



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FLOROJENİK KİRAL SENSÖR  
UYGULAMALARI İÇİN KARBON KUANTUM  
NOKTALARIN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Funda ÇOPUR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kimya Anabilim Dalı**

**Haziran-2018  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Funda ÇOPUR tarafından hazırlanan ‘‘Florojenik Kiral Sensör Uygulamaları için Karbon Kuantum Noktaların Sentezi ve Karakterizasyonu’’ adlı tez çalışması 28/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Erhan ZOR

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARALI  
FBE Müdürü

Bu tez alışması TÜBİTAK-KBAG tarafından 215Z222 no’lu 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.

Funda ÇOPUR

Tarih:

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### FLOROJENİK KİRAL SENSÖR UYGULAMALARI İÇİN KARBON KUANTUM NOKTALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Funda ÇOPUR

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2018, 79 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Dr. Öğr. Üyesi Erhan ZOR

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 florojenik sensör olarak kullanılmıştır. Bu tezde, ilgi çekici nanomalzemelerden olan florojenik özelliklere sahip karbon kuantum noktalar (CQD) kiral bileşiklerin ayırt edilmesinde kullanılmıştır. Enantiyo-seçici N, S-katkılı CQD'ların elde edilmesi için aşağıdan-yukarıya yaklaşım (bottom-up approach) üretim tekniği kullanılmıştır. Tez amaçları için uygun olan yapılar UV-Vis, FT-IR, CD, AFM, TEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. CQD'ların enantiyomer amino asitlere karşı floresans cevapları incelenmiştir. Ayrıca, tespit edilen florojenik kiral bileşik tayini sonuçlarının kağıt sensör uygulaması araştırılmıştır.

Bu kapsamda yapılan çalışmalarımız sonucunda, 1 adet ara ürünün yanı sıra kiral seçicilik gösterebileceği düşünülen 4 adet CQD olmak üzere toplamda 5 adet floresans malzeme elde edilmiştir. Bunlardan, hidrotermal yöntemle azot katkılanmış CQD yapısının L-sistein ile kovalent olarak fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen yapının (CQD-5) kiral seçicilik sağladığı ortaya konmuştur. Mavi floresans ışımaya sahip azot katkılanmış CQD-5 lizin enantiyomerlerine karşı ayırt edici özellik sergilemiştir. Kağıt sensör uygulamaları için, selüloz nanofiberlerden oluşan nanokağıt hazırlanmış ve üretilen kiral CQD-5, fotoluminesans özellikleri elde etmek için nanokağıt içine aktarılmıştır. Çözelti fazı ve nanokağıt içinde CQD-5'in kiral noktası davranışı incelenmiştir. CQD-5, çözelti fazı ve nanokağıt için 0,30 mM ve 0,97 mM tayin sınır değeri ile test edilen amino asitlerin enantiyomerleri arasında L-lizine karşı enantiyoseçici bir yanıt sergilemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon kuantum nokta, amino asit, kiral sensör, lizin enantiyomerleri, kağıt temelli sensör.

## ABSTRACT

## MS THESIS

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON QUANTUM DOTS FOR FLUOROGENIC CHIRAL SENSOR APPLICATIONS

Funda ÇOPUR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

2018, 79 Pages

Jury  
Prof. Dr. Haluk BİNGÖL  
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Dr. Erhan ZOR

With the advances in nanotechnology over the past two decades, nanomaterials have been used almost in all areas and an increasing attention is focused on chiral detection studies with these nanomaterials and functionalized inorganic quantum dots have been used as fluorogenic sensors. In this thesis, carbon quantum dots (*CQDs*) which are very attractive fluorogenic nanomaterials have been used in chiral discrimination. A bottom-up approach has been employed to obtain enantioselective N, S-doped *CQDs*. The suitable products for the aim of the thesis have been characterized by UV-Vis, FT-IR, CD, AFM, TEM and XPS techniques. The fluorescent response of *CQDs* have been investigated towards the enantiomers of amino acids. In addition, the availability of the fluorogenic chiral detection results were evaluated for paper-based sensor applications.

As a result of our studies carried out in this context, we obtained totally 5 fluorescence materials, 4 *CQDs* (1 midproduct), which are considered to exhibit chiral selectivity. Among these materials, the hydrothermally nitrogen-doped *CQD* exhibited chiral selectivity as the result of covalent functionalization *L*-cysteine (*CQD-5*). The nitrogen-doped *CQD-5* with blue fluorescence exhibit a distinctive response to lysine enantiomers. Then, the nanopaper produced from cellulose nanofibers was prepared and the produced *CQD-5* were embedded into nanopaper to gain photoluminescence properties. The chiral sensing behavior of *CQD-5* was investigated in solution phase and nanopaper. *CQD-5* exhibited an enantioselective response towards *L*-lysine among the tested enantiomers of amino acids with a limit of detection value of 0.30 mM and 0.97 mM for solution phase and nanopaper.

**Keywords:** Carbon quantum dot, amino acid, chiral sensor, lysine enantiomers, paper based sensor

## 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. Bu tez çalışmasının yürütülmesinde maddi destek sağlayan TÜBİTAK-KBAG koordinatörlüğüne (215Z222) teşekkürü bir borç bilirim.

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 ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamda bilgisi ve tecrübesini esirgemedi bana destek sağlayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Erhan ZOR ile Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmamın bütün aşamasında desteklerini esirgemeyen değerli laboratuvar çalışma arkadaşlarıma, hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama ve sevgiliyle her zaman yanımda olan kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Funda ÇOPUR  
KONYA-2018

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>8</b>
1.1. Kiral Bileşikler .....	8
1.2.1. Elektrokimyasal metot .....	10
1.2.2. Spektrofotometrik .....	11
1.2.3. Spektrofluorometrik .....	11
1.2. Nanoteknoloji .....	12
1.2.1. Tarihçesi .....	12
1.2.2. Nanomalzemeler .....	13
1.3. Kuantum Nokta .....	15
1.3.1. İnorganik temelli kuantum noktalar .....	16
1.3.2. Karbon temelli kuantum noktalar .....	18
1.3.3. Karbon kuantum noktaların üretimi.....	21
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>25</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	32
3.3. Kuantum Verimlerin Hesaplanması .....	35
3.4. Karbon Kuantum Noktaların Sentezleri.....	36
3.4.1. CQD-1 eldesi: .....	36
3.4.2. CQD-2 eldesi: .....	37
3.4.3. CQD-3 eldesi: .....	38
3.4.4. CQD-4 eldesi: .....	39
3.4.5. CQD-5 eldesi: .....	40
3.5. Karbon Kuantum Noktaların Floresans Çalışması: .....	41
3.6. Kağıt Sensör Uygulaması.....	42
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>44</b>
4.1. CQD-1, CQD-2 ve CQD-3'ün Karakterizasyonu .....	44
4.2. CQD-4 ve CQD-5'in Karakterizasyonu.....	44
4.3. CQD'ların Sensör Çalışmaları.....	51
4.3.1. CQD-1 ile yapılan çalışmalar: .....	51

4.3.2. <i>CQD</i> -2 ile yapılan çalışmalar: .....	52
4.3.3. <i>CQD</i> -3 ile yapılan çalışmalar: .....	53
4.3.4. <i>CQD</i> -4 ve <i>CQD</i> -5 ile yapılan çalışmalar: .....	55
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>64</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>1</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

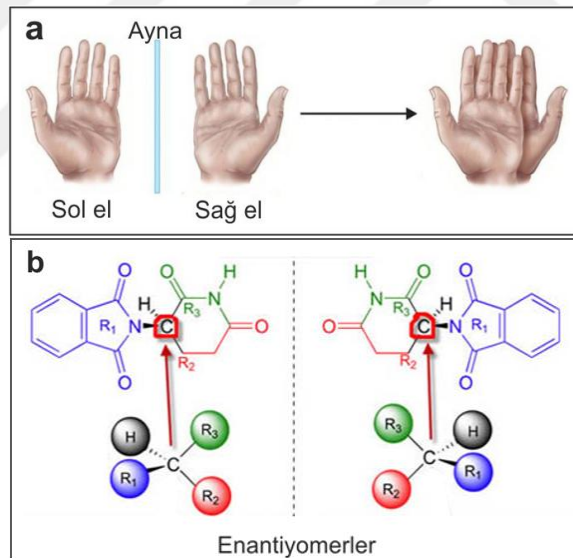
### Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BR	: Britton-Robinson
CA	: Sitrik asit
CD	: Dairesel ikirenlilik
<i>CQD</i>	: Karbon kuantum nokta
D	: Boyut
EDA	: Etilendiamin
EDC	: 1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
<i>GQD</i>	: Grafen kuantum nokta
<i>N-CQD</i>	: Azot katkılı karbon kuantum nokta
<i>N-GQD</i>	: Azot katkılı grafen kuantum nokta
NHS	: N-hidroksisüksinimit
<i>PQD</i>	: Polimer kuantum nokta
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Kiral Bileşikler

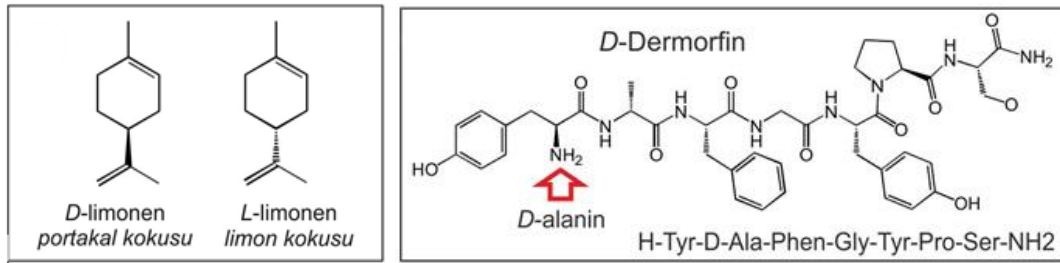
Kiral sözcüğü Yunanca'da el anlamına gelen *chiros* kelimesinden gelmektedir. Bir nesne ya da molekülün kendisi ile simetriği olan ayna görüntüsü aynı düzlem üzerinde üst üste geldiğinde çakışmıyorsa kiral olarak adlandırılır (Karadeniz, 2007). Bu kavrama ait en temel örnek olan ellerimiz Şekil.1.1a'da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi aynı niteliğe sahip olmasına rağmen ellerimiz uzayda birbiri ile çakışmamaktadır. Kimyasal yapılarda ise enantiyomerler, Şekil 1.1b'de görüldüğü gibi kiral bileşiklerin birbiri ile aynı düzlemde çakışmayan her bir üyesini ifade eder ve kiral molekülle onun ayna görüntüsü arasındaki ilişki enantiyomerik ifadeyle tanımlanır (Solomons and Fryhle, 2011). Kirallik, anorganik kimya, organik kimya, fizikokimya ve biyokimyada stereokimya adı altında incelenmektedir (Heathcock, 1995).



Şekil 1.1 (a) Ellerimizin ve (b) kiral bir molekülün ayna görüntüsü ve enantiyomerlik

Canlı organizmalarda gerçekleşen biyokimyasal olayların çoğu, biyolojik olarak aktif olan aminoasitler, şekerler, peptitler, proteinler ve polisakkaritler gibi farklı yapıların stereokimyasal etkilerinden kaynaklanan kiral etkileşimleri içermektedirler. Kimya, biyokimya ve farmakolojide önemli bir yer teşkil eden kiral moleküllerin enantiyomerleri aynı fiziksel özelliklere sahip olmakla birlikte, katıldıkları stereokimyasal tepkimelerde farklı tepkime karakterleri sergileyebilmektedirler

(Bouayad-Gervais and Lubell, 2013). Örneğin; *D*-limonen portakal kokusu verirken *L*-formu limon kokusu vermektedir ve bu yapılarla ait kiral molekül yapıları Şekil 1.2a'da verilmiştir. Bu farklılığın nedeni, koku alma reseptörlerimizin farklı enantiyomerlerin varlığında farklı şekilde davranan kiral merkezler içermesidir (Bouayad-Gervais ve Lubell, 2013). Bir diğer örnek olarak Güney Amerika'da bulunan ağaç kurbağasının zehri verilebilir. Bu ağaç kurbağası zehrinin halüsinasyon, kalp çarpıntısı ve ardından kısa süreli baygınlık sağlamanın nedeninin ihtiva ettiği 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 aminoasit Şekil 1.2b'de gösterildiği gibi *D*-formunda (*D*-alanin) bulunurken (içerdiği diğer 6 aminoasidin hepsi *L*-formunda), laboratuvarda üretilenlerde ise tamamın *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. Bu stereokimyasal farklılığa dayalı olarak geliştirilen kiral bileşiklerin tayini biyoteknoloji ve ilaç endüstrisi için son derece önemlidir.



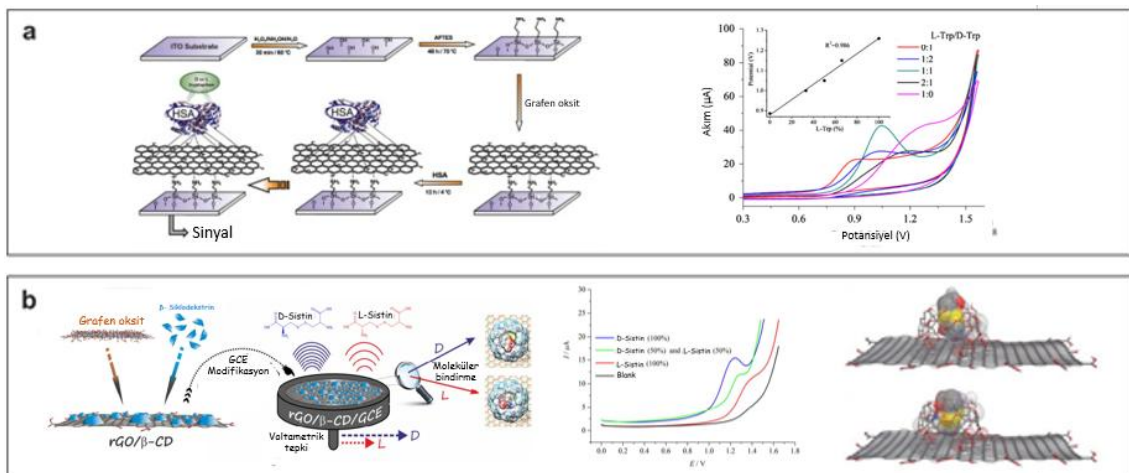
Şekil 1.2 a) *D*- ve *L*-limonen yapısı b) *D*-dermorfin ve sekans içeriği

Kiral bileşik tayinindeki sensör çalışmaları başlıca kiral tanıma (chiral recognition) ve kiral ayırt etme (chiral discrimination) olarak iki başlık altında toplanabilir (Izake, 2007; Nandi and Vollhardt, 2008). Kiral tanıma belirli bir kiral moleküle karşı olan seçici sinyali ifade ederken, kiral ayırt etme ise bir kiral molekülün enantiyomerleri arasında eş zamanlı olarak farklı sinyallere neden olan seçiciliği ifade etmektedir. Kiral bir konukçu molekül enantiyomerik iki konuk molekül ile etkileştiğinde, her iki enantiyomer için gerçekleşen moleküller arası etkileşimler farklı olacağından (etkileşen grupların farklı yönelimlerinden kaynaklanan) iki diasteroizomerik kompleks oluşur. Dolayısıyla, bu moleküllerin UV-vis ve floresans

spektrumları, birleşme sabitleri, entropileri ve entalpileri, NMR kaymaları gibi fiziksel ve kimyasal bütün özellikleri değişir, bu değişiklikler verilen fiziksel parametrelerle izlenebilir ve böylelikle kiral bileşiklerin tayini yapılabilir (Busch ve Busch, 2006). Bu özellikleri temel alarak kiral bileşik tayininde en yaygın kullanılan yöntemlerden üç tanesi aşağıda kısaca özetlenmiştir.

### 1.2.1. Elektrokimyasal metot

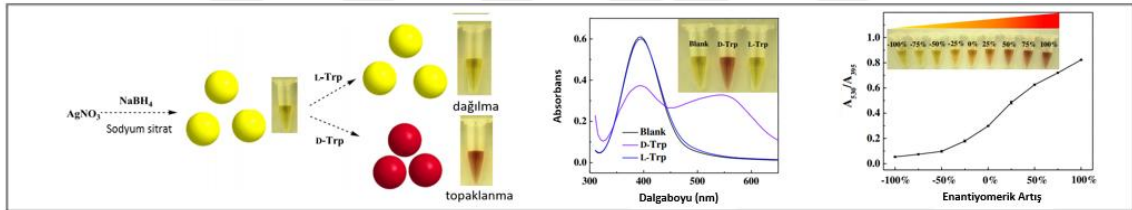
Potansiyometri ve voltametri gibi farklı tekniklerin kullanıldığı elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle kiral bileşiklerle modifiye edilmiş katı elektrot yüzeylerinde enantiyo-seçiciliğe dayanmaktadır. Örneğin, voltametrik teknik, elektro aktif maddelere uygulanabilen ve indirgenme veya yükseltgenme sırasında açığa çıkan yanıt akımının, elektrokimyasal hücrede zamana karşı ölçümü yapıldığı yöntemleri içermektedir. Bu tayin metoduna örnek verecek olursak, 2013 yılında yapılan bir çalışmada Şekil 1.3a’da görüldüğü gibi ITO elektrot yüzeyi kiral bileşik içeren grafen/albümin yapısı ile modifiye edilmiş ve *D*- ile *L*-triptofan enantiyomerleri için ayırt etme özellikleri incelenmiştir (Zor vd., 2013). 2015 yılında yayınlanan diğer bir çalışmada (Zor vd., 2015) ise  $\beta$ -siklodekstrin ile fonksiyonlandırılmış grafen oksit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyinde *D*- ve *L*- sistin enantiyomerlerinin kiral ayırt etme çalışması yapılmış ve kiral merkezler arasında etkileşme moleküler bindirme (docking) ile de modellenmiştir (Şekil 1.3b).



Şekil 1.3 a) Triptofan b) sistin enantiyomerlerinin elektrokimyasal yöntemle kiral ayırt edilmesine ait çalışmalar

### 1.2.2. Spektrofotometrik

Ekonomik ve yaygın olmasından dolayı en çok kullanılan kiral tayin metotlarından bir tanesidir. Kullanılan UV-Vis tekniğinin birçok avantajından dolayı kromatografi için dedektör olarak da tercih edilmektedir. Absorbans sinyalindeki artma, azalma ve pik kayması gibi özelliklerden yararlanarak moleküller arasındaki etkileşimi tayin etmeyi önemli derecede mümkün kılmaktadır. Bazı deneysel sonuçların görünür bölgede olmasından dolayı renk değişimi gösteren yapılarla gerçekleştirilen son yıllardaki çalışmalarda pratik test kitleri de araştırılmıştır. Bu konuda ilgi çekici ve güncel çalışmalardan bir tanesi de 2014 yılında Liu vd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar bu çalışmada kiral seçici olarak kullanılan ve sarı renge sahip olan gümüş nano partikül (AgNPs) *D*- ve *L*-triptofan için farklı davranış sergilemiştir. *L*-formu için herhangi bir renk değişimi olmaz iken *D*-formu için sarı renkten kırmızıya kayma olmuş ve triptofan enantiyomerlerinin tayini detaylı olarak çalışılmıştır (Şekil 1.4).

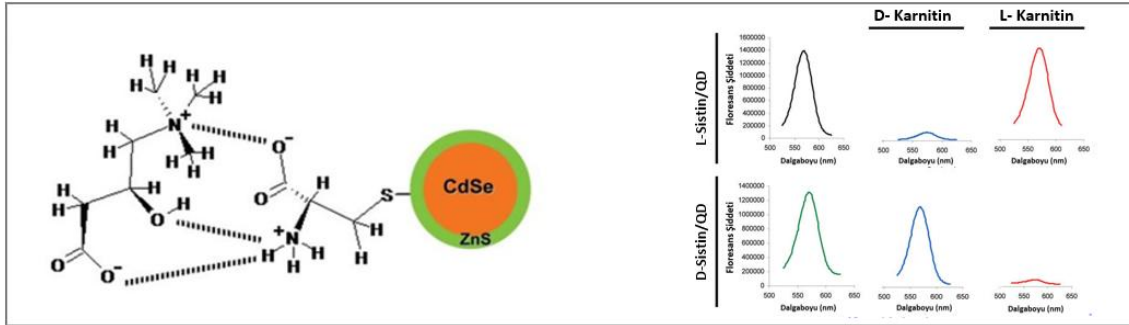


Şekil 1.4 AgNPs ile *D* ve *L*-triptofan enantiyomerlerinin ayırt edilmesi (C. Liu vd., 2014)

### 1.2.3. Spektroflorometrik

Ekonomik ve tayin sınırı açısından en hassas metotlardan bir tanesi olan spektroflorometrik yöntemde ise belirli dalga boyunda uyarılan maddelerin temel hale dönerken yaydığı floresans ışımının ölçümü yapılmaktadır. Bu metodun yaygın kullanımı bazı önemli karakteristik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tayin etme yönteminin kolaylığı, numune içinde seçicilik sağlanabilmesi ve kullanılan numunenin miktarının mikromolar ya da daha düşük konsantrasyon seviyelerine inebilmesi en büyük avantajıdır. En temel özellik ise, uygulama esnasında ortamdaki moleküllerden en az bir tanesinin uygun florofor grup içermesidir. Bu arada florofor ve kiral seçici yapı olarak küçük organik moleküller, makrosiklik yapılar, metal kompleksleri, polimer ve nano malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmalara ait kapsamlı bir derleme (review)

2014 yılında Zhang vd. tarafından yayınlanmıştır. Bu derlemede de belirtildiği gibi, son yıllarda nano malzemelerin kullanıldığı kiral tayin çalışmaları büyük bir ilgi odağı olmuş ve fonksiyonlandırılmış inorganik kuantum noktalar florojenik sensör olarak kullanılmıştır. Bu ilgi çekici çalışmalardan bir tanesinde, *D*- ve *L*-sistein ile fonksiyonlandırılmış florojenik CdSe/ZnS kuantum nokta (Şekil 1.5) *D*- ve *L*-karnitin enantiyomerleri için kiral ayırt etmede kullanılmış ve etkileşme detaylı olarak incelenmiştir (Carrillo-Carrión vd., 2009).



Şekil 1.5 Sistein ile fonksiyonlandırılmış inorganik kuantum nokta ile florojenik kiral tanıma çalışmaları

## 1.2. Nanoteknoloji

### 1.2.1. Tarihçesi

Nanoteknoloji, “nano ölçekteki şekli ve büyüklüğü kontrol ederek materyallerin, cihazların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulanması” olarak tanımlanır (Ramsden, 2009). İlk olarak "nanometre" kavramı 1925 Nobel Ödüllü Kimya Ödülü sahibi Richard Zsigmondy tarafından önerildi. Parçacık büyüklüğünü karakterize etmek için açıkça nanometre terimini kullanmış ve mikroskop kullanarak altın kolloidler gibi parçacıkların boyutunu ölçen ilk kişi olmuştur (Hulla vd., 2015). 1965 Fizik Nobel Ödüllü Richard Feynman, 1959 yılındaki Amerikan Fizik Topluluğu toplantısında, atom seviyesinde maddeyi manipüle etme kavramını tanıttığı “Aşağıda Bolca Yer Var” başlıklı bir konferans vermiştir. Bu yeni fikir yeni düşünce biçimlerini ortaya çıkarmıştır. Feynman'ın konuşmasından yaklaşık 15 yıl sonra, bir Japon bilim adamı olan Norio Taniguchi, nanometre sırasına göre gerçekleşen yarı iletken süreçleri tanımlamak için “nanoteknoloji” ifadesini kullanan ilk kişi olmuştur. Nanoteknolojinin, malzemelerin bir atom veya bir molekül tarafından işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyonundan oluştuğunu savunmuştur (Hulla vd., 2015).

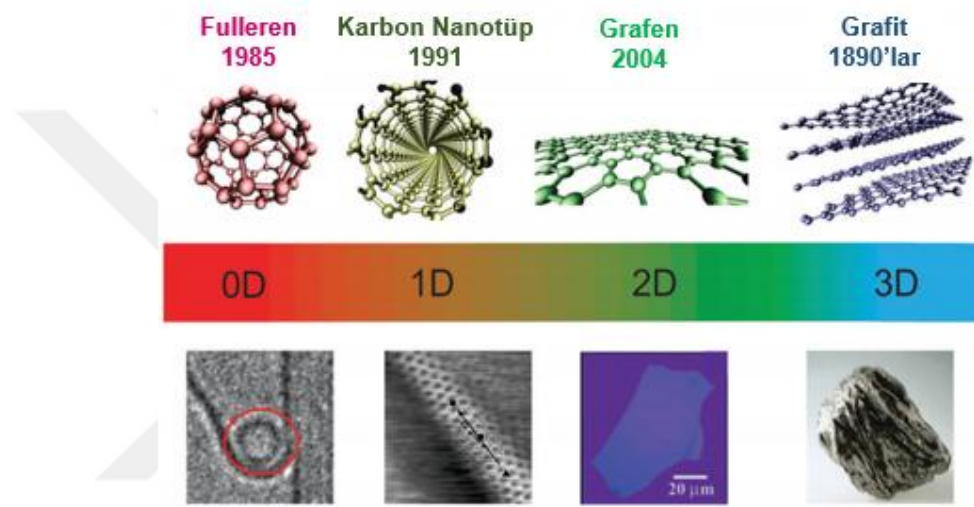
1980'li yılların başında Taramalı Tünelleme Mikroskopunun (STM) keşfedilmesinden sonra nanoteknolojide önemli gelişmeler meydana gelmiş ve nanoteknolojinin altın çağı başlamıştır. Bu gelişmeler 1986 yılında önce fullerenin ardından 1991 yılında da karbon nanotüplerin keşfine yol açmıştır. Daha sonra nanoteknolojiye ilgi artmış ve yaklaşık yarım asırlık bir zaman diliminde, nanoteknoloji, olağanüstü endüstriyel uygulamalar ve üstel büyüme için temel olmuştur (Atmaca, 2011). Nanoteknoloji nanomalzemeler üzerine kurulu bir bilim dalıdır. Nanomalzemeler nano kristal, nanopartikül, nanotüp, nanotel, nanoçubuk, nano ince film gibi pek çok farklı morfolojide karşımıza çıkabilirler. Bu malzemelerin temel nitelikleri boyutlarına, şekline ve bileşimine bağlı olarak değiştiğinden, nano boyutta malzemeler diğer boyuttaki malzemelerden farklı bir kategoride değerlendirilirler (Mulvaney, 2015).

### 1.2.2. Nanomalzemeler

Malzemelerin küçük ölçeklerde kontrol edilmesi, ileri malzemelerin gelişiminde öncelikli olarak anahtar rol oynar. Çeşitli fonksiyonlara, uygulamalara ve özelliklere sahip yeni malzemeler yaratmak için, malzemelerin nano ölçek boyutlarında kontrol edilmesi, geliştirilebilmesi ve özelliklerinin anlaşılması ile mümkün olacaktır (Buzea vd, 2007). Nanomalzemelerin tanecik yapılarının büyüklüğü ise geleneksel malzemelerden ayıran en etkili ölçüttür. Geleneksel malzemeler mikrondan milimetreye kadar uzanan bir çap aralığına sahip olurken, genellikle nanomalzemeler ise 1-100 nanometre arasında değişen çap aralığına sahiptir. Günlük yaşamda yer alan çokça ürünün geliştirilmesi için nanomalzemeler kullanılmaya başlanmıştır (Morales-Narváez vd., 2015; Ramsden, 2011; Wang, 2005).

Nanomalzemeler, nano yapı özelliklerinin boyutsallığına (D) göre 0D, 1D, 2D ve 3D şeklinde sınıflandırılabilir. Nanopartiküller, nanoküreler, kuantum noktaları, izole moleküller ve atomlar dahil olmak üzere 0D nanoyapıları, tüm boyutlarda nano ölçekli nokta yapılarıdır. Nanotüpler ve nanoteller dahil olmak üzere 1D nanoyapı, sadece bir boyutta nano ölçekli olmayan yapılarıdır. Nanosheet, nanoplatlar, nano kemerler ve nanodisc gibi 2D nanoyapı, bir düzlemdeki nano ölçekli yapılarıdır. Son olarak, nanotetrapodlar, nanoflowers ve nanocombs gibi 3D nanoyapılar, üç boyuttan birinde nano ölçekli özellikler içeren keyfi yapılarıdır. Bu nanomateryaller metaller, metal

oksitler, iyonik bileşikler, seramikler, yarı iletkenler, izolatorler, organikler, polimerler, biyolojik materyaller, biyoorganizmalar ve benzerleri gibi çok çeşitli fonksiyonel malzemelerden yapılabilir. Her fonksiyonel materyal birçok nano yapı formunda bulunabilir. Karbon ise 0D fullerene, 1D karbon nanotüpler, 2D grafen ve 3D grafit nano yapılarının tüm boyutlarının mevcut olduğu en önemli örneklerden biridir (Şekil 1.6). Karbonun dışında, farklı boyutlarda metal, metal oksit, yarı iletken, organik, polimerler, biyomateryaller ve kompozitleri olan çok çeşitli nanomalzemeler geniş bir şekilde rapor edilmiştir (Namdari vd., 2017).



Şekil 1.6 Karbon yapılarının boyutsal formları (Shehzad vd., 2016)

Boyutların küçülmesi sonucunda oluşan artırılmış yüzey alanı ve kuantum etkileri sayesinde malzemelerin sertlik, direnç, reaktivite ve elektriksel özellikleri artırabilmekte ve değiştirebilmektedir. Bundan dolayı bu iki faktör nanomalzemeleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özelliklerdir (Cossio vd., 2012; Kuno, 2004). Boyutları gitgide azalan parçacıkların yüzeydeki atom sayısı o oranda artmaktadır. Örnek verecek olursak, 30 nm boyutundaki parçacığın yüzeyinde yer alan atomların toplamda yer alan atomlara olan oranı % 5 iken, daha küçük boyutta olan 10 nm'deki parçacık için bu oran % 20'ye ulaşmaktadır. Sonuç olarak parçacıkların boyutu azaldıkça yüzey/hacim oranı artmakta ve nanoparçacıkların büyük parçacıklara nazaran daha duyarlı hale gelmesini sağlamaktadır. Kuantum etkiler ise, boyutları nano ölçeğe doğru azalan maddelerin özelliklerini etkilemeye başlayarak manyetik, elektrik ve optik özelliklerini değiştirebilmektedir.

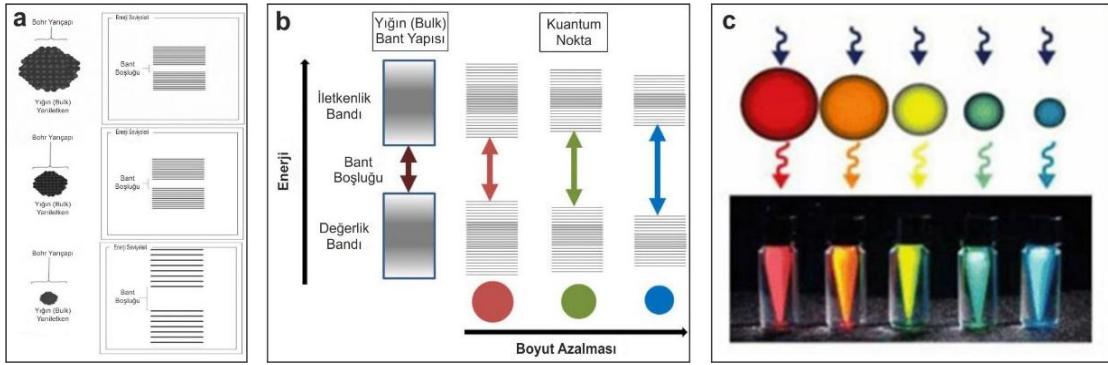
Nanomalzemeler genel olarak řu şekilde sınıflandırılabilirler (Sigma-Aldrich, 2018);

- ✓ Metal ve metal alaşımı nanomalzemeler
- ✓ Metal oksit nanomalzemeler
- ✓ Nano teller ve nano fiberler
- ✓ Nanotoz ve nanotanecik dispersiyonları
- ✓ Nano seramik malzemeler
- ✓ Nano killer
- ✓ Kuantum noktalar
- ✓ Karbon temelli nanomalzemeler

Tez kapsamında florojenik kirial sensör uygulamasında kullanılmak üzere diğer nanomalzemelere göre üstün elektronik ve optik özellikler gösteren kuantum nokta üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

### 1.3. Kuantum Nokta

Nanoteknoloji kapsamında asıl çalışmalar karbon nanotüplerin geliştirilmesiyle hız kazanmış olsa da bu zaman aralığında sayısız farklı türde nanomalzemeler üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi olan kuantum noktalar, yarı iletken kristal boyutunun yarı iletkenin Bohr yarıçapı mertebesine indirildiğinde oluşan sıfır boyutlu nano yapılarıdır. Üç boyutta kuvvetli uzaysal sınırlandırmanın sonucu olarak kuantum nokta yapılar atomlara benzerdir ve bu nedenle sıklıkla *yapay atomlar*, *süper atomlar* olarak da adlandırılırlar (Ekimov vd., 1993). İlk defa 1985 yılında Ekimov ve Onushchenko tarafından keşfedilen kuantum nokta yapılarını ilginç kılan özellik, yapı ve boyutlarıyla enerji düzeylerinin ve sınırlandırılmış elektron sayılarının kontrol edilebilmesidir. Kuantum noktalarda elektronun enerji seviyeleri atoma benzer olarak kesikli enerji düzeylerine sahiptir ve çok sayıda elektron içeren kuantum nokta yapıların oluşturduğu kristal yapılar içindeki bant yapıları gözlemlenebilmektedir (Şekil 1.7a ve 1.7b). Bu durum kuantum noktaların en önemli özelliğidir ve yarı iletkenler olarak bilinen malzeme sınıfının çok özel ve de benzersiz bir alt sınıfını oluştururlar.



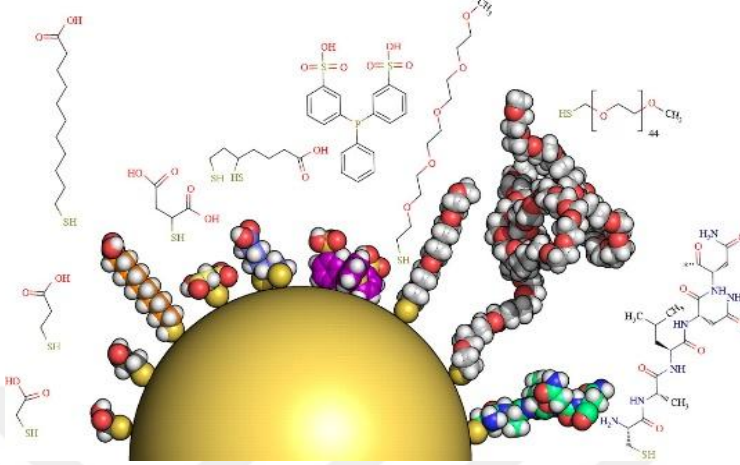
**Şekil 1.7 a)** Nano boyutlarda yarı iletkenlerde bant aralığı değişimi **b)** Kuantum noktaların tanecik boyutu, bant aralığı ve renk değişimi **c)** Farklı boyutlardaki kuantum noktaların UV ışık altında gösterdikleri emisyon renkleri

Kuantum noktalar, yasak bant aralıklı ve boyuta bağımlı olduklarından, bunlardan biri veya ikisi değiştirilerek farklı dalga boylarında ışımaya yapan kuantum nokta yapıları elde etmek mümkündür. Genellikle 2-12 nm (10 ile 50 atom çapında) boyutlara sahip bu yarı iletken nano parçacıklar bilime ve teknolojiye daha önce hiç görülmemiş özellikler sunmuştur. En dikkat çeken özellikleri de mor ötesi (UV) ışıkla aydınlatıldığında Şekil 1.7b ve 1.7c'de görüldüğü gibi boyutlarına (dolayısıyla bant aralıklarına) bağlı olarak farklı renklerde ışımaya yapmalarıdır (Chan vd., 2002). Örneğin, 9-10 nm çapındaki kuantum noktalar kırmızı renkte ışımaya yaparken 3 nm çapındaki kuantum noktalar mavi renkte ışımaya yapmaktadır (Dabbousi vd., 1997). Kontrol edilebilir bu özellikleri sayesinde birçok elektronik aygıtın üretilebilmesinde ya da geliştirilmesinde kullanılmışlardır (Aydın, 2014; Erdem, 2012) Kuantum noktalar, genel itibarıyla inorganik temelli kuantum noktalar ve karbon temelli kuantum noktalar olarak ikiye ayrılabilir.

### 1.3.1. İnorganik temelli kuantum noktalar

Periyodik tablonun III ve V grup elementleri (örneğin, InAs, InSb, GaAs) yanı sıra II ve VI grup elementlerinin (örneğin, CdSe, CdS, ZnO) birleşmesinden oluşan en yaygın kuantum noktalarıdır. Aynı zamanda fonksiyonlandırılabilen bir yüzey kimyasına sahip olan bu kuantum noktalar fizik, kimya, biyoloji, tıp, mühendislik gibi çok farklı alanlarda uygulama bulmuştur. Son 15 yıllık literatürde inorganik kuantum nokta türlerini içeren sayısız çalışma, derleme (review) ve kitap bulmak mümkündür (Reiss vd., 2009). Bu tip nano kristallerin yüzeyleri çalışma hedefine uygun olarak gerek biyolojik, gerekse başka yarı iletken veya yalıtkan malzemelerle kaplanabilmektedir. Örneğin, hüresel kanser hedeflemeleri biyolojik ve biyomedikal uygulamalar için nano

ölçekte görüntüleme ve algılama imkânı sağlamaktadır. Hedef hücre, doku veya organa yönelik görüntüleme yapabilmek için biyoaktif moleküllerle (antikor vb.) yüzey modifikasyonu yapılan kuantum noktalar (Şekil 1.8) istenen bölgeye hedeflenmekte ve bunun sonunda çok hassas görüntüler elde edilebilmektedir (Jamieson vd., 2007).

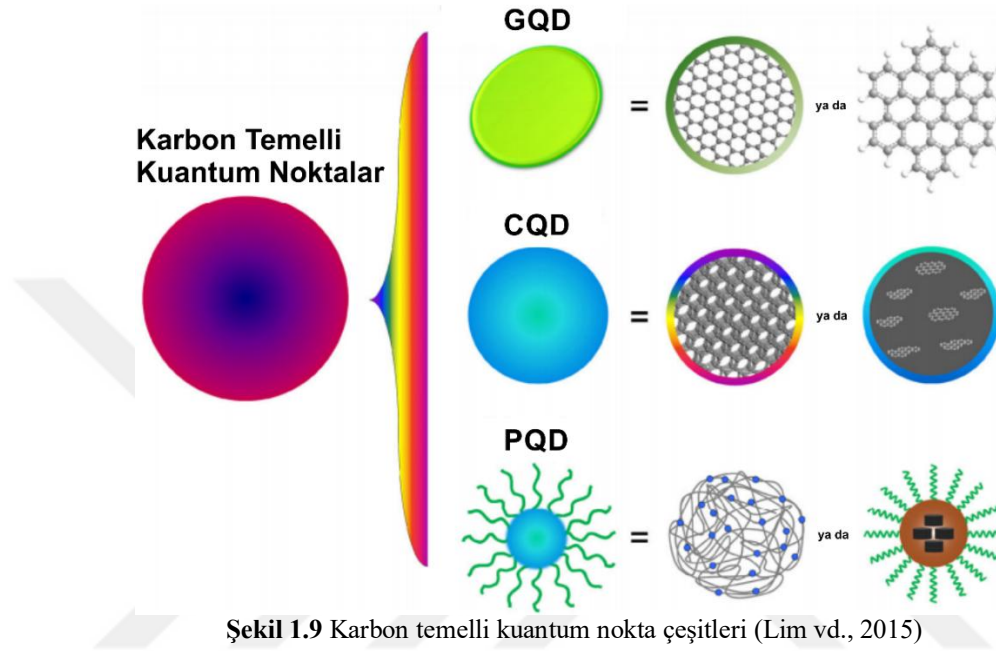


Şekil 1.8 İnorganik çekirdek yapısına bağlı yüzey aktif maddeler (Sperling ve Parak, 2010)

Her ne kadar yüzeyleri fonksiyonlandırılabilir olsa da, inorganik yarı iletken kuantum noktaların ciddi ölçüde kendilerine özgü toksisitelerinin olması (özellikle CdSe, CdS vb), biyo-uyumluluklarındaki sıkıntılar ve çözeltilerinin kolloidal kararlılıklarının birçok uygulamada problemlere neden olması en büyük dezavantajlarını oluşturmaktadır (Xu vd., 2014). Bu problemlerden dolayı, yapılan çalışmalarda alternatif olarak ilk defa 2006 yılında Sun vd. tarafından elde edilen karbon temelli kuantum noktalar “*molekül benzeri*” yapıya sahip olmaları dolayısıyla son yıllarda dikkat çekici bir malzeme olmuştur (Sun vd., 2006). Daha ucuz ve kolay elde edilmeleri, daha kolay fonksiyonlandırılabilmeleri, sulu ortamda çözünmeleri, elektro-optik özelliklerinin istenilen nitelikleri taşıyabilmesi/değiştirilebilmesi, biyo-uyumluluklarının iyi olması ve toksik özelliklerinin düşük olması karbon temelli noktalar üzerine ilginin artmasına neden olmuştur (Dong vd., 2014; Zhu vd., 2011). Sahip oldukları bu üstün çevreci, optik, elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı karbon temelli kuantum noktalar son yıllarda biyomedikal, optronik, fotovoltaik, kataliz ve sensörler gibi birçok konuda uygulama alanı bulmuştur (Shen vd., 2012; Zhao vd., 2015; Zhu vd., 2011).

### 1.3.2. Karbon temelli kuantum noktalar

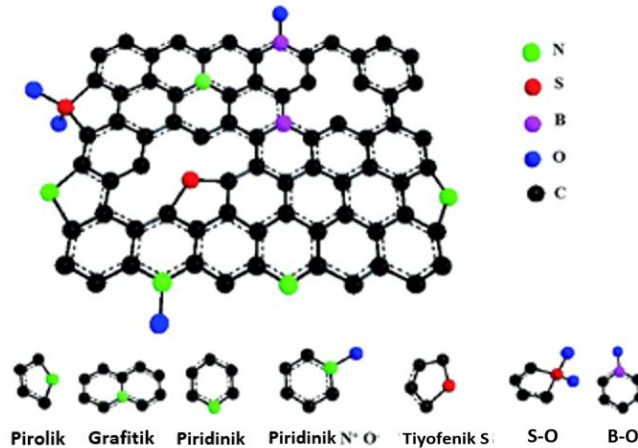
Karbon temelli noktalar sentez yöntemlerine, içerdiği karbon melez yapılarına ve boyutlarına göre polimer kuantum nokta (*PQD*), karbon kuantum nokta (*CQD*) ve grafen kuantum nokta (*GQD*) olarak farklı isimlerde rapor edilmektedir (Şekil 1.9) (Lim vd., 2015).



Tez çalışmasında da ele alınan *CQD* ilk defa 2006 yılında Sun vd. tarafından keşfedilmiştir (Sun vd., 2006). *CQD*, yapısında  $sp^2$  ve  $sp^3$  melez karbon atomlarını içeren ve 1-10 nm boyutları arasındaki amorf veya nanokristal halindeki karbon nano yapılar olarak ifade edilmektedir (Dong vd., 2014; Li vd., 2013; Zheng vd., 2015). Diğer bir karbon temelli kuantum nokta olan, 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 ise, 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 *GQD*'lerin 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). Polimer kuantum noktalar, yapısal olarak karbon kuantum noktalara çok benzemektedir. Bu yüzden genellikle grafen kuantum nokta ve karbon kuantum noktadan bahsedilmektedir. Polimer kuantum noktanın karbon kuantum noktadan tek farklılığı polimer kuantum noktaların polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesidir (Tomczak vd., 2009).

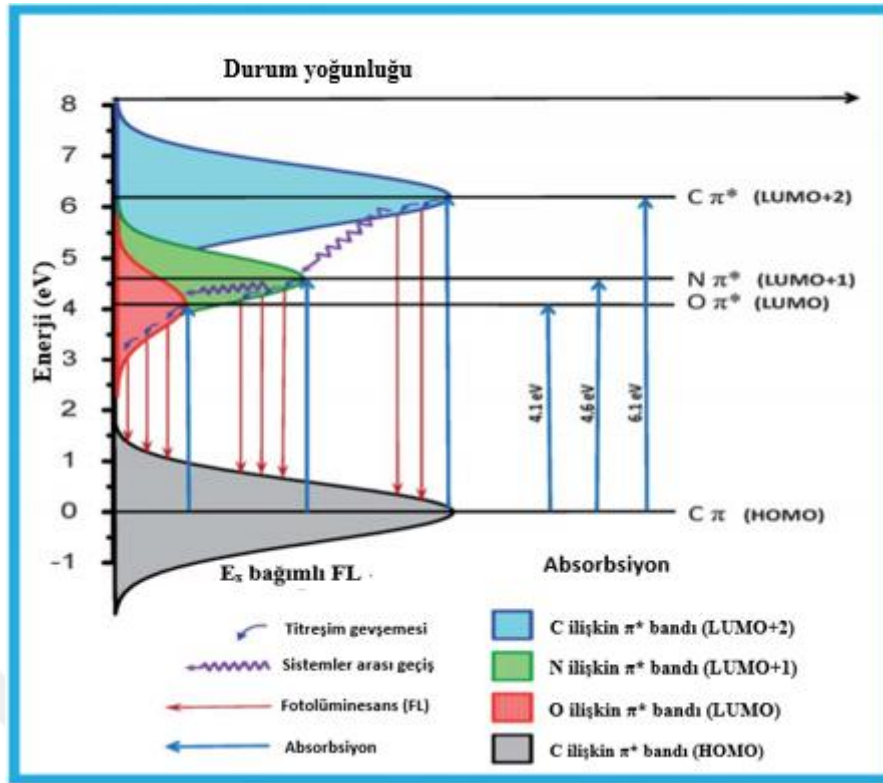
*GQD* ve *CQD*'ları kapsayan karbon temelli noktaların optik özelliklerine tabakaların fiziksel (boyut, şekil, kusurlar vb) ve kimyasal yapıları etki etmektedir. Dolayısıyla bu konuda farklı sentez yöntemlerine ilişkin çalışmalar son yıllarda güncel bir araştırma sahası olmuştur (Hu vd., 2013; Tetsuka vd., 2012; Zheng vd., 2015; Zhu vd., 2012). Gerçekleştirilen çalışmalarla, karbon temelli kuantum noktaların optik özelliklerinin boyutlarının yanı sıra içerdiği atom türlerine bağlı olduğunun anlaşılmasından sonra, birçok farklı heteroatom katkılanmış yapılar elde edilmiş ve bunlara ait genel şematik gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir. Nispeten daha yüksek kuantum verimle birlikte daha yüksek dalga boylarında ışımalara sahip kuantum noktaların elde edilebildiği bu çalışmalarda ürünlerin farklı kimyasal özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Wang vd., 2014). Azot, bu amaç için yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Genel olarak, karbon kaynakları olarak organik moleküller, azot ve/veya kükürt içeren moleküller varlığında karbonize işlemine tabi tutularak heteroatom katkılı karbon temelli kuantum noktalar elde edilir (Choi vd., 2018).



Şekil 1.10 Heteroatom katkılanmış karbon temelli kuantum noktanın genel şematik gösterimi

2013 yılında Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, benzersiz bir enerji seviyesi yapısı üreten azotun katılmasıyla optik özelliklerin modülasyonu izah edilmiş olup Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Bu çalışmaya göre azotun varlığı, C ( $\pi^*$ ) ve O ( $\pi^*$ ) arasında yeni bir enerji seviyesini ortaya çıkarır ve 274 nm'de (4.6 eV) yeni bir UV

absorpsiyon piki meydana gelir. Azot katkılı *GQD*'lar (*N-GQD*) belirli bir enerjinin ışığı ile aydınlatıldığında, absorbe edilen fotonlar, UV-Vis spektrumunda üç absorpsiyon bandı üreten 6.1 eV (202 nm, C=C için  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 4.6 eV (274 nm, C=N için  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ve 4.1 eV (302 nm, C=O için  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) elektron geçişlerine neden olabilir. Uyarılan elektronlar iki yolla devre dışı bırakılabilir. Biri, titreşim gevşemesinden sonra fotoluminesans üreten doğrudan rekombinasyon yoluyla gerçekleşir. İkincisi, sistemler arası geçişinin ( $C\pi^* \rightarrow N\pi^*$ , ve  $N\pi^* \rightarrow O\pi^*$ ) ardından titreşim gevşemesi ve son olarak da radyal rekombinasyon oluşur. Bu iki yol, uyarım bağımlı fotoluminesans ve  $\lambda_{em}$ -bağımlı fotoluminesans uyarımı ile sonuçlanır, iki yol, iki farklı bağımlılığa yol açar (eğimler). Dolayısıyla, bir yandan azot atomunun “köprü etkisi”, *N-GQD*'lar arasındaki geçiş sistemini faydalı hale getirerek, onu yeni bir floresan malzeme haline getirmektedir. Öte yandan, azotun (farklı elektronegatiflik ile) benzersiz birleşimi ile üretilen yeni enerji seviyesi, elektrokatalitik aktivitenin, iletim tipinin ve iletkenliğinin modüle edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu yapı ile ilgili özellikler *N-GQD*'ları önemli bir floresan malzeme haline getirmektedir (Tang vd., 2013). Heteroatom katkılanmasıyla elde edilen kuvvetli lüminesans özelliklere sahip karbon temelli kuantum noktalarla güneş hücrelerinden biyogörüntülemeye, sensörden kataliz uygulamalarına uzayabilen çalışmalarda kullanılabilinecek kuantum noktalar elde edilebilmektedir (Du ve Guo, 2016).

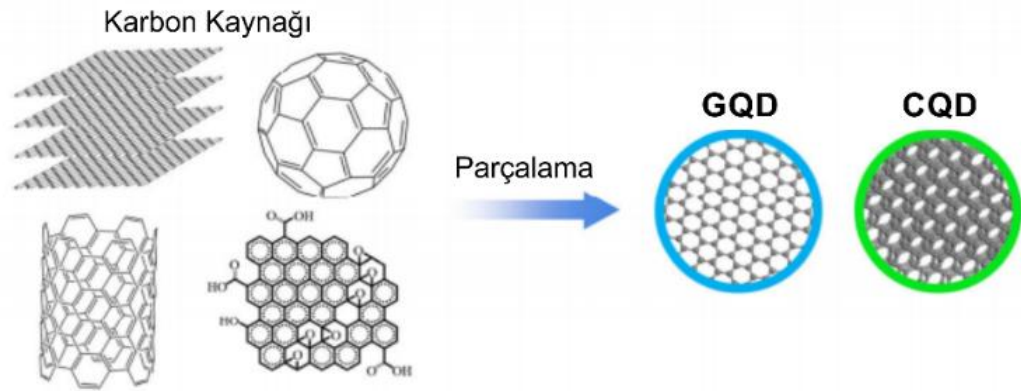


Şekil 1.11 N-GQD'ların enerji seviyelerini gösteren bir şema (Tang vd., 2013)

### 1.3.3. Karbon kuantum noktalarının üretimi

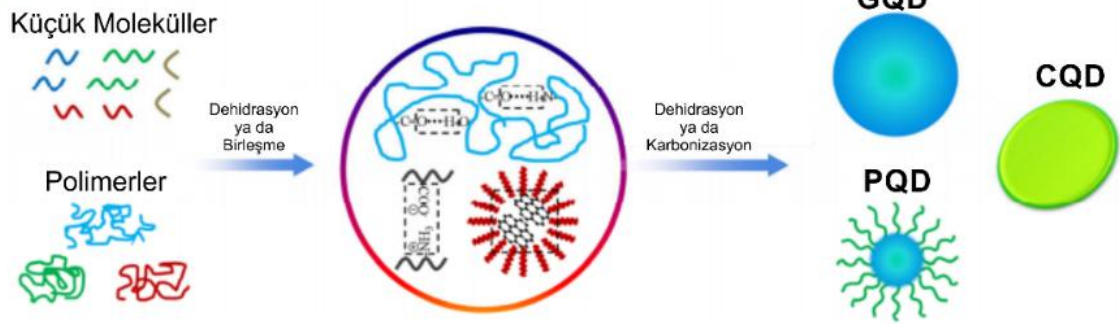
Birçok nanomalzemede olduğu gibi karbon temelli kuantum noktalarının da yukarıdan-aşağıya yaklaşımı (top-down approach) ve aşağıdan-yukarıya yaklaşımı (bottom-up approach) olarak sınıflandırılabilen yaygın sentez yöntemleri sırasıyla Şekil 1.12 ve Şekil 1.13'de şematik olarak gösterilmiştir (Zhu vd., 2017). *GQD* ve *CQD*'ları kapsayan karbon temelli kuantum noktaların elde edilmesinde kullanılan bu sentez metotlarında temel amaç, boyut ve şekil kontrolünü sağlamanın yanı sıra çalışma amaçlarına uygun nitelikte fonksiyonlandırılmış yüksek kuantum verimine sahip karbon temelli noktaların elde edilmesidir. Şekil 1.12'deki yukarıdan-aşağıya sentez/elde etme yaklaşımı olarak bilinen metotta, karbon içerikli başlangıç materyallerinin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle parçalanması sonucu *GQD*'ların elde edilmesini kapsamaktadır. Örneğin, grafit, grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler, karbon fiberler ve hatta kömür gibi çeşitli karbon materyaller, asidik oksidasyon, hidrotermal muamale ve elektrokimyasal olarak pul pul dökülme işlemine tabi tutulmasıyla, karbon temelli kuantum nokta yapılarının elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bazı materyallerdir (D. Wang vd., 2015; Zhao vd., 2015).

### Yukarıdan aşağıya



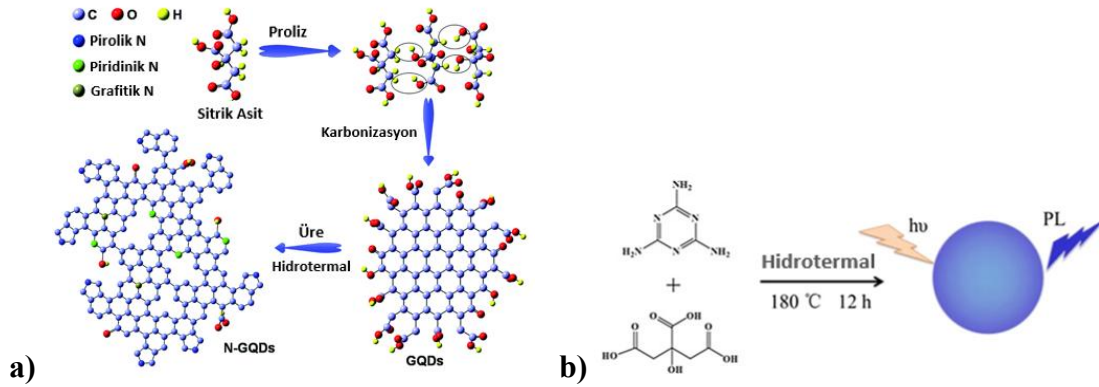
Şekil 1.12 Yukarıdan-aşağıya yaklaşımıyla karbon temelli kuantum noktaların eldesi

### Aşağıdan yukarıya



Şekil 1.13 Aşağıdan-yukarıya yaklaşımıyla karbon temelli kuantum noktaların eldesi

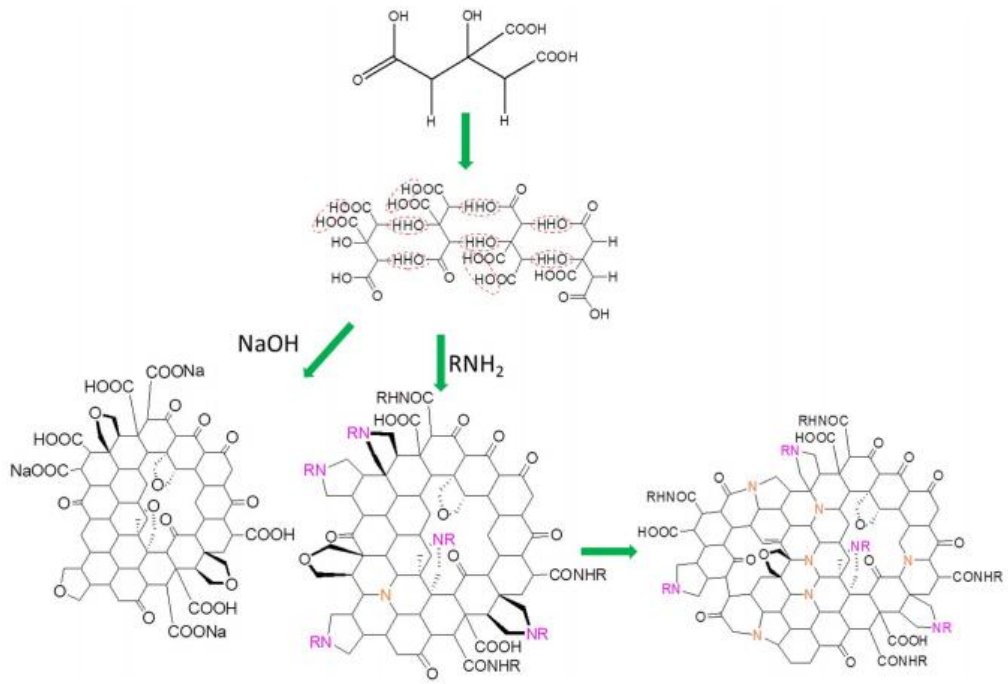
Şekil 1.13'deki aşağıdan-yukarıya elde etme yaklaşımında ise polifenilen, sitrik asit, glikoz, benzen gibi ön maddelerin (prekursör) nano boyutlara büyütülmesi ile karbon temelli kuantum noktaların sentezinde temel uygulama tekniği olarak kullanılmaktadır. Bu metotlarla elde edilecek olan karbon temelli kuantum nokta yapılarının boyutları ve optik özellikleri, sentezleme sırasında uygulanan sıcaklık gibi deneysel şartlarla birlikte heteroatom içeren ön maddelerin katkılanması ile de ayarlanabilmektedir (H. Wang vd., 2015; Zheng vd., 2015). CVD, plazma, termal vb. fiziksel yöntemlerle elde edilebilen heteroatom katkılı yapılar için en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler olarak kenar gruplardan fonksiyonlandırma (Şekil 1.14a) ve hidrotermal/solvotermal yöntem (Şekil 1.14b) verilebilir (Hao vd., 2015; Raj vd., 2016; Wang vd., 2004).



**Şekil 1.14 a)** Kenar gruplardan fonksiyonlandırma ile heteroatom katkılanmış karbon kuantum nokta eldesi (Raj vd., 2016) **b)** Hidrotermal/solvotermal yöntemi ile heteroatom katkılanmış karbon kuantum nokta eldesi (Hao vd., 2015)

Sensör uygulamalarında kullanılabilmesi için elde edilen karbon temelli noktaların yüzeyleri ve/veya kenarları çeşitli seçici gruplarla sentez aşamalarında veya ileri aşamalarda fonksiyonlandırılmaktadır (Dong vd., 2014). Bu kapsamda sitrik asit, glikoz, *L*-glutasyon gibi küçük moleküller kullanılarak CQD elde edileceğinden aşağıdan yukarıya yaklaşım yöntemlerinden birçok araştırma grubu tarafından yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli, çevre dostu ve toksik olmayan hidrotermal metot tez çalışmalarımızda da tercih edilmiştir.

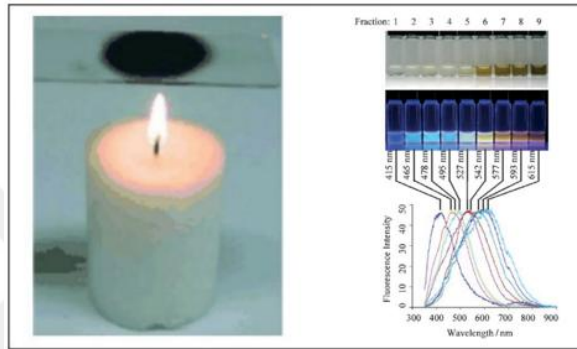
Hidrotermal metot, normalde nispeten çözünmeyen materyallerin çözünmesi ve yeniden kristalleştirilmesi için yüksek basınç ve optimal sıcaklık koşulları altında sulu çözücülerin veya mineralizatörlerin varlığında heterojen kimyasal reaksiyonu kapsamaktadır (Sharma vd., 2018; Wang ve Hu, 2014). Çeşitli çalışmalarda (Deng vd., 2014; Qu vd., 2014; Yang vd., 2017) karbon kaynağı olarak sitrik asit kullanılarak hidrotermal işlemlerde karbon temelli kuantum nokta (CQD veya GQD) oluşum mekanizması rapor edilmiştir. Bunlardan biri olan Qu ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmalarında (Qu vd., 2014), karbon kaynağı olarak seçilen sitrik asit moleküller arası dehidroliz yoluyla kolaylıkla grafen tabakası elde edilmiştir. Reaksiyonda amin bulunması halinde ise azot moleküller dehidroliz yoluyla grafen tabakasına katılacağı ve pirolitik yapı oluşturacağı ifade edilmiştir. Pirolitik azot, hidrotermal sonunda grafit azota dönüşerek hidrotermal metot ile heteroatom katkılı karbon temelli kuantum noktalar elde edilmiş ve muhtemel oluşum mekanizması Şekil 1.15’de verilmiştir.



Şekil 1.15 Hidrotermal metot ile azot katkılanmış GQD'ın muhtemel oluşumu

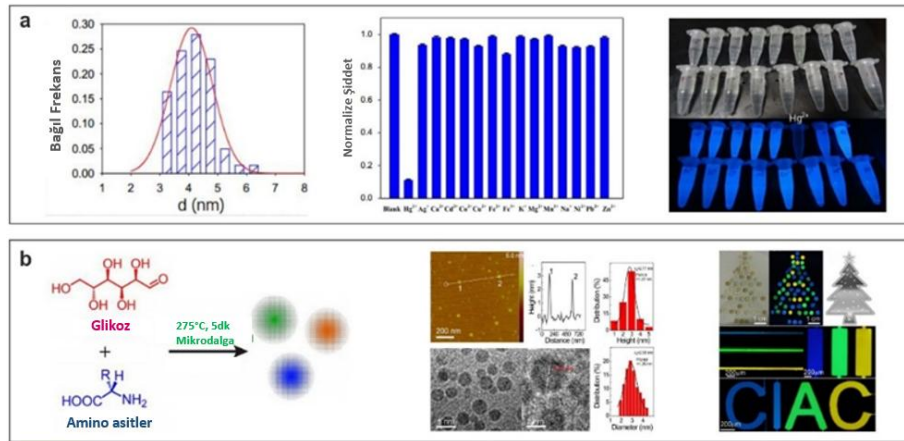
## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karbon temelli kuantum noktaların sentezi üzerine ilgi çekici ilk çalışmalardan bir tanesi 2007 yılında Liu vd. tarafından gerçekleştirilmiş olup, mum isinden farklı özellikteki karbon kuantum noktaların eldesini kapsamaktadır (Liu vd., 2007). Bu çalışmada, 2 nm'den daha küçük boyutlara sahip olan kuantum noktalar elektroforetik yöntemle ayrılmış ve optik özellikleri incelenmiştir. Karbon temelli noktaların aynı dalga boyunda uyarılmalarına rağmen gösterdikleri farklı dalga boyundaki ışımaya spektrumları ve fotoğrafları Şekil 2.1'de verilmiştir.



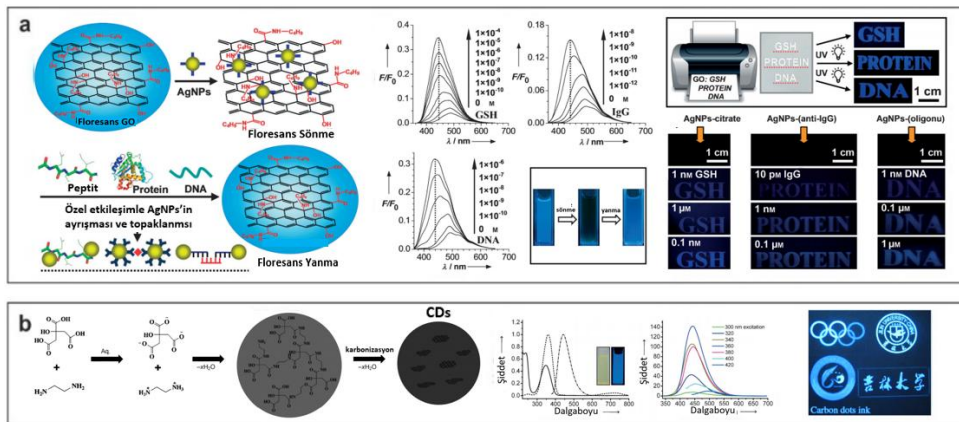
**Şekil 2.1** Mum isinin kullanılmasıyla elde edilen farklı boyut dağılımlarındaki karbon temelli noktaların gösterdikleri ışımaya spektrumları (Liu vd., 2007) ve 312 nm UV altındaki fotoğrafları

Sentez aşamasında yapıya katılabilecek azot ve/veya kükürt gibi heteroatomları içeren kimyasal bileşiklerin (üre, amino asit vb.) glikoz, sitrik asit, folik asit, pikrik asit gibi karbon kaynağı bileşiklerle (prekürsör) hidroliz edilmesiyle yüksek kuantum verimine sahip katkılanmış *CQD* yapılarının elde edilmesi sağlanabilmektedir (Ding vd., 2014; Qu vd., 2015). 2014 yılında Zhang ve Chen tarafından yapılan bir çalışmada etilen glikol (karbon kaynağı) ve folik asit (azot kaynağı) kullanılarak 4 nm civarı boyut dağılımına sahip *CQD* elde edilmiştir (Zhang ve Chen, 2013). Elde edilen *CQD* floresans özelliklerinin farklı metal iyonlarıyla değişimi incelenmiş ve Hg(II) iyonları için seçici sönmüleme özelliği gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.2a). Şekil 2.2b'de verilen çalışmada ise, glikoz ile farklı amino asitler (lösin, serin vb) kullanarak yüksek sıcaklıktaki mikrodalga piroliz yöntemiyle yüksek kuantum verimlerine sahip (~%69) azot katkılanmış *CQD* elde edilmiştir. 3 nm civarında boyut dağılımına sahip olan azot katkılanmış *CQD*'un agar jel dilimlerindeki farklı renklere sahip emisyonlarını gösteren fotoğrafları çekmişler ve biyo-görüntüleme kullanmışlardır (Wei vd., 2014) .



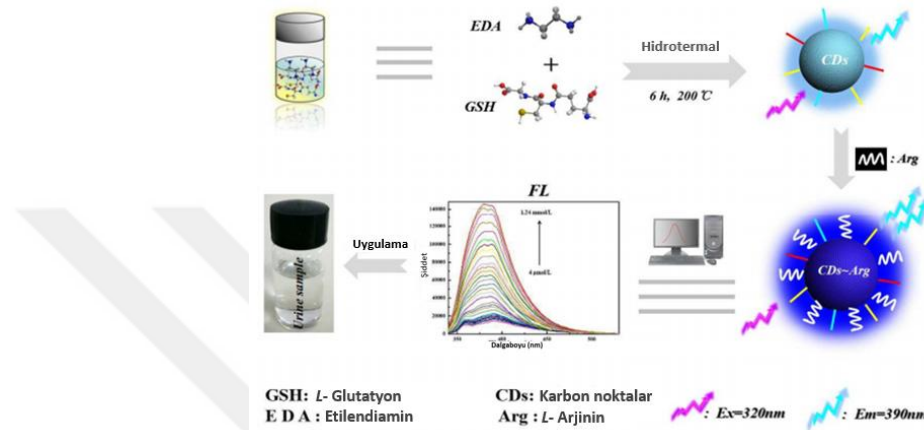
Şekil 2.2 a) 2014 yılında Zhang ve Chen b) 2014 yılında Wei vd. tarafından gerçekleştirilen farklı *CQD* çalışmaları ve UV lamba altında ışımalarına ait fotoğraflar

*GQD* ve *CQD*' lara ait bazı çalışmalarda karakterizasyon ve spektrofotometrik incelemelerin yanı sıra UV ışık altında elde edilen floresans renk değişimleri farklı materyaller üzerine aktarılarak pratik görsel görüntüleme kullanılmıştır. 2012 yılında Mei ve Zhang tarafından yapılan çalışmada *GQD* kullanılarak basit mürekkep püskürtmeli yazıcı ile elde edilmiş kağıt sensöre ait çalışma Şekil 2.3a'da verilmiştir (Mei ve Zhang, 2012). Azot içeren n-bütülinle fonksiyonlandırılmış florojenik *GQD*'a ait tabakalar sönmeye-yanma (turn off-turn on) mekanizmasına dayalı olarak peptit, protein ve DNA için floresans değişimleri incelenmiş ve daha sonrasında PVDF membran üzerine aktarılan *GQD* bu biyolojik materyallerin pratik görsel tayininde sensör olarak kullanılmıştır. 2013 yılında Zhu vd. tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise etilendiamin ve sitrik asitten elde edilen fonksiyonlandırılmış *CQD* floresans özellik göstermeyen kağıt üzerine püskürtmeli yazıcıyla aktarılmış ve floresans ışımalarının kararlılığı irdelenmiştir (Şekil 2.3b) (Zhu vd., 2013).



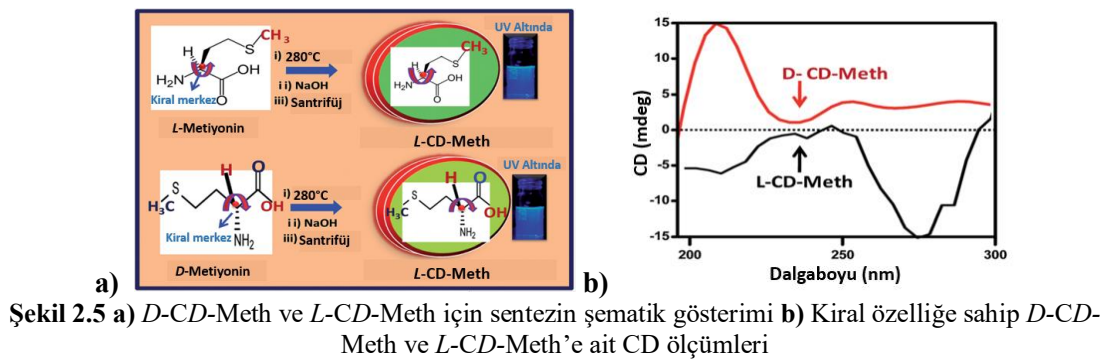
Şekil 2.3 a) Fonksiyonlandırılmış *GQD* yapısı ve farklı biyolojik materyaller için floresans ve kağıt sensör uygulaması (Mei ve Zhang, 2012) b) Etilendiamin ile fonksiyonlandırılmış *CQD* eldesi ve kağıt sensör uygulaması (Zhu vd., 2013)

2017 yılında Zeng vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada çıkış malzemesi olarak glutatyon ve etilendiamin ile hidrotermal olarak kuvvetli mavi floresansa sahip (QY %40) CQD elde edilmiştir (Şekil 2.4). Ardından, *L*- ve *D*-arjinin ile floresans artış elde edilmiş ve arjinin tayininde kullanılmıştır. Ancak, arjinin enantiyomerleri arasında önemli bir farklılığın gözlenmediği çalışmada tayin sınırı  $2,85 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan karbon kuantum noktanın moleküler tanımda kullanılabilineceği ifade edilmiştir (Zeng vd., 2017).



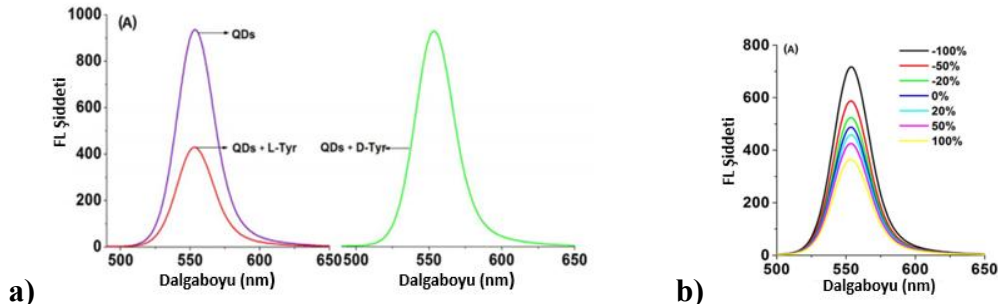
Şekil 2.4 2017 yılı Zheng vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmanın şematik gösterimi

2017 yılında gerçekleştirilen ve tez çalışmalarını destekler nitelikteki diğer bir çalışmada ise, *D*- ve *L*-metiyonin kullanılarak elde edilen karbon kuantum noktalar (sırasıyla *D*-CD-Meth ve *L*-CD-Meth) elde edilmiştir. Başlangıç malzemelerinde kullanılan kiral yapıların elde edilen karbon kuantum noktanın optik özelliğini etkilediği vurgulanmıştır (Şekil 2.5a). Ayrıca, kiral özelliğe sahip kuantum noktaların (Şekil 2.5b) azobenzen izomerleri için farklı davranış sergiledikleri dairesel ikirenklilik (circular dichroism-CD) ölçümleriyle de raporlanmıştır (Deka ve Chowdhury, 2017).



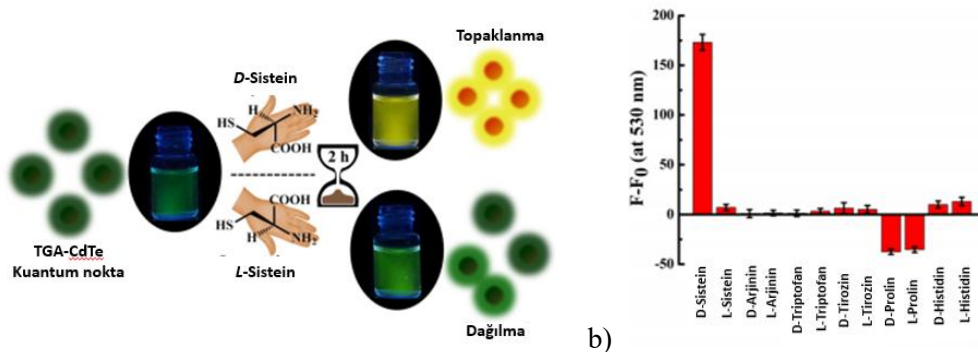
Şekil 2.5 a) *D*-CD-Meth ve *L*-CD-Meth için sentezin şematik gösterimi b) Kiral özelliğe sahip *D*-CD-Meth ve *L*-CD-Meth'e ait CD ölçümleri

Kiral kuantum noktalar üzerine gerçekleştirilen diğer bir çalışmada (Gao vd., 2017), Azot-asetiL-L-sistein ile fonksiyonlandırılan CdSe/CdS kuantum noktasının tirozin enantiyomerlerine karşı farklı floresans sönmeler sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 2.6a). Ardından farklı konsantrasyonlarda ve enantiyomerik karışımlarda kiral seçicilik çalışmaları yapılmıştır (Şekil 2.6b).



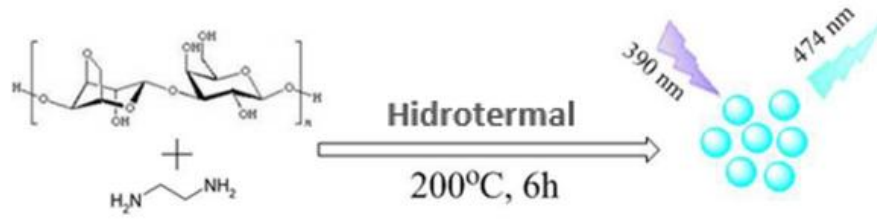
Şekil 2.6 a) Azot-asetiL-L-sistein ile fonksiyonlandırılan CdSe/CdS kuantum noktasının tirozin enantiyomerlerine karşı farklı floresans sönmeleri b) Kiral seçicilik çalışmaları (Gao vd., 2017)

2017 yılında “Scientific Reports” dergisinde yayınlanan 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. Şekil 2.7a’da 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 gözlemlendiği ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra, bu kiral ayırt etmenin bazı amino asitler için elde edilemediği de raporlanmıştır (Şekil 2.7b).



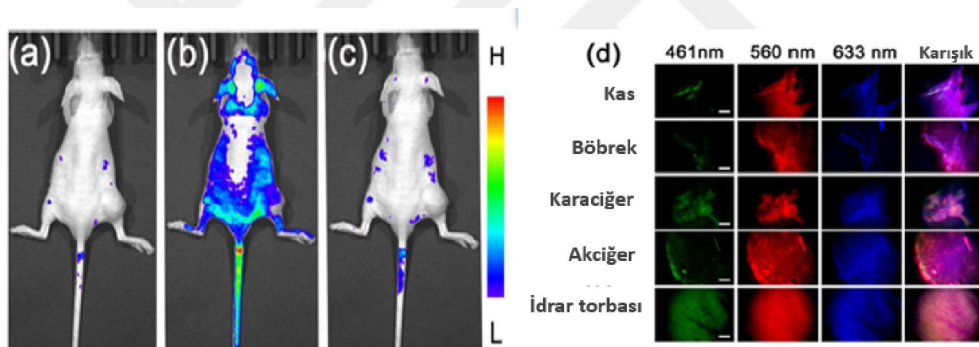
Şekil 2.7 Tiyoglikolik asit fonksiyonlandırılmış CdTe kuantum noktanın a) sistein enantiyomerleri b) farklı yapılar için gözlenen floresans kiral ayırt edici sonuçlar (Ghasemi vd., 2017)

2016 yılında Parvin ve Mandal tarafından yapılan bir çalışmada azot-katkılı karbon kuantum nokta (N-CQD) hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiş (Şekil 2.8) ve elde edilen N-CQD’nin ortalama 4.5 nm boyutuna ve %74.16 kuantum verimine sahip olduğunu belirlenmiştir.



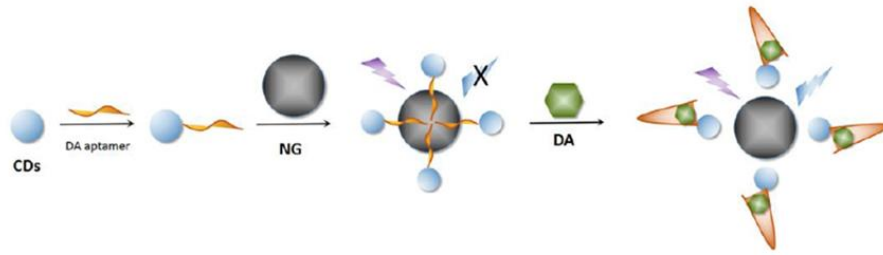
Şekil 2.8 Karbon kuantum nokta sentez şeması

Elde edilen N-CQD bir fareye enjekte edilmiş ve 48 saat sonra farenin organları ve dokuları floresans mikroskopisinde incelenmiştir. Kuantum noktanın varlığında ve yokluğunda floresans yoğunluk düzeyi (Şekil 2.9a, 2.9b ve 2.9c'de) gözlemlenmiş olup ayrıca farenin organ ve dokularını farklı dalga boylarında floresans görüntüleri (Şekil 2.9d) elde edilmiştir. Enjeksiyondan altı gün sonra ise azot katkılı kuantum noktanın idrar ve dışkı yoluyla tamamen temizlendiği belirlenmiştir. Bu çalışmada sonuç olarak karbon temelli azot katkılı kuantum noktanın zararsız ve zehirsiz olduğu sonucuna varılmış ve rahatlıkla biyo görüntüleme için kullanılabileceğini izah etmişlerdir (Parvin ve Mandal, 2016).



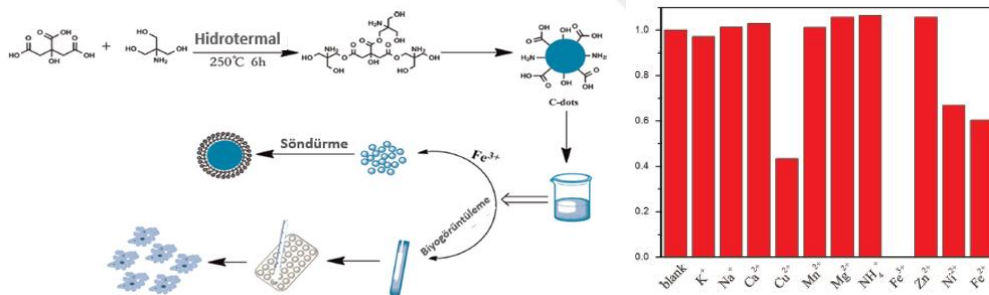
Şekil 2.9 Sırasıyla enjeksiyondan; a) hemen sonra, b) 12 saat sonra c) 24 saat sonra kuantum nokta floresans yoğunlukları görüntüsü d) Fare organ ve dokuların floresans mikroskop altında farklı dalga boylarındaki görüntüsü

2016 yılında Zhu vd. tarafından yapılan bir sensör çalışmasına göre karbon kuantum noktayı dopamin aptemiyle fonksiyonlandırılmıştır. Ve nano grafit (NG) enerji alıcısı görevini yaparken, aptamer karbon noktaların enerji verici ve kimyasal tanıyıcı olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada dopamin(DA) yokluğunda, söndürme aptameri olan CQD'nin NG yüzeyinde  $\pi$ - $\pi$  yığılını ve hidrofobik etkileşimi sonucunda absorplandığını ve sönmenin gerçekleştiğini, dopamin varlığında ise aptamer karbon kuantum noktanın dopaminle etkileşime geçtiğini böylece NG'den ayrıldığını ve floresans şiddeti tekrar elde ettiği izah edilmiştir. Bu sensör çalışmasına ait şematik gösterim Şekil 2.10'da verilmiştir (Zhu vd., 2016).



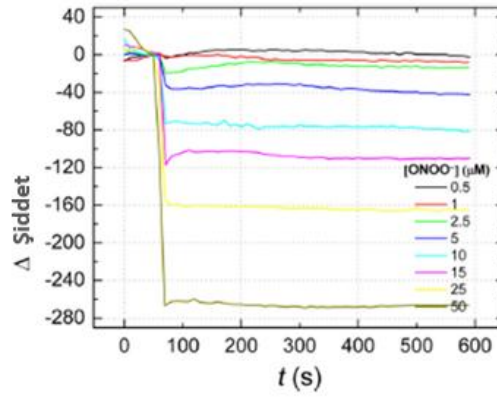
Şekil 2.10 Sensör uygulama şematik gösterimi

Zhou tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada çok yüksek kuantum verimi ve güçlü fotoluminesansa sahip *CQD* sitrik asit ve tris(hidroksimetil)metil aminometan kullanılarak hidrotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiştir. 1.1-2.8 nm arası boyut dağılımına, %52 yüksek kuantum verimine sahip *CQD* elde edilmiştir. Sitotoksisite testi ve optik karakterizasyonu sonucunda olağanüstü fotoluminesansa ve düşük toksisiteye sahip olduğu belirlenen *CQD* floresans özelliklerinin farklı metal iyonlarıyla değişimi incelenmiş ve Fe(III) iyonları için seçici sönümleme özelliği gösterdiği tespit edilmiştir (şekil 2.11). Ayrıca canlı hücrelerde biyogörüntüleme için uygulanmıştır (Zhou vd., 2015).



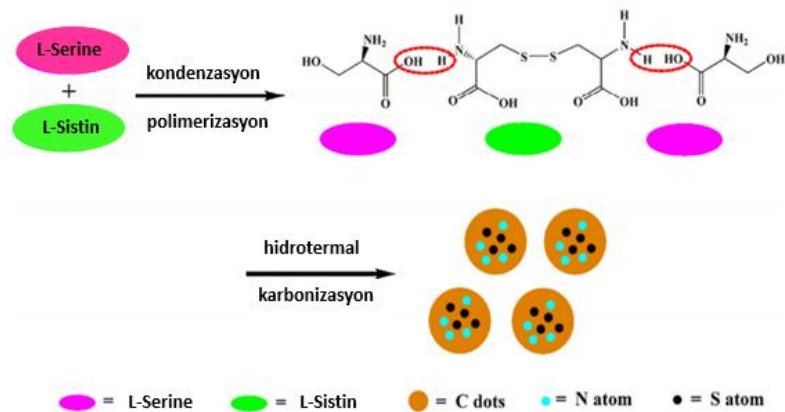
Şekil 2.11 Sentez şeması ve Fe(III) iyonu sönümlemesi

Simões vd tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada glikoz ve triptofan ile mikrodalga yöntemiyle triptofan katkılı karbon kuantum nokta (Trp-*CQD*) sentezlenmiştir. Floresans kuantum verimi %12.4 ve ortalama boyutu 20 nm civarı olan Trp-*CQD*'nin peroksinitrit anyonuna (ONOO<sup>-</sup>) karşı floresans sönümleme etkisi olduğu belirlenmiştir. Ve analitik metod ile farklı konsantrasyondaki sönümleme tepkisi değerlendirilmiştir (Şekil 2.12)(Simões vd., 2014).



Şekil 2.12 Farklı konsantrasyonlara bağlı floresans şiddet değişimi

Zeng ve Ma tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada ise ham maddesi iki farklı amino asit kullanılarak polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonları ile hidrotermal koşullar altında azot,kükürt-kiral katkılı karbon nokta sentezlenmiştir. Reaksiyon için başlangıç malzemesi olarak *L*-serin ile *L*-sistini alınmış ve azot,kükürt-kiral katkılı karbon nokta elde edilmiştir (Şekil 2.13). Elde edilen sentez ürünün karakterizasyonunu (TEM, FTIR, XPS gibi çeşitli tekniklerle) yapılmış ve ayrıca oda sıcaklığında eşsiz turuncu floresans ışımaya verdiği görüntülenmiştir. Sonuç olarak; yaptıkları yöntemin (azot,kükürt-kiral katkılı karbon noktanın) yapılar için olası fotoluminesans mekanizması olabileceğini önermişlerdir. Ayrıca sentezlenen ürünü doğrudan farelerin peritoneal makrofajlarını görüntülemeye uygulamışlardır (Zeng vd, 2015).



Şekil 2.13 N,S- co-CD'nin nokta sentez şeması

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

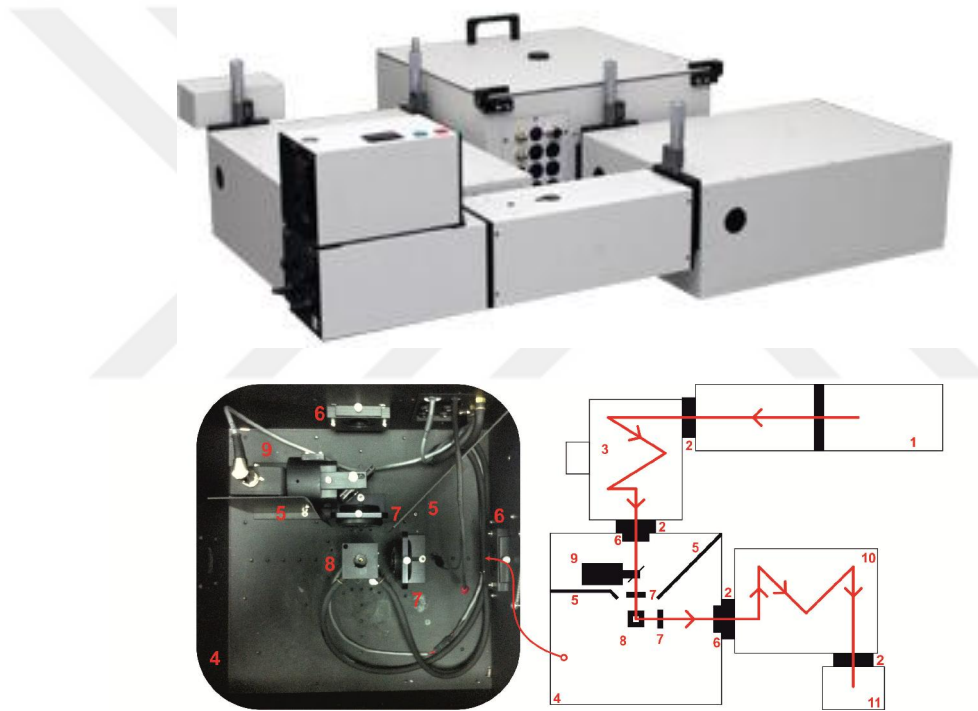
Tez çalışmaları süresince karbon kuantum nokta sentezinde kullanılan sitrik asit, glikoz, *L*-glutamik asit, *L*-glutasyon, etilendiamin, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür (EDC), N-hidroksisüksinimit (NHS) yanı sıra kiral merkezlere sahip amino asit ve biyolojik aktif basit organik moleküllerin *D*- ve *L*- formları (*D*- ve *L*-alanin, *D*- ve *L*-arjinin, *D*- ve *L*-asparajin, *D*- ve *L*-aspartik asit, *D*- ve *L*-fenilalanin, *D*- ve *L*-histidin, *D*- ve *L*-izolösin, *D*- ve *L*-lizin, *D*- ve *L*-lösin, *D*- ve *L*-metiyonin, *D*- ve *L*-prolin, *D*- ve *L*-serin, *D*- ve *L*-sistein, *D*- ve *L*-sistin, *D*- ve *L*- tirozin, *D*- ve *L*-treonin, *D*- ve *L*-triptofan, *D*- ve *L*-valin) global kimyasal ürün dağıtıcılarından (Sigma-Aldrich, Fluka, Merck) temin edilmiştir. Tüm kimyasallar 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, metil alkol, diklorometan, gibi kimyasallar ise analitik saflıkta olmak üzere farklı firmalardan (Aldrich, Merck, Fluka, TCI, Alfa Easer vb.) temin edilmiştir. Deney esnasında çözücü olarak Direct-Q3 (Millipore) ultra saf su cihazı ile taze elde edilmiş olan direnci 18,2 M Ω cm olan saf su kullanılmıştır. Safılaştırma işleminde kullanılan silika jel yüksek saflıkta olup 70-230 mesh boyutuna sahiptir.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmalarında elde edilen malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlardan UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri Shimadzu UV-1800 çift ışınli 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 Park XE7 (NEÜ), taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için ZEISS EVO LS 10 (İLTEK, Selçuk Üniversitesi), dairesel ikirenklilik (circular dichroism) spektrum eldesi için Jasco J-815 Circular Dichroism (CD) Spectropolarimeter (UNAM, Bilkent Üniv.), geçirimli elektron

mikroskobu (TEM) görüntüleri için FEI Tecnai G2-F30 (UNAM, Bilkent Üniv.) ve Jeol 2100F 200kV RTEM (MERLAB, ODTU) hizmet alımı ile kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması ve karbon tabanlı materyallerin çözücü içerisinde dağıtılarak homojen hale getirilmesi için Bandelin marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Malzemelerin hazırlanması ve yıkanması esnasında çözeltilerin çökelek kısmından ayrılması için HETTICH marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Çalışmalarımızda kullanılan ve enantiyo-seçici floresans *CQD*'ların optik özelliklerinin belirlenmesinde ise laboratuvarımızda mevcut olan ve şematik çizimi sunulan PTI QuantaMaster-40 steady-state spektroflore metre (QM-40) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



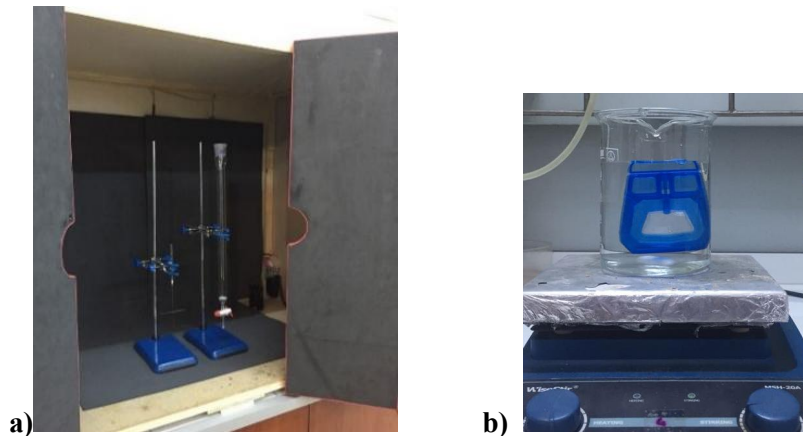
**Şekil 3.1** Tez çalışmalarında kullanılan PTI QuantaMaster-40 steady-state spektroflore metre (1-Işın kaynağı, 2-ayarlanabilir slitler, 3-uyarma monokromatörü, 4-örnek kompartmanı, 5-siper, 6-filtre tutucular, 7-uyarma ışın mercekleri, 8-küvet tutucu, 9-uyarma düzeltme birimi, 10-ışın monokromatörü, 11-fotoçoğaltıcı)

Literatürler ışığında elde edilen karbon kuantum noktaların sentez şartları (sıcaklık, süre vb.) farklılık göstermesinden dolayı her bir kuantum noktanın sentez şartları Bölüm 3.4'de ayrı ayrı verilmiştir. Ancak, tez çalışmaları süresince *CQD* elde edilmesinde kullanılan otoklav Şekil 3.2'de yer almaktadır. Dış çeperi 3 MPa kadar yüksek basınca dayanıklı olan SS304 paslanmaz çelikten oluşan reaktör içindeki teflon malzeme ortalama 220 °C'ye kadar dayanıklılık sergilemektedir. Yapılan sentezlerin sonrasında teflon iç çeperler kromik asit çözeltisi ile temizlenmiştir.



Şekil 3.2 Teflon cidarlı otoklav ve ebatları

*CQD*' ların gün ışığında ve UV ışık altında görüntülerinin fotoğraflandırılması için IOS işletim sistemine sahip güncel cep telefonu kullanılmıştır. *CQD*' ların sentez basamağından sonra saflaştırma basamağı için kolon ve/veya diyaliz sistemleri kullanıldı. UV kabin içerisindeki kolon sistemleri ve diyaliz sistemi sırasıyla Şekil 3.3'de verilmiştir. Hem kısa dalga boyuna sahip UV-B (300 nm civarı) hem de uzun dalga boyuna sahip UV-A (360 nm civarı) ışık kaynaklarının yanı sıra gün ışığını da içeren UV kabin sistemi (Şekil 3.3a)'da verilmiş olup UV kabin içerisinde alınan görüntüler aşağıda sentez aşamalarında (Bölüm 3.4) ayrı ayrı yer almaktadır. Elde edilen maddelerin saflaştırılması için kolon kromatografisi uygulanırken, genellikle sentez sonrasında arta kalan başlangıç maddelerinin ve safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan diyaliz sistemi Şekil 3.3b'de verilmiştir. Diyaliz uygulamalarında molekül ağırlığı ayırma sınırı (Molecular weight cut off-MWCO) 0,5 kDa olan kaset diyaliz sistemi uygulanmıştır. Ancak, bu membran ile uzun süre gerçekleştirilen diyalizlerde, nispeten az da olsa kuantum noktaların dış faza geçebildiği görülmüş, dolayısıyla diyaliz uygulama süreleri de sınırlı tutulmuştur.



Şekil 3.3 a) Kolon kromatografisinde kullanılan UV kabin ve kolonları b) Kaset diyaliz sistemi örnek uygulama

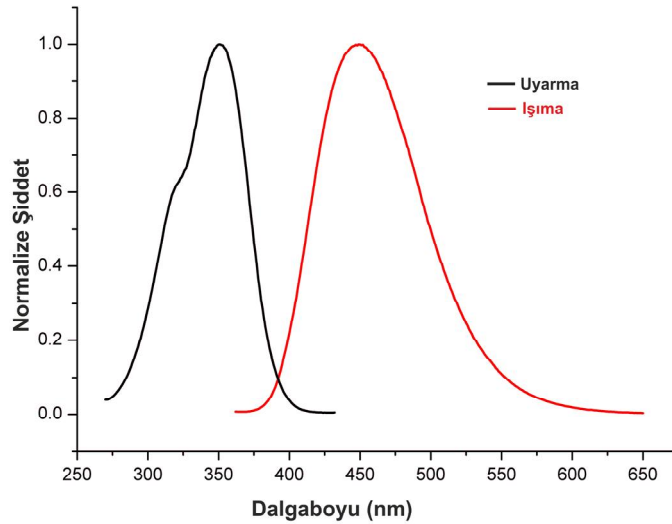
### 3.3. Kuantum Verimlerin Hesaplanması

Optik özellikleri (uyarma ve ışımaya dalga boyları) belirlenen kuantum noktaların hedef analitlere yönelik sensör özelliklerinin belirlenmesinden önce kuantum verimleri tespit edilmiştir. Bunun için, standart bir madde kullanılarak deneysel olarak hesaplamaların yapıldığı,

$$Q_x = Q_{st} \frac{I_x A_{st} n_x^2}{I_{st} A_x n_{st}^2} \quad (3.1)$$

eşitliğinden yararlanılmıştır. Burada,  $Q_x$  ya da  $Q_{st}$  kuantum verimini,  $I$  ölçülen ışımaya spektrumuna ait alanı (birleşik floresans ışımaya),  $A$  uyarma dalga boyundaki absorbans değerini,  $n$  ise çözücünün kırılma katsayısını ve alt indis olarak eşitlikte yer alan  $st$  kullanılacak olan standart maddeyi,  $x$  ise kuantum verimi hesaplanacak olan maddeyi ifade etmektedir.

Standart madde olarak proje çalışmalarımızda uyarma ve ışımaya aralıklarının örtüşmesinden dolayı kinin sülfat seçilmiştir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi, 270-400 nm (max. 351) uyarma aralığına ve 380-590 nm ışımaya aralığına (max. 450) sahip olan kinin sülfat için 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamındaki standart kuantum verimi 0,54 olarak alınmıştır (Brouwer, 2011). Bu değerler göz önünde bulundurularak, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde bulunan kinin sülfatın absorbans değeri (kuantum verimi hesaplanacak olan numunenin uyarma dalga boyundaki) 0,1'in altına inene kadar seyreltme yapıldı ve absorbans değeri ( $A_{st}$ ) belirlendi. Hazırlanmış olan kinin sülfat numunesinin bu dalga boyunda uyarılması ile yaptığı emisyon spektrumundaki birleşik floresans ışımaya yani toplam alan ( $I_{st}$ ) belirlenmiştir. Kinin sülfat ölçümü için yapılan işlemler aynı şekilde  $x$  maddesi için de yapılarak absorbans değeri ( $A_x$ ) ve emisyon spektrumuna ait toplam alan ( $I_x$ ) belirlenmiştir. Her iki numune için de çözücü olarak saf su kullanıldığından kırılma katsayıları ( $n_{st}$  ve  $n_x$ ) hemen hemen aynıdır ve bu yüzden ihmal edilmektedirler. Bulunan bu değerler yukarıda belirtilen eşitlikte yerlerine yazılarak  $x$  maddesinin kuantum verimi hesaplanmıştır.

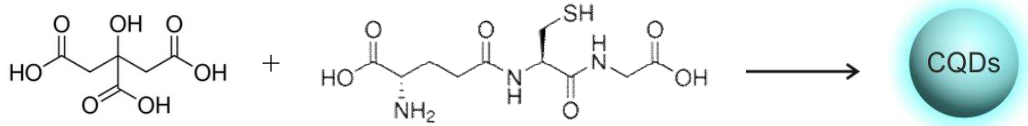


Şekil 3.4 Kuantum verim hesaplanmasında seçilen kinin sülfata ait 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki uyarma ve ışırma spektrumları

### 3.4. Karbon Kuantum Noktalarının Sentezleri

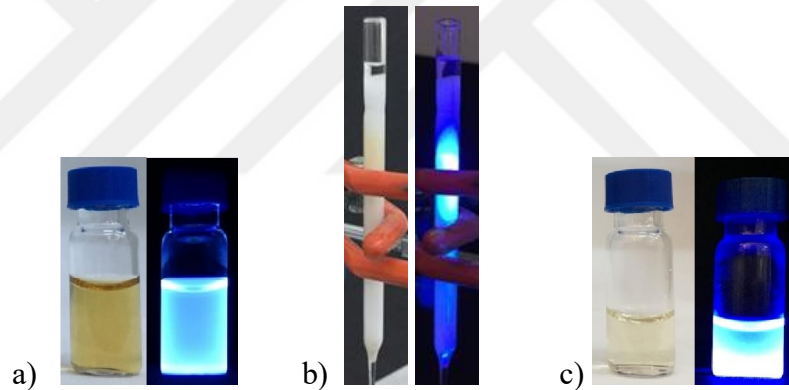
#### 3.4.1. CQD-1 eldesi:

Hetereoatom katkılı kuantum noktanın hidrotermal yöntem ile elde edilebilmesi için karbon kaynağı olarak sitrik asit ve azot/kükürt kaynağı olarak kiral merkezli *L*-glutasyonun kullanıldığı (CQD-1) sentez şeması Şekil 3.5'de yer almaktadır. Bunun için, 1:0,5 mmol oranında sitrik asit ve *L*-glutasyon karışımı hazırlanıp üzerine 10 mL saf su ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 5 dk karıştırılmıştır. Sonra teflon cidarlı otoklava aktarılmış ve ağzı açık bir şekilde etüvde 70°C'de 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Etüv içerisinde oda sıcaklığına gelmesi beklenildikten sonra şeffaf renkli şurup-jel kıvamında ürün elde edilmiştir. Daha sonra teflon cidarlı otoklavın ağzı kapatılıp 180 °C'de 6 saat bekletilerek karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklığa ulaşmış olan otoklavın etüv içerisinde oda sıcaklığına gelmesi beklenilmiştir. Bunun sonucunda koyu kahverenginde katı bir madde elde edilmiştir. Bu elde edilen madde 100 mL (10 mg/mL) NaOH çözelti içerisinde dağıtılmış ve pH 7'ye ayarlanmıştır (Dong vd., 2013). Elde edilen CQD-1'in gün ışığı altında açık kahverenginde bir renge ve UV lamba (365 nm) altında ise kuvvetli açık mavi floresans ışımaya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6a).



Şekil 3.5 Sitrik asit ve *L*-glutasyon ile elde edilen *CQD-1*'in sentez şeması

Homojen tanecik boyutunda kuantum nokta elde edilebilmesi için saflaştırma yöntemlerinden biri olan kolon kromatografisi yapılmıştır. Bu aşama da hareketsiz faz olarak silika jel kullanılırken hareketli faz olarak öncesinde çok az diklorometan ve metanol ile yürütme yapılmış ardında saf su geçirilerek saflaştırma işlemi tamamlanmıştır (Zhu vd., 2012). Pastör pipette gerçekleştirilen ve tek bir bant aralığına sahip kolon kromatografisine ait gün ve UV ışık altındaki fotoğraflar Şekil 3.6b'de verilmiştir. Kolon ile ayırma sonucu elde edilen kuantum noktaya daha sonra kısa süreli diyaliz (0,5kDa MWCO) uygulanmıştır. Saflaştırma işlemi tamamlanan *CQD-1* gün ışığında açık sarı renge sahipken UV lamba altında şiddetli mavi floresans ışımaya (kuantum verim %58,9) yapmıştır (Şekil 3.6c).

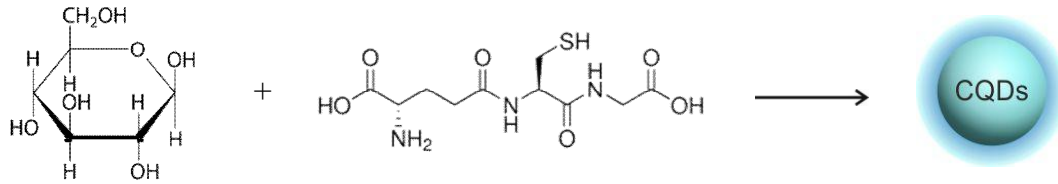


Şekil 3.6 *CQD-1*'in gün ışığı ve 365 nm UV lamba altında kolon kromatografisi a) öncesi, b) esnası ve c) saflaştırma sonrası fotoğrafları

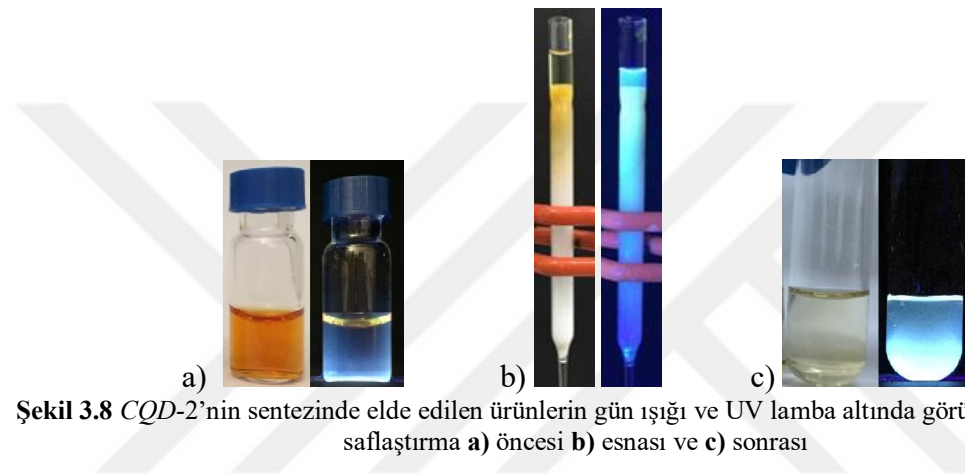
### 3.4.2. *CQD-2* eldesi:

Çıkış maddesi olarak glikozun kullanıldığı ilgili güncel literatür (Kang vd., 2015) göz önünde bulundurularak *L*-glutasyon ile sentez işlemi gerçekleştirilen bu sentez basamağına ait şema Şekil 3.7'de yer verilmiştir. *CQD-2* eldesi için 1,25 g glikoz ve 0,2151 g *L*-glutasyon bir behere konularak üzerine 7,5 mL saf su ilave edilmiş ve 5 dk karışmaya bırakılmıştır. Hazırlanan berrak çözelti teflon cidarlı otklava aktarılıp 200 °C' de 4 saat etüvde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğumaya bırakılan otklavdan çıkartılan sentez maddesinin içerisinde bulunan kaba partiküllerden kurtulmak için 4000 rpm de 10 dk santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrasında *CQD-2*'yi içeren süzütünün

gün ışığında rengi turuncu iken, UV lamba altında mavi floresans ışımaya yaptığı görülmüştür (Şekil 3.8a).



Şekil 3.7 Glikoz ve *L*-glutasyon ile elde edilen *CQD-2*'nin sentezi



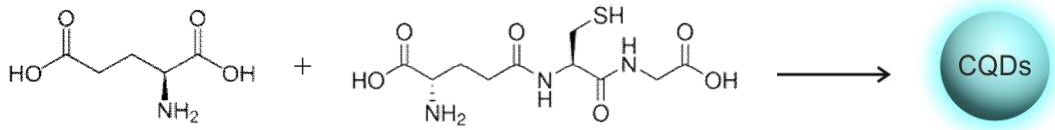
Şekil 3.8 *CQD-2*'nin sentezinde elde edilen ürünlerin gün ışığı ve UV lamba altında görüntüleri sırasıyla saflaştırma a) öncesi b) esnası ve c) sonrası

Sentez işlemi tamamlanmış olan *CQD-2* içeren çözeltinin saflaştırma basamağı için *CQD-1*'deki aynı süreç gerçekleştirilmiş olup bu basamağa ait gün ışığı ve UV lamba altında ki fotoğrafları Şekil 3.8b ve 3.8c'de verilmiştir. Gün ışığında berrak açık kahverengi görünüme, UV lamba altında ise şiddetli mavi ışımaya sahip kuantum nokta çözeltisi ileri aşamalarda floresans çalışmalarında kullanılmak üzere +4 °C'de saklanmıştır.

### 3.4.3. *CQD-3* eldesi:

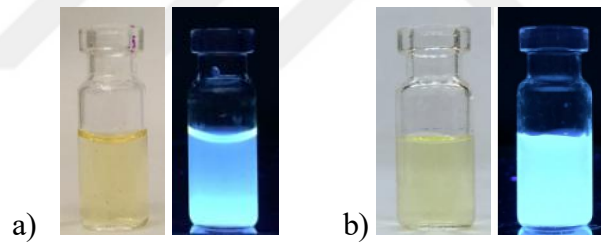
*CQD-3* eldesi için karbon kaynağı olarak *L*-glutamik asit kullanılırken heteroatom katkılanması için azot/kükürt kaynağı olarak *L*-glutasyon kullanılmıştır (Şekil 3.9). 2015 yılında Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma göz önünde bulundurularak yürütülen bu sentez işlemi için, 0,1471 g *L*-glutamik asit ve 0,1536 g *L*-glutasyon behere konulmuştur. Sonra üzerine 10 mL su ilave edilerek 5 dk karıştırılmıştır. Teflon cidarlı otoklava aktarılan karışım 180 °C'de 9 saat etüvde

hidrotermal işleme tabi tutulmuştur (Zhang vd., 2015). Elde edilen *CQD-3* çözeltisi, gün ışığında rengi sarı iken, UV lamba altında kuvvetli mavi floresans ışımaya yaptığı görülmüştür (Şekil 3.10a).



Şekil 3.9 *L*-glutamik asit ve *L*-glutasyon ile elde edilen *CQD-3*'ün sentez şeması

Kiral yapıya sahip olan *CQD-3*'ün saflaştırma işlemi için sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak saf suyun (öncesinde çok az diklorometan/metanol) kullanıldığı kolon kromatografisi yapılmıştır. Ancak kuantum noktanın kolon boyunca dağıldığı görülmüştür. Sonra farklı çözücü sistemleri (su/metanol) denenerek kolondan tekrardan geçirilmiştir. Benzer şekilde kolonda dağılma göstererek yürüme gerçekleşmediğinden dolayı ürün belirli bir bant aralığında alınamamıştır. Bu yüzden sadece kısa süreli diyaliz (MWCO 0,5 kDA) ile saflaştırma uygun görülmüştür. Diyaliz uygulanan ürün gün ışığında açık sarı renge sahipken UV lamba altında mavi floresans ışımaya yaptığı görülmüştür (Şekil 3.10b).

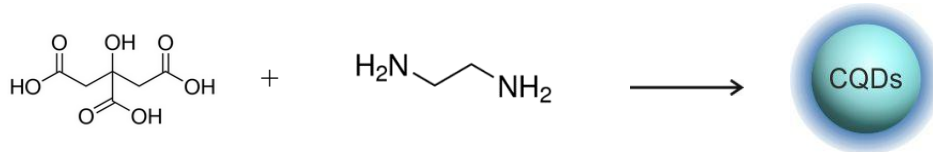


Şekil 3.10 *CQD-3*'ün gün ışığı ve 365 nm UV lamba altında sırasıyla **a)** saflaştırma öncesi, **b)** saflaştırma sonrası fotoğrafları

#### 3.4.4. *CQD-4* eldesi:

Qu vd. tarafından (Qu vd., 2014) elde edilen yüksek kuantum verime sahip kuantum nokta göz önünde bulundurularak karbon kaynağı olarak sitrik asit, azot kaynağı olarak etilendiamin kullanılmasıyla *CQD-4* sentezlenmiştir (Şekil 3.11). Bunun için 0,5 g sitrik asit (CA) ile 0,285 g etilendiamin (EDA) bir behere konulup üzerine 5 ml saf su ilave edilerek karıştırılmış ve 160°C'de 4 saat karbonizasyona tabi tutulmuştur. Karbonizasyon sonucunda elde edilen kuantum nokta daha sonra çok az saf su içerisinde dağıtılıp kısa süreli diyalizden (MWCO 0,5 kDA) geçirilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Diyaliz sonunda elde edilen *CQD-4*'ün çözeltisi şeffaf bir

görünümüne sahipken UV lamba altında bakıldığında şiddetli mavi floresans ışımaya yaptığı görülmüştür (Şekil 3.12).



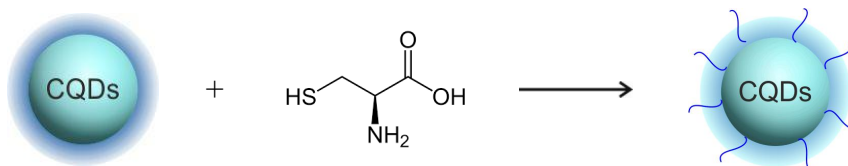
Şekil 3.11 Sitrik asit ve etilendiamin ile elde edilen *CQD-4*'ün sentez şeması



Şekil 3.12 *CQD-4*'ün diyaliz sonrası gün ışığı ve UV lamba altındaki fotoğrafları

### 3.4.5. *CQD-5* eldesi:

Hidrotermal metot ile elde edilen ancak kiral merkez içermeyen yüksek kuantum verimli *CQD-4*'e kiral merkez içeren azot/kükürt kaynağı sağlanması için karbodiimid çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır (Şekil 3.13). Bu amaçla, aynı çapraz bağlayıcı kullanan literatürler (Huang vd., 2015, Li vd., 2016, Zhu vd., 2012) göz önünde bulundurularak söz konusu fonksiyonlandırma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 5 mL kuantum nokta (*CQD-4*) çözeltisinden alınıp ceketli balona aktarılmıştır. Ardından ceketli balon sirkülatöre bağlanıp 0°C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 0°C'ye ulaşıncaya 200 mg EDC ilave edilip yarım saat karışmaya bırakılmıştır. Yarım saatin sonunda üzerine 100 mg NHS eklenmiş ve karıştırılmaya (3 saat) devam edilmiştir. Sonrasında *L*-sistein (100 mg) eklenip 0 °C'de 5 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 1 gece boyunca karışmaya bırakılmıştır (Huang vd., 2015; Li vd., 2016; Zhu vd., 2012). *CQD-5* çözeltisi Şekil 3.14'da görüldüğü gibi gün ışığında berrak bir görünüme sahip olduğu, UV lamba altında ise mavi floresans ışımaya yaptığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.13 *CQD-4* ve *L*-sistein ile elde edilen *CQD-5*'in sentez şeması



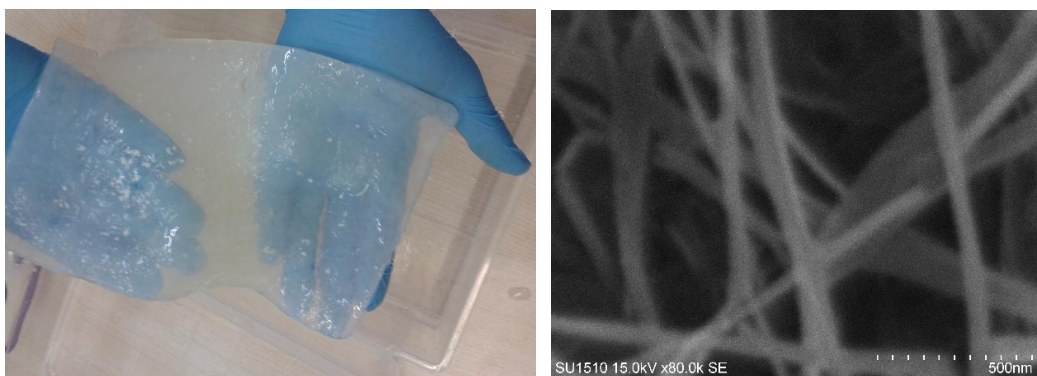
Şekil 3.14 CQD-5'in gün ışığı ve UV lamba altındaki fotoğrafları

### 3.5. Karbon Kuantum Noktaların Floresans Çalışması:

Kiral merkez içeren heteroatom katkılı karbon kuantum noktaların sentez ve saflaştırma basamağı tamamlandıktan sonra biyolojik açıdan önemli olan kiral bileşiklere karşı enantiyo-seçici davranışları çözelti içerisinde incelenmiştir. Bunun için öncelikle elde edilen kuantum noktaların Tris-HCl veya Britton-Robinson (BR) tamponunda sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Fonksiyonlandırılma nedeniyle optik özellikleri değişebilen kiral kuantum noktaların uyarılma ve ışımaya dalgalı boylarının belirlenmesinin için hazırlanan bu çözeltilerden 3'er ml alınıp floresans kuvvetleri konularak spektrofotometre cihazı ile ölçülmüş ve Bölüm 3.3.'de açıklandığı gibi kuantum verimleri hesaplanmıştır. Ardından, CQD'ların biyolojik olarak farklı aktivitelere sahip olan ve proteinin temel yapısını oluşturan amino asitlerin (*alanin, arjinin, asparajin, aspartik asit, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, lösin, metiyonin, prolin, serin, sistein, sistin, tirozin, treonin, triptofan, valin*) enantiyomerleri olan kiral bileşiklere karşı floresans değişimleri floresans kuvvetlerinde konsantrasyonun kademeli olarak artırılması ile çalışılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesi ile enantiyomerlerden birine karşı farklı davranış sergileyen/seçicilik gösteren kuantum nokta yapıları belirlenip kiral ayırt etme veya kiral tanıma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, belirlenen ayırt etme çalışmaları farklı konsantrasyonlara ve pH'lara (fizyolojik pH civarlarında) sahip çözeltilerde alınan ölçümlerle optimum çalışma şartları tespit edilmiş, kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Ardından, kiral bir enantiyomerin farklı yüzdelerinde hazırlanmış karışımlara karşı floresans şiddet değişimleri tespit edilerek floresans şiddet ile yüzde enantiyomer bileşen grafikleri çizilmiştir.

### 3.6. Kağıt Sensör Uygulaması

Çözelti ortamında yakalanan kiral farklılığı pratik uygulamaya aktarabilmek için katı yüzeyde (kağıt ortamında) çalışmalar yürütülmüştür. Bunun için öncelikle heteroatom katkılı *CQD*'ların kiral sensör uygulamalarında kullanmak üzere nanokağıt elde edilmiştir. Kendisine ait herhangi bir floresans karakteri bulunmayan nanokağıdın eldesi bakteriyel bir metot ile nanoselülozik liflerin elde edilmesine dayanmaktadır (Álvarez-Díaz vd., 2017; Morales-Narváez vd., 2015). Nanokağıt, 1 litre suda 50 g glikoz, 5 g maya özü, 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 4 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 0,1 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  içeren statik bir kültürde 28 °C'de iki hafta boyunca *asetobakter xylinum* bakterisi kullanılarak üretilmiştir (Zor vd., 2018). İki hafta sonunda 3 mm civarında bir kalınlığa sahip, selüloz nanofiberleri, bakterileri ve diğer safsızlıkları ihtiva eden, saflaştırılmamış bakteriyel selüloz nanokağıt elde edilmiştir. Nanokağıt, bakteri ve safsızlıkları uzaklaştırmak için ilk önce oda sıcaklığında %5'lik NaOH ile muamele edilmiştir. Bunu takiben 80 °C'de 1 saat NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı ile muamele edilmiştir ve ardından damıtılmış su ile yıkanmıştır. Yıkama basamağından sonra, tamamen bakteriyel selüloz nanofiberlerden üretilmiş şeffaf yaş bir jelimsi malzeme (Şekil 3.15) elde edilmiştir. Daha sonra bu jelimsi malzeme açık havada kurutulmuş ve nanokağıt elde edilmiştir. Elde edilen kuru nanokağıt sensör uygulamalarında kullanılmak üzere yuvarlak spotlar şeklinde kesilmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.15 Sentez sonrası ıslak nanokağıt ve SEM görüntüsü



**Şekil.3.16** Kuru nanokağıdın yuvarlak spot halinde kesilmiş fotoğrafı

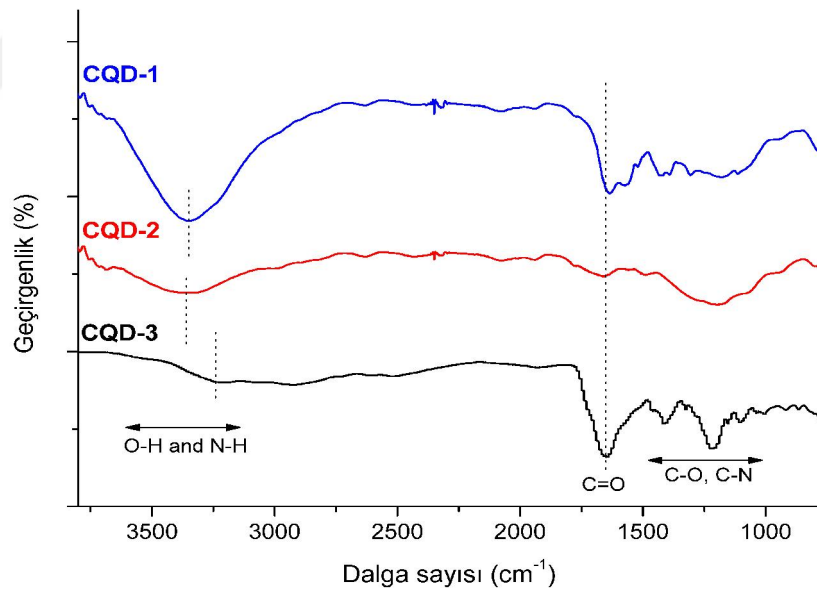
Yuvarlak spot halinde nanokağıtlar elde edildikten sonra çözelti ortamında kiral seçiciliğin yakalandığı kuantum nokta kullanılarak kağıt ortamında da kiral seçicilik üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Tez çalışmalarında olumlu sonuçların elde edilmesinden dolayı nanokağıtlara önce *CQD-5* aktarılıp kurutulmuştur. Sonra *CQD-5*'in çözelti ortamında seçicilik gösterdiği enantiyo amino asit çifti kurumuş olan *CQD-5*'li nanokağıta eklenerek konsantrasyonla değişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kağıt ortamında kiral seçiciliğe ait sensör uygulamasının gerçekleşip gerçekleşmediğini belirleyebilmek için ise ImageJ(v.1.50) programı kullanılarak renk yoğunluk analizi yapılmıştır. Renk yoğunluğunu ölçmek için ImageJ yazılımının kullanılmasında aşağıdaki basamaklar izlenmiştir.

1. ImageJ(v.1.50) bilgisayara kurulmuştur.
2. Programı açtıktan sonra "File" menüsünden "Open" seçilerek analizi yapılacak olan görüntü seçilmiştir.
3. Renk analizi için gri ölçekli bir görüntü gereklidir. Bunun için seçilen görüntüyü gri ölçeğe çevirmek için araç çubuğundan "Image" menüsüne basılıp "Type" başlığı altında "8 bit" seçilerek yapılmıştır.
4. Renk yoğunluğu ölçmek için araç çubuğundan ölçme alanı şekli yuvarlak olarak seçildi ve ölçmek istediğimiz noktaya götürülmüştür.
5. Araç çubuğundan "Analyze" seçip "measure" basarak ölçmek istenilen alanın ortalama renk yoğunluğu belirlenmiştir. Aynı işlem sensör uygulamasında kullanılan her bir nanokağıt için 3 kez yapıлып ortalama değeri alınmıştır.
6. Kiral seçicilik gösteren amino asit çiftinin konsantrasyon değişimi ile hazırlanan nanokağıtların her birine ait renk yoğunluğu belirlenmiş ve bu değişimlere ait renk şiddeti grafiği çizilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. CQD-1, CQD-2 ve CQD-3'ün Karakterizasyonu

Başlangıç materyallerinden azot/kükürt kaynağının aynı kullanıldığı (*L*-glutasyon) karbon kaynağı farklı (sitrik asit, glikoz ve *L*-glutamik asit) kullanılarak sentezlenen kuantum noktaların (sırasıyla CQD-1, CQD-2, CQD-3) yapısal karakterizasyonu FT-IR ile gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.1'de yer almaktadır. CQD'larda genellikle 3400-3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan geniş aralıklı karakteristik pikler O-H ve N-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Ran vd., 2018). Bunun yanı sıra yaklaşık 1640  $\text{cm}^{-1}$  civarında elde edilen titreşim bantları CQD'larda C=O gerilme titreşimlerine atfedilirken (Li vd., 2015), 1400 ile 1020  $\text{cm}^{-1}$  arasında elde edilen farklı bantlar ise C-O ve C-N gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Zor vd., 2018). Şekil 4.1'de görülen bu spektrumlardaki bu karakteristik bantlar karbon kuantum noktaların varlığını yapısal olarak doğrulamaktadır.

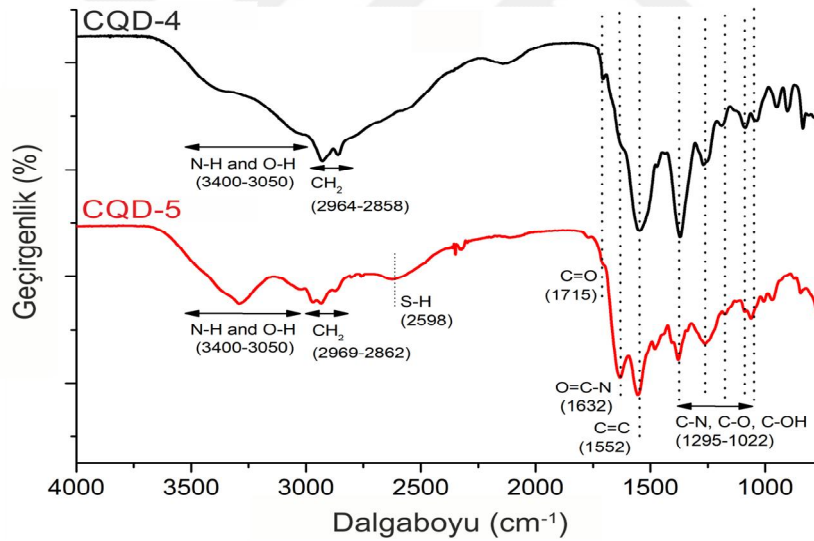


Şekil 4.1 CQD-1, CQD-2 ve CQD-3'ün FT-IR spektrumları

### 4.2. CQD-4 ve CQD-5'in Karakterizasyonu

Tez çalışmamızın hedefleri doğrultusunda olumlu sonuçların elde edilmesinden dolayı CQD-5 yapısı ve çıkış maddesi olan CQD-4 yapısı kıyaslamalı olarak detaylı yapısal ve morfolojik karakterizasyonlara tabi tutulmuştur. Detaylı karakterizasyon

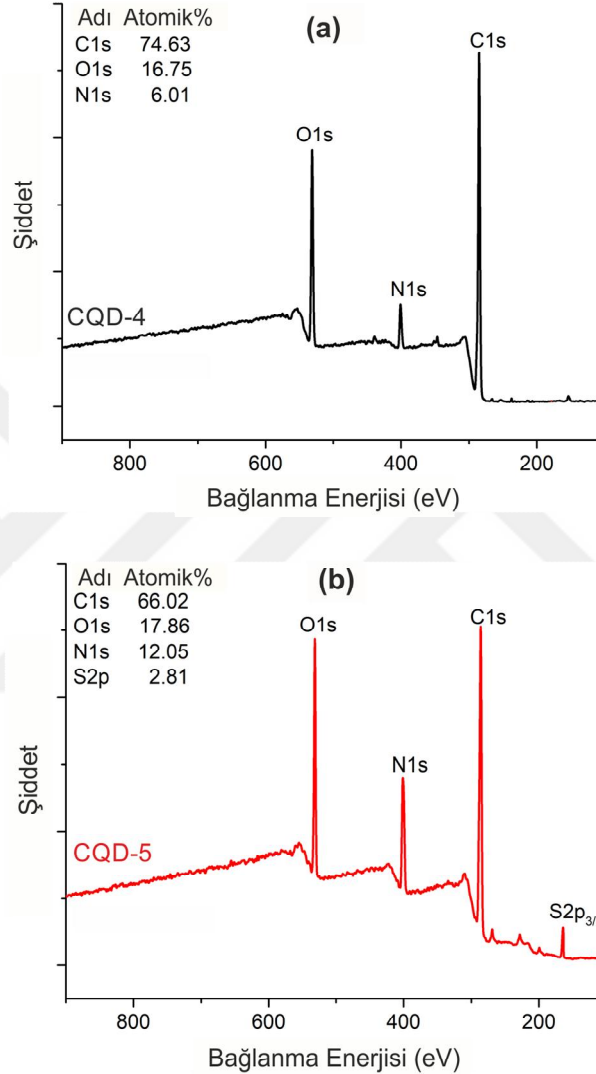
çalışmalarımızda öncelikle, *CQD-4*'ün EDC/NHS ile kovalent fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen *CQD-5*'deki yapısal değişimler kıyaslanarak FT-IR ile incelenmiştir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, *CQD-4*'e ait spektrumda 2938, 1715 ve 1552  $\text{cm}^{-1}$ 'de sırasıyla C-H, C=O ve C=C bağlarının gerilme hareketlerine ilişkin karakteristik pikler gözlenmiştir (J. Liu vd., 2014; Verma ve Dutta, 2017). 1295 ile 1020  $\text{cm}^{-1}$  arasında elde edilen bantlar C-N ve C-O gerilme ve C-OH eğilme titreşimlerine atfedilmiştir. 3400-3050  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş bantlarda N-H ve O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Ran vd., 2018). *CQD-4*'ün *L*-sistein ile kovalent fonksiyonlandırma sonrasında, 1715  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen karbonil grubuna ait C=O bandı zayıflarken, oluşan amid yapısında bulunan C=O bağına ilişkin 1632  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilme titreşiminde artış gözlenmiştir (Kim ve Kim, 2014). Bunun yanı sıra 2598  $\text{cm}^{-1}$ 'de S-H bağına ait gerilme titreşim bandı da gözlenmiştir. Bu değişimler, *L*-sistein yapısının *CQD-4*'e kovalent olarak bağlanmasıyla *CQD-5*'in başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.2 *CQD-4* ve *CQD-5*'in FT-IR spektrumları

Bu yapısal değişimleri desteklemek amacıyla, her iki kuantum nokta için elde edilen tam aralık XPS taramaları gerçekleştirilmiş olup sırasıyla Şekil 4.3a ve Şekil 4.3b'de verilmiştir. Bu taramalarda *CQD-4* için elde edilen atomik yüzdeler %74,63 (C), %16,75 (O), ve %6,01 (N) iken, *CQD-5* için elde edilen atomik yüzdeler %60,62 (C), %17,86 (O), %12,05 (N) ve %2,81 (S) olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, *CQD-4* için elde edilen spektrumda 284, 400 ve 521 eV'da elde edilen pikler sırasıyla

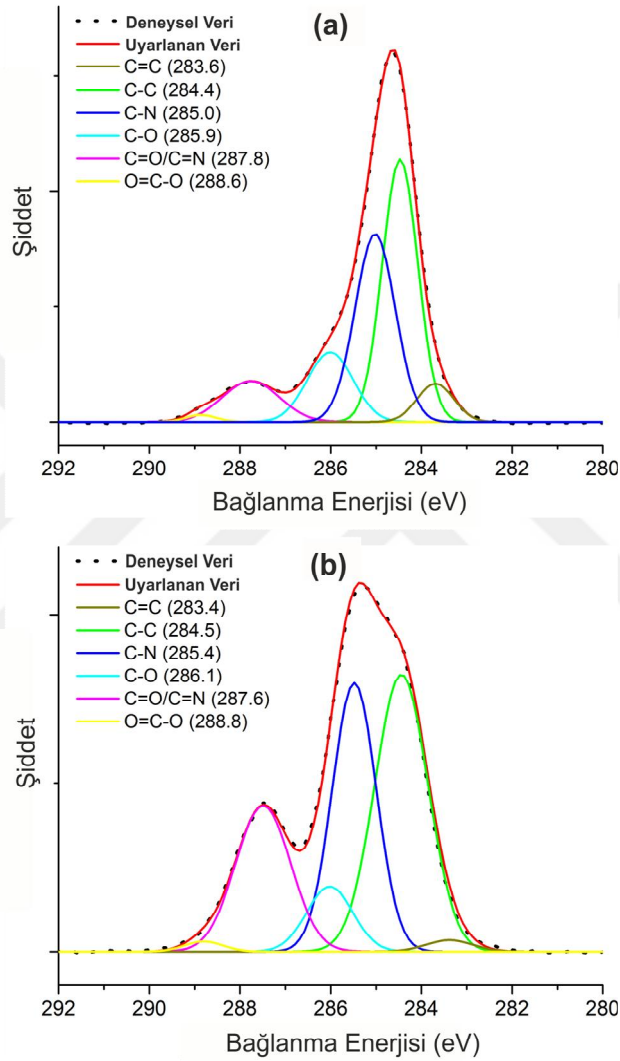
C1s, N1s ve O1s'e atfedilebilir (Yang vd., 2016). *CQD-5*'e ait spektrumda, ilave olarak 164.5 eV'da gözlenen pik ise yapıya katılan sisteinden kaynaklanan kükürt atomundaki S2p<sub>3/2</sub> bağlanma enerjisine atfedilmiştir (Liu vd., 2017). Tam aralık XPS sonuçları *CQD-4*'ün azot katılanmış yapısını doğrularken, *CQD-5* için de bağlanma sonucu yapıya katılan kükürt atomunun varlığını doğrulamaktadır.



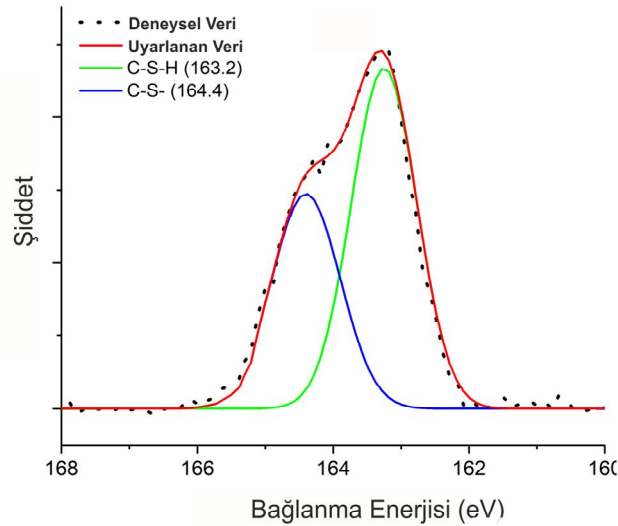
**Şekil 4.3 a)** *CQD-4*'ün tam aralık XPS spektrumu **b)** *CQD-5*'in tam aralık XPS spektrumu

XPS sonuçlarından daha fazla yapısal analiz için her iki kuantum nokta için C1s spektrumları ve *CQD-5* için ilaveten S2p<sub>3/2</sub> spektrumları dar aralıkta dekonvolüsyon ile yorumlanmıştır. *CQD-4* yapısı için elde edilen C1s spektrumunda (Şekil 4.4a), 283,6, 284,4, 285,0, 285,9, 287,8 ve 288,6 eV'da elde edilen bantlar sırasıyla C=C, C-C, C-N, C-O, C=O/C=N ve O=C-O varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar ilgili literatürlerle (Yang vd., 2014; Zor vd., 2018) uyum içerisindedir. Diğer taraftan, *CQD-5* için ise bu bağlara ait bantlar sırasıyla 283,4, 284,5, 285,4, 286,1, 287,6 ve 288,8 eV'da elde

edilmiştir (Şekil 4.4b). Bu sonuçlardaki C-O ve C-N bağlarına ait bant şiddetlerindeki artış *L*-sistein yapısının *CQD-4*'e başarılı bir şekilde bağlandığını doğrulamaktadır. Buna ilaveten, Şekil 4.5' de verilen *CQD-5*'in S2p3/2 spektrumu için 163,25 ve 164,40 eV'larda elde edilen dekonvolüsyon sonuçları *CQD-5*'e bağlı olan *L*-sistein yapısındaki C-S-H ve C-S- kovalent bağlarının varlığını göstermektedir.

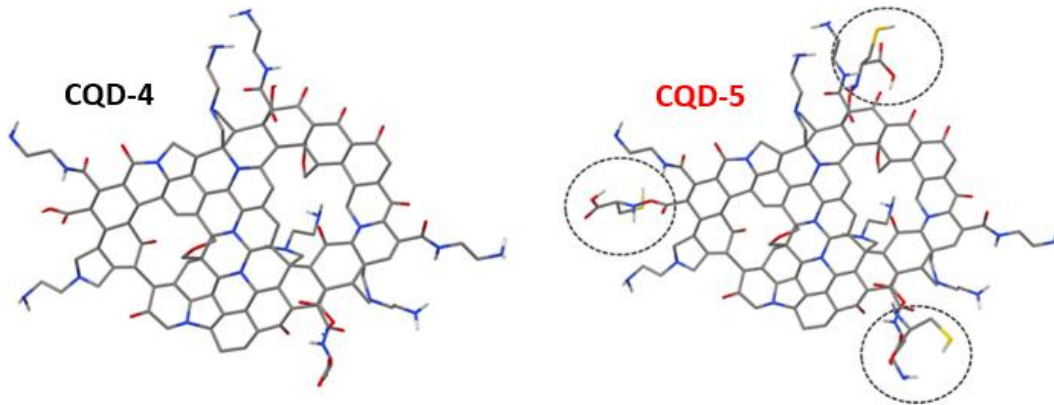


Şekil 4.4 a) *CQD-4*'ün b) *CQD-5*'in C1s XPS spektrumu



Şekil 4.5 CQD-5'in S2p3/2 XPS spektrumu

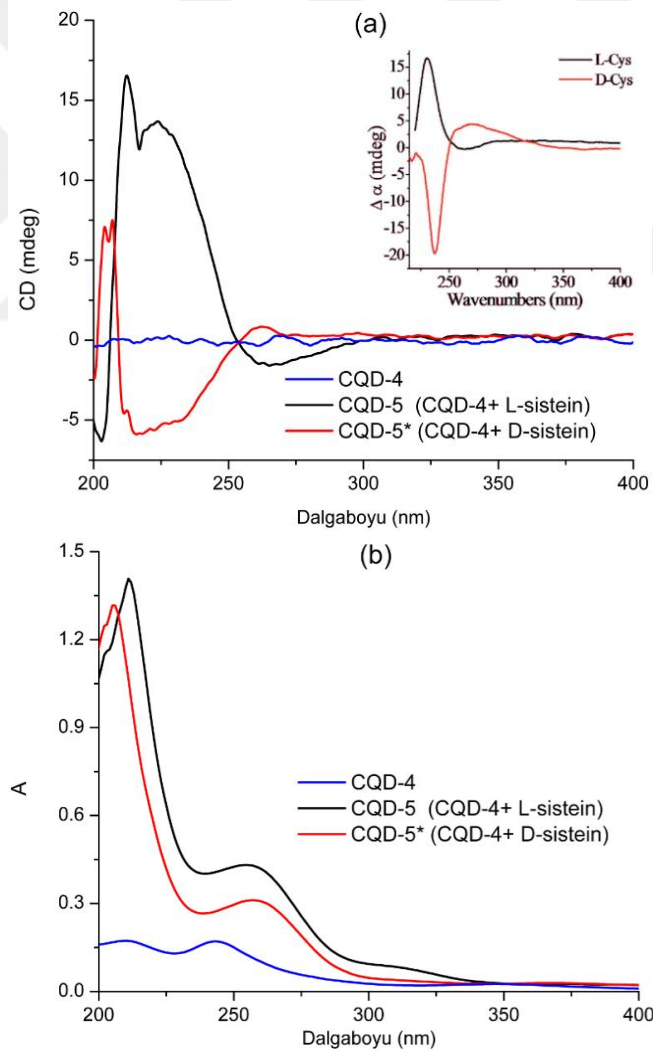
Hem FT-IR hem de XPS sonuçları *L*-sistein yapısının CQD-4'e kovalent olarak bağlanarak CQD-5 yapısının başarılı bir şekilde elde edildiği göstermektedir. Tüm bu yapısal sonuçlar değerlendirildiğinde, CQD-4 için literatürde (Qu vd., 2014) verilen muhtemel yapı göz önünde bulundurularak, karboksilik asit gruplarından *L*-sistein ile kovalent fonksiyonlandırma sonucu elde edilen CQD-5 için önerilen muhtemel yapı Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 CQD-4 ve CQD-5'in muhtemel kimyasal yapısı

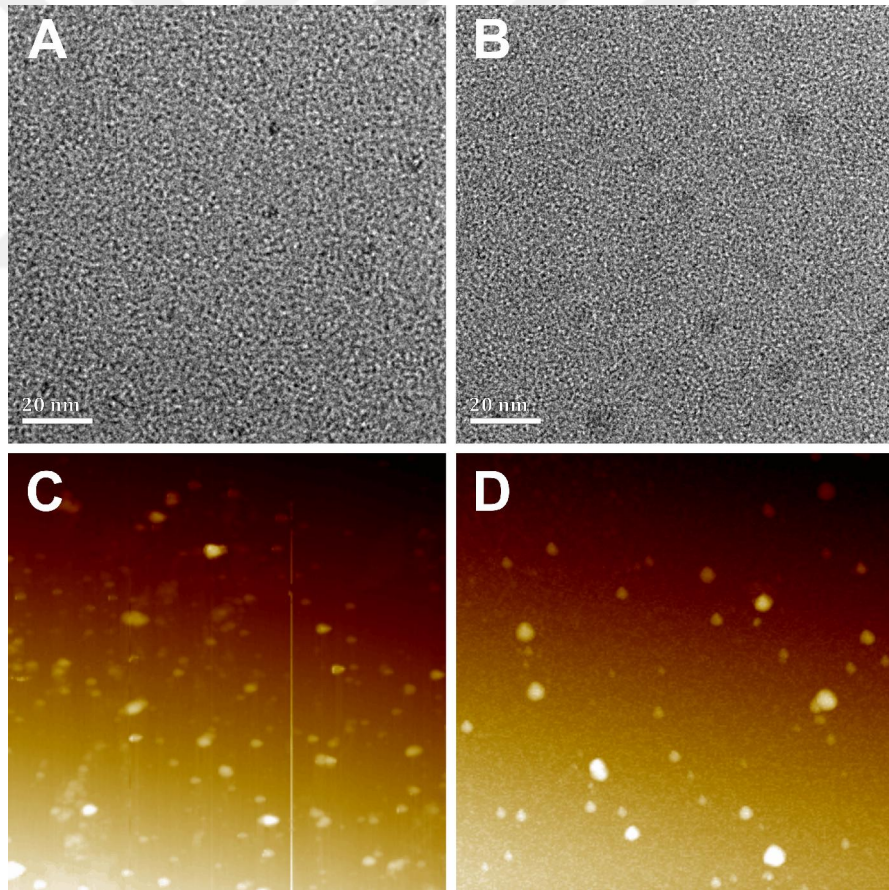
CQD-5'in kiral özelliğini sergilemek için dairesel ikirenklilik (circular dichroism, CD) ölçümleri de alınmıştır. Bu amaçla ara malzeme olan ve kiral karbon atomu içermeyen CQD-4'ün yanı sıra polarize ışığı çevirme farkını görmek amacıyla *D*-sistein kullanılarak sentezlenen yapının da (CQD-5\* olarak kodlanmıştır) CD analizleri yapılmıştır. Yapıdaki kiral merkezlerin varlığını gösteren bu karakterizasyon yöntemiyle elde edilen sonuçlar Şekil 4.7' da verilmiştir. Literatürden alınan (Zhai vd, 2015) ve Şekil 4.7a'daki iç grafikte verilen değişimlerden görüldüğü gibi *D*- ve *L*-

sistein 220 nm ve 270 nm civarında gösterdiği absorpsiyon dalga boyları civarında polarize ışığı birbirine zıt yönde çevirerek 2 farklı CD piki sergilemektedir. Çalışmamızda fonksiyonlandırma için kullanılan *CQD-4*'ün ise beklendiği gibi polarize ışığı çevirmediği görülmüştür (Şekil 4.7a). Diğer taraftan, *CQD-4*'ün *L*-sistein ile fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen *CQD-5*'in ve buna ait enantiyomer yapısının (*CQD-5\**) sistein enantiyomerlerine ait karakteristik çevirme açılarını büyük oranda taşıdıkları görülmüştür. Şekil 4.7b'de görülen absorpsiyon pikleri de kuantum noktalar için bu sonuçları doğrular niteliktedir. Bu sonuçlar, *CQD-4* yapısına *L*-sistein enantiyomerlerinin kovalent olarak bağlandığını doğrulamakla birlikte, sentez sonrası elde edilen karbon kuantum noktanın (*CQD-5*) *L*-sisteine ait kiral özelliğini taşıdığını da göstermektedir (Faghani vd., 2017)



Şekil 4.7 *CQD-4*, *CQD-5* ve *CQD-5\**'in a) Dairesel ikirenklilik (CD, circular dichroism) b) Absorpsiyon spektrumları

Bölüm 4.1.2.'de yapısal karakterizasyonları karşılaştırılmalı olarak yapılan *CQD-4* ve *CQD-5*'in morfolojik karakterizasyonları HR-TEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Şekil 4.8'de verilen bu sonuçlardan, Şekil 4.8a'da verilen *CQD-4*'e ait HR-TEM görüntüleri ortalama olarak 7 nm civarında homojen bir tanecik dağılımı olduğunu gösterirken, fonksiyonlandırma sonrası elde edilen boyut dağılımları *CQD-5*'e (Şekil 4.8b) ait tanecik boyutlarının nispeten daha büyük olduğunu (ortalama 10 nm) göstermiştir. Kenar gruplardan düzlemsel fonksiyonlandırma sonucu olduğu düşünülen bu boyut farklılığı AFM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.8c ve 4.8d'den görüldüğü gibi, *CQD-5*'lere ait tanecik boyutlarının *CQD-4*'e göre nispeten daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, her iki kuantum nokta için homojen tanecik dağılımının olduğunu gösterirken, taneciklerin tek düzlemsel yapıya sahip olduğunu da göstermektedir.



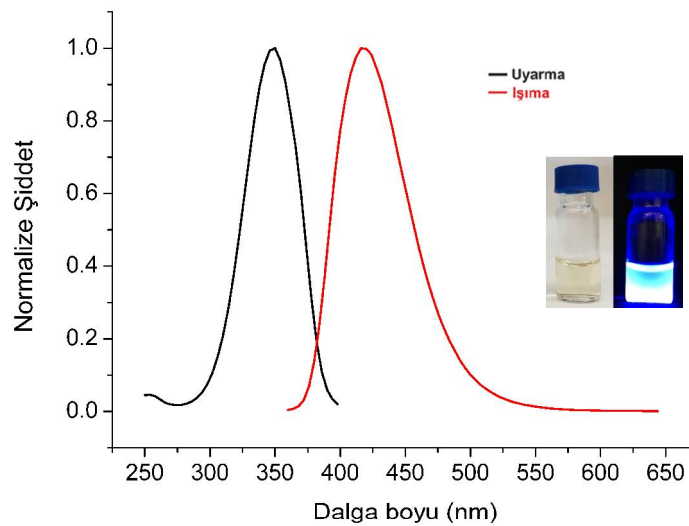
Şekil 4.8 *CQD-4* ve *CQD-5*'in a,b) HR-TEM c,d) AFM görüntüleri

### 4.3. CQD'ların Sensör Çalışmaları

Bölüm 3.4.'de sentez basamağı gerçekleştirilen CQD'ların çözelti ortamında enantiyomerik yapıya sahip olan 18 adet aminoasit çiftine (*alanin, arjinin, asparajin, aspartik asit, fenilalanin, histidin, izolösin, lizin, lösin, metiyonin, prolin, serin, sistein, sistin, tirozin, treonin, triptofan, valin*) karşı olan floresans tepkileri üzerine sensör çalışmaları yapılmıştır. Tez hedefi doğrultusunda çözelti ortamında enantiyomerik yapılar arasında florojenik kiral bir farklılık yakalanan CQD için detaylı çalışmalar yürütülmüş olup, kağıt temelli sensör çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.1. CQD-1 ile yapılan çalışmalar:

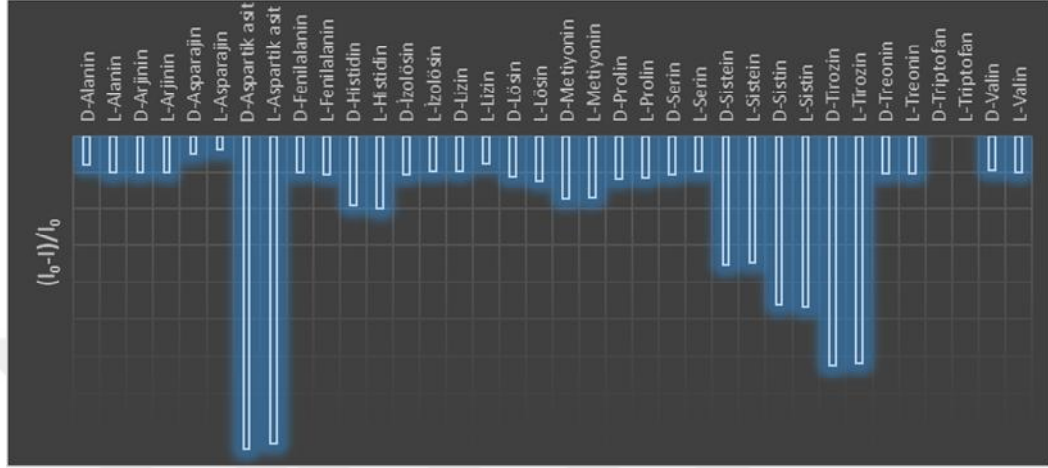
Sentezi Bölüm 3.4.1. de verilen CQD-1'in öncelikle optik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.9'de görüldüğü gibi CQD-1'ün maksimum uyarma dalga boyu 350 nm iken 66 nml Stokes kayması ile maksimum ışımaya dalga boyunun 416 nm (mavi ışımaya) olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra kuvvetli floresans ışımaya gösteren bu yapının kuantum veriminin oldukça yüksek (%58,9) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9 CQD-1'in normalize edilmiş uyarma ve floresans ışımaya spektrumları

Optik özellikleri belirlenmiş olan CQD-1'in amino asitlerin enantiyomerleri olan kiral bileşiklere karşı floresans cevapları konsantrasyon artışı (toplam 2.5 mM) ile 0.25 M Tris-HCl(pH:7) tamponu varlığında incelenmiştir. Bu çalışmaya ait floresans şiddetindeki değişim sonuçları ise Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, birçok amino asit için floresans sönmeler gözlemlenmiştir. Ancak tez çalışmasının ana

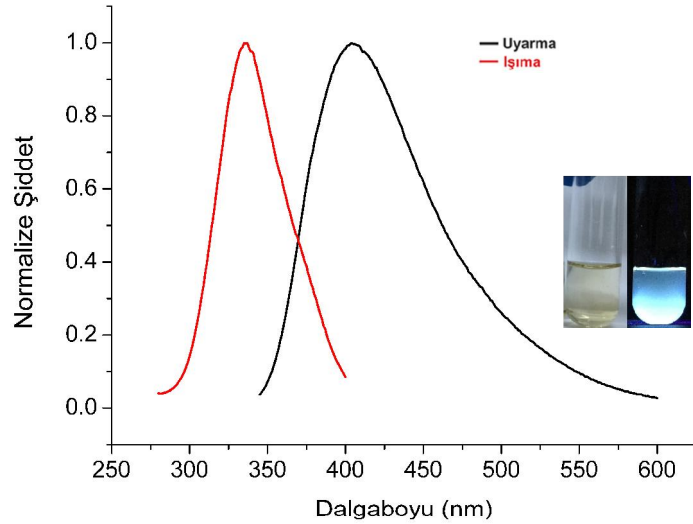
hedefi olan florojenik kiral sensör uygulaması için enantiyomer amino asitler arasında anlamlı bir farklılık bulunamamıştır (Bu çalışmamıza ait ışına dalga boylarında triptofanın kendi floresans özelliklerinin olmasından dolayı ilgili sütunlar boş bırakılmıştır).



Şekil 4.10 *CQD-1*'ün farklı amino asit enantiyomerlerin varlığında floresans ışına değişimleri (Floresans ışına dalga boyu 416 nm)

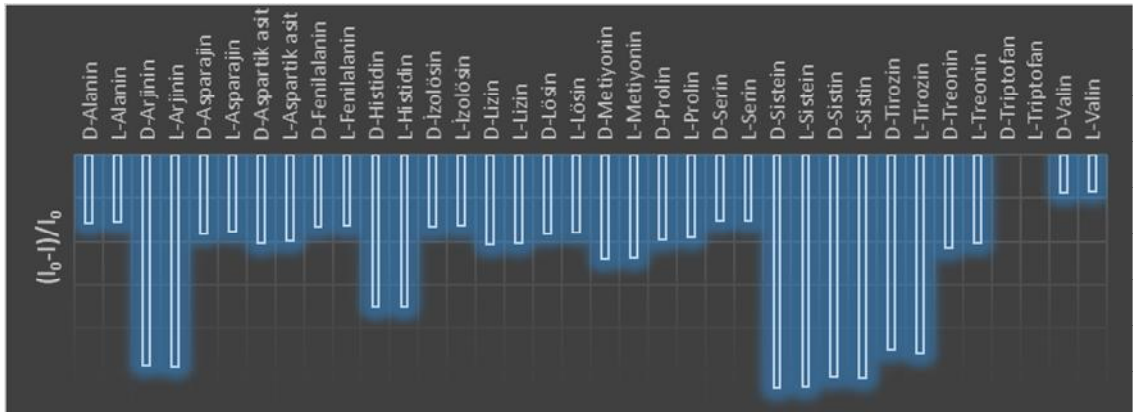
#### 4.3.2. *CQD-2* ile yapılan çalışmalar:

Kiral seçicilik elde edebilmek için karbon kaynağı olarak glikozun kullanıldığı (Bölüm 3.4.2.) kuantum nokta olan *CQD-2*'nin optik özelliklerine ait spektrumlar ise Şekil 4.11'de verilmiştir. *CQD-2* için maksimum uyarma dalga boyunun 335 nm, maksimum ışına dalga boyunun 404 nm olarak tespit edildiği bu ölçüm aralıkları ele alınarak kuantum verime ait deneyler gerçekleştirilmiştir. Mavi renk ışına yapan *CQD-2*'nin kuantum verimi %27 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 *CQD-2*'nin normalize edilmiş floresans uyarma ve ışımaya spektrumları

Sensör çalışmasına uygun olarak amino asitlere karşı kiral seçiciliğin elde edilebilmesi için spektrofotometrik yöntem ile amino asit taramaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir. Ancak, bu denemelerimizde sensör uygulamalarına uygun nitelikte enantiyo-seçici sönümlenme gözlenememiş, fakat farklı amino asitler için seçici sönümlenmeler elde edilmiştir (Bu çalışmamıza ait ışımaya dalga boylarında triptofanın kendi floresans özelliklerinin olmasından dolayı ilgili sütunlar boş bırakılmıştır).

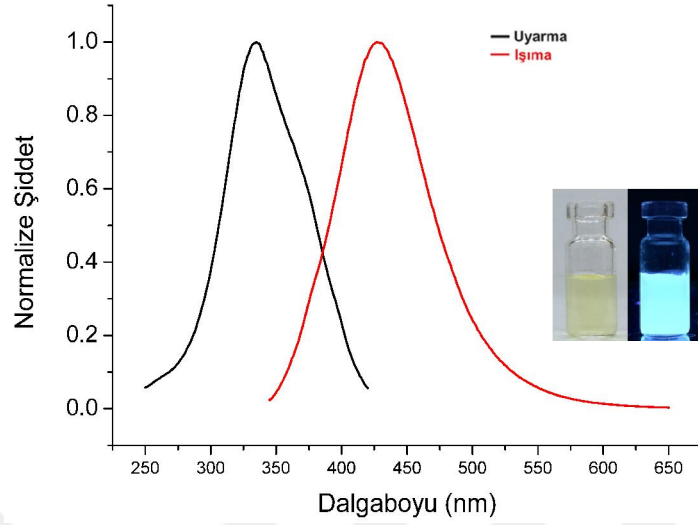


Şekil 4.12 *CQD-2*'nin farklı amino asit enantiyomerlerin varlığında (toplam 2,5 mM) floresans ışımaya değişimleri (pH 7,0, 0,25 M Tris-HCl tamponu)

#### 4.3.3. *CQD-3* ile yapılan çalışmalar:

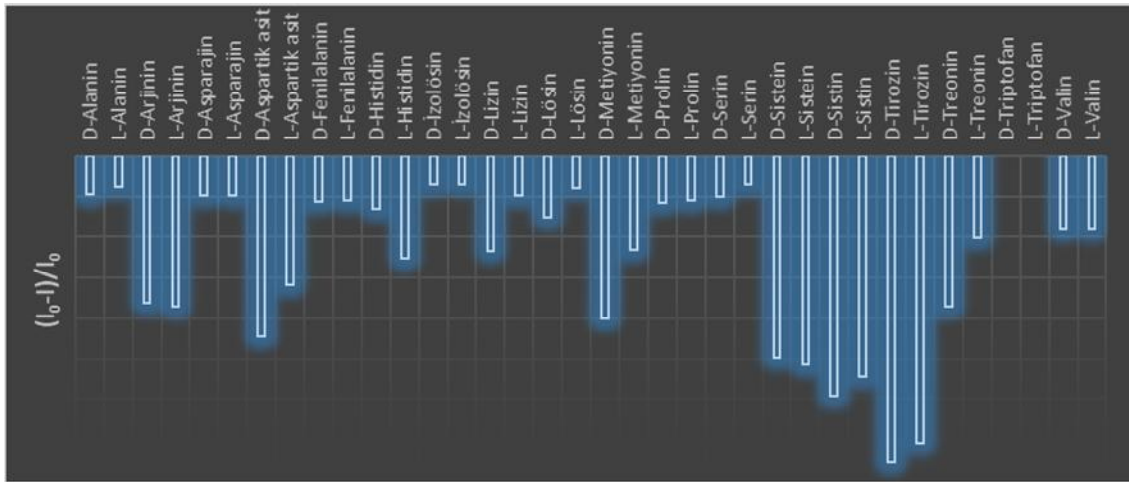
Kiral bileşiklere karşı enantiyo-seçici davranışları yakalayabilmek için elde edilen *CQD-3*'e ait kuantum verim %8,2 olarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda floresans maksimum uyarma dalga boyu ve maksimum ışımaya dalga boyları

sırasıyla 335 ve 427 nm olarak tespit edilmiştir. *CQD-3*'e ait bu uyarma ve ışımaya spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 *CQD-3*'ün normalize edilmiş uyarma ve floresans ışımaya spektrumları

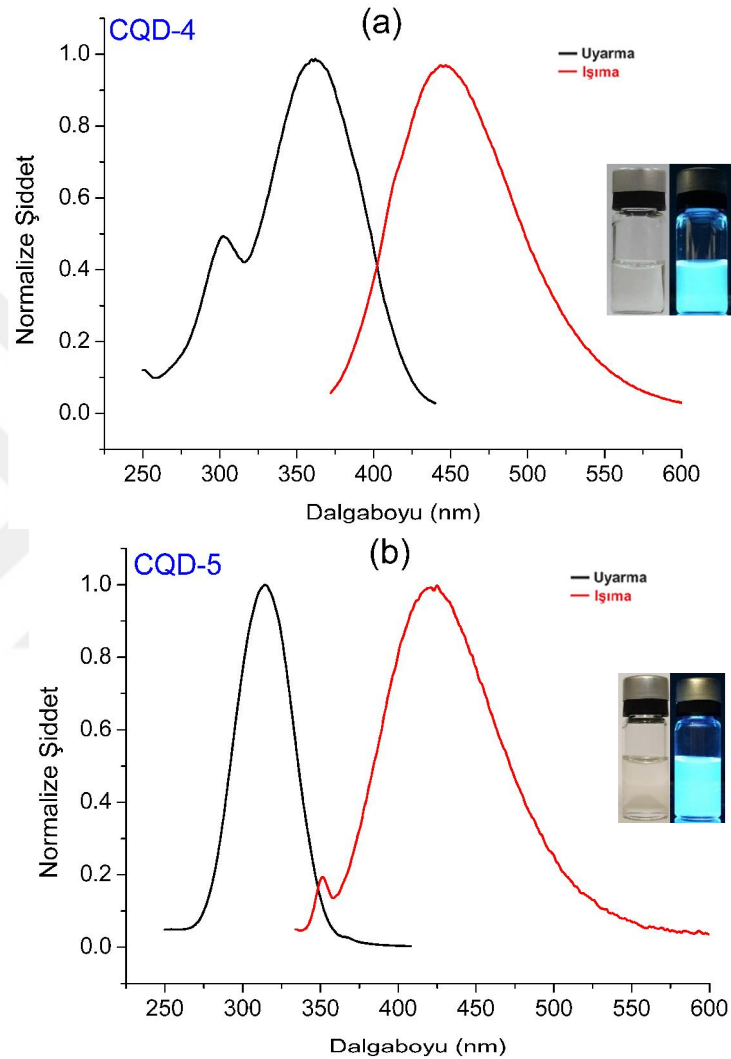
Mavi floresans ışımaya yapan *CQD-3*'ün amino asitlere karşı enantiyo-seçici davranışları incelenmiş olup buna ait değişimler Şekil 4.14'da bar grafiklerinde verilmiştir. Görüldüğü gibi birçok amino asit türevlerine karşı söndürme tepkileri gözlenmiş ancak enantiyo-seçicilik noktasında hedeflenen nitelikte bir farklılık maalesef gözlemlenmemiştir (Bu çalışmamıza ait ışımaya dalga boylarında triptofanın kendi floresans özelliklerinin olmasından dolayı ilgili sütunlar boş bırakılmıştır).



Şekil 4.14 *CQD-3*'ün farklı amino asit enantiyomerlerin varlığında floresans ışımaya değişimleri (Floresans ışımaya dalga boyu 427 nm) (pH 7,0, 0,25 M Tris-HCl tamponu)

#### 4.3.4. CQD-4 ve CQD-5 ile yapılan çalışmalar:

Bölüm 3.4.5’de açıklandığı gibi, azot katkılı olan ve yüksek kuantum verime sahip (%69,5) ancak kiral merkez içermeyen CQD-4 yapısının çapraz bağlayıcı (EDC/NHS) kullanılarak L-sistein ile fonksiyonlandırılması sonucu CQD-5 elde edilmiştir.

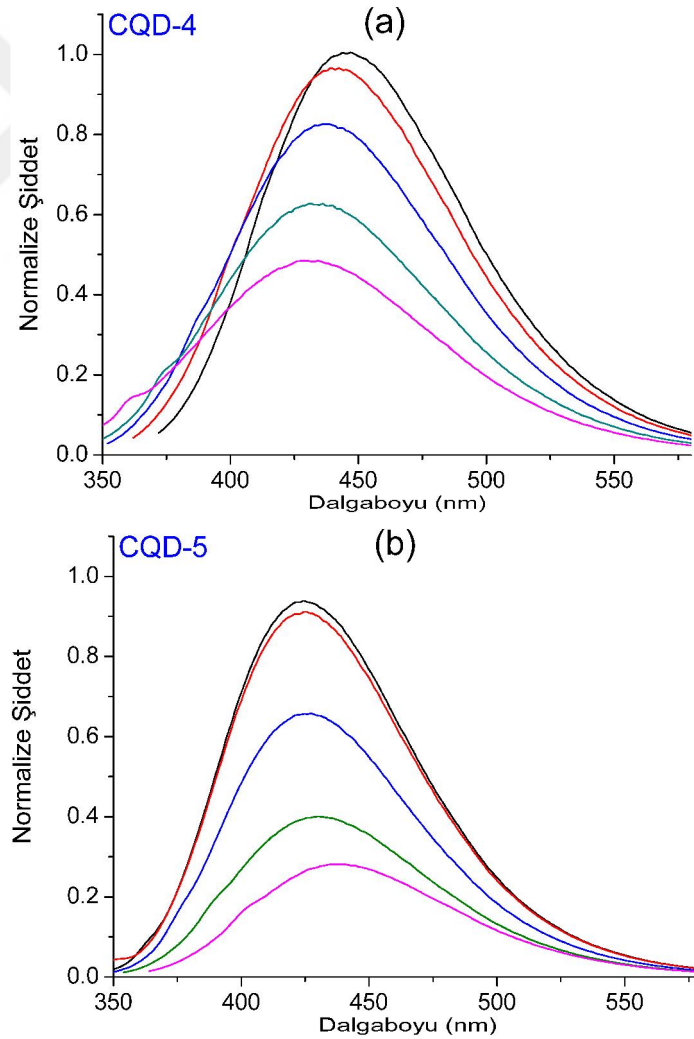


Şekil 4.15 a) CQD-4 ve b) CQD-5’in Uyarma/ışınma spektrumları ve fotoğrafları.

Gerçekleştirilen floresans çalışmalarımızda, her iki kuantum nokta için maksimum floresans şiddetin elde edildiği pH 9,5’de (BR tampon çözelti) gözlenen optik özellikler Şekil 4.15’de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, CQD-4’ün maksimum uyarılma dalga boyu 362 nm iken maksimum floresans ışıma dalga boyu 445 nm olarak elde edilmiştir (Şekil 4.15a). Diğer taraftan, CQD-4’ün L-sistein ile fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen CQD-5’in maksimum uyarılma ve ışıma dalga boyu ise sırasıyla 314 ve 424 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.15b). CQD-5’e ait

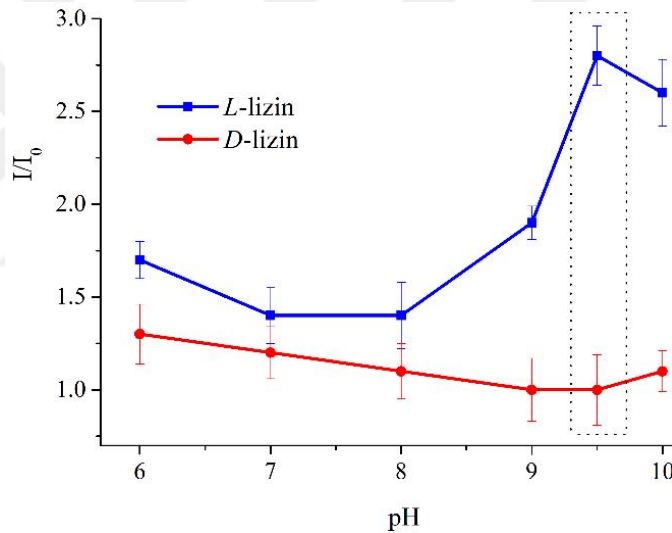
uyarılma spektrumundaki bu maviye kayma, kuantum nokta bünyesine katılan kükürt atomlarının daha fazla uyarılma isteğine atfedilmektedir (Kharangarh vd., 2018). *CQD-4* ve *CQD-5* çözeltilerine ait UV ve gün ışığı altındaki çekilen fotoğraflar spektrumların yanında verilmiştir. Mavi floresans gösteren *CQD-5*'in kuantum verimi, kinin sülfat standartına göre %16,1 olarak hesaplanmıştır.

Detaylı floresans çalışmalarında öncelikli olarak farklı uyarma dalga boylarında *CQD-4* ve *CQD-5* için elde edilen ışım spektrumları sırasıyla Şekil 4.16a ve 4.16b'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi her iki kuantum noktanın da uyarma dalga boyundan bağımsız bir floresans ışımaya sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, özellikle *CQD-5*'in maksimum ışım dalga boyunun uyarma dalga boyu ile neredeyse hiç değişmemesi daha dar aralıkta homojen tanecik dağılımına sahip kuantum noktalardan oluştuğunu da doğrulamaktadır (Xie vd., 2016).



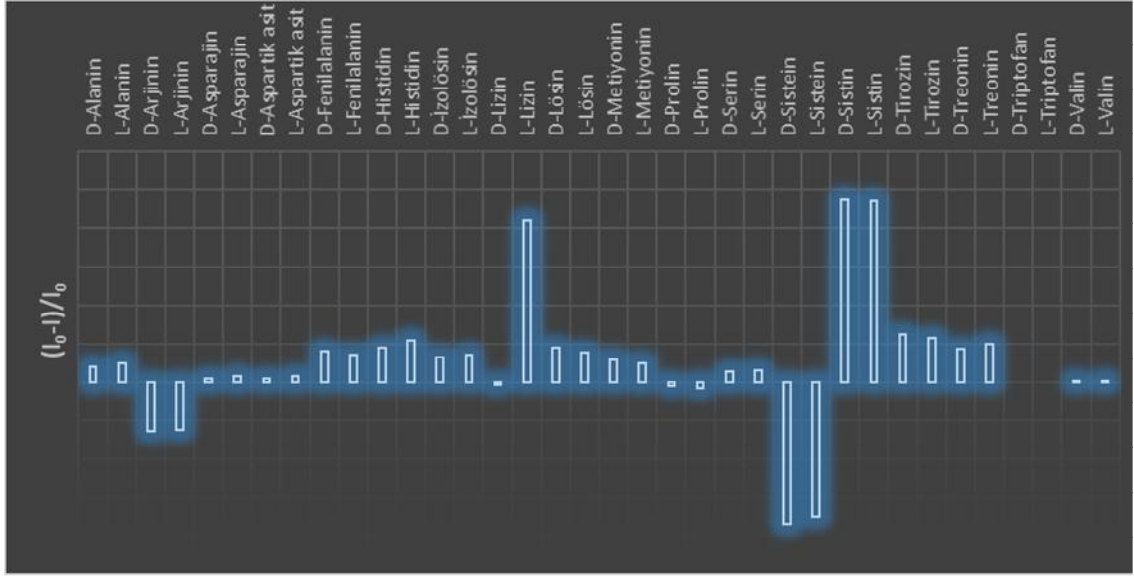
**Şekil 4.16** Optimum şartlarda farklı uyarma dalga boylarında **a)** *CQD-4*'ün (330-340-350-360-370 nm'deki) ve **b)** *CQD-5*'in (300-310-320-330-340 nm'deki) normalize edilmiş floresans ışım spektrumları

Yapısal karakterizasyonlarla kiral özelliğe sahip olduğu görülen (Bölüm 4.2.'de) ve mavi floresans ışına yapan *CQD-5* ele alınarak gerçekleştirilen enantiyo-seçicilik çalışmalarında Tris-HCl tamponunda pH 7.5 civarında bazı amino asitler için floresans sönme elde edilirken bazıları için floresans artış gözlenmiştir. Bu değişimlerden lizin enantiyomerleri için kiral ayırt edici floresans sinyal farklılığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, farklı pH çalışmalarında bu kiral ayırt edici floresans farklılığının arttığı da görülmüştür. Bundan dolayı, daha geniş pH tampon aralığına sahip olan BR tamponu kullanılarak lizin enantiyomerlerine karşı floresans değişimleri incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda lizin enantiyomerleri arasında kiral ayırt edici özelliğin pH 9.5'de maksimum olduğu görülmüştür (Şekil 4.17) (n=3). Dolayısıyla, tezin amacı doğrultusunda lizin enantiyomerleri için uygun sonuçların elde edildiği bu çalışmamızda optimum pH olarak 9.5 (BR tamponu) seçilmiştir.



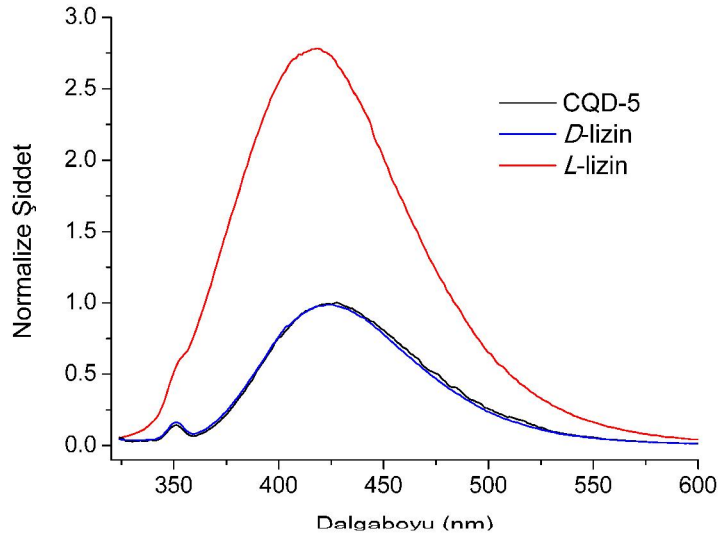
Şekil 4.17 *CQD-5*'in floresans ışına şiddetlerinin lizin enantiyomerleri (*D*- ve *L*-lizin) varlığında pH ile değişimi

Çalışma şartı olarak seçilen BR tamponu pH 9.5 ortamında tüm amino asitler için konsantrasyonun artırılması ile floresans değişimler tekrar incelenmiştir. 0,1 mg/mL *CQD-5* kullanılarak elde edilen bu sonuçlar Şekil 4.18'de sunulmuştur. Buradan görüldüğü gibi, sadece lizin enantiyomerleri için kiral ayırt etmeye uygun sinyaller elde edilirken, sistein ve arjinin enantiyomerleri için sönme gözlenmiştir. Buna karşın, sistin enantiyomerleri için belirgin bir artış gözlenmiş olsa da herhangi bir kiral ayırt edici özellik gözlenmemiştir. (Bu çalışmamıza ait ışına dalga boylarında triptofanın kendi floresans özelliklerinin olmasından dolayı ilgili sütunlar boş bırakılmıştır)



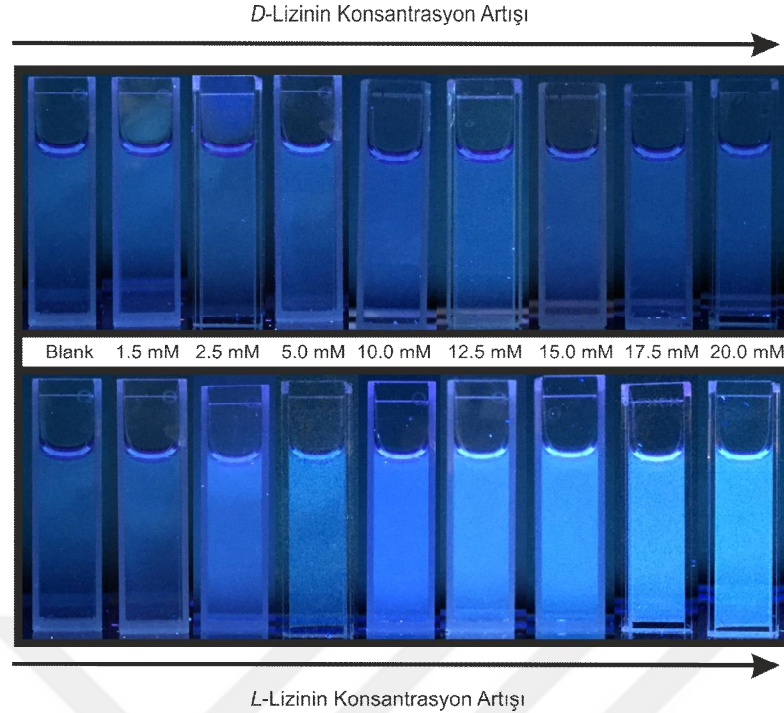
Şekil 4.18 *CQD-5*'in farklı amino asit enantiyomerlerin varlığında floresans ışımaya değişimleri (Uyarma dalga boyu 314 nm) (pH 9.5 BR tamponu)

*CQD-5*'in 424 nm'deki floresans ışımalarının toplam 20 mM lizin enantiyomeri varlığındaki değişimleri Şekil 4.19'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *L*-lizin varlığındaki floresans değişim önemli ölçüde artarken *D*-lizin varlığında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



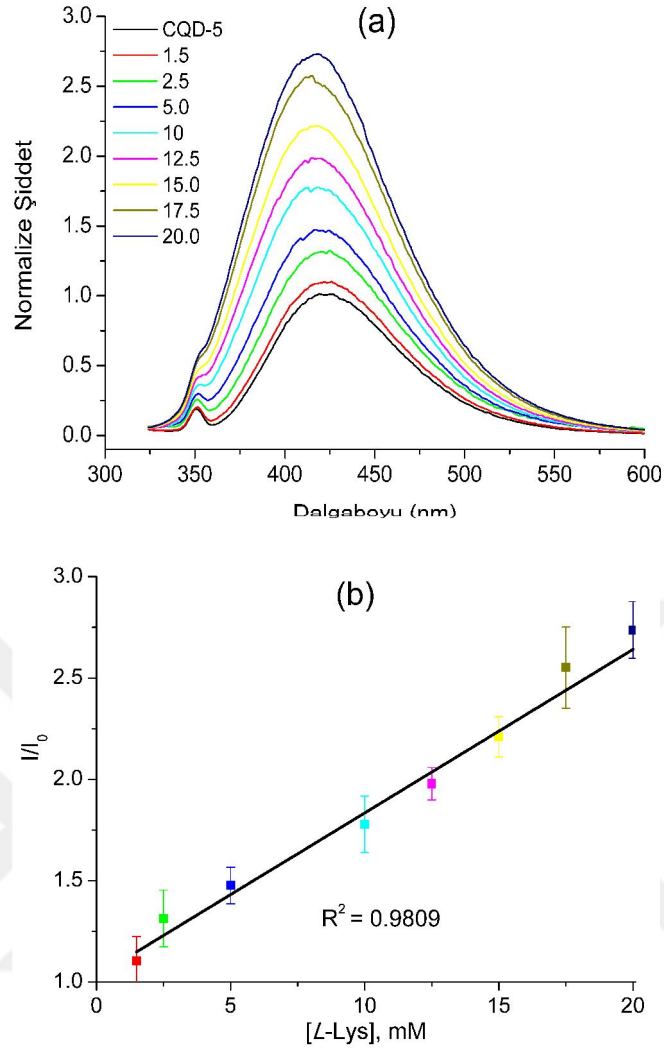
Şekil 4.19 Lizin enantiyomerleri varlığında *CQD-5*'e ait 424 nm'deki floresans spektrumlar

Lizin enantiyomerleri varlığında konsantrasyon değişimi ile elde edilen UV lamba altındaki floresans değişimlerine ait fotoğraflar Şekil 4.20'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *L*-lizin miktarının artışı ile *CQD-5*'e ait floresans ışımaya artarken *D*-lizin miktarındaki değişimle floresans ışımalarında herhangi bir artış gözlenmemiştir.



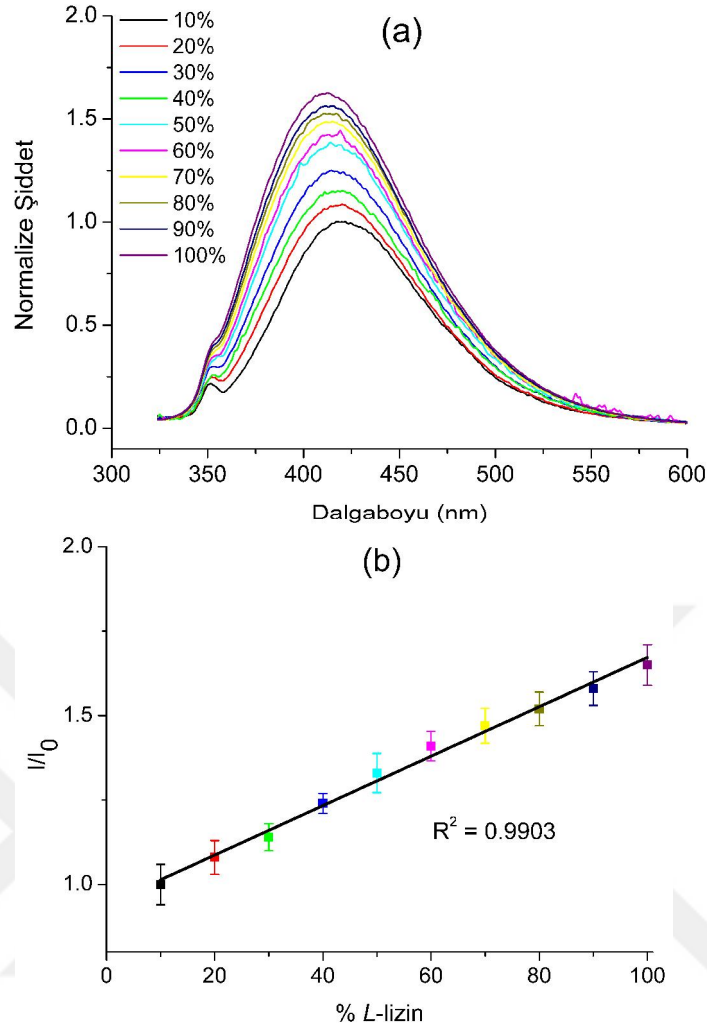
Şekil 4.20 Lizin enantiyomerleri varlığında CQD-5'in konsantrasyonla UV lamba altında değişimleri

*L*-lizin için elde edilen bu değişimlerin kantitatif olarak değerlendirmesi için gerçekleştirilen çalışmamızda, 1,5 mM ile 20 mM arasında doğrusal bir artışın gözlemlendiği spektrumlar ise Şekil 4.21a'da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *L*-lizin miktarının artışı ile floresans ışınım spektrumlarındaki şiddetlerde kademeli olarak artış elde edilmiştir. Benzer sonuçların elde edildiği literatürler incelendiğinde (Mei vd., 2014; Qian vd., 2014; Wu vd., 2015) elde edilen floresans artış *CQD-5*'deki kiral uçlarla (sistein grupları) *L*-lizin arasındaki etkileşimler sonucu olarak dönme ve titreşim hareketlerinin sınırlanması, dolayısıyla da ışımazsız durulmanın azaltılmasına atfedilmiştir. *CQD-5*'e ait spektrumlarda maksimum ışınım dalga boyu olan 424 nm'deki floresans şiddetleri ile *L*-lizin konsantrasyonları arasındaki elde edilen değişime ait kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.21b'de verilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda sapmaların gözlemlendiği bu çalışma aralığı için uyarlanan grafiğin yüksek bir regresyon uyumuyla ( $R^2=0,9809$ ) doğrusal bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Grafikte verilen doğrusal kalibrasyon değişimine ait denklemden faydalanılarak (ICH, 1996; Ziegel, 2004) pH 9,5'deki 0,1 mg/mL *CQD-5* çözeltisi ile *L*-lizin için tayin sınırı 0,30 mM olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.21** Farklı konsantrasyonlardaki *L*-lizin (1.5-20 mM) varlığında *CQD-5*'in **a)** floresans ışımaları **b)** 424 nm'deki floresans şiddetlerin konsantrasyonla değişim grafiği

Çözelti ortamında gerçekleştirilen çalışmalarımızdan diğer bir tanesi olarak, uyarılan enantiyo-seçici *CQD-5*'in 424 nm'deki floresans ışımalarına dayalı kiral ayırtma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Toplam konsantrasyonun 10 mM olarak seçildiği bu çalışmamızda, farklı yüzdelerde *D*-Lizin ve *L*-lizin içeren karışımlara ait floresans ışımaları Şekil 4.22a'da sunulmuştur. Buradan görüldüğü gibi, 424 nm'de gözlenen floresans ışımaları şiddeti *L*-lizin oranının artması (aynı zamanda *D*-lizin oranının azalması) ile kademeli olarak artmaktadır. Bu kademeli artma ile %*L*-lizin arasında çizilen grafik Şekil 4.22b'de verilmiştir. Bu değişime ait noktalara uygulanan doğrusal grafik ile yüksek bir regresyon uyumuna ( $R^2=0.9903$ ) sahip olduğu görülmüştür.

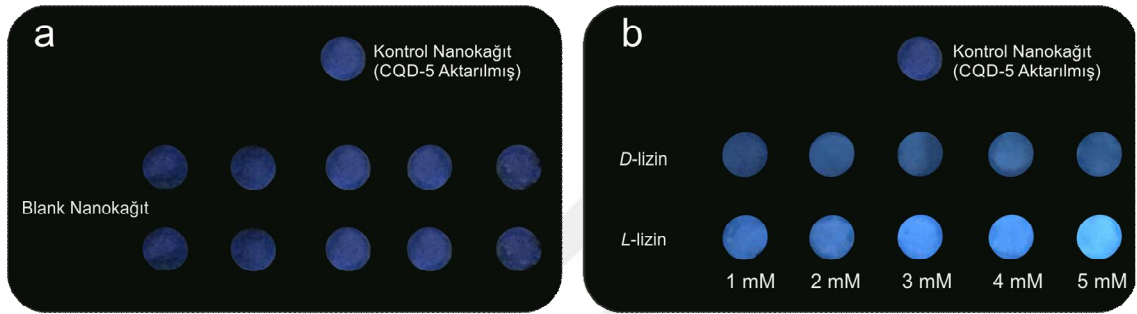


**Şekil 4.22 a)** Farklı yüzdelerde (%10-100) *L*-lizinin varlığında *CQD-5*'e ait floresans ışınma spektrumları **b)** Farklı yüzdelerde *L*-lizinin varlığında 424 nm'deki floresans şiddet değişimleri

#### 4.3.4.1. *CQD-5* ile yapılan kağıt sensör çalışmaları:

Kiral seçiciliğin elde edilmesinden dolayı, Bölüm 4.2.'de karakterizasyonu ve Bölüm 4.3.4'de çözelti ortamındaki floresans çalışmaları detaylı olarak gerçekleştirilen *CQD-5*'in *L*-lizinin için olan floresans değişimleri için kağıt sensör çalışmaları da yürütülmüştür. Çözelti ilavesi ile kağıt yüzeyinde kahve halkası etkisi izlenmemesi ve sıvı hapsedme özelliğinden dolayı nano kağıdın daha uygun nitelik gösterdiği belirlenmiştir. Bundan dolayı, yalın halde şeffaf olan ve UV ışık altında floresans ışınma yapmayan nano kağıtlara (Morales-Narváez vd., 2015; Zor vd., 2018) *CQD-5* aktararak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tampon çözelti içerisindeki 0,1 mg/mL *CQD-5*'in aktarılması ile elde edilen floresans nanokağıtların UV ışık altındaki fotoğrafları Şekil 4.23a'da görülmektedir. Ardından, farklı konsantrasyonlarda *D*- ve *L*-lizin çözeltileri ilave edildiği zaman ki UV ışık altındaki nanokağıtlara ait fotoğraflar Şekil 4.23b'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, *D*-lizin eklendiği nanokağıtlara ait floresans şiddetlerde kayda değer kantitatif bir değişme kaydedilmezken, *L*-lizin ilave edilenlerde ise konsantrasyonla floresans ışımaya şiddetlerinde artış gözlenmiştir.

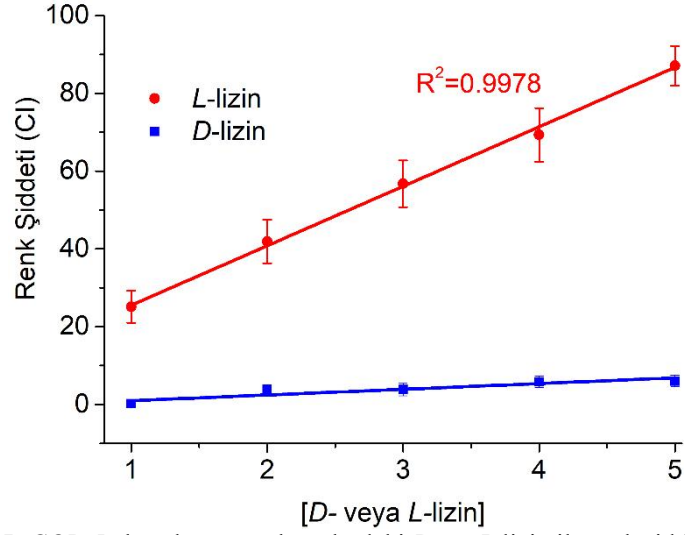


Şekil 4.23 a) 0,1 mg/mL *CQD-5* aktarılmış nanokağıtlara ait UV ışık altındaki fotoğraflar b) Farklı konsantrasyonlarda *D*- veya *L*-lizin eklenmesi sonrası nanokağıtlara ait UV ışık altındaki fotoğraflar

Kağıt ortamında gerçekleştirilen bu çalışmalarda sonuçlara ait analitik parametreleri belirlemek için benzer çalışmalarda olduğu gibi (Álvarez-Díduk vd., 2017; Zor, 2018), ImageJ programı kullanılarak her bir nanokağıdın tümüne ait renk şiddeti skalası belirlenmiştir (n=3). Elde edilen renk şiddetleri ile *L*-lizin konsantrasyonu arasında çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.24'da verilmiştir. 1,0-5,0 mM aralığında *L*-lizin konsantrasyonu ile doğrusal olarak bir artışın elde edildiği bu değişime ait kalibrasyon denklemi aşağıda verilmiştir.

$$CI = 15.29 (\pm 1.53) C_{(L-lizin)} + 10.23 (\pm 4.50) \quad (R^2 = 0.9978) \quad (2)$$

Çözelti ortamındaki sonuçlarla paralellik gösteren bu değişimlerde, floresans şiddetinin sabit kalmasından dolayı nispeten daha dar doğrusal çalışma aralığı olduğu tespit edilmiştir. Üç tekrar çalışmalarımız sonucunda elde edilen doğrusal değişimin, çalışma aralığında yüksek bir regresyon uyumuna ( $R^2=0,9978$ ) sahip olduğu görülmüştür. Buna ait olan Eşitlik-2 kullanılarak (ICH, 1996; Ziegel, 2004), *L*-lizin için kağıt ortamında tayin sınırı 0,97 mM olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.24** 0,1 mg/mL CQD-5 aktarılmış nanokağıtlardaki D- ve L-lizin ile renk şiddetlerindeki (CI) artış

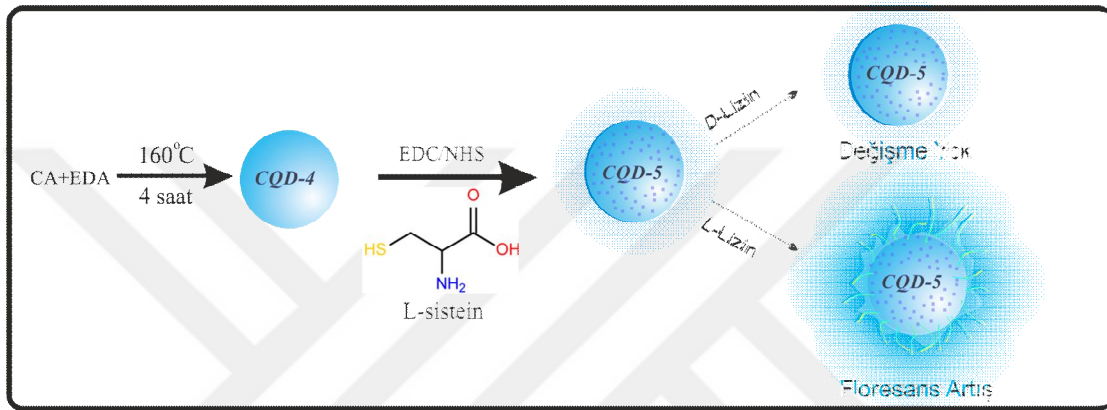
Sonuç olarak, Bölüm 4.3.4 sonunda çözelti ortamında gerçekleştirilen çalışmalarla paralellik gösteren bu çalışmalarımızla L-lizin için kirali ayırt edici niteliğe sahip olan CQD-5 ile tek kullanımlık kağıt sensör uygulamaları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 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). Örneğin, sadece *L*-formundaki aminoasitlerden yapılmış proteinler proteazlarca kolayca ve hızlı şekilde parçalanabilirken, *D* formu içerenler daha zor parçalanmaktadır. Diğer bir önemli örnek ise hamile kadınlarda *R*-talidomit sakinleştirici etkiye sahipken, *S*-talidomitin fetal büyümeyi bozan ve deformasyonlara neden olan bir etkisinin olduğudur (Lewis, 2013). 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 metodlarından maliyet, tayin sınırı vb. avantajları nedeniyle tercih edilen optik yöntemlerden bir tanesi olan spektrofotometrik yöntem ile ilgili birçok çalışma ve derleme yayımlanmıştır. Düşük maliyet ve düşük tayin sınırına sahip optik metodlar kullanılarak küçük organik moleküller, makrosiklik yapılar, koordinasyon bileşikler, polimer yapılar ve nano malzemeler sensör yapımında kullanılmaktadır (Zhang vd., 2014). Bu kapsamda gerçekleştirilen tez çalışmasında, karbon kuantum noktalar (*CQD*) elde edilmiştir. Bu karbon temelli kuantum noktalarla ilgili çalışmalar, ilk olarak 2006 yılında Sun vd. tarafından yapılan bir çalışma (Sun vd., 2006) ile başlamış ve son yıllarda büyük ilgi görmüştür.

Bu kuantum noktaların floresan sensör uygulamalarında kullanılması için önerilen bu tez çalışmasında ise basit organik moleküllerden çıkılarak aşağıdan-yukarı yaklaşımıyla (bottom-up) kiral özelliğe sahip olabilecek *CQD*'lar elde edilmiştir. Bunun için öncelikle hidrotermal yöntem kullanılarak başlangıç moleküllerinden azot/kükürt kaynağı sabit tutulup farklı karbon kaynakları kullanılarak kuantum noktalar (*CQD*-1, *CQD*-2 ve *CQD*-3) elde edilmiştir. Bu *CQD*'lar üzerine yapılan spektrofotometrik çalışmalar sonucunda ise kiral seçiciliğe karşı olumlu bir sonuç yakalanamamıştır. Ancak kuantum nokta sentezlenirken kullanılan başlangıç moleküllerinde farklılık olması kuantum noktaların optik özelliklerine (maksimum uyarma/ışık dalga boylarına) ve kuantum verimlerine doğrudan etki ettiği görülmüştür. Çalışmalarımız

kapsamında, CA ve EDA ile elde edilmiş olan yüksek kuantum verime sahip ara ürün *CQD-4*'ün kiral seçicilik özelliği gösterebilmesi için karbodiimit çapraz bağlayıcılar (EDC/NHS) yardımıyla kiral yapı olan *L*-sistein ile fonksiyonlandırılarak *CQD-5* elde edilmiştir. Sentezlenen kiral merkezli *CQD-5* ile yapılan sensör çalışmaları sonucunda 18 adet amino asit çifti arasından lizin enantiyomerlerine karşı kiral seçicilik yakalanmıştır. *D*-lizin varlığında floresans şiddetinde bir değişme göstermeyen *CQD-5* *L*-lizin varlığında floresans şiddetinde artış göstermiştir ve bu çalışmaya ait şematik gösterim Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 *CQD-5* ile lizin enantiyomerleri için yapılan kiral ayırt etme çalışmasına ait şematik gösterim

Tez hedefine uygun nitelik gösteren *CQD-5*'in detaylı karakterizasyonundan sonra, detaylı analitik çalışmaları da yapılmış olup çözelti ortamında kiral seçicilik tayin sınırı 0,30 mM olarak belirlenmiştir. Çözelti ortamında başarılı bir şekilde sonuçlanmasının ardından nanokağıt ortamında da çalışmalar yürütülmüş olup kiral tayin sınırı 0,97 mM olarak kağıt temelli sensör uygulaması da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Bölüm 4.3.4). Tez çalışmaları kapsamında hidrotermal ve çapraz bağlama yöntemleri kullanılarak elde edilen farklı kiral merkez içeren azot/kükürt katkılanmış çeşitli *CQD*'lar ise Tablo 5.2'de verilmiştir.

**Tablo 5.2** Farklı kiral merkez içeren azot/kükürt katkılanmış çeşitli *CQD*'lar

Kod	Çıkış Maddeleri	Sentez Yöntemleri	Uyarılma/Işıma Dalga boyu (nm)	Kuantum Verim (%)
<b>Karbon Kuantum Noktalar (<i>CQD</i>'lar)</b>				
<i>CQD-1</i>	Sitrik asit+ <i>L</i> -glutasyon	Hidrotermal	350/416	58,9
<i>CQD-2</i>	Glikoz+ <i>L</i> -glutasyon	Hidrotermal	335/404	27,0
<i>CQD-3</i>	<i>L</i> -glutamik asit+ <i>L</i> -glutasyon	Hidrotermal	335/427	8,2
<i>CQD-4</i>	Sitrik asit+etilendiamin ( <i>ara ürün</i> )	Hidrotermal	362/447	69,5
<i>CQD-5</i>	<i>CQD-4</i> + <i>L</i> -sistein	Çapraz Bağlama	314/424	16,1

Tez çalışmamız kapsamında, bir tane ara ürün karbon kuantum nokta ve enantiyo-seçici olabilecek 4 adet karbon kuantum nokta sentezlenmiştir. Bunlardan bir tanesinde (*CQD-5*) tez hedefi doğrultusunda kiral ayırt etme niteliği elde edilebilmiştir. Bu elde edilen yapı ele alındığında, enantiyo-seçicilik sağlayan grup (*L*-sistein), kuantum nokta tabakalarındaki karboksilik asit gruplarından EDC/NHS çapraz bağlayıcı çifti ile kovalent olarak bağlanmıştır. Dolayısıyla, floresans özellik gösteren kuantum noktaların amino asit enantiyomerleri ile bu bölgelerden etkileşime girmesiyle, enantiyomerler arasında farklı optik değişimler elde edilmiştir. Diğer taraftan, her ne kadar kiral karbon merkez atomları içeren çıkış malzemeleri kullanılsa da hidrotermal yöntemlerle elde edilen karbon kuantum noktalarda (*CQD-1*, *CQD-2* ve *CQD-3*) herhangi bir kiral ayırt edici seçiciliğin gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu durumun, hidrotermal uygulama esnasında gerçekleşen kondenzasyon gibi tepkimelerle kiral karbonların oluşan tabaka içerisinde kalması sonucunda, bu bölgelerin kiral moleküller için seçici/ayırt edici bir düzlemsel yaklaşıma imkan sağlamadıklarına atfedilmiştir. Bu noktada, ileride gerçekleştirilecek çalışmalarda kenar gruplardan fonksiyonlandırılan yapılarla elde edilebilecek olan seçiciliğin daha muhtemel olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, ileride gerçekleştirilecek benzer çalışmalarda, hedef analitlere yönelik seçicilik sağlayacak olan moleküllerin karbon temelli kuantum noktalara kenar gruplarından kovalent olarak bağlanması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Álvarez-Díduk, R., Orozco, J., Merkoçi, A., 2017. Paper strip-embedded graphene quantum dots: A screening device with a smartphone readout. *Sci. Rep.* 7, 976. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01134-3>
- Atmaca, G., 2011. Nanoteknolojinin Tarihi - KBT Bilim Sitesi [WWW Document]. URL <http://www.kuark.org/2011/05/nanoteknolojinin-tarihi/> (accessed 5.30.18).
- Aydın, H., 2014. Synthesis & Characterization Of CdSe/ZnS Quantum Dots, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bouayad-Gervais, S.H., Lubell, W.D., 2013. Examination of the Potential for Adaptive Chirality of the Nitrogen Chiral Center in Aza-Aspartame. *Molecules* 14739–14746. <https://doi.org/10.3390/molecules181214739>
- Brouwer, A.M., 2011. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 83, 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>
- 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>
- Busch, K.W., Busch, M.A., 2006. Chiral Analysis, Chiral Analysis. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51669-5.X5000-5>
- Buzea, C., Pacheco, I.I., Robbie, K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2, MR17-MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- Carrillo-Carrión, C., Cárdenas, S., Simonet, B.M., Valcárcel, M., 2009. Selective quantification of carnitine enantiomers using chiral cysteine-capped CdSe(ZnS) quantum dots. *Anal. Chem.* 81, 4730–4733. <https://doi.org/10.1021/ac900034h>
- Chan, W.C.W., Maxwell, D.J., Gao, X., Bailey, R.E., Han, M., Nie, S., 2002. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. *Curr. Opin. Biotechnol.* 13, 40–46. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00282-3](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00282-3)
- Choi, Y., Choi, Y., Kwon, O.H., Kim, B.S., 2018. Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications. *Chem. - An Asian J.* 13, 586–598. <https://doi.org/10.1002/asia.201701736>
- Cossio, M.L.T., Giesen, L.F., Araya, G., Pérez-Cotapos, M.L.S., VERGARA, R.L., Manca, M., Tohme, R.A., Holmberg, S.D., Bressmann, T., Lirio, D.R., Román, J.S., Solís, R.G., Thakur, S., Rao, S.N., Modelado, E.L., La, A.D.E., Durante, C., Tradición, U.N.A., En, M., Espejo, E.L., Fuentes, D.E.L.A.S., Yucatán, U.A. De, Lenin, C.M., Cian, L.F., Douglas, M.J., Plata, L., Héritier, F., 2012. Biosensing using Nanomaterials, Uma ética para quantos? <https://doi.org/10.1007/s13398-014->

0173-7.2

- Dabbousi, B.O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J.R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K.F., Bawendi, M.G., 1997. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* 101, 9463–9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
- Deka, M.J., Chowdhury, D., 2017. Chiral carbon dots and their effect on the optical properties of photosensitizers. *RSC Adv.* 7, 53057–53063. <https://doi.org/10.1039/C7RA10611D>
- Deng, Y., Chen, X., Wang, F., Zhang, X., Zhao, D., Shen, D., 2014. Environment-dependent photon emission from solid state carbon dots and its mechanism. *Nanoscale* 6, 10388–10393. <https://doi.org/10.1039/C4NR02544J>
- Ding, H., Wei, J.-S., Xiong, H.-M., 2014. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence. *Nanoscale* 6, 13817–13823. <https://doi.org/10.1039/C4NR04267K>
- 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>
- Dong, Y., Pang, H., Yang, H. Bin, Guo, C., Shao, J., Chi, Y., Li, C.M., Yu, T., 2013. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 7800–7804. <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>
- Du, Y., Guo, S., 2016. Chemically doped fluorescent carbon and graphene quantum dots for bioimaging, sensor, catalytic and photoelectronic applications. *Nanoscale* 8, 2532–2543. <https://doi.org/10.1039/C5NR07579C>
- Ekimov, A.I., Efros, A.L., Onushchenko, A.A., 1993. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun.* 88, 947–950. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90275-R](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90275-R)
- Erdem, R., 2012. Ag<sub>2</sub>S/2-MPA Quantum dots; cytocompatibility and cellular internalization, Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Faghani, A., Donskyi, I.S., Fardin Gholami, M., Ziem, B., Lippitz, A., Unger, W.E.S., Bijiçer, C., Rabe, J.P., Haag, R., Adeli, M., 2017. Controlled Covalent Functionalization of Thermally Reduced Graphene Oxide To Generate Defined Bifunctional 2D Nanomaterials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56, 2675–2679. <https://doi.org/10.1002/anie.201612422>
- 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>
- Hao, Y.-N., Guo, H.-L., Tian, L., Kang, X., 2015. Enhanced photoluminescence of pyrrolic-nitrogen enriched graphene quantum dots. *RSC Adv.* 5, 43750–43755. <https://doi.org/10.1039/C5RA07745A>
- Heathcock, C.H., 1995. Molecular Conformations, in: *Science*. pp. 117–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.267.5194.117>
- Hu, C., Liu, Y., Yang, Y., Cui, J., Huang, Z., Wang, Y., Yang, L., Wang, H., Xiao, Y., Rong, J., 2013. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *J. Mater. Chem. B* 1, 39–42. <https://doi.org/10.1039/C2TB00189F>
- Huang, C.-L., Huang, C.-C., Mai, F.-D., Yen, C.-L., Tzing, S.-H., Hsieh, H.-T., Ling, Y.-C., Chang, J.-Y., 2015. Application of paramagnetic graphene quantum dots as a platform for simultaneous dual-modality bioimaging and tumor-targeted drug delivery. *J. Mater. Chem. B* 3, 651–664. <https://doi.org/10.1039/C4TB01650E>
- Hulla, J.E., Sahu, S.C., Hayes, A.W., 2015. Nanotechnology: History and future. *Hum. Exp. Toxicol.* 34, 1318–1321. <https://doi.org/10.1177/0960327115603588>
- 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>
- Izake, E.L., 2007. Chiral discrimination and enantioselective analysis of drugs: An overview. *J. Pharm. Sci.* <https://doi.org/10.1002/jps.20820>
- Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M., 2007. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials.* <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.014>
- Kang, Y.-F., Li, Y.-H., Fang, Y.-W., Xu, Y., Wei, X.-M., Yin, X.-B., 2015. Carbon Quantum Dots for Zebrafish Fluorescence Imaging. *Sci. Rep.* 5, 11835. <https://doi.org/10.1038/srep11835>
- Karadeniz, F., 2007. Rasemik-1-fenil-1-propanolün-lipaz katalizörlüğünde enantiyoseçimli esterleşme tepkimesiyle kinetik rezolüsyonu , Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi.
- Kharangarh, P.R., Umapathy, S., Singh, G., 2018. Thermal Effect of Sulfur Doping for Luminescent Graphene Quantum Dots. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7, M29–M34. <https://doi.org/10.1149/2.0041803jss>
- Kim, H., Kim, W.J., 2014. Photothermally controlled gene delivery by reduced graphene oxide-polyethylenimine nanocomposite. *Small* 10, 117–126. <https://doi.org/10.1002/sml.201202636>

- Kuno, M., 2004. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology: A Workbook. Notre Dame, IN 246. <https://doi.org/10.1002/9780470618837>
- Lewis, R., 2013. Thalidomide Induced Remission in Early-Onset Crohn's Disease [WWW Document]. Medscape Med. News.
- Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., Zhu, J.-J., 2013. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* 5, 4015. <https://doi.org/10.1039/c3nr33849e>
- Li, N., Than, A., Wang, X., Xu, S., Sun, L., Duan, H., Xu, C., Chen, P., 2016. Ultrasensitive Profiling of Metabolites Using Tyramine-Functionalized Graphene Quantum Dots. *ACS Nano* 10, 3622–3629. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08103>
- Li, Z., Wang, Y., Ni, Y., Kokot, S., 2015. A sensor based on blue luminescent graphene quantum dots for analysis of a common explosive substance and an industrial intermediate, 2,4,6-trinitrophenol. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137, 1213–1221. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.009>
- Lim, S.Y., Shen, W., Gao, Z., 2015. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* 44, 362–381. <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>
- Liu, C., Li, B., Xu, C., 2014. Colorimetric chiral discrimination and determination of enantiometric excess of D/L-tryptophan using silver nanoparticles. *Microchim. Acta* 181, 1407–1413. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1281-y>
- Liu, H., Ye, T., Mao, C., 2007. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46, 6473–6475. <https://doi.org/10.1002/anie.200701271>
- Liu, J., Liu, X., Luo, H., Gao, Y., 2014. One-step preparation of nitrogen-doped and surface-passivated carbon quantum dots with high quantum yield and excellent optical properties. *RSC Adv.* 4, 7648. <https://doi.org/10.1039/c3ra47577h>
- Liu, T., Cui, Z.W., Zhou, J., Wang, Y., Zou, Z.G., 2017. Synthesis of pyridinic-rich N, S co-doped carbon quantum dots as effective enzyme mimics. *Nanoscale Res. Lett.* 12. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2149-y>
- Mei, J., Hong, Y., Lam, J.W.Y., Qin, A., Tang, Y., Tang, B.Z., 2014. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts. *Adv. Mater.* 26, 5429–5479. <https://doi.org/10.1002/adma.201401356>
- Mei, Q., Zhang, Z., 2012. Photoluminescent graphene oxide ink to print sensors onto microporous membranes for versatile visualization bioassays. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51, 5602–5606. <https://doi.org/10.1002/anie.201201389>
- Morales-Narváez, E., Golmohammadi, H., Naghdi, T., Yousefi, H., Kostiv, U., Horák, D., Pourreza, N., Merkoçi, A., 2015. Nanopaper as an Optical Sensing Platform.

- ACS Nano 9, 7296–7305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03097>
- Mulvaney, P., 2015. Nanoscience vs nanotechnology-defining the field. ACS Nano 9, 2215–2217. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01418>
- Namdari, P., Negahdari, B., Eatemadi, A., 2017. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. Biomed. Pharmacother. 87, 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>
- Nandi, N., Vollhardt, D., 2008. Chiral discrimination and recognition in Langmuir monolayers. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.016>
- Parvin, N., Mandal, K., 2016. Synthesis of Highly Fluorescence Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots Bioimaging Probe, Their In vivo Clearance and Printing Applications. RSC Adv. <https://doi.org/10.1039/C5RA25402G>
- Qian, Z., Ma, J., Shan, X., Feng, H., Shao, L., Chen, J., 2014. Highly luminescent N-doped carbon quantum dots as an effective multifunctional fluorescence sensing platform. Chem. - A Eur. J. 20, 2254–2263. <https://doi.org/10.1002/chem.201304374>
- 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>
- Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., Haddad, R.E., Fan, H., Sun, Z., 2014. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. Sci. Rep. 4, 5294. <https://doi.org/10.1038/srep05294>
- Raj, C.R., Samanta, A., Noh, S.H., Mondal, S., Okajima, T., Ohsaka, T., 2016. Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. J. Mater. Chem. A 4, 11156–11178. <https://doi.org/10.1039/C6TA03300H>
- Ramsden, J.J., 2011. Chapter 6 - Nanomaterials and their Production BT - Nanotechnology, in: Micro and Nano Technologies. pp. 101–124. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096447-8.00006-5>
- Ramsden, J.J., 2009. Chapter 1- Applied Nanotechnology, in: Micro and Nano Technologies. Elsevier, p. 10.
- Ran, X., Qu, Q., Qian, X., Xie, W., Li, S., Li, L., Yang, L., 2018. Water-soluble pillar[6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT. Sensors Actuators, B Chem. 257, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.185>
- Reiss, P., Protière, M., Li, L., 2009. Core/shell semiconductor nanocrystals. Small. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>

- Richter, K., Egger, R., Kreilt, 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/10.2307/1700048>
- Sharma, S., Umar, A., Sood, S., Mehta, S.K., Kansal, S.K., 2018. Photoluminescent C-dots: An overview on the recent development in the synthesis, physiochemical properties and potential applications. *J. Alloys Compd.* 748, 818–853.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.001>
- Shehzad, K., Xu, Y., Gao, C., Duan, X., 2016. Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 45, 5541–5588.  
<https://doi.org/10.1039/C6CS00218H>
- 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>
- Sigma-Aldrich, 2018. Nanomaterials - Materials Science | Sigma-Aldrich [WWW Document].
- Simões, E.F.C., Esteves, J.C.G., Leitão, J.M.M., 2014. Carbon dots from tryptophan doped glucose for peroxyxynitrite sensing. *Anal. Chim. Acta* 852, 174–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.08.050>
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2011. Organic Chemistry: Stereochemistry-Chiral Molecules, in: Wiley. p. 191.
- Sperling, R.A., Parak, W.J., 2010. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368, 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>
- Sun, Y.P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K.A.S., Pathak, P., Meziani, 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>
- Tang, L., Ji, R., Li, X., Teng, K.S., Lau, S.P., 2013. Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C* 1, 4908.  
<https://doi.org/10.1039/c3tc30877d>
- Tetsuka, H., Asahi, R., Nagoya, A., Okamoto, K., Tajima, I., Ohta, R., Okamoto, A., 2012. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. *Adv. Mater.* 24, 5333–5338. <https://doi.org/10.1002/adma.201201930>
- Tomczak, N., Jańczewski, D., Han, M., Vancso, G.J., 2009. Designer polymer-quantum dot architectures. *Prog. Polym. Sci.*  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.11.004>
- Verma, S., Dutta, R.K., 2017. Development of cysteine amide reduced graphene oxide

- (CARGO) nano-adsorbents for enhanced uranyl ions removal from aqueous medium. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 4547–4558.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.047>
- Wang, D., Chen, J.F., Dai, L., 2015. Recent advances in graphene quantum dots for fluorescence bioimaging from cells through tissues to animals. *Part. Part. Syst. Charact.* 32, 515–523. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400219>
- 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, J., 2005. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis* 17, 7–14. <https://doi.org/10.1002/elan.200403113>
- 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>
- Wang, Y., Hu, A., 2014. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* 2, 6921. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>
- Wang, Y., Wu, W., Wu, M., Hu, C., Zheng, J., Qiu, J., 2004. Preparation of water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke and its application. *Carbon N. Y.* 8, 2–3.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.029>
- Wei, W., Xu, C., Wu, L., Wang, J., Ren, J., Qu, X., 2014. Non-enzymatic-browning-reaction: A versatile route for production of nitrogen-doped carbon dots with tunable multicolor luminescent display. *Sci. Rep.* 4.  
<https://doi.org/10.1038/srep03564>
- Wu, Z., Liu, J., Gao, Y., Liu, H., Li, T., Zou, H., Wang, Z., Zhang, K., Wang, Y., Zhang, H., Yang, B., 2015. Assembly-Induced Enhancement of Cu Nanoclusters Luminescence with Mechanochromic Property. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 12906–12913. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06550>
- 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>
- Xu, Y., Liu, J., Gao, C., Wang, E., 2014. Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review. *Electrochem. Commun.*  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.032>
- Yang, F., Chi, C., Wang, C., Wang, Y., Li, Y., 2016. High graphite N content in nitrogen-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for reduction of nitroarenes in water. *Green Chem.* 18, 4254–4262.  
<https://doi.org/10.1039/C6GC00222F>

- Yang, S., Sun, X., Wang, Z., Wang, X., Guo, G., Pu, Q., 2017. One-step facile green synthesis of a highly fluorescent molecule through a way towards carbon dots and detection of dopamine based on in-situ formation of silver nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* 253, 752–758. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.137>
- Yang, Z., Xu, M., Liu, Y., He, F., Gao, F., Su, Y., Wei, H., Zhang, Y., 2014. Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate. *Nanoscale* 6, 1890–1895. <https://doi.org/10.1039/C3NR05380F>
- Zeng, X., Zhang, L., Yang, J., Guo, Y., Huang, Y., Yuan, H., Xie, Y., 2017. A novel carbon dots derived from reduced l-glutathione as fluorescent probe for the detection of the l-arginine. *New J. Chem.* 41, 15216–15228. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03320F>
- Zeng, Y., Ma, D., Wang, W., Chen, J., Zhou, L., Zheng, Y., Yu, K., Huang, S., 2015. N, S co-doped carbon dots with orange luminescence synthesized through polymerization and carbonization reaction of amino acids. *Appl. Surf. Sci.* 342, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.029>
- Zhai, D., Wang, P., Wang, R.-Y., Tian, X., Ji, Y., Zhao, W., Wang, L., Wei, H., Wu, X., Zhang, X., 2015. Plasmonic polymers with strong chiroptical response for sensing molecular chirality. *Nanoscale* 7, 10690–10698. <https://doi.org/10.1039/C5NR01966D>
- Zhang, B.-X., Zhang, G.-Y., Gao, H., Wu, S.-H., Chen, J.-H., Li, X.-L., 2015. One-step hydrothermal synthesis and optical properties of PEG-passivated nitrogen-doped carbon dots. *RSC Adv.* 5, 7395–7400. <https://doi.org/10.1039/C4RA08869G>
- Zhang, R., Chen, W., 2013. Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a “turn-off” fluorescent probe for detection of Hg<sup>2+</sup> ions. *Biosens. Bioelectron.* 55, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.11.074>
- 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>
- 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/10.1016/j.carbon.2014.12.045>
- 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>
- Zhou, M., Zhou, Z., Gong, A., Zhang, Y., Li, Q., 2015. Synthesis of highly photoluminescent carbon dots via citric acid and Tris for iron(III) ions sensors and bioimaging. *Talanta* 143, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.015>

- Zhu, L., Xu, G., Song, Q., Tang, T., Wang, X., Wei, F., Hu, Q., 2016. Highly sensitive determination of dopamine by a turn-on fluorescent biosensor based on aptamer labeled carbon dots and nano-graphite. *Sensors Actuators B. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.084>
- Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H., Yang, B., 2013. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 3953–3957. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>
- Zhu, S., Song, Y., Wang, J., Wan, H., Zhang, Y., Ning, Y., Yang, B., 2017. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state. *Nano Today* 13, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.006>
- Zhu, S., Zhang, J., Qiao, C., Tang, S., Li, Y., Yuan, W., Li, B., Tian, L., Liu, F., Hu, R., Gao, H., Wei, H., Zhang, H., Sun, H., Yang, B., 2011. Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chem. Commun.* 47, 6858. <https://doi.org/10.1039/c1cc11122a>
- 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., 2018. Silver nanoparticles-embedded nanopaper as a colorimetric chiral sensing platform. *Talanta* 184, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.096>
- Zor, E., Alpaydin, S., Arici, A., Saglam, M.E., Bingol, H., 2018. Photoluminescent nanopaper-based microcuvette for iodide detection in seawater. *Sensors Actuators, B Chem.* 254, 1216–1224. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.208>
- Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., Ersoz, M., 2015. An Electrochemical and Computational Study for Discrimination of D- and L-Cystine by Reduced Graphene Oxide/ $\beta$ -Cyclodextrin. *Analyst*. <https://doi.org/10.1039/C4AN01751J>
- Zor, E., Hatay Patir, I., Bingol, H., Ersoz, M., 2013. An electrochemical biosensor based on human serum albumin/graphene oxide/3-aminopropyltriethoxysilane modified ITO electrode for the enantioselective discrimination of d- and l-tryptophan. *Biosens. Bioelectron.* 42, 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.068>

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Funda ÇOPUR  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İSKENDERUN-07/03/1991  
**Telefon** : 5063828447  
**Faks** :  
**e-mail** : fundacopur07@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: 75. Yıl Cumhuriyet Lisesi, Muratpaşa, Antalya	2009
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2015
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2018

### UZMANLIK ALANI

Kimya, Nanoteknoloji, Karbon Nanomalzemeler, Karbon Temelli Kuantum Noktalar

### DENEYİMLER & BURSLAR

#### TÜBİTAK (Proje Numarası–215Z222)

- Yüksek Lisans Bursiyeri

### BULUNDUĞU PROJELER

#### TÜBİTAK Destekli Projeler

- Florometrik Yöntemle Kiral Bileşik Tayini İçin Enantiyo-Seçici Grafen ve Karbon Kuantum Noktaların Üretimi, 1001 Araştırma Projesi, **215Z222, Yüksek Lisans Bursiyeri.**

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### ULUSAL VE ULUSLARARASI YAPILAN BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLERİ

#### *Sözlü olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri*

1. Erhan Zor, **Funda Copur**, Asli I. Dogan, Haluk Bingol, Chiral Carbon Quantum Dots for Paper-based, 18<sup>th</sup> International Conference on Nanoscience and Technology, August 11-12, 2016, Barcelona, Spain

2. **Funda Copur**, Erhan Zor, Sabri Alpaydin, Haluk Bingol, Effect of Carbon Source in Preparation of Heteroatom Doped Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probe for Amino Acids, 1<sup>st</sup> International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies, April 11-13, 2018, Antalya, Turkey
3. **Funda Copur**, Emine Ozkan, Erhan Zor, Haluk Bingol, A Cystine-Selective Fluorescent Probe Based on Yellow Emitting Nitrogen Doped Carbon Quantum Dot, 7<sup>th</sup> International Congress On Molecular Biology And Biotechnology, April 25-27, 2018, Konya, Turkey

*Poster olarak sunulan ve özeti yayınlanan bildirileri*

1. Asli I. Dogan, **Funda Copur**, Erhan Zor, Sabri Alpaydin, Haluk Bingol, Enantioselective Chiral N-doped Graphene Quantum Dots, 3rd International Congress on Biosensors, October 5-7, 2016, Ankara, Turkey