



**ÇİRİŞ OTUNDAN KARBON KUANTUM NOKTA
YAPI SENTEZİ VE OPTİK BİYOSENSÖR
UYGULAMASI**

Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN

Danışman: Prof. Dr. Ebru BOZKURT

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

2024

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

ÇİRİŞ OTUNDAN KARBON KUANTUM NOKTA YAPI SENTEZİ VE OPTİK
BİYOSENSÖR UYGULAMASI

(Synthesis of Quantum Dot Structure from *Asphodelus* and Optical Biosensor Application)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN

Danışman: Prof. Dr. Ebru BOZKURT

Erzurum
Temmuz, 2024



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**ÇİRİŞ OTUNDAN KARBON KUANTUM NOKTA YAPI SENTEZİ VE OPTİK
BİYOSENSÖR UYGULAMASI**

Prof. Dr. Ebru BOZKURT danışmanlığında, **Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN** tarafından hazırlanan bu çalışma, **18/07/2024** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç. Dr. Haydar KILIÇ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ebru BOZKURT <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Tuğba BAYRAKTUTAN <i>Iğdır Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2024-12915

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Ebru BOZKURT danışmanlığında sunulan “Çiriş Otundan Karbon Kuantum Nokta Yapı Sentezi ve Optik Biyosensör Uygulaması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	%16	30
Kuramsal Temeller	%2	30
Materyal ve Metot	%8	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	%1	20
Sonuçlar ve Öneriler	%4	20
Tezin Geneli	%11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN	Prof. Dr. Ebru BOZKURT
4.7.2024	4.7.2024
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda destek verip ilgisini, bilgisini esirgemediğinden sabırla yol gösterenim olan Sayın Prof. Dr. Ebru BOZKURT'a

Çalışmalarım sırasında maddi destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine, deneysel çalışmalarımız esnasında yaptığı katkılarından dolayı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'ne,

Bu süreçte her zaman yanımda olan babam Yaşar HERGÜL, eşim Sinan BİLGİN ve aileme,

Teşekkürü borç bilirim.

Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİRİŞ OTUNDAN KARBON KUANTUM NOKTA YAPI SENTEZİ VE OPTİK BİYOSENSÖR UYGULAMASI

Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN

Danışman: Prof. Dr. Ebru BOZKURT

Amaç: Bu tez çalışmasında, ülkemizde özellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde yabancı olarak yetişen çiriş otu (*asphodelus*) ilk kez karbon kaynağı olarak kullanılıp yeni karbon kuantum nokta yapılar (CQDs) sentezlenmesi ve tamamen yeşil bir sentezle elde edilen bu yeni CQDs'in optik biyosensör olabilme potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır.

Yöntem: Tez çalışmasının ilk kısmında, CQDs herhangi bir kimyasal ajan kullanılmadan tamamen yeşil hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen CQDs'in boyutu, morfolojisi, yapısı ve yüzey yükü; TEM, XRD, XPS, FT-IR Spektrofotometresi ve Zetasizer cihazları ile belirlenmiştir. CQDs'in optiksel davranışı ise absorpsiyon ve durgun hal floresans ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise 11 farklı biyomolekül kullanılarak CQDs'in optiksel biyosensör olma potansiyeli araştırılmıştır. Seçilen biyomoleküllerin su içerisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. CQDs stok çözeltisinden 30 µl alınıp saf suyla 5 ml'ye seyreltilerek 12 adet numune elde edilmiştir. Bu numunelerden biri kör numune olacak şekilde diğer 11 numuneye ayrı ayrı biyomoleküller için hazırlanan stok çözeltilerden seyreltme yöntemi kullanılarak 20 µM biyomoleküllerden ilave edilmiştir. Daha sonra her bir CQDs-biyomolekül çözeltisi için ayrı ayrı ilgili cihazlar yardımıyla oda sıcaklığında absorpsiyon ve floresans ölçümleri alınmış ve CQDs'in optiksel özelliği üzerine biyomoleküllerin etkisi tartışılmıştır.

Bulgular: Çiriş otundan yeşil sentez yöntemiyle CQDs yapılar literatüre uygun bir şekilde başarıyla sentezlenmiştir. Seçilen her bir biyomolekülün varlığında alınan absorpsiyon ölçümlerinden CQDs'in herhangi bir seçicilik sergilemediği fakat floresans ölçümleri sonucunda bu 11 biyomolekülden sadece β-karoten varlığında CQDs'in floresansının sönümlendiği gözlenmiştir. CQDs'in, β-karoten için oldukça hassas ve seçici bir florometrik sensör olduğu belirlenmiştir.

Sonuçlar: Bu çalışmada çiriş otu ilk kez karbon kaynağı olarak kullanılmış ve β-karoten tespiti için floresans karbon kuantum nokta yapılar (CQDs) hidrotermal sentez yöntemi ile tek adımda başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni CQDs'in morfolojisi, boyutu ve yüzey yükü belirlenmiş ve ilgili cihazlar kullanılarak yapısal ve optik karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterize edilen CQDs'in 11 farklı biyomolekül arasında yalnızca β-karoten için yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği floresans ölçümleriyle kanıtlanmıştır. β-karoten için *asphodelus* bazlı CQDs'in tespit limiti 8,28 µM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu yeni CQDs'in, çalışılan diğer biyomoleküllerin girişimi olmadan çok hızlı ve stabil tepki verdiği ve β-karoten tespiti için tüm pH ortamlarında kullanılabileceği belirlenmiştir. Havuç suyuyla yapılan gerçek numune deneyleri, yeni CQDs sensörüyle pratik uygulamalarda β-karotenin doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenebileceğini göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatürde sınırlı sayıda olan β-karoten tespiti ile ilgili çalışmalara önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çiriş Otu, Karbon Kuantum Nokta Yapılar (CQDs), β-karoten, Florometrik Sensör

Temmuz 2024, 54 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

SYNTHESIS OF QUANTUM DOT STRUCTURE FROM *ASPHODELUS* and OPTICAL BIOSENSOR APPLICATION

Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN

Supervisor: Prof. Dr. Ebru BOZKURT

Purpose: In this thesis, it is aimed to synthesize new carbon quantum dot structures (CQDs) from *asphodelus*, which grows wild in our country, especially in the Eastern and Southeastern Anatolia Regions, was used as a carbon source for the first time and to investigate the optical biosensor potential of these new CQDs obtained by completely green synthesis.

Method: In the first part of the thesis, CQDs were obtained by the hydrothermal synthesis method, which is a completely green synthesis method, without using any chemical agents. The size, morphology, structure and surface charge of the synthesized CQDs were determined by TEM, XRD, XPS, FT-IR Spectrophotometer and Zetasizer devices. The optical behavior of CQDs was characterized by absorption and steady-state fluorescence measurements.

In the second part of the study, the potential of CQDs as an optical biosensors was investigated using 11 different biomolecules. 1.0×10^{-3} M stock solutions of selected biomolecules in water were prepared. 12 samples were obtained by taking 30 μ l of the CQDs stock solution and diluting it to 5 ml with pure water. One of these samples was a blind sample, and 20 μ M of biomolecules was added to the other 11 samples using the dilution method from the stock solutions prepared for the biomolecules separately. Then, absorption and fluorescence measurements were taken at room temperature with the help of relevant devices for each CQDs-biomolecule solution, and the effect of biomolecules on the optical properties of CQDs was discussed.

Findings: CQDs structures were successfully synthesized from *asphodelus* using a green synthesis method in accordance with the literature. From the absorption measurements taken in the presence of each selected biomolecule, it was observed that CQDs did not exhibit any selectivity, but as a result of fluorescence measurements, it was observed that the fluorescence of CQDs was quenched in the presence of only β -carotene among these 11 biomolecules. CQDs have been determined to be a highly sensitive and selective fluorometric sensor for β -carotene.

Results: In this study, *asphodelus* was used as a carbon source for the first time and fluorescent carbon quantum dot structures (CQDs) were successfully synthesized in a single step by the hydrothermal synthesis method for detection of β -carotene. The morphology, size and surface charge of these new synthesized CQDs were determined and their structural and optical characterization was performed using relevant devices. It was proven by fluorescence measurements that the characterized CQDs show high selectivity and sensitivity only to β -carotene among 11 different biomolecules. The detection limit of *asphodelus*-based CQDs for β -carotene was calculated as 8.28 μ M. In addition, it was determined that these new CQDs respond very quickly and stably without interfering with any other biomolecules studied and can be used in all pH environments for detection of β -carotene. Real sample experiments with carrot juice shown that β -carotene can be determined accurately and reliably in practical applications with the novel CQDs sensor. It was thought that the results obtained from this study will make significant contributions to the studies on β -carotene detection, which are limited in the literature.

Keywords: *Asphodelus*, Carbon Quantum Dot Structures (CQDs), β -carotene, Fluorometric Sensor

July 2024, 54 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
GİRİŞ.....	1
Biyosensörler	8
KURAMSAL TEMELLER.....	12
MATERYAL VE METOD	17
Kullanılan Kimyasal Maddeler, Alet ve Cihazlar	17
Karbon Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesi	17
Biyosensör Çalışması	19
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
Sentezlenen Karbon Kuantum Nokta Yapıların (CQDs) Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonu	22
β -karotenin Florometrik Tespiti	28
CQDs'ın β -karoten ile Etkileşim Mekanizması	34
Gerçek Numune Testleri	35
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	43

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. 20 µM Biyomoleküllerin Varlığında ve Yokluğunda CQDs'ın Floresans Kuantum Verimi Değerleri	30
Tablo 2. Havuç Suyu Örneklerinde β-karoten İçeriğinin Belirlenmesi (n=3)	36



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nanomalzemelerde boyutlar	3
Şekil 2. Karbon nokta yapıların sınıflandırılması	4
Şekil 3. Ark boşaltma yöntemi	5
Şekil 4. Lazer ablasyon yöntemi	5
Şekil 5. Ultrasonik yöntem.....	6
Şekil 6. Kimyasal oksidasyon yöntemi	6
Şekil 7. Hidrotermal sentez yöntemi	8
Şekil 8. Biyosensör uygulamalarında kullanılan çeşitli optik olarak aktif nanomalzemeler ...	10
Şekil 9. Çiriş otu.....	11
Şekil 10. β -karotenin kimyasal yapısı	11
Şekil 11. Gül-yürekli turptan N-CDs'ın sentezi ve 365 nm UV ışık altında numunenin görüntüsü.....	12
Şekil 12. Domuz etinden elde edilen CQDs'ın sentezi ve floresanss söndürme prensibi.....	13
Şekil 13. Mango yaprağı ile karbon nokta yapı sentezi	14
Şekil 14. Nane yaprağına karbon nokta uygulaması	14
Şekil 15. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında midye kaynaklı CDs hidrotermal yöntemle sentezi.....	15
Şekil 16. Fe^{+3} ve AA ilavesiyle C-CDs'ın floresans açma ve kapatma mekanizmasının şeması.....	16
Şekil 17. 125°C sıcaklıkta çeşitli sentez süreleri altında hazırlanan CQDs'ın floresans spektrumları	18
Şekil 18. Çiriş otundan floresans karbon kuantum nokta yapı sentezi.....	18
Şekil 19. CQDs'ın (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) boyut dağılım diyagramı	22
Şekil 20. Karbon kuantum nokta yapının XRD spektrumu	23
Şekil 21. Karbon kuantum nokta yapının FTIR spektrumu	24
Şekil 22. Karbon kuantum nokta yapının XPS spektrumu.....	25
Şekil 23. Karbon kuantum nokta yapının (a) C1s, (a) O1s ve (c) N1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	25
Şekil 24. CQDs'ın UV-vis. absorpsiyon ve floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=320$ nm)	27
Şekil 25. 300-490 nm aralığında çeşitli uyarma dalgaboylarında CQDs'ın (a) floresans (b) normalize floresans spektrumları	28
Şekil 26. 20 μ M biyomolekül varlığında ve yokluğunda su içerisinde CQDs'ın (a) absorbans (b) floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=320$ nm).....	29

Şekil 27. (a) 30–800 μM β -karoten konsantrasyon aralığında 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de (b) farklı sıcaklıklarda CQDs- β -karoten sistemi için Stern-Volmer grafiği	31
Şekil 28. (a) Farklı β -karoten konsantrasyonlarında sulu çözeltideki CQDs'ın floresans spektrumu ($\lambda_{\text{eks}}=320\text{ nm}$) (b) Artan β -karoten konsantrasyonu ile CQDs'ın floresans şiddetindeki değişim	32
Şekil 29. 0,5-10 dakika arasında β -karoten varlığında su içerisinde CQDs'ın floresans şiddetinin zaman bağlı değişimi	33
Şekil 30. Çeşitli pH değerlerinde β -karoten varlığında ve yokluğunda CQDs'ın floresans şiddeti	33
Şekil 31. Çalışılan diğer biyomoleküllerin varlığında su içerisinde CQDs'ın β -karoten seçicilik profili	34
Şekil 32. (a) β -karoten yokluğunda ve varlığında CQDs'ın FTIR spektrumu (b) β -karoten-CQDs için önerilen etkileşim mekanizması	35

GİRİŞ

Bilim insanlarının nanometre ölçeğinde bilime yönelişi 20. yüzyılın sonlarında başlamıştır. Taramalı tünelleme mikroskopunun ve atomik kuvvet mikroskopunun keşfi, fizik ve kimya bilimlerinin nanometre boyutlarındaki çalışmalarına büyük katkı sağlamıştır. Nano dünyadaki çeşitli kimyasal reaksiyonların, etkileşimlerin, süreçlerin gözlemlenmesi ve atomların teker teker kontrollü bir şekilde istenen yerlere taşınarak yapay malzemelerin oluşturulması bu mikroskoplarla sağlanmıştır. Bu çalışmaların sonuçları sayesinde nanometre ölçeğinde boyutlara sahip malzemelerin üretiminin teknolojik gelişmelere sağladığı katkılardan dolayı günümüzde nanoteknoloji, bilimin birçok alanında kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin kullanım alanları;

- Endüstriyel alan; nano boyutlu kaplamalar, nanoboyutlu elemanlar arası bağlantılar, mikro makineler, optoelektronik elemanların imalatı ve bir araya getirilmesi, mikro pompalar, mikro sensörler, çip üretimi,
- Tıp ve sağlık alanı; mikro-nano cerrahi, diyagnostik kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA) hasar belirlemesi ve onarımı,
- Bilimsel araştırmalar; DNA modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu,
- Lazer yapımı,
- Kozmetik sanayi,
- Bilgisayar teknolojisi,
- Güneş pilleri,
- İlaç endüstrisi,
- Tekstil sanayisi,
- Hidrojen depolama ve yakıt hücreleri şeklinde sıralanabilir (Kutucu, et al 2010).

Nanoteknoloji çalışmaları, her türlü alanda tasarlanan ve istenen özelliklerde üretim sağlamak için maddenin nano ve makro boyuttaki özellikleri arasında bir bağ kurma hedefine sahiptir. Nanometre ölçekli yapıların imalatı, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi, nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması ve nanometre ölçekli yapıların analizi nanoteknolojinin amaçları arasında sayılabilmektedir (Tepe, et al 2007). Genel bir tanım olarak nanomalzemeler, en az bir boyutu 100 nm'den küçük olan ya da bu küçük malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Bu tür malzemeler, nanoteknolojinin temelini atarak kullanım alanını artırmıştır. Nanoyapılı malzemelerin bu denli kullanım alanının artmasının

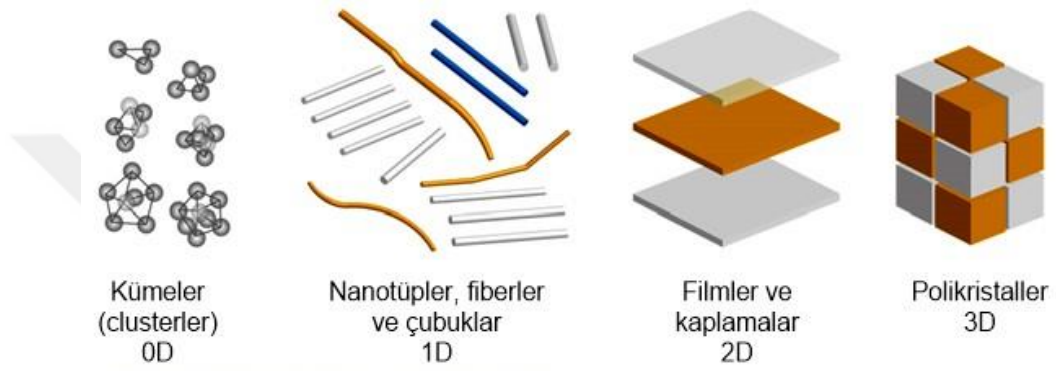
nedeni bu yapıların büyük ölçekli hallerine göre farklı kimyasal, optiksel, elektriksel ve fiziksel özellikler sergilemesi ve daha kullanışlı olmasıdır. Nanomalzemeler, nanoölçekte bir ya da daha fazla dış ve iç boyuta ya da yüzey yapısına sahip olan malzeme olarak tanımlanmasına rağmen, nanomalzeme sınıfları nanoölçek boyutlarında olmayan 0D (nanopartikül), 1D (nanolif, nanotüp), 2D (nanofilm), 3D (katı malzeme) malzemelerden oluşmaktadır (Şekil 1) (Schodek et al. 2009).

Sıfır boyutlu nanomalzemeler (0D): Grafen kuantum noktalar (GQDs), karbon kuantum noktalar (CQDs), fullerenler, inorganik kuantum noktalar (QDs), manyetik nanopartiküller (MNPs), asil metal nanopartiküller, yukarı dönüşüm nanopartiküller (UCNPs) ve polimer noktalar (Pdots) dahil olmak üzere sıfır boyutlu (0D) nanomalzemeler, son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. 0D karbon bazlı nanomalzemeler benzersiz elektriksel, optik özelliklere, düşük toksisiteye ve yüksek kuantum verimine sahiptir; bu nedenle üstün performansa ve düşük güç tüketimine sahip mikro sensörler üretmek için kullanılabilir. Ayrıca ultra küçük boyut, kuantum sınırlama etkisi, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler ve iyi biyouyumluluktan yararlanan 0D nanomalzemeler, iyon tespiti, biyomoleküler tanıma, hastalık teşhisi ve patojen tespitinde de büyük potansiyel göstermiştir (Wang et al. 2020).

Tek boyutlu nanomalzemeler (1D): 1D nanomalzemelere örnekler; nanoçubuklar ve nanotüplerdir. Nanoteller, mikrometre ölçeğinde uzunluklara ve nanometre ölçeğinde çaplara sahip sert nanoyapılardır ve metalik, yarı iletken veya yalıtkan olabilirler. Nanotellerin üretilmesi için metaller, metal alaşımları, karbon ve polimerler dahil olmak üzere çok sayıda malzeme seçeneği vardır. Nanoteller, lazer ablasyon, şablona dayalı büyütme, çözelti fazında büyütme, elektrospindleme ve yüksek sıcaklıkta büyütme gibi çeşitli yöntemlerle büyütülebilirler. Nanoteller gibi nanotüpler de 1 boyutlu nanoyapılardır ancak içi boş bir iç çekirdeğe sahiptirler ve yapısal olarak daha az katıdırlar. Karbon, bor, altın, çinko, silika, organosilikon polimerler ve hatta peptitler gibi biyolojik malzemeler de dahil olmak üzere nanotüplerin üretilmesi için çok sayıda malzeme seçeneği vardır. Nanotüpler iç ve dış yüzeylerinde farklı yüzey özelliklerine sahip olabilir ve bu nedenle kimyasal veya biyokimyasal işlevselleştirme işlemleriyle farklı şekilde değiştirilebilir. Nanotüplerin tümü arasında, karbon nanotüpler (CNTs) önemli ölçüde araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Chopra et al. 2007).

İki boyutlu nanomalzemeler (2D): 2D nanomalzemeler, umut verici özelliklere sahip nanomalzeme sınıflarından biri olarak ortaya çıkmıştır. 2D nanomalzemeler üzerine yapılan araştırmalar, 2004 yılında 2D atomik olarak ince bir karbon tabakasının grafitten izole edilmesiyle başlamıştır. Grafen adı verilen bu 2D karbon tabakasının keşfi malzeme kimyasında devrim niteliğindeki bir olay olarak ifade edilmektedir (Baig N. 2023).

Üç boyutlu nanomalzemeler (3D): Üç boyutlu nanomalzemeler, bir grup 0D, 1D veya 2D bileşen nanoyapılarının düzenlenmesi ve organizasyonuna dayalı olarak oluşturulabilir. Büyüme koşullarına bağlı olarak çeşitli ve karmaşık morfolojileri rapor edilmiştir. Bağımsız 3D nanomalzemelerin yapısı çubuklar, küpler, küreler, gözenekli küreler, köpükler, hiyerarşik dendritler, çapraz bağlı nanoçubuklar vb. formlarına dayanabilir. Nano küpler, fullerenler, dendrimerler ve nanokafesler bazı popüler örneklerdir. Mezogözenekli mikroküreler gibi içi boş kabuklara sahip 3 boyutlu nanoyapılar, diğer nanotozlar veya nanomateriyaller için taşıyıcı ortam görevi görebilirler. Büyük miktarlarda ilacı barındırma yeteneği, onları terapötik uygulamalar için uygun kılmaktadır (Paras et al. 2023).

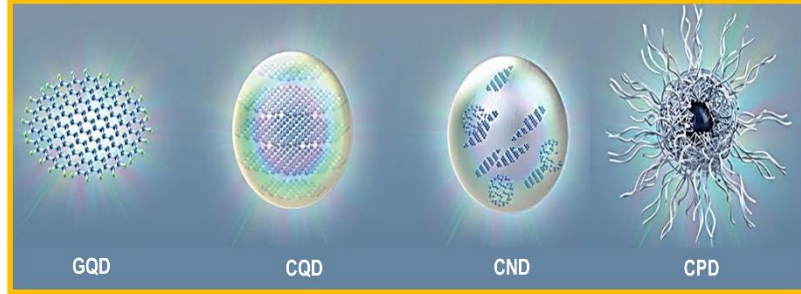


Şekil 1. Nanomalzemelerde boyutlar (Gusev, 2007)

Bu farklı boyutlarda sentezlenen çok sayıda nanomalzeme olağanüstü özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılır. Bu alanlar; fotoelektrik cihazlar, mikro-süper kapasitörler, güneş pilleri, fotodinamik terapi, elektro ve foto kataliz, optoelektronik, çevre ve gıda güvenliği, ilaç dağıtım sistemleri, biyogörüntüleme, biyogölgeleme teknolojisi şeklinde sınıflandırılabilir. Bu malzemeler arasında karbon bazlı nanomalzemeler, bol fonksiyonel grupları sayesinde kolay işlevselleştirme, mükemmel elektro katalitik aktivite, çok çeşitli biyogölgeleme, biyoyumluluk, toksik olmama, inertlik, çevre dostu olma, uzun vadeli kimyasal kararlılık, floresans özellik, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, geniş etkili yüzey alanı açısından tartışılmaz yaygınlıkları sebebiyle yaygın bir çalışma alanı oluşturmaktadır (Mansuriya et al. 2021).

Karbon bazlı nanomalzemeler genellikle fullerenler (C₆₀), grafen (GR), karbon siyahı (CB), karbon nanoboyunlar (CNH), karbon nanoelmaslar, karbon nanolifler (CNF), karbon nanotüpler (CNT), karbon noktaları (CDs) kapsar. Bu nano yapıların en yenisi sayılabilecek olan karbon kuantum noktalarıdır. Karbon noktalar ilk olarak 2004 yılında tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması ile Xu ve çalışma grubu tarafından keşfedilen yeni karbon nanoparçacıklar olup normal boyutları 10 nm'den küçük olan sıfır boyutlu (0D) fotolüminesan nanokarbonlardır (Koutsogiannis et al. 2020). Karbon noktalar yüzeyinde çok fazla fonksiyonel

gruplar bulunan, karbonizasyon derecesi değiştirilebilen karbon materyalleridir. Karbon noktalar, farklı oluşum mekanizmalarına, mikro/nano yapılarına ve özelliklerine göre temel olarak grafen kuantum noktalar (GQDs), karbon kuantum noktalar (CQDs), karbonize polimer noktalar (CPDs) olarak sınıflandırılır (Şekil 2).



Şekil 2. Karbon nokta yapıların sınıflandırılması

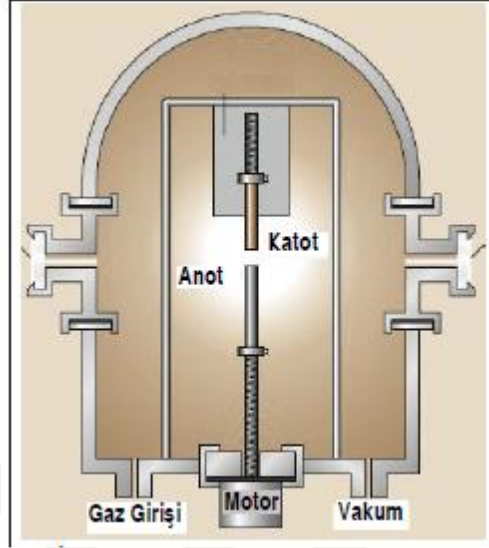
GQDs, karbon kaynaklarından veya müteakip reaksiyonlardan kaynaklanan reaktanlardan türetilen kenarlarında kimyasal gruplar içeren birkaç grafen katmanından oluşur. CQDs, yüzey gruplarına bağlı çok katmanlı grafit yapılarıdır. CPDs ise çapraz bağlı lineer polimerler veya küresel bir karbon çekirdeği etrafında toplanmış polimer zincir yapılarıdır (Liu et al. 2020).

Karbon kuantum noktaların sentezini etkileyen ana faktörler moleküler durumunu, yüzey durumunu, kuantum sınırlama etkilerini içerir ve bu faktörler CQDs'in sentezi için stratejiler değiştirilerek kolayca kontrol edilebilirler. CQDs'in elde edilmesinde, yukarıdan aşağıya ya da aşağıdan yukarıya olmak üzere iki ana yaklaşımdan birini içeren sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Yukarıdan aşağıya metotlarda karbonlu malzemeler elektrokimyasal, kimyasal veya fiziksel olarak parçalara ayrılır veya küçük nanoboyutlu parçalara bölünür. İkinci yaklaşım ise ya küçük organik moleküllerin karbonizasyonu ya da küçük aromatik bileşiklerin adım adım entegrasyonunu içerir (Mansuria B.2021).

Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımlar (Top-Down): Yukarıdan aşağıya yaklaşımlarda, toplu malzemeler nanoyapılı malzemeler üretmek üzere bölünür. Yukarıdan aşağıya yöntemler; ark boşaltma, lazer ablasyon, elektrokimyasal/kimyasal oksidasyon ve ultrasonik yöntem olarak sınıflandırılabilir.

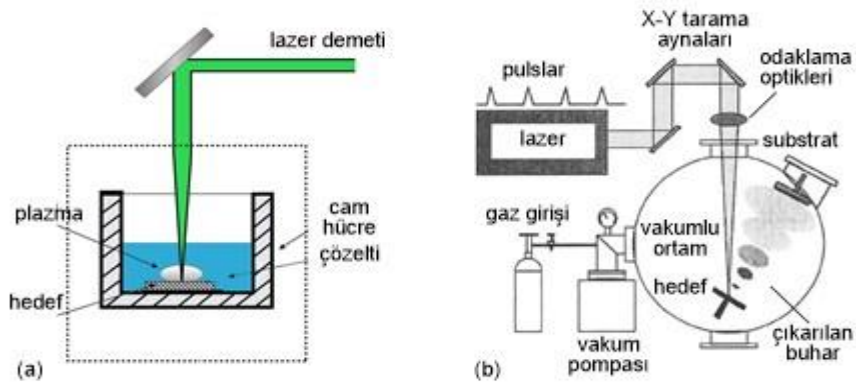
Ark boşaltma yöntemi; çeşitli nanoyapılı malzemelerin üretimi için kullanışlıdır. Daha çok fullerenler, karbon nanoboyunuzları (CNHs), karbon nanotüpleri, birkaç katmanlı grafen (FLG) ve amorf küresel karbon nanopartikülleri gibi karbon bazlı malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Ark boşaltma yöntemi fulleren nanomalzemelerin üretiminde büyük öneme sahiptir. Oluşum sürecinde, iki grafit çubuk, belirli bir helyum basıncının muhafaza edildiği bir

hazneye ayarlanır. Odanın saf helyumla doldurulması önemlidir çünkü nem veya oksijenin varlığı fulleren oluşumunu engeller. Karbon çubuğun buharlaşması, grafit çubukların uçları arasındaki ark deşarjı ile sağlanır. Ark deşarjının gerçekleştiği koşullar, yeni nanomateryal formlarının elde edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 3) (Baig et al. 2021).



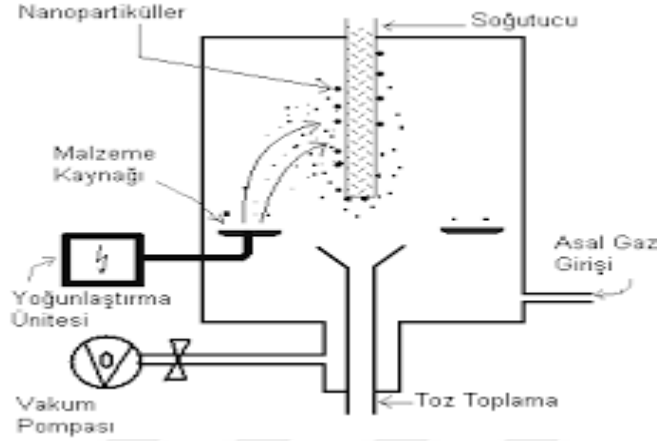
Şekil 3. Ark boşaltma yöntemi (Küçükyıldırım ve Eker 2012)

Lazer ablasyon yöntemi; hedef malzemeye çarpan güçlü bir lazer ışını kullanılarak nanopartikül oluşumunu içerir. Lazer ablasyon işlemi sırasında, kaynak malzeme veya öncü, lazer ışınımının yüksek enerjisi nedeniyle buharlaşarak nanopartikül oluşumuna neden olur. Asil metal nanopartiküllerin üretimi için lazer ablasyonun kullanılması, stabilize edici maddelere veya diğer kimyasallara gerek olmadığından yeşil bir teknik olarak düşünülebilir. Bu teknikle metal nanopartiküller, karbon nanomateryaller, oksit kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli nanomalzemeler üretilir. Sıvılarda darbeli lazer ablasyon, yüzey aktif maddeler veya ligandlar kullanmadan monodispers kolloidal nanopartikül çözeltileri üretmek için heyecan verici bir yaklaşımdır. Ortalama boyut ve dağılım gibi nanoparçacık özellikleri, akıcılık, dalga boyu ve lazer tuzu ilavesi ile ayarlanabilir (Şekil 4) (Baig et al. 2021).



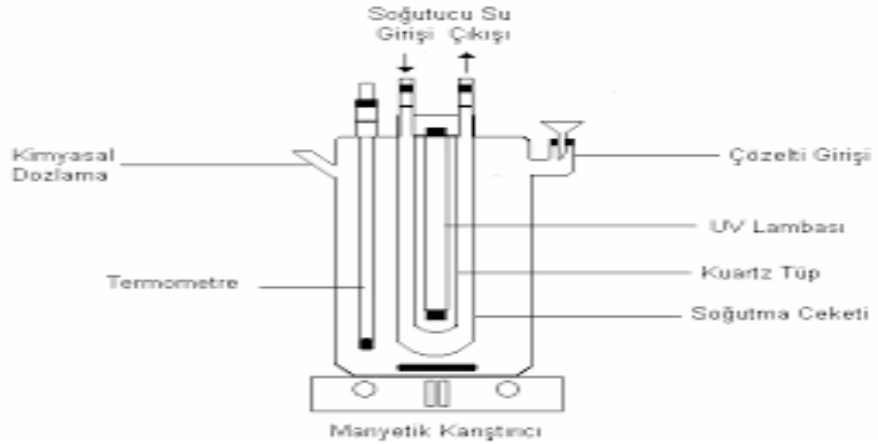
Şekil 4. Lazer ablasyon yöntemi

Ultrasonik yöntem; malzemelerin ince film halinde kaplanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile çok sayıda malzeme buharlaştırılarak kaplanır ve yüksek vakum altında kaplama yapıldığı için buharlaşma sıcaklığı oldukça azalır ve böylece kaplanan ince film katmanda kirlilik oranı minimize edilir (Şekil 5).



Şekil 5. Ultrasonik yöntem

Elektrokimyasal/kimyasal oksidasyon yöntemi; önceden hazırlanmış bir maske kullanarak silikon devre levhası üzerine kaplı olan fotorezistin şekillendirilmesi işlemidir. Fotorezistin ışık gören kısımlarının geliştiricide çözünüp yok olması pozitif fotorezist kullanarak, tersi ise negatif rezist kullanarak sağlanmaktadır. Genellikle yarı iletken aygıt üretiminde kullanılır (Şekil 6).



Şekil 6. Kimyasal oksidasyon yöntemi

Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımlar (Bottom-up): Aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri, yukarıdan aşağıya sentez yollarına kıyasla genellikle yeşil ve çevre dostudur. Örneğin, solvotermal/hidrotermal yöntemde CQDs, sebze ve meyve kabukları, kahve taveleri, kağıt atıkları vb. gibi çevre dostu atık biyokütle öncülleri kullanılarak sentezlenebilir. Aşağıdan yukarıya yöntemler, biyokütle gibi çeşitli öncüllerin hidrolize uğradığı ve çekirdeklenme

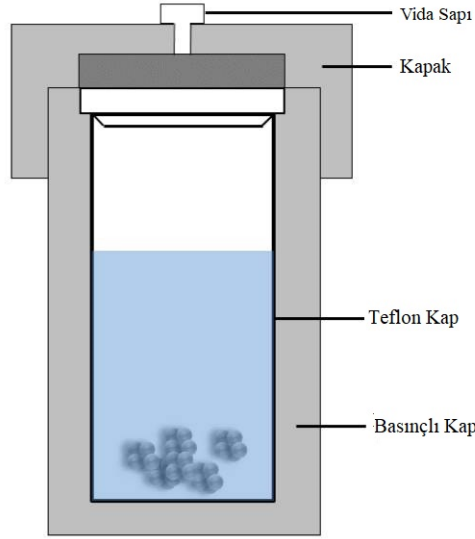
kümeleri oluşturmak için bir dizi kimyasal reaksiyon meydana geldiği ve ardından mikrometre boyutunda karbon parçacıkları olduğu karbonizasyondur (Pourmadadi et al. 2023).

Mikrodalga destekli yöntem; mikrodalgalar 1 mm'den 1 m'ye kadar geniş bir yelpazede elektromanyetik dalgalar içermeleri nedeniyle öncül moleküllerde bulunan kimyasal bağların ayrışması için hızlandırılmış enerjiler sağlamaktadır. Bu yöntem, daha yüksek yeniden üretilebilirliğe sahip malzemelerin hızlı ve verimli bir şekilde işlenmesini sağlayan benzersiz ve basit bir tekniktir (Mansuria et al. 2018).

Termal metot; termal ayrıştırmalarda karbon kuantum noktalar için en çok tercih edilen metotlardan biridir. CQDs üretimi, maliyet düşüklüğü, kısa reaksiyon süresi, geniş tolerans ve kolay sentez sağlar. Karbon kuantum noktaların floresans özellikleri reaksiyon karışım pH, geri akış süresi, reaksiyon sıcaklıkları ile parametreleri kontrol edilir (Mansuria et al. 2018).

Şablon yöntemi; CQDs'ın sentezinde çok fazla tercih edilmemektedir. Şablon yöntemi ile CQDs'ın sentezi iki adımda gerçekleşir. Öncelikle istenen CQDs'ın uygun bir şablon veya mezogözenekli silikon küreler içinde kalsinasyonu yapılır. Ardından desteklerin çıkarılması için aşındırma adımı ile sentez tamamlanır (Mansuria et al.2018).

Solvothermal/hidrotermal sentez; Hidrotermal proses, nanoyapılı malzemelerin üretiminde kullanılan en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Hidrotermal yöntemde, nanoyapılı malzemeler, sulu bir ortamda, yüksek basınç ve sıcaklıkta, kapalı bir kapta kritik nokta civarında gerçekleştirilen heterojen bir reaksiyonla elde edilir. Solvothermal yöntem hidrotermal yöntemle benzer. Tek fark, sulu olmayan bir ortamda gerçekleştirilmesidir. Hidrotermal ve solvothermal yöntemler genellikle kapalı sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal ve solvothermal yöntemler, nanoteller, nanoçubuklar, nanotabakalar ve nanoküreler gibi çeşitli nano geometrilerdeki malzemelerin üretilmesi için kullanışlı yöntemlerdir. (Şekil 7) (Baig et al. 2021).



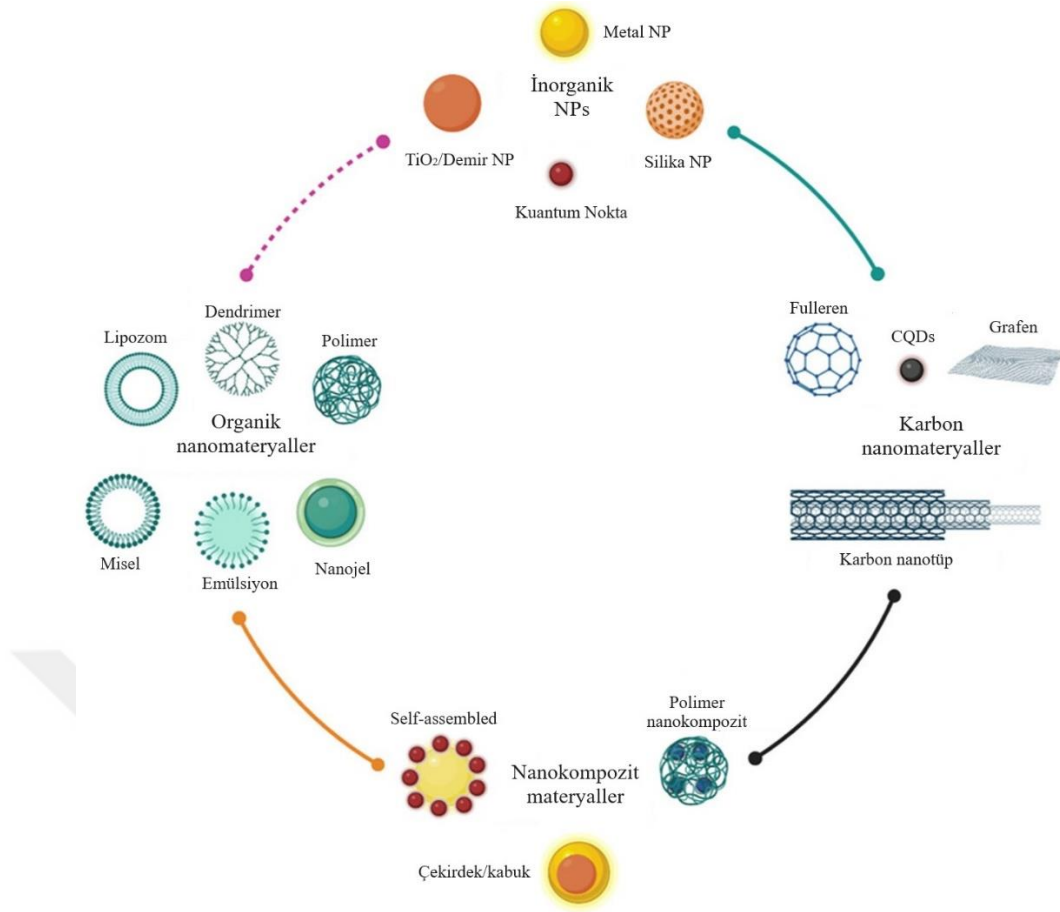
Şekil 7. Hidrotermal sentez yöntemi (Yang and Park 2019)

Biyosensörler

Biyosensörler; kolesterol, üre, penisilin, etanol vb. gibi belirli analitleri tespit etmek için kullanılan ve bu analitlerin tespitinde anahtar unsur olarak nükleik asitler, proteinler, karbonhidratlar gibi biyomoleküllere sahip analitik araçlardır. Biyosensörlerin diğer temel unsurları bir dönüştürücü, veri analizi ve görselleştirme aracıdır. Kullanılan dönüştürücülere göre yapılan sınıflandırmalarda bir biyosensör piezoelektrik, kalorimetrik, termoelektrik, piroelektrik, manyetik, elektronik, optik veya elektrokimyasal olabilir. Optik biyosensörler seçici, hızlı ve son derece hassas ölçümleri nedeniyle biyoteknoloji, çevre çalışmaları, hastalık teşhisi ve tıbbi uygulamalarda ekstra bir avantaj sağlamaktadır (Singh et al. 2023). İlk enzim bazlı sensör, 1967'de Updike ve Hicks tarafından rapor edilmiştir. Enzim biyosensörleri, enzimlerin van der Waals kuvvetleri tarafından adsorpsiyonu, iyonik bağlanma veya kovalent bağlanma gibi immobilizasyon yöntemlerine göre tasarlanmıştır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan enzimler oksidoredüktazlar, polifenol oksidazlar, peroksidazlar ve aminooksidazlardır. İlk mikrop bazlı veya hücre bazlı sensör Diviès tarafından hayata geçirilmiştir. Doku bazlı sensörlerin dokuları, bitki ve hayvan kaynaklarından elde edilmiştir. Rechnitz, amino asit arginin tayini için ilk doku bazlı sensörü geliştirmiştir. Organel bazlı sensörler membranlar, kloroplastlar, mitokondri ve mikrozomlar kullanılarak yapılmıştır. Ancak bu tip biyosensörlerin stabilitesi yüksek olmasına rağmen tespit süresi daha uzun ve seçicilikleri daha azdır. Manyetik biyosensörler, manyetodirenç etkisini kullanarak mikroakışkan kanallardaki manyetik mikro ve nanopartikülleri tespit eden minyatürleştirilmiş biyosensörler olup hassasiyet ve boyut açısından büyük potansiyele sahiptir. Termal biyosensörler veya kalorimetrik biyosensörler, biyosensör malzemelerinin fiziksel bir dönüştürücüye asimile edilmesiyle geliştirilmiştir. Piezoelektrik biyosensörler, kuvars kristali

mikro dengesi ve yüzey akustik dalga cihazı olmak üzere iki tiptir. Kristal yapısındaki kütle değişikliklerine bağlı olarak piezoelektrik kristalin rezonans frekansındaki değişikliklerin ölçümüne dayanırlar. Optik biyosensörler ise, bir ışık kaynağının yanı sıra belirli özelliklere sahip bir ışık huzmesi oluşturmak ve bu ışığı modüle edici bir maddeye yönlendirmek için çok sayıda optik bileşenden, değiştirilmiş bir algılama başlığı ve bir fotodetektörden oluşmaktadır (Mehrotra, P. 2016).

Nanobiyosensörler, gelişmiş tespit için umut verici araçlar olarak nanoyapılı malzemelere dayanan biyosensörlerdir. Nanobiyosensör sistemleri, iyi elektriksel ve termal iletkenlikler, biyomateryalleri dahil etmek için yüksek yüzey-hacim oranı, yüksek stabilite, optik ve manyetik özellikler, kolay kullanım gibi belirgin özelliklere bağlı olarak belirli bir biyolojik analitin teşhisini geliştiren en az bir nanoyapı malzemesini kullanır. Nanobiyosensörlerin bu öne çıkan özellikleri, geliştirilmiş yanıt süresiyle daha hassas ve etkili algılama sağlar (Pourmadadi et al. 2023). Nanomalzemelerin optik özellikleri, boyutlarının, şekillerinin, bileşimlerinin ve yüzey işlevselliklerinin kolay modifikasyonuna ve ayarlanabilirliğine olanak tanır; bu da kimyasal ve biyomolekülleri algılamak için yeni nanosensör (kemo-/biyo-) sistemlerinin geliştirilmesi için potansiyel olarak uygulanan optik olarak aktif nanomateryallerle sonuçlanır. Optik biyosensör uygulamaları için inorganik nanomalzemeler, organik nanomalzemeler, nanokompozit malzemeler ve karbon nanomalzemeler gibi çeşitli geliştirilmiş optik olarak aktif nanomalzeme türleri kullanılmaktadır (Şekil 8) (Vairaperumal et al. 2023). Nanobiyosensör teknolojisindeki en önemli gelişmelerden biri, elektrot/elektrolit arayüzünde meydana gelen biyokatalitik olayların elektrokimyasal sinyallerini iyileştirmek amacıyla metal nanopartiküller, oksit nanopartiküller, manyetik nanomateryaller, karbon malzemeler ve kuantum noktaları gibi nanomalzemelerin kullanılmasıdır.



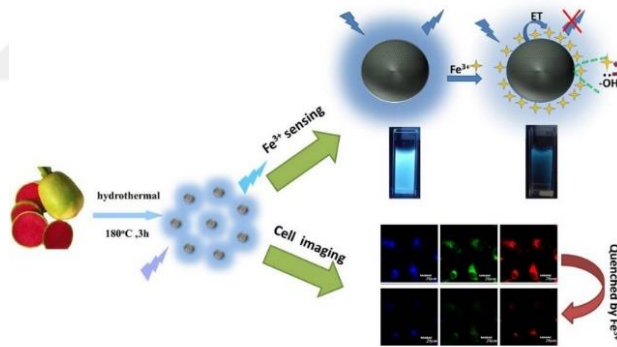
Şekil 8. Biyosensör uygulamalarında kullanılan çeşitli optik olarak aktif nanomalzemeler (Vairaperumal et al. 2023)

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında; literatürde yer almayan, ülkemizde özellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde yabani olarak yetişen çiriş otu (*asphodelus*) ilk kez karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Çiriş otu, doğada tamamen yabani olarak yetiştiği için literatürdeki diğer birçok doğal malzemeye göre ucuz ve bol miktarda bulunması avantajı nedeniyle büyük ölçekli CQDs sentezine uygundur. İlkbaharda yüksek dağlarda yetişen, yeşil yaprakları kesilerek toplanıp pazarlarda sebze olarak satılan çiriş otu, doğal bir antioksidan kaynağıdır (Şekil 9) (Güzel et al. 2013). Halk arasında yabani pırasa olarak da adlandırılan çiriş otunun; saçkıran, hemoroid, egzama, romatizma, sivilce tedavisinde etkili olduğu bilinmektedir. Sarılık, karaciğer bozuklukları, mide tahrişi, sivilce ve kemik kırıklarını tedavi etmek için çiriş otunun kökleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte Erzurum bölgesinde ehram kumaşına sertlik ve parlaklık vermek amacıyla, ciltçilik ve ayakkabıcılıkta yapıştırıcı olarak kullanıldığı da belirtilmektedir. Çiriş otunun kök, çiçeklenen gövde ve tohumlarının besin olarak ve yapraklarının da yemek ve konserve ürünlerinde değerlendirildiği bilinmektedir. Kavurma, yahni, haşlama, pilav, börek, çorba ve salata gibi birçok yemekleri yapılarak mevsiminde sıkça tüketilmektedir. Çiriş otu kurutulularak ve öğütülerek toz formunda da kullanılmaktadır. Kendine özgü bir kokusu da olduğundan bitkinin yaprakları, İtalyan peyniri

KURAMSAL TEMELLER

Literatürde, doğal ürünlerden karbon kuantum nokta yapıların (CQDs) hidrotermal sentez vb. basit yöntemler kullanılarak sentezlendiği ve optiksel sensör olarak kullanıldığı birçok çalışma yer almaktadır. Bu alanda son yıllarda yapılmış çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

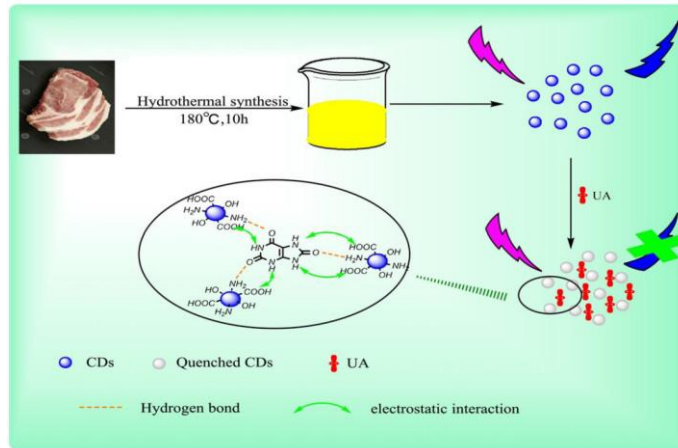
Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, gül kalpli turptan tek basamak hidrotermal sentez işlemi kullanılarak, iyi dağılmış boyuta sahip floresans karbon noktalarının (CDs) sentezinde basit, yeşil ve düşük maliyetli bir yol geliştirilmiştir. Hazırlanan karbon noktaların, yüksek floresans kuantum verimi (%13,6), mükemmel biyouyumluluk, düşük toksisite ve tatmin edici kimyasal kararlılık sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen N-CDs'ın, Fe^{3+} iyonlarına güçlü bir tepki oluşturduğu ve floresans söndürmeye yol açtığı tespit edilmiştir (Şekil 11). Bu sensör ile 0,02-40 μM doğrusal aralık ve 0,13 μM algılama limiti ile Fe^{3+} iyonlarının kolay tespiti sağlanmıştır. Yeni N-CDs, çevresel su örnekleri ve hücre görüntüleme gibi çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılmıştır (Liu et al. 2017).



Şekil 11. Gül-yürekli turptan N-CDs'ın sentezi ve 365 nm UV ışık altında numunenin görüntüsü

Zhau ve grubu tarafından yapılan çalışmada; karbon kaynağı olarak domuz eti kullanılarak yeşil, basit ve ekonomik bir yöntem ile karbon kuantum nokta yapılar sentezlenmiştir. Hazırlanan karbon kuantum noktaların, floresans kuantum verimi %17,3 olarak belirlenmiştir (Şekil 12). Domuz eti kullanılarak elde edilen karbon kuantum noktalara dayalı nanosensörün floresansının ürik asit tarafından seçici ve verimli şekilde söndürüldüğü gözlemlenmiştir. 0,1–100 μM ve 100–500 μM konsantrasyon aralığında ürik asit için tespit limiti 0,05 μM olarak hesaplanmıştır. Bu yeni CQDs, insan serumunda ve idrar numunelerinde ürik asit tayininde tatmin edici geri kazanımlarla başarılı bir şekilde uygulanmış, bu da yeni

nanosensörlerin insan sıvılarında ürik asit tespiti konusunda büyük bir beklentiye sahip olduğunu ortaya koymuştur (Zhao et al. 2018).



Şekil 12. Domuz etinden elde edilen CQDs'in sentezi ve floresanss söndürme prensibi

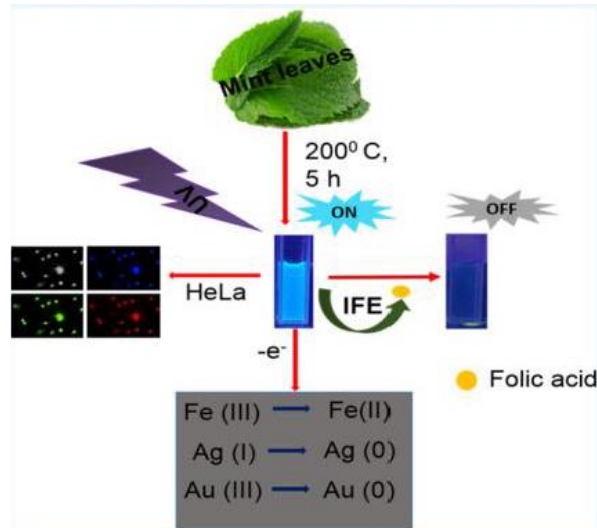
Gunjal ve grubu tarafından yapılan araştırmada maun meyve kabuğundan kimyasal oksidasyon yöntemiyle yüksek oranda floresans karbon noktaları (CDs) sentezlenmiştir. Fe³⁺ iyonlarının, hazırlanan CDs'in floresansını seçici ve hassas bir şekilde söndürdüğü ve absorpsiyon yoğunluğunda da çarpıcı bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. CDs-Fe³⁺ sistemine D-Penisilamin (D-PA) eklendiğinde CDs'un floresans yoğunluğunun %75 geri kazanıldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, bu eğilim D-PA'nın hem kolorimetrik hem de florometrik olarak seçici tespiti için kullanılmıştır ve sırasıyla 0-48 µgmL⁻¹ ve 0-40 µgmL⁻¹ gibi geniş bir lineer algılama aralığı göstermiştir. Geliştirilen bu prob, farmasötik numunelerde D-PA tespitinde düşük maliyet, yüksek seçicilik, tekrarlanabilirlik, kolay çalışma ve mükemmel geri kazanım oranı sağlamıştır. Ayrıca CDs'ın biyolojik uygulamaları *saccharomyces cerevisiae* suşu kullanılarak konfokal mikroskopi ile incelenmiştir. CDs'ın, maya hücrelerinin diferansiyel boyaması için biyoyumlu ve ideal bir aday olduğu bulunmuştur (Gunjal et al. 2019).

Jagpreet Singh ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada metal iyonları için verimli bir algılama platformu geliştirmek amacıyla mango yapraklarından yüksek düzeyde floresans karbon kuantum noktaları için ucuz, yeşil ve tek aşamalı bir sentez yöntemi kullanılmıştır. M. İndica yapraklarından 300 °C'de 3 saat piroliz işlemi yoluyla sentezlenen CQDs yapısal, morfolojik ve optik işlemleri açısından çeşitli spektroskopik elektron mikroskobu teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 13). Buna göre sentezlenen CQDs'in π - π^* geçişini doğrulayan 213 nm'de bir absorpsiyon piki ve 435 nm'de uyarma dalgaboyunda mavi emisyon spektrumları ile mükemmel floresans özellik gösterdiği, 10 nm'den daha küçük boyutlu küresel yapılar olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen CQDs'in, 0,62 ppm'lik bir tespit limiti ile sudaki Fe²⁺ iyonlarını tespit etmek için olağanüstü bir algılama potansiyeline sahip olduğu ve uzun bir süre boyunca önemli bir stabilite gösterdiği ifade edilmiştir (Singh et al. 2020).



Şekil 13. Mango yaprağı ile karbon nokta yapı sentezi

Raveendran ve grubu tarafından yapılan bu çalışmada; nane yaprağı ekstraktından yeşil bir yöntemle türetilen karbon nokta yapılar (M-CDs), bir biyosensör indirgeyici ve biyobelirteç olarak kullanılmıştır (Şekil 14). M-CDs'nin 16 biyomolekül içerisinde sadece folik aside karşı oldukça seçici olduğu belirlenmiştir. M-CDs, 280 nM'lik bir tespit limiti ile folik asidin florometrik olarak algılanmasında kullanılmıştır. Algılamanın yanı sıra burada, tuz çözeltilerinden Fe (III) ve asit metal nanoparçacık sentezinin indirgenmesini göstererek M-CDs yeşil bir indirgeyici ajan olduğu gözlenmiştir. Birincil H8 hücreleri üzerinde gerçekleştirilen MTT tahlilinden de anlaşılabacağı gibi, parçacıkların önemli ölçüde sitotoksik olmadığı bulunmuştur. Çok renkli görüntülemeye M-CDs'nin uygulaması da Hela hücreleri kullanılarak gösterilmiştir (Raveendran et al. 2021).

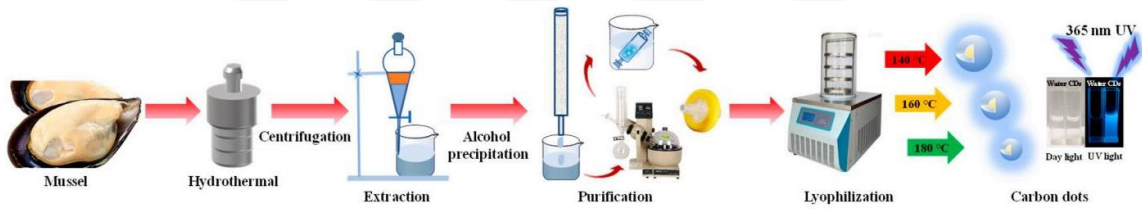


Şekil 14. Nane yaprağına karbon nokta uygulaması

Bir araştırmasında Yu ve arkadaşları, Rodamin B karbon noktalarının (R-CDs) borik asit (BA) matrisinde basit, ucuz bir şekilde dağıtılmasıyla, hücre içi ve serum glikoz konsantrasyonunun tahlili için katı hal floresanslı çok modlu bir fotolüminesans biyo-platfomu (R-CDs/B₂O₃) geliştirmişlerdir. R-CDs/B₂O₃'ün floresans spektrumları ile glikoz konsantrasyonu arasındaki iyi doğrusal ilişki, R-CDs/B₂O₃'ün glikoz konsantrasyonunu in vitro

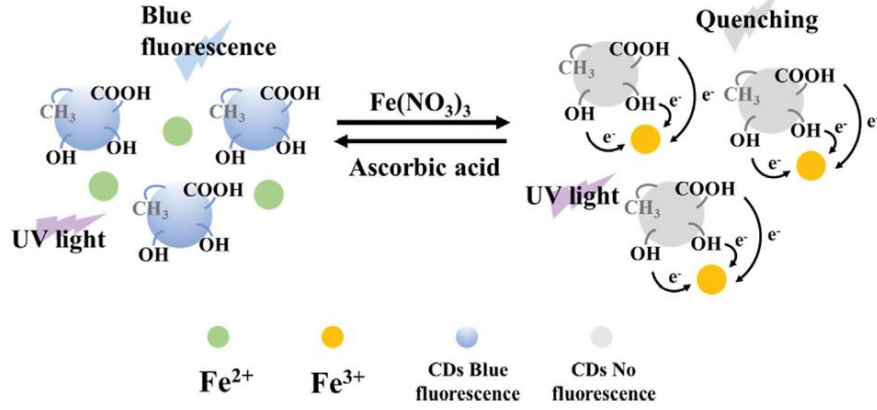
dinamik olarak izleyebildiğini göstermiştir. Ayrıca, R-CDs/B₂O₃ jelinin floresans renk varyasyonları UV lambası tarafından izlenmiş, renkli görüntülerin yeşil kanal yoğunlukları, bir akıllı telefonun RGB seçeneği kullanılarak işlenmiştir ve böylece R-CDs/B₂O₃'ün serum glukozu için taşınabilir bir test jeli olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu yöntemin, diyabetik hastalarda kan şekerinin kendi kendine izlenmesi ve kan serumundaki glikozun tahlili için kullanılabileceği ifade edilmiştir (Yu et al. 2021).

Zhao ve grubu tarafından midyeden karbon noktaların sentezi için basit ve yeşil bir strateji gösterilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (140, 160, 180 °C) hazırlanan midye türevleri CDs'ın kimyasal yapıları ve optik özellikleri değerlendirilmiştir (Şekil 15). Reaksiyon sıcaklıkları 140'tan 180 °C'ye yükselirken sentezlenen floresans CDs'ın ortalama boyutları 2,06 nm'den 1,30 nm'ye düşmüştür. CDs'ın floresans kuantum verimi %15,20 olarak belirlenmiştir. CDs'ın yüzeyinin, -OH, -NH₂ ve -COOH gibi fonksiyonel grupları açısından zengin olduğu gözlenmiştir. Entonel hücreleri, HEPG2 hücreleri ve zebra balığı için biyogörüntüleme başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca CDs, 6,06 nmol/l tespit limiti ile riboflavin tespiti için kullanılmıştır (Zhao et al. 2022).



Şekil 15. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında midye kaynaklı CDs hidrotermal yöntemle sentezi

Kahve atıklarından türetilen ve mavi ışık yayan karbon noktaları (C-CDs) hidrotermal işlemle sentezlenmiştir. Sentezlenen C-CDs'ın ortalama çapı 3,7 nm olduğu bulunmuştur. C-CDs'ın 360 nm uyarma dalga boyunda uyarıldığında 450 nm floresans gösterdiği belirlenmiştir. C-CDs, floresans söndürme ile sulu çözeltilerde Fe³⁺ sensörleri olarak umut verici uygulamalar göstermiştir. Ayrıca C-CD-Fe³⁺ sistemine askorbik asidin (AA) eklenmesiyle CDs'ın floresans şiddetinin geri kazanıldığı gözlenmiştir (Şekil 16). Tespit limitleri, Fe³⁺ ve AA için sırasıyla 4,314 ve 0,162 µM olarak hesaplanmıştır. Böylece bu yeni C-CDs'ın, Fe³⁺ ve AA için hızlı ve etkili bir çift modlu “aç-kapa” floresans sensörü olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Won and Kim 2022).



Şekil 16. Fe⁺³ ve AA ilavesiyle C-CDs'ın floresans açma ve kapatma mekanizmasının şeması

Sangubotla ve arkadaşlarının bu çalışmasında, γ -aminobütirik asit (GABA) gibi inhibitör nörotransmitterleri tespit etmek için kahve atıklarından türetilen karbon noktaları uyarlanarak enzim bazlı bir floresans sensör geliştirilmiştir. CDs, kolay hidrotermal reaksiyonla biyokütleden türetilen kahve atıklarından sentezlenmiştir. Daha sonra 3-aminofenil boronik asit (APBA) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP⁺) kofaktörleri kullanılarak C-CDs'a dayalı enzim tabanlı bir sensör (C-CANs) geliştirilmiştir. GABase enziminin eklenmesi sonucunda ortaya çıkan mavi-floresans C-CANs'ın, GABA'nın tespitinde etkili olduğu ifade edilmiştir. Bu sensörün, 95,09 nM algılama limiti ile 0–20 μ M aralığında GABA'yı algılama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. İnsan nöroblastoma (SH-SY5Y) hücrelerinde, probun (C-CANs-GABase) hücre içi GABA'yı tespit edebildiği belirgin bir floresans söndürme gözlenmiştir. Zebra balığı larvaları, geliştirilen probun farklı konsantrasyonlarda (10 ve 20 μ M) GABA'ya karşı algılama potansiyellerini incelemek için kullanılmıştır. %97 ile %105,6 arasında yüksek geri kazanım değerleri gösteren insan serumu gibi gerçek numuneler üzerinde bir doğrulama çalışması yapılmıştır (Sangubotla et al 2023).

Yukarıda özetlendiği gibi literatürde floresans karbon kuantum nokta yapıların optik sensör olarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Bu tez çalışmasında çiriş otundan floresans karbon kuantum nokta yapının sentezi ve biyosensör alanındaki uygulamalarının incelenmesi ile bu alana yeni bir doğal materyal kazandırılmakla birlikte bu sentezin biyosensör uygulamasından elde edilecek sonuçlar ile literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Kullanılan Kimyasal Maddeler, Alet ve Cihazlar

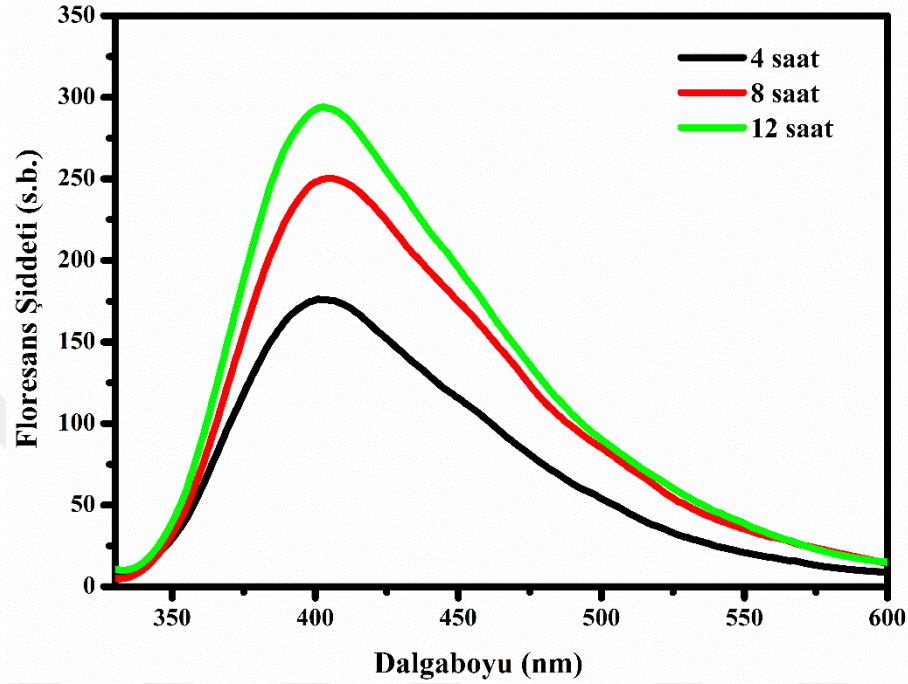
Çiriş otu Erzurum ilinden satın alınıp yıkanmış ve CQDs'ı sentezlemek için kurutulmuştur. Biyomolekül kaynağı olarak kullanılan Adenozin difosfat (ADP), Adenozin monofosfat (AMP), Adenozin trifosfat (ATP), Askorbik asit (AA), Dopamin (Dop), Linoleik asit (LA), L-sistein (L-Cys.), N-Asetil sistein (NAC), Tiamin monohidrat (TMH), Ürik asit (UA) ve β -karoten ve pH tampon çözeltileri sırasıyla Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından satın alınmıştır. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

CQDs'ın yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu çeşitli cihazlar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM), Parçacık Boyutu ve Zeta Potansiyeli, X-Işını Kırınımı (XRD), FT-IR Spektrometre (FTIR), X-Işını Fotoelektron Spektrometre (XPS), UV-vis. spektroskopi ve kararlı durum floresans spektroskopisi ölçümleri için sırasıyla FEI TALOS F200S TEM 200 kV, Malvern Zetasizer Nano ZSP, PANalytical'ın X-ışını difraktometresi, Bruker VERTEX 70v, standart Al X-ışını kaynağına sahip Specs-Flex, Shimadzu UV-1800 spektrofotometre ve Agilent Technologies Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi cihazları kullanılmıştır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ölçümleri de Shimadzu Prominence LC-20A cihazı ile alınmıştır. Ayrıca CQDs'ın sentezi ve diğer çalışmalar için otoklav cihazı (Hirayama), santrifüj cihazı (Allegra X-30), saf su cihazı (Merck Millipore Direct-Q5), ultrasonik karıştırıcı (Isolab), otomatik pipetler (Eppendorf) de kullanılmıştır.

Karbon Kuantum Nokta Yapıların Sentezlenmesi

Çiriş otundan hidrotermal yöntemle basit, düşük maliyetli ve yeşil bir yaklaşım ile floresans karbon kuantum nokta yapılar (CQDs) sentezlenmiştir. Bu amaçla satın alınan çiriş otu yıkanıp, kurutulup öğütülmüştür. Toz haline getirilen örnekten 2,5 g alınıp 50 ml destile su eklenerek sentez şartlarının belirlenmesi için 4, 8 ve 12 saat olmak üzere üç farklı sürede 125 °C sıcaklıkta otoklavda tutularak hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, sulu süspansiyonlar oda sıcaklığına getirilerek büyük parçacıklar adı süzgeç kağıdı ile süzildikten sonra daha küçük boyutlu parçacıklar 0,22 μ m'lik membran filtre yardımıyla ayrılmıştır. Elde edilen süzüntüler 10000 rpm'de 30 dk santrifüjlenerek örnekteki kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Her üç numuneden de ayrı ayrı 30 μ l'lik örnekler alınıp 5 ml saf suyla seyreltildikten sonra oda sıcaklığında floresans ölçümleri alınmıştır. Şekil 17'de görüldüğü gibi 12 saat senteze tabi tutulan numunenin floresans şiddeti daha büyük olduğundan

optimum sentez süresi 12 saat olarak belirlenmiştir. Daha sonra tüm çalışmalarda kullanılmak üzere CQDs'ın, uygun konsantrasyonda stok çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 18). Kahverengimsi süzüntü, mikrobiyal kontaminasyonu önlemek adına denemeler süresince 4°C'de saklanmıştır. Adi süzgeç kâğıdında kalan katı kısım ise kurutulmuş ve porselen havanda toz haline getirilerek XRD, FTIR ve XPS ölçümleri için kullanılmıştır.



Şekil 17. 125°C sıcaklıkta çeşitli sentez süreleri altında hazırlanan CQDs'ın floresans spektrumları



Şekil 18. Çiriş otundan floresans karbon kuantum nokta yapı sentezi

CQDs'ın yapısal ve optiksel olarak karakterize edilmesi elde edilen yapıların CQDs olup olmadığının kanıtlanması açısından oldukça önemlidir. Literatürde bu amaçla CQDs'ın morfolojisi, boyutları, kimyasal kompozisyonu ve floresans özellikleri spektroskopik ölçümler yardımıyla tartışılmaktadır (Wei vd. 2019; Krishnaiah vd. 2022; Sariga vd. 2023). Sentezlenen CQDs'ın morfolojisi, boyutları ve yüzey yükü, Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ve Zeta Potansiyel Tayin Cihazı (Zetasizer) ile belirlenmiş olup yapısal karakterizasyonu ise X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

ve FT-IR Spektrofotometresi cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen CQDs'ın optiksel karakterizasyonu için UV-vis. spektrofotometre ile absorpsiyon ve Xenon flaş lamba spektrofluorometre ile de durgun-hal floresans ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca çalışılan numunelerin floresans kuantum verimleri de spektroskopik ölçümlerden elde edilen sonuçlar kullanılarak Parker-Ress metodu ile belirlenmiştir. Parker-Ress metodu,

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

denklemleriyle verilmektedir. Bu denklemde Φ kuantum verimi, D ; floresans spektrumu altında kalan alan, n ; çözücünün kırılma indisi, OD ise uyarılma dalga boyunda optik yoğunluğu ifade eder. Bu denklemde s alt indisi numuneyi ve r alt indisi ise referansı göstermektedir. Bu metodun en önemli özelliği kuantum verimi hesaplamasında kuantum verimi iyi belirlenmiş referans bir bileşiğe ihtiyaç duyulmasıdır. Kuantum verimlerini hesaplamak için referans olarak kinin sülfatın 0,5 M H_2SO_4 içerisindeki çözeltisi ($\Phi_s=0,55$) kullanılmıştır (Bozkurt 2023).

Biyosensör Çalışması

Sentezlenen yeni CQDs'ın, farklı özelliklere sahip biyomoleküllerle etkileşimi incelenerek optik biyosensör olma niteliği araştırılmıştır. Literatürde yer alan biyosensör çalışmaları incelendiğinde; CQDs'dan oluşturulan biyosensörlerin, hücre sel iyonlar, antikorlar, proteinler ve nükleik asitler gibi çok sayıda parametreyi veya materyali incelemek için kullanıldığı görülmektedir (Yu vd 2022; Sangubotla and Kim 2023). Sentezlenen sensörün seçicilik özelliğinin daha iyi tartışılabilmesi için her gruptan olacak şekilde farklı birçok biyomolekül ile çalışılması önemlidir. Bu nedenle Adenozin difosfat (ADP), Adenozin monofosfat (AMP), Adenozin trifosfat (ATP), Askorbik asit (AA), Dopamin (Dop), Linoleik asit (LA), L-sistein (L-Sis.), N-Asetil sistein (NAC), Tiamin monohidrat (TMH), Ürik asit (ÜA) ve β -karoten çalışılacak biyomoleküller olarak seçilmiştir. Ayrıca bu moleküllerin seçilmesiyle ATP, AA gibi literatürde yaygın olarak çalışılan biyomoleküllerden ziyade literatürde sensör çalışması daha nadir olan β -karoten gibi biyomoleküllerin tespiti hedeflenmiştir. Seçilen bu biyomoleküllerin su içerisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hidrotermal sentez metoduyla hazırlanmış CQDs stok çözeltisinden 30 μ l alınıp saf suyla 5 ml'ye seyreltilerek 12 adet numune elde edilmiştir. Bu numunelerden biri kör numune olacak şekilde diğer 11 numuneye ayrı ayrı biyomoleküller için hazırlanan stok çözeltilerden seyreltme yöntemi kullanılarak 20 μ M biyomoleküllerden ilave edilmiştir. Daha sonra her bir CQDs-biyomolekül

  zeltisi için ayrı ayrı ilgili cihazlar yardımıyla oda sıcaklığında absorpsiyon ve floresans ölçümleri alınmış ve CQDs'ın optiksel özelliği üzerine biyomoleküllerin etkisi tartışılmıştır.

Optik sensör çalışmalarında en önemli parametre sensörün algılama limiti (LOD) değerinin hesaplanmasıdır. Bu değer; s ; standart sapma ve k ; floresans titrasyon grafiğinin eğimi olmak üzere; floresans ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak $3s/k$ eğitliği yardımıyla hesaplanmıştır. β -karoten konsantrasyonu değiştirilerek floresans titrasyon deneyleri yapılmış ve β -karoten konsantrasyonuna karşı şiddet oranı (F_0/F) grafiği OriginPro 8 programında çizilmiştir. Elde edilen titrasyon grafiğinin eğimi kullanılarak belirtilen formül yardımıyla yeni CQDs sensörünün algılama limiti (LOD) hesaplanmıştır.

Sensör çalışmalarında bir diğer önemli parametre ise sensörün tepki s residir. Bu süreyi belirlemek için CQDs stok çözeltisinden 30  l alınıp saf suyla 5 ml'ye seyreltilerek elde edilen çözeltiye 20  M β -karoten eklenmiş ve bu numunenin 0,5 ile 10 dakika arasında her 1 dakikalık aralıklarda floresans ölçümleri alınmıştır.

Sensör sisteminin davranışına pH'nın etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla CQDs stok çözeltisinden 30  l alınıp üzerine 5 ml farklı pH değerlerinde (pH=2, 4, 6, 7, 9, 10, 12) tampon eklenerek 7 adet çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 20  M β -karoten varlığında ve yokluğunda bu farklı pH değerlerinde hazırlanan numunelerin absorpsiyon ve floresans davranışları belirlenmiştir.

Çalışılan diğer biyomoleküllerin varlığında CQDs sensörün β -karotene karşı seçiciliği sensör çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, yeni sentezlenen CQDs'ın β -karotene karşı seçiciliğini incelemek için, ortamda β -karoten ve diğer biyomolek l n aynı anda bulunduğu durumda CQDs için floresans ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla 20  M biyomolekül, CQDs çözeltisine ilave edilerek ayrı ayrı CQDs'ın seçicilik gösterdiği β -karoten hariç çalışan tüm biyomoleküller için örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir örnek üzerine 20  M β -karoten eklenerek floresans ölçümleri alınmıştır.

CQDs ile β -karoten arasındaki etkileşim mekanizmasını aydınlatmak amacıyla, β -karoten varlığında ve yokluğunda CQDs için FTIR  l  mleri alınmıştır. Bunun için CQDs stok çözeltisinden 30  l alınıp saf suyla 5 ml'ye seyreltilerek 2 adet numune hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numunelerden birine 20  M β -karoten eklenerek her iki numune için de oda sıcaklığında FTIR  l  mleri alınmıştır.

Bu yeni sensör sisteminin pratik uygulamasının belirlenmesi için havuç suyu ile gerçek numune testleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, pazardan satın alınan havuçlar yıkanmış, temizlenmiş ve suyu sıkılmıştır. Havuç suyu örnekleri, 2, 10 ve 20  M olmak üzere üç farklı

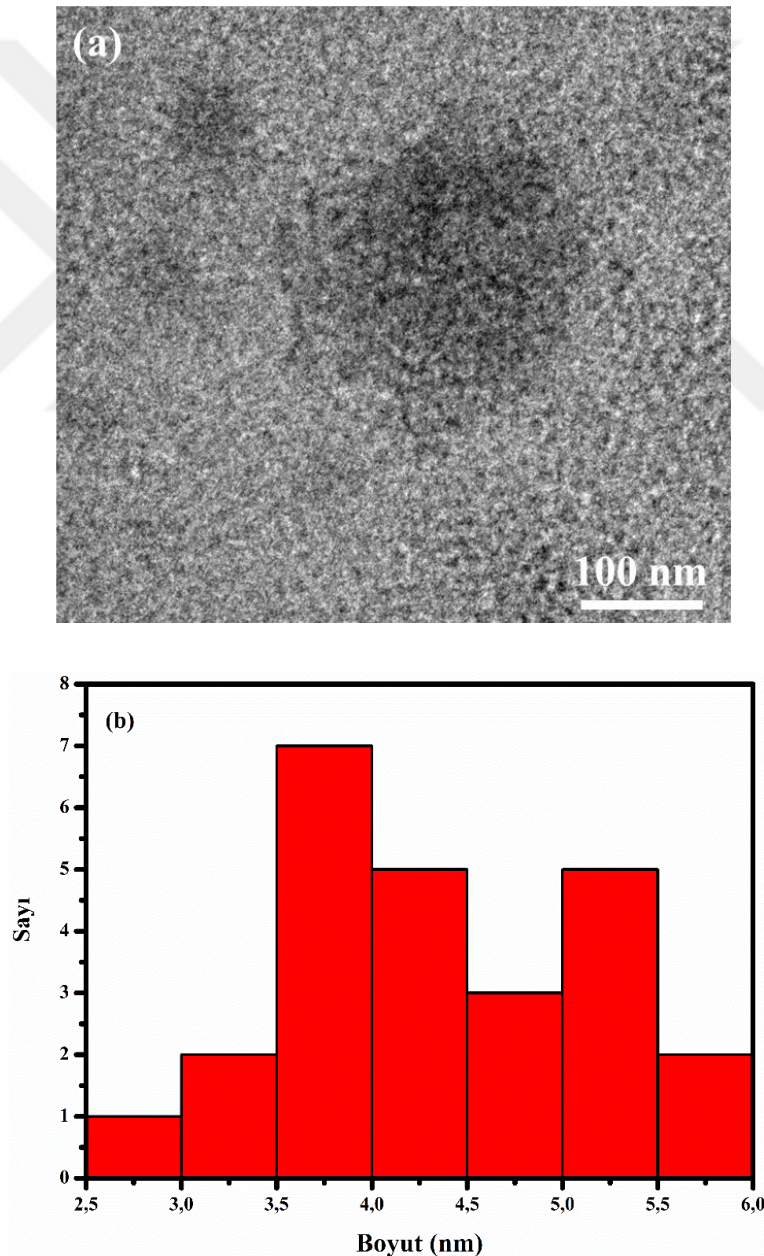
konsantrasyonda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler stok çözeltiden 30 µl alınıp saf suyla 5 ml'ye seyreltilmiş CQDs içeren çözeltiye eklenmiş ve oda sıcaklığında her numune için floresans ölçümleri alınmıştır. Bu denemeler üç tekrar şeklinde gerçekleştirilerek OriginPro 8 programı yardımıyla konsantrasyona karşı şiddet oranı (F_0/F) grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerden elde edilen verilerden; CQDs sensörün tespit edebildiği konsantrasyon, % geri kazanım ve % bağıl standart sapma değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bu yeni CQDs sensörün gerçek numune denemelerinin sonuçlarını, aynı konsantrasyonlarda hazırlanan örnekler için geleneksel metotlardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmak amacıyla HPLC ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çiriş otundan yeni sentezlenen CQDs'ın pratik uygulamalarda kullanılabilirliği tartışılmıştır.



ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

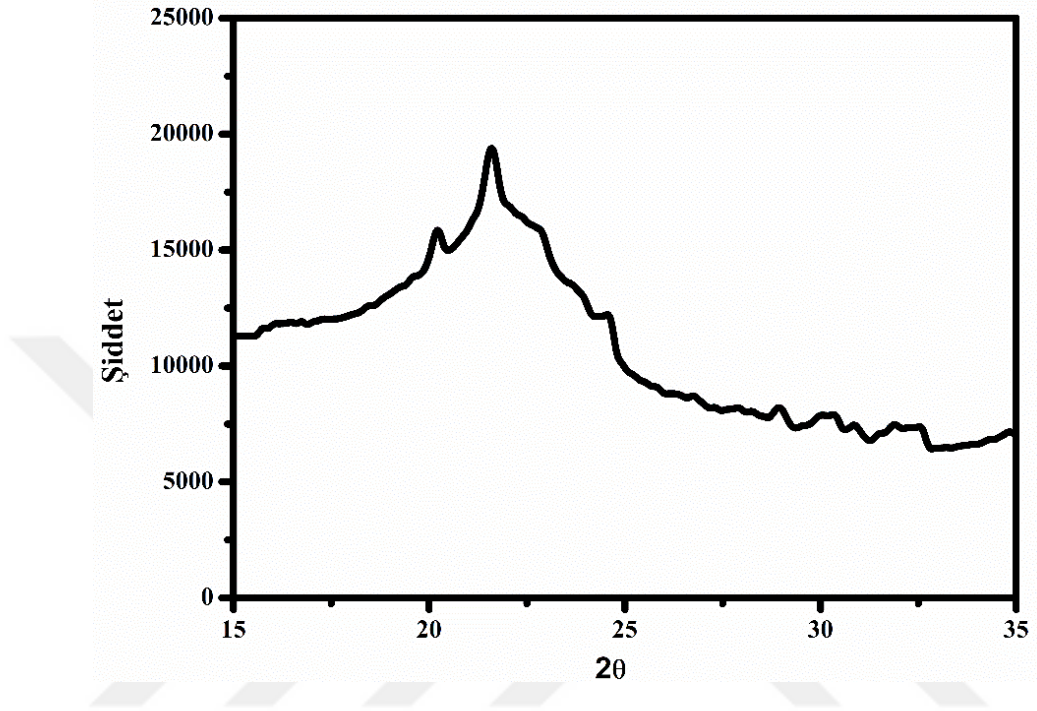
Sentezlenen Karbon Kuantum Nokta Yapıların (CQDs) Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonu

HR-TEM, FTIR, XRD ve XPS analizleri ile sentezlenen CQDs'in morfolojik ve kimyasal yapıları belirlenmiştir. TEM görüntülerinden CQDs'in monodispers bir dağılıma ve küresel bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 19a). Ayrıca, CQDs'in boyut dağılımını analiz etmek için ImageJ yazılımı kullanılmış ve CQDs'in çoğunun ortalama 3,9 nm boyutunda ve 2,5-6,0 nm aralığında olduğu belirlenmiştir (Şekil 19b). CQDs, yüksek oksijen içeriğine ve 10 nm'nin altındaki boyutlara sahip, iyi bilinen sıfır boyutlu karbon nanomalzemeler olduğundan elde edilen sonuç çirş otundan CQDs'in sentezinin başarılı olduğunu göstermiştir (Han et al. 2020).



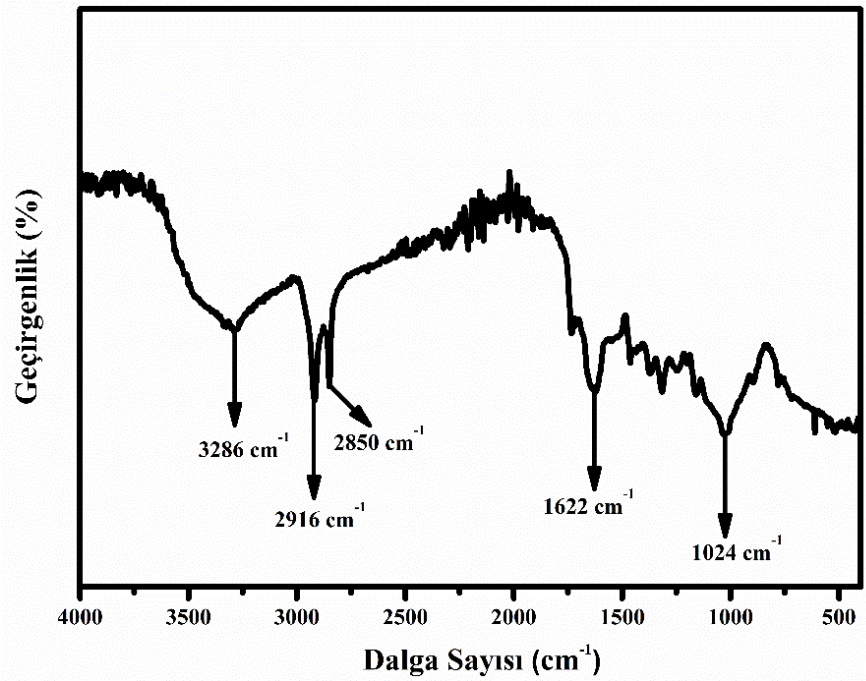
Şekil 19. CQDs'in (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) boyut dağılım diyagramı

Hazırlanan CQDs'ın kristalografik yapısı X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 20'de görüldüğü gibi yaklaşık $2\theta=21^\circ$ 'de gözlemlenen zayıf ve geniş tepe, sentezlenen CQDs'ın zayıf kristal yapısından ve grafit karbonun varlığından kaynaklanmaktadır; bu da onun doğası gereği amorf olduğunu göstermektedir (Zhang et al. 2022; Pandey et al. 2020).



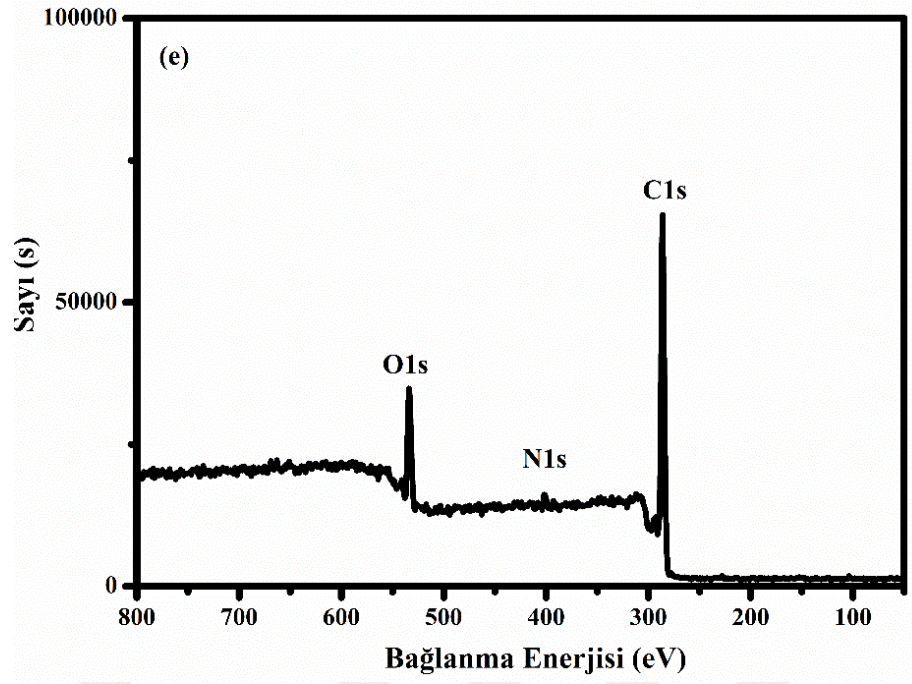
Şekil 20. Karbon kuantum nokta yapının XRD spektrumu

CQDs'ın yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR ölçümleri alınmıştır. Şekil 21'de görüldüğü gibi O-H, C-H (alkan), C=C, C-N gruplarının gerilme titreşimleriyle ilişkili pikler sırasıyla 3286 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} gözlenmiştir.

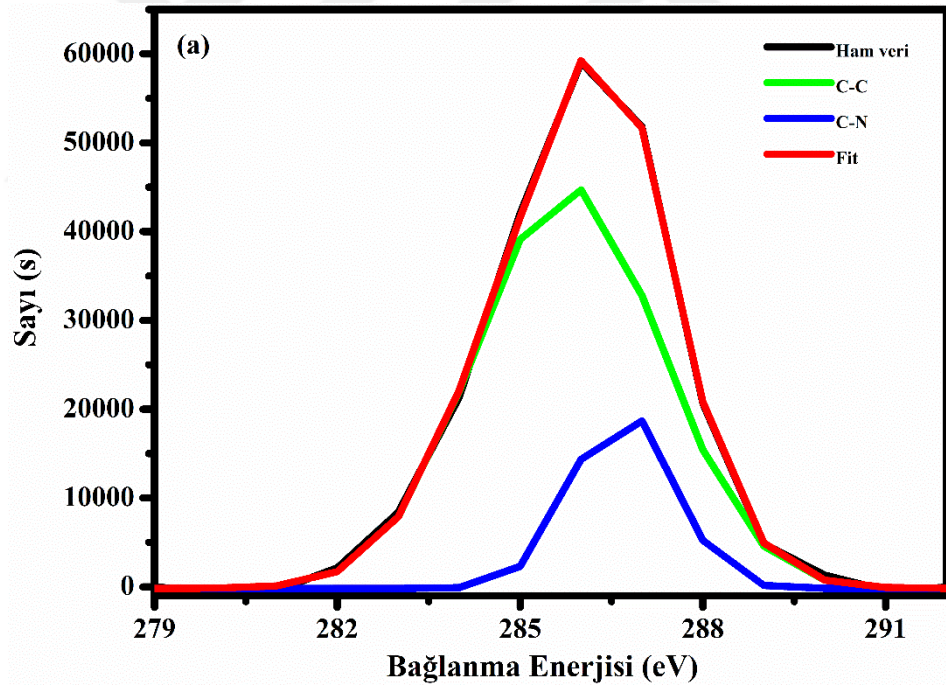


Şekil 21. Karbon kuantum nokta yapının FTIR spektrumu

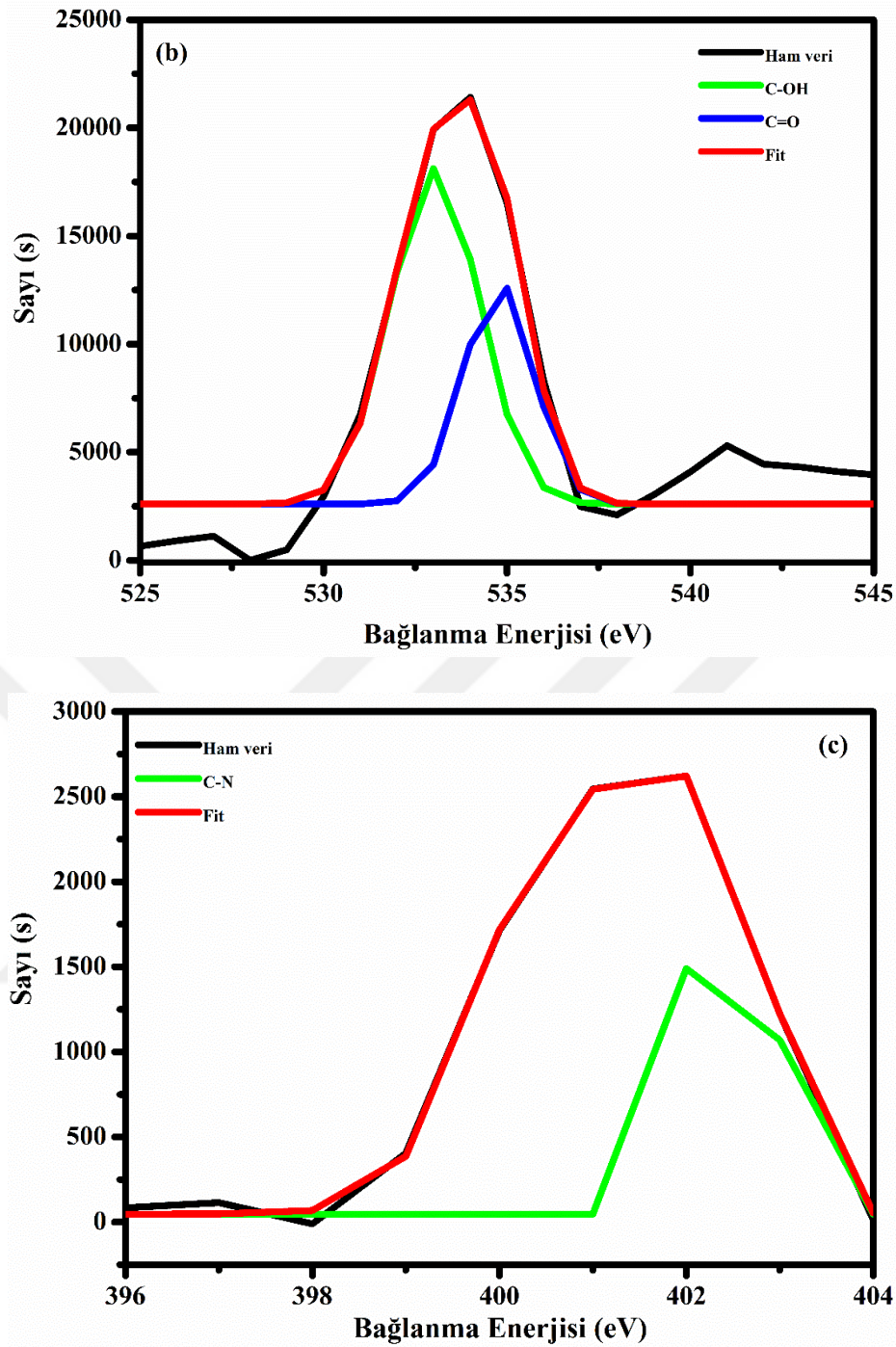
FTIR spektrumunu desteklemek için CQDs'in temel karakterizasyonu XPS ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 22'de görüldüğü gibi, sırasıyla C1s, N1s ve O1s'ye karşılık gelen 285, 400 ve 534 eV'de üç tepe gözlenmiştir. Ayrıca her üç element için de ayrıştırılmış XPS spektrumları alınmıştır. C1s'in ayrıştırılmış spektrumundaki 285,9 ve 286,9 eV'daki iki tepe sırasıyla C-C ve C-N bağlarının varlığını göstermiştir (Şekil 23a). CQDs'in O1s bandı, sırasıyla 532,9 ve 534,9 eV'da bulunan C-OH ve C=O ile ilişkili iki Gauss zirvesine ayrıştırılabilir (Şekil 23b). CQDs'in yüksek çözünürlüklü N1s spektrumunda ise, 402,0 eV'da C-N bağı gözlenmiştir (Şekil 23c). Ayrıca CQDs'in yapısındaki elementlerin oranları %86,6 C, %11,5 O ve %1,8 N olarak belirlenmiştir. XPS ve FTIR spektrumlarından elde edilen CQDs'in yüzey fonksiyonel grupları hakkındaki bilgiler, CQDs'in yüzeyinde hidroksil ve amin gibi birçok hidrofilik fonksiyonel grubun bulunduğunu ve bunların sulu ortamda CQDs'in çözünürlüğünü ve stabilitesini arttırmada faydalı olduğunu göstermiştir (Hu et al. 2020; Tian et al. 2023).



Şekil 22. Karbon kuantum nokta yapının XPS spektrumu



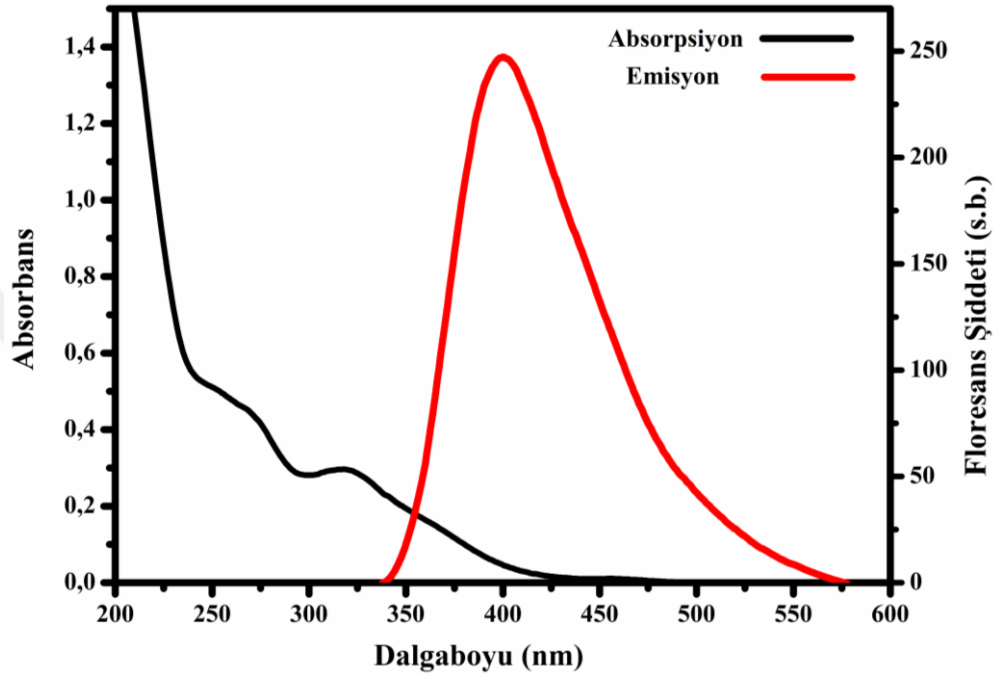
Şekil 23. Karbon kuantum nokta yapının (a) C1s, (a) O1s ve (c) N1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları



Şekil 23. Karbon kuantum nokta yapının (a) C1s, (a) O1s ve (c) N1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları (devamı)

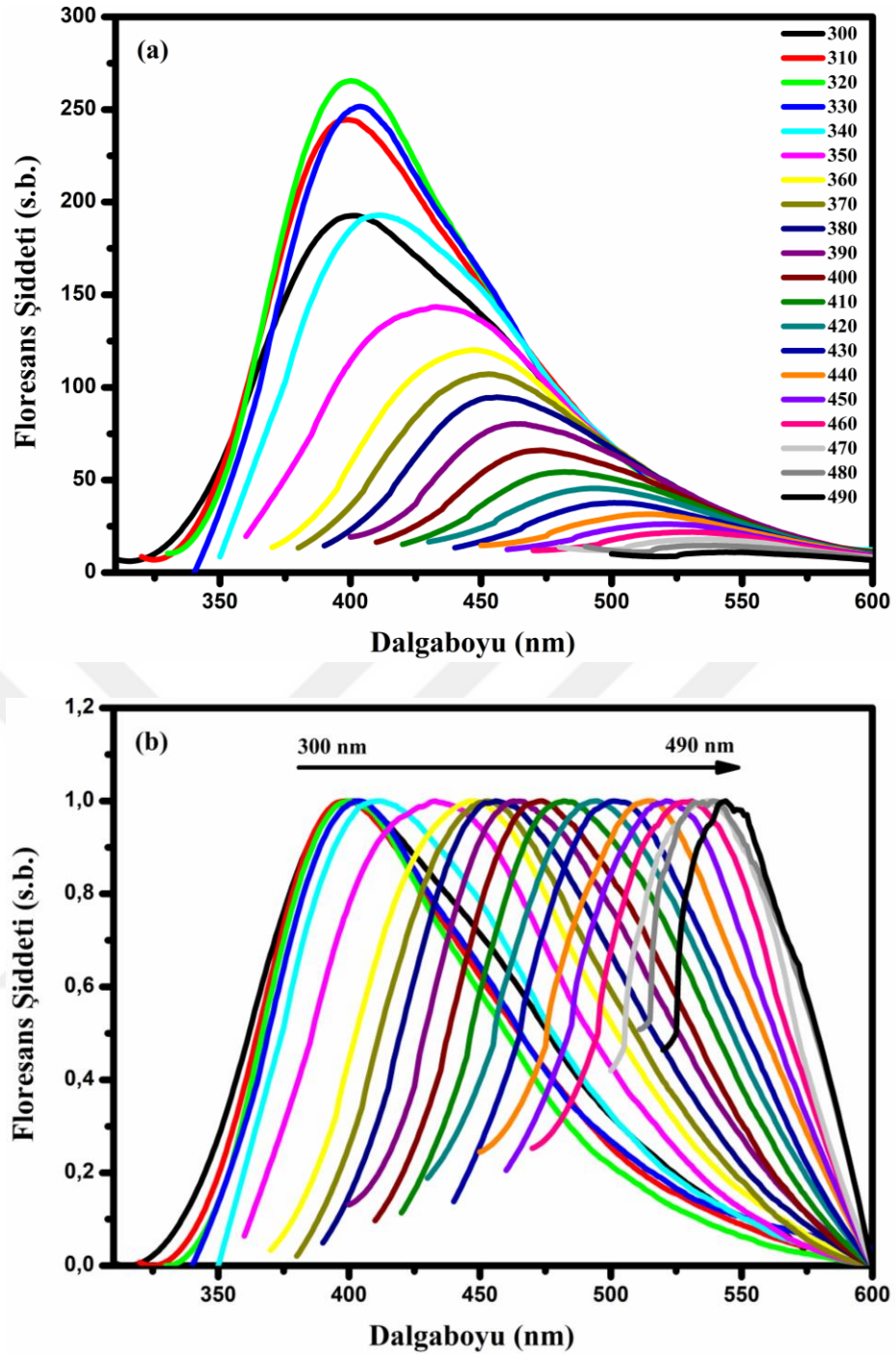
Kolloidal stabilite ve fotostabilite, CQDs'in çeşitli alanlarda uygulanması için vazgeçilmez faktörlerden olup CQDs'in kolloidal stabilitesini ortaya çıkarmak için zeta potansiyeli ölçülmüştür. CQDs için -12,3 mV 'luk bir negatif zeta potansiyeli değeri CQDs'in suda mükemmel dağılılabirliğini ve sulu ortamda uzun vadeli stabilitesini göstermektedir. Böylece CQDs'in belirgin bir toplanma olmadan uzun süre homojen bir çözelti olarak kaldığını kanıtlamaktadır (Tian et al. 2023). Ayrıca bu değer, CQDs'in yüzeyinde pozitif yüklü amino gruplarından daha fazla negatif yüklü hidroksil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir (Sariga et al. 2023).

CQDs'ın optiksel karakterizasyonu için absorpsiyon ve floresans ölçümleri alınmıştır. Şekil 24'te görüldüğü gibi 248 nm'de hafif bir omuz ve 308 nm civarındaki absorpsiyon piki, sırasıyla karbon çekirdeğindeki konjuge elektronun $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ve sp^2 hibridize karbonun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Tadesse et al. 2020; Krishnaiah et al. 2022). Bununla birlikte, uyarma dalgaboyu 320 nm olduğunda, CQDs'ın yaklaşık 400 nm'de güçlü bir floresans pikine sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 24. CQDs'ın UV-vis. absorpsiyon ve floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=320$ nm)

CQDs'ın floresans şiddetinin uyarma dalgaboyuna bağımlılığı da incelenmiştir. Bu amaçla 300-490 nm aralığında, 10 nm aralıklarla farklı uyarma dalgaboylarında floresans ölçümleri alınmıştır (Şekil 25a). Uyarma dalgaboyuna bağlı olarak CQDs'ın floresans şiddeti azalırken, pik maksimumunda da kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 25b). Uyarma dalgaboyuna bağlı olarak CQDs'ın floresansındaki bu değişimin, yapıdaki farklı boyutlardaki partiküller ya da yüzeydeki emisyon tuzaklarından kaynaklandığı belirtilmiştir (Chaudhary et al. 2020).

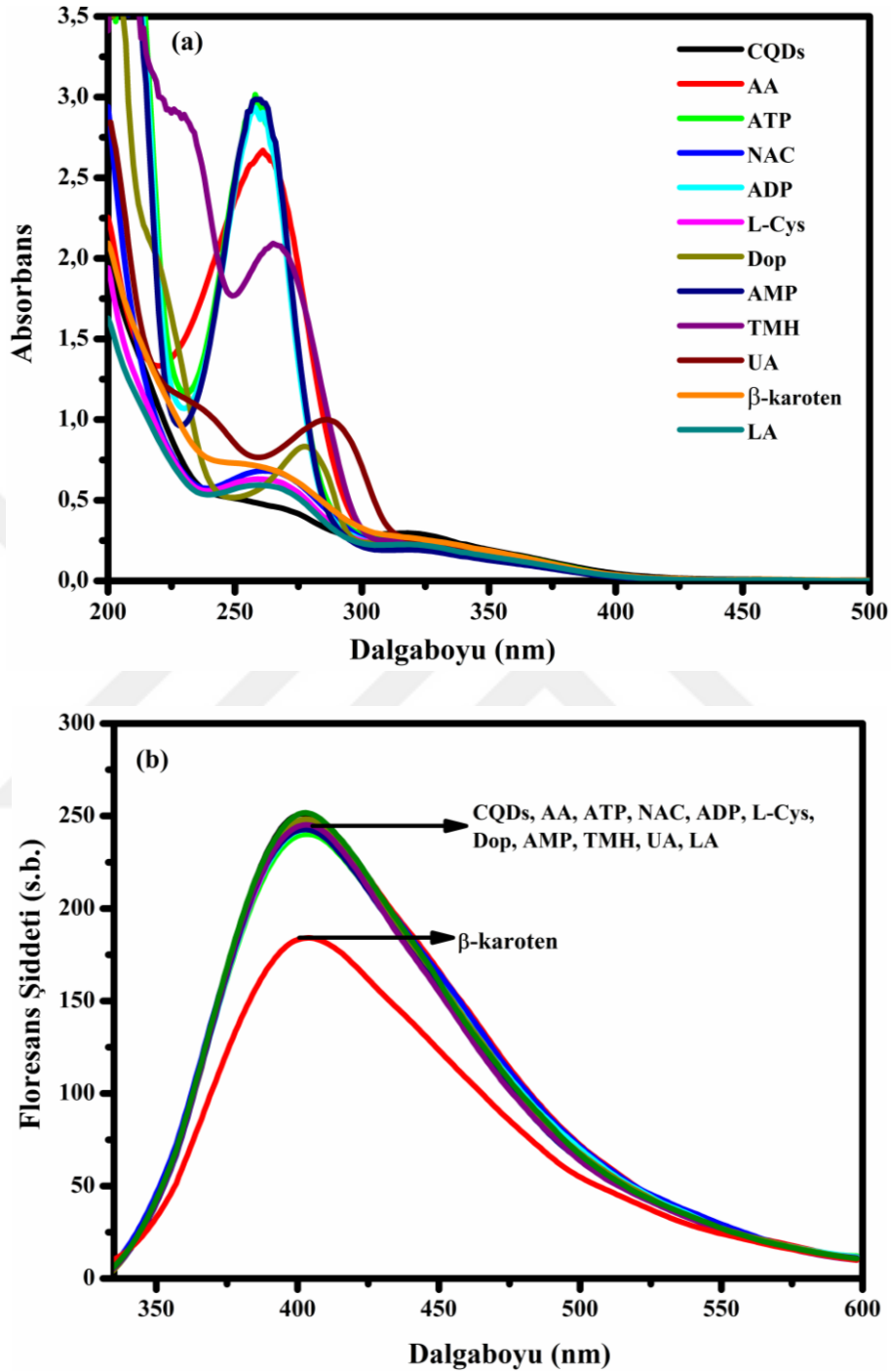


Şekil 25. 300-490 nm aralığında çeşitli uyarma dalgalıboylarında CQDs'ın (a) floresans (b) normalize floresans spektrumları

β -karotenin Florometrik Tespiti

Çiriş otundan ilk kez sentezlenen CQDs'ın optiksel davranışı üzerine 11 farklı biyomolekülün (ADP, AMP, ATP, AA, Dop, LA, L-Cys., NAC, TMH, UA ve β -karoten) etkisi su içerisinde araştırılmıştır. 200-500 nm arasında biyomoleküllerin varlığında ve yokluğunda CQDs için absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Çalışılan biyomoleküllerin varlığında CQDs'ın absorpsiyon spektrumlarında seçicilik gözlenmemiştir (Şekil 26a). Öte yandan, 320 nm uyarma dalgalıboyunda her bir biyomolekül varlığında CQDs için alınan floresans spektrumlarında

yalnızca β -karoten'in, CQDs'ın floresansını söndürdüğü belirlenmiştir (Şekil 26b). Elde edilen bu sonuçlar yeni sentezlenen CQDs'ın β -karoten için florometrik sensör olarak davrandığını göstermiştir.



Şekil 26. 20 μ M biyomolekül varlığında ve yokluğunda su içerisinde CQDs'ın (a) absorbans (b) floresans spektrumları ($\lambda_{eks}=320$ nm)

20 μ M biyomoleküllerin varlığında ve yokluğunda CQDs için floresans kuantum verimleri de hesaplanmıştır (Tablo 1). CQDs'ın floresans kuantum verimi 0,009 olup sadece β -karoten varlığında CQDs'ın floresans kuantum veriminin azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçların floresans ölçümlerindeki sonuçları desteklediği belirlenmiştir.

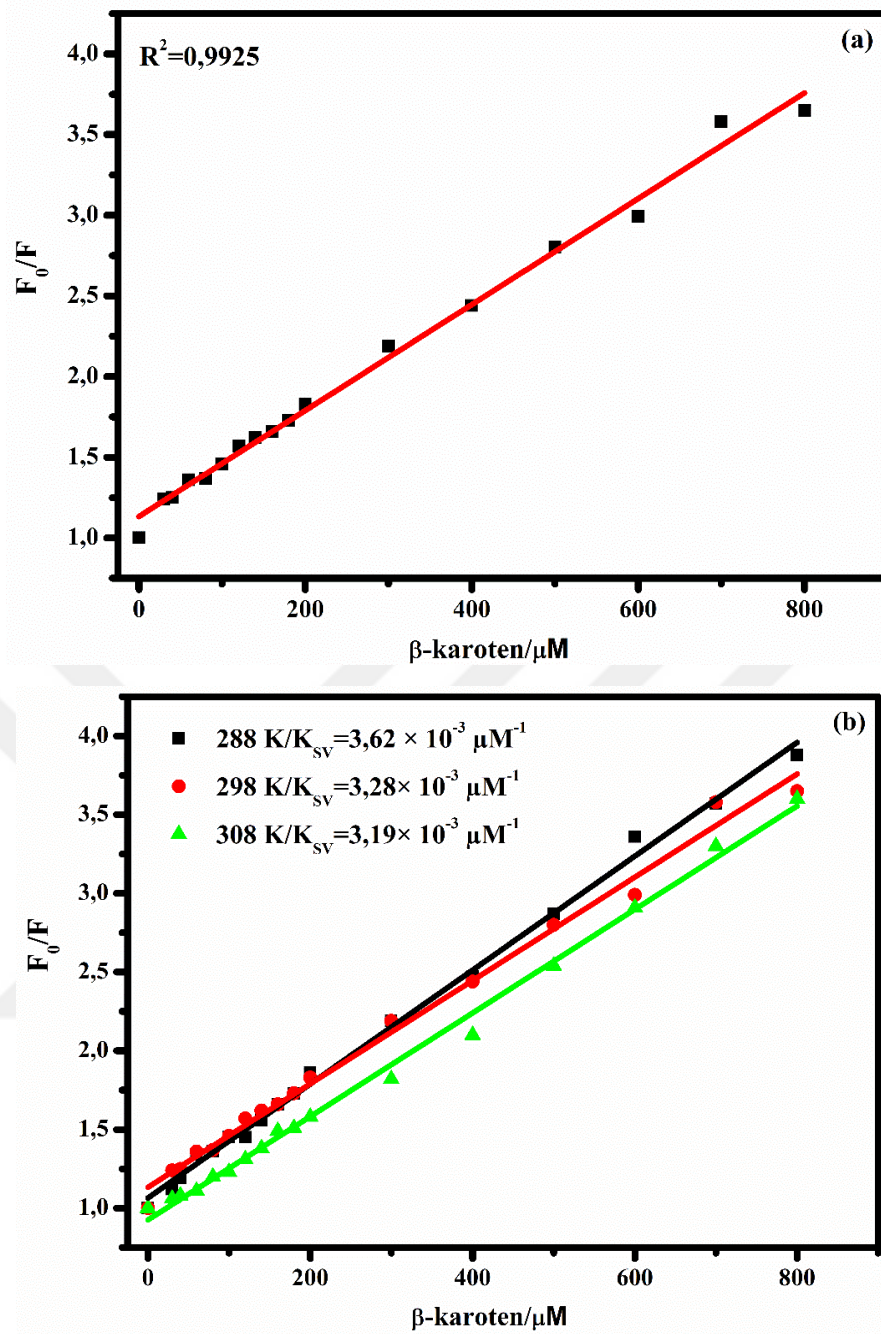
Tablo 1. 20 µM Biyomoleküllerin Varlığında ve Yokluğunda CQDs'ın Floresans Kuantum Verimi Değerleri

Numune	Φ
CQDs	0,009
AA	0,009
ATP	0,009
NAC	0,009
ADP	0,008
L-Sis.	0,008
Dop	0,008
AMP	0,008
TMH	0,008
UA	0,008
β-karoten	0,005
LA	0,008

Floresans ölçümleri sonucunda β-karotenin CQDs'ın floresansını söndürdüğü belirlenmiş ve bu söndürme için mekanizma Stern-Volmer denklemi ile analiz edilmiştir. Bu denklem;

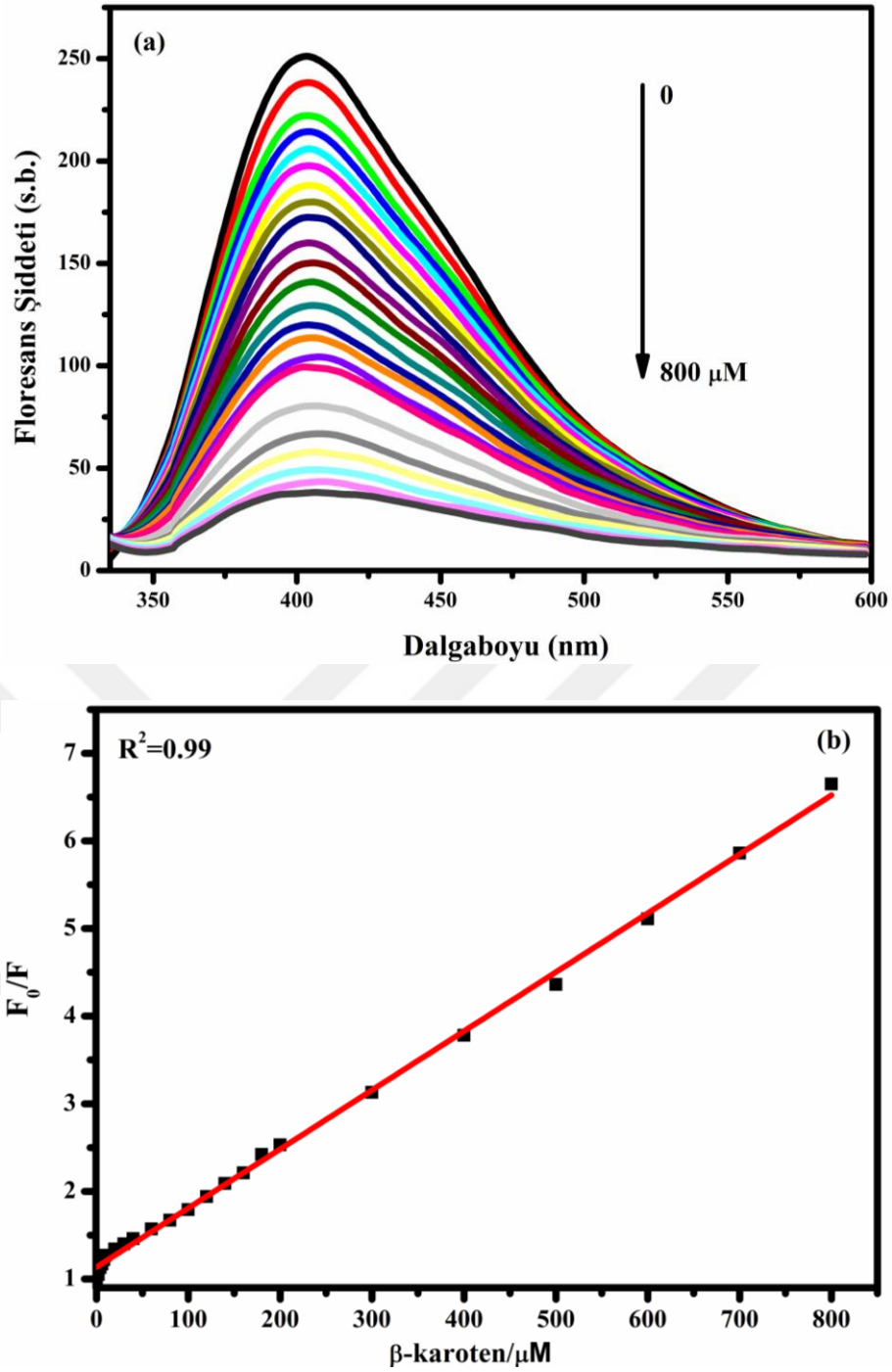
$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (1)$$

şeklinde olup burada K_{SV} ; Stern-Volmer söndürme sabiti, $[Q]$; β-karoten konsantrasyonu ve F_0 ve F sırasıyla β-karoten iyonlarının yokluğunda ve varlığında CQDs'ın 400 nm'deki floresans yoğunluklarıdır (Bozkurt and Gul 2019). Stern-Volmer denklemine göre çizilen grafikten, $R^2 = 0,9925$ belirleme katsayısı ile 30–800 µM β-karoten konsantrasyon aralığında, CQDs'ın floresans şiddeti ile β-karoten konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Şekil 27a). Şekil 27a'nın eğiminden K_{SV} değeri $3,28 \times 10^{-3} \mu M^{-1}$ olarak bulunmuştur. Dinamik ve statik olmak üzere iki tip söndürme mekanizmasının olduğu bilinmektedir. Söndürme mekanizmasının türü sıcaklık çalışmaları ile tahmin edilebilmektedir. Bu nedenle, CQDs için farklı β-karoten konsantrasyonlarında ve üç farklı sıcaklıkta (288, 298 ve 308 K) floresans titrasyon deneyleri yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça K_{SV} değerlerinin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 27b). Bu bulgular söndürme mekanizmasının statik kuençleşme üzerinden yürüdüğünü göstermiştir (Xu et al. 2015; Emami et al. 2021).



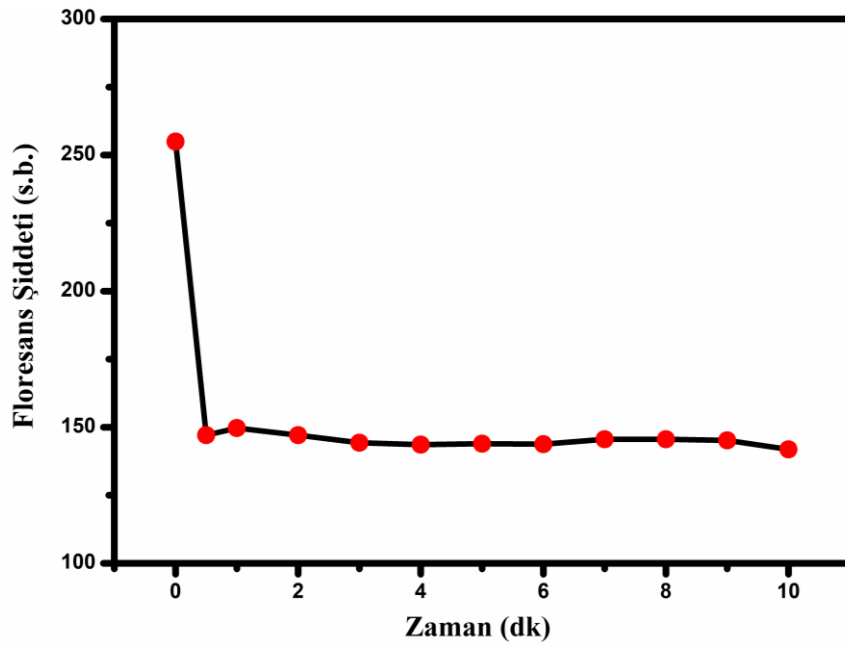
Şekil 27. (a) 30–800 μ M β -karoten konsantrasyon aralığında 25 °C’de (b) farklı sıcaklıklarda CQDs- β -karoten sistemi için Stern-Volmer grafiği

CQDs’ın β -karotene duyarlılığını belirlemek için farklı β -karoten konsantrasyonunda (0-800 μ M) floresans titrasyon deneyleri yapılmıştır. CQDs’ın floresans yoğunluğunun artan β -karoten konsantrasyonuyla azaldığı gözlenmiştir (Şekil 28a). Bu yeni CQDs’ın tespit limitini hesaplamak için, CQDs’ın floresans şiddetine karşılık β -karoten konsantrasyonu grafiği çizilmiştir (Şekil 28b). β -karoten için tespit sınırı, $3s/k$ denklemi kullanılarak Şekil 28b’deki grafiğin eğiminden 8,28 μ M olarak hesaplanmıştır (Qin et al. 2023). Literatürde doğal ürünlerden elde edilen β -karoten sensörleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak sentetik moleküllerin kullanıldığı çalışmalarda β -karoten için tespit limitleri 5,4 nM ve 0,043 μ M olarak bulunmuştur (Liu et al. 2016; Li et al. 2022).



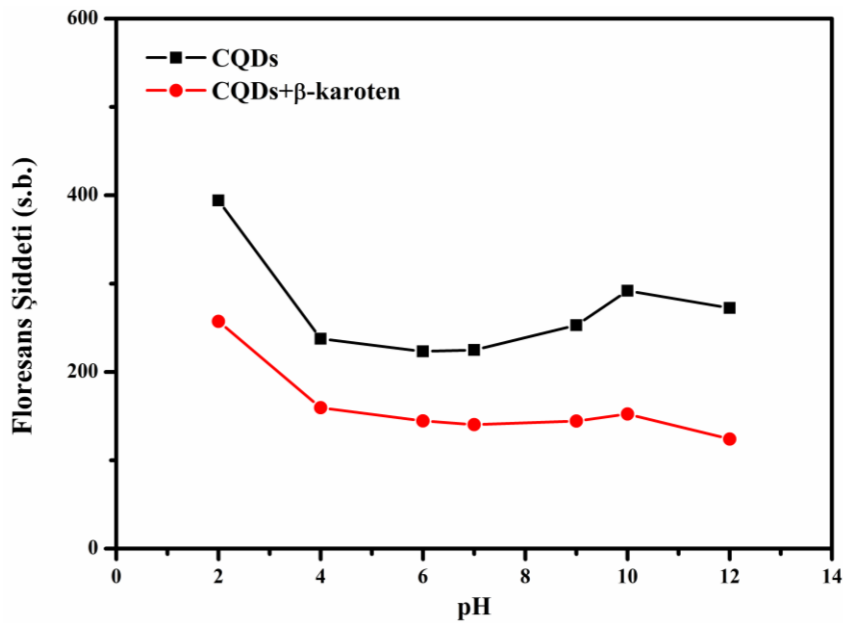
Şekil 28. (a) Farklı β -karoten konsantrasyonlarında sulu çözeltideki CQDs'ın floresans spektrumu ($\lambda_{eks}=320$ nm) (b) Artan β -karoten konsantrasyonu ile CQDs'ın floresans şiddetindeki değişim

Sensör çalışmalarında sensörün tepki süresinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla CQDs'ın β -karoten varlığındaki floresans ölçümleri 0,5-10 dakikalık zaman aralığında dakikada bir yapılmıştır. CQDs'a β -karoten eklendiğinde CQDs'ın floresansının ilk 0,5 dakikada azaldığı ve bir dakika içerisinde tamamen sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 29). Elde edilen veriler, bu yeni CQDs'ın hızlı ve kararlı tepki süresine sahip bir sensör olduğunu göstermiştir (Seesuea et al. 2024).



Şekil 29. 0,5-10 dakika arasında β -karoten varlığında su içerisinde CQDs'in floresans şiddetinin zaman bağlı değişimi

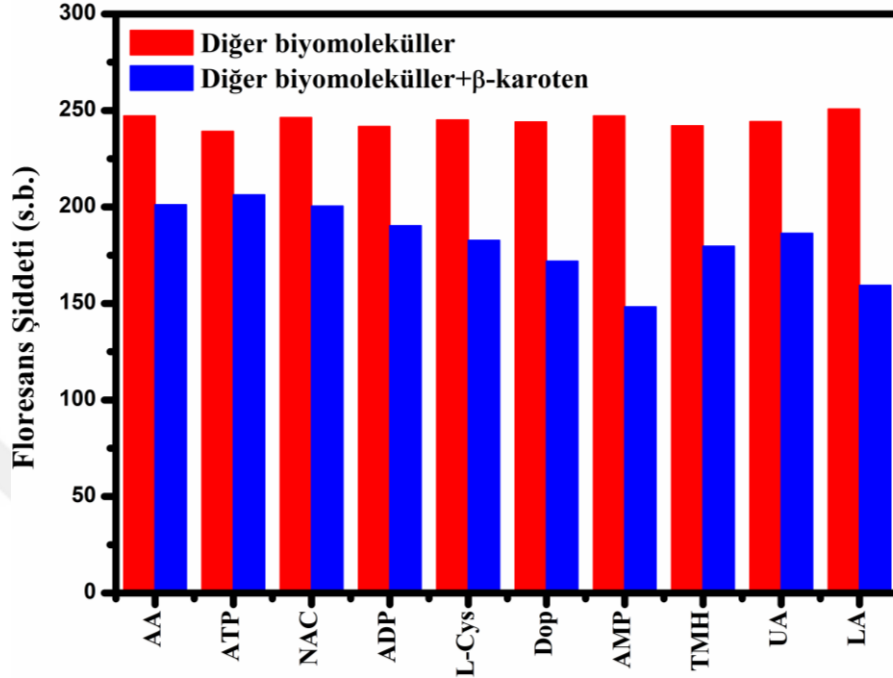
Ortamın pH değerinin CQDs sensörünün davranışına etkisi de 7 farklı pH değerine sahip tampon çözeltiler (2, 4, 6, 7, 9, 10, 12) kullanılarak tartışılmıştır. CQDs'in floresans şiddeti, β -karoten varlığında ve yokluğunda her pH değeri için belirlenmiştir. İncelenen tüm pH değerlerinde ortama β -karoten eklenmesiyle CQDs'in floresans yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir (Şekil 30). Bu sonuç, yeni CQDs'in tüm pH ortamlarında β -karoten için yüksek hassasiyetle kullanılabileceğini kanıtlamıştır (Başkaya et al. 2024).



Şekil 30. Çeşitli pH değerlerinde β -karoten varlığında ve yokluğunda CQDs'in floresans şiddeti

Ortamda çalışılan diğer biyomoleküllerin varlığının, CQDs'in β -karoten seçiciliğine etkisi de incelenmiştir. Her bir biyomolekülün (20 μ M) ve β -karoten'in (20 μ M) aynı anda

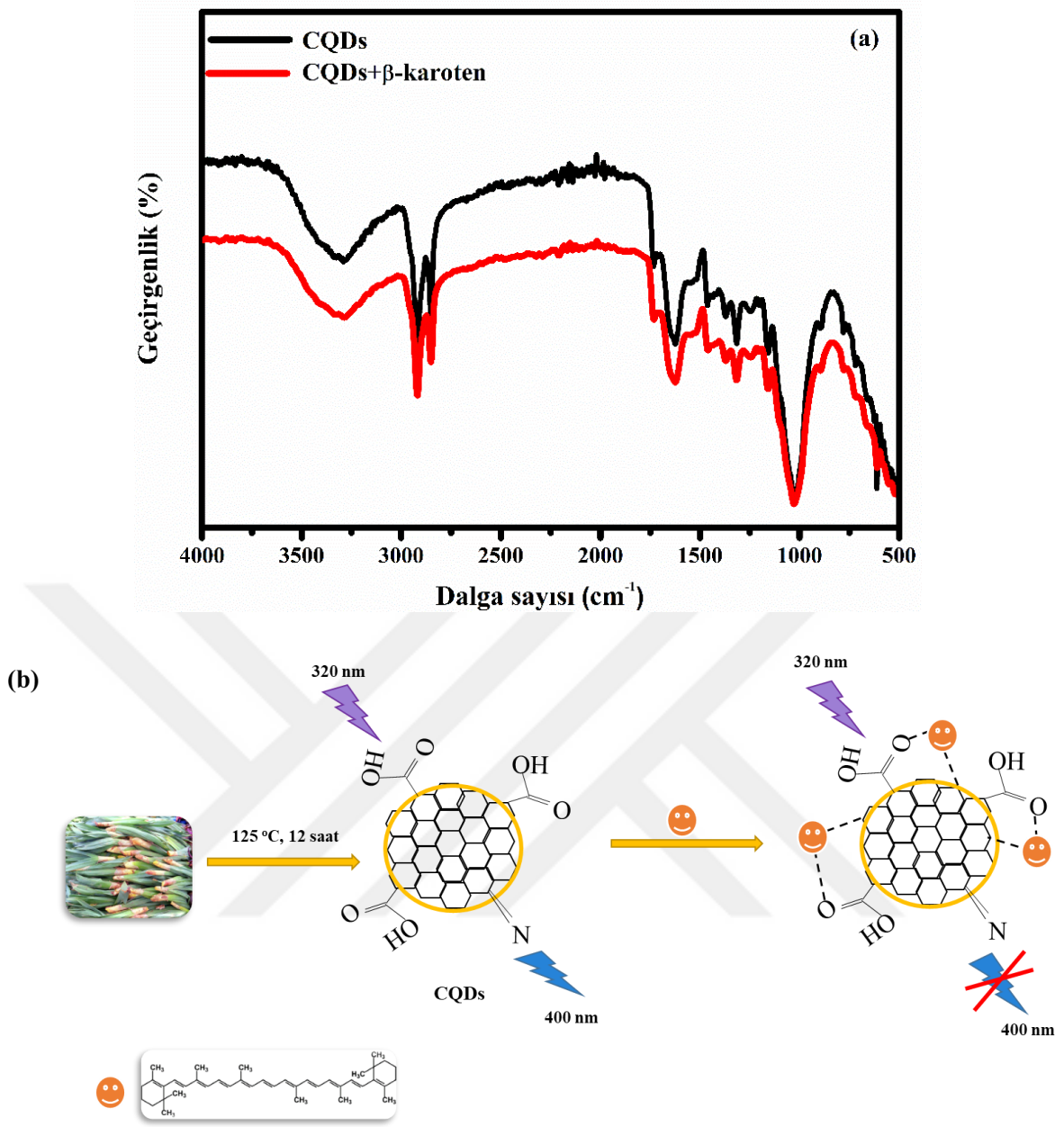
mevcut olduğu numuneler için floresans ölçümleri alınmıştır. Şekil 31’de görüldüğü gibi, incelenen biyomoleküllerin hiçbiri bu yeni CQDs’ın β -karoten seçiciliğini etkilememiştir. Bu veriler, yeni sentezlenen CQDs’ın β -karoten için çok yüksek seçicilik sergilediğini göstermiştir (Zhang et al. 2023).



Şekil 31. Çalışılan diğer biyomoleküllerin varlığında su içerisinde CQDs’ın β -karoten seçicilik profili

CQDs’ın β -karoten ile Etkileşim Mekanizması

CQDs’ın β -karoten ile etkileşim mekanizmasını aydınlatmak için numunelerin FTIR spektrumları alınmıştır. CQDs’ın 2850 ve 1622 cm^{-1} ’deki C-H ve C=O gruplarına karşılık gelen IR bantlarının, CQDs’a β -karoten eklenmesiyle sırasıyla 2852 ve 1624 cm^{-1} ’ye kaydığı gözlenmiştir (Şekil 32a). Bu sonuçlara göre β -karoten-CQDs için önerilen etkileşim mekanizması Şekil 32b’de verilmiştir.



Şekil 32. (a) β -karoten yokluğunda ve varlığında CQDs'in FTIR spektrumu (b) β -karoten-CQDs için önerilen etkileşim mekanizması

Gerçek Numune Testleri

CQDs'ın gıda numunelerinde uygulanabilirliğini belirlemek için havuç numuneleri hazırlanmıştır. Üç farklı konsantrasyonda (2, 10 ve 20 μM) hazırlanan havuç suyu örneklerinin floresans ölçümleri alınmıştır. Tablo 2'de görüldüğü gibi bağıl standart sapmalar (RSD) %10'dan az, geri kazanım değerleri ise %98 ile %124 arasında hesaplanmıştır ($n = 3$). Aynı konsantrasyonlardaki üç havuç numunesi geleneksel bir yöntem olan HPLC ile de analiz edilmiştir. HPLC sonuçlarına göre üç örnekte β -karoten konsantrasyonu sırasıyla 2,2, 7,4 ve 16,7 μM olarak bulunmuştur. Bu sonuç, geleneksel yöntemlere göre daha kolay, daha hızlı ve daha hassas bir yöntem olan yeni CQDs sensörünün, gerçek numunelerde β -karotenin doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 2. Havuç Suyu örneklerinde  -karoten  eriğinin Belirlenmesi (n=3)

Numune	Numune miktarı (�M)	Bulunan �- karoten (�M)	Geri Kazanım (%)	RSD (%)
Havuç suyu	2	2.5	124.2	9.2
	10	9.8	98.3	7.2
	20	19.9	99.7	0.6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ülkemizde özellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde yabani olarak yetişen çiriş otu (*asphodelus*) ilk kez karbon kaynağı olarak kullanılmış ve β -karoten tespiti için floresans karbon kuantum nokta yapılar (CQDs) hidrotermal sentez yöntemi ile tek adımda başarıyla sentezlenmiştir. Doğada tamamen yabani olarak yetişen çiriş otu, ucuz ve bol miktarda bulunması gibi avantajlarından ötürü elma, karpuz kabuğu, havuç suyu gibi literatürdeki diğer birçok doğal malzemeye göre büyük ölçekli CQDs sentezine uygunluğu açısından ön plana çıkmaktadır (Mehta et al. 2015; Zaini et al. 2023; Liu et al. 2017). Çiriş otundan elde edilen bu yeni CQDs'ın morfolojisi, boyutları ve yüzey yükü Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ve Zeta Potansiyel Tayin Cihazları (Zetasizer) ile tespit edilmiştir. Ayrıca CQDs'ın yapısal analizleri de X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve FT-IR Spektrofotometresi cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. HR-TEM sonuçları, ortalama 3,9 nm boyutlu ve küresel yapıda CQDs'ın elde edildiğini göstermiştir. XRD sonuçlarından, $2\theta=21^\circ$ 'de gözlemlenen zayıf ve geniş tepe, sentezlenen CQDs'ın amorf yapısını ve grafit karbonun varlığını doğrulamıştır. FTIR ve XPS ölçümlerine göre, sentezlenen CQDs'ın yapısında O-H, C-H, C=C, C-N gruplarını taşıdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte XPS analizleri ile CQDs'ın yapısındaki elementlerin oranları %86,6 C, %11,5 O ve %1,8 N olarak belirlenmiştir. Literatürde doğal kaynaklardan sentezlenen CQDs çalışmaları ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların literatürle oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir (Liao et al. 2024; Johny et al. 2024). Yeni sentezlenen CQDs'ın absorpsiyon ve durgun-hal floresans ölçümleri ile optiksel karakterizasyonu da yapılmıştır. CQDs'ın, karbon çekirdeğindeki konjuge elektronun $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ve sp^2 hibridize karbonun $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan sırasıyla 248 nm'de hafif bir omuz ve 308 nm civarında bir absorpsiyon piki ile 320 nm uyarma dalgaboyunda yaklaşık 400 nm'de güçlü bir floresans pikine sahip olduğu gözlenmiştir.

Adenozin difosfat (ADP), Adenozin monofosfat (AMP), Adenozin trifosfat (ATP), Askorbik asit (AA), Dopamin (Dop), Linoleik asit (LA), L-sistein (L-Sis.), N-Asetil sistein (NAC), Tiamin monohidrat (TMH), Ürik asit (ÜA) ve β -karoten'den oluşan 11 farklı biyomolekül kullanılarak; morfolojik, yapısal ve optiksel olarak karakterize edilen CQDs'ın optiksel biyosensör olma potansiyeli araştırılmıştır. Her bir biyomolekülün varlığında alınan absorpsiyon ölçümlerinden CQDs'ın herhangi bir seçicilik sergilemediği fakat floresans ölçümleri sonucunda bu 11 biyomolekülden sadece β -karoten varlığında CQDs'ın floresansının sönümlendiği gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda β -karoten varlığında yapılan floresans

titrasyon deneylerinden β -karoten için CQDs'ın tespit limiti 8,28 μ M olarak hesaplanmıştır. Ayrıca CQDs için farklı β -karoten konsantrasyonlarında ve üç farklı sıcaklıkta floresans yapılan titrasyon deneylerinin sonucunda sıcaklık arttıkça K_{sv} değerlerinin azalması CQDs'ın β -karoten varlığındaki sönmelenme mekanizmasının statik kuençleşme mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermiştir. Bu yeni CQDs'ın çalışılan diğer biyomoleküllerin girişimi olmadan β -karotene çok hızlı ve stabil tepki verdiği ve tüm pH ortamlarında kullanılabileceği belirlenmiştir. CQDs- β -karoten arasındaki etkileşim mekanizması FTIR ölçümleri ile aydınlatılmış olup ölçüm sonuçlarından β -karotenin, CQDs yüzeyindeki C-H ve C=O gruplarıyla etkileştiği gözlenmiştir. Havuç suyu ile yapılan gerçek numune deneyleri, yeni CQDs ile pratik uygulamalarda β -karoten'in doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenebileceğini göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatürde sınırlı sayıda olan β -karoten tespiti ile ilgili çalışmalara önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışması sonucunda;

- Özellikle ülkemizin zengin florası göz önüne alındığında floresans şiddeti daha yüksek ve farklı doğal kaynaklardan yeni CQDs'ın sentezlenebileceği,
- Sentezlenen CQDs'ın metal, anyon vb. iyonların yanı sıra çeşitli biyomoleküllerin de tespiti için kullanılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Badayman, M., Dinçel, E. Enver Alçay, A. 2018. “Çiriş otu ve Türk mutfağında kullanımı”, Aydın Gastronomy, 2 (1):51-55.
- Baig, N. 2023. “Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 165, 107362.
- Baig, N. Kammakakam, I., Falath, W. 2021. “Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges”, Materials Advances, 2, 1821-1871.
- Başkaya, S. K., Tahta, B., Uruş, S., Eskalen, H., Çeşme, M., Özgan, Ş. 2024. “Multifunctional B, N, P, and S-doped fluorescent carbon quantum dot synthesis from pigeon manure: highly effective Hg (II) sensor and fluorescent ink properties”, Biomass Conversion and Biorefinery, 14, 1089-1103.
- Bozkurt, E., Gul, H. I. 2019. “Fluorescence quenching of novel pyrazoline derivative with aniline in different solvents”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 383, 111996.
- Bozkurt, E. 2022. “Fluorometric dual sensing of Al³⁺ and Fe³⁺ ions with novel green synthesis carbon dot from Ocimum Basilicum”. ChemistrySelect 7, e202203777 (1 of 8).
- Chaudhary, N., Gupta, P. K. Eremin, S., Solanki, P.R. 2020. “One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions”, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 103720.
- Chopra, N., Gavalas, V. G., Hinds, B. J., Bachas, L. G. 2007. “Functional one-dimensional nanomaterials: applications in nanoscale biosensors “, Analytical Letters, 40, 2067–2096.
- Emami, E., Mousazadeh, M. H. 2021. “Green synthesis of carbon dots for ultrasensitive detection of Cu²⁺ and oxalate with turn on-off-on pattern in aqueous medium and its application in cellular imaging”, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 418, 113443.
- Gusev A. I. 2007.” Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies”. Moscow 416 pp.
- Gunjal, D. B., Gore, A. H., Naik, V. M., Pawar, S. P., Anbhule, P. V., Shejwal, R. V., Kolekar G. B. 2019. “Carbon dots as a dual sensor for the selective determination of D-penicillamine and biological applications”, Optical Materials, 88, 134-142.
- Güzel, E., Boğa, R., Bursal, E., 2013. “Çiriş otunun (asphodelus aestivus) antioksidan aktivitesinin belirlenmesi”, Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi., 1, 17-25.
- Han, Z., He, L., Pan, S., Liu, H., Hu, X. 2020. “Hydrothermal synthesis of carbon dots and their application for detection of chlorogenic acid”. Luminescence, 35, 989–997.
- Hu, Z., Jiao, X.Y., Xu, L. 2020. “The N,S co-doped carbon dots with excellent luminescent properties from green tea leaf residue and its sensing of gefitinib”, Microchemical Journal 154, 104588.
- Jayaweera, S., Yin, K., Hu, X., Ng, W. J. 2019. “Facile preparation of fluorescent carbon dots for label-free detection of Fe³⁺”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 370, 156-163.
- Koutsogiannis, P., Thomou, E., Stamatis, H. Gournis, D. and Rudolf, P. 2020. “Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications”, Advances In Physics: X, 5 (1), 1758592.

- Kutucu, B., 2010. "Nanoteknoloji ve çift duvarlı karbon nanotüplerin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Küçükıyıldırım, B. O., Eker, A. A. 2012. "Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları", TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, 53, 630, 34-44.
- Krishnaiah, P., Atchudan, R., Perumal, S., Salama, E., Lee, Y. R. and Jeon, B. H. 2022. "Utilization of waste biomass of *Poa pratensis* for green synthesis of n-doped carbon dots and its application in detection of Mn^{2+} and Fe^{3+} ", Chemosphere, 286, 131764.
- Li, D., Zhou, P., Hu, Y., Li, G., Xia, L. 2022. "POSS-based fluorescence sensor for rapid analysis of β -carotene in health products", Luminescence, 37, 1290–1299.
- Liao, S., Hu, J., Long, X., Wu, S. 2024. "Green synthesis of baby pumpkin derived fluorescent carbon dots – a potent label-free probe for Cd^{2+} determination." ChemistrySelect, 9, e202305174 (1 of 9).
- Liu, J., Liu, G., Liu, W., Wang, Y., Xu, M., Wang, B. 2016." Turn-on fluorometric β -carotene assay based on competitive host-guest interaction between rhodamine 6G and β -carotene with a graphene oxide functionalized with a β -cyclodextrin-modified polyethyleneimine", Microchimica Acta, 183, 1161–1168.
- Liu, Y., Liu, Y., Park, M., Park, S. J., Zhang, Y., Akanda, M. R., Park, B. Y., Kim, H. K. 2017. "Green synthesis of fluorescent carbon dots from carrot juice for in vitro cellular imaging", Carbon Letters, 21, 61-67.
- Liu, W., Diao, H., Chang, H., Wang, H., Li, T., Wei, W. 2017. "Green synthesis of carbon dots from rose-heart radish and application for Fe^{3+} detection and cell imaging", Sensors and Actuators B: Chemical, 241, 190-198.
- Johny, A., Silva, L. P., Pereira, C. M., Silva, J. G. C. 2024. "Sustainability assessment of highly fluorescent carbon dots derived from eucalyptus leaves", Environments, 11(1), 1-14.
- Mansuriya, B. and Altintas, Z. 2021. "Carbon Dots: classification, properties, synthesis, characterization, and applications in health care—An updated review (2018–2021)". Nanomaterials, 11(10), 2525.
- Mehrotra, P. 2016. "Biosensors and their applications – A review", Journal of Oral Biology and Craniofacial Research, 6, 153-159.
- Mehta, V. N., Jha, S., Basu, H., Singhal, R. K., Kailasa, S. K. 2015. "One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells", Sensors and Actuators B: Chemical, 213, 434-443.
- Pandey, S.C., Kumar, A., Sahu, S.K. 2020. "Single step green synthesis of carbon dots from *murraya koenigii* leaves; A unique turn-off fluorescent contrivance for selective sensing of Cd (II) ion". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 400, 112620.
- Paras, Yadav, K., Kumar, P., Teja, D. R., Chakraborty, S., Chakraborty, M., Mohapatra, S. S., Sahoo, A., Chou, M. M. C., Liang, C. T., Hang, D. R. 2023. "A Review on low-dimensional nanomaterials:Nanofabrication, characterization and applications, Nanomaterials, 13, 160.
- Pourmadadi, M., Rahmani, E., Rajabzadeh-Khosroshahi, M., Samadi, A., Behzadmehr, R., Rahdar, A., Ferreira, L. F. R. 2023. "Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: A comprehensive review", Journal of Drug Delivery Science and Technology, 80, 104156 (1-13).
- Qin, W., Tian, H., Meng, Z., Tang, Z., Wang, J., Wu, Z. 2023. "Facile synthesis and ozonation of carbon dots using mango pulps for dual-mode colorimetry and ratiometric fluorescence detection of sarcosine", Microchemical Journal 195, 109468.

- Raveendran, V., Kizhakayil R. N., 2021. "Fluorescent carbon dots as biosensor, green reductant and biomarker", *ACS Omega*, 23475-23484.
- Safdarian, M., Hashemi, P., Ghiasvand, A. 2021. A fast and simple method for determination of β -carotene in commercial fruit juice by cloud point extraction-cold column trapping combined with UV-Vis spectrophotometry, *Food Chemistry* 343, 128481.
- Sangubotla, R. and Kim, J. 2023. "Enzyme-based fluorometric biosensor-based on coffee waste-derived carbon dots modified with APBA and NADP⁺ cofactor for selective dual detection of γ -aminobutyric acid in in vitro and in vivo models", *Ceramics International*, 49, 4356-4364.
- Sariga, Kolaprath, M., Benny, L. and Varghese, A. 2023. "A facile, green synthesis of carbon quantum dots from *Polyalthia longifolia* and its application for the selective detection of cadmium", *Dyes and Pigments*, 210, 111048.
- Schodek Daniel L., Paulo Ferreira, and Michael F. Ashby. 2009. "Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects", Butterworth-Heinemann.
- Seesuea, C., Sansenya, S., Thangsunan, P., Wechakorn, K. 2024. "Green synthesis of elephant manure-derived carbon dots and multifunctional applications: Metal sensing, antioxidant, and rice plant promotion", *Sustainable Materials and Technologies*, 39, e00786.
- Singh, J., Kaur, S., Lee, J., Mehta, A., Kumar, S., Kim, Ki-H., Basu, S., Rawat, M. 2020. "Highly fluorescent carbon dots derived from mangifera indica leaves for selective detection of metal ions". *Science of The Total Environment*, 720, 137604.
- Singh, A. K., Mittal, S., Das, M., Saharia, A., Tiwari, M., 2023." Optical biosensors: a decade in review", *Alexandria Engineering Journal*, 67, 673-691.
- Tadesse, A., Hagos, M., Ramadevi, D., Basavaiah, K., Belachew, N. 2020. "Fluorescent-nitrogen-doped carbon quantum dots derived from citrus lemon juice: Green synthesis, mercury (II) ion sensing, and live cell imaging", *ACS Omega*, 5, 3889–3898.
- Tepe, A. 2007. "Nanoteknoloji nano ölçekteki yapıların yerel olmayan elastisite çerçevesinde incelenmesi", *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Tian, R., Guo, Y., Luo, F., Yang, T., Zhou, Z., Wang, Z., Xie, Y. 2023. "Green synthesis of multifunctional carbon dots from *Crataegi Fructus* for pH sensing, cell imaging and hemostatic effects", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 438, 114531.
- Vairaperumal, T., Huang, C. and Liu, P. Y. 2023. Optical nanobiosensor-based point-of-care testing for cardiovascular disease biomarkers, *ACS Applied Bio Materials*, 6, 2591-2613.
- Yang, G. and Park, S. J. 2019. "Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A Review", *Materials (Basel)*, 12(7), 1177.
- Yu, Q., Jiang, J., Chen, Z., Han, C., Zhang, X., Yang, S., Zhou, P., Deng, T. and Yu, C. 2022. "A multilevel fluorometric biosensor based on boric acid embedded in carbon dots to detect intracellular and serum glucose", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 350, 130898.
- Wang, Z., Hu, T., Liang, R., Wei, M. 2020. "Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing", *Frontiers in Chemistry*, 8, 1-19.
- Wei, X., Li, L., Liu, J., Yu, L., Li, H., Cheng, F., Yi, X., He, J. and Li, B. 2019. "Green synthesis of fluorescent carbon dots from *Gynostemma* for bioimaging and antioxidant in zebrafish" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 9832–9840.

- Won, S. And Kim, J. 2022. "The detection of Fe (III) and ascorbic acid by fluorescence quenching and recovery of carbon dots prepared from coffee waste". *Korean J.Chem Eng*, 39(10) 2826-2833.
- Xu, H., Yang, X., Li, G., Zhao, C. and Liao, X. 2015. "Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 6707–6714.
- Zaini, M. S., Liew, J. Y. C., Paiman, S., Tee, T. S., Kamarudin, M. A. 2023. "Solvent-dependent photoluminescence emission and colloidal stability of carbon quantum dots from watermelon peels, *Journal of Fluorescence*, <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03528-1>.
- Zhang, Q., He, S., Zheng, K., Zhang, L., Lin, L., Chen, F., Du, X., Li, B. 2022. "Green synthesis of mustard seeds carbon dots and study on fluorescence quenching mechanism of Fe³⁺ ions". *Inorganic Chemistry Communications*, 146, 110034 (1-11).
- Zhang, L., Li, B., Zhou, Y., Wu, Y., Le, T. and Sun, Q. 2023. "Green synthesis of cow milk-derived carbon quantum dots and application for Fe³⁺ detection", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 106, 173-185.
- Zhao, C., Jiao, Y., Hu, F., Yang, Y. 2018 "Green synthesis of carbon dots from park and applications as nanosensors for uric acid detection", *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 360-367.
- Zhao, W., Zhang, Y., Cao, B., Li, Z., Sun, C., Cao, X., Cong, S., 2022 "Characteristics of mussels-derived carbon dots and their applications in bio-imaging and detection of riboflavin", *Foods*, 11, 2451.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Adile Yağmur HERGÜL BİLGİN
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	
Lisans:	