



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



NIR duyarlı NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin sentezi ve fototermal performansının incelenmesi

Synthesis of NIR responsive NGQDs-Fe₃O₄@PPy nanocomposite and investigation of its photothermal performance

Yazar(lar) (Author(s)): Ceren GÖKALP AYMAN¹, Bengü GETİREN², Zafer ÇIPLAK³, Nuray YILDIZ⁴

ORCID¹: 0000-0002-4537-6330

ORCID²: 0000-0002-9551-7082

ORCID³: 0000-0003-2449-5274

ORCID⁴: 0000-0003-2428-3474

To cite to this article: Gökalp Ayman C., Getiren B., Çıplak Z. ve Yıldız N., “NIR duyarlı NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin sentezi ve fototermal performansının incelenmesi”, *Journal of Polytechnic*, 27(6): 2243-2253, (2024).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz Gökalp Ayman C., Getiren B., Çıplak Z. ve Yıldız N., “NIR duyarlı NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin sentezi ve fototermal performansının incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 27(6): 2243-2253, (2024).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1009280

NIR Duyarlı NGKN-Fe₃O₄@PPy Nanokompozitinin Sentezi ve Fototermal Performansının İncelenmesi

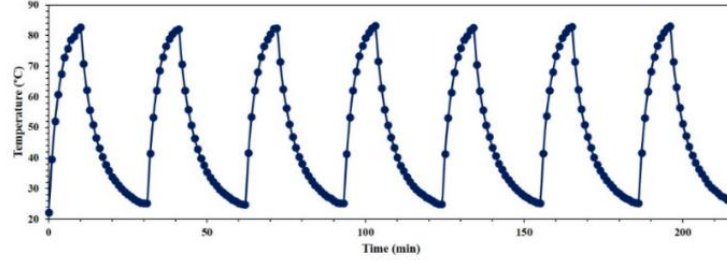
Synthesis of NIR Responsive NGQDs-Fe₃O₄@PPy Nanocomposite and Investigation of Its Photothermal Performance

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Azot katkılı grafen kuantum nokta sentezi. / Nitrogen doped graphene quantum dots.
- ❖ NGKN-Fe₃O₄@PPy üçlü nanokompozitinin sentezi. / Synthesis of NGQDs-Fe₃O₄@PPy ternary nanocomposite.
- ❖ Üçlü nanokompozite ait fototermal performans. / Photothermal performance of ternary nanocomposite.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Fototermal özellikleri farklı derişimlerdeki sulu çözeltileri kullanılarak NIR bölgesinde farklı lazer güç yoğunluklarında incelenmiştir./ Photothermal properties of the synthesized nanocomposites were examined at different laser power densities in the NIR region using aqueous solutions of different concentrations.



Şekil. Nanokompozitin tekrarlı ısıtma-soğutma döngülerine ait sıcaklık değişim profilleri / **Figure.** The temperature profiles of the nanocomposite during repeated heating-cooling cycles

Amaç (Aim)

PTT uygulamasında fototermal aktivite, fototermal verim ve fototermal stabiliteyi belirlemek için NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin hazırlanması amaçlanmıştır. / It is aimed to prepare NGQDs- Fe₃O₄@PPy nanocomposite, to determine photothermal activity, photothermal efficiency and photothermal stability for PTT application.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin sentezi, üç basamaklı bir sentez yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin fototermal özellikleri NIR bölgesinde incelenmiştir. / Synthesis of NGQDs-Fe₃O₄@PPy nanocomposite was performed by a facile three-step method. The photothermal properties of the nanocomposites were examined at NIR region

Özgünlük (Originality)

Yüksek fototermal aktiviteye sahip NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompoziti üç basamaklı bir sentez yaklaşımı kullanılarak ilk kez sentezlenmiştir. / NGKN-Fe₃O₄@PPy nanocomposite with high photothermal activity was synthesized for the first time using a three-step synthesis approach.

Bulgular (Findings)

Tekrarlanan ısıtma-soğutma döngülerinden sonra fototermal stabilitede önemli bir değişiklik gözlenmedi. / After repeated heating-cooling cycles, no significant changes were observed in photothermal stability .

Sonuç (Conclusion)

NGKN-Fe₃O₄@PPy üçlü nanokompoziti, yüksek fotoaktivite, fototermal dönüşüm verimliliği ve fotostabilite sergilediği için fototermal-kemoterapi uygulamaları için umut verici bir ajandır. / The NGQDs-Fe₃O₄@PPy ternary nanocomposite is a promising agent for photothermal-chemotherapy applications as it exhibited high photoactivity, photothermal conversion efficiency, and photostability.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

NIR Duyarlı NGKN-Fe₃O₄@PPy Nanokompozitinin Sentezi ve Fototermal Performansının İncelenmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Ceren GÖKALP AYMAN¹, Bengü GETİREN^{1,2}, Zafer ÇIPLAK³, Nuray YILDIZ^{1*}

¹Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Ankara Üniversitesi, Türkiye

²Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye

³Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 13.10.2021 ; Kabul/Accepted : 16.02.2024 ; Erken Görünüm/Early View : 18.03.2024)

ÖZ

Bu çalışmada, yüksek fototermal aktiviteye sahip azot katkılı grafen kuantum nokta-demir oksit-polipirol (NGKN-Fe₃O₄@PPy) üçlü nanokompoziti sentezlenmiştir. UV-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınım yöntemi (XRD), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile sentezlenen yapıların morfolojik ve kimyasal yapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca fototermal özellikleri farklı derişimlerdeki (0,025 – 0,1 mg/mL) sulu çözeltileri kullanılarak yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde (808 nm) farklı lazer güç yoğunluklarında (1,5 – 2,5 W/cm²) incelenmiştir. 808 nm NIR lazer ile 10 dk uyarım sonucunda 0,1 mg/ml derişimli NGKN-Fe₃O₄@PPy kompozitinin maksimum sıcaklığının 1,5 ve 2,5 W/cm² güç yoğunluklarında sırasıyla 54,3°C ve 83,1°C'ye ulaştığı saptanmıştır. Sergilediği yüksek fototermal performans ve fototermal kararlılık sayesinde sentezlenen NGKN-Fe₃O₄@PPy üçlü nanokompozitinin fototermal tedavi uygulamaları için önemli bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Azot katkılı grafen kuantum nokta, polipirol, nanokompozit, fototermal tedavi.

Synthesis of NIR Responsive NGQDs-Fe₃O₄@PPy Nanocomposite and Investigation of Its Photothermal Performance

ABSTRACT

In this work, magnetic nitrogen doped graphene quantum dots iron oxide-polypyrrole (NGQDs-Fe₃O₄@PPy) ternary nanocomposite having perfect photothermal activity was synthesized. The chemical structure and morphological of the synthesized nanocomposites were characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Photothermal properties of the synthesized nanocomposites were examined at different laser power densities (1.5 - 2.5 W/cm²) in the near infrared (NIR) region (808 nm) using aqueous solutions of different concentrations (0.025 - 0.1 mg / mL). The maximum temperature (T_{max}) of NGQDs-Fe₃O₄@PPy composite reached up to 54.3°C and 83.1°C under irradiation of the 808 nm NIR laser at 1.5 and 2.5 W/cm² power density for 10 min at 0.1 mg/ml concentration. The synthesized NGQDs-Fe₃O₄@PPy triple nanocomposite with high photothermal performance and photothermal stability is thought to have an important potential for photothermal treatment applications.

Keywords: Nitrogen doped graphene quantum dots, polypyrrole, nanocomposite, photothermal treatment.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, büyük ilgi gören fototermal tedavi (PTT) uygulamaları sağlıklı dokulara minimum zarar verirken tümörlerin yok edilmesinde oldukça etkili bir yöntem olduğundan geleneksel kanser tedavisi yöntemlerine kıyasla umut verici bir alternatif haline gelmiştir. Dış enerji kaynağından (manyetik alan, lazer, ultrason vb.) alınan enerjiyi yüksek verimde ısıya dönüştüren

fototermal ajanlar PTT uygulamaları için hayati öneme sahiptir. Etkin PTT uygulaması için, kullanılan fototermal ajanın yüksek fototermal performans sergilemesinin yanı sıra yüksek fototermal dönüşüm verimine ve yüksek fototermal kararlılığa sahip olması gerekmektedir. İletken polimer ailesinden olan polipirol

(PPy), geleneksel polimerlere benzer özellikler sergilemesi ve onlar gibi kolay sentezlenebilmesinin yanı sıra yüksek elektrik iletkenliği, termal kararlılık ve biyouyumluluk gibi üstün özelliklere de sahiptir. Ek olarak, yakın kızılötesi (NIR) bölgedeki ($\lambda = 700-1200$ nm) PPy nanotaniciklerinin kuvvetli absorbanası, NIR ışını etkili bir şekilde ısı enerjisine dönüştürebilmelerine olanak sağlar. Bu nedenle, PPy ve PPy içeren nanokompozitler PTT uygulamalarında büyük potansiyele sahiptir [1]–[5].

Grafen temelli sıfır boyutlu (0D) grafen kuantum noktalar (GKN), kolay ve uygun maliyetli sentez yöntemleri kullanılarak çeşitli hammaddelerden hazırlanabilmektedir. Ayarlanabilen floresans özeliğine

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : nuray.yildiz@eng.ankara.edu.tr

sahip bu yapılar biyoyumluluk, düşük toksisite ve suda yüksek çözünürlük özelliklerini de sergilemektedir. Tüm bu özellikler sebebiyle dikkat çekici hale gelen GKN'lar hakkında yapılan çalışmalar her geçen gün artmakta ve tıp, kimya, elektronik ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama alanında da araştırılmaktadır [6]–[10].

Son yıllarda, kükürt (S), bor (B), azot (N) ve flor (F) gibi heteroatomlar kullanılarak GKN'ların katkılanmasına yönelik çalışmalara olan ilgi, katkılanmanın GKN'ların elektron yoğunluğunu değiştirmesi ve kendilerine özgü yüzey yapısı kazanmasıyla elde edilen üstün optik ve elektronik özelliklerin keşfiyle giderek artmaktadır [9],[11],[12]. Literatürde genellikle N ile katkılama tercih edilirken katkılama işlemi sonucunda elde edilen NGKN nanoyapılarının kimyasal ve elektronik özellikleri değiştiğinden daha aktif bölgelere sahip olmakta, böylece bahsedilen bu yapı biyogörüntüleme, fotokataliz, sensör, elektrokataliz, enerji dönüşüm ve depolama malzemesi gibi çok çeşitli alanda uygulamaya olanak sağlamaktadır [10],[12]–[14].

Kanser tedavi yöntemlerinin geliştirilmesinde ve tedavi etkinliğinin artırılmasında özellikle PTT için kullanılan fototermal ajanlarının eş zamanlı olarak hedefli ilaç salımında da kullanılabilmesi son derece önem taşımaktadır. Uygulama kolaylığı nedeniyle manyetik hedefli ilaç salımı ise oldukça tercih edilmektedir. Fototermal ajan olarak kullanılan nanoyapıların manyetik özellik kazandırılması için genellikle demir oksit yapıları (manyetit, maghemit vs.) tercih edilmektedir. Manyetitin (Fe_3O_4), kolayca sentezlenebilmesi, termal ve kimyasal olarak kararlı yapısı, boyutlarına bağlı süperparamanyetik özellikleri ve biyoyumlu oluşu diğer metal oksit yapılarına göre daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır. Süperparamanyetik özellik de kazanabilen Fe_3O_4 nanoyapıları, uygulanan manyetik alan kaldırıldığında net manyetik momentleri sıfır olduğundan nanoyapılarda aglomerasyon meydana gelmez. Bu durum *in vitro* ve *in vivo* çalışmalarda manyetik hedefli ilaç salımında kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır [15].

Daha önceki çalışmamızda $Fe_3O_4@PPy$ -NGQDs nanokompoziti, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Fe_3O_4 nanotaneciklerinin yüzeyinde pirol monomerinin polimerizasyonu yoluyla üretilen çekirdek@kabuk yapısına sahip $Fe_3O_4@PPy$ nanotaneciklerinin, “self-assembly” yaklaşımı ile NGKN yapıları tarafından kaplanması yöntemi ile hazırlanmıştır [16].

Bu çalışmada, PTT uygulamasına yönelik üstün fototermal aktivite, fototermal verim ve fototermal kararlılığa sahip NGKN- $Fe_3O_4@PPy$ nanokompoziti üç basamaklı bir sentez yaklaşımı kullanılarak ilk defa üretilmiştir. Sentezin ilk basamağında, NGKN yapıları sitrik asit yardımıyla aşağıdan-yukarıya sentez yaklaşımı ile hidrotermal koşullarda hazırlanmışlardır. İkinci basamakta geniş yüzey alanına, su ve organik çözücülerde kolayca dağılabilme özelliklerine sahip olan NGKN yüzeyinde, manyetik Fe_3O_4 nanotanecikleri

birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve son olarak polimerik yapı olan PPy tarafından yerinde polimerizasyon (‘in situ polymerization) ile elde edilen üçlü NGKN- $Fe_3O_4@PPy$ nanokompoziti sentezlenmiştir. Bu çalışmada literatür çalışmalarından farklı olarak, nanokompozit bileşenler aynı olmakla birlikte, yeni bir sentez yöntemi kullanılmıştır. Böylece elde edilen nanoyapıların yapısal, fiziksel ve morfolojik özellikleri yanında, fototermal performanslarının da farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

2.1. NGKN Sentezi (Synthesis of NGQDs)

Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı ile NGKN üretiminde başlangıç maddesi ve karbon kaynağı olarak sitrik asit (SA) ve azot katkılıyıcı olarak da üre kullanılmıştır [17]. SA (1,148 g) ve üre (2,7 g) 24 mL deiyonize (DI) su üzerine eklenerek berrak bir çözelti oluşturana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, elde edilen berrak çözelti 100 mL hacimli Teflon astarlı otoklava alınmış ve 160 °C sıcaklıkta 12 sa. bekletilerek NGKN elde edilmiştir. Tepkime sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım vakum filtre düzeneği yardımıyla süzülmüştür. Bu işlemde sonra, diyaliz membran ile (molekül ağırlığı 3500 Da) bir gün boyunca diyalizlenerek safsızlıklar uzaklaştırılmış ve NGKN dispersiyonunu içeren çözelti elde edilmiştir.

2.2. NGKN- Fe_3O_4 Sentezi (Synthesis of NGQDs- Fe_3O_4)

NGKN- Fe_3O_4 nanotanecikleri, $FeCl_3.6H_2O$ ve $FeCl_2.4H_2O$ kullanılarak NGKN yüzeyinde birlikte çöktürme yöntemi ile tek basamaklı olarak sentezlenmiştir. Sentez için NGKN çözeltisi DI su ile seyreltilerek 30 dk ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. Farklı oranlarda (NGKN:Fe tuzları 1:1 – 1:8 w/w) $FeCl_2.4H_2O$ ve $FeCl_3.6H_2O$ tuzlarının ($FeCl_2.4H_2O:FeCl_3.6H_2O$ 1:2 n/n) karıştırılması ile hazırlanan sulu çözelti NGKN üzerine damla damla eklenerek 45 dk boyunca ultrasonik dalgalara maruz bırakılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen karışım mekanik karıştırıcıya alınarak azot atmosferinde 80 °C'ye ısıtılmış ve daha sonra üzerine damla damla 10 mL NH_3 eklenmiştir. Sentez bir saat devam ettirildikten sonra elde edilen çözeltideki manyetik tanecikler mıknatıs yardımıyla tutulup birkaç kez DI su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Saf Fe_3O_4 nanotanecikleri de aynı yöntemle NGKN çözeltisi kullanılmadan sentezlenmiştir.

2.3. NGKN- $Fe_3O_4@PPy$ Sentezi (Synthesis of NGQDs- $Fe_3O_4@PPy$)

NGKN- $Fe_3O_4@PPy$ nanokompozitinin sentezi NGKN- Fe_3O_4 örneğinin yüzeyinde pirol monomerinin yerinde (in situ) polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. 30 mg PVA içeren sulu çözelti 75 °C'de ve oda sıcaklığında ikişer saat olmak üzere toplamda 4 h karıştırılmıştır. Soğuyan çözeltiye 10 mg sentezlenmiş NGKN- Fe_3O_4 (NGKN:Fe tuzları 1:8) nanokompoziti ve 10 mg SDBS

eklenerek 45 dk ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiş sonrasında 2 sa. boyunca 150 rpm’de çalkalanmıştır. Bu süre sonunda farklı miktarlarda (NGKN-Fe₃O₄:pirol 1:1 – 1:4 w/w) pirol içeren 2 mL metanol çözeltisi NGKN-Fe₃O₄-PVA/SDBS karışımına eklenmiş ve 30 dk daha ultrasonik banyoda tutulmuştur. Sentezin son basamağında ise farklı miktarlarda FeCl₃.6H₂O (10-40 mg) içeren 2 mL’lik sulu çözelti karışıma eklenip 12 sa. polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon sonunda elde edilen çözelti 14500 rpm’de santrifüjlenip DI su ile birkaç kez yıkanarak 60 °C’de vakumda kurutulmuştur. Saf PPy sentezi ise benzer şekilde NGKN-Fe₃O₄ kullanılmadan gerçekleştirilmiştir.

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

Sentezlenen nanoyapıların optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu-UV 1601, Japonya), kullanılmıştır. Morfolojilerinin belirlenmesi için HRTEM (Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM) analizi yapılmıştır. Örneklerin yapısal karakterizasyonları FTIR (Shimadzu FTIR 8400-S, Japonya), XPS (PHI 5000 VersaProbe) ve XRD (Rigaku Ultima-IV) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Nanokompozitlerin Fototermal Özelliklerin Belirlenmesi (Determination of Photothermal Properties of Nanocomposites)

Sentezlenmiş NGKN, manyetik Fe₃O₄ nanotanecekleri, PPy nanoküreleri ve nanokompozitlerine ait fototermal analizler, sulu çözeltilerinin farklı derişimlerde (0,025 – 0,1 mg/mL) ve farklı güç yoğunluklarında (1,5-2,5 W/cm²) NIR dalga boyundaki lazer (Newport marka 10 W yüksek güçlü diyot modülü) (808 nm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında 10 dk süren ışıma süresi boyunca örneklerin sıcaklığı termal kamerayla (FLIR E50) kaydedilip soğuma eğrileri çıkartılarak fototermal dönüşüm verimi hesaplanmıştır. Fototermal dönüşüm verimi (η) Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta = \frac{hA\Delta T_{maks}}{I(1-10^{-A\lambda})} \quad (1)$$

Bu denklemde η , fototermal dönüşüm verimini, h , ısı aktarım katsayısını, A , ölçüm yapılan kabın yüzey alanını, ΔT_{maks} maksimum yatışkın koşul sıcaklık değeri için sıcaklık farkını, Q_s nanoyapı içermeyen saf su için ölçülen çözücü ışık absorbansına bağlı ısıyı, I lazer gücünü, A_λ nanokompozitlerin 808 nm dalga boyundaki absorbans değerini ifade etmektedir. Eşitlik (2)’den fototermal dönüşüm veriminin hesaplanabilmesi için hA ’nın bulunması gerekmektedir. Bu nedenle θ boyutsuz değeri tanımlanmıştır.

$$\theta = \frac{\Delta T}{\Delta T_{maks}} \quad (2)$$

ΔT ; Zamana bağlı olan T-T_{ortam} (T ve T_{ortam} sırasıyla çözelti sıcaklığı ve çevre sıcaklığıdır). hA ise Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmaktadır.

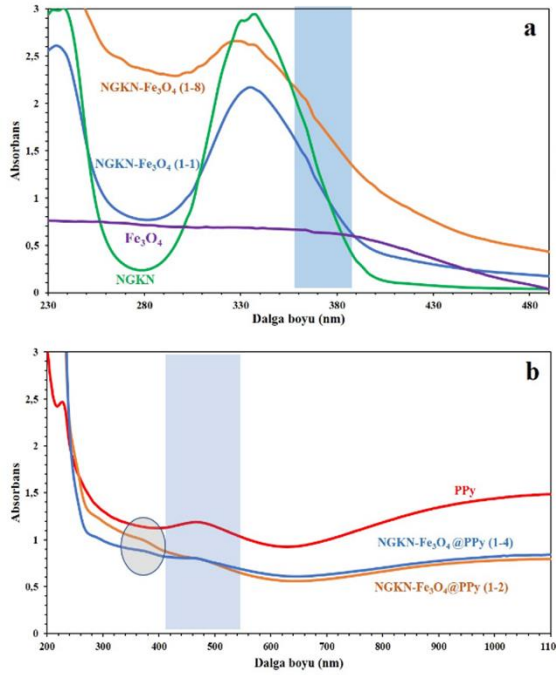
$$hA = \frac{m c_p}{\tau} \quad (3)$$

Çizilen t(-ln θ) grafiği ile elde edilen soğuma eğrisinin eğimi τ değerini vermektedir. Burada m ve C_p ise sırasıyla suyun kütlesi ve ısı kapasitesidir [18].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

NGKN- Sentezlenen nanoyapılara ait UV görünür bölge spektrumları Şekil 1’de verilmiştir. NGKN örneğine ait UV spektrumunda (Şekil 1-a), C=C’un $\pi \rightarrow \pi^*$ ait 234 nm’deki ve C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 334 nm’deki iki karakteristik pik görülmektedir [19][20]. Sentezlenen NGKN taneciklerinin yüzeyinde farklı miktarlarda Fe tuzlarının çöktürülmesiyle elde edilen NGKN-Fe₃O₄ (1-1) (mg NGKN: mg Fe tuzları 1:1), NGKN-Fe₃O₄ (1-8) (mg NGKN: mg Fe tuzları 1:8) kompozitlerinin UV-vis spektrumlarında iki bileşenli NGKN-Fe₃O₄ nanokompoziti hem NGKN taneciklerinin karakteristik $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan piklere (320 nm ve 360-380 nm) hem de manyetik Fe₃O₄ nanotaneceklerinin UV radyasyonunu saçması ve absorplaması sonucunda oluşan karakteristik absorpsiyon bandına (330-450) sahiptir (Şekil 1-a) [21],[22]. Kullanılan Fe tuzları miktarı ile orantılı olarak Fe₃O₄ nanotaneceklerine ait karakteristik band şiddetinin arttığı, her iki yapıya ait karakteristik pikin gözlenmesi sonucunda NGKN yüzeyinin Fe₃O₄ nanotanecekleri ile başarılı bir şekilde kaplandığı saptanmıştır.

Şekil 1-b’deki PPy ve NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitlerinin UV spektrumu incelendiğinde ~460 nm ve >700 nm’lerde saf PPy’ye ait iki karakteristik pik görülmüştür. Bu piklerden ~460 nm’de olanı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan band ve 700 nm’den daha büyük dalga boylarında görülen pik ise geniş bipolaron bandıdır. NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitine ait UV spektrumlarında, PPy ait karakteristik piklerin (~460 nm ve >700 nm) ve NGKN yapısına ait C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklı karakteristik bandın bir arada olduğu görülmektedir (Şekil 1-b). Bu karakteristik piklerin görülmesi ise PPy yapısı ile NGKN-Fe₃O₄ yüzeyi arasındaki kuvvetli etkileşimin bir göstergesidir. Polimerizasyon sırasında daha az miktarda monomer kullanılarak sentezlenen NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) nanokompozitinde gözlenen NGKN kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bandı daha belirgin iken PPy kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi bandının geçiş bandı daha az belirgindir. Monomer miktarının artması ile bu durumun tersine dönerek NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozitinde $n \rightarrow \pi^*$ geçiş bandının şiddetinin azalırken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandının şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun monomer miktarının artmasıyla NGKN-Fe₃O₄ yüzeyinin daha fazla PPy ile etkileşmesi sonucu yüzeydeki polimerik film tabaka kalınlığının artmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



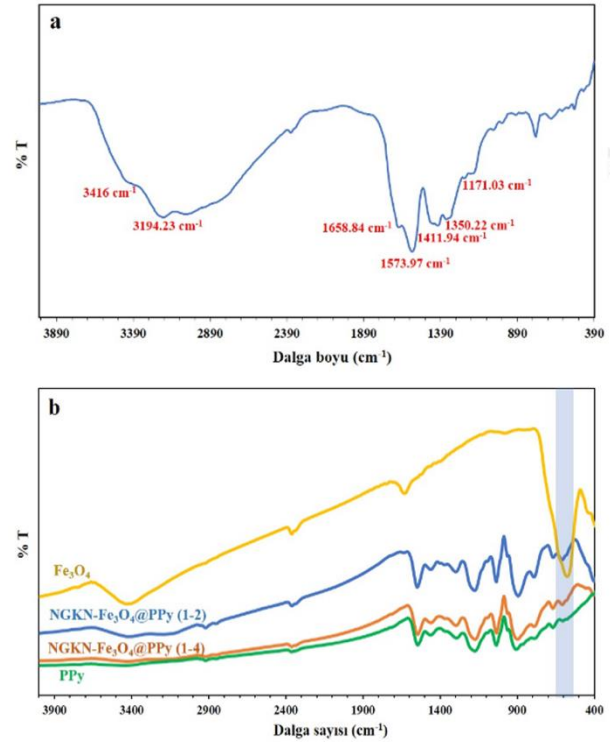
Şekil 1. a. NGKN, Fe₃O₄, NGKN-Fe₃O₄ (1-1) ve NGKN-Fe₃O₄ (1-8), b. PPy, NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) ve NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanoyapılarının UV-vis spektrumu (UV-Vis spectra of a. NGQDs, Fe₃O₄, NGQDs-Fe₃O₄ (1-1) and NGQDs-Fe₃O₄ (1-8), b. pristine PPy, NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-2) ve NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4))

Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı ile hazırlanmış NGKN yapılarının FTIR spektrumunda 3416,98 cm⁻¹, 1350,22 cm⁻¹, 1171,03 cm⁻¹ ve 1573,97 cm⁻¹ dalga sayılarındaki pikler sırasıyla -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pikine, C-H gerilme titreşimine, C-O gerilme titreşimine ve C=C pikine karşılık gelmektedir (Şekil 2-a). Bu piklerin yanı sıra 3194,23 cm⁻¹, 1658,84 cm⁻¹ ve 1411,94 cm⁻¹ dalga sayılarında da sırasıyla N-H gerilme titreşimine, COOH'taki C=O titreşimine ve C-N gerilme titreşimine ait pikler gözlenmiştir. Bu piklerin varlığı sentezlenmiş yapının yüzeyinde amin gruplarının varlığını ve katkılanmanın azotla etkin bir şekilde gerçekleştiğinin bir kanıtıdır [13],[14],[23]–[26].

Şekil 2-b'de Fe₃O₄, PPy, NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) ve NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Fe₃O₄ nanotanciklerine ait Fe-O bağı karakteristik pikinin 580 cm⁻¹, -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pikin 3400 cm⁻¹ civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil 2-b). Bu durum Fe₃O₄ nanotanciklerinin başarıyla sentezlendiğine yönelik önemli bir bulgudur [23]. PPy nanotanciklerine ait spektrumda ise 1543 cm⁻¹ piki pirol halkasının C-C titreşiminden ileri gelirken, 1458 cm⁻¹ band pirol halkasının C-N titreşimini göstermektedir. Ayrıca, 1288 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹, 1034 cm⁻¹ ve 902 cm⁻¹'de bulunan pikler ise sırasıyla karakteristik düzlem içi =C-H titreşimi, N-C gerilme titreşimi, C-H deformasyon titreşimi ve düzlem içi C=C titreşimlerine karşılık gelmektedir. Farklı monomer miktarlarıyla sentezlenmiş NGKN-Fe₃O₄@PPy yapılarının FTIR spektrumunda hem

NGKN-Fe₃O₄ hem de PPy yapısına ait karakteristik pikler net bir şekilde görüldüğünden örneklerin PPy ile başarılı bir şekilde kaplandığı düşünülmektedir (Şekil 2-b).

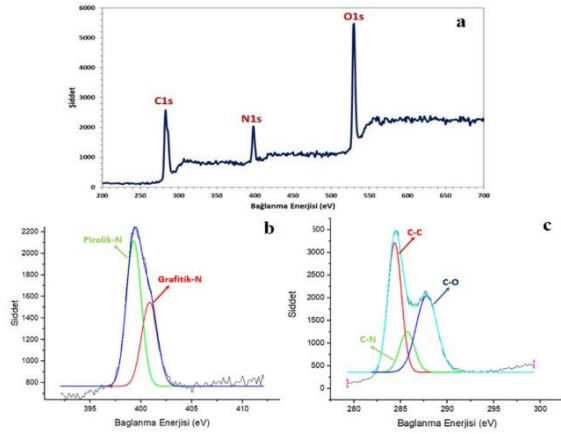
Kullanılan monomer miktarı karşılaştırıldığında yüksek miktarlarda pirol kullanılarak sentezlenmiş örnekte (NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4)) 3400 cm⁻¹ ve 609,53 cm⁻¹'de bulunan -OH gerilme ve Fe-O titreşimine karşılık gelen piklerin zayıfladığı görülmüştür. Bu durum pirol monomerinin artmasıyla Fe₃O₄ nanotanciklerinin yüzeyinin PPy polimerik yapısı tarafından etkin bir şekilde kaplandığının göstergesidir.



Şekil 2. a. NGKN ve b. Fe₃O₄, PPy, NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) ve NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) kompozitlerinin FTIR spektrumu (FTIR spectra of a. NGQDs, b. pristine PPy, pure Fe₃O₄, NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-2) ve NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanocomposites)

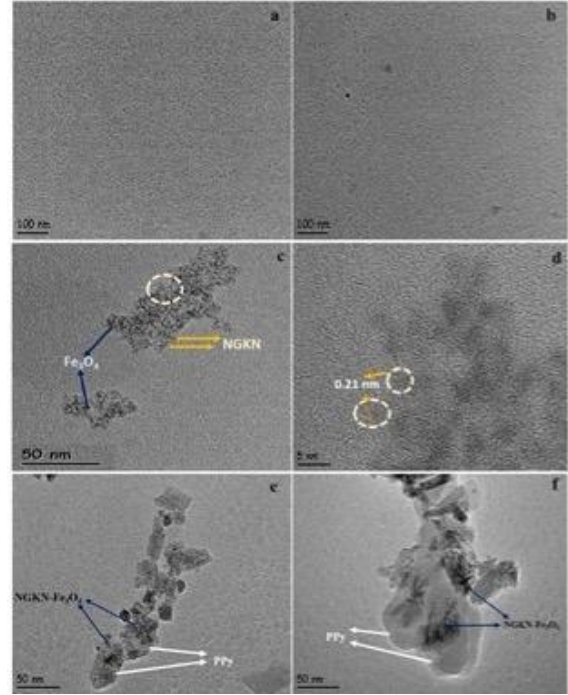
Azot bağı türlerinin ve karbon bağlarının ayrıntılı olarak belirlenmesi amacıyla NGKN örneğine ait XPS analizleri yapılmıştır. XPS nanomalzemelerin yüzey ve kimyasal yapılarının incelenmesi konusunda önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Şekil 3-a'da NGKN örneğinin XPS analizinden elde edilmiş olan survey spektrumu verilmiştir. Daha önceki çalışmamızda da [16] verildiği gibi örneğin survey spektrumu karbon, azot ve oksijen bağlarına ait olan sırasıyla C1s (~ 285 eV), N1s (~ 400 eV) ve O1s (~ 532 eV) piklerinden oluşmaktadır. Ayrıca, XPS analizinden NGKN örneğinin yüzeyinin atomik olarak %14.7 N atomlarından oluştuğu saptanmıştır. Bu durum sitrik asitten yola çıkılarak uygulanan aşağıdan-yukarıya sentez yaklaşımı ile elde edilen grafen yapısının N atomları ile etkin bir şekilde katkılanmış olduğunun göstergesidir. Şekil 3-b'de

nanoyapıya ait N1s piki görülmektedir. Gözlenen bu N1s pikinin yapının sentez mekanizmasıyla uyumlu olarak Pirolik-N (~ 399,1 eV) ve Grafitik-N (~ 401,2 eV) bağlarından meydana geldiği belirlenirken C1s pikinin ise (Şekil 3-c) grafen yapısındaki sp² karbon (C-C/C=C), sp³ karbon (C-O ve C-N) ve karboksil gruplarındaki C=O bağlarına karşılık gelen sırasıyla 284,7 eV, 286 eV ve 288,2 eV piklerinden meydana geldiği belirlenmiştir. Bu karakterizasyon sonucunda da aşağıdan-yukarıya sentez yöntemiyle sentezlenmiş NGKN örneğinin başarılı bir şekilde elde edildiğinin göstergesidir [16].



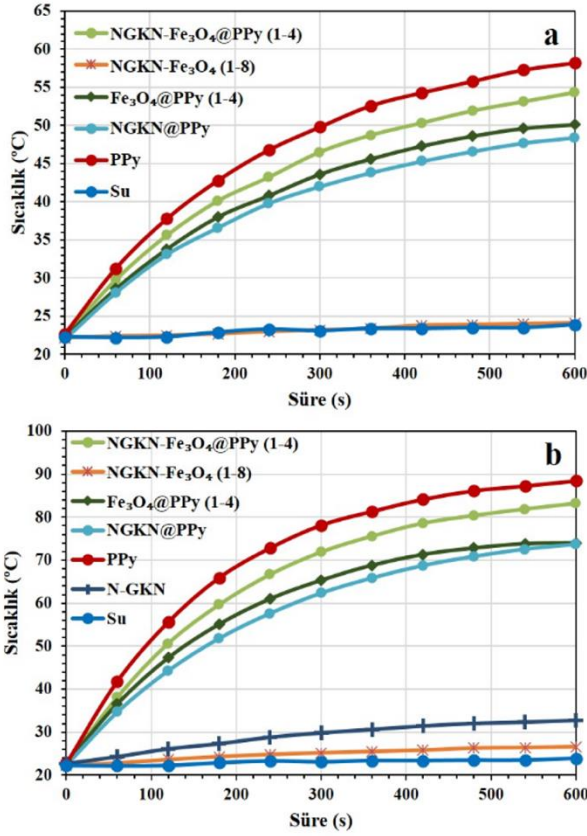
Şekil 3. NGKN örneğinin a. XPS analizinden elde edilmiş olan survey spektrumu, b. N1s ve c. C1s spektrumu (a. Survey spectrum obtained from XPS analysis b. N1s and c. C1s spectrum of NGQDs sample)

Şekil 4 a-b'de NGKN örneğinin HR-TEM görüntüleri verilmiştir. HR-TEM görüntüleri incelendiğinde 2-5 nm (ortalama 4 nm) aralığında tanecik boyutuna sahip NGKN yapılarının sentezlendiği belirlenmiştir. HR-TEM görüntüleri grafen yapısına sahip kuantum noktaların aşağıdan yukarıya sentez yöntemiyle başarıyla sentezlendiğini ortaya koymuştur. NGKN-Fe₃O₄ (1-1) nanokompozitine ait görüntüler incelendiğinde nanokompozitin iç içe geçmiş bir kuantum nokta ağundan oluştuğu gözlenmiştir. Kafes özelliklerinin belirlenmesinde olanaklı hale gelmesiyle yapının kafes aralığının (lattice spacing) 0.21 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4 c-d). NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) nanokompozitine ait HR-TEM görüntülerinde kompozit yapısının 20-50 nm çaplı taneciklerden oluştuğu ve yapının çekirdek-kabuk formunda elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 4 e-f). NGKN ortamında Fe tuzlarının birlikte çöktürme yöntemi uygulanarak hazırlanan bu formda Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin aglomerasyonunun engellendiği belirlenmiştir. Taneciklerin çekirdek kısmında bulunan NGKN-Fe₃O₄ hibrit yapısının PPy polimerik film yapısı ile kaplanması sonucunda üç bileşenli NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompoziti elde edilmiştir. Morfolojik ve kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen analizler sonucunda NGKN-Fe₃O₄@PPy nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.



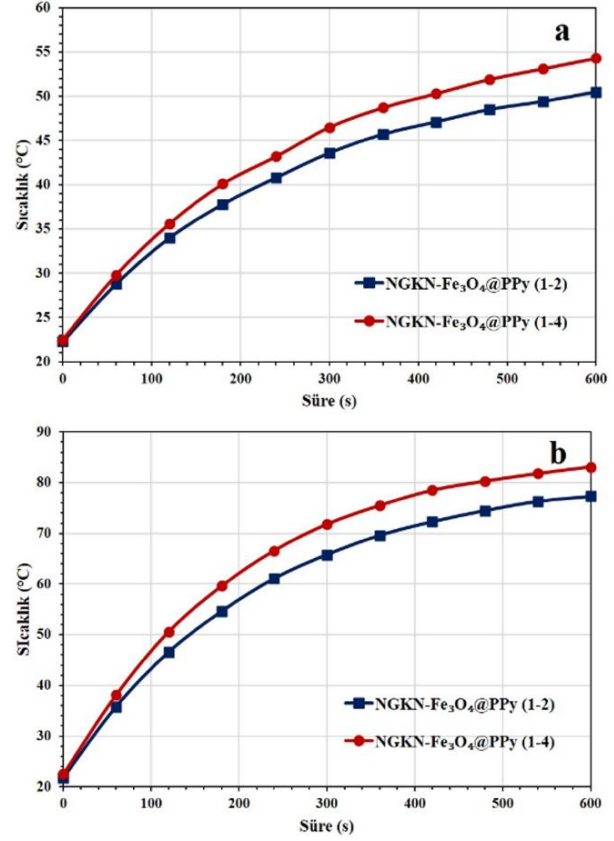
Şekil 4. a,b. NGKN, c,d. NGKN-Fe₃O₄ (1-1) ve e,f. NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-2) nanoyapılarına ait HR-TEM görüntüleri (HR-TEM images of a,b. NGQDs sample, c,d. NGQDs-Fe₃O₄ (1-1) and e,f. NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-2))

Sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş olan PTT ajanlarının fototermaal performansları farklı lazer güç yoğunluğu değerlerinde ve farklı örnek derişimlerinde incelenmiştir. 1,5 W/cm² (Şekil 5-a) ve 2,5 W/cm² (Şekil 5-b) güç yoğunluklarında 808 nm NIR lazeri ile 10 dk etkileştirilmiş 0,1 mg/mL derişime sahip PPy, NGKN, NGKN-Fe₃O₄, Fe₃O₄@PPy, NGKN@PPy ve NGKN-Fe₃O₄@PPy örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri verilmiştir. PPy sulu çözeltisinin 1,5 W/cm² güç yoğunluğunda 5 dk sonunda 49,8 °C, 10 dk sonunda ise 58,2 °C ve 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 5 dk sonunda 78,1 °C, 10 dk sonunda ise 88,4 °C sıcaklığa ulaştığı belirlenmiştir. 0,1 mg/mL derişime sahip NGKN-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin 1,5 W/cm² ve 2,5 W/cm² güç yoğunluklarında 10 dk uyarımı sonunda sıcaklıkları ise 24,1 °C ve 26,6 °C'dir. Yüksek fototermaal performans gösteren PPy yapısı içeren Fe₃O₄@PPy, NGKN@PPy ve NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanoyapılarının 0,1 mg/mL derişimdeki sulu çözeltilerinin başlangıçta sıcaklıkları yaklaşık 22 °C iken 1,5 W/cm² güç yoğunluğunda 10 dk ışınlama sonrasında sıcaklıkları sırasıyla 50,1 °C, 48,4 °C ve 54,3 °C'ye, aynı sulu çözeltilerin sıcaklıkları daha yüksek güç yoğunluğu olan 2,5 W/cm²'de 10 dk süren ışınlama sonrasında sırasıyla 74,0 °C, 73,6 °C ve 83,1 °C'ye ulaşmıştır. Kanser hücrelerinin 42°C sıcaklıkta 15-60 dk tutulması ya da 50°C üzerindeki sıcaklıklarda 4-6 dk arasında tutulmaları ölümüne yol açmaktadır. Bu nedenle çalışma kapsamında hazırlanmış olan fototermaal terapi ajanlarının kanserli hücreleri etkin bir şekilde yok edeceği düşünölmektedir [27].



Şekil 5. a. $1,5 \text{ W/cm}^2$ ve b. $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimdeki PPy, NGKN, NGKN- Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @PPy, NGKN@PPy ve NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-4) nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri (Time-dependent temperature change profiles of PPy, N-GQDs, NGQDs- Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @PPy, NGQDs@PPy and NGQDs- Fe_3O_4 @PPy (1-4) nanocomposite samples with a laser density of 808 nm at a power density of a. $1,5 \text{ W/cm}^2$, b. $2,5 \text{ W/cm}^2$)

Fototermal özelliklerinin araştırılması sırasında PPy kaplama oranının NGKN- Fe_3O_4 @PPy üç bileşenli nanokompoziti üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Şekil 6'da $1,5 \text{ W/cm}^2$ ve $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğundaki 808 nm dalga boyundaki lazer ışınması ile etkileştirilmiş $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimli NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-2) ve NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-4) nanokompozitlerinin sıcaklık profilleri verilmiştir. $1,5 \text{ W/cm}^2$ lazer güç yoğunluğunda 10 dk ışınma sonrasında çözeltilerin maksimum sıcaklık artış (ΔT_{maks}) değerleri kaplama oranının artmasıyla $28,2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $31,8 \text{ }^\circ\text{C}$ 'e değişmiştir. Lazer güç yoğunluğunun $2,5 \text{ W/cm}^2$ 'e yükseltilmesi ile aynı çözeltilerin ΔT_{maks} değerlerinin sırası ile $55,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $60,6 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır. Beklenildiği üzere güç yoğunluğunun artmasıyla nanokompozitlerin ulaştıkları sıcaklık değerleri artış göstermiştir. Bunun yanı sıra daha yüksek PPy ile kaplanmış NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanokompozitlerinin fototermal performanslarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



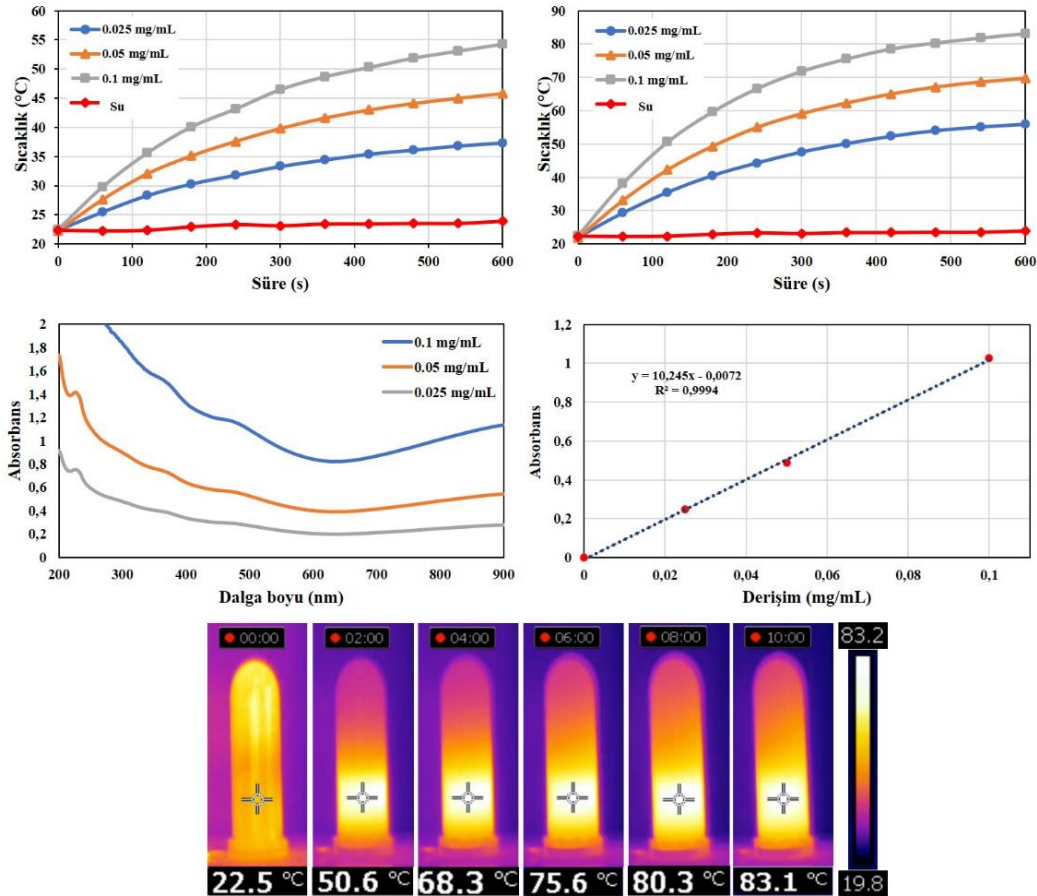
Şekil 6. a. $1,5 \text{ W/cm}^2$ ve b. $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğunda 808 nm dalgaboyunda lazer ile ışınlanan $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimdeki farklı kaplama oranlarına sahip NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanokompozit örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değişim profilleri (Time-dependent temperature change profiles of NGQDs- Fe_3O_4 @PPy (1-2) nanocomposite with different coating ratios at a concentration of $0,1 \text{ mg/mL}$ irradiated by laser at 808 nm wavelength at a. $1,5 \text{ W/cm}^2$ and b. $2,5 \text{ W/cm}^2$ power density)

NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-4) nanokompozitinin farklı derişimlerdeki sulu dispersiyonlarının ($0,025 - 0,1 \text{ mg/mL}$) $1,5 \text{ W/cm}^2$ ve $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyundaki NIR lazer ışınması sonucunda elde edilen sıcaklık profilleri sırasıyla Şekil 7-a ve Şekil 7-b'de verilmiştir. $1,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğunda $0,025 \text{ mg/mL}$, $0,05 \text{ mg/mL}$ ve $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimlerinde NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanokompozitinin sulu çözeltilerinin sıcaklığının 10 dk lazer ışınlanmasından sonra sırasıyla $37,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $45,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $54,3 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır (Şekil 7-a). $0,025 \text{ mg/mL}$, $0,05 \text{ mg/mL}$ ve $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimlerdeki bu çözeltilerin $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğunda 10 dk süreli lazer ışınlanması sonucunda sıcaklıklarının ise sırasıyla $55,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $69,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $83,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığı belirlenmiştir. $0,1 \text{ mg/mL}$ derişimli çözeltilerin $1,5 \text{ W/cm}^2$ ve $2,5 \text{ W/cm}^2$ güç yoğunluğu değerlerinde 10 dk ışınma sonunda ΔT_{maks} değerlerinin sırasıyla $31,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $60,6 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu saptanmıştır. Şekil 7-c'de farklı derişimlerdeki NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanokompozitinin sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu verilmiştir. Nanokompozit derişiminin artması ve karışımlardaki sıcaklık artışı ilişkisi ile uyumlu olarak,

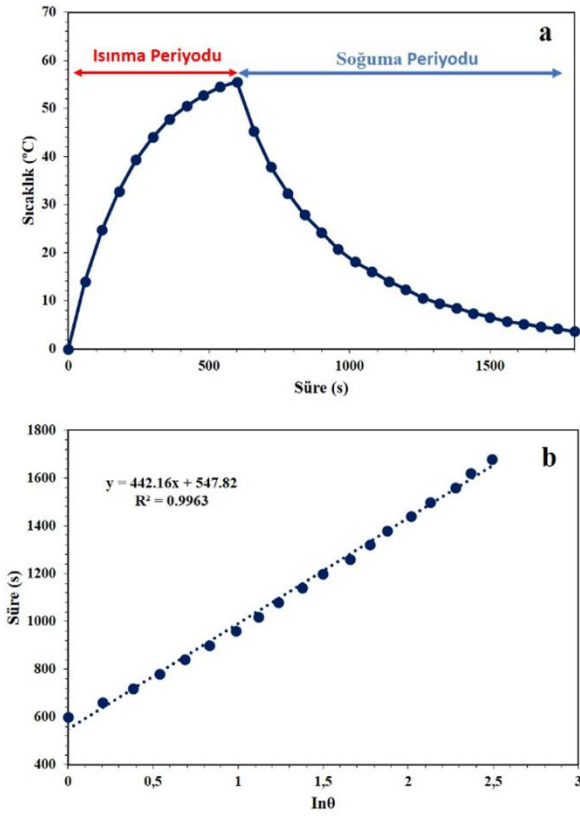
NIR dalga boyundaki absorbansının da artış gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, 808 nm dalga boyunda çözelti derişimi ile absorbanstaki bu artış lineer bir ilişki ortaya koymuştur ($R^2=0.9994$) (Şekil 7-d). Bu lineer ilişki, nanokompozitin PTT uygulaması için önemli bir başka parametre olan sulu dispersiyonunun yüksek kararlılığa sahip olduğunu da ortaya koymaktadır. 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0,1 mg/mL derişimindeki NGKN-Fe₃O₄@PPy nanoyapısının sulu dispersiyonunun farklı sürelerdeki termal kamera görüntüleri Şekil 7-e’de verilmiştir. Farklı güç yoğunluklarında kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşılması sebebiyle sentezlenen nanokompozitin

fototermal-kemoterapi uygulaması için son derece yüksek potansiyele sahip bir terapi ajanı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 8’de 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0,1 mg/mL derişimli NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu ile $t-(\ln\theta)$ grafiği verilmiştir. τ değeri 442,16 s⁻¹ olarak hesaplanmış ve Eşitlik (1) kullanılarak nanokompozitin bu çalışma koşulunda η değerinin %43,3 olduğu belirlenmiştir. Bu durum nanokompozitin ayrıca yüksek fototermal dönüşüm verimliliğine de sahip olduğunu göstergesidir.



Şekil 7. a. 1,5 W/cm², b. 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan farklı derişimlerdeki (0,025 – 0,1 mg/mL) NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) örneklerinin zamana bağlı sıcaklık değışim profilleri, c. farklı derişimlerdeki (0,025 – 0,1 mg/mL) NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozit sulu çözeltilerinin UV-vis spektrumu, d. farklı derişimlerdeki (0,025 - 0,1 mg/mL) NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) sulu çözeltilerinin 808 nm dalga boyundaki derişim-absorbans ilişkisi, (e) 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0,1 mg/mL derişimdeki NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozit sulu dispersiyonunun farklı sürelerdeki termal kamera görüntüleri (Time-dependent temperature profiles of NGQDs-Fe₃O₄@PPy samples at different concentrations irradiated by laser at 808 nm at a power density of a. 1.5 W/cm², b. 2.5 W/cm², c. UV-vis spectrum of NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanocomposite aqueous solutions at different concentrations (0.025-0.1 mg/mL), (d) the concentration-absorbance relationship between 808 nm wavelength of NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4) aqueous solutions at different concentrations (0.025-0.1 mg/mL), (e) Thermal camera images at various irradiation periods of the aqueous dispersion of NGQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanocomposite at a concentration of 0.1 mg/mL irradiated by laser at 808 nm at a power density of 2.5 W/cm²)



Şekil 8. a. 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısınma ve soğuma periyodu (600 sn süren ışınlamanın ardından lazer kapatılmıştır), b. $t(-\ln\theta)$ grafiği (a. Warming and cooling period of NGKN- Fe_3O_4 @PPy nanocomposite of 0.1 mg/mL laser irradiated with a wavelength of 808 nm at 2.5 W/cm^2 power density (laser was turned off after 600 s irradiation), b. $t(-\ln\theta)$ chart)

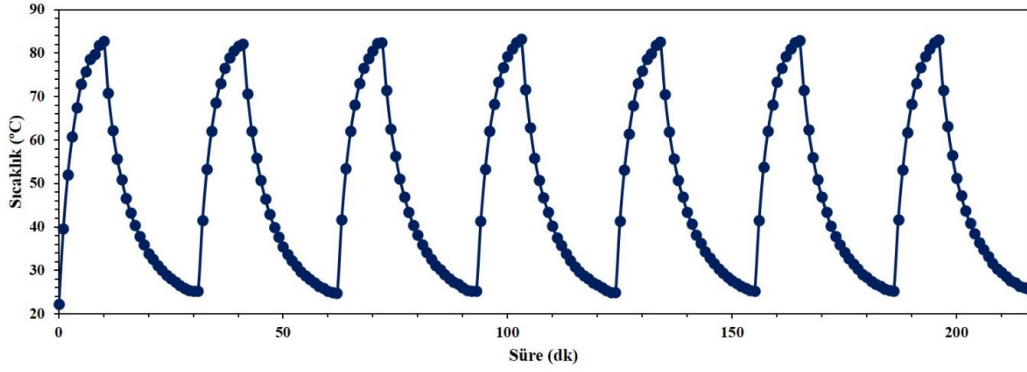
Çizelge 1’de bu çalışmada ve literatürde sentezlenen nanoyapıların fototermler performans verileri verilmiştir. Yapılan karşılaştırmalara göre, sentezlenen NGKN’ların literatürdeki çalışmalara göre üstün bir fototermler performans sergilediği tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan örnekler arasında, Fe_3O_4 nanotaneceklerinin en düşük fototermler performans sergilediği ($\eta = \%17,2$) ve buna karşılık PPy polimerik yapısının oldukça yüksek bir fototermler performansa sahip olduğu ($\eta = \%41$) belirlenmiştir.

Fe_3O_4 nanotanecek yapısının en düşük performansı sergilemesine rağmen, PPy ve NGKN’nin bu yapıya katılmasıyla fototermler dönüşüm veriminin etkili bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Manyetik özellik gösteren Fe_3O_4 içeren üç bileşenli yapının, fototermler performans açısından üstün bir performans sergilemesi, bu çalışmanın temel amacının gerçekleştirildiğini gösteren önemli bir bulgudur. Literatürde ilk kez üç basamaklı bir yaklaşımla hazırlanan NGKN- Fe_3O_4 @PPy örneğinin, literatürdeki çalışmalara göre yüksek bir performans sergilediği belirlenmiştir. Bu bulgular, geniş uygulama alanlarında kullanılabilen PPy polimerik yapısıyla kaplı üçlü nanokompozitin, fototermler kemoterapi uygulamaları için umut vadeden bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Fototermler kararlılığın incelenmesi sırasında art arda tekrarlanan lazer ile ışınlama ve oda koşullarında soğutma döngüleri uygulanmıştır. Şekil 9’da 2.5 W/cm^2 güç yoğunluğunda lazer ile ışınlanan 0.1 mg/mL derişimdeki NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-4) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısıtma-soğutma döngüleri verilmiştir. Art arda tekrarlanan 7 döngü sonucunda performansta belirgin değişiklikler gözlenmediğinden performansını koruduğu yorumu yapılmış ve mükemmel fotokararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. Literatürden ve sentezlenen örneklerden elde edilen fototermler performans verileri/Photothermal performance data from the literature and synthesized samples

	Fototermler ajan	Derişim (mg/mL)	Güç yoğunluğu (W/cm^2)	Süre (dk)	ΔT_{maks} (°C)	T_{maks} (°C)	η (%)
Lee vd. 2023 [28]	HGKN RGKN	1,7	0,9	45	9 10	46 47	-
Zhang vd. 2023 [29]	CuS@PEL_GKN	0,4	1,75	10	33	59,5	-
Sheini vd. 2022 [30]	NGKN	1	1,29	10	24,8	44,8	53,45
Kim vd. 2021 [31]	FA-Karbon nokta-PPy-nanopartikül	0,5	1	10	25,3	-	40,8
Gökalp vd. 2020 [16]	Fe_3O_4 @PPy-NGKN	0,1	2,5	10	51,1	74	33,5
Xuan vd., 2018 [14]	NGKN	2,4	1,16	5	-	56,5	62,53
Guo vd., 2017 [32]	NGKN	1	1	10	1,5	-	-
Zhang vd., 2014 [33]	Fe_3O_4 -PPy	-	4	20	62,5	-	49,0
Chen vd., 2012 [34]	PPy nanopartikül	0,02	1	10	25	-	44,7
Bu çalışma	PPy	0,1	2,5	10	65,7	88,4	41
	Fe_3O_4	0,1	2,5	10	11,7	33,7	17,2
	Fe_3O_4 @PPy	0,1	2,5	10	51,1	74,0	43,9
	NGKN	2,5	2,5	5	45,7	68,1	-
	NGKN	2,5	2,5	10	52,5	74,9	45
	NGKN- Fe_3O_4 @PPy (1-4)	0,1	2,5	10	60,6	83,1	43,3



Şekil 9. 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 808 nm dalga boyunda lazer ile ışınlanan 0,1 mg/mL derişimdeki derişimdeki NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanokompozitin sulu çözeltisine ait ısıtma (lazer açık)-soğutma (lazer kapalı) döngülerindeki sıcaklık değişim profilleri (Temperature change profiles in the heating (laser turn on)-cooling (laser turn off) cycles of an aqueous solution of NQDs-Fe₃O₄@PPy (1-4) nanocomposite at a concentration of 0.1 mg/ml with laser irradiated at 808 nm at 2.5 W/cm)

3. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Sitrik asitin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla elde edilen NGKN yapılarının yüzeyinde sırasıyla Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin hazırlanması ve PPy polimerik film yapısının hazırlanması ile NGKN-Fe₃O₄@PPy üç bileşenli nanokompoziti literatürde ilk kez hazırlanmıştır. Farklı derişimlerde (0,025 – 0,1 mg/mL) NGKN-Fe₃O₄@PPy (1-4) üçlü nanokompoziti farklı (1,5 W/cm² ve 2,5 W/cm²) güç yoğunluklarında 808 nm dalga boyundaki NIR lazer ile ışınlandığında ise 2,5 W/cm² güç yoğunluğunda 10 dk süren lazer ışınlaması sonucunda sıcaklıklar sırasıyla 55,9 °C, 69,7 °C, 83,1°C'ye ulaşmıştır. Fototermal özellikleri üzerine çalışmaların gerçekleştirildiği yapıların fototermal dönüşüm verimleri ~%40 olarak belirlenmiştir.

Kanser hücrelerinin 42°C sıcaklıkta 15-60 dk ya da 50°C üzerindeki sıcaklıklarda 4-6 dk tutulduğunda canlılıklarını kaybettiği bilinmektedir. Bu doğrultuda sentezlenen kompozitler de yüksek sıcaklıklara ulaşmanın yanı sıra yüksek fotostabilite gösterdiğinden fototermal-kemoterapi uygulamaları için bir potansiyele sahip oldukları düşünülmüştür.

4. SİMGELER (SYMBOLS)

GKN : Grafen kuantum nokta
 HRTEM : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
 UV-vis : UV-görünür bölge spektroskopisi
 FTIR : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
 XRD : X-ışını kırınım yöntemi
 XPS : X-Ray fotoelektron spektroskopisi
 NIR : Yakın kızılötesi bölgesi
 PTT : Fototermal tedavi
 PPy : Polipirol
 SA : Sitrik asit
 NH₃ : Amonyak
 T : Sıcaklık

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK; Proje No: 117M232) tarafından desteklenmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları, çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Ceren GÖKALP AYMAN: Metodoloji, Veri iyileştirme, Araştırma, Yazma

Bengü GETİREN: Görselleştirme, Veri iyileştirme, Araştırma, Yazma

Zafer ÇIPLAK: Metodoloji, Kavramsallaştırma, Veri iyileştirme,

Nuray YILDIZ: İnceleme ve düzenleme

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Han, J.S., Lee, J.Y. dan Lee, D.S., "A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite", *Synthetic Metals*, 124: 301-306, (2001).
- [2] Zhang, M., Wang, T., Zhang, L., Li, L. dan Wang, C., "Near-Infrared Light and pH-Responsive Polypyrrole@Polyacrylic acid/Fluorescent Mesoporous Silica Nanoparticles for Imaging and Chemo-Photothermal Cancer Therapy", *Chemistry - A European Journal*, 21: 16162-16171, (2015).
- [3] Song, X., Gong, H., Yin, S., Cheng, L., Wang, C., Li, Z., and Liu, Z. "Ultra-small iron oxide doped polypyrrole nanoparticles for in vivo multimodal imaging guided Photothermal therapy", *Advanced Functional Materials*, 24: 1194-1201, (2014).

- [4] Kim, J., Kim, J., Jeong, C. dan Kim, W.J., "Synergistic nanomedicine by combined gene and photothermal therapy", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 98: 99-112, (2016).
- [5] Karacif, K., Kiyak, T. Dan İnem, B., "Alüminyumun İletken Polimer İle Kaplanması Ve Kaplama Mikroyapısına Korozyonun Etkisinin İncelenmesi", *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.*, 25: 235-241, (2010).
- [6] Zhou, L., Geng, J. dan Liu, B., "Graphene Quantum Dots from Polycyclic Aromatic Hydrocarbon for Bioimaging and Sensing of Fe³⁺ and Hydrogen Peroxide", *Part. Part. Syst. Charact.*, 30: 1086-1092, (2013).
- [7] Lu, H., Li, W., Dong, H. dan Wei, M., "Graphene Quantum Dots for Optical Bioimaging", *Small*, 15: 1902136, (2019).
- [8] Zhang, W. dan Gan, J., "Synthesis of blue-photoluminescent graphene quantum dots/polystyrenic anion-exchange resin for Fe(III) detection", *Applied Surface Science*, 372: 145-151, (2016).
- [9] Sheikh Mohd Ghazali, S.A.I., Fatimah, I., Zamil, Z.N., Zulkifli, N.N. dan Adam, N., "Graphene quantum dots: A comprehensive overview", *Open Chemistry*, 21: 20220285, (2023).
- [10] Catanio, A. T., Bergmann, E. V., Kimura, N. M., Petrucci, T., Freitas, C. F., Herculanio, L. S., Astrath, N. G. "Spectroscopic and photothermal characterization of graphene quantum dots for antimicrobial applications", *Journal of Applied Physics*, 131: 155102, (2022).
- [11] Kundu, S., Yadav, R. M., Narayanan, T. N., Shelke, M. V., Vajtai, R., Ajayan, P. M., and Pillai, V. K. "Synthesis of N, F and S co-doped graphene quantum dots", *Nanoscale*, 7: 11515-11519, (2015).
- [12] Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., and Sun, Z. "Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts", *Nanoscale*, 5: 12272-12277, (2013).
- [13] Tam, T. Van, Trung, N.B., Kim, H.R., Chung, J.S. dan Choi, W.M., "One-pot synthesis of N-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for Fe³⁺ ions detection", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 202: 568-573, (2014).
- [14] Xuan, Y., Zhang, R. Y., Zhang, X. S., An, J., Cheng, K., Li, C., and Zhao, Y. D. Targeting "N-doped graphene quantum dot with high photothermal conversion efficiency for dual-mode imaging and therapy in vitro", *Nanotechnology*, 29: 355101, (2018).
- [15] Figuerola, A., Di Corato, R., Manna, L. dan Pellegrino, T., "From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications", *Pharmacological Research*, 62: 126-43, (2010).
- [16] Gökalp, C., Çiplak, Z., Getiren, B. dan Yıldız, N., "Photoluminescence, photothermal and magnetic properties of nitrogen doped graphene quantum dots based ternary nanocomposite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 605: 125370, (2020).
- [17] Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., and Sun, Z., "Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots", *Scientific Reports*, 4: 5294, (2014).
- [18] Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., and Sun, Z., "NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles", *Biomaterials*, 4: 5294, (2013).
- [19] Iannazzo, D., Pistone, A., Salamò, M., Galvagno, S., Romeo, R., Giofrè, S. V., and Di Pietro, A. "Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, 518: 185-192, (2017).
- [20] Pan, D., Zhang, J., Li, Z. dan Wu, M., "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots", *Advanced Materials*, 22:734-738, (2010).
- [21] UrRahman, O., Chandra Mohapatra, S. dan Ahmad, S., "Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 132: 196-202, (2012).
- [22] Radoń, A., Drygała, A., Hawelek, Ł. dan Łukowiec, D., "Structure and optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers", *Materials Characterization*, 131: 148-156, (2017).
- [23] Alvand, M. dan Shemirani, F., "A Fe₃O₄@SiO₂@graphene quantum dot core-shell structured nanomaterial as a fluorescent probe and for magnetic removal of mercury(II) ion", *Microchimica Acta*, 184: 1621-1629, (2017).
- [24] Ju, J. dan Chen, W., "Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media", *Biosensors and Bioelectronics*, 58: 219-225, (2014).
- [25] Keshipour, S. dan Adak, K., "Pd (0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics", *RSC Advances*, 6: 89407-89412, (2016).
- [26] Ganganboina, A.B., Chowdhury, A.D. dan Doong, R. an, "Nano assembly of N-doped graphene quantum dots anchored Fe₃O₄/halloysite nanotubes for high performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, 245: 912-923, (2017).
- [27] Ke, K., Lin, L., Liang, H., Chen, X., Han, C., Li, J., and Yang, H. H., "Polypyrrole nanoprobes with low non-specific protein adsorption for intracellular mRNA detection and photothermal therapy", *Chemical Communications*, 51: 6800-6803, (2015).
- [28] Lee, B., Stokes, G. A., Valimukhametova, A., Nguyen, S., Gonzalez-Rodriguez, R., Bhaloo, A., and Naumov, A. V., "Automated Approach to In Vitro Image-Guided Photothermal Therapy with Top-Down and Bottom-Up-Synthesized Graphene Quantum Dots", *Nanomaterials*, 13: 805, (2023).
- [29] Zhang, K., Zhang, J. dan Yang, A., "Photoheating Effects of CuS@PEI_GQDs Nanoshells under Near-Infrared Laser and Sunlight Irradiation", *Crystal Growth and Design*, 23: 1697-1708, (2023).
- [30] Sheini, A., Taherpour, A. A., Maghsudi, M., Farajmand-Amirabadi, S., Kouchak, M., Rahbar, N., and Alidadi, H., "N-doped graphene quantum dots from graphene oxide and dendrimer and application in photothermal therapy: An experimental and theoretical study", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 636: 128066, (2022).
- [31] Kim, T. E., Jang, H. J., Park, S. W., Wei, J., Cho, S., Park, W. I., and Jung, Y. K. "Folic Acid Functionalized Carbon

- Dot/Polypyrrole Nanoparticles for Specific Bioimaging and Photothermal Therapy", *ACS Applied Bio Materials*, 4: 3453-3461, (2021).
- [32] Guo, M., Xiang, H. J., Wang, Y., Zhang, Q. L., An, L., Yang, S. P., and Liu, J. G. "Ruthenium nitrosyl functionalized graphene quantum dots as an efficient nanoplatform for NIR-light-controlled and mitochondria-targeted delivery of nitric oxide combined with photothermal therapy", *Chemical Communications*, 53: 3253-3256, (2017).
- [33] Zhang, X., Xu, X., Li, T., Lin, M., Lin, X., Zhang, H., and Yang, B., "Composite photothermal platform of polypyrrole-enveloped Fe₃O₄ nanoparticle self-assembled superstructures", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6: 14552-14561, (2014).
- [34] Chen, M., Fang, X., Tang, S. dan Zheng, N., "Polypyrrole nanoparticles for high-performance in vivo near-infrared photothermal cancer therapy", *Chemical Communications*, 48: 8934-8936, (2012).