



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KİRAL SEÇİCİ GRAFEN KUANTUM
NOKTALARIN HAZIRLANMASI**

Aslı İrem DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı

**Haziran-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Aslı İrem DOĞAN tarafından hazırlanan “Kiral Seçici Grafen Kuantum Noktaların Hazırlanması” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Danışman

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Üye

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARALI
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK (KBAG) tarafından 215Z222 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Aslı İrem DOĞAN

Tarih: 05/07/2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİRAL SEÇİCİ GRAFEN KUANTUM NOKTALARIN HAZIRLANMASI

ASLI İREM DOĞAN

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2018, 75 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

Kimya, biyokimya ve farmakolojide önemli bir yer teşkil eden kiral moleküllerin enantiyomerleri katıldıkları stereokimyasal tepkimelerde farklı tepkime karakterleri sergileyebilmektedirler. Bu stereokimyasal farklılığa dayalı olarak geliştirilen kiral bileşiklerin tayini biyoteknoloji ve ilaç endüstrisi için son derece önemlidir. Son yirmi yıldan bu yana hemen hemen tüm alanlarda uygulamalara sahip olan nanoteknolojinin içerdiği nanomalzemelerin kullanıldığı kiral tayin çalışmaları da son yıllarda büyük bir ilgi odağı olmuş ve fonksiyonlandırılmış inorganik kuantum noktalar floresans sensör olarak kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında son yılların ilgi çekici nanomalzemeleri olan floresans özelliklere sahip grafen kuantum noktalar (GQDs) kiral bileşiklerin ayırt edilmesinde kullanılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen yapılar UV-Vis, FT-IR, Raman, AFM, TEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. Elde edilen yapıların alanin, arjinin, asparajin, aspartik asit, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, lösin, metiyonin, prolin, serin, sistein, sistin, tirozin, treonin, triptofan ve valin enantiyomerleri ne karşı floresans cevapları incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle azot katkılanmış N-GQDs'in L-DOPA ile kovalent olarak fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen yapının (LcN-GQDs) kiral seçicilik sağladığı ortaya konmuştur. Yeşil floresans ışımaya sahip azot katkılanmış LcN-GQDs yapısı sistein enantiyomerlerine karşı ayırt edici özellik sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanomalzemeler, grafen kuantum nokta, kimyasal sensör, kiral ayırt etme, florometrik yöntem.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF CHIRAL SELECTIVE GRAPHENE QUANTUM DOTS

Aslı İrem DOĞAN

**NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE SCIENCES
NANOBİLİM NANOMİNG INDUSTRY DEPARTMENT**

Advisor: Prof.Dr. Haluk BİNGÖL

2018, 75 Pages

**Jury
Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN**

Enantiomers of chiral molecules, which are important in chemistry, biochemistry and pharmacology, can exhibit different reaction characteristics in stereochemical reactions. The identification of chiral compounds developed on the basis of this stereochemical difference is of utmost importance for the biotechnology and pharmaceutical industry. In recent years, chiral determination studies using nanomaterials including nanotechnology, which has been practiced in almost all fields since the last twenty years, have been a major focus of interest and functional inorganic quantum dots have been used as fluorogenic sensors.

In this thesis, graphene quantum dots (GQDs) with fluorogenic properties, which are interesting nanomaterials of recent years, have been used to discrimination of chiral compounds. The obtained structures are characterized by UV-Vis, FT-IR, Raman, AFM, TEM and XPS. Their fluorescence responses for enantiomers of arginine, asparagine, aspartic acid, phenylalanine, histidine, isoleucine, lysine, leucine, methionine, proline, serine, cysteine, tyrosine, threonine, tryptophan and valine have been investigated in detail. It has been revealed that the nitrogen-doped N-GQDs covalently functionalized with L-DOPA (*LcN*-GQDs) has a chiral selectivity. The nitrogen-doped *LcN*-GQDs structure with a green fluorescence shows a chiral discrimination between the cysteine enantiomers.

Keywords: Nanomaterials, graphene quantum point, chemical sensor, chiral differentiation, fluorometric method.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Haluk BİNGÖL danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilim insanı olma yolunda ilk adımımı atmamı sağlayan, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, bu tez çalışmasının seçiminde ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Haluk BİNGÖL'e sonsuz saygı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bilgisi ve tecrübesini esirgmeden destek sağlayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Erhan ZOR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü desteğini bir an olsun eksik etmeyen, beni sevgiyle yetiştiren anne ve babama, saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan sevgili kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Proje desteğinden (KBAG-215Z222) dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Aslı İrem DOĞAN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji	2
1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi	3
1.3. Nanomalzemeler	5
1.3.1. Karbon Temelli Nanomalzemeler	6
1.3.1.1. Fullerenler	6
1.3.1.2. Karbon Nanotüpler.....	7
1.3.1.3. Grafen	9
1.3.1.4. Grafen Oksit.....	12
1.3.1.5. Grafen Kuantum Noktalar	14
1.4. Grafen Kuantum Noktaların Uygulamaları.....	16
1.5. Kiral Bileşikler.....	18
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Kullanılan Malzemeler	29
3.2. Kullanılan Cihazlar	29
3.3. Grafen Kuantum Nokta Sentezi.....	30
3.3.1. Azot Katkılanmış Grafen Kuantum Nokta Sentezi.....	30

3.3.2. Enantiyo Seçici Kuantum Noktaların Sentezi	31
3.4. Floresans Ölçümler.....	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	35
4.1. Grafen Kuantum Nokta Karakterizasyonu.....	35
4.1.1. Azot Katkılanmış Grafen Kuantum Nokta Karakterizasyonu	35
4.1.2. Enantiyo Seçici Kuantum Noktaların Karakterizasyonu	40
4.2. Floresans alıřmalar	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	67

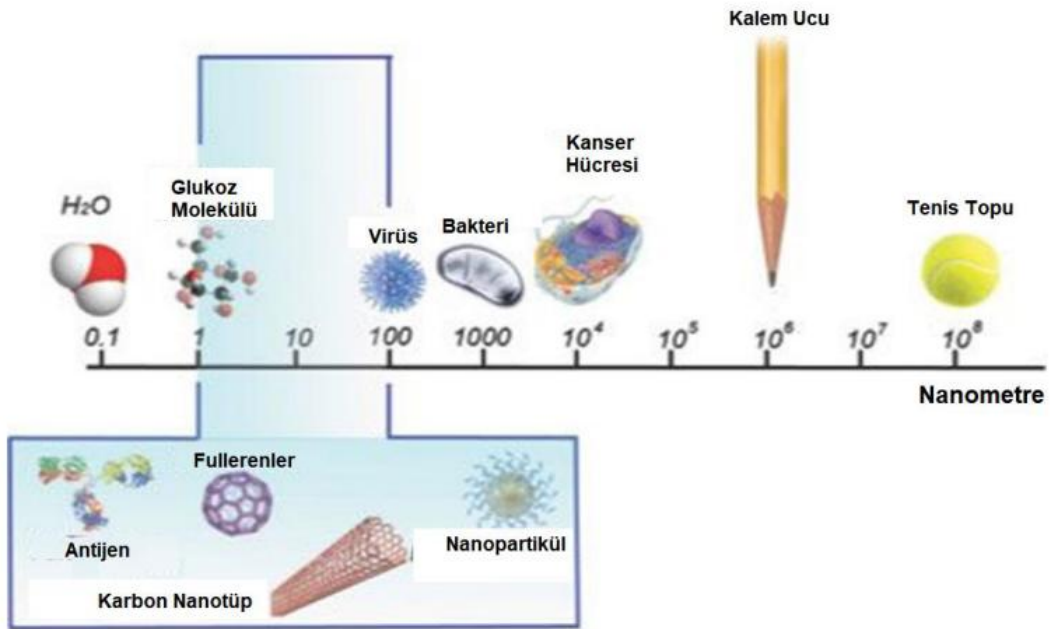
SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
C ₆₀	: Fulerenin
C ₇₀	: Fulerenin
CD	:Circular dichroism
DMF	: Dimetil formamit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
GQDs	: Grafen kuantum nokta
N-GQDs	: Azot katkılanmış grafen kuantum nokta
GO	: Grafen oksit
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
<i>L</i> -DOPA	: <i>L</i> -3,4-Dihidroksi fenilalanin
<i>D</i> -DOPA	: <i>D</i> -3,4-Dihidroksi fenilalanin
<i>L</i> -cN-GQDs	: <i>L</i> -DOPA katkılanmış kiral grafen kuantum nokta
<i>D</i> -cN-GQDs	: <i>D</i> -DOPA katkılanmış kiral grafen kuantum nokta
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Nano Yunanca'da son derece küçük ve ufak anlamına gelmektedir (Akar,2012). Nanoteknoloji kavramı, Yunanca "cüce" anlamına gelen "nano" ile "teknoloji" kavramının bileşiminden oluşmaktadır. Günümüzde nano kelimesi "milyarda bir" anlamında kullanılmaktadır. Ölçü birimi olarak metrenin milyarda birini (1/1.000.000.000) ifade etmektedir (Şekil 1.1). Genellikle metre ile birlikte kullanılmaktadır. Nanometre, yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom boyutlarındadır (Aydoğdu, 2011). Nano boyutta, maddeler bilinen özelliklerinden farklı olarak yeni ve farklı fonksiyonel özellikler gösterebilmektedir (Tarver, 2006; Kumru, 2013).



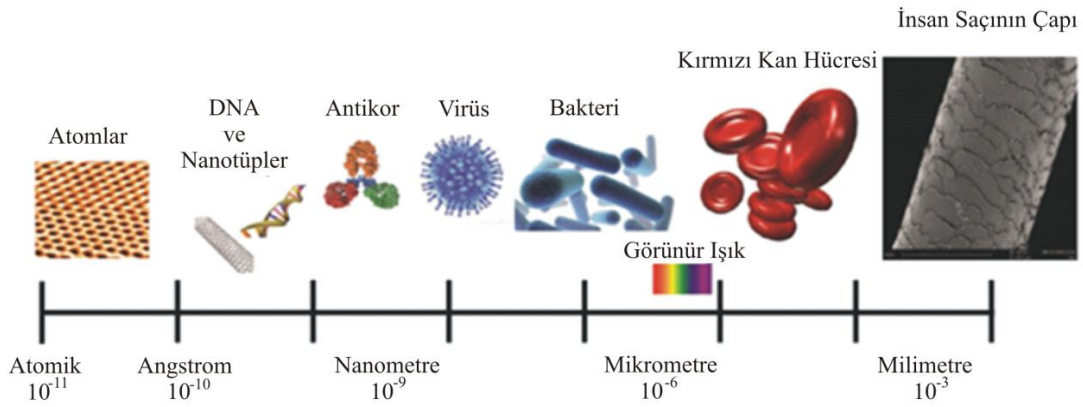
Şekil 1.1. Makro boyuttan nano boyuta (Ramadoss, 2016).

Bu anlamda nanoteknoloji, boyutsal olarak mikron altı skalada yer alan, bunun sonucu olarak da hacimsel malzemelere oranla üstün özellikler gösteren malzemelerin tasarımı, üretimi, özellik geliştirerek ve kullanım alanlarını tanımlayan bir bilim dalı olarak nitelendirilir (Çıracı, 2006; Rao, 2005; Aşık, 2012). Nano skalaya bakıldığında genellikle bilinen Newton fizik kurallarının yerine kuantum fiziği kuralları kullanılmaktadır. Örnek olarak ise hacimsel karbonun mukavemeti düşükken, nano tüp formundaki karbon çeliğe oranla 100 kat daha fazla mukavemet gösterir. Buna benzer nanoteknoloji ile alışılmadık özellikler kazanan malzemelere verilen özellikler

çeşitlendirilebilir (Çıracı, 2006; Rao, 2005; Lines, 2008). Boyuta bağlı bu özellikler bilim insanları tarafından bir takım uygulamalar için yeni kapılar aralamasını sağlamaktadır. Aslında farklı bilimsel alanların farklı örneklemi olduğundan, açığa çıkan endüstriyel gelişmeler ve inovasyonlar birbirinden oldukça farklı olmaktadır. Fakat bu alanlar birbiri ile oldukça ilişkili olup birbirlerine çok sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden nano boyuttaki nano dünyayı anlayabilmek için araştırmaların ve çalışmaların disiplinler arası gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Nouailhat, 2010; Zor, 2016).

1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

1960 yılında ilk kez bahsedilen nanobilim, nanometre skalasında madde ve enerjiyi inceleyen bilim dalıdır. Bu ölçü biriminin ticari icatların keşfinde kullanılmasına ise nanoteknoloji denilmektedir (Şahin, 2014). Diğer bir deyişle nanometre boyutuna sahip maddelerin (Şekil 1.2) özelliklerini, dinamiklerini inceleyen bilime nanoteknoloji ve nanobilim denilmektedir (Akar, 2012) (Şekil 1.2). Malzemelerin nano boyutlardaki kimyasal ve fiziksel özelliklerinde yapının büyüklüğüne, geometrisine ve hatta atom sayısına göre çok farklı ve olağanüstü değişiklikler meydana gelebilmektedir (Goh ve Ismail, 2015; Mukhopadhyay ve Gupta, 2011; Y. Rhiu ve Reipa, 2015). Malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmaktadır. Bir başka ifadeyle malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniği kontrolüne girer ve elektron spektrumlarının kesikli yapısı belirginleşir. Malzemeyi oluşturan atomların yapısı 100 nm skalasına yaklaştıkça atom yapısının geometrisiyle birlikte yapının kendisinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde etkili olmaktadır. Nano boyuttaki bir malzemeye eklenen her yeni atomun fiziksel özelliklerdeki neden olduğu değişiklikler, eklenen atom cinsine ve nano yapının türüne bağlıdır. Bir nano yapıya ne kadar atom eklenirse yapının iletkenliği o derece değişmektedir (Güneşoğlu, 2006). Örneğin, çok düşük boyuttaki altının kırmızı renkte olması ya da bir grafenin parçalanarak çok küçük boyutlara indirildiğinde floresans özelliğinin açığa çıkması nano dünyanın bize sunmuş olduğu güncel araştırma konularından bazılarıdır (Mulvaney, 2015).



Şekil 1.2. Makro boyuttan nano boyuta fiziksel bir karşılaştırma (Akar, 2012)

Son yıllarda birçok alanı kapsayan teknolojik gelişmelerdeki hedeflerden bir tanesi, malzeme boyutlarındaki küçülmenin yanı sıra buna paralel olarak elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal fonksiyonelliğinin de değişmesidir. Boyut küçülmesine duyulan ilginin sebebi, sonuçta sadece elde edilebilecek aygıt/aletin az yer kaplaması değil aynı zamanda küçük boyutlarda malzemeler kullanılarak hazırlanan ürünlerin daha hızlı, yüksek kalitede ve fonksiyonel olarak üretilebilmesidir (Güneşoğlu, 2006). Bu kapsamda son yıllarda ön plana çıkan nanoteknoloji, atom ve molekülleri kontrollü olarak bir araya getirip, belli bir düzene göre birleştirerek çok küçük boyutlarda fonksiyonel cihazlar üretmekle kalmayıp, malzemenin nano boyutlarda üretilmesi sonucunda kazandığı üstün kuantum özelliklerini günlük yaşantımızda kullanılabilir düzeye getirmeye çalışmaktadır. (Goh ve Ismail, 2015; Mukhopadhyay ve Gupta, 2011; Y. Rhu ve Reipa, 2015).

1.2. Nanobilim ve Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi

Nanoteknoloji tarihinin genel olarak 1959 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman'ın Amerikan Fizik Derneği, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde nanoteknolojinin potansiyelini açıkladığı, "Aşağıda Bir Sürü Yer Var" "There's Plenty of Room at the Bottom" (Feynman, 1959), isimli konuşmasıyla başlamıştır (Ateş, 2015). 1986'da K. Eric Drexler'in "Engines of Creation: The coming Era of Nanotechnology-Motorların Yaratılışı: Nanoteknolojinin Yaklaşan Çağı" isimli kitabının yayınlanmasından sonra Feynman'ın hipotezleri daha iyi anlaşılma

başlanmıştır (Özer, 2008). Drexler, atomlarla, canlı hücrelerden çok daha küçük, mevcut makinalardan çok daha güçlü ve şuan ki makinalardan çok daha hafif ve kendi kendini kopyalayan nano ölçekli makinalar üretilebileceğini öne sürmüştür (Drexler, 1986). Toplumda nanoteknolojinin öneminin artması 1989 yılında IBM’de teorik kimyacı olan ve moleküler elektronik ile ilgilenen Ari Aviram, mikroüretim ve moleküler elektronik alanlarındaki bazı uzmanların konferans sayısını arttırmasıyla olmuştur. Bu gelişmelere paralel olarak koloidal yarı iletken nanokristaller (kuantum nokta), fulleren ve karbon nanotüp gibi nanopartüküllerin keşfedilmesi ve bu nano yapıları görüntüleyecek atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi mikroskop sistemlerin icat edilmesi ve geliştirilmesi de nanoteknolojinin gelişmesi için büyük adımlar olmuştur (USNNI; Zor, 2016).

Nanoteknoloji ilk Norio Taniguchi tarafından atom ya da molekül ayırma, birleştirme, bozma süreci olarak “Temel Nano Teknoloji Konseptleri” makalesinde ortaya atılmıştır (Fainfair ve Desai ve Kelty, 2011). 1959 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman’ın Amerika’da yaptığı konuşma Nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilir. Richard Feynman “Malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilirler” üzerine yapmış olduğu “There's Plenty of Room at the Bottom” ifadesini kullanmıştır (Fainfair ve Desai ve Kelty, 2011; Karahanlar, 2014).

Söz konusu tarihlerde her ne kadar ifade edilmese de, nanoparçacıklar tarih boyunca çeşitli ürünlerde kullanılmıştır. İlk örnekler Roma Kupaları ve Notre-Dame kilise vitraylarıdır. Vitraylar altın nanoparçacıkları eklenmesiyle cama ışığa duyarlı renk değiştirme yeteneği kazandırmıştır. Böylece koyu kırmızı renk, mavi veya mora dönüşebilmektedir. Roma kupası olan Lycurgus Kupası’nda da bu etki görülür; kırmızı renkli kupa, ışığın açısının değişmesiyle yeşil veya sarıya dönüşür (Şekil 1.3) (Ateş, 2015).

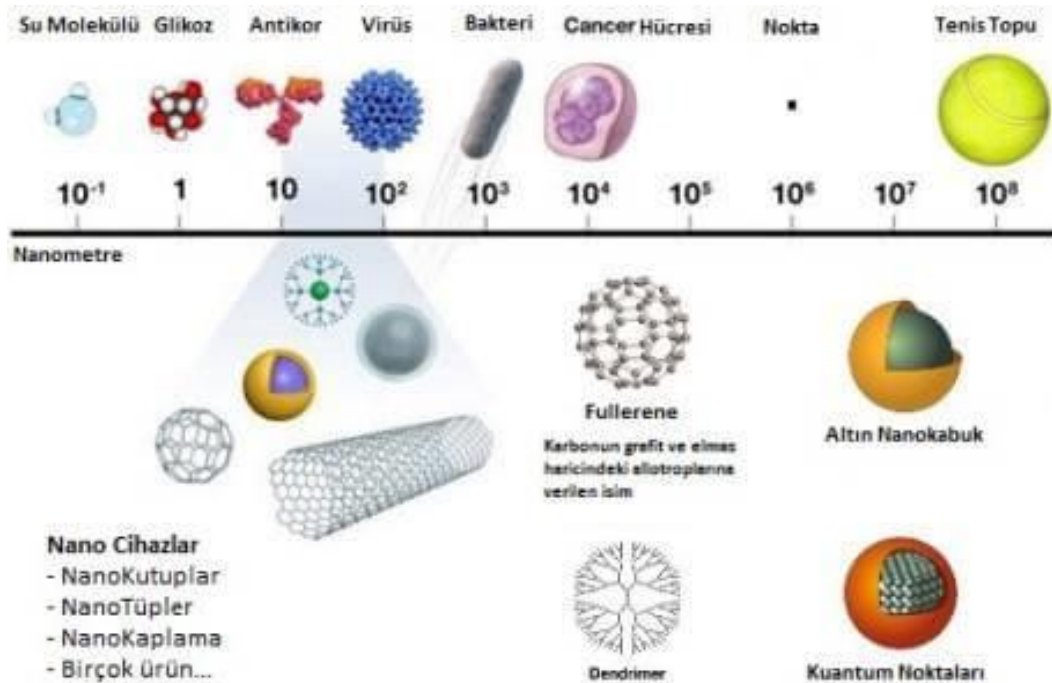


Şekil 1.3. Kral Lycurgus Kupası

Bir başka tarihi örnek olarak ise Samuray ve Şam kılıçları verilebilir. Bu kılıçlar karbon nanotüpleri içerir. Çelik ve karbonnanotüp bileşimi olan bu malzeme olağandan fazla dayanıklılık ve esneklik gösterir (Leydecker, 2008).

1.3. Nanomalzemeler

Nano malzemeler laboratuvar ortamında boyutu nano ölçeğe indirilmiş malzemelerdir. (Cengiz, 2016). Bu nedenle ileri malzemelerdeki gelişmelerin kilit rolü bu malzemelerin nano ölçek boyutlarında kontrol edilmesine dayanmaktadır (Özer, 2008). Nano malzemeler nano kristal, nano partikül, nano tüp, nano tel, nano çubuk, nano ince film gibi pek çok farklı morfolojide karşımıza çıkabilirler. 1 ile 100 nm arası boyutlarda bulunan metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemelere Nanomalzeme denir (Şekil 1.4). Tanecik yapılarının büyüklüğü nanomalzemeleri diğer malzeme gruplarından ayıran önemli bir parametredir. Makro boyuttaki malzeme çapları mikronla milimetre arasında iken nanomalzemelerin çapları 1-100 nanometre arasında yer almaktadır.



Şekil 1.4. Nanomalzeme boyutları

Nano boyuttaki malzemelerin diğer boyuttaki malzemelerden farklı olmasının sebebi daha önce de bahsedildiği gibi, özelliklerinin boyutlarına, şekline ve bileşimine bağlı olmasıdır. (Buzea vd., 2007) Nanomalzemeleri klasik malzemelerden farklı kılan önemli parametrelerin başında tanecik yapılarının büyüklüğü gelmektedir. Klasik malzemelerin boyutları en az gözle görülebilir nitelikteki mikron ve milimetreye kadar uzanırken, nanomalzemelerin boyutları genellikle 1-100 nanometre arasında değişmektedir (Özer, 2008). Nanomalzemelerdeki boyutların çok daha küçük olmasından dolayı ortaya çıkan ve klasik malzemelere göre avantajlara sahip olmasını sağlayan etkin unsurlar yüzey alanı ve kuantum etkileridir. Bu unsurlar, reaktiflik, direnç, sertlik ve elektriksel özellikleri artırabilmekte veya farklı niteliklere değiştirebilmektedir. Parçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeydeki atom sayısı oranı artmaktadır. Bundan dolayı nanoparçacıkların makro parçacıklara göre daha duyarlı olmasını sağlamaktadır (Özer, 2008). Maddelerin boyutları nano ölçeğe inildikçe kuantum etkiler maddelerin optik, manyetik ve elektrik özellikleri de değiştirebilmektedir. Nanoteknolojinin diğer alanlarda uygulanabilmesi için fonksiyonel haldeki nanomalzemeler en temel yapı taşı özelliğini taşımaktadır. Bundan dolayı, çeşitli özelliklere, fonksiyonlara ve uygulamalara sahip malzemeler üretebilmek nano boyutlardaki malzemelerin özelliklerinin anlaşılması ve kontrol edilmesi ile mümkün olacaktır (Buzea vd., 2007). Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarla elde edilen nanomalzemeler günlük yaşamda yer alan birçok ürünün geliştirilmesinde de kullanılmaya başlanmıştır (Wang, 2005).

1.3.1. Karbon Temelli Nanomalzemeler

1.3.1.1. Fullerenler

Karbon temelli nanomalzemelerden ilk keşfedilen fullerenler 1985 yılında Harry Kroto ve meslektaşları tarafından üretilmiştir. Bu araştırmacılar fizik ve kimya olmak üzere iki farklı dalda 1996 yılında Nobel ödülü almıştır. "Fulleren" kelime olarak sadece karbon atomlarından oluşan kapalı kafes moleküllerinin bütün sınıflarını ifade etmektedir (Şenel, 2009) . Fullerenler yapısal olarak grafitte benzemekte olup, grafen tabakalarının hegzagonal halkalar şeklinde istiflenmesi ile oluşmuş yapılar olarak bilinirler. Fakat bazen pentagonal (ya da bazen heptagonal) halkalar da içerirler

(Zor,2016). Buckminster fullerenerler, bucky top yapıları (buckyball) olarak da adlandırılabilir. (Dresselhaus, 1996). Karbonun, elmas ve grafit olan 2 formuna ek olarak 1985 de “Fulleren” de karbonun yeni formu (allotropu) olarak eklendi (Itah ve ark. 1992). Fullerenler çoğu çözücüde dağılabilmektedir ve saf buckminsterfullerene'nin (C60) çözelti rengi koyu menekşe rengindedir (Şekil 1.5). C70'in rengi ise kırmızımsı kahverengidir (Şekil 1.5). Daha büyük fullerenler (C76–C84) çeşitli renklerde çözeltiler oluştururlar. Fullerenin en yaygın ve sık kullanımı molekül formülü C60 olan topa benzeyen karbon moleküllerinin olmasına rağmen aynı zamanda Amerika futbol topuna (buckyball) benzeyen C70 molekülü başka bir olasılıktır (Şenel, 2009).



C60

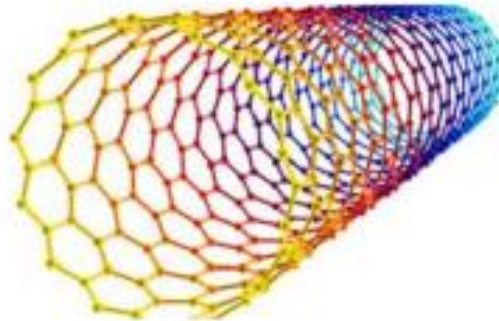
C70

Şekil 1.5. C₆₀ ve C₇₀ çözeltileri

1.3.1.2. Karbon nanotüpler

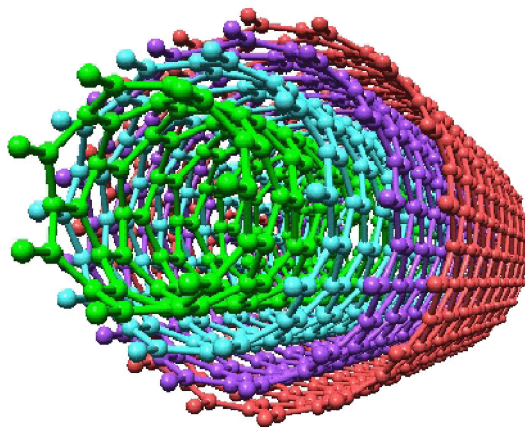
Sumia Iijima'nın 1991 yılındaki çalışmasında fullerenlerin ark-buharlaşması sentezi esnasında katotta biriken malzemeyi araştırırken karbon nanotüpleri keşfeden ilk araştırmacı olmuştur. Karbon nanotüplerin (CNT) boyları 1 mikrometre kadar olabilmektedir ve çapları nanometre ölçüsündedir (Tepe, 2007). Temelde iki farklı karbon nanotüp vardır: Tek tabaka grafenin sarmal olarak silindir şeklinde sarılmasıyla oluşan tek-duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) (Şekil 1.6) ve birden fazla grafenin iç içe sarılmasıyla oluşan çok-duvarlı nanotüpler (MWCNTs) (Şekil 1.7). İlgi odağının CNT'lere dönmesi 1992 yılında araştırma kurumlarının CNT'nin elektronik özelliklerini keşfetmesiyle başlamıştır (Mintmire ve diğ., 1992; Saito ve diğ., 1992;

Hamada ve diğ., 1992). Bu nedenle son yıllarda CNT'nin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamalarıyla ilgili çalışma ve deneyler artmıştır (Yılmaz, 2014).



Şekil 1.6. Tek duvarlı karbon nanotüp

CNT'ler fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çok önemli malzemelerdir. (Özer, 2008). Düşük ağırlık, yüksek gücün yanı sıra farklı iletkenlik özelliklerine sahip hafif malzeme grubundandır. (Korucu, 2010). CNT'lerin grafitin iletkenliğinden ve elmasın sertliğinden daha üstün özellik göstermesinin sebebi; iletkenliği yüksek yüzey/hacim oranı ve ince tel formundan kaynaklanmaktadır (Li,2005). Sert ve dayanıklı olmalarının yanı sıra esnek ve iyi bir iletken olmaları CNT'lerin önemini arttırmıştır. Bu sebeple CNT'ler, sensör, güçlendirilmiş kompozit ve görüntü cihazlarında kullanılmaktadır. (Özer, 2008). Yapılan araştırmalar sonucunda CNT'lerin kırılma veya plastikleşme göstermeden gerginliğini koruyabildiğini görülmüştür (Yılmaz, 2014).

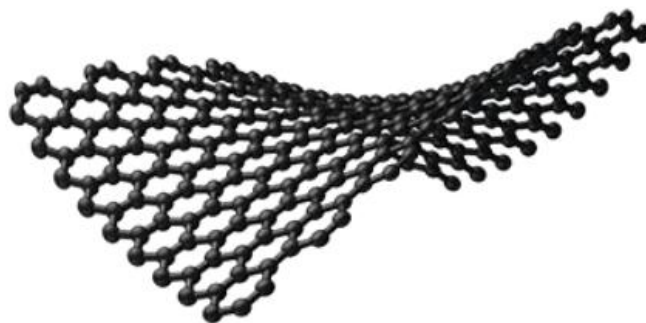


Şekil 1.7. Çok-duvarlı karbon nanotüp

CNT'lerin çapları 0,3-7 nm arasında değişmektedir. Bu nedenle CNT'lerin uzunluk/çap oranları 107 gibi değerlere çıkabilmektedir (Chandra, 2009). CNT'ler çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafif olmakla beraber kendi ağırlıklarının 300 milyon katı ağırlığa dayanabilmektedirler. Grafen levhasının silindir şeklinde kıvrılmasıyla elde edilen CNT'ler hem yarı-metal hem de metal özellik gösterebilirler. (Yılmaz, 2014). Bu özellikleri CNT'leri bu zamana kadar bulunmuş en güçlü malzeme sınıfı yapmaktadır. (Özdoğan ve diğ. 2006).

1.3.1.3. Grafen

Grafit ve elmas karbonun doğada bulunan allotroplarıdır (Anonymous 2014). Grafit karbonun allotropları arasında oldukça düzenli bir yapıya ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen isim ise grafendir (Şekil 1.8) (Doğan, 2014). Grafen genel olarak tek tabakalı grafit olarak bilinir. sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur ve iki boyutlu tek atomik tabakadan oluşmuş bir karbon allotropudur (Novoselov and Geim 2004). Grafen her ne kadar sp^2 hibritleşmeleri yapmış C atomlarından oluşmuş olsa da poliaromatik hidrokarbon olmadığı bilinmektedir (Wu et al. 2007; Kılıç, 2012). Novoselov ve arkadaşlarının 2004'te yayınladığı çalışma ile birkaç tabakalı, iki tabakalı ve atomik tek tabakalı olarak elde edilen 2 boyutlu karbon materyali grafen olarak adlandırılmıştır (Novoselov et al. 2004) .

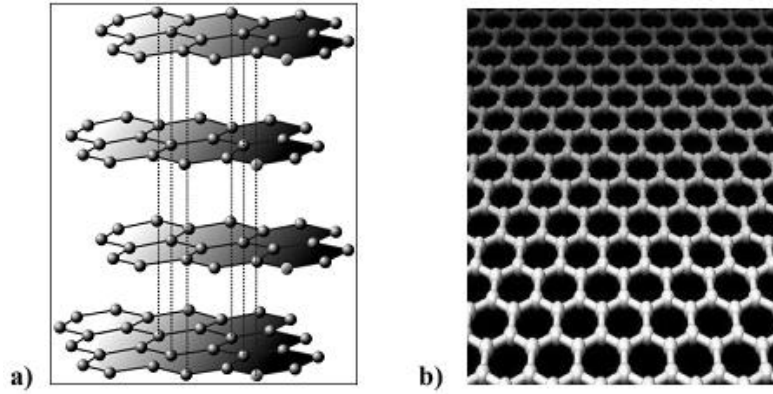


Şekil 1.8. Grafen'in tek tabakalı yapısı

Novoselov ve arkadaşları bu çalışma ve sonrasında yaptıkları çalışmalarda birkaç tabakalı grafenin taşıması gereken özellikler belirtmişlerdir. 2010 yılında bu

çalışmalarından dolayı Andre Geim ve Konstantin Novoselov grafen üzerine yaptıkları grafenin üretimi, tanınması, izolasyonu ve karakterizasyonu konulu çalışmalarıyla Nobel fizik ödülünü almışlardır (Nobel Fizik Ödülleri 2010; Kılıç, 2012).

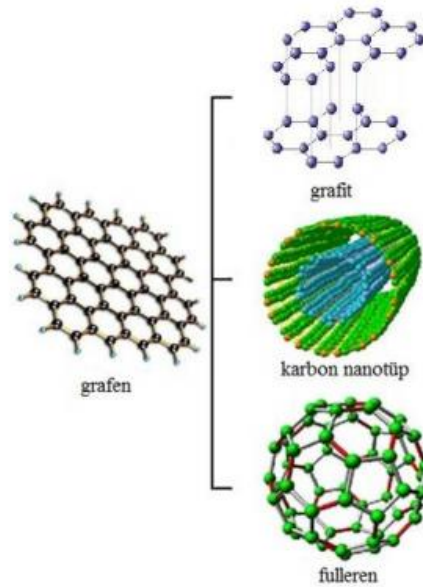
Grafenin keşfiyle, şimdiye kadar bilinmeyen bir malzeme sınıfı ortaya çıkmıştır. 2B kristal malzemeler son zamanlarda tespit edilmiş ve ilerleyen karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmeye başlanmıştır. Grafen dendiğinde, Novoselov ve Geim isimleri akla gelmesine rağmen aslında grafen adı literatürde daha önce geçmiş ve şekli tasvir edilmiştir. Elektronik özellikleri hakkında bilgiler ortaya çıkarılamamıştır ve sentezi gerçekleştirilememiştir. Shioyama 2001 yılında yayınladığı makalesinde grafenle ilgili olarak elastiklik özelliğini öne sürmüş, bu özelliğin yanısıra 400°C sıcaklığın üstünde yanma ve π - π etkileşimi sonucunda beklenen bükülme gibi pek çok özelliği de çalışmasında belirterek grafene en çok yaklaşan bilim adamı olmuştur. Ancak, izoprenin potasyumla etkileştirilerek, grafitin grafene ayrıştırıldığı çalışmasında grafenin karakterizasyonunu yapamamıştır (Shioyama 2001; Özcan, 2015). 2004 yılında grafenin, izole edilmesinden (Novoselov et al. 2004) bu güne kadar, birçok üstün elektriksel, mekaniksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik alanda çok büyük ilgi görmeye başlamış böylece bilim dünyasının son zamanlarının parlayan yıldızı olmuştur. (Doğan, 2014). Grafit ve grafenin arasındaki farkı anlamak için yapısal düzenlenmeleri Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. a) Grafit yapısı b) Grafen yapısı

Grafen son dönemde çok yönlü karbon bileşiği olarak keşfedilmiştir (Kılıç, 2012). Doğada iki boyutlu tek malzeme olma özelliğini taşıyan grafende elektronlar karbon tabakası içerisinde bilinen en iyi yarıiletken olan silisyumdan 100 kat daha hızlı hareket ederler. Elektronların içerisinde kolayca hareket edebiliyor olması grafeni

entegre devreler için ciddi bir alternatif malzeme haline getirmiştir. Pek çok uygulama için hafif ve maliyeti düşük yüksek performanslı kompozit malzemelerin üretilmesinde yeni bir boyut açmıştır. Elektriksel özelliklerinin yanında en küçük atomu bile geçirmeyen iki boyutlu sık kafes yapısı grafenin sensör çalışmalarında da kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu sık kafes yapısına rağmen oldukça esnek olan grafen değişik formdaki malzemeleri kaplayabilme özelliğine sahiptir (Avan, 2014). Kimyacılar için grafen mekanik dayanıklılığı, yüksek elektrik iletkenliği ve optik soğurma özelliklerinden dolayı önemli bir molekül olarak görülmektedir. Polimerler ve inorganik sistemlere grafen katılması sonucu, onların mekanik dayanıklılığını, ısı ve elektriksel iletkenliğini arttırabilmektedir (Kılıç, 2012). Grafen, keşfinden bu zamana farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Bunlar arasında grafenin yüksek termal iletkenliği, mükemmel elektriksel iletkenliği ve iki boyutlu yapısı nedeniyle geniş spesifik bir yüzey alanına sahip olması sayılabilir. Grafen tek atom kalınlığında olmasına karşın mekanik sağlamlığı en iyi olan malzemedir ve çelikten daha güçlüdür. Vücuttaki iyonik sıvılarda bozunmadan kalabilmesi grafenin biyolojik alanlarda da kullanımına imkan sağlamaktadır. Grafen, tek-tabakalı yapısı ve mükemmel transfer hızıyla, elektronik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında biyoaygıtlarda ve elektroanalitik alanlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır (Soldano, 2010; Umaç, 2014).



Şekil 1.10. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları

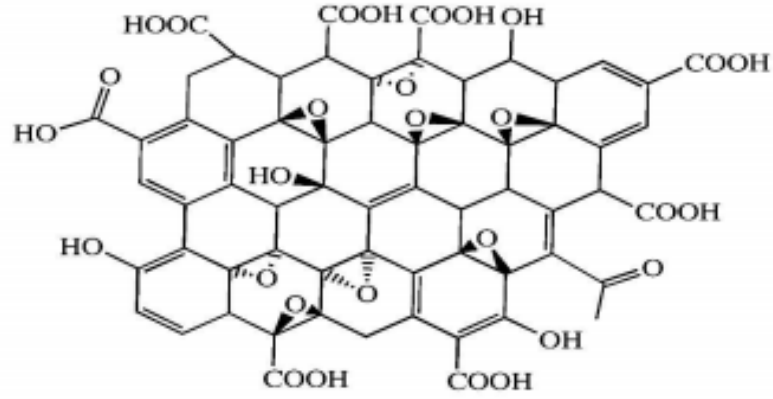
1.3.1.4. Grafen Oksit

Grafen oksit (GO), Brodie, Staudenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleriyle uzun yıllardır sentezlenmektedir. GO, grafenin tersine yapısındaki karbon, oksijen ve hidrojenleri farklı oranlarda bulundurur (Yazıcı, 2016). İlk zamanlarda grafitik oksit veya grafitik asit olarak adlandırılan GO, grafitin güçlü oksitleyicilerle muamelesiyle laboratuvar şartlarında sentezlenebilir (Çizelge 1.1). GO ilk olarak 1860 yılında Brodie tarafından grafit tozu ile nitrik asit ve potasyum nitrat karışımının etkileştirilmesinden itibaren bilinmesine rağmen, zaman içerisinde farklı kimyasallar kullanılarak yöntem daha basite indirgenmeye çalışılmıştır (Urhan, 2015).

Çizelge 1.1. Grafit oksit sentezinde kullanılan çeşitli metotlar

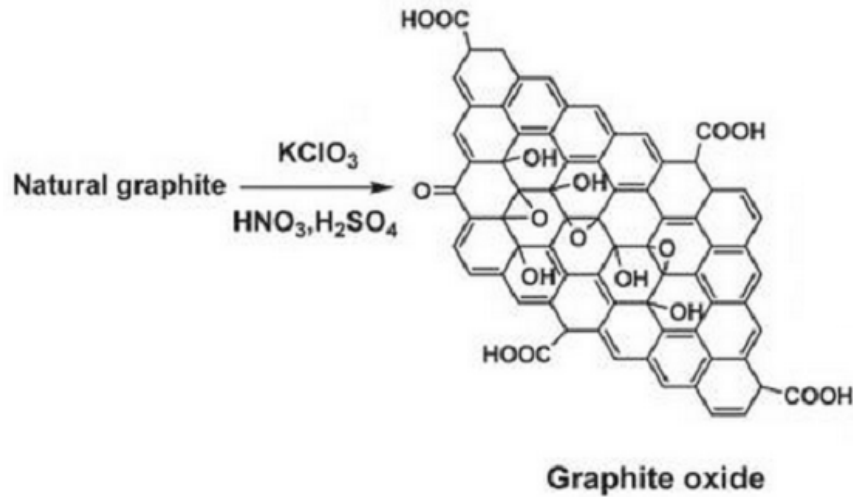
Metod	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modifiye Hummers
Oksidantlar	HNO ₃ KClO ₃	KClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	Ön oksidasyon: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ , Oksidasyon: KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
Reaksiyon süresi	3-4 gün	1-2 gün	2 saat	Ön oksidasyon: 6 saat Oksidasyon: 2 saat
C-O oranı	2.16	1.85	2.25	1.3

Grafit oksidasyonu için Brodie ve Staudenmaier, potasyum klorat (KClO₃) ve nitrik asit (HNO₃) kombinasyonlarını kullanırken, Hummers metodunda potasyum permanganat (KMnO₄) ve sülfirik asit (H₂SO₄) kullanılmaktadır (Comptan and Nguyen 2010). Oksidasyonun derecesi kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir (Park, 2009; Kim, 2010; Compos, 2013). GO'in sentezinde kullanılan grafit tozunun partikül boyutuna, grafitin çeşidine ve hazırlama yöntemine bağlı olarak GO'in stokiyometrisi değişmektedir. Bundan dolayı GO'in yapısı ile ilgili farklı modellemeler önerilmesine rağmen, bunlardan en çok Lerf-Klinowksi modeli ilgi görmektedir. Şekil 1.11'de verilen bu modelde, GO hegzagonal karbon ağlarından oluşur ve temel düzlemde sp² ve sp³ hibritli karbon atomları, hidroksit ve epoksit gibi fonksiyonel gruplar taşır. Bunun yanında yapının köşelerinde daha çok karboksil ve karbonil grupları yer almaktadır (Kim et al. 2010).



Şekil 1.11. Grafen Oksit modeli

Hummers metodu günümüzde grafen oksidasyonu için kullanılan en yaygın metottur ve bu metot ile grafenin oksidasyonu istenilen derecede değiştirilebilmektedir (Şekil 1.12) (Tekay, 2014). Bu metotla grafen tabakalarının birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylelikle su içerisinde kolay dağılabilen GO elde edilir (Topçu, 2012; Wang, 2013; Ke, 2014; Hu, 2015). GO'daki sp^2 bağlarının bozulması nedeniyle elektriksel iletkenlik yönünden yalıtkan hale gelmektedir (Marcano, 2010). GO'nun üstün mekanik özellikleri, suda kolay dağılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır.



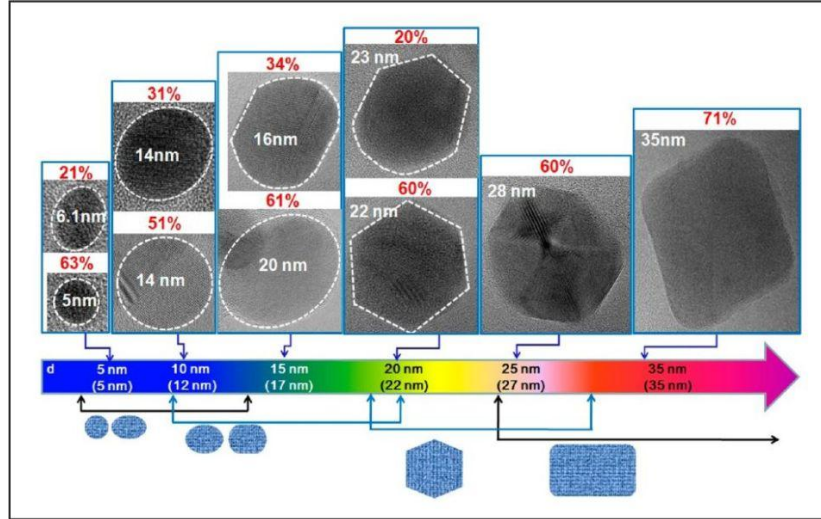
Şekil 1.12. Hummers metodu ile GO sentezi

GO mekanik özellikleri (yüksek Young modülü, sertlik ve esneklik) ve diğer nano yapılara göre düşük maliyetli olması nedeniyle öne çıkmaktadır (Mazaheri, 2014).

Grafenin su içerisindeki stabil dispersiyonu hidrofobik olmasından dolayı ancak uygun yüzey aktif madde varlığında sağlanabilmektedir (Pinto, 2013). Oksijenli grupların varlığı grafen oksidi hidrofilik yapar ve polar çözücülerde dağılabilen bir malzeme haline getirir (Mazaheri, 2014). Yüksek mekanik dayanımı, geniş yüzey alanı ($2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), yüksek hidrofiliklik, iyi biyouyumluluk ve biyostabilite özellikleriyle GO biyokompozitler için ideal takviye edici dolgu olabilir (Chang, 2011; Sun, 2008). Grafen bazlı nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri grafen tabakalarının polimer matrisi içindeki dağılımına ve grafen tabakaları ile polimer matrisi arasında oluşan etkileşimlere bağlıdır. Saf grafen organik polimerlerle uyumlu değildir ve homojen kompozitler oluşturamaz. Buna karşılık GO tabakaları organik polimerlerle daha uyumludur ve nanokompozitlerde dolgu olarak kullanılmaktadır. Grafen iletken olmasına rağmen GO yalıtkandır, bu nedenle GO iletken nano kompozit sentezi için uygun değildir (Das, 2013).

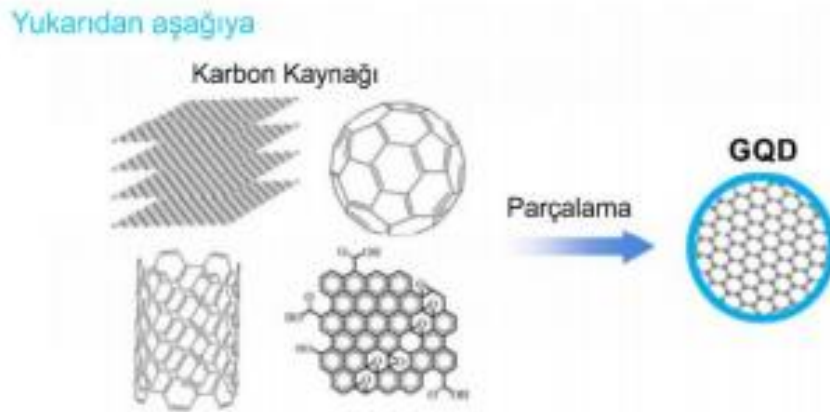
1.3.1.5. Grafen Kuantum Noktalar

2008 yılında Sun vd. tarafından yapılan çalışma ile optik özellikleri literatüre kazandırılan ve 2008 yılında Hewageegana ve Apalkov tarafından yapılan teorik çalışmayla da grafen kuantum noktalar (GQDs) adı verilen nanomalzemeler 100 nm'den daha küçük tabaka boyutuna ve 10'dan daha az olan tabaka sayısına sahip grafen (veya türevi) yapılarını kapsamaktadır ve son 3 yılda artan bir ilgiye sahiptir (Dong vd., 2014; D. Wang vd., 2015; Zheng vd., 2015). 2 boyutlu (2D) grafen tabakalarının 0 eV bant boşluğuna sahip olmasına rağmen GQDs'in optik özellik göstermesine neden olan kuantum sınırlaması tabaka boyutu, yapısı (şekil, kusur ve kenar etkisi) ve yüzey fonksiyonlandırılmasına bağlı olarak değişmektedir. Bu durum, özellikle grafen tabaka boyutuyla değişen kuantum sınırlamalarına dolayısıyla da farklı optik özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Shen vd., 2012).



Şekil 1.13. GQDs'in optik özelliklerinin tabaka boyutu ve şekliyle değişimi (Kim vd., 2012)

GQDs'ların elde edilmesinde kullanılan sentez metotlarında temel amaç, boyut ve şekil kontrolünü sağlamanın yanı sıra uygun nitelikte fonksiyonlandırılmış yüksek kuantum verimine sahip türlerinin elde edilmesidir. Şekil 1.14' deki yukarıdan-aşağıya sentez/elde etme yaklaşımı olarak bilinen metotta, karbon içerikli başlangıç materyallerinin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle parçalanması sonucu GQDs'in elde edilmesini kapsamaktadır. Örneğin, grafit, grafen, GO, CNT'ler, karbon fiberler ve hatta kömür gibi çeşitli karbon materyaller, asidik oksidasyon, hidrotermal muamale ve elektrokimyasal olarak pul pul dökülme işlemine tabi tutulmasıyla, grafen kuantum nokta yapılarının elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bazı materyallerdir (D. Wang vd., 2015; Zhao vd., 2015).



Şekil 1.14. Yukarıdan-aşağıya yaklaşımıyla karbon temelli kuantum noktaların eldesi

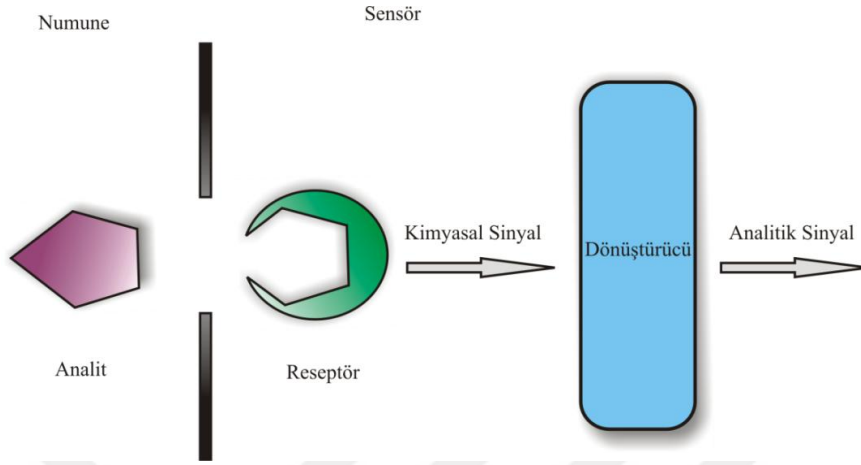
1.4. Grafen Kuantum Noktaların Uygulamaları

Grafen kuantum noktalar yarı iletkenler, kuantum ledler ve güneş pilleri başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Diğer bir kullanım alanı ise sensör uygulamalarıdır. Yabancı bir kelime olan sensor (algılayıcı) dilimizde de doğrudan kullanılabilir (Dondurmacıoğlu, 2011). Çevredeki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere ve genellikle elektriksel sinyallere çeviren elektronik devre elemanlarına sensör adı verilir (Orman, 2014). Günlük yaşamda kullanılan termometreler, laboratuvarlarda kullanılan pH elektrotları gibi çoğu cihaz birer sensördür. Sensörler mühendislik, biyoteknoloji, ilaç taşınımı, partikül taşınımı, optik tanıma vb. gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Nano-dünyada, supramoleküller, moleküler yapılar hatta küçük moleküller bir cisim ve enerjinin varlığını ya da yokluğunu tespit etmede sensör olarak rol oynayabilmektedirler (Şaki, 2004: 89; Zor,2012).

Kimyasal sensörler analiz edilecek bileşeni algılayan algılayıcı madde, çevirici ve çeviricinin sağladığı sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur (Şen, 2010; Paolesse, 1998; Temurtaş, 2000). Kimyasal sensörlerde kullanılan algılayıcı maddeler metaller, yarıiletkenler, metal oksitler, organik ve inorganik polimerler, inorganik tuzlar gibi birçok malzeme vardır. Çeviriciler ise algılayıcı malzemenin analizinde etkileşme sonucu meydana gelen elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti, optik soğurma, elektrik potansiyeli, iş fonksiyonu, kütle gibi birçok nicelikte meydana gelen değişimleri ölçerek istenilen verilere dönüştürür (Şen, 2010).

Son zamanlarda biyolojik, kimyasal ve çevresel açıdan önemli analitleri tanımda ve tespit etmede kullanılan optik sinyaller veren akıllı materyallerin gelişimi büyük ilgi uyandırmaya başlamıştır. Bu türdeki analitlerin varlığını ve aktivitelerini tespit etmek için gelişmiş metotlara ihtiyaç duyulmaktadır (Zor, 2012). Sensör uygulamalarında bu sinyallerin özel cihazlara aktarımında kullanılan çeşitli yöntemlerin çoğu elektrokimyasal (potansiyometrik ve amperometrik), optik (UV-Vis, floresans gibi) ve kromotografik metotları içermektedir (Şaki, 2004; Zor, 2016). Kimyasal sensörler, dönüştürücünün çalışma prensibine göre sınıflandırılabilir (Dondurmacıoğlu, 2011). Genel olarak, bir kimyasal sensör, bir dönüştürücü elamanı ile birleştirilmiş bir kimyasal tanıma bölümünden oluşur (Sağiroğlu, 2008: 2). Sensörün reseptör kısmında kimyasal bilgi dönüştürücü tarafından ölçülebilecek bir enerji formuna dönüştürülür.

Dönüştürücü kısım numune ile ilgili taşınan kimyasal bilgiyi kullanılabilir bir analitik sinyale çeviren bir araçtır (Şekil 1,15). Dönüştürücü kısım herhangi bir seçicilik göstermez (Zor, 2012).



Şekil 1.15. Bir kimyasal sensörün bileşenlerinin ve işlevinin şematik gösterimi

Alıcı kısım ile analit etkileşimi sonucu optik olayların değişimini dönüştüren optik cihazlara optik sensörler denir (Dondurmacıoğlu, 2011). Optik sensörler az yer kaplayan sistemler olmalarından ve kolayca minyatürize edilebilmeleri ve aynı zamanda elektriksel girişimi önlemeleri ve fotometrik ölçümlerin basitliğini kullanmalarından dolayı geçtiğimiz 20 yıldan beri önemli bir araştırma sahası haline gelmiştir (Aksuner, 2008: 6). Çoğu optik kimyasal sistemlerde renkli kompleksleşme ya da uygun bir polimerik membran içerisine gömülmüş redoks reaktifleri kullanılmaktadır (Ensafi ve Bakhshi, 2003: 479-485; Ensafi ve Aboutalebi, 2005: 435-440). Bir analit varlığında tersinmez bir cevap üretenler “prob”, eğer sinyal tersinir ve sürekli ise sensör olarak adlandırılmaktadır (Öter, 2007: 3; Zor, 2012).

Bu grup kimyasal sensörler de uygulanan optik özelliklerin tipine göre sınıflandırılabilir. Bu optik özellikler en yaygın kullanımlar itibariyle:

- ✓ Analitin uygun indikatörle reaksiyonunun veya analitin kendisinin soğurganlığı şeffaf bir ortamda ölçülen absorban.
- ✓ Genellikle immobilize olmuş indikatör kullanarak şeffaf olmayan ortamda ölçülen reflektans.
- ✓ Alıcı sistemdeki kimyasal reaksiyon sonucu yayılan ışığın şiddetini ölçmeye dayanan lüminesans.

- ✓ Işın yayımlanmasının neden olduğu emisyon etkisinin ölçüldüğü fluoresans.
- ✓ Işık absorpsiyonunun neden olduğu termal etkinin ölçümüne dayanan optotermal etki.
- ✓ Örnekteki belirli büyüklükteki parçacıkların neden olduğu etkilere dayanan ışık saçılması.

şeklinde verilebilir (Dondurmacıoğlu, 2011).

1.5. Kiral Bileşikler

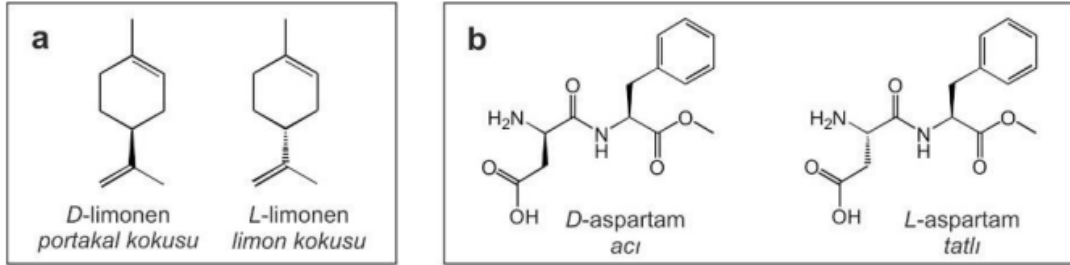
Kirallik kelimesi, eski Yunancadaki “El” (Cheiro) kelimesinden gelmektedir. 3 boyutlu nesnelere temel niteliği olan kiral kavramı ayna görüntüsüyle üst üste çakışmayan maddeler için kullanılır (Şekil 1.16). Enantiyomerler, kiral bileşiklerin birbiri ile aynı düzlemde çakışmayan her bir üyesini ifade eder ve kiral molekülün onun ayna görüntüsü arasındaki ilişki enantiyomerik ilişki olarak tanımlanır. Kirallik, anorganik kimya, organik kimya, fizikokimya ve biyokimyada stereokimya adı altında incelenmektedir (Heathcock, 1995).



Şekil 1.16. a) Ellerimizin ve b) kiral bir molekülün ayna görüntüsü ve enantiyomerlik

Kimya ve farmakolojide önemli bir yer teşkil eden kiral moleküllerin enantiyomerleri aynı fiziksel özelliklere (yaygın çözücülerde çözünürlük, erime noktası, kaynama noktası vb.) sahip olmakla birlikte temel kimyasal tepkimelerde de aynı özellikleri gösterirler. Fakat katıldıkları kimyasal tepkimelerdeki diğer reaktan kiral yapıya sahipse farklı tepkime karakterleri sergileyebilmektedirler. Buna en iyi örnek olarak, kiral bileşiklerin farklı enantiyomerlerinin genellikle farklı koku ve lezzete sahip olmaları verilebilir. Örneğin; *D*-limonen portakal kokusu verirken *L*-formu limon kokusu vermektedir (Şekil 1.17a), birden fazla kiral merkez içeren aspartam molekülünün *L*-formunun tadı acıyken *D*-formu şekere göre 160 kez daha tatlıdır (Şekil

1.17b). Bu farklılıkların nedeni, koku ve tat alma reseptörlerimizin farklı enantiyomerlerin varlığında farklı şekilde davranan kiral merkezler içermesidir (Bouayad-Gervais ve Lubell, 2013).



Şekil 1.17. a) *D*- ve *L*-limonen yapısı b) *D*- ve *L*-aspartam yapısı

Fransız kimyacı Louis Pasteur 1848'de tartarik asidin farklı kristal yapısına sahip amonyum tuzlarını mekanik yollarla parçalamasıyla kiralite kavramı ortaya çıkmıştır ve bu keşfinden dolayı günümüzde Louis Pasteur stereokimya alanının kurucusu olarak sayılır (Kalay, 2016). Bütün canlı organizmaların hücrelerinde peptidler ve peptidlerin temel yapı taşı olan kiral aminoasitler bulunmaktadır. Bundan dolayı, canlı organizmalarda gerçekleşen biyokimyasal olayların çoğu bu yapıların stereokimyasal etkilerinden kaynaklanan kiral etkileşimleri içermektedirler.

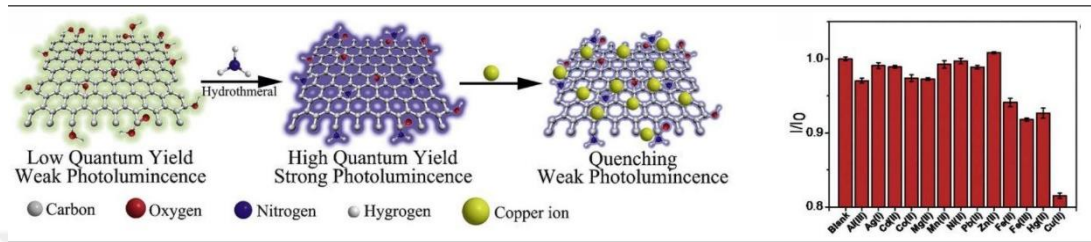
Örneğin, Güney Amerika'daki ağaç kurbağası zehrinin halüsinasyon, kalp çarpıntısı ve ardından kısa süreli baygınlık sağlamasının nedeni içerdiği dermorfin peptid yapısından kaynaklandığı belirlenmiş ve bu peptidin morfinden 30-40 kat daha fazla ağrı kesici özelliği olduğu bulunmuştur. Ancak, bu peptid yapısı laboratuvar şartlarında sentezlendiğinde hiç bir biyolojik aktivite göstermemiştir. Bunun sebebi araştırıldığında, kurbağa derisinde üretilen zehirdeki peptidin ikinci sıradaki aminoasitin *D*-formunda (*D*-alanin) iken (içerdiği diğer 6 aminoasidin hepsi *L*-formunda), laboratuvarda üretilenlerde ise tümünün *L*-formunda bulunmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir (Richter vd., 1987). Yani, doğadaki zehire biyolojik özelliğini kazandıran tek fark peptid sekansında ikinci sıradaki alaninin kiral yapısının farklı olmasıdır. Bunun gibi biyolojik moleküllerin hareketlerini ve davranışlarını belirleyen bir özellik olmasından dolayı kirallik aminoasit içeren biyolojik sistemlerde en çok ilgilenilen konulardan bir tanesi olmuştur (Brückner ve Fujii, 2010). Ayrıca, kirallik ilaç yapımı, yeni ilaçların keşfi ve geliştirilmesi gibi çoğu farmakolojik olaylarda da

anahtar bir rol oynamaktadır. Şu an kullanılan ilaçların yaklaşık % 56'sı kiral bileşiklerdir ve bu kiral sentetik ilaçların yaklaşık % 90'ı rasemik karışım halindedir (Nguyen vd., 2006). *D-* ve *L-* izomerlerinin aynı atom ya da gruplara sahip olmasına rağmen kalitatif ya da kantitatif etkileri farmakokinetik ve farmakodinamik seçiciliklerine göre farklı ya da benzer farmakolojik etkiler sergileyebilirler (Leffingwell, 2003; Pirkle ve Pochapsky, 1989). Örneğin, 1960'lı yıllarda hamile kadınların sabahları karşılaştıkları mide bulantısı problemini çözmek için rasemik karışım halinde talidomit verilmiştir. Rasemik karışımdaki bu enantiyomerlerden, *R*-talidomit sakinleştirici etkiye sahipken, *S*-talidomitin fetal büyümeyi bozan ve deformasyonlara neden olan bir etkisi vardır (Lewis 2014). Bu durum, bebeklerin engelli doğmasına ya da ölü doğumlara neden olmuştur. Buna benzer özellikler birçok ilaç moleküllerinde mevcuttur ve genellikle prospektüslerde yan etki olarak verilmektedir.

Bu tez çalışmasında, kiral özelliğe sahip enantiyoseçici floresans özelliğe sahip hetero atom katkılanmış grafen kuantum noktalar yukardan aşağıya yaklaşım ile elde edilmiştir. Detaylı karakterizasyonun ardında, 18 adet temel amino asit enantiyomerleri arasında gösterdiği kiral ayırt etme özellikleri florimetrik yöntemle incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

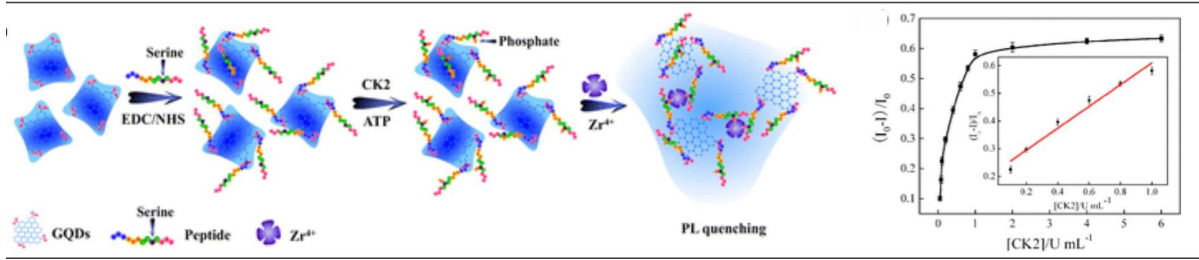
2013 yılında Sun vd. tarafından yapılan bir çalışmada GQDs'in amonyak ile hidrotermal muamele edilmesi sonucu yüksek kuantum verimli amin-GQDs elde edilmiştir (Şekil 2.1). Elde edilen amin-GQDs yapısı şekilde görülebileceği gibi Cu(II) iyonları için seçici bir floresans sönme karakteri sergilemiştir (Hanjun vd. 2013).



Şekil 2.1. 2013 yılı Sun vd. tarafından yapılan sensör çalışmaları

Huang ve ark. (2015) çalışmalarında grafit kuantum nokta (GQDs) ile askorbik asit tayini yapmışlardır. $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$ GQDs'u 345 nm de uyararak emisyon yapması sağlanmıştır ve ortama Cr(VI) eklemiştirler. Ortamdaki Cr(VI)'nın konsantrasyonuna bağlı olarak GQDs'un floresans şiddetinde azalma gözlemlemişler ve bu ilk adımda Cr(VI)'nın kantitatif tayinini yapmanın mümkün olabildiğini göstermişlerdir ek olarak Cr(VI)'nın tayin limiti 3.7 nM olarak hesaplamışlar. Cr(VI) eklenerek söndürülmüş GQDs lı ortama bu sefer askorbik asit eklenmişler ver floresans şiddetinde artış gözlemlemişler. Burada askorbik asidin tayin limitini ise $0.51 \text{ }\mu\text{M}$ olarak hesaplamışlar. Böylece bu çalışmada bize Cr(VI)'nın ve askorbik asidin GQDs ile kantitatif tayinin yapılabileceğini göstermişler (Huang vd. 2015).

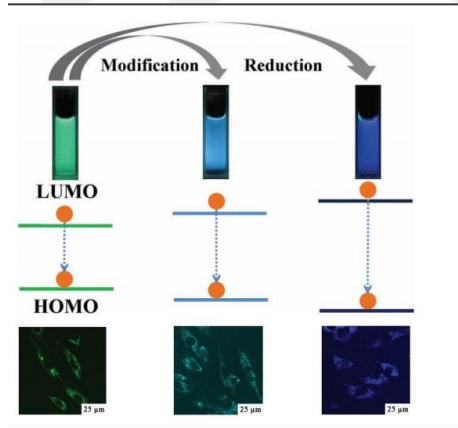
Şekil 2.2'de gösterilen 2013 yılında Wang vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, hidrotermal yöntemle elde edilen GQDs'a ait karboksilik asit grupları serin içeren peptid yapıları ile fonksiyonlandırılmış ve elde edilen fonksiyonel GQDs Zr^{4+} iyonları için floresans sensör olarak kullanılmıştır (Ying vd. 2013).



Şekil 2.2. Fonksiyonlandırılmış GQDs'a ait sensör çalışmaları

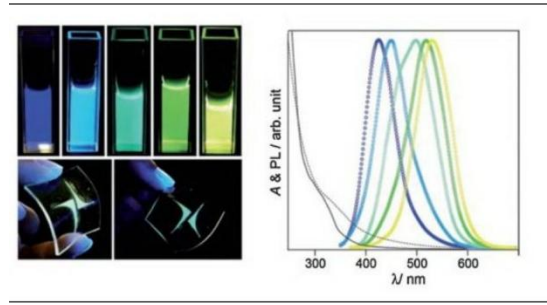
Luo ve arkadaşları (2014) çalışmalarında grafen kuantum noktaları farklı yollarla elde edip farklılıklarını incelemişlerdir. Bu çalışmada 2 farklı sentez yöntemi uygulamışlardır. Bunlardan biri hidrotermal işlemle grafen kuantum nokta eldesi diğeri ise termal işlemle grafen kuantum nokta eldesidir. İki farklı yöntemle elde edilen kuantum noktaları TEM, AFM, XPS ve florometrik ile karakterize etmişler ve ikisi arasındaki farklılıkları göstermişler (Luo vd. 2014).

2012 yılında Zhu vd. tarafından yapılan ilgi çekici bir çalışmada, GQDs'ın içerdiği uç karboksilik asit gruplarından farklı alkil amin yapılarıyla fonksiyonlandırılarak yeşilden mavi emisiyona değişen GQDs elde edilmiş ve biyogörüntülemeye kullanılmıştır (Şekil 2.3) (Shoujun vd. 2012).



Şekil 2.3. Farklı alkil amin yapıları ile fonksiyonlandırılmış GQDs'a ait yapısal ve optik özellikler

2012 yılında Tetsuka vd. tarafından yapılan özgün bir çalışmada ise, GQDs uç gruplarından amin yapısı ile farklı sentez şartlarında fonksiyonlandırılarak maviden sarıya değişen emisyonlara sahip yüksek kuantum verimine sahip amin-GQDs'lar elde edilmiş ve bu fonksiyonlandırılmış GQDs'ı esnek PDMS altlık üzerinde desenlemede kullanılmıştır (Şekil 2.4) (Hiroyuki vd. 2012).

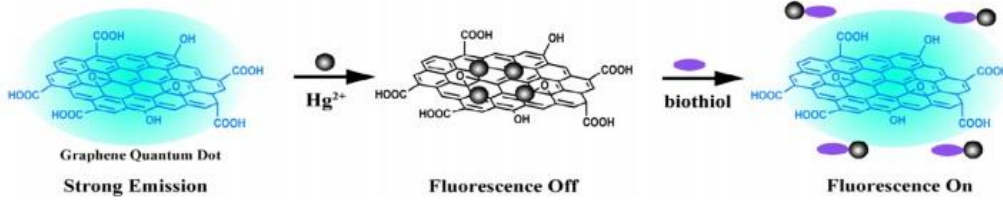


Şekil 2.4. Farklı sentez şartlarında elde edilmiş amin-GQDs'lerin çözelti ve esnek PDMS üzerindeki renkleri ve spektrumları

Shi ve ark. (2015) bu çalışmada oksijence zenginleştirilmiş azotlu grafen kuantum nokta (aGKN) sentezleyerek Hg^{2+} iyonu tayini yapmışlardır. Elde ettikleri aGKN'yı TEM, Raman, XRD, XPS, FT-IR ile karakterize etmişlerdir. Hg^{2+} tayini yapmak için sentezledikleri ışımaya halindeki aGKN ya aynı konsantrasyonda farklı iyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ve Ag^{+}) ekleyerek floresans şiddetindeki değişimleri gözlemlemişlerdir. Bu deney sırasında floresans şiddetindeki en fazla azaltmayı Hg^{2+} iyonu yapmıştır. Böylece aGKN ile Hg^{2+} iyonunun tayinin yapılabileceğini ispatlamışlar (Shi vd. 2015).

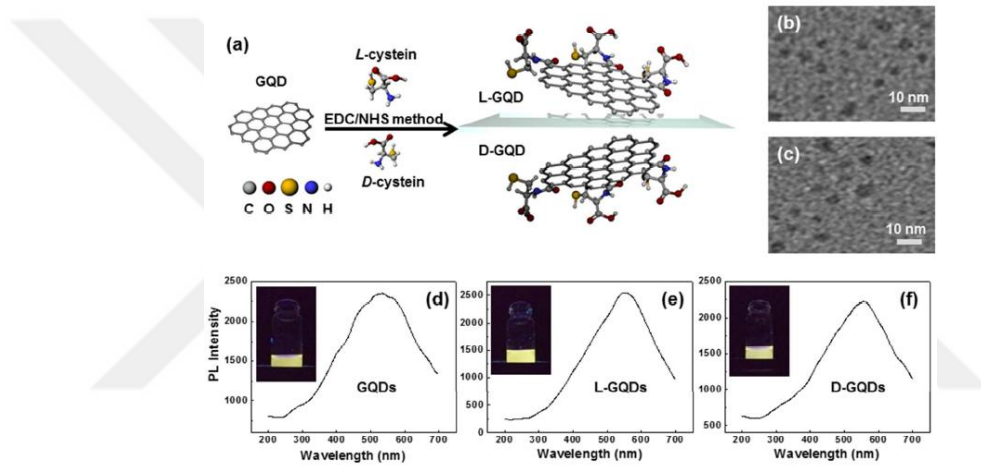
Liu ve ark. (2015) bu çalışmada hücre içi Hg^{2+} tayini yapmışlardır. Tayini yapmak için Hg^{2+} ye karcı seçici olan SR ile fonksiyonlandırılmış grafen kuantum nokta (GKN-SR) sentezlemişlerdir ve bu ürünü TEM, HRTEM, XRD, FT-IR ile karakterize etmişlerdir. Biriktirilen musluk ve göl sularında bulunan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

Wu ve ark. (2014) çalışmalarında grafen kuantum nokta kullanarak sönmeyanma (turn off-turn on) mekanizmasına biyotiyol (glutasyon, sistein ve homosistein) tayini yapmışlardır. İlk olarak ışımaya halindeki grafen kuantum noktaya $70 \mu M$ Hg^{2+} iyonu ekleyip ışımadaki azalmayı gözlemlemişler. Daha sonra biyotiyol (glutasyon, sistein ve homosistein) ekleyip floresans şiddetindeki artışı gözlemlemişler (Şekil 2.5). Bu çalışmada Hg^{2+} ile söndürülmüş grafen kuantum noktaya eklenen glutasyon, sistein ve homosistein'nin konsantrasyonları sırasıyla $5 nM$, $2,5nM$ ve $5 nM$ 'dir (Wu vd. 2014).



Şekil 2.5. GQDs ve floresans değişimleri

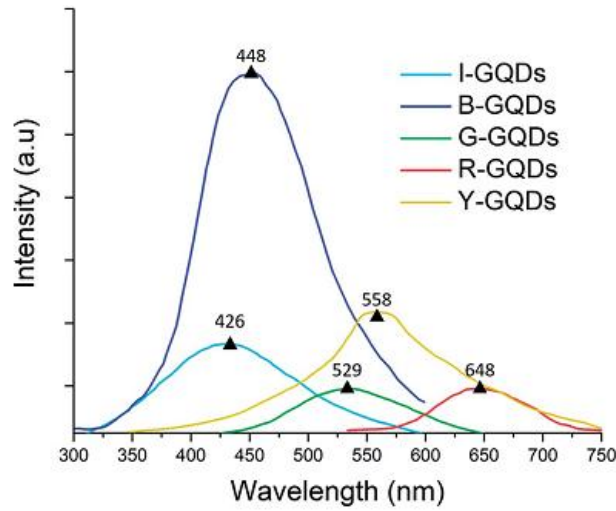
Suzuki ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan literatürde tek olan bu çalışmada GO yüzeyi *D/L*-Cysteine ile fonksiyonlandırılmış ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları yapılmıştır. Fotolüminesans spektrumlarına bakılmıştır (Şekil 2.6.) (Nozomu vd. 2015).



Şekil 2.6. D/L Cysteine ile fonksiyonlandırılmış kiral GQDs

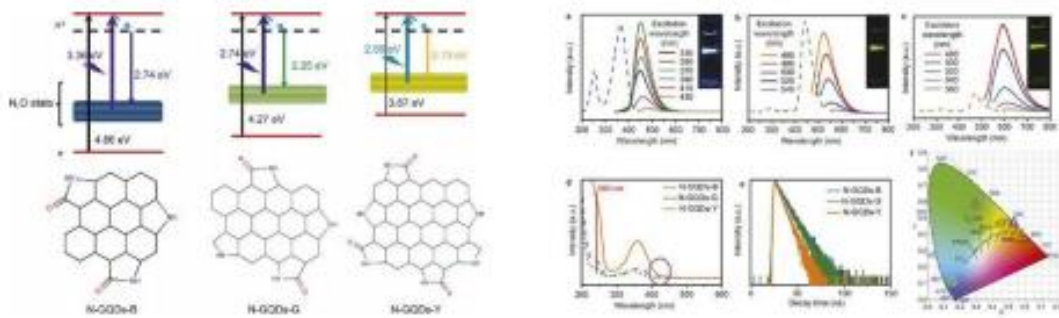
Chhabra Varun A. ve ark. tarafından 2018 yılında yapılan bu çalışmada hammadde olarak grafit pulları kullanılarak bir dizi karboksil fonksiyonlaştırılmış grafen kuantum noktalarının (GQDs) sentezlenmesi için kolay bir yöntem sunulmuştur. Elde ettikleri GQDs'lar, ultraviyole ışınlatma koşulları altında mavi, açık mavi, yeşil, sarı ve kırmızı ışık (400-700 nm yoğunluktaki pikler) yaymış (Şekil 2.7) ve % 50-70 aralığında kuantum verimleri sergilemiştir. Ürünler ultraviyole görünür, fotolüminesans, kızılötesi, Raman ve dinamik ışık saçılım spektroskopileri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş. GQDs'ların üç aydan uzun bir süre boyunca saklandığında foto-ağartmaya karşı oldukça kararlı kaldığı bulunmuştur. Yüksek kaliteli, çok renkli GQDs'ların sentezi için önerilen yöntem, bu nanopartiküllerin uygulanmasını moleküler

biyoteknoloji ve biyomühendisliğe genişletmek için kullanılabilceği öngörülmüştür. (Chhabra vd. 2018).



Şekil 2.7. Elde edilen karboksil GQDs'ların ışımaya spektrumları

2015 yılında Qu vd. gerçekleştirdikleri çalışmada, karbon ve azot kaynağı olarak sitrik asit ve dietilentriamin kullanarak farklı çözücü ortamlarında hidrotermal yöntemle grafen kuantum nokta yapıları elde etmişlerdir. Elde edilen yapılar çözücü ortamından dolayı farklı optik özellikler sergilemiş olup (Şekil 2.8), bunlara ilişkin bant aralıklarının belirlenmesi ne yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. GQDs yapısındaki konjugasyon ve azot içeriği arttıkça kırmızıya kayma görüldüğünü ifade etmişlerdir. Çalışmalarında uygulama olarak biyogörüntüleme gerçekleştirmişlerdir (Qu vd., 2015).

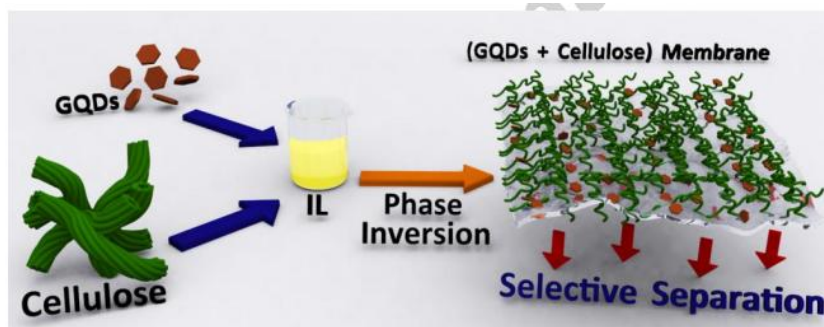


Şekil 2.8. Farklı çözücü ortamlarında elde edilen GQD'ın optik özellikleri

Colburn vd. tarafından 2018 yılında yapılan diğer bir çalışmada küçük moleküllerin zarlarla seçici olarak ayrılması, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları arasındaki performans boşluğu tarafından engellenir. Bu çalışmada, küçük molekülleri ($> 300\text{Da}$) etkin bir şekilde kaldırabilen bir zar, bir iyonik sıvı (1-etil-3-metilimidazolyum asetat) kullanılarak bir selüloz zarına grafen kuantum noktaları (GQD'ler) dahil edilmişler. (Şekil 2.9). GQD'nin bir iyonik sıvı kullanılarak selüloz membranlara dahil edilmesi, geleneksel karışık matris membranlara göre çeşitli avantajlar getirmektedir. Bun avantajlar;

- ✓ GQD'ler, periferik hidroksil ve karboksil gruplarında bol miktarda bulunmaktadır, dolayısıyla GQD'ler, hidrojen bağı yoluyla selüloz ile güçlü bir bağa sahiptir ve stabil bir kompozit membran oluşturur.
- ✓ GQD'lerin negatif yüzey yükü, kümelenmeyi önlemeye yardımcı olur.
- ✓ GQD'nin boyutu (5nm), zarlarda kullanılan çoğu nanopartikülden daha küçüktür ve ilginç gözenek oluşturma özelliklerine izin verir.

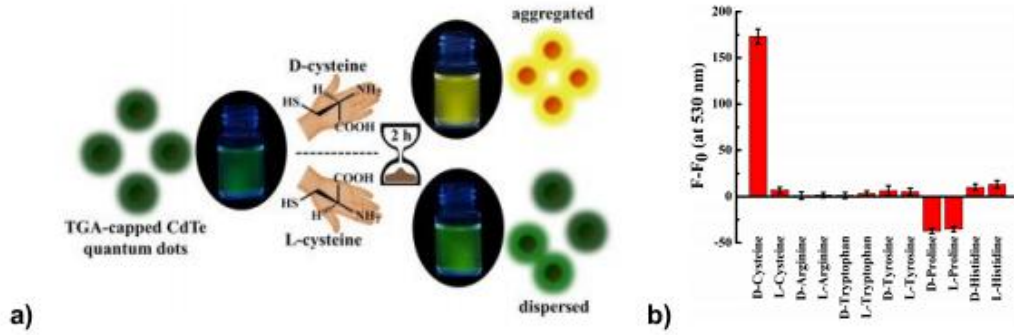
GQD-selüloz zarları, su içinde çözücü ile indüklenmemiş faz ayrımı ile hazırlanmıştır. GQD'lerin yaklaşık %45'inin solüsyondan membrana dahil olduğu belirlenmiştir. GQD'lerin membran yüzeyine yerleştiği, membranın negatif yüzey yükünü ve geliştirilmiş hidrofilitatesini sağladığı belirlenmiştir. GQD'ler, membran içinden konvektif akış sonrası hiçbir sızıntı olmadığını göstermiştir. GQD'nin membran geçirgenliği ve reddi üzerindeki etkisi konvektif akış deneyleri ve daha uzun süreli geçirgenlik çalışmaları ile incelenmiştir (Colburn vd. 2018).



Şekil 2.9. GQDs'la fonksiyonlandırılmış selüloz membran sentez şeması

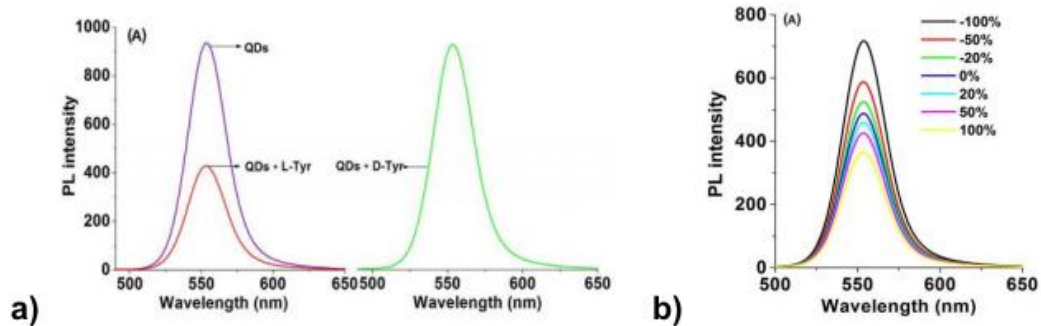
2017 yılında “Scientific Reports” dergisinde yayımlanan diğer bir önemli çalışmada ise (Ghasemi vd., 2017), tiyoglikolik asit fonksiyonlandırılmış CdTe kuantum nokta ile sistein molekülleri için floresans kiral ayırt edici sonuçlar elde

edilmiştir. Tez çalışmalarımızda elde edilen bazı sonuçlara benzer şekilde, Şekil 2.10a'dan görüldüğü gibi *D*-sistein ile topaklanma (agregasyon) sergilerken, *L*-sistein için herhangi bir değişikliğin oluşmadığı ifade edilmiştir. Gözlenen bu farklılığın kuantum noktaya ait floresans ışımalarında renk değişimi ile gözleendiği ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra, bu kiral ayırt etmenin bazı amino asitler için elde edilemediği de raporlanmıştır (Şekil 2.10b).



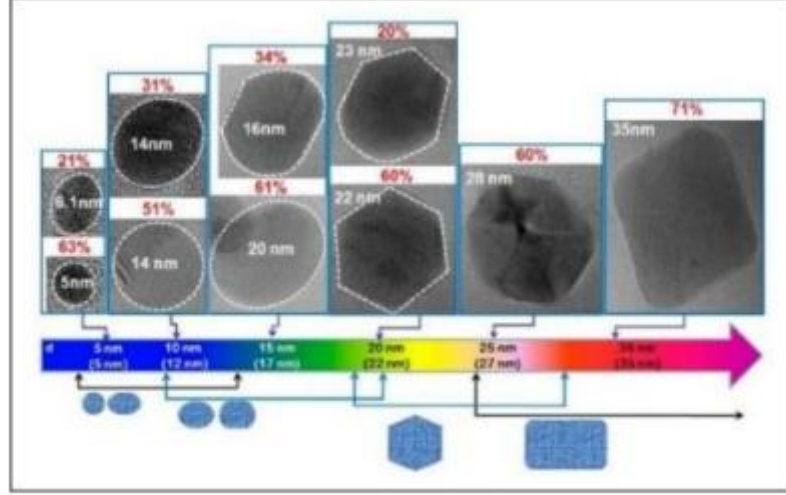
Şekil 2.10. Tiyoglikolik asit fonksiyonlandırılmış CdTe kuantum noktanın **a)** sistein enantiyomerleri **b)** farklı yapılar için gözlenen floresans kiral ayırt edici sonuçlar (Ghasemi vd., 2017)

Kiral kuantum noktalar üzerine gerçekleştirilen diğer bir çalışmada (Gao vd., 2017), N-asetil-L-sistein ile fonksiyonlandırılan CdSe/CdS kuantum noktasının tirozin enantiyomerlerine karşı farklı floresans sönmeler sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 2.11a). Ardından farklı konsantrasyonlarda ve enantiyomerik karışımlarda kiral seçicilik çalışmaları yapılmıştır (Şekil 2.11b).



Şekil 2.11. a) N-asetil-L-sistein ile fonksiyonlandırılan CdSe/CdS kuantum noktasının tirozin enantiyomerlerine karşı farklı floresans sönmeleri **b)** Kiral seçicilik çalışmaları

2012 yılında Kim vd. tarafından yapılan ilgi çekici diğer bir çalışmada, tabaka boyutlarının (5-35 nm aralığında) GQDs'nin optik özelliklerine etkisi detaylı olarak incelenmiş ve boyutlar kadar GQDs'daki tabaka kenar şekillerinin (zigzag, armchair vb.) katkısının olduğu ortaya konmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. GQDs'nin optik özelliklerinin tabaka boyutu ve şekliyle değişimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan yüksek saflıkta grafit tozu (99,99), H₂SO₄, H₃PO₄, H₂O₂, KMnO₄ (99%), K₂S₂O₈, P₂O₅ ve BaCl₂ yanı sıra kiral merkezlere sahip amino asit ve biyolojik aktif basit organik amino asitlerin *D*- ve *L*- formları global kimyasal ürün dağıtıcılarından (SigmaAldrich, Merck) tedarik edilmiştir. Grafen kuantum nokta sentezinde kullanılan, N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilkarbodimid (EDC) klorür tuzu, N-hidroksisüksinimid (NHS) gibi diğer kimyasallar da aynı firmalardan temin edilmiştir. Herhangi ek bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Öncelikle amino asit ve çözeltileri olmak üzere sıcaklığa duyarlı tüm kimyasallar +4 °C'de soğutucu içerisinde saklanmıştır. Bunların yanı sıra, asetik asit, etil alkol, toluen, diklorometan, DMSO ve DMF gibi çözücüler ise analitik saflıkta olmak üzere farklı firmalardan (Aldrich, Merck, Fluka, TCI, Alfa Aesar vb.) temin edilmiştir. Deney esnasında çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

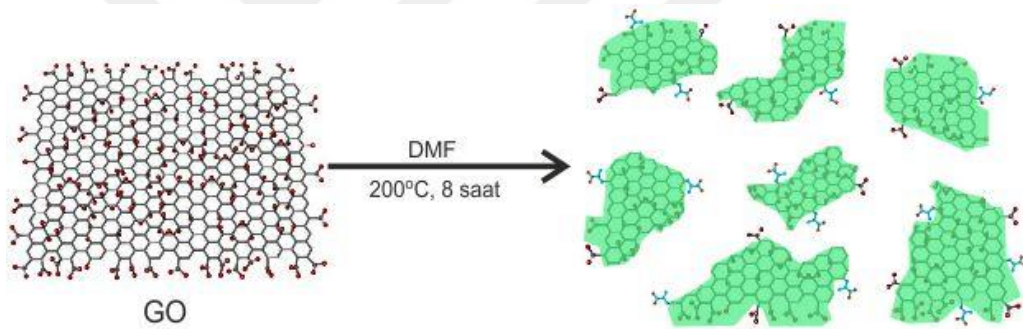
UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri Shimadzu UV-1800 çift ışıklı spektrofotometre, FT-IR analizleri için Perkin Elmer 100 FT-IR (BITAM, Necmettin Erbakan Üniv.), Raman analizleri için Renishaw-inVia Raman spektrometresi (BITAM, Necmettin Erbakan Üniv.), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) için Thermo Scientific K-Alpha X-ışını fotoelektron spektroskopisi (R&D Center, Boğaziçi Üniv.) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) olarak Q-Scope USPM (R&D Center, Boğaziçi Üniv.) ve Park XE7, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX (R&D Center, Boğaziçi Üniv.) ve (ZEISS EVO LS 10 (İLTEK, Selçuk Üniversitesi), geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri için FEI Tecnai G2-F30 (UNAM, Bilkent Üniv.) ve Jeol 2100F 200kV RTEM (MERLAB, ODTU), optik özelliklerinin belirlenmesinde PTI QuantaMaster-40 steady state spektrofotometre (QM-40) cihazı kullanılmıştır.

3.3. Grafen Kuantum Nokta Sentezi

3.3.1. Azot Katkılanmış Grafen Kuantum Nokta Sentezi

Grafen kuantum nokta sentezi için Grafen Oksit kullanılmıştır. Kullanılan Grafen Oksit (GO) sentezi literatürde bulunan Hummers metoduna göz önüne alınarak grubumuz tarafından taze olarak elde edilmiş (Zor 2016), FT-IR ve Raman spektroskopisiyle teyit edilerek tekrarlanmıştır.

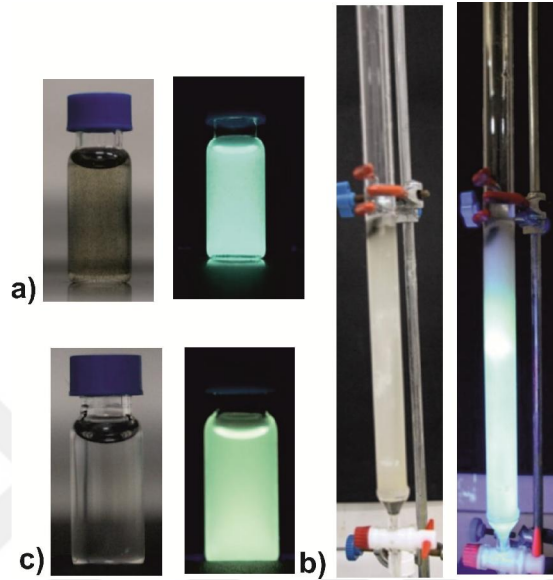
Yüksek kuantum verimine sahip azot ve/veya kükürt katkılanmış grafen kuantum noktaların elde edilmesi için ilgili literatürler incelenmiştir. Bu noktada hem boyut küçülmesinin gerçekleştiği hem de yapıya hetero atom olarak azot atomu katkılamanın sağlandığı bir işlem olan Zhu vd. (2012) tarafından yürütülen yöntem uygulanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. N-GQDs elde edilmesine ait şematik gösterim

Bu yöntem göz önünde bulundurularak grafen kuantum nokta sentezlenmesi amacıyla grafen temelli başlangıç malzemesi olarak 300 mg GO üzerine 20 mL DMF ilave edilerek, 30 dk homojenizatörde bekletilerek dağılması sağlanmıştır. Ardından teflon cidarlı otoklava aktarılmış ve etüvde 200 °C'de 8 saat bekletilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sonra etüv içerisinde oda sıcaklığına soğutulan karışım içerisindeki kaba partiküllerden kurtulabilmek için 6000 rpm'de 10 dk. santrifüj yapılmıştır. Sentez sonucunda kuantum noktanın gün ışığı altında açık kahverengi-gri bir çözelti olduğu ve UV lamba altında ise yeşil floresans özelliği belirlenmiştir. (Şekil 3.2a) Hazırlanmış olan N-GQDs'un aynı boyutlara sahip homojen dağılım göstermesini sağlamak ve sentez sonrasında başlangıç materyallerinden kalanları ayırabilmek için kolon kromatografisine ilaveten kaset diyaliz işleminden (MWCO 0,5 kDa) yararlanılmıştır. Sabit faz olarak silika jel kullanılırken, hareketli faz olarak öncelikle çok az miktarda

diklorometan ve metanol (2:1 oranında) geçirilmiştir. Fraksiyonların ayrılmasının hemen ardından saf su ile yürütmeye devam edilmiştir (Zhu vd., 2012). İz miktardaki ilk iki banttın sonra, Şekil 3.2b’de görülen üçüncü bant ana ürün olarak alınmıştır. Saflaştırılan N-GQDs, Şekil 3.2c’de verildiği gibi gün ışığı altında berrak bir görüntüye sahipken, UV altında yeşil ışımaya sahip olduğu görülmüştür.

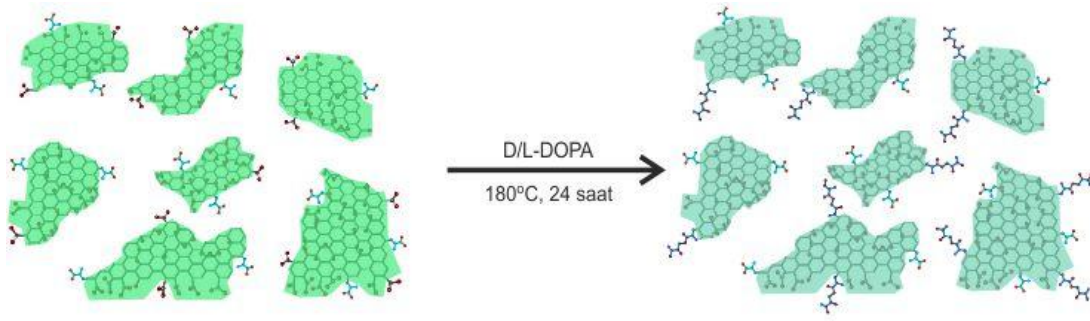


Şekil 3.2. N-GQDs’a ait dijital fotoğraflar saflaştırma a) öncesi b) esnası ve c) sonrası

Sonuç olarak azot katkılanmış ve yüksek kuantum verime sahip (QY=%19,3) N-GQDs elde edilmiş olup ileri aşamalarda kullanılmak için +4°C’de saklanmıştır.

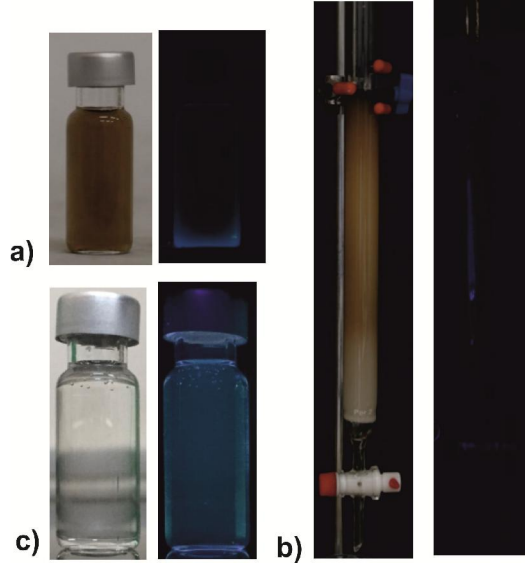
3.3.2. Enantiyo Seçici Kuantum Noktaların Sentezi

N-GQDs’a kiral merkez içeren karbon atomları sağlamak için yapılan fonksiyonlandırmalardan birisi olan çapraz bağlayıcı kullanmaksızın gerçekleştirilen ve 2016 yılında Yang vd. tarafından önerilen hidrotermal yöntem kullanılmıştır (Şekil 3.3). Bu amaçla N-GQDs’dan 3 mL alınarak üzerine 9 mL DMF eklenerek seyreltildi ve üzerine 7,75 mg *L*- DOPA ilave edilerek teflon cidarlı otklava aktarılan karışım etüvde 180 °C’de 24 saat tutuldu. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışım otklavdan behere aktarılmıştır. Elde edilen bu karışım içerisindeki kaba partiküllerden kurtulmak için 6000 rpm’de 10 dk. santrifüj yapıldıktan kolon kromatografisine (10:1 su-metanol) tabi tutulmuştur. Aynı sentez işlemi *D*-DOPA için de gerçekleştirilmiştir.

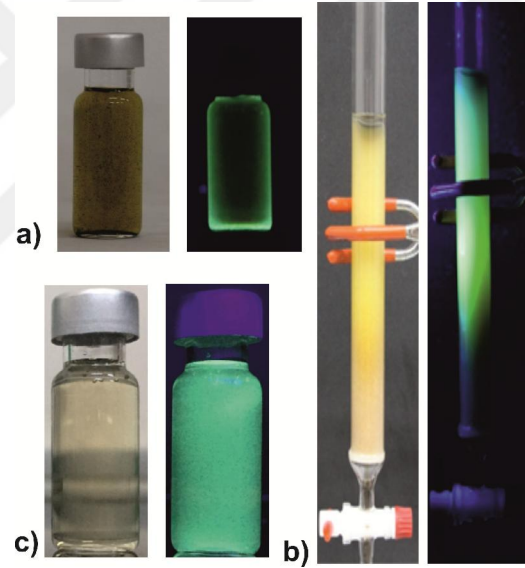


Şekil 3.3. *D-* ve *L-* DOPA kullanılarak elde edilen kiral GQDs sentez şeması

Yapılan sentezden sonra elde edilen *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs ait gün ve UV ışık altındaki fotoğraflar sırasıyla Şekil 3.4a ve 3.5a'da verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi ilgi çekici bir şekilde sırasıyla *D*-DOPA ve *L*-DOPA kullanılarak elde edilen *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs çözeltilerinin gün ışığında farklı renklere sahip olduğu gözlemlendi. Bununla orantılı olarak da, dikkat çekici bir şekilde UV ışık altındaki fotoğraflarında *D*-cN-GQDs içeren çözelti çok zayıf nitelikte mavi tonlu bir ışımaya gösterirken (kuantum verim %3,3), *L*-cN-GQDs çözeltisinin kuvvetli yeşil floresans ışımaya sergilediği (kuantum verim %11,9) gözlemlenmiştir. Bu farklılığın deneysel hatadan kaynaklanabileceği düşünülmesinin ardından gerçekleştirilen 8 tekrar sentezinde de aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür. Hazırlanmış olan *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'un aynı boyutlara sahip homojen dağılım göstermesini sağlamak ve sentez sonrasında başlangıç materyallerinden kalanları ayırabilmek için kolon kromatografisine ilaveten kaset diyaliz işleminden (MWCO 0,5 kDa) yararlanılmıştır. Sabit faz olarak silika jel kullanılırken, hareketli faz olarak öncelikle su ve metanol (9:1 oranında) geçirilmiştir. Benzer niteliklerin sürdüğü bu aşamalar sonucunda elde edilen nihai *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'a ait gün ışığı ve UV ışık (365 nm) altındaki fotoğrafları Şekil 3.4c ve 3.5c'de verilmiştir. Her iki çözelti de gün ışığı altında berrak görünüme sahipken, 365 nm UV ışık altında ise farklı davrandıkları görülmüş, *L*-cN-GQDs çözeltisinin kuvvetli yeşil renkte ışımaya gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.4. *D*-DOPA ile elde edilen *D*-cN-GQDs'a ait dijital fotoğraflar saflaştırma a) öncesi b) esnası ve c) sonrası



Şekil 3.5. *L*-DOPA ile elde edilen *L*-cN-GQDs'a ait dijital fotoğraflar saflaştırma a) öncesi b) esnası ve c) sonrası

3.4. Floresans Ölçümler

Belirlenen konsantrasyonda kuantum noktaların tampon ortamında hazırlanan çözeltilerine ait uyarma ve ışınım spektrumlarının elde edilmesinin ardından, sulu ortamda hazırlanan amino asit enantiyomerlerinin stok çözeltilerinden belirlenen miktarlarda eklenerek toplam hacim 3 mL olacak şekilde floresans değişimleri

incelenmiştir. Belirlenen maksimum uyarma dalga boyunda PTI QuantaMaster-40 steady state spektrofloreometre (QM-40) cihazı ile elde edilen ışımaya spektrumları farklı konsantrasyondaki amino asit enantiyomerleri ile değerlendirilmiştir. Enantiyo-seçicilik elde edilen amino asit türevleri için toplam konsantrasyon sabit kalacak şekilde farklı yüzdelerde enantiyomer içeren çözeltilerde de ölçümler tekrarlanmıştır.

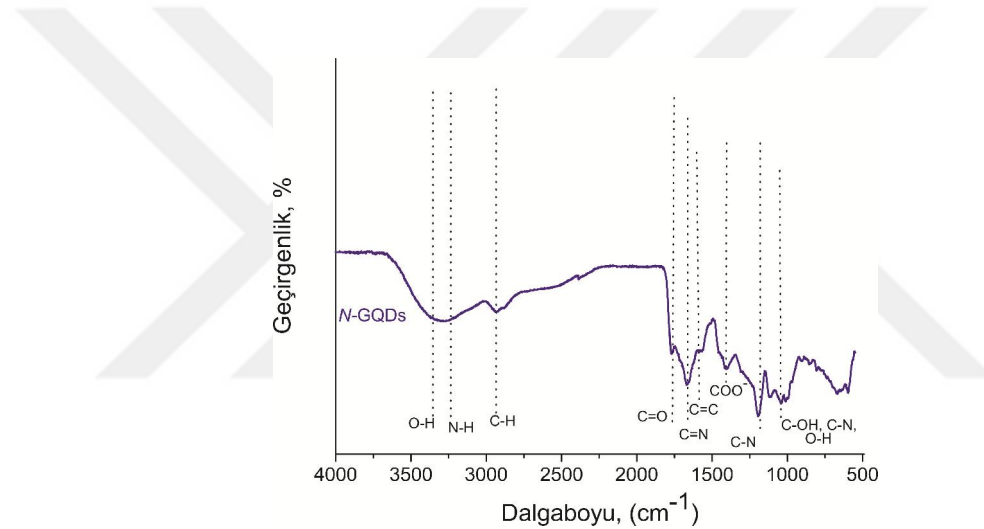


4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Grafen Kuantum Nokta Karakterizasyonu

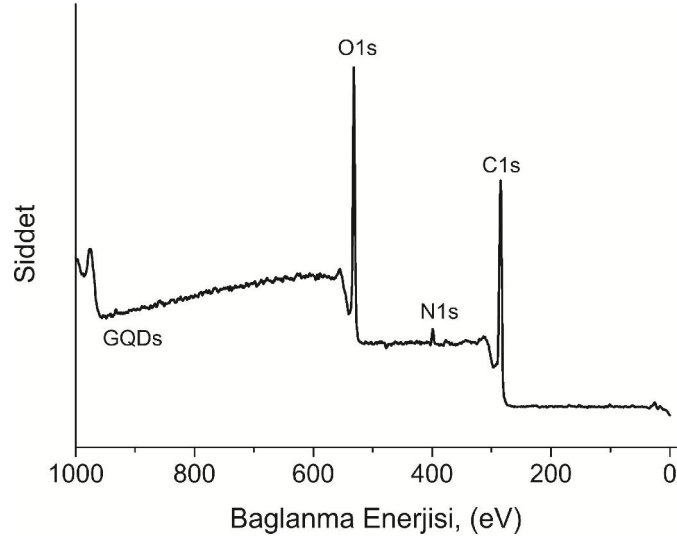
4.1.1. Azot Katkılanmış Grafen Kuantum Nokta Karakterizasyonu

Enantiyo-seçici floresans çalışmalarımızda olumlu sonuçların elde edildiği kiral GQDs yapılarının (*D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs) yanı sıra, kıyaslamak için bunların sentezinde ara ürün olarak kullanılan N-GQDs'nin de detaylı karakterizasyonu yapısal ve morfolojik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla N-GQDs için elde edilen FT-IR, XPS, Raman, TEM ve AFM sonuçları sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



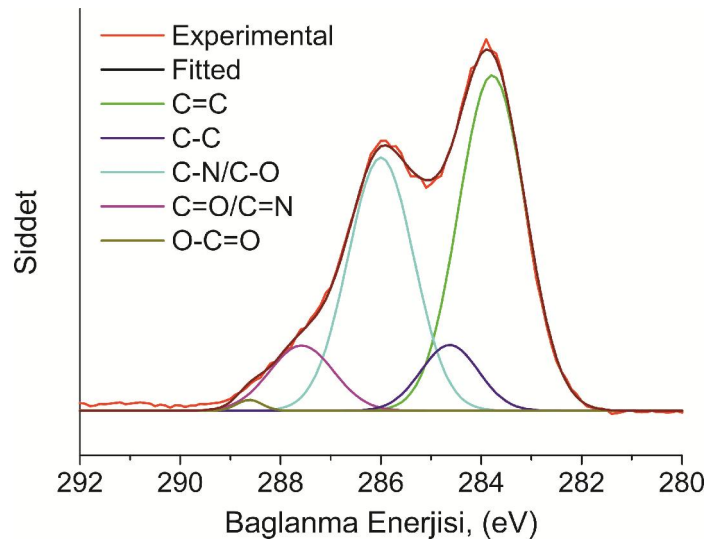
Şekil 4.1. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen FT-IR spektrumları

Şekil 4.1'de verilen FT-IR spektrumunda elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda DMF yapısının parçalanmış GO tabakasına aşılması sonucu, GO'ye ait spektrumdan farklı olarak 1750 cm^{-1} civarında gözlenen C=O titreşim bandı ve 3200 cm^{-1} civarı gözlenen O-H gerilme titreşim bantlarında nispeten zayıflama görülmüştür. Oluşan amit yapısından dolayı da 1200 cm^{-1} 'de elde edilen bantlarda genişleme görülmüştür.

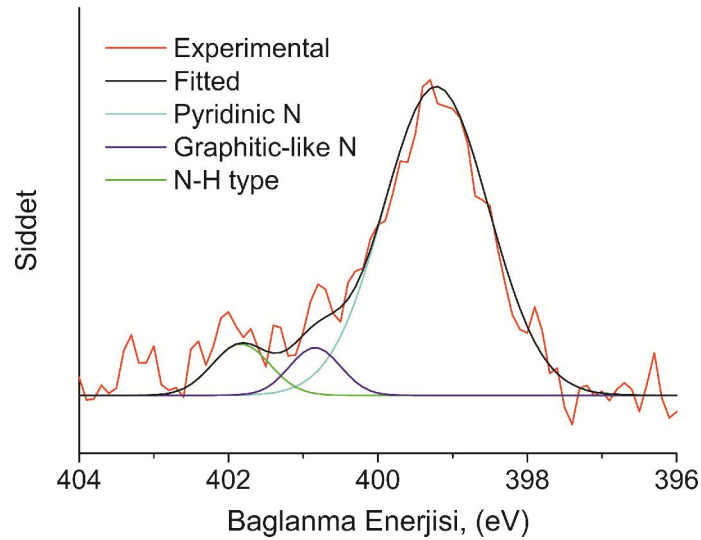


Şekil 4.2. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen XPS spektrumları

FT-IR'daki değişimleri teyit etmek için Şekil 4.2'de verilen XPS sonuçlarında ise GO tabakasına katılan azot atomunun varlığı tam aralık sonuçları ile dekonvolüsyon edilmiş yaklaşık ~ 285 ve 400 eV civarındaki sırasıyla C1s ve N1s pikleriyle de doğrulanmıştır (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). C1s için gerçekleştirilen dekonvolüsyon sonuçlarında C=C, C-C, C-N/C-O, C=O/C=N ve O-C=O bağlarına ilişkin $283,8$, $284,7$, $286,0$, $287,6$ ve $288,8$ eV civarında pikler elde edilmiştir. Diğer taraftan, N1s için gerçekleştirilen dekonvolüsyon sonuçlarında ise piridinik, grafitik ve N-H tipi azot atomlarının bağlarına ilişkin yaklaşık $399,2$, $400,9$, $401,9$ eV civarında pikler gözlenmiştir.

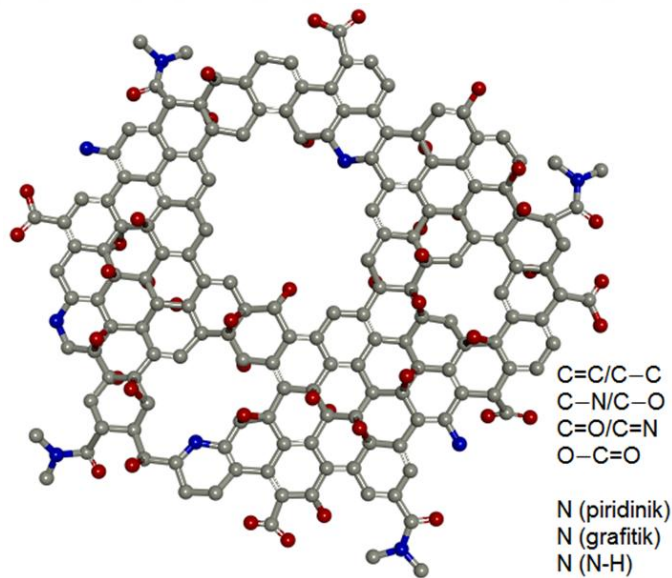


Şekil 4.3. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen XPS spektrumları



Şekil 4.4. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen XPS spektrumları

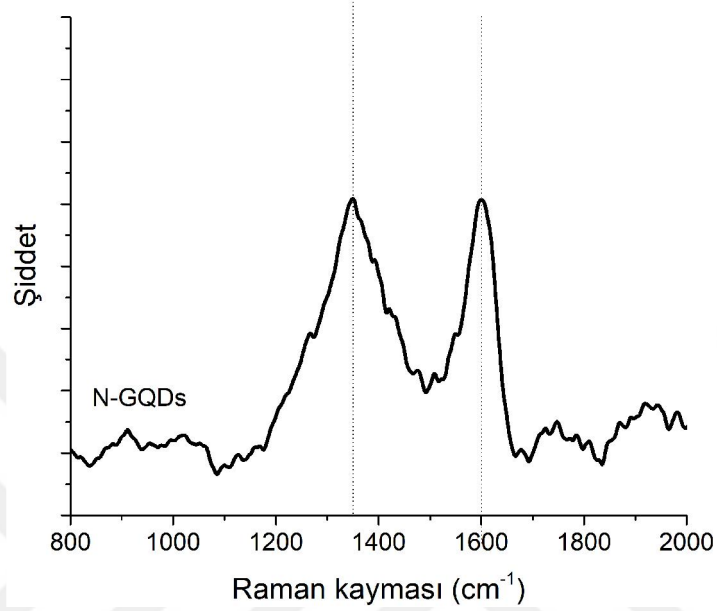
Yukarıda elde edilen sonuçlar, nano boyutlara parçalanan GO tabakasına azot atomu içeren organik yapıların (DMF) aşılmasının yanı sıra bazı halkaya katılma reaksiyonlarının da gerçekleştirilmesi ile elde edilen kuantum noktaya ait muhtemel yapı Şekil 4.5'de verilmiştir (Wang vd., 2014).



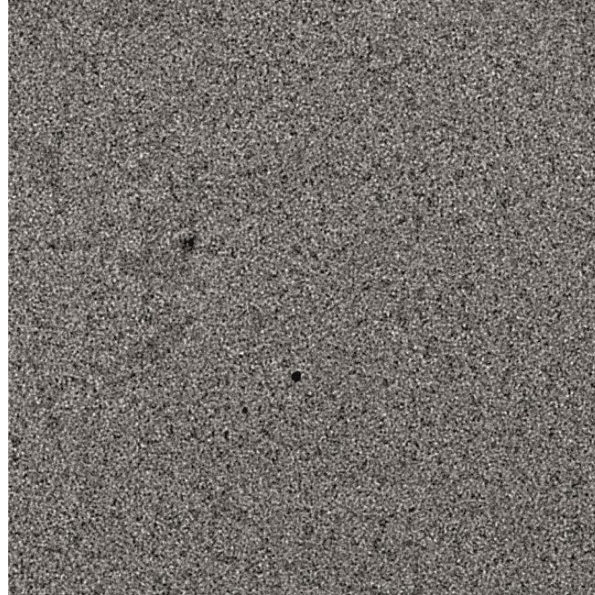
Şekil 4.5. N-GQDs'ün için önerilen muhtemel yapı

N-GQDs'un sentezinde kullanılan literatürle (Zhu vd., 2012) son derece uyumlu olan bu sonuçların yanı sıra grafen tabakasının varlığı Raman spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Şekil 4.6). Ayrıca, 1360 ve 1600 cm^{-1} 'de karakteristik D ve G

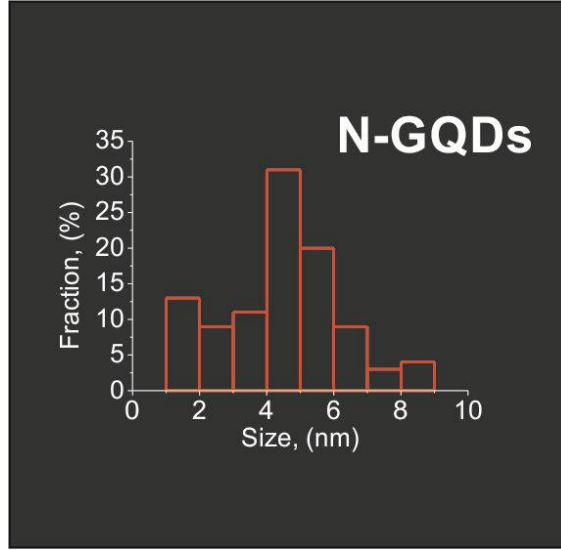
bantlarının gözleendiği sonuçlarımızda, elde edilen D bandının GO'e göre nispeten daha geniş olarak (daha büyük FWHM) elde edilmesi tabakalara azot atomlarının katkılıandığını doğrulayan diğeri bir unsur olarak değerlendirilebilmektedir (M.Wu vd.,2014).



Şekil 4.6. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen Raman spektrumları

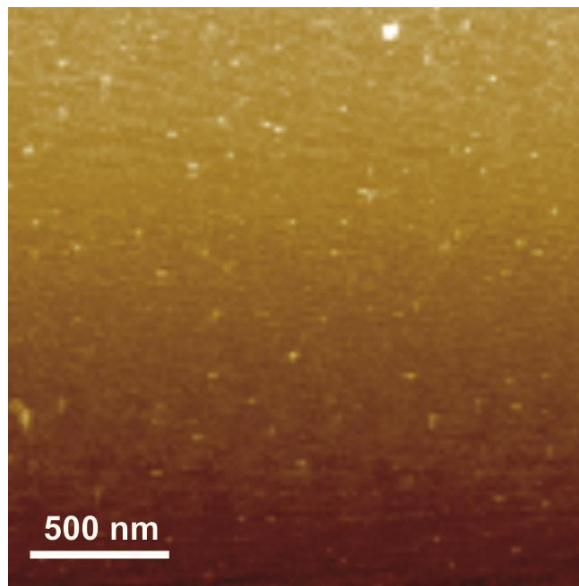


Şekil 4.7. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen TEM



Şekil 4.8. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen TEM sonuçlarına göre parçacık dağılımı

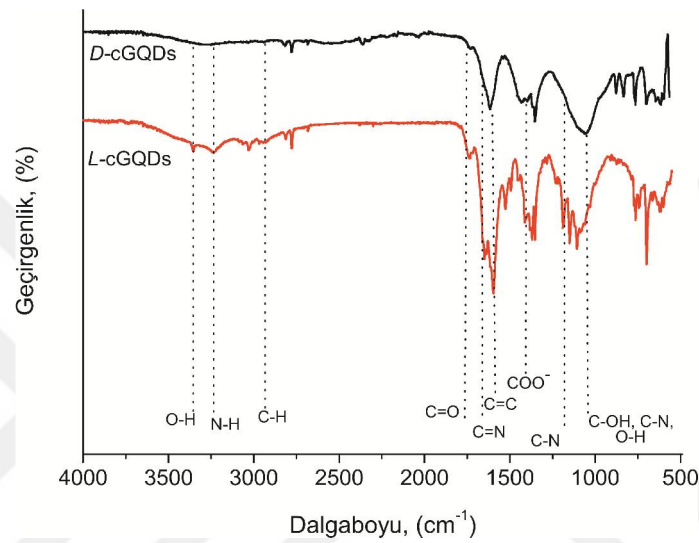
N-GQDs'ün morfolojik karakterizasyonu için elde edilen TEM sonuçlarında (Şekil 4.7) ise partikül boyut dağılımının homojen olduğu görülmüş olup, ortalama partikül boyutunun 5 nm civarı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Bununla birlikte partikül dağılımı AFM sonuçları ile de görüntülenmiş olup, homojen dağılıma sahip olan partiküllerin sergilediği dağılım Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen N-GQDs'ün karakterizasyonu başarı ile tamamlanmış olup ileri aşamalarda kullanılabilecek nitelikte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. N-GQDs'ün karakterizasyonu için elde edilen AFM

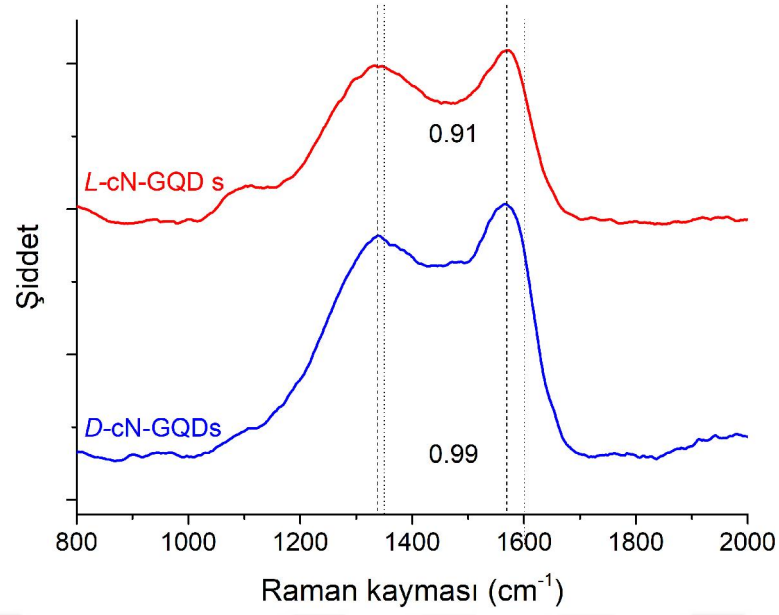
4.1.2. Enantiyo Seçici Kuantum Noktaların Karakterizasyonu

Bölüm 3'te sentezinden ayrıntılı olarak bahsedilen ve oldukça ilgi çekici ve özgün niteliklere sahip *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'nin enantiyo-seçici floresans çalışmalarında olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Detaylı karakterizasyonları gerçekleştirilen bu yapılara ait yapısal ve morfolojik sonuçlar aşağıda verilmiştir.



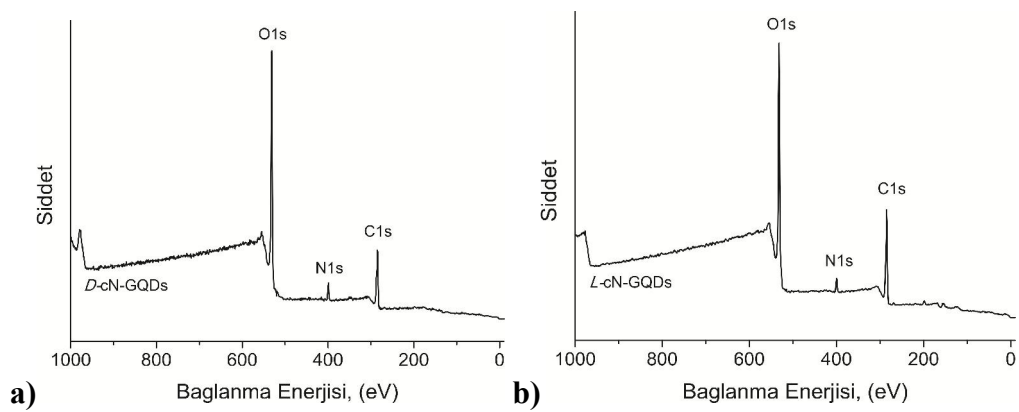
Şekil 4.10. *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'nin karakterizasyonu için elde edilen FT-IR spektrumları

FT-IR yapısal karakterizasyonunun verildiği Şekil 4.10'da her iki kuantum noktaya ait spektrumlar bir arada sunulmuştur. Her iki kuantum nokta için de fonksiyonlandırmada başlangıç malzemesi olarak kullanılan N-GQDs'deki oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait absorpsiyon bantlarını taşımalarının yanı sıra yapıya katılan yeni azot atomlarından kaynaklanan farklı şiddetlerde 1660 cm^{-1} (C=N), 1210 cm^{-1} (C-N) ve 3200 cm^{-1} civarında (N-H) yeni pikler de gözlenmiştir (Şekil 4.10).



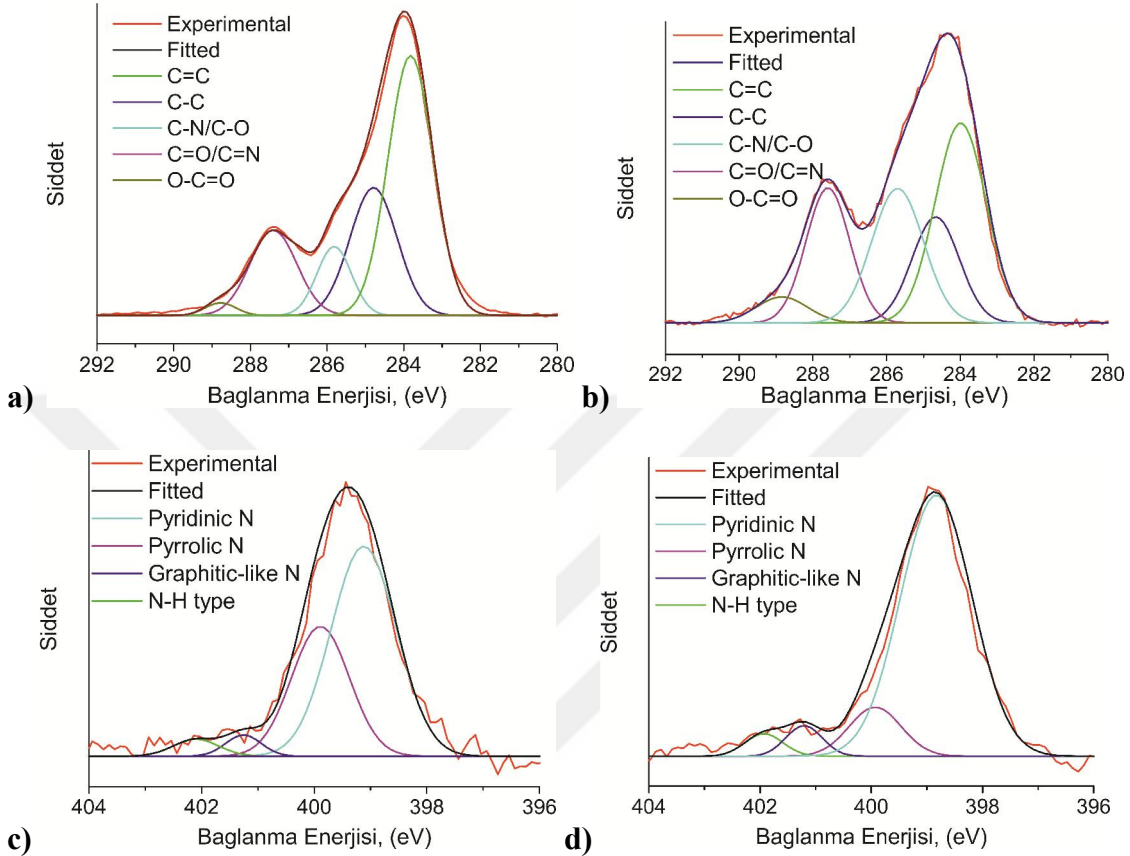
Şekil 4.11. *D-cN-GQDs* ve *L-cN-GQDs*'nin karakterizasyonu için elde edilen Raman spektrumları

Heteroatom katkılanmış literatürlerle (Hsu vd., 2012; Zhang vd., 2016) uyumlu bölgelerde çıkan FT-IR spektrumlarının yanı sıra elde edilen Raman spektrumları da grafen tabakalarını doğrulayacak şekilde D (1355 cm^{-1}) ve G (1590 cm^{-1}) bantlarını sergilemiştir (Şekil 4.11). Ayrıca, N-GQDs'e ait spektruma nispeten D bantlarının daha geniş olması GO tabakasına azot atomlarının katkılanmasını doğrulayan diğer bir unsurdur (Dai vd., 2014).



Şekil 4.12. a) *D-cN-GQDs* ve **b)** *L-cN-GQDs* için tam aralık XPS spektrumları

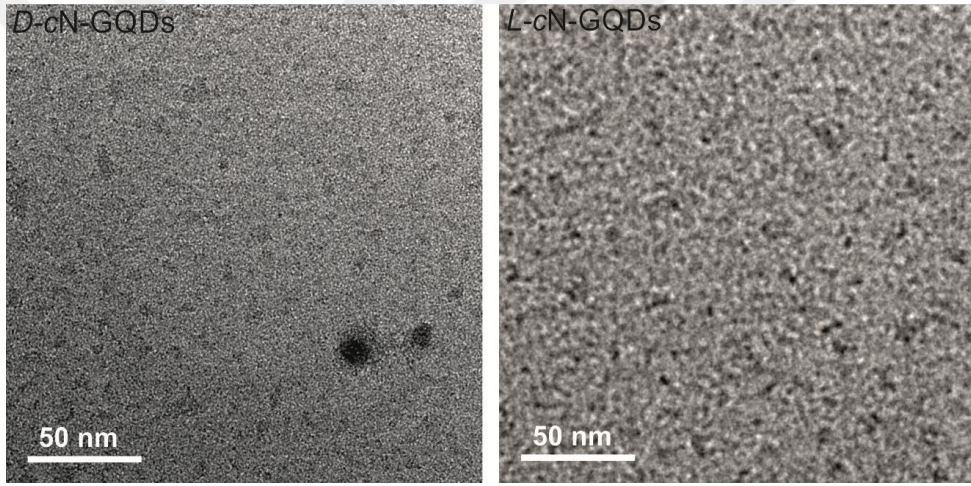
Yapısal karakterizasyonu daha net açıklayabilmek için elde edilen XPS spektrumlarından ise yapıda bulunan azot atomları tam aralık spektrumlarında azot atomuna ait piklerin varlığı ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.12).



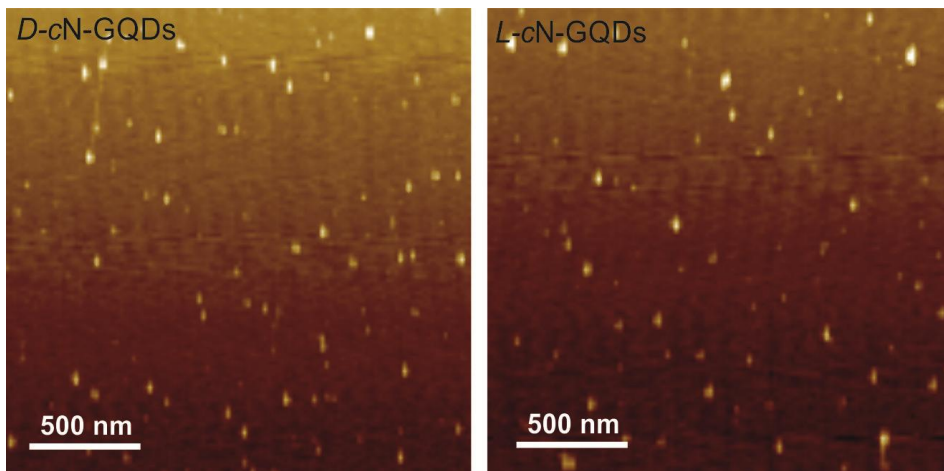
Şekil 4.13. a-c) D-cN-GQDs ve b-d) L-cN-GQDs dekonvolüte XPS spektrumları

C1s ve N1s atomları için gerçekleştirilen dekonvolüsyon sonuçlarından kuantum nokta tabakalarında bulunan bağ türleri de tespit edilmiştir. Şekil 4.13a ve 4.13b'den görüldüğü gibi, her iki kuantum nokta için de başlangıç malzemesi olarak kullanılan N-GQDs'e göre farklı bağlara sahip azot türleri gözlenmiştir. FT- IR sonuçlarımızı da doğrulayan bu sonuçlarda D-cN-GQDs ve L-cN-GQDs yapılarındaki piridinik-N, pirolitik-N ve grafitik-N türlerine ait sırasıyla 399,2, 400,0 ve 400,9 eV'daki piklerde artış gözlenmiştir. Bu sonuç, N-GQDs 'teki tabakalara D- ve L-DOPA'nın katkılanması esnasında azot içeren yeni beş ve altı üyeli halkalı yapıların da oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.14). Ayrıca, burada önemli olan diğer bir unsur da, D-cN-GQDs yapısında beş üyeli halkalı yapıya sahip olan pirolitik-N atomlarının L-cN-GQDs'e göre nispeten daha fazla oranda gözlenmesidir. Benzer literatürlerde (Zhu vd., 2015; Sk vd., 2014) beş üyeli halkaya sahip pirolitik-N atomunun artışının floresans

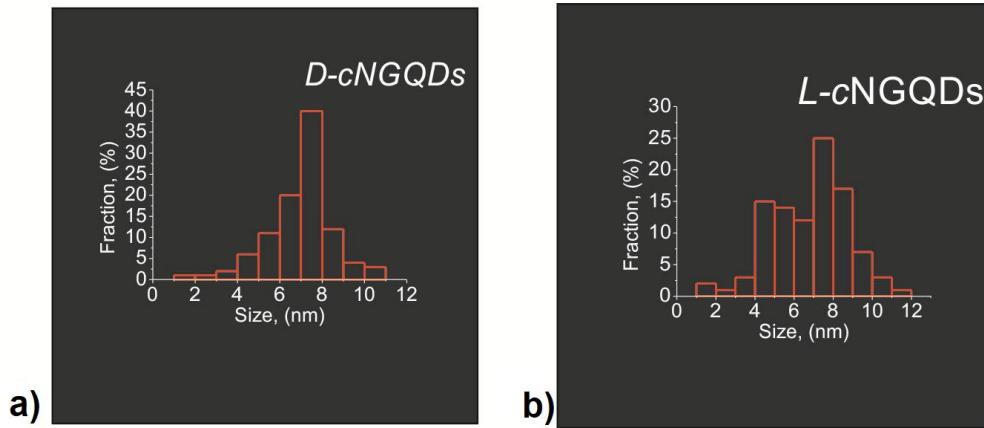
ışımalarında maviye kaymaya neden olduğu vurgulanmıştır ki, bu durum *D*-cN-GQDs için Şekil 3.4’de gösterilen mavi floresans ışımının açıklanmasına imkan sunmaktadır. Sonuç olarak, N-GQDs’e aşılana (grafting) farklı uzaysal dizilişe sahip *D*- ve *L*-DOPA ile aynı nitelikte ancak farklı oranlarda bağ yapısına sahip tabakaların (*D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs) oluştuğunu gösteren bu veriler her iki yapı için de gözlenen farklı floresans ışımaya nedenini açıklar niteliktedir. Benzer durum literatürde birbirinin izomeri olan *o*-fenilendiamin, *m*-fenilendiamin *p*-fenilendiamin ile elde edilen kuantum noktalarında da gözlenmiş olup, farklı yapısal ve floresans özelliklere sahip yapılar elde edilmiştir (Jiang vd., 2015).



Şekil 4.15. *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs için sırasıyla TEM görüntüleri



Şekil 4.16. *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs için sırasıyla AFM görüntüleri

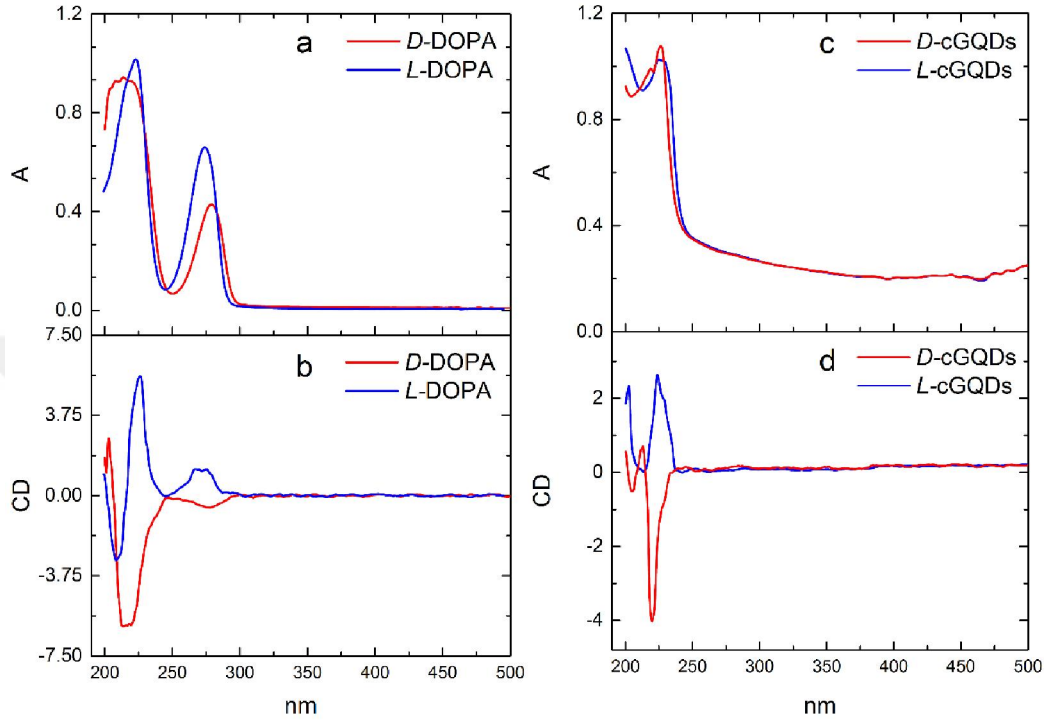


Şekil 4.17. a) *D*-cN-GQDs ve b) *L*-cN-GQDs'e ait parçacık boyut dağılımları

Yapısal karakterizasyonların yanı sıra *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs için gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyonların sonucu elde edilen TEM ve AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. TEM görüntülerinde olduğu gibi AFM sonuçlarından da homojen dağılıma sahip taneciklerin benzer boyutlarda olduğu doğrulanmıştır. TEM sonuçlarının ImageJ programında değerlendirilmesi ile elde edilen parçacık dağılımlarına ait sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'un elde edilmesinde kullanılan N-GQDs'e ait parçacık dağılımı 5 nm civarı iken (Şekil 4.8), hem *D*-cN-GQDs hem de *L*-cN-GQDs'un partikül dağılımının 7 nm civarı olduğu görülmüştür (Şekil 4.17). Tanecik boyutlarının yakın nitelik göstermesine rağmen içerdiği kimyasal bileşen ve bağlardan dolayı farklı floresans özelliklere sahip benzer çalışmalar literatürde de bulunmaktadır (Ding vd., 2016). Bu durum yukarıda yapısal karakterizasyonda da açıklandığı gibi elde edilen floresans özelliklere ait farklılığın boyuta dayalı olmadığı, bu kuantum noktaların içeriklerinden kaynaklandığını göstermiştir.

Yukarıda ifade edilen yapısal ve morfolojik karakterizasyonların yanı sıra *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'un kiral özelliğini sergilemek için dairesel ikirenklilik (circular dichroism, CD) ölçümleri de alınmıştır. Yapıdaki kiral merkezlerin varlığını gösteren bu karakterizasyon yöntemiyle elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18'den görüldüğü gibi *D*- ve *L*-DOPA literatürle uyumlu olarak (Caixeiro vd., 2012) 220 nm ve 280 nm civarında gösterdiği absorpsiyon dalga boyları civarında polarize ışığı birbirine zıt yönde çevirerek 2 farklı CD piki sergilemiştir (Şekil 4.18). Diğer taraftan, bu yapıların kullanılması ile elde edilen *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs ise sahip oldukları 225 nm civarındaki tek bir absorpsiyon bandına (Şekil 4.18c) karşılık

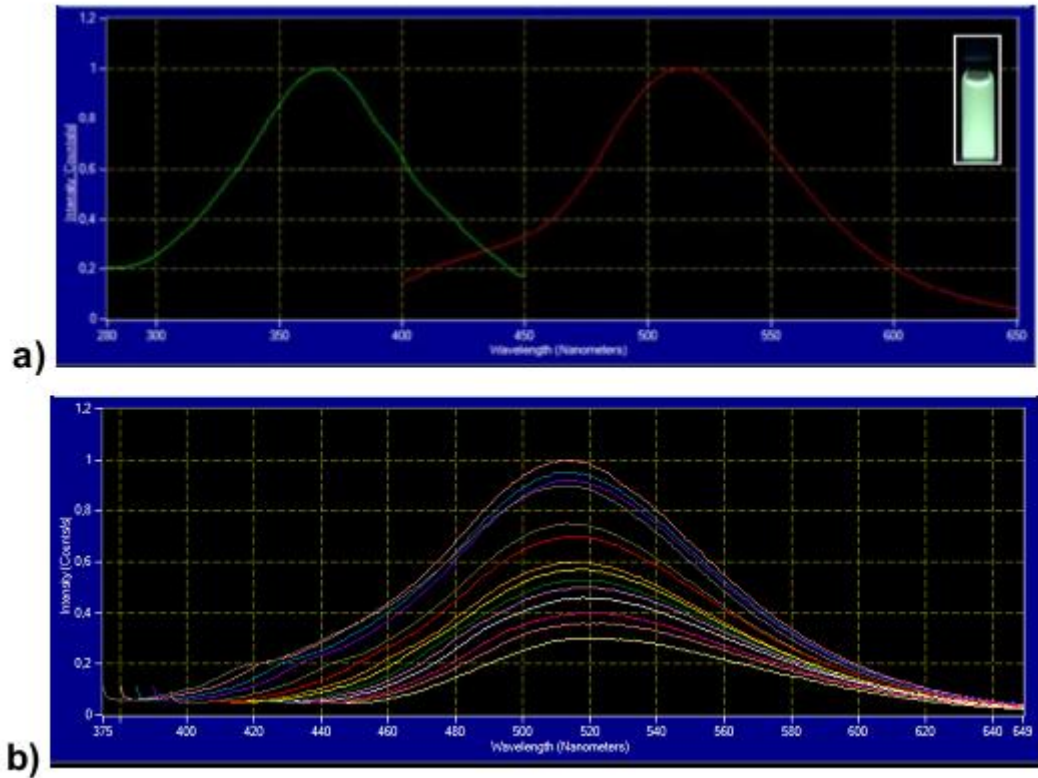
gelen bir adet CD pikine sahiptir (Şekil 4.18d). Bu sonuçlar, sentez sonrası kiral merkez atomlarında da değişmeler olduğunun yanı sıra elde edilen bu grafen kuantum nokta yapılarının da kiral merkez içeren karbon atomları taşıdığını göstermektedir (Zhang vd., 2016).



Şekil 4.18. D- /L-DOPA (a, b) ile D-L-cN-GQDs (c,d)'e ait absorpsiyon ve dairesel ikirenklilik (CD, circular dichroism) spektrumları

4.2. Floresans Çalışmalar

Başlangıç malzemesi olarak GO'in kullanıldığı ve Bölüm 3.1'de N-GQDs olarak kodlanarak sentezi açıklanan grafen kuantum noktaya ait floresans ölçümleri Şekil 4.19a'da verilmiştir. Grafen oksit tabaka yapısına kazandırılan azot atomları nedeniyle çok yüksek floresans şiddetin elde edildiği ölçümlerimizde maksimum uyarma dalga boyu 370 nm iken 146 nm'lik Stokes kayması ile maksimum ışınım dalga boyunun 516 nm olduğu, dolayısıyla N-GQDs'un yeşil renkte ışınım yaptığı gözlenmiştir. Kinin sülfat referansı ile gerçekleştirilen hesaplamalarda yüksek kuantum verimine (%19,3) sahip olduğu gözlemlendi.

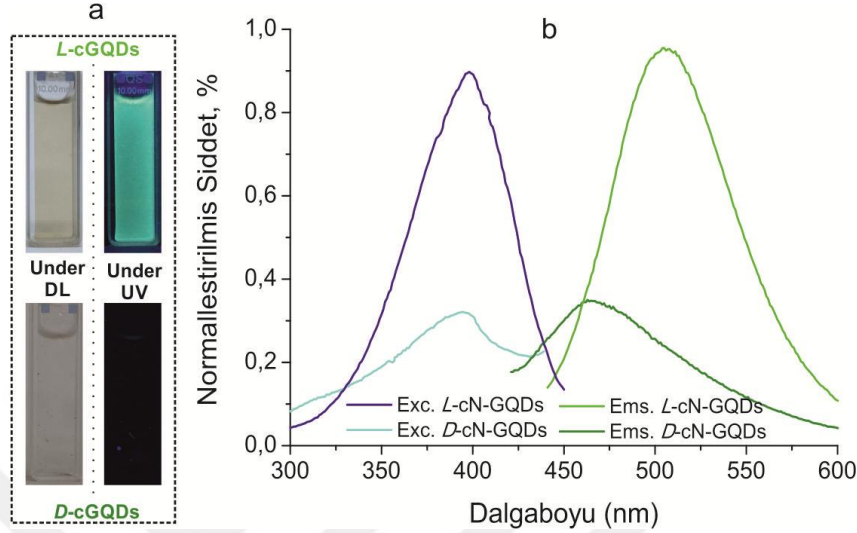


Şekil 4.19 GQD-3'e ait a) floresans uyarma ve ışımaya spektrumları b) Farklı uyarma dalga boylarındaki ışımaya spektrumları (365-435 nm aralığında)

N-GQDs'un farklı uyarma dalga boylarında (365-455 nm aralığında her 5 nm adımla) elde edilen floresans ışınları Şekil 4.19b'de verilmiştir. Uyarma dalga boyunun değiştirilmesi ile maksimum floresans dalga boyunun değişmediği, dolayısıyla elde edilen floresansın uyarma dalga boyundan bağımsız olduğunu göstermiştir (Şekil 4.19b). Bu sonuç, elde edilen kuantum noktanın karakterizasyon çalışmalarımızda sergilendiği gibi, homojen tanecik boyutuna sahip olduğunu gösteren diğer bir unsur olarak değerlendirilmektedir (Xie vd., 2016).

Bölüm 3.2'de sentezinden bahsedilen saflaştırma sonrasında elde edilen ve olumlu sonuç alınmasından dolayı detaylı karakterizasyonları gerçekleştirilen *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs kodlu ürünlerimize ait floresans özellikler belirlenmiş ve detaylı olarak analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen bu detaylı çalışmalarımızda, maksimum floresans şiddetinin elde edildiği pH 7,50'de (Tris-HCl) gözlenen optik özellikler Şekil 4.20b'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, N-GQDs'un sırasıyla *D*- ve *L*-DOPA ile

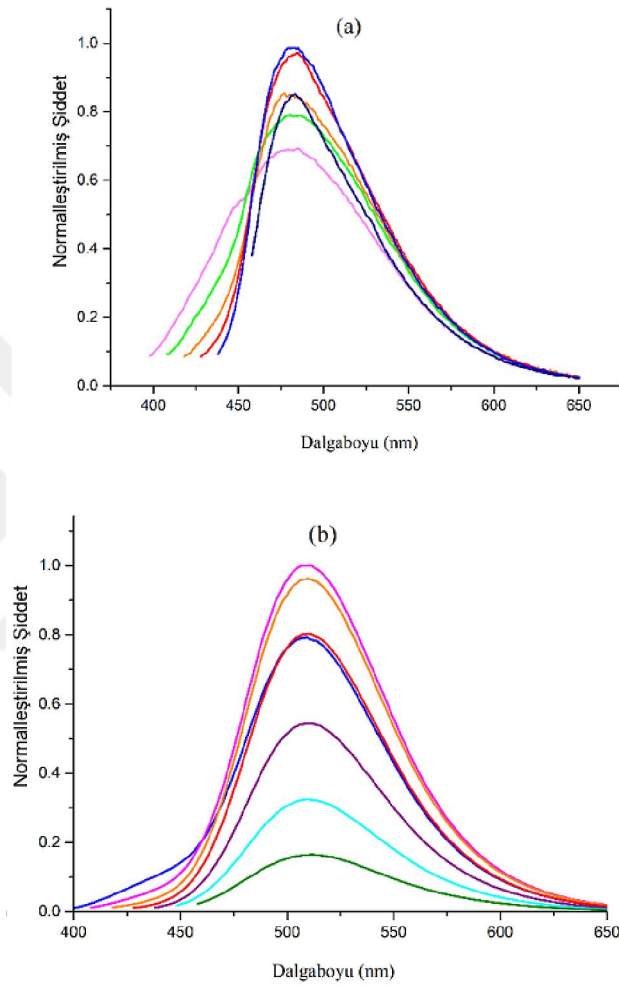
fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen *D*-cN-GQDs ve *L*-cN-GQDs'un UV ve gün ışığı altındaki çekilen fotoğraflarda (Şekil 4.20a) floresans ışımaya farklılıkları yalın gözle görülmektedir.



Şekil 4.20. *D*-cN-GQDs ve *D*-cN-GQDs'un a) UV ve gün ışığı altındaki fotoğrafları b)Uyarma/ışımaya spektrumları (pH 7,50, 0,25 M Tris-HCl)

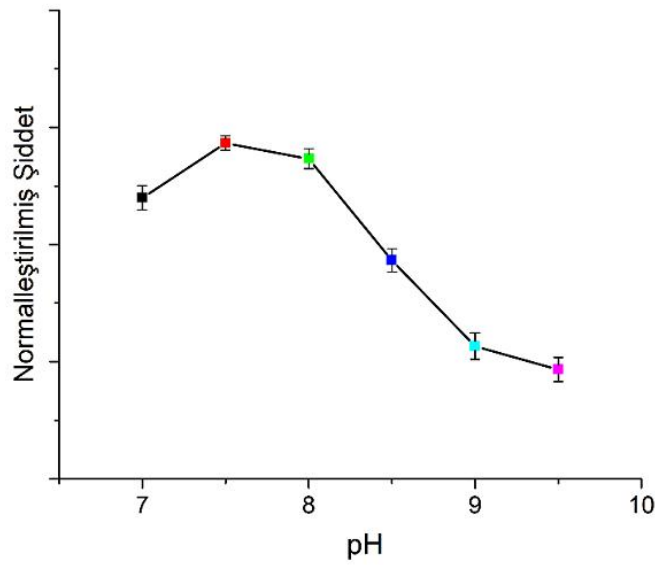
Bu değişimlere karşılık gelen floresans ölçümlerinde *D*-DOPA'nın kullanılmasıyla elde edilen *D*-cN-GQDs'in 400 nm'de uyarılmasıyla 470 nm'de son derece zayıf bir mavi floresans ışımaya yaptığı görülmüştür. Diğer taraftan, *L*-DOPA kullanılarak elde edilen *L*-cN-GQDs'un maksimum uyarma dalga boyu 400 nm iken 105 nm Stokes kayması yaparak şiddetli bir şekilde gerçekleşen yeşil floresans ışımalarının maksimum dalga boyunun 505 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.20b). Kuantum verim hesaplamalarında ise zayıf mavi ışımaya sahip *D*-cN-GQDs'in kuantum verimi %3,3 ve kuvvetli yeşil ışımaya sahip *L*-cN-GQDs'nin ise %11,9 olarak tespit edilmiştir (n=5). Tez çalışmamıza uygun sonuçlar (yüksek kuantum verimi vb.) sağlayan *L*-cN-GQDs'un yanı sıra *D*-cN-GQDs için detaylı floresans çalışmalarında öncelikli olarak farklı uyarma dalga boylarında elde edilen ışımaya spektrumları sırasıyla Şekil 4.21a ve 4.21b'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi her iki kuantum noktanın da uyarma dalga boyundan bağımsız bir floresans ışımaya sahip olduğu belirlenmiştir. *L*-cN-GQDs'a ait değişimlerin *D*-cN-GQDs'a göre nispeten daha düzenli bir nitelikte

olması, sahip oldukları floresans şiddete ve kuantum verimler arasındaki farklılığa atfedilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.21’de görüldüğü gibi, *L*-cN-GQDs’un maksimum ışına dalga boyunun uyarma dalga boyu ile neredeyse hiç değişmemesinin daha dar aralıkta homojen tanecik dağılımına sahip kuantum noktalardan oluştuğunu doğrulayan diğer bir özellik olarak da nitelendirilebilmektedir (Xie vd., 2016).



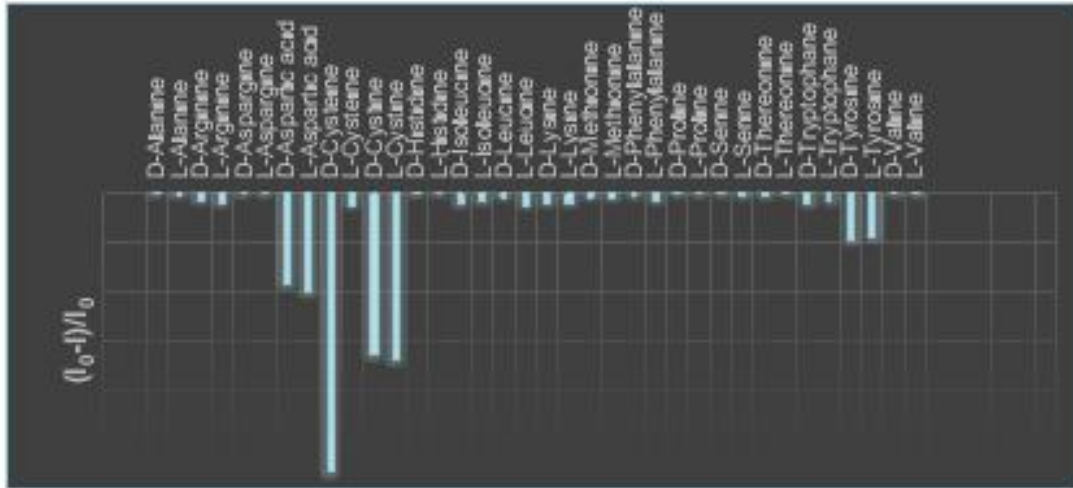
Şekil 4.21. Farklı uyarma dalga boylarında a) *D*-cN-GQDs’un (soldan sağa 370-380-390-400-410-420-430) ve b) *L*-cN-GQDs’un (soldan sağa 390-400-410-420-430-440-450-460) normalleştirilmiş floresans ışına spektrumları

Detaylı çalışmalara geçilmeden önce *L*-cN-GQDs’un floresans özelliklerinin pH ile değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir. İlk denemelerimizdeki kullanılan pH 7,0 ile aynı enantiyo-seçiciliğin gözlemlendiği pH 7,5’de *L*-cN-GQDs’a ait floresans şiddetin daha yüksek değerde olmasından dolayı çalışmalarımızda optimum pH olarak seçilmiştir.



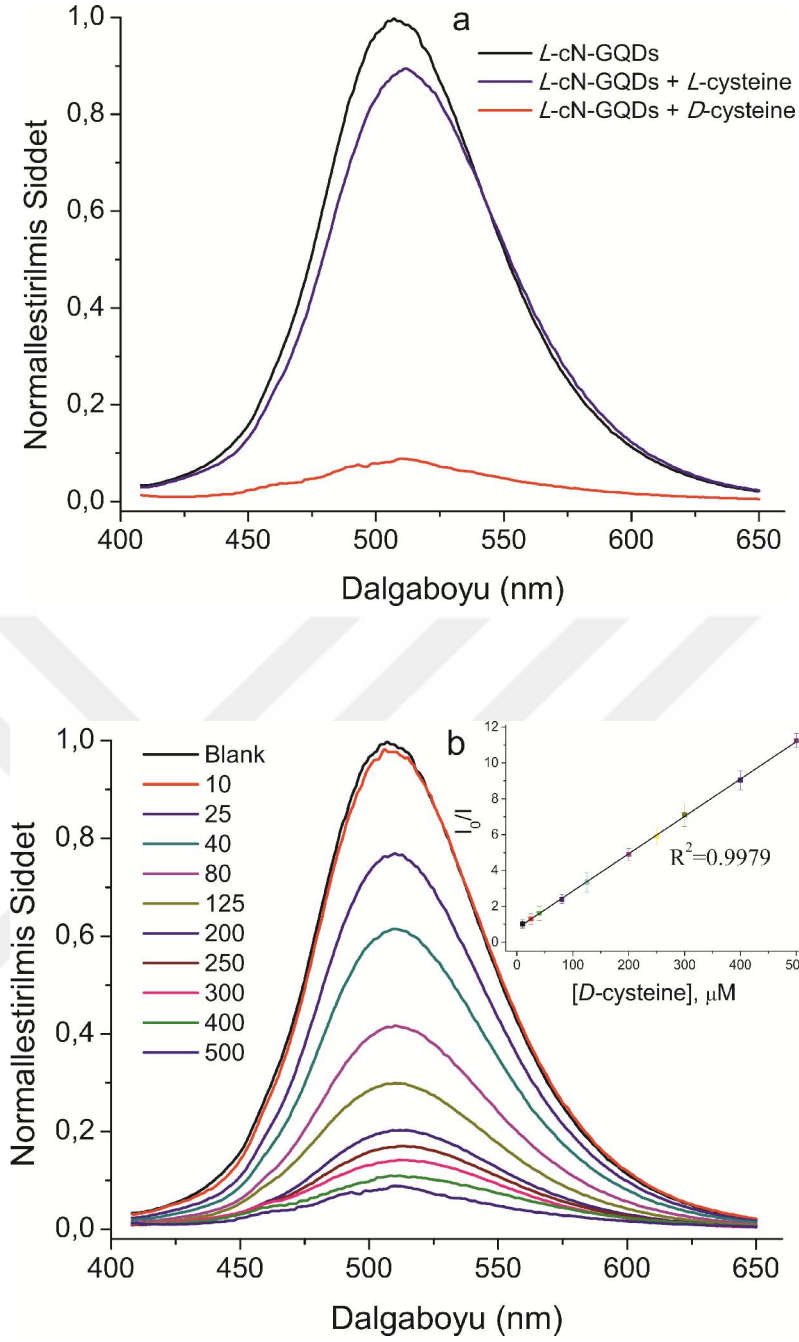
Şekil 4.22. Farklı pH'larda *L*-cN-GQDs'a ait floresans değişimleri

Şiddetli floresans özelliklere sahip olan *L*-cN-GQDs seçilerek gerçekleştirilen enantiyo-seçicilik çalışmalarında ise elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'de sunulmuştur. Optimizasyon çalışmalarımızda, kiral ayırt etmeye imkân sağlayan nispeten düşük konsantrasyonda (toplam 0,5 mM) amino asit türevi için elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi (pH 7,50, 0,25 M Tris-HCl tamponu), bir tanesi hariç amino asit enantiyomerleri için hemen hemen herhangi bir farklılık elde edilemezken, *D*- ve *L*-sistein enantiyomerleri için seçici floresans sönme gözlenmiştir. Bununla birlikte, *D*-/*L*- aspartik asit, *D*-/*L*-sistin ve *D*-/*L*-tirozin için elde edilen floresans sönmelerde gözlenen enantiyo-seçiciliğin ayırt edici nitelikte olmadığı görülmüştür. Bu farklılığa ilişkin literatür araştırmalarımızda sistein molekülünün indol, karbazol ve türevleri taşıyan yapılar için son derece etkili bir söndürme niteliği taşıdığı belirlenmiştir (Lakowicz, 2006; Steiner ve Kirby, 1969).



Şekil 4.23. *L-cN-GQDs*'un farklı amino asit enantiyomerlerin varlığında (toplam 0,5 mM) floresans ışımada değişimleri (Uyarma dalga boyu 400 nm)

Kuantum nokta ve farklı amino asit enantiyomerlerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan bu floresans sönmelerde, tez çalışmamız doğrultusunda odaklanılan asıl husus *L-cN-GQDs*'un sistein enantiyomerleri için 505 nm'de farklı floresans sönmeleri niteliğini sergilemesidir. Düşük konsantrasyonlarda (<0,5 mM), *D*-sistein için çok kuvvetli bir floresans sönmeleri elde edilirken aynı konsantrasyondaki *L*-sistein için neredeyse hiçbir floresans sönmeleri gözlenmemiştir. Yüksek konsantrasyonlarda ise her iki enantiyomer için de aynı nitelikte enantiyo-seçici sönmeleri gözlenmiştir. Gerçekleştirilen ileri çalışmamızda *L-cN-GQDs*'un pH 7,50 Tris-HCl tamponunda 0,5 mM *D*- ve *L*-sistein varlığında sergilediği floresans sönmelerine ait spektrumlar Şekil 4.24a'da verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi *L*-sistein varlığında floresans sönmeleri çok sınırlı kalırken, buna karşın *D*-sistein varlığında ise *L-cN-GQDs*'ye ait floresans ışımada neredeyse kalmamaktadır. Bu enantiyo-seçiciliğin kiral merkezlere sahip olan *L-cN-GQDs* ile *D*-sistein yapısına ait etkileşimlerin daha uygun geometrik yapıda olmasına, dolayısıyla uyarılan elektronların floresans söndürme niteliği olan sistein yapısına aktarılarak ışımada durulma gerçekleştirmesine (Gao vd., 2017) veya etkileşimler sonucu oluşabilecek topaklanma (Ghasemi vd., 2017) ile floresans özelliklerinin kaybedilmesine atfedilmiştir.

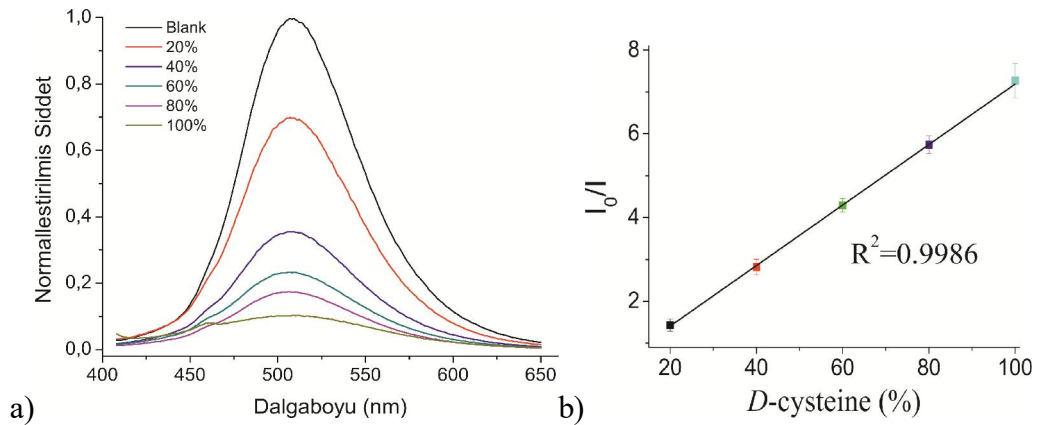


Şekil 4.24. 0,5 mg/mL *L*-cN-GQDs'un floresans ışımaları spektrumlarındaki a) 0,5 mM *D*-ve *L*-sistein varlığındaki b) 10-500 μM *D*-sistein varlığındaki değişimler (İç grafik; 505 nm floresans ışımalarındaki değişimlerden elde edilen kalibrasyon grafiği) (Uyarma dalga boyu 400 nm) (pH 7,5, 0,25 M Tris-HCl)

D-sistein için elde edilen bu şiddetli floresans sönmenin artan *D*-sistein konsantrasyonu ile değişimi de Şekil 4.24'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *D*-

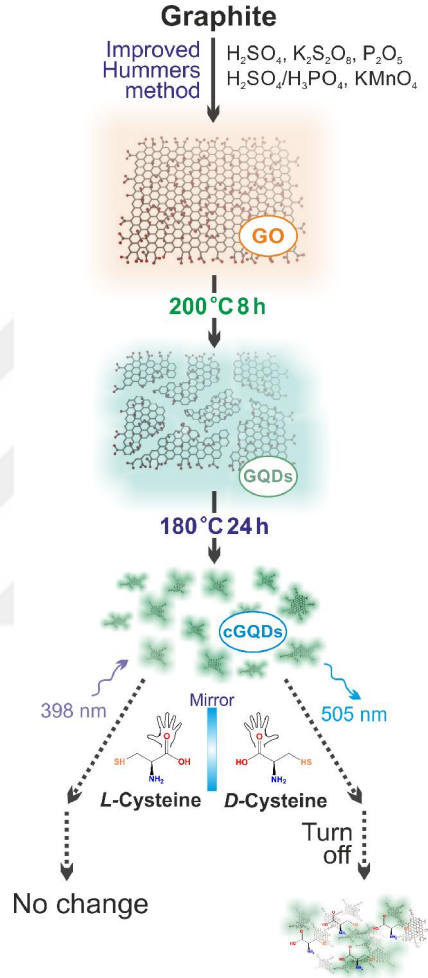
sistein konsantrasyonunun artışı ile floresans ışına spektrumlarındaki şiddetlerde kademeli olarak azalmalar elde edilmiştir. *L*-cN-GQDs'a ait spektrumlarda maksimum ışına dalga boyu olan 505 nm'deki floresans şiddetinin *D*-sistein konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesine ait grafik Şekil 4.24b'de iç grafik olarak verilmiştir. 10-500 μ M konsantrasyon için uyarılan grafiğin yüksek bir regrasyon uyumuyla ($R^2=0,9979$) doğrusal bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlarda floresans sönmenin tümüyle tamamlanmasından dolayı sapmalar olmuştur. Grafikte verilen doğrusal kalibrasyon değişimine ait denklemden faydalanılarak (ICH, 1996; Ziegel, 2004) *D*-sistein için tayin sınırı 23 μ M olarak belirlenmiştir.

Çalışmamızın hedefini oluşturan, 400 nm'de uyarılan enantiyo-seçici *L*-cN-GQDs'un 505 nm'deki floresans ışınlarına dayalı kiral ayırt etme çalışmasına ait sonuçlar ise Şekil 4.25'de verilmiştir. Daha düşük konsantrasyonda *L*-sisteinin önemsenmeyecek ölçüde floresans sönme göstermesinden dolayı toplam konsantrasyonun 0,4 mM olarak seçildiği bu çalışmamızda, farklı yüzdelerde *D*-sistein içeren enantiyomer karışımlardaki floresans spektrumları Şekil 4.25a'da sunulmuştur. Buradan görüldüğü gibi, 505 nm'de gözlenen floresans ışına şiddeti *D*-sistein oranının artması ile kademeli olarak azalmaktadır. Bu kademeli azalma ile oranlar arasında çizilen grafik Şekil 4.25b'de verilmiştir. Bu değişime ait noktalara uygulanan doğrusal grafiğin yüksek bir regrasyon uyumuna sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.25. a) Farklı oranlarda *D*-sistein içeren karışımlarda elde edilen floresans spektrumları (toplam konsantrasyon 0,4 mM) b) %*D*-sistein ile 505 nm'deki floresans değişimlerinden elde edilen doğrusal değişim grafiği

Tez çalışmaları doğrultusunda hedeflenen sonuçların elde edildiği bir çalışma niteliğini taşıyan bu çalışmamız şematik olarak Şekil 4.26’de toparlanmıştır.



Şekil 4.26. Sistein enantiyomerleri için ayırt edici floresans sonuçların elde edildiği *L*-cN-GQDs’ye ait çalışmamızın şematik gösterimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyokimyasal olayların çoğu biyolojik olarak aktif olan aminoasitler, şekerler, peptidler, proteinler ve polisakkaritler gibi farklı yapıların stereokimyasal özelliklerinden kaynaklanan kiral etkileşimleri içermektedir. Bundan dolayı, molekül yapılarında kiral merkez içeren bileşiklerle ilgili çalışmalar, canlı organizmalarda gerçekleşen tüm olayları ve yaşamın temelini anlamak için çok büyük bir önem taşımaktadır (Brückner ve Fujii, 2010). Örnek olarak, *L*-dopamin parkinson hastalığı için kullanılırken *D*-dopamin kan değerlerini etkileyici toksisiteye sahip olması verilebilir. Kiral moleküllerin enantiyomerleri aynı fiziksel özelliklere sahip olmakla birlikte, katıldıkları stereokimyasal tepkimelerde farklı karakterler sergileyebilmektedirler. Bu nedenle, kiral moleküllerin enantiyomerlerinin tayin edilmesi için yapılan sensörler son yıllarda büyük bir dikkat çekmiştir. Kiral bileşik tayin metotlarından maliyet, tayin sınırı vb. avantajları nedeniyle tercih edilen optik yöntemlerden bir tanesi olan florometrik yöntem ile ilgili birçok çalışma ve derleme yayımlanmıştır. Düşük maliyet ve düşük tayin sınırına sahip optik metotlar kullanılarak küçük organik moleküller, makrosiklik yapılar, koordinasyon bileşikler, polimer yapılar ve nano malzemeler sensör yapımında kullanılmaktadır (Zhang vd., 2014).

Bu kapsamda gerçekleştirilen tez çalışmamızda, nanobilim ve nanoteknolojinin parlayan yıldızı grafen ve türevlerinin son yıllarda ilgi çeken formu olan grafen kuantum noktalar (GQDs) elde edilmiştir. Grafen materyalinin oksijen grupları içeren ve suda çok daha fazla dağılabilme karakteri sergileyen bir türevi olan grafen oksit (GO)'ten çıkılarak yukarıdan-aşağıya yaklaşımıyla (top-down approach) kiral özelliğe sahip olabilecek GQDs elde edilmiştir. Tez hedeflerimize uygun nitelik gösteren yapıların detaylı karakterizasyonundan sonra, bu kuantum noktalar amino asitlerin sahip olduğu enantiyomerleri ayırt etmede kullanılmıştır.

Bu karbon temelli kuantum noktalarla ilgili çalışmalar, 2006 yılında Sun vd. tarafından yapılan çalışma (Sun vd., 2006) ile başlamış ve son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Son üç yıldaki literatür sayısı incelendiğinde, WoS verilerine göre (05 Nisan 2018 tarihi itibarıyla) “graphene quantum dots” ve “carbon quantum dots” konusunu içeren makale sayıları Tablo 5.1’de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, bu nanomalzemelerle ilgili çalışmalar gittikçe artan bir ilgiye sahiptir.

Tablo 5.1. WoS verilerine göre son 3 yıldaki GQDs ile ilgili makale sayısı

Nanomalzeme	2015	2016	2017
<i>GQDs</i>	520	737	898

Tez çalışmalarımızda hedeflenen uzun dalga boyu ve yüksek kuantum verime sahip grafen kuantum noktaların elde edilmesine yönelik çalışmalarımızda çok yönlü sonuçlar elde edilmiştir. Uzun dalga boyu ve yüksek kuantum verimi elde etmek için çalışılan grafen kuantum noktaları fonksiyonlandırmak için seçilen moleküllerin (*D-DOPA*, *L-DOPA*) etkili olduğu görülmüştür. GO tabakasının DMF varlığında azot katkılanarak parçalanmasının hem uzun dalga boyuna sahip floresans ışımaya hem de yüksek kuantum verime neden olduğu görülmüştür. Kolon kromatografisi ile ayrılan bu yapıların farklı optik özelliklerinin boyuttan çok yapısal içeriklerindeki karbon gruplarında (tek bağlı, aromatik vb.) ve azot gruplarına (pirolitik, piridinik vb.) bağlı olarak değiştiği anlaşılmıştır.

Yapılan sentezden sonra elde edilen *D-cN-GQDs* ve *L-cN-GQD* ait gün ve UV ışık altındaki fotoğraflar sırasıyla Şekil 3.4 ve 3.5'de verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi ilgi çekici bir şekilde sırasıyla *D-DOPA* ve *L-DOPA* kullanılarak elde edilen *D-cN-GQDs* ve *L-cN-GQDs* çözeltilerinin gün ışığında farklı renklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla orantılı olarak da, dikkat çekici bir şekilde UV ışık altındaki fotoğraflarında *D-cN-GQDs* içeren çözelti çok zayıf nitelikte mavi tonlu bir ışıma gösterirken (kuantum verim %3,3) , *L-cN-GQDs* çözeltisinin kuvvetli yeşil floresans ışıma sergilediği (kuantum verim %11,9) görülmüştür. Gerçekleştirilen 8 tekrar sentezinde de bu farklılığın ortaya çıktığı aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Bu çalışmamızda elde edilen GQDs'ların tamamının floresans özellikleri (maksimum uyarılma ve ışıma spektrumları) ve kuantum verimleri elde edilmiştir. Enantiyoseçici özellik gösterebilecek olan GQDs floresans özelliklerinin alanin, arjinin, asparajin, aspartik asit, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, lösin, metiyonin, prolin, serin, sistein, sistin, tirozin, treonin, triptofan ve valin enantiyomerlerine karşı değişimleri incelenmiştir. *L-cN-GQDs* ile sistein enantiyomerleri (*D-/L-sistein*) için kiral ayırt edici özellik gözlenmiştir. *L-cN-GQDs*'a ait floresans şiddeti *L-sistein* varlığında değişmezken, *D-sistein* varlığında sönümlenme gösterdiği belirlenmiştir ($n=3$). Optimum pH'ın belirlenmesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda *D-sistein* için kalibrasyon grafiği ve yüzde grafikleri elde edilerek sonuçlar irdelenmiştir.

Bu çalışmalarımız sonucunda, *L*-cN-GQDs ile sistein enantiyomerleri (*D*-/*L*-sistein) için elde edilen kiral ayırt edici özellikler çözelti ortamında incelenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen kuantum noktanın floresans özelliklerinin belirlendiği ve amino asit enantiyomerlerine yönelik kiral ayırt edici değişimlerinin incelenmiş, *L*-cN-GQDs kullanılarak sistein enantiyomerleri için başarılı bir şekilde ulaşılmıştır.



KAYNAKLAR

- Akar N., 2012, Selenyum Nanoparçacıkları İçeren Membranların Sentezi ve Atıksu Arıtımında Kullanım Potansiyelinin İncelenmesi, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Aksuner, N., 2008. Development of New Optical Sensors for Metal Ion Sensing, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Aşık B., 2012, Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) Yönetimi ile Nano Yapılı Kurşun Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Ateş İ., 2015, Orta öğretim kimya eğitiminde nanobilim ve nanoteknolojinin yeri, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Avan A., 2014, Camsı Karbon Elektrot Yüzetine Modifiye Edilmiş Nafyon/Grafen Oksit Nanokompozit Film ile Bilirubin Voltametrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Avan A., 2014, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Modifiye Edilmiş Nafyon/ Grafen Oksit Nanokompozit Film ile Bilirubin Voltametrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Aydoğdu E., 2011, Nanoteknoloji, Nanobilim ve Analitik Kimyadaki Kullanım Alanları, Yüksek Lisans, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye
- Bouayad-Gervais, S.H., Lubell, W.D., 2013. Examination of the potential for adaptive chirality of the nitrogen chiral center in aza-aspartame. *Molecules* 18, 14739–14746. <https://doi.org/10.3390/molecules181214739>
- Brückner, H., Fujii, N., 2010. Free and peptide-bound D-amino acids in chemistry and life sciences. *Chem. Biodivers.* 7, 1333–1336. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201000114>
- Buzea C, Pacheco II, Robbie K, 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, 4, MR17-MR71.
- Caixeiro, J.M.R., Gonçalves, V.T., De Oliveira, M.C.C., Sant'Anna, C.M.R., Rumjanek, V.M., DaCosta, J.B.N., 2012. Dialkylphosphorylhydrazones as potent tyrosinase inhibitors. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 804–809. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000500003>
- Cengiz G., 2016, Mimarlıkta Sürdürülebilir Nanoteknolojik Malzeme Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Chang Y, Yang ST, Liu JH, Dong E, Wang Y, Cao A, Liu Y, Wang H., 2011. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells *Toxicol Lett.*, pp. 201-210.
- Chhabra A.V., Kaur R., Kumar N., Deep A., Rajesh C., and Kim K., Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics, *RSC Advances*, 2018, 8, 11446.

- Colbum A., Wanninayake N., Kim D.Y., Bhattacharyya D., 2018, Cellulose-Graphene Quantum Dot Composite Membranes Using Ionic Liquid, *Journal of Membrane Science*.
- Compton, O. and Nguyen, S., 2010. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6 (6), 711–723.
- Çıracı S., 2005. Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji. *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara*. (8): 6-10.
- Çıracı S., Süzer Ş., Erdemir A., Dağ Ö., Bengü E., Bayındır M., İlday Ö., Senger T., Dana A., Aydınlı A., Gemici Z., Yılgör İ., Özgür H., Yeşilyurt Ö., Durgun E., Kocabaş A., Köylü Ö., Gürsen İ., 2006, Türkiye’de nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik Dergisi- Yeni Ufuklara*, 469, 1-23.
- Dai, Y., Long, H., Wang, X., Wang, Y., Gu, Q., Jiang, W., Wang, Y., Li, C., Zeng, T.H., Sun, Y., Zeng, J., 2014. Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping. *Part. Part. Syst. Charact.* 31, 597–604. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300268>
- Das, TK., Prusty, S., 2013. Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications, *Polymer-Plastics Technol and Engineering*, Vol. 52, pp. 319–331.
- Ding, H., Yu, S.B., Wei, J.S., Xiong, H.M., 2016. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano* 10, 484–491. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05406>
- Doğan H., 2014, Grafit Oksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Grafen ve Metal-Grafen kompozit Sentezi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- Dondurmacıoğlu F., 2011, Ağır Metal İyonlarının Tayini için Optik Sensörlerin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Dong, Y., Lin, J., Chen, Y., Fu, F., Chi, Y., Chen, G., 2014. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale* 6, 7410–7415. <https://doi.org/10.1039/C4NR01482K>
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. And Eklund P.C., 1996, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotube*. Academic press, Elsevier Inc. San Diego. P.7.
- Drexler KE, 1986. *Engines of creation*, Garden City, N.Y., Anchor Press/Doubleday, p.
- Ensafi, A. A. ve Aboutalebi, A., 2005. A Versatile Stable Cobalt Optical Sensor Based on Pyrogallol Red Immobilization on Cellulose Acetate Film. *Sensors & Actuators, Chemicals B*, 105, (2), 479-485.
- Ensafi, A. A. ve Bakhshi, M., 2003. New Stable Optical Film Sensor Based on Immobilization of 2-Amino-1-Cyclopentene-1-Dithiocarboxylic Acid on Acetyl Cellulose Membrane for Ni(II) Determination. *Sensors and Actuators B: Chemicals*, 96, (1-2), 435-440.

- Fanfair D., Salil D., Christopher K., 2011, The Early History of Nanotechnology.
- Feynman R., From the talk there's plenty of room at the bottom, delivered by Richard P. Feynman at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology; Pasadena December 29, 1959.
- Gao, F., Ma, S., Xiao, X., Hu, Y., Zhao, D., He, Z., 2017. Sensing tyrosine enantiomers by using chiral CdSe/CdS quantum dots capped with N-acetyl-L-cysteine. *Talanta* 163, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.091>
- Ghasemi, F., Hormozi-Nezhad, M.R., Mahmoudi, M., 2017. Time-Resolved Visual Chiral Discrimination of Cysteine Using Unmodified CdTe Quantum Dots. *Sci. Rep.* 7, 890. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00983-2>
- Goh P.S., Ismail A.F., 2014. Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology.
- Güneşoğlu C., 2006. Spor Giysilik Kumaşların Performans Özelliklerinin Nanoteknolojik Ürünler Kullanılarak Geliştirilmesi ve Aplikasyon Tekniklerinin Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye
- Hamada N., Sawada S., Oshiyama A., 1992, New one-dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*, 68, 1579-1581.
- Hanjun S., Li W., Nan G., Jinsong R. and Xiaogang Q., Improvement of Photoluminescence of Graphene Quantum Dots with a Biocompatible Photochemical Reduction Pathway and Its Bioimaging Application, *American Chemical Society*, 2013, 5 (3), pp 1174–1179.
- Heathcock, C.H., 1995. Molecular Conformations. *Science* (80-). 267, 117–118. <https://doi.org/10.1126/science.267.5194.117>
- Hiroyuki T. , Ryoji A., Akihiro N., Kazuo O., Ichiro T., Riichiro O. and Atsuto O., Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots , *Adv. Mater.* 2012, 5333–5338.
- Hsu, P.-C., Chang, H.-T., 2012. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chem. Commun.* 48, 3984. <https://doi.org/10.1039/c2cc30188a>
- Hu X., Yu Y., Wang Y., Zhou J., Song L., 2015, “Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified hummers method with alkaline solution”, *Applied Surface Science*, 329: 83-86.
- Huang S., Qiu H., Zhu F., Lu S., Xiao Q., Graphene quantum dots as on-off-on fluorescent probes for chromium(VI) and ascorbic acid, *Microchimica Acta*, 2015, 1723-1731.
- ICH, 1996. Guidance for industry: Q2B validation of analytical procedures: methodology. *Int. Conf. Harmon. Tech. Requir. Regist. Tripart. Guidel.* 13. <https://doi.org/62 FR 27464>

- Iijima S., 1991, Helical Microtubules of Graphitic Carbon Nature, 354, 56-58
- Itah S., Ihara S., 1992, Toroidal form of carbon, Physical Review B. 47(3), 1703.
- Jiang, K., Sun, S., Zhang, L., Lu, Y., Wu, A., Cai, C., Lin, H., 2015. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54, 5360–5363. <https://doi.org/10.1002/anie.201501193>
- Kalay E., 2016, Yeni Nesil Kiral Yükseltgeyiciler: Kiral Asetal Hidroperoksitlerin Sentezi ve Asimetrik Oksidasyonda Uygulamaları, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- Karahanlar Ü., 2014, Dokuma ve Örme Tekstiller Üzerinde Akıllı Uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Haliç Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Ke H., Pang Z., Xu Y., Chen X., Fu J., Cai Y., Huang F., Wei Q., 2014, “Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methyl stearate/polyacrylonitrile from-stable phase change composite nanofibers”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(1), 109-122.
- Kılıç B., 2012, İndirgenmiş Grafen Oksite Tutturulmuş Paladyum Nanopartikülleri: Hazırlanması, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., 2010. “Graphene/Polymer nanocomposites”, *Macromolecules*, 43(16): 6515–6530.
- Kim, H., Abdala, A.A. and Macosko, C.W., 2010. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43, 6515–6530.
- Kim, S., Hwang, S.W., Kim, M.K., Shin, D.Y., Shin, D.H., Kim, C.O., Yang, S.B., Park, J.H., Hwang, E., Choi, S.H., Ko, G., Sim, S., Sone, C., Choi, H.J., Bae, S., Hong, B.H., 2012. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. *ACS Nano* 6, 8203–8208. <https://doi.org/10.1021/nm302878r>
- Korucu Y., 2010, Nanotüp Çeşitleri ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Kumru A., 2013, Elektroüretimle Nanolif Eldesine Etki Eden Faktörlerin ve Jelatin-Pektin İçeren Nanoliflerin Model Gıdaların Reolojik Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Lakowicz, J.R., 2006. Principles of fluorescence spectroscopy, Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Leffingwell, J.C., 2003. Chirality & bioactivity I: pharmacology. *Leffingwell Reports* 3, 1–27.
- Leydect, 2008, Nano Materials: in Architecture, Interior Architecture and Design

- Li J., 2005, Carbon Nanotube Applications: Chemical and Physical Sensors. Bölüm 9, ss 213-233, Ed Meyyappan M., Carbon Nanotubes Science and Application, Massachusetts, USA.
- Lines, M.G, 2008, Nanomaterials for practical functional uses, Journal of Alloys and Compounds, 1-2, 242-245.
- Liu M., Liu T., Li Y., Xu H., Zheng B., Wang D., Du J., Xiao D., A FRET chemsensor based on graphene quantum dots for detecting and intracellular imaging of Hg^{2+} , Talanta 2015, 442-449.
- Luo P., Qiu Y., Guanab X., Jiang L., Regulation of photoluminescence properties of graphene quantum dots via hydrothermal treatment, Phys.Chem.Chem.Phys., 2014, 19011-19016.
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., 2010, "Improved synthesis of graphene oxide", American Chemical Society ACS Nano, 4(8): 4806-4814.
- Mazaheri, M, Akhavan, O., Simchi, A., 2014. Flexible bactericidal graphene oxide–chitosan layers for stem cell proliferation, Applied Surface Science, Vol. 301, pp. 456-462.
- Menchaca-Campos C., García-Pérez C., Castañeda I., García-Sánchez M.A., Guardián R., and Uruchurtu J., 2013. "Nylon/Graphene oxide electrospun composite coating", Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science, Article ID 621618, Volume 2013: 9 pages.
- Mintmire J., Dunlap W., White C.T., 1992, Are Fullerene tubules metallic?, Phys. Rev. Lett, 68, 631-634.
- Mukhopadhyay P., Gupta R., 2017. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites.
- Mulvaney, P., 2015. Nanoscience vs nanotechnology-defining the field. ACS Nano 9, 2215–2217. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01418>
- Nguyen, L.A., He, H., Pham-Huy, C., 2006. Chiral drugs: an overview. Int. J. Biomed. Sci. 2, 85–100.
- Nouailhat A, 2010. Frontmatter. In: An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. Eds: ISTE, p. i-xix.
- Nouailhat A, 2010. What are nanos?: Putting things into perspective. In: An introduction to nanoscience and nanotechnology. Eds: ISTE, p. 1-14.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V. and Firsov A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science, 306, 666-669.

- Nozomu S., Yichun W., Paolo E., Zhi-Bei Q., Kyoungwon K., Shuang J., Elizabeth B., Jaewook L., Bongjun Y., Joong H., Jaebeom L., Angela V., Nicholas A. K., Chiral Graphene Quantum Dots, *ACS Nano*, 2015, 10 (2), pp 1744–1755.
- Orman Y., 2014, Nano Yapılı Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Nem Sensörlerinin Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
- Öter, Ö. (2007). Investigation of Sensor Characteristics of some Chromoionophore Structures in Polymer and Sol-gel Matrices. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Özcan B., 2015, Bazı Hastalıkların Erken Teşhisi İçin Yeni Biyolojilama Sistemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.
- Özer Y., 2008. Nanobilim ve nanoteknoloji: Ülke güvenliği / etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu, Ankara.
- Özer Y., 2008, Nanobilim ve Nanoteknoloji: Ülke Güvenliği/ Etkinliği Açısından Doğru Modelin Belirlenmesi, Kara Harp Okulu, Ankara, Türkiye.
- Paollesse R., Natale, C.D., Macagnano, A., Davide, F., Boschi, T., D'Amico, A., 1998, Self-assembled monolayers of mercaptoporphyrins as sensing material for quartz crystal microbalance chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, 47, 70-76.
- Park S. And Ruoff R., 2009. “Chemical methods for the production of graphene”, *Nature Nanotechnology*, 4:217-224.
- Pinto, A.M., Martins, J., Moreira, J.A., Mendes, A.M., Magalhaes, F.D., 2013. Dispersion of graphene nanoplatelets in PVAc latex and effect on adhesive bond strength, *Polym. Int.*, Vol. 62, pp. 928-935.
- Pirkle, W.H., Pochapsky, T.C., 1989. Considerations of Chiral Recognition Relevant to the Liquid Chromatographic Separation of Enantiomers. *Chem. Rev.* 89, 347–362. <https://doi.org/10.1021/cr00092a006>
- Qian L., 2004. Nanotechnology in Textiles, Recent Developments and Future Prospects. *AATCC*. 4(5): 14-16.
- Qian L., J.P. HINESTROZA. 2004. Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*. 4(1):1-6.
- Qu, D., Zheng, M., Li, J., Xie, Z., Sun, Z., 2015. Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications. *Light Sci. Appl.* 4, e364. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.137>
- Ramadoss, R., 2016. MEMS devices for biomedical applications | Solid State Technology [WWW Document]. *Solid State Technol.* URL <http://electroiq.com/blog/2013/10/mems-devices-for-biomedical-applications/>

- Rao, C.N, 2005, Chemistry of Nanomaterials Volume 1. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
- Rhieu S., Reipa V., 2015. Tuning the Size of Gold Nanoparticles with Repetitive Oxidation-reduction Cycles. *America Journal of Nanomaterials*, Vol.3, No.1, 15-21
- Richter, K., Egger, R., Kreil, G., 1987. D-alanine in the frog skin peptide dermorphin is derived from L -alanine in the precursor. *Science* (80-). 238, 200–202. <https://doi.org/10.1126/science.3659910>
- Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1992, Electronic Structure of Graphane Tubules Based on C60, *Phys. Rev. B*, 46, 1804-1811.
- Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., Li, C., 2012. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chem. Commun.* 48, 3686. <https://doi.org/10.1039/c2cc00110a>.
- Shi B., Zhang L., Lan C., Zhao J., Su Y., Zhao S., One-pot green synthesis of oxygen-rich nitrogen-doped graphene quantum dots and their potential application in pH-sensitive photoluminescence and detection of mercury(II) ions, *Talanta*, 2015, 131-139.
- Shioyama H., 2001. Cleavage of Graphite to Graphane. *J Mater Sci Letters*. 20: 499-500
- Shoujun Z. , Junhu Z. , Shijia T. , Chunyan Q. , Lei W. , Haiyu W. , Xue L., Bo L., Yunfeng L., Weili Y., Xingfeng W., Hongchen S. and Bai Y., Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 4732–4740.
- Sk, M.A., Ananthanarayanan, A., Huang, L., Lim, K.H., Chen, P., 2014. Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C* 2, 6954–6960. <https://doi.org/10.1039/C4TC01191K>
- Soldano C., Mahmood A., dujardin E., 2010. Production, properties and potential of graphen , *Carbon*, 48, 2127-2150.
- Steiner, R.F., Kirby, E.P., 1969. The interaction of the ground and excited states of indole derivatives with electron scavengers. *J. Phys. Chem.* 73, 4130–4135. <https://doi.org/10.1021/j100846a015>
- Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson JT, Goodwin A, Zaric S, Dai H., 2008. Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, *Nano Res.*, Vol. 1, pp. 203-212.
- Sun, Y.P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K.A.S., Pathak, P., Mezziani, M.J., Harruff, B.A., Wang, X., Wang, H., Luo, P.G., Yang, H., Kose, M.E., Chen, B., Veca, L.M., Xie, S.Y., 2006. Quantum -sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7756 –7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>

- Şahin S., 2014, Teknolojik Gelişmeler ve Uluslararası Rekabet Gücü İlişkisi Bağlamında Nanoteknolojinin Önemi ve Türkiye Deneyimi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Şaki M., 2004, Xanthene-based Artificial Enzymes and a Dimeric Calixpyrole as a Chromogenic Chemosensor. Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şen Z., 2010, Petrol Kaynaklı Hidrokarbonlardan Btex Kompleks Gaz Karışımlarının Sınıflandırılması İçin Qcm Gaz Sensör Dizisi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şenel A., 2009, Nanoteknoloji Kavramlarına İlişkin Rehber Materyal Geliştirilmesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Tekay E., 2014. Biyomedikal Uygulamalar İçin Grafen Oksit/Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Temurtaş, F., 2000, Kimyasal Sensör Dizilerinde Yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık Uygulamaları: Gazların Sınıflandırılması ve Gaz Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tepe A., 2007, Nanoteknolojide Nano Ölçekteki Yapıların Yerel Olmayan Elastisite Çerçevesinde İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Topçu A.A., 2012, “A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation”, Master of Science, Koç University, Material Science and Engineering, İstanbul, 15.
- Umaç B., 2014. Grafen Modifiye Bakır ve Ag, Cd, Cu Tek Tabakalı Au Elektrotlar Üzerinde Nitratın Elektrokimyasal İndirgenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- Urhan B., 2015. PbO-İndirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- USNNI, Nanotechnology timeline [online]. Erişim tarihi 11 Eylül 2015. Erişim adresi, <http://www.nano.gov/timeline>.
- Wang Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Lui J., Wei Q., 2013, “Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning”, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2):1152-1156.
- Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wu, Y., Liu, Y., Jiang, Q., Gu, S., 2015. Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 221, 41–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.04.005>

- Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.-H., Huang, W., Chen, P., 2014. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7067–7098. <https://doi.org/10.1039/C4CS00141A>
- Wu J.S., Pisula W, Ve Mellen K, 2007. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rew.*, 107, (718-747).
- Wu Z., Li W., Chen J., Yu C., A graphene quantum dot-based method for the highly sensitive and selective fluorescence turn on detection of biothiols, *Talanta*, 2014, 538-543.
- Xie, R., Wang, Z., Zhou, W., Liu, Y., Fan, L., Li, Y., Li, X., 2016. Graphene quantum dots as smart probes for biosensing. *Anal. Methods* 8, 4001–4016. <https://doi.org/10.1039/C6AY00289G>
- Yakın v., 2008, Nanoteknolojik Ürünlerin Pazarlanması ve Türkiye’den Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye
- Yang, S., Sun, J., Zhu, C., He, P., Peng, Z., Ding, G., 2016. Supramolecular recognition control of polyethylene glycol modified N-doped graphene quantum dots: tunable selectivity for alkali and alkaline-earth metal ions. *Analyst* 141, 1052–1059. <https://doi.org/10.1039/C5AN02270C>
- Yazıcı M., Tiyek İ., Ersoy M.S., Alma M.H., Dönmez U., Yıldırım B., Salan T., Karataş Ş., Uruş S., Karteri İ., Yıldız K., 2016. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu, *Gazi Üniveritesi Journal of Science*, 4(2): 41-48.
- Yılmaz M., 2014, Elektro Döndürme Yöntemi ile Elde Edilen Karbon Nanolif ve Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu ve İşlevselleştirilmesi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
- Ying W., Li Z., Ru-Ping L., Jian-Mei B. and Jian-D. Q., Using Graphene Quantum Dots as Photoluminescent Probes for Protein Kinase Sensing, *American Chemical Society*, 2013, 85 (19), pp 9148–9155.
- Zhang, X., Yin, J., Yoon, J., 2014. Recent advances in development of chiral fluorescent and colorimetric sensors. *Chem. Rev.* <https://doi.org/10.1021/cr400568b>
- Zhang, Y., Hu, L., Sun, Y., Zhu, C., Li, R., Liu, N., Huang, H., Liu, Y., Huang, C., Kang, Z., 2016. One -step synthesis of chiral carbon quantum dots and their enantioselective recognition. *RSC Adv.* 6, 59956–59960. <https://doi.org/10.1039/C6RA12420H>
- Zhao, A., Chen, Z., Zhao, C., Gao, N., Ren, J., Qu, X., 2015. Recent advances in bioapplications of C-dots. *Carbon* N.Y. <https://doi.org/16.1016/j.carbon.2014.14.045>

- Zheng, X.T., Ananthanarayanan, A., Luo, K.Q., Chen, P., 2015. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.201402648>
- Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., Yang, B., 2015. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res.* 8, 355 –381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>
- Zhu, S., Zhang, J., Tang, S., Qiao, C., Wang, L., Wang, H., Liu, X., Li, B., Li, Y., Yu, W., Wang, X., Sun, H., Yang, B., 2012. Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: From fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications. *Adv. Funct. Mater.* 22, 4732–4740. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201499>
- Ziegel, E.R., 2004. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry [WWW Document]. *Technometrics*. <https://doi.org/10.1198/tech.2004.s248>
- Zor E., 2016, Grafen Tabanlı Modifiye Elektrotların Kiral Yapıları Ayırt Etme Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye
- Zor E., 2012, Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametik Metotlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aslı İrem DOĞAN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Çumra 16/10/1992
Telefon : 5464467818
Faks :
e-mail : asliiremdogan@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Konevi Anadolu Lisesi Selçuklu/ KONYA	2011
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Meram/KONYA	2015
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Meram/KONYA	2018
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

Nanoteknoloji, Nanomalzemeler

YABANCI DİLLER

İngilizce

DENEYİMLER & BURSLAR

TÜBİTAK (Proje Numarası–215Z222)

- Yüksek Lisans Bursiyeri

BULUNDUĞU PROJELER

TÜBİTAK Destekli Projeler

- Florometrik Yöntemle Kiral Bileşik Tayini için Enantiyo-seçici Grafen ve Karbon Kuantum Naktaların Üretimi, 1001 Araştırma Projesi, **215Z222, Yüksek Lisans Bursiyeri.**

YAYINLAR

1. Aslı İ. Doğan, Funda Çopur, Erhan Zor, Sabri Alpaydin and Haluk Bingol, Enantioselective Chiral N-doped Graphane Quantum Dots, 3rd International Congress on Biosensors, October 5-7, 2016, Hacettepe University, Ankara, Turkey.

2. Erhan Zor, Funda Copur, **Asli I. Dogan**, Haluk Bingol, Chiral Carbon Quantum Dots for Paper- Based Photoluminescent Sensing Platforms, 18th International Conference on Nanoscience and Technology, August 11-12, 2016, Barcelona, Spain

