



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MXENE ESASLI ELEKTROKİMYASAL
KİRAL SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ

Sevda HASANOVA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Aralık-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sevda HASANOVA tarafından hazırlanan “MXene Esaslı Elektrokimyasal Sensörün Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 08/12/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

.....

Danışman

Prof. Dr. Erhan ZOR

.....

Üye

Doç. Dr. Emre ASLAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 25YL10002 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Sevda HASANOVA

Tarih: 10/12/2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MXENE ESASLI ELEKTROKİMYASAL KİRAL SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ

Sevda HASANOVA

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Erhan ZOR

2025, 65 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Erhan ZOR
Prof. Dr. Haluk BİNGÖL
Doç. Dr. Emre ASLAN

Bu çalışmada, MXene ve β -siklodekstrin ilk kez birlikte kullanılarak β -CD@MXene/SPCE tabanlı elektrokimyasal kiral sensör geliştirilmiş ve *D*- ile *L*-tirozin enantiyomerlerinin tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Malzemenin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu FE-SEM, TEM, XRD ve FTIR teknikleriyle doğrulanmıştır. Elektrotların elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiş; Nyquist eğrilerinde gözlenen yarıçap değişimleri yüzey modifikasyonunun performans üzerindeki etkisini ortaya konmuştur. Voltametrik çalışmalar sonucunda yalnızca *D*- ve *L*-tirozin için farklı sinyaller elde edilmiş, diğer amino asit enantiyomerlerinde ayırım gözlenmemiştir. CV ve diferansiyel puls voltametri (DPV) ile yapılan kalibrasyonlarda konsantrasyon artışıyla oksidasyon pik akımlarında doğrusal bir yükseliş saptanmış; LOD değerleri *D*- ve *L*-tirozin için sırasıyla 6,47 ve 10,63 μ M, LOQ değerleri ise 19,62 ve 31,92 μ M olarak hesaplanmıştır. Rasemik karışım analizleri sistemin seçiciliğini doğrulamıştır. Gerçek örnek uygulamasında, seyreltilmiş insan serumu kullanılarak kronoamperometri tekniğiyle 0–100 μ M aralığında ölçümler yapılmış ve güçlü, doğrusal yanıtlar elde edilmiştir. Serum örneklerinde LOD değerleri 3,15 ve 4,68 μ M, LOQ değerleri ise 9,45 ve 14,05 μ M olarak bulunmuştur. Karşılaştırmalı elektrot testleri, β -CD@MXene/SPCE'nin yüksek seçicilik, tekrarlanabilirlik ve sinyal kalitesi sunduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, β -CD@MXene/SPCE elektrotun *D*- ve *L*-tirozin ayırt edilmesi için yüksek hassasiyet ve biyolojik örneklerde güvenilir performans sağlayan yenilikçi bir elektrokimyasal kiral sensör olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Sensör, Enantiyomer, Kiral tanıma, MXene, Siklodekstrin, Tirozin.

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF MXENE BASED ELECTROCHEMICAL CHIRAL SENSOR

Sevda HASANOVA

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY THE DEGREE OF MASTER OF
SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Erhan ZOR

2025, 65 Pages

Jury

Prof. Dr. Erhan ZOR

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Assoc. Prof. Dr. Emre ASLAN

In this study, an electrochemical chiral sensor based on β -CD@MXene/SPCE was developed for the first time by combining MXene and β -cyclodextrin, enabling the determination of *D*- and *L*-tyrosine enantiomers. The morphological and structural characterization of the material was confirmed using FE-SEM, TEM, XRD, and FTIR techniques. The electrochemical properties of the electrodes were investigated using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS); the changes observed in the radii of the Nyquist plots revealed the effect of surface modification on performance. Voltammetric studies showed distinct signals only for *D*- and *L*-tyrosine, while no separation was observed for other amino acid enantiomers. Calibration performed by CV and differential pulse voltammetry (DPV) demonstrated a linear increase in oxidation peak currents with increasing concentration; the LOD values for *D*- and *L*-tyrosine were calculated as 6.47 and 10.63 μ M, respectively, while the LOQ values were 19.62 and 31.92 μ M. Analysis of racemic mixtures confirmed the selectivity of the system. For real sample application, diluted human serum was analyzed using chronoamperometry in the concentration range of 0–100 μ M, yielding strong and linear responses. In serum samples, the LOD values were determined as 3.15 and 4.68 μ M, and the LOQ values as 9.45 and 14.05 μ M for *D*- and *L*-tyrosine, respectively. Comparative electrode tests demonstrated that β -CD@MXene/SPCE offers high selectivity, repeatability, and signal quality. These findings reveal that the β -CD@MXene/SPCE electrode is an innovative electrochemical chiral sensor, providing high sensitivity for the discrimination of *D*- and *L*-tyrosine and reliable performance in biological samples.

Keywords: Electrochemical sensor, Enantiomer, Chiral recognition, Cyclodextrin, MXene, Tyrosine.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Erhan ZOR danışmanlığında tamamlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilim insanı olma yolunda ilk adımımı atmamı sağlayan ve bu tez çalışmasının seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında büyük payı olan, ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Erhan ZOR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına katkıda bulunan Öğr. Gör. Dr. Eda GÜMÜŞ'e ve Prof. Dr. Serdar AKBAYRAK'a teşekkür ederim.

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

Sevda HASANOVA
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
2.1. β -Siklodeskrin Tabanlı Kiral Sensörler	13
2.2. MXene Tabanlı Kiral Sensörler	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Kullanılan Cihazlar	24
3.3. MXene Eldesi	25
3.4. β -CD@MXene Eldesi	25
3.5. Çözeltilerin ve Dispersiyonların Hazırlanması.....	26
3.5.1. MXene dispersiyonunun hazırlanması.....	26
3.5.2. β -CD çözeltisinin hazırlanması	26
3.5.3. β -CD@MXene dispersiyonunun hazırlanması	26
3.5.4. D/L-Tirozin çözeltisinin hazırlanması	27
3.6. Modifiye Elektrotların Hazırlanması	27
3.6.1. Elektrot modifikasyonunun optimizasyonu	27
3.7. Elektrokimyasal Analiz Teknikleri.....	27
3.8. Analitik Performans Parametreleri	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1. β -CD@MXene Malzemesinin Karakterizasyonu	30
4.2. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları	33
4.2.1. MXene@SPCE elektrot yüzeyinin karakterizasyonu	33
4.2.2. β -CD@MXene/SPCE elektrot yüzeyinin karakterizasyonu	35
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	36
4.4. Voltametrik Kiral Ayırt Etme Çalışmaları.....	38
4.4.1. Çeşitli aminoasitlerin döngüsel voltametri sonuçlarının karşılaştırılmalı analizi	38
4.5. D/L Tirozin Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Çalışmalar.....	42
4.7. D/L-Tirozin İçin Elektrokimyasal Optimizasyon Çalışmaları.....	48
4.7.1. Farklı elektrot tiplerinin tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisi.....	48

4.7.2. Rasemik <i>D/L</i> - tirozin karışımının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	49
4.8. Gerçek Örnek Uygulaması: İnsan Serumunda <i>D/L</i> Tirozin Tayini	49
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
5.1. Sonuçlar	52
5.2. Öneriler	55
6. KAYNAKLAR	56



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. MAX yapıları kullanılarak MXene'lerin hazırlanışının şematik gösterimi.....	4
Şekil 3.1. Perde baskılı elektrodun (SPCE) yapısı	25
Şekil 3.2. β -CD@MXene eldesinin aşamaları.....	26
Şekil 4.1. Farklı büyütme oranlarında elde edilen β -CD@MXene örneğine ait FE-SEM ve TEM görüntüleri	31
Şekil 4.2. MXene ile β -CD@MXene örneklerine ait FTIR spektrumu (a) ve XRD desenleri (b)	31
Şekil 4.3. MXene@SPCE elektrot yüzeyine ait FE-SEM görüntüsü ve EDX analizleri ...	34
Şekil 4.4. β -CD@MXene/SPCE elektrot yüzeyine örneğine ait FE-SEM görüntüsü ve EDX analizleri	35
Şekil 4.5. 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltide SPCE, MXene@SPCE, β -CD@SPCE ve β -CD@MXene/SPCE'nin döngüsel voltamogramları (a). 0,1 M KCl içeren PBS çözeltisinde 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bulunan ortamda SPCE, MXene@SPCE, β -CD@SPCE ve β -CD@MXene/SPCE'nin Nyquist eğrileri (b)	37
Şekil 4.6a. Elektrot üzerinde <i>D/L</i> aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri	38
Şekil 4.6b. Elektrot üzerinde <i>D/L</i> aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri	39
Şekil 4.6c. Elektrot üzerinde <i>D/L</i> aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri	40
Şekil 4.7. β -CD@MXene/SPCE'de <i>D</i> - ve <i>L</i> - tirozin enantiyomerlerinin döngüsel voltamogramları. Tarama hızı: 0,1 V s ⁻¹	42
Şekil 4.8. <i>D</i> -tirozin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0-1000 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları (a) ve CV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Tarama hızı 0,1 V s ⁻¹	43
Şekil 4.9. <i>L</i> -tirozin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0-1000 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları (a) ve CV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Tarama hızı 0,1 V s ⁻¹	43
Şekil 4.10. <i>D</i> -tirozin için artan konsantrasyonlardaki diferansiyel puls voltamogramları (a) ve DPV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Potansiyel adım 0,05 V s ⁻¹	44
Şekil 4.11. <i>L</i> -tirozin için artan konsantrasyonlardaki diferansiyel puls voltamogramları (a) ve DPV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Potansiyel adım 0,05 V s ⁻¹	45
Şekil 4.12. β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot ile <i>D</i> -tirozin için farklı tarama hızlarında (10–150 mV/s) elde edilen döngüsel voltamogramlar (a), ve pik akımı–tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki (b) grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi	47
Şekil 4.13. β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot ile <i>L</i> -tirozin için farklı tarama hızlarında (10–150 mV/s) elde edilen döngüsel voltamogramlar (a), ve pik akımı–tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki (b) grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi	47
Şekil 4.14. β -CD@MXene/SPCE elektrodu ile elde edilen <i>D/L</i> -tirozin voltametri eğrileri (a,b); ölçümler yüksek tekrarlanabilirlik ve belirgin pik profilleri sergilemektedir.....	48
Şekil 4.15. β -CD@MXene/SPCE elektrodu üzerinde rasemik <i>D/L</i> -tirozinin voltametrik yanıtı	49
Şekil 4.16. İnsan serumu ortamında β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot kullanılarak <i>D</i> -tirozin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0.0–100,0 μM) kronoamperometrik yanıtları (a) ve bu yanıtlar temel alınarak elde edilen kalibrasyon	

eğrisi (b). Uygulanan potansiyeller <i>L</i> - tirozin için 0,00 ve 0,72 V (Ag/AgCl, 3 M KCl'ye karşı) olarak belirlenmiştir.	50
Şekil 4.17. İnsan serumu ortamında β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot kullanılarak <i>L</i> - tirozin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0.0–100,0 μ M) kronoamperometrik yanıtları (a) ve bu yanıtlar temel alınarak elde edilen kalibrasyon eğrisi (b). Uygulanan potansiyeller <i>L</i> - tirozin için 0,00 ve 0,72 V (Ag/AgCl, 3 M KCl'ye karşı) olarak belirlenmiştir.	50

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 4.1. CV ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.....	37
Çizelge 4.2. β -CD@MXene/SPCE kullanarak gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar	40
Çizelge 4.2.(devam) β -CD@MXene/SPCE kullanarak gerçekleştirilen enantiyoseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar.....	41
Çizelge 5.1. MXene ve β -CD Kullanılarak <i>D/L</i> -Tirozin Tayini Çalışmaları.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

SİMGELER

α -CD	Alfa siklodekstrin
β -CD	Beta siklodekstrin
γ -CD	Gama siklodekstrin
ΔI	Akım değişimi
E	Uygulanan potansiyel
T	Sıcaklık
t	Zaman
v	Tarama hızı

KISALTMALAR

API	Aktif farmasötik bileşen
BSA	Sığır serum albümin
BP	Siyah fosfor
BPNSs	Siyah fosfor nanotabakaları
CPE	Karbon pasta elektrot
CD	Siklodekstrin
CE	Kapiler elektroforez
CS	Kiral seçici
CMC	Karboksimetil selüloz
CV	Döngüsel voltametri
CE	Karşı elektrodu
DET	Doğrudan elektron transferi
DPV	Diferansiyel puls voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fc	Ferrosen
FE-SEM	Alan yayımlı taramalı elektron mikroskobu
GC	Camsı karbon
GQD	Grafen kuantum nokta
IL/ID	Oksidasyon tepe akım oranı
LOD	Teşhis sınırı
LOQ	Tayin alt sınırı
MSM	Metal-yarı iletken-metal
Met	Metiyonin
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
MB	Metilen mavisi
MOF	Metal-organik çerçeve
MON	Mikro gözenekli organik ağ
MPC	Makro gözenekli karbon
NA	Nükleik asit
NIR	Yakın kızılötesi
NH ₂ - β -CD	Amino- β -siklodekstrin

3NT	3-Nitro-l-tirozin
Poly-CD	Polimerik siklodekstrin kompleksleri
Phe	Fenilalanin
PBS	Fosfat tampon
RE	Referans elektrodu
SPCE	Perde baskılı elektrot
SGO	Tek katmanlı grafen oksit
SCD	Sülfato- β -siklodekstrin
Ti₃C₂	Titanyum karbür
Ti₂CN	Titanyum karbonitrür
TiO₂	Titanyum dioksit
Trp	Triptofan
Try	Tirozin
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
WE	Çalışma elektrodu
CV	Döngüsel voltametri
DPV	Diferensiyel puls voltametri
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri

1. GİRİŞ

Kiral sözcüğünün kökeni Yunanca'da el anlamındaki "cheir" kelimesinden gelmektedir. Kiral terimi enantiyomer molekülleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Bahar, 2021). Üç boyutlu nesnelerin temel simetri özelliğine kirallık denilmektedir. Bir nesnenin kiral olduğunu belirlemek için, o nesnenin ayna görüntüsüyle örtüşmemesi gerekmektedir. Kirallık, kimyasal anlamda moleküllerin üç boyutlu yapısına uygulanmaktadır. Bir bileşikte yer alan sp^3 hibritleşmesi yapmış herhangi bir karbon atomu veya tetrahedral yapıda olan Si, N, P, S atomlarına farklı dört grubun bağlandığı bileşikler de kiral olarak adlandırılmaktadır (Demelezi, 2018). 1848'de Louis Pasteur, kristalin sodyum amonyum tartratın iki ayna görüntüsünü elle ayırdı. 1858'de Pasteur, moleküler kiraliteye olan ilgisinin biyolojik araştırmalardan kaynaklandığını belirtti. 1893'te Lord Kelvin kiraliteyi ilk tanımlayan kişi olmuştur. "Herhangi bir geometrik şekil veya bir nokta grubu, düz bir aynada kendisiyle çakışamıyorsa kiraliteye sahiptir" şeklinde ifade etmiştir (Petitjean, 2020).

1960'larda meydana gelen şok edici "talidomid olayı", hamile kadınların gebelik reaksiyonlarının tedavisinde *R*-talidomid ile *S*-talidomid arasında ayırım yapmaması nedeniyle meydana gelmiştir. Daha sonraki çalışmalar, yalnızca *R*-talidomidin gebelik reaksiyonunu tedavi etme etkisine sahip olduğunu ve *S*-talidomidin teratojenik etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, giderek daha fazla araştırmacı, kiral moleküllerin hassas tanınması için etkili ve kullanışlı kiral ayırma ve tanıma yöntemlerini keşfetmeye başlamıştır. Bu noktada en yaygın kullanılan dairesel dikroizm ise düşük hassasiyet göstermektedir. Enstrümantal analiz pahalı ekipman ve analiz maliyeti gerektirmektedir (Yang vd., 2019). Bazı iletken kiral iyonik sıvılar hariç çoğu kiral seçici iletken değildir. Bu nedenle, kiral seçici elektrokimyasal kiral sensör oluşturmak için elektrot üzerinde basitçe değiştirildiğinde, zayıf iletkenliği elektrokimyasal sinyallerin iletimini engelleyecek ve optimum tanıma sonucunu elde edilmesi beklenmemektir. Grafen ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemeler, mükemmel elektrokimyasal performansları, iyi elektriksel iletkenlikleri, geniş özgül yüzey alanları ve biyouyumlulukları nedeniyle elektrokimyasal alanda yaygın olarak kullanılmıştır (Gómez-Urbano vd., 2019). Amino asitler ve türevleri, proteinler, polisakkaritler, kiral metal yapıları, kiral boşluk (siklodekstrin, kaliksaren, taç eter, kiral iyonik sıvılar ve kiral polimerler gibi) gibi farklı kiral seçicilere dayalı kiral malzemelerin sentezi hakkında

birçok literatür yayınlanmıştır (Niu vd., 2020). Kiralitenin biyomoleküller üzerindeki etkisi düşünüldüğünde, amino asitlerden tirozin hem kiral yapısı hem de biyolojik işlevleri nedeniyle ayrı bir inceleme gerektirmektedir.

Tirozin, karaciğerde fenilalaninin hidroksilasyonu ile oluşur ve protein, hormon ile nörotransmitterlerin yapımında kritik rol oynamaktadır. Tirozin eksikliği, fenilketonüri adlı genetik bir bozukluktan kaynaklanmaktadır. Düşük tirozin seviyeleri depresyon gibi rahatsızlıklara yol açarken, yüksek seviyeler ise tirozinemiye bağlı olarak Parkinson ve demans gibi hastalıklarla ilişkilidir. Ayrıca tirozin günlük besinlerde de bulunmaktadır. Bu nedenle tirozin tayini hem kan hem de gıdalarda önemlidir. Spektrofotometri, gaz kromatografisi ve spektrofotometri gibi yöntemler yüksek duyarlılığa sahip olsa da oldukça maliyetlidir. Bu yüzden hızlı, seçici ve düşük maliyetli sensörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Ferlazzo vd., 2023).

Bu doğrultuda, MXene tabanlı kiral platformların geliştirilmesi, mevcut literatürde yeterince incelenmemiş olup yeni araştırmalara açık bir alan sunmaktadır. Bu çalışmada önerilen β -siklodekstrin (β -CD) ile modifiye edilmiş MXene yapıları, tirozin enantiyomerlerinin seçici tanınmasına yönelik umut vadeden bir yaklaşım ortaya koymaktadır. Siklodekstrinlerin içsel kiral ayırt etme kapasitesinin, MXene malzemelerinin geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve sağlam yapısal özellikleriyle bir araya getirilmesi, gelişmiş performansa sahip kiral sensörlerin tasarlanması için güçlü bir temel oluşturacaktır. Bu yenilikçi kombinasyonun, tirozin enantiyomerlerinin hızlı ve güvenilir şekilde belirlenmesine yönelik yeni nesil sensör teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlaması beklenmektedir.

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 1–100 nm aralığında olan ve yüksek yüzey-hacim oranları sayesinde makroskobik karşılıklarından farklı fizikokimyasal özellikler sergileyen özel bir malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler, boyut, şekil, sentez koşulları ve yüzey fonksiyonelleştirmesi kontrol edilerek manyetik, elektriksel, optik, mekanik ve katalitik özelliklerde üstün performans gösterebilmektedir. Nanomalzemelerin üretiminde mekanik öğütme, litografi, lazer ablasyonu ve sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal yöntemler yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Bu kapsamda; karbon temelli nanomalzemeler (fullerenler, karbon nanotüpler, grafen, karbon kuantum noktaları, nanodiamantlar, karbon nanohornlar) yanında, inorganik nanomalzemeler (metal nanopartiküller (gümüş, altın, bakır), metal oksitler (ZnO , TiO_2 , Fe_3O_4), seramik nanopartiküller, bor nitrür nanotabakalar, MXene'ler, 2D MOF nanotabakalar, tabakalı çift hidroksitler, çekirdek-kabuk nanopartiküller, geniş

uygulama alanlarıyla öne çıkmaktadır. Bu çeşitlilik, enerji depolama, sensör teknolojileri, biyomedikal uygulamalar ve ileri yara iyileştirme stratejileri için nanomalzemeleri güçlü adaylar haline getirmektedir (Baig vd., 2021).

İnorganik nanomalzemeler genellikle hedefleri tanımlamada özgüllükten yoksundur ve organizmalarda uygulandığında güçlü toksisiteye sahiptir. Kiral biyomoleküller ve inorganik nanomalzemelerin kombinasyonu bu sorunları çözmenin bir yolunu sunmaktadır. Çünkü DNA, amino asitler ve peptitler gibi kiral biyomoleküller, programlanabilirlik, spesifik tanıma, mükemmel biyouyumluluk ve inorganik nanomalzemelere güçlü bağlanma kuvvetine sahiptir. Biyomolekül aracılı kiral nanoyapılar, hedeflerin spesifik tanınmasını, son derece düşük biyolojik toksisiteyi ve inorganik nanomalzemeleri düzenleyerek, monte ederek ve indükleyerek ayarlanabilir optik aktivite göstermektedir. Bu nedenle, biyomolekül aracılı kiral nanoyapılar, kiral biyosensörler, enantiyomer tanıma ve ayırma, biyolojik teşhis ve tedavi, kiral kataliz ve kiral metamaddelerin dairesel polarizasyonu gibi geniş ilgi görmüştür (Wen vd., 2021).

Yeni 2 boyutlu malzemeler üzerine araştırmalar, grafenin olağanüstü özelliklerinin güçlü motivasyonu ile yıllar boyunca yoğun bir şekilde gerçekleştirilmiştir. İncelenmekte olan 2 boyutlu malzemelerin en umut verici sınıflarından biri, üçlü (veya dördü) katmanlı karbürlerin veya nitritlerin kimyasal olarak delaminasyonu yoluyla elde edilen bileşikler olan MXenler'dir. MXene ailesi, karmaşık bağlarından (metalik ve kovalent bağların bir karışımı) ve elektronik yapılarından, atomik istiflemeyen, sentez yollarından ve yüzey terminal gruplarından türetilen benzersiz özelliklere sahiptir (Ronchi vd., 2019). MXene'lerin genel formülü $M_{n+1}X_nT_x$ 'tir; burada M bir geçiş metalini, X karbon veya nitrojeni temsil eder, n 1'den 4'e kadar olabilir ve T_x en dıştaki geçiş metali katmanlarının yüzeyindeki sonlanmaları belirtmektedir (Gogotsi ve Huang, 2021). MAX yapıları kullanılarak MXene'lerin hazırlanışının şematik gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir.

etmek amacıyla elektrokimyasal sensörlerde MXene kompozitleriyle modifiye edilmiş elektrotlar kullanmıştır. Örneğin, MXene üzerine PdNP'leri modifiye ederek Pd@MXene kompozitleri geliştirmiş ve bunları *L*-sisteinin elektrokimyasal tespiti için kullanmıştır (Rasheed vd., 2019).

MXenler'in çok yönlü ve arzu edilen özellikleri, onları geniş bir uygulama yelpazesinde potansiyel bir tercih haline getirir. Yüksek Young Modülü, elektriksel iletkenlik ve benzersiz morfoloji gibi üstün özellikleri, onları kompozit oluşumunda son derece elverişli kılarken, iyi elektronik iletkenlik, kimyasal stabilite, iyon yerleştirme ve ayarlanabilir bant aralıkları, kataliz, sensörler ve enerji depolama uygulamaları gibi birçok alanda güçlü bir aday yapacağı öngörülmektedir (Jaya Prakash ve Kandasubramanian, 2021).

Piller

Çoğu MXene, hızlı şarj ve deşarj elde etmek için yararlı olan psödokapasitif özellikler sergilemektedir. Mükemmel hidrofilite, elektrolit ile elektrot veya ayırıcı arasındaki ıslanabilirliği artırarak aktif malzemelerin düzgün bir şekilde birikmesini sağlamaktadır. Zengin yüzey fonksiyonel grupları ile geçiş metallerinin çeşitliliği, farklı pil türleri için daha esnek ayarlamaların ve özgün tasarımların gerçekleştirilmesini kolaylaştırmaktadır. Titanyum atomları, polisülfidlerle sıkıca bağlanabilir, bunları katot malzemelerine sabitleyebilir ve katot ile anot arasındaki hareketlerini engelleyebilmektedir. -OH, -O ve -F gibi yüzey fonksiyonel grupları, MXene yüzeyindeki metal atomlarının başlangıç çekirdeklenme enerjisini etkili bir şekilde azaltabilir, düzlem içinde düzgün bir şekilde birikmesini sağlayabilir ve teşvik edebilmektedir. İyi termal kararlılık ve mekanik mukavemet, pil şarjı ve deşarjı sırasında hacim değişikliklerini etkili bir şekilde tamponlayabilir ve cihazların esnekliğini ve pillerin genel güvenliğini artırmada önemli bir rol oynayabilmektedir (Shi vd., 2025).

Fotovoltaik cihazlar

MXene'nin foto-tepkisini anlamak, optoelektronik uygulamalarda diğer yarı iletken veya yalıtkan malzemelerle yeni nano kompozitlerin hazırlanması açısından faydalı olacaktır. Metal-yarı iletken-metal (MSM) dedektörlerinde iç içe geçmiş elektrotların uygulanması, fotonu artırarak daha iyi bir yanıt elde edilmesini sağlamıştır. Fotovoltaik cihazlarda, foton-uyarılmış elektron-delik çiftlerinin etkin ayrışmasını sağlayacak yerleşik elektrik alanını oluşturmak için bağlantılar gerekmektedir.

Literatürde, MXene malzemelerinin optoelektronik alanlarda değerlendirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir. MXene kompozitleri optoelektronik uygulamalarda kullanılmıştır; Örneğin, MXeneler TiO_2 , CdS , MoS_2 ve ZnO gibi birçok yarı iletken malzeme ile hazırlanan kompozitlerde kullanılmıştır (Demirelli vd., 2024).

Biyomedikal

Ultra ince atom kalınlığı ve yüksek spesifik yüzey alanı gibi benzersiz yapısal özelliklerine ve yüksek fototermal dönüşüm verimliliği ve antibakteriyel özellikler gibi mükemmel fizikokimyasal özelliklerine dayanan MXene'ler, biyomedikal alanda yaygın olarak uygulanmaktadır (Li vd., 2023).

Fototermal tedavi

Günümüzde inorganik içi boş veya gözenekli mikro veya nanoyapılar, yüksek özgül yüzey alanı, termal kararlılık, düşük toksisite ve düşük etkili yoğunluk nedeniyle ilgili ileri teknoloji alanlarında önemli bilimsel heyecanlara yol açmıştır. 2D MXene'ler, yüksek yüzey alanı, kolay işlevselleştirme kapasitesi, yüksek NIR (yakın kızılötesi) fototermal dönüşüm performansı ve tümör hücrelerinin PTT'si (fototermal terapi) için üstün fototermal dönüşüm verimliliği nedeniyle biyomedikal araştırma ve klinik uygulamalarda umut vadeden bir malzemedir (Gao vd., 2022).

Siklodekstrinler, sırasıyla α -, β - ve γ -CD için 6, 7 veya 8 glukopiranoz birimiyle koni biçimli bir boşluk oluşturan oligosakkaritlerdir. Siklodekstrinler tarafından kiral tanınma genellikle inklüzyon kompleksleşmesi ve H-bağları ve uzaysal olarak yönlendirilmiş hidroksil gruplarıyla dipol-dipol etkileşimleri ve glukopiranoz birimlerinin asimetrik karbonlarıyla diğer etkileşimleri içeren ikincil etkileşimler tarafından yönlendirilmektedir. CD türevleri, kapiler elektroforezde (CE) en etkili ve sık kullanılan kiral seçicilerdir (CS'ler). CE'de (kapiler elektroforez), birkaç tip CS uygulanabilir (CD'ler), makrosiklik antibiyotikler, taç eterler, proteinler, kiral yüzey aktif maddeler, kiral iyon çifti reaktifleri ve diğer çeşitli CS'ler, ancak en etkili ve sık kullanılanlar açık ara siklodekstrin türevleridir. Yıllar boyunca çok çeşitli farmasötik maddelerin enantiyoseparasyonunda birçok doğal ve türevlendirilmiş, nötr ve iyonize siklodekstrin başarıyla kullanılmıştır (Hancu vd., 2021). Ayrıca, β -CD'nin elektrokimyasal kiral algılamada geniş kullanım alanı, yüksek moleküler seçiciliği ve enantiyoseçiciliğinden kaynaklanmaktadır (Lei vd., 2019).

CD'ler, biyotıp, kozmetik, gıda endüstrisi, atık su iyileştirme ve kataliz dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılan doğal oligosakaritlerdir. CD'ler popüleritesi, öncelikle konuk molekülleri dahil etme kapasitelerine ve bu moleküllerin görünür çözünürlükleri ile stabiliteleri gibi istenen fiziko-kimyasal özelliklerini iyileştirme yeteneklerine dayandırılmaktadır (Krabicová vd., 2020). Bu bağlamda siklodekstrinlerin uygulama alanları aşağıda sistematik biçimde gösterilmektedir.

İlaç taşıma sistemleri

Tipik olarak, ideal bir oral nanosistemden; yüksek ilaç yükleme kapasitesi sağlaması, mide çözünürlüğünü ve bağırsak geçirgenliğini optimize etmesi, kontrollü veya hedeflenmiş ilaç salımını gerçekleştirmesi, yan etkileri azaltacak şekilde etkiyi modüle etmesi ve aktif farmasötik bileşeni (API) sistem öncesi inaktivasyona karşı koruması beklenmektedir. Oral ilaç taşımada ideal sistemlere ulaşmak her ne kadar güç olsa da, siklodekstrin gibi polimerlerin çok yönlülüğü; istenen fizikokimyasal özelliklerin ve farmakokinetik parametrelerin optimize edilmesini sağlayarak, ilaca özgü taşıma nanosistemlerinin geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Zhang ve Ma, 2013). Proteinler ve nükleik asitlerin için en zorlu şey, hedeflenen konuma ulaşmadan önce biyobozunmayı veya fizikokimyasal bozunmayı önlemek ve daha sonra tam fonksiyonel yapılar olarak işlev görmektir. Bu nedenle, onları bu bozulmalardan koruyabilecek uygun dağıtım sistemleri çok önemlidir. CD'ler bazlı dağıtım sistemleri, üstün farmasötik özellikleri nedeniyle büyük başarılar elde etti ve son zamanlarda CD'lere dayalı küçük moleküllü ilaç dağıtım sistemleri hakkında çeşitli incelemeler yapılmıştır (Liu vd., 2021).

Dermofarmasötik ve kozmetik uygulamaları

Yaşlanma karşıtı cilt bakımı, güneş kremleri, deodorantlar ve terlemeyi önleyiciler, şampuanlar ve koku formülasyonları dahil olmak üzere kozmetik formülasyonlarda yardımcı madde ve içerik maddesi olarak CD'lerin katkısı ele alınmaktadır (Ferreira vd., 2023). MXene ve siklodekstrin gibi nanomalzemeler, sensör ve biyosensör teknolojilerinde yaygın olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, başlıca sensör ve biyosensör türleri aşağıda sunulmuştur.

Sensörler ve Biyosensörler

Belirli bir ölçülene karşı yanıt olarak kullanılabilen veri sağlayan cihazlara genel olarak sensör denilmektedir. Sensörler fiziksel bir parametreyi uygun sinyale dönüştürmektedir. Sensör ve dönüştürücü terimleri genellikle birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Ancak dönüştürücüler giren enerjiyi başka bir enerji formuna dönüştüren cihazları, sensörler ise farklı enerji biçimlerini elektrik enerjisine çeviren cihazları temsil etmektedir. Floresan sensörler, kolorimetrik sensörler (renk esaslı), yüzey plazmon rezonans sensörleri ve yüzeyle güçlendirilmiş Raman saçılması (SERS) sensörleri kullanılmaktadır (Yağmuroğlu, 2017). Bir kimyasal sensör, iki temel fonksiyonel birimden: bir reseptör ve bir fizikokimyasal dönüştürücüden oluşmaktadır. Reseptörler değişkendir ve aktifleştirilmiş veya katkılı yüzeylerden, analitle oldukça spesifik etkileşimler yaratan karmaşık (makro)moleküllere kadar değişebilmektedir (Baranwal vd., 2022). Biyosensörlerde, biyomolekül bir elektrot üzerine immobilize edilir ve alt tabanın modifikasyonu için belirli bir elementle bağlanır; bu sonuçta biyokimyasal sinyaller üretilir. Bu sinyaller bir transdüser kullanılarak elektriksel çıktıya dönüştürülür ve oluşturulan elektrik sinyali analit konsantrasyonunu ölçmek için kullanılmaktadır. Ancak, aktif protein doğrudan elektrot yüzeyi ile temas ettiğinde biyolojik aktivitesini kaybetmektedir. Bu nedenle, yüzeye modifiye edilen materyaller aktif proteini immobilize eder ve böylece aktivitelerini korur şekilde seçilmektedir. MXenelerin protein immobilizasyon matrisi olarak kullanılması ayrıca enzimden elektroda doğrudan elektron transferini (DET) kolaylaştırır, bu da mediatör içermeyen biyosensörlerin geleceğini işaret etmektedir (Jaya Prakash ve Kandasubramanian, 2021). Kararlı mekanik özelliklerle birleştirilen ve mükemmel yüzey özelliklerine sahip olan bu materyaller, biyo-elektrokimyasal, elektrokimyasal, gaz, gerilme, kimi ısıldama ve basınç gibi çeşitli sensörler için üstün bir dönüştürücü materyali olarak kabul edilmektedir (Soomro vd., 2020).

Sensör dünyası çeşitlidir ve yüksek talep ve sürekli teknolojik gelişmeler nedeniyle hızla ilerlemektedir. Elektrokimyasal sensörler, değişken analitlerin tespiti için düşük maliyetli ve pratik bir çözüm sunar ve tarım, gıda ve petrol endüstrileri ile çevresel ve biyomedikal uygulamalarda geniş çapta kullanılmaktadır. Elektrokimyasal algılamanın popülerliği, raporlama sinyallerinin çeşitliliği, Faradayik ve non-Faradayik akımlarındaki farklılıklardan kaynaklanan düşük teorik tespit limitleri gibi iki temel avantajdan gelmektedir. Bir kimyasal sensör, iki temel fonksiyonel birimden: bir reseptör

ve bir fizikokimyasal dönüştürücüden oluşmaktadır. Reseptörler değişkendir ve aktifleştirilmiş veya katkılı yüzeylerden, analitle oldukça spesifik etkileşimler yaratan karmaşık (makro)moleküllere kadar değişebilmektedir. Potansiyometrik sensörler için, belirli sensör-analit etkileşimlerinin bir sonucu olarak, sistemde analitin konsantrasyonu hakkında bilgi veren hiçbir akımın akmasına izin verilmediğinde sensör arayüzünde yerel bir Nernstian dengesi oluşturmaktadır. Amperometrik sensörler, elektrokimyasal oksidasyonu veya indirgemeyi başlatmak için referans ve çalışma elektrotları arasına yerleştirilen bir voltajı kullanır ve ortaya çıkan akımı analitin konsantrasyonunun niceliksel bir göstergesi olarak ölçmektedir (Baranwal vd., 2022).

Elektrokimyasal bir biyosensör, iki temel bileşenden yani kimyasal tanıma elemanı ve fiziksel dönüştürücüden oluşmaktadır. Bu yapı, ince bir elektrolit tabakasıyla ayrılmış üç farklı elektrottan oluşan bir sistemle desteklenmektedir. Hücre üç elektrottan: bir referans elektrot, bir çalışma elektrotu ve bir karşı elektrotdan oluşmaktadır. Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılabilirken, karşı elektrot genellikle platin veya karbon elektrotlardan oluşmaktadır.

Fiber optik sensörler, optik fiberlerin mükemmel özelliklerini miras almış ve endüstrilerde, ortamlarda ve tıbbi alanlarda yaygın olarak araştırılmış ve uygulanmıştır. Optik fiberdeki optik güç, faz ve polarizasyon durumundaki değişiklikleri izleyerek sıcaklık, gerginlik, basınç, nem, gaz gibi çeşitli parametreleri tespit etmek için kullanılabilir. Fiber optik sensörlerdeki temsili algılama mekanizmaları arasında, çıkış spektrumlarını demodüle etmek için yaygın olarak kullanılan Fabry-Perot girişimi, Mach-Zehnder girişimi, Sagnac girişimi ve Michelson girişimi yer almaktadır. Ancak, bu optik fiber algılama mekanizmalarının sismik dalga algılama, doğal afet habercisi gözlemi ve yüksek çözünürlük gerektiren diğer alanlar gibi bazı özel uygulamalarda hala eksiklikleri vardır. Geleneksel algılama mekanizmaları algılama gereksinimlerini karşılamayabilir ve hassasiyeti artırmak, yüksek çözünürlüklü sensörleri gerçekleştirmek için etkili bir yöntemdir (Liu vd., 2021).

Optik biyosensörler, geleneksel analitik algılama teknolojilerine göre önemli avantajlar sunar, biyolojik ve kimyasal maddelerin doğrudan, gerçek zamanlı ve etiketlenmemiş tespitini sağlamaktadır. Gelişen bilim ve teknoloji ile birlikte, mikroelektronik, nanoteknoloji, moleküler biyoloji vb. gibi çeşitli disiplinler arası ve ileri yaklaşımlar, yeni nesil optik biyosensörlere uygulanmaktadır. Optik algılama, optik alan ile biyometrik eleman arasındaki etkileşimi kullanılarak elde edilmektedir. Optik biyosensörün etiketsiz mod ve etiketli mod olmak üzere iki temel tespit modu

bulunmaktadır. Etiketsiz modda, biyosensör, analitik materyalin transdüser ile etkileşiminden doğrudan üretilen sinyallere dayanarak tespit edilmektedir. Etiketli mod tespiti ise bir etiket kullanılarak gerçekleştirilir ve ardından kolorimetri, florimetri veya luminesans gibi yöntemler kullanılarak optik bir sinyal oluşturmaktadır (Ji vd., 2022).

Algılama uygulamalarında piezoelektrik malzemeler için, mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü doğrudan piezoelektrik etki kullanılmaktadır. Piezoelektrik sensöre uygulanan mekanik gerilim, sensörün polarizasyonuna neden olur ve sensör boyunca ölçülebilen bir elektrik potansiyeli farkına neden olmaktadır. Piezoelektrik sensörlerin ve doğrudan piezoelektrik etkinin uygulamaları arasında otomotiv endüstrisi, tıbbi cihazlar, nesnelerin internetive enerji toplayıcıları gibi endüstriler yer almaktadır (Griffin ve Giurgiutiu, 2023).

Piezoelektrik kemosensörler ve biyosensörler, basitlikleri ve verimlilikleri nedeniyle saha kullanımı ve bakım noktasındaki testler için değerli araçlardır (Bonyadi vd., 2024). Piezoelektrik biyosensörler, bir piezoelektrik sensörü, bir antikör gibi doğal kökenli bir tanıma elemanı ile birleştirirken, piezoelektrik kemosensörler, bir piezoelektrik sensör ve bir analitteki bir tanıma kimyasal kalitesinden oluşmaktadır. Bu sensörler, belirli malzemelerin mekanik strese yanıt olarak bir elektrik yükü ürettiği piezoelektrik prensibini kullanmaktadır. Bir kimyasal veya biyolojik madde sensörle etkileşime girdiğinde, mekanik deformasyona neden olur ve ölçülebilen bir elektrik sinyali üretmektedir (Pohanka, 2025).

Araştırmanın amacı

Bu tez çalışmasının amacı, MXene'lerin β -CD ile fonksiyonelleştirilmesi yoluyla kiral moleküllerin, özellikle de daha önce önemine değinilen tirozin enantiyomerlerinin seçici tanınmasını mümkün kılacak yenilikçi bir platform geliştirmektir. Özellikle $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene'in β -CD'le modifiye edilmesi yoluyla kiral ayırım yeteneklerinin artırılması hedeflenmektedir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, MXene'lerin elektrokimyasal sensör uygulamalarındaki potansiyelini genişletmekte ve tirozin gibi kiral moleküllerin tanınmasında yüksek performanslı, duyarlı ve seçici bir sensör geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. MXene-kiral sistemlerin geliştirilmesi literatürde henüz yeterince araştırılmamış bir konudur. Bu çalışmada önerilen MXene'lerin β -CD'le fonksiyonelleştirilmesi yöntemi, tirozin enantiyomerlerinin ayırt edilmesinde önemli bir yenilik sunmaktadır. Siklodekstrinlerin doğal kiral seçiciliği ile MXene'lerin yüksek

yüzey alanı, iletkenlik ve mekanik dayanıklılık gibi üstün özellikleri bir araya getirilerek, kiral sensörler için benzersiz bir platform oluşturulmuştur.

Araştırmanın önemi

Bu çalışma, Horizon Europe ve TÜBİTAK'ın Vizyon 2053 Teknoloji Öngörülerinde kimya alanı malzeme teknolojisindeki algılayıcıların (sensörlerin) geliştirilmesi alanına dahil olmaktadır. Molekül yapılarında asimetrik karbon içeren bileşiklerle ilgili çalışmalar, canlı organizmalarda gerçekleşen tüm olayları ve yaşamın temelini anlamak için çok büyük bir önem taşımaktadırlar. İlaç yapımı, yeni ilaçların keşfi ve geliştirilmesi gibi çoğu farmakolojik olaylarda anahtar bir rol oynayan ve insan vücudundaki bazı olayların eksikliklerin habercisi olan ilaç ve vücudun metabolik artıkları olarak sıvı maddelerin (serum, üre, omurilik sıvısı, gibi) yapılarında kiral bileşenlerin bulunmasından dolayı kiral moleküllerin farklı etkilere sahip enantiyomerlerinin tanınması ve ayırt edilmesi için yapılan çalışmalar sensörler alanında son yıllarda büyük bir dikkati üzerine çekmeye başlamıştır. Bundan dolayı, kiral sensör geliştirilen bu çalışma büyük bir önem taşımaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Titanyum karbür (Ti_3C_2) ve titanyum karbonitrür (Ti_2CN) içeren MXene'ler, yüksek iletkenlik ve üstün floresans, optik ve plazmonik yetenekler gibi olağanüstü özelliklere sahip geçiş metali karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleridir (Otgonbayar ve Oh, 2023). Öte yandan, yüzey sonlandırmalarıyla birleştirilen bu tür yüksek elektriksel iletkenlikler, diğer moleküllerin ve nanopartiküllerin kovalent veya elektrostatik olarak sabitlenmesine ve güçlü bir şekilde ilişkili (biyo) polimerler veya nanopartiküllerle arayüzler tasarlamasına olanak tanımaktadır. Son zamanlarda, MXene'ler katalizörlerin oluşturulması, enerji depolama ve biyosensörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmıştır (Lorencova vd., 2024).

β -CD, hidrofilik dış yüzeyle tezat oluşturan nispeten hidrofobik iç boşlukları nedeniyle konuk moleküllerden kompleksler ekleyebilen çok sayıda *D*-glukopiranoz birimine sahip tekrarlayan oligosakkaritlerdir. Üstün fizikokimyasal özellikleri nedeniyle tıp, düzenli kimyasal, ilaç endüstrileri, gıda ürünleri ve elektrokimyasal sensörlerde moleküler reseptör olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Genel olarak, kararlı ve yüksek kapsayıcı β -CD'ler stereoselektif özellikleriyle kanıtlanmıştır (Palanisamy vd., 2017).

Tirozin, proteinin önemli bir yapı taşıdır. Süt, soya fasulyesi, et ve diğer yiyeceklerde yaygın olarak bulunmaktadır. İnsanlarda tirozin eksikliği depresyona, bunamaya ve hipotiroidizme yol açabilmektedir. Çok yüksek tirozin seviyeleri ayrıca Parkinson hastalığına ve hipertiroidizme neden olabilmektedir. Bu nedenle, ilgili hastalığı teşhis etmek için insan serumundaki tirozin içeriğini doğru ve hızlı bir şekilde test etmek önemlidir (Deng vd., 2021).

Günümüzde tirozin tespit yöntemleri arasında floresan yöntemi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi ve kemilüminesans yöntemi vb. yer almaktadır. Bu yöntemler genellikle çalıştırılması karmaşıktır, pahalı cihazlar gerektirir ve zaman alıcıdır. Elektrokimyasal yöntem çalıştırılması kolaydır, düşük maliyetlidir ve hızlı tespit edilmektedir. Ancak tirozinin standart elektrotlarla tespiti yavaş elektron transfer reaksiyonu ve zayıf tekrarlanabilirlik dezavantajlarına sahiptir. Son yıllarda birçok çalışmada tirozini tespit etmek üzere elektrokatalizi ve kararlılığı artırmak için modifiye elektrotlar kullanılmıştır (Hancu vd., 2021).

2.1. β -Siklodesktrin Tabanlı Kiral Sensörler

β -CD, dairesel bir mimari yapı oluşturmak üzere, α -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış yedi glikoz biriminden meydana gelmektedir. Bu benzersiz yapı, doğal olarak hidrofobik bir iç boşluk ve hidrofilik bir dış yüzey sergiler ve olağanüstü bir kararlılık ve afinite sağlar. β -CD boşlukları kiraldır ve elektrostatik etkileşimler, van der Waals kuvveti, hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri vb. yoluyla konuk moleküllerle seçici olarak kararlı kompleksler oluşturabilir ve kiral moleküllerin ayırt edilmesini ve ayrılmasını sağlayabilmektedir (Tang vd., 2022).

Sun (2023), kiral bir Pt-çapraz bağı MOF (Pt-CLMOF) nanokompozit sisteminin geliştirilmesine odaklanmaktadır. İlk olarak, MOF'un suya duyarlılığı nedeniyle γ -CD kullanılarak sentezlenen MOF, MOF'u çapraz bağlamak için difenil karbonat kullanmış ve sulu sistemlerde kararlı olan çapraz bağı MOF (CLMOF) oluşturmuş ve ardından çapraz bağı MOF'a esterleşme reaksiyonu yoluyla merkaptopropiyonik asit (MPA) eklemiş ve Pt NP'lerini modifiye etmek için stabilize edici ligandlar olarak kullanmıştır. Son aşamada, Pt-CLMOF, kiral elektrotların hazırlanması amacıyla çıplak camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde modifiye edilmiştir.

Fenilalanin (Phe), insan gelişimi için gerekli bir amino asittir ve genellikle anne sütünde ve yiyeceklerde bulunmaktadır. Günlük beslenmede fenilalanin ve triptofan gibi amino asitlerin düşük içeriği ruh halini etkileyecektir ve amino asitler yaşamda fiziksel sağlık için son derece önemlidir (Dinu ve Apetrei, 2020). Ye (2019), grafen kuantum noktalarıyla işlevselleştirilmiş sığır serum albümini (BSA) bazlı bir kiral sensör geliştirmiş ve bu sensör aracılığıyla triptofan enantiyomerlerini başarıyla tanımlamıştır. BSA, kararlı özellikleri ve iyi seçiciliği nedeniyle kiral tanıma alanında yaygın bir kiral seçicidir. Ji (2025), gümüş nanopartiküllerle modifiye edilmiş aminolanmış MWCNT'yi sentezledi ve nanokompozitleri ultrasonik dispersiyonla β -CD çözeltisinde çözerek NH_2 -MWCNT/AgNPs/CD modifiye edilmiş elektrotlar oluşturmuştur. Çalışan kiral tanıma, "üç noktalı eylem ilkesine" dayanmaktadır. Kiral seçiciler ve fenilalanin arasındaki hidrojen bağı, kiral tanımanın anahtarıdır. Optimal deneysel koşullar altında, *D*-Phe/*L*-Phe (ID/IL) oksidasyon pik akımı oranı 1,71 idi. 3–15 mM doğrusal aralığında, *D*-Phe ve *L*-Phe'nin teşhis sınırı sırasıyla 4,62 ve 5,23 μM 'dir (S/N=3). Sensörün iyi bir kararlılığa ve tekrarlanabilirliğe sahip olması dikkat çekmektedir.

Moleküler olarak baskılanmış polimerler (MIP), reseptörlerin kalınlığını küçük hedef moleküllere uyacak şekilde ayarlama geliştirmiş uyarlanabilirlik sunmaktadır.

Nano ölçekli MIP, nano ölçekli filmin düşük elektrokimyasal direnci sayesinde küçük hedefin reseptöre bağlanması üzerine net fizikokimyasal değişiklikler üretebilir ve böylece küçük moleküllerin ultra hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlamaktadır. Ek olarak, nano ölçekli MIP, kolay çıkarma ve kısa bağlanma süresi gibi küçük molekül tespiti için de avantajlar sunmaktadır (Haupt vd., 2020).

Lee ve Lee (2025), redoks problemleri ile gömülü nanometre ölçeğinde moleküler olarak basılı bir polimer kompozit (MIPC) üretmek için elektrokimyasal kopolimerizasyon kullandı ve bu da *L*-Phe'nin oldukça hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlamıştır. Bu yaklaşım, yeni bir kendi kendini bildiren, enantiyoselektif elektrokimyasal algılama sistemi kurmaktadır. Redoks-aktif metilen mavisi (MB) ve β -CD, karboksilik asitle işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (f-MWCNT'ler) ile modifiye edilmiş GCE üzerinde *L*-Phe-seçici bir MIPC oluşturmak için elektrokimyasal olarak kopolimerize edilmiştir. Bu işlem sürecinde *L*-fenilalanin (*L*-Phe), şablon molekül olarak görev yaparken; β -CD, enantiyoselektif MIPC oluşturmak üzere işlevsel monomer olarak kullanılmıştır. MB, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler yoluyla *L*-Phe'nin β -CD ile enantiyoseçici baskısını sinerjik biçimde artırmakta ve aynı zamanda kendi kendini bildiren bir redoks probu olarak işlev görmektedir.

L-karnitin (β -hidroksi- γ -N-trimetil aminobütirik asit), besin takviyesi maddesi olarak gıda ve ilaç üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Carillo vd., 2020). Bebek süt tozu, zayıflama ürünleri, kahve gibi birçok gıdada *L*-karnitin yaygın olarak eklenen bir besin takviyesi haline gelmiştir. Bu nedenle, gıdaların kalitesini ve güvenliğini sağlamak için *D*-karnitin tespit ve analiz yönteminin kurulması büyük önem taşımaktadır (Curcio vd., 2020). Grafen kuantum noktaları (GQD'ler), grafenin yüksek sıcaklıkta işlenmesi ve kimyasal modifikasyonunun titiz etkileşimi yoluyla sentezlenen yenilikçi bir sıfır boyutlu nanomalzemeyi temsil etmektedir. Geleneksel grafen malzemelerinden farklı olarak, GQD'ler küçük parçacık boyutlarına, artırılmış yüzey alanlarına ve benzersiz fiziksel, kimyasal, optik ve elektrokimyasal özelliklere sahiptir (Li vd., 2019).

Diğer bir çalışmada, GQD'ler ve β -CD içeren kompozit malzeme, (MIP'ler)/(GQD'ler/ β -CD) filmi oluşturmak amacıyla, şablon molekül olarak *D*-karnitin kullanılarak cilalanmış ve temizlenmiş camsı karbon elektrot yüzeyine damla yöntemiyle kaplanmıştır. Sonuç olarak, *D*-karnitin için uyarlanmış kiral tanıma yeteneklerine sahip yeni bir MIP'ler/(GQD'ler/ β -CD) sensörü başarıyla üretilmiştir. GQDs/ β -CD ve *D*-karnitin arasındaki bağlanma mekanizması ultraviyole-görünür spektroskopisi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile açıklanmıştır. Prob molekülünün tepki

sinyalindeki (ΔI) değişim, $1,0 \times 10^{-12}$ mol/L ile $1,0 \times 10^{-9}$ mol/L aralığında *D*-karnitin konsantrasyonunun ($\lg C$) logaritması ile doğrusal bir korelasyon sergilemiş ve teşhis sınırı ($3\sigma/S$) $2,35 \times 10^{-13}$ mol/L olarak hesaplanmıştır (Yang vd., 2025).

Çok sayıda polar grup (örneğin $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, vb.) hedef maddelerle hidrojen bağları oluşturabilir, bu da onu kiral tanıma için ideal bir malzeme yapmaktadır. Bir tür doğal siklik oligosakkarit olan CD ve türevleri, β -CD'nin kenarlarında dağıtılan $-\text{OH}$ 'nin kiral ligand değişim mekanizması aracılığıyla metal iyonlarıyla koordine edilmesinin kolay olması nedeniyle triptofan enantiyomerlerinin kiral tanınması için yaygın olarak kullanılmıştır. Kendiliğinden düzenlenme sırasında poli-*L*-arginin/çok duvarlı karbon nanotüpler ($\text{Cu-}\beta\text{-CD/PLA/MWCNT}$ 'ler) üzerinde Cu^{2+} -modifiye β -CD'den oluşan etkili bir sensör üretildi ve bu sensör Trp (triptofan) izomerleri için mükemmel kiral tanıma yeteneği sergilemektedir (Lei vd., 2019). Ek olarak, doğal bir polisakkarit türevidir olan karboksimetil selüloz (CMC), toksik olmama, yüksek hidrofilisite ve iyi film oluşturma özellikleri sergilemektedir. Bu arada, CMC'nin doğal kiral mikroçevresi, onu triptofan enantiyomerlerinin tanınması için umut verici bir malzeme haline getirmektedir (Chen vd., 2021).

Ji vd. (2022), CMC'yi bakır iyon kompleksli HP- β -CD ile birleştirerek kolay bir elektrokimyasal kiral tanıma sensörü tasarlanmıştır. CMC kiral bir mikro ortam sağlar ve HP- β -CD kiral seçici görevi görmektedir. Yukarıdaki elektrokimyasal kiral sensör ($\text{GCE/MWCNT'ler/CMC-CD-Cu}$) yalnızca triptofan enantiyomerlerinin yüksek hassasiyet, düşük maliyet ve etkili kiral tayinini göstermekle kalmamış, aynı zamanda enantiyomerik fazlalığın doğru kantitatif analizi için de kullanılabilir ve daha ileri uygulamalar için etkili kiral platformların inşası için umut verici bir yöntem sunmaktadır. Diferansiyel puls voltametrimin (DPV) oksidasyon pik akım oranı (I_L/I_D), optimum deneysel koşullar altında 2,2'ye ulaşabilmektedir. *D*-Trp ile karşılaştırıldığında, *L*-Trp'nin daha yüksek elektrokimyasal sinyali, *L* tipi triptofana olan daha güçlü afiniteye atfedilmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), iyi kimyasal kararlılıkları, geniş özgül yüzey alanları ve yüksek elektron transfer verimlilikleri nedeniyle diğer malzemelerin iletkenliğini iyileştirmede büyük ilgi görmüştür. Kitosan (CS), iyi film oluşturma özelliklerine ve büyük aktif bölgelere sahip, MWCNT'lerin özgül yüzey alanını ve işlevsel çeşitliliğini etkili bir şekilde artırabilen biyoyumlu bir polisakkarittir (Schroeder vd., 2019). Triptofan enantiyomerlerinin elektrokimyasal kiral tanınması ve tayini amacıyla, amonyakla işlenmiş kitosan kaplı çok duvarlı karbon nanotüpler (CS-

MWCNT'ler) ile Cu^{2+} -modifiye β -CD (Cu^{2+} - β -CD) bazlı, kendiliğinden düzenlenen bir algılama arayüzü geliştirilmiştir (Gong vd., 2022). Optimal deneysel koşullar altında, geliştirilen sensör iyi doğrusallık ve tatmin edici bir şekilde yenilenebilirlik yeteneği ortaya koymuştur. Cu_2 - β -CD/ NH_2 -CS-MWCNT'ler/GCE, rasemik karışımlarda *D*-Trp ve *L*-Trp oranını tahmin etme kapasitesini ve triptofan izomerleri için nitel ve nicel belirleme olasılığını göstermiştir. Son olarak, elektrokimyasal sensör sıçan serumunda triptofan enantiyomerlerini tespit etmek için kullanılmış olup sensörün gerçek örneklerin belirlenmesinde uygulanabilirliği daha da doğrulamıştır.

Elektrokimyasal kiral sensörler inşa etmek için, süper-enantiyoselektif kiral bir elementin üretimi hayati önem taşımaktadır. Bugüne kadar, metal-organik çerçeveler (MOF'lar), amino asitler ve polisakkaritler gibi çeşitli kiral seçici malzemeler, ayarlanabilir yapıları ve üç boyutlu gözenek özellikleri nedeniyle triptofan enantiyomerlerini kiral olarak tespit etmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Ji vd., 2022).

Liang vd. (2023) triptofan izomerleri için etkili bir elektrokimyasal kiral algılama yöntemi geliştirme amacıyla, Cu^{2+} -fonksiyonelleştirilmiş β -CD (Cu - β -CD) ve β -CD bazlı metal-organik çerçeve (β -CD-MOF)'nin mükemmel özelliklerini birleştirerek hassas bir sensör üretmiştir. Burada, Cu - β -CD ve β -CD-MOF kiral seçiciler olarak görev yapmış ve elektrik sinyalini iyileştirmek için karboksilatlanmış karbon siyahı (CB-COOH) eklenmiştir. Yukarıdaki elektrokimyasal algılama platformu (GCE/ Cu - β -CD + β -CD-MOF + CB-COOH) triptofan enantiyomerlerine karşı hassas, seçici ve etkili kiral tanıma sergilemiştir ve ayrıca gerçek numunelerde *L*-Trp ve *D*-Trp konsantrasyonunu ve rasemik karışımlarda *D*-Trp yüzdesini doğru bir şekilde tahmin etmek için de uygulanabilmektedir. *L*-Trp'nin *D*-Trp'ye (IL/ID) göre enantiyoselektifliği 2,13'tür ve *D*-Trp (11,18 μM) ve *L*-Trp (5,48 μM) için düşük bir tespit sınırı vardır. Ek olarak, önerilen kiral sensör, enantiyomer karışım çözeltilerindeki *D*-Trp yüzdesini ve *L*-Trp için %98,2 ila %102,8 ve *D*-Trp için %97,9 ila %101,1 arasında bir geri kazanımla gerçek numune tespitini belirlemek için seçilebilmektedir.

CMC, bol miktarda kiral bölge içeren benzersiz bir yapıya sahip tipik bir anyonik polisakkarittir ve bazı yeşil bitkilerden elde edilen mükemmel bir doğal polimer malzemedir. CMC, iyi biyoyumluluk, yüksek film oluşturma, toksik olmama ve bir selüloz türevi olarak zararsızlık ile biyosensör malzemesi olarak geniş uygulama alanına sahip olan $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ve $-\text{COOH}$ gibi birçok fonksiyonel grup içermektedir (Staszak vd., 2019).

Geçtiğimiz yıllarda, önceki araştırmalar CMC'nin kiral bir sensör oluşturmak için bir biyosensör malzemesi olarak başarıyla kullanıldığını yayınlanmıştır (Du vd., 2021). Ferrosen (Fc), elektronların iletilmesinde rol oynayabilen Fe (II) atomlarına bağlı birkaç siklopentadienil içeren bir sandviç kompleksi olarak keşfedildi ve π - π konjuge yapısı ve redoks aktif alt birimleri nedeniyle kiral karbon nano-kompozitinin hazırlanması için uygun bir öncül olduğu varsayılmıştır. Geçtiğimiz yıllarda, birçok araştırma Fc'den türetilen kiral karbon nano-kompozitlerinin hazırlanması için önerilerde bulunmuştur. Ek olarak, GO (grafen oksit) katmanları arasına Fc molekülünün sokulması yalnızca ek işlevselliğe yol açmakla kalmayıp aynı zamanda GO'nun dağılılabirliğini ve özgül yüzey alanını da önemli ölçüde artırabilir olduğu kanıtlanmıştır (Irfan vd., 2020).

(Du vd., 2021), π - π etkileşimi yoluyla Fc ile kovalent olmayan bir şekilde modifiye edildiğini ve grafenin ara katman oluşturmaya, pul pul dökülmesine ve moleküller arası elektrokimyasal etkileşimi hızlandırmasına izin verdiğini ve alkali koşullar altında yeni bir kiral karbon nano kompozit (rGO-Fc-CMC) sentezlemek için fiziksel adsorpsiyon yaklaşımı yoluyla GO-Fc üzerine CMC'yi modifiye ettiğini bildirmiştir.

Son zamanlarda, düşük maliyetli karbon bazlı malzemeler, mükemmel katalitik özellikleri için elektrotları modifiye etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında, grafen oksit, benzersiz ve dikkate değer fizikokimyasal özellikleri nedeniyle günlük yaşamda yükselen yıldızlardan biri olmaktadır. Ancak, kararlı dağılım ve kümelenme, π - π ve van der Waals etkileşimlerinin bireysel grafen oksit katmanlarına doğru olması nedeniyle pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Ek olarak, GO indirgenmesiyle elde edilen rGO, daha kullanışlı ve kolay dağılılabir kalabilir ve çeşitli uygulamalar için kompozit malzemeler hazırlamak için kullanılabilir olduğu ispatlanmıştır (Ponnaiah vd., 2018). Bu sorunların üstesinden gelmek için, herhangi bir diğer karbon bazları, polimerler ve metal oksit nanopartikülleri aracılığıyla konak-misafir reseptörlerine bağlanması gerekmektedir (Palanisamy vd., 2017).

Günümüzde bazı araştırmacılar, elektrokimyasal platformlar alanında etkili değiştiriciler olarak BP (siyah fosfor) veya BPNSs (siyah fosfor nanotabakaları) kullanılmaktadır. Az katmanlı BPNSs, elektrokimyasal kiral algılama platformlarının hazırlanmasında yardımcı malzeme olarak kullanılmıştır. Örneğin, 6-O- α -maltosil- β -siklodekstrin ve BPNSs'nin ultrasonik olarak birleştirilmiş bir kompoziti, GCE'yi modifiye etmek için uygulanmış (BPNSs-G2- β -CD/GCE) ve daha sonra damla dökümü yapılarak Nafion (NF) ile immobilize edilerek kararlı bir seçici sensör (NF/BP NSs-G2-

β -CD/GCE) elde edilmiştir ve bu sensör triptofan izomerlerini tanımlamak için uygulanmıştır (Zou ve Yu, 2020).

Zhang vd. (2023), iki nanokompozit (Cu- β -CD ve RGO/Ppy) elektrokimyasal kiral algılama arayüzleri olarak üretmiş ve gerçekleştirmiştir. Cu- β -CD/RGO/Ppy modifiye GCE, kiral bir ortam olarak Cu- β -CD ve iletken alt tabaka malzemeleri olarak RGO/Ppy'ye dayalı triptofan enantiyomerlerinin kiral tanınması için kullanılmıştır. Ayrıca, *L*-Trp ve *D*-Trp için sırasıyla 0,37 mM ve 1,05 mM'lik teşhis sınırı ile olağanüstü kararlılık ve tekrarlanabilirlik sergilemektedir. RGO/Ppy/Cu- β -CD/GCE kiral algılama platformu, triptofan enantiyomerlerinin elektrokimyasal kiral tanınması için uygulanabilir bir yaklaşım sağlamaktadır.

2012 yılında, ilk kez mikro gözenekli organik ağları (MON'lar) raporlanmıştır. MON'lar, alkin ve halojenli uçların yuvarlak uçlu bir birleştirme reaksiyonu yoluyla farklı sert organik monomerlerden hazırlanan yeni gözenekli bir malzemedir (Yu vd., 2023). MOF'larla karşılaştırıldığında MON'lar daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir, modifiye edilmesi ve tasarlanması daha kolaydır ve ayrıca sentezlenmesi daha kolaydır ve COF'lardan daha kolay tasarlanmaktadır (Cui vd., 2020). Kiral MON'ların, özellikle elektrokimyasal algılamada uygulanması, hem yurtiçinde hem de uluslararası alanda nispeten sınırlıdır ve MON'ların analitik kimya ve ayırma biliminde uygulanması hala erken aşamalarında. Sonuç olarak, kiral MON'ların rasyonel inşası ve hazırlanması, kiral ayırmadaki performanslarını optimize etmek için çok önemlidir (Cui vd., 2021).

Zhang vd. (2024) kiral sensörün hazırlanmasını ve triptofan enantiyomerlerinin etkili ve oldukça seçici bir şekilde tanınmasını sağlamak için siklodekstrin modifiyeli mikro gözenekli organik ağların (CD-MON) sentezlenmesi için kolay bir yaklaşımı sunmaktadır. CD-MON, heptakis-6-iyodo-6-deoksi-beta-siklodekstrin ve 1,4-dietinilbenzenin 80 °C'de 48 saat boyunca karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra, CD-MON, BSA ile sıkı bir şekilde bağlanarak GCE üzerine sabitlenmiştir. 1,4-Dietinilbenzenin dahil edilmesi, mikro gözenekli organik ağın iletkenliğini artırırken, heptakis-6-iyodo-6-deoksi- β -CD ve BSA, enantiyomerik amino asitlerle üç nokta etkileşimi yoluyla kiral tanıma özelliklerini kolaylaştırmıştır. Bu nedenle elektrokimyasal sensör, triptofan enantiyomerlerini (*IL*-Trp/*ID*-Trp = 2,02) yüksek etkinlikle ayırt edebilmekte ve *L*-Trp için 2,6 μ M düzeyinde bir teşhis sınırı ulaşmaktadır.

Titanyum dioksit (TiO₂), biyoyumluluk, toksik olmama, kolay immobilizasyon özellikleri, düşük maliyet ve muazzam bulunabilirlik gibi muazzam nitelikleri nedeniyle biyomoleküllerin ve analitlerin belirlenmesinde yaygın olarak keşfedilmiştir. TiO₂ bazlı

nanokompozitin negatif yüzey yüküne sahip geniş yüzey alanı karbonlu bileşiklerle güçlü bir şekilde bütünleşmelerini kolaylaştırır, rGO'nun kenar düzlemlerine ve β -CD kompozitinin boşluklarına güçlü bir şekilde bağlanır ve bu da supramoleküler konak-misafir etkileşimi yoluyla biyosensör yeteneklerini geliştirmektedir (Wu vd., 2020). Nagarajan vd. (2022), rGO/ β -CD nanokompozit üzerine dekore edilmiş ve *L*-Tyr deteksiyonuna yönelik mükemmel bir elektrokimyasal katalizör olarak uygulanan sürdürülebilir TiO_2 NP'lerinin sentezini raporlanmıştır. Burada, indirgenmiş grafen oksit ve β -CD, elektrokimyasal aktiviteyi artırmak için bir karbon kaynağı görevi görür, grafen katmanları kenar düzlemi bağlantılarıyla sağlam konak-misafir etkileşimi sayesinde pul benzeri morfolojiye dönüştürmüştür. TiO_2 @rGO/ β -CD ile modifiye edilmiş GCE, *L*-Tyr tespiti için geniş bir dinamik aralık (0,01–1920 μM) ve tayin alt sınırı (7,6 nM) sunmaktadır. Ayrıca, bu sensör dikkat çekici bir tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve depolama kararlılığı göstermektedir. Dahası, önerilen sensörün elma suyu ve tirozin tabletinde uygulanabilirliği test edilmiş olup, geri kazanım sonuçları tatmin edici bulunmuştur.

CuO nanomalzemeleri lazer ablasyonu, çözelti/sıvı/katı sentezi, termal öncül ayrıştırma, elektron demeti litografisi, buhar/sıvı/katı sentezi, bakır folyonun termal oksidasyonu, hidrotermal yol, şablon destekli sentez ve sulu reaksiyonlar dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu nedenle, uzun vadeli kararlılık, yüksek elektrokatalitik aktivite, yeniden kullanılabilirlik, yüksek yüzey alanı ile CuO nanokompoziti tasarlamak gerekmektedir. Bunlar, elektron transfer kinetik reaksiyonunu desteklemesi beklenen önemli özelliklerdir (Zou vd., 2018).

Karthika vd. (2020) çalışmalarında, sonokimyasal yöntemle sentezlenen CuO/ β -CD nanokompoziti, spektroskopik, analitik ve elektrokimyasal teknikler kullanarak başarıyla karakterize etmişlerdir. Elektrokimyasal özellikleri açısından, *L*-tirozin tayini için geniş bir doğrusal aralık (0,01 μM –100 μM), yüksek hassasiyet (442 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}\text{cm}^2$) ve düşük teşhis sınırı (0,0082 μM) sunan amperometrik çalışma ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, GC elektrodu yüzeyinde nanokompozit malzemenin immobilizasyonu için elektrot değiştirici olarak nafion kullanılmıştır. Perflorosülfonatlanmış bir iyon değişim polimeri olan nafion, son otuz yıldır elektrokimyasal katalizör alanında önemli bir rol oynamaktadır. CuO/ β -CD/Nf ile modifiye edilen GCE elektrodu, kan serumu, gıda örnekleri ve idrar örneklerinde *L*-tirozin tayini için yüksek duyarlılık göstermektedir. Böylece, geliştirilen sensörün biyolojik ve gıda analizlerinde güvenilir bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Zou vd. (2020), 6-O- α -maltosil- β -siklodekstrin (Mal- β CD) ve BP NSs modifiye elektrot, katmandan katmana damla döküm yöntemi (Mal- β CD/BP NSs/GCE) ile hazırladı ve tirozin izomerlerinin seçici tanımlanması için yenilikçi bir kiral algılama platformu olarak kullanımı değerlendirmiştir. Tirozin enantiyomerlerinin amino ve hidroksil grupları ile Mal- β CD'nin kiral hidroksil gruplarının etkili kiral tanımayı domine etmek için seçici olarak moleküller arası hidrojen bağları oluşturduğu önermektedir. *L*-Tyr ve *D*-Tyr için teşhis sınırları (S/N=3) sırasıyla 4,81 ve 6,89 μ M'dır. Benzer şekilde, yeni bir çalışmada tek katmanlı grafen oksit (SGO) ile amino- β -siklodekstrin (NH₂- β -CD) amidasyon reaksiyonu yoluyla birleştirilmiş ve ardından ortorombik tabakalı yapıya sahip BPNSs ile kendiliğinden bir araya getirilerek kiral bir kompozit oluşturulmuştur. Bu kompozit, GCE modifiye etmek için kullanılmış ve sonuçta SGO-NH₂- β CD/BPNSs/GCE adlı kiral bir elektrokimyasal sensör elde edilmiştir. Önceki çalışmalara kıyasla, bu yeni sistemde kullanılan kovalent bağlama ve kendiliğinden montaj yöntemleri, tirozin enantiyomerlerinin tanınma verimliliğini önemli ölçüde artırmıştır. Özellikle *D*-Tyr izomerine karşı daha yüksek bir afinite gösterilmiş; bu izomer için daha düşük bir oksidasyon pik potansiyeli ve daha yüksek bir oksidasyon pik akımı gözlemlenmiştir (Zou vd., 2021).

Zhao vd. (2020), sülfato- β -siklodekstrini (SCD) makro gözenekli karbon (MPC) yapısına basit sulu karıştırma yöntemiyle entegre ederek hibrit bir malzeme geliştirmişlerdir. Elde edilen MPC-SCD kompoziti, camı karbon elektrotun (GCE) modifikasyonunda kullanılmış ve tirozin enantiyomerlerinin elektrokimyasal olarak belirlenmesinde görev almıştır. Sensör, 1–500 μ M arasında doğrusal bir yanıt aralığı göstermiş; *D*-tirozin için 0,2 μ M ve *L*-tirozin için 0,26 μ M tayin alt sınırlarına ulaşmıştır.

2.2. MXene Tabanlı Kiral Sensörler

Ortaya çıkan iki boyutlu (2D) malzeme MXene, benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli alanlardaki araştırmacıların önemli ilgisini çekmiştir. Sensörler alanında MXene, olağanüstü iletkenlik, yüksek özgül yüzey alanı ve mükemmel hidrofilik karakter göstererek onu biyosensör tanıma elemanları için ideal bir taşıyıcı haline getirmektedir. Dahası, MXene'nin yüzeyi çeşitli uygulama senaryolarına uyacak şekilde uyarlanabilen işlevsel gruplar açısından zengindir. Ek olarak, MXene'nin 2D düzlemsel yapısı, diğer nanomalzemelere kıyasla çok sayıda üstün özellik sergiler ve onu çok çeşitli yüksek

performanslı sensörler oluşturmak için oldukça uygun hale getirmektedir (Zhang vd., 2025).

Ma vd. (2025) çalışmalarında, *L*-askorbik asit ile bifonksiyonelleştirilmiş MXene/Fe₃O₄/CNT kompozitleri sentezlenmiş ve triptofan enantiyomerlerinin elektrokimyasal tanınmasında kullanılmıştır. Fe₃O₄ interkalasyonu MXene tabakalarının yığılmasını engelleyerek daha fazla aktif metal bölgesi sağlamış ve elektrot stabilitesini artırmıştır. Bu kompozitler *L*-Trp'ye güçlü bağlanma göstermiş, IL/ID oranı 1,51 bulunmuş ve enantiyomer tanımda başarılı olmuştur. Ayrıca sensör, karışımlarda tek izomerleri teşhis edebilmiş ve *L*-Trp için 0,65 µM, *D*-Trp için 1,18 µM gibi düşük tespit limitleriyle yüksek hassasiyet sergilemiştir.

Rasheed vd. (2019) çalışmasında, *L*-sisteinin (*L*-Cys) hızlı ve gerçek zamanlı tespitinin çeşitli hastalıkların ve biyolojik bozuklukların erken tanısı açısından kritik öneme sahip olduğu vurgulanmıştır. Bu amaçla Pd@Ti₃C₂T_x (MXene) ile modifiye edilmiş GCE tabanlı kararlı ve yüksek duyarlılığa sahip bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Pd@Ti₃C₂T_x nanokompoziti, delamine edilmiş Ti₃C₂T_x nanotabaka yüzeyinde Pd (II) tuzunun in situ indirgenmesi ile hazırlanmış ve 2–6 nm boyut aralığında pseudosferik Pd nanoparçacıkları elde edilmiştir. Çalışmada MXene, elektrot yüzeyinde iletken matris ve indirgeme ajanı olarak görev yaparken, Pd nanoparçacıkları Ti₃C₂T_x'in stabilitesini artırmış ve *L*-Cys tespitine yönelik elektrokatalitik aktiviteyi güçlendirmiştir. Geliştirilen Pd@Ti₃C₂T_x/GCE sensörü, 0,14 µM teşhis sınırı ve 0,5–10 µM konsantrasyon aralığında doğrusal elektro-oksidatif yanıt göstermiştir. Ayrıca sensör, askorbik asit, ürik asit, dopamin ve glikoz gibi yaygın girişimci iyonlara karşı yüksek seçicilik sergilemiştir.

MOF'lar ayarlanabilir gözenek boyutu, büyük özgül yüzey alanı, düzenli kristal yapı, ayarlanabilir parçacık şekli ve boyutu gibi mükemmel özelliklere sahiptir ve bu da onları gaz depolama, kataliz ve ilaç taşımada büyük uygulama potansiyeline sahip kılmaktadır. MOF'lardaki metal iyonlarının redoks kapasitesi elektron transferi için bir kanal sağlayabildiğinden, mükemmel bir elektrokatalitik malzeme olarak kullanılmaktadır (Zheng vd., 2020). Hem MXene hem de CNT'ler iyi elektriksel iletkenliğe sahip karbon malzemelerdir. Son yıllarda, MXene kompozitlerinin ve CNT kompozitlerinin elektrokimyasal algılamada uygulanmasına ilişkin birçok rapor bildirilmiştir (Murugan vd., 2022). MXene/CNTs/CuMOF kompozitleri, MOF'ların MXene/CNTs ile birleştirilmesiyle elde edilmiştir. İyi elektriksel iletkenliğe sahip CuMOF ve MXene/CNT birlikte birleştirilmiştir. Bir yandan, CuMOF'un zayıf iletkenlik kusurunu

iyileştirmektedir. Öte yandan, CuMOF'un yüklenmesi kompozitin katalitik performansını iyileştirmektedir. Ek olarak, CuMOF analit moleküllerini adsorbe edebilen ve algılama sinyalini yükseltmeye yardımcı olabilen büyük bir gözenekliliğe sahiptir. Chen vd. (2022) ilk olarak MXene/CNTs/CuMOF kompozitlerinin tirozinin elektrokimyasal algılanması için önerildiğini ileri sürmüşlerdir. Tirozin algılaması için geliştirilen sensör, 0,53–232,46 μM konsantrasyon aralığında yüksek doğrusal yanıt göstermiş olup, teşhis sınırı 0,19 μM olarak belirlenmiştir. Sensör ayrıca serumda tirozini iyi geri kazanım oranıyla başarıyla tespit etmiştir.

3-Nitro-l-tirozin (3NT), azot türlerinin proteinsiz veya proteine bağlı tirozin kalıntılarıyla reaksiyonundan kaynaklanan parkinson ve alzheimer hastalıkları ve romatoid artrit gibi nörodejeneratif hastalıkların bir biyoindikatörü olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, 3NT, oksidatif stresin neden olduğu patolojik durumların tanısı için bir biyobelirteç olarak kabul edilir ve bu da patogenezin algılanması ve tedavisinde önemli bir rol oynamaktadır (Bandookwala vd., 2020). $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanotabakalar, karbon nanomalzemelerine kıyasla yüzeyde oldukça aktif kimyasal özelliklere sahiptir ve bu da algılama ve modifikasyon için bol miktarda reaktif alan sağlayabilmektedir. Dahası, organik ve inorganik elementlerle katkılama, çeşitli uygulamalar için MXene türevi GQD'lerin (grafen kuantum noktaları) özelliklerini geliştirmek için etkili bir strateji olarak kabul edilmektedir. Kullanılan heteroatomlar arasında, azot elementi Ti-N_x 'in bağlanmasıyla grafitleşmeyi indükleyebilmektedir. Birkaç çalışma, hidrojen evrim reaksiyonu, lityum pil, oksijen indirgeme reaksiyonu ve elektrokimyasal sensör için N- katkılanmış MXene geliştirmiştir (Le vd., 2019).

Anh vd. (2024), ilk kez, azot katkılı MXene nanotabakasından türetilen son derece kararlı azot ve kükürt kodlanmış GQD'ler (NSGQD'ler) üretti ve daha sonra 3NT'nin ultra hassas ve seçici tespiti için bir floresan algılama probu olarak kullanmıştır. Öncelikle, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, yerinde üretilen HF hidrotermal yöntemle Ti_3AlC_2 MAX fazından hazırlanmıştır. Daha sonra azot katkılı mxene nanotabakaları, delaminasyon ve katkı maddeleri olarak tetrametil amonyum hidroksit (TMAOH) kullanılarak oda sıcaklığında tek adımlı yaklaşımla basitçe sentezlenmiştir. Ardından fosfat tamponlu tuzlu suda (PBS) 4,2 nM teşhis sınırı ile 0,02–150 μM 3NT'lik geniş bir dinamik aralık gözlenmiştir. NSGQD algılama probu biyolojik sıvılarda da mükemmel analitik performans sergiliyor ve seyreltilmiş insan serumunda 7,0 nM LOD ile 0,05–200 μM doğrusal aralığı ve %98–108 geri kazanım gözlenmiştir.

Literatürde MXene'lerin β -CD ile fonksiyonelleştirilerek SPCE tabanlı elektrokimyasal sensörlerde tirozin enantiyomer tayini üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu eksiklik, MXene esaslı kiral sistemlerin yeterince araştırılmamış olduğunu ve bu alanda önemli bir boşluk bulunduğunu göstermektedir. Bu tez kapsamında önerilen β -CD@MXene modifikasyonu, kiral moleküllerin seçici tanınmasına yönelik yenilikçi bir yaklaşım sunmakta; siklodekstrinlerin doğal kiral seçiciliği ile MXene'lerin yüksek yüzey alanı, iletkenlik ve mekanik dayanıklılık gibi üstün özelliklerini bir araya getirerek literatürde henüz yer almayan özgün bir platform geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu yenilikçi yaklaşım, yalnızca kiral sensör teknolojisinde önemli bir ilerleme sağlamakla kalmayacak, aynı zamanda MXene'lerin biyosensörler, çevresel izleme ve biyomedikal uygulamalar gibi geniş bir yelpazede kullanım potansiyelini de artıracaktır. Tez çalışması, MXene'lerin kiral ayırt etme ve tanıma süreçlerindeki uygulanabilirliğini ortaya koyarak, bu alandaki literatüre önemli katkılar sağlayacak ve ileri araştırmalar için yeni ufuklar açacaktır.

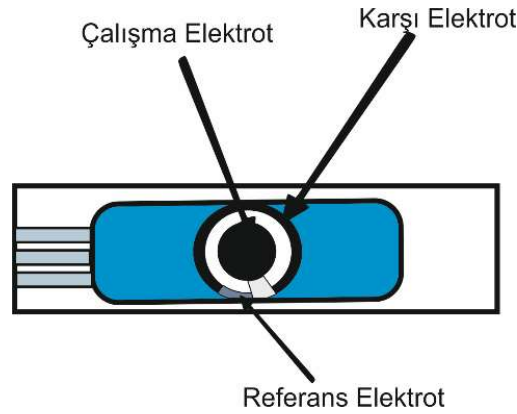
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada MAX tozu (Ti_2AlC_2), β -CD ve yalnızca seçilmiş amino asit türevlerinin *D*- ve *L*- formları özellikle aspartik asit, sistein, glutamin, glutamik asit, histidin, penisilamin, fenilalanin, serin, valin ve tirozin kullanılmıştır. Bu bileşikler Alpha Aesar veya Sigma-Aldrich gibi küresel kimyasal tedarikçilerden temin edilmiş ve herhangi bir ek işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

MXene dağılımını gözlemlemek için Jem Jeol 2100F Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Numunenin morfolojisini analiz etmek amacıyla alan yayımlı SEM (ZEISS Gemini-SEM 500 ve FEI Nova 430) cihazları kullanılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, Rigaku Mini Flex X-ışını difraktometresi ile elde edilmiştir (radyasyon kaynağı Cu K α , $\lambda = 0,15418$ nm ve tarama hızı = 2 dk⁻¹). Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri Thermo Scientific / Nicolet IS20 Gelişmiş LightDrive cihazı ile gerçekleştirilmiştir. MXene bazlı malzemelerin suda homojen dağılmasını sağlamak için Bandelin ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. β -CD@MXene bazlı malzemelerin sentezi, sıcaklık kontrollü temaslı termometre ile donatılmış Heidolph manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin kontrollü vakumla kurutulması için CLS Scientific vakum kurutma fırını (CLVO-27T) kullanılmıştır. β -CD@MXene bazlı malzemelerin hazırlanması ve yıkanması sırasında çökteliyi çözeltiden ayırmak için Hettich santrifüj cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, ekran baskılı elektrotlarla birlikte Autolab PGSTAT302N (Utrecht, Hollanda) potansiyostat/galvanostat cihazları ile gerçekleştirilmiş olup, çalışmalarda Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen perde baskılı elektrotlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizler laboratuvar ortamında oda sıcaklığında yapılmıştır. Her deneyin öncesinde ve sonrasında elektrot yüzeyleri ultra saf su ile titizlikle temizlenmiştir.



Şekil 3.1. Perde baskılı elektrodun (SPCE) yapısı

Şekil 3.1'den görüldüğü üzere, ekran baskılı elektrot üzerinde üç ayrı bağlantı hattı bulunmaktadır. Bu hatlar sırasıyla çalışma elektrodu (WE), referans elektrodu (RE) ve karşı elektrodu (CE) temsil etmektedir. Elektrokimyasal ölçümler için bu bağlantılar potansiyostat cihazına bağlanarak sistemin çalışması sağlanılmaktadır.

3.3. MXene Eldesi

MXene, literatürde bildirilen değiştirilmiş bir prosedür izlenerek Ti_3AlC_2 'den sentezlenmiştir (Anasori vd., 2015). Kısaca, 20,0 g Ti_3AlC_2 , 100,0 mL %40'lık HF çözeltisi ile oda sıcaklığında 72 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen numune santrifüj ile ayrılmış ve ardından sırasıyla 1,0 L 1,0 M HCl asit çözeltisi ve 1,0 L distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen malzeme, 90,0 °C'de 16 saat boyunca bir fırında kurutularak MXene tozu (verim > %90) elde edilmiştir.

3.4. β -CD@MXene Eldesi

β -CD@MXene eldesi için literatürde sunulan yöntem referans olarak alınmıştır (Luo vd., 2021). Öncelikle, 100 mg MXene ve 100 mL saf su içeren dispersiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan dispersiyon, homojenizasyon işlemi için ultrasonik homojenizatörde 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, dispersiyona 2 g β -CD eklenmiş ve tekrar 20 dakika süreyle homojenizatörde karıştırılmıştır.

Bu işlemi takiben, elde edilen dispersiyon 60°C sıcaklıkta 4 saat boyunca yağ banyosuna tabi tutulmuştur. Son aşamada, dispersiyon 50 mL hacminde iki tüpe dağıtılmış ve 20 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sırasında üst fazdaki sıvı alınarak, her seferinde üzerine 10 mL saf su eklenmiş ve bu işlem toplamda üç kez, her biri 20 dakika olacak şekilde tekrarlanmıştır. Son olarak, elde edilen numune 50°C sıcaklıkta kurutucuda 24 saat boyunca bekletilmiştir.

β -CD@MXene eldesinin aşamaları Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. β -CD@MXene eldesinin aşamaları

3.5. Çözeltilerin ve Dispersiyonların Hazırlanması

3.5.1. MXene dispersiyonunun hazırlanması

MXene dispersiyonunun hazırlanması için, 50 mg Mxene ve 50 mL saf su bir beher içerisine aktarılmış ve homojenizatörde 15 dakika boyunca karıştırılarak süspansiyon elde edilmiştir.

3.5.2. β -CD çözeltisinin hazırlanması

Bu çalışma kapsamında, hazır olarak temin edilen β -siklodekstrinden 20 mg alınarak, 1 mL saf su içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan çözeltinin homojenliği sağlandıktan sonra, sonraki işlemler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.5.3. β -CD@MXene dispersiyonunun hazırlanması

Önceden sentezlenmiş β -CD@MXene kompleksinden, kurutma aşamasının tamamlanmasının ardından 30 mg alınmış ve 30 mL saf su içerisinde dağıtılmıştır. Hazırlanan dispersiyonunun homojen dağılımı sağlandıktan sonra, sonraki işlemler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.5.4. *D/L*-Tirozin çözeltisinin hazırlanması

Çalışma kapsamında, başlangıçta 0.01 M konsantrasyonunda *D/L* tirozin stok çözeltisi hazırlanmış ve PBS içinde çözündürülmüştür. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri elde etmek amacıyla, bu stok çözeltiden belirli hacimlerde alınarak PBS ile seyreltilmiş ve nihai konsantrasyonlar yaklaşık olarak 0,1 mM ile 1 mM aralığında olacak şekilde hazırlanmıştır.

3.6. Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Bu aşamada, önceden hazırlanmış MXene, β -CD ve β -CD@MXene dispersiyonları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan SPCE yüzeyine, her bir çözeltiden ayrı ayrı 10 μ L uygulanmış ve elektrotlar kuruması için uygun koşullarda bekletilmiştir.

3.6.1. Elektrot modifikasyonunun optimizasyonu

β -CD@MXene eldesinin kurutma aşamasının tamamlanmasının ardından, elde edilen malzemeden 30 mg alınarak 30 mL saf su içerisinde çözündürülmüştür. Elektrotların modifikasyon sürecinde, hem 1 mg/mL konsantrasyona sahip stok çözelti hem de bu stok dispersiyonun farklı seyreltme oranları (0,1 mg/mL, 0,2 mg/mL ve 0,4 mg/mL) kullanılarak elektrot yüzeyleri modifiye edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, 0,1 mg/mL oranında modifiye edilen elektrotun, diğer seyreltme oranlarına kıyasla daha başarılı performans gösterdiği belirlenmiştir.

3.7. Elektrokimyasal Analiz Teknikleri

Elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerin geliştirilmesi, sentetik ve doğal numunelerdeki uygulamalar için hazırlama, karakterizasyon ve test olmak üzere üç temel adımı gerektirmektedir. Hazırlama ve karakterizasyon, karakterizasyonun sensör yapısının çeşitli aşamalarında gerçekleştirilmesi gerektiğinden, birbirleriyle sıkı sıkıya bağlantılıdır; bu, örneğin her bir değiştirici katmanın eklenmesinden sonra çeşitli adımları içermektedir. Karakterizasyon, hem elektrokimyasal hem de elektrokimyasal olmayan çeşitli tekniklerle gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal olmayan teknikler normalde yüzey analizi, mikroskopik ve spektroskopiktir. İlki arasında, genel olarak malzemelerin yüzey katmanlarının morfolojisini incelemek için kullanılan yüzey analiz teknikleri olan atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu en çok kullanılmaktadır. Elektrokimyasal teknikler genellikle voltametrik, ara sıra potansiyometrik ve

empedanstır. Empedans spektroskopisi, bir asırdan uzun süredir malzemeler için bir karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal darbe tekniklerinde olduğu gibi, 1980'li yıllardan önce yaygın olarak kullanılması, potansiyel dalga formunun elektrotlara doğru bir şekilde uygulanması ve tepkinin kısa sürede analiz edilebilmesinin pratik zorlukları nedeniyle engellenmiştir (Brett, 2022).

Döngüsel voltametri (CV), çeşitli koşullar altında elektrik ve elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarında elektrokimyasal performansı ve reaksiyon kinetiğini karakterize etmek için önemli bir tekniktir. Döngüsel voltametrde, elektrot yüzeyindeki elektrik potansiyeli, üçgen döngüsel potansiyel taramaları sırasında zamana göre doğrusal olarak değişmektedir. Voltamogram adı verilen akım-potansiyel dalga formu, elektrolitin reaktivitesi ve kütle taşıma özellikleri hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır (Aderyani vd., 2021). Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları toplamda 3 döngü (cycle) tamamlanmıştır.

DPV ortaya çıkışı, potansiyel puls uygulaması ile potansiyel tarama tekniklerinin birleşiminden ibaret olup, analitik duyarlılık ve seçicilikte önemli bir iyileşme sağlamıştır. Bu gelişme, elektron transferlerinden kaynaklanan faraday akımı ile elektrik çift tabakasından gelen kapasitif akım arasındaki ilişkinin önemli ölçüde artmasına dayanmaktadır (Gonçaves-Filho ve De Souza, 2024). Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek amacıyla, DPV ölçümlerinde, başlangıç potansiyeli (initial potential) 0 V, bitiş potansiyeli (end potential) ise 1.4 V olacak şekilde ayarlanmıştır.

DPV, hassas bir teknik olmasına rağmen, önceden birikim aşamasının ardından sadece soyulma (stripping) işlemi sırasında tespiti göstermektedir. Buna karşılık, kronoamperometri (CA) ile sinyal birikim süreci gerçek zamanlı olarak gözlemlenebilmektedir. Ayrıca, CA daha iyi bir sinyal-gürültü oranı sunar çünkü daha uzun zaman dilimlerinde gerçekleştirilebilir ve sinyal toplama süresi artırılarak iyileştirilebilmektedir (Lamothe vd., 2024). Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek amacıyla, kronoamperometrik ölçümler sırasında, süre (duration time) 10 saniye olacak şekilde ayarlanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), antikor-antijen tanıma, substrat-enzim etkileşimi veya tüm hücre yakalama gibi elektrot yüzeyinde meydana gelen biyotanıma olaylarıyla ilgili arayüz özelliklerinin analizi için kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu nedenle, EIS birkaç önemli biyomedikal tanı ve çevresel uygulamada

kullanılabilmektedir (Magar vd., 2021). Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek amacıyla, pH'sı 7,01 olan asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren ortamda 0,23 V potansiyelde ve 0,1 Hz–1,0 MHz frekans aralığında EIS tekniği uygulanmıştır.

3.8. Analitik Performans Parametreleri

Teşhis sınırı (TS veya İngilizce Limit of Detection-LOD), bir analitik yöntemin ölçüm cihazının veya sisteminin güvenilir şekilde varlığını saptayabildiği en düşük analit konsantrasyonudur.

Genellikle şu formül kullanılır ve eşitlik (3.1)'de verilmiştir.

$$TS = \frac{3 \cdot \sigma}{m} \quad (3.1)$$

Burada σ kalibrasyon eğrisinden elde edilen eşitliğin y-değerinin standart sapması, m ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir (Henriksen vd., 2022).

Tayin alt sınırı (TAS veya İngilizce Limit of Quantification-LOQ), Analitin kantitatif olarak güvenilir şekilde ölçülebileceği en düşük konsantrasyondur.

Genellikle şu formül kullanılır ve eşitlik (3.2)'de verilmiştir.

$$TAS = \frac{10 \cdot \sigma}{m} \quad (3.2)$$

Burada katsayı 10, ölçümün kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikle yapılabilmesi için kullanılan istatistiksel kriterdir (Shrivastava ve Gupta, 2011).

Bağıl standart sapma (% BSS), yöntemin tekrarlanabilirliğini ve hassasiyetini gösteren istatistiksel parametredir. Yüzde olarak şu şekilde hesaplanır ve eşitlik (3.3)'te verilmiştir.

$$BSS(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada sstandart sapma, $\bar{x}$ ise ölçümlerin ortalamasıdır (Shrivastava ve Gupta, 2011).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında öncelikle boş SPCE elektrot üzerinde aspartik asit, sistein, glutamin, histidin, penisilamin, fenilalanin, serin, valin ve tirozin enantiyomerleri incelenmiş, elde edilen voltametrik yanıtlar karşılaştırılmış ve tirozin enantiyomerlerinin daha belirgin pikler verdiği görülmüştür. Bu nedenle sonraki aşamalarda çalışmalar tirozin üzerine yoğunlaştırılmış ve modifiye elektrotlar hazırlanarak performansları değerlendirilmiştir. Çalışmada sırasıyla önce MXene@SPCE, ardından β -CD@SPCE ve son olarak β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrotları kullanılarak *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerleri farklı konsantrasyonlarda incelenmiş; elde edilen en iyi sonuçlar ise insan serumu üzerinde gerçekleştirilen ölçümlerle doğrulanmıştır.

4.1. β -CD@MXene Malzemesinin Karakterizasyonu

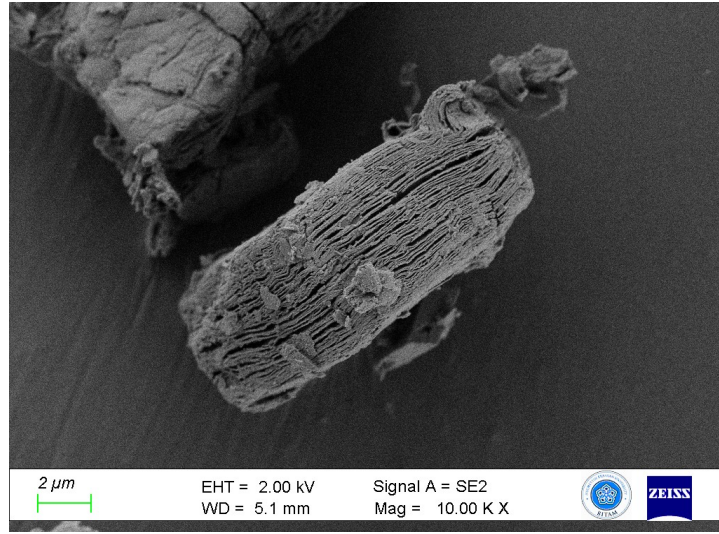
Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), malzemelerin mikro yapı görüntülerini yakalamak için kullanılan gelişmiş bir teknolojidir. FE-SEM genellikle yüksek vakumda gerçekleştirilir çünkü gaz molekülleri, görüntüleme için kullanılan elektron demetini ve yayılan ikincil ve geri saçılan elektronları bozma eğilimindedir. FE-SEM'e ek olarak, aynı numuneler üzerinde daha ileri analizler için enerji dağılımlı X-ışını (EDX) da gerçekleştirilmiştir. EDX, malzemelerin elementel bileşimini belirlemek için kullanılan bir X-ışını tekniğidir (Jaya, 2020).

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), ultra ince numuneden bir elektron demeti geçirilerek görüntünün oluşturulduğu, numunenin yüksek çözünürlüklü görüntülerini ve atom boyutlarına kadar (<1 nm) uzaysal çözünürlükte ayrıntılı kimyasal bilgilerini veren bir elektron mikroskobu tekniğidir. Yüksek dislokasyon yoğunluklu arayüzlerde, TEM bu dizileri kolayca gözlemleyebilirken, X-ışını topografisi bunu başaramama ihtimali olabilmektedir (Barhoum ve Luisa García-Betancourt, 2018).

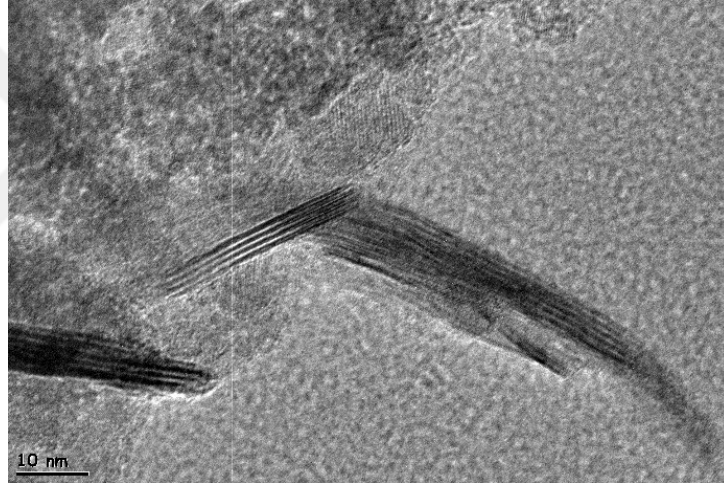
Bu bölümde, β -CD@MXene malzemesinin FE-SEM, TEM görüntüleri ve EDX analizleri sunulmakta ve elde edilen yapısal özellikler detaylı şekilde değerlendirilmektedir.

Görüntüler, Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

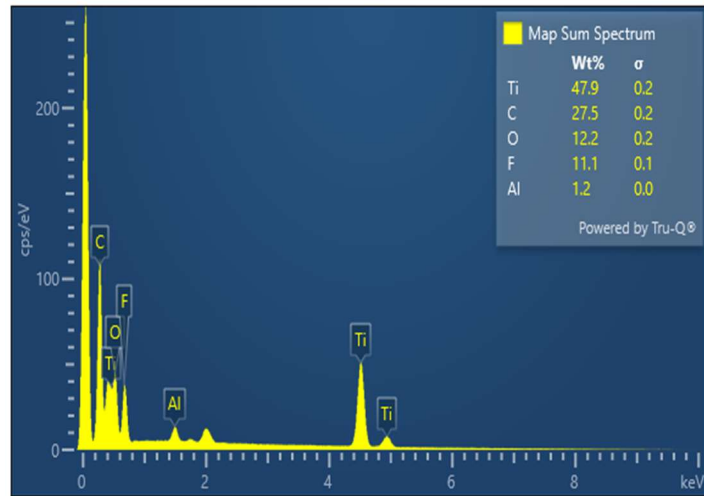
(a)



(b)



(c)



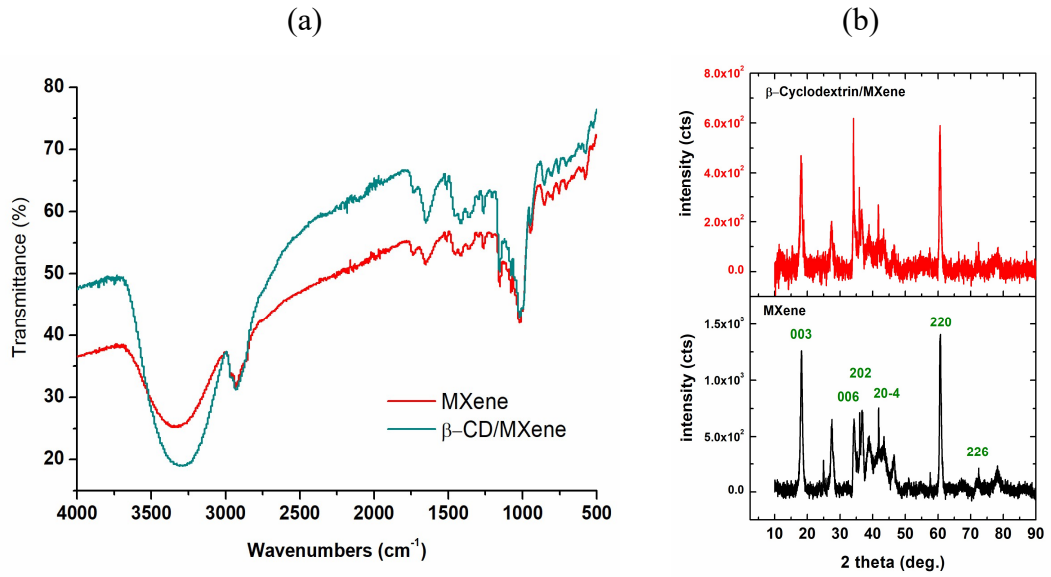
Şekil 4.1. Farklı büyütme oranlarında elde edilen β -CD@MXene örneğine ait FE-SEM ve TEM görüntüleri ve EDX analizi

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere, (a) 2 μm ve (b) 10 nm büyütme oranlarında elde edilen FE-SEM ve TEM görüntüleri ve (c) EDX analizlerini ortaya koymaktadır.

En az yarım yüzyıldır, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), hasar vermeyen kimyasal ve yapısal parmak izi çıkarımı için altın standart olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, kızılötesi (IR) ışığın görece düşük enerjisi ve tekniğin moleküler ve kristal örgü titreşimlerindeki elektrik dipol momentlerindeki değişimlere duyarlı olmasıdır. Ayrıca, materyallerin büyük çoğunluğu IR aktif olup kendilerine özgü bir IR spektrum imzasına sahiptir; bu nedenle FTIR hem akademide hem de endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Larson vd., 2024).

X-ışını kırınımı (XRD) temelli ölçümler, transmisyon temelli malzeme bilgisine tamamlayıcı nitelikte daha spesifik malzeme bilgisi sağlayabilmektedir. XRD sistemlerinin artan kapasitesi ve X-ışını transmisyon temelli ve kırınım temelli sistemlerin çift modluluğunun son dönemde geliştirilmesiyle birlikte, malzeme ayrımında sistemin genel tehdit tespit performansını artırmak için önemli bir potansiyel ortaya çıkmaktadır (Thamvichai vd., 2023).

Hazırlanan $\beta\text{-CD@MXene}$ kompoziti, FTIR ve XRD analizleri ile sistematik olarak karakterize edilmiştir. FTIR (Şekil 4.2a) ve XRD (Şekil 4.2b) sonuçları, $\beta\text{-CD}$ 'nin MXene yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını ortaya koymakta ve uygulanan fonksiyonelleştirme yönteminin etkinliğini doğrulamaktadır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. MXene ile $\beta\text{-CD@MXene}$ örneklerine ait FTIR spektrumu (a) ve XRD desenleri (b)

MXene'nin FTIR spektrumu (Şekil 4.2a), 3309, 2923, 1647 ve 1633 cm^{-1} 'de karakteristik absorpsiyon bantları göstermiştir. 3309 cm^{-1} 'deki geniş bant, genellikle sonraki sulu yıkama adımlarından kaynaklanan adsorplanmış sudan ileri gelen $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. 2923 cm^{-1} 'deki bant, muhtemelen yüzey karbon türlerinden kaynaklanan $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1647 ve 1633 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise, fiziksel olarak adsorplanmış suyun $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ bükülme titreşimleri ve yüzeyde sonlanan fonksiyonel gruplarla ilişkilendirilmektedir (Suresh vd., 2025). FTIR spektrumunda 1400 ile 400 cm^{-1} arasındaki bölge, MXene örneğine ait karakteristik titreşimleri göstermektedir. Karbon-flor ($\text{C}-\text{F}$) gerilme modu 1400 ile 1000 cm^{-1} arasında ortaya çıkmaktadır. Titanyum-flor ($\text{Ti}-\text{F}$) bükülme titreşimleri 750–700 cm^{-1} aralığında gözlenebilmektedir. Ayrıca, titanyum–oksijen ($\text{Ti}-\text{O}$) bükülme sinyalleri 650–550 cm^{-1} aralığında yer almakta; titanyum karbür ($\text{Ti}-\text{C}$) titreşimleri ise daha düşük dalga sayılarında gözlenebilmektedir (Parker vd., 2024).

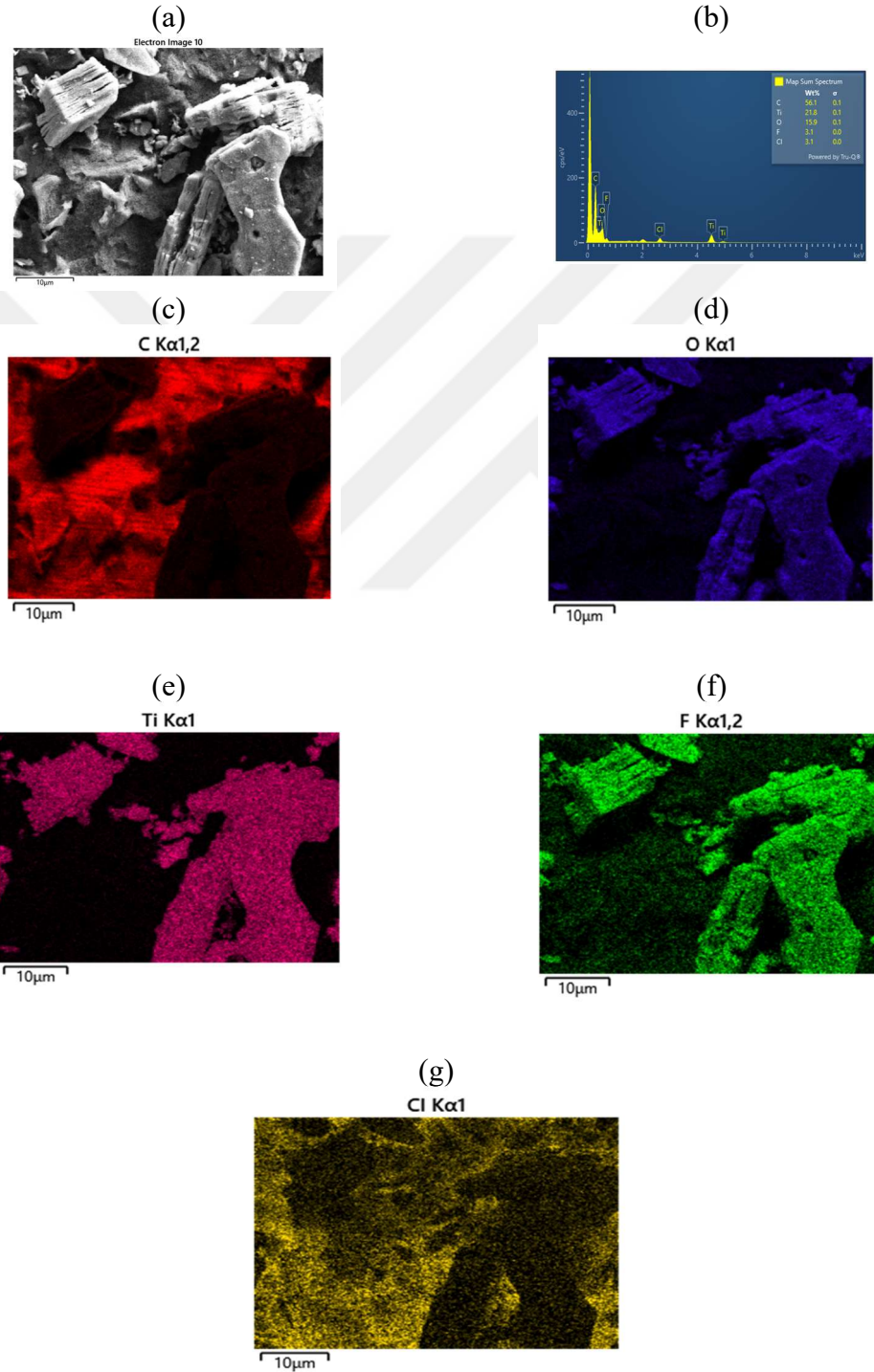
$\beta\text{-CD@MXene}$ örneğinin FTIR spektrumu, saf MXene ile neredeyse özdeş özellikler göstermiş olup, $\beta\text{-CD}$ 'e karşılık gelen ek ayırt edici pikler bulunmamaktadır. Belirgin $\beta\text{-CD}$ 'nin sinyallerinin yokluğu, MXene'nin güçlü arka plan absorpsiyonuna atfedilmekte ve bu durum $\beta\text{-CD}$ 'e ait karakteristik $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ve $\text{C}-\text{H}$ titreşimlerini maskeleyebilmektedir. Hazırlanan MXene'nin XRD (Şekil 4.2b) deseninde $2\theta = 18,2^\circ$; $36,2^\circ$; $36,3^\circ$; $42,1^\circ$; $60,8^\circ$ ve $72,6^\circ$ 'de karakteristik yansımalar gözlenmiş olup, sırasıyla (003), (006), (202), (20–4), (220) ve (226) düzlemlerine indekslenmiştir. Bu kırınım pikleri, titanyum karbür için referans kartı (PDF No. 98-061-8924) ile iyi bir uyum göstermekte ve elde edilen MXene örneğinin R3m uzay grubuna sahip hekzagonal kristal sisteminde kristalleştiğini doğrulamaktadır. $\beta\text{-CD@MXene}$ 'nin XRD deseninde ise, MXene'nin genel kırınım desenindeki pik konumlarında gözle görülür bir kayma bulunmamaktadır. MXene yansımalarının korunması, β -siklodekstrin entegrasyonunun MXene kristal örgüsünü bozmadığını göstermektedir. Bu durum, $\beta\text{-CD}$ ile MXene arasındaki etkileşimin, MXene'nin içsel tabakalı yapısını değiştirmeden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

4.2. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları

4.2.1. MXene@SPCE elektrot yüzeyinin karakterizasyonu

Bu bölümde, MXene'nin SPCE yüzeyine modifikasyon yoluyla uygulanmasının ardından elde edilen FE-SEM ve EDX görüntüleri sunulmakta ve modifiye edilmiş

elektrotun yapısal özellikleri detaylı biçimde değerlendirilmektedir. Yapılan yüzey modifikasyonu sayesinde MXene'nin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde tutunduğu ve homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Görüntüler, elektrot yüzeyindeki morfolojik değişimleri, MXene tabakalarının yerleşimini ve olası aglomerasyon durumlarını ortaya koymaktadır. İlgili FE-SEM görüntüsü ve EDX analizleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

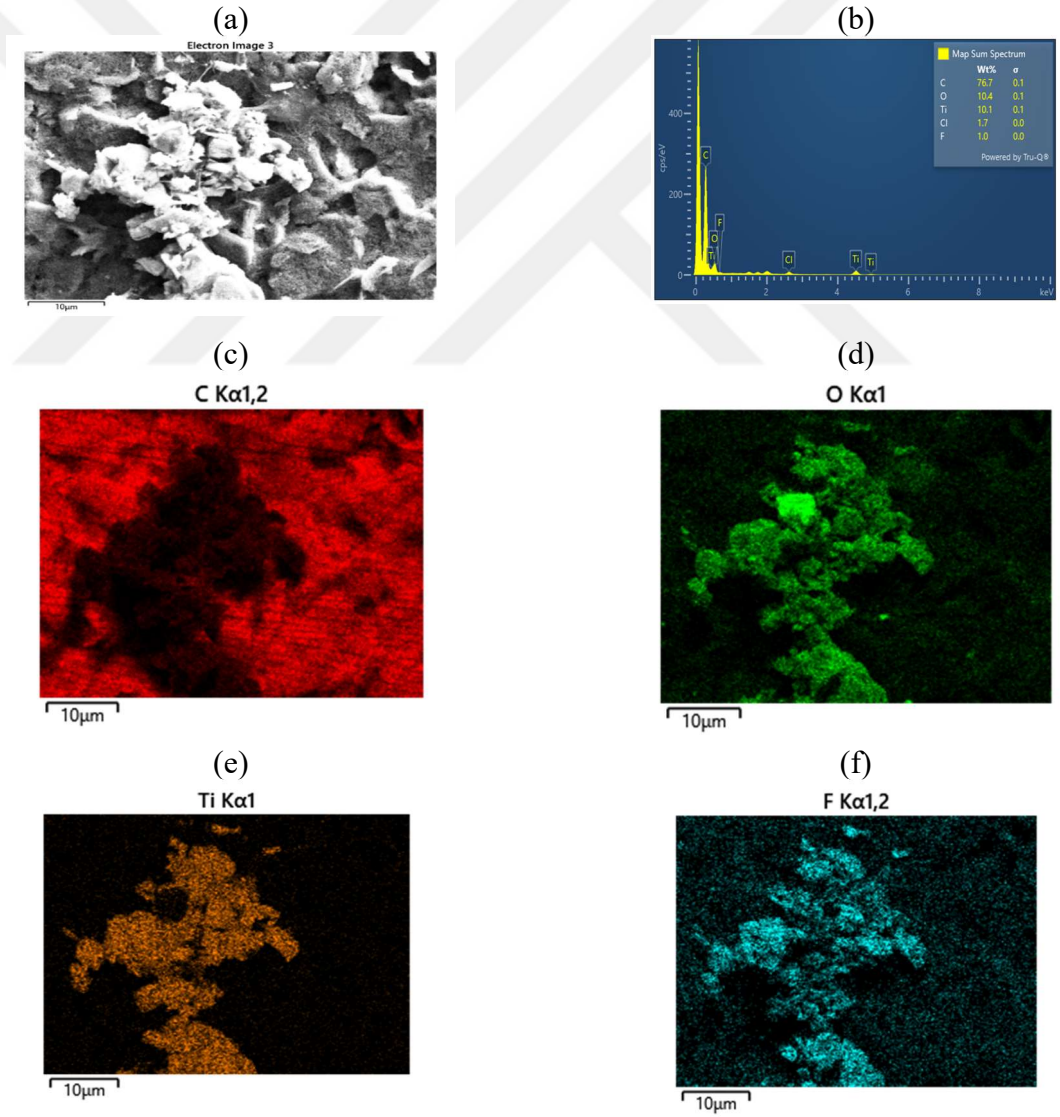


Şekil 4.3. MXene@SPCE elektrot yüzeyine ait FE-SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Şekil 4.3'den görüldüğü üzere, (a) 10 μm ölçekli FE-SEM görüntüsü, MXene ile modifiye edilmiş SPCE elektrodunun yüzey morfolojisini göstermektedir. (b) EDX haritası ve ilgili toplam spektrum, elektrot yüzeyinin elementel bileşimini ortaya koymaktadır. (c–g) renk kodlu EDX element haritaları, karbon (c), oksijen (d), titanyum (e), flor (f) ve klor (g) atomlarının uzaysal dağılımını göstermektedir.

4.2.2. $\beta\text{-CD@MXene/SPCE}$ elektrot yüzeyinin karakterizasyonu

Bu bölümde, $\beta\text{-CD@MXene}$ kompozitinin SPCE yüzeyine immobilizasyonu sonrasında elde edilen alan yayımlı taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüsü sunulmakta ve modifiye edilmiş elektrotun yüzey özellikleri detaylı olarak incelenmektedir.



Şekil 4.4. $\beta\text{-CD@MXene/SPCE}$ elektrot yüzeyine örneğine ait FE-SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Yapılan modifikasyon işlemi sonucunda, MXene ve β -CD bileşenlerinin elektrot yüzeyine etkin şekilde yerleştiği ve düzenli bir morfolojik yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Görüntüler, kompozit tabakaların dağılımını, yüzeydeki mikro yapısal değişimleri ve olası kümelenme (aglomerasyon) eğilimlerini ortaya koymaktadır. İlgili FE-SEM görüntüleri Şekil 4.4'te sunulmuştur.

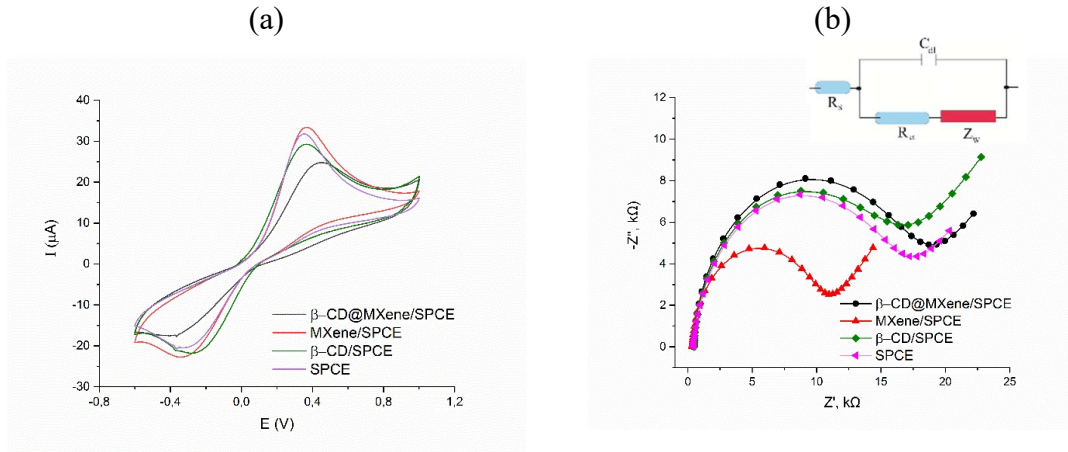
Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere, (a) 10 μ m ölçekli FE-SEM görüntüsü, MXene ile modifiye edilmiş SPCE elektrodunun yüzey morfolojisini göstermektedir. (b) Elektrot yüzeyinin elementel bileşimini gösteren EDX haritası ve ilgili toplam spektrum. (c–f) Renk kodlu EDX element haritaları, karbon (c), oksijen (d), titanyum (e) ve flor (f) atomlarının uzaysal dağılımını göstermektedir.

4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

4.3.1. β -CD@MXene/SPCE elektrodu ile elektrokimyasal karakterizasyonlar

Tez çalışması kapsamında elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek amacıyla, CV deneylerinde, potansiyel -0,6 V ile 1 V aralığında uygulanmış ve toplamda 3 döngü (cycle) tamamlanmıştır. Elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla, 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren asetat/fosfat tampon çözeltisi (A-PBS) içerisinde CV ve EIS teknikleri kullanılmıştır; elde edilen sonuçlar uygun olarak, Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar standart Randles eşdeğer devresine (Şekil 4.5b'e ekli gömülü resim) uygulanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.5'ten görüldüğü üzere, bu çalışmada elde edilen modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için, 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0,1 M KCl içeren) içeren PBS çözeltisinde CV (a) ve EIS (b) gerçekleştirilmiştir. SPCE yüzeyinin modifikasyonu, tepe akımları oranında (I_{pa}/I_{pc}) hafif bir değişikliğe neden olurken, redoks çiftinin tepe potansiyellerinin ayrılma değerinde (ΔE_p) belirgin bir artışa yol açar. Şekil 4.5b, elektrotların empedans spektrumlarına karşılık gelen Nyquist grafiklerini göstermektedir. Eğrilerde gözlenen yarım daire şekli, sistemin yük transfer direncini yansıtmaktadır.



Şekil 4.5. 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren çözeltide SPCE, MXene@SPCE, β -CD@SPCE ve β -CD@MXene/SPCE'nin döngüsel voltamogramları (a). 0,1 M KCl içeren PBS çözeltisinde 1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bulunan ortamda SPCE, MXene@SPCE, β -CD@SPCE ve β -CD@MXene/SPCE'nin Nyquist eğrileri (b)

Çizelge 4.1. CV ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

Elektrot	ΔE_p (V)	I_{pa}/I_{pc}	R_{ct} (K Ω)
SPCE	0.64	1.56	15.4
MXene@SPCE	0.68	1.59	9.58
β -CD@SPCE	0,61	1.36	14.5
β -CD@MXene/SPCE	0.79	1.40	16.6

Farklı elektrotlar arasında yarım daire yarıçaplarında belirgin farklılıklar gözlemlenmiş ve bu da yüzey özelliklerinin elektrokimyasal performansları üzerindeki etkisini vurgulamaktadır. CV sonuçlarına benzer şekilde, empedans spektrumlarında yarım daire kısımlarındaki çapın artması, β -CD ve β -CD@MXene modifikasyonunun elektron transferini engelleyici bir etkiye neden olurken, MXene'nin ise artırıcı bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

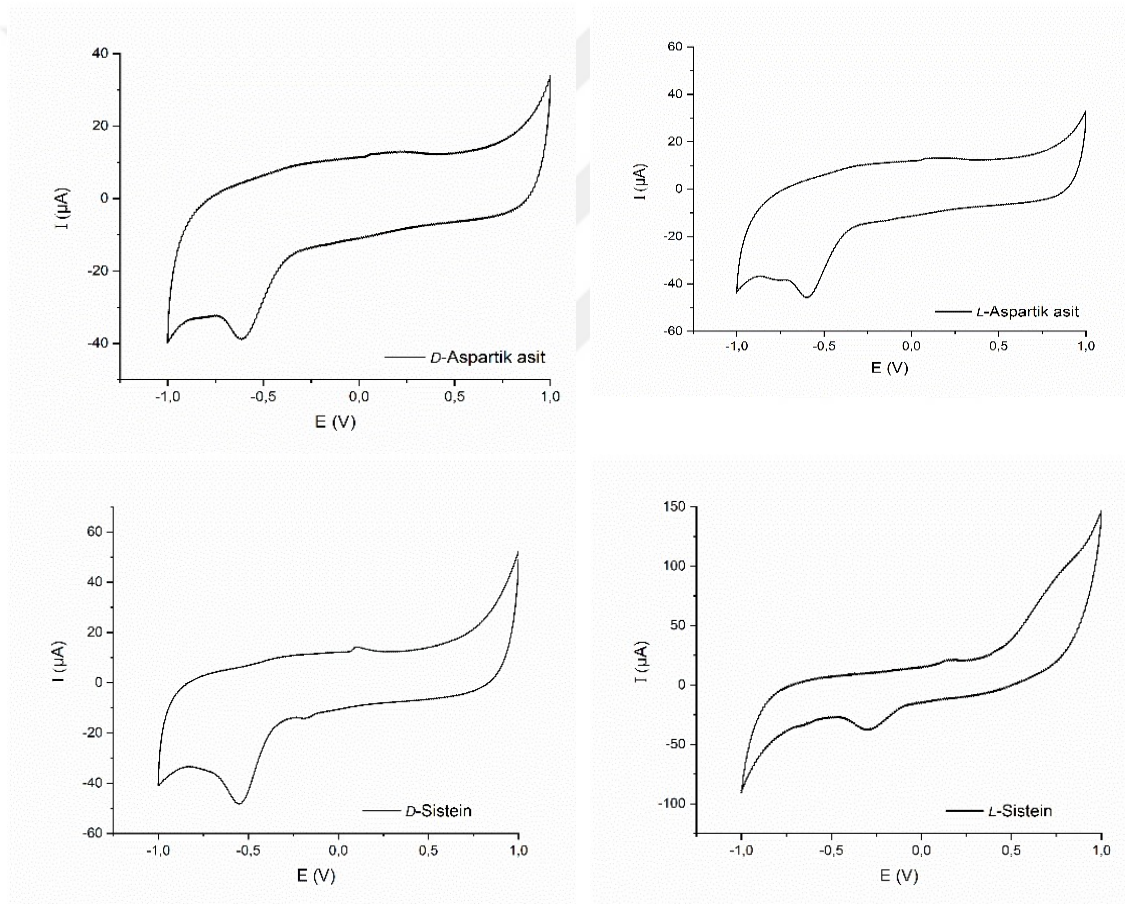
Önceki literatür çalışmalarında MXene ve β -CD modifikasyonları genellikle birbirinden bağımsız olarak değerlendirilmiş ve çoğunlukla GCE üzerinde uygulanmıştır. Bu çalışmada ise MXene ve β -CD'nin sinerjik özelliklerinden faydalanılarak her iki malzeme ilk kez birlikte kullanılmış ve bu kombinasyon, tek kullanımlık SPCE tabanlı bir sistem üzerinde başarıyla entegre edilmiştir. Geliştirilen β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrotların elektrokimyasal performansı CV ve EIS teknikleriyle detaylı olarak incelenmiş; sistemin elektron transfer özellikleri ve yüzey davranışı başarılı bir şekilde ortaya koyulmuştur. Literatürde ilk kez gerçekleştirilen bu yaklaşım, hem modifikasyon stratejisi hem de elektrot tipi açısından yenilikçi olup, *D/L*-tirozin

izomerlerinin seçici tayininde yüksek duyarlılık ve ayırt edicilik sergileyerek güçlü sonuçlar vermiştir.

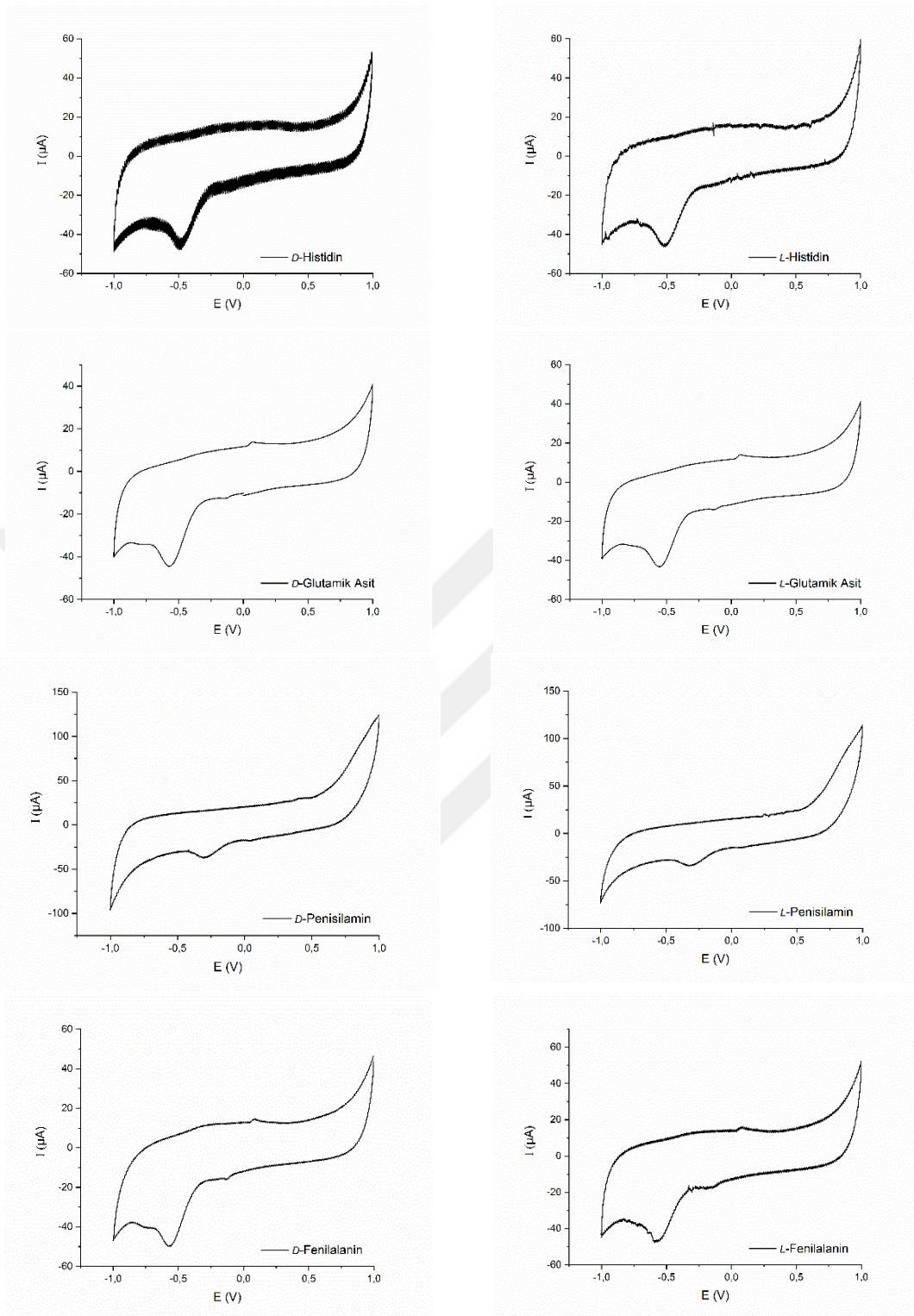
4.4. Voltametrik Kiral Ayırt Etme Çalışmaları

4.4.1. Çeşitli aminoasitlerin döngüsel voltametri sonuçlarının karşılaştırılmalı analizi

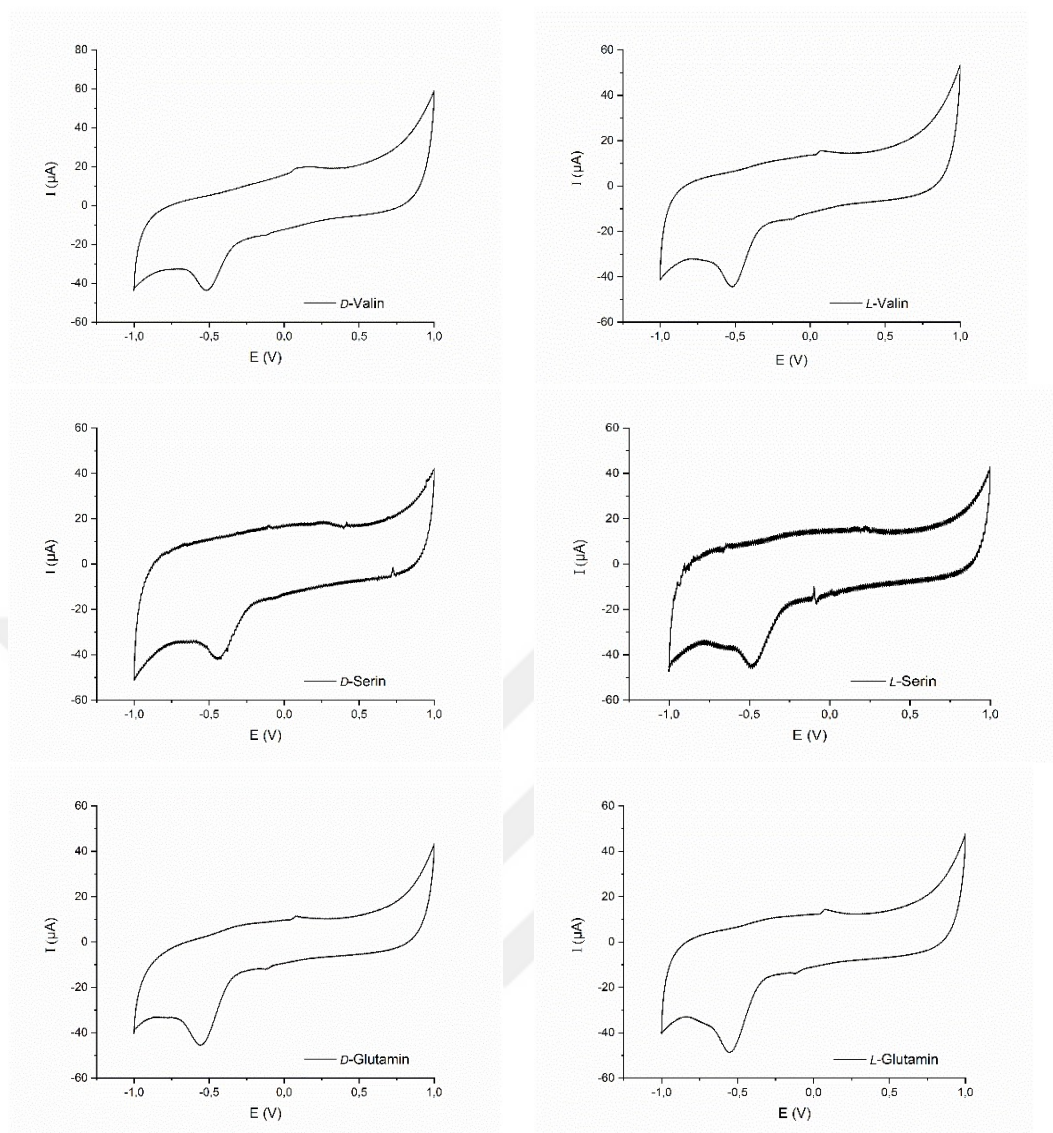
Farklı aminoasitlerin elektrokimyasal davranışları CV yöntemiyle incelenmiş ve elde edilen veriler, sensör seçimi açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve Şekil 4.6a, 4.6b, 4.6c'de sunulmuştur.



Şekil 4.6a. Elektrot üzerinde D/L aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri



Şekil 4.6b. Elektrot üzerinde *D/L* aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri



Şekil 4.6c. Elektrot üzerinde D/L aminoasitlerin CV yanıtları: Pik potansiyeli ve akım değerleri

Çizelge 4.2. β -CD@MXene/SPCE kullanarak gerçekleştirilen enantioseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

Bileşik	Sonuç	Bileşik	Sonuç
<i>L</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -aspartik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -sistein	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -sistein	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -histidin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -histidin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -serin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -serin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -valin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -valin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -penisilamin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -penisilamin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -fenilalanin	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -fenilalanin	Pik gözlenmedi
<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi	<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi

Çizelge 4.2.(devam) β -CD@MXene/SPCE kullanarak gerçekleştirilen enantioseçicilik deneylerinden elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

<i>L</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi	<i>D</i> -glutamik asit	Pik gözlenmedi
<i>L</i> - tirozin	Pik gözlendi	<i>D</i> - tirozin	Pik gözlendi

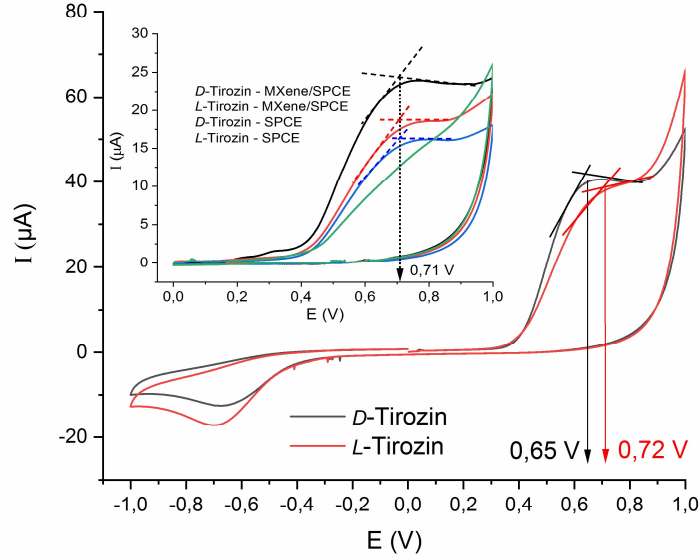
β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrotları kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde, Şekil 4.5a, Şekil 4.5b ve Şekil 4.5c’de gösterilen farklı amino asit türevlerinin *D/L* formları incelendiğinde herhangi bir karakteristik pik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, açık sistem koşullarında çalışıldığından ve çözeltiden çözünmüş oksijen uzaklaştırılmadığından, yaklaşık $-0,5/-0,6$ V potansiyel civarında oksijene özgü bir pik ortaya çıkmaktadır (Guo vd., 2021).

Öncelikle boş, modifiye edilmemiş SPCE elektrot üzerinde Şekil 4.6’da sunulan aminoasit enantiyomerlerinin döngüsel voltametrik yanıtları incelenmiş ve herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç doğrultusunda sonraki aşamalarda modifiye elektrotlar hazırlanmış; sırasıyla MXene@SPCE, β -CD@SPCE ve β -CD@MXene/SPCE elektrotları kullanılarak elektrokimyasal çalışmalar tirozin enantiyomerleri üzerinden yürütülmüştür.

CV ölçümlerinde, diğer amino asitlerle karşılaştırıldığında, en belirgin ve tekrarlanabilir pik tirozin enantiyomerleri için elde edilmiştir. Şekil 4.7’de açıkça görüldüğü üzere, β -CD@MXene/SPCE yüzeyi analit tanınmasıyla bir elektrokimyasal dönüştürücü sistem oluşturmuş ve *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerleri için sırasıyla 0,65 ve 0,72 V’da ($\Delta E_{pa} = 70$ mV) iyi tanımlanmış tersinmez anodik pikler elde edilmiştir. Bununla birlikte, modifiye edilmemiş SPCE 0.71 V’da geri dönüşsüz bir pik göstermekte, MXene/SPCE ise aynı potansiyel değerinde her iki enantiyomer (*D*- ve *L*-Tirozin) için daha yüksek akım değerleri sergilemektedir; bu durum, polarizasyon penceresinin anot bölgesinde enantiyomerik çiftler arasında herhangi bir ayrımın oluşturulmadığını göstermektedir (Şekil 4.7’nin iç ekine bakınız).

Bu sonuçlar, β -CD’nin MXene’ye bağlandığında, 2D iletken yüzeyin bu kiral etkileşimleri sinerjik adsorpsiyon, tirozin’in aromatik halkası ile π - π etkileşimi ve MXene yüzeyindeki $-O$, $-OH$ ve $-F$ gruplarının elektrostatik etkileşimleri yoluyla güçlendirdiği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca immobilize edilmiş β -CD birimleri konformasyonel olarak kısıtlanmış olup, bu durum stereoselektif bağlanmayı artırmaktadır. Bu da her enantiyomer için farklı bağlanma afinitesi ve elektron transfer ortamı ile sonuçlanmaktadır. Dolayısıyla enantioselektivite, β -CD’nin kiral

mikroçevresinden kaynaklanmakta, MXene–analit arayüz etkileşimleriyle güçlenmekte ve belirgin elektrokimyasal yanıtlarla ortaya çıkmaktadır.



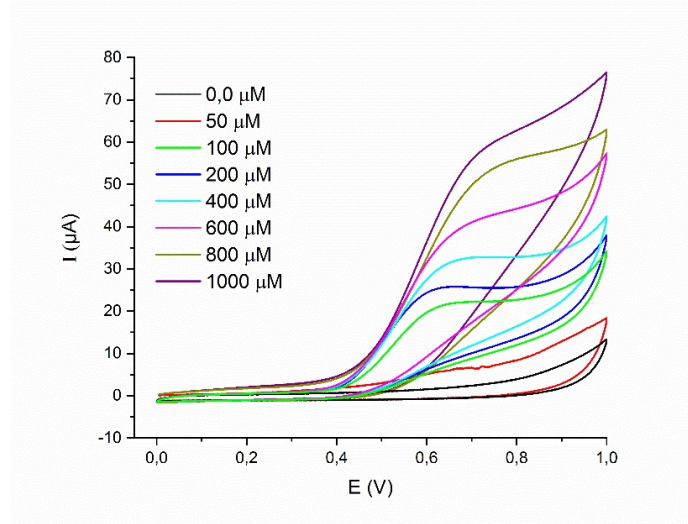
Şekil 4.7. β -CD@MXene/SPCE'de *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerlerinin döngüsel voltamogramları. Tarama hızı: $0,1 \text{ V s}^{-1}$

4.5. *D/L* Tirozin Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Çalışmalar

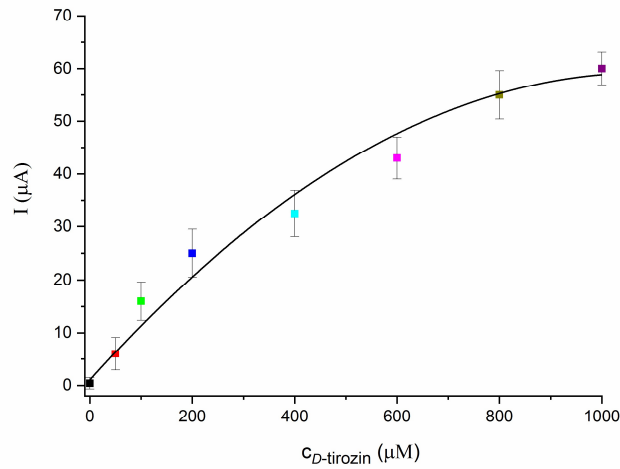
Aminoasitlerin döngüsel voltametri analizleri sonucunda, en belirgin ve tekranabilir pik yanıtı tirozin için elde edilmiştir. Diğer aminoasitlerle karşılaştırıldığında, tirozin hem sinyal netliği hem de elektrot yüzeyinde olan etkileşimi açısından üstün performans göstermiştir. Bu nedenle sonraki elektrokimyasal çalışmalarda tirozin üzerine odaklanılmıştır.

Pik akımlarının *D*- ve *L*-tirozin konsantrasyon ile ilişkisini inceleyebilmek için detaylı voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de *D*-tirozin ana çözeltisinden belirlenen konsantrasyon aralığında seyreltilerek hazırlanan örneklerle elde edilen, 0–1000 μM aralığını kapsayan anodik dönüşümlü voltamogramlar gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, yükseltgenme pik akımları konsantrasyon arttıkça belirgin bir artış sergilemektedir.

(a)

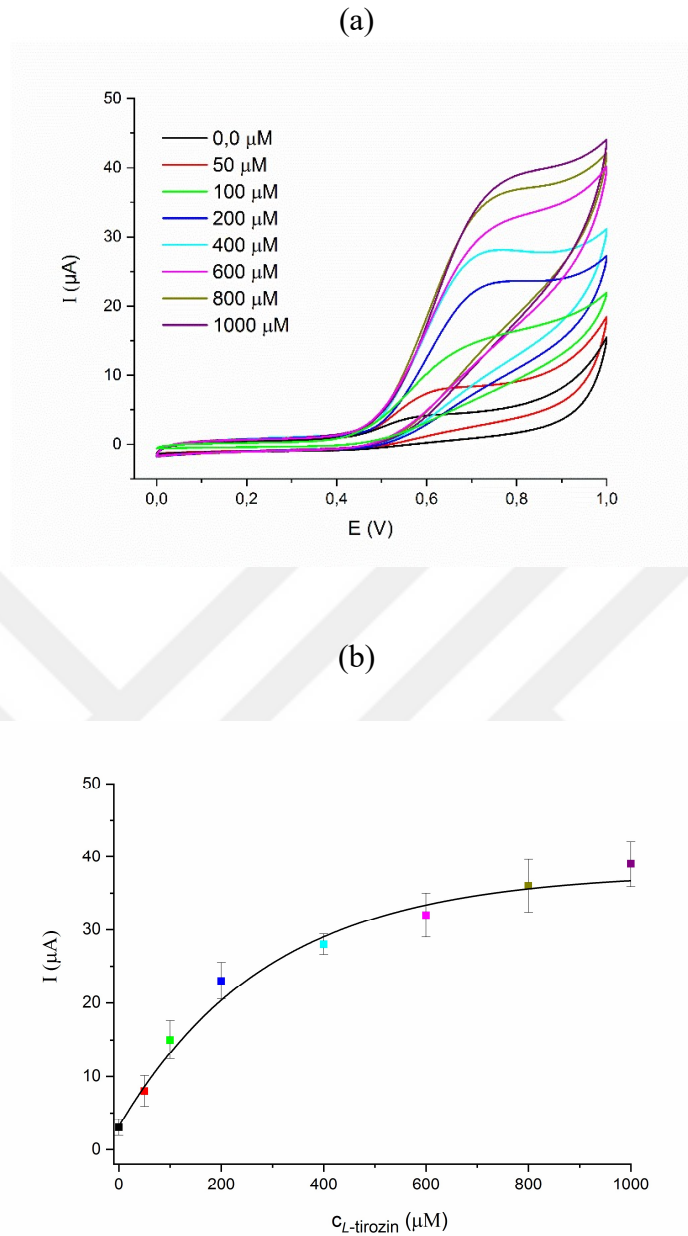


(b)



Şekil 4.8. *D*-tirozin enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0-1000 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları (a) ve CV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Tarama hızı 0,1 V s^{-1}

Şekil 4.9'da, *L*-tirozin ana çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (0–1000 μM) örneklerle elde edilen anodik dönüşümlü voltamogramlar sunulmuştur. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte yükseltgenme pik akımlarında belirgin bir artış gözlemlenmiş, bu durum *L*-tirozin'in elektrokimyasal yanıtının konsantrasyona duyarlı olduğunu ortaya koymuştur.

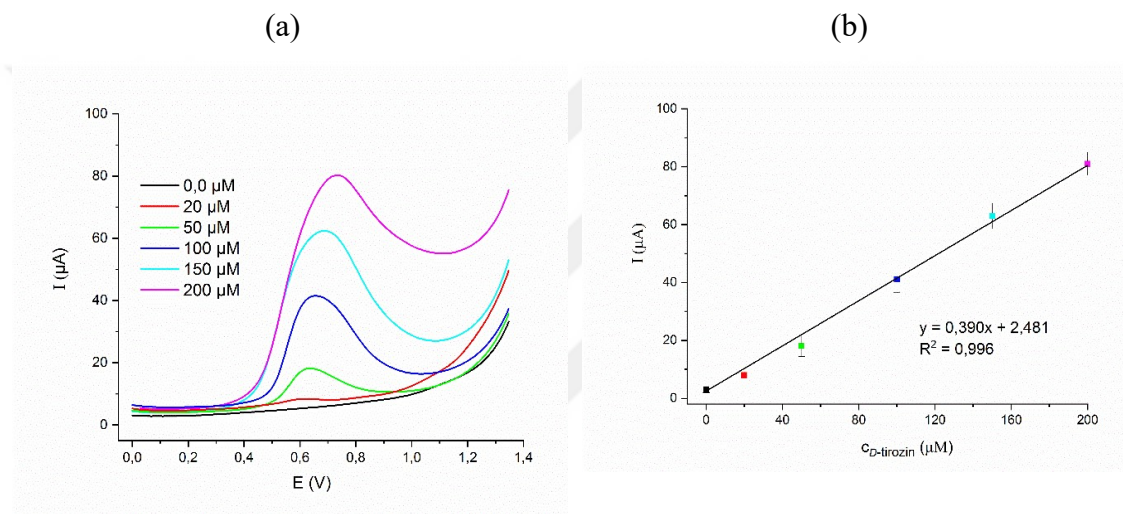


Şekil 4.9. *L*-tirozün enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0-1000 μM) anodik dönüşümlü voltamogramları (a) ve CV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Tarama hızı $0,1 \text{ V s}^{-1}$

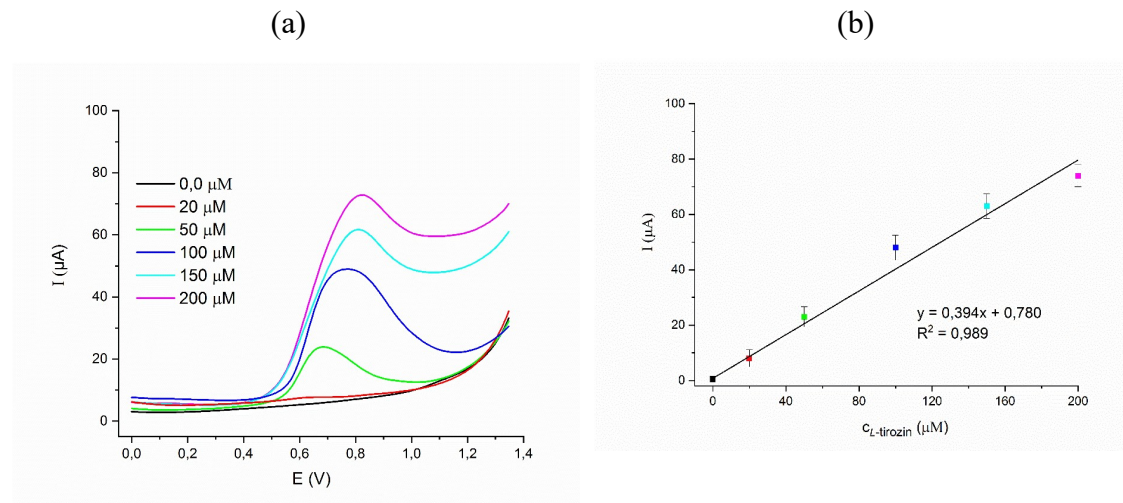
Şekil 4.8. ve 4.9'dan görüldüğü üzere, *D*- ve *L*-tirozün enantiyomerlerinin artan konsantrasyonları (0–1000 μM) ile elde edilen anodik dönüşümlü voltamogramlarda pik akımlarında düzenli bir artış gözlenmiştir. Bu eğrilerden türetilen kalibrasyon grafikleri de konsantrasyonla doğru orantılı olarak yükselmiş, böylece elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transfer süreçlerinin konsantrasyon bağımlı olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen doğrusal ilişki, $\beta\text{-CD@MXene/SPCE}$ modifiye elektrodunun

tirozin enantiyomerleri için güvenilir bir analitik yanıt verdiğini ve enantiyoseçici davranışın kantitatif olarak değerlendirilebildiğini göstermektedir.

Önceki bölümlerde *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerleri için farklı konsantrasyonlarda elde edilen CV eğrileri ve bu eğrilere dayalı kalibrasyon grafikleri sunulmuştur. Ancak bilindiği üzere daha düşük konsantrasyonlarda elektrot performansının doğrulanması ve duyarlılığın ortaya konması açısından DPV ölçümleri kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, aşağıda verilen Şekil 4.10. ve Şekil 4.11’de β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot kullanılarak *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerleri için elde edilen DPV yanıtları ve bu verilere dayalı olarak oluşturulan kalibrasyon eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.10. *D*-tirozin için artan konsantrasyonlardaki diferansiyel puls voltamogramları (a) ve DPV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$



Şekil 4.11. *L*-tirozin için artan konsantrasyonlardaki diferansiyel puls voltamogramları (a) ve DPV verilerine dayalı kalibrasyon eğrisi (b). Potansiyel adım $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Şekil 4.10. ve 4.11'de gösterildiği gibi, 0-200 µM konsantrasyon aralığında *D*- ve *L*- tirozin seyreltilerek hazırlanan numuneler kullanılarak, elektrotun daha düşük konsantrasyonları gelişmiş hassasiyetle tespit etme kabiliyetini göstermek için DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. β-CD@MXene/SPCE, geniş bir konsantrasyon aralığında her iki enantiyomer için de belirgin ve iyi tanımlanmış oksidasyon tepeleri üretmiştir. Özellikle, bu çalışmada elde edilen DPV pik akımı değerleri, β-CD ile modifiye edilmiş platformlar için Karthika vd. (2020) tarafından elde edilen değerlere oldukça benzemektedir. Bu uyum, sonuçlarımızın doğruluğunu desteklerken, kiral tirozin algılamada ilk kez burada bildirilen MXene ve β-CD'nin birlikte kullanımı, önerilen sensörün yeniliğini ve analitik gücünü vurgulamaktadır. LOD değerleri *D*- ve *L*-tirozin için sırasıyla 6,47 ve 10,63 µM, LOQ değerleri ise 19,62 ve 31,92 µM olarak hesaplanmıştır. (LOD=3,3σ/S ve LOQ=10σ/S, burada σ boş sinyalin standart sapmasını ve S regresyon çizgisinin eğimini ifade etmektedir (Chandran ve Singh, 2007)).

4.6. *D/L*-Tirozin için Farklı Tarama Hızlarında CV Analizi

Elektrokimyasal sistemlerde tarama hızı, voltammetrik yanıtın şekillenmesinde önemli bir parametredir. *D*- ve *L*-tirozin'in elektroanalitik davranışını daha iyi anlamak amacıyla, farklı tarama hızlarında voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler, elektron transfer mekanizmasının belirlenmesi ve sistemin difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığının değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

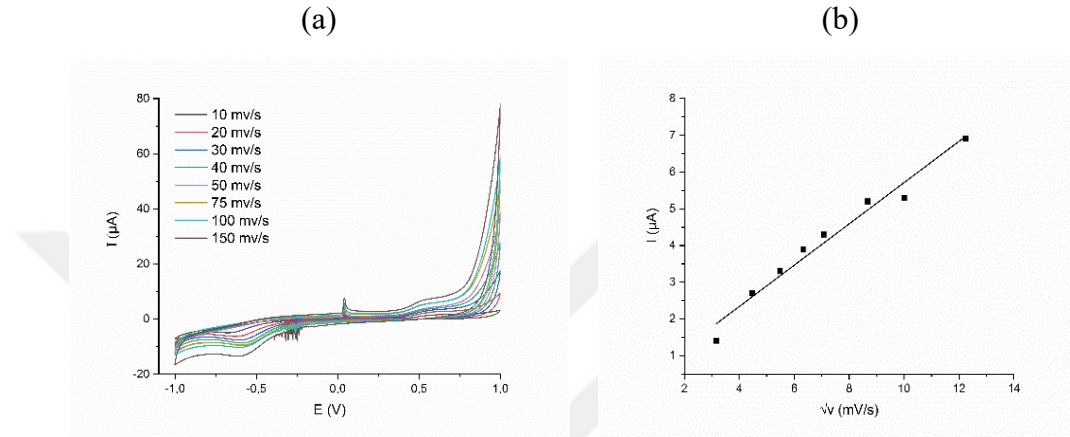
Difüzyon kontrollü elektrokimyasal sistemlerde, pik akım ile tarama hızının karekökü arasında doğrusal bir ilişki gözlenir. Bu ilişki, klasik Randles-Sevcik eşitliği ile tanımlanmaktadır (Lether, 2001). Ancak tersinmez sistemlerde bu eşitlik doğrudan uygulanamaz; bunun yerine aşağıdaki modifiye form tercih edilir ve eşitlik (4.1)'de verilmiştir.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2} \quad (4.1)$$

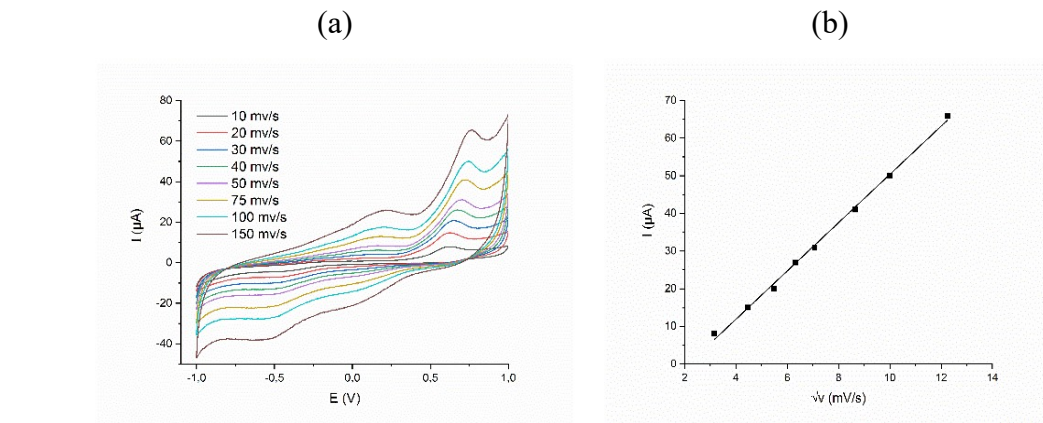
Bu eşitlikte I_p pik akımı, n elektron sayısı, α transfer katsayısı, n_a aktif elektron sayısı, A elektrot yüzey alanı, D difüzyon katsayısı, C analit konsantrasyonu ve ν tarama hızını ifade eder. Bu bağıntı, sistemin difüzyon kontrollü karakterini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

D/L-tirozin için 10–150 mV/s aralığında uygulanan farklı tarama hızlarında elde edilen voltammetrik yanıtlar Şekil 4.12 ve 4.13'te detaylı olarak sunulmuştur. Bu kapsamda, elde edilen CV eğrilerine uygun olarak pik akımı–tarama hızının karekökü

arasındaki doğrusal ilişki gösterilmektedir. Tarama hızının karekökünün pik akımı üzerindeki etkisi, 10–150 mV/s aralığında doğrusal bir ilişki göstermiştir ki bu tipik bir difüzyon kontrollü sürecin göstergesidir (de Rooij, 2003). Ayrıca, her tarama hızında tek bir pik gözlemlenmiş ve pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Bu gözlemler, sistemin difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyonu sergilediğini desteklemektedir.



Şekil 4.12. β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot ile *D*-tirozin için farklı tarama hızlarında (10–150 mV/s) elde edilen döngüsel voltamogramlar (a) ve pik akımı–tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki (b) grafiklerini karşılaştırmalı gösterimi

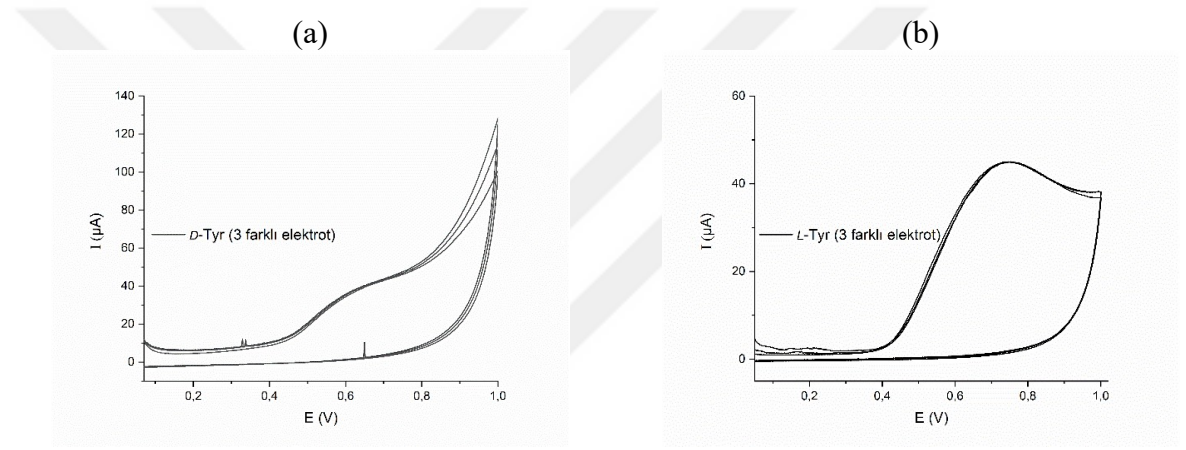


Şekil 4.13. β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrot ile *L*-tirozin için farklı tarama hızlarında (10–150 mV/s) elde edilen döngüsel voltamogramlar (a) ve pik akımı–tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki (b) grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi

4.7. D/L-Tirozin İçin Elektrokimyasal Optimizasyon Çalışmaları

4.7.1. Farklı elektrot tiplerinin tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisi

D/L-tirozin'in elektrokimyasal davranışını değerlendirmek amacıyla üç farklı elektrot tipi kullanılarak voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler, özellikle β -CD@MXene/SPCE elektrodu ile elde edilen veriler doğrultusunda, elektrot yüzey özelliklerinin voltametrik yanıt üzerindeki etkisini karşılaştırmalı olarak ortaya koymakta; aynı zamanda tekrarlanabilirlik açısından sistemin güvenilirliğini ve analitik tutarlılığını değerlendirmek için kritik bir temel sunmaktadır. Yapılan modifikasyonun tekrarlanabilirliği ise Şekil 4.14'te açıkça gösterilmiştir.



Şekil 4.14. β -CD@MXene/SPCE elektrodu ile elde edilen *D/L*-tirozin voltametri eğrileri (a,b); ölçümler yüksek tekrarlanabilirlik ve belirgin pik profilleri sergilemektedir

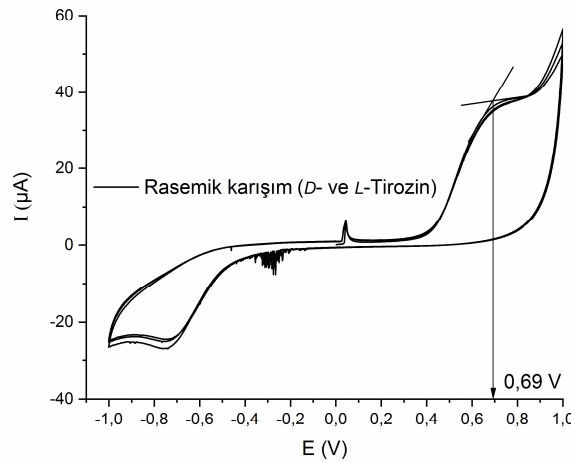
Elektrotlar neredeyse aynı yanıt vermiştir ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri *D*- ve *L*-tirozin için sırasıyla %3,4 ve %2,7 olarak hesaplanmıştır. Bu tutarlılık, sensörün güvenilirliğini ve analitik açıdan tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için kritik bir temel sunmaktadır.

β -CD@MXene/SPCE'nin tekrarlanabilirliği, amperometrik yanıtların üç kez incelenmesiyle test edilmiş ve RSD değerleri sırasıyla %3,1 ve %3,7 olarak bulunmuştur. β -CD@MXene/SPCE'nin amperometrik sinyalleri 24 saat içinde %5,0 oranında azalmış, ancak 72 saat sonrasında bile 100 μ M *D*- ve *L*-tirozin için 10 μ A'nın üzerinde maksimum akım (I_{max}) değeriyle anlamlı amperometrik yanıt kaydedilmiştir.

Bu gelişmiş stabilite, MXene'nin benzersiz özelliklerine atfedilebilir; çünkü MXene, fonksiyonelleştirilmiş β -CD için geniş ve pul benzeri yüzeyinde daha uyumlu bir ortam ve stabilizasyon sağlamaktadır.

4.7.2. Rasemik *D/L*-tirozin karışımının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Çalışmanın bu basamağında, β -CD@MXene/SPCE elektrodu kullanılarak rasemik *D/L*-tirozin karışımının elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen elektrot yüzeyi, hem yüksek iletkenliği hem de β -siklodekstrinin kiral tanıma kapasitesi sayesinde seçici ve duyarlı bir yanıt vermiştir. Özellikle 0.69 V civarında elde edilen karakteristik pik, sistemin tirozin tayininde güvenilir bir analitik sinyal sunduğunu göstermektedir. Bu bulgu, MXene tabanlı sensörlerin aminoasitlerin kiral ayrımında kullanılabilirliğini ortaya koyarken, yöntemin hızlı ve pratik oluşu da önemli bir avantaj sağlamaktadır. Elde edilen voltametrik yanıtlar ayrıntılı olarak Şekil 4.15'te sunulmuştur.

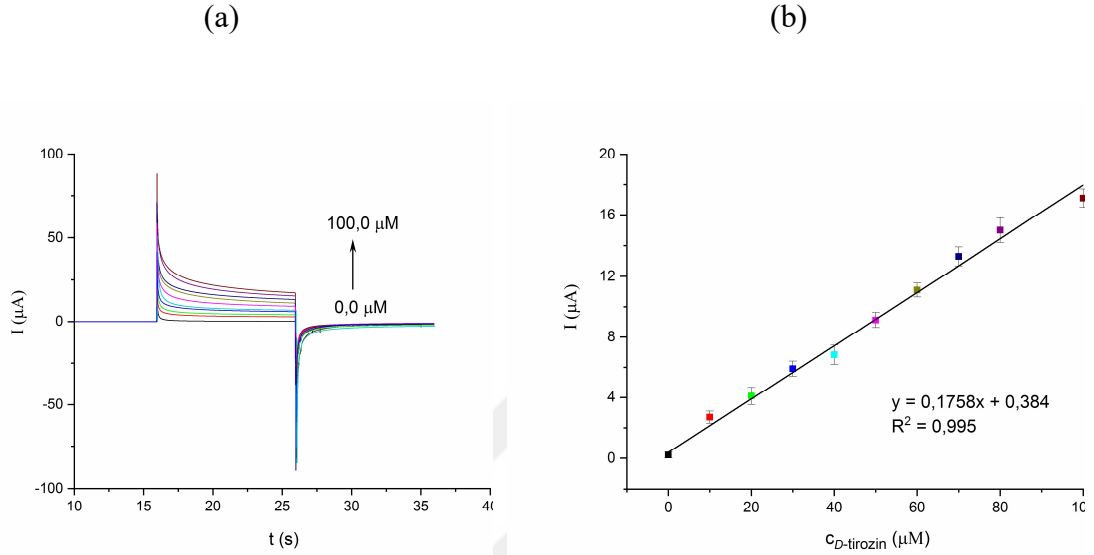


Şekil 4.15. β -CD@MXene/SPCE elektrodu üzerinde rasemik *D/L*-tirozinin voltametrik yanıtı

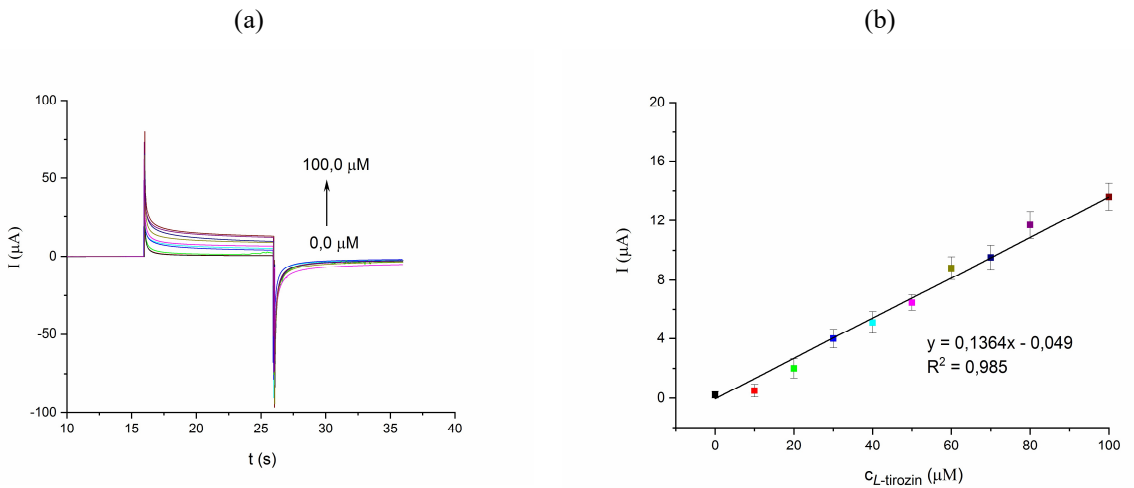
4.8. Gerçek Örnek Uygulaması: İnsan Serumunda *D/L* Tirozin Tayini

Gerçek örnek uygulaması kapsamında, insan serum örneklerinde β -CD@MXene/SPCE kullanılarak *D/L*-tirozin tayini gerçekleştirilmiştir. Düşük örnek hacmine rağmen elde edilen amperometrik yanıtlar, sensörün yüksek duyarlılıkla cevap verdiğini göstermiştir. β -CD@MXene/SPCE'nin *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerlerine (0.0–100.0 μ M) karşı amperometrik yanıtları, kronoamperometri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Oksidasyon akımlarındaki artış, CV ve DPV sonuçlarıyla tutarlı bir şekilde

ilerlemiş ve Şekil 4.16. ve 4.17’de gösterildiği gibi doğrusal bir eğilim ortaya koymuştur. İnsan serum örneklerinde *D*- ve *L*-tirozine için LOD değerleri sırasıyla 3,15 ve 4,68 μM , LOQ değerleri ise 9,45 ve 14,05 μM olarak hesaplanmıştır (Chandran & Singh, 2007).



Şekil 4.16. İnsan serumu ortamında $\beta\text{-CD@MXene/SPCE}$ modifiye elektrot kullanılarak *D*-tirozine enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0–100,0 μM) kronoamperometrik yanıtları (a) ve bu yanıtlar temel alınarak elde edilen kalibrasyon eğrisi (b). Uygulanan potansiyeller *D*-tirozine için 0,00 ve 0,65 V (Ag/AgCl, 3 M KCl’ye karşı) olarak belirlenmiştir



Şekil 4.17. İnsan serumu ortamında $\beta\text{-CD@MXene/SPCE}$ modifiye elektrot kullanılarak *L*-tirozine enantiyomerinin artan konsantrasyonlardaki (0,0–100,0 μM) kronoamperometrik yanıtları (a) ve bu yanıtlar temel alınarak elde edilen kalibrasyon eğrisi (b). Uygulanan potansiyeller *L*-tirozine için 0,00 ve 0,65 V (Ag/AgCl, 3 M KCl’ye karşı) olarak belirlenmiştir

Farklı konsantrasyonlarda elde edilen *D*- ve *L*-tirozine için CV, DPV ve CA verileri, oksidasyon pik akımlarında belirgin artışlar göstermiştir. Bu artışlar, her bir teknik için oluşturulan kalibrasyon eğrileriyle doğrusal olarak ilişkilendirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri, analit konsantrasyonu ile elektrokimyasal yanıt arasındaki ilişkiyi nicel olarak ortaya koymuş ve yöntemin analitik duyarlılığını ve doğruluğunu değerlendirmek için temel bir araç işlevi görmüştür.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada β -CD@MXene kompoziti sentezlenmiş, morfolojik ve yapısal özellikleri FE-SEM, TEM, XRD ve FTIR teknikleri ile doğrulanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon CV ve EIS ile gerçekleştirilmiş; Nyquist eğrilerinde gözlenen yarıçap değişimleri yüzey modifikasyonunun elektrot performansı üzerindeki etkisini ortaya koymuştur.

Elde edilen β -CD@MXene kompoziti, damlatma ve kurutma yöntemiyle SPCE yüzeyine modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal platform oluşturulmuştur. Bu elektrot, kiral bileşiklerin enantiyomerik ayrımında kullanılmış ve özellikle *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerleri için belirgin bir kiral tanıma davranışı sergilemiştir. Diğer amino asit enantiyomerlerinde ayrım gözlenmemesi, sistemin seçiciliğini ve özgünlüğünü vurgulamaktadır.

Voltametrik çalışmalar (CV, DPV) yalnızca *D*- ve *L*-tirozin için ayrılmış sinyaller vermiştir. Konsantrasyon artışıyla birlikte oksidasyon pik akımlarında doğrusal bir yükseliş gözlenmiş; kalibrasyon eğrileri üzerinden hesaplanan LOD ve LOQ değerleri yöntemin duyarlılığını ortaya koymuştur. Çözelti ortamında *D*- ve *L*-tirozin için LOD değerleri sırasıyla 6,47 μ M ve 10,63 μ M, LOQ değerleri ise 19,62 μ M ve 31,92 μ M olarak belirlenmiştir. Rasemik karışımların analizi sistemin seçiciliğini teyit etmiştir.

Gerçek örnek uygulamalarında, seyreltilmiş insan serumu kullanılarak gerçekleştirilen kronoamperometrik ölçümler, düşük örnek hacmine rağmen yüksek duyarlılıkla güçlü ve doğrusal yanıtlar vermiştir. Serum örneklerinde *D*- ve *L*-tirozin için LOD değerleri sırasıyla 3,15 μ M ve 4,68 μ M, LOQ değerleri ise 9,45 μ M ve 14,05 μ M olarak hesaplanmıştır. Özellikle *D*-tirozin için elde edilen güçlü ve lineer sinyaller, sistemin analitik tutarlılığını desteklemiştir.

Tekrarlanabilirlik değerlendirmeleri kapsamında, 100 μ M *D*- ve *L*-tirozin için üç farklı bağımsız elektrotla ardışık voltametrik ölçümler yapılmış; elektrotların neredeyse aynı yanıt verdiği gözlenmiştir. Hesaplanan RSD değerleri *D*-tirozin için %3,4 ve *L*-tirozin için %2,7 olarak bulunmuştur. Stabilite testlerinde ise β -CD@MXene/SPCE sensörünün 24 saat içinde başlangıç yanıtının %95'inden fazlasını koruduğu ve 72 saat sonunda dahi 100 μ M *D*- ve *L*-tirozin için 10 μ A üzerinde güçlü I_{max} değerleri verdiği belirlenmiştir. Bu dikkat çekici stabilite, geniş yüzey alanına sahip pul benzeri yapısıyla

MXene'in, fonksiyonelleştirilmiş β -CD için yüksek uyumlu ve stabilize edici bir ortam sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Karşılaştırmalı elektrot testleri, β -CD@MXene/SPCE'nin yalnızca MXene veya yalnızca β -CD kullanılan çalışmalara kıyasla daha yüksek seçicilik, daha düşük RSD değerleriyle daha iyi tekrarlanabilirlik ve gelişmiş stabilite sunduğunu göstermiştir. Bu bulgular, geliştirilen elektrotun uzun vadeli uygulamalarda güvenilirliğini ve pratik önemini vurgulamaktadır.

Sonuç olarak, β -CD@MXene kompoziti, *D*- ve *L*-tirozin enantiyomerlerinin ayırımında yüksek duyarlılık, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve uzun süreli stabilite sağlayan yenilikçi bir elektrokimyasal kiral sensör materyali olarak öne çıkmaktadır. Çalışma, MXene ve β -CD'nin ilk kez birlikte kullanılarak yeni bir kiral sensör platformu geliştirilmesi bakımından özgünlük taşımakta; elde edilen sonuçlar, biyolojik örneklerde enantiyomer tayini için güçlü bir alternatif yöntem sunmaktadır.

Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde, β -CD@MXene/SPCE modifiye elektrotların kiral yapıların enantiyomerlerine karşı gösterdiği farklı afiniteler sonucu ortaya çıkan elektrokimyasal yanıtlar üç temel faktörle açıklanabilmektedir:

- (i) MXene tabanlı modifiye elektrotlar, yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özellikleri sayesinde elektron transferini kolaylaştırarak güçlü elektrokimyasal sinyaller üretmektedir.
- (ii) β -CD gibi kiral seçici hidrofilik moleküllerle fonksiyonlandırıldığında, MXene yapısının tabakalı morfolojisi korunmakta ve yüzeyde yığılma engellenerek daha fazla aktif bölgeye erişim sağlanmaktadır; bu durum elektrotun SPCE ve saf MXene'e kıyasla daha yüksek katalitik aktivite göstermesine katkı sunmaktadır.
- (iii) β -CD moleküllerinin boşluklu yapısı, kiral moleküllerle konuk-misafir etkileşimi kurarak enantiyomerler arasında seçici bağlanma davranışı sergilemekte; bu da elektrokimyasal ölçümlerde potansiyel kaymalarına neden olan serbest Gibbs enerjisi farklılıklarını ortaya çıkarmaktadır.

Çizelge 5.1. MXene ve β -CD Kullanılarak *D/L*-Tirozin Tayini Çalışmaları

Analit	Elektrot Modifikasyonu	Çalışma aralığı	TS	Gerçek numune	Ref.
Tirozin	MXene/CNTs/Cu-MOF/GCE	0,53 μ M–232.46 μ M	0,19 μ M	insan serumu	(Chen vd., 2022)
3NTyr	NS-GQDs@MXene	PBS içinde: 0,02–150 μ M, insan serumu içinde: 0,05–200 μ M	4,2 nM PBS içinde: 7 nM insan serumu içinde	insan serumu	(Anh vd., 2024)
<i>L</i> -Tyr	TiO ₂ @ rGO/ β -CD/GCE	0,01 μ M–192 mM	7,6 nM	meyve suyu, tirozin tablet	(Nagarajan vd., 2022b)
<i>L</i> -Tyr	CuO/ β -CD/Nf/GCE	0,01 - 100 μ M	0,0082 μ M	kan serumu ve idrar numunesi	(Karthika vd., 2020)
<i>D/L</i> -Tyr	Mal- β CD/BP NSs/GCE	0,01 mM – 1,0 mM	-	-	(Zou vd., 2020)
<i>D/L</i> -Tyr	SGO-NH ₂ - β CD/BPNSs/GCE	-	-	-	(Zou vd., 2021)
<i>D/L</i> -Tyr	MPC-SCD/GCE	1–500 μ M	0,20 μ M (<i>D</i> -Tyr) ve 0,26 μ M (<i>L</i> -Tyr)	-	(Zhao vd., 2020)

Çizelge 5.1’de görüldüğü üzere literatürde *D/L*-tirozin tayinine yönelik çalışmalar, MXene ve β -CD malzemelerinin ayrı ayrı kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında ise her iki malzeme aynı anda kullanılarak *D/L*-tirozinin ayırt edilmesi başarıyla sağlanmıştır. Bu yaklaşım, çalışmanın literatüre katkısını ortaya koymakta ve yenilikçi ile özgün yönünü ileriye taşımaktadır.

5.2. Öneriler

Geliştirilen elektrokimyasal sistemin farklı amino asit izomerleri ve biyolojik belirteçler için uygulanabilirliği değerlendirilebilir. Elektrot modifikasyon sürecinin daha pratik ve otomasyona uygun hale getirilmesi, sistemin klinik ve endüstriyel kullanımı açısından önemli avantajlar sağlayacaktır. Ayrıca, daha geniş örneklem gruplarıyla gerçekleştirilecek doğrulama çalışmaları, sistemin biyomedikal alandaki geçerliliğini ve güvenilirliğini artırabilir. β -CD@MXene kompozitinin farklı oranlarda kullanımıyla sistemin duyarlılığı ve seçiciliği optimize edilebilir. Bununla birlikte, kullanılan SPCE elektrotların yüzeyinin ince olması nedeniyle bazı ölçümlerde sinyal alınmasında zorluk yaşanmış ve örnek çözeltinin elektrot üzerinde sabit kalması zaman zaman güçleşmiştir. Bu nedenle, daha kalın yüzeyli veya modifiye edilmiş elektrotların tercih edilmesi, ölçüm tekrarlanabilirliğini artırabilir. Gerçek örnek uygulamalarında ise amino asit çözeltilerinin taze olarak hazırlanıp kullanılması, daha güvenilir voltametrik yanıtlar elde edilmesini sağlayabilir. Uzun süre saklanması gereken çözeltilerin hava geçirmeyen şekilde kapatılmış cam şişelerde ve buzdolabında muhafaza edilmesi, çözeltinin stabilitesini koruyarak elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkileyebilir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, geliştirilen elektrokimyasal platformun hem akademik araştırmalarda hem de ireli tamamlayıcı çalışmalarda potansiyel bir araç olarak kullanılması mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- Aderyani, S., Flouda, P., Shah, S. A., Green, M. J., Lutkenhaus, J. L., ve Ardebili, H. (2021). Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. *Electrochimica Acta*, 390, 138822. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138822>
- Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., ... ve Barsoum, M. W. (2015). Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (mxenes). *ACS nano*, 9(10), 9507-9516. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.5b03591>
- Anh, N. T. N., Huynh, T. V., Nguyen, T. K. A., ve Doong, R. A. (2024). MXene nanosheet-derived N, S-doped graphene quantum dots for ultrasensitive and selective detection of 3-nitro-l-tyrosine in human serum. *Analytica Chimica Acta*, 1292, 342237. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342237>
- Baig, N., Kammakakam, I., ve Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials advances*, 2(6), 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Bahar, A. (2021). *Kiralitenin İlaç Güvenliliğine ve Maliyetine Yansımalarının Değerlendirilmesi* [Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Bandookwala, M., Thakkar, D., ve Sengupta, P. (2020). Advancements in the analytical quantification of nitroxidative stress biomarker 3-nitrotyrosine in biological matrices. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50(3), 265-289. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1623010>
- Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G., ve Kumar, A. (2022). Electrochemical sensors and their applications: A review. *Chemosensors*, 10(9), 363. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090363>
- Barhoum, A., ve García-Betancourt, M. L. (2018). Physicochemical characterization of nanomaterials: Size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*, 279-304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5>
- Bonyadi, F., Kavruk, M., Ucak, S., Cetin, B., Bayramoglu, G., Dursun, A. D., ... ve Ozalp, V. C. (2024). Real-time biosensing bacteria and virus with quartz crystal microbalance: Recent advances, opportunities, and challenges. *Critical reviews in analytical chemistry*, 54(8), 2888-2899. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2211164>
- Brett, C. M. A. (2022). Electrochemical impedance spectroscopy in the characterisation and application of modified electrodes for electrochemical sensors and biosensors. *Molecules*, 27(5), 1497. <https://doi.org/10.3390/molecules27051497>

- Carillo, M. R., Bertapelle, C., Scialò, F., Siervo, M., Spagnuolo, G., Simeone, M., ... ve Digilio, F. A. (2020). L-Carnitine in drosophila: A review. *Antioxidants*, 9(12), 1310. <https://doi.org/10.3390/antiox9121310>
- Chandran, S., ve Singh, R. P. (2007). Comparison of various international guidelines for analytical method validation. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 62(1), 4-14. <https://doi.org/10.1691/ph2007.1.5064>
- Chen, F., Niu, X., Yang, X., Pei, H., Guo, R., Liu, N., ve Mo, Z. (2021). Self-assembled reduced graphene oxide/polyaniline/sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite for voltammetric recognition of tryptophan enantiomers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(9), 11791-11804. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05809-6>
- Chen, J., Chen, Y., Li, S., Yang, J., Dong, J., ve Lu, X. (2022). MXene/CNTs/Cu-MOF electrochemical probe for detecting tyrosine. *Carbon*, 199, 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.07.021>
- Cui, Y. Y., He, X. Q., Yang, C. X., ve Yan, X. P. (2021). Application of microporous organic networks in separation science. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 139, 116268. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116268>
- Cui, Y. Y., Yang, C. X., ve Yan, X. P. (2020). Thiol-yne click post-modification for the synthesis of chiral microporous organic networks for chiral gas chromatography. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(4), 4954-4961. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b22023>
- Curcio, R., Lunetti, P., Zara, V., Ferramosca, A., Marra, F., Fiermonte, G., Cappello, A. R., De Leonardis, F., Capobianco, L., ve Dolce, V. (2020). Drosophila melanogaster mitochondrial carriers: Similarities and differences with the human carriers. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(17), 6052. <https://doi.org/10.3390/ijms21176052>
- Demirelli, K., Dere, A., Barım, E., Tuncer, H., ve Yakuphanoglu, F. (2024). Photonic device application of a self-driven mxene based nanocomposite. *Synthetic Metals*, 309, 117770. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117770>
- Demelezi, V. (2018). *Tetraoksokaliks [2] aren [2] triazin-bazlı kiral bileşiklerinin sentezi ve enantiyoselektif reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı* [Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Necmettin Erbakan Üniversitesi.
- Deng, Y., Wang, Y., Xiao, X., Saucedo, B. J., Zhu, Z., Xie, M., ... ve Chen, J. (2022). Progress in hybridization of covalent organic frameworks and metal-organic frameworks. *Small*, 18(38), 2202928. <https://doi.org/10.1002/sml.202202928>
- De Rooij, D. M. (2003). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 50(5). <https://doi.org/10.1108/acmm.2003.12850eae.001>
- Dinu, A., ve Apetrei, C. (2020). A review on electrochemical sensors and biosensors used in phenylalanine electroanalysis. *Sensors*, 20(9), 2496.

- <https://doi.org/10.3390/s20092496>
- Du, Y., Mo, Z., Shuai, C., Pei, H., Wang, J., Chen, Y., ... ve He, S. (2021). Construction of a novel highly electroactive nano-composite film modified with cellulose gum for the electrochemical recognition of tryptophan isomers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 898, 115636. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115636>
- Du, Y., Mo, Z., Wang, J., Shuai, C., Pei, H., Chen, Y., ve Yue, R. (2021). A novel chiral carbon nanocomposite based on cellulose gum modifying chiral tri-electrode system for the enantio-recognition of tryptophan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115390. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115390>
- Ferlazzo, A., Espro, C., Iannazzo, D., Bonavita, A., ve Neri, G. (2023). Yttria-zirconia electrochemical sensor for the detection of tyrosine. *Materials Today Communications*, 35, 106036. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106036>
- Ferreira, L., Mascarenhas-Melo, F., Rabaça, S., Mathur, A., Sharma, A., Giram, P. S., ... ve Paiva-Santos, A. C. (2023). Cyclodextrin-based dermatological formulations: Dermopharmaceutical and cosmetic applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 221, 113012. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.113012>
- Gao, W., Zhang, W., Yu, H., Xing, W., Yang, X., Zhang, Y., ve Liang, C. (2022). 3D CNT/MXene microspheres for combined photothermal/photodynamic/chemo for cancer treatment. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 10, 996177. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.996177>
- Guo, Y., Yang, M., Xie, R. C., ve Compton, R. G. (2021). The oxygen reduction reaction at silver electrodes in high chloride media and the implications for silver nanoparticle toxicity. *Chemical Science*, 12(1), 397-406. <https://doi.org/10.1039/D0SC04295A>
- Gómez-Urbano, J. L., Gómez-Cámer, J. L., Botas, C., Rojo, T., ve Carriazo, D. (2019). Graphene oxide-carbon nanotubes aerogels with high sulfur loadings suitable as binder-free cathodes for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 412, 408-415. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.077>
- Gonçalves-Filho, D., ve De Souza, D. (2024). Trends in pulse voltammetric techniques applied to foodstuffs analysis: The food additives detection. *Food chemistry*, 454, 139710. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139710>
- Gong, T., Zhu, S., Huang, S., Gu, P., Xiong, Y., Zhang, J., ve Jiang, X. (2022). A renewable electrochemical sensor based on a self-assembled framework of chiral molecules for efficient identification of tryptophan isomers. *Analytica Chimica Acta*, 1191, 339276. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339276>
- Griffin, C., ve Giurgiutiu, V. (2023). Piezoelectric wafer active sensor transducers for acoustic emission applications. *Sensors*, 23(16), 7103. <https://doi.org/10.3390/s23167103>
- Gogotsi, Y., ve Huang, Q. (2021). MXenes: two-dimensional building blocks for future materials and devices. *ACS nano*, 15(4), 5775-5780. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c03161>

- Hancu, G., Papp, L. A., Tóth, G., ve Kelemen, H. (2021). The use of dual cyclodextrin chiral selector systems in the enantioseparation of pharmaceuticals by capillary electrophoresis: An overview. *Molecules*, 26(8), 2261. <https://doi.org/10.3390/molecules26082261>
- Haupt, K., Medina Rangel, P. X., ve Bui, B. T. S. (2020). Molecularly imprinted polymers: antibody mimics for bioimaging and therapy. *Chemical reviews*, 120(17), 9554-9582. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c00428>
- Henriksen, T. V., Drue, S. O., Frydendahl, A., Demuth, C., Rasmussen, M. H., Reinert, T., ... ve Andersen, C. L. (2022). Error characterization and statistical modeling improves circulating tumor DNA detection by droplet digital PCR. *Clinical chemistry*, 68(5), 657-667. <https://doi.org/10.1093/clinchem/hvab274>
- Irfan, A., Al-Zeidaneen, F. K., Ahmed, I., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M. A., Ullah, S., ve Abbas, G. (2020). Synthesis, characterization and quantum chemical study of optoelectronic nature of ferrocene derivatives. *Bulletin of Materials Science*, 43(1), 45. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-019-1992-0>
- Jaya, R. P. (2020). Porous concrete pavement containing nanosilica from black rice husk ash. In *New Materials in Civil Engineering* (pp. 493-527). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00014-4>
- Ji, G., Tian, J., Xing, F., ve Feng, Y. (2022). Optical biosensor based on graphene and its derivatives for detecting biomolecules. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(18), 10838. <https://doi.org/10.3390/ijms231810838>
- Ji, J., Qu, L., Wang, Z., Li, G., Feng, W., ve Yang, G. (2022). A facile electrochemical chiral sensor for tryptophan enantiomers based on multiwalled carbon nanotube/hydroxypropyl- β -cyclodextrin functionalized carboxymethyl cellulose. *Microchemical Journal*, 175, 107133. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107133>
- Ji, M., Cao, F., Li, S., Xie, L., ve Jiang, Y. (2025). Electrochemical recognition of phenylalanine enantiomers based on silver nanoparticles modified aminated carbon nanotubes. *Chirality*, 37(3), e70029. <https://doi.org/10.1002/chir.70029>
- Kalambate, P. K., Dhanjai, Sinha, A., Li, Y., Shen, Y., ve Huang, Y. (2020). An electrochemical sensor for ifosfamide, acetaminophen, domperidone, and sumatriptan based on self-assembled MXene/MWCNT/Chitosan nanocomposite thin film. *Microchimica Acta*, 187(7), 402. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04366-9>
- Karthika, A., Rosaline, D. R., Inbanathan, S. S. R., Suganthi, A., ve Rajarajan, M. (2020). Fabrication of cupric oxide decorated β -cyclodextrin nanocomposite solubilized Nafion as a high performance electrochemical sensor for L-tyrosine detection. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109145. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109145>

- Krabicová, I., Appleton, S. L., Tannous, M., Hoti, G., Caldera, F., Rubin Pedrazzo, A., Cecone, C., Cavalli, R., ve Trotta, F. (2020). History of cyclodextrin nanosponges. *Polymers*, 12(5), 1122. <https://doi.org/10.3390/polym12051122>
- Lamothe, N., Elliott, K., Pei, Y., Shi, Y., Macdonald, K., Payne, S. J., ve She, Z. (2024). Electrochemical detection of manganese in drinking water with chronoamperometry. *Electrocatalysis*, 15(4), 353-362. <https://doi.org/10.1007/s12678-024-00878-7>
- Larson, J. M., Bechtel, H. A., ve Kostecki, R. (2024). Detection and signal processing for near-Field nanoscale fourier transform infrared spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 34(46), 2406643. <https://doi.org/10.1002/adfm.202406643>
- Laviron, E. J. J. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1), 19-28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- Le, T. A., Bui, Q. V., Tran, N. Q., Cho, Y., Hong, Y., Kawazoe, Y., ve Lee, H. (2019). Synergistic effects of nitrogen doping on mxene for enhancement of hydrogen evolution reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(19), 16879-16888. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b04470>
- Lee, D. H., ve Lee, W. Y. (2025). Enantioselective electrochemical L-phenylalanine sensor based on molecularly imprinted polymer embedded with redox probes. *Microchemical Journal*, 209, 112641. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.112641>
- Lei, P., Zhou, Y., Zhang, G., Zhang, Y., Zhang, C., Hong, S., ... ve Shuang, S. (2019). A highly efficient chiral sensing platform for tryptophan isomers based on a coordination self-assembly. *Talanta*, 195, 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.084>
- Lether, F. G. (2001). A family of approximations for the numerical computation of the Randles-Sevcik function in electrochemistry. *Journal of mathematical chemistry*, 2001, 30.3: 289-297. <https://doi.org/10.1023/A:1015171626819>
- Li, H., Fan, R., Zou, B., Yan, J., Shi, Q., ve Guo, G. (2023). Roles of mxenes in biomedical applications: recent developments and prospects. *Journal of nanobiotechnology*, 21(1), 73. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-01809-2>
- Li, M., Chen, T., Gooding, J. J., ve Liu, J. (2019). Review of carbon and graphene quantum dots for sensing. *ACS sensors*, 4(7), 1732-1748. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssensors.9b00514>
- Liang, J., Song, Y., Zhao, Y., Gao, Y., Hou, J., ve Yang, G. (2023). A sensitive electrochemical sensor for chiral detection of tryptophan enantiomers by using carbon black and β -cyclodextrin. *Microchimica Acta*, 190(11), 433. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-06011-7>
- Liu, J., Ding, X., Fu, Y., Xiang, C., Yuan, Y., Zhang, Y., ve Yu, P. (2021). Cyclodextrins based delivery systems for macro biomolecules. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 212, 113105. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113105>

- Liu, Y., Li, X., Zhang, Y. N., ve Zhao, Y. (2021). Fiber-optic sensors based on Vernier effect. *Measurement*, 167, 108451.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108451>
- Lorencova, L., Kasak, P., Kosutova, N., Jerigova, M., Noskovicova, E., Vikartovska, A., ... ve Tkac, J. (2024). MXene-based electrochemical devices applied for healthcare applications. *Microchimica Acta*, 191(2), 88.
<https://doi.org/10.1007/s00604-023-06163-6>
- Luo, Z., Xu, M., Wang, R., Liu, X., Huang, Y., ve Xiao, L. (2021). Magnetic Ti₃C₂ mxene functionalized with β -cyclodextrin as magnetic solid-phase extraction and in situ derivatization for determining 12 phytohormones in oilseeds by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Phytochemistry*, 183, 112611.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2020.112611>
- Ma, R., Feng, Y., Chen, J., Liu, W., Xue, W., Shi, Y., ve Zhu, Z. (2025). L-Asa bifunctionalized MXene-based composites for tryptophan enantiomer recognition. *Microchemical Journal*, 115429. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115429>
- Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., ve Mulchandani, A. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, 21(19), 6578. <https://doi.org/10.3390/s21196578>
- Murugan, P., Annamalai, J., Atchudan, R., Govindasamy, M., Nallaswamy, D., Ganapathy, D., Reshetilov, A., ve Sundramoorthy, A. K. (2022). Electrochemical sensing of glucose using glucose Oxidase/PEDOT:4-Sulfocalix [4]arene/mxene composite modified electrode. *Micromachines*, 13(2), 304.
<https://doi.org/10.3390/mi13020304>
- Nagarajan, V., Arumugam, B., Annaraj, J., ve Ramaraj, S. K. (2022). Design of rutile nanospheres decorated rGO/ β -CD nanoflakes composite: a sustainable electrocatalyst for effective non-enzymatic determination of L-tyrosine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 351, 130955.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130955>
- Niu, X., Yang, X., Li, H., Liu, J., Liu, Z., ve Wang, K. (2020). Application of chiral materials in electrochemical sensors. *Microchimica Acta*, 187(12), 676.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04646-4>
- Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., ... ve Barsoum, M. W. (2012). Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 6(2), 1322-1331. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn204153h>
- Otgonbayar, Z., ve Oh, W. C. (2023). Comprehensive and multi-functional mxene based sensors: an updated review. *FlatChem* 40: 100524.
<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100524>
- Prakash, N. J., ve Kandasubramanian, B. (2021). Nanocomposites of mxene for industrial applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 862, 158547.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158547>

- Palanisamy, S., Thangavelu, K., Chen, S. M., Velusamy, V., Chang, M. H., Chen, T. W., ... ve Ramaraj, S. K. (2017). Synthesis and characterization of polypyrrole decorated graphene/ β -cyclodextrin composite for low level electrochemical detection of mercury (II) in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 888-894. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.068>
- Parker, T., Zhang, D., Bugallo, D., Shevchuk, K., Downes, M., Valurouthu, G., ... ve Gogotsi, Y. (2024). Fourier-transform infrared spectral library of mxenes *Chemistry of materials*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.4c01536>
- Petitjean, M. (2020). Comment on “Bad language”: Resolving some ambiguities about chirality. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(20), 7650-7651. <https://doi.org/10.1002/anie.201904314>
- Pohanka, M. (2025). Piezoelectric chemosensors and biosensors in medical diagnostics. *Biosensors*, 15(3), 197. <https://doi.org/10.3390/bios15030197>
- Ponnaiah, S. K., Prakash, P., ve Vellaichamy, B. (2018). A new analytical device incorporating a nitrogen doped lanthanum metal oxide with reduced graphene oxide sheets for paracetamol sensing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 44, 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.016>
- Rasheed, P. A., Pandey, R. P., Jabbar, K. A., Ponraj, J., ve Mahmoud, K. A. (2019). Sensitive electrochemical detection of L-cysteine based on a highly stable Pd@Ti₃C₂T_x (mxene) nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, 11(30), 3851-3856. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ay/c9ay00912d>
- Ronchi, R. M., Arantes, J. T., ve Santos, S. F. (2019). Synthesis, structure, properties and applications of mxenes: *Ceramics International*, 45(15), 18167-18188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.114>
- Salim, O., Mahmoud, K. A., Pant, K. K., ve Joshi, R. K. (2019). Introduction to mxenes: synthesis and characteristics. *Materials Today Chemistry*, 14, 100191. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.010>
- Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., ve Swager, T. M. (2018). Carbon nanotube chemical sensors. *Chemical reviews*, 119(1), 599-663. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00340>
- Shi, J., Du, M., Chen, Y., Li, Q., Xu, D., Zhang, G., ve Pang, H. (2025). MXene functionalized cathodes, anodes, and separators for batteries. *Chemical Engineering Journal*, 160809. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160809>
- Shrivastava, A., ve Gupta, V. B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron. Young Sci*, 2(1), 21-25. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>
- Soomro, R. A., Jawaid, S., Zhu, Q., Abbas, Z., ve Xu, B. (2020). A mini-review on mxenes as versatile substrate for advanced sensors. *Chinese Chemical Letters*, 31(4), 922-930. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.12.005>

- Staszak, K., Wieszczycka, K., Marturano, V., ve Tylkowski, B. (2019). Lanthanides complexes—chiral sensing of biomolecules. *Coordination Chemistry Reviews*, 397, 76-90. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.017>
- Sun, X., Lin, C., Ning, F., Zhang, M., Fu, H., Zhang, H., ve Hu, P. (2023). Synthesis of chiral cyclodextrin metal-organic framework modified with platinum on glassy carbon electrodes: Electrochemical chiral recognition of methionine enantiomers. *Electroanalysis*, 35(5), e202200462. <https://doi.org/10.1002/elan.202200462>
- Suresh, S., Athira, B. S., Akhila, N. S., Vijaya, L., Chandran, A., ve Gowd, E. B. (2025). Anisotropic poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)/mxene aerogel-based piezoelectric nanogenerator for efficient kinetic energy harvesting and self-powered force sensing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(6), 9818-9829. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.4c19733>
- Tang, B., Wang, W., Hou, H., Liu, Y., Liu, Z., Geng, L., ... ve Luo, A. (2022). A β -cyclodextrin covalent organic framework used as a chiral stationary phase for chiral separation in gas chromatography. *Chinese Chemical Letters*, 33(2), 898-902. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.089>
- Thamvichai, R., Pike, D., Greenberg, J., ve Ashok, A. (2023, June). Classifiers for material discrimination with dual modality x-ray transmission and coherent x-ray diffraction system. In *Anomaly Detection and Imaging with X-Rays (ADIX) VIII* (Vol. 12531, pp. 18-24). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2664196>
- Urbankowski, P., Anasori, B., Makaryan, T., Er, D., Kota, S., Walsh, P.L., ... ve Gogotsi, Y. (2016). Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (mxene). *Nanoscale*, 8(22), 11385-11391. <https://doi.org/10.1039/C6NR02253G>
- Wen, Y., He, M. Q., Yu, Y. L., ve Wang, J. H. (2021). Biomolecule-mediated chiral nanostructures: a review of chiral mechanism and application. *Advances in Colloid and Interface Science*, 289, 102376. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102376>
- Wang, R., Jang, W. Y., Zhang, W., Reddy, C. V., Kakarla, R. R., Li, C., ... ve Aminabhavi, T. M. (2023). Emerging two-dimensional (2D) mxene-based nanostructured materials: Synthesis strategies, properties, and applications as efficient pseudo-supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 472, 144913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144913>
- Wu, T., Zhao, H., Zhu, X., Xing, Z., Liu, Q., Liu, T., ... ve Sun, X. (2020). Identifying the origin of Ti^{3+} activity toward enhanced electrocatalytic N_2 reduction over TiO_2 nanoparticles modulated by mixed-valent copper. *Advanced Materials*, 32(30), 2000299. <https://doi.org/10.1002/adma.202000299>
- Yang, F., Qi, X., Chen, Y., Tang, K., Fang, M., Song, Y., Liu, J., ve Zhang, L. (2025). A novel chiral molecularly imprinted electrochemical sensor based on β -CD functionalized graphene quantum dots for enantioselective detection of D-carnitine. *Foods*, 14(9), 1648. <https://doi.org/10.3390/foods14091648>
- Yang, W., Cadwallader, K. R., Liu, Y., Huang, M., ve Sun, B. (2019). Characterization of typical potent odorants in raw and cooked toona sinensis (A. Juss.) M. Roem. by instrumental-sensory analysis techniques. *Food Chemistry*, 282, 153-163.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.112>

- Yağmuroğlu, O. (2017). *Kimyasal savaş ajanlarının tespitine yönelik paraokson temelli sensörler geliştirilmesi* [Yayınlanmamış Doktora Tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Ye, Q., Guo, L., Wu, D., Yang, B., Tao, Y., Deng, L., ve Kong, Y. (2019). Covalent functionalization of bovine serum albumin with graphene quantum dots for stereospecific molecular recognition. *Analytical Chemistry*, 91(18), 11864-11871. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.9b02605>
- Yu, H. P., Bi, X. D., He, Y. J., Cui, Y. Y., ve Yang, C. X. (2023). Microporous organic network: superhydrophobic coating to protect metal-organic frameworks from hydrolytic degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(30), 36822-36830. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c08458>
- Zhang, J., ve Ma, P. X. (2013). Cyclodextrin-based supramolecular systems for drug delivery: recent progress and future perspective. *Advanced drug delivery reviews*, 65(9), 1215-1233. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.05.001>
- Zhang, R., Jiao, S., Zheng, X., Liu, J., ve Tang, K. (2025). MXene in sensor applications: Types, Progress and Prospects. *Materials Today Communications*, 112608. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112608>
- Zhang, X., Wang, F., ve Chen, Z. (2024). Electrochemical chiral sensor for recognition of amino acid enantiomers with cyclodextrin-based microporous organic networks. *Analytica Chimica Acta*, 1316, 342879. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342879>
- Zhang, Z., Wang, J., Pei, H., Guo, R., Liu, N., ve Mo, Z. (2023). β -Cyclodextrin dinuclear copper supported on graphene/polypyrrole nanocomposites as an electrochemical sensor for enantioselectivity recognition of tryptophan enantiomers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(11), 989. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10442-6>
- Zhao, J., Cong, L., Ding, Z., Zhu, X., Zhang, Y., Li, S., ... ve Guo, M. (2020). Enantioselective electrochemical sensor of tyrosine isomers based on macroporous carbon embedded with sulfato- β -Cyclodextrin. *Microchemical Journal*, 159, 105469. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105469>
- Zheng, W., Liu, Y., Yang, P., Chen, Y., Tao, J., Hu, J., ve Zhao, P. (2020). Carbon nanohorns enhanced electrochemical properties of Cu-based metal organic framework for ultrasensitive serum glucose sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 862, 114018. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114018>
- Zou, J., Lan, X. W., Zhao, G. Q., Huang, Z. N., Liu, Y. P., ve Yu, J. G. (2020). Immobilization of 6-O- α -maltosyl- β -cyclodextrin on the surface of black phosphorus nanosheets for selective chiral recognition of tyrosine enantiomers. *Microchimica Acta*, 187(11), 636. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04606-y>
- Zou, J., Wu, S., Liu, Y., Sun, Y., Cao, Y., Hsu, J. P., ... ve Jiang, J. (2018). An ultra-sensitive electrochemical sensor based on 2D g-C₃N₄/CuO nanocomposites for dopamine detection. *Carbon*, 130, 652-663.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.008>

Zou, J., ve Yu, J. G. (2020). Nafion-stabilized black phosphorus nanosheets-maltosyl- β -cyclodextrin as a chiral sensor for tryptophan enantiomers. *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110910. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110910>

Zou, J., Zhao, G., Guan, J. F., Jiang, X., ve Yu, J. G. (2021). Single-layer graphene oxide-amino- β -cyclodextrin/black phosphorus nanosheet composites for recognition of tyrosine enantiomers. *ACS Applied Nano Materials*, 4(12), 13329-13338. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.1c02847>

