

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
KİMYA EĞİTİMİ BİLİM DALI

**Kaliksaren Türevleriyle Mikro Sıvı/sıvı Arayüzden (μ ITIES)
Yardımlı İyon Transferlerine ait
Amperometrik Sensör Özelliklerinin İncelenmesi**

Ferhat KAYKAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ

Bu çalışma 107T754 no'lu TÜBİTAK Araştırma Projesi kapsamında ve BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) Koordinatörlüğü tarafından 10201053 no'lu Yüksek Lisans tez projesi olarak desteklenmiştir.

KONYA-2011



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ferhat KAYKAL
	Numarası	085202021007
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
Tezin Adı	<i>Kaliksaren Türevleriyle Mikro Sıvı/sıvı Arayüzden (μITIES) Yardımlı İyon Transferlerine ait Amperometrik Sensör Özelliklerinin İncelenmesi</i>	

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Ferhat KAYKAL

14.03.2011



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ferhat KAYKAL
	Numarası	085202021007
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Tezin Adı	<i>Kaliksaren Türevleriyle Mikro Sıvı/sıvı Arayüzden (μITIES) Yardımlı İyon Transferlerine ait Amperometrik Sensör Özelliklerinin İncelenmesi</i>	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan “*Kaliksaren Türevleriyle Mikro Sıvı/sıvı Arayüzden (μ ITIES) Yardımlı İyon Transferlerine ait Amperometrik Sensör Özelliklerinin İncelenmesi*” başlıklı bu çalışma 14/03/2011 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ	Danışman	
Prof.Dr. Salih YILDIZ	Üye	
Prof.Dr. Tevfik ATALAY	Üye	

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ danışmanlığında hazırlanmıştır. Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan bu çalışma, 107T754 no'lu TÜBİTAK Araştırma Projesi kapsamında ve S.Ü. BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) Koordinatörlüğü tarafından 10201053 no'lu Yüksek Lisans tez projesi olarak desteklenmiştir. TÜBİTAK ve S.Ü. BAP kurumlarına vermiş oldukları desteklerden dolayı teşekkür ederiz.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında, araştırmalarımın yapılmasında ve hem çalışmamın hem de TÜBİTAK projesinin tamamlanmasında yardımlarını esirgemeyen, her türlü destek veren, bilgi ve tavsiyeleriyle de beni yönlendiren ve yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım, destek ve önerilerini aldığım, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde yardımlarını gördüğüm, S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk Bingöl'e ve çalışmalarımında kullandığım iyonoforların sentezlenmesi ve temini konusunda Doç. Dr. Ahmet COŞKUN ve Arş. Gör. Dr. Erdal KOCABAŞ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki kıymetli hocalarıma, Araştırma Görevlilerine, aynı çalışma ortamını paylaştığımız Yüksek Lisans öğrencisi arkadaşlarıma ve çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana fırsat tanıyan başta bölüm başkanımız Prof.Dr. Tefik ATALAY olmak üzere Selçuk Üniversitesi yönetici ve ilgililerine teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca hayatım boyunca bana sonsuz destek veren yardımlarını ve sabrını esirgemeyen çok değerli annem, babam ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ferhat KAYKAL

Konya-2011



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Ferhat KAYKAL		
	Numarası	085202021007		
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi		
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora	<input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ		
Tezin Adı	<i>Kaliksaren Türevleriyle Mikro Sıvı/sıvı Arayüzden (μITIES) Yardımlı İyon Transferlerine ait Amperometrik Sensör Özelliklerinin İncelenmesi</i>			

ÖZET

Sıvı/sıvı arayüzdeki (ITIES - Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz) yardımcı iyon transfer reaksiyonları (FIT), kimyadan biyolojiye oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir ve bu tür transfer reaksiyonunun ilk örneği supramoleküler bileşikler iyonofor (veya ligand) olarak kullanan Koryta tarafından 1979 yılında verilmiştir. Bu sistemin en önemli avantajı elektroaktif olmayan türlerin, herhangi bir redoks reaksiyonu olmadan bir fazdan diğer faza transferlerinin ölçülebilir olmasıdır. Bu sistemde uygulanan dış potansiyel bir fazdan bitişik faza iyon transferine neden olmaktadır. Makro sıvı/sıvı arayüzlerle karşılaştırıldığında ülkemizde ilk defa çalışılan mikro sıvı/sıvı arayüzler kütle transfer oranının fazla olması ve ohmik düşüşün oldukça az olması gibi bir takım avantajlara sahip olduklarından dolayı yük transfer reaksiyonlarının karakterizasyonunun (termodinamik ve kinetik parametreler, mekanizma vb.) yanı sıra amperometrik sensör uygulamalarında da kullanılmaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ve yüksek seçiciliğe sahip çalışmaların yapılmasına imkan sağlamasından dolayı mikro sıvı/sıvı arayüzlere karşı yardımcı iyon transfer reaksiyonları son yıllarda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. Kullanılan iyonoforlar, iyon seçici elektrotların seçiciliğini ve duyarlılığını arttırmada önemli rol oynamaktadır. Üçüncü kuşak supramoleküler bileşikler olarak kaliksarenler ayarlanabilir boşluklara sahiptirler ve ‘Upper rim’ ya da ‘Lower rim’ kısımlarından kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler. Böylece kaliksarenler seçici reseptörlerin elde edilmesine imkan sağlarlar.

Çalışmalarımızda, mikro arayüzü oluşturmak için kullanılan mikropipetler, borosilikat kapiler camların özel bir cihazla 2-10 μ m çapında uç boyutunu sağlayacak şekilde çekilmesiyle elde edilmiştir. Stabil deneysel şartları oluşturmak için çekilen mikropipetler deneysel sonuçlar

açısından önem arz ettiğinden dolayı silanlanarak kullanılmıştır. Su/1,2-dikloreten mikro arayüzü, mikropipetler invert mikroskopta kontrol edildikten sonra elektrokimyasal hücreye yerleştirilerek oluşturulmuştur. Deneyler, dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompleksin stokiyometrisi ve oluşum sabitlerinin yanı sıra elde edilen transferlerin karakterizasyonları ve mekanizmaları elektrokimyasal metotlarla belirlenmiştir.

Bu çalışmada, kullanılan 11 farklı kaliksaren türevinden sadece ikisi için yardımcı iyon transfer reaksiyonları elde edilmiş ve detaylı olarak incelenmiştir. 5,11,17,23-tetra-terciyer-butil-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]aren (BDDC4) için toprak alkali metallere Ca^{2+} iyonuna karşı seçici özellik gözlenmiş ve elektrokimyasal sensörlere uygulanabilirliği de incelenmiştir. Kaliksaren türevleriyle sıvı/sıvı arayüzde yardımcı iyon transferleri konusunda literatürde sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışma sıvı/sıvı mikro arayüz elektrokimyası konusunda ülkemizde yapılan ilk çalışmalardan biridir.

Anahtar Kelimeler: Mikro sıvı/sıvı arayüz, voltametri, yardımcı iyon transferi, kaliks[4]aren, alkali ve toprak alkali metal iyonları, amperometrik sensör.



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Ferhat KAYKAL
	Numarası	085202021007
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Tezin İngilizce Adı	<i>Investigation of Amperometric Sensor Properties of Facilitated Ion Transfer across Micro Liquid/Liquid Interface (μITIES) by Calixaren Derivatives</i>	

SUMMARY

Facilitated ion transfer reactions (FIT) at a liquid/liquid interface (ITIES – an interface between two immiscible electrolyte solutions) have a wide range of applicability from chemistry to biology and the first example of this type of transfer reaction was given by Koryta in 1979, who used supramolecular compounds as an ionophore (or ligand). The most important advantage of this system is that transfers of non-electroactive species from one phase to adjacent phase can be measured without having to undergo a redox reaction. In this system, the applied external potential leads to the ion transfer from one phase to adjacent phase. Compared to macro liquid/liquid interfaces, micro liquid/liquid interfaces which is firstly studied in our country, are also used in amperometric sensor applications due to having some advantages such as enhanced mass transport rate and fairly lower ohmic drop besides characterization of charge transfer reactions (thermodynamic and kinetic parameters, mechanism etc.). Facilitated ion transfer reactions across micro liquid/liquid interfaces have recently been a very interesting area at last decade because of providing to make studies especially at lower concentrations and high selectivity. The used ionophores act an important role to enhance the selectivity and sensitivity of ion selective electrodes. As the third generation of supramolecular compounds, calixarenes, have adjustable cavities and can be easily functionalized from “Upper rim” or “Lower rim” parts. Thus, calixarenes provide to obtain selective receptors.

In our studies, micropipettes, which are used to form micro interface, were obtained from borosilicate capillary glasses by pulling with a special device to obtain 2-10 μ m diameter tip size. In order to obtain stable the experimental conditions the pulled micropipettes were silanized before using due to having importance in terms of experimental results. The micro water/1,2-

dichloroethane interface was obtained by placing the micropipettes into the electrochemical cell after they were controlled at invert microscope. The experiments were performed by using cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The stoichiometry and the association constants of the complex were determined by electrochemical methods as well as the obtained transfer characterizations and mechanisms.

In this study, facilitated ion transfers were obtained and investigated for only two of 11 different calix[4]arene derivatives. For 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-diethoxycarbonylmethoxy-26,28-dimethoxy calix[4]arene, coded as BDDC4, was observed specific selectivity towards Ca^{2+} ion among alkaline-earth metal ions and the applicability to electrochemical sensors was investigated. In addition there are only a few studies, in the literature about facilitated ion transfers across liquid/liquid interfaces by calixarene derivatives. This study is one of the first examples in our country about electrochemistry of micro liquid/liquid interface.

Keywords: Micro liquid/liquid interface, voltammetry, facilitated ion transfer, calix[4]arene, alkali and alkaline-earth metal ions, amperometric sensor.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI	ii
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU	iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
HÜCRELER DİZİNİ	xv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Sıvı / Sıvı Arayüzler	2
1.2. Sıvı / sıvı Arayüzlerde Yük Transfer Reaksiyonları	8
1.2.1. İyon transferi	8
1.2.2. Yardımlı iyon transferi	11
1.2.3. Elektron transferi.....	19
1.2.4. Foto indüklenmiş elektron transferi	20
1.3. ITIES' in Termodinamiği.....	21
1.3.1. ITIES' de nernst potansiyeli.....	21
1.3.2. Galvani potansiyel farklarının belirlenmesi (TATB Kabullemesi).....	24
1.3.3. ITIES' de polarizlenme	29
1.4. ITIES' de Kullanılan Teknikler.....	35
1.4.1. Voltametri.....	36
1.4.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	38
1.4.1.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	39
1.4.1.3. Kare dalga voltametri (SWV).....	40
1.4.1.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS).....	41
1.5. ITIES Çalışmaları.....	43
1.5.1. Makro – ITIES	45
1.5.2. Mikro – ITIES	47
1.5.2.1. Mikropipet destekli μ ITIES	49

1.5.2.2.	Mikrohol destekli μ ITIES	54
1.5.3.	Nano – ITIES	56
1.6.	Mikro – ITIES’ de Difüzyon Türleri	58
1.6.1.	Simetrik difüzyon	58
1.6.1.1.	Steady-State (Kararlı Hal) difüzyon	60
1.6.2.	Asimetrik difüzyon	63
1.7.	Amperometrik Sensörler	65
1.8.	Kaliksarenler	70
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	73
3.	MATERYAL VE METOT	80
3.1.	Kimyasallar	80
3.1.1.	Destek maddesinin sentezi	81
3.1.2.	Kaliksarenlerin sentezi	82
3.1.2.1.	<i>BDDC4</i> sentezi	84
3.1.2.2.	<i>OPEC</i> sentezi	84
3.2.	Kullanılan Cihazlar	85
3.3.	Elektrot Türleri ve Eldesi	87
3.4.	DeneySEL Şartların Optimizasyonu	87
3.4.1.	İç referansın transferi	87
3.4.2.	Deney düzeneği (Elektrokimyasal hücre)	88
3.4.3.	Mikropipetlerin eldesi, doldurulması ve karakterizasyonu	91
4.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	96
4.1.	Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametik Sonuçları	96
4.1.1.	<i>BDDC4</i> ile yardımcı iyon transferlerinin voltametik sonuçları	97
4.1.2.	<i>OPEC</i> ile yardımcı iyon transferlerinin voltametik sonuçları	110
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	125
6.	KAYNAKÇA	129
7.	EKLER.....	141
7.1.	EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri	141
7.2.	EK-2 Yapısal Analiz Grafikleri	144
ÖZGEÇMİŞ.....	ÖZGEÇMİŞ.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil-1.1	Metal/elektrolit çözelti arayüzünde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi	3
Şekil-1.2	Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı	4
Şekil-1.3	ITIES'in Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli ile şematik olarak gösterimi ve potansiyel dağılımı. OHP ^w ve OHP ^o sırasıyla su ve organik faza çok yakın tabakalardaki iyonların pozisyonlarıdır	5
Şekil-1.4	İdeal polarizlenebilen katı/elektrolit (a) ve elektrolit sıvı/sıvı arayüzlere (b) dış kaynaktan sağlanan aşırı yükün neden olduğu yük transferlerinin şematik olarak gösterilişi	9
Şekil-1.5	Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri	10
Şekil-1.6	Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonoforun etkisi	12
Şekil-1.7	İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi	14
Şekil-1.8	Reymond ve ark.(2000)'nın önermiş olduğu ITIES'deki 1:1 stokiyometriye sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonu için termodinamik dengeler ve TIC mekanizması için reaksiyon yolu (K^{α} fazlardaki oluşum sabiti)	15
Şekil-1.9	ITIES'deki heterojen elektron transferinin şematik olarak gösterilişi. Noktalı çizgiler sıvı/sıvı arayüzden a ve b mesafesindeki reaksiyon düzlemini göstermektedir.	20
Şekil-1.10	Su fazındaki bir fotoaktif elektron alıcı ile organik fazdaki bir elektron verici arasındaki heterojen elektron transferinin şematik olarak gösterilişi. (Q; donör, S; hassaslaştırıcı (sensitiser))	21
Şekil-1.11	TPAsTPB şekli	25
Şekil-1.12	Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel penceresinde arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi	32
Şekil-1.13	Hücre 1.4'de verilen arayüzlere ait polarizasyon aralıkları	34
Şekil-1.14	Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li ₂ SO ₄ kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5mM TBATPB(tetrabutylamonyumtetrafenilborat) veya 5mM BTPPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetrakis-(4-klorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları	35
Şekil-1.15	a. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi b. μ ITIES'de TMA ⁺ transferine ait CV(ϕ :22 μ m)	38
Şekil-1.16	Diferansiyel puls voltametrisinde kullanılan potansiyel türü E ₁ : Başlangıç Potansiyeli; E ₂ : Bitiş Potansiyeli; PA: Puls Amplitude (Puls yüksekliği); PT: Puls Time (Puls Süresi); PY: Puls Yineleme Süresi; E _p : Pik Potansiyeli; i _p : pik akımı.	40
Şekil-1.17	Kare Dalga Voltametrisi'nde kullanılan potansiyel türü E ₁ : Başlangıç Potansiyeli; E ₂ : Bitiş Potansiyeli; DP: Dalge Periyodu; PY: Puls Yüksekliği; PA: Puls Artışı; E _p : Pik Potansiyeli; i _p : pik akımı.	41
Şekil-1.18	Randles devresinin şematik gösterimi.	42
Şekil-1.19	Makro-ITIES için genel hücre tasarımı	46
Şekil-1.20	a. Mikropipetin yapısını gösteren elektron tarama mikrofotografisi (iç çapı: 6 μ m) b.	49

	Mikropipet deneyleri için genel hücre tasarımı	
Şekil-1.21	a. negatif basınç uygulanınca oluşan konkav (iç bükey) yapı, c. pozitif basınç uygulanınca oluşan konveks (dış bükey) yapı ve b. hiç basınç uygulanmadığı durumda oluşan düz μ ITIES. Küçültülmüş şekiller potasyumun yardımcı transferine ait kararlı-hal voltamogramlarıdır.	51
Şekil-1.22	a. dış duvarında su tabakası oluşmuş pipet ucunda gerçekleşen yük transfer reaksiyonunun şematik olarak gösterimi b. 17 μ m yarıçapındaki dış duvarı silanlanmış mikropipetin video mikrofrafisi. Küçültülmüş şekil potasyumun yardımcı transferine ait kararlı-hal voltamogramını göstermektedir.	52
Şekil-1.23	Farklı mikrohöl yapılarının şematik olarak gösterimi	55
Şekil-1.24	Nanopipet destekli ITIES’de gerçekleşen elektrostatik etkileşimlerin çift tabaka üzerine etkisinin şematik olarak gösterilişi.	57
Şekil-1.25	İnce bir mikrohöl destekli mikro arayüzde gerçekleşen difüzyon türünün şematik olarak gösterilişi.	58
Şekil-1.26	Küresel Difüzyon sonucunda elde edilen kararlı hal voltamogramının örnek gösterimi.	59
Şekil-1.27	Küresel difüzyonun şematik olarak gösterilişi.	60
Şekil-1.28	Mikropipet ve mikrohölde gerçekleşen lineer ve küresel difüzyonun şematik olarak gösterilişi.	64
Şekil-1.29	Lineer ve küresel difüzyon sonucunda elde edilen voltamogramın örnek gösterimi.	64
Şekil-1.30	Kimyasal bir sensörün şematize edilmiş şekli	67
Şekil-1.31	Supramoleküllerin yapısı.	70
Şekil-1.32	<i>p</i> -alkilikaliks[4]aren’in kompleks oluşturma mekanizması	71
Şekil-1.33	Kaliks[4]arenin <i>p</i> -konumunun ve fenolik OH’larının şematik gösterimi	72
Şekil-2.1	Zn ⁺² ve Cd ⁺² iyonlarının transferine ait <i>Kare Dalga Voltamogramı</i> (SWV)	75
Şekil-2.2	Çeşitli agar-jel mikropipet uçlarının optik mikroskop ile çekilmiş fotoğrafları	76
Şekil-2.3	Alkali metal iyonları için iyonofor olarak kullanılan fulleren türevi	76
Şekil-2.4	Ag(I) iyonu için iyonofor	77
Şekil-2.5	a. Homo-okso kaliksaren türevi b. Elde edilen kare dalga voltamogramları	78
Şekil-3.1	BTTPATPBCl tuzunun yapısı	82
Şekil-3.2	<i>BDDC4</i> sentezi	84
Şekil-3.3	<i>OPEC</i> sentezi	85
Şekil-3.4	a. Kullanılan μ ITIES hücresi b. C3 hücre standına yerleşimi	88
Şekil-3.5	400 μ M TEA ⁺ iyonuna ait (a) dönüşümlü ve (b) diferansiyel puls voltamogramları	91
Şekil-3.6	a. Filamentli ve b. filamentsiz borosilikat camdan çekilen mikropipetler (400X optik büyütme)	92
Şekil-3.7	Farklı <i>velocity</i> (<i>hız</i>) değerleri girilerek elde edilen mikropipet örnekleri	93
Şekil-3.8	Mikropipet Eldesi, Doldurulması vb. süreçlerde sık karşılaşılan sorunlardan bazı örnekler.	94
Şekil-3.9	3 μ m çapa sahip yığılma tipi mikropipet fotoğrafı (400x)	94

Şekil-4.1	<i>BDDC4</i> ile alkali metal iyonlarının su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM, $y= 100$ mM, tarama hızı 50 $mV s^{-1}$)	97
Şekil-4.2	<i>BDDC4</i> ile toprak alkali metal iyonlarının yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y= 100$ mM)	98
Şekil-4.3	Yardımlı transferi gözlenen iyonlara ait $\Delta_o^w \phi$ ile $\log[(I_{ss} - I) / I]$ grafikleri	99
Şekil-4.4	Farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Li^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	100
Şekil-4.5	Farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Na^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	100
Şekil-4.6	Farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı K^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	100
Şekil-4.7	Farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Rb^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	101
Şekil-4.8	Farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Ca^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	101
Şekil-4.9	Metal iyonu konsantrasyonu aşırı iken ($y= 100$ mM) 1,2-DCE fazında farklı <i>BDDC4</i> konsantrasyonlarına karşılık kararlı hal akımlarının (I_{ss}) değişimi	102
Şekil-4.10	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Li^+ iyonunun <i>BDDC4</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)	104
Şekil-4.11	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Na^+ iyonunun <i>BDDC4</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)	105
Şekil-4.12	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki K^+ iyonunun <i>BDDC4</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)	105
Şekil-4.13	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Rb^+ iyonunun <i>BDDC4</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)	105
Şekil-4.14	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ca^{2+} iyonunun <i>BDDC4</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)	106
Şekil-4.15	Yardımlı iyon transferlerine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonları ile değişimi ($x=1,0$ mM)	106
Şekil-4.16	Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ca^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler; $y=0-0,10-0,25-0,50-0,75-1,0$ mM Ca^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)	109
Şekil-4.17	<i>BDDC4</i> iyonoforu kullanılarak Hücre 2'den elde edilen Ca^{2+} iyonuna ait kalibrasyon eğrisi ($x=25$ mM)	109
Şekil-4.18	<i>OPEC</i> ile alkali metal iyonlarının su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ve diferansiyel puls voltamogramları ($x=0,75$ mM, $y= 100$ mM, tarama hızı 50 $mV s^{-1}$)	111
Şekil-4.19	Hücre 1'de su/1,2-DCE mikro arayüzünden toprak alkali metallerin <i>OPEC</i> ile yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ve diferansiyel puls voltamogramları ($x=0,75$ mM ve $y= 100$ mM)	111

Şekil-4.20	Belirtilen iyonların <i>OPEC</i> ile elde edilen yardımcı transferine ait akım değişimleri	112
Şekil-4.21	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Li^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	113
Şekil-4.22	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Na^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	113
Şekil-4.23	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı K^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	114
Şekil-4.24	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Rb^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	114
Şekil-4.25	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Ba^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	114
Şekil-4.26	Farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarındaki yardımcı Ca^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları	115
Şekil-4.27	Metal iyonu konsantrasyonu aşırı olduğu durumda ($y=100$ mM) 1,2-DCE fazında farklı <i>OPEC</i> konsantrasyonlarına karşılık kararlı hal akımlarının (I_{ss}) değişimi	116
Şekil-4.28	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Li^+ iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)	117
Şekil-4.29	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Na^+ iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)	117
Şekil-4.30	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki K^+ iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)	117
Şekil-4.31	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Rb^+ iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)	118
Şekil-4.32	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ba^{2+} iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)	118
Şekil-4.33	Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ca^{2+} iyonunun <i>OPEC</i> iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)	118
Şekil-4.34	Yardımlı iyon transferlerine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonları ile değişimi ($x=1,0$ mM)	119
Şekil-4.35	Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ba^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler (a) ve kalibrasyon eğrisi (b); $y=0,10-0,25-0,50-1,0$ mM Ba^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)	121
Şekil-4.36	Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ca^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler (a) ve kalibrasyon eğrisi (b); $y=0,01-0,05-0,10-0,25-0,50$ mM Ca^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)	121
Şekil-4.37	Alkali metallerin <i>OPEC</i> ile yardımcı iyon transferlerine ait yarı-dalga potansiyellerindeki Randles tipinde eşdeğer devreye uygun simülasyon eğrileri	123
Şekil-4.38	Alkali metal iyonlarının <i>OPEC</i> ile yardımcı transferlerine ait impedanslarının frekansla değişimleri	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge-1.1	ITIES’de yardımcı iyon transferi için önerilen farklı transfer mekanizmaları için, Galvani transfer potansiyelinin metal ve ligandın başlangıç konsantrasyonlarına bağlılığını veren ifadeler	17
Çizelge-1.2	Bazı iyonların 25 °C’de standart Galvani transfer potansiyelleri $\Delta_o^w \phi_i^0$	29
Çizelge-1.3	Farklı RG değerleri için A faktörü değerleri ($RG = r_{dış} / r_{iç}$)	53
Çizelge-1.4	Elektrokimyasal sensörlerin dönüştürme ilkeleri ve ölçüm teknikleri	68
Çizelge-3.1	ITIES’de En Yangın Kullanılan Organik Çözücüler ve 298 K. deki onlara ait dielektrik sabitleri ϵ_r ve yoğunlukları ρ .	80
Çizelge-4.1	$BDDC4$ ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait fiziksel parametreler	108
Çizelge-4.2	$OPEC$ ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait fiziksel parametreler	120
Çizelge-4.3	Randles tipi devre için elde edilen değerler	124

HÜCRELER DİZİNİ

Hücre-1.1	Polarizlenebilen arayüz	8
Hücre-1.2	Polarizlenemeyen arayüz	30
Hücre-1.3	Polarizlenebilen arayüz	31
Hücre-1.4	Bazı ITIES sistemlerinin şematik gösterimi	33
Hücre-1.5	Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi	46
Hücre-1.6	Bir μ ITIES sisteminin şematik gösterimi	50
Hücre-2.1	Potasyum iyonunun DB18C6 ile yardımcı transferinde kullanılan hücre	74

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ITIES	: Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeler (an interface between two immiscible electrolyte solutions)
δ	: Difüzyon tabakası kalınlığı
ξ	: i türünün fazlardaki difüzyon katsayılarının oranı
ϕ	: Galvani (iç) elektrik potansiyeli
$\Delta\phi$: Galvani potansiyel fark
$\tilde{\mu}_i$: i iyonunun elektrokimyasal potansiyeli
μ_i^α	: i iyonunun kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,\alpha}$: i iyonunun standart kimyasal potansiyeli
$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$: i iyonunun standart Gibbs transfer enerjisi
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$: i iyonunun standart Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'}$: i iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,i}$: i iyonunun Galvani yarı-dalga transfer potansiyeli
$\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i})$: Pik potansiyelleri arasındaki fark
$E_{1/2}$: Yarı-dalga potansiyeli
D	: Difüzyon katsayısı
R	: İdeal gaz sabiti, $8,314 \text{ J/K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
F	: Faraday sabiti, 96485 C
T	: Sıcaklık
V	: Tarama hızı
n	: Transfer olan yük

c	: Ana çözelti konsantrasyonu
z	: İyonun yükü
$J_{i,d}$: Difüzyon akısı
$\log P$: Dağılıma katsayısının logaritması
PET	: Fotoindüklenmiş Elektron Transferi
s	: Kompleks stokiometrisi
β_j^o	: Organik fazda oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
β_m^w	: Su fazındaki oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
TIC	: Arayüzde kompleksleşme ile transfer (<i>Transfer by Interfacial Complexation</i>)
TID	: Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (<i>Transfer by Interfacial Decomplexation</i>)
ACT	: Sulu fazdaki kompleksleşmeyi takip eden transfer (<i>Aqueous Complexation followed by Transfer</i>)
TOC	: Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (<i>Transfer followed by Organic Complexation</i>)
1,2-DCE	: 1,2-dikloroetan
KTPBCl	: Potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat)
BTPPACl	: Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür
BTPPATPBCl	: Bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(4-klorofenil-borat)
NB	: Nitrobenzen
NPOE	: o – nitrofenil oktil eter
TBATPB	: Tetrabütülamonyum tetrafenilborat
TEACl	: Tetraetil amonyum klorür
TMACl	: Tetrametil amonyum klorür
TPrACl	: Tetrapropil amonyum klorür

1. GİRİŞ

Elektrokimyada oldukça geniş bir uygulama alanı bulan ITIES (an interface between two immiscible electrolyte solutions) birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeler ve oldukça düşük karışabilirliğe sahip (ideal olarak hiç karışmayan) elektrolit içeren iki çözeltinin birbirine temas ettirilmesiyle oluşan arayüz olarak tanımlanır. Bu iki elektrolit çözeltisinden biri genellikle su, diğeri ise orta veya nispeten yüksek dielektrik sabiti olan organik çözücüdür. Organik çözücülerde aranan bu özellik çözücü içerisinde çözünmüş olan elektrolit(ler)in en azından kısmi olarak ayrışması ve böylelikle sıvı fazın elektrik iletkenliğini sağlamak için istenen bir durumdur (Samec, 2004: 2147). Sıvı/sıvı arayüzdeki elektrokimyasal ölçümlerde en yaygın kullanılan organik çözücüler alifatik grubundakilerden 1,2-dikloroetan (1,2-DCE), 1,6-diklorheksan ve 2-oktanol; aromatik grubundakilerden ise nitrobenzen (NB), o – nitrofenil oktil eter (NPOE) ve benzonitrildir.

1980’li yıllardan günümüze kadar pek çok gelişme gösteren ITIES, sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonlarının (iyon ve elektron transferi) sahip olduğu uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı son on yıl içinde elektrokimya sahasında önemli bir branş haline gelmiştir.

Adsorpsiyon, elektroanaliz, faz-transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve elektrokataliz gibi birçok sahada uygulama alanı bulan ITIES, bu konularla kimyacıların ilgisini çekmesinin yanı sıra, biomimetik özellik göstermeleriyle de farmakoloji sahasında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir. (Volkov ve Deamer, 1996; Ruixi ve Junwei, 1992: 107). Bundan dolayı, son yıllarda sadece elektrokimya alanında değil farmakoloji alanında da ITIES ile ilgili bir çok çalışmayla karşılaşmak mümkündür (Ding 1999, Gobry 2001). Örnek olarak 1997 yılında Reymond’un yaptığı çalışma gösterilebilir. Reymond yaptığı çalışmada β -lactam antibiyotikler (Basaez ve Vanysek, 1999: 183), anyonik ilaçlar (Bouchard vd., 2002: 3478), lokal anestetikler (Kubota vd., 2001: 65) gibi ilaç yapımında kullanılan birçok farmakolojik maddenin ITIES sistemindeki transferlerini çalışmıştır. Bu tür çalışmalarda, ilaçların transfer potansiyelleri temas halindeki iki faz arasındaki

solvasyon enerjisi farkıyla ilişkili olduğu için, verilen bileşiğin ortamın pH'ına göre mevcut türlerinin dağılımını belirlemek için temsili bir sistem olarak ITIES kullanılmıştır (Reymond vd., 1999: 39; Gobry 2001). Ayrıca, yapılan çalışmalarla ilaçların lipofilisiteleri ile elektrokimyasal ölçümler arasında doğrudan bir ilişki sağlayan eşitlikler türetilmiştir. Böylece ITIES, iyonlaşabilen bileşiklerin dağılım katsayılarını ölçmek için etkili bir metot olarak elektrokimyadaki yerini almıştır (Reymond 1997). Ayrıca, son yıllarda birçok sahada ilgi gören nanokimya çalışmalarına da ITIES sistemlerinin uygulanabilmesi, bu sistemlerin cazibesinin daha fazla artmasına neden olmuştur (Su vd., 2004: 915). Çünkü sıvı/sıvı arayüzlerin mikro ve nano sitemlere uygulanabilmesi bu sistemlerle kimyasal sensör vb. çalışmalara da olanak sağlamıştır.

Bu çalışmada, bölümümüzde daha önce sentezlenen ve yeni sentezlenmiş olan kaliksaren türevlerinin iyonofor olarak kullanılmasıyla, bazı metal iyonlarının μ ITIES sistemlerinde transferlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi kullanılarak yapılan çalışmalarda transfer karakterizasyonları ve mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılacaktır.

1.1. Sıvı / Sıvı Arayüzler

Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz (ITIES) sistemindeki ilk gözlemler 1902'de Nernst ve Riesenfeld'in susuz ortamda renkli inorganik maddelerin taşıma sayılarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmayla başlamıştır. Yapılan bu gözlemlerde su/fenol/su arayüzünden akım geçtiği sürece iyonların diğer faza transfer olabildiği belirlenmiştir. Daha sonra, 1906'da Cremer gözlemlerinde, su/yağ/su arayüzünün, biyolojik membran ve onu çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüzle benzer özellikler gösterdiğini vurgulamıştır.

Sıvı/sıvı arayüzlerin yapısının aydınlatılması ve potansiyel dağılımlarının araştırılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, sıvı/sıvı arayüzlerin yapısı ve potansiyel değişiminin metal/elektrolit çözelti arayüzleri ile benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

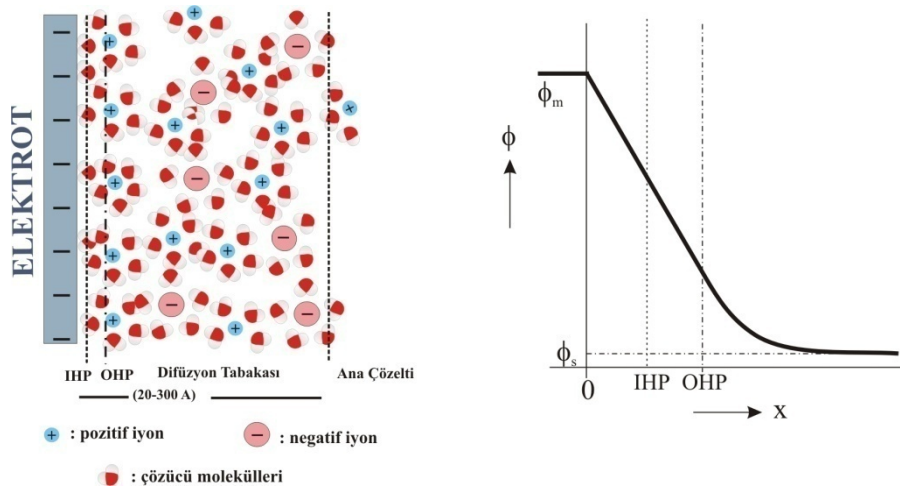
Bir elektrolit çözeltisine bir metal elektrodun daldırılması ile metal/elektrolit çözelti arayüzü oluşur ve oluşan bu arayüzde metalin negatif (veya pozitif) bir yükü yüklenmesi sonucu, çözeltideki pozitif (veya negatif) yüklü iyonlar elektroda doğru çekilir ve böylece arayüzde bir gerilim farkı meydana gelir. Ters işaretli yüklerin arayüzün iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir *elektriksel çift tabaka* oluşur. Elektriksel çift tabaka başlıca iki bölgeye ayrılır:

1) a) Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ve seçimli olarak yüzeye adsorplanmış iyonları bulunduran *İç Helmholtz Tabakası (İHP)*

b) Arayüzün çözeltiye doğru olan iç kısmında ise çözücü molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan anyon ya da katyonların yer aldığı *Dış Helmholtz Tabakası (OHP)*

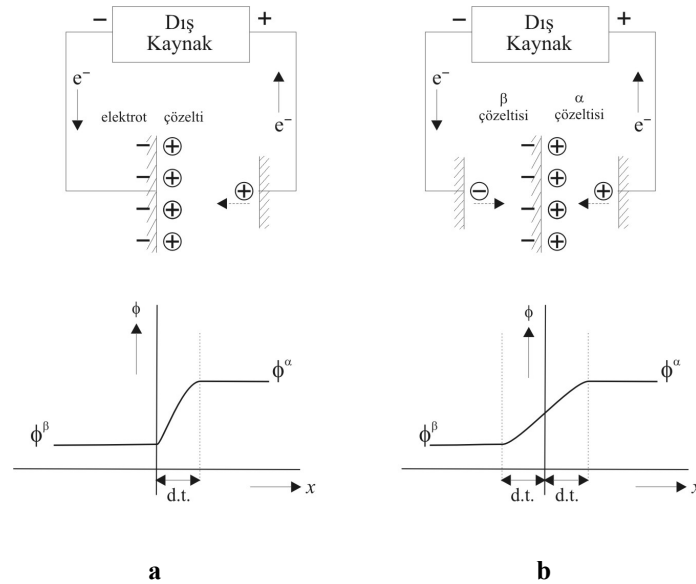
2) *Difüzyon tabakası* ise, bu tabakaların ardından gelen ve iyonların elektrot yüzeyine doğru belirli bir kuvvetle hareket ettiği varsayılan tabaka olarak düşünülür. Buradaki yük dağılımından dolayı, potansiyel-uzaklık değişimi tabakalara göre farklılık gösterir. Gouy-Chapman-Stern modeline göre potansiyel değişimi, büyük ölçüde ve doğrusal olarak Helmholtz tabakalarında azalırken, difüzyon tabakasında üstel olarak azalma gösterir (Şekil 1.1) (Bard ve Faulkner 2001).

Şekil-1.1 Metal/elektrolit çözelti arayüzünde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi



Birçok benzer özellik içermesine rağmen, elektrolit sıvı/sıvı arayüzlerin metal/elektrolit arayüzlere göre oldukça farklı özellikleri de vardır. Bunlardan en önemlisi iki arayüz arasındaki aşırı yük dağılımları arasındaki farktır. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi, her iki arayüz de aşırı yük özelliği taşıyabilmektedir. Ancak, katı elektrolarda metalik taraftaki aşırı yük tamamen elektronik işlemlerden kaynaklanır ve metal yüzeyi boyunca dağılır. Elektrolit tarafında ise, metaldeki aşırı yükü karşılayacak şekilde zıt yüklü iyonlar birikir ve potansiyel düşüşü bu tabakada gerçekleşir (Şekil 1.2a). Bunun aksine, sıvı/sıvı arayüzlerde ise her iki tarafta oluşan aşırı yük bölgesi iyonlar içerdiğinden dolayı polarizasyon tamamen iyonik bir olaydır (Şekil 1.2b). Bu durumda potansiyel düşüşü, bitişik iki difüzyon tabakasında meydana gelen potansiyel değişimlerine göre tanımlanır ve bu özellik birçok farklılığın ortaya çıkmasına neden olur (Koryta, 1979: 293). Bu farklılığı açıklamak için çeşitli modeller önerilmiştir.

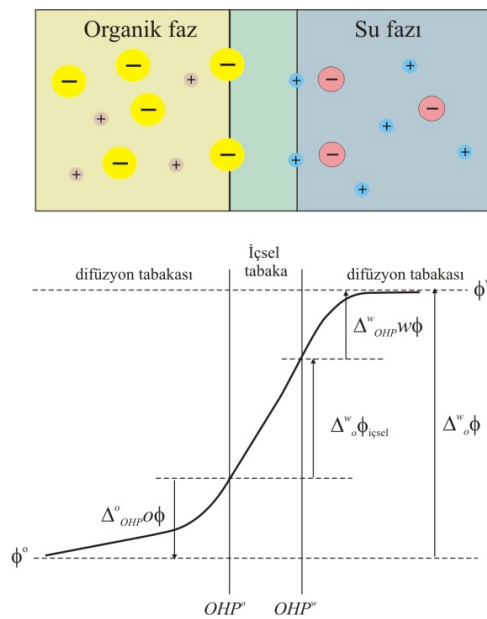
Şekil-1.2 Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı



Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzün (ITIES) üzerine ilk teorik çalışma ise Verwey ve Niessen tarafından 1939 yılında yapılmıştır. Bu

çalışmada, ITIES'deki elektriksel çift tabakayı ve potansiyel dağılımını açıklayan fiziksel bir model önerilmiştir. Bu modele göre, sıvı/sıvı arayüzün her iki tarafında aşırı pozitif yük içeren bir tabaka ile diğerinde ona eşit derecede negatif yük içeren iki bitişik tabakadan oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bu difüzyon tabakalarının her birindeki potansiyel değişimlerini ise Gouy-Chapman (GC) teorisine göre açıklamışlar ve iki sıvı arasındaki sınırı *iki boş yük tabakalarının ayırdığı boyutsuz geometrik yüzey* olarak tanımlamışlardır. Daha sonra Gavach ve ark. (1977: 225), Gouy-Chapman teorisinin Stern modifikasyonunu göz önünde bulundurarak bu modeli yeniden düzenlemişlerdir. Bu modifikasyonda, karışmayan iki faz arasındaki temas yüzeyinde iyonsuz sıkıştırılmış bir tabakanın olduğu ileri sürülmüştür. Yani, arayüzü sadece organik ve su moleküllerinin yönlendirilmiş dipollerini kapsayan bir tabaka olarak ifade etmişlerdir. Bu sıkıştırılmış tabaka, metal/çözelti arayüzünde sergilenen iç (İç Helmholtz Tabakası) tabakaya benzer ve Dış Helmholtz Tabakası olarak da adlandırılan iyonların var olduğu tabakayla her iki taraftan eşleşir. Gavach tarafından sunulan bu model *Modifiye edilmiş Verwey-Niessen (MVN)* modeli olarak bilinir ve Şekil 1.3'de verilmiştir.

Şekil-1.3 ITIES'in Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli ile şematik olarak gösterimi ve potansiyel dağılımı. OHP^w ve OHP^o sırasıyla su ve organik faza çok yakın tabakalardaki iyonların pozisyonlarıdır



1970'lerin başında Gavach ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar uzun bir aradan sonra önemli bir adım olmuştur ve iki önemli nokta öne sürülmüştür. Gavach ve arkadaşları ve yük transfer reaksiyonları için yürütücü kuvvet olarak iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkın kullanılabilceğini ispatlamışlar ve ITIES'in polarizlenebileceğini göstermişlerdir (1968: 1196). Daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda ise, ITIES'den iyon transfer reaksiyonlarını incelemek için kontrollü akım tekniklerine dayanan kronopotansiyometri gibi elektrokimyasal teknikleri kullanmışlardır (Gavach ve Henry, 1974: 361; Gavach vd., 1978: 321). Fakat bu alanda özellikle arayüz yapısı hakkındaki bilgi eksikliği gibi bazı engellerden dolayı bu sıvı / sıvı arayüz alanındaki çalışmalar oldukça yavaş gelişme göstermiştir.

ITIES ile ilgili ikinci büyük atılımda, 1977 yılında Samec ve ark. tarafından, pozitif geribildirim aracılığıyla ITIES çalışmalarındaki IR düşüşünü telafi edebilecek 4 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, ITIES'de yük transfer reaksiyonlarını çalışmak için dönüşümlü voltametri (Samec vd., 1979a: 245; 1979b: 841; 1979c: 11; 1982: 265), kronoamperometri (Kakutani, 1983: 991), akım tarama polarografisi (Homolka 1980), diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Marecek ve Samec, 1983: 265), ac voltametrisi (Hundhammer, 1983: 179) ve ac impedans spektroskopisi (Samec vd., 1982: 265) içeren kontrollü potansiyel tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara imkân tanımıştır (Bingöl, 2007).

Bu önemli atılımların yapıldığı dönemde 1979 yılında Koryta, teorik temelleri elektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri için belirlemiş ve yapmış olduğu Su/Nitrobenzen arayüzünde yardımcı potasyum iyon transferi çalışması ile ITIES'den iyonofor aracılığıyla metal iyonlarının yardımcı transfer reaksiyonları çalışmalarına öncülük etmiştir. Bu çalışmalarla, ITIES, elektroanaliz, elektrokataliz, faz transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve iyon seçici elektrotlar gibi konuları içeren kimya konularının yanı sıra özellikle son yıllarda farmakoloji sahasında da önemli bir uygulama alanı bulmuştur. ITIES'e olan ilgi fizyolojistler arasında da yayılmış ve yaşam hücrelerinde elde edilen akımların ve potansiyel farkların incelenmesi için uygun bir model haline gelmiştir. Bu geniş uygulama sahalarından dolayı ITIES'deki çalışmalar sürekli olarak gelişmekte ve yaygınlaşmaktadır (Lagger, 1998; Tomaszewski, 2000; Liu ve Mirkin, 2001: 670).

İyon seçici elektrot (Samec vd., 1977: 393; O'Dwyer ve Cunnane, 2005: 16), amperometrik sensör (Senda vd., 1991: 253), elektrokimyasal ekstraksiyon (Mousavi vd., 2000: 189), kataliz (Samec vd., 2004: 21), güneş enerjisi dönüşümleri (Itagaki vd., 1999: 4365) ve monolayer oluşumu (Su vd., 2004: 915) gibi kimyada birçok pratik uygulamalara imkân sağlaması ITIES'in ilgi görmesinin nedenlerinden biridir.

Taylor ve Girault'ın öncülük ettiği μ ITIES çalışması (1986: 179) ile birlikte, amperometrik ve potansiyometrik sensör çalışmalarında μ ITIES'in geniş ölçüde kullanımına başlanmıştır (O'Dwyer ve Cunnane, 2005: 16; Zhan vd., 2003: 43; Silva vd., 1997: 3095; Wilke vd., 1996: 233; Osborne ve Girault, 1995a: 714; 1995b: 175; Toth vd., 1995: 801; Vanysek, 1995: 357; Ohkouchi vd., 1991: 371; Lagger 1998). Daha sonraları ise pratikte daha kolay analitik sensörler yapabilmek için iyon seçici elektrotların (ISEs) üretiminde, fazlardan birinin jelleştirilmesi üzerine birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Cammann vd., 1996: 516; Vanysek, 1995: 2841; Dvorak vd., 1990: 205; Marecek vd., 1987: 213). Katano ve Senda, analit tür olan Hg^{2+} ve Pb^{2+} için iyonofor olarak 1,4,7,10,13,16-hekzatiyasiklooktadekanın (HTCO) ve jelde plastikleştirici olarak da 2-floro-2'-nitrodifenilelerin (FNDPE) kullanıldığı sistemde oldukça iyi amperometrik sonuçlar elde etmişlerdir (1998: 63). Ağır metal iyonları için sensörlerin gelişmesindeki esas amaç, polarografi teknolojisine alternatif olmaktır. Bundan dolayı, asıl hedef tayin sınırının düşük olmasıdır. Damlayan civa elektrotla nM seviyesine erişmek mümkünken, sıvı/sıvı ve sıvı/jel arayüzleriyle algılama sınırı μM civarındadır.

Tüm bunlara ek olarak ITIES, elektrokimyanın elektroanaliz, faz-transfer katalizi ve elektrokataliz gibi uygulamalarında da yer bulmuştur (Samec, 2004: 2147). Ayrıca, Fermin ve ark. tarafından (1999a: 29) güneş enerjisi dönüşümü çalışmalarına alternatif yaklaşım olarak yapılan su/1,2-dikloroetan (1,2-DCE) arasındaki foto-uyarılmış elektron transferine ait çalışmalar da oldukça ümit verici sonuçlar göstermiştir.

Sonuç olarak, ITIES geniş uygulama alanından ve analitik uygulamalara yatkınlığından dolayı büyük bir ilgi sahası olmuş ve son 10 yıl içerisinde birçok çalışma μ ITIES'in sensör olarak kullanılabilmesi üzerine olmuştur. Bu çalışmalardaki asıl amaç, μ ITIES'in sensör (amperometrik sensör vb.) olarak

kullanılmasının yanı sıra, sıvı/sıvı arayüzde meydana gelen yük transfer olayının mekanizmasını açıklamaya çalışmaktadır.

Birçok sahada uygulama alanı bulan ITIES sistemi üzerine yapılan araştırmalar, bu sistemin mevcut uygulama alanlarının yanı sıra, daha birçok yeni uygulama alanları bulabileceğini öngörmektedir (Tomaszewski 2000; Samec, 2004: 2147).

1.2. Sıvı / sıvı Arayüzlerde Yük Transfer Reaksiyonları

Birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltisi arasındaki arayüzde (ITIES) gerçekleşen dört çeşit yük transfer reaksiyonu vardır.

(i) iyon transferi (*IT*);

(ii) yardımcı iyon transferi (*FIT*);

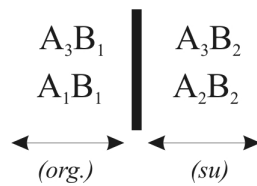
(iii) bir fazdaki redoks çiftinin diğer fazda bulunan redoks çifti ile bir elektronun değişimiyle gerçekleşen elektron transferi (*ET*);

(iv) bir fazdaki foto – uyarılmış türlerin diğer fazda bulunan redoks çifti ile bir elektronun değişimiyle gerçekleşen foto indüklenmiş elektron transferi (*PET*).

Bu çalışma μ -ITIES’de yardımcı iyon transferi ve bu transferlere ait amperometrik sensör özelliklerinin incelenmesini amaçladığı için burada daha çok iyon transferi ve yardımcı iyon transferi üzerinde durulacaktır.

1.2.1. İyon transferi

Hücre–1.1 Polarizlenebilen arayüz

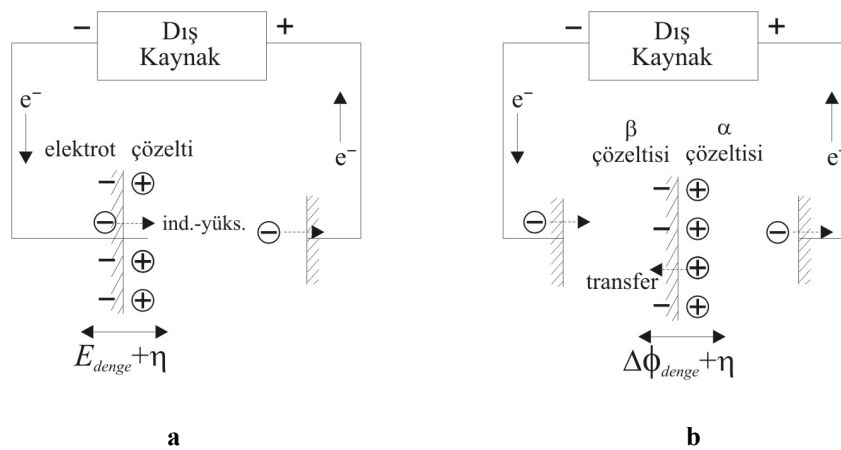


İlk defa 1977 yılında Koryta ve ark. tarafından oluşturulan, oldukça yüksek hidrofobik A_1B_1 elektrolitini içeren organik faz ile oldukça yüksek hidrofilik elektrolit olan A_2B_2 tuzunu içeren su fazının kullanıldığı ideal polarizlenebilen bir ITIES sistemine (Hücre 1.1), orta derecede hidrofilik olan yani her iki fazda da bulunabilen A_3^+ katyonunun ilave edildiğini düşünelim. Oluşturulan bu sistemde herhangi bir akım akışının olmadığı durumda, bu katyon için dağılma dengesi Nernst eşitliğine göre gerçekleşir ve aşağıdaki eşitlikle yazılabilir:

$$\Delta_o^w \phi_{denge} = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^{0'} + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln \left(\frac{c_{A_3^+, denge}^o}{c_{A_3^+, denge}^w} \right) \quad (1.1)$$

İdeal polarizlenebilen metal elektrot/elektrolit çözelti arayüzünden elektron transferiyle akım geçişini (Şekil 1.4a) sağlayan bir aşırı yük (η) dış bir kaynakla bu ITIES sistemine uygulanırsa, bu etki buradaki dağılma dengesini etkileyecek ve ortamdaki iyonik türlerin bitişik faza transferine neden olacaktır (Şekil 1.4b).

Şekil-1.4 İdeal polarizlenebilen katı/elektrolit (a) ve elektrolit sıvı/sıvı arayüzlere (b) dış kaynaktan sağlanan aşırı yükün neden olduğu yük transferlerinin şematik olarak gösterilişi



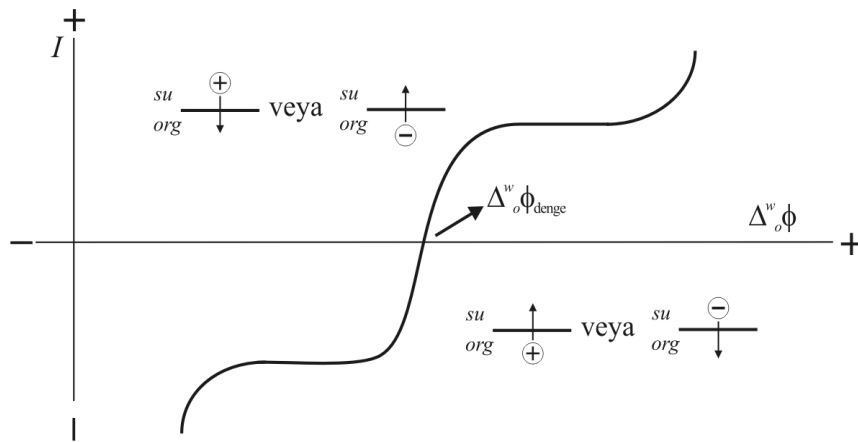
Bu aşırı yük, ortamdaki iyonik türlerin iki faz arasında yeniden dağılmasına neden olur. Hücre 1.1'de verilen sistemde bir fazdan diğerine en kolay transfer olabilecek tür A_3^+ iyonu olduğu için (orta derece transfer potansiyelinden dolayı), aşırı yük Eşitlik 1.2 ve Eşitlik 1.3'deki oranları sağlayacak şekilde bu iyonun yeniden dağılmasını sağlar.

$$\Delta_o^w \phi > \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} > \frac{c_{A_3^+, denge}^o}{c_{A_3^+, denge}^w} \quad (1.2)$$

$$\Delta_o^w \phi < \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} < \frac{c_{A_3^+, denge}^o}{c_{A_3^+, denge}^w} \quad (1.3)$$

İyonik türlerin bu şekilde sistemde yeniden dağılması, fazlardaki yük dengesini bozar. Bunun sonucu, her iki fazda elektronötralliği sağlamak için karşıt elektrotlar aracılığıyla sistemden akım geçişine neden olur. Elde edilen akım şiddeti A_3^+ iyonunun arayüzden transferiyle sınırlı olacağından, bu transfere ait istenilen analizlerin yapılmasına imkân sağlayacaktır (Samec, 2004: 2147).

Şekil-1.5 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri



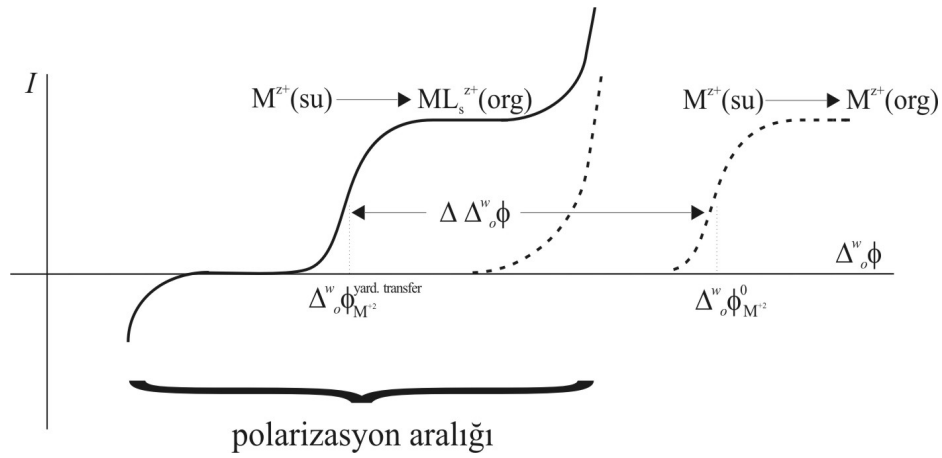
Genel olarak, su fazından organik faza pozitif yükün transferi pozitif akım olarak düşünülür. Bundan dolayı, Eşitlik 1.2'de de görüldüğü gibi aşırı yük pozitif olduğu zaman, katyon su fazından organik faza transfer olacaktır ve bu transfer pozitif akım sinyaline neden olacaktır. Bu durumun tersi olan negatif aşırı yükün artmasıyla da, katyon organik fazdan su fazına transfer olacak ve bu transfer de negatif akım sinyaline neden olacaktır. Aşırı yükün neden olduğu bu durum Şekil 1.5 ile gösterilebilir. Şayet, Hücre 1.1 ile temsil edilen sisteme katyon yerine orta derecede hidrofilik bir anyon ilave edilirse, söz konusu durum ters yönde transfer olmak şartıyla geçerli olur (Senda vd., 1991: 253).

1.2.2. Yardımlı iyon transferi

ITIES'de yardımcı ya da kolaylaştırılmış iyon transferlerinin elektrokimyasal olarak incelenmesine Koryta'nın 1979 yılında yaptığı çalışma öncülük etmiştir. Koryta yapmış olduğu bu çalışmada organik faza nötral antibiyotik, valinomisin veya sentetik taç eterler gibi iyonoforlar ekleyerek alkali metal iyonlarının bu iyonoforlarla kolaylaştırılmış transferini gözlemlemiştir. İyonoforun buradaki ana etkisi, organik fazdaki iyonoforun metalle yaptığı kompleksin solvasyon enerjisini düşürmektir; bu da transferin Gibbs enerjisinde bir azalmaya neden olur ve dolayısıyla Galvani transfer potansiyelinde bir kayma gözlemlenir. Şekil 1.6'dan da görüldüğü gibi, polarizasyon aralığından daha yüksek transfer potansiyeline sahip bir metal iyonunu transferi, uygun iyonoforun kullanılmasıyla daha düşük bir potansiyele taşınabilir. Bu potansiyel düşüşü de belirli mekanizmaya ve eşitliğe uygun olarak polarizasyon aralığında bulunan, faradayik bir sinyal elde etmemize neden olur (Tomaszewski, 2000). Bu şekilde polarizasyon aralığında transferi gözlenemeyen bir iyonun, iyonofor kullanılmasıyla gözlenebilir hale getirildiği transferlere *yardımlı iyon transferi (FIT)* denir (Senda vd., 1991: 253).

Voltametrde çalışmak için oldukça hidrofilik olan birçok iyonun yardımcı iyon transferi ile analitik yönden çalışmaya uygun hale gelmesiyle özellikle sıvı/sıvı arayüzlerden iyon transfer reaksiyonlarında metal iyonlarının transferi hem analitik kimyacılar için, hem de elektrokimyacılar için oldukça ilgi çekici bir saha olmuştur.

Şekil-1.6 Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonoforun etkisi



Koryta'nın 1979 yılında yapmış olduğu Potasyum iyonlarının yardımcı transferine ait çalışmadan bu yana bu türden reaksiyonları kapsayan oldukça çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, valinomisin, tetrasilin, monensin, nonaktin, amid türevleri, taç eter, kaliksaren gibi nötral ve sentetik makro moleküller ile oksim, triazin, kinoksalin gibi ligandlar kullanılmıştır. Bu çalışmaların çoğu monovalent katyonlar üzerine olmuştur (Katano ve Senda, 1999: 1179).

Matasuda ve ark. (1991: 1497), tersinir yardımcı iyon transferlerinin polarografik ölçümleri için teorik eşitlikler önermişlerdir. Bu ölçümler, hem metalin hem de iyonoforun başlangıç konsantrasyonlarına bağlı yarı dalga transfer potansiyellerinin değerlendirilmesine dayanır. Transfer reaksiyonunun metal veya ligandın difüzyonuyla sınırlandırıldığı haller için (sırasıyla ligand veya metal konsantrasyonunun aşırı olması durumunda), 1:1 kompleks oluşumuna ait eşitlikler türetilmiştir. Daha yüksek kompleks stokiyometrilere için, sadece ligandın aşırı olduğu durumlarda gözlenen yarı-dalga potansiyellerindeki değişimler verilmiştir. Bütün bu eşitliklerin türetilmesinde, her iki fazda bulunan elektrolitlerin tamamen ayrıştığı, transfer hızının difüzyon hızından fazla olduğu gibi bazı kabullenmeler de yapılmıştır. Matasuda'nın bu yaklaşımı, daha sonraki yıllarda dönüşümlü voltametri deneylerine model olarak uygulanmıştır (Beattie vd., 1995c: 317; Reymond vd., 1998a: 59). Bu çalışmalarda da, başlangıçta türlerin çözündüğü ortamdaki konsantrasyonları veya kompleksleşme reaksiyonun gerçekleştiği fazdaki

konsantrasyonları hakkında herhangi bir kabullenme gerektirmeyen teorik yaklaşımlar kullanılmıştır. Bu yaklaşımlar da deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yardımlı iyon transferlerine ait mekanizmaları aydınlatılmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bununla ilgili yapılan çalışmalarda en kayda değer olanı 1991 yılında Shao ve ark. tarafından yapılan çalışmadır. Bu çalışma, sıvı/sıvı arayüz transfer çalışmalarının yeni terimler kazanmasına neden olmuştur. Buna göre, yardımcı iyon transfer reaksiyon mekanizması, kullanılan iyonoforun doğasına, metal ile etkileşimine (oluşum sabitleri vb.), iyonoforun iki faz arasındaki dağılımına (fazlardaki çözünürlüğü) bağlıdır. Bu parametrelere bağlı olarak, sadece 4 farklı mekanizmaya sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonunun olabileceği ileri sürülmüştür (Şekil 1.7). Bu mekanizmalar;

TIC: Arayüzde kompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Complexation*)

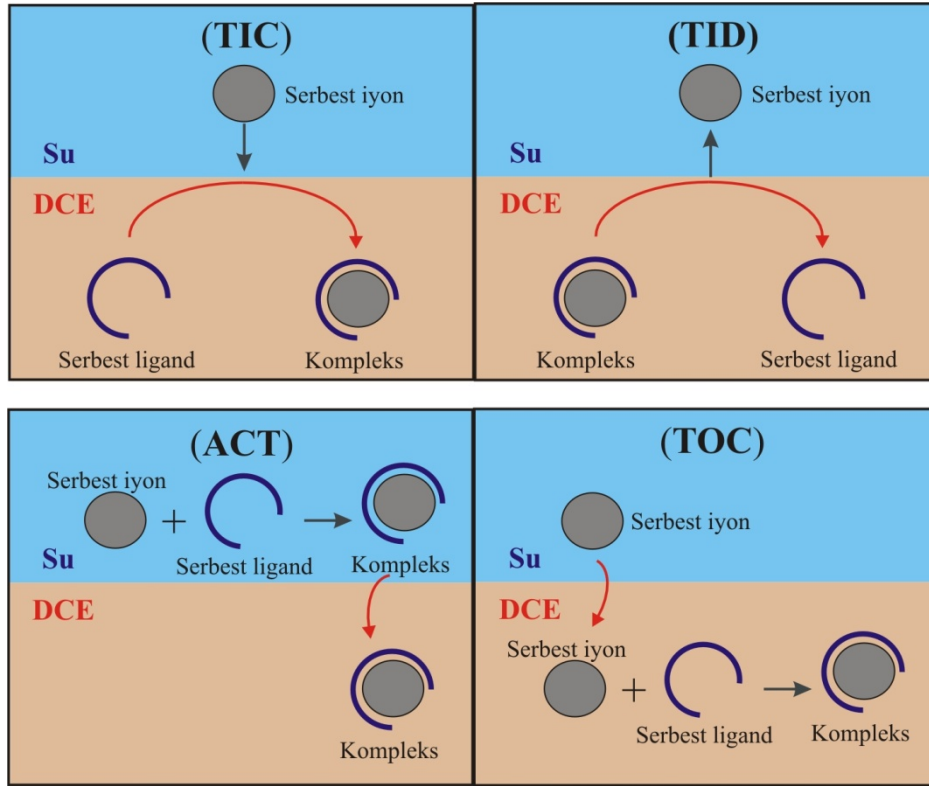
TID: Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Decomplexation*)

ACT: Sulu fazdaki kompleksleşmeyi takip eden transfer (*Aqueous Complexation followed by Transfer*)

TOC: Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (*Transfer followed by Organic Complexation*)

şeklinde verilmiştir (Shao vd., 1991b: 2593, Lager 1998, Tomaszewski 2000).

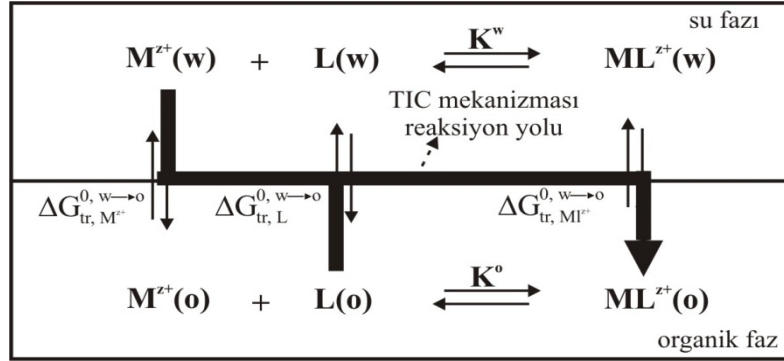
Şekil-1.7 İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi



Yardımlı iyon transfer reaksiyonları birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, kation ve iyonoforun her iki fazdaki bağlı konsantrasyonları, kation ve iyonofor arasındaki kompleksleşme dengesinin oluşum sabiti, iyonoforun doğası gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerdir (Tomaszewski 2000).

Reymond ve ark. (2000: 2647) Şekil 1.8'de görülen mekanizmayı TIC mekanizmasına sahip 1:1 stokiyometri gösteren bir kompleksleşme reaksiyonu için önermişler ve bu mekanizmaya sahip yük transferinin klasik katı elektrotlardaki kütle transferine benzer şekilde gerçekleştiğini vurgulamışlardır (Fick yasaları vb.).

Şekil-1.8 Reymond ve ark. (2000)'nin önermiş olduğu ITIES'deki 1:1 stokiyometriye sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonu için termodinamik dengeler ve TIC mekanizması için reaksiyon yolu (K^{α} fazlardaki oluşum sabiti)



Yapılan çalışmalar sonucunda aynı tür katyon ve iyonofor kullanılmasına rağmen farklı mekanizmaların gerçekleşebilmesi ortamdaki türlerin konsantrasyonları arasındaki orandan kaynaklandığı düşünülmüştür. Örneğin TIC mekanizması organik fazda bulunan ligand konsantrasyonunun aşırı olduğu durumlarda ACT mekanizmasına baskın olmaktadır. Bu nedenden dolayı yapılan çalışmalar genellikle iki ana deneysel şartlarda gerçekleştirilir (Matasuda vd., 1991: 1497; Reymond vd., 1998a: 59):

- ✓ İyonofor konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna göre aşırı ($C_{iyonofor} \gg C_{metal}$) alındığı deneyler. Bu şartlarda elde edilen akım su fazındaki metal iyonunun difüzyonu ile sınırlıdır ve metal iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.
- ✓ Metal konsantrasyonunun iyonofor konsantrasyonuna göre aşırı ($C_{metal} \gg C_{iyonofor}$) alındığı deneyler. Bu şartlarda elde edilen akım ise organik fazdaki iyonoforun difüzyonu ile sınırlıdır ve iyonofor konsantrasyonu ile orantılıdır.

Shao ve arkadaşları 1991(b) yılında yaptıkları çalışmada farklı mekanizmaya sahip yardımcı iyon transfer mekanizmaları için bu iki etkeni göz önüne alarak türlerin konsantrasyonuyla değişimini veren ve Nernst eşitliğinden türetilmiş olan çeşitli eşitlikler önermişlerdir (Çizelge 1.1). Her mekanizma için deney şartlarına

(aşırı iyon veya aşırı iyonofor) göre önerilen bu eşitlikler sayesinde elde edilen veriler kullanılarak transfer mekanizmasının yanı sıra oluşan kompleks dengesine ait stokiyometri ve oluşum sabitleri belirlenebilmektedir. Fakat uygun mekanizma tercihi yapabilmemiz için, bu tercihi yapmamızda etkili olan en önemli faktörlerden biri olan iyonoforun iki faz arasındaki dağılma katsayısının da belirlenmesi gerekmektedir. Bunu belirlemek için *shake-flask metodu* gibi bazı deneysel metotlar uygulanabildiği (Franke vd., 1998: 1999) gibi bilgisayar destekli tahminler de yapılabilmektedir (Stephenson vd., 2004: 294). Bu ayırım, dağılma katsayısının sahip olduğu değere göre değişmektedir. Çünkü dağılma katsayısı ($\log P$) deneysel olarak ± 3 değer aralığında, bilgisayar destekli olarak ise daha geniş değer aralığında belirlenebilmektedir.

Birçok farmakoloji ve iyon transfer çalışmalarında referans olarak gösterilen oldukça fazla yazılım bulunmaktadır (Tetko ve Tanchuk, 2006). Ancak, bu yazılımların tamamı su/n-oktanol arayüzündeki dağılma katsayıları için tasarlanmış olmasından dolayı, diğer çözücü sistemlerindeki (örneğin su/1,2-DCE, su/NB) dağılma katsayılarını belirlemek için solvatokromik eşitliklerden faydalanılır (Reymond vd., 1998a: 59; 1998b: 49, Tomaszewski 2000).

ITIES'de yardımcı iyon transferi çalışmalarında transfer mekanizmasını belirlemek için gerekli olan bu eşitliklerin kullanılmasında bazı kabullenmelerin yapılması gerektiği savunulmuştur (Iglesias ve Dassie, 2002: 1); bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- ✓ Nötral türlerin dağılması, uygulanan potansiyel farktan bağımsızdır.
- ✓ Sadece difüzyonla taşınımı sağlamak için, her iki faz da yeterli miktarda destek madde içermektedir.
- ✓ Su ve organik faz arasındaki arayüz hareketsiz ve düzlemseldir.
- ✓ Kompleks türlerinin difüzyon katsayıları eşittir.
- ✓ Kompleksin oluşum ve ayrışma reaksiyonları difüzyon hızına göre oldukça hızlıdır.

Çizelge–1.1 ITIES’de yardımcı iyon transferi için önerilen farklı transfer mekanizmaları için, Galvani transfer potansiyelinin metal ve ligandın başlangıç konsantrasyonlarına bağlılığını veren ifadeler.

$\Delta_o^w \phi_{ML_j^{z+}}^{0'}$	
$c_L^* \gg c_M^*$	$c_M^* \gg c_L^*$
$\mathbf{TIC} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L^*)^j \right) = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_{M^{z+}}^* \left(\frac{c_L^*}{2} \right)^{(j-1)} \right)$	
$\mathbf{TID} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s \beta_j^o (c_L^*)^j \right) = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^s j \beta_j^o c_{M^{z+}}^* \left(\frac{c_L^*}{2} \right)^{(j-1)} \right)$	

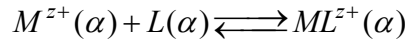
Çizelgede verilen eşitliklerdeki j ; organik fazdaki stokiyometrilerini gösterir. β_j^o terimi ise, organik fazdaki oluşan kompleksin toplam oluşum sabitidir. Bunlar için aşağıdaki genel ifade yazılabilir.

$$\beta_j^\alpha = \prod_{j=1}^s K_j^\alpha \quad (i=j) \quad (1.4)$$

ve buradaki K_j^α ,

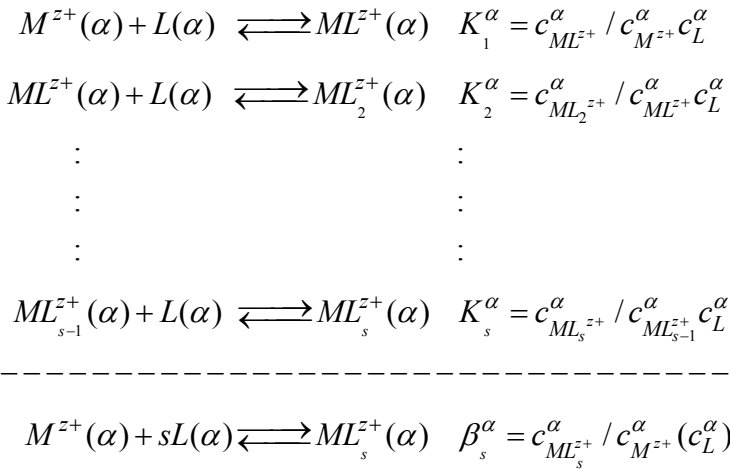
$$K_j^\alpha = \frac{c_{ML_j^{z+}}^\alpha}{c_{ML_{j-1}^{z+}}^\alpha c_L^\alpha} \quad (1.5)$$

ile gösterilebilir. Buradan anlaşılacağı gibi, reaksiyon stokiyometrisi 1:1 oranında ise aşağıdaki reaksiyon yazılabilir ve bu durumda toplam oluşum sabiti denge sabitine eşit olur (Eşitlik 1.6).



$$\beta_1^\alpha = K_1^\alpha = \frac{c_{ML^{z+}}}{c_{M^{z+}}^* c_L^*} \quad (1.6)$$

Kompleks stokiyometrisi 1:s (metal:ligand) ise gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonu için aşağıdaki basamaklar yazılabilir ve toplam oluşum sabiti her bir basamağın denge sabitlerinin çarpımına eşittir (Eşitlik 1.7) (Haris, 1982).



$$\beta_s^\alpha = K_1^\alpha K_2^\alpha \dots K_s^\alpha \quad (1.7)$$

Reymond ve ark. (1998a: 59; 1998b: 49) ile Tomaszewski (2000), yardımcı iyon transfer mekanizmalarının belirlenmesinde, en önemli faktörün iyonoforun veya ligandın dağılma katsayısı ($\log P$) olduğunu vurgulamışlardır. Bir ligandın dağılma katsayısı, ligandın temas ettiği iki fazdaki konsantrasyonlarının oranına eşittir ve logaritmik olarak Eşitlik 1.8 ile gösterilir.

$$\log P = \log \frac{C_{org}}{C_{su}} \quad (1.8)$$

ITIES’de yardımcı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılan ligandın dağılma katsayısı yeterince büyükse ($\log P > 2$) oluşan iyon transfer mekanizması genellikle TIC mekanizmasını takip eder (Tomaszewski 2000).

1.2.3. Elektron transferi

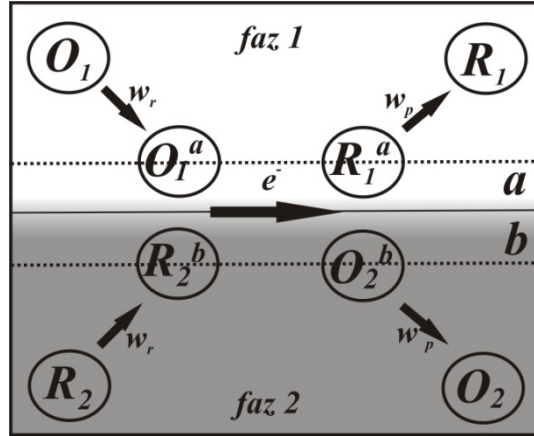
Birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltisi arasında oluşan arayüzdeki (ITIES) elektron transfer (ET) reaksiyonlarına karşı duyulan ilgi; bu arayüzlerin biyolojik ve yapay membranlar için basit modeller olarak nitelendirilmesi dolayısıyla biyolojik reaksiyonların anlaşılmasına uygun olmalarıdır. Bu arayüzlerde gerçekleşen elektron transferi aynı zamanda faz transfer katalizi ve arayüzeysel olarak nanoparçacıkların üretilmesi süreçlerine de uygundur (Quinn vd., 1998: 47).

Samec ve ark. 1979 yılında yaptıkları çalışma ile öncülük ettikleri ITIES’deki elektron transfer reaksiyonları yaygın olarak çalışıldı. Öncelikli olarak iyon transfer reaksiyonlarının kinetik ölçümleri için geliştirilen çeşitli teknikler aynı zamanda elektron transfer reaksiyonlarına da uygulandı (Geblewicz vd., 1988: 27; Cheng vd., 1994: 2517; Cunnane vd., 1995: 3005). Buna rağmen elektron transfer reaksiyonları için bu tekniklerin kullanıldığı sadece birkaç çalışmada kinetik bilgiler rapor edildi. 1990’ların ortalarından bu yana spektroeletrokimyasal tekniklerin (Fermin vd., 1998: 125), elektrokimyasal tarama mikroskobu (SECM) (Liu ve Mirkin, 2002: 3933), ince tabaka çözücü metotları (Shi vd., 2001: 1047) ve dinamik fotoelektrokimyasal tekniklerin (Fermin vd., 1999b: 1461) uygulanması moleküler arayüzde reaktivite (reaksiyona girme kabiliyeti) ve yapı arasındaki bağlantı hakkındaki bilgimizi önemli ölçüde artırdı. Bu heterojen elektron transfer süreçleri; sadece canlı bir vucüttaki temel biyolojik süreçler (Volkov vd., 2001) konusunda değil aynı zamanda enerji dönüşüm alanındaki önemli uygulamalar (Fermin vd., 1999b: 1461) konusunda da önemli kabul edilmiştir.

Bu konuda tartışmalı olan bir nokta ise elektron transfer reaksiyonunun nerede gerçekleştiğidir. Samec ve ark. (1979a: 245) elektron transfer basamağının arayüze doğru yönlendirilmiş olan çözücü moleküllerinin oluşturduğu iyonlardan arınmış bir tabakada gerçekleştiğini savunmuşlardır. Buna karşın Girault ve Schiffrin (1985:

213) arayüzde elektrokimyasal potansiyelin reaktifler yönünden bağımsız olduğu bir karışık çözücü bölgesinde gerçekleştiğini düşünmüşlerdir.

Şekil-1.9 ITIES'deki heterojen elektron transferinin şematik olarak gösterilişi. Noktalı çizgiler sıvı/sıvı arayüzden a ve b mesafesindeki reaksiyon düzlemini göstermektedir

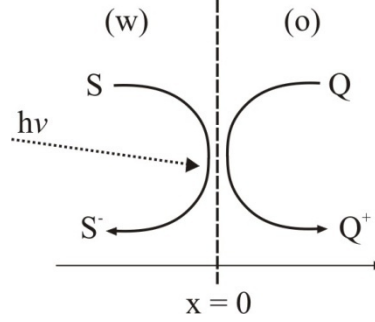


Reymond ve ark. (2000: 2647) ise türlerin arayüze yöneldiği ve arayüze yakın bir düzlemde transferin gerçekleştiğini düşünmüşler ve Şekil 1.9'da görülen mekanizmayı savunmuşlardır.

1.2.4. Foto indüklenmiş elektron transferi

ITIES'deki fotoindüklenmiş elektron transfer (*PET*) reaksiyonları doğal fotosentez ve heterojen fotokataliz için örnek bir sistem olarak geniş ölçüde tanınmıştır (Volkov vd., 1996; 1998). 1960larda Rabinowitch ve ark. (1966: 3012) ITIES'deki fotokimyasal reaksiyonları çalıştığında heterojen bir sistemde iki faz arasındaki fotoürünlerin bölünmesiyle yapay fotosentezin büyük enerji dönüşümünün başarılacağına işaret etti. 1970lerde Volkov ve ark. birbirine karışmayan iki sıvı arasındaki arayüzde adsorplanmış klorofilin hidrofobik akseptör (alıcı) ve hidrofilik donör (verici) arasındaki elektron transferini fotokatalizleyebileceğini buldular (Şekil 1.10).

Şekil-1.10 Su fazındaki bir fotoaktif elektron alıcı ile organik fazdaki bir elektron verici arasındaki heterojen elektron transferinin şematik olarak gösterilişi. (Q; donör, S; hassaslaştırıcı (sensitiser))



Bu çalışma, ITIES’de güneş enerjisini elektrokimyasal enerjiye dönüştürme ihtimalini ortaya koymaktadır.

1.3. ITIES’ in Termodinamiği

1.3.1. ITIES’ de Nernst potansiyeli

Birbirine karışmayan elektriksel olarak iletken α ve β fazları temas ettirildiği zaman, taşıyıcılar (iyon veya elektronlar) solvasyon Gibbs enerjilerindeki farktan dolayı iki faz arasında dağılırlar. Bu durum elektriksel alan kuvveti sıfırdan farklı olan bir arayüz bölgesi oluşturur ve iki faz arasındaki bu arayüz boyunca Galvani potansiyel farkı ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$) gözlemlenir. Bu fark aşağıdaki eşitlikle gösterebilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} \quad (1.9)$$

Eşitlik 1.9’daki ϕ , belirtilen fazlardaki Galvani (iç) elektrik potansiyelini temsil eder. Böylelikle sıvı/sıvı arayüzlerde potansiyel fark, bir tarafta anyonların diğer tarafta katyonların oluşturduğu iki yük bölgesinde oluşur. İki faz arasındaki bu dağılıma sonucunda, bir tarafta anyonların, diğer tarafta katyonların aşırı

miktarlarının mevcut olduğu ve elektriksel çift tabaka olarak bilinen bitişik iki yük bölgesi oluşur. Oluşan bu arayüzde sabit sıcaklık ve basınç koşulları sağlandığında her iki fazdaki molar Gibbs enerjisi eşit olduğu zaman termodinamik dengeye ulaşılır. Denge durumunda, i türünün her iki fazdaki elektrokimyasal potansiyelleri ($\tilde{\mu}_i$) birbirine eşit olur ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte $\tilde{\mu}_i^\alpha$ ve $\tilde{\mu}_i^\beta$, sırasıyla α ve β fazlarındaki i iyonunun elektrokimyasal potansiyelini temsil etmektedir. α fazına i iyonunun transferi için gerekli olan işi temsil eden elektrokimyasal potansiyel ifadesi kimyasal ve elektriksel potansiyel kısımlarına ayrılırsa Eşitlik 1.11'deki gibi bir ifade yazılabilir.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (1.11)$$

Eşitlikteki z_i iyonun yükünü, F Faraday sabitini ve μ_i^α ise α fazındaki i iyonunun kimyasal potansiyelini simgeler. Kimyasal potansiyel için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (1.12)$$

Son eşitlikteki $\mu_i^{0,\alpha}$, standart kimyasal potansiyeli temsil ederken, a_i^α ise α fazındaki iyonun aktivitesine karşılık gelir; R universal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Aynı ifadeler β fazı için de yazılabilir. İyon transfer reaksiyonları için önemli bir termodinamik nicelik olan standart Gibbs transfer enerjisi farkı Eşitlik 1.13'deki gibi yazılabilir.

$$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha} \quad (1.13)$$

Bu eşitlikteki $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ terimi, standart Gibbs transfer enerjisidir ve α fazından β fazına iyon transferinin dehidrasyon/resolvasyon enerjisi olarak ifade

edilir (Samec, 2004: 2147). Dengede bulunan sıvı/sıvı arayüzlerdeki elektrokimyasal potansiyellerin eşit olması durumundan çıkılarak Eşitlik 1.10, Eşitlik 1.11 ve Eşitlik 1.12 ile birleştirilirse,

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^\beta + z_i F \phi^\beta \quad (1.14)$$

eşitliği elde edilir; bu eşitlikten iki faz arasındaki Galvani potansiyel fark ($\Delta_\beta^\alpha \phi$) çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta_\beta^\alpha \phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (1.15)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terimin payı, standart Gibbs enerjisi farkını içerir ve Eşitlik 1.13 ile Eşitlik 1.15 birleştirilirse,

$$\Delta_\beta^\alpha \phi = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (1.16)$$

ifadesi elde edilir. Ayrıca, i iyonu için standart Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_\beta^\alpha \phi_i^0$) ile standart Gibbs transfer enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}}{z_i F} \quad (1.17)$$

Bu son eşitlik, Galvani potansiyel farkını ifade eden Eşitlik 1.16'da kullanılırsa,

$$\Delta_\beta^\alpha \phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \Delta_\beta^\alpha \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (1.18)$$

eşitliği elde edilir ve bu eşitlik metal/elektrolit çözelti arayüzünde elektron transfer reaksiyonlarına uygulanan klasik Nernst eşitliğine benzemektedir. Bu nedenle, çoğunlukla bu eşitlik ITIES sistemlerinde iyon transfer reaksiyonu için Nernst

eşitliği olarak da adlandırılır (Samec, 2004: 2147, Tomaszewski 2000). Burada en önemli fark, bu eşitliğin genel Nernst eşitliği gibi herhangi bir redoks reaksiyonu içermemesidir.

Aktivite (a_i) yerine analitik konsantrasyonu tercih etmek daha pratik olduğu için, standart Galvani transfer potansiyeli yerine formal Galvani transfer potansiyelinin ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'}$) kullanılması tercih edilir. Yani, γ terimi türlerin aktivite katsayısını ifade etmek üzere formal transfer potansiyeli için,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\gamma_i^{\beta}}{\gamma_i^{\alpha}} \right) \quad (1.19)$$

eşitliği düşünüldüğü zaman Eşitlik 1.18 analitik konsantrasyon cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}} \right) \quad (1.20)$$

1.3.2. Galvani potansiyel farklarının belirlenmesi (TATB Kabulmesi)

Termodinamik sınırlamalardan dolayı iç potansiyel ve iyonların transferinin standart Gibbs enerjisi deneysel olarak doğrudan hesaplanamaz. Bundan dolayı, basit iyonik türlerin transferlerinin Gibbs enerjilerini ($\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$) hesaplamak için ekstra-termodinamik varsayım kullanılır (Su, 2006). Buna göre;

MX tuzunun her iki fazda da tamamen iyonlaşabildiği ve hem M^+ hem de X^- 'in solvasyonunun bulunduğu bir durumda, α fazından β fazına MX tuzunun transferine ait standart Gibbs enerjisi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \left(\mu_{M^+}^{0,\beta} - \mu_{X^-}^{0,\beta} \right) - \left(\mu_{M^+}^{0,\alpha} - \mu_{X^-}^{0,\alpha} \right) \quad (1.21)$$

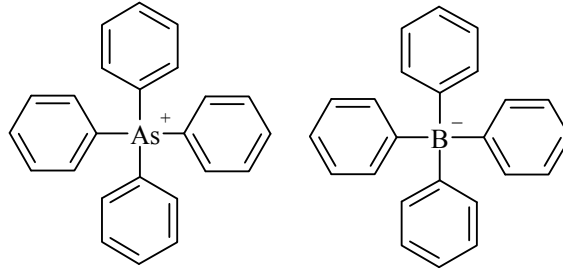
Bu nicelik, M^+ ve X^- iyonlarının transferlerine ait Gibbs enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir:

$$\Delta G_{tr, MX}^{0, \alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr, M^+}^{0, \alpha \rightarrow \beta} + \Delta G_{tr, X^-}^{0, \alpha \rightarrow \beta} \quad (1.22)$$

$\Delta G_{tr, MX}^{0, \alpha \rightarrow \beta}$ ifadesi iki faz arasında nötral tuzun solvasyon Gibbs enerjisinin farkına karşılık gelir ve ölçülebilir bir parametredir.

İyonik skalaya ulaşabilmek için birçok varsayım önerilmiştir. En yaygın varsayım “Grunwald” veya diğer bir ismi ile “TATB varsayımı”dır. Bu varsayım, tetrafenilarsonyum katyonunun ($TPAs^+$) ve tetrafenilborat anyonunun (TPB^-) yapılarındaki fenil gruplarının sayesinde maskelenen yükleriyle birlikte boyutları ve şekilleri birbirine çok yakın olduğundan dolayı (Şekil 1.11) Gibbs transfer enerjilerinin eşit olduğu kabullenmesine dayanır (Grunwald vd., 1960: 5801; Parker, 1976: 671).

Şekil-1.11 TPAsTPB şekli



Bu durumda aşağıdaki eşitliği yazmak mümkündür.

$$\Delta G_{tr, TPAs^+}^{0, \alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr, TPB^-}^{0, \alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{2} \Delta G_{tr, TPAsTPB}^{0, \alpha \rightarrow \beta} \quad (1.23)$$

Deney ortamında TPAsTPB (tetrafenilarsonyum tetrafenilborat) tuzunun transferinin standart Gibbs enerjisi bilindiği zaman, iyon transferinin standart Gibbs enerji ölçüğü ve standart potansiyel farkı hesaplanabilir. Voltametik ölçümlerde bu

ölçünün merkezi, temel organik elektrolit olarak TPAsTPB kullanıldığı zaman elde edilen akım-potansiyel eğrisinin simetri merkezine karşılık gelir. Bununla birlikte, bu varsayımda sırasıyla 1.92 ve 1.63 A° değerlerine sahip olan As-C ve B-C bağ uzunluklarının eşit olmadığı gerçeği hesaba katılmamıştır. Bu yüzden, kation ve anyon farklı derecelerde solvatize olacaktır ve iki iyonun arasındaki yarıçap farkı transfer Gibbs enerjilerinin farklı olmasına neden olur (Shao vd., 1991a: 101).

Mutlak potansiyel ölçüğünü tanımlamak için diğer bir yaklaşım ise Girault ve ark. tarafından; sıfır yük potansiyelinde iken (pzc) Galvani potansiyel farkına dipol katkısının ihmal edilebileceği için mutlak sıfır ölçeği olarak sıfır yük potansiyelinin (pzc) kullanılabilineceği önerilmiştir (1986). Shao ve ark. (1991a: 101), standart Gibbs transfer enerjilerini değerlendirmek için bu varsayımı kullanmışlar ve TATB varsayımıyla elde edilenden 14 kJ mol⁻¹’lük bir farklılık gözlemişler ve aynı zamanda bazı kıyaslamalar yaparak sıfır yük potansiyeli (pzc) kabullenmesinin daha doğru olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bununla birlikte, ITIES çalışmalarında kullanılan her sistem için pzc ’in belirlenmesinin oldukça sıkıntılı olmasından dolayı TATB kabullenmesi daha yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Lee 1999, Su 2006).

İki referans elektrot arasında uygulanan potansiyel farkın (E), kullanılan elektrotların türüne bağlı olduğuna dikkat etmek de oldukça önemlidir ve uygulanan potansiyel farkın Galvani potansiyel ölçeğine dönüştürülmesi gereklidir. Bu dönüştürmeye, çoğu çözücü sistemlerinde tersinir transfere sahip olan ve standart Galvani transfer potansiyelleri daha önceden bilinen tetrametilamonyum (TMA⁺), tetraetilamonyum (TEA⁺) ve tetrapropilamonyum (TPrA⁺) gibi bir iç referans transferinin her ölçümde gerçekleştirilmesiyle ulaşılabilir. Bu durumda,

$$E = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi + E_{ref} \quad (1.24)$$

ifadesi kullanılabilir (Katano vd., 2000: 117). E_{ref} ifadesinin hesaplanabilmesi için, bu eşitlik TMA⁺’nın transferine uygulanır (TMA⁺ iyonu iç referans olarak seçilmişse). TMA⁺’nın transfer olduğu potansiyel $E_{1/2, TMA^+}$ olarak düşünülürse, bu noktadaki Galvani potansiyeli TMA⁺’nın Galvani transfer potansiyeline ($\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+}$) eşit olur.

Bu durumda,

$$E_{1/2, TMA^+} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+} + E_{ref} \quad (1.25)$$

eşitliği yazılabilir. E_{ref} değeri çekilir ve Eşitlik 1.24'de yerine yazılırsa,

$$E = \Delta_o^w \phi + E_{1/2, TMA^+} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+} \quad (1.26)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik z_i yüküne sahip bir i iyonu için düzenlenir ve iyonun transfer olduğu potansiyel düşünülürse ($E = E_{1/2, i}$), sonuç olarak aşağıdaki eşitlikler elde edilir (Zhan, 2003: 43).

$$E_{1/2, i} = \Delta_o^w \phi_{1/2, i} + E_{1/2, TMA^+} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+} \quad (1.27)$$

$$E_{1/2, i} - E_{1/2, TMA^+} = \Delta_o^w \phi_{1/2, i} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+} \quad (1.28)$$

$E_{1/2, i}$ ve $E_{1/2, TMA^+}$ değerleri deneysel olarak elde edilen voltamogramlardan okunur.

Genellikle uygulamalarda, eşitliğin sağ tarafındaki TMA^+ iyonunun Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^+}$) yerine formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{TMA^+}^{0'}$) tercih edilir. Bunun için, tersinir iyon transfer reaksiyonları için kullanılan ve formal Galvani transfer potansiyeli ile Galvani transfer potansiyeli arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 1.29 kullanılır (Girault ve Schiffrin, 1989).

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, i} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^{0'} - \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \quad (1.29)$$

Eşitlik 1.29'daki son terim, $\xi = (D_i^o / D_i^w)^{1/2}$ şeklinde verilir ve i türünün fazlardaki difüzyon katsayılarının oranıdır. ITIES çalışmalarında genellikle bu terime Walden kuralı uygulanmaktadır. Bu kurala göre, bir maddenin iki faz arasındaki difüzyon katsayılarının oranı, çözücülerin viskozitelerinin oranıyla ters orantılıdır

(Eşitlik 1.30). Örneğin, su/1,2-DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski vd., 1999: 837).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w} \right) = \left(\frac{\eta^w}{\eta^o} \right) \quad (1.30)$$

Yukarıda verilen, Eşitlik 1.29 ve Eşitlik 1.30'daki eşitlikler, Eşitlik 1.28'de her iki iyon (i ve TMA^+) için de uygulanırsa, düzlemsel yüzeyler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_o^w \phi_i^{0'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,TMA^+} + \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{TMA^+}^{0'} + \left(\frac{1}{z_i} - 1 \right) \frac{RT}{F} \ln \xi \quad (1.31)$$

Sonuç olarak, voltamogramlardan elde edilen yarı dalga transfer potansiyelleri ($E_{1/2,i}$ ve $E_{1/2,TMA^+}$) ve iç referansın formal Galvani transfer potansiyeli kullanılarak transfer olan iyonla ait formal Galvani transfer potansiyeli tespit edilebilir. Ancak, deneysel hesaplamalarda iç referansın konsantrasyonu çok düşük olduğundan dolayı, iç referansın formal Galvani transfer potansiyel değeri olarak, standart Galvani transfer potansiyel değeri alınabilmektedir (Sun ve Vanysek, 1990: 241; Zhang vd., 2003: 4341). Bazı iyonların 1,2-DCE veya nitrobenzen ile su arayüzünden standart Galvani transfer potansiyelleri ($\Delta_o^w \phi_i^{0'}$) Çizelge 1.2'de verilmiştir (Volkov ve Deamer, 1996). Birçok çalışmada voltamogramların çizilmesinde uygulanan potansiyel değeri yerine (E) Eşitlik 1.25'e göre hesaplanan Galvani potansiyel farkı ($\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi$) tercih edilir. Bunun için, kullanılan iç referansa göre E_{ref} değeri hesaplanır ve referans değer olarak alınır.

Çizelge–1.2 Bazı iyonların 25 °C’de standart Galvani transfer potansiyelleri $\Delta_o^w \phi_i^0$ (V)

İyon	Nitrobenzen	1,2-DCE	İyon	Nitrobenzen	1,2-DCE
Li^+	0,298	0,493	Mg^{2+}	0,370	
Na^+	0,355	0,490	Ca^{2+}	0,354	
H^+	0,337		Sr^{2+}	0,348	
NH_4^+	0,284		Ba^{2+}	0,328	
K^+	0,241	0,499	Cl^-	-0,395	-0,481
Rb^+	0,201	0,445	Br^-	-0,335	-0,408
Cs^+	0,159	0,360	I^-	-0,195	-0,273
$(CH_3)_4N^+$	0,037	0,160	ClO_4^-	-0,091	-0,178
$(C_2H_5)_4N^+$	-0,063	0,044			
$(C_3H_7)_4N^+$	-0,160	-0,091			
$(C_4H_9)_4N^+$	-0,270	-0,225			

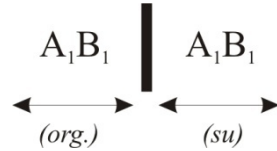
Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta bulunmaktadır. Şu ana kadar verilen standart Gibbs transfer enerjisi saf çözücüler arası transferi temsil eder. Bununla birlikte, karşılıklı olarak doyurulmuş çözücüler arasında transferi ifade etmek için de standart Gibbs dağılma enerjisi ifadesi kullanılır. Ancak, su/1,2-DCE ve su/nitrobenzen gibi çok az miktardaki karışma oranına sahip çözücü sistemlerinde, transfer olan iyon, organik fazdayken mevcut su molekülleri tarafından sarılamazlar. Bundan dolayı standart Gibbs transfer enerjisi, genellikle standart Gibbs dağılma enerjisine eşit kabul edilir (Petty 1993).

1.3.3. ITIES’ de polarizlenme

Sıvı/sıvı arayüzlerden akım geçtiği veya arayüze potansiyel uygulandığı zaman, polarizlenemeyen ve ideal polarizlenebilen arayüz olmak üzere başlıca iki farklı davranış gözlenir (Jay ve Cantley, 1986: 511; Seydel vd., 1994: 601). İdeal polarizlenebilen ITIES’de, potansiyel farktaki büyük değişimler arayüzden küçük akımların geçişiyle sonuçlanır; bunun tersi de geçerlidir. Oysaki polarizlenemeyen arayüzlerde potansiyeldeki küçük değişimler nispeten daha yüksek akım geçişiyle sonuçlanabilir. Sıvı/sıvı arayüzlerde ise polarizlenme transfer olan türlerin Gibbs enerjisine bağlıdır ve iyon aktiviteleriyle belirlenir (Ulmeanu 2004).

1:1 oranında A_1^+ katyonu ve B_1^- anyonuna ayrışabilen A_1B_1 elektrolitinin varlığında oluşturulan bir arayüz Hücre 1.2'de gösterilmiştir.

Hücre-1.2 Polarizlenemeyen arayüz



ITIES sistemlerde Nernst eşitliği olarak adlandırılan Eşitlik 1.18, bu arayüzde her iki iyonik tür için de yazılırsa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{A_1^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{A_1^+}^o}{a_{A_1^+}^w} \right) \quad (1.32)$$

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{B_1^-}^o}{a_{B_1^-}^w} \right) \quad (1.33)$$

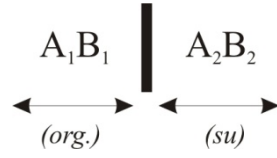
Hücre 1.2'de hem katyon hem de anyon her iki fazda da bulunabildiğinden dolayı, arayüzdeki elektriksel potansiyel farkına her iki iyonun da katkısı olacaktır. Ayrıca, katyon ve anyonun konsantrasyonları eşit olduğu için oluşan Galvani potansiyel fark,

$$\Delta_o^w \phi = \frac{\Delta_o^w \phi_{A_1^+}^0 + \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\gamma_{A_1^+}^o \gamma_{B_1^-}^w}{\gamma_{A_1^+}^w \gamma_{B_1^-}^o} \right) \quad (1.34)$$

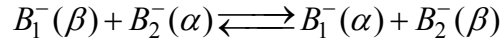
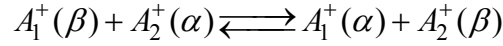
şeklinde yazılabilir. Buradaki $\Delta_o^w \phi$, elektrolit konsantrasyonlarından bağımsız ve tamamen bir fazdan diğer faza A_1^+ ve B_1^- iyonlarının transfer yeteneklerine bağlıdır. Bu şekildeki ITIES yapısı, elektrokimyasal olarak *polarizlenemeyen arayüz* (non-polarisable interface) olarak ifade edilir (Samec, 1988: 617).

1977 yılında Koryta ve ark., organik fazda A_1B_1 tuzunun, su fazında ise A_2B_2 tuzunun bulunduğu Hücre 1.3'deki gibi bir arayüz oluşturmuşlardır. Burada, A_1B_1 organik fazda çözülmüş 1:1 yüksek hidrofobik elektrolitken, A_2B_2 suda çözülmüş oldukça yüksek 1:1 hidrofilik bir elektrolittir. Bundan dolayı, her iki fazda dağılımları farklı olur.

Hücre-1.3 Polarizlenebilen arayüz



Denge anında,



reaksiyonları geçerlidir. Sistem, hidrofilik skalaya göre aşağıdaki eşitliklerle temsil edilebilir;

$$\Delta_o^w \phi_{A_1^+}^0 \ll 0 \text{ ve } \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 \gg 0 \quad (1.35)$$

$$\Delta_o^w \phi_{A_2^+}^0 \gg 0 \text{ ve } \Delta_o^w \phi_{B_2^-}^0 \ll 0 \quad (1.36)$$

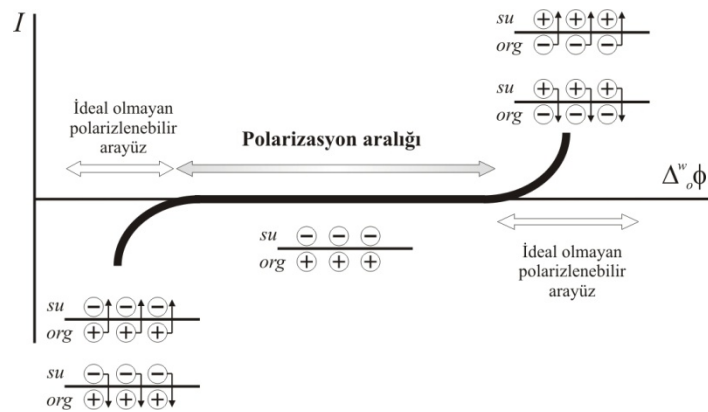
Bu hidrofilik skalalardan dolayı bu bileşenlerin sıvı/sıvı arayüzlerden transferleri belirli bir standart Gibbs enerjisine sahip olur. İyonik türler her elektrolit fazda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu için belirli bir potansiyel aralığında herhangi bir transfer gözlenmez. Yani, yukarıda verilen transfer denge reaksiyonları büyük ölçüde sol tarafa kayar; sağ taraftaki iyonların aktiviteleri yok denebilecek kadar düşük olur. Bundan dolayı, önceki sistemlerin aksine, Galvani potansiyel fark iyon aktivitelerinin yerine elektriksel çift tabakadaki elektrik yükü ile kontrol edilir. Yani, bu polarizasyon aralığında Galvani potansiyel fark, potansiyostatik olarak kontrol

edilebilir. Bu tür arayüzler *ideal polarizlenebilen arayüz* (ideal polarisable interface) olarak ifade edilir (Koryta, 1979: 293).

Arayüz polarizlenebilir olduğu zaman, iki faz arasında uygulanan potansiyel fark kimyasal dengeye ulaşmak için elektriksel akım gerektirir. Bunun sonucunda oluşacak akım ihmal edilebilecek kadar düşük ise, bu arayüz polarizlenebilir olarak adlandırılır. Düşük akımın elde edildiği bu potansiyel aralığı *potansiyel pencere* veya *polarizasyon aralığı* olarak adlandırılır. Eğer, su fazı oldukça hidrofilik ve organik faz da oldukça hidrofobik elektrolitler içeriyorsa (Hücre 1.3), oluşan arayüz pratik olarak polarizlenebilir (Ulmeanu 2004).

Polarizasyon aralığında herhangi bir iyonun diğer faza transferi söz konusu değildir. İdeal olarak polarizlenmiş bu arayüz daha yüksek veya daha düşük potansiyellere maruz bırakıldığı zaman, fazlarda bulunan elektrolitler diğer fazlara transfer olur ve arayüz ideal olmayan polarizlenebilir arayüz haline gelir. Örneğin, uygulanan potansiyel yeterince yüksek değerlere getirildiği zaman, su fazındaki katyon veya organik fazdaki anyon bitişik faza transfer olur. Şayet, potansiyel ters yönde uygulanır ve yeterince negatif potansiyellere ulaşırsa, bu durumda ise su fazındaki anyon veya organik fazdaki katyon bitişik faza transfer olur. Sonuç olarak, her iki tarafı sistemin içerdiği iyonların transferine göre sınırlandırılmış olan potansiyel aralığı elde edilir. Potansiyel pencere olarak adlandırılan bu potansiyel aralığı boyunca arayüz davranışları şematik olarak Şekil 1.12’de verilmiştir (Samec 1988: 617).

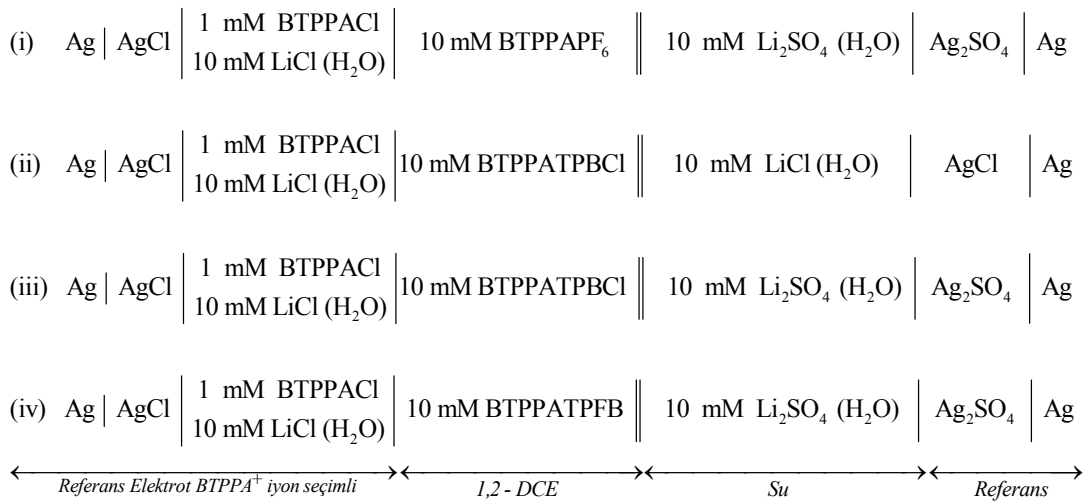
Şekil-1.12 Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel penceresinde arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi



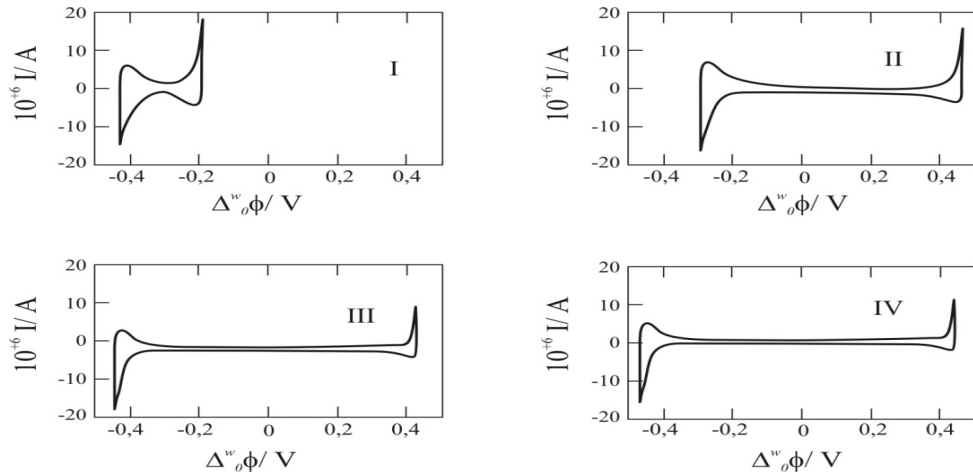
Bu aralık, organik ve su fazları içerisinde sırasıyla daha hidrofobik ve daha hidrofilik destek maddelerin kullanılmasıyla genişletilebilir. Bu şekilde tuzların bitişik faza transferi için daha yüksek enerji gereksinimi sağlanabilir. Bu yüksek enerji gerekliliği polarizasyon aralığımızın geniş olmasına neden olur. Su fazı için kullanılan en yaygın destek elektrolit LiCl, Li₂SO₄ ve MgCl₂ gibi alkali ve toprak alkali metal tuzlarıdır.

En yaygın kullanılan ITIES sistemlerinin şematik ifadeleri Hücre 1.4'de verilmiş ve bunlara ait polarizasyon aralıkları da Şekil 1.13'de gösterilmiştir (Shao vd., 1991a: 101).

Hücre-1.4 Bazı ITIES sistemlerinin şematik gösterimi



Şekil-1.13 Hücre 1.4’de verilen arayüzlere ait polarizasyon aralıkları



Dengede, bütün hücrelerdeki iyonik konsantrasyonlar Nernst eşitliğine bağlı olarak tamamen Galvani potansiyel farkıyla ilişkilidir. Galvani potansiyel farkı yeterli negatif değere ulaştığı zaman, Nernst eşitliğindeki konsantrasyon oranı yeniden düzenlenir. Bunun için de, su fazında bulunan Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları 1,2-DCE fazına transfer olur; sülfat iyonları klor iyonlarına göre daha negatif bölgede transfer olur ($\Delta\phi_{\text{Cl}^-}^{0, w \rightarrow \text{DCE}} = -470\text{mV}$ ve $\Delta\phi_{\text{SO}_4^{2-}}^{0, w \rightarrow \text{DCE}} < -600\text{ mV}$). Diğer taraftan, Galvani potansiyel farkı yeterince pozitif değerlere ulaştığı zaman, Nernst eşitliğine uygun olarak, I numaralı hücre için PF_6^- 'nin 1,2-DCE fazından su fazına veya Li^+ iyonunun su fazından 1,2-DCE fazına transfer olduğu görülür ($\Delta\phi_{\text{Li}^+}^{0, w \rightarrow \text{DCE}} = +576\text{ mV}$) (Girault ve Schiffrin, 1989).

Organik destek elektroliti olarak TBATPB ve BTPPATPBCl kullanıldığı zaman elde edilen potansiyel pencereleri aşağıdaki eşitliklerle vurgulanır (Shao vd., 1991a: 101);

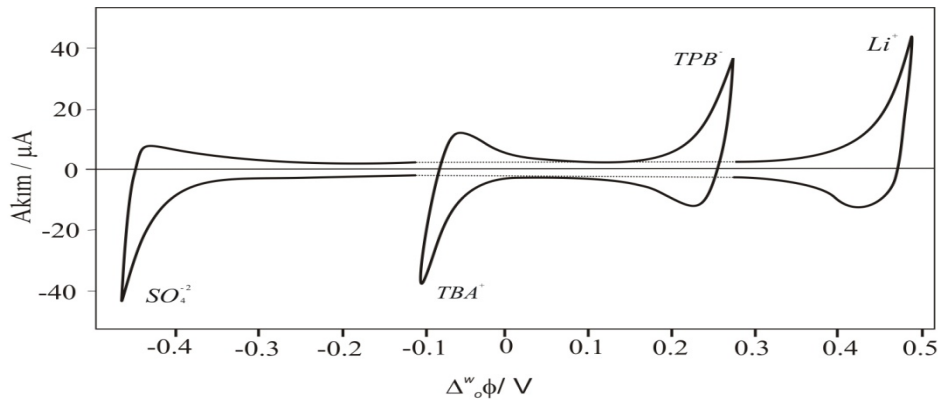
$$\Delta_o^w\phi_{\text{TPB}^-}^0 < \Delta_o^w\phi_{\text{Li}^+}^0 < \Delta_o^w\phi_{\text{TPBCl}^-}^0 \quad (1.37)$$

$$\left| \Delta_o^w\phi_{\text{TBA}^+}^0 \right| < \left| \Delta_o^w\phi_{\text{SO}_4^{2-}}^0 \right| < \left| \Delta_o^w\phi_{\text{BTPPA}^+}^0 \right| \quad (1.38)$$

Bu iki eşitlik, sulu fazın destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofiliğine, organik destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofobikliğine göre direkt karşılaştırmayı sağlar. Örneğin, TPB⁻'nin Li⁺'dan daha az hidrofobik olduğu açıktır ve organik faza transferi için daha az enerji gerektirir ($\Delta\phi^{0, w \rightarrow DCE}_{TPB^-} = +363$ mV).

İyon transfer reaksiyonlarına ait çalışmalar için Li₂SO₄/BTPPATPBCl çiftinin en geniş aralıklı sistem olduğu görülür (Şekil 1.14). Çünkü bu çiftin potansiyel aralığı deneysel olarak en geniş olanıdır (yaklaşık 900 mV). Burada, negatif ve pozitif sınırları su fazının destek elektrotuna ait iyonların transferleri belirlemektedir. İyon transferlerine ait Gibbs enerjileri birçok reviewde tablo haline getirilmiştir (Samec vd., 1982: 265; Taylor ve Girault, 1986: 179; Campbell ve Girault, 1989: 465).

Şekil-1.14 Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li₂SO₄ kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5mM TBATPB veya 5mM BTPPATPBCl kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları



1.4. ITIES' de Kullanılan Teknikler

1980 yılından itibaren ITIES'deki gelişmelerle birlikte bu sistemlerdeki iyon transfer çalışmalarına hem galvanostatik hem de potansiyostatik metotlar uygulanabilmiştir. Bu çalışmalarda en çok kullanılan teknikler, kronopotansiyometri, kronokulometri, kronoamperometri, dönüşümlü voltametri, puls voltametri (normal ve diferansiyel), alternatif akım voltametri, impedans spektroskopisi ve damlayan

civa elektrotlu potansiyel ve akım tarama polarografisi olarak sıralanabilir (Samec, 2004: 2147).

1.4.1. Voltametri

Voltametri, çalışma (indikatör) elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Tarihsel olarak, elektrokimya dalında voltametrinin adı 1922 yılında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografinin icadıyla kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmadan 1959 yılında Nobel ödülü kazanmıştır.

Bir zamanlar, voltametri (özellikle klasik polarografi) kimyacılar tarafından sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayininde kullanılan en önemli araçlardan biriydi. Ancak 1950'lerin sonlarında ve 1960'ların başlarında bu analitik uygulamalar, yerini büyük ölçüde çeşitli atomik spektroskopik metotlara bıraktı ve voltametri çözeltideki moleküler oksijeninin tayini gibi özel uygulamalar dışında analizdeki önemini yitirdi.

Ancak, 1960 ve 1970'lerde analitik metotlar için genişletilen ve daha duyarlı hale getiren voltametrinin bütün alanlarında (teori, metot ve aletsel) gelişmeler sağlanmıştır. 1960'ların ortalarında ise klasik voltametrik tekniklerde yapılan birkaç temel gelişmeler sayesinde (diferansiyel puls tekniği), bu metodun duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda artırıldı. Aynı zamanda, düşük maliyetli işlemsel yükselteçlerin ortaya çıkması, bu uygulamaların çoğunu geliştirebildiği ucuz cihazların yapılıp kimyacıların kullanımına sunulmasını sağladı.

Voltametrik tekniklerin analitik avantajları; hem organik hem de inorganik türler için oldukça kullanışlı lineer konsantrasyon aralığında (10^{-12} - 10^{-1} M) son derece duyarlı olması, kullanılan çözücü ve elektrolit türlerinin çok sayıda olması, sıcaklığın geniş aralıkta olması ve hızlı analiz süresi (saniyede), bir çok türün eş zamanlı tayini, kinetik parametrelerin tayin yeteneği, farklı potansiyel dalga formlarının üretilmesi, biyolojik sıvılardaki yüksek elektrolit konsantrasyonlarına

uygulanabilmesi, harcanan numunenin μL civarında olması ve oldukça ekonomik olması gibi özellikleri verilebilir.

Voltametri, inorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra voltametrimin özellikle farmasotik olarak önemli olan çok sayıda türün tayininde kullanılması bu metoda olan ilgiyi yeniden arttırdı.

Bütün voltametrik tekniklerin yaygın karakteristiği, elektroda potansiyel (E) uygulanması ve sonucunda elektrokimyasal hücreden akan akımı (i) gözlemektir. *Voltametri* yönteminde, hücreye alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir referans elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma ve referans arasında) arasında akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin, elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenmesiyle elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün konsantrasyonunda değişmeye neden olur. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine **voltamogram** denir. Voltametri de kullanılan analit miktarı diğer metotlara göre minimum miktarda harcanır. Polarizasyonu sağlamak için genellikle mikroelektrotlar kullanılır. Voltametri temel olarak, tam konsantrasyon polarizasyonu şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır.

Voltametri içerisinde çeşitli metotlar bulunmaktadır. Bunları aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz.

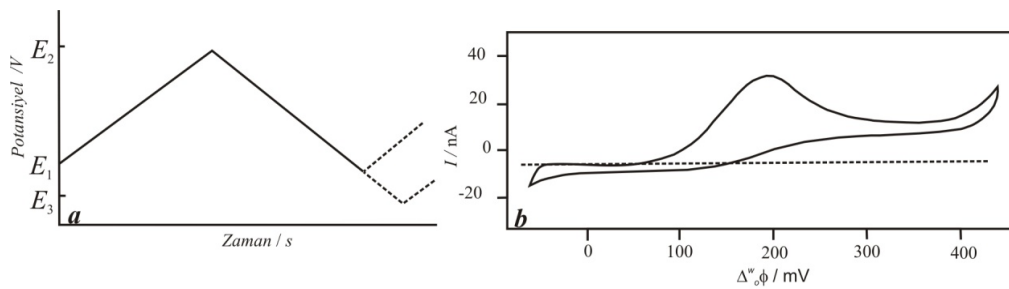
- ✓ Klasik Voltametri
 - Doğrusal Tarama Voltametrisi
 - Dönüşümlü Voltametri
 - Diferansiyel Puls Voltametrisi
 - Kare Dalga Voltametrisi
- ✓ Hidrodinamik Voltametri
 - Dönen Elektrot Voltametrisi

Bunlar uygulama açısından farklı olsa bile temelde aynı teorilere dayanır. Bunlar arasındaki en büyük farklılıklar, uyarma sinyallerinin farklılıkları, kullanılan elektrotlar ve buna bağlı olarak elde edilen voltamogramların yorumudur.

1.4.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.15a'de verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot *doğrusal taramalı voltametri (LSV)* adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. *Doğrusal taramalı voltametri* analitik çalışmalar için uygun bir metoddur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda *Dönüşümlü Voltametri* tekniği daha çok kullanılır. Mikropipet destekli sıvı/sıvı arayüzde TMA^+ 'nın transferine ait bir dönüşümlü voltammogram Şekil 1.15b'de görülmektedir.

Şekil-1.15 a. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi **b.** μ ITIES'de TMA^+ transferine ait CV(ϕ :22 μ m)



1.4.1.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

1958'lerin başlarında potansiyel kullanarak puls oluşturma ve bu pulsuları kullanarak akımları ölçme fikri Barker tarafından geliştirildi (Scholtz 2005). Barker ve Jenkin tarafından tanıtılan voltametrik puls teknikleri kullanılmaktaki amaç; daha düşük konsantrasyonları tayin edebilmektir. 1960'larda polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, çok daha kullanışlı spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasının yanı sıra bu metotun yavaş ve kullanımının zor olmasıdır (Skoog, Holler ve Nieman 1992). 1990'larda elektrokimyasal puls enstrumantasyonundaki esaslı gelişmeler (mikroişlemciler, bilgisayarlar ve yazılım) ve çeşitli elektrotların ortaya çıkması ile bu zorluklar aşılmıştır.

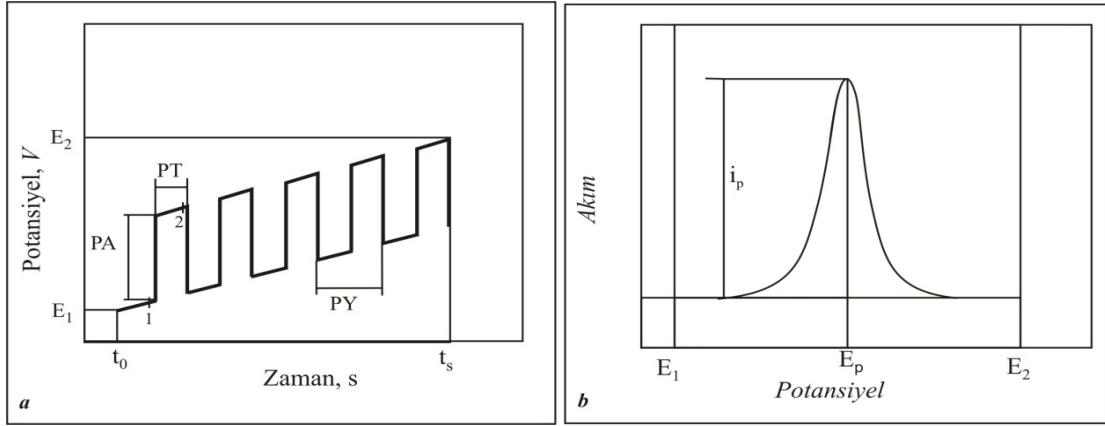
Puls deneyleri basamak şeklinde ard arda potansiyel uygulanmasına ve uygulanan her potansiyelin sonunda bir akım elde edilmesine dayanır. *Diferansiyel puls voltametri (DPV)* iki yönü haricinde *Normal puls voltametri (NPV)* ile benzer bir tekniktir. *Normal puls voltametri*'nden farkı;

- ✓ Uygulanan potansiyel her puls öncesinde aynı oranda kademeli olarak artış gösterir.
- ✓ Akım ise potansiyel uygulamasının öncesinde (1) ve sonrasında (2) olmak üzere her bir puls için iki kere ölçülür.

Şekil 1.16a'da görülen grafik diferansiyel puls voltametrisinde kullanılan basamak görünümündeki potansiyel türünü göstermektedir.

DPV, diferansiyel bir teknik olduğundan elde edilen voltamogram; geleneksel bir voltamogramın birinci türevi yani pik şeklindedir (Şekil 1.16b). Pik potansiyeli yaklaşık olarak yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) olarak ifade edilir.

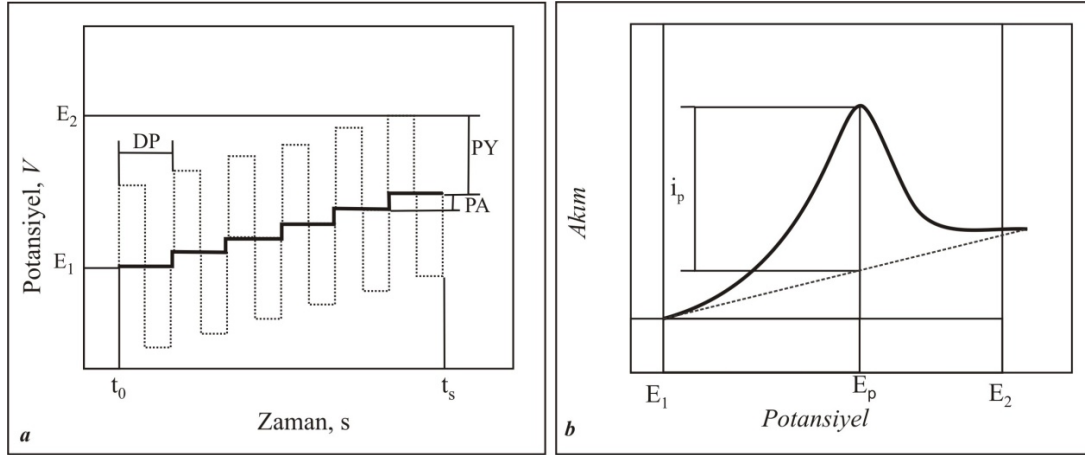
Şekil-1.16 Diferansiyel puls voltametrisinde kullanılan potansiyel türü E_1 : Başlangıç Potansiyeli; E_2 : Bitiş Potansiyeli; PA: Puls Amplitude (Puls yüksekliği); PT: Puls Time (Puls Süresi); PY: Puls Yineleme Süresi; E_p : Pik Potansiyeli; i_p : pik akımı.



1.4.1.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare Dalga Voltametrisi (SWV) elektrokinetik ve analitik ölçümlerin her ikisine de uygulanabilen etkili bir elektrokimyasal tekniktir (Ousteryoung, 1986; Lovric 2002: 111). Diğer puls teknikleriyle karşılaştırıldığında *Kare Dalga Voltametrisi*'nin önemli avantajlarından biri yüksek tarama hızlarına erişebilmesidir. Bu özelliği nedeniyle geniş bir potansiyel aralığında voltammogramların elde edilmesi için gereken zamanı fazlasıyla kısaltır. Diğer bir avantajı ise tersinir voltametik yanıtların ve onun potansiyel skalası üzerindeki yerinin genel olarak elektrot geometrisinden bağımsız olmasıdır (Aoki vd. 1986: 25; 1989: 17). Bu durum birçok önemli yeni uygulama imkânı oluşturur (dos Santos vd., 1996: 97). *Kare Dalga Voltametrisi*'nde kullanılan potansiyel türü Şekil 1.17a'da görülmektedir.

Şekil-1.17 Kare Dalga Voltametri'nde kullanılan potansiyel türü E_1 : Başlangıç Potansiyeli; E_2 : Bitiş Potansiyeli; DP: Dalga Periyodu; PY: Puls Yüksekliği (Puls Amplitude); PA: Puls Artışı; E_p : Pik Potansiyeli; i_p : pik akımı.



1.4.1.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

ac impedans tekniği, hem makro hem de μ ITIES'de arayüzeyel kapasitansın belirlenmesi çalışmalarının yanı sıra yük transfer reaksiyonlarının kinetik çalışmaları için yararlı bir teknik olarak bulunmuştur (Lee, 1999: 58; Beattie vd., 1995b: 2961; Cheng vd., 1993: 199).

Bir devredeki bütün toplam dirence *impedans* denir. İmpedans; yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanır ve elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için kullanılan etkili bir tekniktir. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedansın da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olmasıdır. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır (Öztekin, 2008: 40-41).

Elde edilen impedans değerlerinin doğruluğu, kullanılan elektrokimyasal hücreye uygun olabileceği düşünülen bir elektriksel eşdeğer devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model eşdeğer devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları; dirençler (örneğin; hücredeki çözelti direnci),

kapasitörler ve indüktörlerdir. Bir hücrenin direncinden ve kapasitansından kaynaklanan $Z_{Gerçek}$ ve Z_{Sanal} bileşenleri ise Kompleks impedans olarak ifade edilir ve $|Z|$ ile gösterilir.

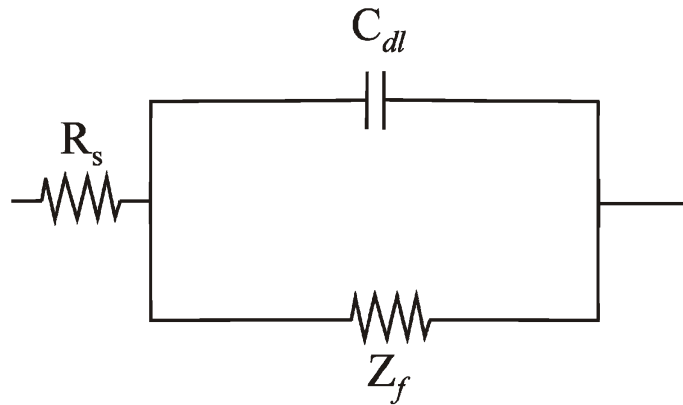
Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- ✓ Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci (R_s),
- ✓ Elektriksel çift tabaka kapasitansı (C_{dl}),
- ✓ Faradayik impedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı (Z_f)

olarak sıralanabilir.

EIS'nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. Şekil 1.18'de Randles devresi görülmektedir.

Şekil-1.18 Randles devresinin şematik gösterimi



İmpedans ölçümleri birçok alanda kullanılabilir. Kullanım alanları;

- ✓ korozyon çalışmaları,
- ✓ metal kaplama çalışmaları,
- ✓ yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi,
- ✓ biyosensörler,
- ✓ iletken ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi,
- ✓ biyolojik sistemler, ince organik film özelliklerinin tespiti,
- ✓ bataryalar ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi

olarak sıralanabilir (Lingenfelter, 2000: 36; Öztekin, 2008: 40-41).

1.5. ITIES Çalışmaları

Sıvı/sıvı arayüzde elektrokimyasal metotlar kullanılarak yapılan ilk çalışmalar susuz çözücü içinde renkli anorganik elektrolitlerin transfer sayılarını belirlemek amacıyla Nernst ve Riesenfeld (1902) tarafından gerçekleştirildi. Gözlemledikleri ilk şey su/fenol/su arayüzleri boyunca geçen iyonik bir akım oldu. Cremer (1906: 562) su/yağ/su konsantrasyon hücreleri ile biyolojik membranlar ve onların etrafındaki elektrolitleri arasındaki benzerliğe dikkat çektiğinden beri bu alandaki ilgiyi ITIES'i biyolojik hücrelerde gözlemlenen potansiyel farkı ve akımların araştırılmasında bir model olarak kullanan fizyologlar arasında oldukça hızlı bir şekilde artırdı.

1939 yılında elektriksel çift tabakayı ve potansiyel dağılımı açıklayan ilk teorik çalışma Verwey ve Niessen tarafından yapılmıştır. ITIES'deki yük transfer reaksiyonlarının anlaşılmasında ilk önemli gelişme 1960'ların sonlarında gerçekleşti. Polarizlenebilen arayüzlerde Galvani potansiyel farkı ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$) ve yük transfer reaksiyonları için yürütücü kuvvet arasında bir ilişki önerildi (Gavach vd., 1968: 1196). Gavach ve ark. ITIES'deki iyon transfer reaksiyonlarını incelemek için akım kontrollü teknik temelli kronopotansiyometri gibi elektrokimyasal teknikleri çalıştılar

(Gavach vd., 1974: 361, 1978: 321). Yine de arayüzlere ilişkin potansiyel düşüşü ve arayüzeysel yapılar hakkındaki bilgi eksikliğinden dolayı bu alandaki ilerleme oldukça yavaştı.

1980'lerde Samec ve ark. (1977-1979) pozitif feedback (geri besleme) sayesinde IR düşüşünün telafi edilebildiği 4 elektrotlu potansiyostatı tanıttılar. Bu durum ITIES'deki yük transfer çalışmaları için dönüşümlü voltametri (Samec vd., 1977-1979), kronoamperometri (Kakutani vd., 1983: 991), akım taramalı polografi (Homolka vd., 1980: 91), diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Marecek vd., 1983: 265), *ac* impedansın (Samec vd., 1981: 105) da içinde bulunduğu potansiyel kontrollü tekniklerin kullanılmasında yeni bir yön çizdi. Bu süre zarfında Koryta ve ark. (1979: 293) elektrokimyasal hücrelerin farklı çeşitleri için temel bir teori ortaya çıkardılar ve ITIES'de bir iyonofor tarafından yardımcı iyon transfer reaksiyonu çalışmalarına öncülük ettiler.

1979 yılında Koryta polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzde organik faza bir iyonofor ekleyerek yardımcı iyon transfer reaksiyonuna öncülük etmiştir. Koryta bu çalışmasında iyonofor olarak nötral bir antibiyotik (valinomisin) ve sentetik bir crown eter (Dibenzo-18-crown-6; DB18C6) gibi supramoleküller kullanmıştır. Koryta'nın bu çalışmasından sonra sıvı/sıvı arayüzde nötral taşıyıcı veya iyonofor kullanarak oldukça hidrofilik olan pek çok metal iyonunun yardımcı transferi çalışılmış ve bu çalışmalarda geniş ölçüde valinomisin, tetrasilin, monensin, nonaktin, amid türevleri, taç eter, kaliksaren gibi nötral ve sentetik makro moleküller kullanılmıştır (Katano ve Senda, 1999: 1179).

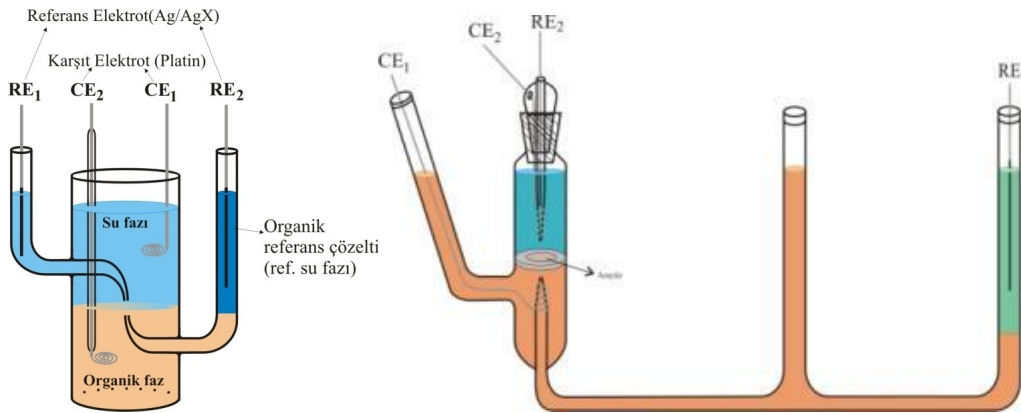
1986'da ise Taylor ve Girault mikropipetin ucunda oluşturdukları arayüz destekli çalışmalarında ITIES'i minyatürleştirmeyi ilk kez başardılar. μ ITIES'in elde edilmesiyle ilgili diğer bir metot da Campbell ve Girault (1989: 465) tarafından geliştirildi. Campbell ve Girault bu çalışmalarında polyester üzerinde UV-excimer lazer yardımıyla kesilip çıkarılan mikroholde oluşturdukları mikro-arayüz kullandılar. Daha sonra ise μ ITIES amperometrik ve potansiyometrik sensör uygulamalarında da geniş ölçüde kullanılmaya başlandı (Ohkouchi vd., 1991: 371; Vanysek 1993: 357; Osborne ve Girault, 1995a: 714; Osborne ve Girault, 1995b: 175; Wilke vd., 1996: 233; Silva vd., 1997: 3095).

1.5.1. Makro – ITIES

Makro ITIES' deki iyon transfer çalışmaları için kullanılan elektrokimyasal hücre borosilikattan yapılmış ve iki Luggin kapileri içeren silindirik bir kaptır (Şekil 1.19). İki Luggin kapileri arasında oluşturulan arayüz iki referans (RE_1 ve RE_2) elektrot vasıtasıyla polarizlendirilir ve arayüzeysel yük transferi sonucu oluşan akım saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_1 ve CE_2) vasıtasıyla ölçülür. Arayüzün iki Luggin kapileri arasına denk gelecek şekilde oluşturulmak istenmesinin nedeni RE_1 ve RE_2 arasındaki çözelti direncinden (R) kaynaklanan ohmik düşüşün (IR düşüşü) minimize edilmeye çalışılmasıdır. R iki kapiler arasındaki uzaklıkla da orantılı olduğu için uzaklık azaltıldığı zaman direnç önemli derecede azalır. Ayrıca, R tamamen organik çözücünden kaynaklandığı için organik fazın Luggin kapileri mümkün olduğunca yüzeye yakın tutulmasıyla direnç daha da azaltılabilir.

Bununla birlikte, Luggin kapilerinin kullanılması da ohmik düşüşü tamamen elimine etmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, çıkış sinyalinin bir kısmının potansiyostata tekrar geri beslenmesiyle kalan IR düşüşü telafi edilebilir (Samec vd., 1977: 393). Bu hücre tasarımı için ölçümlerde 4-elektrotlu potansiyostat kullanılır. Bu 4-elektrotlu potansiyostat, klasik 3-elektrotlu potansiyostata ek olarak zerostat ihtiva eder. Organik faza ve su fazına bağlanan referans ve karşıt elektrotlar sırasıyla potansiyostata ve zerostata bağlanır. Potansiyel 3-elektrotlu potansiyostattan uygulanırken, zerostat ise çıkış sinyalinin bir kısmını tekrar potansiyostata göndererek IR düşüşünü telafi etmekte kullanılır. Zerostat, organik fazın potansiyelini zahiri olarak sıfırda tutarken potansiyel kontrolü su fazından yapılır. Bütün deneylerde, hücre oda sıcaklığında tutulur (21 ± 2 °C) ve fazlar karıştırılmaz. Elektriksel gürültüyü minimize etmek için topraklanmış Faraday kafes kullanılır (Samec, 1988: 617; Samec vd., 1982: 265; Lee 1999, Tomaszewski 2000).

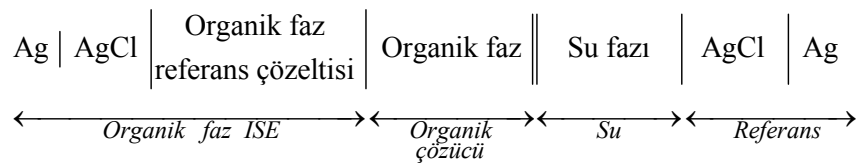
Şekil-1.19 Makro-ITIES için genel hücre tasarımı



Luggin kapileri içerisinde yer alan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür (veya sülfat) telden ibarettirler. Bunlardan su fazına ait olanı (RE₁), direk su fazına daldırılırken, organik faza ait olanı (RE₂) ise organik fazla temas halinde olan ve polarizlenemeyen (her iki fazdaki ortak iyon varlığından dolayı) ikinci bir su fazına (organik referans çözelti) daldırılır. Organik faz karşıt elektrodun (CE₂) suyla temasını önlemek amacıyla platin tel kapiler boru ile kaplanmıştır. Karşıt elektrotlar arayüze en az 2-3 mm uzaklıkta olmalıdır. Her iki fazdaki türlerin konsantrasyonunu kontrol etmek için fazlar eşit hacimlerde alınır.

Yüzey geriliminden dolayı, arayüz hiçbir zaman tam olarak düzlemsel olmamasına rağmen, genellikle düzlemsel kabul edilir (Beattie ve ark. 2004). Organik faz olarak kullanılan 1,2-DCE gibi sudan daha yoğun organik çözücülerin alt fazı oluşturması, organik çözücünün buharlaşmasını zorlaştırır. Makro-ITIES’de yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 1,5’de verilmiştir.

Hücre-1.5 Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi



Şekildeki çift düşey çizgi polarizlenebilir arayüzü ifade eder. Bu arayüz boyunca uygulanan potansiyel, Galvani potansiyel fark ($\Delta_o^w\phi$) olarak ifade edilir ve organik faza göre su fazının iç potansiyelini simgeler. Deney süresince arayüzden net bir yük transferi olduğu zaman, her iki fazda elektronötralliği sağlamak için karşı elektrotlardan akım geçişine neden olur. Böylece, yük transferiyle ilişkili olan bir akım geçişi sağlanmış olur. Bu potansiyel-akım değişimlerinden de gerekli voltamogramlar elde edilebilir. Bu genel hücrenin yanı sıra, kullanım pratikliği sağlayan farklı tasarıma sahip hücreler de mevcuttur (Samec, 2004: 2147).

1.5.2. Mikro – ITIES

1970'lerin sonlarında Fleischmann ve ark. mikroeletrotları tanıttıklarından beri bu alandaki ilgi ve araştırmalar her yıl gittikçe artmaktadır. Önemli araştırma ve uygulama çalışmaları; reaksiyon kinetiği, yüzeylerin modifiye edilmesi ve karakterizasyonu ve analitiksel sensörlerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Literatürde bu çalışmaları kapsayan mikroeletrotlar ve ultramikroeletrotların özellikleri ile ilgili oldukça geniş kaynak bulunabilir (Amatore, 1995, Scharifker, 1992; Montenegro, 1991; Wightman ve Wipf, 1989).

Makro-ITIES'le karşılaştırıldığında katı mikroeletrotlarınkine benzer özellikler gösteren μ ITIES'in kazandırdığı avantajlar başlıca 5 grupta toplanabilir:

- ✓ Mikro difüzyon ile kütle transferinin arttırılması (difüzyon rejimi),
- ✓ Küresel difüzyon ile kararlı hal (steady-state) şartlarının kolaylıkla sağlanması,
- ✓ Elektriksel çift tabaka kapasitansının azaltılması,
- ✓ Düşük polariteye sahip ortamlardaki yük transfer reaksiyonlarını incelemek için ohmik düşüşün azaltılması,
- ✓ Kolay analiz edilebilir olması.

μ ITIES'in makro-ITIES'e göre avantajlı olmasının nedenlerinden biri de μ ITIES'de arayüzün çok küçük olmasından dolayı ohmik düşüşün ihmal edilebilecek kadar düşük bir değer alabilmesidir ve bundan dolayı μ ITIES üç elektrotlu potansiyostatların kullanımına imkân sağlar. Ayrıca hem referans hem de karşıt elektrot fonksiyonunu içeren iki Ag/AgCl elektrotla yapılan iki konfigürasyonlu elektrokimyasal ölçümlere de izin verir (Lee 1999; Liu ve Mirkin 2000: 1433; Han vd., 2004: 1014).

μ ITIES'deki ohmik düşüşün az olmasından dolayı yük transfer reaksiyonları düşük destek elektrolit konsantrasyonunda bile mümkün hale gelmektedir, bundan dolayı potansiyel pencere önemli ölçüde genişler. Mikroarayüzden iyon transferine atfedilen akım, akımı arttıran iyonun küresel difüzyonu ile kontrol edilir. Bundan dolayı μ ITIES'deki voltametri daha fazla hassasiyet gösterir. μ ITIES'de kararlı-hal elde etmek için gereken zaman oldukça kısadır ve bu nedenle 50 mV s^{-1} gibi oldukça hızlı tarama hızında bile kararlı-hal voltamogramları elde edilebilir (Ohde vd., 2001: 110). Beattie ve ark. ise yaptıkları deneylerde tarama hızı olarak 100 mV s^{-1} olarak aldıklarını ve birçok araştırmacının bunun aşırı olduğunu düşünebileceğinden bahsetmişlerdir. Ancak 20 mV s^{-1} ile 100 mV s^{-1} arasındaki tarama hızlarında elde edilen yanıtın tarama hızından bağımsız olduğu görülmüştür (Beattie vd., 1995a: 169).

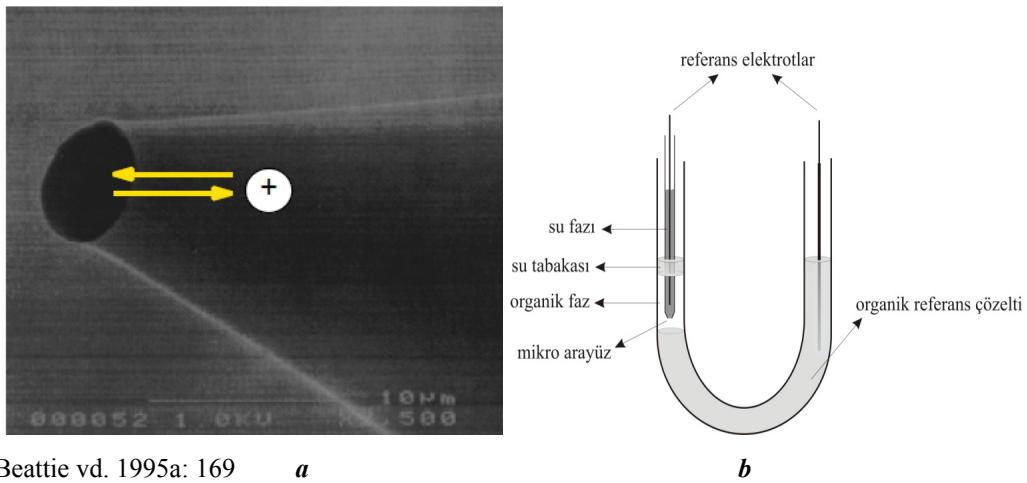
Bu avantajlarından dolayı, μ ITIES'de yük transfer reaksiyonları üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Strutwolf vd., 2010: 7; Su 2006; O'Dwyer ve Cunnane, 2005: 16; Zhan vd., 2003: 43; Silva vd., 1997: 3095; Osborne ve Girault, 1995a: 714, Toth vd., 1995: 801; Vanysek, 1995: 2841, Shao vd., 1991b: , Shao ve Girault, 1992: 203). Bununla birlikte mikropipet destekli ITIES'de akım değerlerinin, aynı boyuttaki katı mikro elektrotlara göre çok daha büyük olduğu görülmüştür (Su ve Shao, 2002: 1325). Ayrıca, Stewart ve ark. (1990: 491), μ ITIES'in katı mikro elektrotlardan daha avantajlı olduğunu gösteren bir çalışma sergilemişlerdir.

μ ITIES'ler, mikropipet ve mikrohol kullanılmak üzere iki farklı metotla elde edilebilir. Ancak, oluşan arayüzlerde ortaya çıkan difüzyon farklılığı, elde edilen ölçümlere ait analiz eşitliklerinin de farklı olmasına neden olmaktadır. Bu farklılıklardan aşağıda bahsedilmiştir.

1.5.2.1. Mikropipet destekli μ ITIES

Mikropipet kullanılarak oluşturulan mikro sıvı/sıvı arayüzün ilk örneği 1986 yılında Taylor ve Girault tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada arayüzü sağlamak için 25 μ m yarıçapına sahip cam mikropipet kullanmışlardır. Bunu *IR* düşüşünü telafi edebilmek amacıyla gerçekleştirmişlerdir. Aynı zamanda bu çalışma ile mikropipet ucunda desteklenmiş μ ITIES'deki tersinir iyon transfer reaksiyonlarının daha önce katı mikro elektrotlarla elde edilen aynı avantajlara sahip olduğunu göstermişlerdir (Stewart vd. 1990: 491). Elektron tarama mikrofrafisi (SEM) ile elde edilen mikropipetin geometrisi (Şekil 1.20a) ve mikropipet deneylerinde kullanılan genel hücre tasarımı (Şekil 1.20b) aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

Şekil-1.20 a. Mikropipetin yapısını gösteren elektron tarama mikrofrafisi (iç çapı: 6 μ m) **b.** Mikropipet deneyleri için genel hücre tasarımı

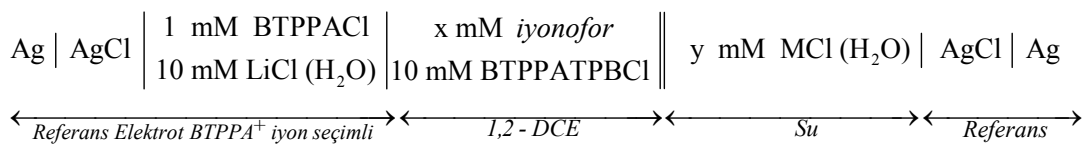


μ ITIES'le alakalı daha sonraki çalışmada Stewart ve ark. (1991: 135) sıvı/sıvı arayüzde potansiyel aralığı sınırlandıran iyonik türlerin belirlenmesinde μ ITIES'in kullanılması üzerine odaklanmışlardır. Shao ve ark. (1991: 101; 1992: 203) μ ITIES'de alkali metal iyonlarının elektrolit içeren sulu fazdan organik faza yardımcı transfer reaksiyonlarını incelediler. Ayrıca Senda ve ark. (1991: 253) mikropipet destekli μ ITIES'in analitiksel uygulanabilirliğini çalıştılar. Daha sonraları ise Shao ve Mirkin (1998: 3155) kararlı-hal voltametrisini kullanarak mikropipet elektrotların

nicel elektrokimyasal ölçümlere uygulanabilirliğini çalıştılar ve aynı zamanda sensör uygulamaları ve elektrokimyasal kataliz için de mikropipet elektrotların kullanılabilirliğini gösterdiler.

μ ITIES’de yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 1.6’da verilmiştir.

Hücre–1.6 Bir μ ITIES sisteminin şematik gösterimi



Mikropipet ucunda oluşturulan arayüzün yapısı katı elektrotların aksine pipeti doldururken uygulanan basıncın türüne göre içbükey küresel bir yapıdan (Şekil 1.21a) dışbükey küresel bir yapıya (Şekil 1.21c) doğru değişim gösterebilir ve difüzyon sınırlı akım buna göre değişiklik gösterir (Shao ve Mirkin, 1998: 3156). Negatif basınç uygulandığında μ ITIES içbükey bir yapıda olur ve difüzyon akımı negatif basıncın olmadığı duruma göre daha düşük olur. Pozitif basınç uygulandığında ise μ ITIES dışbükey bir yapıda olduğundan etkili arayüz alanının artması dolayısıyla difüzyon akımında artış gözlenir (Liu ve Mirkin, 2000: 1437). Eğer hiçbir dış basınç uygulanmazsa (Şekil 1.21b) su/organik faz arayüzü düz bir hal alır ve bu durumda voltametrik yanıtlar mikrodiskler için bilinen teoriye uyar. Deneysel sonuçlardan elde edilen difüzyon sınırlı akımların bu teoriden büyük sapma göstermesi mikropipet deneyleri ile ilgili karşılaşılan sorunlardan biridir. Mikropipet ucu disk şekilli olarak farz edildiğinde kararlı-hal difüzyon sınırlı akımı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir.

$$I_{ss} = 4nFDcr \quad (1.39)$$

burada D dış fazdaki türlerin difüzyon katsayısı, r pipetin iç yarıçapı, F Faraday sabiti ve n transfer olan türün yükünü ifade eder. Eşitlik 1.39 iyon transfer (IT) ve

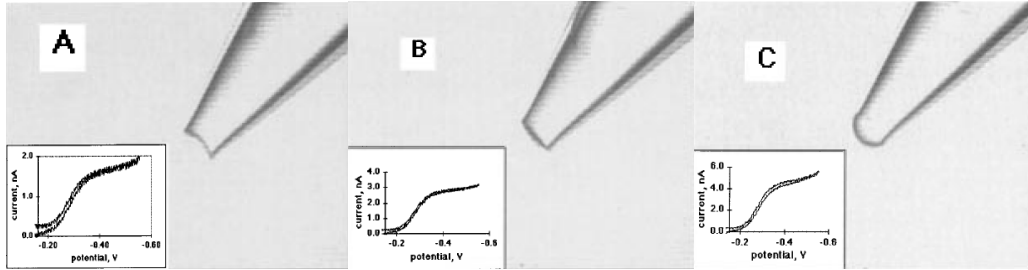
elektron transfer (ET) reaksiyonlarına aynı şekilde uygulanabilir. Fakat buna rağmen iyon transfer (IT) (Stewart vd., 1990: 491; Beattie vd., 1995a: 167) ve elektron transfer (ET) (Solomon ve Bard, 1995: 2787) reaksiyonları için elde edilen değerler Eşitlik 1.39'dan elde edilmesi gereken sonuçlara oranla yaklaşık 3 kat daha fazladır.

Bu çelişkiyle ilgili olarak daha önce iki açıklama yapılmıştır:

(i) pipet ucunda oluşturulan arayüz dışbükey şekilli bir yapıda olduğunda pipetin ucundaki şişkinlikten dolayı daha büyük olur (Beattie vd., 1995a: 167)

(ii) pipetin arkasından yapılan ekstra basınç nedeniyle pipet ucunun dış yüzeyinde dışarı taşan su fazının pipet dış duvarında ince bir tabaka oluşturması nedeniyle difüzyon sınırlı akımda artış olur (Shao ve Mirkin, 1998: 3156).

Şekil-1.21 a. negatif basınç uygulanınca oluşan konkav (iç bükey) yapı, **c.** pozitif basınç uygulanınca oluşan konveks (dış bükey) yapı ve **b.** hiç basınç uygulanmadığı durumda oluşan düz μ ITIES. Küçültülmüş şekiller potasyumun yardımcı transferine ait kararlı-hal voltamogramlarıdır



(*)Shao ve Mirkin, 1998: 3158

Elde edilen deneysel sonuçların Eşitlik 1.39'dan elde edilmesi gereken sonuçlardan farklı çıkması nedeniyle mikropipet elektrottaki sınır akım için aşağıdaki deneysel (ampirik) eşitlik önerilmiştir (Beattie vd., 1995a: 167).

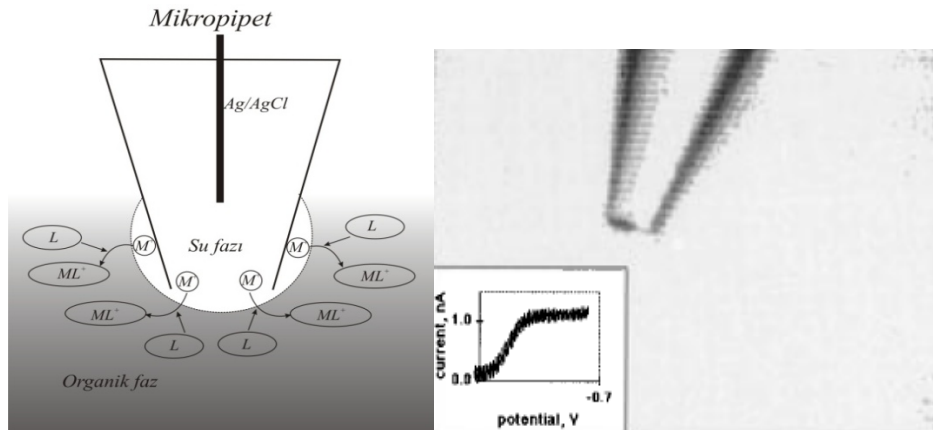
$$I_{pip} = AnFDcr \quad (1.40)$$

Eşitlik 1.40'daki deneysel faktör A , pipet ucunun dış yüzeyinden dışarı taşan su fazının pipet ucunun dış duvarında ince bir tabaka oluşturmasından dolayı akıma olan katkıyı ifade etmektedir. Oluşan bu ince tabakadan dolayı arayüzün etki alanı,

pipet ucunun geometrik alanından çok daha fazla olur (Şekil 1.22a) ve bundan dolayı difüzyon akımında önemli bir artış gözlenir (Shao ve Mirkin, 1998: 3155). Bu etki pipet dış duvarının hidrofobik yapılmasıyla giderilebilir (Liu ve Mirkin, 2000: 1435). Mikropipet ucunda oluşturulan mikro sıvı/sıvı arayüzü kontrol etmede silanlamanın önemli bir rol oynadığı Shao ve ark. tarafından da belirtilmiştir (Dale vd., 2008: 723; Tong vd., 2001: 53).

Pipet dış duvarının silanlaması ile pipetin dış duvarında su fazının ince bir tabaka oluşturması engellenir ve bu nedenle arayüzün etki alanı, pipet ucunun geometrik alanıyla aynı olur (Şekil 1.22b). Bu durumda elde edilen voltamogramların nicel olarak teoriye uyduğu gözlemlenmiştir (Shao ve Mirkin, 1998: 3155; Liu ve Mirkin, 2000: 1438).

Şekil-1.22 a. dış duvarında su tabakası oluşmuş pipet ucunda gerçekleşen yük transfer reaksiyonunun şematik olarak gösterimi **b.** 17 μ m yarıçapındaki dış duvarı silanlanmış mikropipetin video mikrofrafisi. Küçültülmüş şekil, potasyumun yardımcı transferine ait kararlı-hal voltamogramını göstermektedir



(*)Mirkin ve Shao, 1998: 3158

Pipet dış duvarında hidrofobikliği sağlamak için pipetin dış duvarı (su fazı doldurulacaksa eğer) trimetilklorosilan gibi bir hidrofobik bileşik ile kaplanır (silanlanır). Su fazı pipet içine doldurularak yapılacak olan deneyler için pipetin iç duvarının silanlanmasından kaçınılmalıdır, çünkü pipetin iç duvarı silanlandığı takdirde pipetin iç duvarı da hidrofobik olur ve bu durumda dıştaki organik çözücü pipetin içine doğru çekilir (Shao ve Mirkin, 1998: 3160). Bundan dolayı pipetin ucu

trimetilklorosilan çözeltisi içindeyken pipetin arka tarafından argon gazı geçirilmelidir (Liu ve Mirkin, 2000: 1438).

Silanlamaya ve pipet duvarının kalınlığına bağlı olarak değişen Eşitlik 1.40' daki A katsayı değerleri Çizelge 1.3' de verilmiştir.

Çizelge–1.3. Farklı RG değerleri için A faktörü değerleri ($RG = r_{dış} / r_{iç}$)

RG	A
1.1	5.14
1.5	4.64
2.0	4.43
3.0	4.27
5.1	4.15
10.0	4.06

Kaynak: Mirkin ve Liu, 2000: 1436

Mikropipet içine organik çözelti koyarak deney yapmak gerektiğinde ise pipetin iç duvarını hidrofobik yapmak için pipet dış duvarının silanlanması işleminde olduğu gibi trimetilklorosilan gibi hidrofobik bir bileşik ile pipetin iç duvarının kaplanması (silanlanır) gerekir. Bunun için pipet arka kısmından pipetin iç kısımlarına nüfuz edecek olan trimetilklorosilan çözeltisi ile doldurulur ve daha sonra çözelti arka kısımdan şırınga ile itilerek pipetin uç kısmına doğru ilerlemesi sağlanır. Yaklaşık 30 dakika sonra çözelti şırınga ile pipet içinden çekilir ve silanlanmış pipet bir gece açık havada kurumaya bırakılır. Bu işlem sırasında pipet ucundan buharlaşarak kaçan trimetilklorosilan çözeltisi nedeniyle pipetin dış duvarının küçük bir kısmı da silanlanır. Bunun tersine pipet trimetilklorosilan çözeltisine daldırılarak silanlama yapıldığında pipetin iç ve dış duvarının her ikisi de silanlanmış olur. Ancak yine de her iki yöntemle silanlanmış olan organik çözücü ile doldurulmuş pipetlerin voltametrik yanıtları hemen hemen aynıdır (Shao ve Mirkin, 1998: 3155).

Mikropipetlerin nicel (kantitatif) uygulamaları için gerekli olan diğer bir parametre iç (dahili) ohmik direnç (R)' tir. R , büyük ölçüde pipetin ucuna doğru daralan kısımda çözeltinin direnci vasıtasıyla belirlenir ve kısa uçlu (patch-type)

pipetler kullanılarak azaltılabilir. Mikropipet direnci *ac impedans* ölçümleri kullanılarak hesaplamışlardır. Beattie vd. (1995a: 173) 0.01, 0.1 ve 1M KCl çözeltisi ile doldurulmuş mikropipetlerin dirençlerini ölçmüşler ve 3.5µm yarıçapındaki pipetlerden elde ettikleri değerler $10^4 \Omega$ ile $10^6 \Omega$ aralığında çıkmıştır. Beklenildiği gibi pipet ucu direnci KCl' ün konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Pipet ucu direncine pipet yarıçapının etkisi de sabit KCl konsantrasyonu kullanılarak belirlenmiştir. Aynı şekilde pipet ucu direnci pipetin yarıçapı ile ters orantılı olarak değişmiştir. 10mM KCl çözeltisi kullanılan bu deneyde 0.6 ile 19µm yarıçap aralığındaki pipetlerdeki *IR* düşüşü 4.5 – 8 *mV* olarak bulunmuştur. *IR* düşüşü pipet içine doldurulan destek elektrolitin (su fazındaki metal iyonu konsantrasyonu) yüksek konsantrasyonlarda kullanılmasıyla azaltılabilir. Fakat direnç iyon çiftleşmesi (ion pairing) nedeniyle tam olarak $1/c_{elektrolit}$ ile orantılı olmayabilir ve $c_{elektrolit}$ değerinin artmasıyla potansiyel penceresi de gittikçe daralır (Shao ve Mirkin, 1998: 3156; Liu ve Mirkin, 2000: 1438).

Ayrıca Beattie ve ark. 1995 yılındaki çalışmalarında farklı yarıçaplardaki mikropipetlerle yapmış oldukları deneylerde mikropipet yarıçapı büyüdükçe mikro arayüz boyutu da büyüdüğünden dolayı elde edilen sınır akım değerinin de Eşitlik 1.40'ı doğrular şekilde yaklaşık olarak aynı oranda artmakta olduğunu göstermişlerdir (Beattie vd., 1995a: 171).

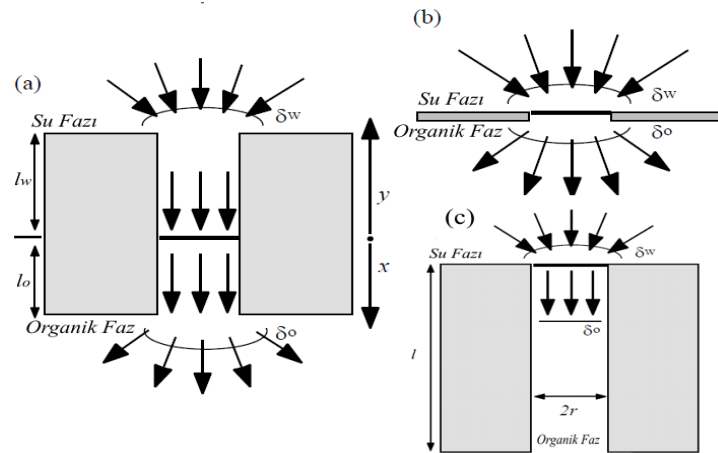
1.5.2.2. Mikrohol destekli µITIES

Mikro sıvı/sıvı arayüz oluşturmak için kullanılan metotlardan biri de UV-lazer kullanarak ince hidrofobik filmler üzerinde tek bir mikrohol veya bir dizi mikrohol oluşturmaktır (Campbell ve Girault 1989: 465; Osborne ve Girault 1995a: 714; Beattie vd. 1995b: 2961). 12µm polietileneterfitalat (PET) filmlerinde 20µm çapında tek bir mikrohol oluşturularak elde edilen su/1,2 DCE arayüzünde ACH^+ iyonlarının transferini çalışan Campbell ve Girault mikrohollerle yapılan çalışmalara öncülük etmişlerdir (1989: 465). 1994 yılında Osborne ve ark. tek bir mikroholle oluşturdukları arayüzde, arayüzün şekli ve boyutu ile alakalı voltametrik yanıtları incelemişler (Osborne vd. 1994: 155) ve aynı zamanda bu yaklaşımı kreatinin

(Osborne 1995b: 175) ve üre (Osborne 1995a: 714) sensörlerini geliştirmek için kullanmışlardır (Lee 1999: 10). Ayrıca *ac* impedans tekniği kullanılarak mikropipet ve mikrohol destekli ITIES' de iyon ve yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının kinetiği de çalışılmıştır (Beattie vd., 1995b: 2961). Buna karşın hol içerisindeki arayüzün yeri henüz tam olarak kanıtlanabilmiş değildir ve organik fazın özelliklerine, holün boyutuna ve kalınlığına bağlı olarak da arayüzün oluştuğu yer değişiklik gösterebilmektedir. Organik fazın viskozite gibi özellikleri, difüzyon türünü simetrik ya da asimetric olarak değişmesinde etkilidir (Lee, 1999).

Eşitlik 1.39'da verilen mikrodisk elektrotlarla oluşturulan μ ITIES' deki difüzyon sınırlı akımını (I_{ss}) hesaplamak için kullanılan genel eşitlik mikrohol destekli μ ITIES' deki yük transfer reaksiyonlarına da uygulanabilir (Liu ve Mirkin, 2000: 1434). Eşitlikteki r terimi mikrodisk veya mikropipet yarıçapını ifade ederken burada mikrohol yarıçapını ifade etmektedir. Şekil 1.23'de farklı türdeki mikroholer gösterilmiştir.

Şekil-1.23 Farklı mikrohol yapılarının şematik olarak gösterimi



Elde edilen voltamogramların şekli büyük oranda mikroholün geometrisine bağlıdır (Josserand vd. 1999: 42). Şekil 1.23' de de görüldüğü gibi mikroholde arayüzün oluştuğu yere göre difüzyon türünün (simetrik ya da asimetric olarak) değişiklik göstermesi elde edilen voltamogramların da farklı olmasına neden olur.

Ayrıca hol içerisindeki arayüzün yeri henüz tam olarak kanıtlanabilmiş değildir ve organik fazın viskozite gibi özelliklerine, holün boyutuna ve kalınlığına bağlı olarak da arayüzün oluştuğu yer değişiklik gösterebilmektedir. Arayüzün oluştuğu yer konusundaki bu belirsizlik mikrohol destekli ITIES' in tekrarlanabilirliğini azaltmakta mikroholerin güvenilirliğini etkilemektedir (Liu ve Mirkin, 2000: 1435).

1.5.3. Nano – ITIES

Mikrometre boyutundaki pipetler ITIES' de hızlı yük transfer (CT) reaksiyonlarını araştırmak için oldukça büyüktür. Mikropipet destekli ITIES' deki kütle transfer katsayısı pipetin yarıçapıyla ters orantılı olduğundan, hızlı yük transfer reaksiyonlarının kinetiği daha küçük boyutlardaki nanoelektrotlarla ölçülebilir (White ve White, 2005: 214; Liu ve Mirkin, 2000: 1433). Benzer yaklaşımlar pipet destekli sıvı/sıvı arayüzdeki iyon transferlerine ait kararlı hal yarı tersinir voltamogramlardan formal potansiyel ve heterojen yük transferi kinetik parametrelerini (standart reaksiyon hız sabiti, k^0 ve transfer katsayısı α vb.) belirlemek için kullanılmıştır. Bu metotlardan en basit olanı sigmoidal voltamogramlardan kolaylıkla elde edilebilen, karakteristik üç potansiyel değerinin belirlenmesine dayanır (Mirkin ve Bard, 1992: 2293). Bunlar yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile çeyrek potansiyelleri ifade eden $E_{1/4}$ ve $E_{3/4}$ değerleridir.

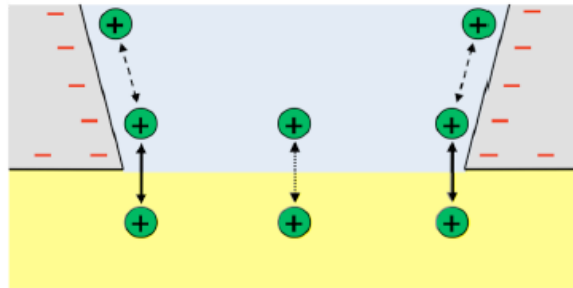
Nanopipetler aynı zamanda katı/sıvı veya sıvı/sıvı arayüzleri araştırmak için kullanılan elektrokimyasal tarama mikroskobu (SECM) metodu için de oldukça kullanışlı uçlardır. Nanopipetler kuartz kapiler camlardan laser destekli puller (çekici) cihazı ile hazırlanmaktadır. Wei ve ark. (1997: 4627) bu tekniği kullanarak 20-nm kadar küçük nanopipetler elde etmişler ve onları amperometrik deneylerde kullanmışlardır. Daha da küçük pipetler (3nm ve daha düşük yarıçaplı) yardımcı iyon transfer (FIT) kinetiğini ölçmek için kullanılmıştır.

Mikrometre boyutundaki pipetlerin aksine nanometre boyutundaki arayüzün boyutu ve şekli optik mikroskopla belirlenemez. Nano ITIES' deki diğer bir problem ise pipet boyutunun azalmasıyla birlikte artış gösteren ve 100 M Ω kadar oldukça yüksek iç dirençtir (Shao ve Mirkin, 1997: 8103). Bu nedenle mikropipetlerde

olduğu gibi *IR* düşüşünü en aza indirebilmek için nanopipetlerin de patch-type olarak elde edilmesi gerekmektedir (Liu ve Mirkin, 2000: 1433).

Nanopipet destekli ITIES'in deavantajı ise pipet iç duvarının negatif olarak yüklenmesiyle oluşan elektrostatik etkilerden dolayı voltamogramların kinetik analizlerinin güçleşmesidir. Pipet duvarındaki bu yükler pipet duvarı boyunca pipet yüzeyine yakın olan iyonların taşınmasını etkileyebilir (Şekil 1.24' deki kesikli çizgili oklar). Buna ek olarak arayüze çok yakın olan negatif yükler pipet duvarına bitişik olan ve arayüzün kenarlarındaki transfer olan iyonlarla etkileşebilirler (Şekil 1.24' deki düz çizgili oklar) ve bu da transfer olan iyonların oranını etkiler. Her iki elektrostatik etki de daha küçük boyuttaki pipetlerde (yaklaşık 10nm ya da daha küçük) daha da önemli bir etki oluşturmaktadır. Aynı zamanda nano boyutlardaki ITIES' de difüzyon tabakası kalınlığı difüzyon çift tabakası ile karşılaştırıldığında, çift tabaka etkisi geleneksel elektrokimyasal teoriye göre sapma gösterebilir (Smith ve White, 1993: 3343; He vd., 2006: 3262).

Şekil–1.24 Nanopipet destekli ITIES' de gerçekleşen elektrostatik etkileşimlerin çift tabaka üzerine etkisinin şematik olarak gösterilişi



Ayrıca sayısal simülasyonlar da nano boyutlardaki arayüzde nanopipetin kenarlarındaki aşırı yük yoğunluğunun, pipetin iç yüzeyinin negatif yüklenmesi dolayısıyla iyon transfer süreci üzerindeki elektrostatik etkilerin önemini artırdığını göstermiştir (Rodgers, 2010: 46-47, 64-65).

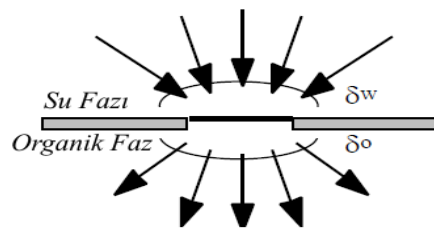
1.6. Mikro – ITIES’ de Difüzyon Türleri

Makro arayüzlere göre mikro sistemlerde matematiksel formülasyonlardaki temel farklılık, yük transferini gerçekleştirecek türün arayüze difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Makro yapılarda lineer difüzyon gerçekleşirken mikro arayüzlerde deneysel şartlara bağlı olarak sadece yarı-küresel difüzyon (asimetrik difüzyon) veya küresel difüzyon (simetrik difüzyon) gerçekleşmektedir (Ohde vd., 2001: 110).

1.6.1. Simetrik difüzyon

Eğer arayüz büyüklüğü mikrometre boyutlarına küçültülürse, difüzyon türü önemli biçimde değişiklik gösterir ve bu değişim Şekil 1.25’ de görüldüğü gibi mikro boyutlardaki arayüzde doğrusal difüzyondan küresel difüzyona doğrudur. Şekil 1.25’ de ince polimer filmde oluşmuş mikrohol destekli arayüzde gerçekleşen difüzyon türü gösterilmiştir.

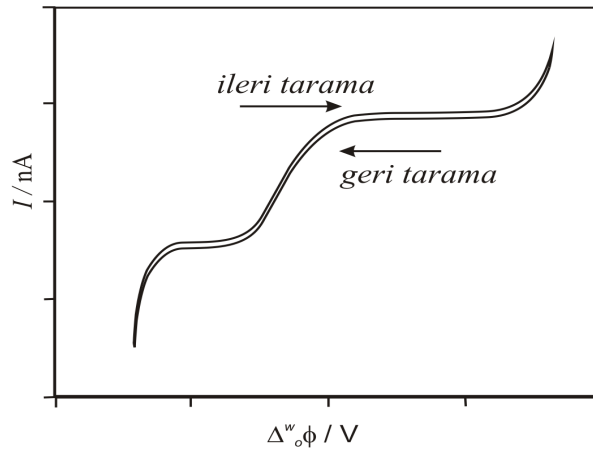
Şekil–1.25 İnce bir mikrohol destekli mikro arayüzde gerçekleşen difüzyon türünün sematik olarak gösterilişi



Meydana gelen bu küresel difüzyon türü *Dönüşümlü Voltametri (CV)* kullanıldığında Kararlı Hal (Steady-state) akımlarının oluşmasına neden olur ve sabit bir tarama hızında uygulanan potansiyele karşı akım değerlerinin ölçülmesiyle küresel difüzyonun bir sonucu olarak Şekil 1.26’ da görüldüğü gibi sigmoidal şekilde voltamogramlar elde edilir. Buradaki difüzyon türü mikro-disk elektrotlarda

gözlenen difüzyon türüyle benzer olduğundan mikro-disk elektrotlar için bilinen elektrokimyasal yöntemler kararlı hal (steady-state) koşulları altında μ ITIES' deki iyon transfer reaksiyonlarına da uygulanabilmektedir (Lee, 1999).

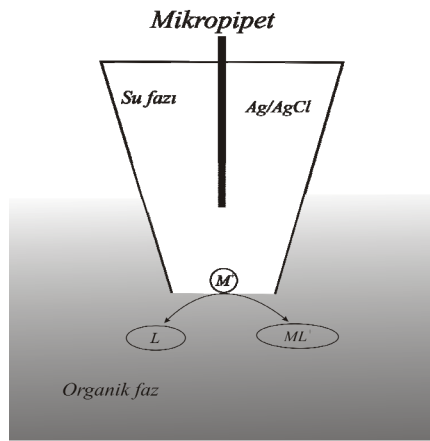
Şekil-1.26 Küresel Difüzyon sonucunda elde edilen kararlı hal voltamogramının örnek gösterimi



Mikropipet deneylerinde organik faz genellikle pipetin dışında yer alır ve iyonoforun pipet ucunda oluşan arayüze doğru difüzyonu sonucunda iyon-iyonofor kompleksinin oluşması ve oluşan bu kompleksin arayüzden ana çözeltiye doğru difüzyonu sonucunda akım ortaya çıkar (TIC mekanizması - Bölüm 1.2.2, Şekil 1.7). Tersine durumda ise akım, iyon-iyonofor kompleksinin ana çözeltiden arayüze difüzyonu sonucunda iyonun serbest hale geçerek tekrar su fazına geçmesiyle oluşur (TID mekanizması - Bölüm 1.2.2, Şekil 1.7). Bu difüzyon esas olarak küresel bir yapıya sahip olduğundan, kararlı hal (steady-state) akımı elde edilir (Beattie vd., 1995a: 168). Bu durumda elde edilen voltamogram ise kararlı hal voltamogramı olarak isimlendirilir (Şekil 1.26). μ ITIES' de gerçekleşen yardımcı iyon transfer (FIT) reaksiyonlarında elde edilen bu kararlı-hal voltamogramlarından da anlaşılacağı üzere ileri taramadaki ve geri taramadaki difüzyon türü aynı şekilde gerçekleşmektedir. $c_{M^+} \gg c_L$ (metal aşırı) olduğu şartlarda ileri taramada elde edilen sınırlı akım, pipet dışında yer alan organik fazdaki iyonoforun Bölüm 1.2.2' de anlatılan “arayüzde kompleksleşme ile transfer” (*Transfer by Interfacial*

Complexation) TIC mekanizmasını destekler şekilde ana çözültiden mikropipet ucunda oluşturulan arayüze doğru küresel difüzyonu ile sınırlıdır. Geri taramada ise ML^+ kompleksi için de Bölüm 1.2.2’ de anlatılan “arayüzde dekompleksleşme ile transfer” (*Transfer by Interfacial Decomplexation*) TID mekanizmasını destekler şekilde yine aynı difüzyon türü gerçekleşir (Şekil 1.27). Aksi takdirde mikropipet içerisindeki türün pipet içinden pipetin dışına doğru lineer difüzyonu nedeniyle pik-şekilli voltamogram elde edilir (Şekil 1.29).

Şekil–1.27 Küresel difüzyonun şematik olarak gösterilişi



1.6.1.1. Steady-State (Kararlı Hal) difüzyon

Elektrokimyasal olarak tersinir bir sistem, herhangi elektrokimyasal sürecin gerçekleşmediği bir potansiyelden akımın türlerin arayüze doğru küresel difüzyonu ile kontrol edildiği potansiyel aralığında potansiyel uygulamasına maruz bırakıldığında sistemin uygulanan potansiyel değerlerine karşı verdiği yanıt akım olarak ölçülür ve bu akım ikinci Fick difüzyon yasasına göre aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir (Lee, 1999: 30; Bard ve Faulkner, 2000: 165, 181).

$$\frac{\partial c_{i(r,t)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_{i(r,t)}}{\partial r^2} + \frac{2D_i}{r} \frac{\partial c_{i(r,t)}}{\partial r} \quad (1.41)$$

burada r , türlerin küresel merkeze olan uzaklığıdır. Eşitlik 1.41 Laplace dönüşüm teknikleri ile yeniden düzenlenerek mikro-yarıküresel elektrotlar için akım-zaman eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir.

$$I = \left[\frac{z_i F A D_i^{1/2} c_i^b}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right] + 2\pi z_i F D_i c_i^b r \quad (1.42)$$

bu eşitlikte r mikro elektrodun yarı çapı, I ise toplam akımı ifade eder.

Steady-state (kararlı-hal) difüzyon türünde difüzyon akısı ($J_{i,d}$), difüzyon tabakası kalınlığı ile ilgili genel düşünce kullanılarak açıklanır.

$$A k_{i,d} = D_i (dc_i/dx)_{x=0} = D_i (c_i^a - c_{i(x=0)}^y) / \delta = I / z_i F A \quad (1.43)$$

burada c_i^y ve c_i^a ; i türünün sırasıyla yüzeydeki ve ana çözeltideki konsantrasyonlarını, δ ise difüzyon tabakası kalınlığını ifade eder ve bu terim sabit farz edilir. Bu ifade bilinen Nernst Yaklaşımıdır. Ancak reaksiyona giren türlerin konsantrasyonu yüzeyde kararlı-halde çok düşük olduğundan mikro elektrotlar için Eşitlik 1.43 yeniden düzenlenerek Eşitlik 1.44 elde edilir.

$$I / z_i F A = (D_i c_i^a / \delta) = (D_i c_i^a / r) \quad (1.44)$$

bu eşitlikte difüzyon tabakası kalınlığını ifadesi olan δ terimi yaklaşık olarak $\delta = r$ farz edilmiştir ve bu terim mikrodisk elektrotlar için $(\pi/4)r_d$ 'ye eşittir (Wightman ve Wipf, 1989)

μITIES' de yarı-küresel elektrotta gerçekleşen bir tersinir iyon transfer reaksiyonu göz önüne alındığında Eşitlik 1.18'de verilen Nernst eşitliğinden dolayı yüzey konsantrasyonlarının oranı Galvani potansiyel farkı ile ilişkilendirilir. Buna göre Eşitlik 1.45 yazılabilir.

$$\left[c_i^{o,y} / c_i^{w,y} \right] = \exp \left[\frac{z_i F}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^{o'}) \right] \quad (1.45)$$

Su fazındaki bir iyon organik faza transfer olduğunda Eşitlik 1.43'te de ifade edilen i türüne ait sırasıyla su fazındaki ve organik fazdaki yüzey konsantrasyonları Eşitlik 1.46 ve Eşitlik 1.47 ile açıklanabilir.

$$c_i^{w,y} = c_i^{w,a} - \left(I / 2\pi z_i F D_i^w r \right) \quad (1.46)$$

$$c_i^{o,y} = c_i^{o,a} - \left(I / 2\pi z_i F D_i^o r \right) \quad (1.47)$$

Su fazındaki i türünün organik fazdaki konsantrasyonu normalde sıfırdır ve bu durumda Eşitlik 1.47' deki $c_i^{o,a}$ terimi ihmal edilir. Böylelikle kararlı hal akımı için Eşitlik 1.42' nin kullanılmasıyla aşağıdaki ifade elde edilir.

$$c_i^{w,a} = \left(I_{ss} / 2\pi z_i F D_i^w r \right) \quad (1.48)$$

Son olarak Eşitlik 1.45' in yeniden düzenlenmesiyle Eşitlik 1.49 elde edilir.

$$\left[\frac{I}{I_{ss} - I} \right] = \left[\frac{D_i^o}{D_i^w} \right] \exp \left[\frac{z_i F}{RT} \left(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^{0'} \right) \right] \quad (1.49)$$

bu eşitliğin logaritması alınarak yeniden düzenlenmesiyle ise aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^{0'} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left[\frac{D_i^w}{D_i^o} \right] - \frac{RT}{z_i F} \ln \left[\frac{I_{ss} - I}{I} \right] \quad (1.50)$$

Bu genel formül μ ITIES' de kararlı hal akımını sağlayan herhangi geometriye sahip elektrotlara uygulanabilir ve mikro-disk elektrotlar için türetilen ifade ile benzerlik gösterir (Bond vd., 1988: 71). Oldukça hızlı gerçekleşen tersinir iyon transfer reaksiyonları için, uygulanan potansiyele ($\Delta_o^w \phi$) karşı $\ln \left[(I_{ss} - I) / I \right]$ grafiğinin eğimi $2.303RT / z_i F$ ' ne eşittir ve bu değer 25 °C (298 °K)' de 0.059 V' a eşittir (Lee, 1999: 33; Bard ve Faulkner, 2000: 179) ve tek değerlikli iyonun transfer sürecinin tersinir olduğunu gösterir (Zhan vd., 2002: 4477; 2003: 43). Ancak su

fazına daldırılmış $Ag/AgCl$ referans elektrodun potansiyelinin su fazındaki klorür iyonlarının konsantrasyonu ile değiştiği göz önüne alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilebilir:

$$\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2}(\text{exp.}) = \Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln(c_{Cl^-}) \quad (1.51)$$

Eşitlik 1.43 ile Eşitlik 1.45 birleştirildiğinde ve $c_{Cl^-} \approx c_{Na^+}$ olarak farzedildiğinde;

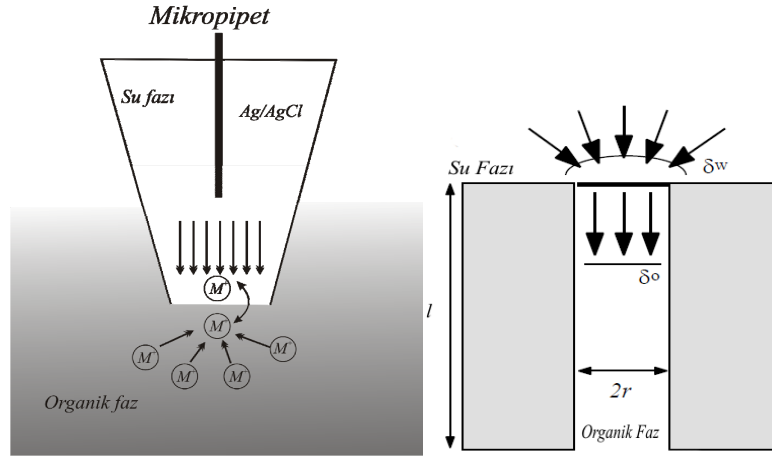
$$\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2}(\text{exp.}) = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{2RT}{zF} \ln(c_{M^{z+}}^w) - \frac{RT}{zF} \ln(\beta_1^0) \quad (1.52)$$

Açıkça görülmektedir ki komplekse ait yarı-dalga potansiyeli $\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2}(\text{exp.})$, su fazındaki metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla birlikte negatif yönde kaymaktadır. Aynı zamanda Eşitlik 1.52'ye göre yarı-dalga potansiyeline karşı su fazındaki metal iyonu konsantrasyonunun logaritması arasındaki doğrusal grafiğin eğimi -118 mV olmalıdır (Han vd., 2003: 1016; Zhan vd., 2002: 4477; 2003: 43).

1.6.2. Asimetrik difüzyon

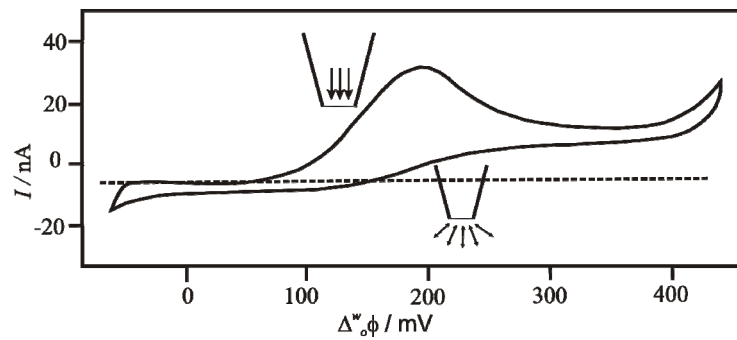
Mikropipet destekli μITIES ' de gerçekleşen difüzyon türü, mikropipet arayüzünün yanı sıra, deneysel şartlara da bağlıdır. Eğer, transfer olan iyon su fazında bulunuyorsa ve yük transferi kendi difüzyonu ile sınırlandırılıyorsa, iyon transferi mikropipetten dışarı doğrusal difüzyonla kontrol edilirken mikropipet içerisine küresel difüzyonla kontrol edilir. Bu türlü iyon transferleri asimetrik difüzyon olarak ifade edilmektedir (Su vd., 2002: 373). Mikrohollerde ise arayüzün mikroholün girişinde meydana geldiği durumlarda mikroholün bir tarafından diğer tarafına mikrohol içerisinde difüze olurken baskın difüzyon türü lineer difüzyondur. Buna karşın, türler mikropipetin içine doğru ya da mikrohole doğru difüze olurken bu kez baskın olan difüzyon türü küresel difüzyondur (Şekil 1.28).

Şekil-1.28 Mikropipet ve mikroholde gerçekleşen lineer ve küresel difüzyonun şematik olarak gösterilişi



Asimetrik difüzyonun gerçekleştiği μ ITIES' de her iki difüzyon türü de dönüşümlü voltametri kullanıldığında kolaylıkla birbirinden ayırt edilebilir. Örneğin mikropipet ucunda oluşturulan mikroarayüzdeki lineer difüzyon voltamogramda pik şeklinde bir akım elde edilmesine, küresel difüzyon ise kararlı hal akım elde edilmesine neden olur (Şekil 1.29).

Şekil-1.29 Lineer ve küresel difüzyon sonucunda elde edilen voltamogramın örnek gösterimi



1.7. Amperometrik Sensörler

Analitik kimyada oldukça yaygın kullanım alanı bulan elektrokimyasal sensörlere (elektrokimyasal algılayıcı sistemler) IUPAC tarafından literatürde getirilen tanım şu şekildedir:

“Elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren ve konsantrasyona bağlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlardır.”

Bu tanımın yanı sıra yine IUPAC tarafından değinilen bir başka önemli husus da kimyasal sensörün doğru ölçüm yapan bir sensör olabilmesi için konsantrasyona bağımlı olarak oluşan elektriksel cevabın hem pozitif (+) hem de negatif (-) yöndeki değişimlere duyarlı olması gerektiği de vurgulanmıştır. Bu özelliğin basit kimyasal sensörler olarak bilinen test çubukları gibi kimyasal sensörlerle genellikle sağlanamadığı da bildirilmiştir. Bunun yanı sıra konsantrasyona bağlı sürekli bir sinyal üretiminin yine mümkün olamayacağı için IUPAC, kimyasal sensörleri “*Dozimetre*” olarak tanımlamıştır (Cammann vd., 1991: 516). Elektrokimyasal sensörlerin yapısına biyolojik maddeler (örneğin enzimler) eklendiği zaman, elektrokimyasal sensörlerin uygulama alanlarından biri olan *biyosensörler* ortaya çıkmıştır (Özsöz vd., 1996: 147).

Çeşitli ortamlardaki kimyasal veya biyokimyasal bileşiklerin belirlenmesi, teknolojik önemlerinin yanı sıra insan sağlığı ile olan doğrudan ilişkileri nedeniyle de büyük önem arzederler. Kimyasal sensörler, bir kimyasal hali, elektrik sinyaline çeviren aygıtlardır ve belirlenecek parçacıkları algılayan bir aktif kısım, algılanan parçacığın oluşturduğu etkiyi ölçülecek nicelik haline çeviren bir dönüştürücü ve dönüştürücünün verdiği sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur. Bir kimyasal durum; farklı konsantrasyonlar, kısmi basınçlar veya atom, molekül ve iyon gibi parçacıkların gaz, sıvı veya katı fazdaki aktivitelerince belirlenir (Temurtaş, 2000).

Kimyasal sensörlerle ilgili olarak yürütülmekte olan çalışmalar iki alanda yoğunlaşmaktadır;

- ✓ Yüksek algılama özelliğine sahip sensör araştırmaları
- ✓ Farklı sensörlerden oluşan sensör dizileri üzerindeki araştırmalar.

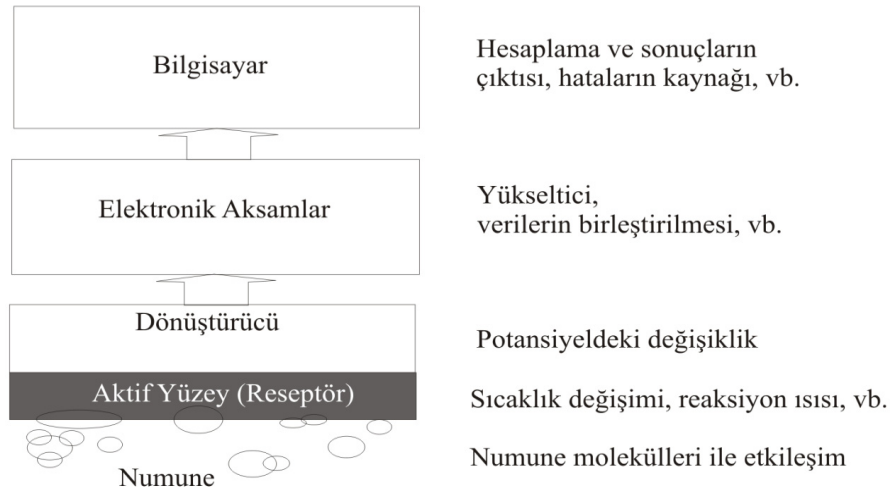
Birinci alandaki çalışmalar duyarlık ve seçicilik gibi önemli sensör parametrelerini iyileştirme üzerinde yoğunlaşmış durumdadır (Temurtaş, 2000).

Kimyasal sensörlerle ilgili olarak yürütülmekte olan çalışmaların ikinci alanı farklı sensörlerden oluşan sensör dizileri ve veri işleme yöntemleri üzerinde odaklanmıştır. Bir karışım içindeki bir bileşiğin ayrı olarak saptanması için sensör dizayn etmek ve geliştirmek çok önemlidir. Fakat tek başına sensör dizaynıyla tam seçicilik gerçekleştirilemez. Bu yüzden çeşitli değişik metotlar bu problemin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. İnsanın koku alma sistemine benzer bir şekilde, farklı sensör dizileri ve bu sensörlerin değerlerini analiz etmek için veri işleme yöntemleri kullanılmıştır (Ratton vd., 1997: 105). Kimyasal ve biyolojik sensörler çevresel algılama alanında çok geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Uçucu organik buharların saptanması için tam seçici sensörler olmadığından, karşı etkileşimleri dikkatli seçilmiş sensörler bir sensör dizisi biçiminde kullanılmak yoluyla değişik çoklu bileşen ve örnek tanıma algoritmaları kullanılmaktadır. Bu sensör elemanlarını seçmek için önemli kriterler; belirli ve yeterli seçicilik ve aynı sonuçları aylarca sonra bile alabilmek için uzun dönemli bir kararlılık, hızlı cevap süresi ve yüksek duyarlılık (Temurtaş, 2000).

1980'lerde ve 2000'li yıllarda, yeni sistemlerle birlikte işlenebilir bilgi toplamak için daha karmaşık ölçüm cihazlarının gerekli olduğu göze çarpar oldu. Kimyasal ve biyolojik sensörler bu amaçla aracı olarak ortaya çıkmıştır. 1980'li yıllarda başlayan ve 2000'li yıllarda geliştirilen temel teknolojileri, analiti tanımlamak için neredeyse sonsuz yetenekleri olan kimyasal ve biyolojik sensörlerle sonuçlanacaktır. Sensörlerin bu yeni nesli, bu yüzyılın sonunda, neredeyse her sektör ve pazarda, toplama ve kontrol sistemlerinin ayrılmaz bir parçası haline gelecektir. Bir kimyasal sensörün temel bileşenlerini şu şekilde tanımlayabiliriz.

Bunlar **Şekil 1.30'** da gösterildiği gibi bir **aktif yüzeyi** (reseptör), bir **dönüştürücü** (transduser) ve bir de **elektronik ve yazılımı** kapsar.

Şekil-1.30 Kimyasal bir sensörün şematize edilmiş şekli



Kimyasal sensörler nispeten yeni ölçüm cihazlarıdır. Yaklaşık 90 yıl öncesine kadar cam pH elektrot, kimyasal bir parametreyi ölçmek için yeterince güvenilir tek kimyasal sensör olarak düşünülebilirdi. 1922' de icat edildiğinden beri devamlı gelişmekte olan bu sensör bile günlük tekrar ayarlanmaya ihtiyaç duyar ve ölçümler çözeltilerde ya da ıslak yüzeyler üzerinde sınırlanır.

IUPAC tarafından verilen tanım, genel olmakla birlikte birçok literatürde de aynı şekilde ifade edilmektedir. Wolfbeis ise 1990 yılında şu şekilde tanımlamıştır.

Kimyasal sensörler; bir tanıma unsuru, bir dönüştürücü, kimyasal konsantrasyonu tersinir ve sürekli olarak rapor etme yeteneğine sahip bir sinyal işlemcisinden oluşan küçük boyutlu cihazlardır.

Tersine çevrilebilirliğin niteliği, birçok yazar tarafından önemli kabul edilmektedir. Bu; sensör sinyallerinin donmaması, yani ölçüm akışında numune konsantrasyonundaki değişikliklere dinamik olarak cevap vermesi anlamına gelir. Kimyasal sensörlerin genellikle aşağıdaki özellikleri kabul edilmektedir.

Kimyasal sensörler; Kimyasal nicelikleri elektrik sinyallerine dönüştürmeli, Hızlıca yanıt vermeli, Uzun bir zaman dilimi içinde etkinliklerini korumalı, Küçük olmalı, Ucuz olmalı, *Spesifik* olmalı, örneğin onlar yalnızca bir analite cevap vermeli ya da en azından bir grup analite karşı *seçici* olmalıdır.

Yukarıdaki liste birkaç madde daha uzatılabilir. Mesela *düşük bir algılama sınırı* veya *yüksek hassasiyet* ifadeleri eklenebilir. Bu, düşük konsantrasyon değerleri tespit edilmelidir anlamına gelir (Gründler, 2006: 6)

(IUPAC 1999): *Kimyasal sensörler genellikle seri bağlı iki temel bileşeni içerir: Kimyasal (moleküler) tanıma sistemi (reseptör) ve bir fizikokimyasal dönüştürücü.*

Kimyasal sensörlerin çoğunda, reseptör analit molekülleri ile etkileşir. Sonuç olarak, onun fiziksel özellikleri dönüştürücünün birkaç yolla elde edebildiği bir elektrik sinyaline dönüşür. Bu elektrik sinyallerini oluşturabilmek için kullanılan dönüştürücülerin çalışma prensipleri birbirine göre farklılık göstermektedir ve kimyasal sensörler de dönüştürücünün çalışma ilkesine göre; Termal Enerji Sensörleri, Elektromanyetik Sensörler, Mekanik Sensörler, Optik ve Radyasyon Sensörleri, Kütle Karşı Hassas Sensörler, Biyolojik Sensörler, Elektrokimyasal Sensörler olarak sınıflandırılırlar.

Yaptığım çalışmaların uygulama alanı dolayısıyla burada üzerinde duracağımız tür Elektrokimyasal Sensörlerin alt başlığı olan Amperometrik Sensörler'dir. Elektrokimyasal sensörleri ve çalışma ilkelerini kısaca aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

Çizelge–1.4. Elektrokimyasal sensörlerin dönüştürme ilkeleri ve ölçüm teknikleri

<i>Sensör</i>	<i>Dönüştürme ilkesi</i>	<i>Ölçülen nicelik</i>
<i>Potansiyometrik</i>	<i>Enerji değişim</i>	<i>Voltaaj (yüksek impedans)</i>
<i>Amperometrik</i>	<i>Sınır akım</i>	<i>Akım (düşük impedans)</i>
<i>Kondüktometrik</i>	<i>Dirençsel</i>	<i>Direnç</i>

Çizelge 1.4' de görüldüğü üzere amperometrik sistemler, sıvı veya gaz formundaki elektro aktif maddelerin *sabit gerilim* altında geçirdikleri akımı ölçmeye dayalı voltametrik bir sistemdir. Uygulanan gerilim, çözeltilerdeki elektrokimyasal dengenin indirgenmeden yükseltgenmeye doğru bozulmasına neden olur. Bu durumda elektrot/çözelti arayüzündeki yük transferi elektriksel akım olarak gözlenir.

Amperometrik sistemlerde akım, elektrokimyasal reaksiyon hızının bir göstergesidir ve *FARADAY* Kanunu ile ifade edilir. (ÖTER, 2007). Faraday Kanununu ise aşağıdaki eşitlikler ile açıklamak mümkündür.

$$Q = zFN = It \quad (1.7.1.)$$

$$\frac{dQ}{dt} = I = zFA \frac{dN}{dt} \quad (1.7.2.)$$

$$\frac{1}{zF} \int I dt = N \quad (1.7.3.)$$

Bir amperometrik sensör uygulanan sabit potansiyeldeki bir akımı ölçer, yani akım-potansiyel eğrisindeki tek bir noktadır. Bir voltametrik sensör akım-potansiyel profili üzerinde birkaç noktayı ya da seçilen bir bölgeyi kaydeder. Bundan dolayı bir amperometrik sensör, sabit potansiyelli bir voltametrik sensördür (Brett ve Brett, 1994: 310).

Amperometrik sensörler potansiyometrik iyon-seçimli elektrotlara benzerdir. ITIES'de denge potansiyel farkı uygun iyon her iki fazda da olduğunda iyonun aktiviteleri ile belirlenir. Üstelik ITIES'deki difüzyon kontrollü iyon transfer akımı transfer olan iyonun konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu nedenle ITIES amperometrik iyon-seçimli elektrot (*ISE*) olarak kullanılabilir.

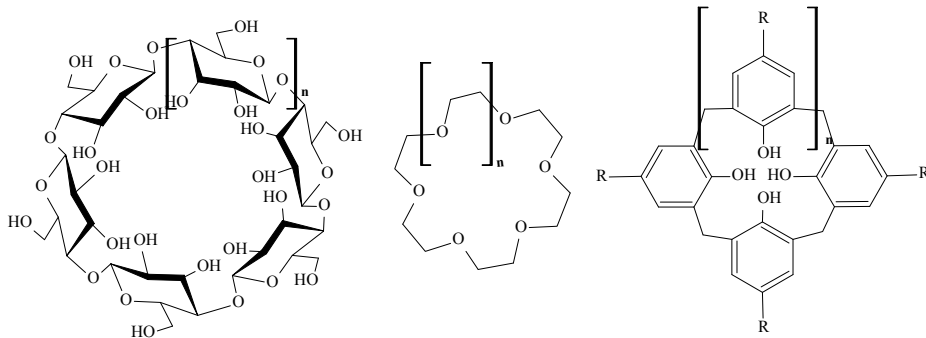
2005 yılında O'Dwyer ve ark. tarafından sıvı/sıvı arayüzde kaliksaren türevi ile yardımcı iyon transferi temel alınarak yapılan bir çalışmada endüstriyel alandaki Ag^+ iyonlarının tayini için bir amperometrik sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kullanılan kaliksaren türevinin Ag^+ iyonlarına karşı seçici olması ise amperometrik sensörlere uygulanabilirliği açısından çalışmanın önemini daha da artırmıştır.

1.8. Kaliksarenler

Ortamda bulunan değerli veya toksik maddeleri geri kazanmak veya maksimum miktarda uzaklaştırabilmek için bazı kimyasal maddeler sentezlenmiştir. Kimyacılar bu amaca hizmet edecek kimyasal maddelerin; değerli anyon, katyon veya nötral molekülleri, veya çevre kirliliğine neden olan toksik yapıları tutmak için; öncelikle boşluklu yapıya sahip olmaları ve kompleks yapabilmek için aralarında yeterli çekimin olması gerektiğini düşünmüşlerdir. Bunun için en uygun bileşik sınıfı olarak host-guest tipi, tersinir kompleks yapabilen makrosiklik bileşikler dizayn edilmiş ve bu bileşiklerin sentezi ve uygulamalarına yönelik pek çok çalışma yapmışlardır (Bozkurt, 2005: 1-2)

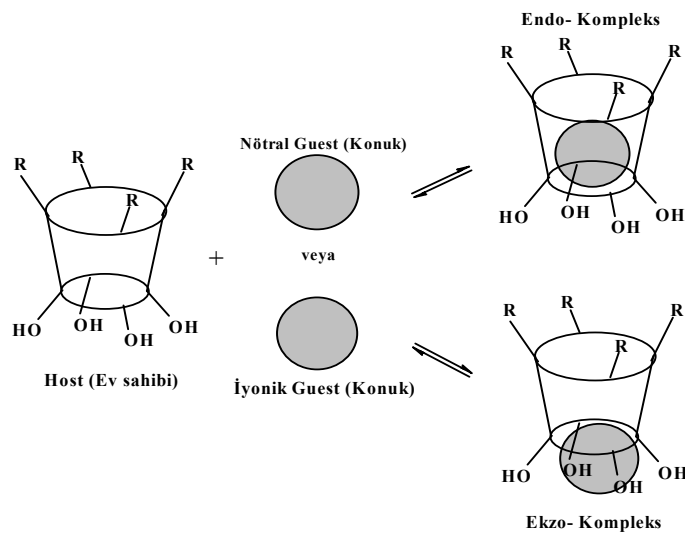
Bu sınıfa ait bileşiklerin ilgili maddeyi taşıyabilmesi için çekim kuvvetinin; moleküllerin hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşim, iyon-dipol etkileşim ve Van Der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşmesi, geometrik yapı olarak da; boşluklu yapıya sahip olması gerektiği düşünülmüştür (Schneider, 1991; Vögtle 1991). Bu tür bileşikleri inceleyen kimya dalına, genel olarak supramoleküler kimya denmiştir. Siklodekstrin, crown eter ve kaliksarenler bu sınıfın üyeleri olarak tanımlanmışlardır. Bu sınıfın üyelerinin istenen özelliği göstermesinden dolayı; bu bileşiklerin uygulamaları ile ilgili daha fazla araştırma yapılmakta ve her geçen gün daha fazla kimyacının ilgisini çekmektedir. Adı geçen moleküller yukarıda tanımlı yapıldığı şekilde halkalı ve geniş hacimli bir yapıya sahiptir (Şekil 1.31).

Şekil-1.31 Supramoleküllerin yapısı



Supramoleküler kimyada kullanılan bileşik gruplarından crown eterler ve siklodekstrinler, birinci ve ikinci kuşak supramoleküller olarak tanımlanırken; bunlara benzer özellik göstermesinden dolayı kaliksarenler de, üçüncü kuşak supramoleküler bileşik sınıfı olarak tanımlanmaktadır (Gutsche, 1989). Siklodekstrinler; organik moleküller ile kompleks yapar ve suda çözünürken, crown eterler; metal iyonları ile güçlü kompleks oluştururlar. Kaliksaren türevleri ise; crown eter ve siklodekstrinlere benzer özellik göstermekle kalmayıp, her ikisine ait özellikleri de kendi başına göstermektedir. Bu bakımdan kaliksaren türevleri supramoleküler kimyada birinci ve ikinci kuşak supramoleküler bileşiklerden daha fazla ilgi görmüştür. Kaliksarenler; geçen yirmi yıl boyunca iyon ya da nötral moleküller için reseptör olmaları sebebiyle, blokların inşasında ya da moleküler yapı iskeletinde çok sık olarak kullanılan bileşiklerdendir (Shinkai, 1993: 8933; Böhmer, 1995: 713). Molekül kütlesi olarak organik kimyada, küçük organik bileşik gruplarının üyelerinden olan kaliksarenler, tek bir host (ev sahibi) molekülün bulundurduğu guest (konuk) için uygun bir boşluğa sahip olduğundan host-guest kompleks formu biçimine çok uygundur (Gutsche, 1982). Bu kompleksler endo- ve ekzo- kompleksler şeklindedir (Şekil 1.32) (Kocabaş, 2007: 20-21).

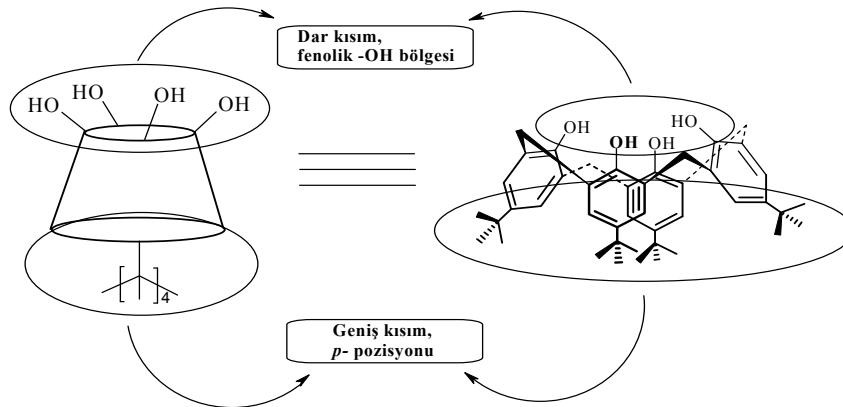
Şekil-1.32 *p*-alkilikaliks[4]aren' in kompleks oluşturma mekanizması



Kaliksarenler, fenol birimlerinin hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleriyle bağlandığı metasiklofan sınıfına ait makrosiklik bileşiklerdir (Gutsche, 1983; 1987). Üyesi olduğu bileşik sınıfında, hemen hemen sınırsız türevlendirebilme potansiyeline sahip olan kaliksarenler; benzersiz üç boyutlu, üstün bir biçime olanak sağlayan bir yapıdadır (Vicens, 1991; 1994; Gutsche, 1998). Öyle ki kaliksarenler; hem fenolik hidroksi gruplarından, hem de *p-tert*-bütil kaliksarenin dealkilasyonu ile *tert*-bütil gruplarının yapıdan uzaklaştırılarak para pozisyonunun boş kalmasıyla para konumundan kolaylıkla fonksiyonlandırılmasına olanak sağlar.

Kaliksarenlerin aril halkaların para konumunda bulunduğu geniş kısma ‘*Upper rim*’, fenolik OH gruplarının bulunduğu dar kısma ise ‘*Lower rim*’ denir (Şekil 1.33).

Şekil–1.33 Kaliks[4]arenin *p*-konumunun ve fenolik OH’larının şematik gösterimi



Kaliksarenler bu kısımların her ikisinden de kolaylıkla türevlendirilebilmeleri nedeniyle farklı konformasyonları ve yapılarında bulunan halka boşluğu sayesinde iyonları ve küçük nötral molekülleri tersinir olarak tutabilirler. Dolayısıyla kaliksarenlerin oldukça geniş ve çeşitli biçimde modifiye edilebilmeleri birçok bilim adamının ilgisini kendi üzerine çekmeyi başarmış ve Şekil 1.32’ de görüldüğü gibi host-guest özellik göstermeleri açısından kompleksleme kimyası (Qureshi vd., 2009: 45), moleküler kataliz (Bozkurt vd., 2008: 618), yük transfer reaksiyonu (Matsumiya vd., 2005: 197) ve kimyasal sensörler (Bingöl vd., 2010: 1538; Careri vd., 1993: 3156) gibi oldukça geniş uygulama alanı bulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

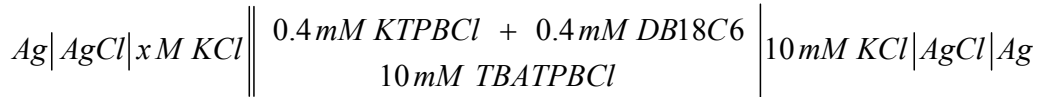
ITIES sistemlerinin gelişiminde çığır açan çalışma olarak değerlendirilen ve 1979 yılında Koryta tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sıvı/sıvı arayüzlerin polarizlenebilirliği deneysel ve teorik olarak açıklanmıştır. Sisteme dış bir kaynakla potansiyel uygulandığı zaman sıvı/sıvı arayüzde gerçekleşen reaksiyonları, katı/elektrolit arayüzünde gerçekleşen reaksiyonlarla karşılaştırmıştır. Ayrıca, iyonofor olarak valinomisinin kullanıldığı uygulamada potasyum ve sodyum iyonlarının yardımcı transferleri çeşitli voltametrik metotlarla incelenmiştir. Supramoleküllerin ITIES'lerde iyonofor olarak kullanılabilineceği ve polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerde yardımcı iyon transfer reaksiyonlarını ilk defa ortaya koyan bu çalışma, ITIES çalışmalarının öncü çalışması olarak atfedilir. Bu çalışmanın ardından hızlı bir şekilde gelişmeye başlayan bu alandaki çalışmalar, 1984 yılında Koryta tarafından toparlanmış; birçok çalışma grubu tarafından geliştirilen ITIES sistemlerine ait arayüz yapıları ve potansiyel dağılımları yorumlanmıştır. Ayrıca, özellikle su/NB ve su/1,2-DCE arayüzlerinden transfer olan birçok iyonun (alkali metal, tetraalkil amonyum iyonları vb.) standart Galvani transfer potansiyelleri listelenmiştir.

1986'dan itibaren ITIES'lerin minyatürleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarla Taylor ve Girault tarafından mikropipetlerle arayüzün desteklenmesi sonucu μ ITIES çalışmalarına da başlanmıştır. Birçok farklı teori ve cihaz isteyen bu çalışmalar özellikle analitik kimyacıların ilgisini çekmiş ve μ ITIES'lerin sensörlerde de kullanılmasına neden olmuştur. Ayrıca, metal mikro elektrotların sahip olduğu parlatma ve hazırlama gibi birçok dezavantajı içermeyen μ ITIES'lerin boyutları nano skalalara kadar indirilebilmektedir. Daha sonra, Campbell ve Girault (1989: 465) mikrohollerle arayüzün desteklendiği çalışmaları da gerçekleştirmiştir.

Shao ve ark. (1991a: 101), mikropipet destekli μ ITIES sistemini kullanarak su/1,2-DCE arayüzünden potasyum iyonunun dibenzo-18-crown-6 ile yardımcı transferini incelemişlerdir. Yardımlı iyon transferinin TIC/TID mekanizmasına göre ilerlediğini gösteren voltamogramlardan faydalanarak oluşan kompleksin stokiyo metrisi ve oluşum sabiti elde edilmiştir. Ayrıca, μ ITIES sistemlerinin

avantajlarının yanı sıra uygulama zorluklarını da vurgulamışlardır. Bu çalışmada kullanılan hücre şematik olarak Hücre 2.1'e verilmiştir.

Hücre-2.1 Potasyum iyonunun DB18C6 ile yardımcı transferinde kullanılan hücre



Ayrıca ITIES'lerin analitik uygulamalarının yanı sıra transfer mekanizmalarının üzerine yapılan birçok açıklayıcı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir (Shao vd., 1991b: 2593; Reymond vd., 1998a: 59; 1998b: 49; Schmickler 1999: 144).

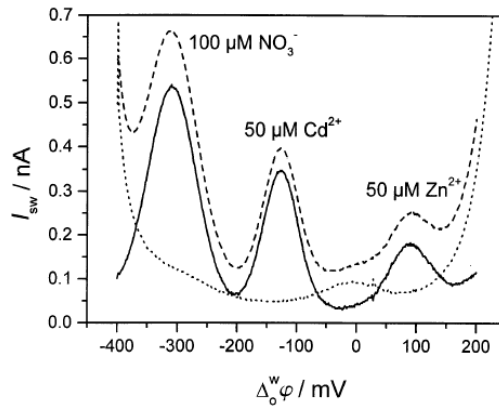
Beattie ve ark. (1995a: 167) da dibenzo-18-crown-6 ile potasyum iyonunun yardımcı transferini incelemişler ve bu çalışmalarında pipet yarıçapının etkisini, potasyum iyonunun ve DB18C6 iyonofor konsantrasyonunun etkisini rapor etmişlerdir. Ayrıca *ac impedans* tekniği ile mikropipet boyutunun arayüz direnci ile ilişkisini araştırmışlardır. Aynı yıl yaptıkları diğer çalışmalarında ise iyon transfer ve yardımcı iyon transfer kinetiği üzerine araştırmalarını yoğunlaştırmışlardır ve yine aynı tekniği kullanarak önerdikleri eşdeğer devre ile arayüz kapasitansı, çözelti direnci vb. parametreleri hesaplamışlardır (1995b: 2961).

Shao ve Mirkin kararlı hal voltametri ile video mikroskopi tekniğini birleştirerek pik akımı yüksekliğinin pipeti doldururken uygulanan basınca bağlı olarak arayüzün içbükey, düzlemsel veya dışbükey bir hal almış olmasına göre değişkenlik gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca cam yüzeyinin hidrofilik olması dolayısıyla pipet içine doldurulan su fazının pipet dış duvarını da kısmi oranda ıslatması nedeniyle pipet dış duvarında oluşan ince su tabakasının da pik akımı yüksekliğini artırdığına dikkat çekerek pipet dış duvarının hidrofobik yapılması gerektiğini ve bu tabakanın oluşumunun pipet dış duvarının silanmasıyla engellenebileceğini savunmuşlardır (1998: 3155).

Wilke ve Wang (1999: 9), mikro yapıya sahip su/nitrobenzen arayüzündeki çalışmalarında organik faza ekledikleri *N,N,N,N*-tetrabütil-3,6-dioksoctan-

ditiyoamid (ETH1062) sayesinde bazı ağır metalleri taşımış ve bu sistemin kimyasal sensör olarak kullanılması üzerine incelemelerde bulunmuşlardır. Elde ettikleri voltamogramlardan biri Şekil 2.1’de verilmiştir.

Şekil–2.1 Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının transferine ait *Kare Dalga Voltamogramı* (SWV)



Wickens ve ark. (2000: 149), ITIES sistemlerinde voltamerik çalışmayla kaliksaren türevlerini kullanan ilk grup olmuştur. Çalışmalarında, Na^+ ve K^+ için su/1,2-DCE arayüzünden iyon transferi çalışmalarını incelemiştir.

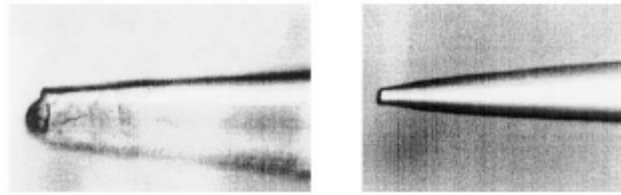
Liu ve Mirkin, hazırladıkları reviewde sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonlarının önemine dikkat çektikten sonra, bu sistemlerde kullanılan hücreleri rapor etmişlerdir. Bunun yanı sıra, yük transfer reaksiyonlarının sadece kimyacılar için değil farmakologlar için de önemli olduğu vurgulanmıştır (2001: 670).

Mikro su/organik çözelti arayüzünde iyon transferinde voltametrimin uygulamasını genişletmek için voltamogramların ölçümünde temel faktörler, dönüşümlü voltametri ile sistematik olarak araştırılmıştır. Düşük mutlak dielektrik sabitli organik çözücüler ve alkollerin, klasik voltametrinde kullanımlarına ilaveten organik faz olarak mikro w/o arayüzünde de voltametrimin uygulanabileceği bulunmuştur (Ohde vd., 2001: 110).

Tong ve ark. (2001: 52) mikropipetlerin agar jel ile hazırlanan su fazı ile doldurmuşlar ve elde ettikleri mikroelektrotların iyon ve yardımcı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılabileceğini göstermişlerdir. Aynı zamanda agar-jel olarak

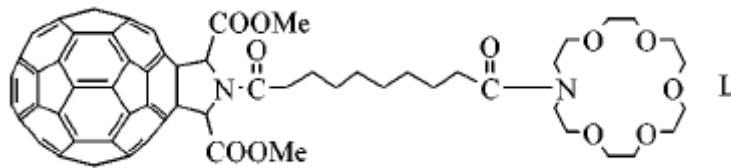
hazırlanan mikropipetlerin silanlanmasına gerek olmadığından bahsetmişlerdir. Ayrıca mikropipetlerde görülen mekanik stabilizasyon sorununun da bu yolla çözülebileceğini savunmuşlardır. Elde ettikleri agar-jel mikroelektrotlara ait görüntüler Şekil 2.2’de verilmiştir.

Şekil-2.2 Çeşitli agar-jel mikropipet uçlarının optik mikroskop ile çekilmiş fotoğrafları



ITIES’in amperometrik sensör olarak kullanılmasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalardan biri olan ve iyonofor olarak fuleren (Şekil 2.3) türevinin kullanıldığı çalışmada, alkali metal iyonlarının yardımcı transferleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre meal iyonları için seçicilik sıralaması Na(I)>Li(I)>K(I) olarak bulunmuştur (Su vd., 2002: 373).

Şekil-2.3 Alkali metal iyonları için iyonofor olarak kullanılan fuleren türevi



Yuan ve Shao, 2002 yılında Dibenzo-18-crown-6 yapısını toprak alkali metallerle su/1,2-DCE arayüzünde voltametik olarak incelemişlerdir. Bu çalışmada, iyon transfer mekanizmaları ve termodinamik sabitlerinin yanısıra iyon transferinin kinetik sabitlerini de belirlemişlerdir.

Zhan ve ark. (2003: 43), alkali metal iyonlar için 5,11,17,23-butyl-25,26,27,28-tetra-(ethanoxycarbonyl)-methoxy-calix[4]arene türevini kullanarak su/1,2-DCE

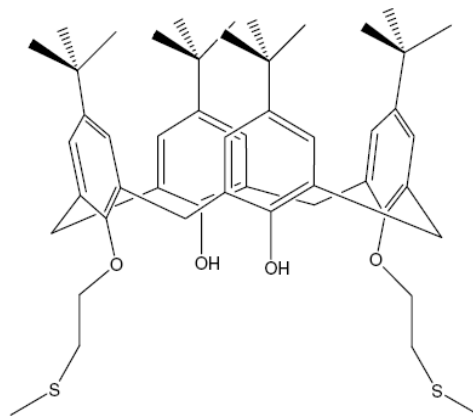
arayüzünden iyon transfer çalışmasını gerçekleştirmiş ve oluşan komplekslerin stokiyometrisini ve oluşum sabitlerini belirlemiştir. Daha sonra da oluşan sistemlerin amperometrik sensörler için uygulanabilirliği üzerine yorumlarda bulunmuştur.

Chen ve ark. (2004: 24) mikro ve nano pipetler kullanarak protonlanmış 20 temel amino asitin su/organik çözelti arayüzünde DB18C6 iyonoforu ile yardımcı transferlerini incelemişler, yardımcı iyon transferlerinin TIC/TID mekanizmasına göre gerçekleştiğinden bahsetmişlerdir. Aynı zamanda bu çalışmanın biyomembranlarda mobil iyon taşıyıcı ile amino asitlerin nasıl taşındığı konusunda fikir sahibi olunmasına yardımcı olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Samec ve ark. (2004: 21), mikro, nano ve mikro-hol yapıya sahip ITIES'lerin üzerine oldukça geniş bir incelemede bulunmuş ve bu çalışmaların avantaj ve dezavantajları üzerine yorumlarda bulunmuşlardır.

2005 yılında O'Dwyer ve ark., makro-ITIES sistemlerinde kaliksaren türevidir (Şekil 2.4) kullanarak Ag(I)'nin yardımcı iyon transferini, dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirmişler ve transferin TIC mekanizmasına uygun olduğunu ortaya koymuşlardır. Metal:ligand oranına göre değişen bir stokiyometri gösteren kompleksleşme reaksiyonunun, analitik uygulamalar için seçiciliği irdelemiştir.

Şekil-2.4 Ag(I) iyonu için iyonofor



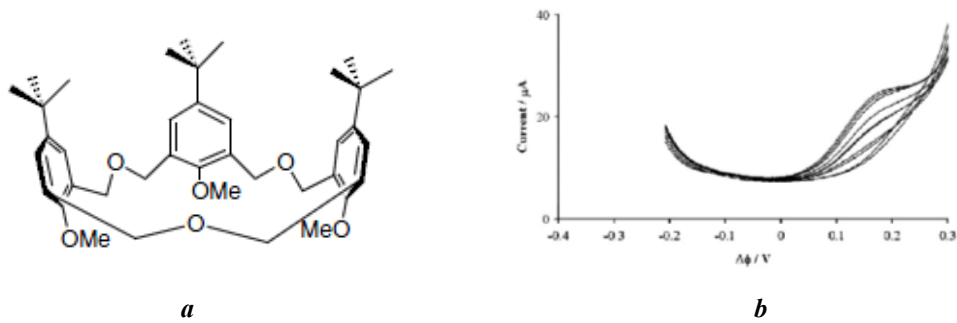
Jing ve ark. (2006: 428) mikro ve nanopipet destekli sıvı/sıvı arayüzdeki yük transfer reaksiyonlarının dopamin gibi küçük, biyolojik olarak öneme sahip moleküllerin belirlenmesinde de kullanılabilirliğini belirtmişler ve buna benzer

moleküllerin transfer davranışlarının anlaşılmasının biyosensörlerin oluşturulmasında önemli bir yardımı olacağını savunmuşlardır.

Bunların yanı sıra, ITIES'ler elektrokimyanın elektroanaliz, faz-transfer katalizi ve elektrokataliz gibi uygulamalarında da yer bulmuştur (Samec 2004: 2147). Bu reviewe göre, son 10 yıl içerisinde birçok çalışma μ ITIES'lerin sensör olarak kullanılabilirliği üzerine olmuştur. Bu çalışmalardaki asıl amaç, ITIES'lerin sensör (amperometrik sensör vb.) olarak kullanılmasının yanı sıra sıvı/sıvı arayüzde meydana gelen yük transfer olayının mekanizmasını anlamayı kapsamaktadır. Sonuç olarak, birçok sahada uygulamalarının bulunmasından dolayı ITIES sistemleri üzerine araştırmacıların ilgisi halen oldukça fazla olmakla birlikte daha bir çok sahada da uygulama alanı bulabileceği öngörülmüştür.

2008 yılında Herzog ve ark., homo-okso kaliksaren (Şekil 2.5a) türevini kullanarak su/1,2-DCE arayüzünden dopamin, Na^+ ve K^+ iyonlarının yardımcı transferini çalışmışlardır. Oluşum sabitlerinin belirlendiği çalışmada, kare dalga voltametriyle (Şekil 2.5b) dopamin için tayin sınırını $3.8 \mu\text{M}$ olarak belirlemişlerdir.

Şekil-2.5 a. Homo-okso kaliksaren türevi **b.** Elde edilen kare dalga voltamogramları



2010 yılında ise Ali Benvidi ve ark., mikropipet destekli su/1,2 DCE arayüzde Cd^{+2} iyonunun 1,10-Phenanthroline (phen) ile yardımcı transferini incelemişlerdir. Metal aşırı ve ligand aşırı olmak üzere iki farklı şartta çalışmalarını sürdürmüşler ve her iki durum için de dönüşümlü voltametri tekniğini kullanmışlardır. $25 \mu\text{m}$ çapındaki mikropipet ile yaptıkları çalışmada su fazında ise destek elektrolit olarak

Li_2SO_4 kullanışlar ve elde ettikleri sonuçlara göre transferin 1:3 (Cd^{+2} :iyonofor) stokiometrisine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Çalışmanın Amacı;

Bölüm 1.8.'de belirtildiği gibi, kaliksaren türevlerinin kimyada uygulama alanları ve önemi her geçen gün artmaktadır. Metallerle karşı oldukça seçici olabilen kaliksaren türevleri, oluşturdukları komplekslerinin de sağlam yapılı olmasından dolayı kimyacılar tarafından birçok çalışmada kullanılmaktadır.

Elektroanalitik metotlardaki gelişmelerle birlikte daha fazla uygulama alanı bulan ve elektrokimya alanında kendine ait bir yer oluşturmaya başlayan ITIES çalışmaları, gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Biyolojik membranlar ve onları çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüz ile benzer özellik göstermesinden dolayı, farmakoloji ve biyoloji alanında ilgi çekmeye başlayan ITIES sistemleri, amperometrik sensör uygulamalarında da kullanılabilmesinden dolayı biyokimyacılar için büyük öneme sahiptir. Amperometrik sensör çalışmalarının birçoğu, ITIES sistemlerinde seçiciliği arttıran yardımcı iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ayrıca bu çalışmalar sadece seçicilik gibi özelliklerin incelenmesinin yanı sıra, transfer karakterizasyonunu (mekanizma, oluşan kompleks kararlılığı vb.) belirlemeye yönelik de yapılmaktadır. Çünkü bir sensörün optimizasyonunun yapılmasında bu özellikler de önemli bir yere sahiptir.

Özellikle alkali ve toprak alkali metallerin yardımcı transferlerine ait birçok çalışma yapılmasına rağmen, kaliksaren türevleri ile yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bu çalışmada bölümümüzde daha önce sentezlenmiş ve yeni sentezlenen kaliksaren türevlerinin μITIES sistemlerinde iyonofor olarak kullanılması düşünülmüş ve elde edilebilecek yardımcı iyon transfer reaksiyonlarına ait karakterizasyonların dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, literatürde az sayıda bulunan kaliksaren türevleri μITIES 'de kullanılmış olacaklardır. Ayrıca bu çalışma Türkiye'de μITIES 'lerin elektrokimyası ve amperometrik sensörlere uygulanabilirliği üzerine yapılan ilk çalışmadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışmamızda organik faz olarak kullanılan organik çözücülerin yüksek saflıkta (min. %99,5 G.C. Grade) olmasına dikkat edilmiştir. Su fazı projemizden temin edilen ultra saf su cihazımız kullanılarak taze elde edilmiştir. Sentez basamaklarında kullanılan çözücülerde yüksek saflıktadır.

✓ *Organik faz;*

Çalışmamızda, yapılan ön denemelerle belirlenen deneysel şartlarda organik faz olarak en uygun çözücünün 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) olduğu belirlenmiştir. Sıvı/sıvı arayüzdeki elektrokimyasal ölçümlerde yaygın olarak kullanılan organik çözücülerin dielektrik sabitleri ve yoğunlukları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge–3.1 ITIES’de En Yangın Kullanılan Organik Çözücüler ile 298 K.’deki dielektrik sabitleri ϵ_r ve yoğunlukları ρ

Çözücü	ϵ_r	ρ (g/cm ³)
Alifatik		
1,2-Diklorethan	10,36	1.2458
1,6-Diklorheksan	8,6 ^a	1.0677
2-Oktanöl	9,51 ^b	0.820
Aromatik		
Nitrobenzen	34,82	1.1984
<i>o</i> – nitrofenil oktil eter	24,20	1.0410 ^b
Benzonitril	25,90 ^b	1.0093

^(a)308 K. ^(b)293 K.

(*)Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition,Bölüm 32, 2006: 608

Deneyin gerçekleştirileceği hücredeki organik çözeltinin hazırlanmasında kullanılan organik çözücü, bir gün öncesinden su ile doyuruldu. Hazırlanan bu doygun organik çözücü kullanılarak çeşitli destek maddeler içeren organik çözeltiler hazırlandı. Daha sonra da destek maddelerimizi içeren bu organik çözeltiler, çeşitli konsantrasyonlardaki ligand çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı.

✓ *Su fazı;*

Hücrede kullanılacak olan deiyonize su bir gün öncesinden organik çözücü ile doyuruldu. Elde edilen doygun su ile farklı konsantrasyonlarda metal iyonu içeren hücrede kullanılacak su fazı elde edildi.

✓ *Metal çözeltileri;*

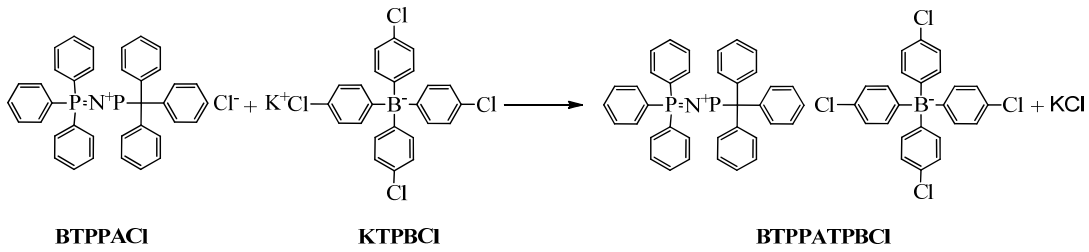
Çalışmalarda kullanılan tüm metal tuzları analitik saflıktadır. Metal çözeltiler, metallerin klorür, nitrat veya sülfat tuzlarının (hücre yapısına göre), doygun su fazında çözülmesiyle hazırlandı. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metal çözeltilerinden 10µl'lik mikrosiringa ile pipet içerisine doldurularak mikro elektrotlar elde edildi. Çalışmamızda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yanı sıra Ag(I) ve Hg(II) gibi geçiş metal iyonları kullanılmıştır.

3.1.1. Destek maddesinin sentezi

Çalışmada kullanılan destek maddeler kullanılacağı faza göre değişmektedir. Organik faz için kullanılan destek maddesi BTPPATPBCl'dir ve ticari olarak satılmamaktadır. Bundan dolayı, organik fazda kullanılan destek maddesinin tuzu literatürlere göre sentezlendi. Bu tuz ve sentezi aşağıda verilmiştir. İyonofor konsantrasyonunun aşırı tutulduğu durumda düşük metal konsantrasyonları için yapılan çalışmalarda ise su fazı için destek maddesi olarak MgCl₂ tuzu kullanıldı.

BTTPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat)): Çalışmada kullanılan başlıca destek maddesi olan bu organik tuzun (Şekil 3.1) sentezi için, bis(trifenilfosforanilidin) amonyum klorür (BTTPACl, Aldrich) ve potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat) (KTPBCl, Fluka) tuzları 2:1 oranında aseton/su karışımında ayrı ayrı çözüldükten sonra karıştırıldı. Oluşan pamuksu beyaz çökelek süzüldü. İki defa asetonda kristallendirildi ve vakumda kurutuldu (Lee, 1999).

Şekil-3.1 BTTPATPBCl tuzunun yapısı



3.1.2. Kaliksarenlerin sentezi

Çalışmamızda temin edilen 11 adet kaliksaren türevinin su/1,2-DCE mikro arayüzünde alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metalleri (Ag⁺ ve Hg²⁺) için yardımcı iyon transfer karakterleri incelenmiştir. Bunlara ait yapılar elde etme sırasına göre Ek-1'de verilmiştir. Bunlardan 3'ü (K1-K3) Pamukkale Üniversitesi ve 2'si (K4, K11) bölümümüzdeki diğer çalışma gruplarından temin edilirken, 6'sı (K5, K6, K7, K8, K9, K10) ise bölümümüzde birlikte çalıştığımız organik kimya çalışma grubumuz tarafından proje kapsamında ilk defa sentezlenmiştir. Sentez noktasında, literatürde seçicilik gösterdiği bilinen yapılar göz önünde bulundurulmuştur. İlk defa proje kapsamında sentezlenen yapılar, kaliksaren türevleri ile ilgili kitap (Asfari vd., 2001) ve son yıllarda yayınlanmış derlemeler (Arora vd., 2007: 172; Ludwig, 2000: 103) gibi birçok kaynak göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Özellikle azocalixarenlerin yüksek seçicilik göstermesinden (Kao vd., 2005: 2912) dolayı öncelikle bunlara ait türevler öncelikle elde edilmiş ve incelenmiştir. Ancak, bu türevlerin yardımcı transferlerinin gözlenememesi veya çalışma için gereken miktarlarda çözünmemesi (1-25 mM) gibi özelliklerinden dolayı karbonil, halkalı ve

heterosiklik yapılar içeren kaliksaren türevleri hedeflenmiş ve bunlarda başarıya ulaşılmıştır.

Sentezlenecek türevlerin belirlenmesinde asıl olan diğer bir hedef ise, sentezlenecek türevin sadece 1,2-DCE fazında yeterince çözünebilmesi değil aynı zamanda 1,2-DCE/su arayüzünde yüksek değerli bir dağılma katsayısına ($\log P = \log(c_{1,2-DCE}/c_{su})$) sahip olmasıdır. Bunun için, sentezlenmeden önce yapıya ait olan dağılma katsayısı AlogP programı (Tetko vd., 2005: 453) ve Steyaert yaklaşımı (Steyaert vd., 1997: 401) kullanılarak teorik olarak hesaplanmaktadır. $\log P$ değeri mümkün olduğunca büyük olan ($\log P \gg 3$) yapılar tercih edilmektedir. Aksi takdirde çalışma aralıklarında kaliksaren türevinin kendine ait transfer piki (yardımlı proton transferi) ortaya çıkmaktadır ki bu da istenmeyen bir olaydır.

Çalışmamız için temin edilen kaliksaren türevlerini elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki gruplara ayırabiliriz;

K1 kodlu olan yardımcı proton transferine neden olmuştur. Bunu engellemek için farklı pH'larda ölçümler alınmıştır. Yardımlı proton transferinin engellemek için yapılan pH taramasında, her iki madde içinde uygun çalışma aralığı saptanamamıştır.

K3, K5, K10 kodlu olanlar çalışmamız için gerekli olan 1,2-DCE fazında hiç veya yeterli miktarda çözünmemişlerdir. Bu durum iyonofor konsantrasyonu etkisini incelememizi engellemektedir. Dolayısıyla karakterizasyon analizi yapılamamaktadır.

K2, K6, K7, K9, K11 kodlu olanlar ise yapılan detaylı çalışmalarımızda, hedeflenen metal iyonlarının yardımcı transferlerine ait herhangi bir transfer piki (veya analize uygun bir pik) vermemişlerdir.

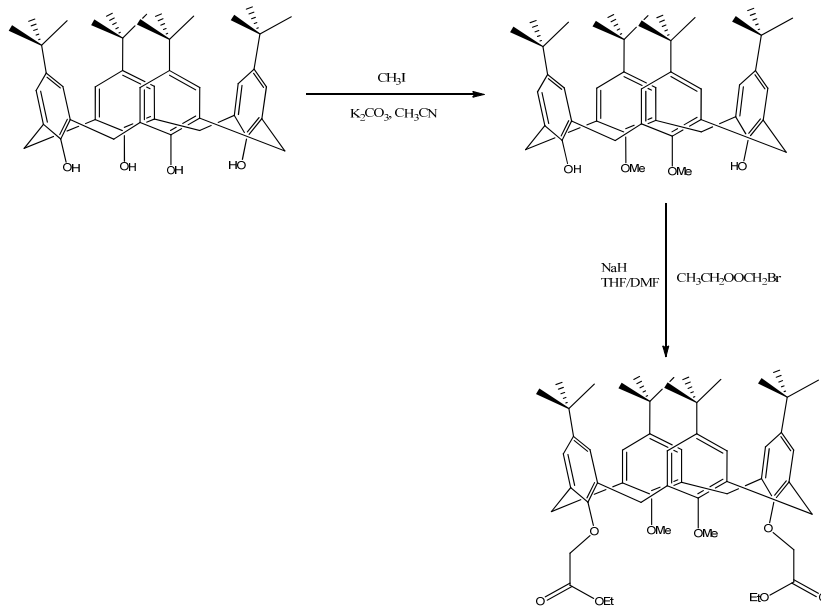
K4 (*BDDC4*) ve K8 (*OPEC*) kodlu olanlarda ise çalışmamıza uygun transfer pikleri elde edilmiş ve gerekli çalışmalar yapılmıştır. Bunlara ait sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda 2 adet kaliksaren türevine ait yardımcı iyon transferlerinin analize uygun olduğu belirlenmiştir. Bunlardan bir tanesi (*BDDC4*) literatürde verilen metotla sentezlenirken, ilk defa sentezlenen diğer yapının (*OPEC*) detaylı sentez metotları ve analiz değerleri aşağıda verilmiştir. Analiz sonuçları ise EK-2'de sunulmuştur.

3.1.2.1. *BDDC4* sentezi

Literatürde daha önce mevcut olan 5,11,17,23-tetra-terciyer-butil-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]aren (*BDDC4*)'ün sentezi Collins ve ark. (1991: 3137) tarafından verilen metot kullanılarak sentezlenmiş ve analizi yapılmıştır. Bu maddeye ait sentez şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.

Şekil-3.2 *BDDC4* sentezi

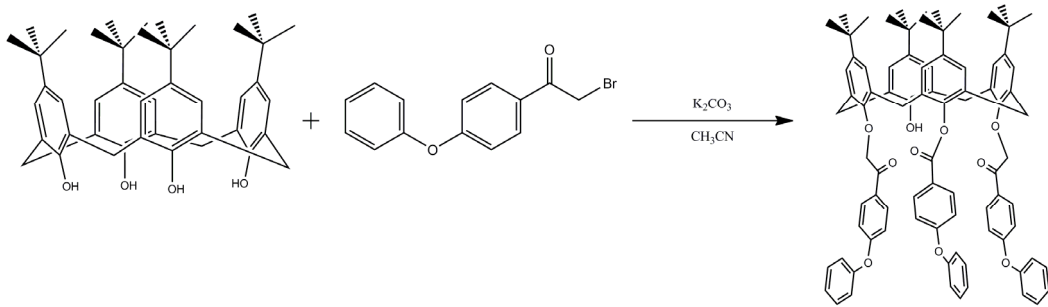


3.1.2.2. *OPEC* sentezi

Şekil 3.3'de sentez şeması verilen 5,11,17,23-tetra-terciyer-butil-25,26,27-tri-2-oksi-1-(4-fenoksifenil)etanon-28-hidroksi kaliks[4]aren (*OPEC*) proje kapsamında ilk defa sentezlenmiştir. 100 mL'lik iki boyunlu balona ilave edilen 1.29 g (2 mmol) 5,11,17,23-tetraalkil-25,26,27,28-tetra-hidroksi kaliks[4]arene ve 1.2 g (8,8 mmol) K_2CO_3 asetonitrilde (80 mL) bulamaç haline getirildi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 2.56 g (8.8 mmol) fenoksi fenasil bromür ilave edildi ve reaksiyon ultrasonik banyoda $60^\circ C$ 'de (40 KHz) gerçekleştirildi. Reaksiyon İnce Tabaka Kromatografisiyle takip edildi. 18 saat sonra çözücü vakum

altında uzaklaştırıldı ve kalan katının üzerine su ilave edildi. Karışım 1N HCl çözeltisi ile asitlendirildi ve ürün süzöldü. Katı, su ile yıkandı, açık havada kurutuldu ve $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ karışımından kristallendirildi. Saf ürün %58 verimle elde edildi.

Şekil-3.3 OPEC sentezi



EK-2’de FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ grafikleri verilen *OPEC* yapısı için; E.N.: 129-132 oC ; δH (400 MHz, CDCl_3): 7.96 (s, 1H, ArOH), 7.65 (d, 6H, ArH), 7.33 (t, 3H, ArH), 7.00-7.30 (m, 8H, ArH), 6.95 (d, 6H, ArH), 6.88 (d, 12H, ArH), 5.23 (s, 6H, - OCH_2CO), 4.33 (d, 4H, Ar- CH_2 -Ar), 3.38 (d, 4H, Ar- CH_2 -Ar), 1.17 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (s, 27H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

3.2. Kullanılan Cihazlar

✓ *Sentez aşamasında;*

Erime noktası tayinleri SRS EZ-Melt MPA120 (USA) marka cihaz ile yapıldı. ^1H NMR spektrumları çözücü olarak CDCl_3 ve $\text{DMSO-}d_6$ kullanılarak Bruker 400 MHz cihazından elde edildi. (Selçuk Üniversitesi, Konya). Perkin Elmer Spectrum100FT (USA) cihazı ile FT-IR ölçümleri yapılmıştır.

✓ *Elektrokimyasal çalışmalarda;*

Çalışmada dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi ve ac impedans gibi elektrokimyasal ölçümler için *IVIUM* marka *Compactstat* (IVIUM Technologies, Hollanda) model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanıldı. Ölçüm alınan elektrokimyasal hücre Faraday kafes görevi yapan *BAS* marka *C3* hücre standının içerisine yerleştirilmiştir. Ölçümler bu cihaza ait *Ivium Soft Release 1.752* versiyonu olan yazılımla yürütüldü. Buradan elde edilen ölçümler için gerekli analizler *Origin v7.5®*, *Microsoft Excel 2007®* ve *Sigma Plot v9.0®* yazılımları ile gerçekleştirildi.

Referans elektrotların elde edilmesinde gerekli akım-potansiyel ayarlarında kullanmak için dijital multimetre ve dijital güç kaynağı kullanıldı.

✓ *Mikropipet Çekiminde;*

Mikropipetlerin elde edilmesinde, proje kapsamında temin edilen *Sutter* marka kombine dijital *P-1000* model (Sutter Instrument, U.S.A.) pipet çekici kullanılmıştır. Çekilen pipetler bilgisayar destekli *Motic* marka *AE-20/21* model mikroskopla (inverted) incelendi ve resimleri bu mikroskopla entegreli *Moticam 1000 1.3 MP (megapixels)* model kamera ile çekildi. Resimleri çekilen pipetlerin boyutunu belirlemek amacıyla bu cihaza ait *Motic Image Plus 2.0* versiyonu olan yazılım kullanıldı.

✓ *Diğer ölçümlerde;*

pH ölçümleri *Mettler-Toledo InLab® 412* model özel yapım mikro cam elektrot kullanılarak *Thermo SCIENTIFIC ORION 5 STAR* marka digital pH metre ile yapıldı. Deiyonize su eldesinde en az 18,2 M Ω 'luk dirence sahip üretim yapabilen deiyonize su cihazı (*Milli Direct-Q_{UV}* model, *Milipore* marka) kullanıldı.

3.3. Elektrot Türleri ve Eldesi

Karşıt elektrot ticari olarak elde edilen ve yüksek oranda saf olan 0.2 cm çaplı platin telden oluşmaktadır. Platin tel, bek alevinde ısıtılıp asetonla yıkandıktan sonra sisteme yerleştirildi. Referans elektrotlar ise su fazının içerdiği destek maddesinin anyonuna bağlı olarak Ag/AgCl telden oluşmaktadır. Bu referans elektrotlar laboratuvar şartlarında elde edildi (Akgemci vd., 2008: 1354). Buna göre, yüksek saflıkta (>%99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (KCl gibi) içeren çözeltiye daldırılır. Birkaç damla uygun türde asit (HCl) ilave edilir. Gümüş tel güç kaynağına anot olarak tutturulduktan sonra katot olarak da platin tel gibi inert bir tel çözeltiye daldırılır ve katoda bağlanır. Güç kaynağı 2-3 V olarak ayarlanır ve çalıştırıldıktan sonra, 45 saniye boyunca sisteme güç uygulanır. Elektroliz sonucu gümüş telin yükseltgenmesiyle oluşan gümüş iyonları ortamda bulunan anyon (Cl⁻) ile birleşir. Oluşan gümüş tuzu su fazında çözünmediğinden dolayı anot (gümüş tel) üzerine birikir ve gri-siyah tonlarda bir tabaka oluşturur. Daha sonra sistemden çıkarılan Ag/AgCl teli su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

3.4. Deneysel Şartların Optimizasyonu

3.4.1. İç referansın transferi

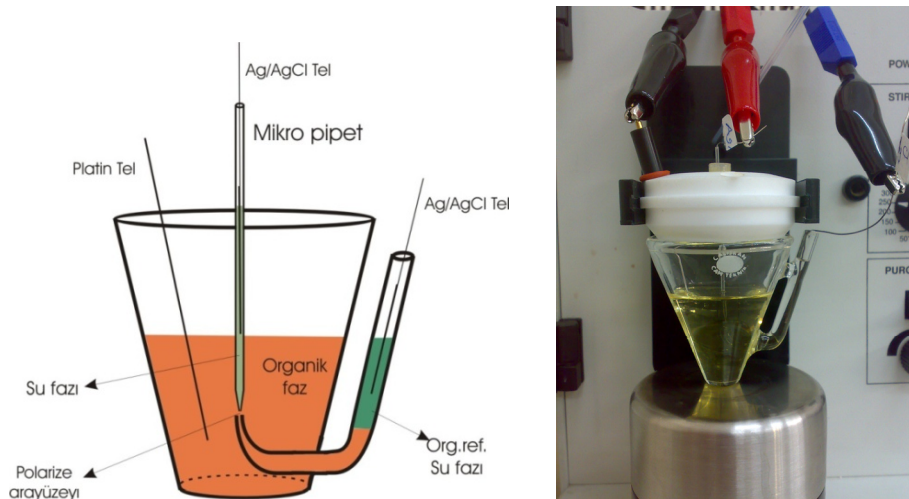
ITIES’de yapılan çalışmalarda, dış kaynakla uygulanan potansiyeli (E) Galvani potansiyel skalasına ($\Delta\phi$) dönüştürmek için her deney sonunda su fazına iç referans eklendi. Bu çalışmada, iç referans olarak tetraalkilamonyum klorür tuzu olan tetraetil amonyum (TEACl) tuzu kullanıldı. TATB kabullenmesine göre standart Galvani transfer potansiyeli bilinen ve tersinir transfer karakteristiğine sahip bu tuzun katyonlarının (TEA⁺) su/1,2-DCE arayüzünden transfer potansiyeli, kullanılan elektrokimyasal hücrede belirlendi. Elde edilen transfer piklerinin tersinir karakterizasyonları doğrulandı.

Yapılan çalışmalarda her deney sonunda su fazına uygun konsantrasyonda (0,75 mM) eklenecek olan iç referans, elde edilen yardımcı iyon transfer pikleriyle örtüşmeyecek ve bu piklerin analizini zorlaştırmayacak şekilde seçildi.

3.4.2. Deney düzeneği (Elektrokimyasal hücre)

Hazırlanan mikropipetlerle ölçümlerin alındığı üç elektrotlu μ ITIES hücresi (Şekil 3.4a) özel olarak Çalışkan firmasına (Ankara) borosilikat camdan yaptırılmıştır. Faraday kafesi görevini sağlamak için BAS marka (USA) C3 hücre standına yerleştirilmiş ve gerekli elektrot bağlantıları sağlanmıştır (Şekil 3.4b).

Şekil-3.4 a. Kullanılan μ ITIES hücresi b. C3 hücre standına yerleşimi



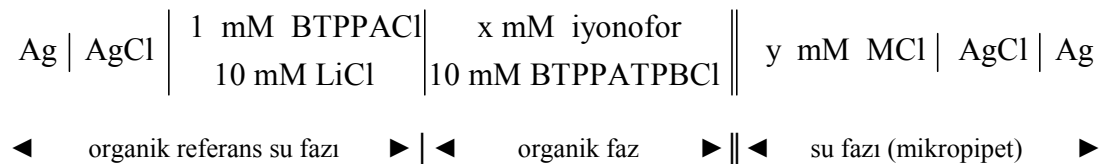
Hücre, borosilikat camdan özel olarak imal ettirilmiştir. Turuncu bölge, iyonoforu ve destek maddesini içeren organik fazı temsil ederken, yeşil renkli bölge (sağ taraftaki bölme) organik referans su fazını, orta kısımda görülen mikropipet içerisindeki açık yeşil renkli bölüm ise transferi gerçekleştirilecek metal iyonunu ve varsa destek maddeyi ihtiva eden su fazını göstermektedir. “Polarize Arayüz” olarak okla gösterilen, çözeltilerin arasında oluşan arayüz, Bölüm 1.3.3’de anlatıldığı gibi polarizlenebilen bir arayüzdür. İyon transfer reaksiyonunun gerçekleşeceği bu arayüzün alanı elde edilen pipet yarıçapına göre değişiklik göstermektedir. Sağ

bölmedeki yeşil renkli faz ise Bölüm 1.3.3'deki gibi polarizlenemeyen bir arayüzdür ve organik fazın referans sistemini oluşturur.

Sisteme organik faz ve referans çözeltisi ilave edildikten sonra, izlenecek transferin takip edileceği arayüzü (sol bölme) oluşturmak için gerekli su çözeltisi ile doldurulmuş mikropipet organik faz içerisine daldırılırken pipet ucu ile organik referans faz arasındaki mesafe; *IR* düşüşünden dolayı gelebilecek herhangi bir etkiyi minimize edebilmek için mümkün olduğunca az olmalıdır (Beattie vd., 1995a: 169). Bunun için çalışılacak hücre, pipet ucunun mümkün olduğunca organik faza ait sulu referans çözeltiye yakın olmasını sağlayan Luggin kapileri ihtiva edecek şekilde dizayn edilmiştir (Şekil 3.4a). Daha sonra ise ayarlanan hücre, 3-elektrotlu çalışmaları destekleyen potansiyostat cihazına bağlanır.

3-elektrotlu elektrokimyasal hücre bir karşıt ve iki referans elektroda sahiptir. Bu iki referans elektrottan bir tanesi su fazı bulunan mikropipet içine diğeri ise organik referans su fazına yerleştirilir. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel ise organik faza yerleştirilir. İki referans elektrot arasında potansiyel uygulanır. Bunun sonucu, aşırı gerilimle yüklenen arayüzden iyon akışı gerçekleşir. İyon akışı ile yük dengesi bozulan fazlarda elektronötrallığın sağlanması için organik fazda mevcut bulunan karşıt elektrottan akım geçer. Dolayısıyla elde edilen akım arayüzde gerçekleşen iyon transferi reaksiyonuna bağlıdır. Bundan da faydalanılarak sıvı/sıvı arayüzlerde yük transfer reaksiyonunun (iyon veya elektron) karakterizasyonu yapılabilir. Tersinir karaktere sahip kararlı hal akımlarının (I_{ss}) tarama hızından bağımsız olmasından dolayı dönüşümlü voltametri ölçümlerimizde tarama hızı 50 mVs^{-1} olarak seçilmiştir.

Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi aşağıda verilmiş ve izah edilmiştir.



Su fazı (mikropipet); Mikropipet içerisinde bulunacak olan su fazı, Ag/AgCl tel ve hedeflenen iyonun gerekli konsantrasyondaki (x) klorür çözeltisini içerir. Bu faza daldırılan Ag/AgCl (veya Ag/Ag₂SO₄) tel 0,2 mm çapa sahip olan Ag telden elektroliz ile elde edilmektedir (Bingol 2007).

Organik faz; İyonoforu içeren 1,2-DCE fazında geniş polarizasyon aralığından dolayı destek maddesi olarak 10 mM (bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetraakis-(4-kloro fenil)borat) (BTPPATPBCl) kullanılmıştır. Hazırlanan organik çözeltiliye gerekli konsantrasyonlardaki (y) iyonofor eklenmiştir. Çalışma esnasında platin elektrot (karşıt elektrot) bu faza daldırılmıştır.

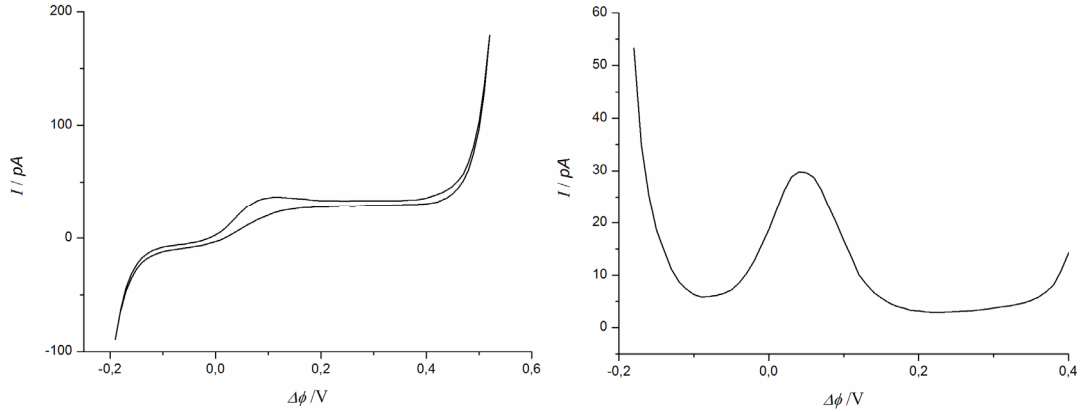
Organik referans su fazı; Organik çözücü ile polarizlenmeyen bir arayüz oluşturan bu su çözeltisi organik faz için referans çözelti görevi görmektedir. Belirtilen çözelti konsantrasyonları sabit olan bu faz içerisine de Ag/AgCl tel daldırılmıştır (referans elektrot).

Elektrokimyasal hücresi izah edilen μ ITIES'e ait bu sistemde elektrokimyasal ölçümler *PAR-273/A2* ve *IVIUM Compacstat* potansiyostat cihazları kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler *Origin®7.5* programına aktarılarak analiz edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (23±1 °C).

Şekil 3.7a'da verilen elektrokimyasal hücremizi test etmek için, literatürlerde tersinir transferi ile bilinen ve çalışmamız süresince iç referans olarak kullanılan (Bölüm 1.3.2) tetraetil amonyum (TEA⁺) iyonuna ait transfer pikleri öncelikle incelenmiştir. Bu deney için kullanılan elektrokimyasal hücre şeması ve elde edilen ölçümler (Şekil 3.5) aşağıda verilmiştir. TEA⁺ iyonunun su fazında bulunmasından dolayı elde edilen asimetric yapıya sahip dönüşümlü voltamogramdan, TEA⁺ iyonuna ait Galvani transfer potansiyeli 40 mV (Trojanek vd., 2007: 160) alınarak sonuçlarımız değerlendirilmiştir.



Şekil-3.5 400 μM TEA⁺ iyonuna ait (a) dönüşümlü ve (b) diferansiyel puls voltamogramları



3.4.3. Mikropipetlerin eldesi, doldurulması ve karakterizasyonu

Sıvı/sıvı arayüz çalışmalarında çalışılacak arayüzün boyutları önemlidir. Ancak μITIES 'de çalışılacak arayüzün boyutları önemli olduğu kadar, pipet ucunun şekli de ölçümleri oldukça etkileyebilmektedir. Yapılan denemelerle, hedeflenen şekildeki mikropipetlerin eldesi ve pipetlerin doldurulmasına dair birçok aşama ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu aşamada karşılaşılan zorlukları şu şekilde sıralayabiliriz;

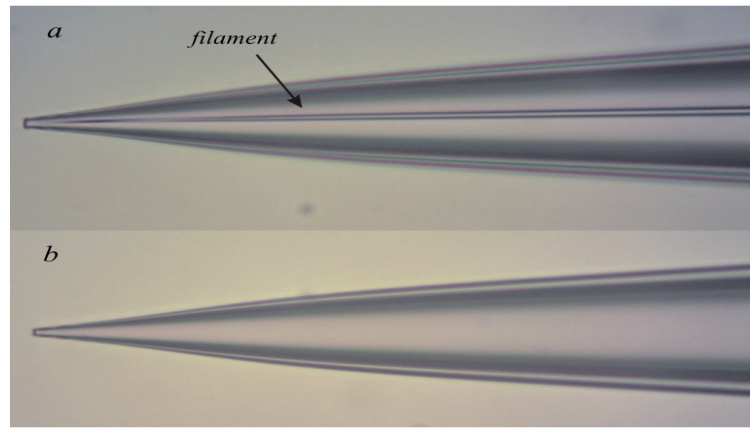
- ✓ Pipet çekimindeki borosilikat kapiler camların seçimi
- ✓ Elde edilen mikropipetlerin uç yapısı ve boyutlarında istikrarın eldesi (cihaz skalaları ve optimizasyonu)
- ✓ Mikropipetlerin silanlanması ve doldurulması
- ✓ Mikropipetlerin hücredeki kullanımı

Mikropipetlerin elde edilmesinde kullanılan “Çekici (puller)” olarak adlandırılan cihazda pipet çekimleri belirli ve karmaşık parametreler ile sağlanmaktadır. Bu parametrelerden en önemlisi başlangıç borosilikat kapiler camların iç ve dış çapıdır (camın duvar kalınlığı). Çalışmalarımızda cihaza ait firmadan temin edilebilen ve ASTM 3.1.2 standartlarına uygun üretilen bu kapiler camlardan 1,00mm×0,58mm ve 1,50mm×0,86 mm (dış çap x iç çap) boyutlarına

sahip olanlar kullanılmıştır. Bu pipetlerden denemelerimizde daha istikrarlı mikropipet elde etmemizi sağlayan 1,00mm×0,58mm olanı seçilmiştir.

Kullanılacak olan pipetlerin boyutu belirlendikten sonra, mikropipet oluşturmak için kullanılan borosilikat kapiler camların filamentli (Şekil 3.6a) ve filamentsiz (Şekil 3.6b) olmak üzere iki türlü olması başlangıç pipetlerinin seçimine etki eden diğer bir faktör olmuştur. İçinde filament (ince lif) bulunan camlar arkadan şırınga ile doldurulduklarında içinde bulunan sıvı filament yardımıyla kolaylıkla uç kısımlara kadar çekilir ve düzgün bir uç elde edilir. Pipetin bu şekilde dolmasındaki önemli nokta kapiler (kılcal) harekettir (Beattie vd., 1995a: 169). Filamentli camların doldurulması kolay ve kullanımı avantajlı gibi görünse de pipet içerisine sıvıyı doldurmak için kullanılan şırınganın ucu pipet içinde bulunan filamentin kırılmasına neden olabilmektedir. Bu durumda ise kırılan filament pipet ucunun kapanmasına neden olmaktadır.

Şekil-3.6 a. Filamentli ve **b.** filamentsiz borosilikat camdan çekilen mikropipetler (400X optik büyütme)



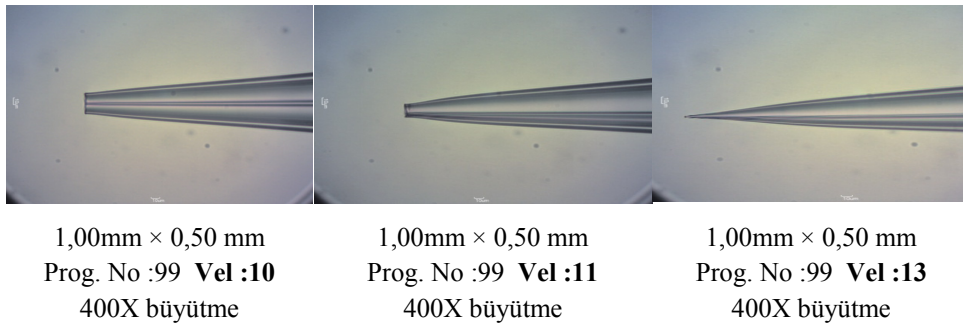
Başlangıç pipetlerinin belirlenmesine ait tüm değerlendirmelerin yanı sıra pipet çekimini belirleyen diğer bir nokta da cihaza ait karmaşık parametrelerdir. Bu parametreler,

Heat – Pull – Velocity – Time / Delay – Pressure - Loop şeklindedir.

(Isıtma – Çekme - Hız - Süre/Gecikme – Basınç - Çekme Kademesi)

Bu parametrelerin her birinin ayrı etkisi olmasına rağmen, mikropipet ucunun çapındaki asıl farklılığa neden olan en önemli değişken velocity (hız) değeridir. Çekim hızı olan bu değer artırıldıkça çap küçülmekte, azaltıldıkça çap büyümektedir (Şekil 3.7).

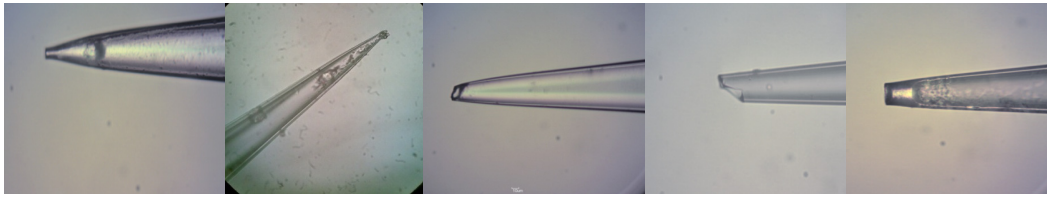
Şekil–3.7 Farklı *velocity* (hız) değerleri girilerek elde edilen mikropipet örnekleri



Heat, Time/Delay ve Pressure parametreleri kısmen daha az etkili olan parametrelerdir. Ancak, bunların etkisi de incelenmiş ve optimum değerler belirlenmiştir. Diğer etkili olan parametre ise loop (çekme kademesi) skalasıdır. Cihaz çekim esnasında ısınmayı açıp kapamakta böylelikle pipetin incelme mesafesi (Patch Type, Microinjection, Patch-Thickwall glass vb) belirlenmektedir. Voltametik ölçümlerde *IR* düşüşünü minimize edebilmemize imkân sağlayan “Patch Type” seçilmiştir (Shao ve Mirkin, 1997: 8103). Özetle mikropipet çekiminde bu parametrelerin hepsinin belirlenmesi oldukça uğraş gerektiren bir aşama olmuştur. Bu parametrelerin çalışmamıza yönelik ayarlanmasında denemelerle birlikte firma ile

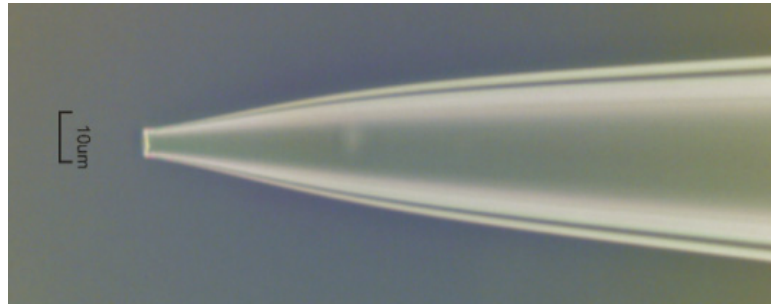
de sürekli temas halinde olunmuştur. Gerekli ayarlamaların ardından çekilen pipetlerin uç çapı, Motic AE-21 inverted mikroskop ile gerekli büyültmeler yapılarak ölçülmüş ve doğrulanmıştır. Bütün uğraşlarımıza rağmen cihaz çekimlerimizin verimi %70'lerde kalmıştır. Çünkü her ne kadar parametreler belirlenmiş olsa da başlangıç pipetlerinin kalite ve üretimindeki farklılıklar, çekim esnasında ufak değişiklikler bazen bozuk pipetlerin elde edilmesi neden olabilmektedir. Aşağıda resimlerden de görülebileceği gibi ucun kapanması, kırık çıkması vb. durumlarla sık sık karşılaşılan sorunlarından bazılarıdır (Şekil 3.8). Ayrıca bu pipetlerin pahalı olması denemelerimizi bir miktar sınırlandırmıştır.

Şekil-3.8 Mikropipet Eldesi, Doldurulması vb. süreçlerde sık karşılaşılan sorunlardan bazı örnekler



Gerekli ayarlamaların ardından çekilen pipetlerin uç karakterizasyonu bilgisayar destekli Motic AE-21 inverted mikroskop ile gerekli büyültmeler yapılarak gerçekleştirilmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Yapılan ölçümlerle de en uygun uç boyutu ve yapısına sahip bir mikropipete ait fotoğraf Şekil 3.9'da verilmiştir.

Şekil-3.9 3 μm çapa sahip yığım tipi mikropipet fotoğrafı (400x)



Mikropipetlerin elde edilmesinin ardından diğer bir basamak ise pipetlerin silanlanması ve doldurulmasıdır. Burada silanlanacak pipet yüzeyi (iç veya dış yüzey) pipete doldurulacak çözücüye göre değişmektedir. Çalışmalarımızı su/1,2-DCE arayüzeyinde gerçekleştireceğimizden dolayı iç faz su fazı olacaktır. Burada silanlama, pipet doldurulduktan sonra ölçüm yapılacak arayüzün belirli boyutta olmasını sağlayan bir faktördür. Çünkü su fazı pipet içerisine doldurulduktan sonra dış tabakaya yayılmaması ve arayüzün mikropipet çapında olabilmesi için pipetin dış yüzeyinin hidrofobik bir yapıyla kaplanması gereklidir. Çalışmalarımızda pipet içerisine su fazı doldurulacağından dolayı elde edilen mikropipetlerin dış yüzeyi trimetilklorosilan ile silanlanmıştır. Silanlama işlemi, kurulan bir düzenek ile pipetin içerisinden azot gazı geçirilirken, yarım saat süre ile trimetilklorosilan (Aldrich) çözeltilisine daldırılması ve ardından hava pompası ile kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Her bir mikropipet eldesinin ardından bu işlem yapılmıştır. Pipetin silanlanmasının ardından pipet içerisine su fazı, pipetin arka kısmından 10 µL'lik mikro şırınga ile enjekte edilmektedir. Enjekte edilen su fazının pipet ucundaki durumu (kabarcık, pipetin tam doldurulmaması vb.) mikroskop altında incelenmektedir. Bu noktada pipet ucunda oluşabilecek bir damla veya pipetin tam doldurulmaması ölçümleri etkileyen bir faktör olmuştur. Dolayısıyla, mikropipetin doldurulması oldukça dikkat isteyen bir durum olarak karşımıza çıkmıştır. Ayrıca her deneyin ardından pipetlerin boşaltılması yüksek basınç gerektirdiğinden ve bu da ucun kırılmasına neden olmasından dolayı her pipet tek kullanımlık olmaktadır.

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Sonuçları

μ ITIES çalışmalarında 1,2-DCE fazında yeterince çözünen kaliksaren türevleri kullanılarak alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yardımcı transferleri elde edilmeye çalışıldı. Bunun için, organik fazda ligand mevcut değilken, bir metal iyonu içeren su fazı mikropipet içine μ -şırınga ile enjekte edildikten sonra hücreye yerleştirildi. Herhangi bir transfer piki gözlemlenmeyen sistemlerde 1,2-DCE fazına uygun ligandların ilave edilmesiyle polarizasyon aralığında yardımcı iyon transfer reaksiyonları elde edildi. Bu çalışmalarda *BDDC4* ve *OPEC* ligandlarının yardımcı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılabileceği tespit edildi.

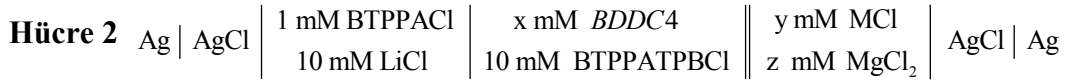
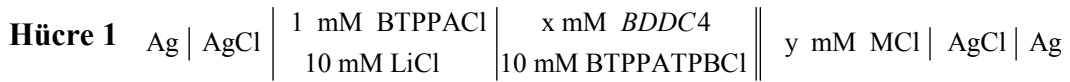
Çalışmada, elde edilen yardımcı iyon transfer reaksiyonları aşırı metal veya aşırı ligand konsantrasyonlarında incelendi. Voltametrik analize uygun şartların belirlenmesinin ardından, farklı metal ve farklı ligand konsantrasyonlarında gerçekleştirilen yardımcı iyon transfer reaksiyonları dönüşümlü voltametri (*CV*) ve diferansiyel puls voltametrisi (*DPI*) ile incelendi. *OPEC* ile yapılan çalışmaların bir kısmında *ac* impedans ölçümleri de alındı.

Farklı metal ve farklı ligand konsantrasyonu çalışmalarında elde edilen ölçümlerden, yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının transfer karakterizasyonları yapıldı. Bu ölçümlerden uygun transfer karakteristiğine sahip olan metal iyonlarının su fazındaki difüzyon katsayısı belirlendi.

Karakterizasyonu yapılan yardımcı iyon transfer reaksiyonlarına ait voltamogramlara göre transfer mekanizmasının belirlenmesinin ardından, uygun eşitliklerin kullanılmasıyla organik fazda oluşan komplekslerin stokiometrilere ve oluşum sabitleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar kullanılan kaliksaren türevine göre farklı başlıklar altında aşağıda verildi.

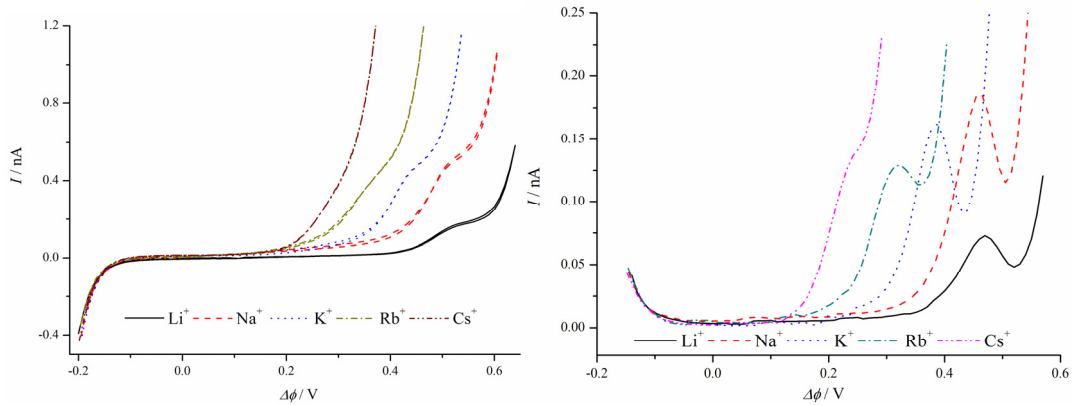
4.1.1. *BDDC4* ile yardımcı iyon transferlerinin voltametrik sonuçları

Su fazında çözünmediği bildirilen bu kaliksaren türevinin (*BDDC4*), su/1,2-DCE arayüzünde dağılıma katsayısı ($\log P_{1,2-DCE}$) 11,32 olarak belirlenmiştir. Hidrofobik olan *BDDC4* ile yapılan çalışmamıza ait elektrokimyasal hücreler aşağıda verilmiştir.

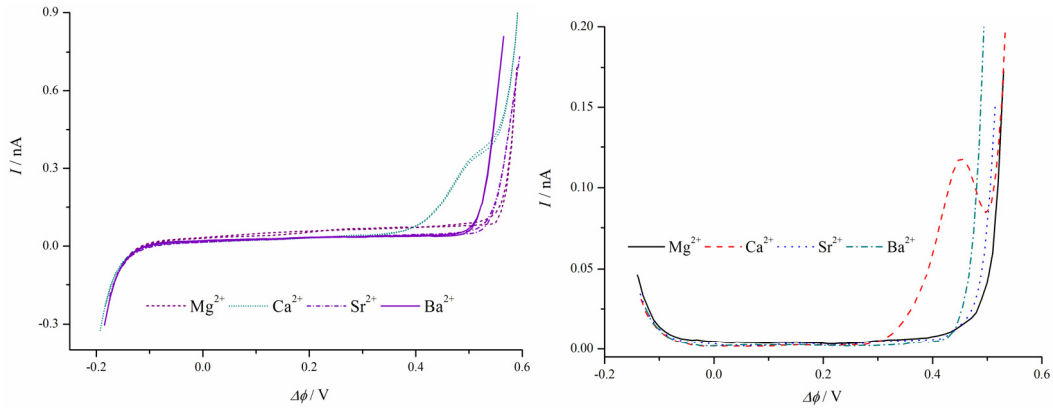


Hücre 1 kullanılarak 1 mM *BDDC4* için elde edilen alkali ve toprak alkali metallerin yardımcı iyon transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltametri ile diferansiyel puls voltametri ölçümleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir ($x=1,0$ mM ve $y= 100$ mM). Kullanılan pipet çaplarımız $3,2 \pm 0,2$ μm aralığında ölçülmüştür.

Şekil-4.1 *BDDC4* ile alkali metal iyonlarının su/1,2-DCE’den yardımcı iyon transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM, $y= 100$ mM, tarama hızı 50 mVs^{-1})



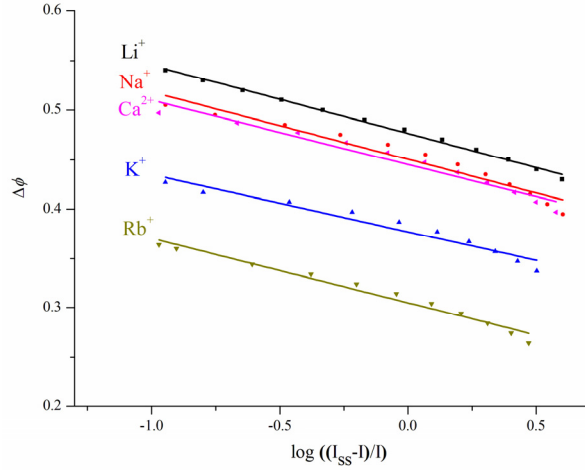
Şekil-4.2 Hücre 1’de su/1,2-DCE mikro arayüzünden toprak alkali metallerin *BDDC4* ile yardımcı iyon transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=100$ mM)



Buradan görüldüğü gibi, *BDDC4* yapısı alkali metallere Cs^+ iyonu hariç diğer iyonlar için uygun yardımcı transfer pikleri verirken, toprak alkali metallere sadece Ca^{2+} iyonuna ait transfer piki vermiştir. Bundan dolayı, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Ca^{2+} iyonlarına ait yardımcı transfer pikleri detaylı olarak çalışılmış ve analiz edilmiştir. Cs^+ iyonuna ait yardımcı transfer pikinin potansiyel aralığının pozitif sınırla örtüşmesinden dolayı detaylı olarak çalışılmamıştır.

Çalışmamızda öncelikle Hücre 1’in kullanılmasıyla elde edilen yardımcı iyon transfer piklerinin tersinir özellikleri analiz edilmiştir. Buna ait kriterlerden en önemlisi olan ve Bölüm 1.6’da verilen Eşitlik 1.50’ye göre çizilen $\Delta_o^w \phi$ ile $\log[(I_{ss} - I)/I]$ arasındaki grafik yardımcı iyon transferi elde edilen metal iyonları için Şekil 4.3’de verilmiştir.

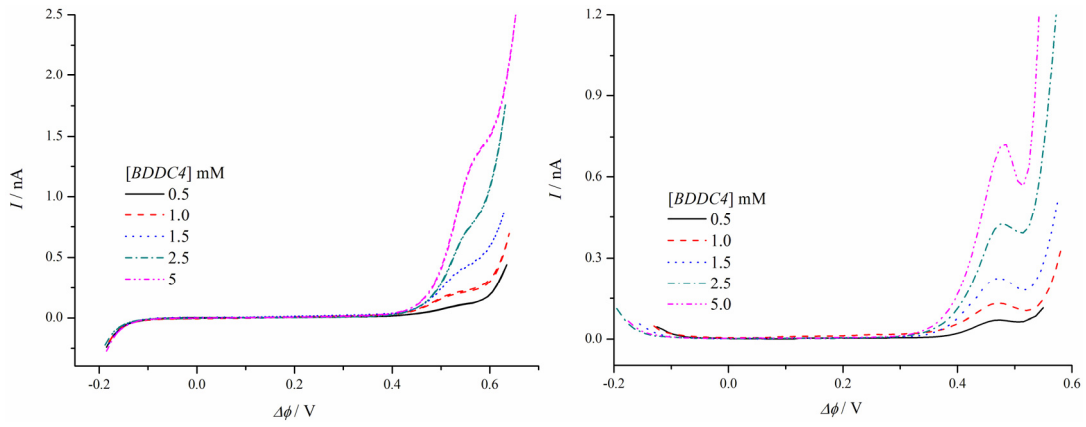
Şekil-4.3 Yardımlı transferi gözlenen iyonlara ait $\Delta_o^w\phi$ ile $\log[(I_{ss} - I)/I]$ grafikleri



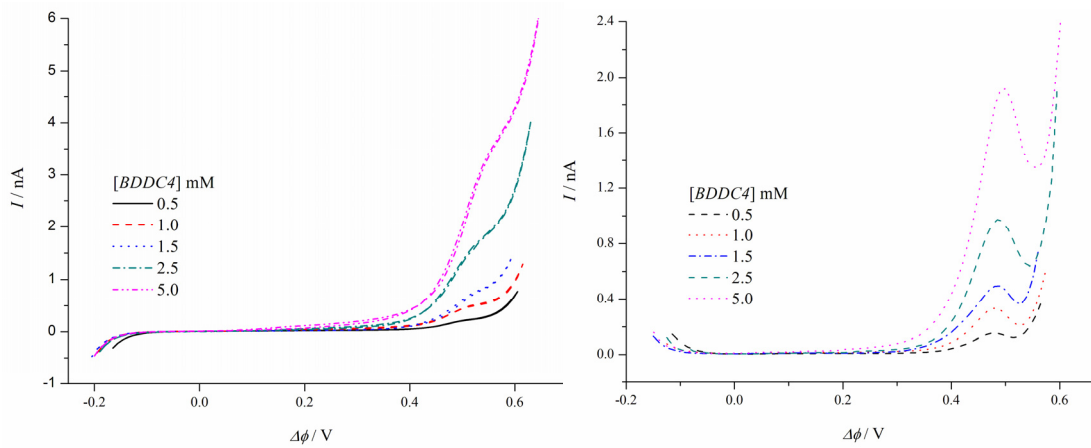
Şekil 4.3'deki Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Ca^{2+} iyonlarına ait grafiklere uygulanan lineer regresyon ile elde edilen eğimler sırasıyla 63.2, 62.4, 59.8, 61.2 ve 62.1 $mV \text{ dec}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değerler de bize transferlerin tersinir karaktere sahip tek yüklü (monovalent) iyonlara ait olduğunu göstermektedir (Zhan vd., 2003: 43; Han vd., 2004: 1014). Bu sonuç ileride anlatılan ölçümlerle doğrulanmıştır. Ancak, burada Ca^{2+} iyonu için elde edilen beklenmedik değer, transferin yarı tersinir karakter olabileceği kadar, transfer mekanizmasının farklı olabileceğini de göstermektedir. Bunu anlayabilmek için, çalışma farklı *BDDC4* konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

Metal konsantrasyonlarının aşırı tutulduğu ($y=100 \text{ mM}$) şartlarda 1,2-DCE fazındaki *BDDC4*'ün başlangıç konsantrasyonu 0,5-5,0 mM (x) aralığında değiştirilmiştir. Voltametrik olarak analize uygun pik veren Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Ca^{2+} iyonlarının *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı iyon transferlerine ait elde edilen dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

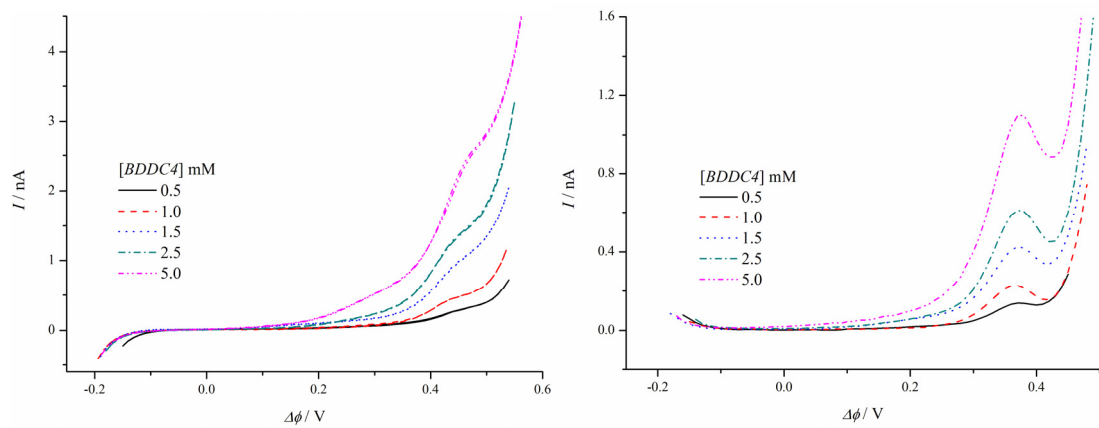
Şekil-4.4 Farklı *BDDC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı Li^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



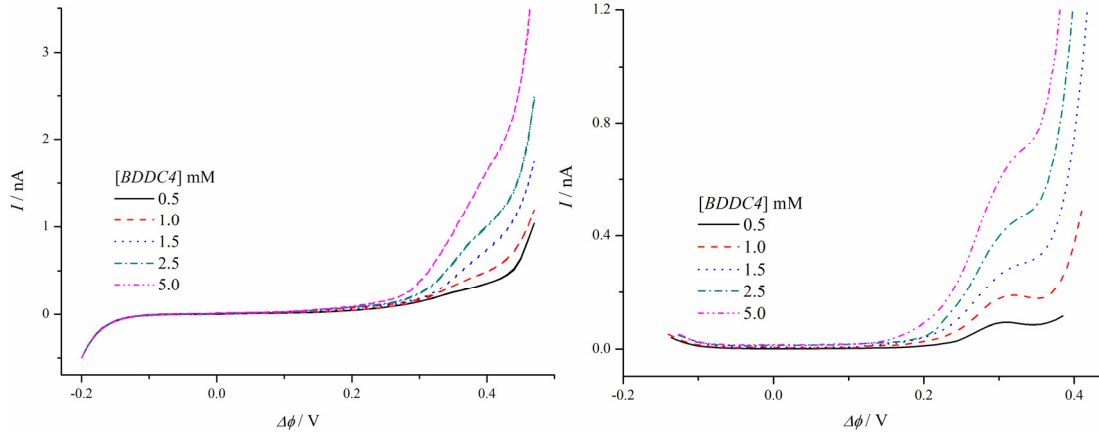
Şekil-4.5 Farklı *BDDC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı Na^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



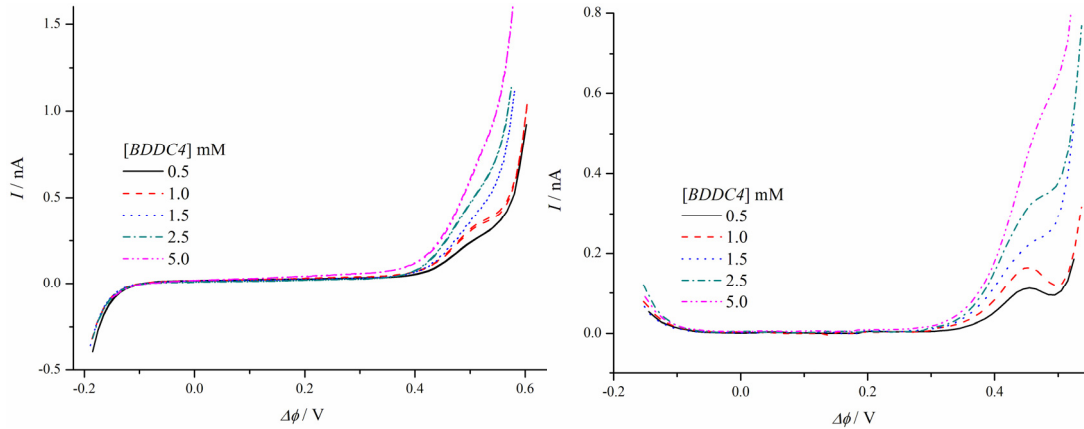
Şekil-4.6 Farklı *BDDC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı K^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



Şekil-4.7 Farklı *BDDC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı Rb^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



Şekil-4.8 Farklı *BDDC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı Ca^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları

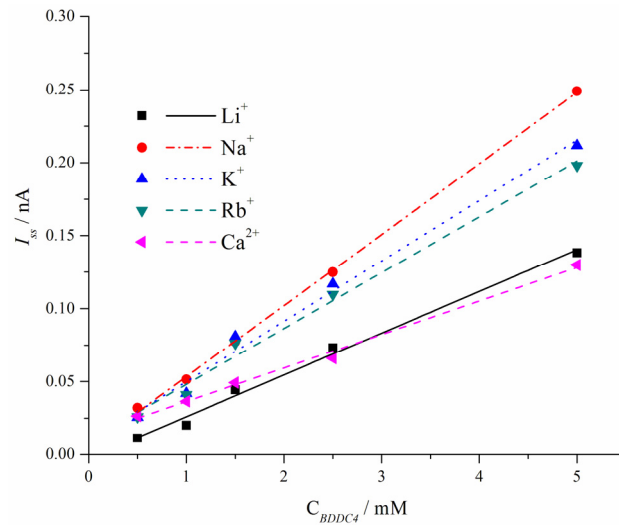


ITIES'lerde yardımcı iyon transferleri için geçerli olan eşitliklerden (Çizelge 1.1) anlaşılacağı gibi *BDDC4* konsantrasyonu ile yardımcı iyon transfere ait Galvani potansiyel farkın değişmemesi, transferdeki oluşan kompleksteki iyonofor stokiyometrisinin 1 (bir) olduğunu göstermektedir (Su vd., 2002: 373). Diğer metal iyonları için de aynı yorumun yapılabildiği bu sonuç, oluşan kompleks yapılarının $\text{M}(\text{BDDC4})^{\text{z}+}$ şeklinde olduğunu göstermektedir.

Bu sonucun yanı sıra, Hücre 1'den görülebileceği gibi metal konsantrasyonunun ($y=100$ mM) *BDDC4* konsantrasyonuna ($x=1,0$ mM) göre aşırı

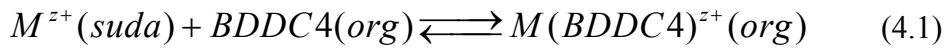
olmasından dolayı elde edilen yardımcı iyon transfer piklerine ait kararlı hal akımları (I_{ss}), Bölüm 1.5.2’de açıklandığı gibi Eşitlik 1.40’a uygun olarak *BDDC4*’ün organik fazdan arayüze difüzyonuyla sınırlandırılır. Bundan dolayı, her bir yardımcı iyon transferi için elde edilen akımlardan *BDDC4*’e ait difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu eşitliğin kullanımında gerekli olan, pipet ucunun çapı ve silanlanmasına göre değişen A faktörü deneysel şartlarımız için 4,64 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu eşitliği doğrulayan doğrusal grafikler elde edilmiş (Şekil 4.9) ve elde edilen bu sonuçlara göre, *BDDC4*’ün 1,2-DCE fazından arayüze difüzyon katsayısının ortalama olarak $(2,29 \pm 0,65) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer, kaliksarenlere ait kaynaklarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (O’Dwyer ve Cunnane, 2005: 16; Akgemci vd., 2008: 1354; Diao ve Gu, 2006: 42).

Şekil-4.9 Metal iyonu konsantrasyonu aşırı olduğu durumda ($y= 100 \text{ mM}$) 1,2-DCE fazında farklı *BDDC4* konsantrasyonlarına karşılık kararlı hal akımlarının (I_{ss}) değişimi



Yukarıda verilen yardımcı iyon transfer reaksiyonuna ait mekanizmaların önerilmesinde, oluşan kompleksin kararlılık sabiti, iyon ve iyonoforun fazlardaki çözünürlüğü gibi birçok faktörün etkili olduğu bilinmektedir. *BDDC4* iyonoforu ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, dönüşümlü voltamogramların küresel difüzyonun bir sonucu olarak kararlı hal yapısında çıkması, *BDDC4* konsantrasyonunun transfer potansiyeline etki etmemesi (Şekil 4.4 -

Şekil 4.8), *BDDC4*'ün sadece organik fazda çözünmesi gibi sonuçlara bağlı olarak buradaki yardımcı iyon transferlerinin Şekil 1.7'de verilen TIC/TID mekanizmasına göre gerçekleştiğini söylemek mümkündür. *BDDC4* için elde edilen bu sonuçlara göre, su/1,2-DCE mikro arayüzünde gerçekleşen 1:1 stokiyometriye sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonları Eşitlik 4.1'de verilen arayüz reaksiyonu ile ifade edilebilir.



Bunu doğrulamak için, TIC/TID mekanizması için Çizelge 1.1'de verilen eşitliklerden türetilen ve aşırı metal konsantrasyonunda 1:1 stokiyometriye sahip transferler için geçerli olan Eşitlik 4.2 kullanılır (Wickens vd., 2000: 149).

$$\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_L}{D_{ML^+}} - \frac{RT}{zF} \ln(\beta_1^0 c_{M^{z+}}^w) \quad (4.2)$$

Burada, $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{1/2}$ yardımcı iyon transferine ait Galvani yarı dalga transfer potansiyeli, $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'}$ metalin yardımsız Galvani formal transfer potansiyeli, D türlerin organik fazdaki difüzyon katsayıları, β_1^0 kompleksin organik fazdaki oluşum sabiti ve $c_{M^{z+}}^w$ metalin başlangıç konsantrasyonudur (Zhan vd., 2002: 4477). Bu sistemde kullanılan kaliksaren türevlerinin boyutu metal iyonlarına oranla çok daha büyük olduğundan D_L ve D_{ML^+} ifadeleri yaklaşık olarak birbirine eşittir ve bu durumda Eşitlik 4.2 aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln(\beta_1^0 c_{M^{z+}}^w) \quad (4.3)$$

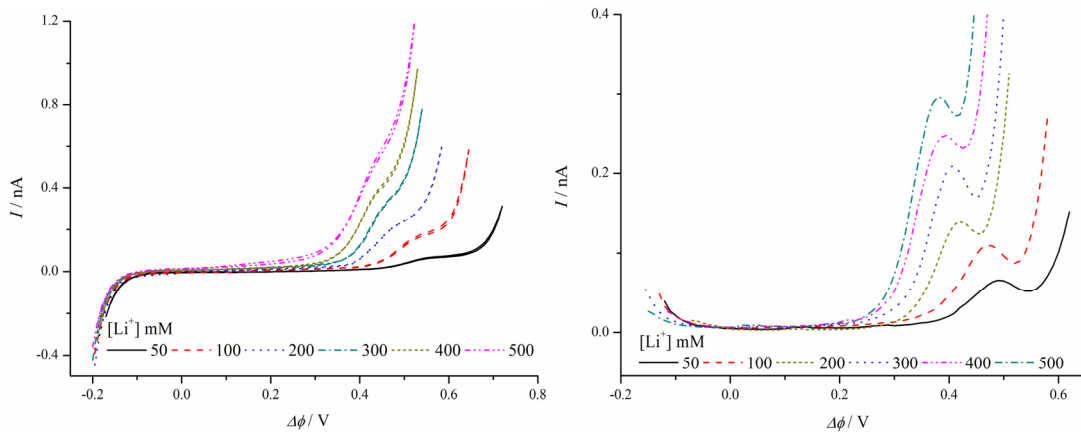
Buradaki $\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2}$ değeri Bölüm 1.3.2'de bahsedilen "TATB Kabullemesi" yaklaşımına göre aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{ML^{z+}}^{1/2}(\text{exp.}) - (\Delta_o^w \phi_{TMA^+}^{1/2} - \Delta_o^w \phi_{TMA^+}^{0'}) \quad (4.4)$$

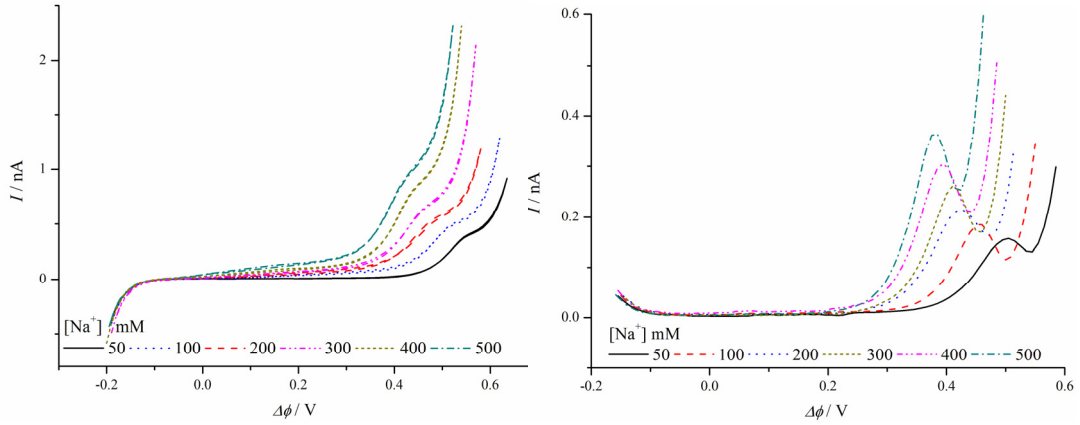
burada TMA^+ 'nın formal transfer potansiyeli, $\Delta_o^w \phi_{TMA^+}^{0'}$ literatürde 160mV olarak verilmektedir. $\Delta_o^w \phi_{TMA^+}^{1/2}$ değeri ise deneysel olarak belirlenmektedir (Wandlowski vd., 1990: 1173). Fakat biz çalışmalarımızda elde ettiğimiz voltamogramlar açısından en uygun refererans olarak TEA^+ 'yı kullandık. TEA^+ 'nın formal transfer potansiyeli, $\Delta_o^w \phi_{TEA^+}^{0'}$ ise literatürde 40 mV olarak verilmektedir (Trojanek vd., 2007: 160).

Elde ettiğimiz yardımcı iyon transferlerimizin bu eşitliğe uyduğunu doğrulamak için *BDDC4* konsantrasyonu sabit tutulurken ($x=1,0$ mM) farklı metal konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır. Burada metal konsantrasyonları 50-500 mM aralığında değiştirilmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ve Ca^{2+} iyonu için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi metal konsantrasyonunun artmasıyla, yardımcı iyon transfere ait Galvani transfer potansiyelleri daha küçük değerlere doğru değişmiştir.

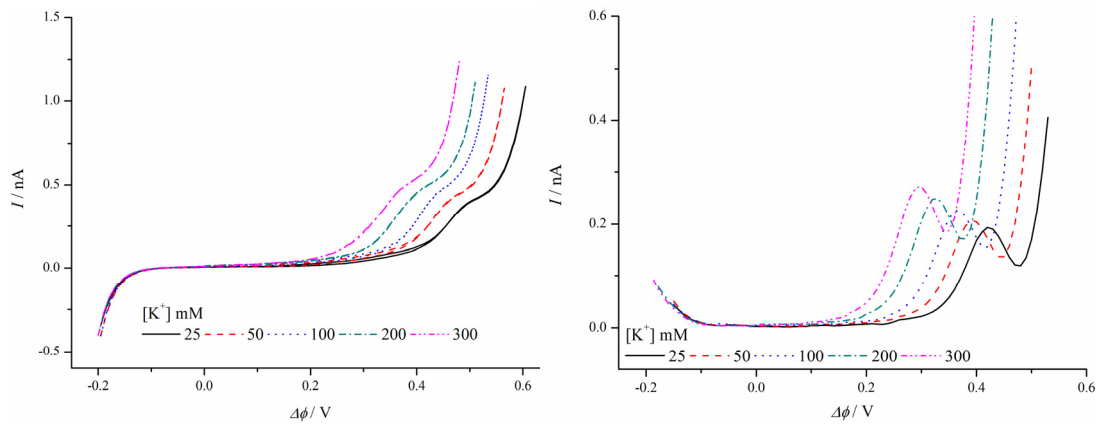
Şekil-4.10 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Li^+ iyonunun *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)



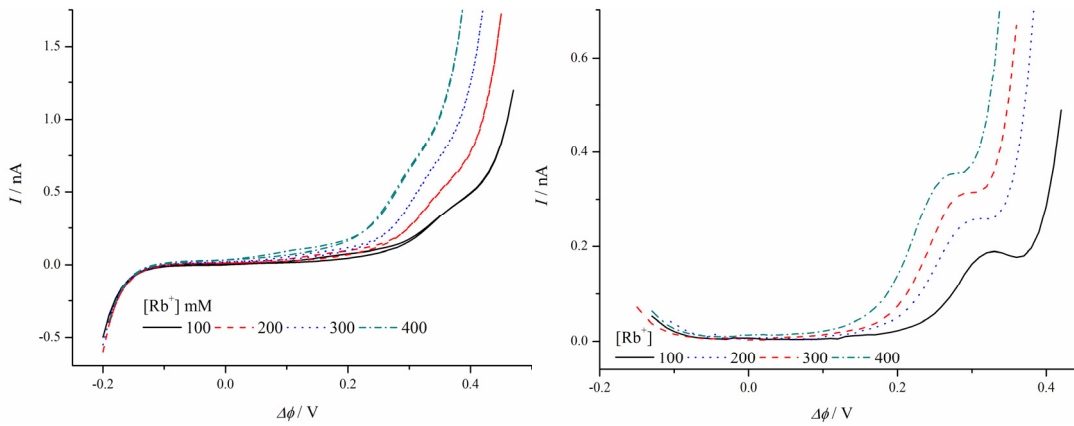
Şekil-4.11 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Na^+ iyonunun *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)



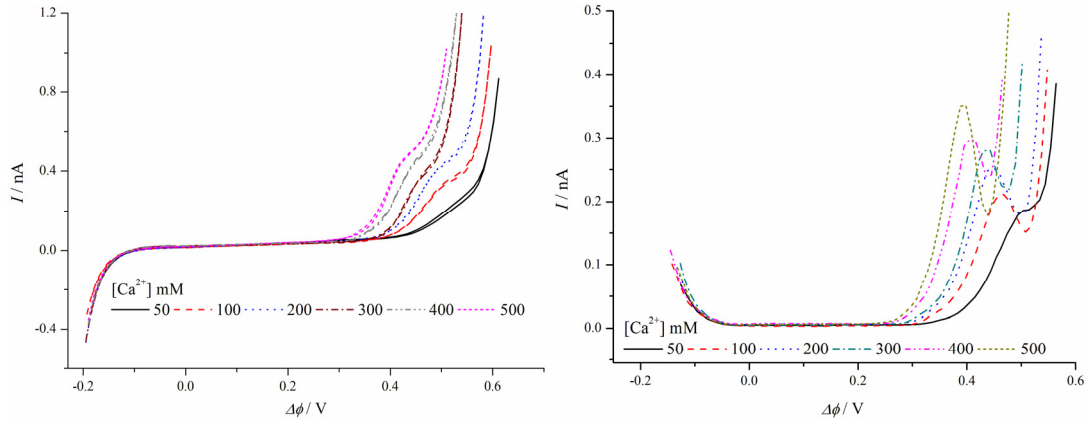
Şekil-4.12 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki K^+ iyonunun *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)



Şekil-4.13 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Rb^+ iyonunun *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)

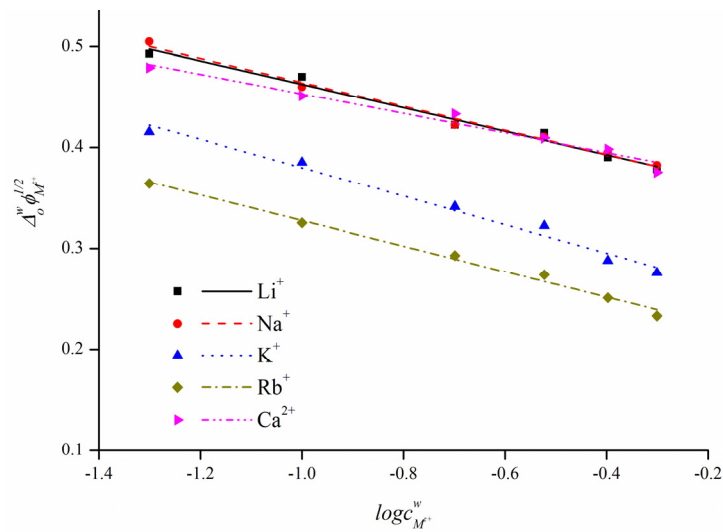


Şekil-4.14 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ca^{2+} iyonunun *BDDC4* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=50-500$ mM)



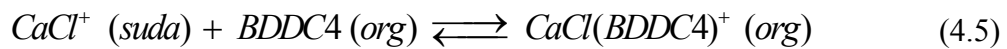
Bu değişimler her bir yardımcı iyon transferi için elde edilmiş ve Eşitlik 4.2'ye göre metal konsantrasyonuna bağlılığı Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Buradaki sonuçların Eşitlik 4.2'deki değişimi doğrulayacak şekilde lineer bir değişim göstermesi, yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının TIC/TID mekanizmasına uyduğunu doğrulamaktadır.

Şekil-4.15 Yardımlı iyon transferlerine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonları ile değişimi ($x=1,0$ mM)



Şekil 4.15'deki Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ iyonlarının lineer regresyon eğrilerine ait eğimler $119\text{-}129 \text{ mV dec}^{-1}$ aralığında, Ca^{2+} için 112 mV dec^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değerler Eşitlik 4.2 ile kıyaslandığında, arayüzden transfer olan iyonların sulu fazda klorür tuzu olarak kullanılan tek değerli (monovalent) iyonlar olduğu anlaşılmaktadır (Homolka vd., 1982: 29; Han vd., 2004: 1014). Şekil 4.3'den elde edilen sonuçları doğrulayan bu değerler, alkali metaller için $\text{M}(\text{BDDC4})^+$ şeklinde bir kompleks oluşumuyla transferin gerçekleştiğini gösterirken, Ca^{2+} metali için de tek değerli bir iyonun transferiyle oluşan bir kompleksin $\text{CaCl}(\text{BDDC4})^+$ olabileceğini göstermektedir. Buna benzer bir sonuç literatürde başka bir iyonofor türü (Z) ile Mg^{2+} iyonu için elde edilmiş ve oluşan kompleksin $\text{MgCl}(\text{Z})^+$ şeklinde olduğu ifade edilmiştir (Langmier vd., 2009: 1977). Bu sonuç, toprak alkali metallerin yük/yarıçap oranının büyük olmasına atfedilmiştir. 1981 yılında Stumm ve Morgan, sulu fazlardaki metal çözeltilerinde görülen bu türleri (CaCl^+ , MgCl^+ , NaSO_4^- vb.) iyon çifti (ion-pairing) veya su fazı kompleksleri olarak tanımlamışlardır. Bazı araştırmacılar ise, bunları iyon ortaklaşmasının elektrostatik çekiminden daha zayıf, su fazı komplekslerinin kovalent bağlarından daha kuvvetli bir tür olarak ifade etmektedirler (Alley, 1993). Bunların yanı sıra, toprak alkali metallerin klorür çözeltilerinde iyon ortaklaşması sonucu MgCl^+ , CaCl^+ , SrCl^+ ve BaCl^+ şeklinde transfer olan MCl^+ iyonlarına ait oluşum sabitleri deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır (Larentzos ve Criscenti, 2008: 14243). Bu sonuçlar, deneyimiz esnasında su/1,2-DCE arayüzünden transfer olan tek değerli türün MCl^+ şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Sulu çözeltilerde toprak alkali metallerin bu türlerinin mevcut olduğunu gösteren kaynakların (Giero ve Stille, 2004) yanı sıra son yıllarda bu türlerin üzerine yapılan çalışmalar da mevcuttur (Nunes vd., 2009: 11; Oscarson vd., 2001: 31).

Sonuç olarak, Ca^{2+} iyonu için elde edilen deneysel veriler, arayüzden gerçekleşen transferin TIC/TID mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15'deki lineer regresyon eğrilerine ait kesim noktaları ve Eşitlik 4.2 karşılaştırıldığında ise yardımcı iyon transferi esnasında organik fazda oluşan kompleksin oluşum sabiti hesaplanabilir (Shao vd., 1991a: 101). Buna göre, Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ iyonlarına ait kompleks oluşum sabitleri logaritmik olarak ($\log \beta_1^0$) sırasıyla 3,94, 4,01, 5,01, 4,68 olarak hesaplanmışlardır. Bu değerler, literatürle uyum içindedir. Ancak, toprak alkali metalleri için bunu hesaplamak mümkün değildir, çünkü toprak alkali metal iyonlarının su/1,2-DCE arayüzünden yalın haldeki transferlerine ait formal transfer potansiyelleri (Eşitlik 4.2'deki 2. terim) literatürde henüz tespit edilememiştir. Bunun nedeni ise, bu maddelerin su fazında çok fazla solvasyon (hidratasyon) enerjilerine sahip olmalarıdır. Bu durum, toprak alkali metal iyonlarının transferlerinin belirlenmesi mümkün olmayan bir potansiyele sahip olmalarına neden olmuştur (Vanysek ve Ramirez, 2008: 1455). İyonofor ve kompleksin difüzyon katsayılarının eşit alındığı bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de toparlanmıştır.

Çizelge-4.1. *BDDC4* ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait fiziksel parametreler

<i>İyonlar</i>	$\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} * \mathcal{N}$	$\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{1/2} ** \mathcal{N}$	<i>s</i>	$\log \beta_1^0$	<i>Eğim</i>
Li^+	0,576	0,470	1:1	3,94	-116
Na^+	0,579	0,460	1:1	4,01	-119
K^+	0,538	0,382	1:1	5,01	-129
Rb^+	0,475	0,325	1:1	4,68	-125

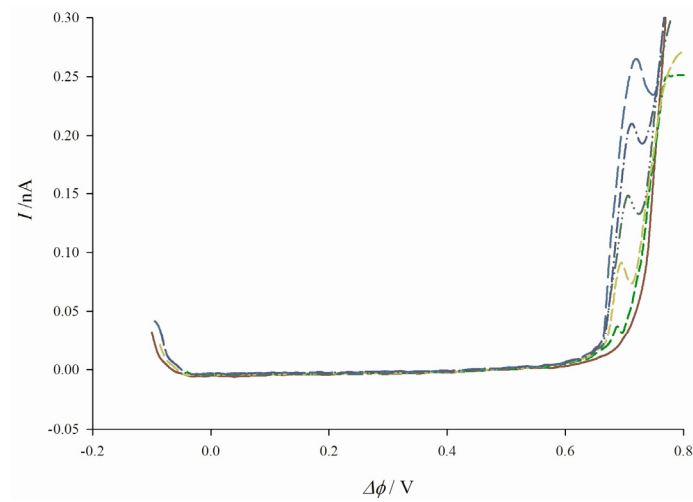
* Zhan ve ark. 2003.

** Yarı dalga Galvani transfer potansiyelleri aşağıdaki deneysel şartlar altında elde edilmiştir; $y=100$ mM and $x=1,0$ mM, tarama hızı=50 mV s^{-1} .

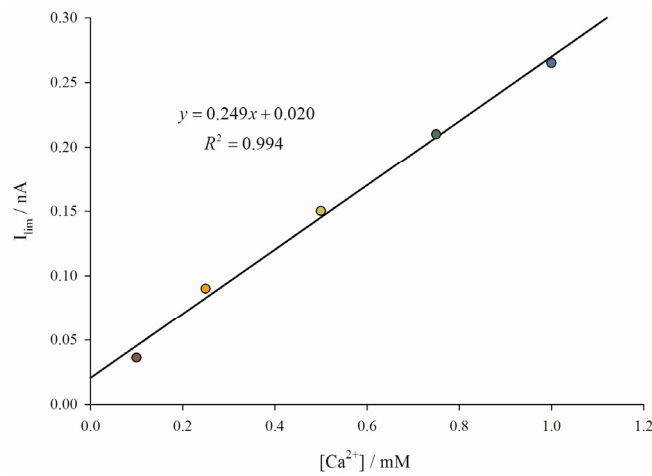
Yapılan transfer analizlerinin ardından *BDDC4* iyonoforunun toprak alkali metallerin içerisinde sadece Ca^{2+} iyonu yardımcı transferini sağlamasından dolayı, çalışma aralığımızda Ca^{2+} iyonu için seçici amperometrik sensör özelliği incelenmiştir. Bunun için Hücre 2 kullanılmıştır. Su fazında destek elektrolit olarak yardımcı transferi gerçekleşmeyen MgCl_2 ($z=1,0$ mM) kullanılmıştır. Burada aşırı

iyonoforun olduğu şartlarda ($x=25$ mM), Ca^{2+} konsantrasyonu (y) 0,1-1,0 mM aralığında değiştirilmiştir. Dolayısıyla elde edilen akım, transfer olan iyonun konsantrasyonu ile sınırlanır. Burada daha düşük konsantrasyonlara inebilmek için diferansiyel puls ölçümleri kullanılmıştır. Elde edilen ölçümler ve buna ait kalibrasyon eğrisi sırasıyla Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.

Şekil-4.16 Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ca^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler; $y=0-0,10-0,25-0,50-0,75-1,0$ mM Ca^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)



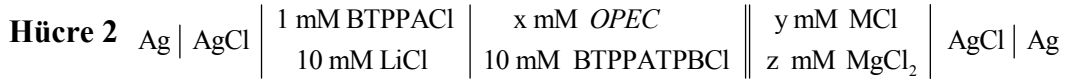
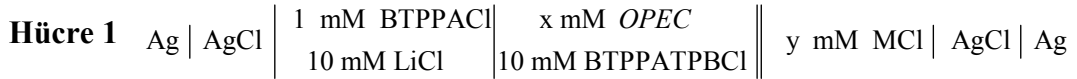
Şekil-4.17 BDDC4 iyonoforu kullanılarak Hücre 2’den elde edilen Ca^{2+} iyonuna ait kalibrasyon eğrisi ($x=25$ mM)



Şekil 4.16'dan anlaşılacağı gibi elde edilen akımlar su fazında bulunan Ca^{2+} 'nın miktarı ile artış göstermiştir. Organik fazdaki *BDDC4* konsantrasyonu sabit tutulurken su fazındaki Ca^{2+} konsantrasyonu çalışma aralığında değiştirildiğinde elde edilebilen kalibrasyon eğrisine (Şekil 4.17) ait regresyon eşitliğinin eğimi 0,25 nA/mM ve regresyon katsayısı (R^2) 0,9942 olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, diğer iyonların interferans etkileri de incelenmiştir. 0,50 mM Ca^{2+} iyonunun standart alındığı ölçümlerde alkali metallerin yardımcı iyon transferlerinden dolayı interferans özelliklerinin çok yüksek olduğu, toprak alkali metallerin ise 1,0 mM'a kadar önemli ölçüde bir interferans (<5%) göstermediği gözlemlenmiştir. Her ne kadar Ca^{2+} iyonunun amperometrik analizinde *BDDC4* iyonoforunun kullanıldığı μTIES sistemi için alkali metallerin engelleyici özellikleri olması analizi sınırlandırır da, *BDDC4* iyonoforunun toprak alkalilerden sadece Ca^{2+} iyonuna seçici olmasının çalışmamızın önemini arttıracığı inancındayız.

4.1.2. *OPEC* ile yardımcı iyon transferlerinin voltametrik sonuçları

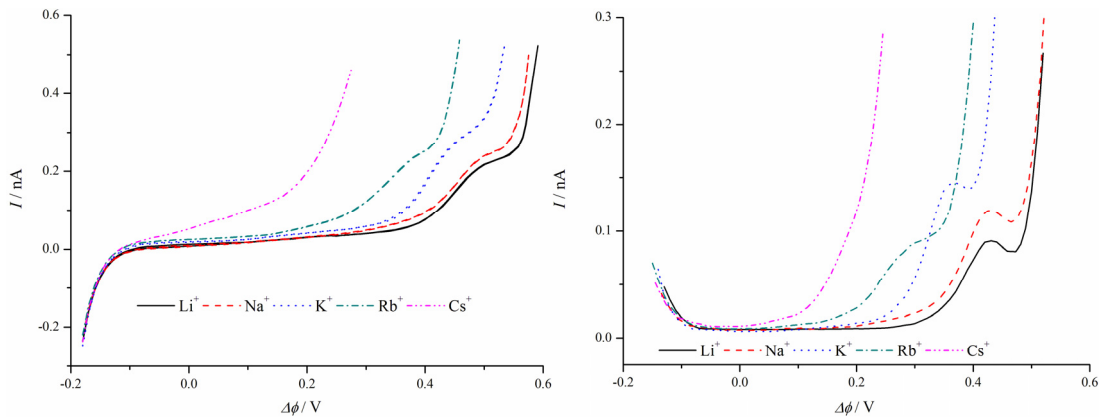
Hidrofobik karaktere sahip olan *OPEC* türevi ($\log P_{1,2-DCE} = 9,14$) ile yapılan deneylerimizde kullanılan elektrokimyasal hücre aşağıda verilmiştir.



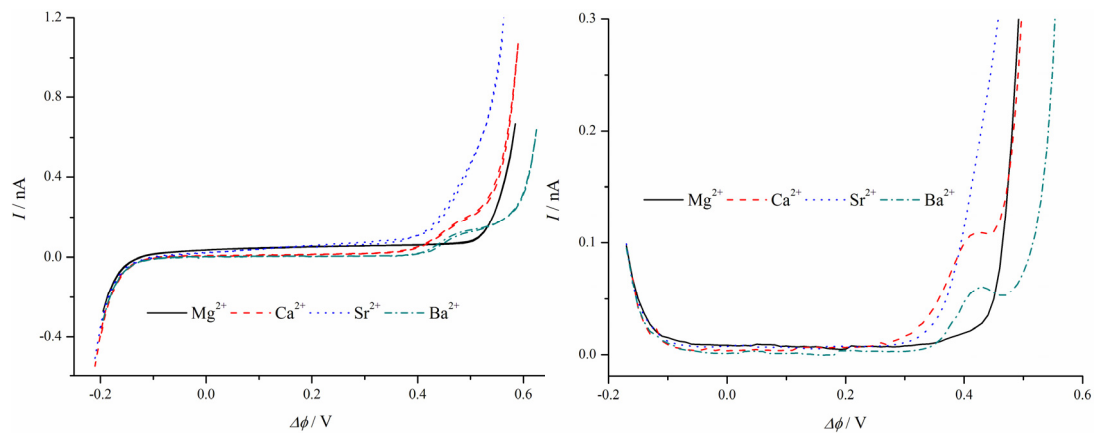
Hücre 1 kullanılarak *OPEC* için elde edilen alkali ve toprak alkali metallerin yardımcı iyon transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltametri ile diferansiyel puls voltametrisi ölçümleri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir ($x=1,0$ mM ve $y= 100$ mM). Herhangi bir metal iyonu için seçici yardımcı transfer göstermeyen *OPEC* ile yapılan deneylerde, Cs^+ hariç diğer alkali metallerin analize uygun yardımcı iyon transfer pikleri elde edilirken (Şekil 4.18), toprak alkali metallere

sadece Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonları için elde edilmiştir (Şekil 4.19). Kullanılan pipet çaplarımız $3,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ aralığında ölçülmüştür.

Şekil-4.18 OPEC ile alkali metal iyonlarının su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ve diferansiyel puls voltamogramları ($x=0,75 \text{ mM}$, $y= 100 \text{ mM}$, tarama hızı 50 mVs^{-1})



Şekil-4.19 Hücre 1'de su/1,2-DCE mikro arayüzünden toprak alkali metallerin OPEC ile yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ve diferansiyel puls voltamogramları ($x=0,75 \text{ mM}$ ve $y= 100 \text{ mM}$)

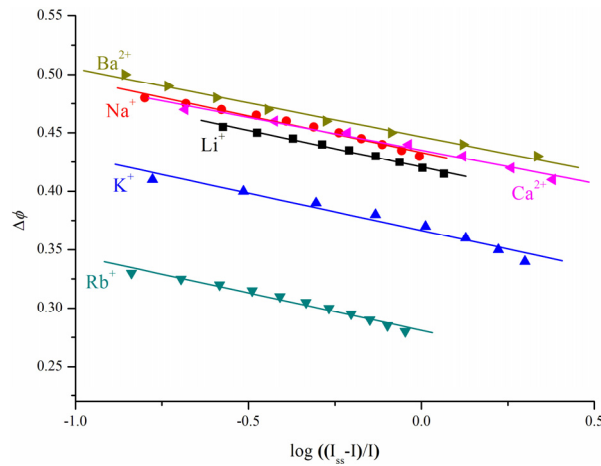


Bölüm 1.8'de belirtildiği gibi, dar kısım “lower rim” veya geniş kısım “upper rim” boşlukları kaliksarenlerin seçiciliklerini belirleyen temel faktörlerden biri olarak bilinmektedir. Bundan dolayı, çalışmamızda kullanılmak üzere elde edilen

kaliksarenlerin fonksiyonlandırıldıkları alt kısımları göz önünde bulundurulduğunda, *OPEC* molekülünün *BDDCA* molekülüne göre daha dar bir boşluğa sahip olduğu görülmektedir. Host-guest etkileşimi nedeniyle daha seçici olması beklenen bu yapının zıt olarak birçok metal iyonu ile etkileşmesi, *OPEC* molekülünün dar kısmında daha fazla fenil halkalarının bulunmasına (elektron yoğunluğunun artmasına) atfedilebilir. Bunun da, kaliksaren türevlerinin metal iyonlarıyla etkileşiminde öne çıkan diğer bir faktör olduğu bilinmektedir (Ludwig, 2000: 103).

Gözlenen yardımcı iyon transferlerinin tersinir özelliklerini belirlemek için Hücre 1 ile elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramlardan $\Delta_o^w\phi$ ile $\log[(I_{ss} - I)/I]$ arasındaki çizilen grafikler Şekil 4.20’de verilmiştir. Buradaki doğrusal değişimlere uygulanan regresyon eğrilerine ait eğimlerin $58,0 - 64,3 \text{ mV dec}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi yardımcı iyon transferlerinin sahip olduğu bu değerlerin tek yüklü tersinir transfere yakın olması (59 mV dec^{-1}) ve I_{ss} akımlarının da tarama hızıyla değişmemesi, *OPEC* ile elde edilen yardımcı iyon transferlerinin tersinir karaktere sahip olduğunu göstermiştir.

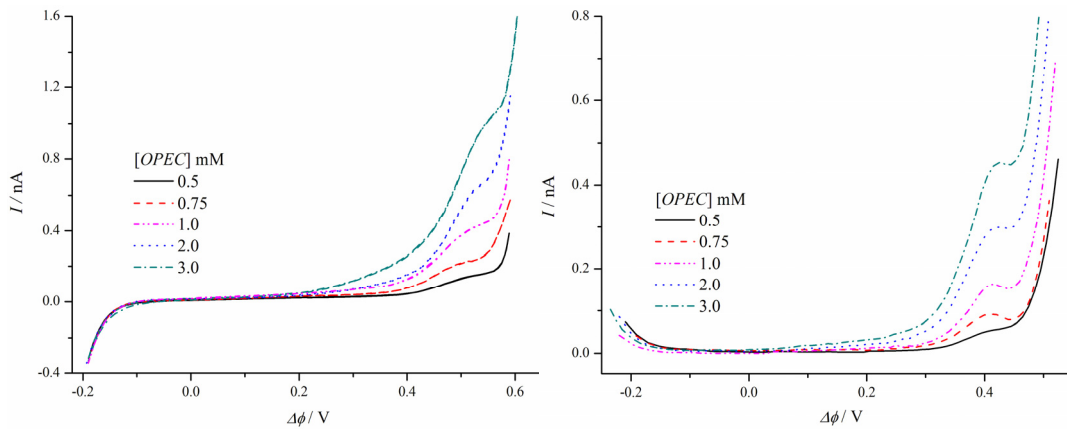
Şekil-4.20 Belirtilen iyonların *OPEC* ile elde edilen yardımcı transferine ait akım değişimleri



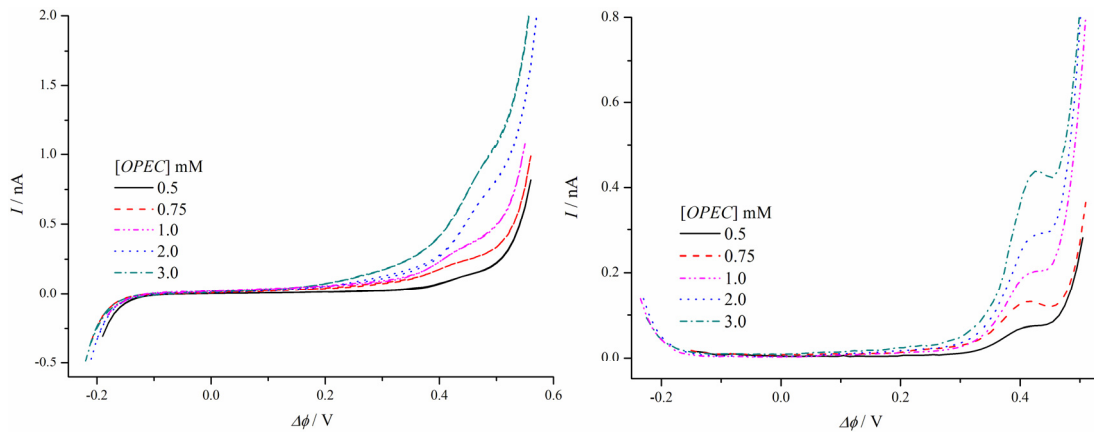
Buradan görüldüğü gibi, *OPEC* yapısı alkali metallere Cs^+ iyonu hariç diğer iyonlar için uygun yardımcı transfer pikleri verirken, toprak alkali metallere sadece Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına ait transfer piki vermesidir. Bundan dolayı, transfer

karakterizasyonunu elde etmek için öncelikle yardımcı iyon transferlerine *OPEC* iyonoforunun konsantrasyon etkisi incelenmiş ve transfer olan metal konsantrasyonlarının sabit tutulduğu şartlarda 1,2-DCE fazındaki *OPEC*'in başlangıç konsantrasyonu 0,5-3,0 mM aralığında değiştirilmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına ait yardımcı transfer pikleri detaylı olarak çalışılmış ve analiz edilmiştir. *OPEC* iyonoforu ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.

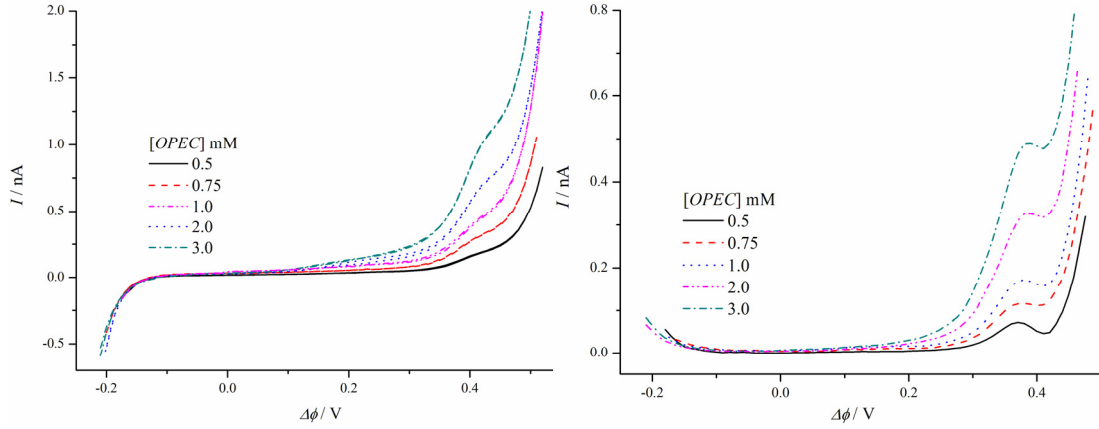
Şekil-4.21 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı Li^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



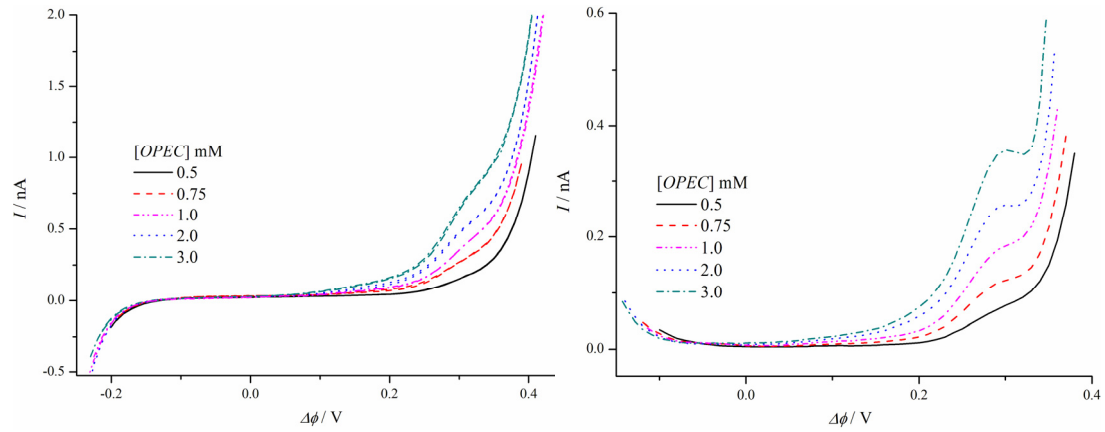
Şekil-4.22 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı Na^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



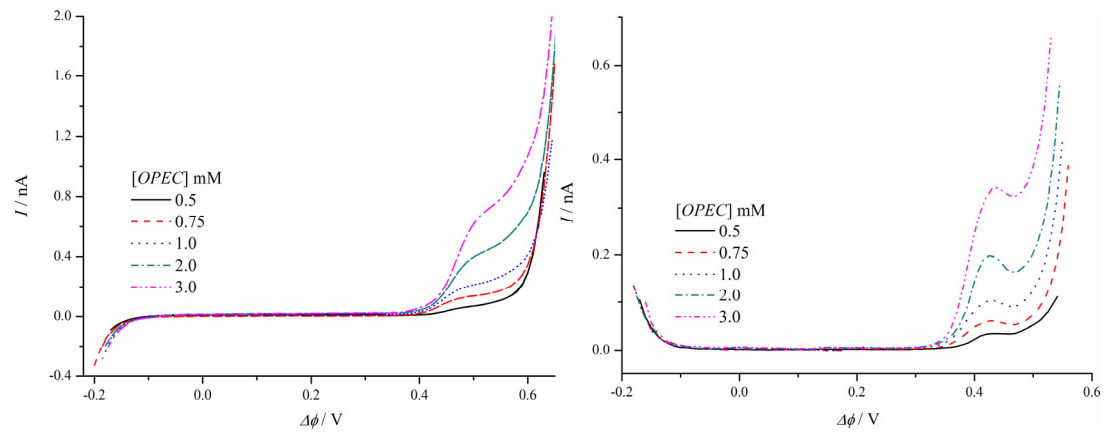
Şekil-4.23 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı K^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



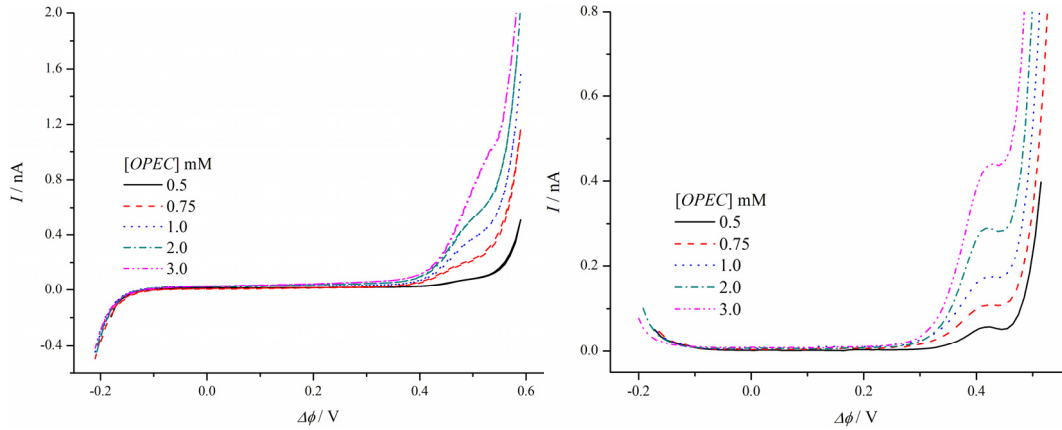
Şekil-4.24 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı Rb^+ transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



Şekil-4.25 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı Ba^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



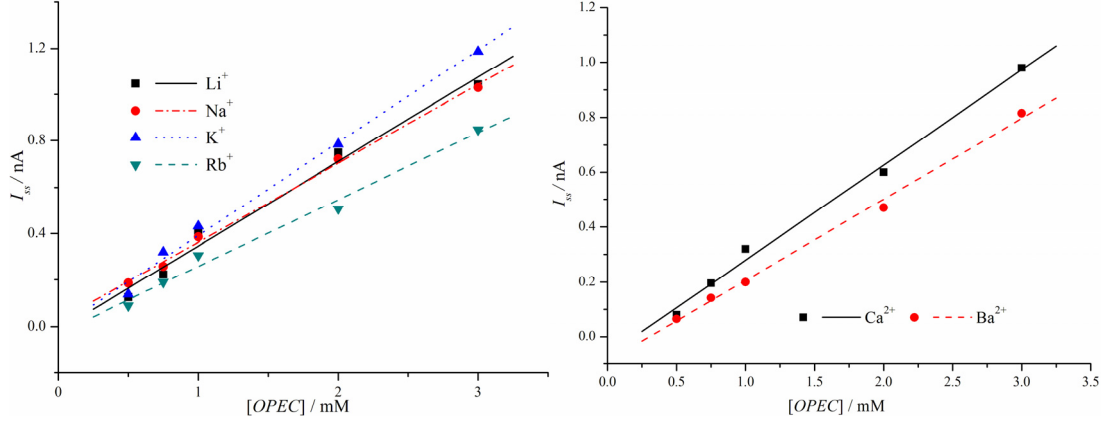
Şekil-4.26 Farklı *OPEC* konsantrasyonlarındaki yardımcı Ca^{2+} transferine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları



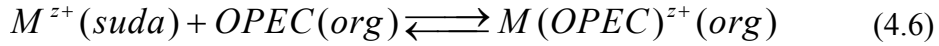
BDDC4 iyonoforunda olduğu gibi ITIES'lerde yardımcı iyon transferleri için geçerli olan eşitliklerden (Çizelge 1.1) de anlaşılacağı üzere *OPEC* konsantrasyonu ile yardımcı iyon transferine ait Galvani potansiyel farkın değişmemesi, eşitliklerdeki iyonofora ait stokiometrik j katsayısının 1 (bir) olmasıyla mümkündür (Han vd., 2004: 1014). Bununla birlikte, Şekil 4.20'deki sonuçlardan transfer olan türlerin tek yüklü (monovalent) olduğu da düşünülürse oluşan host-guest kompleks yapılarının $\text{M}(\text{OPEC})^+$ şeklinde olduğu görülür.

Bu sonucun yanı sıra, Hücre 1'den görülebileceği gibi metal konsantrasyonunun ($y=100$ mM) *OPEC* konsantrasyonuna ($x=0,75$ mM) göre aşırı olmasından dolayı elde edilen yardımcı iyon transfer piklerine ait kararlı hal akımları (I_{ss}), Bölüm 1.5.2'de açıklandığı gibi Eşitlik 1.40'a uygun olarak *OPEC* iyonoforunun organik fazdan arayüze difüzyonuyla sınırlandırılır. Bundan dolayı, her bir yardımcı iyon transferi için elde edilen akımlardan *OPEC*'e ait difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu eşitliğin kullanımında gerekli olan, pipet ucunun çapı ve silanlanmasına göre değişen A faktörü daha önceden belirtildiği gibi (Bölüm 4.1.1.) deneysel şartlarımız için 4,64 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu eşitliği doğrulayan doğrusal grafikler elde edilmiş (Şekil 4.27a ve Şekil 4.27b) ve elde edilen bu sonuçlara göre, *OPEC*'in 1,2-DCE fazından arayüze difüzyon katsayısının ortalama olarak $(5,18 \pm 0,70) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil-4.27 Metal iyonu konsantrasyonu aşırı olduğu durumda ($y= 100$ mM) 1,2-DCE fazında farklı OPEC konsantrasyonlarına karşılık kararlı hal akımlarının (I_{ss}) değişimi

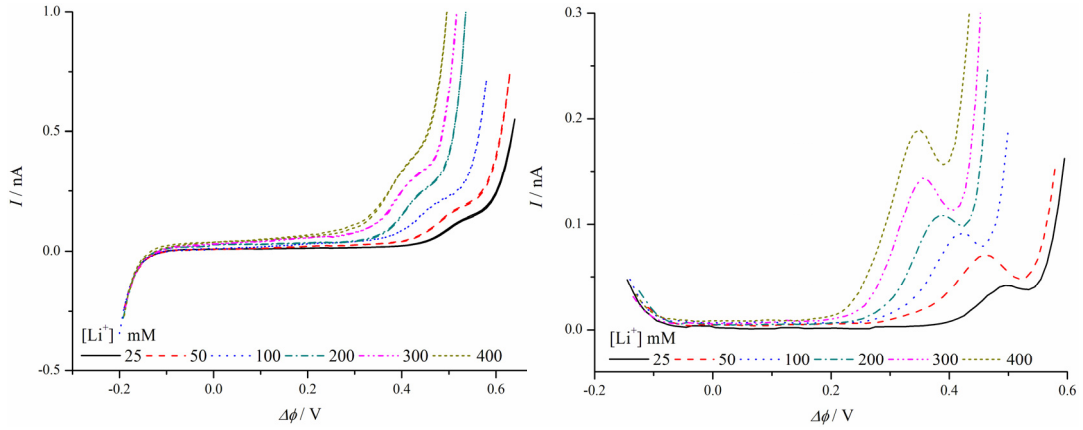


OPEC ile elde edilen verilerin Bölüm 4.1.1.'de bahsedilen *BDDC4* iyonoforu ile benzer sonuçlara sahip olmasından dolayı ve *OPEC*'in oldukça yüksek hidrofobik olması, buradaki yardımcı iyon transferlerinin de Şekil 1.7'de verilen TIC/TID mekanizmasına göre gerçekleştiğini göstermektedir. *OPEC* için elde edilen bu sonuçlara göre, su/1,2-DCE mikro arayüzünde gerçekleşen 1:1 stokiyometriye sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonları Eşitlik 4.6'da verilen arayüz reaksiyonu ile ifade edilebilir.

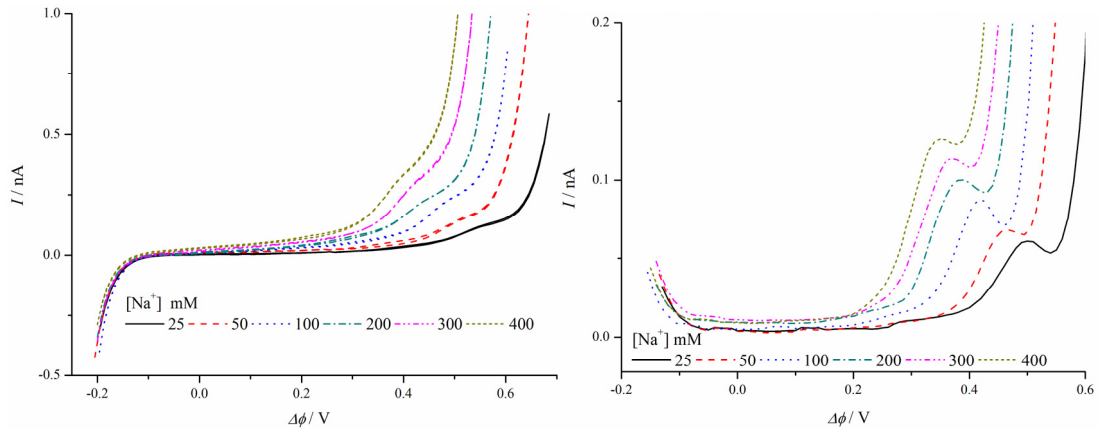


Buna göre, TIC/TID mekanizması için aşırı metal konsantrasyonunda 1:1 stokiyometriye sahip transferler için geçerli olan Eşitlik 4.2 kullanılmıştır. Yardımlı iyon transferlerimizin bu eşitliğe uyduğunu doğrulamak için *OPEC* konsantrasyonu sabit tutulurken ($x=0.1$ mM) farklı metal konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır. Burada, metal konsantrasyonları 25-400 mM (Ba^{2+} için 100-500 mM) aralığında değiştirilmiştir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına ait yardımcı transfer pikleri detaylı olarak çalışılmış ve analiz edilmiştir. *OPEC* iyonoforu ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33' da verilmiştir.

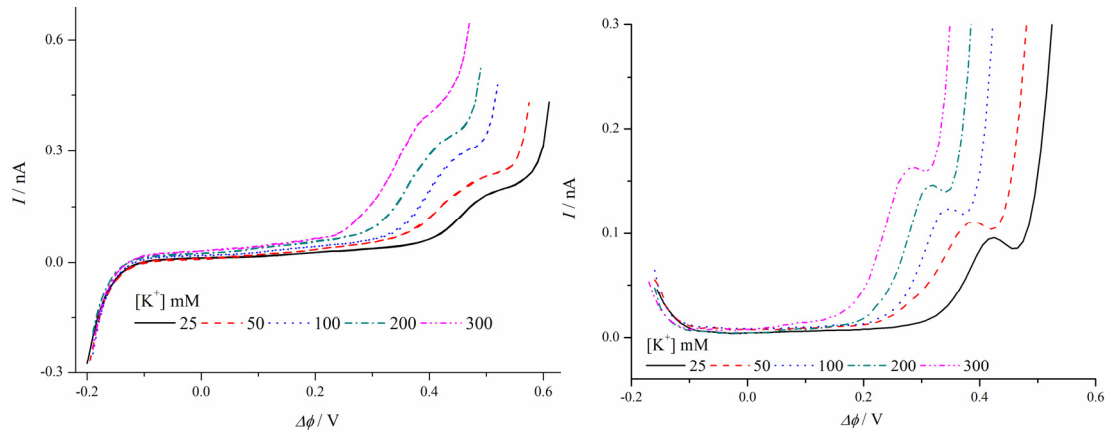
Şekil-4.28 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Li^+ iyonunun OPEC iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)



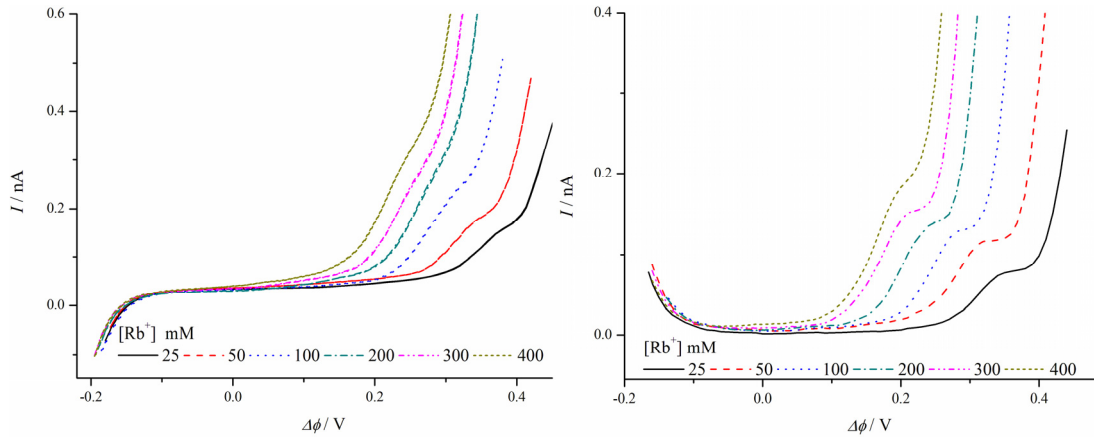
Şekil-4.29 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Na^+ iyonunun OPEC iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)



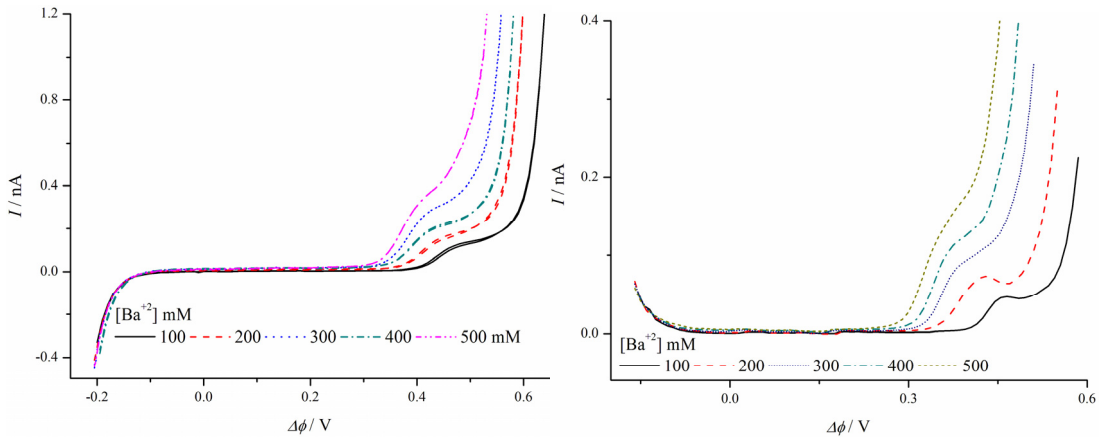
Şekil-4.30 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki K^+ iyonunun OPEC iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)



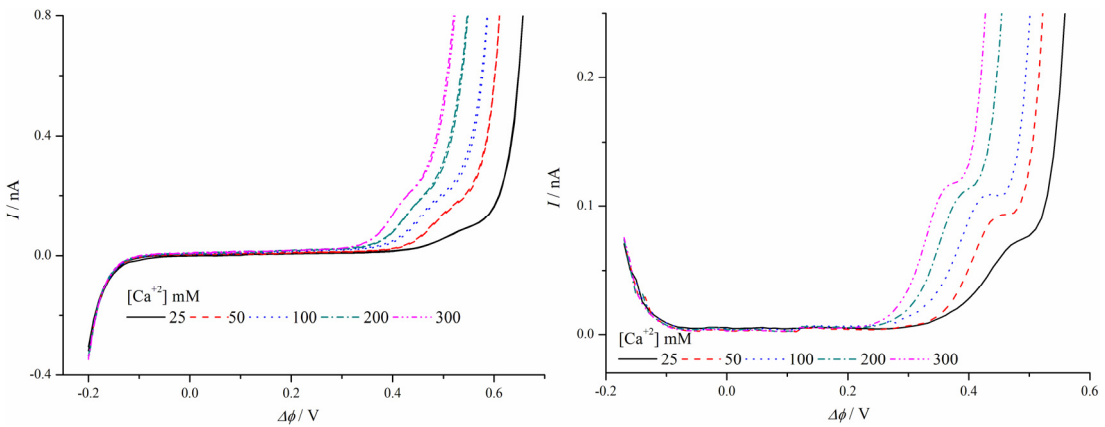
Şekil-4.31 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Rb^+ iyonunun *OPEC* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-400$ mM)



Şekil-4.32 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ba^{2+} iyonunun *OPEC* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)

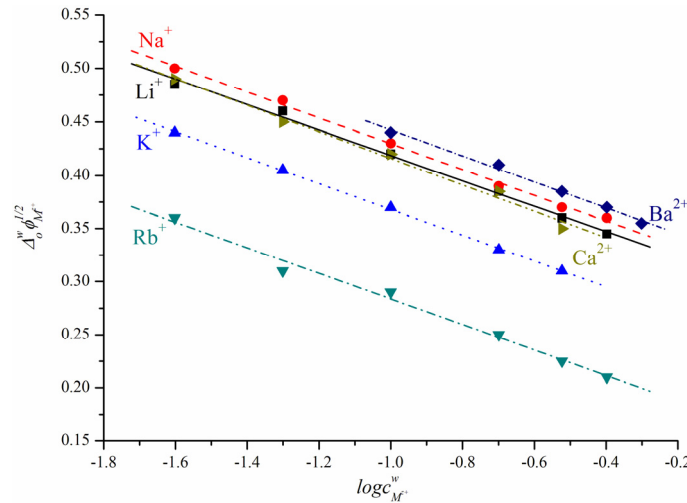


Şekil-4.33 Su/1,2-DCE arayüzünden farklı konsantrasyonlarındaki Ca^{2+} iyonunun *OPEC* iyonoforu ile yardımcı transferlerine ait dönüşümlü (a) ve diferansiyel puls (b) voltamogramları ($x=1,0$ mM ve $y=25-300$ mM)



Buradan görülebileceği gibi metal konsantrasyonunun artmasıyla, yardımcı iyon transferine ait Galvani transfer potansiyelleri daha küçük değerlere doğru değişmiştir. Bu değişimler, her bir yardımcı iyon transferi için elde edilmiş ve Galvani transfer potansiyellerinin metal konsantrasyonuna bağlılığı Şekil 4.34’de gösterilmiştir. Buradaki sonuçların da Eşitlik 4.2’yi doğrulayacak şekilde lineer bir değişim göstermesi, yardımcı iyonu transfer reaksiyonlarının TIC/TID mekanizmasına göre yürüdüğünü göstermektedir.

Şekil-4.34 Yardımlı iyon transferlerine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonları ile değişimi ($x=1,0$ mM)



Li^+ , Na^+ , K^+ ve Rb^+ iyonlarına ait lineer regresyon eğrilerine ait eğimler $120-123$ $mV dec^{-1}$ aralığında, Ca^{2+} ve Ba^{2+} için sırasıyla 123 ve 121 $mV dec^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Su fazındaki klorürlü ortamda arayüzden transfer olan iyonların tek değerli (monovalent) olduğunu ifade eden bu değerler (Homolka vd., 1982: 29) Şekil 4.20’yi doğrulayıcı niteliktedir. Yani gerçekleşen transfer reaksiyonlarının, tek yüklü bir host-guest kompleksi oluşturacak şekilde TIC/TID mekanizmasına göre gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Sonuçlar, alkali metaller için $M(OPEC)^+$ şeklinde bir kompleks oluşumuyla transferin gerçekleştiğini gösterirken, toprak alkali metaller için de tek değerli bir iyonun transferiyle oluşan bir kompleksin $MCl(OPEC)^+$ olabileceğini göstermektedir. Bu durum, Bölüm 4.1.1.’de *BDDC4* için elde edilen sonuçlara benzemektedir ve bu bölümde izah edilmiştir.

Yüksek hidrofilik özelliklerinden dolayı, su/1,2-DCE arayüzünden yalnız haldeki transferlerine ait formal transfer potansiyelleri (Eşitlik 4.2'deki 2. terim) henüz belirlenmemiş olmasından dolayı toprak alkali metal iyonları için kompleks oluşum sabitleri belirlenemezken, alkali metallerin kompleks oluşum sabitleri Şekil 4.34'deki grafiklerin kesim noktalarından hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değerler literatür ve daha önceki bölümlerde bahsedilen değerlerle uyum içindedir.

Çizelge-4.2. *OPEC* ile elde edilen yardımcı iyon transferlerine ait fiziksel parametreler

<i>İyonlar</i>	$\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'}/V$	$\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{1/2}/V$	<i>s</i>	$\log \beta_1^0$	<i>Eğim</i>
<i>Li</i> ⁺	0,576	0,420	1:1	4,80	-123
<i>Na</i> ⁺	0,579	0,430	1:1	4,62	-120
<i>K</i> ⁺	0,538	0,370	1:1	4,98	-121
<i>Rb</i> ⁺	0,475	0,290	1:1	5,32	-120

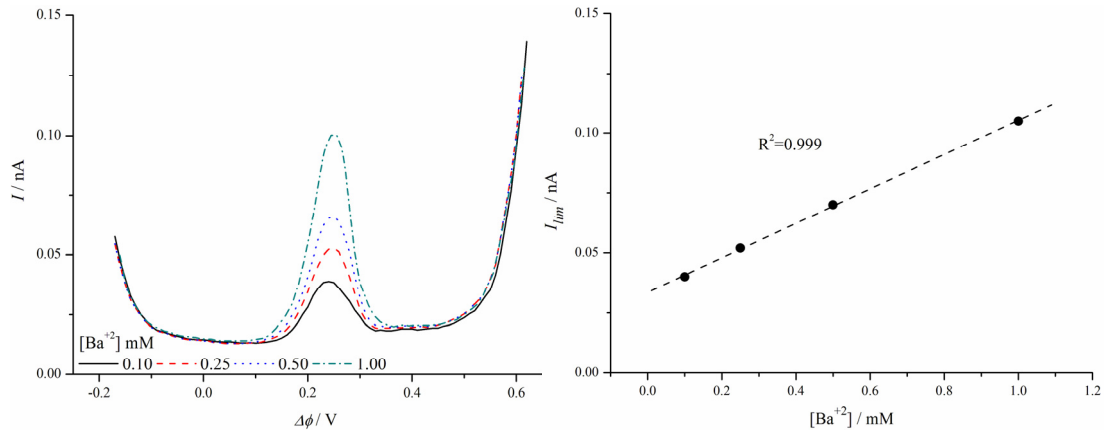
* Zhan ve ark. 2003.

** Yarı dalga Galvani transfer potansiyelleri aşağıdaki deneysel şartlar altında elde edilmiştir; y= 100 mM and x=1,0 mM, tarama hızı=50 mV s⁻¹.

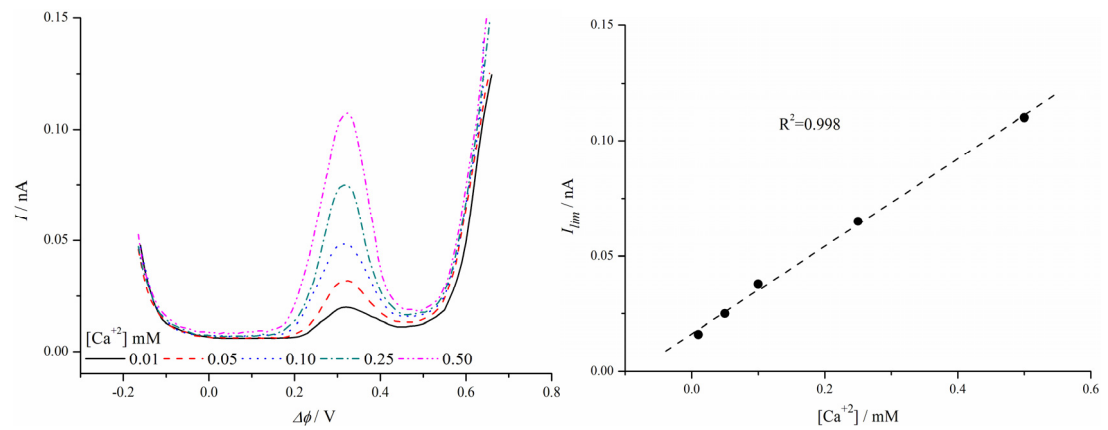
Yapılan transfer analizlerinin ardından *OPEC* iyonoforunun herhangi bir metal iyonu için seçici transfer özelliği göstermemesi ve yardımcı iyon transferlerinin birbirini örtecek şekilde yakın transfer potansiyellerine sahip olmasından dolayı, *OPEC* iyonoforu ile yapılan çalışmamızın alkali metal iyonları açısından amperometrik iyon analizi için uygun olmadığı görülmüştür. Yapılan transfer analizlerinin ardından *OPEC* iyonoforunun toprak alkali metallerin içerisinde Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının yardımcı transferini sağlamasından dolayı, çalışma aralığımızda Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için seçici amperometrik sensör özelliği incelenmiştir. Bunun için Hücre 2 kullanılmıştır. Su fazında destek elektrolit olarak yardımcı transferi gerçekleşmeyen $MgCl_2$ (z=1,0 mM) kullanılmıştır. Burada aşırı iyonoforun olduğu şartlarda (x=25 mM), Ba^{2+} konsantrasyonu (y) 0,01-0,5 mM, Ca^{2+} konsantrasyonu ise (y) 0,1-1,0 mM aralığında değiştirilmiştir. Dolayısıyla elde edilen akım, transfer

olan iyonun konsantrasyonuyla sınırlandırılır. Burada daha düşük konsantrasyonlara inebilmek için diferansiyel puls ölçümleri kullanılmıştır. Elde edilen ölçümler ve buna ait kalibrasyon eğrisi sırasıyla Şekil 4.35 ve 4.36’da verilmiştir.

Şekil-4.35 Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ba^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler (a) ve kalibrasyon eğrisi (b); $y=0,10-0,25-0,50-1,0$ mM Ba^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)



Şekil-4.36 Diferansiyel puls voltametri tekniğiyle Ca^{2+} iyonu için elde edilen amperometrik ölçümler (a) ve kalibrasyon eğrisi (b); $y=0,01-0,05-0,10-0,25-0,50$ mM Ca^{2+} (Hücre 2) ($x=25$ mM)



Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’den anlaşılacağı gibi elde edilen akımlar su fazında bulunan Ba^{2+} ve Ca^{2+} ’nın miktarı ile artış göstermiştir. Organik fazdaki *OPEC*

konsantrasyonu sabit tutulurken su fazındaki Ba^{2+} ve Ca^{2+} konsantrasyonu çalışma aralığında değiştirildiğinde elde edilebilen kalibrasyon eğrilerine (Şekil 4.35b ve Şekil 4.36b) ait regresyon eşitliğinin eğimleri ve regresyon katsayıları sırasıyla 0,07 nA/mM, (R^2) 0,9997 ve 0,18 nA/mM, (R^2) 0,9997 olarak tespit edilmiştir. Fakat elde edilen sonuçlardan her iki iyonun yardımcı transferlerine ait Galvani transfer potansiyellerinin sadece 0,050 mV farkla birbirine oranla neredeyse aynı olması dolayısıyla amperometik sensör özelliği incelenememiştir. Ancak *OPEC* ile yapılan çalışmamızı genişletmek için, kompleks oluşum sabitleri hesaplanan alkali metaller göz önünde bulundurularak kinetik parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (*EIS*) kullanılmıştır. Hücre 1 kullanılarak alkali metaller için elde edilen simülasyon eğrileri Şekil 4.37’de verilmiştir.

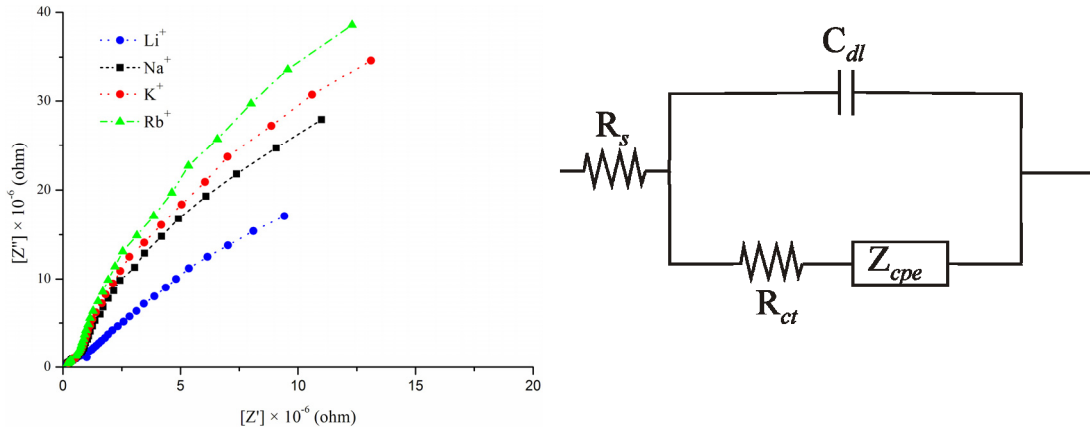
EIS ölçümleri $x=0,75$ mM ve $y=100$ mM iken 100 kHz ile 500 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Pipet ucunun titreşiminden dolayı daha düşük frekanslara inilememiştir. Bu frekans aralığında çalışılan hücrenin Randles tipinde eşdeğer devreye uygun sonuçlar sergilediği gözlemlenmiştir. Elde edilen simülasyon eğrilerinde yarı küresel yapının bulunmaması, iyon transfer kinetiğinin oldukça hızlı olmasından dolayı gerçekleşen difüzyonun, direnci etkileyen faktör olduğunu göstermektedir (Manzanares ve Schiffrin, 2004: 4651).

Elde edilen deneysel sonuçlar Randles tipindeki devreye uygun olacak şekilde simüle edilmiştir (Şekil 4.37). Burada, seri haldeki iyon transfer kinetik direncin (R_{ct}) ve faradaik impedansın (Z_{cpe}), arayüzey kapasitansına (C_{dl}) paralel bağlandığı devre çözeltili direncine (R_s) seri bağlanmıştır. Buna göre yardımcı iyon transferleri için elde edilen impedans değerleri, impedans-frekans ilişkisini veren Eşitlik 4.7 kullanılarak değerlendirilmiştir (Heli vd., 2002: 2209).

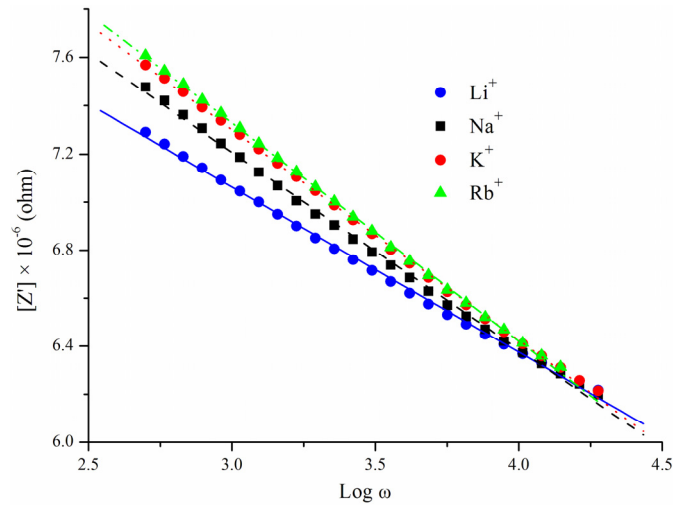
$$Z_{CPE} = (1/Y_0)(i\omega)^{-n} \quad (4.7)$$

Bu eşitlikte Y_0 , n ve ω ise sırasıyla admitans, üs kuvvet ve frekansı ifade etmektedir. İmpedans değerlerinin logaritması ile her bir alkali metal iyonunun *OPEC* ile yardımcı transferlerine ait frekans değerleri arasında elde edilen ilişki Şekil 4.38’de verilmiştir.

Şekil-4.37 Alkali metallerin *OPEC* ile yardımcı iyon transferlerine ait yarı-dalga potansiyellerindeki Randles tipinde eşdeğer devreye uygun simülasyon eğrileri



Şekil-4.38 Alkali metal iyonlarının *OPEC* ile yardımcı transferlerine ait impedanslarının frekansla değişimleri



Şekil 4.38'den görüldüğü gibi, elde edilen impedans-frekans arasındaki ilişki Eşitlik 4.7'ye uygun olarak doğrusal bir değişim göstermiştir. Buna göre elde edilen değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge–4.3 Randles tipi devre için elde edilen değerler

<i>İyon</i>	$Y_0 \times 10^{10} / \Omega^{-1} s^n$	<i>n</i>
<i>Li</i> ⁺	7,46	-0,69
<i>Na</i> ⁺	2,15	-0,82
<i>K</i> ⁺	1,18	-0,88
<i>Rb</i> ⁺	0,89	-0,91

Çizelge 4.3'deki, *n* değerlerinin beklenen değerden (0,5) daha yüksek çıkması, sabit faz impedansının (Z_{cpe}) Warburg impedansından farklı karakteristik özellikler sergilediğini göstermektedir. Gözlemlenen bu durumun, Warburg impedansının genel olarak geçerli olduğu lineer difüzyon durumundan farklı olarak, çalışmamızdaki mikro arayüzde meydana gelen küresel difüzyondan kaynaklandığı bilinmektedir (Beattie vd., 1995a: 167; 1995b: 2961). Diğer taraftan, Hücre 1'e göre elde edilen bu sonuçlar, mikro arayüzdeki küresel difüzyonun varlığını yani yardımcı iyon transferlerinin OPEC iyonoforunun 1,2-DCE fazındaki küresel difüzyonu ile kontrol edildiğini göstermektedir. Dolayısıyla, *EIS* ölçümleri de yardımcı iyon transferlerinin TIC/TID mekanizması ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kaliksaren türevlerinin organik fazda iyonofor olarak kullanıldığı bu çalışmada, alkali ve toprak alkali metallere bazı ağır metal iyonlarının mikro sıvı/sıvı arayüzde (μ ITIES) yardımcı iyon transferleri çalışılmıştır. Mikro sıvı/sıvı arayüzü oluşturmak için organik çözücü olarak Bölüm 1’de bahsedilen alifatik ve aromatik grubunda yer alan organik çözücülerden 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) ve nitrobenzen (NB) kullanıldı.

Yapılan ön denemelerle belirlenen deneysel şartlarda ve kullanılacak olan iyonofora bağlı olarak (dağılım katsayısı vb.) en uygun çözücünün 1,2-DCE olduğu belirlenmiştir. Mikro arayüzün oluşturulması için kullanılacak olan mikropipetler, puller (mikropipet çekici) cihazı ile bu cihaza ait firmadan temin edilen çeşitli ebatlardaki borosilikat camdan üretilmiş kapiler camların bu cihaz ile çekilerek istenilen mikro boyuttaki yarıçapa sahip uç boyutunu sağlayacak şekilde çekilmesiyle elde edilmiştir. Bundan dolayı puller cihazı ile çekilecek olan borosilikat cam pipetlerin seçimi önemli bir aşama olmuştur. Ön denemeler sonucunda başlangıç pipetlerinden en uygun cam pipet ebatlarının 1mm×0.58mm×10cm (dış çap, iç çap, uzunluk) olduğu tespit edilmiş ve çalışmamıza en uygun uç boyutunun 3 μ m civarı olduğu belirlenmiştir. Düzgün bir arayüz oluşturabilmek için mikropipet ucunun düzgün olarak kırılmış olması gerektiğinden, düzgün mikropipetler elde edebilmek için bu cihaza ait parametrelerin belirlenmesi oldukça zaman alan bir aşama olmuştur ve tüm çabalarımıza rağmen verimi %70’lerde kalmıştır. Hücreye yerleştirilecek olan elektrotlardan, platin elektrot ticari olarak temin edilirken, Ag/AgCl elektrotlar özel olarak temin edilen gümüş tellerden elektroliz yoluyla elde edilmiştir.

Mikro sıvı/sıvı arayüz çalışmalarında düzgün bir arayüz oluşturabilmek için mikropipet ucunun düzgün olarak kırılmış olması gerektiğinden, mikropipetlerin hazırlanmasında ve sıvı fazla doldurulması esnasında bazı zorluklarla karşılaşmıştır. Çünkü bu sırada oluşan deneysel hatanın, transferlerin karakterizasyonunu doğrudan etkilediği görülmüştür. Örneğin, tersinir karaktere sahip tetraetil amonyum iyonlarının (TEA^+ vb.) voltamogramları, düzlemsel olmayan bir arayüzde çalışıldığında yarı tersinir karakterde elde edilmektedir. Bundan dolayı, düzlemsel

arayüzü sağlamak için hücrenin tasarımı ve doldurulması oldukça dikkat ve önem gerektirmektedir. Burada en büyük sorun olarak mikropipet içine doldurulan su fazının mikropipetin uç kısmında camın dış yüzeyini ıslatarak dış yüzeyde bir miktar yayılmasıdır. Bundan dolayı cam mikropipetlerin silanlanması kaçınılmaz olmuştur. Ayrıca kullanılacak organik çözücüü belirlememize etki eden faktörlerden bir diğeri de mikropipetlerin silanlanması ile ilgilidir. Çünkü nitrobenzen ile yapılan deneylerde mikropipetin iç tabakasının silanlanması gerekirken, 1,2-DCE çalışmalarında dış tabaka silanlanmaktadır. Bu durum, nitrobenzen ile yapılan çalışmaları engelleyen en büyük etken olarak karşımıza çıkmıştır. Çünkü silanlama için pipetin içerisine doldurulan silan çözeltisinin geri boşaltılması yüksek basınç gerektirdiği için, bu esnada pipet ucunun kırılması veya dış tabakaya silan çözeltisinin bulaşması gibi ölçümleri yüksek derecede etkileyen zorluklar ortaya çıkmıştır. 1,2-DCE ile yapılan deneyler için gereken silanlama işleminde ise başarıya ulaşılmıştır. Ancak, ölçümlerdeki tekrarlanabilirliği etkileyen bu basamağın oldukça fazla titiz bir çalışma gerektirdiği görülmüştür. Her bir pipet için yaklaşık 10 dakika sürenin harcandığı bu aşamada, silan çözeltisinin iç tabakaya bulaşması ölçüm değerlerini oldukça etkilemektedir.

Mikro arayüzü oluşturmak için gerekli elektrokimyasal hücre hazırlandıktan sonra, mevcut potansiyostat ile dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls teknikleri kullanılarak sıvı/sıvı arayüzden hedeflenen iyon transfer çalışmaları gerçekleştirilmiş ve organik fazda bulunan iyonofor olarak çeşitli yapılara sahip kaliksaren türevleri kullanılmıştır. Bu amaçla, daha önce sentezlenen kaliksaren türevlerinin yanı sıra ilk defa tez projesi kapsamında sentezlenen türevler de (6 adet) ortak çalıştığımız organik grubumuz (Doç.Dr. Ahmet COŞKUN, Arş.Gör.Dr. Erdal KOCABAŞ) tarafından sentezlendi. Sonuç olarak 11 farklı kaliksaren türevi temin edilmiş oldu. Temin edilen kaliksaren türevlerinden çalışma amacımıza uygun sonuçlar veren 2 kaliksaren türevinden biri yeni bir metotla ilk defa sentezlenmiş olduğundan detaylı sentez ve yapısal analiz bilgileri Bölüm 3.1.2.2’de verilmiştir. Sonuç olarak çalışmamızda, alkali ve toprak alkali metallerinin bazıları ile yardımcı iyon transfer piki veren iki kaliksaren türevi, 5,11,17,23-tetra-terciyer-butyl-25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]aren (*BDDC4*) ve 5,11,17,23-

tetra-tersiyer-butil-25,26,27-tri-2-oksi-1-(4-fenoksifenil)etanon-28-hidroksi kaliks[4]aren (*OPEC*) 1,2-DCE fazında iyonofor olarak kullanıldı. Diğer türevlerden bazıları organik fazda çözünmezken, çözünenler ise analize uygun herhangi bir yardımcı iyon transfer reaksiyonu vermemiştir. Burada sentezlenmesi planlanan kaliksaren türevleri literatürdeki seçici yapılar göz önüne alınarak elde edilmiştir. Ancak, çalışmamızın yapıldığı sıvı/sıvı arayüzlerde kaliksaren kullanımlarına ait literatürlerin oldukça kısıtlı olması ve diğer çalışmalardan farklı olarak yürütücü kuvvetin Galvani transfer potansiyel farkı olmasından dolayı beklenen seçicilikler çok sayıda iyonoforun kullanılmasıyla elde edilmiştir. Sıvı/sıvı arayüz sistemlerinde kullanılan bu iyonoforlara ait öncelikle bilinmesi gereken ve en önemli faktörlerden biri olan dağılma katsayısının ($\log P$) belirlenmesidir. Bu amaçla iyonoforların dağılma katsayılarını tespit edebilmek için benzer çalışmalarda olduğu gibi özel bilgisayar yazılımlarının kullanılması ile teorik olarak hesaplanmıştır. Bu değerler *BDDC4*, *OPEC* için sırasıyla 11,32 ve 9.14 olarak tespit edilmiştir.

Dağılma katsayıları belirlenen hidrofobik iyonoforların kullanılması ile elde edilen yardımcı iyon transfer reaksiyonları, farklı deneysel şartlarda dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ile detaylı olarak incelendi. Burada kullanılan genel elektrokimyasal hücreler, her bir yapıya ait sonuçların değerlendirildiği Bölüm 4'de verilmiştir. *BDDC4* ve *OPEC* iyonoforlarıyla elde edilen alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yardımcı transferleri farklı metal konsantrasyonlarında ve farklı iyonofor konsantrasyonlarında detaylı olarak çalışıldı. Bu yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının karakterizasyonlarının yapılmasının ardından, arayüz transfer mekanizmaları belirlendi. Transfer mekanizmalarına ait eşitliklerin (Çizelge 1.1) kullanılmasıyla da oluşan kompleksin stokiyometrisi ve oluşum sabitleri hesaplandı. Ca^{2+} iyonuna karşı seçici özellik gösteren *BDDC4* iyonoforu kullanılarak transfer olan Ca^{2+} iyonunun amperometrik analizi için aşırı iyonofor konsantrasyonlarında çalışmalar gerçekleştirildi. Daha düşük konsantrasyonlara ulaşabilmek için diferansiyel puls voltametri kullanılmıştır. Bu noktada interferans gösteren türler de incelenmiştir.

Mikro arayüzde gerçekleşen yardımcı iyon transferlerinin, Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)/ Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (TID)

mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği görülmüştür. Kullanılan kaliksaren türevlerinin sahip oldukları boşluk çapına ve çalışılan metal iyonlarının çaplarına da bağlı olarak değişebilen stokiometrik oranlar çalışmalarımızda 1:1 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, *BDDC4* ve *OPEC* iyonoforları için hesaplanan difüzyon katsayıları sırasıyla $(2,29 \pm 0,65) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $(5,18 \pm 0,70) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesap edilmiş ve literatürdeki değerlerle kıyaslandığında literatürdeki değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yardımcı transferlerinin hedeflendiği çalışmamızda, her iki iyonofor için Ag^+ ve Hg^{2+} iyonlarının yardımcı transferleri de incelenmiş ve analize uygun yardımcı iyon transfer pikleri gözlenememiştir. Bu iyonlar için kullanılan hücre yapılarının farklı olmasından dolayı (örneğin, Ag^+ için su fazında nitrat tuzunun ve Ag telin kullanılması) sonuçların sunulmasında detaylı olarak verilmemiştir.

Makro sıvı/sıvı arayüzlere göre μITIES çalışmaları, ohmik potansiyel düşüşünün minimize edilmesi, kütle transferinin yüksek olması ve kolay analiz edilebilir olmasından dolayı daha düşük konsantrasyonlara ulaşılması ve daha küçük hacimlerde çalışılmasına imkan sağlaması gibi avantajlarından dolayı daha fazla ilgi çekmektedir. Bunun yanı sıra, mikro arayüzden iyon transferine atfedilen akımın, akımı artıran iyonun küresel difüzyonu ile kontrol edilmesinden dolayı μITIES makro sıvı/sıvı arayüzlere göre daha fazla hassasiyet gösterir. Ayrıca eş zamanlı amperometrik tayinlere imkan sağlaması bakımından amperometrik sensörlere uygulanabilirliği ön plana çıkmıştır. Bu avantajlarından dolayı, μITIES 'de yük transfer reaksiyonları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Sonuç olarak, μITIES üzerine Türkiye'de ilk defa gerçekleştirilen bu çalışmamızın literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşüncesindeyiz.

6. KAYNAKÇA

- Akgemci, E. G., Bingol, H., Ersoz, M., Stibor, I. (2008). Facilitated Transfer of Alkali Metal Ions by a Tetraester Derivative of Thiocalix[4]arene at the Liquid-Liquid Interface, *Electroanalysis*, 20, 1354-1360.
- Alley, W.M. (1993). *Regional Ground-Water Quality*, International Thomson Publishing, London.
- Amatore, C.A. (1995). *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*. (Ed: I. Rubinstein, Marcel Dekker). Physical Electrochemistry. New York.
- Aoki, K., Maeda, K., H., Osteryoung, J. (1989). Characterization of Nernstian square-wave voltammograms, *J. Electroanal. Chem.*, 272, 17-28.
- Aoki, K., Tokuda, K., Matasuda H., Osteryoung, J. (1986). Reversible square-wave voltammograms independence of electrode geometry, *J. Electroanal. Chem.*, 207, 25-39.
- Arora, V., Chawla, H.M., Singh, S.P. (2007). Calixarenes as sensor materials for recognition and separation of metal ions, *Arkivoc 2007 ii*, 172-200.
- Asfari, M.Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J. (2001). *Calixarenes*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition, Wiley, New York.
- Barker, G.C., Jenkins J.L. (1952). Square-wave polarography, *Analyst*, 77, 685-696.
- Basaez, L., Vanysek, P. (1999). Transport studies of beta-lactam antibiotics and their degradation products across electrified water/oil interface, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 19, 183-192.
- Beattie, P.D., Delay, A., Girault, H.H. (1995a). Investigation of the Kinetics of Assisted Potassium Ion Transfer by dibenzo-18-crown-6 at the Micro-ITIES by Means of Steady-State Voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 380, 167-175.
- Beattie, P.D., Delay, A., Girault, H.H. (1995b). Investigation of the Kinetics of Ion and Assisted Ion Transfer by the Technique of ac Impedance of the Micro-ITIES, *Electrochim. Acta*, 18, 2961-2969.
- Beattie, P.D., Wellington, R.G., Girault, H.H. (1995c). Cyclic Voltammetry for Assisted Ion Transfer at an ITIES, *J. Electroanal. Chem.*, 396, 317-321.
- Benvidi, A., Lanjwani, S.N., Ding, Z. (2010). Cd²⁺ transfer across water/1,2-dichloroethane microinterfaces facilitated by complex formation with 1,10-Phenanthroline, *Electrochim. Acta*, 55, 2196-2200.
- Bingol, H., Kocabas, E., Zor, E., Coskun, A. (2010). A novel benzothiazole based azocalix[4]arene as a highly selective chromogenic chemosensor for Hg²⁺ ion: a rapid test application in aqueous environment, *Talanta*, 82, 1538-1542.
- Bingöl, H. (2007). *Bazı Geçiş Metal İyonlarının Sıvı/Sıvı Arayüzden Tiyosemirkarbazon Yardımlı Transferlerinin Voltametik Metotla İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bond, A.M., Oldham K.B., Zoski C.G. (1988). Theory of electrochemical processes at an

- inlaid disc microelectrode under steady-state conditions, *J. Electroanal. Chem.*, *245*, 71-104.
- Bouchard, G., Carrupt, P.A., Testa, B., Gobry, V., Girault, H.H. (2002). Lipophilicity and Solvation of Anionic Drugs, *Chem. Eur. J.*, *15*, 3478-3484.
- Bozkurt, S. (2005). *Kaliks[4]arenin Mono ve Diamit Türevlerinin Sentezi ve Dikromat Ekstraksiyonu Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, KONYA.
- Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M., Sirit, A. (2008). Calixarene-based chiral phase-transfer catalysts derived from cinchona alkaloids for enantioselective synthesis of α -amino acids, *Tetrahedron: Asymmetry*, *19*, 618–623.
- Böhmer, V., (1995). Calixarenes, Macrocyces with (almost) unlimited possibilities, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, *34*, 713-745.
- Brett, C.M.A., Brett, A.M.O. (1993). *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc., New York.
- Cammann, K., Ahlers, B., Henn, D., Dumschat, C., Shulga, A.A. (1996). New sensing principles for ion detection, *Sensors ve Actuators*, B35-36, 26-31.
- Cammann, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H., Winter, B. (1991). Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications, *Angew. Chem. Int. De. Engl.*, *30*, 516-539.
- Campbell, J.A., Girault H.H. (1989). Steady-state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interface, *J. Electroanal. Chem.*, *266*, 465-473.
- Careri, M., Casnati, A., Guarinoni, A., Mangia, A., Mori, G., Pochini, A., Ungaro, R. (1993). Study of the behavior of calix[4]arene-based sodium-selective electrodes by means of ANOVA, *Anal. Chem.*, *65 (21)*, 3156–3160.
- Chen, Y., Yuan, Y., Zhang, M., Li, F., Sun, P., Gao, Z., Shao, Y. (2004). Systematic study of the transfer of amino acids across the water/1,2-dichloroethane interface facilitated by dibenzo-18-crown-6, *Science in China Ser. B Chem.*, *47*, 1, 24-33.
- Cheng, Y., Schiffrin, D.J. (1993). AC impedance Study of Rate Constants for Two Phase Electron Transfer Reactions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *89*, 199.
- Cheng, Y., Schiffrin, D.J. (1994). Redox Electrocatalysis by TCNQ in Phospholipid Monolayers Adsorbed at a Liquid/Liquid Interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* *90*, 2517.
- Collins, E.M., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Owens, M., Ferguson, G., Haris, S.J. (1991). Chemically modified calix[4]arenes. Regioselective synthesis of 1,3-(distal) derivatives and related compounds. X-Ray crystal structure of a diphenol-dinitrile, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, *1*, 3137-3142.
- Cremer, M., (1906). Über die Urasche der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten, *Z. Biol.*, *47*, 562-608.
- Cunnane, V.J., Geblewicz, G., Schiffrin, D.J. (1995). Grazyna Geblewicz and David J. Schiffrin: Electron and Ion Transfer Potentials of Ferrocene and Derivatives at a Liquid-liquid Interface, *Electrochim. Acta*, *40 (18)*, 3005-3014.

- Dale, S.E.C., Unwin, P.R. (2008). Polarised liquid/liquid micro-interfaces move during charge transfer, *Electrochem. Comm.*, 10, 723-726.
- Diao, G., Gu, J. (2006). Electrochemical behavior of p-tert-butyl calix[8]arene in CH₂Cl₂, *Electrochim. Acta*, 52, 42-46.
- Ding, Z. (1999). *Spectroelectrochemistry and photoelectrochemistry of charge transfer at liquid/liquid interfaces*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Dos Santos, C.M.M., Gonçalves, S.M.L., Romao, J.C. (1996). Study of CE mechanisms by square wave voltammetry: Cd(II)+nitrilotriacetic acid and Cd(II)+aspartic acid systems, *J. Electroanal. Chem.*, 413, 97-103.
- Dvorak, O., Marecek, V., Samec, Z. (1990). Ion transfer across polymer gel/liquid boundaries: Electrochemical kinetics by faradaic impedance, *J. Electroanal. Chem.*, 284, 205-215.
- Fermin, D. J., Dung Doung, H., Ding, Z., Brevet, P.F., Girault, H.H. (1999a). Solar energy conversion using dye-sensitised liquid/liquid interfaces, *Electrochem. Com.*, 1, 29-32.
- Fermin, D.J., Ding, Z., Brevet, P.F., Girault, H.H. (1998). Potential Modulated Reflectance Spectroscopy of the Methyl Orange Transfer Across the Water/1,2-Dichloroethane Interface, *J. Electroanal. Chem.*, 447, 125.
- Fermin, D.J., Duong, H.D., Ding, Z., Brevet, P.F.; Girault, H.H. (1999b). Photoinduced Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. 2. A Study of Electron Transfer and Recombination Dynamics by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1461.
- Franke, U., Munk, A., Wiese, M. (1998). Ionization Constants and Distribution Coefficients of Phenothiazines and Calcium Channel Antagonists Determined by a pH-Metric Method and Correlation with Calculated Partition Coefficients, *J. Pharmaceutical Sciences*, 88, 1999-2005.
- Gavach, C., Henry, F. (1974). Chronopotentiometric investigation of the diffusion overvoltage at the interface between two non-miscible solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 54, 361-370.
- Gavach, C., Mlodnicka, T., Gutsalla, J. (1968). Overvoltage phenomena at interfaces between organic and aqueous solutions, *C.R. Acad. Sci.*, C266, 1196-1202.
- Gavach, C., Sandeaux, R., Seta, P. (1978). A potentiostatic study of hydrophobic ion transfer across lipid bilayer Part I. Case of zero ion fluxes in adsorption and desorption processes, *J. Electroanal. Chem.*, 89, 321-334.
- Gavach, C., Seta, P., Depenoux, B. (1977). The double layer and ion adsorption at the interface between two non miscible solutions. Part I. Interfacial tension measurements for the water/nitrobenzene tetraalkylammonium bromide systems, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 225-235.
- Gblewicz, G., Schiffrin, D.J., (1988). Electron Transfer between Immiscible Solutions: The Hexacyanoferrate-Lutetium Diphthalocyanine System, *J. Electroanal. Chem.* 244, 27-37.
- Giero, R., Stille, P. (2004) *Energy, waste and the environment: a geochemical perspective*, Geological Society, London.
- Girault, H.H., Schiffrin D.J. (1985). Theory of the Kinetics of Ion Transfer Across

- Liquid/Liquid Interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 195, 213.
- Girault, H.H., Schiffrin, D.J. (1986). A new approach for the definition of Galvani potential scales and ionic Gibbs energies of transfer across liquid-liquid interfaces, *Electrochim. Acta*, 31, 1341.
- Girault, H.H., Schiffrin, D.J. (1989). *Electrochemistry of Liquid-Liquid Interfaces. In Electroanalytical Chem.*, Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1-141.
- Gobry, V. (2001). *Ion transfer of acids and bases*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Grunwald, E., Baughman, G., Kohnstam, G. (1960). The Solvation of Electrolytes in Dioxane-Water Mixtures as Deduced from the effect of Solvent Charge on the Standard Potential Free Energy, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5801-5811.
- Grünler, P. (2006). *Chemical Sensors. An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer Berlin Heidelberg New York.
- Gutsche, C.D. (1983). Calixarenes, *Acc. Chem. Res.*, 16, 161.
- Gutsche, C.D. (1987). Calixarenes, *Prog. Makrocyclic Chem.*, 3, 93.
- Gutsche, C.D. (1989). *Calixarenes*, Royal Soc. Chem, Chambridge.
- Gutsche, C.D. (1998). *Calixarenes Revisited*, in *Monographs in Supramolecular Chemistry*, ed. JF Stoddart, Royal Society of Chemistry, London.
- Gutsche, C.D., No K.H. (1982). Calixarenes. 8. Short, Stepwise Synthesis of p-Phenylcalix[4]arene. p-Phenyl-p-tert-butylcalix[4]arene, and Derived Products, *J.Org. Chem.*, 47, 2713-2719.
- Han, X., Zhang, Z., Dong, S., Wang, E. (2004). Facilitated Ion-Transfer of Sodium Cation by (Anthraquinone-1-yloxy) methane-15-crown-5 Across the Water/1,2-Dichloroethane Micro interface, *Electroanalysis*, 16, 1014-1018.
- Harris, D.C. (1982). *Analytical Chemistry*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- He, R., Chen, S., Yang, F., Wu B. (2006). Dynamic Diffuse Double-Layer Model for the Electrochemistry of Nanometer-Sized Electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3262-3270.
- Heli, H., Mahjani, M.G., Jafarian, M., Gobal, F., Mousavi, M.F., Shamsipur, M. (2002). Investigation of the pyridinium ion transfer across the water/nitrobenzene interface by means of cyclic voltammetry and ac-impedance techniques, *Electrochim. Acta*, 47, 2209-2214.
- Herzog, G. (2008). McMahon, B., Lefoix, M., Mullins, N.D., Collins, C.J., Moynihan, H.A., Arrigan, D.W.A., Electrochemistry of dopamine at the polarised liquid|liquid interface facilitated by an homo-oxo calix[3]arene ionophore, *J. Electroanal. Chem.*, 622, 109-114.
- Homolka, D., Holub, K., Marecek, V. (1982). Facilitated ion transfer across the water/nitrobenzene interface Theory for single-scan voltammetry applied to a reversible system, *J. Electroanal. Chem.*, 138, 29-36.
- Homolka, D., Marecek, V., Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part VI. polarographic and voltammetric study of picrate ion transfer across the water-nitrobenzene interface, *J. Electroanal. Chem.*, 112, 91-97 (1980).
- Hundhammer, B., Solomon, H., Alemu, H. (1983). Investigation of the ion transfer across

- the water nitrobenzene interface by ac cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 179-183.
- Iglesias, R.A., Dassie, S.A. (2002). Competitive facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 533, 1-17.
- Itagaki, M., Ono, T., Watanabe, K. (1999). Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions, *Electrochim. Acta*, 44, 4365-4371.
- Jay, D., Cantley, L. (1986). Structural Aspects of the Red Cell Anion Exchange Protein, *Annu. Rev. Biochem.*, 55, 511-538.
- Jing, P., He, S., Liang, Z., Shao, Y. (2006). Charge-transfer reactions at liquid/liquid interfaces and their applications in bioassays, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 428-432.
- Josserand, J., Morandini, J., Lee, H.J., Ferrigno, R., Girault, H.H. (1999). Finite Element Simulation of Ion Transfer Reactions at a Single Micro-Liquid/Liquid Interface Supported on a Thin Polymer Film, *J. Electroanal. Chem.*, 468 (1), 42.
- Kakutani, T., Osakai, T., Senda, M. (1983). A Potential-step Chronoamperometric Study of Ion Transfer at the Water/Nitrobenzene Interface, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 4, 991-996.
- Kao, T.L., Wang, C.C., Pan, Y.T., Shiao, Y.J., Yen, J.Y., Shu, C.M., Lee, G.H., Peng, S.M., Chung, W.S. (2005). Upper Rim Allyl- and Arylazo-Coupled Calix[4]arenes as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for Hg²⁺ Ion, *J. Org. Chem.*, 70, 2912-2920.
- Katano, H., Kuboyama, H., Senda, M. (2000). Voltammetric study of the transfer of heavy metal ions at the nitrobenzene/water interface assisted by 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine, *J. Electroanal. Chem.*, 483, 117-123
- Katano, H., Senda, M. (1998). Voltammetric Study of the Transfer of Heavy Metal Ions at Nitrobenzene/Water Interface., *Anal. Sci.*, 14, 63.
- Katano, H., Senda, M. (1999). Voltammetric Study of the Transfer of Heavy Metal Ions at Nitrobenzene/Water Interface by 1,4,7,10,13,17-Hexathiacyclooctadecane, *Analytical sciences*, 15, 1179-1184.
- Kocabaş, E. (2007). Kaliks[4]arenlerin Homokiral Amit Türevlerinin Sentezi ve Enantiyomerlerinin Tanınmasında Kullanılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, KONYA.
- Koryta, J. (1979). Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions, *Electrochim. Acta*, 24, 293-300.
- Koryta, J. (1984). Electrochemical Polarization Phenomena at The Interface of 2 Immiscible Electrolyte-Solutions-II. Progress Since 1978, *Electrochim. Acta*, 29, 4, 445-452.
- Koryta, J., Vanysek, P., Brezina, M. (1977). Electrolysis with electrolyte dropping electrode: II. Basic properties of the system, *J. Electroanal. Chem.*, 75, 211-228.
- Kubota, Y., Katano, H, Senda M. (2001). Ion-transfer voltammetry of local anesthetics at an organic solvent/water interface ve pharmacological activity vs. ion partition coefficient relationship, *Analytical sciences*, 17, 65-70.
- Lagger, G. (1998). *Tape electrodes for heavy-metal analysis*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Langmier, J., Trojanek, A., Samec, Z. (2009). Amperometric Ion-Selective Electrode for

- Alkali Metal Cations Based on a Room-Temperature Ionic Liquid Membrane, *Electroanalysis*, 21, 1977-1983.
- Larentzos, J.P., Criscenti, L.J. (2008). A Molecular Dynamics Study of Alkaline Earth Metal-Chloride Complexation in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. B*, 112, 14243-14250.
- Lee, H.J. (1999). *Ion transfer reactions across micro-liquid/liquid interfaces: fundamental studies and applications*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Lingenfelter, P.T. (2000). Electronic and ionic sensitivity of bilayers of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and poly (dibenzo-18-crown-6), Yüksek Lisans Tezi, Abo Akademi University, Laboratory of Analytical Chemistry
- Liu, B., Mirkin, M.V. (2000). Electrochemistry at Microscopic liquid/liquid interfaces, *Electroanalysis*, 12, 1433-1446.
- Liu, B., Mirkin, M.V. (2001). Charge transfer reactions at the liquid/liquid interfaces, *Analytical Chemistry*, 1, 670-677.
- Liu, B., Mirkin, M.V. (2002). Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. The Effects of Ionic Adsorption, Electrolyte Concentration, and Spacer Length on the Reaction Rate, *J. Phys. Chem. B*, 106 (15), 3933-3940.
- Lovic', M. (2002). Square-wave voltammetry. (Ed.) Scholz F. *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 111-133.
- Ludwig, R. (2000). Calixarenes in analytical and separation chemistry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 103-128
- Manzanares, M.V., Schiffrin, D.J. (2004). Kinetics of facilitated proton transfer by hydrophobic aromatic amines across the water/1,2-dichloroethane interface, *Electrochim. Acta*, 49, 4651-4658.
- Marecek, V., Janchenova, H., Colombini, M. P., Papoff, P. (1987). Charge transfer across a polymer gel/liquid interface. A voltammetric detector for a flow system, *J. Electroanal. Chem.*, 217, 213-218.
- Marecek, V., Samec, Z. (1983). Determination of calcium, barium and strontium ions by differential pulse stripping voltammetry at a hanging electrolyte drop electrode, *Anal. Chim. Acta*, 151, 265-269.
- Matasuda, H., Yamada, Y., Kanamori, K., Kudo, Y., Takeda, Y. (1991). On the Facilitation Effect of Neutral Macrocyclic Ligands on the Ion Transfer across the Interface between Aqueous and Organic Solutions. I. Theoretical Equation of Ion-Transfer-Polarographic Current-Potential Curves and Its Experimental Verification, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1497-1508.
- Matsumiya, H., Yasuno, S., Iki, N., Miyano, S. (2005). Sulfinylcalix[4]arene-impregnated amberlite XAD-7 resin for the separation of niobium(V) from tantalum(V), *J. Chromatogr. A*, 1090, 197-200.
- Mirkin, M.V., Bard, A.J. (1992). Simple analysis of quasi-reversible steady-state voltammograms, *Anal. Chem.*, 64, 2293-2302.
- Montenegro, M.I. (1991). *Microelectrodes: Theory and Applications*, NATO ASI Series E: 197, (Eds.) M. Arlete Queiros and J. L. Daschbach, Kluwer Academic Publishers,

Dordrecht, Boston and London.

- Mousavi, M.F., Sahari, S., Alizadeh, N., Shamsipur, M. (2000). Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6, *Anal. Chim. Acta*, 414, 189-195.
- Nernst, W., Riesenfeld, E.H. (1902). *Ann. Phys.*, 8, 600.
- Nunes, F.C., Miyazawa, M., Pavan, M.A. (2009). Organic Acid Effect on Calcium Uptake by the Wheat Roots, *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 52, 11-15.
- O'Dwyer, P., Cunnane, V.J. (2005). Selective transfer of Ag^+ at the water/1,2-dichloroethane interface facilitated by complex formation with a calixarene derivative, *J. Electroanal. Chem.*, 581, 16-21.
- Ohde, H., Uehara, A., Yoshida, Y., Maeda, K., Kihara, S. (2001). Some factors in the voltammetric measurement of ion transfer at the micro aqueous organic solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 496, 110-117.
- Ohkouchi, T., Kakutani, T., Osakai, T., Senda, M. (1991). Electrochemical Study of the Transfer of Uncouplers across the Organic Aqueous Interface, *Anal. Sci.*, 7, 371.
- Osborne, M.D., Girault, H.H. (1995a). Amperometric detection of the ammonium ion by facilitated ion transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Electroanalysis*, 7, 714-721.
- Osborne, M.D., Girault, H.H. (1995b). The micro water/1,2-dichloroethane interface as a transducer for creatinine assay, *Mikrochimica. Acta*, 117, 175-185.
- Osborne, M.D., Shao, Y., Pereira, C.M., Girault, H.H. (1994). Micro-hole interface for the amperometric determination of ionic species in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 364, 155-161.
- Oscarson, J.L., Gillespie, S.E., Chen, X., Schuck, P.C., Izatt, R.M. (2001). Enthalpies of Dilution of Aqueous Solutions of HCl, MgCl_2 , CaCl_2 and BaCl_2 at 300, 325, and 350°C, *J. Solution Chem.*, 30, 31-53.
- Osteryoung, J., O'Dea, J.J. (1986). Square-wave voltammetry. (Ed.) Bard A.J., *Electroanal. Chem.*, 14, Marcel Dekker, New York, 209.
- Ozsoz, M., Erdem, A., Kilinc, E., Gokgunec, L. (1996). Mushroom-Based Cobalt Phthalocyanine Dispersed Amperometric Biosensor for the Determination of Phenolic Compounds, *Electroanalysis*, 8, 147-150.
- Öter, Ö. (2007). Investigation of Sensor Characteristics of Some Chromoionophore Structures In Polymer and Sol-Gel Matrices, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Öztekin, Y. (2008). Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, KONYA.
- Parker, A.J. (1976). Solvation of ions-enthalpies, entropies and free energies of transfer, *Electrochim. Acta*, 21, 671.
- Petty, H.R. (1993). *Molecular Biology of Membranes. Structure ve Function*, Plenum, Press: New York.

- Quinn, B., Lahtinen, R., Murtomaki, L., Kontturi, K. (1998). Electron transfer at micro liquid–liquid interfaces, *Electrochim. Acta*, 44, 47.
- Qureshi, I., Qazi, M.A., Memon, S. (2009). A versatile calixarene derivative for transportation systems and sensor technology, *Sens. Actuators B*, 141, 45–49.
- Rabinowitch, E., Frackowiak, D. (1966). The methylene blue- ferrous iron reaction in a two phase system., *J. Phys. Chem.*, 70, 3012-3017.
- Ratton, L., Kunt, T. Mcavoy, T. Fuja, T. Cavicchi, R., Semancik, S. (1997). A comparative study of signal processing techniques for clustering microsensor data (a first step towards an artificial nose), *Sensors&Actuators B* 41, 105-120.
- Reymond, F. (1997). *Electrochemistry at liquid/liquid interfaces to determine lipophilicity of drugs and ionisable compounds*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Reymond, F., Carrupt, P.-A., Girault, H.H. (1998b). Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces. Part I. Algebraic development and calculation of cyclic voltammetry experiments for successive complex formation, *J. Electroanal. Chem.*, 449, 49.
- Reymond, F., Carrupt, P.A., Testa, B., Girault, H.H. (1999). Charge ve delocalisation effects on the lipophilicity of protonable drugs., *Chem. Eur. J.*, 5, 39–47.
- Reymond, F., Fermin, D., Lee, H.J., Girault, H.H. (2000). Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications, *Electrochim. Acta*, 45, 2647-2662
- Reymond, F., Lagger, G., Carrupt, P.A., Girault, H.H. (1998a). Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces. Part II. Use of the convoluted current for the calculation of the association constants and z 1for an amperometric determination of the stoichiometry of MLj complexes, *J. Electroanal. Chem.*, 451, 59-76.
- Rodgers P.J. (2004). Electrochemical recognition and transport of ions at liquid/liquid interfaces as a principle for environmental and biomedical analysis and beyond, Doktora Tezi, Bachelor of Science, University of Maryland Eastern Shore.
- Ruixi, F., Junwei, D. (1992). Study of the voltammetric behaviour of josamycin across the water—nitrobenzene interface, *J. Electroanal. Chem.*, 324, 107–114.
- Samec, Z. (1988). Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Chem. Rev.*, 88, 4, 617-632.
- Samec, Z. (2004). Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, 76, 12, 2147-2180.
- Samec, Z. (2006). Interfaces Between Two Immiscible Electrolyte Solutions, (Ed. Bagotsky V.S.), *Fundamentals of Electrochemistry*. Second Edition, Wiley, New Jersey.
- Samec, Z., Marecek, V., Homolka, D. (1981). Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions : Part VII. Convolution potential sweep voltammetry of Cs⁺ Ion transfer and of electron transfer between ferrocene and hexacyanoferrate (III) ion across the water/nitrobenzen interface, *J. Electroanal. Chem.*, 126, 105-119.
- Samec, Z., Marecek, V., Koryta, J., Khalil, M.W. (1977). Investigation of Ion Transfer Across the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions by Cyclic Voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 393-397.
- Samec, Z., Marecek, V., Weber, J. (1979a). Detection of an electron transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions by cyclic voltammetry with four-

- electrode system, *J. Electroanal. Chem.*, 96, 245-247.
- Samec, Z., Marecek, V., Weber, J. (1979c). Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part IV. Electron transfer between hexacyanoferrate(III) in water and ferrocene in nitrobenzene investigated by cyclic voltammetry with four-electrode system, *J. Electroanal. Chem.*, 103, 11-18.
- Samec, Z., Marecek, V., Weber, J. (1982). Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions part VIII. Transfer of alkali and alkaline earth-metal cations across the water/nitrobenzene interface facilitated by synthetic neutral ion carriers, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 265-283.
- Samec, Z., Samcova, E., Girault, H.H. (2004). Ion Amperometry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions in View of Realizing the Amperometric Ion-Selective Electrode, *Talanta*, 63, 21-32.
- Samec, Z., Weber, J., Marecek, V. (1979b). Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part II. The investigation of Cs⁺ ion transfer across the nitrobenzene/water interface by cyclic voltammetry with IR drop compensation, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 841-852.
- Scharifker, B.R. (1992). *Microelectrode Techniques in Electrochemistry*, 22, Ed: Bockris J.O.M., Conway B., White R., Plenum Press, New York.
- Schmickler, W. (1999). A model for assisted ion transfer across liquid vertical bar liquid interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 460, 1-2, 144-148.
- Schneider, H. J., Dürr, H. (1991). 'Frontiers in Supramoluculer Organic Chemistry and Photochemistry', VCH: Weinheim.
- Scholtz, F. (2005). *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*, 2. Baskı, Springer London, New York.
- Senda, M., Kakiuchi, T., Osakai, T. (1991). Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Electrochim. Acta*, 36, 253-262.
- Seydel, J.K., Coats, E.A., Cordes, H.P., Wiese, M. (1994). Drug membrane interactions and their importance for drug transport, distribution, accumulation, efficacy and resistance, *Arch. Pharm.*, 327, 601-610.
- Shao, Y., Girault, H.H. (1992). Facilitated sodium transfer from aqueous electrolytes to resistive media, *J. Electroanal. Chem.*, 334, 203-211.
- Shao, Y., Mirkin, M.V. (1997). Fast Kinetic Measurements with Nanometer-Sized Pipets. Transfer of Potassium Ion from Water into Dichloroethane Facilitated by Dibenzo-18-crown-6, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 8103-8104.
- Shao, Y., Mirkin, M.V. (1998). Voltammetry at Micropipet Electrodes, *Anal. Chem.*, 70, 3155-3161.
- Shao, Y., Osborne, M.D., Girault, H.H. (1991a). Asisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes, *J. Electroanal. Chem.*, 318, 101-109.
- Shao, Y., Stewart, A.A., Girault, H.H. (1991b). Determination of the half-wave potential of the species limiting the potential window. Measurement of gibbs transfer energies at the water/1,2-dichloroethane interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2593-2597.

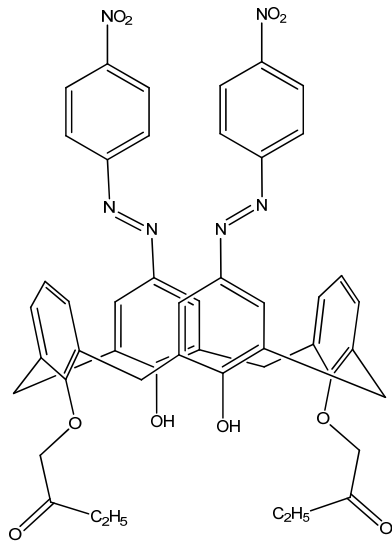
- Shi, C., Anson, F.C. (2001). Selecting Experimental Conditions for Measurement of Rates of Electron-Transfer at Liquid/Liquid Interfaces by Thin Layer Electrochemistry, *J. Phys. Chem. B*, 105, 1047.
- Shinkai, S. (1993). Calixarenes – The Third Generation of Supramolecules, *Tetrahedron*, 49 (40), 8933-8968.
- Silva, F., Sousa, M.J., Pereira, C.M. (1997). Electrochemical study of aqueous–organic gel micro interfaces, *Electrochim. Acta*, 42, 3095-3103.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry* 6th Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Smith, C.P., White, H.S. (1993). Theory of the voltammetric response of electrodes of submicron dimensions. Violation of electroneutrality in the presence of excess supporting electrolyte, *Anal. Chem.*, 65, 3343–3353.
- Solomon, T., Bard, A.J. (1995). Scanning Electrochemical Microscopy. 30. Application of Glass Micropipet Tips and Electron Transfer at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions for SECM Imaging, *Anal. Chem.*, 67, 17, 2787-2790 .
- Stephenson, M.J., Holmes, S.M., Dryfe, R.A.W. (2004). A novel approach to the elucidation of facilitated ion transfer mechanisms at the liquid/liquid interface, *Electrochem. Comm.*, 6, 294-298.
- Stewart, A.A., Shao, Y., Pereira, C. M., Girault, H.H. (1991). Micropipette As A Tool For The Determination of The Ionic Species Limiting The Potential Window At Liquid/Liquid Interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 305, 135-139.
- Stewart, A.A., Taylor, G., Girault, H.H., McAleer, J. (1990). Voltammetry at microITIES supported at the tip of a micropipette: Part I. Linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 296, 491-515.
- Steyaert, G., Lisa, G., Carrupt, P.A., Testa, B., Reymond, F., Girault, H.H. (1997). Intermolecular forces expressed in 1,2-dichloroethane–water partition coefficients, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 401-406.
- Strutwolf, J., Scanlon, M.D., Arrigan, D.W.M. (2010). The performance of differential pulse stripping voltammetry at micro-liquid-liquid interface arrays, *J. Electroanal. Chem.*, 641, 1-2, 7-13.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, Wiley-Interscience, Toronto.
- Su, B. (2006). *Assembly and reactivity of nanoparticles at liquid/liquid interfaces*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Su, B., Abid, J.P., Fermin, D.J., Girault, H.H., Hoffmannova H., Krtil P., Samec Z. (2004). Reversible Voltage-Induced Assembly of Au Nanoparticles at LiquidLiquid Interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 915-919.
- Su, B., Shao, Y. (2002). Mechanishms of sodium and potassium ion transfer facilitated by dibenzo-15-crwon-5 across the water/1,2-dichloroethane interface using micropipettes, *Chin. Sci. Bull.*, 47, 1325-1329.
- Su, B., Zhang, S., Yuan, Y., Guo, J., Gan, L., Shao, Y. (2002). Investigation of Ion Transfer

- Across the Micro-Water/Nitrobenzene Interface Facilitated a Fullerene Derivative, *Anal. Chem.*, 74, 373-378.
- Sun, Z., Vanysek, P. (1990). Electrochemical determination of lead and lead ion transfer at liquid-liquid interfaces, *Anal. Chim. Acta*, 228, 241-249.
- Taylor, G., Girault, H.H. (1986). Ion transfer reactions across a liquid/liquid interface supported on a micropipette tip, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 179-183.
- Temurtaş, F. (2000). Kimyasal Sensör Dizilerinde Yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık Uygulamaları: Gazların Sınıflandırılması ve Gaz Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tetko, I.V., Gasteiger, J., Todeschini, R., Mauri, A., Livingstone, D., Ertl, P., Palyulin, V.A., Radchenko, E.V., Zefirov, N.S., Makarenko, A.S., Tanchuk, V.Y., Prokopenko, V.V. (2005). Virtual Computational Chemistry Laboratory – Design and Description, *J. Comput. Aid. Mol. Des.*, 19, 453-463.
- Tetko, I.V., Tanchuk, V.Y., Virtual Computational Chemistry Laboratory, VCCLAB 2006, <http://146.107.217.178/lab/alogps/start.html>.
- Tomaszewski, L. (2000). *Assisted transfer of heavy metal ions at liquid/liquid interfaces*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Tomaszewski, L., Lagger, G.G., Girault, H.H. (1999). Electrochemical Extraction of Cu(I) and Cu(II) Ions Assisted by 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecane, *Anal. Chem.*, 71, 837-841.
- Tong, Y., Sun, P., Zhang, Z., Shao, Y. (2001). Fabrication of agar-gel microelectrodes and their application in the study of ion transfer across the agar–water/1,2-dichloroethane interface, *J. Electroanal. Chem.*, 504, 52-58.
- Toth, K., Nagy, G., Wei, C., Bard, A.J. (1995). Novel application of potentiometric microelectrodes: Scanning potentiometric microscopy, *Electroanalysis*, 7, 801-810.
- Trojanek, A., Langmaier, J., Samec, Z. (2007). Random nucleation and growth of Pt nanoparticles at the polarised interface between two immiscible electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 599, 160-166.
- Ulmeanu, P.S. (2004). *Two-phase partition profiling of drugs and ionisable compounds*, Doktora Tezi, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Vanysek, P. (1993). Analytical Applications of Electrified Interfaces Between Two Immiscible Solutions, *Trends Anal. Chem.*, 12, 357.
- Vanysek, P. (1995). Charge transfer processes on liquid/liquid interfaces: the first century, *Electrochim. Acta*, 40, 2841-2847.
- Vanysek, P., Ramirez, L.B. (2008). Interface between two immiscible liquid electrolytes: a review, *J. Chil. Chem. Soc.*, 53, 1455-1463.
- Verwey, E.J.W., Niessen, K.F. (1939). Theoretical Background of Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces, *Phylos. Mag.*, 28, 435-446.
- Vicens, J., Asfari Z., Harrowfield, J.M. (1994). *Calixarens 50th Anniversary: Commemorative Issue*, (Eds.) Kluwer: Dordrecht.
- Vicens, J., Böhmer, V. (1991). *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; (Eds.) Kluwer: Dordrecht.

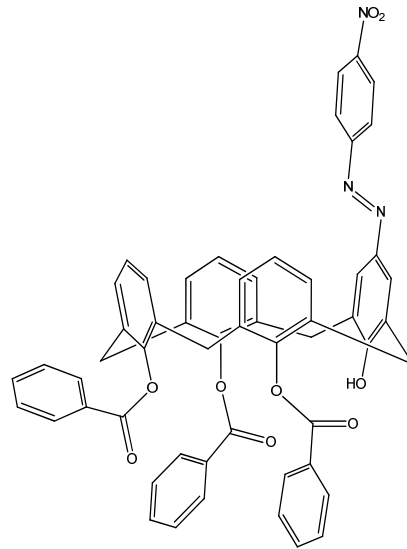
- Volkov, A.G. (2001). *Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Volkov, A.G., Boguslavsky, L.I., Kandelaki, M. D. (1977). Electron transfer by chlorophyll through the interface between two immiscible liquids, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 4, 68-72
- Volkov, A.G., Deamer, D.W. (1996). *Liquid/liquid Interfaces: Theory and Methods*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Volkov, A.G., Deamer, D.W., Tanelian, D.L., Markin, V.S. (1998). *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology*. J. Wiley: New York.
- Vögtle, F. (1991). *Supramolecular chemistry. An Introduction*, Wiley, Chichester.
- Wandlowski, T., Marecek, V., Samec, Z. (1990). Galvani potential scales for water-nitrobenzene and water-1,2-dichloroethane interfaces, *Electrochim. Acta*, 35, 1173-1175.
- Wei, C., Bard, A.J., Feldberg, S.W. (1997). Current Rectification at Quartz Nanopipet Electrodes, *Anal. Chem.*, 69 (22), 4627-4633.
- White, R.J., White, H.S. (2005). A Random Walk through Electron-Transfer Kinetics, *Anal. Chem.*, 77 (11), 214A-220A.
- Wickens, J., Dryfe, R.A.W., Mair, F.S., Pritchard, R.G., Hayes, R., Arrigan, D.W.M. (2000). Calixarene facilitated transfer of alkali metal ions across the polarised liquid/liquid interface, *New J. Chem.*, 24, 149-154.
- Wightman R.M., Wipf, D.O. (1989). *Voltammetry at Ultramicroelectrodes*, (Ed.) Bard A.J., Marcel Dekker Inc., New York.
- Wilke, S., Wang, H. (1999). Transfer of heavy metal ions across the water/nitrobenzene microinterface facilitated by the cadmium selective ionophore ETH1062, *J. Electroanal. Chem.*, 475, 9-19.
- Wilke, S., Wang, H. M., Muraczewska, M., Müller, H. (1996). Amperometric detection of heavy metal ions in ion pair chromatography at an array of water/nitrobenzene micro interfaces, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356, 233.
- Wolfbeis, O.S. (1990). Chemical sensors-survey and trends, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337, 522-527.
- Yuan, Y., Shao, Y. (2002). Systematic Investigation of Alkali Metal Ion Transfer Across the Micro- and Nano-Water/1,2-Dichloroethane Interfaces Facilitated by Dibenzo-18-crown-6J, *Phys. Chem. B*, 106, 7809-7814.
- Zhan, D., Xiao, Y., Yuan, Y., He, Y., Wua, B., Shao, Y. (2003). Electrochemical recognition of alkali metal ions at the micro-water 1,2-dichloroethane interface using a calix[4]arene derivative, *J. Electroanal. Chem.*, 553, 43-48.
- Zhan, D., Yuan, Y., Xiao, Y., Wua, B., Shao, Y. (2002). Alkali metal ions transfer across a water/1,2 dichloroethane interface facilitated by a novel monoaza B15C5 derivative, *Electrochim. Acta*, 47, 4477-4483.
- Zhang, M., Sun, P., Chen, Y., Li, F., Gao, Z., Shao, Y. (2003). Studies of Effect of Phase Volume Ratio on Transfer of Ionizable Species across the Water/1,2-Dichloroethane Interface by a Three-Electrode Setup, *Anal. Chem.*, 75, 4341-4345.

7. EKLER

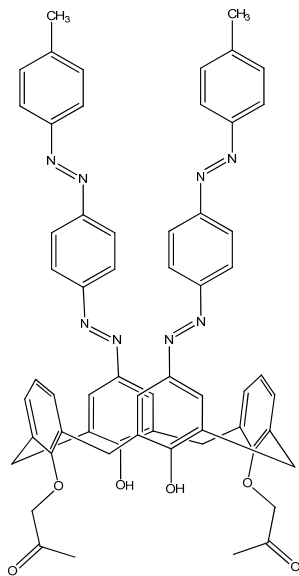
7.1. EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri



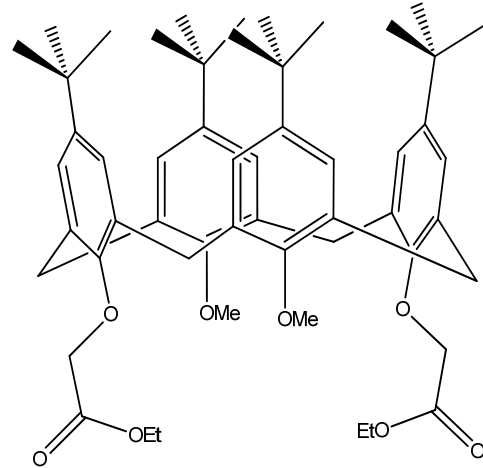
K1



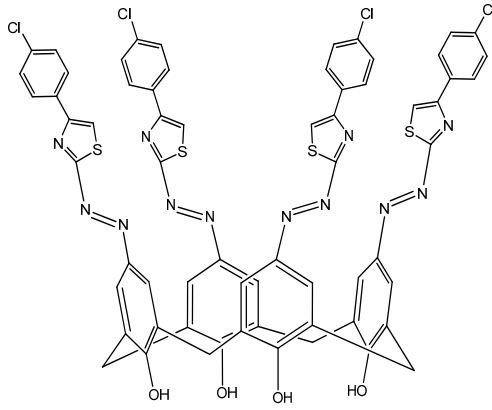
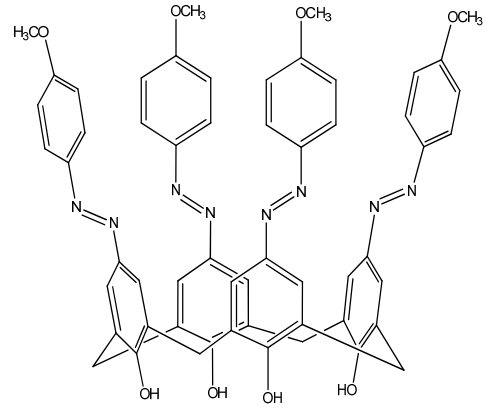
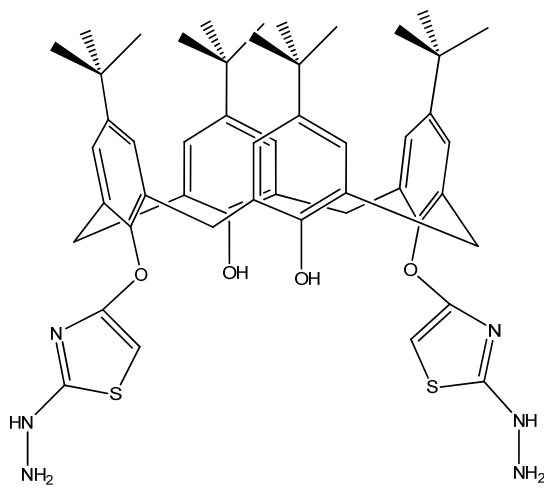
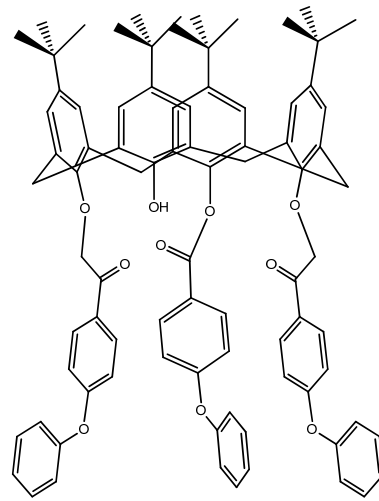
K2

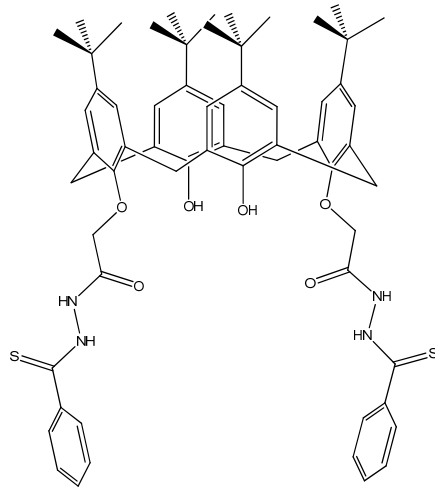
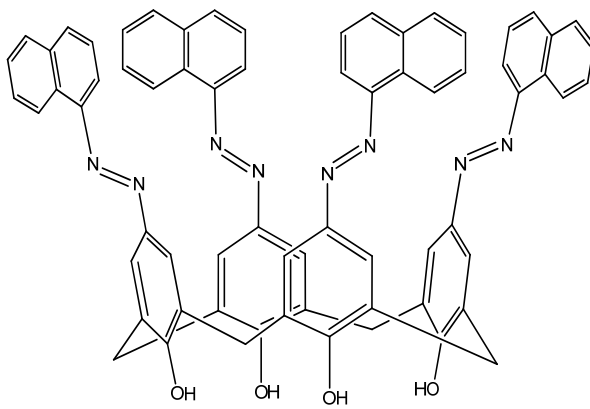
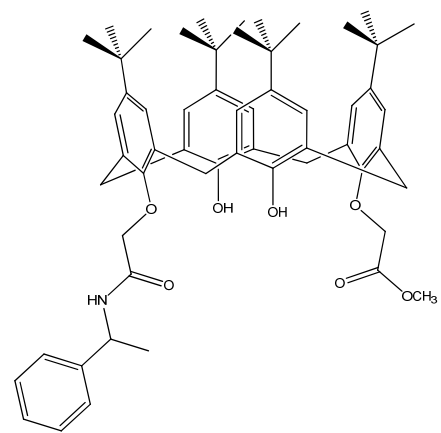


K3



K4 (BDDC4)

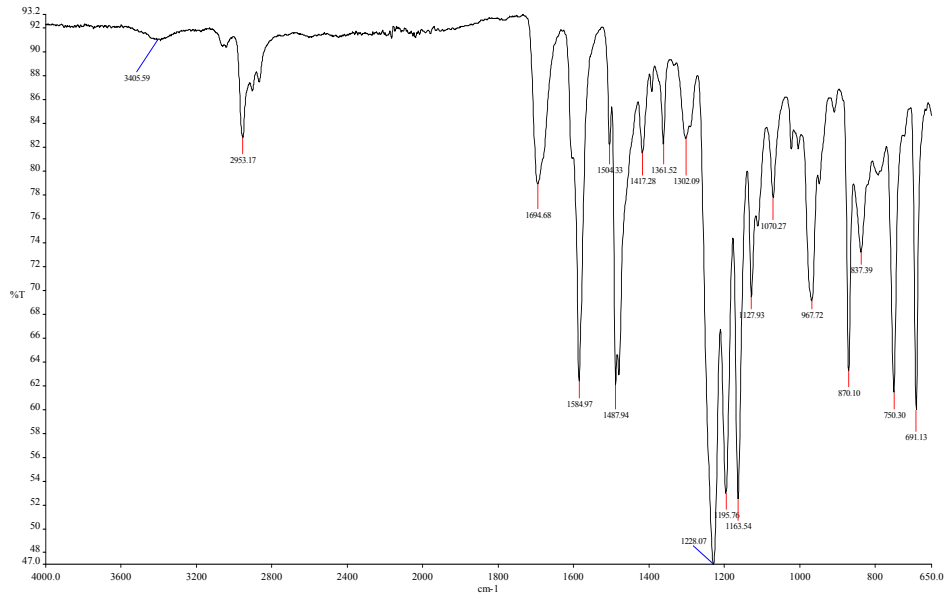
EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri (Devam-1)**K5****K6****K7****K8 (OPEC)**

EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri (Devam-2)**K9****K10****K11**

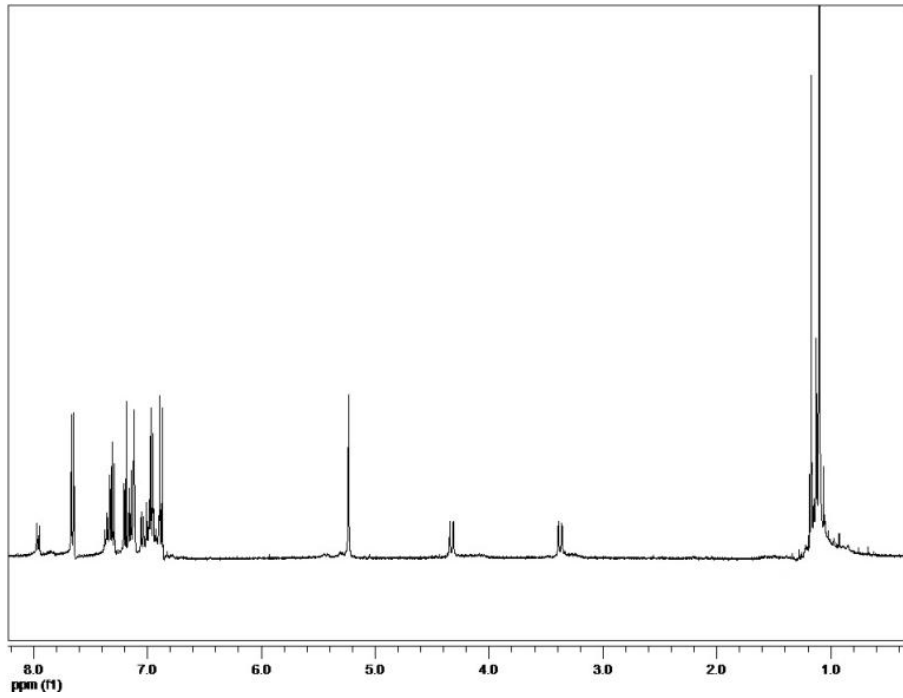
7.2. EK-2 Yapısal Analiz Grafikleri

OPEC için;

FT-IR Analizi



¹H-NMR Analizi





T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı:	Ferhat KAYKAL	İmza:		
Doğum Yeri:	Senirkent / ISPARTA			
Doğum Tarihi:	01.11.1985			
Medeni Durumu:	Bekar			
Öğrenim Durumu				
Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	Yörük Ali Efe İlkokulu		AYDIN	1996
Ortaöğretim	Gazipaşa İlköğretim Okulu		AYDIN	1999
Lise	Süleyman Demirel Anadolu Lisesi		AYDIN	2003
Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi	Kimya Öğretmenliği	KONYA	2008
Yüksek Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi	Kimya Eğitimi	KONYA	2011
Becerileri:	Microsoft Office Word, Excel, Powerpoint, CorelDraw Çizim Programı, Orijin İstatistik Programı			
İlgi Alanları:	Kimya Eğitimi, Kimya Eğitiminde Alternatif Öğretim Yöntemleri, Fizikokimya, Elektrokimya, Dönüşümlü Voltametri, Yardımlı İyon Transferi			
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	<p style="text-align: center;">Prof. Dr. Tefvik ATALAY; S.Ü. Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölüm Başkanı</p> <p style="text-align: center;">Doç. Dr. Ahmet COŞKUN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölüm Başkan Yardımcısı</p> <p style="text-align: center;">Doç. Dr. Emine G. AKGEMCİ; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi</p> <p style="text-align: center;">Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi</p> <p style="text-align: center;">Yrd. Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN; S.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi</p>			
Tel:	0554 323 2430			
Adres	Efeler Mah. Işıklı Bulv. Yeşilyurt Sitesi D. Blok Kat:5 Daire: 17			AYDIN