

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

**4,4'-OKSİDİANİLİN VE DİAZONYUM TUZUNUN**  
**ELEKTROKİMYASAL VE**  
**SPEKTROELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ**  
**İNCELENMESİ, ODP-GC SENSÖR ELEKTROTUN**  
**BAZI ANTİOKSİDAN TÜREVLERİNE KARŞI**  
**DUYARLILIĞININ TESPİTİ**

**ELİF MEVLİDİYE SARITAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. ECİR YILMAZ**

**Konya, 2011**



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

**4,4'-OKSİDİANİLİN VE DİAZONYUM TUZUNUN**  
**ELEKTROKİMYASAL VE**  
**SPEKTROELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ**  
**İNCELENMESİ, ODP-GC SENSÖR ELEKTROTUN**  
**BAZI ANTİOKSİDAN TÜREVLERİNE KARŞI**  
**DUYARLILIĞININ TESPİTİ**

**ELİF MEVLİDİYE SARITAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. ECİR YILMAZ**

Bu çalışma BAP tarafından 10201070 nolu YL tez projesi olarak desteklenmiştir.

**Konya, 2011**

## Ek- 1: Bilimsel Etik Sayfası



T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



## BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Adı Soyadı	ELİF MEVLİDİYE SARTIŞ		
Numarası	085202021006		
Ana Bilim / Bilim Dalı	KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>	
Öğrencinin Tezin Adı	4,4'-OKSİDANİLİN VE DİAZONYUM TUZUNUN ELEKTROKİMYASALVESPEKTROELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ, ODP-GC SENSÖR ELEKTROT'UN BAZI ANTİOKSİDAN TÜREVLERİNE KARŞI DUYARLILIĞININ TESPİTİ		

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.

Öğrencinin imzası  
(İmza)

Ek- 4: Yüksek Lisans Tezi Kabul Formu



T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Adı Soyadı	Elif Mevlidiye SARITAŞ
Numarası	085202021006
Ana Bilim / Bilim Dalı	Kimya Eğitimi Anabilim Dalı
Programı	Tezli Yüksek Lisans
Tez Danışmanı	Yrd.Dç.Dr.Ecir YILMAZ
Öğrencinin Tezin Adı	4,4'-Oksidianilin Ve Diazonyum Tuzunun Elektrokimyasal Ve Spektroelektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, ODP-GC Sensör Elektrot'un Bazı Antioksidan Türevlerine Karşı Duyarlılığının Tespiti

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan "4,4'-Oksidianilin ve Diazonyum Tuzunun Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, ODP-GC Sensör Elektrot'un Bazı Antioksidan Türevlerine Karşı Duyarlılığının Tespiti" başlıklı bu çalışma 17/06/2011 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
Yrd.Dç.Dr. Ecir Yılmaz	Danışman	
Prof. Dr.Bedrettin Mercimek	Üye	
Yrd.Dç.Dr.Semahat Küçükkolbaşı	Üye	

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, ihtiyacım olan tüm bilgileri bana sunmuş, öğrencilik yaşamım boyunca karşılaştığım tüm güçlükleri aşmamda bana yardımcı olmuş ve çalışmalarım da daima en iyi yol gösterici olmuş Saygıdeğer Hocam, Ahmet Keleşoğlu Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Yrd.Dç.Dr. Ecir Yılmaz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle elektrokimya ve voltametri uygulamalarında büyük desteğini gördüğüm, bilgilerini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, elektrokimya adına birçok şeyi öğrenmemde yol gösterici olmuş, Sayın Hocam, Selçuk Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na ve saygıdeğer eşi Araştırma Görevlisi Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana eğitsel desteklerinden ve sağladıkları imkanlardan dolayı Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanlığı şahsında tüm üyelerine teşekkür ederim.

Hem maddi hem de manevi desteğiyle hep yanımda olan, eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili anneme ve babama, yüksek lisans eğitimim süresince bana sabır gösteren, kimya adına sahip olduğu bilgileriyle bana yardımcı olan ve yine maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mustafa Sarıtaş' a sonsuz teşekkür ederim.

**Elif Mevlidiye Sarıtaş**

## Ek- 3: Türkçe Özet Formu



T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Adı Soyadı:	ELİF MEVLİDİYE SARITAŞ		
Numarası:	085202021006		
Ana Bilim / Bilim Dalı	KİMYA EĞİTİMİ ANA BİLİMDALI		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>	
Tez Danışmanı	Yrd.Dç.Dr.Ecir YILMAZ		

Öğrencinin

Tezin Adı

4,4'-OKSİDİANİLİN VE DIAZONYUM TUZUNUN ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ, ODP-GC SENSÖR ELEKTROT'UN BAZI ANTIOKSİDAN TÜREVLERİNE KARŞI DUYARLILIĞININ TESPİTİ

## ÖZET

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği ile camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilen 4,4'-Oksidianilin ve 4,4'oksidifenilen bis diazonyum floraborat'ın elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmada asetonitrilde çözülmüş 100mM tetrabütülamonyum tetrafloroborat'ta çözülerek 1 mM olarak hazırlanan 4,4'-Oksidianilin için camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyon, 0.0/+1.8 V potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ve 50 döngülü olarak yapılmıştır. 4,4'-Oksidianilin' den çıkılarak sentezlenen 4,4'oksidifenilen bis diazonyum floraborat'ın camı karbon elektrot yüzeyine yapılan modifikasyonundan sonra çeşitli antioksidan türevlerine karşı duyarlılığı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Voltametri, 4,4'-Oksidianilin, Dizaonyum tuzu, Yüzey Modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu

## Ek- 4: İngilizce Özet Formu



T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Adı Soyadı	ELİF MEVLİDİYE SARITAŞ		
Numarası	085202021006		
Ana Bilim / Bilim Dalı	KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>	
Tez Danışmanı	Yrd.Dç.Dr.Ecir YILMAZ		

Öğrencinin

Tezin İngilizce Adı INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL AND SPECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 4,4'-OXYDIANILINE AND ITS DIAZONIUM SALT: SENSITIVITY DETERMINATION OF ODP-GC SENSOR ELECTRODE AGAINST SOME ANTIOXYDANT DERIVATIVES

### SUMMARY

In this study, electrochemical behaviours of 4,4'-oxydianiline and its diazonium salt were investigated using cyclic voltammetry technique after the modification on to the glassy carbon electrode surface. For the modification of the modified surface, 1 mM 4,4'-oxydianiline in 100 mM tetrabutylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile were used. The modification of 4,4'-oxydianiline on the GCE was performed in +0.0/+1.8 V potential range using 100 mV s<sup>-1</sup> scanning rate having 50 cycle. 4,4'-oxydiphenylene bis diazonium salt was synthesised and its sensitivity against some antioxidants derivatives was investigated.

**Key Words:** Voltammetry, 4,4'-Oxydianiline, Diazonium salt, Surface Modification, Surface Characterization



## İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI	ii
TEZ KABUL FORMU	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1 Elektrokimyasal Teknikler	2
1.2 Voltametri	5
1.2.1 Voltametrinde uyarma sinyalleri	6
1.2.2 Voltametrik cihazlar	7
1.2.3 Mikroelektrotlar	8
1.3 Dönüşümlü Voltametri	9
1.4 Elektrotların Yüzey Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu	11
1.4.1 Modifikasyon	11
1.4.2 Modifikasyon Metotları	15
1.4.3 Modifikasyonlarda kullanılan modifiye ediciler	20
1.4.4 Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu	22
1.4.5 Voltametrinde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler	22
1.5 Diazonyum Tuzları	24
1.5.1 Sandmayer Reaksiyonu	24
1.5.2 4,4'-Oksidianilin	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
3. MATERYAL VE METOT	28
3.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Malzemeler	29
3.2 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi Ve Parlatılması	30
3.3 4,4'-Oksidianilin Çözeltisinin Hazırlanması	30
3.4 Diazonyum Tuzu Sentezi	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	32

4.1 4,4'-Oksidianilin'in Modifikasyonu	33
4.2 Yüzey Karakterizasyon Testleri	33
4.3 4,4'-Oksidianilin Maddesinin Kararlılık Testleri	35
4.4 4,4'oksidifenilen Bis Diazonyum Floraborat Tuzunun Modifikasyonu	38
4.5 4,4'oksidifenilen Bis Diazonyum Floraborat Tuzunun Yüzey Karakterizasyon Testleri	39
4.6 ODP-GC Elektrot Yüzeyinin Bazı Antioksidan Türevlerine Karşı Duyarlılık Çalışması	41
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	44
6. KAYNAKÇA	45
ÖZGEÇMİŞ	48

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b>	Elektroanalitik teknikler ve sınıflandırılmaları	4
<b>Şekil 1.2</b>	Potansiyelin akıma karşı grafiği; Voltamogram	5
<b>Şekil 1.3</b>	a) Pulsu uyarma sinyalleri, b) Diferansiyel Puls Uyarma Sinyalleri, c) Kare dalga uyarma sinyalleri, d) Üçgen dalga uyarma sinyalleri	6
<b>Şekil 1.4</b>	Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi	7
<b>Şekil 1.5</b>	Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları	8
<b>Şekil 1.6</b>	Civa mikroelektrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)	9
<b>Şekil 1.7</b>	Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri	10
<b>Şekil 1.8</b>	Grafitin tabaka yapısı	13
<b>Şekil 1.9</b>	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	18
<b>Şekil 1.10</b>	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	18
<b>Şekil 1.11</b>	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	19
<b>Şekil 1.12</b>	Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi	20
<b>Şekil 1.13</b>	Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi	21
<b>Şekil 3.1</b>	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem	28
<b>Şekil 3.2</b>	Üç elektrotlu hücre sistemi	29
<b>Şekil 3.3</b>	4,4'-Oksidianilin bis diazonyum tuzu sentez mekanizması	31

<b>Şekil 4.1</b>	4,4'- Oksidianilin'in yüzey modifikasyon voltamogramı	33
<b>Şekil 4.2</b>	4,4'-Oksidianilin'in modifiye yüzeye ait ferrocen testi	33
<b>Şekil 4.3</b>	4,4'-Oksidianilin'in modifiye yüzeye ait HCF testi	34
<b>Şekil 4.4</b>	Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki impedans testi	34
<b>Şekil 4.5</b>	4,4'-Oksidianilin 'nin Açık havada bekletildikten sonra alınan voltamogramları	35
<b>Şekil 4.6</b>	Modifiye elektrotların saf suda bekletilmesi ile elde edilen voltamogram	36
<b>Şekil 4.7</b>	Modifiye elektrotların MeCN 'de bekletilmesi ile elde edilen voltamogram	37
<b>Şekil 4.8</b>	Modifiye elektrotların MeCN 'lü ortamda sonikatörde bekletilmesi ile elde edilen voltamogram	38
<b>Şekil 4.9</b>	4,4'oksidifenilen bis diazonyum floraborat'a ait modifikasyon voltamogramı	39
<b>Şekil 4.10</b>	Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki ferrocene testi	39
<b>Şekil 4.11</b>	Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki HCF testi	40
<b>Şekil 4.12</b>	Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki impedans testi ve eşdeğer devre	41
<b>Şekil 4.13</b>	Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş Flavone,Rutin,3-HidroksiFlavone,Naringin ,Quersetin bağlanması	43

## 1.GİRİŞ

Diazonyum tuzları 1858'de keşfedilmiş olup çeşitli aromatik bileşiklerin sentezinde uygun bileşikler olarak kullanılabilirler. Fazlaca etkindirler. Bunun nedeni yapısında bulundurduğu N<sub>2</sub>'nin kolay ayrılabilen bir grup olmasıdır. Bu nedenle diazonyum grubu I- gibi birçok nükleofille kolaylıkla yer değiştirebilir.

Diazonyum tuzlarının etki alanının fazla olmasından dolayı bu çalışmada diazonyum tuzu sentezlenmiş ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Diazonyum tuzu modifikasyonu ile elde edilen yüzeyin elektrot yüzeyinin bazı antioksidan türevlerine karşı duyarlı olup olmadığı araştırılmıştır.

Çalışma süresince kullanılan kimyasal ve diğer malzemeler maksimum dikkat ve özen gösterilerek seçilmiş, titizlikle kullanılmıştır ve kimyasallar bulunabilen en saf halleri olarak alındığından herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır. Dolayısıyla yapılan analizlerin hemen hiçbir safhasında kullanılan kimyasal ve diğer malzemelerden herhangi sistematik bir hata gelmediği düşünülmektedir. Çalışmamızın dönüşümlü voltametri esaslı elektrokimyasal çalışmalarının tamamı Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Analitik Kimya laboratuvarında yapılmıştır.

Elektrokimya, temel olarak bir katot ve bir anot bulunan hücre sisteminde, indirgenme-yükseltgenme esasına göre ilerleyen reaksiyonları inceler. Voltametri ise, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar.

Voltametrik teknikler, çok az madde kullanılarak analiz yapmaya izin verdikleri ve çok düşük tayin sınırlarına (10<sup>-12</sup> M gibi) inilebildiği için analitik teknikler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği üç elektrotlu sistemdir. Bu teknikte çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında geçen akımın ölçülmesi esastır. Bu teknikte pozitif veya negatif tarama yönünde başlangıç potansiyelinden bilinen bir potansiyele ve oradan da tekrar başlangıç potansiyeline dönülerek işlem yapılır.

Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağına ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir.

Dönüşümlü voltametriye yüzey testleri için; susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1M TBATFB içerisinde hazırlanan 1mM lık ferrosen çözeltisi, İmpedans ölçümleri için ise 100 mM KCl'de hazırlanmış 1 mM  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  (1:1) karışımı kullanılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada 4,4'- Oksidianilin'in oksidasyon potansiyelinden yararlanılarak elektrokimyasal davranışları yönünden çıplak camı karbon elektrot yüzeyine susuz ortamda modifikasyonu yapılmıştır. 4,4'- Oksidianilin'den çıkılarak elde edilen diazonyum tuzunun elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmış ve diazonyum tuzu ile modifiye olmuş yüzeye 5 çeşit antioksidan türevinin bağlanıp bağlanmayacağı araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi ile kullanılan diazonyum tuzunun elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

## 1.1 Elektrokimyasal Teknikler

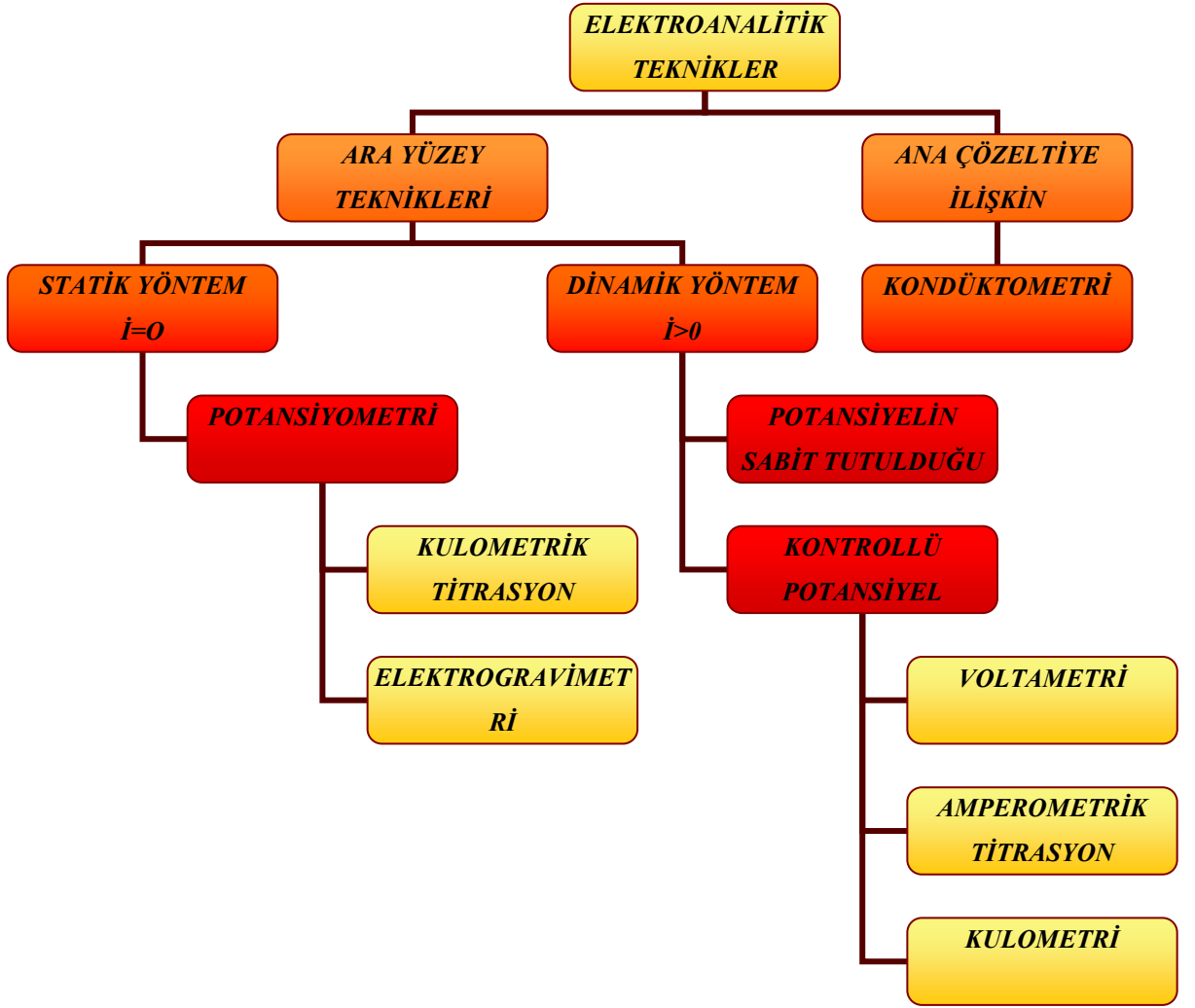
Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi temeline dayanır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametriye potansiyel-akım, kronoamperometriye zaman-akım ve kronokulometriye zaman-yük parametreleri bulunmaktadır.

Çok çeşitli elektroanalitik yöntemler önerilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılanlar şekil 1.1' de gösterilmiştir. (Skoog ve ark., 1998). Bu yöntemler, ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler (ana yüzeye ilişkin yöntemler) olarak ikiye ayrılırlar. Ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır.

Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri ise çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır.

Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin akımın varlığında veya yokluğunda işleyişine göre statik ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemlerin hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir önemi vardır. Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır.

Bu yöntemlerden şeklin solunda görülen üç tanesinde diğer değişkenlerin ölçümleri yapılırken hücrenin potansiyeli kontrol edilmektedir. Genellikle bu yöntemler duyarlıdırlar, oldukça geniş çalışma aralığı vardır ( $10^{-3} - 10^{-8}$  M). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.1 Elektroanalitik teknikler ve sınıflandırılması



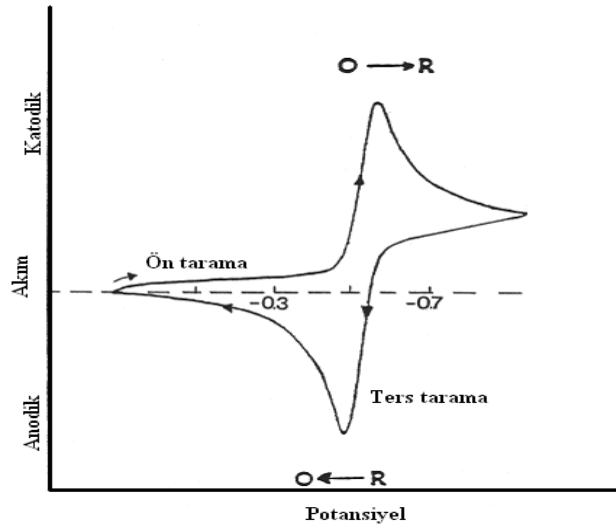
## 1.2 Voltametri

Voltametri ilk olarak Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920 lerin başında geliştirilmiştir.

Bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir.

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. Voltametrik yöntemlerde analit minimum miktarda harcanır. Yani numune tüketen bir metot değildir.

Bu metotta çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine *voltamogram* denir.(şekil 1.2)

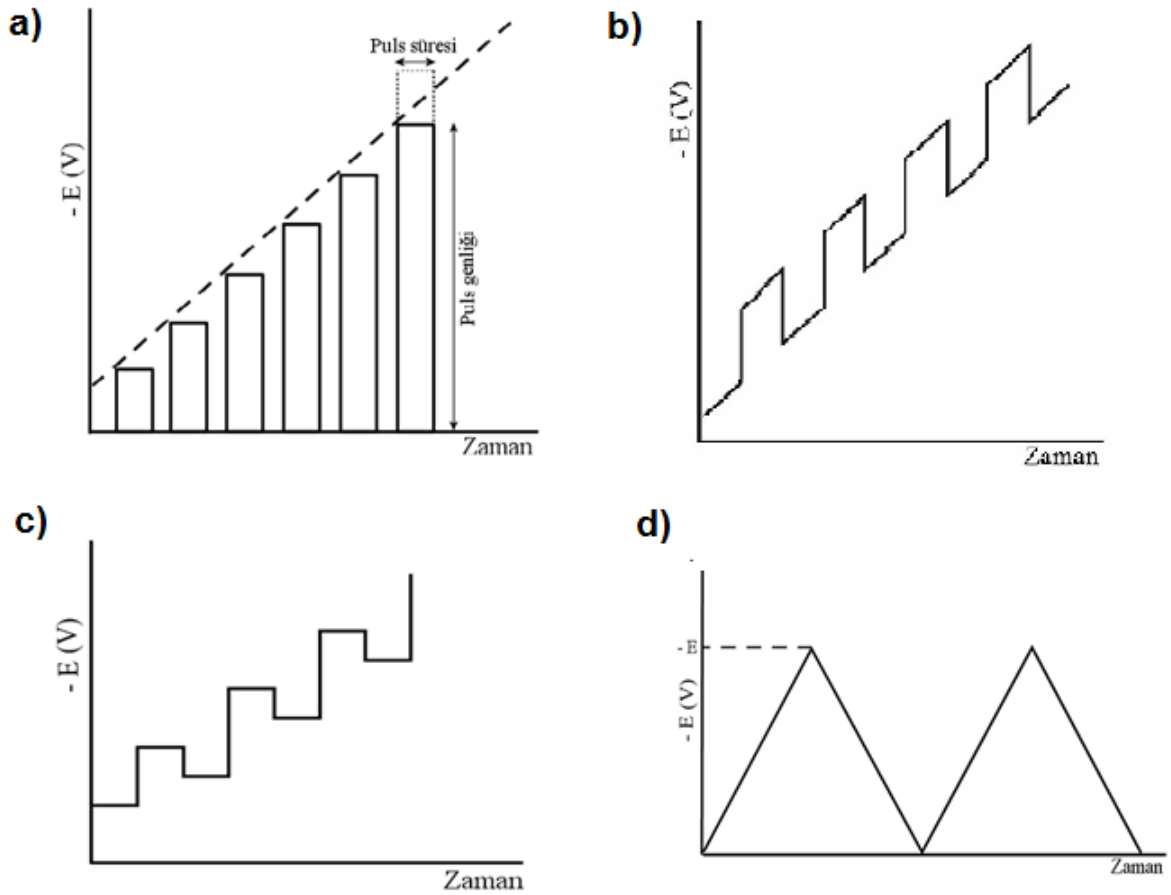


Şekil 1.2 Potansiyelin akıma karşı grafiği; Voltamogram

Bu elektroanalitik metotta çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon, karbon pasta vb. elektrotlardır.

### 1.2.1 Voltamtride Uyarma Sinyalleri

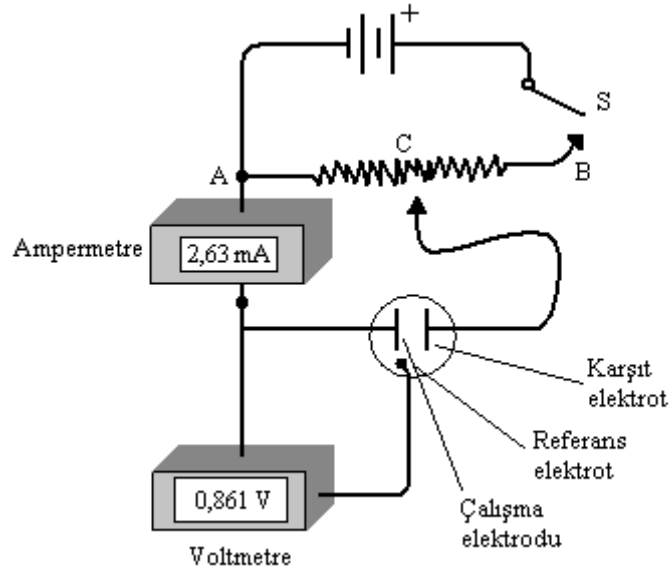
Voltamtride bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltamtride en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağlı olarak voltamogramları Şekil 1.3'de (a,b,c,d) verilmiştir (Skoog ve ark., 1998)



**Şekil 1.3** a) Pulslu uyarma sinyalleri, b) Diferansiyel Puls Uyarma Sinyalleri, c) Kare dalga uyarma sinyalleri, d) Üçgen dalga uyarma sinyalleri

### 1.2.2.Voltametrik Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan üç elektrotlu hücre Şekil 1.4’de verilmiştir. Hücrede, elektrotlar analit ve destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmıştır.



Şekil 1.4 Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi

*Destek elektrolit:* Polarografik bir hücrede, analitin elektrot yüzeyine göç etme hızının uygulanan potansiyelden büyük ölçüde bağımsız olmasını sağlamak için çözeltiye ilave edilen tuzdur ve en yaygın olarak kullanılan alkali metal tuzlarıdır.

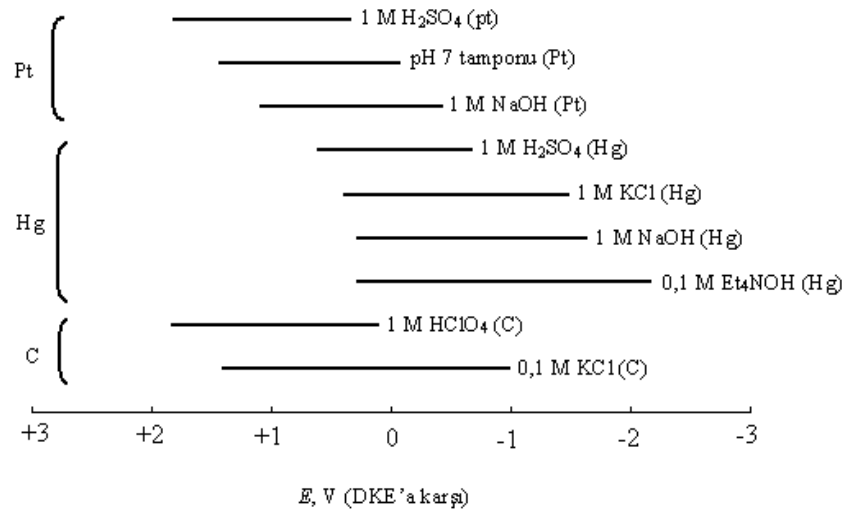
*Referans elektrot:* potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrottur. Referans elektrotlara kalomel ve gümüş/gümüş klorür elektrotlar örnek verilebilir.

*Çalışma elektrodu:* Zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen, camsı karbon, karbon pasta, altın, platin vb. gibi çeşitlilik gösteren mikroelektrotlardır.

*Karşı elektrot:* Genellikle helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel olarak kullanılan, çözelti içinde potansiyelin kaynaktan mikroelektroda aktarılmasını sağlayan elektrottur.

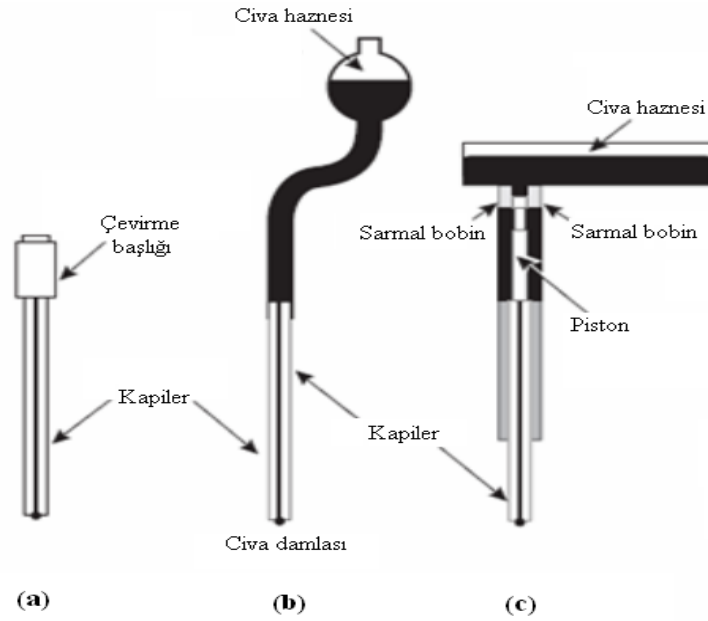
### 1.2.3. Mikroelektrotlar

Voltametrde kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekil ve büyüklüktedir. Sulu çözeltilerde bu elektrotların kullanıldığı potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişir.(şekil 1.5) Pozitif potansiyel sınırları genellikle moleküler oksijen verecek şekilde, suyun yükseltgenmesi sonucunda oluşan büyük akımlarla belirlenir. Negatif potansiyel sınırları yine suyun indirgenmesi sonucunda oluşan hidrojenden kaynaklanır.



Şekil 1.5 Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları

Civa mikroelektrotları, voltametrde birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri, bu elektrotlarla kullanılacak negatif potansiyel sınırının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca, kolayca oluşturulabilen yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluşturulabilir. Buna ek olarak, pek çok metal iyonu bir civa elektrodunun yüzeyinde amalgam oluşturmak suretiyle tersinir olarak indirgenmektedir. Burada civanın damladığı kapilerin çapı 0.15 mm civarındadır. Bu sistemle damla, uzun süre istenilen boyutta tutulabilir ve iş bittikten sonra mekanik bir çekiçle düşürülür.



**Şekil.1.6** Civa mikroelektrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)

### 1.3 Dönüşümlü Voltametri (CV)

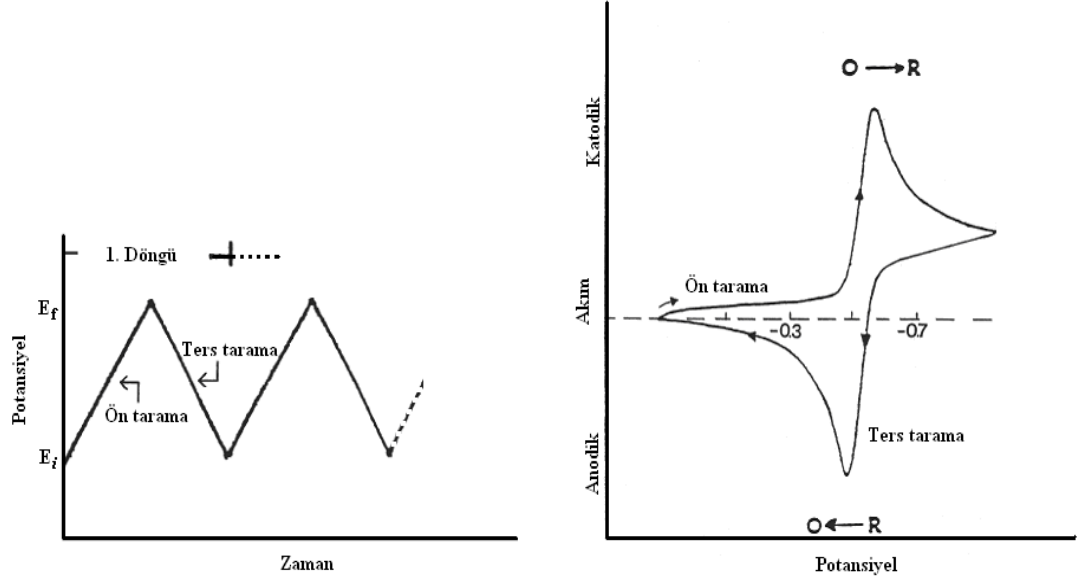
Çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından kullanılan en yaygın tekniktir. Bu metotta, akım potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve akımın potansiyelle değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılır ve  $E_2$  potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde bir tarama yapılır. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlandırılabilceği gibi, farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir.

İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar.

Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneneceğinden akım değeri artar.

İndirgenme hızı artıka akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır.

Dönüşümlü voltametri de potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 1.7'deki gibidir.



Şekil.1.7 Dönüşümlü voltametri de potansiyel-zaman ve kım-potansiyel eğrileri

Dönüşümlü voltametri de ileri yönde tarama yapılırken madde indirgeni ise bir katodik pik ( $E_{pk}$ ), geri yöndeki potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik ( $E_{pa}$ ) gözlenebilir.

Dönüşümlü voltametri de polarografik yarı dalga potansiyelleri ile ölçülen tersinir tepkimeler için pik potansiyelleri arasında aşağıdaki ilişkiler vardır.

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,109 (RT/nF) \quad (1)$$

T = 298 °K için denklem:

$$E_p = E_{1/2} \pm (0,0295/n) \quad (2)$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + (0,0295/n) \quad (3)$$

$$E_p = E_{1/2} - (0,0295/n) \quad (4)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,0592/n \quad (5)$$

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında  $(0,0592/n)$  V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha uzak potansiyelerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle  $\Delta E_p$  değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

## 1.4 Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

### 1.4.1 Modifikasyon:

Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır. Elektrot yüzeylerine çeşitli türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir. Örneğin; Pt elektroda CN<sup>-</sup> bağlanması gibi (Allen J. Bard, Integrated Chemical Systems, 1994).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektro katalizlerde kullanılabilmesi, ilginin bu elektrotlara yoğunlaşmasına neden olmuştur. Elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarını değiştirebilmek için elektrot yüzeylerinin tabaka ve filmlerle kaplanması gerekmektedir.

Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır.

Substratın yüzeyi bazı türlerde enerji bakımından çözültidekine göre daha uygun olduğu için çözültiden substratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren

türler; cıva, altın ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Çünkü kuvvetli metal-sülfür etkileşimi meydana gelir.

Böylece bir cıva elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözelti ile etkileştirilirse, cıva yüzeyinde tek tabaka oluşur. Yüzeye tutunan bu türler elektro aktif ise elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir (Brown ve ark. 1977).

Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon, bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın elektriksel iletkenliğinin yanı sıra aşağıdaki özelliklere de sahip olması gerekir:

- Korozyona ve içinde bulunduğu çözülden gelen diğer kimyasal etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir.
- Substratlar, mekanik olarak da kararlı bir yapıya sahip olmalıdırlar. Kararlılıklarının kimyasal ve mekanik olarak yüksek olmasından dolayı Pt, Au ve C elektrot materyali olarak çok kullanılır. Bir elektrotun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresince elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (Örneğin; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözülden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz kalabilir.

Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tâbi tutulur.

Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder. (Zurawski ve ark, 1987). Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur.

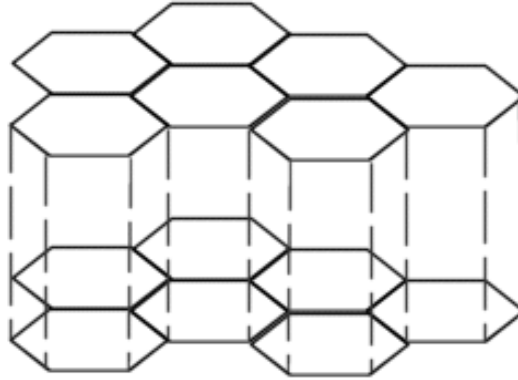
Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir (Şekil 1.8).



Örneğin elektriksel iletkenliği, levhaya paralel olduğu yerlerde, dik olan yerlerdekine göre daha fazladır. Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkân verir.

Tabakalar arasına yerleşme işlemi tersinir bir reaksiyondur ve bu türler değişik şekillerde yerleştirilebilir. Tabakalar arası bu yerleştirme işlemi sırasında, karbon tabakalar arasındaki mesafe artar. Bu yüzden, bir ara tabaka, diğer tabakalardan önce dolabilir.

Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG) bir polikristalin maddesidir ve bu, kristallerin tabakalarının yüksek ihtimalle aynı hizada olduğunu gösterir. Bu substratın taze yüzeyleri, plaster ile en üst tabakanın sıyırılmasıyla elde edilebilir ki bu yüzeylerin taramalı tünelleme mikroskobu gibi topografik taramalar sonucunda oldukça düzgün olduğu gözlenmektedir. Ancak, doğal pirolitik grafit, daha az düzenlidir ve ultra mikroelektrotlarda kullanılabilen ince lif ( $\sim 7\mu\text{m}$ ) durumundadır.



Şekil 1.8 Grafitin tabaka yapısı

Toz haline getirilmiş grafitin değişik türleri vardır. Bunlar, elektrolizde gözenekli tabanlar olarak kullanılır veya karbon pasta elektrotun (CPE) yapımında mineral yağlarla karıştırılır.

Karbon siyahı, hassas bir şekilde parçalara ayrılabilen ve geniş bir yüzey alanına sahip bir karbon elektrot türüdür. Kullanımı, daha çok iletken bir kalıp oluşturabilmek için, yalıtkan polimerlerle karıştırılmasından oluşur.

Karbon siyahı, Teflon ve Pt ile karıştırılarak, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrotu olarak da kullanılabilir.

Camsı veya seramik karbon, su/hava geçirmez bir karbon türüdür. Biçimlenmemiş, şekilsiz bu madde, analitik uygulamalarında kullanılır. Özellikle yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir.

Polimerik maddeyi analizlerde kullanabilmek yani uygulama alanı bulabilmek amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Amperometrik sensör olarak yakıt hücrelerinde, katalizör olarak lityum pillerinde, iyon seçici elektrot olarak oksijen tayininde, elektrot olarak ve korozyondan korunma gibi elektroanalitik yöntemlerde bu tip polimerlerin kullanılmaları örnek olarak verilebilir.

Bu metotların hemen hepsinde polimerin tutuculuk özelliği ön plana çıkmaktadır. Polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmaktadır.

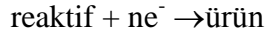
Mesela, polimerin içine enzimlerin hapsedilmesi ve bu sayede ilgili maddeye duyarlı elektrotlar elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Bundan başka, içerisine enzim hapsedilmiş olan polimerin kendisi de elektrot yüzeyini modifiye etmede kullanılabilir. Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve bioelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektro sentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerinin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Elektrokimyacıların elektroaktif polimer maddelerine olan ilgisini artıran diğer bir husus da bu tür yüzey filmlerinde meydana gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Neticede, derinliğine yapılan mekanizma ve kinetik çalışmalar yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının geçmişine bakıldığında, bu terimin ilk olarak 1970'lerin sonlarında kullanılmaya başlandığı görülür.

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray (1984) tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmada gözlenmiştir.(Inzelt ve ark., 1994).

#### 1.4.2. Modifikasyon Metotları



şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal cevabı (yani voltametrik  $i-E$  eğrisi) Reaktif veya Ürün'ün adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneye başlamadan önce ayrıca adsorpsiyon dengesine ulaşılabildiğine ulaşılmadığına bakılmalıdır. Adsorpsiyonun varlığı durumunda, voltametrik metotlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır.

Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş Reaktif türü hem de difüzenen Reaktif türü elektrolizlenir. Oluşan Ürün türü adsorbe olabileceği gibi elektrot yüzeyinden çözeltilmeye doğru difüze olabilir. Reaktif türünün elektrot yüzeyinde difüze olabilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, Ürün türünün uzaklaşma ve Ürün'ün difüze olma hızına eşittir. Bu net olarak belli bir akım verir.

Deneyin başlangıcında hemen dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ilgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve elektron transfer hızı da göz önüne alınır ve aşağıdaki durumlar için gerekli eşitlikler türetilir.

Yalnız adsorbe olan Reaktif'in elektroaktif olduğu durumda adsorpsiyon hızı çok yüksek ise elektrot yüzeyinde Reaktif'in difüzyonu ihmal edilebilir. Çünkü difüzyonla taşınma hızı, adsorpsiyon hızına göre düşüktür.

Adsorbe olan maddeler indirgenince bir taraftan da yeni maddeler adsorbe olur. Bu durumda Reaktif'in adsorpsiyon dalgası, çözülmüş Reaktif'in adsorpsiyon dalgasına göre daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında düşük konsantrasyon ve yüksek tarama hızlarında oluşan akım adsorpsiyondan dolayı oluşan akımdır.

Çözülmüş Reaktif'in akıma katkısı ihmal edilir. Reaktif'in adsorpsiyonunun hızı ne kadar yüksek olursa o kadar fazla akım elde edilir.

Ürünün kuvvetli adsorbsiyonu durumunda elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, ana çözelti konsantrasyonu ile aynıdır. Ürün'ün adsorbsiyonu sıfırdır. Bu durumda, Reaktif ve Ürün'ün difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon tersinir kabul edildiği için Nernst eşitliği çözülür.

Bir ön dalga veya ön pik gözlenir. Sadece adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda gözlenen pikin davranışı ile bu pikin davranışı aynıdır. Ayrıca bu pik difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyellerde gözlenir.

Çünkü Ürün'ün adsorpsiyon serbest enerjisi; çözülmüş Ürün'e indirgenmesini, Reaktif'in adsorbe olmuş Ürün'e indirgenmesine göre kolaylaştırır. Adsorpsiyon olmadığı durumdaki dalgaya benzemesine rağmen difüzyon dalgasının şekli değişir.

Reaktif türünün, yani reaktanın adsorpsiyonu söz konusu ise adsorbe olmuş Reaktif'den dolayı arka pik gözlenir. Adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olması bu arka pikin ortaya çıkmasının sebebidir. İleri taramadaki difüzyon piki, Reaktif'in adsorpsiyonundan etkilenmez. Çünkü tarama başlamadan önce elektrot yüzeyinden her uzaklıkta ana çözelti konsantrasyonu yüzey konsantrasyonuna eşittir ve adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı kabul edildiği için difüzyon dalgası değişmez. Çözülmüş Reaktif'in indirgenmesi muhtemelen hem serbest yüzeyde hem de adsorpsiyon tabakasında meydana gelir. Bu arka pikin şekli paraboliktir ve adsorbsiyon dalgasının özelliklerini gösterir.

Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler.

Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. Mesela, siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur. Bunlar doğal polisakkaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar.

Grafit elektrodun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olurlar. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün-CD (siklodekstrin) tabakası ile kaplı elektrottaki p-kloroanisol/o-kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki orana göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD'den dolayı özel bir orantısı vardır.

Elektrotlar özel şelatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Mesela, kuvaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir. Bu katyonik film anyonik şelatlayıcı bileşen ile mesela kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir.

İmmobilize edilmiş şelat daha sonra Fe(II), Cu(I) gibi uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir ve dönüşümlü voltametri ile üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm seviyesindeki metal-iyon konsantrasyonları tespit edilir. Metal iyonları ve Ru(EDTA)<sup>-</sup> ve Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> gibi kompleksleri, poli (vinilpiridin) ve nafion gibi polimer filmlerine, kompleksleştirme veya iyon değiştirme yoluyla bağlanır.

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir (Peterson, 1990).

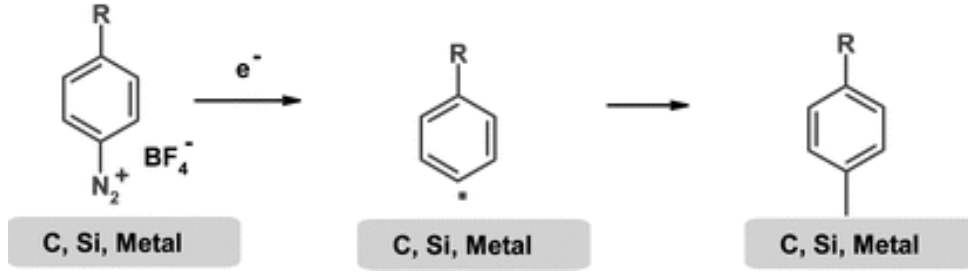
SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Örneğin, altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir.

Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir.

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken nokta, sıcaklığın 0°C’i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF<sub>4</sub>) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.9 ’da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir .(Pinson ve Podvorica, 2005).

Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir.

İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



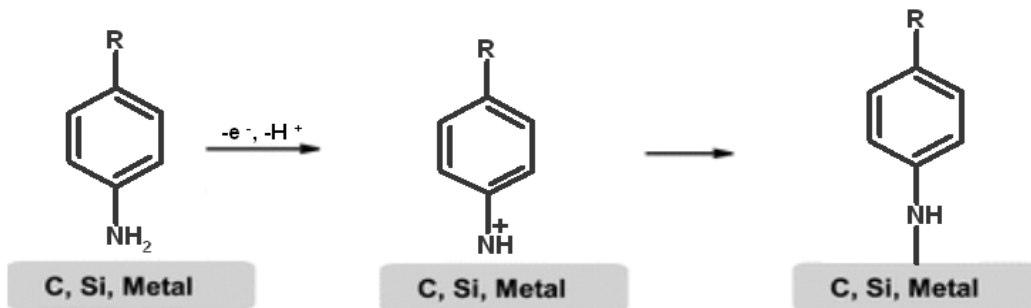
Şekil 1.9 Diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot yüzeyi en son N<sub>2</sub> gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.10'da görüldüğü gibidir.

Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapıldığında amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir.

Çoklu tarama yapılsa bile, molekül, amin oksidasyonu yöntemi ile elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir.

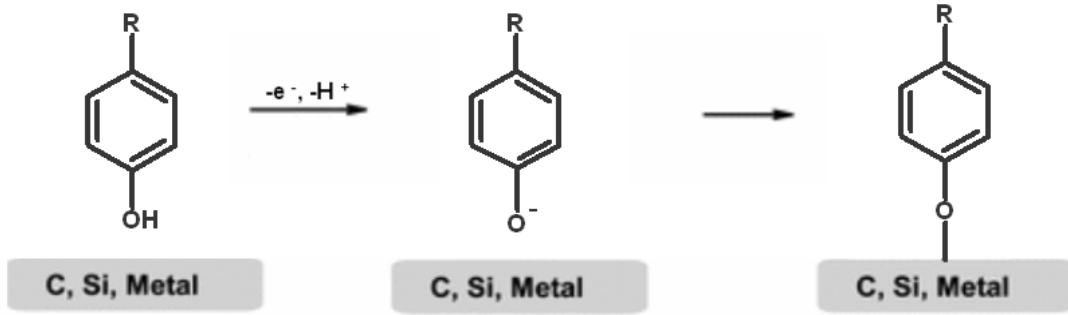


Şekil 1.10 Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, yani kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu modifiye elektrodun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrodun temizliği gibidir.

Diazonyum tuzu sentezi ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu,  $N_2^+$  grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında,  $N_2^+$  grubu ayrılır. Bu molekül elektroda karbon atomundan bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır.

Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunun susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunun ise sulu ortamda gerçekleşmesidir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsi karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.11’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



Şekil 1.11 Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda da aynı amin oksidasyonunda olduğu gibi, sulu ortamda çalışılır. Modifiye edilen elektrodun temizliği, diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifiye edilen elektrodun temizliğine benzer şekilde yapılır.

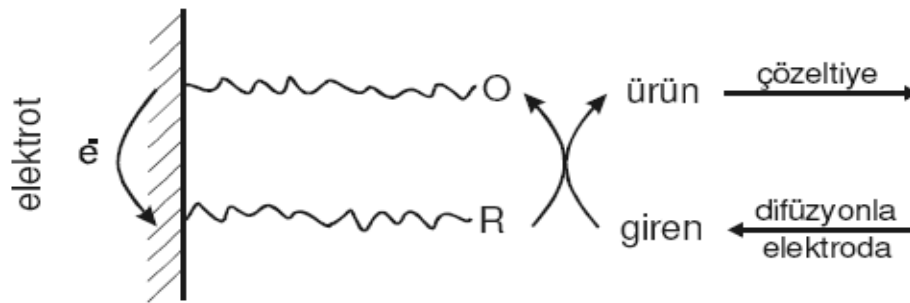
### 1.4.3 Modifikasyonlarda Kullanılan Modifiye Ediciler

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot yüzeyinde yeni bir tabaka oluşturabildiği gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir.

Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenliğini yitirmeyeceği şekilde kaplanmalıdır.

Modifiye edici maddeler organik veya inorganik maddeler olabilirler. Organik maddeler olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligtlar, kompleksler yada metal oksitleri kullanılır.

Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.



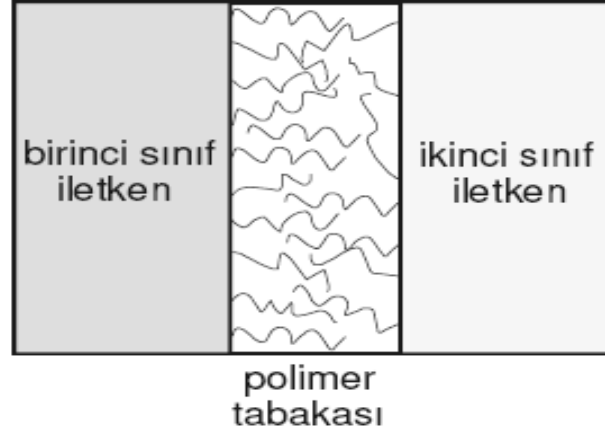
Şekil 1.12 Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi

Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. (Şekil 1.12).

Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir.



Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır. Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi

Çözeltideki türlere elektronların transferi iki ara yüz (metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzleri) dâhilinde ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir.

Bu konuyla ilgili olarak Murray, bir ürünoks polimer filmi elektrodunu, birden fazla tek tabaka içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak tarif etmiştir (Murray ve ark. 1984). Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını söylemiştir.

Bu açıdan bakıldığında, tek bir tabaka polimerik madde ile kaplı olan elektrotlarda polimer ayrı bir faz halinde bulunmadığından polimer film elektrotları kategorisine girmezler. Tek tabaka filmleri, kuvvetlice adsorplanmış bir molekülden oluşan tabaka gibidir.

Polimer gibi organik modifiye edici maddelerin dışında inorganik maddelerde modifikasyonlarda sıkça kullanılır. Bunların başında ligandlar, kompleksler ve metal oksitleri vardır.

#### 1.4.4 Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak elektrokimyasal yöntemler ve spektroskopik yöntemler olmak üzere iki şekilde yapılır.

Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan yöntemler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM), Infraürün spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir.

Yüzey karakterizasyonu elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir.

#### 1.4.5.Voltametricde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Elektrokimyasal deneylerde, seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir.

Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril (MeCN)'dir

DMSO piyasada çok saf bulunan ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür.

DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. DMF'nin bir diğer dezavantajı ise sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir.

MeCN, çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür. MeCN'nin dielektrik sabiti 37,5'dir ve yüksek iletkenliğe izin verir.

DMSO ve DMF alkali metal katyonlarını MeCN'den daha iyi çözerler. Ancak MeCN, Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutilamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir.

Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolitin bir başka yararı ise çözeltinin direncini düşürerek, IR düşüş potansiyelini (ohmik potansiyeli) azaltmaktır.

**\*\*Ohmik Potansiyel (IR Düşüşü):** Galvanik veya elektrolitik hücrelerin her ikisinde de bir akım oluşturmak için iyonların anot ve katoda doğru hareketlerine olan direnci yenmek üzere potansiyel şeklinde bir itici güce ihtiyaç vardır. Metalik iletkenlikte olduğu gibi, bu güç Ohm yasasına uyar ve amper olarak akımın ve ohm olarak hücre direncinin çarpımına eşittir. Bu güç genellikle Ohmik potansiyel veya IR düşüşü olarak verilir. IR düşüşünün net etkisi, bir elektrolitik hücreyi çalıştırmak için gereken potansiyeli artırmak veya bir galvanik hücrenin ölçülen potansiyelini azaltmaktır. Bu nedenle, IR düşüşü daima teorik hücre potansiyelinden çıkarılır.

## 1.5 DİAZONYUM TUZLARI

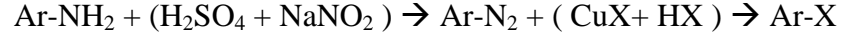
Diazonyum tuzları 1858' de keşfedilmiştir. Diazonyum tuzları çeşitli aromatik bileşiklerin sentezinde uygun bileşikler olarak kullanılabilirler. Fazlaca etkindirler. Bunun nedeni  $N_2$ 'nin kolay ayrılabilen bir grup olmasıdır. Bu nedenle diazonyum grubu I- gibi bir çok nükleofille kolaylıkla yer değiştirebilir. Bu yer değiştirmelerde önce soğukta diazonyum tuzu oluşturulur nükleofilik reaktif eklenir ve sonra karışım ısıtılır. Verim %70-95 civarındadır. Aril Diazonyum tuzlarından bu tepkime yatkınlıkları ve yüksek verimleri sayesinde aril halojenürler (örn: benzil klorür, bromür vb.), fenoller, benzen ( aslında  $ArH$  şeklinde gösterilebilecek bileşikler) ve kenetlenme tepkimesiyle para konumundan birleşme ile azo bileşikleri elde edilir.

Diazolendirme reaksiyonu aril aminleri aril halojenlere dönüştürmek için yaygınca kullanılan bir reaksiyondur, alkil aminlerde çok kolay olmamasının sebebi çok reaktif bir ara ürün olan diazonlanmış molekülün ( $ArN_2^+$ ) , aromatik bir gruba bağlı olması durumunda daha kararlı olmasıdır, ama yine de bu reaksiyonun ilk kısmı yani diazo tuzu oluşturma kısmı düşük sıcaklıklarda yapılır, mesela 0 ya da -30 C gibi, daha sonra da halojen tuzu eklenir. Ama yine de sulu ortamdaki diazolendirme reaksiyonlarında bir miktar suyla reaksiyona girmiş yan ürün gözlenebilir.

### 1.5.1 SANDMAYER REAKSİYONU

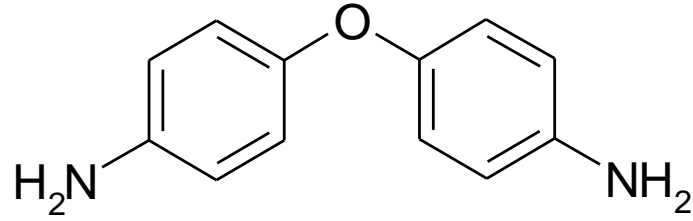
Sandmayer reaksiyonu aromatik aminlerin diazonyum tuzları üzerinden nitrillerine ve halojenlerine dönüştürülmesi açısından çok önemlidir. Reaksiyon mekanizması önce diazolanmayla başlar. Diazolama reaksiyonu aromatik aminlerin  $H_2SO_4$  varlığında  $NaNO_2$  ile etkileştirilmesi sonucu ( $Ar-N_2^+$ ) haline geçmesidir.

Diazolanmadan sonra yapı azot atomu üzerinden başka bir yapıya bağlanabildiği gibi, halojen bulunan ortamlarda diazo grubunun ayrılması sonucu nitriller arilhalojenürleri verebilir. İşte aromatik yapının diazolanması sonucu oluşan yapının halojen asidinin  $Cu(I)$  bileşiği ile beraber etkileştirilmesiyle nitril ve aromatik halo bileşiklerin oluşması reaksiyonuna sandmayer reaksiyonu denir.



### 1.5.2 4,4'-OKSİDİANİLİN

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  molekül formülüne sahip, molekül ağırlığı 200.24 g/mol olan renksiz kristal yapıda bir katıdır. Erime noktası 188-192 °C ve kaynama noktası 219°C dir. Suda çözünmeyen bir kimyasaldır.



## 2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Delamar ve arkadaşları (1997), aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile karbon fiber yüzeylerini modifiye etmişler ve karbon epoksi kompozitleri incelemişlerdir. Modifikasyon işlemleri hem susuz hem de sulu asidik çözelti ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 4-aminofenil indirgenerek yüzeye modifiye edilirken 4-nitrofenilde benzer bir şekilde yüzeye aşılama yoluyla tutturulmuş ve epoksi reçinelerinin epoksi işlevleri incelenmiştir. Çalışmasında susuz ortam için destek elektrolit ve çözücü olarak asetonitrilde hazırlanmış 10 M tetrabutil amonyum tetrafloroborat kullanılmıştır.

Bun Jin Kim ve arkadaşları (2001), 4,4'-oksidianilini hidroklorik asit ve destile edilmiş suda 60 °C de çözmüşler ve çözeltiyi soğutarak sodyum nitrat ekledikten

sonra yaklaşık bir saat 0-5<sup>0</sup> C arasında karıştırdıktan sonra suda çözülmüş sodyum floroborat eklemiştir. Bu çalışmaları sonucunda 4,4'oksidifenil bisdiazonyum floroborat maddesini sentezlemiştir.

Guozhen Liu ve arkadaşları (2005) , ferrocenmetilamin bileşiğinin camı karbon elektrot ve altın elektrotta 4-karboksifenil/fenil tabakasıyla oluşan elektron transferi özelliklerini dönüşümlü voltametri yöntemiyle araştırmışlardır. 4-karboksifenil ve fenil diazonyum tuz karışımının elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal indirgenmesi tek tabakalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Tek tabakalı sistemlerde elektron transfer oranları (altın elektrot ve camı karbon elektrotta) dönüşümlü voltametri yöntemi ile saptamışlardır.

Patricia Janeiro ve arkadaşları (2004) , Flavonoidler sınıfından olan (+)-catechinin elektrokimyasal oksidasyon mekanizmasını çeşitli çözelti şartlarında dönüşümlü, diferansiyel ve kare dalga voltametri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Farklı pH değerlerinde elde edilen (+)-catechinin oksidasyonu ile ilgili bazı bilgilerin bu maddenin antioksidan aktivitesinin anlaşılmasında önemli bir rol oynayabileceği görülmüştür.

Philippe Allongue ve arkadaşları (1996) , Karbon elektrotlar üzerinde aromatik diazonyum tuzlarının çeşitli elektrokimyasal indirgenme (camı karbon, çok odaklı pirolitik grafit) metotları sonucunda aromatik radikallerin kovalent modifikasyonunu araştırmışlardır. Elektrot yüzeyinde biriken filmlerin kaldırılması için mekanik aşındırmanın olduğunu gözlemlemiştir. Dönüşümlü Voltametri, X –ray fotoelektron spektroskopisi, auger spektroskopisi yöntemleriyle yüzey kaplanması hakkında bilgi edinmişlerdir.

Ghica ve arkadaşları (2004) ise rutinin elektrokimyasal oksidasyonu geniş bir pH aralığında kare dalga, diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri metotlarıyla camı karbon elektrot üzerinde incelemiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun basamaklı bir mekanizmayla ilerleyen, Rutin'in 4-OH gruplarıyla alakalı karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu gözlenmiştir. 3' , 4' – dihidroksi catechol grubu iki elektron-iki proton tersinir oksidasyon reaksiyonu ile ilk oksitlenen yapıdır, bunu takiben 5,7-dihidroksi grubu tersinmez bir oksidasyona uğramıştır. Her iki mekanizmada pH 'a bağlıdır.

Pinson ve Podvorica (2005), yüzeye bağlanarak aromatik bir organik tabaka oluşumuna sebep olan aril diazonyum tuzlarının Karbon, Silikon veya metallerle elektrokimyasal indirgenmesini çalışmışlardır. Deneysel şartlara bağlı olan tek veya çoklu tabaka oluşumları tartışılmıştır.

Cordero-Rando ve arkadaşları (1999), 4-nitrofenol maddesinin karbon pasta elektrot yüzeyine modifikasyonunu diferansiyel puls voltametri yöntemi ile incelemişlerdir. Çalışmalarını Britton robinson tamponunda pH 2- aralığında değiştirerek 4-nitrofenolün davranışlarını araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada her bir pH değeri için pik yüksekliğini ve pik potansiyelini ele almışlardır. Çalışmaları sonucunda pH 2-3,5 aralığında pH artıca pik yüksekliğini de arttırdığını, pH 3,5'da maksimum değerine ulaştığını ve pH 3,5'dan sonra pik yüksekliğinde düşüş meydana geldiğini görmüşlerdir ve 4-nitrofenol için en uygun ortamın p H'ın 2-6 aralığında olduğunu saptamışlardır.

Lars Viborg Jorgensen , Claus Cornett ve arkadaşları (1998) antioksidan özellikteki flavonoidlerden kuersetin ve kaempferolün asetonitril ortamında bulk elektroliz metoduyla iki-elektron transfer metoduna göre oksidasyonları yapılmış ve bileşikler ile oksidasyon ürünlerinin polarlıkları karşılaştırılmıştır. Bu oksidasyon ürünlerinin A ve B halkalarındaki farklılıklar bulk elektroliz sisteminde dönüşümlü voltametri metoduyla incelenmiştir.

Mariana – Emilia Ghica ve arkadaşları (2005) ise rutinin elektrokimyasal oksidasyonu geniş bir pH aralığında kare dalga , diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri metotlarıyla camı karbon elektrot üzerinde incelemiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun basamaklı bir mekanizmayla ilerleyen, Rutin'in 4-OH gruplarıyla alakalı karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu gözlenmiştir. 3' , 4' – dihidroksi catechol grubu iki elektron-iki proton tersinir oksidasyon reaksiyonu ile ilk oksitlenen yapıdır, bunu takiben 5,7-dihidroksi grubu tersinmez bir oksidasyona uğramıştır. Her iki mekanizmada pH 'a bağlıdır.

Solak ve arkadaşları (2003), bifenil ve nitrofenilin tek tabakaları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeylerini asetonitrilde çözülerek hazırlanmış ferrosen, benzokinon gibi yapılar için voltametrik elektrot olarak denemişlerdir. Çalışmalar sonucunda modifiye edilen elektrotlar, tek tabaka ve redoks sistemiyle değişebilen faktörlere bağlı olarak daha yavaş elektron transfer hızı göstermişlerdir.

### 3 MATERYAL VE METOT

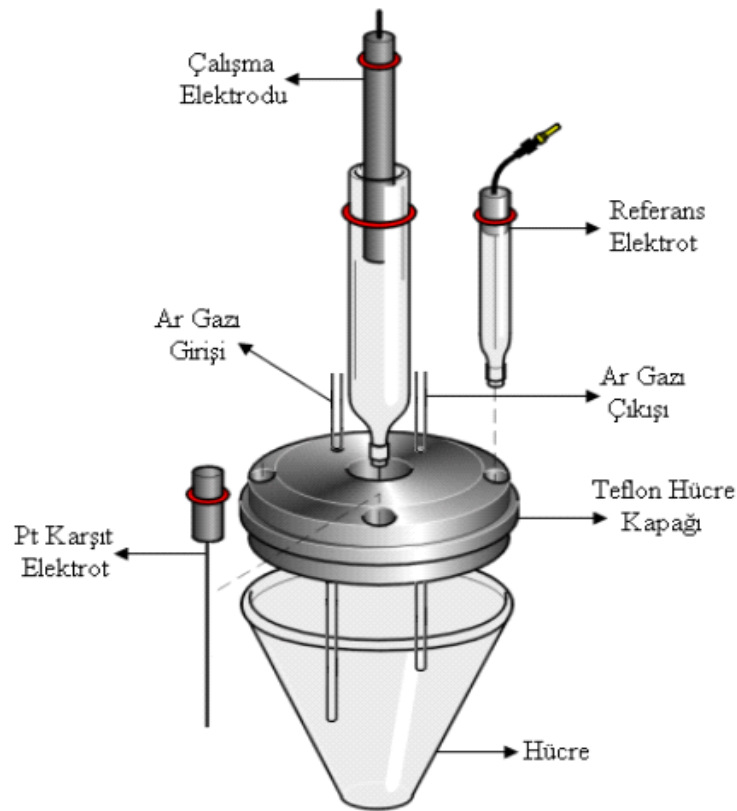
Elektrokimyasal özelliklerin araştırılması sırasında dönüşümlü voltametrimin tüm deneyleri, BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi ile yapılmıştır



**Şekil:3.1** Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem

Üç Elektrotlu hücre sistemi: Bu sistemde çözelti içeren bir hücre içerisine daldırılmış referans elektrotlar (Ör.: susuz ortamda  $Ag/Ag^+$ ), çalışma elektrotları (Ör.: camsı karbon elektrot) ve karşıt elektrotlar (Ör.: Pt tel) bulunmaktadır.





Şekil 3.2. Üç elektrotlu hücre sistemi

### 3.1. Kullanılan kimyasallar ve malzemeler

Çalışmalarda 4,4'-Oksidianilin, asetonitril (MeCN) (Aldrich, % 99,9), tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) (Aldrich, puriss), hidroklorik asit, sodyum nitrit, etilalkol ve dietileter gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Yine bu çalışmalar sırasında çalışma elektrodu olarak BAS marka MF-2012 camsı karbon elektrotlar ve alümina tozu olarak 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip Alfa Easer marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir.

### 3.2. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Modifikasyon işlemlerinde başarılı sonuçlar elde edebilmek için deneylere başlamadan önce çalışma elektrodunun temiz olduğundan emin olmak gerekir.

Elektrot yüzeyinin temizlenmesi, parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekmektedir. Elektrot yüzeyleri zımpara kâğıtları ile temizlenir.

Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrotlar saf su ile yıkanarak sırasıyla 1,0 µm; 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutlarına sahip alümina solüsyonlarında temizleme ve parlatma işlemlerine tabii tutulur. Her farklı alümina solüsyonunda temizleme işleminden sonra elektrotlar tekrar saf su ile yıkanarak diğer temizleme kademesine geçilir.

Bu işlemler sonunda elektrotlar önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Yüze modifikasyon sırasında veya alümina solüsyonlarıyla temizleme esnasında tutunmuş katı parçacıklar uzaklaştırılmış olur. Daha sonra da asetonitril çözeltilisinde tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur.

Böylece yüze adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzeyler elde edilmiş olur.

### 3.3. 4,4'-Oksidianilin çözeltilisinin hazırlanması

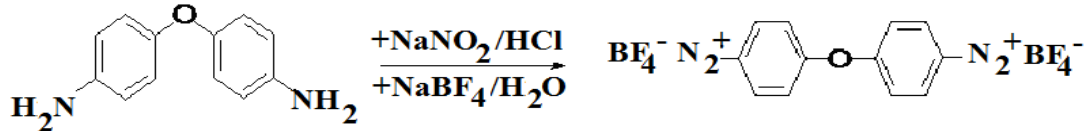
200,24 g/mol molekül ağırlığına sahip olan 4,4'-Oksidianilin'den alınan 0,010 gram madde 10 mL MeCN'de çözüldükten sonra üzerine 100 mM TBATFB çözeltilisi eklenerek 1mM olacak şekilde hazırlanmıştır.

### 3.4. Diazonyum Tuzu Sentezi

Yaptığımız çalışmalar ve literatür taramaları sonucunda 4,4' oksidifenilen bis diazonyum floraborat tuzu elde edilmiştir.

60 ° C de 1 g 4,4'-Oksidianilini 1,1 mL 10 M Hidroklorik asit içerisinde çözdükten sonra 14 mL saf su ekleyerek elde edilen karışıma sıcaklık yaklaşık 0-5° C

arasında olduğunda 0,759 g NaNO<sub>2</sub> (10 mL suda çözülmüş) ilave edildi. Çözeltinin 1 saat karışması sağlandı ve 1 saat sonunda 5mL TBATFB ilave edildi. Yaklaşık 30 dakika daha 0°C de karışması sağlandıktan sonra oluşan karışım su, metilalkol ve dietileter ile yıkandı, böylelikle istenilen madde sentezlenmiş oldu.(Bun Jin Kim,2001)



Şekil 3.3 4,4'-Oksidianilin bis diazonium tuzu sentez mekanizması

#### 4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

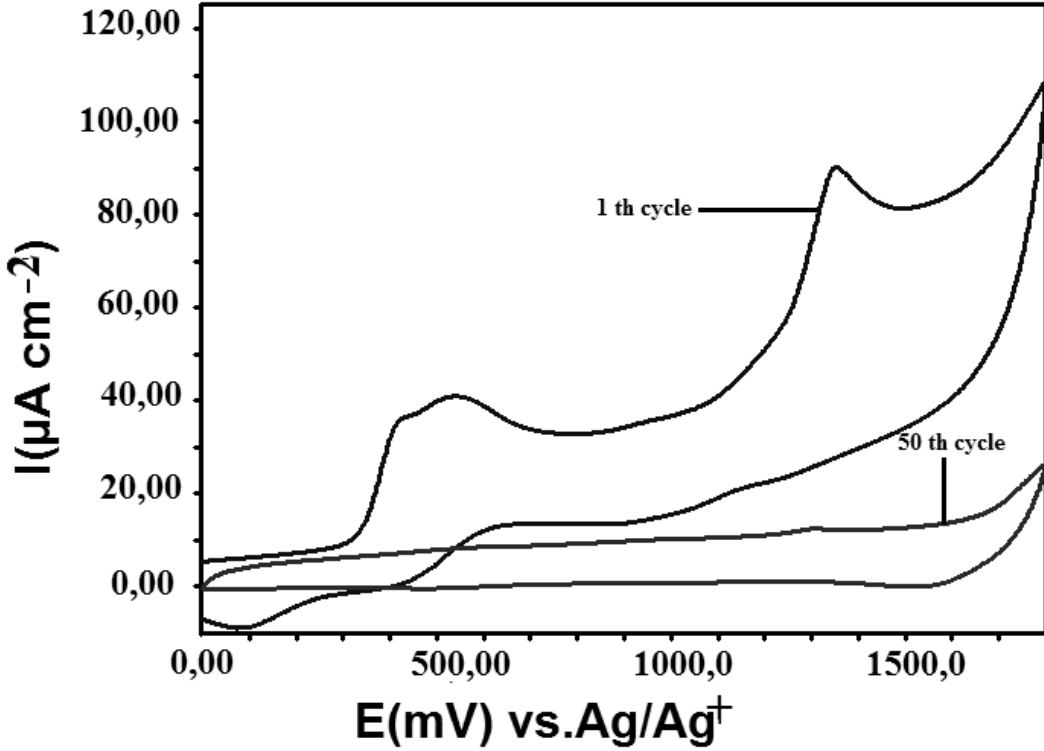
Bu çalışmada 4,4'-Oksidianilin ve bu maddeden sentezlenen 4,4' oksidifenilen bis diazonium floraborat'ın modifikasyonları ile elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Diazonyum tuzu modifikasyonu sonrasında elektrot yüzeyinin flavone, rutin, 3-hidroksiflavon, naringenin, kuersetin ve morin gibi antioksidan türevlerine karşı duyarlı olup olmadığı araştırılmıştır. Ayrıca 4,4'-oksidianilin maddesinin suda, havada ve asetonitrilde kararlılığı incelenmiştir.

Çalışmada ilk olarak Modifikasyon işlemine başlamadan önce, 4,4'-Oksidianilin için en uygun potansiyel aralığı ve tarama hızındaki optimum değerler bulunmaya çalışılmıştır. 4,4'-Oksidianilin çözeltisi hazırlanmış ve susuz ortamda çeşitli tarama aralıklarında elektrot yüzeyine modifikasyonu yapılmıştır. Yapılan deneyler ve literatür taramaları sonucunda en uygun potansiyel aralık anodik yönde 0.0/ 1.8 V tarama hızı 100 mVs<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir. Modifikasyonlar, 50 döngülü olacak şekilde yapılmıştır. Modifikasyon sonrasında ferrosen, HCF(III) redoks problemleri kullanılarak hem dönüşümlü voltametri hemde impedans testleri yapılmıştır.

4,4'-Oksidianilin için uygun şartlar belirlendikten sonra diazonyum tuzunun sentezlenebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Literatür bilgilerine dayanılarak diazonyum tuzu elde edilmiştir (Bun Jin Kim,2001).

#### 4.1. 4,4'-Oksidianilin 'in modifikasyonu:

0.0 /1.8 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 50 döngülü olarak modifikasyon yapılmıştır, birinci ve ellinci döngülere ait voltamogram Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil:4.1. 4,4'-Oksidianilin'in yüzey modifikasyon voltamogramı

Şekil 4.1 dikkatle incelendiğinde, 4,4'-Oksidianilin'in elektrot yüzeyine tam olarak modifiye olduğu görülebilir.

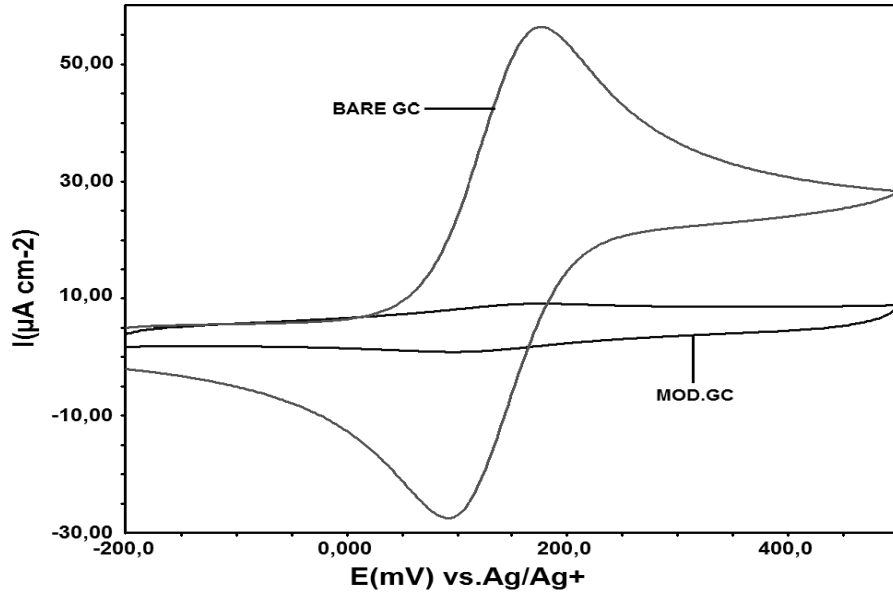
Burada yüzeyin tek tabakalı bir yüzey oluşumundan daha ziyade polimerik, yani çok tabakalı bir yüzey oluşumuna benzediğini söylemek daha doğrudur.

Modifikasyona ait tüm döngüler incelendiğinde, her bir döngünün bir öncekine göre akım olarak sıfırlanmaya doğru gittiği görülmüştür ki bu durum genellikle polimerik moleküllerin modifikasyonlarında görülen bir durumdur.

4,4'-Oksidianilin molekülünün elektrot yüzeyini tamamen kapladığını Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'ten de kolaylıkla anlamak mümkündür. Çıplak GC yüzeyinde elektron aktarımına izin verilirken, modifiye yüzey elektron aktarımını yasaklamaktadır.

## 4.2.Yüzey Karakterizasyon Testleri

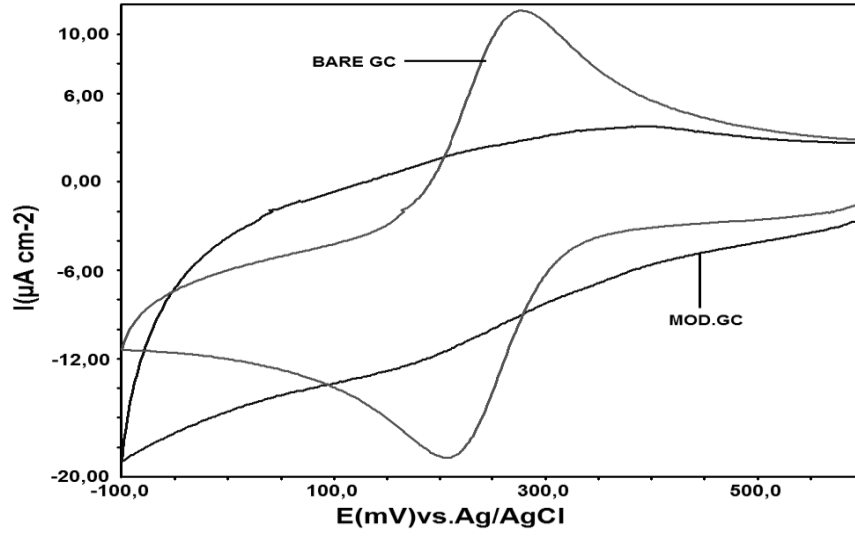
### A)Ferrosen testi



Şekil:4.2. 4,4'-Oksidianilin'in modifiye yüzeye ait ferrosen testi

Şekil 4.2. den görüldüğü üzere çıplak yüzey elektron aktarımına izin vermekte iken 4,4'-Oksidianilin ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi elektron aktarımına izin vermemektedir yani elektrot yüzeyi tam olarak 4,4'-Oksidianilin ile kaplanmıştır.

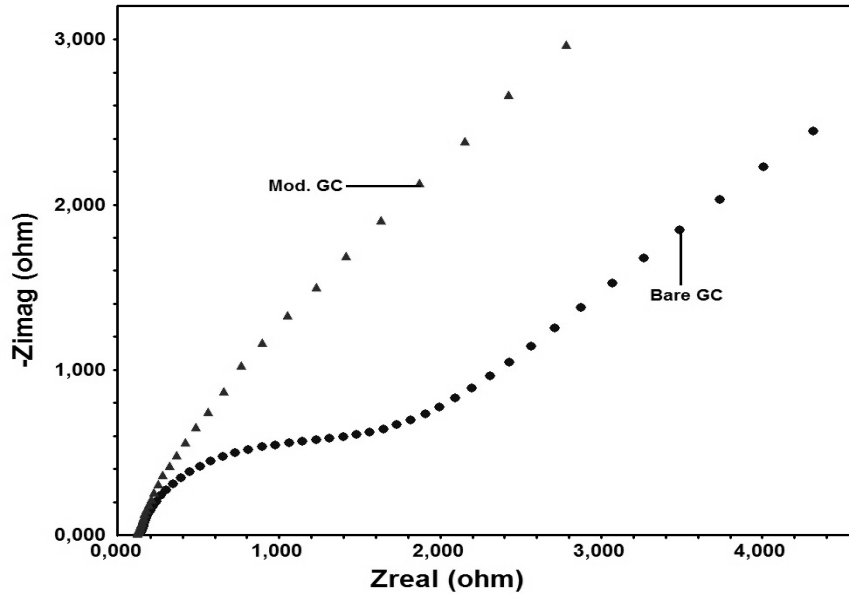
### b) HCF(III) Testi



Şekil:4.3 4,4'-Oksidianilin'in modifiye yüzeye ait HCF testi

HCF(III) negatif probu kullanılarak yapılan yüzey testinden, maddenin yüzeye tam olarak bağlandığı ve elektron aktarımına izin vermediği, yani yüzeyin elektroaktif olduğu anlaşılmaktadır.

### c) İmpedans testi



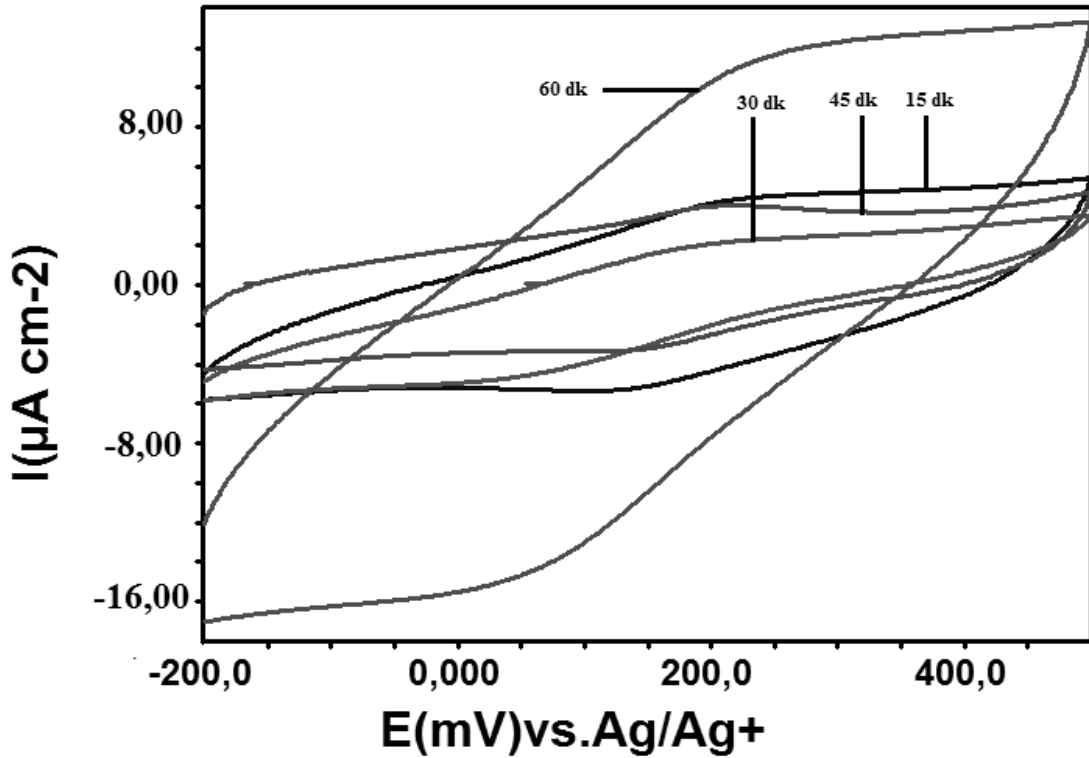
Şekil 4.4 Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki impedans testi

Yüzey karakterizasyonları aynı zamanda modifiye yüzeyin özellikleri hakkında da ayrıntılı bilgiler verir. Burada modifiye yüzeyin negatif yüklere karşı direnç gösterdiği ve elektron aktarımına izin vermediği anlaşılmaktadır. Bu durumda modifiye yüzey bir başka amaçla kullanılmak istenirse, bu molekülün pozitif yüklü veya radikalik olması sağlanmalıdır. Aksi takdirde modifiye yüzey kullanılacak olan moleküle karşı herhangi bir duyarlılık ve seçicilik göstermeyecektir.

#### 4.3. 4,4'-Oksidianilin'in Kararlılık Testleri:

4,4'-Oksidianilin 'in 0.0/1.8 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mvs}^{-1}$  tarama hızında 50 döngülü taramadan sonra modifiye olmuş elektrotları 15, 30, 45 ve 60 dakika havada, saf suda, MeCN de ve MeCN lü ortamda sonikatörde bekletildikten sonra ferrosen ile yüzey testleri yapılmıştır.

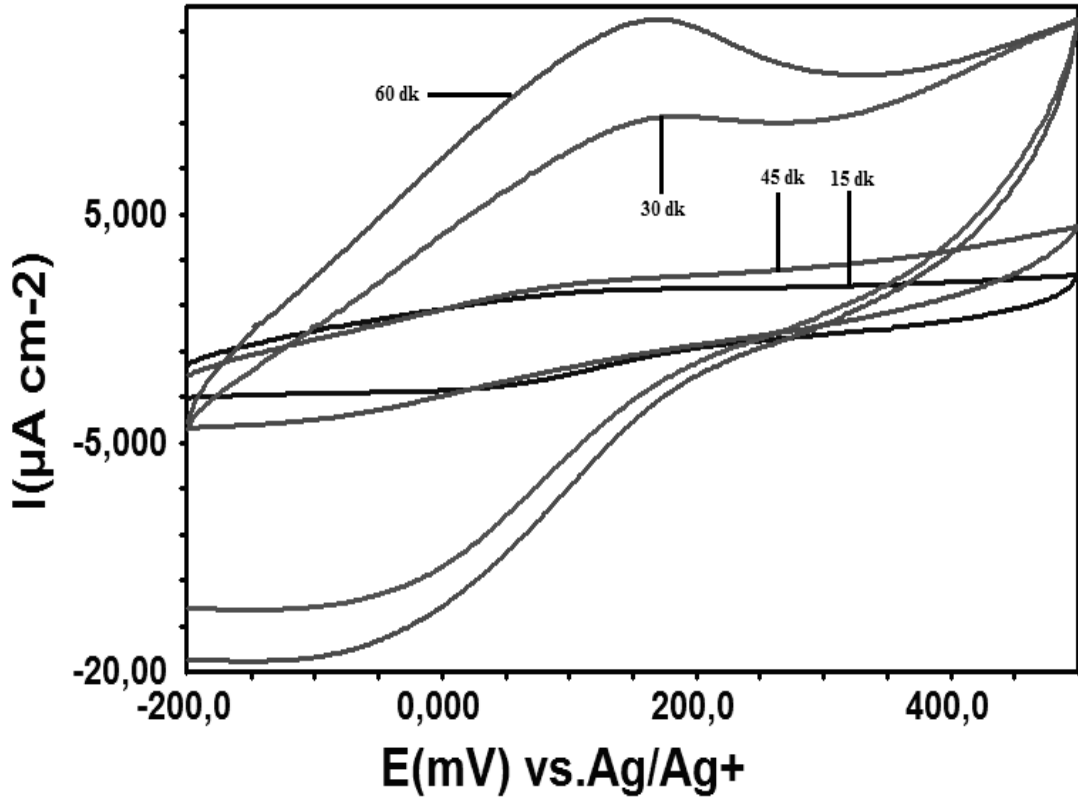
##### a) Açık havada bekletildiğinde;



Şekil 4.5. 4,4'-Oksidianilin 'nin Açık havada bekletildikten sonra alınan voltamogramları

4,4'-Oksidianilin ile modifiye edilmiş elektrot açık havada bekletildiğinde 30. dakikadan sonra yüzey deforme olmakta ve tekrar elektron aktarımına izin vermektedir.

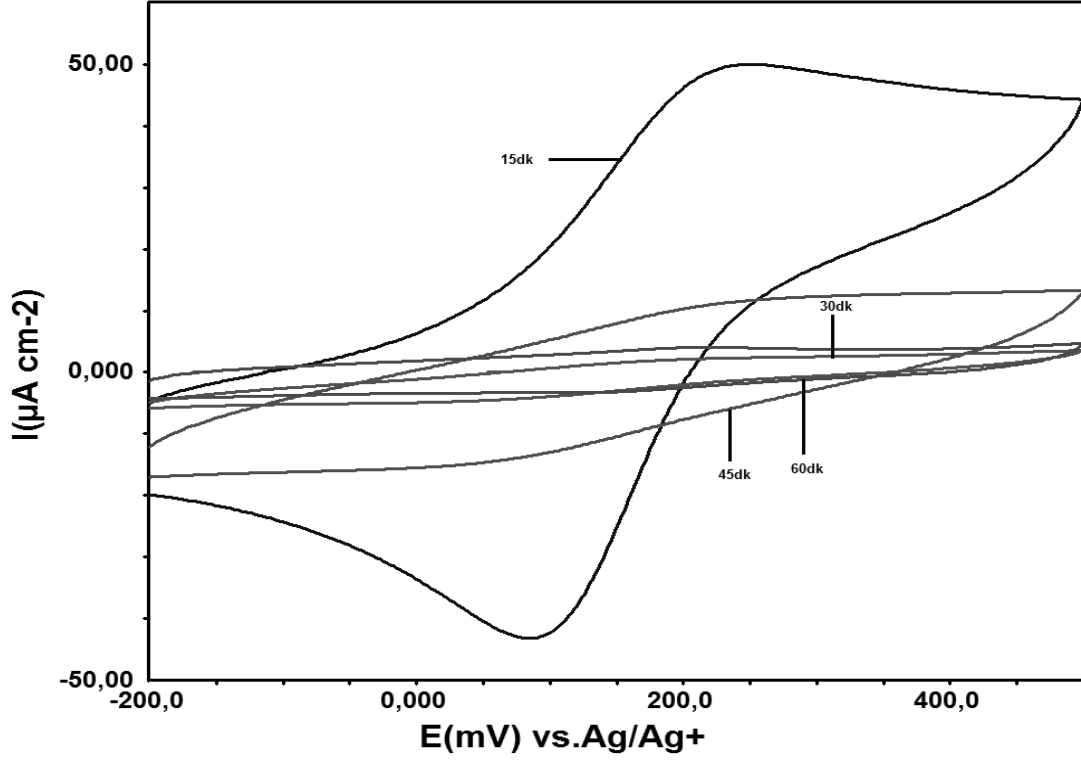
**b)Saf Suda bekletildiğinde;**



Şekil 4.6 Modifiye elektrotların saf suda bekletilmesi ile elde edilen voltamogram



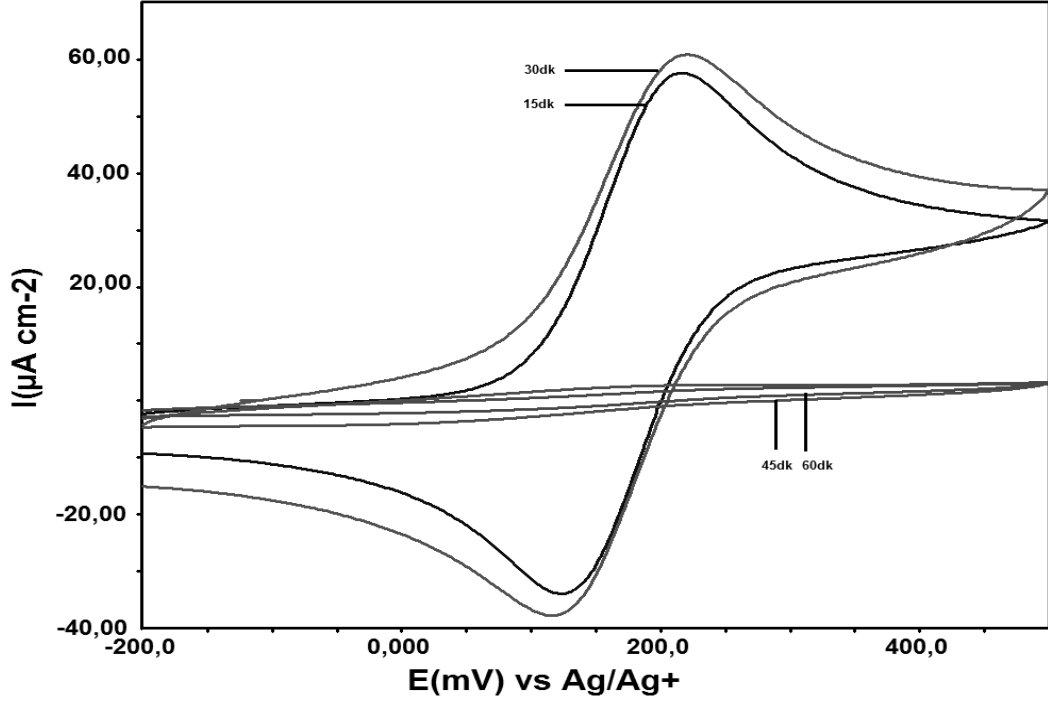
c) MeCN de bekletildiğinde;



Şekil 4.7 Modifiye elektrotların MeCN 'de bekletilmesi ile elde edilen voltamogram

Elde edilen voltamogramdan görüldüğü üzere Modifiye olmuş elektrotlar MeCN' de bekletildiğinde 15. dakika ya kadar elektron aktarımına izin vermektedir.

**d) Sonikatörde bekletildiğinde ( MeCN 'lü ortamda )**



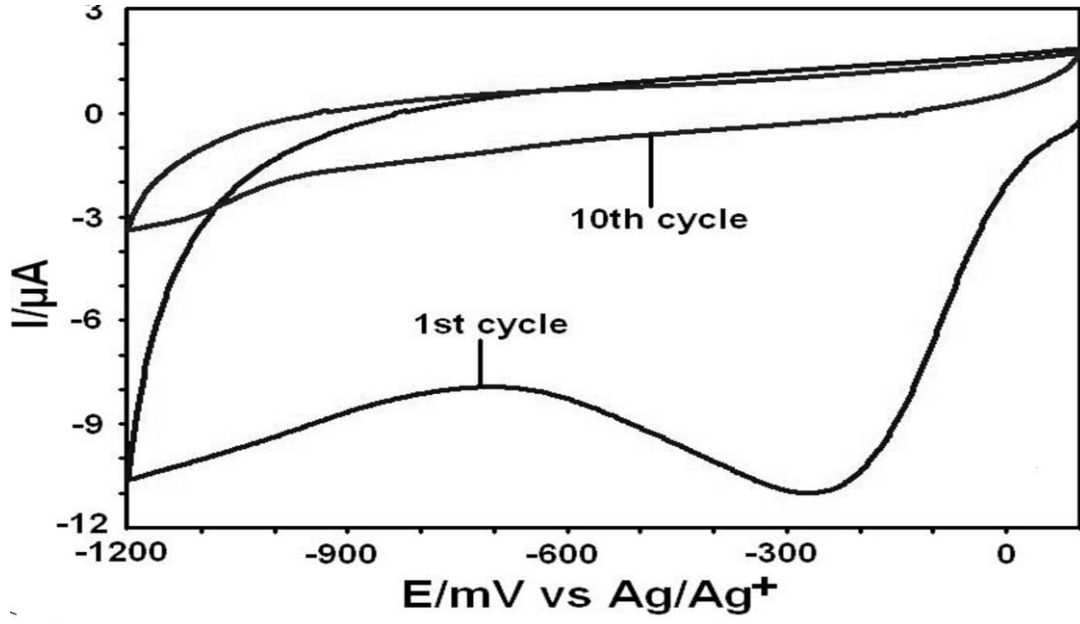
Şekil 4.8 Modifiye elektrotların MeCN' lü ortamda sonikatörde bekletilmesi ile elde edilen voltamogram

Voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri bize en kararlı ortamın açık hava olduğunu göstermektedir. Özellikle de MeCN içerisinde sonikatörde bekletilen yüzey 30 dakika sonra deforme olmakta ve tekrar elektron aktarımına izin verir hale gelmektedir ki bu durum modifiye molekülün yüzeyden sıyrıldığını gösterir.

#### 4.4. 4,4'Oksidifenilen Bis Diazonyum Floraborat Tuzunun Modifikasyonu

Diazonyum tuzunun camısı karbon yüzeyine modifikasyonu 0.1/-1.2 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir.

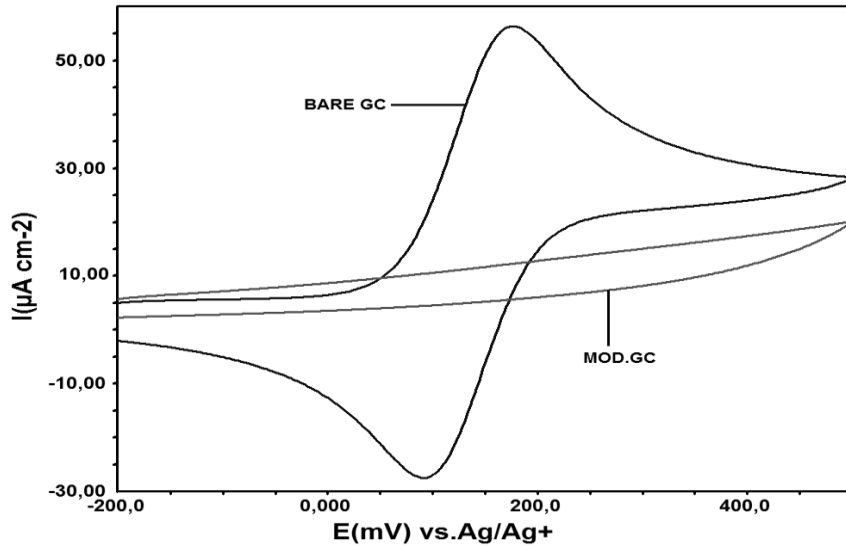
Şekil 4.9 'dan görüldüğü üzere diazonyum tuzu yüzeye onuncu döngüde tam olarak bağlanmıştır.



Şekil 4.9. 4,4'oksidifenilen bis diazonyum floraborat' a ait modifikasyon voltamogramı

#### 4.5. 4,4'Oksidifenilen Bis Diazonyum Floraborat Tuzunun Yüzey Karakterizasyon Testleri

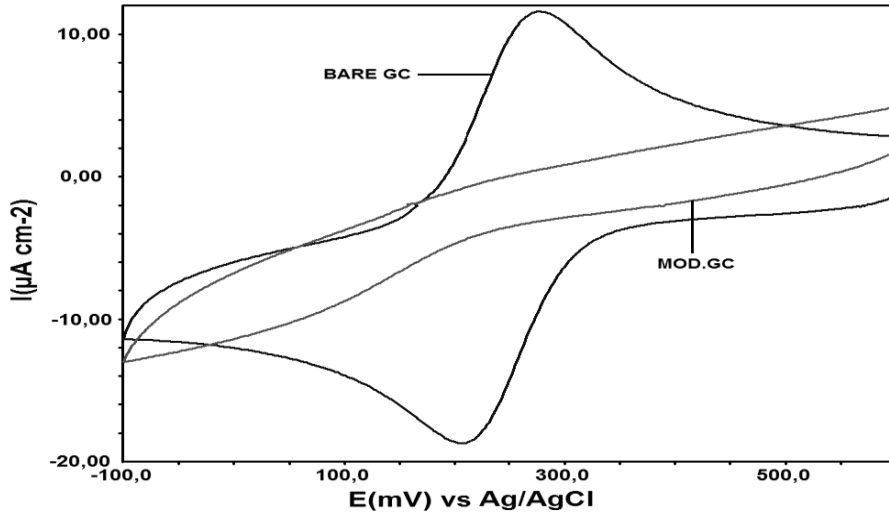
a) **Ferrosen testi:** Diazonyum tuzu elektrot yüzeyine modifiye edildikten sonra -0.2/+0.5 V potansiyel aralığında ferrocene testi yapılmıştır.



Şekil 4.10 Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki ferrocene testi

Çıplak yüzey elektron aktarımına izin verirken modifiye olmuş yüzey elektron aktarımına izin vermemektedir.

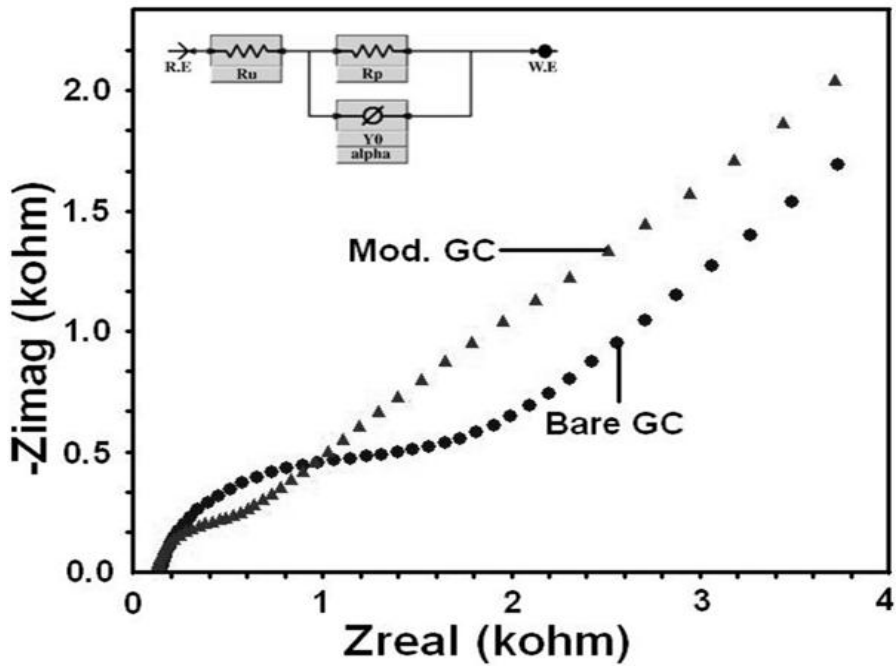
**b) HCF(III) testi:** Diazonyum tuzu elektrot yüzeyine modifiye edildikten sonra +0.6/-1.0 V potansiyel aralığında yapılmıştır.



Şekil 4.11 Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki HCF testi

**c) İmpedans testi:**

Diazonyum tuzu elektrot yüzeyine modifiye edildikten sonra EIS kullanılarak 100.000 Hz ile 0.05 Hz aralığında, yaklaşık 5 mV'luk bir potansiyel altında impedans ölçümleri yapılmıştır. Bu sayede yüzeyin elektron aktarımına olan direnci belirlenmiştir. Elde edilen grafik ve eşdeğer devre aşağıda verilmiştir.(Şekil 4.12)



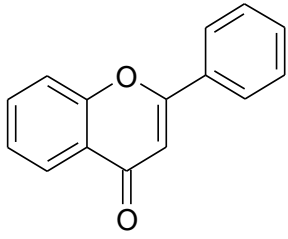
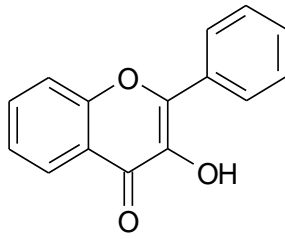
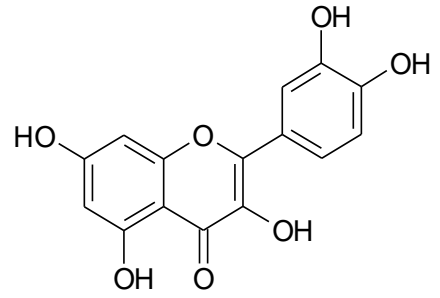
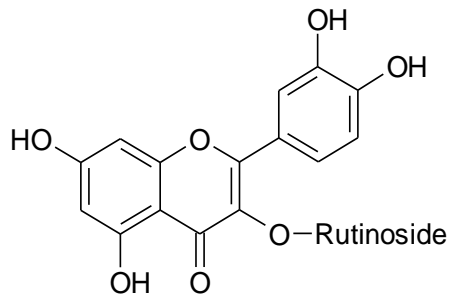
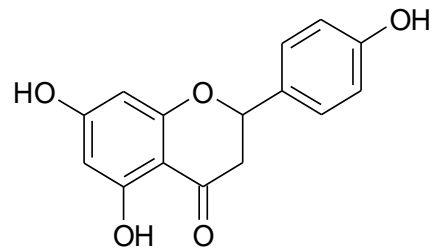
Şekil 4.12 Çıplak yüzeydeki ve modifiye yüzeydeki impedans testi ve eşdeğer devre

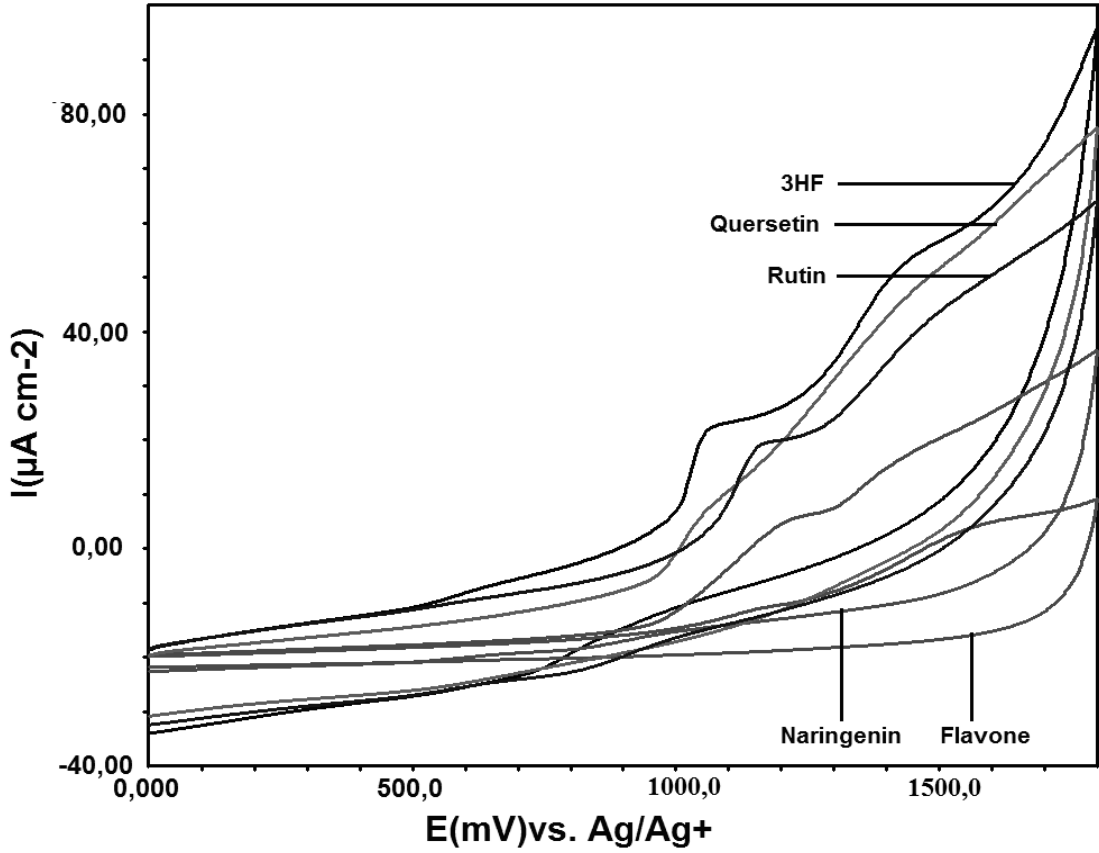
#### 4.6. ODP-GC Elektrot Yüzeyinin Bazı Antioksidan Türevlerine Karşı Duyarlılık Çalışması

Bu çalışma için yaygın olarak bilinen 5 farklı flavonoid türevi (Flavone, 3-Hidroksiflavone, Quersetin, Rutin, Naringenin) seçilmiş ve diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş yüzeyin bu moleküllere karşı duyarlı olup-olmadığı incelenmiştir. Bilindiği üzere Flavonoidler antioksidan aktiviteleri ile "serbest radikal" olarak adlandırılan ve hürelere zarar veren maddeleri yakalayarak zararsız hale getirirler. Bağışıklık sisteminin dayanıklılığını artırır.

Damarları korurlar. C vitamininin etkisini artırır. Vücutta ülser ve ishal gibi hastalıklarda ve romatizmal durumlarda ilaç gibi hareket ederler. Vücut için önemli olan enzimlerin aktivitelerini düzenlerler. Kanserli hücrelerin çoğalmasını engellerler. Yapılan çalışmalarda flavonoidlerin akciğer kanseri oranını %50 azalttıkları, tümör hücrelerinin çoğalmasını engelledikleri gösterilmiştir.

Seçilen 5 farklı flavonoid türevinin molekül yapıları aşağıda verilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta moleküllere bağlı bulunan -OH moleküllerinin bağlanma pozisyonlarıdır.

**Flavon****3-Hidroksiflavon****Kuersetin****Rutin****Naringenin**



Şekil 4.13 Diazonyum tuzu ile modifiye elektrotlara Flavone, Rutin, 3-Hidroksiflavone, Naringenin, Quersetin bağlanması

Şekil 4.13 ODP modifiye GC elektrotun bazı flavonoid türevlerinin tayininde sensör elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışmanın devam eden uygulama kısmında toplam antioksidan tayini yapılmasında bu yüzeyin başarılı bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi yüzey yapısında daha fazla -OH bulunduran flavonoid türevlerine karşı daha duyarlıdır. Bu durum antioksidan aktivitesi ile paralellik gösteren bir durumdur. Öyle ki, bir flavonoid türevinde ne kadar fazla -OH grubu bulunuyorsa (tabii ki bağlı bulunduğu pozisyona da bağlı olarak) molekül o derece aktif bir antioksidan olarak görev yapar.

## 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada 4,4'-Oksidianilin maddesi ve bu maddeden yola çıkılarak sentezlenen diazonyum tuzunun elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmaya başlamadan önce yapılan literatür taramaları sonucunda diazonyum tuzlarının elektrot yüzeyine bağlanması ile aktif yüzeyler oluşabileceği anlaşılmıştır.

Çalışmamızda ilk olarak 4,4'-Oksidianilin maddesi incelenmiş ve kararlılık testleri yapılmıştır. Yapılan modifikasyonlar sonunda 4,4'-Oksidianilin 'in yüzeye tam olarak polimerik yapıda bağlandığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen diazonyum tuzunun yüzey karakterizasyon testleri yapılmıştır ve görülmüştür ki yüzey elektroaktif durumdadır. Bunun üzerine yüzeye antioksidan özellik gösteren 5 farklı flavonoid türevi (Flavone, Rutin, 3-Hidroksiflavone, Naringenin, Quersetin ) bağlanmıştır. Çalışmada incelenen bu flavonoid türevleri birbirinden farklı özellikler göstereceğine inandığımız ama yapı olarak temelde birbirine benzeyen moleküller olarak seçilmişlerdir. Bu yapılar içerisinde en temel farklılığı Flavon göstermektedir. Bunun sebebi yapısında hidroksil grubu bulundurmamasıdır.

Diğer flavonoid türevlerine bakıldığı zaman yüzeye bağlandıkları dolayısıyla oluşturulan sensör elektrotun antioksidan aktivite tayininde kullanılabileceği ortaya koyulmuştur.



## 6. KAYNAKÇA

Maria Del Mar Cordero-Rando, Manuel Barea-Zamora , Juan M.Barbera – Salvador , “*Electrochemical Study of 4-Nitrophenol at a Modified Carbon Paste Electrode* “ , Mikrochimica Acta , 132 (1999),7-11

Bard A.J. ve Faulkner L.R., 2001, ”Electrochemical methods. Fundamentals and applications”, John Wiley&Sons,Inc., New York

Guozhen Liu, Jingquan Liu ,Till Böcking ,Paul K.Eggers ,J.Justin Gooding ,”*The Modification of Glassy Carbon and gold Electrodes with Aryl Diazonium Salt: The Impact of The Electrode Materials on the Rate of Heterogeneous electron transfer* “ , Chemical Physics ,319 (2005) ,136-146

Philippe Allongue ,Michel Delamar,Bernard Desbat ,” *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Oxidation of Diazonium Salts*”, J.Am.Chem.Soc., 119 (1997),201-207

Mariana-Emilia Ghica, Ana Maria Oliveira Brett ,”*Electrochemical Reoxidation of Rutin*”, electroanalysis,17 (2005)

Jorgensen L. V., Cornett C., Justesen U., Skibsted L. H. and Dragsted L. O. , , “Two-electron Electrochemical Oxidation of Quercetin and Kaempferol Changes Only the Flavonoid C-ring”, *Free Rad. Res.*, volume 29 (1998), 339-350

Patricia Janeiro , Ana Maria oliveira Brett, “*Catechin Electrochemical Reoxidation Mechanisms*” ,Analytica Chimica Acta ,518(2004),109-115

Bum Jin Kim , “*Synthesis of polyhydrazones by diazo coupling reaction of bisacetoacetamides with diazonium salts*” , Polymer Bulletin , 46 (2001) ,285-290

Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J. ve Saveant J.M., *Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical oxidation of aryl diazonium salts: Application to carbon electrodeposited composites*, Carbon, 35 (1997) 801-807.

Peterson I.R.,1990, "Langmuir-Blodgett films",J.Phys.D:Appl.Phys,23,379

İbrahim Ender Mülazımoğlu, Erdal Özkan ,*"Dönüşümlü voltametri ile fenol tayini"* Türkeli kitabevi, Konya, 2008

Pinson J. and Podvorica F. (2005) "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by oxidation of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. , *"Principles of Instrumental Analysis"*, Harcourt Brace & Company, Florida (1998)

Zurawski D., Rice L., Hourani M. and Wieckowski A., "The in-situ preparation of well-defined, single crystal electrodes", *J. Electroanal. Chem.*107, (1987), , 211-219

Ghica M. E., Brett A. M. O. , "Electrochemical Oxidation of Rutin", *Electroanalysis*, 17 (2005) 313-318.

Solak Ali Osman, Eichorst Laura R. , Clark William J. and McCreery Richard L. , *Modified Carbon Surfaces as "Organic Electrodes" That Exhibit Conductance Switching*, Anal. Chem., 75 (2003) 296-305

Brown A. P. ve Andson F.C., "Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface", *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1589-1595

## Ek- 5: Özgeçmiş



**T. C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**

Özgeçmiş

Adı Soyadı:	ELİF MEVLİDİYE SARITAŞ	İmza:		
Doğum Yeri:	KONYA			
Doğum Tarihi:	24.04.1985			
Medeni Durumu:	EVLİ			
<b>Öğrenim Durumu</b>				
Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	Vali Necati Çetinkaya İlköğretim Okulu	İlkokul	KONYA	1992-1996
Ortaöğretim	Vali Necati Çetinkaya İlköğretim Okulu	Ortaokul	KONYA	1996-1999
Lise	MeramAnadolu Lisesi	Lise	KONYA	1999-2003
Lisans	Selçuk Üniversitesi	Kimya Öğretmenliği	KONYA	2003-2008
Yüksek Lisans	Selçuk Üniversitesi	Kimya Öğretmenliği	KONYA	2008-2011
Becerileri:	Bilgisayar , Yemek vs			
İlgi Alanları:	Gezmek,Kitap okumak, Konserler ,Bilimsel belgeseller izlemek vs			
İş Deneyimi:	Özel dershanelerde kimya öğretmeni olarak çalışmak, Sosyal Güvenlik Kurumu memurluk			
Aldığı Ödüller:				
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Yrd.Dç.Dr.Ecir Yılmaz Araştırma Görevlisi Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu Araştırma Görevlisi Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu			
Tel:	0532 347 56 77			
Adres:	Nalçacı Cad Feritpaşa Mah. Konak Apt 35/18 Selçuklu/Konya			