etkileşim sayesinde, GO-boya kompozit LB filmleri kendiliğinden oluştu. Boya molekülleri için yumuşak bir platform olan GO levhaları boya moleküllerini uyarır ve H-agregatları ve / veya J-agregalarını içeren yüksek dereceli yapılar oluşturmak için kendi kendine birleşir. Morfolojik karakterizasyon sonuçları, GO-boya kompozit filmlerin pürüzsüz ve yoğun yüzeylere sahip oluşturduğunu göstermektedir. Spektral sonuçlar ise boya moleküllerinin iyi düzenlenmiş agregatlar halinde GO tabakalarının yüzeyinde biriktiğini ortaya koymaktadır (Jingwen Song, 2017).

Kimyasal olarak türetilmiş grafen oksit (GO) nano tabakaları, optoelektronik ve biyosensörler gibi teknolojik uygulamalar için büyük ilgi görmüştür. GO'nun sulu dispersiyonları, katyonik boya olan Acridine Orange (AO) ilişkisini indüklemek için etkili bir şablon haline gelir. AO'nun kolloidal GO ile etkileşimleri, hem elektrostatik hem de $\pi \rightarrow \pi$ istifleyici etkileşimlerini içerir. Boya agregasyonunun tipinin karma topluluktaki GO konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Spektroskopik hesaplamalardan, hem H hem de J tipi dimerlerin oluştuğu, ancak H tipi agregatlar baskındı. Bu çalışmada ayrıca, tabakalı (LbL), elektrostatik, kendiliğinden oluşan AO ve GO filmlerinin poli (alilamin hidroklorür) (PAH) kaplı kuvars substrat üzerine hazırlanmış filmleri de yapılmıştır. Saf AO, AO / GO çözeltisi ve AO / GO LbL filmlerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için UV-Vis absorpsiyon, durgun hal ve zamana bağlı floresans ve Raman spektroskopik teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenmiş nano boyutlu GO tabakalarının görsel kanıtı için Taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Sulu çözeltideki AO'nun GO varlığında floresansının kuençleşmesi, fotouyarılmış AO'dan GO 'e kadar, arayüzeyde meydana gelen fotoelektron transferinden (PET) kaynaklanmaktadır. GO, AO'nun floresans emisyonu

için etkili bir söndürücü olarak işlev görür. Raman spektroskopik sonuçları da AO'nun GO ile etkileşimini ve elektron transferini doğruladı. Çok hızlı uyarılmış hal elektron transfer mekanizması yoluyla AO / GO kompleksinin oluşumu, biyomoleküllerin flüoresan probu ile doğrudan etiketlenmeden biyomoleküler tespit için GO-bazlı flüoresans sensörünün hazırlanmasında olarak önerilebilir (Chaitali Hansda, 2016).

Grafen oksit (β -CD / PAA / GO) üzerine katılanmış yeni β -siklodekstrin / poli (akrilik asit) nanokompozitleri, bir esterifikasyon reaksiyonu kullanılarak ilk kez başarıyla sentezlendi ve katyonik boyalar olan metilen mavisini (MB) ve safranin T'yi (ST) sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanıldı. Hazırlanan β -CD / PAA / GO nanokompozitleri, taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve X ışını difraksiyon analizi ile karakterize edildi. B-CD / PAA / GO nanokompozitleri, polimerin hidrofilik özelliğinden dolayı suda mükemmel dağıldı. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir izoterm modeline uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Metilen mavisi için literatürde tarif edilen diğer karbon bazlı adsorbanlarınkinden çok daha yüksektir. Bu, nanokompozitlerdeki fonksiyonel grupların konsantrasyonunun yüksek olmasına bağlandı. Metilen mavisi ve Safranin T için tekrarlanan adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri, β -CD / PAA / GO nanokompozitlerinin tekrar tekrar kullanılabilirliğini ve adsorpsiyon kapasitelerinin beş döngüden sonra bile önemli ölçüde değişmediğini gösterdi. MB ve ST'nin β -CD / PAA / GO nanokompozitleri ile sulu çözeltilerden hızlı ve verimli adsorpsiyonu, bu yeni nanokompozitlerin, sudan boyaları uzaklaştırmak için ideal malzeme olabileceğini göstermiştir (Jinshui Liu, 2014).

Rhodamine 101'in (Rh101) sulu dispersiyon içerisinde grafen oksit (GO) ile etkileşimi, gelişmiş spektroskopik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Sudaki Rh101-GO kompozitleri, her iki bileşenin sulu bir çözeltisinin karıştırılmasıyla kolayca hazırlanmıştır, çünkü GO tabakaları katyonik boyalarla $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri ve elektrostatik işbirlikçi etkileşimler yoluyla etkileşime girmiştir. Kompozitlerde, yüksek flüoresans kuantum verimine sahip iyi bilinen bir lazer boya olan Rh101'un flüoresansı, GO ile verimli bir şekilde söndürülebilir. Rh101'in GO levhalar tarafından kuençleşme mekanizması Stern-Volmer denklemi ve zamana bağlı floresans çalışmaları ile değerlendirildi. Sonuçlar Rh101'in GO tarafından floresanın sönümlenmesinin

mekanizmasının statik olduğunu ortaya koydu. Rh101-GO kompozitlerinin çeşitli pH değerlerinde oluşumu, spektroskopik olarak izlendi ve spektroskopik sonuçlar, kompozitlerin, güçlü asidik ortam ($\text{pH} \approx 2$) dışında incelenen pH değerlerinde oluştuğunu gösterdi. Rh101'in GO ile sulu çözelti içindeki etkileşimi, CMC'nin (kritik misel konsantrasyonu) altındaki ve üstündeki yüzey aktif madde konsantrasyonlarında SDS (sodyum dodesil sülfat) varlığında spektroskopik olarak takip edildi. Floresans çalışmaları, Rh101'in sulu çözeltideki floresansının, SDS miselini oluşturan yüzey aktif madde konsantrasyonunda belirgin şekilde arttığını göstermiştir (Bozkurt E, 2014).

Suda dağılmış haldeki grafen oksitinin (GO) yüksek stabil kolloidal yapısı, basit bir adsorpsiyon işlemi yoluyla boyaların moleküler olarak toplanması için bir platform görevi görür. Boya ve GO tabakaları arasındaki etkileşim, boya agregasyonu için kritik bir faktördür. Pozitif yüklü boyalar, negatif yüklü GO levhalarla hem elektrostatik hem de $\pi \rightarrow \pi$ istifleme etkileşimleri yoluyla sulu bir dispersiyonda etkileşime girer. Pyronin Y'nin (PyY) katyonik doğası, boya moleküllerinin sulu dispersiyondaki GO tabakalarına hızlı bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar. Seyreltilmiş sulu dispersiyonların basitçe karıştırılmasıyla aylarca stabil olan farklı oranlardaki GO-PyY kompozitler hazırlanır. GO levhasının yüzeyindeki adsorbe edilmiş boya molekülleri arasındaki geçiş dipol-dipol etkileşimleri, seyreltik konsantrasyonlarda boyanın H-agregalarının oluşumuna neden olur. PyY'nin H-agregatları, spektroskopik tekniklerle (UV-Vis, kararlı durum ve zamana bağlı floresans spektroskopisi) karakterize edilir. GO tabakalarının ve boya adsorbe edilmiş GO tabakalarının morfolojisi ve kalınlığı, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak belirlendi. AFM çalışmaları, çok sayıda PyY molekülünün GO tabakalarının kenarlarında etkileşime girdiğini ortaya koymuştur (Şinforoğlu, M, 2013).

Serum albümin proteinlerinin analizi için bir yöntem geliştirmek amacıyla grafen oksit (GO), tıbbi bir ilaç (10-hidroksi kamptotesin (HCPT)) ve sığır serum albümini (BSA) etkileşimi araştırıldı. HCPT'nin, $\pi \rightarrow \pi$ istifleme etkileşimi yoluyla kolayca GO üzerine yüklenebileceği ve HCPT'nin BSA'ya iletiminin GO varlığında geliştirildiği; bununda, HCPT ve BSA'nın bağlayıcı etkileşimini kolaylaştırdığı anlaşıldı. Spektral verileri çözmek için kemometri yöntemleri, çok değişkenli eğri çözünürlük-alternatifli en küçük kareler (MCR-ALS) ve paralel faktör analizi (PARAFAC) uygulandı ve bu analiz

metodları yukarıdaki etkileşimin açıklanmasına yardımcı oldu. GO'nun, HCPT'nin BSA'ya floresans tepkisini arttırdığı ve böylece, GO'ya dayanan BSA'nın floresansla arttırılmış tespiti için düşük maliyetli bir floresans biyo-algılama platformunun geliştirildiği bulunmuştur. Bu biyosensörün BSA için memnuniyet verici analitik performansı, GO'nun yapısına ve elektronik özellikleri ile ilişkilendirildi (Yongnian Ni, 2013).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılacak olan boyar madde Safranin T, referans olarak kullanılacağımız Rodamin 101 bileşikleri, surfaktant olarak kullanılacak olan Sodyum Dodesil Sülfat Sigma-Aldrich firmasından, elektrolit olarak kullanacağımız Sodyum Klorür ise Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca tampon çözeltiler de Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektroflorofotometre	: Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorometre, Time Master Laser Sistemi (PTI)
Spektrofotometre	: Perkin Elmer (Lambda 35 model)
Saf su cihazı	: Human Zeener Power II
Otomatik pipetler	: LLG
Vortex	: Heidolph MultiReax
Taramalı Elektron Mikroskopu	: Quanta-450 FEG
pH Metre	: Mettler Toledo
SEM	: Quanta FEG

3.3. Numunelerin Hazırlanması

3.3.1. Grafen oksit sentezi

Grafen Oksit (GO) modifiye Hummers yöntemine göre sentezlenmiştir. Bu sentez GO'nin iki aşamalı bir yöntem ile sentezine dayanır. İlk aşamada, ham madde grafitin ön

oksidasyonu yapıldı. Bir reaksiyon kabı içerisine 20 g grafit alındı ve grafit üzerine sırasıyla 50 mL H_2SO_4 , 10 g $K_2S_2O_8$ ve 10 g P_2O_5 ilave edilerek karıştırıldı. 6 saat boyunca sıcaklığı sabit tutarak 80 °C’de bekletildi. Bekleme süresi sonunda koyu kahverengi-siyah renkte kıvamlı bir madde elde edildi. Oda sıcaklığına soğutuldu ve seyreltik bir çözelti elde edilene kadar kontrollü bir şekilde saf su eklendi. Saf su ilavesi ile simli grimsi siyah bir çözelti oluştu. Vakumda süzme işlemi yapıldı. Saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Parlak gri renkte katı elde edildi. Böylece, grafitin ön oksidasyonu gerçekleştirildi. İkinci aşamada, ön oksidasyonu sağlanmış olan grafitten modifiye Hummers metoduna göre GO sentezlendi. Reaksiyon, sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcı üzerinde 700 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Reaksiyon kabına 1 g ön oksidasyona uğramış grafit, 1g $NaNO_3$ ve 50 mL H_2SO_4 konularak karıştırıldı. Buz banyosunda 0-3°C’e soğutuldu ve üzerine sıcaklık sabit kalacak şekilde 6 g $KMnO_4$ yavaş yavaş eklendi. Buz banyosu içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra sıcaklık 35°C’ye çıkarıldı ve 3 saat boyunca sıcaklık 35°C’de sabit tutularak karıştırıldı. 3 saat sonunda kıvamlı bir ürün elde edildi. Reaksiyon kabı, saf su ilavesi ile açığa çıkacak ani ısı ile reaksiyon sıcaklığının artmasını önlemek için tekrar buz banyosuna koyuldu. 50 mL saf su sıcaklık sabit tutarak çok yavaş bir şekilde ilave edildi. 20-30 dak karıştırıldı ve koyu kahverengi bir madde elde edildi. Ardından 100 mL saf su ve 8 ml %30’luk H_2O_2 damla damla eklendi. Süzme işlemi yapıldı ve ortamdaki reaksiyona girmeyen asit tamamen giderilene kadar saf su ile yıkandı. Ürün, asit giderimine bağlı olarak sarıdan kahverengiye döndü. Etüvde 80°C’de kurutuldu ve nihai ürün grafen oksit elde edildi. Bu sentez esnasında kullanılan $KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2O_2 ve H_2SO_4 yükseltgeyicidir (Şenol A.M, 2018). Çalışmanın bu aşaması Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Dr. Ayşe Merve ŞENOL tarafından yapılmıştır.

3.3.2. Grafen oksit- safranin T kompozitlerinin hazırlanması

Grafen oksitin su içerisinde dispersiyonları, belli bir miktar grafen oksit (0.05 mg/ml - 0.1 mg/ml - 0.25 mg/ml - 0.5 mg/ml - 1 mg/ml) alınarak saf suda titreşimli su banyosu yardımıyla tabakalarına ayrılarak hazırlanmıştır (yaklaşık 8 saat). Elde edilen dispersiyon 1 gün dinlendirilerek çöken kısım ayrıştırılmıştır. Bu işlem birkaç defa daha tekrarlanarak sulu ortamda oldukça kararlı grafen oksit dispersiyonları elde edilmiştir.

Safranin T ve referans olarak kullanılan Rodamin 101'in çözücü olarak kullanılan etanolde 1.0×10^{-3} M stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden seyreltme yöntemiyle istenilen konsantrasyonlarda Safranin T çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan ön çalışmalardan sonra en uygun boya konsantrasyonu 1×10^{-5} M olarak belirlenmiş ve devamındaki çalışmalarda boya bu konsantrasyonda hazırlanmıştır.

3.3.3. Surfaktanttan miselin hazırlanması

Surfaktanttan misel çözeltisi hazırlanırken verilen kritik misel oluşum değeri dikkate alınmıştır. Sodyum dodesil sülfat için kritik misel konsantrasyonu 8,1 mM'dır. Misel çözeltisi 20 mM stok çözelti olarak hazırlanmış ve ilgili konsantrasyon stoktan saf su ile seyreltilerek elde edilmiştir.

3.4. Spektroskopik Teknikler

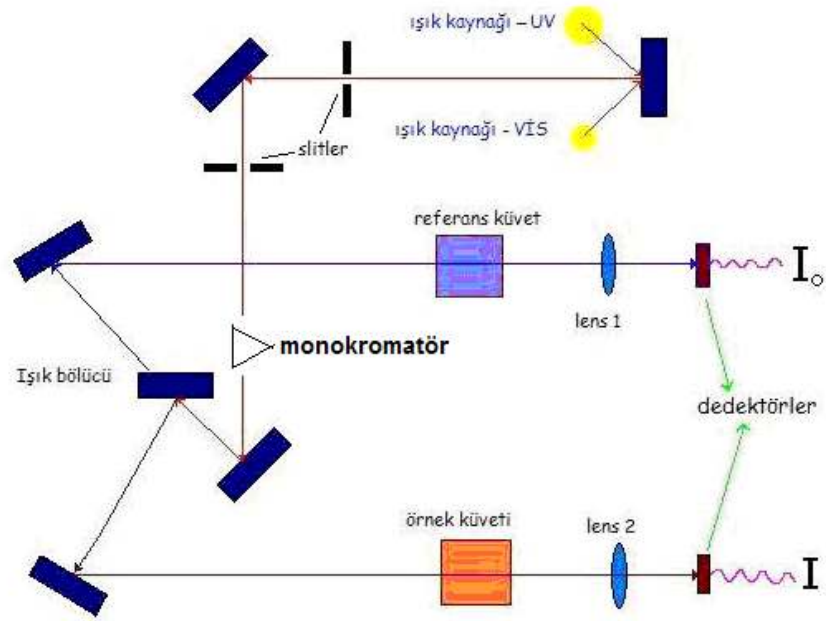
3.4.1. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Gör.) absorpsiyon spektroskopisi

Elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile ilgili molekülün dipol momentinin etkileşiminin sonucunda elektromanyetik radyasyon molekül tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonucunda, molekülün singlet temel halden singlet uyarılmış hale veya triplet uyarılmış hale elektronik geçişi gerçekleşebilir. Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan geçişler spektroskopik açıdan müsaade edilen geçişlerdir. Bu basamak genel olarak,



denkleminde ifade edilebilir. Burada S_0 singlet temel hali, S_1 birinci singlet uyarılmış hali ve $h\nu$ ise uyarma enerjisini belirtmektedir. Singlet temel halden triplet uyarılmış hale olan geçişlerde ise geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerekir. Bu yüzden spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır.

Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometreler genel olarak tek ve çift ışık yollu olmak üzere ikiye ayrılabilir. Günümüzde numune kabının ve çözücü içerisindeki koloidal maddelerin gelen ışığı saçmaları, kırmaları ve yansımalarından kaynaklanan sorunları engellemek için çoğunlukla çift ışık yollu spektrofotometreler kullanılır.



Şekil.3.1. Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi

UV-Görünür bölgedeki absorpsiyon spektrumları daha çok 200-700 nm aralığındaki $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır. $n-\pi^*$ geçişi, bir $\pi-\pi^*$ geçişine kıyasla daha az enerji gerektirmektedir. Ayrıca, bu elektronik geçişler molekül yapısından ve çözücü ortamından etkilendiğinden dolayı her zaman gerçekleşmeyebilir.

UV-Gör. bölge absorpsiyon çalışmaları, 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin- Elmer firmasına ait Lambda 35 model spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Absorpsiyon ölçümlerinde kullandığımız bu spektrofotometre katı ve sıvı numunelerin absorpsiyon özelliklerini belirlemek için uygun numune tutuculara sahiptir.

3.4.2. Floresans spektroskopisi

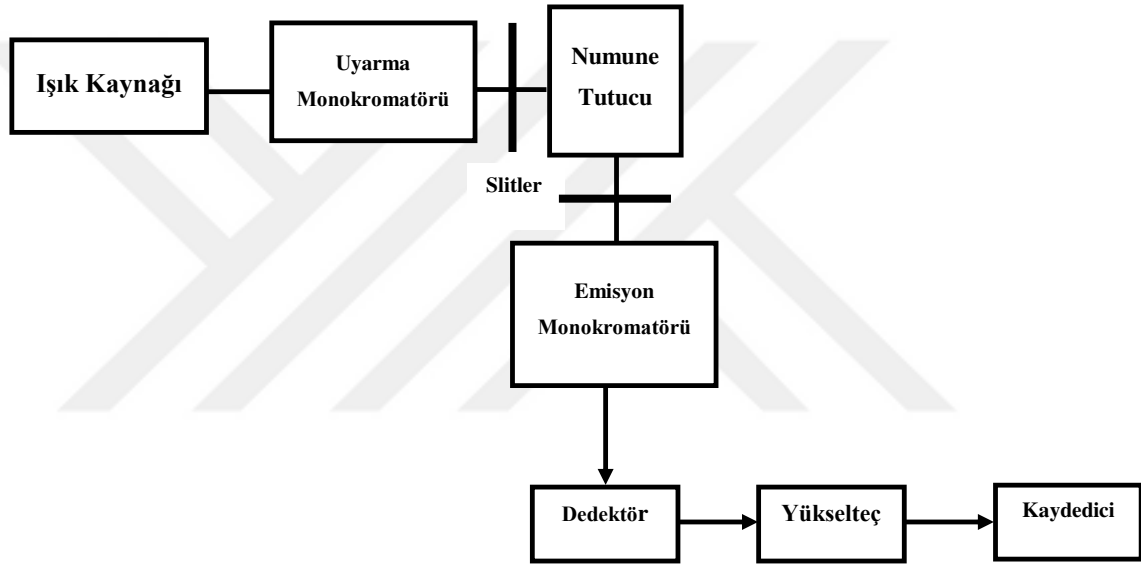
Bir molekülün singlet uyarılmış halden singlet temel hale yaptığı ışımalı elektronik geçişlere floresans denir. Genel olarak,



denklemini ifade edilebilir. Burada $h\nu'$ sistemin singlet temel hale dönerken dışarıya verdiği enerjidir ve genellikle aynı sistemi uyarmak için gerekli olan enerjiden ($h\nu$)

küçüktür. Bu iki enerjinin birbirine nadiren de olsa eşit olduğu durumlar söz konusudur. Bu durumda gerçekleşen floresans ışımasına rezonans floresans denir. Bu geçiş, spektroskopik olarak müsaade edilen bir elektronik geçiştir ve $\sim 10^{-10}$ - 10^{-7} s gibi bir sürede gerçekleşir.

Floresans özelliğinin incelenmesi için spektroflorofotometre cihazı kullanılır. Bu cihazda, çözelti içerisindeki floresans özelliğe sahip moleküller sabit bir uyarma dalga boyunda uyarılır ve uyarılan sistem singlet temel hale dönerken gerçekleşen floresans, emisyon spektrumu olarak kaydedilir. Bir emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır.



Şekil 3.2. Genel bir spektroflorofotometrenin şematik gösterimi

Floresans çalışmaları, Shimadzu firmasına ait RF-5301 spektroflorofotometre ile yapılmıştır. Bu cihaz, katı ve sıvı numunelerin durağan hal emisyon özelliklerini belirlemek için uygun numune tutuculara sahiptir.

3.4.3. Kuantum verimlerinin hesaplanması

Kuantum verimi lüminesans yapan moleküllerin sayısının, toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Çok iyi floresans özellik gösteren moleküllerin kuantum verimi ~ 1 'dir. Floresans özellik göstermeyen moleküller için ise ~ 0 'dır. Fotofiziksel kuantum verimi, saf bir sistem için Parker-Rees metodu ile belirlenir. Bu metodun en büyük özelliği bir standart bileşiğe ihtiyaç duymasındır. Standart bileşiğin fiziksel özellikleri iyi

belirlenmiş olmalıdır. Bunun için önerilen bileşikler literatürde belirtilmiştir. Bu şartlar sağlandıktan sonra kuantum verimi

$$\phi_s = \phi_r \left(\frac{D_s}{D_r} \right) \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left(\frac{1 - 10^{OD_r}}{1 - 10^{OD_s}} \right)$$

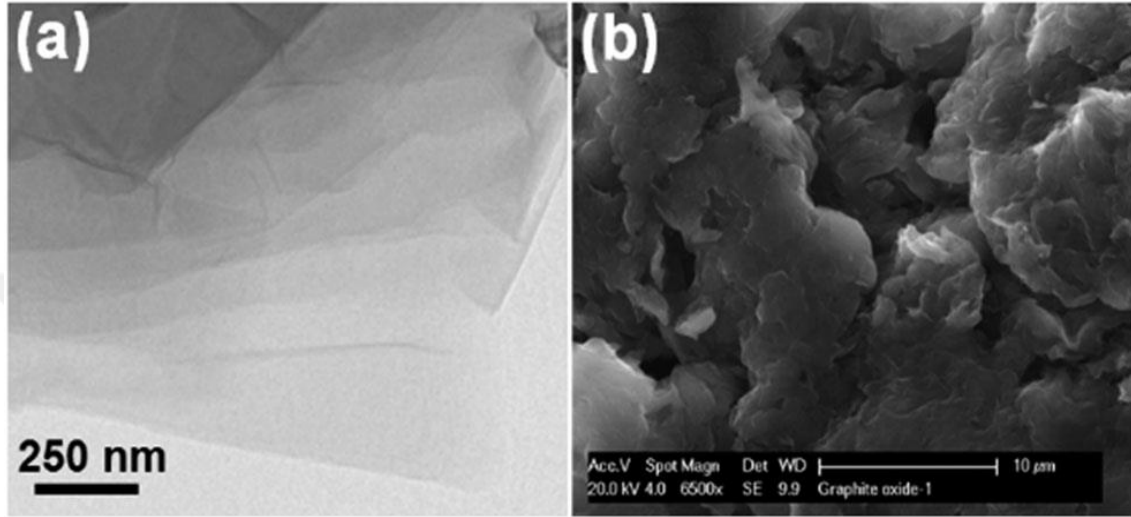
denklemden hesaplanabilir. Bu denklemde Φ kuantum verimi, D , floresans spektrumunun altında kalan alan, n ; kırılma indisi, OD ise uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu ifade eder. s alt indisi numuneye, r alt indisi ise referansa aittir.

3.4.4. Floresans yaşam ömürlerinin belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, genel olarak bir maddenin veya molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresi olarak tanımlanır. Floresans yaşam ömrü molekülün bulunduğu çevreyle olan etkileşimleri hakkında önemli bilgiler vermesi bakımından belirlenmesi gereken fotofiziksel bir parametredir. Floresans yaşam ömürleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde mevcut olan pulse azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür. Floresans yaşam ömürleri, bu cihazla ölçülecek olan floresans durulma spektrumlarının cihazın sağladığı spesifik bir yazılım programı ile fit edilmesiyle doğrudan hesaplanmış olup yaşam ömürleri bu şekilde belirlenmiştir

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

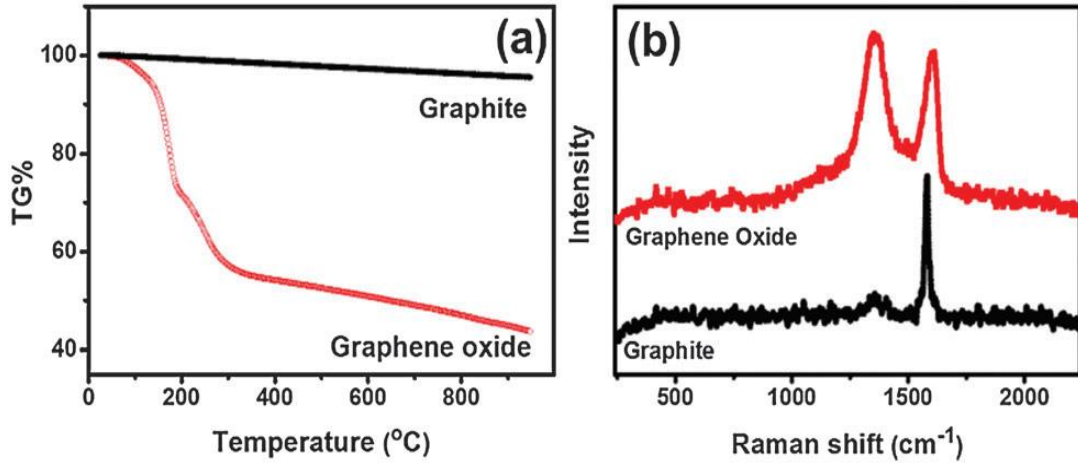
Modifiye Hummers metoduna göre sentezlenen GO'nin karakterizasyonunun yapılabilmesi amacıyla Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Görüntüler şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. GO'nin (a) TEM ve (b) SEM görüntüsü

TEM görüntüsü GO'nin buruşmuş ve ince katmalı yapısının beklendiği gibi oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bozulmamış grafitin oksidasyon işleminden sonra pürüzsüz yaprak yüzeyi GO'nin SEM görüntüsünden görüldüğü gibi gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. EDX sonucu da daha yüksek oksijen içeriğini vurgulamıştır. Bozulmamış grafitin C/O oranı 10,3 iken GO için C/O oranı 3,6 olarak belirlenmiştir. GO, bozulmamış grafitinkine kıyasla nispeten geniş bir yüzey alanına sahiptir. TGA çalışması, GO yapısının bozulmamış grafit ile karşılaştırıldığında birçok fonksiyonel grubu olduğu için ayırt edici bir yöntem olarak kullanılmıştır (Şekil 4.2). Saf grafit çalışılan sıcaklık aralığında çok düşük ağırlık kaybı gösterirken, GO 140 °C'de % 10'luk bir ağırlık kaybı ve daha sonra su ve COOH' nin giderilmesine karşılık gelen 200 °C'de % 30'luk bir ağırlık kaybı göstermiştir.

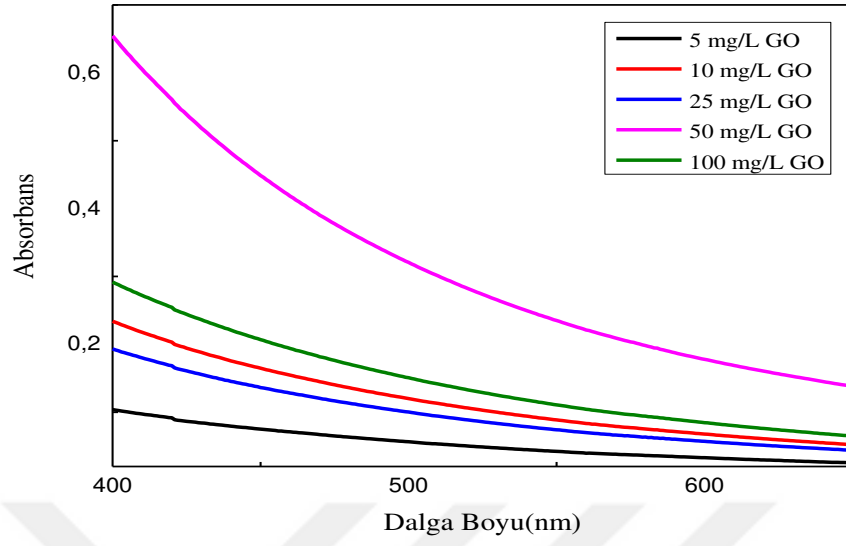
GO'nin keskin kütle kaybı GO tabakalarının bazal düzleminde hidroksil veya epoksi gruplarının ayrışmasına karşılık gelen 360 °C'ye kadar gerçekleşmiştir.



Şekil 4.2. GO'in TGA ve Raman grafikleri

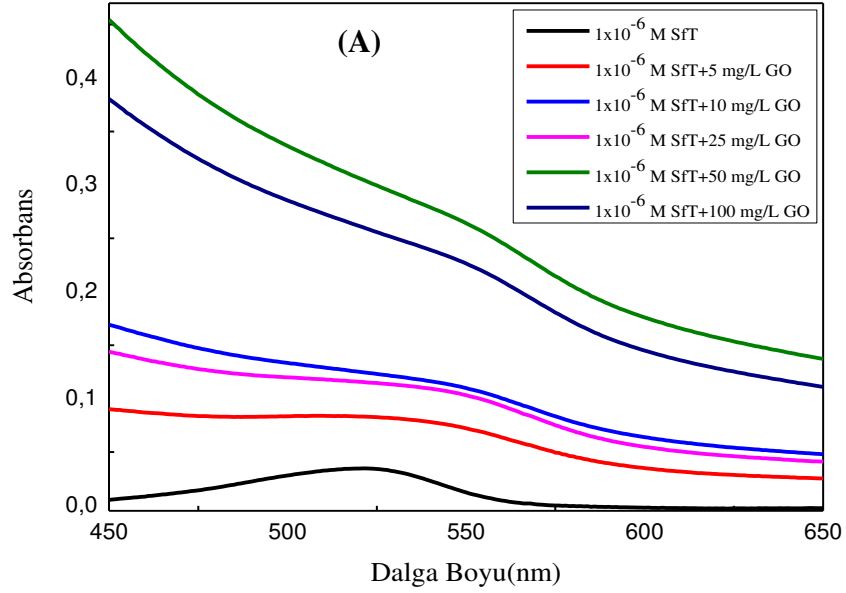
Raman spektroskopisi, karbon materyallerini karakterize etmek için tahribatsız, hızlı ve yaygın olarak kullanılan bir araçtır. GO'in karakteristik Raman tepe noktaları D bandı (yapısal kusurlara karşılık gelen) ve G bantları (grafiksel alan titreşimine karşılık gelen) sırasıyla $\sim 1357 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, bozulmamış grafit güçlü asidik ortamda oksidasyon işleminden sonra ince katmanlı GO yapısına etkili bir şekilde oksitlenmiştir (Bozkurt vd. 2014).

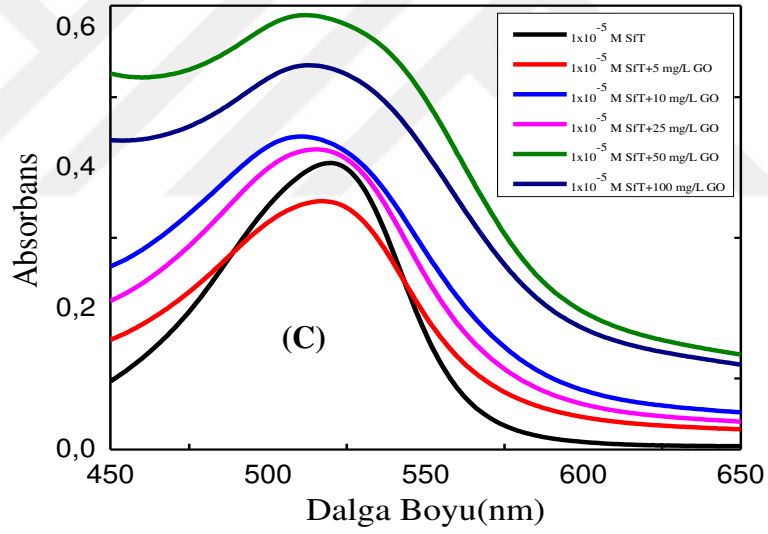
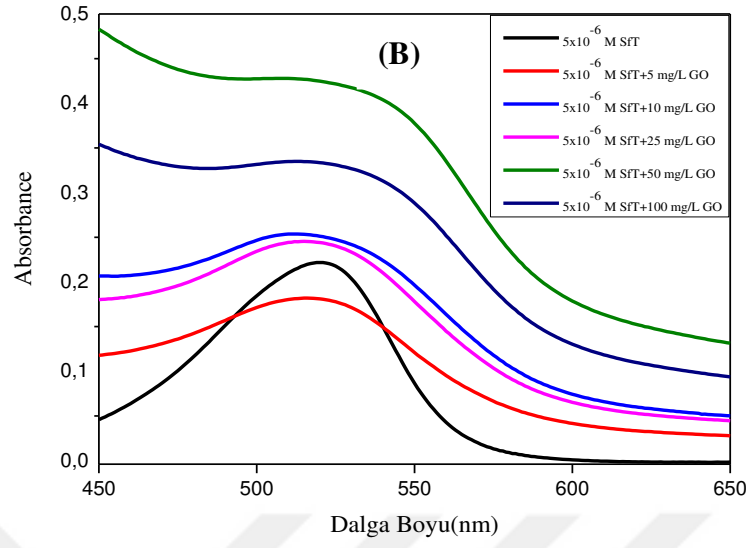
GO'in karakterizasyonundan sonra farklı konsantrasyonlarda (0.05 mg/mL - 0.1 mg/mL - 0.25 mg/mL - 0.5 mg/mL - 1 mg/mL) GO'in sulu dispersiyonları hazırlanmıştır. UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış GO'nin absorpsiyon spektrumu

Safranin T molekülü farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak GO ile etkileşimleri absorpsiyon spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir.

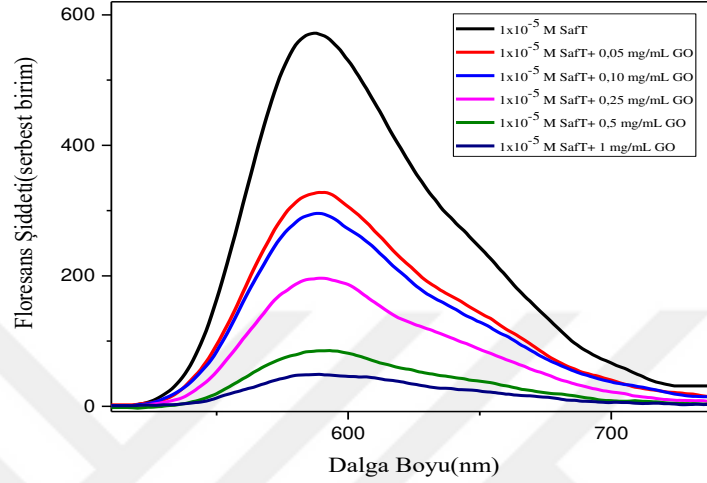




Şekil 4.4. Sırasıyla (A) 1×10^{-6} M, (B) 5×10^{-6} M ve (C) 1×10^{-5} M Safranin T' nin farklı GO konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları

Yapılan bu çalışmada absorpsiyon spektrumlarından GO ortamında Safranin T molekülünün 1×10^{-5} M konsantrasyonun en etkin olduğu konsantrasyon olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın devamı için SafT molekülünün konsantrasyonuna 1×10^{-5} M olarak karar verilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış GO dispersiyonlarında 1×10^{-5} M SafT'nin floresans spektrumları alınmıştır ve şekil 4.5.'te verilmiştir. Floresans için Saf T molekülü 500 nm de uyarılmıştır.



Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış GO dispersiyonlarında 1×10^{-5} M Saf T'nin floresans spektrumları

GO dispersiyonlarının absorpsiyon spektrumlarında sinyal alınırken floresans spektrumlarında sinyal alınamamıştır. Ortama floresans özelliğe sahip bir molekül olan SafT ilave edildiğinde GO ile floresans özelliğinin nasıl değişeceği incelenmiştir. GO'nun floresans bantlarının geniş olması değerlik elektronların lokalize sp^2 kümelerinde çeşitli boyutlarda tutulduğu şeklinde yorumlanabilir. (Prosenjit Saha, 2019). GO ortamında GO miktarının artışıyla Saf T molekülünün floresans karakterinin zayıfladığı gözlenmiştir. Burada GO ilavesinin artan konsantrasyonu ile Saf T'nin floresansını sönmülmesi GO'in kuençleştirici etkisini göstermektedir.

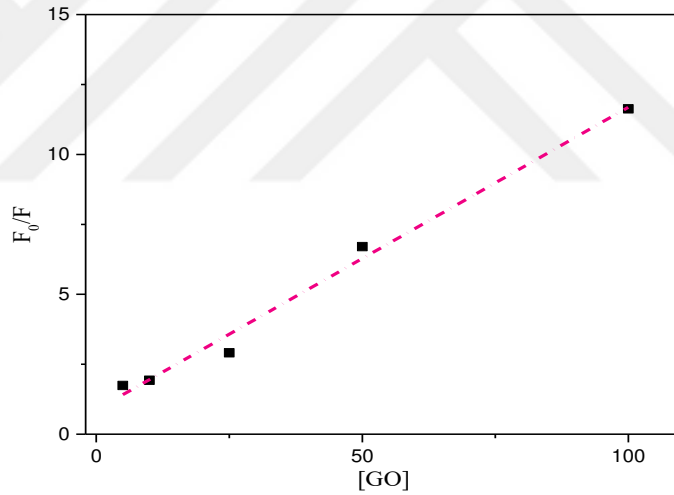
Kuençleşme işlemi iki ana sınıfa ayrılabilir: çarpışma (dinamik) ve statik kuençleşme. Dinamik kuençleşmede uyarılmış durumdaki bir florofor başka bir türle çarpıştığında yani enerji transferi, elektron transferi veya sistemler arası geçişe maruz kaldığında meydana gelir ve sonucunda florofor molekülü deaktive olmuş olur. Statik kuençleşme ise, temel haldeki florofor bir söndürücü ile geri dönüşümlü bir kompleks oluşturduğunda meydana gelir, bu nedenle işlem moleküler çarpışmaya dayanmaz. Hem

çarpışma hem de statik kuençleşme Stern-Volmer denklemi ile tanımlanabilir. Stern-Volmer denklemi;

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q]$$

Burada; F_0 ve F , sırasıyla kuençırın yokluğunda ve varlığında gözlenen floresans şiddetidir. $[Q]$, kuençırın konsantrasyonu ve K_{SV} , Stern-Volmer kuençleşme sabitidir.

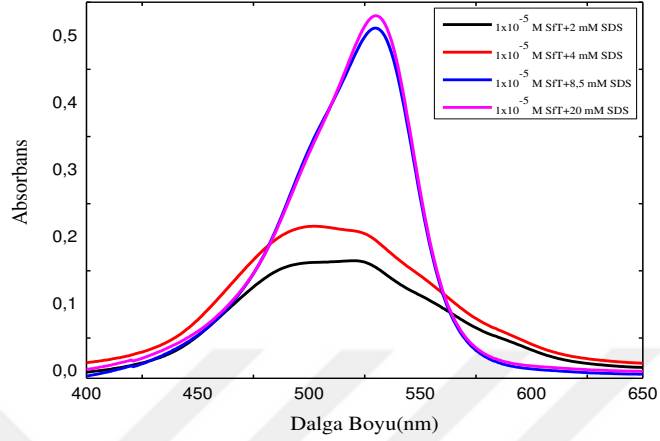
SafT ile GO arasında gerçekleşen kuençleşmenin daha iyi anlaşılması için çizilen Stern-Volmer grafiği şekil 4.6. da verilmiştir. Grafiğin eğiminden elde edilen K_{SV} değeri $9,24 \times 10^2$ L/g'dır. GO'in konsantrasyonunun artışına bağlı olarak Saf T molekülünün floresans şiddetinin azalması Stern-Volmer grafiğinin lineerliği ile desteklenmektedir.



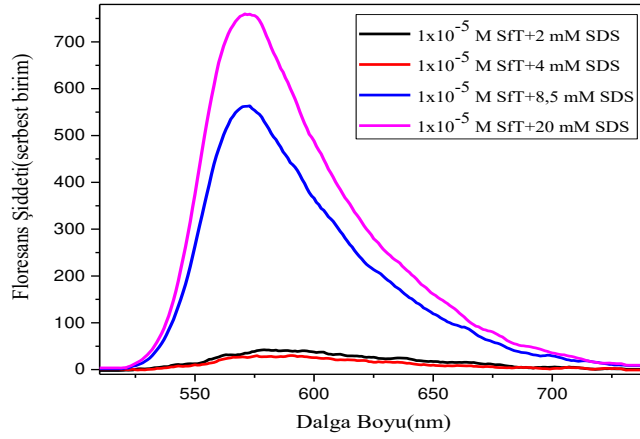
Şekil 4.6. GO konsantrasyonuna karşı Saf T floresans şiddetini gösteren Stern-Volmer grafiği

Bu çalışmada önemli bir husus model membran sistemler olarak bilinen surfaktant ortamında Saf T ve GO ile etkileşimlerin değerlendirilmesidir. Surfaktantlardan biri olan sodyum dodesil sülfat (SDS) negatif yüke sahiptir. Pozitif yüklü Saf T molekülünün surfaktant ortamındaki davranışının belirlenmesi amacıyla 1×10^{-5} M Saf T, kritik misel konsantrasyonunun ($CMC = \sim 8,1$ mM) altında, kritik misel

konsantrasyonunda ve CMC'nun üstündeki surfaktant konsantrasyonlarında hazırlanmış SDS ortamına eklenmiştir. SDS surfaktantının Saf T etkileşimine surfaktant katkısı absorpsiyon ve floresans spektrumları alınarak takip edilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki SDS ortamında SafT molekülünün absorpsiyon spektrumu

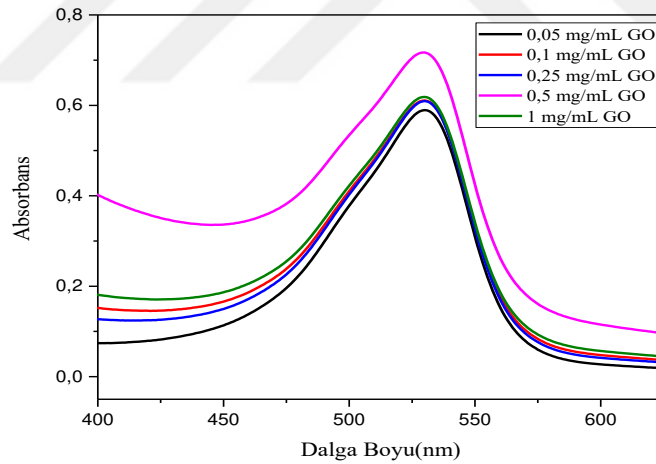


Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki SDS ortamında SafT molekülünün floresans spektrumu

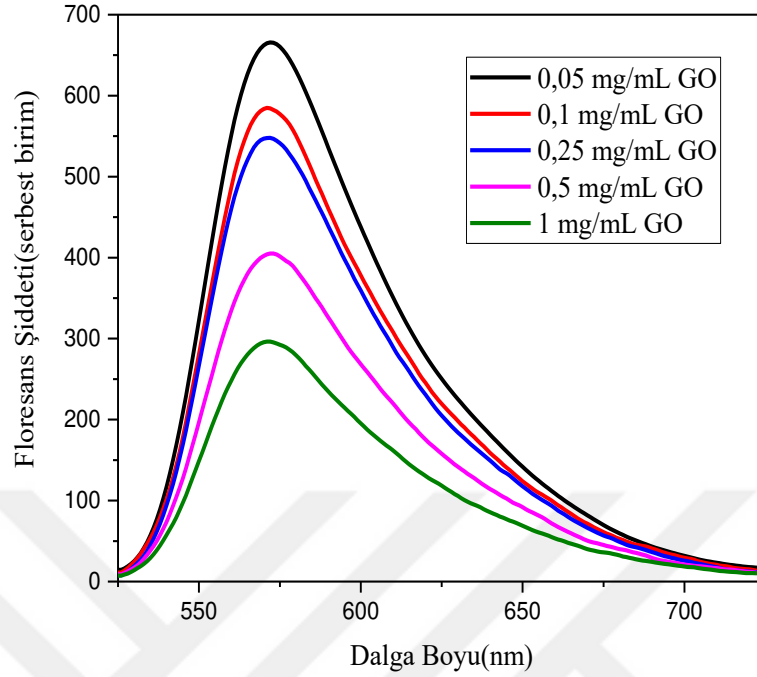
Şekil 4.7'de görüleceği üzere Saf T molekülüne ait 530 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip bir pik söz konusudur. CMC'nun altındaki konsantrasyonlarda molekülün monomer yapıda olmadığı, iki pikin birbirine karıştığı 500 nm'de bir

maksimum daha olduğu görülmektedir. Bu pik molekülün dimer halini ifade etmektedir. Ayrıca CMC'nun altındaki surfaktant konsantrasyonlarında Saf T molekülü için absorpsiyon şiddeti düşük iken CMC'nun sağlandığı 8,5 mM SDS konsantrasyonunda spektrumun pik şiddeti artmıştır yani ortamda bulunan SDS surfaktantı ile etkileşim sonucu monomer hale dönüşen Saf T molekülünün ışık absorpsiyon gücü artmıştır. Dahası pik şekli değişmiş, molekülün agregat (dimer) yapısı bozulmuş ve monomer haline dönüşmüştür. Benzer davranış değişimi floresans spektrumunda da görülmektedir (Şekil 4.8). Düşük SDS konsantrasyonlarında Saf T için floresans karakterin zayıf olduğu anlaşılmaktadır aksine CMC'nunun üzerinde ise Saf T için floresans karakter oldukça baskındır.

Farklı miktarlarda GO içeren, CMC'nun üzerinde (20 mM) SDS içeren ortamda Saf T molekülünün davranışının gözlenmesi amacıyla alınan absorpsiyon ve floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



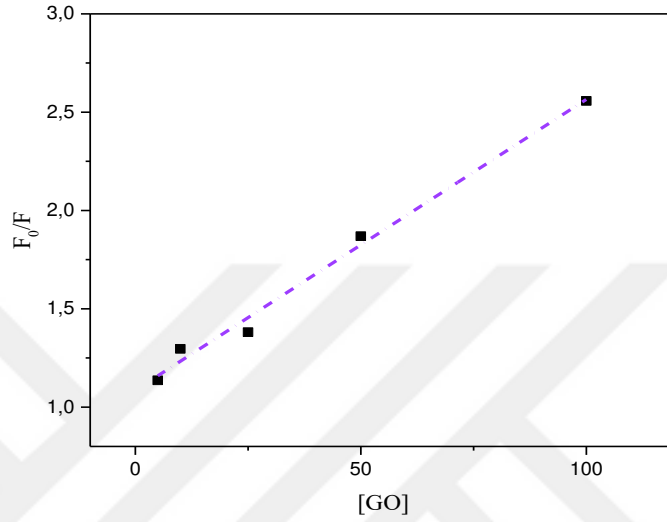
Şekil 4.9. SafT molekülünün 20 mM SDS ortamında farklı GO miktarlarında alınan absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.10. Saft molekülünün 20 mM SDS ortamında farklı GO miktarlarında alınan floresans spektrumu

Absorpsiyon spektrumunda piklerin birbirine yakınlığından dolayı net yorum yapılamasa da floresans spektrumu ortama GO ilavesi ile Saft molekülünün floresansının sönümlendiğini açıkça göstermektedir. Temel olarak, GO ve florofor (Saft) birbirine yakın olduğunda, enerji veya uyarılmış elektron florofordan GO'ya transfer olur ve böylece floresans sinyali söndürülür. Bununla birlikte, uygun bir analit (SDS) varlığında florofor, GO yüzeyinden daha güçlü bir etkileşim ile ayrılır, bu nedenle floresan sinyali geri kazanılır. GO ve florofor arasındaki etkileşim belirtilen algılama sisteminin verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Çekici etkileşim çok güçlü ise, GO ve florofor analit floroforu GO'dan ayıramayacak şekilde birbirine sıkıca bağlanacaktır. Diğer yandan, eğer etkileşim çok zayıfsa, GO, floresans sinyalini etkili bir şekilde söndüremeyebilir, böyle bir durumda sistemin hassasiyeti düşük olur (Suppachai Srisantitham, 2018). Dolayısıyla, florofor ve GO ile sistemin floresans söndürme verimliliği arasındaki etkileşimi etkileyen parametrelerin veya koşulların incelenmesi, etkili GO-bazlı algılama sistemlerinin tasarlanmasında faydalıdır. Buradan anlaşılabileceği üzere Saft çevresine duyarlı bir moleküldür.

SDS ortamında GO varlığının SafT floresans şiddeti üzerine kuençleştirici etkisi Stern-Volmer grafiğı ile değeriendirilmiştir (Şekil 4.11). Stern-Volmer sabiti (K_{SV}) $6,76 \times 10^3$ L/g olarak belirlenmiştir. GO konsantrasyonunun artışıyla grafik lineer bir şekilde artış göstermektedir. Bu durum statik kuençleşmeyi işaret etmektedir.

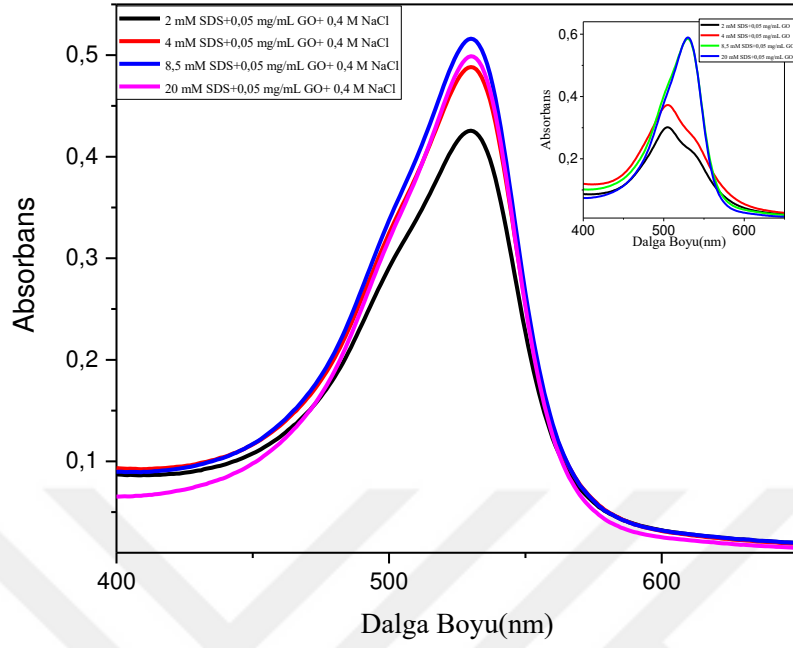


Şekil 4.11. SDS ortamında Saf Tmolekülünün GO etkisi ile kuençleşmesine ait Stern-Volmer grafiğı

4.1.Elektrolit İlavesi Etkisi

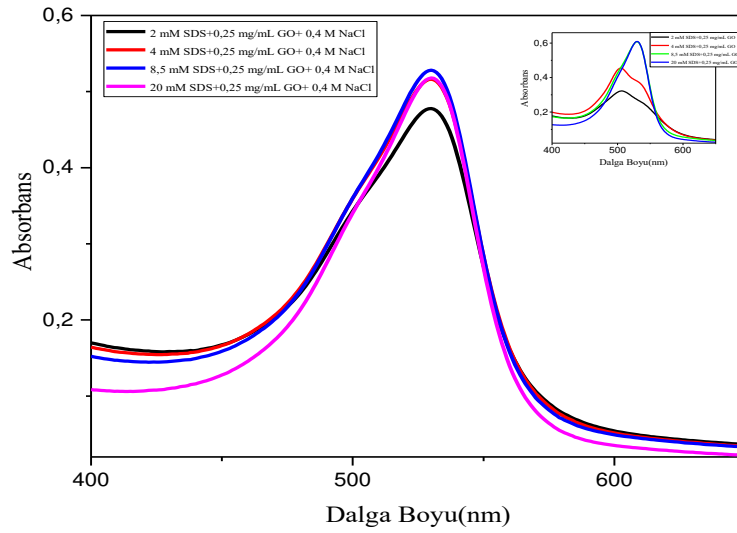
CMC'nun altında, CMC'nunda ve CMC'nun üstünde yapılan çalışmalarda GO ve SDS'den oluşan ortama elektrolit olarak 0,4 M NaCl ilave edilmiştir. Elektrolitler ortamın yük dengesini sağlar ve daha kararlı bir ortam oluşturarak molekülün ışık absorpsiyonu ve floresans karakterine olumlu etkide bulunur.

Bahsi geçen ortamlara ait absorpsiyon spektrumları sırasıyla şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.

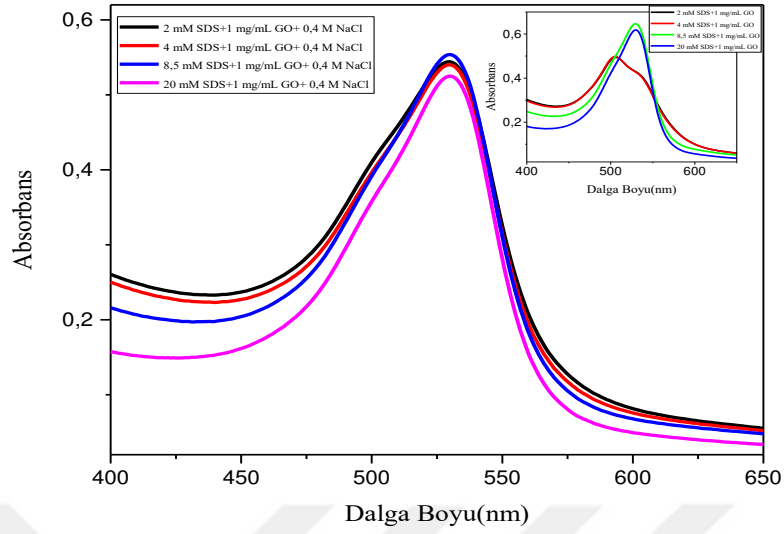


Şekil

4.12. Farklı SDS konsantrasyonlarında 0,05 mg/mL GO ve 0,4 M NaCl ortamında Saf T molekülünün absorpsiyon spektrumları



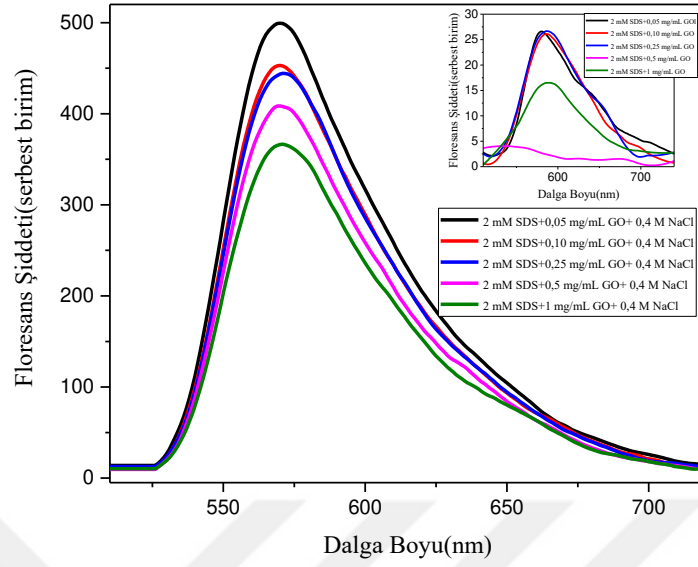
Şekil 4.13. Farklı SDS konsantrasyonlarında 0,25 mg/mL GO ve 0,4 M NaCl ortamında Saf T molekülünün absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.14. Farklı SDS konsantrasyonlarında 1 mg/mL GO ve 0,4 M NaCl ortamında Saf T molekülünün absorpsiyon spektrumları

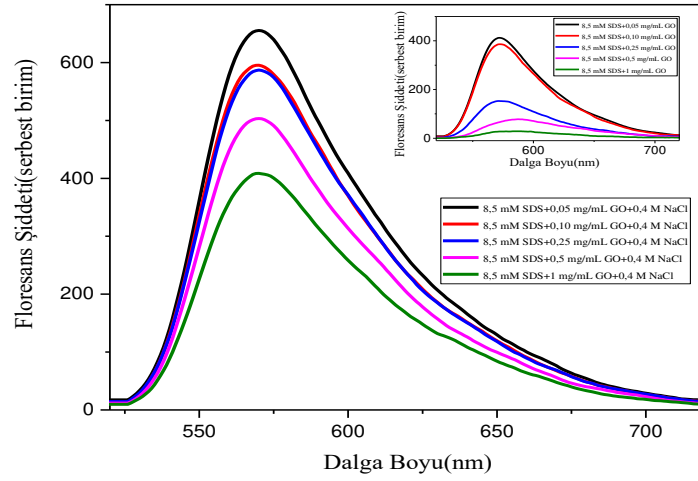
Her üç GO konsantrasyonu için de alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde CMC'nun altında olan 2 mM ve 4 mM SDS konsantrasyonlarında Saf T molekülünün dimer yapıda olduğu anlaşılmaktadır. GO dispersiyonunun derişimi artsa da dimer yapıda değişim gözlenmemektedir. Fakat CMC'nun sağlanmasıyla Saf T molekülünün dimer yapısının bozulduğu ve monomere dönüştüğü görülmektedir. Bu üç çalışmadan anlaşılan şudur ki; ortama ilave edilen SDS, CMC'nun altında ise elektrolit ilavesi ortamda yük dengesini sağlayarak molekülün daha kararlı halde bulunmasını sağlamaktadır. Bunun sonucunda CMC'nun altında dimer yapıda bulunan molekül monomer yapıya dönüşmektedir. CMC ve üzerindeki konsantrasyonlarda ise elektrolitin ortama belirgin bir katkısı görülmemektedir.

CMC'nun altında ve CMC'nunda SDS konsantrasyonları ve farklı GO konsantrasyonlarından oluşan ortama elektrolit olarak 0,4 M NaCl ilave edilerek hazırlanan ortamlarda Saf T molekülü için alınan floresans spektrumları sırasıyla şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



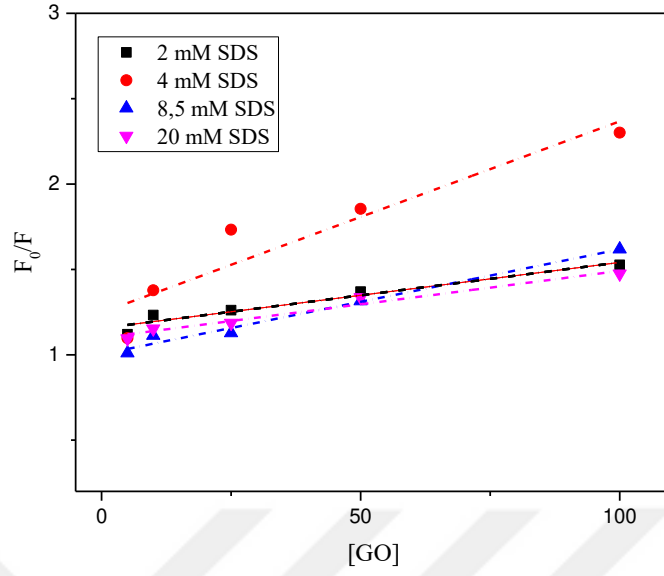
Şekil 4.15. 2 mM sabit SDS konsantrasyonunda, 0,05-1 mg/mL GO aralığında ve 0,4 M NaCl ortamında Saf T molekülünün floresans spektrumları

SDS surfaktantı için CMC'nun altındaki bir konsantrasyon olan 2 mM SDS konsantrasyonda, ortamdaki GO miktarı arttıkça Saf T molekülünün floresans şiddeti zayıflamış hatta sönmülmüştür. Ortama elektrolit ilave edildiğinde ise ortamın iyonik yük dengesi sağlandığından Saf T molekülünün kararlılığını artar, dolayısıyla da floresans şiddeti belirgin şekilde artar. Ortamda var olan elektrolit GO'in floresans sönmüleyici etkisini iyonik şiddet ile bertaraf etmektedir.



Şekil 4.16. 8,5 mM (CMC) sabit SDS konsantrasyonunda, 0,05-1 mg/mL GO aralığında ve 0,4 M NaCl ortamında Saf T molekülünün floresans spektrumları

CMC'nun sağlandığı 8,5 mM SDS konsantrasyonunda düşük GO konsantrasyonlarından etkilenmeyen Saf T molekülü floresans özellik göstermiştir fakat ortamdaki GO miktarının artışıyla SafT molekülünün floresans karakteri zayıflamıştır. Burada da elektrolit ilavesi CMC'nun altında gösterdiği etkiyi yineler yani ortamın yük dengesi sağlanır dolayısıyla daha kararlı bir ortam oluşur. Bu ortamda Saf T molekülünün floresans karakteri daha güçlü olur. GO'in sönmüleyici etkisi ortamdaki elektrolit varlığı ile perdelenmiş olur. Saf T molekülü misel ortama göre daha yüksek floresans şiddeti gösterir. Elde edilen spektrumlardan anlaşılabacağı üzere ortam iyonik şiddetin etkisiyle floresans karakteri güçlendirir. GO'nin Saf T floresans şiddetine kuçleştirici etkisine elektrolit ilavesinin nasıl etki ettiğinin daha iyi anlaşılması için Stern-Volmer grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı SDS konsantrasyonlarına elektrolit ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer grafiği

Grafikten Stern-Volmer kuençleşme sabitleri hesaplanmıştır. Sırasıyla 2 mM, 4 mM, 8 mM ve 20 mM SDS ortamı için $1,6 \times 10^4$ L/g, $9,0 \times 10^3$ L/g, $2,4 \times 10^4$ L/g ve $2,6 \times 10^4$ L/g olarak belirlenmiştir. SDS konsantrasyonunun 2 mM olduğu durum incelendiğinde lineer artış oldukça yok denecek kadar azdır. Yine de Stern-Volmer grafiklerinin lineer artış göstermesi ortamda SDS'nin kuençır (GO) ile floroforu (Saft) yakınlıştırdığını işaret etmektedir.

Elde edilen spektral verilerden ve ölçülen floresans yaşam ömrü değerlerinden faydalanılarak fotofiziksel parametreler hesaplanmıştır ve tablolarda verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı konsantrasyonlardaki SafT molekülünün farklı GO dispersiyonlarındaki kuantum verimi değerleri

	1.10 ⁻⁶ M	5.10 ⁻⁶ M	1.10 ⁻⁵ M	1.10 ⁻⁵ M	1.10 ⁻⁵ M	1.10 ⁻⁵ M	1.10 ⁻⁵ M	1.10 ⁻⁵ M
	SafT	SafT	SafT	SafT+5	SafT+10	SafT+25	SafT+50	SafT+100
				mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
				GO	GO	GO	GO	GO
Φ	0,10	0,23	0,47	0,43	0,39	0,27	0,11	0,07

Kuantum verimi bir molekül için floresans karakterin ölçüsüdür. Kuantum verimi 0-1 arasında değer alır ve 1'e ne kadar yakınsa molekülün floresans karakteri o kadar güçlüdür. Tablodaki değerlere bakıldığında 1x10⁻⁶ M SafT molekülü için kuantum verimi değeri oldukça zayıf iken 1x10⁻⁵ M SafT molekülü için hesaplanan değer floresans açısından daha kabul edilir değerdedir. Dolayısıyla daha önce spektrumlara bakılarak çalışma konsantrasyonu için belirlenen değer 1x10⁻⁵ M olmasının doğruluğu kuantum verimlerine bakılarak da desteklenmiştir. GO ortamında GO miktarının artışıyla SafT molekülünün kuantum verimi azalmıştır. Kuantum verimindeki düşüş GO'nin SafT molekülü için floresans kuençleştirici yani sönmüleyici etki gösterdiğini ifade eder.

Tablo 4.2. Farklı SDS konsantrasyonlarında ve ortama elektrolit ilave edildiğinde SafT molekülünün kuantum verimi ve floresans ömür değerleri

	NaCl					
	Φ	τ	χ ²	Φ	τ	χ ²
1.10 ⁻⁵ M SafT	0,12	1,12	0,89	0,14	1,63	0,69
1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS	0,14	1,16	0,85	0,16	1,62	1,08
1.10 ⁻⁵ M SafT+4 mM SDS	0,17	1,24	0,8	0,24	1,61	0,69
1.10 ⁻⁵ M SafT+8,5 mM SDS	0,56	3,65	0,94	0,58	3,27	0,89
1.10 ⁻⁵ M SafT+20mM SDS	0,76	4,4	0,81	0,78	4,19	0,9

CMC sağlanıncaya kadar sulu surfaktant ortamında fotofiziksel açıdan herhangi bir değişim gözlenmez iken CMC sağlandıktan sonra kuantum verimi, floresans ömür gibi fotofiziksel parametrelerde değişimler gözlenir. Saf T molekülünün kuantum verimi ve floresans yaşam ömrü değerleri de CMC'nun altındaki SDS konsantrasyonlarında oldukça düşük değerler alırken CMC'nun üzerine çıkıldığında su ortamına kıyasla daha yüksek değerler almıştır. 2 mM SDS bulunan ortama farklı konsantrasyonlardaki GO dispersiyonları eklendiğinde elde edilen fotofiziksel parametreler tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. 2 mM

SDS

konsantrasyonuna

farklı

konsantrasyonlarda

GO ilave edilmiş

ve ortama

elektrolit ilave

edilmiş

ortamlardaki SafT

molekülünün

kuantum verimi ve

floresans ömür

değerleri

NaCl

	Φ	τ	χ^2	Φ	τ	χ^2
1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS+5 mg/L GO	0,11	0,55	1,08	0,29	1,73	0,82
1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS+10 mg/L GO	0,09	0,37	0,91	0,14	1,52	0,78
1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS+25 mg/L GO	0,07	0,29	0,9	0,11	1,45	0,87

1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS+50 mg/L GO	0,03	0,03
1.10 ⁻⁵ M SafT+2 mM SDS+100 mg/L GO	0,01	0,06

Floresans karaktere sahip boyar bir madde olan Saf T molekülü için floresans sönümleyici olarak davranan GO ortama ilave edildiğinde floresans karakterin bir göstergesi olan kuantum verimi değerlerinde kayda değer derecede azalma gözlenmiştir. Ortama elektrolit (0,4 M NaCl) ilave edildiğinde ise kuantum verimi değerlerinin ciddi derecede arttığı görülmüştür. Bu sonuca bakılarak elektrolit ilavesinin ortamın kararlılığını sağladığı ve molekülün floresans karakterine katkı sağladığı söylenebilir. Floresans yaşam ömürleri ise GO ortamında da elektrolit ilavesi sonucunda da çok değişiklik göstermemiş genel olarak kısa sürelerde gerçekleşmiştir. Tabloda boş bırakılan kısımlar GO dispersiyonlarının kararlı yapısının bozulmasına bağlı olarak ölçüm alınamayışı ile ilgilidir. Hesaplamalar 20 mM SDS konsantrasyonu için farklı GO konsantrasyonlarında da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. 20 mM SDS konsantrasyonuna farklı konsantrasyonlarda GO ilave edilmiş ve ortama elektrolit ilave edilmiş ortamlardaki Saf T molekülünün kuantum verimi ve floresans ömür değerleri

	NaCl					
	Φ	τ	χ^2	Φ	τ	χ^2
1.10 ⁻⁵ M SafT+20 mM SDS+5 mg/L GO	0,68	2,02	0,9	0,69	2,76	0,95
1.10 ⁻⁵ M SafT+20 mM SDS+10 mg/L GO	0,6	1,52	0,85	0,65	1,67	0,69
1.10 ⁻⁵ M SafT+20 mM SDS+25 mg/L GO	0,56	1,06	0,85	0,66	1,19	0,97

1.10 ⁻⁵ M SafT+20 mM SDS+50 mg/L GO	0,42	0,57
1.10 ⁻⁵ M SafT+20 mM SDS+100 mg/L GO	0,31	0,52

20 mM SDS konsantrasyonu SDS için kritik misel konsantrasyonunun üstündeki bir konsantrasyondur. Kuantum verimlerine bakıldığında ortamda sadece 20 mM SDS bulunduğunda SafT molekülünün kuantum verimi değeri 0,76 (tablo 4.2) iken bu ortama 5 mg/L GO eklendiğinde kuantum verimi değeri 0,68'e (tablo 4.4) düşmektedir. Ortamda GO konsantrasyonu artırıldıkça kuantum verimi azalmaktadır. Ortama NaCl eklendiğinde ise kuantum verimlerinde düşük GO konsantrasyonlarında belirgin değişiklik olmazken yüksek GO konsantrasyonlarında elektrolit ilavesi molekülün kuantum verimine katkı sağlamıştır.

4.2.pH Etkisi

pH, insanda, çevresel faktörlerde ve birçok diğer kimyasal işlemlerde metabolik aktivitede kritik rol oynayan önemli bir parametredir. Anormal hücre içi pH, kalp fonksiyonlarının bozulması, kanserin ilerlemesi vb. ile sonuçlanan biyolojik arızalara yol açar. Bazı metabolik reaksiyonlar yalnızca belirli fizikokimyasal koşullarda gerçekleşir. Örneğin, kan dahil hücre dışı sıvısının ve dokuların pH'ı, asit-baz dengesine çok duyarlıdır ve normal pH'dan sapma, biyolojik fonksiyonun kötüleşmesine ve akut kasılma depresyonu, elektrik aritmisinin tetiklenmesi gibi hastalıkların gelişmesine yol açar. Vücut sıvısının pH'sındaki değişiklik yine bazı rahatsızlıklarla sonuçlanabilir ve hatta nöronal aktivite bile beyin pH'sında önemli değişikliklere neden olur. Diyabet, böbrek ve solunum rahatsızlığı olan hastaların anormal pH seviyesine sahip oldukları (örneğin, idrarda anormal pH, böbrek fonksiyon bozukluğunu gösterir) belirlenmiştir (A W. Zaibudeen, 2018).

Grafen oksit uygun bir metot ile saf su içerisinde tabakalarına ayrıştırıldığında kararlı GO dispersiyonu elde edilir. GO, saf grafen ile kıyaslandığında, oksijen içeren fonksiyonel gruplarından dolayı su içerisinde dağılılabirliği yüksektir; fiziksel ve

kimyasal olarak kolaylıkla işlevselleşebilir. Ayrıca, GO tabakaları teorik olarak büyük spesifik yüzey alanına ve tabakalı yapıya sahip olması dışında hidroksil, epoksit, karbonil ve karboksil grupları gibi bol oksijen içeren yüzey gruplarını da taşır. Bu gruplar, GO tabakalarının kolloidal kararlı süspansiyonlarının eldesi için suda dağılmasına izin vermesinin yanı sıra esnek GO tabanlı kompozit materyallerin üretilmesi için nanoboyutlu substrat olarak görev yapar (Xie vd. 2012; Haldorai vd. 2014). GO'nun kimyasal yapısı üzerine yapılan teorik ve spektroskopik çalışmalar, karboksil ve karbonil gruplarının kenarlarda bulunduğunu, hidroksil ve epoksi gruplarının ise çoğunlukla bazal düzlemde bulunduğunu göstermektedir (Ebru Bozkurt, 2014). Karboksil gruplarından dolayı saf GO sulu dispersiyonunun pH değeri asidik pH'da yer alır. Sulu GO dispersiyonlarının pH değerleri tablo 4.5.'te verilmiştir.

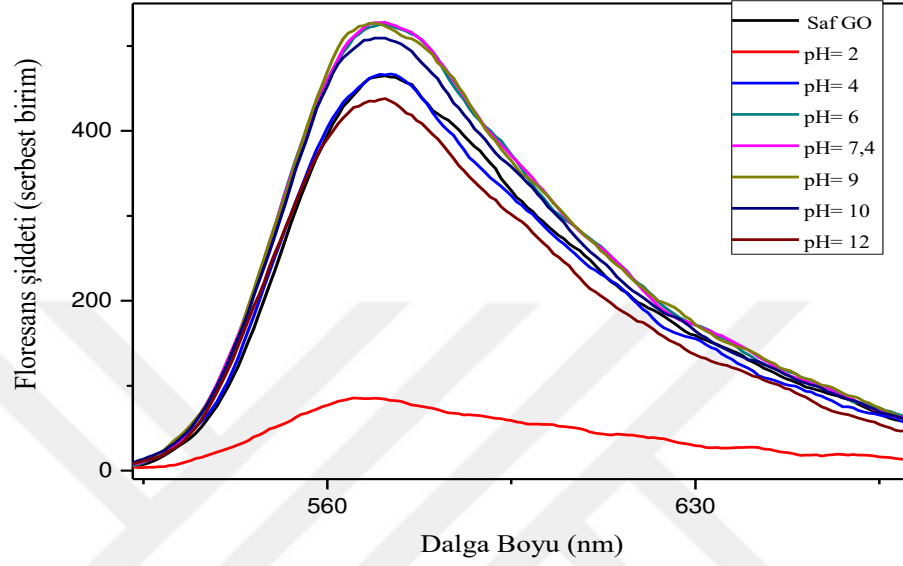
Tablo 4.5. Sulu GO dispersiyonlarının pH değerleri

GO (mg/100 mL su)	pH
0,025	≈3,80
0,05	≈3,75
0,1	≈3,7
0,25	≈3,4
0,5	≈2,9

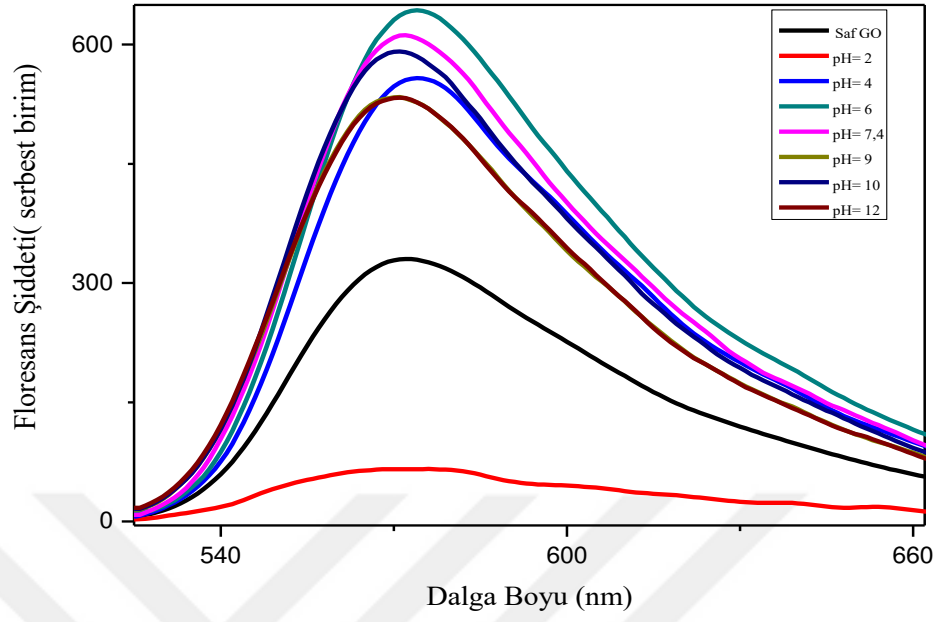
Daha önce yapılan çalışmalarda GO ve floresan boya molekülleri arasındaki π istifleme ve hidrojen bağının varlığına dair kanıtlar rapor edilmiştir. GO boya sistemleri çeşitli uygulamalarla ilgili olduğundan, çoğunlukla farklı ortamlarda kullanılırlar. Bu nedenle, pH gibi çevresel koşulların GO ve boyalar arasındaki moleküller arası etkileşimi nasıl değiştirdiğini ve floresan söndürmeyi nasıl etkilediğini anlamak önemlidir. Bu çalışmada kullanılan pozitif yüklü floresan boya (Saf T) moleküller arası etkileşimlerin GO'nun floresans söndürme verimliliğindeki rolünün anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

Yapılan pH çalışmasında farklı miktarlardaki GO dispersiyonları (0,025 mg/ mL, 0,05 mg/ mL, 0,10 mg/ mL, 0,25 mg/ mL, 0,50 mg/ mL) pH=7,4 tamponunda

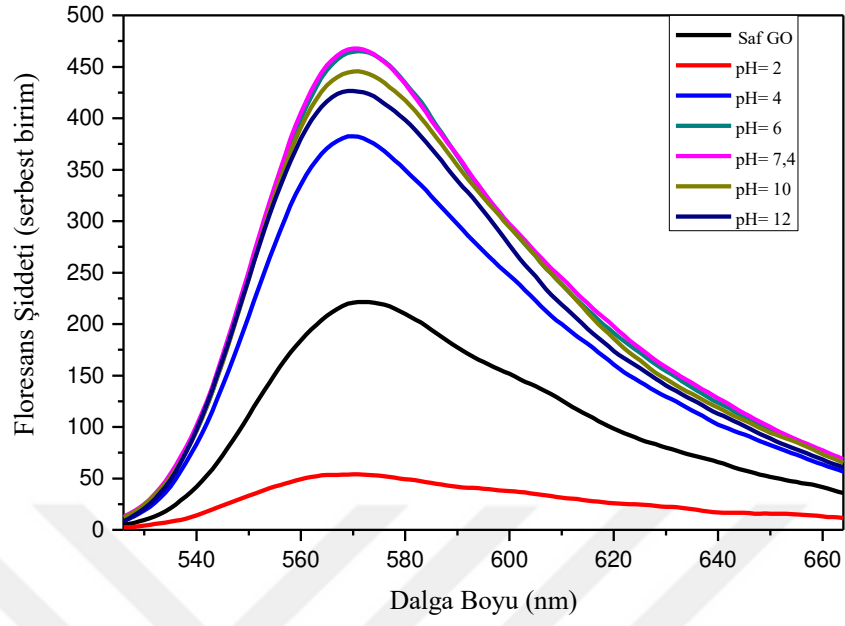
hazırlanmıştır. Benzer şekilde 8,5 mm SDS çözeltisi de pH=7,4 tamponunda hazırlanmıştır. SafT konsantrasyonu ise 1×10^{-5} M'dır. pH değişimi standart asit ve baz çözeltileri ile ayarlanmıştır. Alınan floresans spektrumları aşağıda verilmiştir.



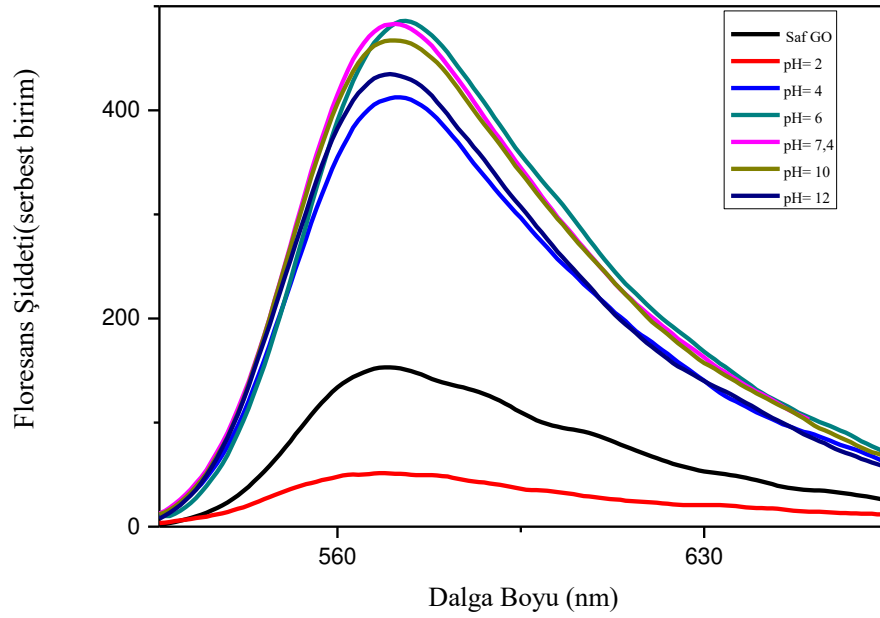
Şekil 4.18. 0,025 mg/mL GO ortamında Saf-T' nin farklı pH'lardaki floresans spektrumu



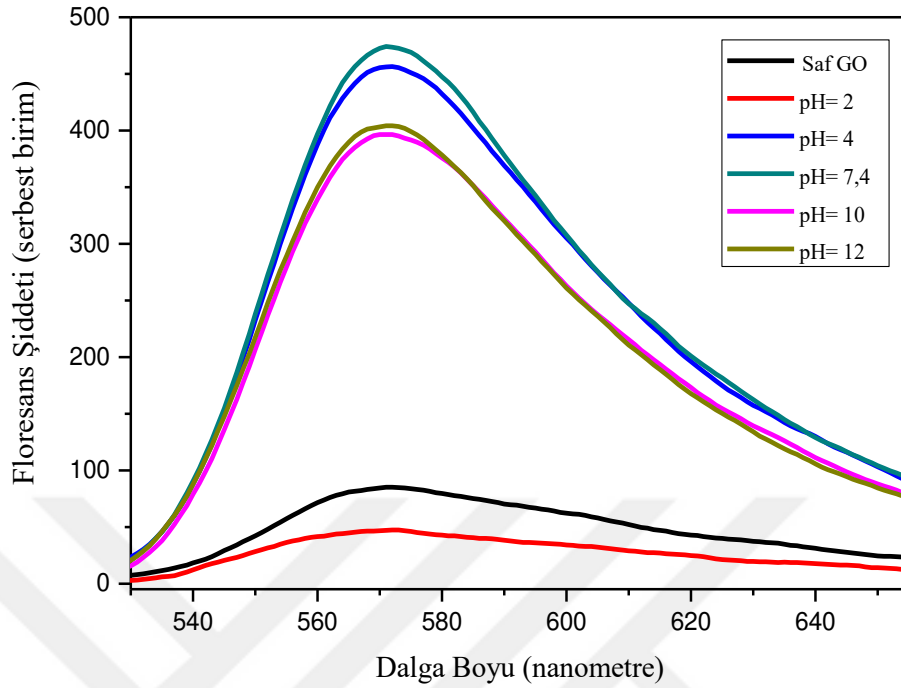
Şekil 4.19. 0,05 mg/ mL GO ortamında Saf T' nin farklı pH'lardaki floresans spektrumu



Şekil 4.20. 0,1 mg/ mL GO ortamında Saf T' nin farklı pH'lardaki floresans spektrumu



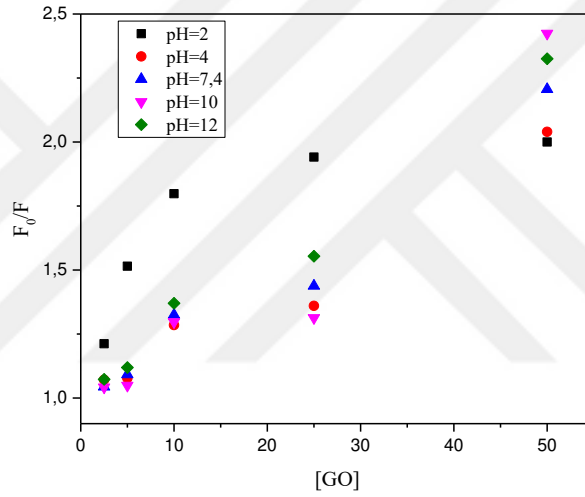
Şekil 4.21. 0,25 mg/ mL GO ortamında Saf T' nin farklı pH'lardaki floresans spektrumu



Şekil 4.22. 0,5 mg/ mL GO ortamında Saf T' nin farklı pH'lardaki floresans spektrumu

GO miktarının değişimine bağlı olarak alınan farklı pH'lardaki floresans spektrumları incelendiğinde ortamdaki GO miktarından bağımsız şekilde pH=7,4'de yani fizyolojik pH'da floresans şiddeti maksimum değere ulaşmıştır. GO-Saf T kompozitinin floresans karakterinin fizyolojik pH'da baskın olması bu kompozitin biyolojik sistem çalışmalarında etkin bir malzeme olarak kullanılabileceği fikrini oluşturmuştur. Grafikler incelendiğinde çok düşük pH'da (pH=2-3,8) pik şiddetlerinin düştüğü dolayısıyla floresans karakterin zayıfladığı anlaşılmaktadır. Fizyolojik pH ile kıyaslandığında yine yüksek pH'da da nispeten floresans karakter zayıflamaktadır. GO'nun sulu çözeltilerindeki pH bağımlılığı GO'nun hidrofilikliğindeki değişikliğe yani genel olarak karboksil gruplarının protonasyon-deprotonasyonuna bağlanmıştır. Yüksek pH'da hidrofiliklik artar ve GO bir yüzey aktif madde gibi davranabilir, ancak yüzey gerilimi zayıf olduğu için normal bir tuz gibi suda çözünür. Düşük pH'da, deprotonasyon derecesi düşüktür ve GO, su molekülleri ile çevrili, sandviç benzeri bir yapıya sahip GO-su-GO içeren süspansiyonlu agregatlar oluşturur (P. Salvo,2018).

NH₂ gruplarının bazikliğini göz önüne alındığında asidik ortamda NH₂' ler, H⁺ alır ve NH₃⁺ oluştururlar, dolayısıyla protonasyon meydana gelir. Molekül yapısı ortamda H⁺ ile etkileşir. GO-Saf T sistemi için elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu ve muhtemelen hidrojen bağlanmasına neden olan zwitteriyonik formu oluşturmak için pH= 2 ile pH= 3,8 aralığında katyonik Saf T'nin protonasyonu nedeniyle sönümlenmenin arttığı gözlenmiştir. GO-Saf T sistemi için, GO'nun yüksek pH'larda sönümleme etkinliğinin nispeten artması ise GO'de π -konjuge sisteminin artan elektron yoğunluğu ile Saf T'nin elektron eksikliği olan π -konjuge sistemi arasındaki π etkileşimi ile ilişkilendirilir (Suppachai Srisantitham, 2018).

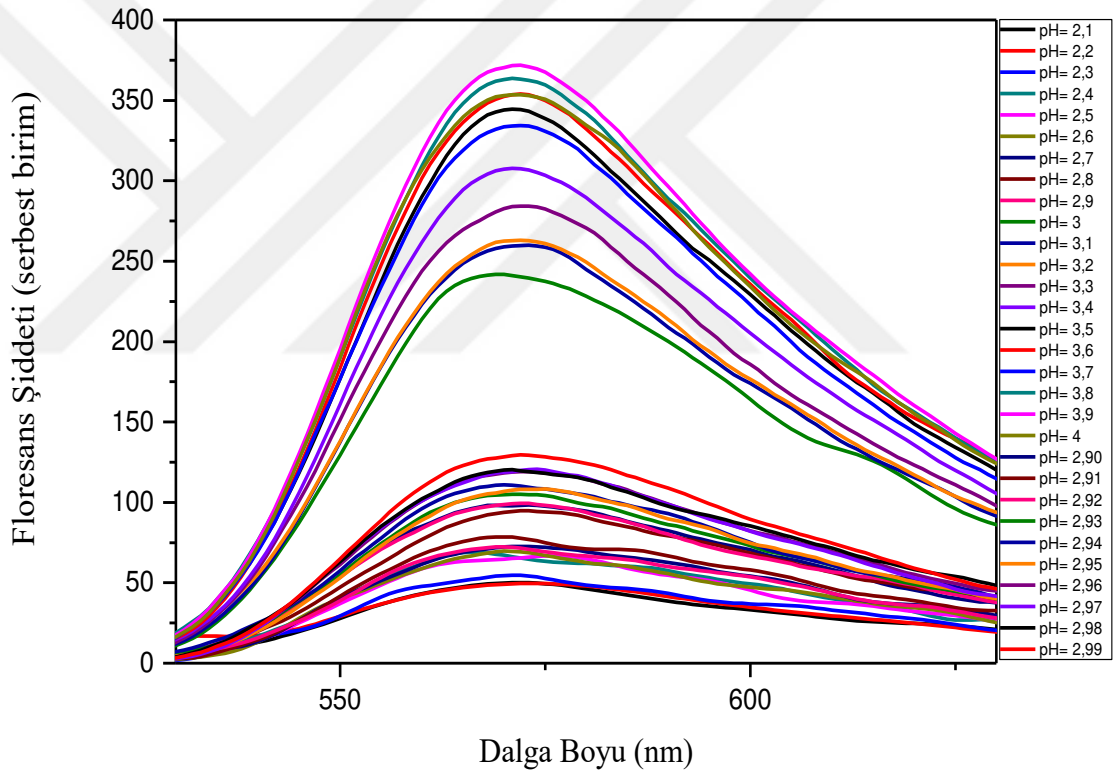


Şekil 4.23. Saf T'nin farklı pH'larda GO miktarına bağlı Stern-Volmer grafiği

Grafikten hesaplanan Stern-Volmer künleşme sabitleri pH=2, pH=4, pH=7,4, pH=10 ve pH=12 için sırasıyla $7,57 \times 10^3$ L/g, $5,06 \times 10^3$ L/g, $4,28 \times 10^3$ L/g, $3,92 \times 10^3$ L/g ve $3,59 \times 10^3$ L/g olarak belirlenmiştir. Stern-Volmer sabitlerinin değeri pH değeri arttıkça azalmıştır. Ksv değerinin büyük olması kuençır ile floroforun birbirine daha fazla yaklaştığını ifade eder. Bu durum Saf T ile GO arasında meydana gelecek elektrostatik etkileşimlerle sonuçlanır. pH arttıkça negatif yüke sahip GO tabakaları ile pozitif yüklü Saf T molekülleri arasında elektrostatik etkileşimler artacaktır. Hem protonlanmış Saf T'nin hem de GO'nin karboksil grupları arasında hidrojen bağı da olası bir katkıdır. Ayrıca, SafT'nin elektron eksikliği olan halka sistemi, $\pi - \pi$ istifleme yoluyla GO'nin

elektron bakımından zengin aromatik sistemine ilave bir çekim sağlayabilir (Srisantitham S., 2018).

Ayrıca spektrumlara bakıldığında belli pH aralığında (pH=2-3,8) floresans şiddetinde belirgin fark gözlenmektedir. Sabit GO miktarında pH'ya bağlı floresans şiddetindeki değişimin tam olarak belirlenebilmesi amacıyla pH=2-3,8 aralığında 0,5 mg/ mL GO ve 8,5 mM SDS ortamında 1×10^{-5} M Saft'nin floresans spektrumları alınmıştır (Şekil 4.24). Spektrumda gözlenen değişim pH=2,99 ile pH=3,0 aralığında gerçekleşmektedir. Bu aralıkta floresans pik şiddeti iki katına çıkmaktadır.



Şekil 4.24. 0,5 mg/ mL GO'nun farklı pH'lardaki floresans spektrumu

5. SONUÇ

Bu çalışmada Modifiye Hummers metoduna göre sentezlenen GO'nin SEM, TEM, Raman, TGA ve UV teknikleri kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Floresans özelliğe sahip bir molekül olan Safranin T bileşiğinin GO, SDS ve NaCl ilave edilen ortamlarda fotofiziksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. GO'nin farklı konsantrasyonlardaki dispersiyonları hazırlanarak Saf T'in floresans karakterine etkisi incelendi. GO varlığının molekülün floresans karakterini zayıflattığı hatta floresans özelliğini tamamen kapattığı alınan floresans spektrumları incelenerek belirlendi. GO ortamının spektrum maksimumlarında herhangi bir kaymaya sebep olmadı gözlemlendi. GO ortamına SDS surfaktantı kritik misel konsantrasyonunun altında ve üstündeki konsantrasyonlarda eklenerek ortamdaki Safranin T molekülünün floresans karakterinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Ortama elektrolit de ilave edilerek herhangi bir katkısının olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. SDS surfaktantının kritik misel konsantrasyonunun altında floresans spektrumlarında pik şiddetlerinin düştüğü, kuantum verimlerinin azaldığı ve floresans yaşam ömürlerinin kısa olduğu belirlenmiştir. Ortama elektrolit ilave edildiğinde ortamdaki iyonik dengeyi sağlayarak GO'nin floresans sönmüleyici etkisini azaltmıştır. Kritik misel konsantrasyonunun üstündeki konsantrasyonlarda ise molekülün floresans karakteri baskın hale gelmiştir. Kuantum verimi değerleri artmış ve floresans yaşam ömrü süresi uzamıştır. Bu ortama elektrolit ilavesi yüksek GO konsantrasyonlarında olumlu katkı sağlarken düşük GO konsantrasyonlarında belirgin bir katkı tespit edilmemiştir.

Bu çalışmanın sonucunda GO dispersiyonlarının absorpsiyon karaktere sahipken floresans karakter göstermediği anlaşılmıştır. Farklı ortamlardaki denemelerden GO'nin floresans karakteri sönmüleyici özellik gösterdiği belirlenmiştir. Safranin T- GO-SDS sisteminde molekülün GO tabakalarından daha fazla SDS surfaktantı ile etkileşimi tercih ettiği anlaşılmıştır. Ayrıca ortama elektrolit ilave edilmesinin GO'nin sönmüleyici etkisini azalttığı ve floresans karakteri baskın kıldığı tespit edilmiştir.

Yapılan pH çalışmasında farklı GO miktarlarında (0,025 mg/mL-0,5 mg/mL) alınan farklı pH'lardaki floresans spektrumları incelendiğinde ortamdaki GO miktarından bağımsız şekilde fizyolojik pH'da (pH=7,4) floresans şiddeti maksimum değere

ulaşmıştır. Fizyolojik pH’da GO-SaT kompozitinin floresans karakterinin baskın olması bu kompozitin biyolojik sistemler için etkin bir malzeme olarak kullanılabileceği fikrini oluşturmuştur.



KAYNAKLAR

- Atkins, P. W.(1998) “Physical Chemistry” , *Oxford University Press*, Oxford Melbourne Tokyo.
- Behera, G. B., Mishra, B. K., Behera, P. K. and Panda, M.(1999) “Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions” , *Advanced in Colloid and Interfaces Science*, 82 : 1.
- Bozkurt E, Acar M, Onganer Y and Meral K, (2014), “Density functional theory analysis of orthorhombic perovskite” *Physical Chemistry Chemical Physics and biophysical chemistry* 16, 18276
- Dantham, V.R., Bisht, P.B., Kalanoor, B.S., Baby, T.T. and Ramaprabhu, S., (2012). “Restricting charge transfer in dye-graphene system”. *Chemical Physics Letters*, 521, 130-133.
- Dare-Doyen S., Doizi D., Guilbaud Ph., Djedaini-Pilard F., Perly B. and Millie Ph. (2003) “Dimerization of Xanthene Dyes in Water” *Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations*, J.Phys. Chem. B, 107, 13803-13812
- Feng, X., Zhang, Y., Zhou, J., Li, Y., Chen, S., Zhang, L., Ma, Y., Wang, L. and Yan, X., (2015) “Three-dimensional nitrogen-doped graphene as an ultrasensitive electrochemical sensor for the detection of dopamine”. *Nanoscale*, 7 (6), 2427-32.
- Fonseca, A.F., Zhang, H. and Cho, K., (2015). “Formation energy of graphene oxide structures: A molecular dynamics study on distortion and thermal effects”. *Carbon*, 84, 365-374.
- Ganguly, P. (2010). “Photophysics of some cationic dyes in aqueous micellar dispersions of surfactants and different solvents” , *Journal of Molecular Liquids*, 151 : 67-73.
- Kim, J., (2010). “Neighborhood disadvantage and mental health: The role of neighborhood disorder and social relationships”. *Social Science Research*, 39 (2), 260-271.
- Liveri, V. T. (2006). “Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems” , *Springer*, New York.
- Liu, Y., Liu, C.-y. and Liu, Y., (2011). “Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene”. *Applied Surface Science*, 257 (13), 5513-5518.
- Liu, Z., Liu, Q., Huang, Y., Ma, Y., Yin, S., Zhang, X., Sun, W. and Chen, Y., (2008). “Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene”. *Advanced Materials*, 20 (20), 3924-3930.

- Lu, C.H., Yang, H.H., Zhu, C.L., Chen, X. and Chen, G.N., (2009). "A graphene platform for sensing biomolecules". *Angewandte Chemie International Edition English*, 48 (26), 4785-7.
- Lu, G., Mao, S., Park, S., Ruoff, R.S. and Chen, J., (2009). "Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals". *Nano Research*, 2 (3), 192-200.
- Martinez-Orozco, R.D., Rosu, H.C., Lee, S.W. and Rodriguez-Gonzalez, V., (2013). "Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites". *Journal of Hazard Mater*, 263 Pt 1, 52-60.
- Meral, K. and Metin, Ö., (2014). "Graphene oxide--magnetite nanocomposite as an efficient and magnetically separable adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution". *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 775-782.
- Meral, K., Yilmaz, N., Kaya, M., Tabak, A. and Onganer, Y., (2011). "The molecular aggregation of pyronin Y in natural bentonite clay suspension". *Journal of Luminescence*, 131 (10), 2121-2127.
- Metin, Ö., Aydoğan, Ş. and Meral, K., (2014). "A new route for the synthesis of graphene oxide-Fe₃O₄ (GO-Fe₃O₄) nanocomposites and their Schottky diode applications". *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 681-688.
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R. and Geim, A.K., (2008). "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science*, 320 (5881), 1308-1308.
- Roy-Mayhew, J.D. and Aksay, I.A., (2014). "Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells". *Chem Rev*, 114 (12), 6323-48.
- Saha P., Pyne D. K., Dutta P., and (2019) Halder A. "Tunable luminescence of graphene oxide polyaniline nano-composite: Effect of an anionic surfactant" *Journal of Luminescence*, 206, 218–226
- Shen, J., Shi, M., Li, N., Yan, B., Ma, H., Hu, Y. and Ye, M., (2010). "Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite". *Nano Research*, 3 (5), 339-349.
- Song, Z., Liu, W., Wei, W., Quan, C., Sun, N., Zhou, Q., Liu, G. and Wen, X., (2016). "Preparation and electrochemical properties of Fe₂O₃/reduced graphene oxide aerogel (Fe₂O₃/rGOA) composites for supercapacitors". *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 355-363.
- Sunita J., and Debi D. P. (2014)" Steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy of quinine sulfate dication bound to sodiumdodecylsulfate micelles:Fluorescent complex formation" *Journal of Luminescence*, 145: 224–231.

- Şenol A. M. (2018) “Gümüş/Grafen Oksit nanokompozitlerinin sentezi ve Pyronin Y bileşiği ile etkileşimi” Doktora Tezi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum
- Teixeira, S.R., Lloyd, C., Yao, S., Andrea Salvatore, G., Whitaker, I.S., Francis, L., Conlan, R.S. and Azzopardi, E., (2016). “Polyaniline-graphene based alpha-amylase biosensor with a linear dynamic range in excess of 6 orders of magnitude”. *Biosensors and Bioelectron*, 85, 395-402.
- Xie, Y., Li, Y., Niu, L., Wang, H., Qian, H. and Yao, W., (2012). “A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite”. *Talanta*, 100, 32-7.
- ZaibudeenW., and Philip J. (2018) “Temperature and pH sensor based on functionalized magnetic nanofluid” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 268, 338–349
- Zhang, S., Metin, O., Su, D. and Sun, S.H., (2013). “Monodisperse AgPd Alloy Nanoparticles and Their Superior Catalysis for the Dehydrogenation of Formic Acid”. *Angewandte Chemie-International Edition*, 52 (13), 3681-3684.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Ardahan’da doğdu. İlköğrenimini Ardahan’da, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu. 2014 yılında girdiği Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

