

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

BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARAYÜZDEN
(μ ITIES) KALİKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON
TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ

Müge DURMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Yrd.Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

Konya-2011

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

BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARAYÜZDEN
(μ ITIES) KALİKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON
TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ

Müge DURMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Yrd.Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

Bu çalışma, TÜBİTAK TBAG-107T754 no'lu araştırma projesi ve S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından BAP-10201052 no'lu YL tez projesi olarak desteklenmiştir.

Konya–2011



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	MÜGE DURMAZ
	Numarası	085202021008
	Ana Bilim / Bilim Dalı	ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARA YÜZDEN (UITIES) KALIKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ"

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)



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	MÜGE DURMAZ
	Numarası	085202021008
	Ana Bilim / Bilim Dalı	ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	YRD.DOÇ.DR HALUK BİNGÖL
Tezin Adı	BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARA YÜZDEN (μ ITIES) KALİKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARA YÜZDEN (μ ITIES) KALİKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ 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
Yrd.Doç.Dr. Haluk BİNGÖL	Danışman	
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ	Üye	
Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN	Üye	

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL danışmanlığında hazırlanmıştır. Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi A.K. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ yürütücülüğünde yapılan TBAG-107T754 no'lu proje ile desteklenmiştir. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na vermiş olduğu bu destekten dolayı teşekkür ederiz.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında, araştırmalarımın yapılmasında ve çalışmamın tamamlanmasında her türlü yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e, desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ'ye, çalışmam için gerekli iyonofor maddelerini sentezleyen Doç. Dr. Ahmet COŞKUN ve Dr. Erdal KOCABAŞ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki başta Prof. Dr. Tefik ATALAY olmak üzere kıymetli hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana fırsat tanıyan Selçuk Üniversitesi yönetici ve ilgililerine teşekkürü borç bilirim.

Bu yolda yürürken beni yalnız bırakmayan ve hayatım boyunca bana destek veren değerli aileme sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Müge DURMAZ

Konya-2011



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	MÜGE DURMAZ
	Numarası	085202021008
	Ana Bilim / Bilim Dalı	ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	YRD.DOÇ.DR HALUK BİNGÖL
Tezin Adı	BAZI METAL İYONLARININ MİKRO SIVI/SIVI ARA YÜZDEN (μ ITTES) KALİKSAREN TÜREVLERİYLE YARDIMLI İYON TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ	

ÖZET

Mikro sıvı/sıvı arayüzlerdeki iyon transfer reaksiyonlarıyla düşük konsantrasyonlara ve yüksek seçiciliğe sahip çalışmaların yapılabilmesinden dolayı, mikro arayüzler son yıllarda elektrokimya uygulamalarında oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. İyonoforlar, iyon seçici elektrotların duyarlılığını ve seçiciliğini geliştirmede önemli rol oynamaktadırlar. Bundan dolayı, mikro sıvı/sıvı arayüzlerle ilgili güncel çalışmalarda hedeflenen iyonlarla seçici kompleks yapabilen iyonofor türevlerinin gösterdiği yardımcı transfer reaksiyonlarına ait özellikler detaylı olarak incelenmektedir. Bu alanda ilk defa 2000 yılında kullanılan ve üçüncü kuşak supramoleküller olarak tanımlanan kaliksarenler, farklı büyüklük, derinlik ve konformasyon boşluğuna sahiptirler. Kolaylıkla türevlendirilebilmelerinden dolayı istenen özelliklere sahip seçici reseptörlerin elde edilmesine imkân sağlanabilmektedir. Bundan dolayı, bu çalışmamızda farklı kaliksaren türevlerinin mikro sıvı/sıvı arayüzlerde bazı metal iyonları için gösterdikleri yardımcı transfer özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen transferlerin fiziksel parametrelerinin yanı sıra seçicilik özellikleri de incelenmiştir.

Mikro arayüzü oluşturmak için kullanılan mikropipetler, temin edilen borosilikat camların özel bir cihazla 2-20 μ m uç çapı sağlayacak şekilde çekilmesiyle

elde edilmiş ve silanlandıktan sonra su/1,2-dikloroetan mikro arayüzü oluşturmak için kullanılmıştır. Mikro arayüz elektrokimyasal hücreye yerleştirilerek dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi ile incelemeler yapılmıştır. Elde edilen transferlerin karakterizasyonları, mekanizmaları, oluşan kompleksin stokiyometrisi ve oluşum sabitleri belirlenmiştir. Seçici özellik gösteren kaliksarenlerin elektrokimyasal sensörlerde kullanılabilirliği de irdelenmiştir.

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda toplam 10 farklı kaliksaren türevi çalışılmış ve 1^+ için yardımcı iyon transfer reaksiyonları elde edilmiştir. Alkali metallere K^+ iyonu için seçici transfer pikleri gözlenmiştir. Kaliksarenlerin mikro sıvı/sıvı arayüzlerde kullanıldığı çalışmaların çok az olmasının yanı sıra, desteklenen proje kapsamındaki bu çalışma sıvı/sıvı mikro arayüzler konusunda ülkemizde yapılan ilk çalışmalardan biri olma özelliğini taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mikro-ITIES (μ ITIES), voltametri, kaliksaren, alkali ve toprak alkali metal iyonları, yardımcı iyon transferi



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	MÜGE DURMAZ
	Numarası	085202021008
	Ana Bilim / Bilim Dalı	ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ / Kimya Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	YRD.DOÇ.DR. HALUK BİNGÖL
TEZİN İNGİLİZCE ADI	INVESTIGATION OF FACILITATED ION TRANSFER OF SOME METAL IONS ACROSS MICRO LIQUID/LIQUID INTERFACE (μ ITIES) BY CALIXARENE DERIVATIVE	

SUMMARY

Micro interfaces have recently been a very interesting area in electrochemistry because the facilitated ion transfer reactions across micro liquid/liquid interfaces provide to make studies at lower concentrations and high selectivity. Ionophores act an important role to develop sensitivity and selectivity of ion selective electrodes. Therefore, the properties of facilitated transfer reactions by ionophores derivatives which can make complex with target ions have been investigated in detail in recent studies. Calixarenes described as the third generation supramolecules and used firstly in 2000 in this area have different size, depth or various conformation cavities, and can be modifiable by derivatisation at upper or lower rim. They provide to obtain the selective receptors having the desired properties. Thus, in this study, the facilitated transfer properties of some ions across micro liquid/liquid interfaces by different calixarene derivatives, them are firstly synthesized by our group were investigated. The selectivity properties of the obtained transfers were investigated besides their physical parameters.

The used micropipettes to prepare micro interface were obtained from the purchased borosilicate glass capillary pulled with a special apparatus to give 2-20 μm inner diameter. The water/1,2-dichloroethane micro interface was prepared after pipettes were silanized. After the prepared micro interface was placed into the electrochemical cell, the measurements were made by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques. The stoichiometry and association constants of the occurred complex were determined besides the obtained transfer characterizations and mechanisms. The availability of selective calixarenes for electrochemical sensorics was investigated.

In the study, total 10 different calixarene derivatives were studied, and facilitated transfers were obtained for 1 of them. The selective transfer peaks were observed for K^+ among alkali metal ion. This study is the first study in our country about micro liquid/liquid interface electrochemistry besides its importance in literature because there are a few studies, almost no, about the facilitated transfer across liquid/liquid interface by calixarenes in literature.

Keywords: Micro-ITIES, (μ ITIES), voltammetry, calixarene, alkali and alkaline-earth metal ions, facilitated ion transfer.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	ii
TEZ KABUL FORMU	iii
ÖN SÖZ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ITIES'in Tarihsel Gelişimi.....	3
1.2. ITIES'in Uygulama Alanları ve Önemi	5
1.3. ITIES Yapısı ve Elektrokimyası	6
1.3.1. Galvani Potansiyel Fark.....	6
1.3.2. Modifiye Verwey-Niessen Modeli	7
1.3.3. ITIES'in Polarizlenmesi	11
1.3.4. ITIES'de Termodinamik Temeller	14
1.3.5. Galvani Potansiyel Farklarının Tayini (TATB Kabullemesi).....	17
1.4. ITIES'lerde Yük Transfer Reaksiyonları	20
1.4.1. İyon Transferi	21
1.4.2. Yardımlı İyon Transferi	22
1.5. Mikro ITIES'lerde Elektrokimyasal Uygulamalar	29
1.5.1. Voltametri	30
1.5.2. Dönüşümlü Voltametri	32
1.5.3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)	33
1.5.4. ITIES Sistemleri	34
1.5.5. Makro ITIES	36
1.5.6. Mikropipet Destekli ITIES (μ ITIES).....	38
1.5.7. Mikrohol destekli μ ITIES	39
1.6. Mikro ITIES (μ ITIES)	40
1.6.1. Mikropipet destekli μ ITIES	40

1.6.2.	Simetrik Difüzyon.....	43
1.6.3.	Asimetrik Difüzyon	44
1.6.4.	Mikro ITIES'de Termodinamik Eşitlikler.....	45
1.7.	Kaliksarenler	48
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	51
3.	GEREÇ ve YÖNTEM	56
3.1.	Cihazlar	56
3.2.	Kimyasal Maddeler	57
3.3.	Destek Maddelerin Eldesi	58
3.3.1.	Elektrot Türleri ve Eldesi.....	58
3.4.	Kaliksaren Türevlerinin Sentezi.....	59
3.4.1.	APHC4 Sentezi	60
3.4.2.	Mikropipet Çekimi, Karakterizasyonu	61
3.4.3.	Mikropipetlerin Silanlaması	63
3.4.4.	Mikropipetlerin Doldurulması	64
3.4.5.	Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre).....	64
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	67
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER	76
6.	REFERANSLAR	80
7.	EKLER	90
7.1.	EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri	90
7.2.	EK-2 Yapısal Analiz Grafikleri	92
ÖZGEÇMİŞ		93

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ITIES	: Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz (<i>an interface between two immiscible electrolyte solutions</i>)
μ	: Mikro
ψ^α	: Dış elektrik potansiyeli
χ^α	: Yüzey elektrik potansiyeli
ϕ^α	: İç 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
$E_{1/2}$: 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
A	: Elektrot veya arayüz alanı
N	: Transfer olan elektron sayısı
c^*	: Ana çözelti konsantrasyonu
z	: İyonun yükü
P	: Dağılma katsayısı
S	: Stokiyometri

β_s^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-dikloreten
BTPPACl	: Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür
BTPPATPB	: Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat
BTPPATPBCl	: Bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(4-klorofenil-borat)
APHCA	: 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28(2' amino-methylpyridine) calix[4]arene
NaTPB	: Sodyum tetrafenilborat
TBACl	: Tetrabütülamonyum klorür
TBATPB	: Tetrabütülamonyum tetrafenilborat
TEACl	: Tetraetil amonyum klorür
TMACl	: Tetrametil amonyum klorür
TPrACl	: Tetrapropil amonyum klorür

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. a) İki faz arasındaki elektrik potansiyelleri b) Galvani potansiyel fark

Şekil 1.2. Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Koryta 1979)

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

Şekil 1.4 Sıvı/sıvı arayüzde görülen *IR* düşüşü

Şekil 1.5. Polarizlenebilen arayüz

Şekil 1.6 Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel penceresinde arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi

Şekil 1.7 Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li₂SO₄ kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5 mM TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetrakis-(4-klorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları

Şekil1.8 Polarizlenebilen arayüz

Şekil 1.9 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri

Şekil 1.10 Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi

Şekil 1.11 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.12 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.13 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.14 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.15 a. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi b. Mikro ITIES’de TMA⁺ transferine ait CV($r : 22\mu\text{m}$)

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

Şekil 1.17 Makro-ITIES için genel hücre tasarımı

Şekil 1.18 Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Şekil 1.19 μ ITIES deneyleri için örnek hücre tasarımı

Şekil 1.20 Farklı mikrohol yapıları ve gerçekleşen difüzyonun şematik olarak gösterimi

Şekil 1.21 Mikropipetlerin yapısını gösteren mikroskop görüntüsü

Şekil 1.22 μ ITIES’de gerçekleşen bir yardımcı iyon transferi

Şekil 1.23 Bir mikro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Şekil 1.24 μ ITIES’lerde elde edilen farklı konsantrasyonlardaki dönüşümlü(a) ve puls(b) voltamogramları

Şekil 1.25 Mikro arayüzlerde gerçekleşen küresel difüzyon

Şekil 1.26 Potasyum iyonunun DB18C6 iyonoforu ile 1,2-DCE/su arayüzünden transferinin kararlı hal voltamogramı

Şekil 1.27 μ ITIES sistemlerinde yarıküresel (asimetrik) difüzyon

Şekil 1.28 Yarı küresel (asimetrik) difüzyonun gerçekleştiği iyon transferi için elde edilen dönüşümlü voltamogram

Şekil.1.29 Dış duvarı silansız(a) ve silanlı(b) pipet ucunda gerçekleşen TEA⁺ iyonunun yük transfer reaksiyonuna ait CV (pipet çapı = $3\mu\text{m}$)

Şekil 1.30 Kaliksaren sentezi

Şekil 1.31 Kaliksarenlerin host-guest yapısı

Şekil 1.32 5,11,17,23-butyl-25,26,27,28-tetra-(ethanoxycarbonyl)-methoxy-calix[4]arene

Şekil 3.1 *APHC4* sentezi

Şekil 3.2 Farklı mikropipet yapıları

Şekil 3.3 Farklı mikropipet görüntüleri

Şekil 3.4 Silanlanmış-silanlanmamış pipet

Şekil 3.5 Kullanılan μ ITIES hücresi ve C3 hücre standına yerleşimi

Şekil 3.6 Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi

Şekil 3.7 Kullanılan elektrokimsyal hücre

Şekil 3.8 400 μ M TEA⁺ iyonuna ait (a) dönüşümlü ve (b) diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 4.1 *APHC4* ile alkali ve toprak alkali metallerin su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (x=1,0 mM, y= 200 mM)

Şekil 4.2 *APHC4* ile alkali ve toprak alkali metallerin su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait diferansiyel puls voltamogramları (x=1,0 mM, y= 200 mM)

Şekil 4.3 Farklı *APHC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı K⁺ transferine ait dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri (y=100 mM ve tarama hızı 50 mVs⁻¹)

Şekil 4.4 Su/1,2-DCE arayüzünden K⁺ iyonuna ait *APHC4* yardımcı transferine ait voltamogramlar (x=0 ve 1,0 mM, y= 100 mM ve tarama hızı 50 mVs⁻¹) ve K⁺ yardımcı transferi için $\Delta_o^w \phi$ ile $\log[(I_{ss} - I) / I]$ arasındaki değişim

Şekil 4.5 Farklı konsantrasyonlarındaki K⁺ iyonunun yardımcı transferine ait dönüşümlü ve diferansiyel puls ölçümleri (x=1,0 mM ve y=50-400 mM)

Şekil 4.6 *APHC4* ile yardımcı K⁺ transferine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonu ile değişimi (x=1,0 mM ve y=50-400 mM)

Şekil 4.7 *APCH4*'ün kullanıldığı Hücre 2 ile K^+ iyonu için amperometrik diferansiyel puls voltamogramları; $x=10$ mM, $y=50-500$ μ M and $z=1,0$ mM

Şekil 4.8 K^+ iyonu için elde edilen kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.9 Hücre 2'de organik fazdaki aşırı *APHC4* konsantrasyonunda ($x=10$ mM) ve su fazında belirtilen iyonların bulunduğu zaman elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

1. GİRİŞ

Elektrolit içeren ve oldukça düşük (ideal olarak sıfır) karışabilirliğe sahip iki çözelti temas ettirildiğinde oluşan arayüzü simgeleyen ITIES, birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz (an interface between two immiscible electrolyte solutions) olarak tanımlanmaktadır. Burada, birbiriyle karışmayan iki çözücünün her birinde diğer fazda çözünmeyen birer elektrolit türü bulunmaktadır. Çözücülerden biri su iken, diğer faz ideal olarak su ile karışmayan polar organik çözücülerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanları nitrobenzen (NB), 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) ve oktanoldür. Kullanılan organik çözücülerde asıl bulunması gereken diğer bir özellik de bu çözücülerin orta veya yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı oluşturulan bu sistemlerde gerçekleşen reaksiyonlar arayüzde veya su fazında cereyan eder. Kullanılan organik çözücü çalışma amacına uygun olarak seçilse de, uçuculuğu, sağlığa zararlı etkileri, molekül yapısının etkisi (hidrojen bağı vb.) ve daha geniş potansiyel aralığına sahip olması nedeniyle çalışmalarda en çok tercih edilen çözücü 1,2-DCE olmuştur (Samec 2004).

ITIES, adsorpsiyon elektroanaliz, elektrokataliz, faz transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve iyon seçici elektrotlar (ISEs) gibi konuları içeren kimya konularının yanı sıra oluşturulan arayüzün biomimetik özellik göstermeleriyle de son yıllarda farmakoloji sahasında da önemli bir uygulama alanı bulmuştur (Akgemci ve ark. 2008). ITIES'e olan ilgi fizyolojistler arasında da yayılmış ve yaşam hücrelerinde elde edilen akımların ve potansiyel farkların incelenmesi için uygun bir model haline gelmiştir. (Lagger 1998, Tomaszewski 2000, Liu ve Mirkin 2001). Ayrıca, son yıllarda birçok sahada ilgi gören nanokimya çalışmalarına da ITIES sistemlerinin uygulanabilmesi, bu sistemlerin cazibesinin daha fazla artmasına da neden olmuştur (Su ve ark. 2004).

ITIES'lerde gerçekleşen yük transfer reaksiyonlarını incelemek için birçok metot geliştirilmiştir. Ancak, su/organik çözücü arayüzünde yük transferi için voltametik metotlar, Gibbs enerjisini ve transfer edilen yükün miktarını eş zamanlı olarak ölçebilmesinin eşsiz avantajından dolayı, yük transferlerinin dinamik

özelliklerini anlayabilmek için mükemmel bir metot olarak kabul edilmiştir (Samec 2004, Senda ve ark. 1991, Samec 1988). Bu tekniğin kullanılmasıyla yüklü bileşiklerin transferinin Gibbs enerjisini belirlemek mümkün olmuştur. Ayrıca, polarizlenebilir ITIES, iyonların voltametrik tayini için elektrot arayüzü olarak kullanılabilir. Ortamda seçimli bir şekilde spesifik bir iyonla etkileşen ligand ya da iyonoforun bulunması, ITIES sisteminin tamamen bu iyonla karşı sinyal vermesini sağlar. Bu şartlardaki bir iyonoforun varlığı, ITIES'i iyon seçimli elektrota (ISE) dönüştürmüş olur (Senda ve ark. 1991).

Bilindiği gibi ISE'ler hem amperometrik (voltametik) hem de potansiyometrik metotlar için kullanılabilir. Potansiyometrik sensörler, termodinamik dengeye bağlıdır ve belirlenen iyonun aktifliğinin logaritması ile doğru orantılı potansiyel değerleri belirlenir. Diğer taraftan, amperometrik sensörler ise kütle transferi ile kontrol edilen difüzyona bağlıdır ve dolayısıyla belirlenen iyonun konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Reymond ve ark. 2000). Yani, yarı-dalga potansiyeli veya pik potansiyeli gibi belirlenen iyonla ait karakteristik potansiyellerde elde edilen ve iyonun konsantrasyonu ile doğru orantılı akım değerleri belirlenir (Senda ve ark. 1991). Ayrıca, amperometrik sensörlerin diğer bir avantajı da, iyonların yarı-dalga potansiyelleri (veya pik potansiyelleri) uygun bir şekilde ayarlanabilirse tek elektrot ile iki yada daha fazla iyonun eş zamanlı tayininin yapılabilmesine imkân tanınmasıdır. Burada, iyonofora ve potansiyel aralığına göre elektrodun seçiciliğinin ayarlanması da mümkün olabilmektedir. ITIES sistemlerinde amperometrik sensör uygulamalarının yapıldığı çalışmalara literatürde geniş yer verilmiştir (Senda ve Yamamoto 1996). Örneğin, su/NB arayüzünde yapılan bir çalışma da Sr^{2+} ve Ba^{2+} iyonlarının eş zamanlı tayini yapılmıştır (Sun ve Wang 1988). Çeşitli organik çözücülerin kullanılabildiği ITIES'lerdeki elektrokimyasal çalışmalar, termodinamik ve kinetik uygulamalarından dolayı fizikokimyacıların, amperometrik sensör uygulamalarından dolayı da analitik kimyacıların ilgisini çeken bir araştırma sahası olmuştur (Samec 2004).

1.1. ITIES'in Tarihsel Gelişimi

1902- Nernst ve Riesenfeld, susuz ortamda renkli inorganik maddelerin taşıma sayılarının belirlemek için, birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzle ilgili ilk çalışmayı yapmıştır. Yapılan ilk gözlemlerde, su/fenol/su arayüzünden akımın geçtiği sürece iyonların diğer faza transfer olabildiği belirlenmiştir.

1906- Cremer, su/yağ/su arayüzünün, biyolojik membran ve onu çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüzle benzer özellikler gösterdiğini vurgulamıştır.

1939-Verwey ve Niessen tarafından ITIES üzerine ilk teorik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, ITIES'deki potansiyel dağılımını ve elektriksel çift tabakayı açıklayan fiziksel bir model önerilmiştir. Bu model, sıvı/sıvı arayüzün, merkezleri temas tabakası olan iki bitişik Gouy-Chapman difüzyon tabakasından oluştuğunu ileri sürmüştür.

1957- Gutsalla, su/NB boyunca geçen elektrik akımının arayüzel potansiyel fark üzerine etkisini incelemiştir. Daha sonra (1966) Blank tarafından doğru bir şekilde izah edilecek olan ve yüzey aktif maddelerin karakteristik özelliklerini belirten elektro-adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1968 -Yük transfer mekanizmalarını anlamaya yönelik yapılan çalışmalarda Gavach ve arkadaşları iki önemli nokta öne sürmüştür; ITIES'in polarizlenebildiklerini göstermişler ve yük transfer reaksiyonları için yürütücü kuvvet olarak iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkın kullanılabileceğini ispatlamışlardır. 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, Gavach ve Sandeaux 1978). Ancak, arayüz yapısı hakkındaki bilgi eksikliği gibi bazı engellerden dolayı bu işlemler oldukça yavaş gelişme göstermiştir.

1977- ITIES ile ilgili ikinci büyük atılımda, Samec ve arkadaşları tarafından, pozitif geribildirim aracılığıyla ITIES çalışmalarındaki IR düşüşünü telafi edebilecek olan 4 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, ITIES'de yük transfer reaksiyonlarını çalışmak için;

- ✓ Dönüşümlü voltametri (Samec ve ark. 1979a-c, 1982),
- ✓ Kronoamperometri (Kakutani 1983),
- ✓ Akım tarama polarografisi (Homolka 1980),
- ✓ Diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Marecek ve Samec 1983),
- ✓ Ac voltametrisi (Hundhammer 1983)
- ✓ *ac*-impedans spektroskopisini (Samec ve ark. 1982) içeren tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara imkân tanımıştır.

1979-Koryta, elektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri için teorik temelleri belirlemiş ve ITIES'den iyonofor aracılığıyla metal iyonlarının yardımcı transfer reaksiyonlarının öncülüğünü yapmıştır. Bu tarihten sonra, elektronik cihazlarda gerçekleşen gelişmelerle birlikte daha hassas ve detaylı çalışmalar yapılmıştır.

1986- Taylor ve Girault, ITIES'in minyatürleştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarla mikro-pipetlerle arayüzün desteklenmesi sonucu mikro ve nano-ITIES çalışmalarına başlanmıştır. Birçok farklı teori ve cihaz isteyen bu çalışmalar özellikle analitik kimyacıların ilgisini çekmiş ve oldukça düşük konsantrasyonlara inilebildiğinden dolayı ITIES'in sensörlerde de kullanılmasına neden olmuştur. Ayrıca, metal mikro elektrotların sahip olduğu parlatma ve hazırlama gibi birçok dezavantajı içermeyen ITIES'in boyutları nano ölçeklere kadar indirilebilmektedir.

1996- Yapılan mikro ve nano-ITIES çalışmalarında arayüz kararlılığını daha iyi sağlayabilmek için, genellikle pipet içerisine doldurulan fazın jelleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Ancak, oluşturulan arayüz kararlılığının başarılı bir şekilde sağlanmasına rağmen, jel fazında difüzyon katsayısının düşük olması gibi ortaya çıkan engellerden dolayı, jelleştirilmenin yapıldığı bu çalışmalar da sınırlı kalmıştır (Cammann ve ark. 1996).

1999- Campbell ve Girault mikro hollerle arayüzün desteklendiği çalışmaları gerçekleştirmiştir. ITIES'in çok fazlı sistemlere uygulanması ise ITIES'e ait arayüz dinamiği gibi bilgilerin henüz tam olarak anlaşılmasından dolayı gerçekleştirilememiştir (Ding 1999, Liu ve Mirkin 2001)

2000'li yıllar - Elektronik cihazlarda gerçekleşen gelişmelerle birlikte daha hassas ve detaylı çalışmalara başlanmıştır. Bu çalışmalarla, ITIES, elektroanaliz, elektrokataliz, faz transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve iyon seçici elektrotlar gibi

konuları içeren kimya sahalarının 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 (Tomaszewski 2000, Liu ve Mirkin 2001, Vanysek ve Ramirez 2008). Yuan ve ark. (2002) ITIES'lerdeki yük transfer reaksiyonlarının (iyon ve elektron transferi) uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı, son 20 yıl içinde elektrokimya sahasında önemli bir branş haline geldiğini vurgulamışlardır.

1.2. ITIES'in Uygulama Alanları ve Önemi

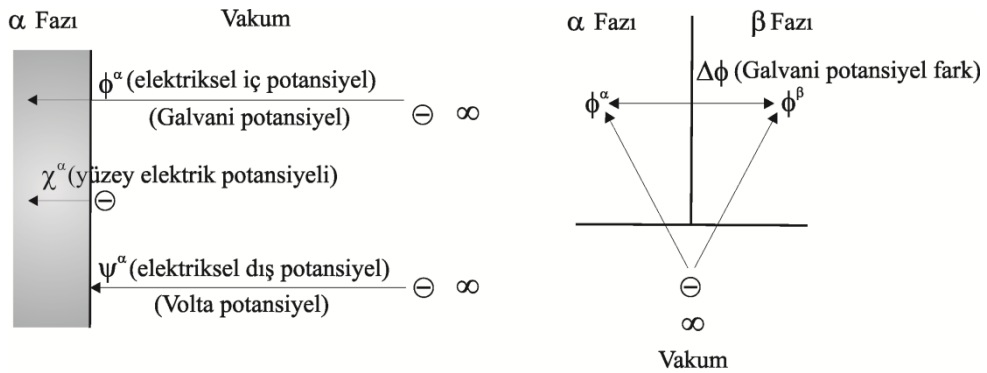
ITIES, iyon seçici elektrot (Samec ve ark. 1977, Dwyer ve Cunnane 2005), amperometrik sensör (Senda ve ark. 1991), elektrokimyasal ekstraksiyon (Mousavi ve ark. 2000), kataliz (Samec ve ark. 2004), güneş enerjisi dönüşümleri (Itagaki ve ark. 1999) ve monolayer oluşumu (Su ve ark. 2004) gibi kimyada birçok pratik uygulamalara imkân sağlar. Bu arayüzün biomimetik özelliği, ilaçlardaki aktif maddelerin hücre zarından transferleriyle oldukça yakın karakteristik özellik gösterir (Starks ve ark. 1994, Kong ve Kakuichi 2000, Beni ve ark. 2005). Bu özelliğinden dolayı, β -lactam antibiyotikler (Basaez ve Vanysek 1999), anyonik ilaçlar (Bouchard ve ark. 2002), lokal anestetikler (Kubota ve ark. 2001) gibi ilaç yapımında kullanılan birçok farmakolojik maddenin ITIES sistemindeki transferleri çalışılmıştır (Reymond 1997). Bu 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 ve ark. 1999, Gobry 2001). Ayrıca, yapılan çalışmalarla ilaçların lipofilisiteleri ile elektrokimyasal ölçümler arasında doğrudan bir ilişki sağlayan eşitlikler türetilmiştir. Böylece, iyonlaşabilen bileşiklerin dağılım katsayılarını ölçmek için etkili bir metot olarak elektrokimyadaki yerini almıştır (Reymond 1997).

ITIES, yardımcı iyon transferinin mekanizmasını, organik fazda oluşan kompleksin oluşum sabitini ve stokiometrisini belirlemeye yönelik birçok termodinamik çalışmalar yapılmıştır (Fan ve Wang 1989, Sun ve Vanysek 1990, Reymond ve ark. 1998a, Zhan ve ark. 2002, Yuan ve Shao 2002, Iglesias ve Dassie 2002, Zhan ve ark. 2003, Stephenson ve ark. 2004, Dwyer ve Cunnane 2005). Bu çalışmalar, çözeltilerdeki eser miktarda bulunan metallerin seçici analizlerinde özellikle μ ITIES'lerin sensör olarak da kullanılabilineceğini ortaya çıkarmıştır. Metal iyonları için sensörlerin gelişmesindeki esas amaç, polarografi yöntemine alternatif olmaktır. Damlayan civa elektrotla nM seviyesine erişmek mümkünken, parlatma gibi birçok dezavantajı içermeyen ITIES'lerde algılama sınırı μ M civarındadır.

Sonuç olarak, ITIES geniş uygulama alanından ve analitik uygulamalara yatkınlığından dolayı büyük bir ilgi sahası olmuştur. Son 10 yıl içerisinde birçok çalışma ITIES'in sensör olarak kullanılabilmesi üzerine olmuştur. Bu çalışmalarda asıl amaç, ITIES'in amperometrik sensör olarak kullanılmasının yanı sıra, yük transferlerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarını (tersinirlik vb.) ve mekanizmalarını açıklamaya çalışmaktır. (Su ve ark. 2004).

1.3. ITIES Yapısı ve Elektrokimyası

1.3.1. Galvani Potansiyel Fark



Şekil 1.1a- İki faz arasındaki elektrik potansiyelleri ve b- Galvani potansiyel fark

Şekil 1.1b’de verilen ve iki faz arasındaki iç elektrik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta\phi$) iki faz arasındaki Galvani potansiyel fark olarak tanımlanır. Metal elektrot/elektrolit çözelti arayüzlerindeki potansiyel, uzaklıkla tek yönlü olarak değişim gösterir ve Volta potansiyel farkı ile ifade edilir. Diğer taraftan, sıvı/sıvı elektrolit arayüzündeki potansiyel değişimi ise her iki yönde de uzaklığa göre değişim gösterir ve *Galvani potansiyel fark* ile ifade edilir.

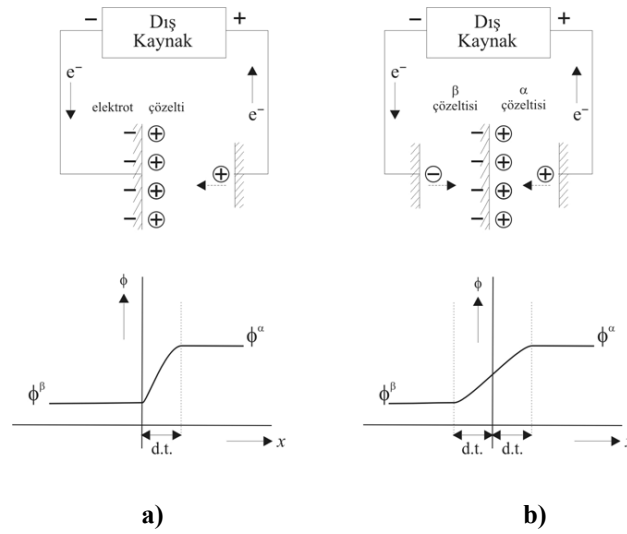
Arayüz yapısını ve potansiyel dağılımlarını anlayabilmek için, herhangi iki faz arasındaki arayüzü temsil eden Şekil 1.1a’daki elektrik potansiyelleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Scholz 2005):

- ✓ χ^α (yüzey elektrik potansiyeli), α fazının yüzey elektrik potansiyelidir; birim yükü yüzeyden α fazının içerisine taşımak için gerekli iş olarak tanımlanır.
- ✓ ϕ^α (iç elektrik potansiyeli), α fazının iç elektrik potansiyelidir ve birim yükün sonsuz veya vakumdan α fazının içerisine taşınması için gerekli olan işe eşittir.
- ✓ ψ^α (dış elektrik potansiyeli), α fazının dış elektrik potansiyelidir. Birim yükü sonsuzdan (vakumdan) α fazının yüzeyine transfer etmek için yapılması gereken iş olarak tanımlanır. Ayrıca, dış elektrik potansiyeli Volta potansiyel farkı olarak ifade edilir.
- ✓ Bu üç nicelik arasında $\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$ ifadesi geçerlidir.

1.3.2. Modifiye Verwey-Niessen Modeli

Birbirine karışmayan elektrolit sıvı/sıvı arayüzlerin 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. 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

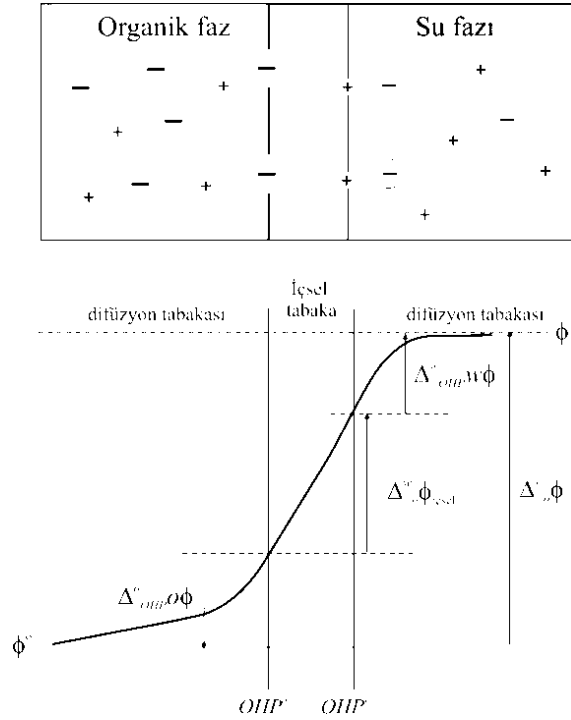
yük tamamen elektronik işlemlerden kaynaklanır ve metal yüzeyi boyunca dağılır. Elektrolit tarafında ise, metaldeki aşırı yükü karşılayacak şekilde zıt yüklü iyonlar birikir ve potansiyel düşüşü bu tabakada gerçekleşir (Şekil 1.2a). Bunun aksine, sıvı/sıvı arayüzlerde ise her iki tarafta oluşan aşırı 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).



Şekil 1.2. Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Koryta 1979)

Sıvı/sıvı arayüzlerde difüzyon tabakasında gerçekleşen potansiyel değişimlerini açıklamak için ilk çalışmaları yapan Verwey ve Niessen (1939), ITIES'i bitişik iki difüzyon tabakası olarak temsil etmişlerdir. Bu bitişik difüzyon tabakalarından birinin aşırı miktarda pozitif yük, diğerinin de aşırı miktarda negatif yük içerdiğini düşünmüşlerdir. Bu difüzyon tabakalarının her birindeki potansiyel değişimlerini 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), Gouy-Chapman teorisinin Stern modifikasyonunu göz önünde bulundurarak bu modeli yeniden düzenlemişlerdir. Bu çalışmada, karışmayan iki faz arasındaki temas yüzeyinde iyonsuz sıkıştırılmış bir tabakanın olduğu ileri

sürülmüştür. Yani, arayüzü sadece organik ve su moleküllerinin yönlenmiş 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.



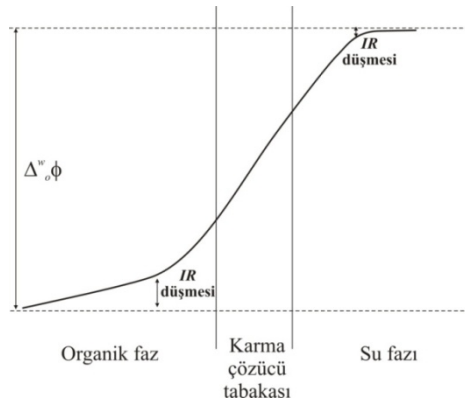
Şekil 1.3 ITIES’in Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli ile şematik olarak gösterimi ve potansiyel dağılımı. OHP^w ve OHP^o sırasıyla su ve organik faza çok yakın tabakalardaki iyonların pozisyonlarıdır

Şekil 1.3’de görülebileceği gibi, Galvani potansiyel farkı ($\Delta_o^w \phi$) üçe bölünebilir;

$$\Delta_o^w \phi = \phi^w - \phi^o = \Delta_{OHP^w}^w \phi + \Delta_o^w \phi_{iç} - \Delta_{OHP^o}^o \phi \quad (1.1)$$

Burada, $\Delta_{OHP^w}^w \phi = \phi^w - \phi^{OHP^w}$ ve $\Delta_{OHP^o}^o \phi = \phi^o - \phi^{OHP^o}$ sırasıyla su ve organik difüzyon tabakalarındaki potansiyel farklarıdır. $\Delta_o^w \phi_{iç} = \phi^{OHP^w} - \phi^{OHP^o}$ ise iç

tabakadaki potansiyel düşüştür. Daha sonra nitrobenzen/su arayüzünde yapılan deneylerde ortaya çıkan yüzey gerilimi gibi ölçümlerin izahında bu model yetersiz kalmıştır (Homolka ve ark. 1982). ITIES’de iyonsuz tabaka kavramını araştıran Girault ve Schiffrin (1983, 1984a) ise, daha gerçekçi bir yaklaşım olan ve bir fazdan diğer faza gerçekleşen sürekli değişmeyi önermişlerdir. *Karışık çözücü tabakası* kavramını ele alan bu model, kimyasal potansiyel farkı karışık çözücü tabakası boyunca gelişse bile, Galvani potansiyel farkının karışık çözücü bölge boyunca minimum düşüşle bitişik difüzyon tabakası içerisinde dağıldığını ifade etmektedir. Bu modele göre arayüzde keskin bir sınır yoktur. Bu teoremin doğruluğunu göstermek için, çeşitli tuzlarının varlığındaki polarizlenebilir olmayan ITIES’in yüzey gerilimi ölçülmüş ve su fazında çözünen türlerin iyon büyüklüğüyle iyonsuz tabakanın kalınlığının değiştiği ortaya konulmuştur. İki çözücünün birbiri içerisine girebilme yeteneğine de bağlı olan bu tabakanın kalınlığı en fazla iki veya üç molekül içerebilecek ölçüdedir (Paulson 1989).



Şekil 1.4 Sıvı/sıvı arayüzde görülen *IR* düşüşü

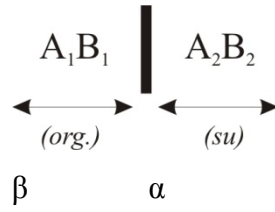
Termodinamik dengeye ulaşmış olan sıvı/sıvı arayüzde potansiyel değişimleri incelenirken ele alınması gereken diğer bir nokta, her iki fazda da ortaya çıkan *IR* potansiyel düşüştür. Bu durum Şekil 1.4’de gösterilmiştir. Su fazındaki potansiyel düşüşü, uygun miktarda tuzun kullanılması ile ihmal edilebilecek kadar azaltılabilir. Ancak, organik fazdaki potansiyel düşüşü, organik çözücünün yüksek viskozitesi ve düşük dielektrik sabitinden dolayı önemli bir değere sahiptir. Bunun için, 4-elektrotlu sistemin kullanılması, micro pipetlerin kullanılması ve pozitif geri besleme gibi

deneysel yaklaşımlarla organik fazdaki potansiyel düşüşü elektronik olarak (cihazlarla) telafi edilebilir.

1.3.3. ITIES'in Polarizlenmesi

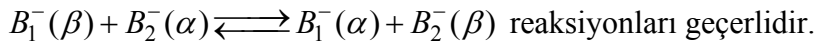
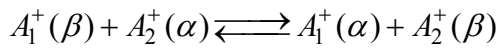
Sıvı/sıvı arayüzlerden akım geçtiği veya buraya potansiyel uygulandığı zaman, polarizlenemeyen ve ideal polarizlenebilen arayüz olmak üzere başlıca iki farklı davranış gözlenir (Jay ve Cantley 1986, Seydel ve ark. 1994). Bu davranış farkı, metal/elektrolit çözelti arayüzlerinde görülen özelliklerle benzerlik gösterir. Organik iyonlar için iyon seçici elektrot (ISEs) olarak görev yapabilen polarizlenemeyen sıvı/sıvı arayüzler, genellikle organik referans elektrot olarak kullanılırlar (Volkov ve Deamer 1996). İdeal polarizlenebilen ITIES'de, Galvani potansiyel farktaki büyük değişimler arayüzden küçük akımların geçişiyle sonuçlanır; bunun terside geçerlidir. Buna karşın, polarizlenemeyen arayüzlerde potansiyeldeki küçük değişimler nispeten daha yüksek akım geçişiyle sonuçlanabilir. Metal/elektrolit çözelti arayüzlerinde de gözlenen bu farklılık, arayüzde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun spesifik hız sabitine bağlıdır. Sıvı/sıvı arayüzlerde ise polarizlenme iyon aktiviteleriyle belirlenir (Ulmeanu 2004).

Şekil 1.5'deki A_1B_1 organik fazda çözülmüş 1:1 yüksek hidrofobik elektrolitken, A_2B_2 suda çözülmüş oldukça yüksek 1:1 hidrofilik bir elektrolittir. Bu hidrofilik skalalardan dolayı bu bileşenlerin sıvı/sıvı arayüzlerden transferleri belirli standart Gibbs enerjisine sahip olur. İyonik türler her elektrolit fazda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu için belirli bir potansiyel aralığında herhangi bir transfer gözlenmez. Bundan dolayı, Galvani potansiyel fark iyon aktivitelerinin yerine elektriksel çift tabakadaki elektrik yükü ile kontrol edilir. Yani, bu polarizasyon aralığında Galvani potansiyel fark kontrol edilebilir. Bu türlü arayüzler *ideal polarizlenebilen arayüz* olarak ifade edilir (Koryta 1979). Polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerin şematik gösterimi Şekil 1.5.'de verilmiştir.



Şekil 1.5. Polarizlenebilen arayüz

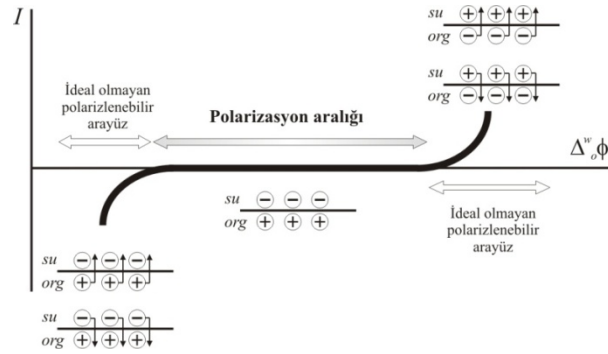
Denge anında,



Uygulanan potansiyel yüksek pozitif değerlere ulaştığı zaman A_2^+ katyonu veya B_1^- anyonu diğer faza transfer için yeterli enerjiyi kazanır. Bunun aksine, oldukça düşük negatif potansiyeller de ise A_1^+ katyonu veya B_2^- anyonunun diğer faza transferi için yeterli enerji sağlanır. Her iki durumda da, bitişik fazdaki kimyasal bileşim faradayik akımla değişir. Bunların sonucunda, arayüz ideal olmayan polarizlenebilir hale gelir. (Samec 1988, Volkov ve Deamer 1996).

1.3.3.1. Polarizasyon Aralığı (Potansiyel Pencere)

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, oluşan arayüz pratik olarak polarizlenebilir (Ulmeanu 2004).



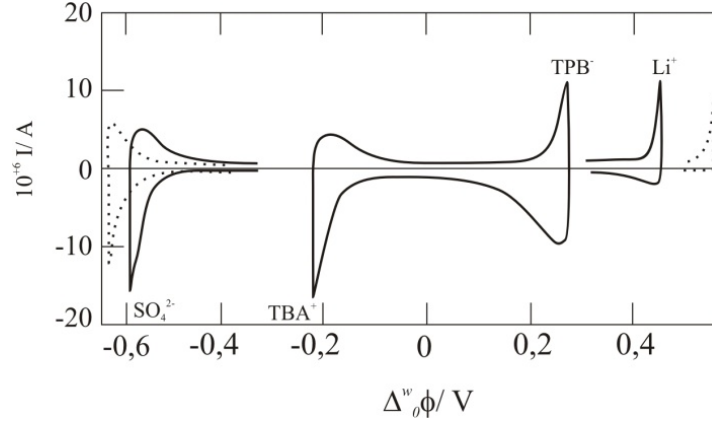
Şekil 1.6 Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel pencerede arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi

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 (potansiyel pencere) elde edilir. (Samec 1988).

Metal/elektrolit arayüzlerinde olduğu gibi, faradayık işlemler sadece polarizasyon içerisinde potansiyostatik kontrol ile sağlanabilir. 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 , Li_2SO_4 ve MgCl_2 gibi alkali ve toprak alkali metal tuzlarıdır. Organik faz için kullanılan destek maddelerde oldukça çeşitlidir.

İyon transfer reaksiyonlarına ait çalışmalar için $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{BTPPATPBCl}$ çiftinin en geniş aralıklı sistem olduğu görülür (Şekil 1.7). Çünkü, bu çiftin potansiyel penceresi deneysel olarak en geniş olanıdır (yaklaşık 800 mV). Burada, negatif ve pozitif sınırları su fazının destek elektrolitine ait iyonların transferleri

belirlemektedir. İyon transferlerine ait Gibbs enerjileri birçok çalışmada tablo haline getirilmiştir (Samec ve ark. 1982, Taylor ve Girault 1986, Campbell ve Girault 1989).



Şekil 1.7 Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5 mM TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya 5 mM BTTPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetrakis-(4-klorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları

1.3.4. ITIES'de Termodinamik Temeller

Elektriksel olarak iletken fazlar (α ve β) temas ettirildiği zaman, her iki fazdaki yük taşıyıcıların solvasyon Gibbs enerjilerindeki farktan dolayı iki faz arasında dağılırlar. Bu istemli davranış, arayüz boyunca Galvani potansiyel farkın ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$) kurulması için elektriksel alan kuvveti sıfırdan farklı olan bir arayüz oluşturur ve bu durumda aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} \quad (1.2)$$

ϕ , belirtilen fazlardaki Galvani (iç) elektrik potansiyelini temsil eder. Metal/elektrolit arayüzlerinde potansiyel fark, çözültideki redoks aktif tür ile metaldeki dolu veya yarı-dolu elektronik enerji seviyeleri arasında ortaya çıkar. Sıvı/sıvı arayüzlerde ise potansiyel fark, bir tarafta anyonların diğer tarafta katyonların oluşturduğu iki yük bölgesinde oluşur. Bu dağılım sonucunda, bir tarafta anyonların, diğer tarafta katyonların aşırı miktarlarının mevcut olduğu ve elektriksel

çift tabaka olarak bilinen bitişik iki yük bölgesi oluşur. Arayüz kurulduktan sonra, sabit sıcaklık ve basınçta her iki fazdaki molar Gibbs enerjisi eşit olduğu zaman termodinamik dengeye ulaşılır. Denge durumunda, i türünün her iki fazdaki elektrokimyasal potansiyelleri ($\tilde{\mu}$) birbirine eşit olur ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte $\tilde{\mu}_i^\alpha$ ve $\tilde{\mu}_i^\beta$, sırasıyla α ve β fazlarındaki i iyonunun elektrokimyasal potansiyelini temsil etmektedir. Vakumdan α fazına i iyonunun transferi için gerekli olan işi temsil eden elektrokimyasal potansiyel Eşitlik 1.4'deki gibi kimyasal ve elektriksel potansiyel kısımlarına ayrılabilir.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (1.4)$$

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:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (1.5)$$

Son eşitlikteki $\mu_i^{0,\alpha}$, standart kimyasal potansiyeli temsil ederken, a_i^α ise α fazındaki iyonun aktivitesine karşılık gelir; R ve T universal gaz sabitleridir. Aynı ifadeler β fazı için de yazılabilir. Sonuçta dengede bulunan sıvı/sıvı arayüzlerde kullanılabilen Eşitlik 1.3, Eşitlik 1.4 ve Eşitlik 1.5 ile birleştirilirse,

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^\beta + z_i F \phi^\beta \quad (1.6)$$

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

$$\Delta_\beta^\alpha \phi = \phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \right) \quad (1.7)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terimin payı, standart Gibbs enerjisi farkını içerir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha} \quad (1.8)$$

Eşitlik 1.8'deki $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ terimi, standart Gibbs transfer enerjisidir ve α fazından β fazına iyon transferinin dehidrasyon/resolvasyon enerjisi olarak ifade edilir (Samec 2004). Eşitlik 1.7 ile Eşitlik 1.8 birleştirilirse,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \right) \quad (1.9)$$

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

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}}{z_i F} \quad (1.10)$$

Bu son eşitlik, Galvani potansiyel farkını ifade eden Eşitlik 1.9'da kullanılırsa,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \right) \quad (1.11)$$

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, Tomaszewski 2000). Burada en önemli fark, bu eşitliğin genel Nernst eşitliği gibi herhangi bir redoks reaksiyonu içermemesidir. Aktivite 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 türlerin aktivite katsayısını ifade etmek üzere formal transfer potansiyeli için,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^{0'} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\gamma_i^{\beta}}{\gamma_i^{\alpha}} \right) \quad (1.12)$$

eşitliği düşünüldüğü zaman Eşitlik 1.11 analitik konsantrasyon cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^{0'} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}} \right) \quad (1.13)$$

1.3.5. Galvani Potansiyel Farklarının Tayini (TATB Kabullemesi)

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.

$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \left(\mu_{M^+}^{0,\beta} - \mu_{X^-}^{0,\beta} \right) - \left(\mu_{M^+}^{0,\alpha} - \mu_{X^-}^{0,\alpha} \right) \quad (1.14)$$

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

$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr,M^+}^{0,\alpha \rightarrow \beta} + \Delta G_{tr,X^-}^{0,\alpha \rightarrow \beta} \quad (1.15)$$

$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ 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’’ varsayımdır. Bu varsayım, tetrafenilarsonyum katyonunun ($TPAs^+$) ve tetrafenilborat anyonunun (TPB^-) Gibbs transfer enerjilerinin eşit olduğu kabullenmesine dayanır (Grunwald ve ark. 1960, Parker 1976). Yani,

$$\Delta G_{tr,TPAs^+}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr,TPB^-}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{2} \Delta G_{tr,TPAsTPB}^{0,\alpha \rightarrow \beta} \quad (1.16)$$

eşitliği geçerlidir. İki referans elektrot arasında uygulanan potansiyel farkın (E), kullanılan elektrotların doğasına bağlı olduğuna dikkat etmek de oldukça önemlidir. Çünkü uygulanan potansiyel ölçeğinin 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,

$$E = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi + E_{ref} \quad (1.17)$$

ifadesi kullanılabilir (Katano ve ark. 2000). E_{ref} ifadesinin karşılığını bulmak için, bu eşitlik TMA^{+} 'nin transferine uygulanır (TMA^{+} iyonu iç referans olarak seçilmişse). TMA^{+} 'nin transfer olduğu potansiyel $E_{1/2, TMA^{+}}$ olarak düşünülürse, bu noktadaki Galvani potansiyel TMA^{+} 'nin Galvani transfer potansiyeline ($\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^{+}}$) eşit olur. Bu durumda,

$$E_{1/2, TMA^{+}} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^{+}} + E_{ref} \quad (1.18)$$

eşitliği yazılabilir. E_{ref} değeri çekilir ve Eşitlik 1.17'de yerine yazılırsa,

$$E = \Delta_o^w \phi + E_{1/2, TMA^{+}} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^{+}} \quad (1.19)$$

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).

$$E_{1/2, i} = \Delta_o^w \phi_{1/2, i} + E_{1/2, TMA^{+}} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^{+}} \quad (1.20)$$

$$E_{1/2, i} - E_{1/2, TMA^{+}} = \Delta_o^w \phi_{1/2, i} - \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, TMA^{+}} \quad (1.21)$$

$E_{1/2, i}$ 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 1.22 kullanılır (Girault ve Schiffrin 1989).

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{1/2, i} = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^{0'} - \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \quad (1.22)$$

Eşitlik 1.22'deki 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 1.23). Örneğin, su/1,2-DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski ve ark. 1999).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w} \right) = \left(\frac{\eta^w}{\eta^o} \right) \quad (1.23)$$

Yukarıda verilen, Eşitlik 1.22 ve Eşitlik 1.23'deki eşitlikler, Eşitlik 1.21'de her iki iyon (i ve TMA^+) için de uygulanırsa, düzlemsel yüzeyler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_o^w \phi_i^{0'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,TMA^+} + \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{TMA^+}^{0'} + \left(\frac{1}{z_i} - 1 \right) \frac{RT}{F} \ln \xi \quad (1.24)$$

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 iyonun 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, Zhang ve ark. 2003). Bazı iyonların 1,2-DCE veya nitrobenzen ile su arayüzünden standart Galvani transfer potansiyelleri ($\Delta_o^w \phi_i^{0'}$) Çizelge 1.1'de verilmiştir (Volkov ve Deamer 1996). Birçok çalışmada voltamogramların çizilmesinde uygulanan potansiyel değeri yerine Eşitlik 1.17'ye 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.

Çizelge1.1 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 belirtilmesi gereken önemli bir 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 düşük 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).

1.4. ITIES’lerde Yük Transfer Reaksiyonları

Birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltisi arasındaki arayüzde gerçekleşen yük transfer reaksiyonları şunlardır;

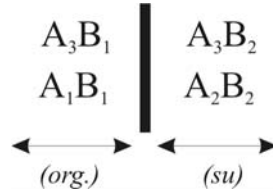
- (i) iyon transferi (*IT*)
- (ii) yardımcı iyon transferi (*FIT*)
- (iii) elektron transferi (*ET*)
- (iv) fotoindüklenmiş elektron transferi (*FET*)

Bu çalışma μ ITIES'de yardımcı iyon transfer özelliklerinin incelenmesini amaçladığı için iyon transferi ve yardımcı iyon transferi üzerinde durulacaktır.

1.4.1. İyon Transferi

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 (Şekil 1.8), 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:

$$\Delta_o^w \phi_{denge} = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^{0'} + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln \left(\frac{c_{A_3^+, denge}^o}{c_{A_3^+, denge}^w} \right) \quad (1.25)$$



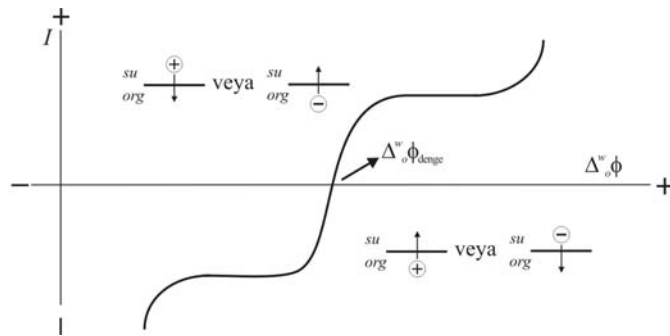
Şekil 1.8 Polarizlenebilen arayüz

Şekil 1.8'de verilen sistemde bir fazdan diğerine en kolay transfer olabilecek tür A_3^+ iyonu olduğu için (orta derece transfer potansiyelinden dolayı), aşırı yük Eşitlik 1.26 ve Eşitlik 1.27'deki oranları sağlayacak şekilde bu iyonun yeniden dağılmasını sağlar.

$$\Delta_o^w \phi > \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} > \frac{c_{A_3^+, denge}^o}{c_{A_3^+, denge}^w} \quad (1.26)$$

$$\Delta_o^w \phi < \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} < \frac{c_{A_3^+}^o, denge}{c_{A_3^+}^w, denge} \quad (1.27)$$

Genel olarak, su fazından organik faza pozitif yükün transferi pozitif akım olarak düşünülür. Bundan dolayı, Eşitlik 1.26' da 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 1.9 ile gösterilebilir. Şayet, Şekil 1.8 ile temsil edilen sisteme katyon yerine orta derecede hidrofilik bir anyon ilave edilirse, söz konusu durum ters yönde transfer olmak şartıyla geçerli olur (Senda ve ark. 1991).



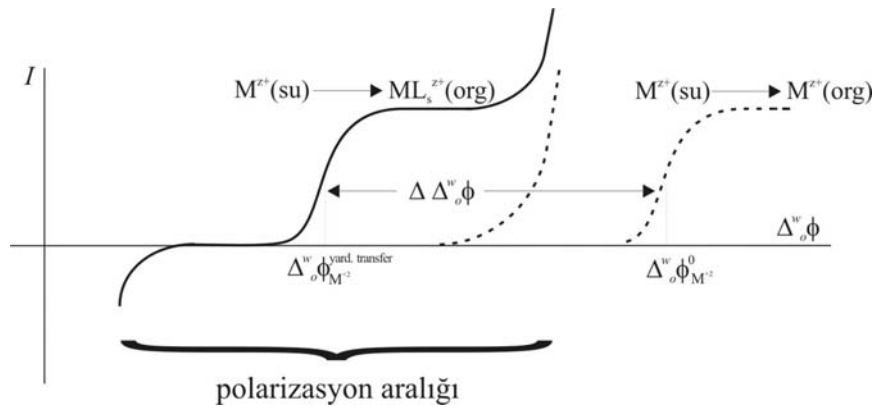
Şekil 1.9 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri

1.4.2. Yardımlı İyon Transferi

Polarizasyon aralığında transferi gözlenemeyen bir iyonun, iyonofor ve ligand kullanılmasıyla gözlenebilir hale getirildiği transferine *yardımlı iyon transferi (FIT)* denir. (Senda ve ark. 1991). Metal iyonları su fazında oldukça yüksek derecede hidrate oldukları için, bunların organik faza transferlerini polarizasyon aralığında elde etmek mümkün değildir (Tomaszewski ve ark. 1999). Polarizlenebilen sıvı/sıvı

arayüzde yardımcı iyon transfer reaksiyonun ilk örneği, 1979 yılında Koryta tarafından gerçekleştirilmiş, organik faza nötral bir antibiyotik (valinomisin) ve sentetik bir iyonofor (dibenzo-18-crown-6) eklenmesiyle, potasyum ve sodyum iyonlarının yardımcı transferi gösterilmiştir. Koryta'nın çalışmasından bu yana oldukça hidrofilik olan pek çok iyonun transferi voltametik olarak gözlenebilmiştir. 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).

İyonoforların ana etkisi metalle kompleks yaparak metal iyonuna ait transferin Gibbs enerjisini azaltmasıdır. Bu etki de Galvani transfer potansiyeline yansır. Şekil 1.10'dan da görüldüğü gibi, polarizasyon aralığından daha yüksek transfer potansiyeline sahip bir metal iyonunu transferi, uygun iyonofor veya ligandın 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).



Şekil 1.10 Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi

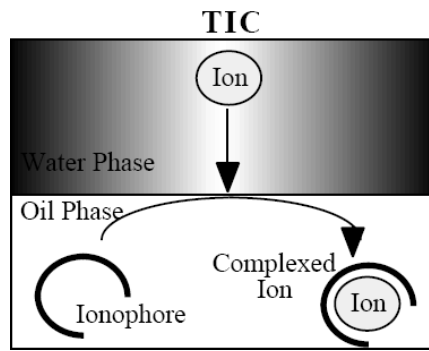
Yardımlı iyon transfer reaksiyonu için yürütücü kuvvet, iyonun ve kompleksleşmiş iyonun transferlerinin arasındaki Gibbs transfer enerjisi farkına bağlıdır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir (Zhan ve ark. 2002).

$$\Delta\Delta_o^wG^{0'} = -nF(\Delta\Delta_o^w\phi^{0'}) = -nF(\Delta_o^w\phi_{M^{z+}}^{0'} - \Delta_o^w\phi_{ML_s^{z+}}^{0'}) \quad (1.28)$$

Yardımlı iyon transfer reaksiyonları birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler,

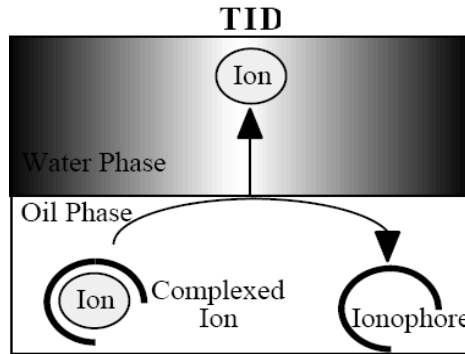
- ✓ Katyon ve iyonoforun (veya ligandın) her iki fazdaki bağıl konsantrasyonları
- ✓ Katyon ve iyonofor (veya ligand) arasındaki kompleksleşme dengesinin oluşum sabiti
- ✓ İyonoforun doğası gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerdir (Tomaszewski 2000).

Bu parametrelere bağlı olarak, sadece 4 farklı mekanizmaya sahip yardımcı iyon transfer reaksiyonunun olabileceği ileri sürülmüştür. En doğru reaksiyon mekanizması 1991(b) yılında Shao ve ark. tarafından yapılmıştır. Bu mekanizmalar;



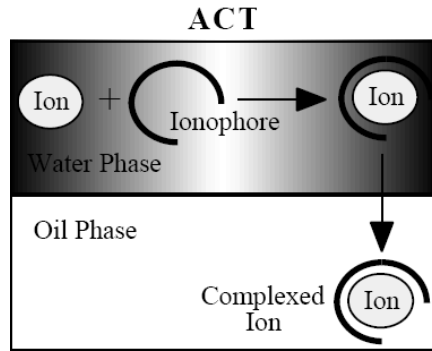
Şekil 1.11 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

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



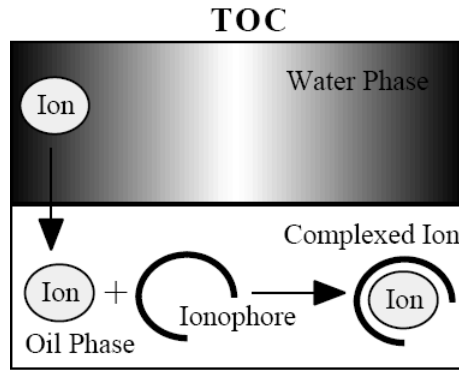
Şekil 1.12 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

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



Şekil 1.13 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

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



Şekil 1.14 İyon transfer mekanizmasının şematik olarak gösterilişi

TOC: Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (*Transfer followed by Organic Complexation*) şeklinde verilmiştir (Shao ve ark. 1991b, Lager 1998).

Reymond ve ark. (2000) 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.).

Bu konuda ilk çalışmayı yapan Koryta yaptığı çalışmada (1979), su/1,2-DCE arayüzünden iyon transfer mekanizmasının TOC mekanizmasına uyduğunu savunmuştur. 1986 yılında Sinru ve ark. yaptıkları çalışmada, iyon transfer mekanizmaları için ACT'yi önermişleridir. Daha sonraki çalışmalarda da aynı iyonofor ve kation kullanılmasına rağmen TIC mekanizmaları savunulmuştur

(Kakutani 1986, Samec ve Papoff 1990, Tomaszewski 2000). Bu çalışmalarda, aynı tür katyon ve iyonofor kullanılmasına rağmen farklı mekanizmaların önerilmesi, ortamdaki türlerin konsantrasyonları arasındaki orandan kaynaklanmıştır. Örneğin, organik fazda bulunan ligand konsantrasyonunun aşırı olduğu durumlarda, TIC mekanizması ACT mekanizmasından daha baskın olmaktadır. Bundan dolayı yapılan çalışmalar, genellikle aşağıda açıklanan iki ana deneysel şartlarda gerçekleştirilir: (Matasuda ve ark. 1991, Reymond ve ark. 1998a).

İyonofor konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna göre aşırı alındığı deneyler ($c_{iyonofor} > c_{metal}$). Bu şartlarda elde edilen akım su fazındaki metal iyonunun difüzyonu ile sınırlıdır ve metal iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.

Metal konsantrasyonunun iyonofor konsantrasyonuna göre aşırı alındığı deneyler ($c_{metal} > c_{iyonofor}$). 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.

TIC/ TID/ TOC için:

$$c_L^* \gg c_M^* \qquad c_M^* \gg c_L^*$$

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

(1.29)

ACT için:

$$c_L^* \gg c_M^* \qquad c_M^* \gg c_L^*$$

$$\Delta_o^w \phi_{ML_j^{z+}}^{0'} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o (P_L)^m} \right) \qquad \Delta_o^w \phi_{ML_j^{z+}}^{0'} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o (P_L)^m} \right)$$

(1.30)

Deney şartlarına (aşırı iyon veya 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 biride iyonoforun iki faz arasındaki dağılma katsayısının belirlenmesidir. Bunu belirlemek için *shake-flask metodu* gibi bazı deneysel metotlar uygulanabildiği (Franke ve ark. 1998) gibi bilgisayar destekli tahminler de yapılabilmektedir (Stephenson ve ark. 2004). Bu ayırım, dağılma katsayısının sahip olduğu değere göre değişmektedir. Çünkü, dağılma katsayısı deneysel olarak ± 3 değer aralığında, bilgisayar destekli olarak ise daha geniş değer aralığında belirlenebilmektedir. Dağılma katsayısı deneysel olarak spektrofotometri ve HPLC ile belirlenebilirken, teorik olarak belirlenebilmesi için birçok bilgisayar yazılımı mevcuttur. 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 ve ark.1998a, 1998b, Tomaszewski 2000).

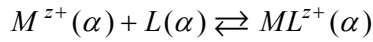
Verilen eşitliklerdeki j ; *organik* fazdaki m ise su fazındaki stokiyometrilerini gösterir. β_j^o ve β_m^w terimleri ise, sırasıyla organik ve su fazındaki oluşan komplekslerin toplam oluşum sabitleridir. Bunlar için aşağıdaki genel ifade yazılabilir.

$$\beta_j^\alpha = \prod_{j=1}^s K_j^\alpha \quad (i=j \text{ veya } m) \quad (1.31)$$

ve buradaki K_j^α ,

$$K_j^\alpha = \frac{c_{ML_j^{z+}}^\alpha}{c_{ML_{j-1}^{z+}}^\alpha c_L^\alpha} \quad (1.32)$$

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 1.33).



$$\beta_1^\alpha = K_1^\alpha = \frac{c_{ML^{z+}}}{c_{M^{z+}} c_L} \quad (1.33)$$

Reymond ve ark.(1998a, 1998b) ile Tomaszewski (2000), yardımcı iyon transfer mekanizmalarının belirlenmesinde, en önemli faktörün iyonoforun veya ligandın dağılıma katsayısı ($\log P$) olduğunu vurgulamışlardır. Bir ligandın dağılıma katsayısı, ligandın temas ettiği iki fazdaki konsantrasyonlarının oranına eşittir ve Eşitlik 1.34 ile gösterilir.

$$\log P = \log \frac{C_{org}}{C_{su}} \quad (1.34)$$

ITIES'de yardımcı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılan ligandın dağılıma katsayısı yeterince büyükse ($\log P > 2$) oluşan iyon transfer mekanizması genellikle TIC mekanizmasını takip eder (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); 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.

1.5. Mikro ITIES'lerde Elektrokimyasal Uygulamalar

Bir çok metal iyonu-iyonofor (veya ligand) sistemleri, çeşitli elektrokimyasal metotlar kullanarak çalışılabilmektedir. Bu çalışmalar, yardımcı transfer mekanizmalarını aydınlatmaya, oluşan kompleks stokiometrisini ve oluşum sabitlerini belirlemeye imkan sağlamaktadır. Bununla birlikte, polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerdeki iyon transfer reaksiyonları üzerine yapılan deneylerindeki en önemli nokta, sıvı arayüzün diğer tarafına metal iyonunun transferinden dolayı oluşan elektrik akımıdır. Bu sinyal, elektrokimyasal iyon tayininin temelini oluşturur.

İyon transfer kinetikleri genellikle hızlı olduğundan, dönüşümlü voltametri gibi elektrokimyasal metotları kullanarak yapılan deneylerde elde edilen akım, arayüze katılımcı türlerin difüzyonu ile sınırlanır. Örneğin, ligand konsantrasyonu aşırı olduğu zaman sınırlayıcı faktör metal iyonunun su fazındaki difüzyonudur. Difüzyonun da metalin ana çözeltideki konsantrasyonu ile orantılı olmasından dolayı elde edilen pikin akımı metal konsantrasyonu ile orantılıdır. Bunların sonucunda da, ITIES'in kullanıldığı amperometrik tayin mümkün olmaktadır. Yani, ITIES amperometrik sensörlere yönelik kullanılabilmektedir (Yoshida ve Freiser 1984; Zhan ve ark. 2003). Reymond ve ark. (2000), ITIES'deki yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının gelecekte amperometrik iyon sensörleri için önemli bir uygulama sahası olacağını vurgulamışlardır.

1980 yılından itibaren ITIES'deki gelişmelerle birlikte bu sistemlerdeki iyon transfer çalışmalarına hem galvanostatik hem de potansiyostatik metotlar uygulanabilmektedir. Bu çalışmalarda en çok kullanılan teknikler, kronopotansiyometri, kronokulometri, kronoamperometri, dönüşümlü voltametri, puls voltametrisi (normal ve diferansiyel), alternatif akım voltametrisi, impedans spektroskopisi ve damlayan civa elektrotlu potansiyel ve akım tarama polarografisi olarak sıralanabilir (Samec 2004).

1.5.1. 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. Bundan 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 geliştirilebildiği ucuz cihazların yapılıp kimyacıların kullanımına sunulmasını sağladı (Bingöl, 2007).

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 önemli olan çok sayıda türün tayininde kullanılması bu metoda olan ilgiyi yeniden arttırdı (Bingöl, 2007).

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 çalınma 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 birçok 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.

1.5.2. Dönüşümlü Voltametri

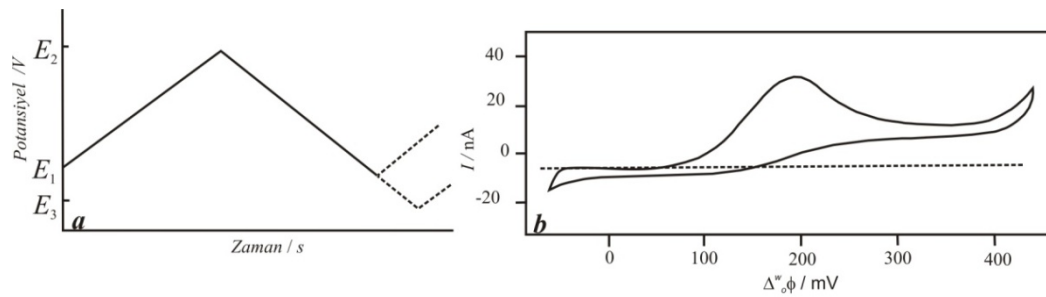
Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözelti içerisinde çalışma elektroduna uygulanan üçgen şeklindeki uyarıcı dalga potansiyeline karşı elde edilen akım değerlerini içerir. Bu genel teknik, yeni sistemlerin tersinirliği, kinetik veya termodinamik parametreleri gibi özelliklerini belirlemek için kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri elektroaktif türleri çalışmak için çok yönlü bir elektroanalitik tekniktir. Geniş potansiyel aralığında redoks davranışlarını hızlı bir şekilde elde etme yeteneğine sahiptir. Dönüşümlü voltametrimin uygulandığı alanları aşağıdaki gibi genelleyebiliriz:

- ✓ Redoks reaksiyonlarının karakterizasyonunda; formal potansiyellerin tespitinde, elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesinde ve bir türün indirgenme-yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesinde
- ✓ Elektrot reaksiyonunda rol oynayan maddelerin yüzey adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesinde
- ✓ Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşan ardışık kimyasal reaksiyonların izlenmesinde (EC mekanizması, CE mekanizması, ECE mekanizması, EC' mekanizması vb.)
- ✓ Enzim ve polimer immobilizasyonlarında
- ✓ SAM çalışmalarında
- ✓ Kimyasal sensörlerde
- ✓ Korozyon çalışmalarında

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'da 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 metottür. 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.** Mikro ITIES'de TMA^+ transferine ait CV($r : 22\mu m$)

1.5.3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

1958'lerin başlarında potansiyel kullanarak puls oluşturma ve bu pulsarı kullanarak akımları ölçme fikri Barker tarafından geliştirildi. 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 metodun yavaş ve kullanımının zor olmasıdır. 1990'larda elektrokimyasal puls enstrumantasyonundaki esaslı gelişmeler (mikroişlemciler, bilgisayarlar ve yazılım) ve çeşitli elektrotların ortaya çıkması ile bu zorluklar aşılmıştır (Scholtz 2005).

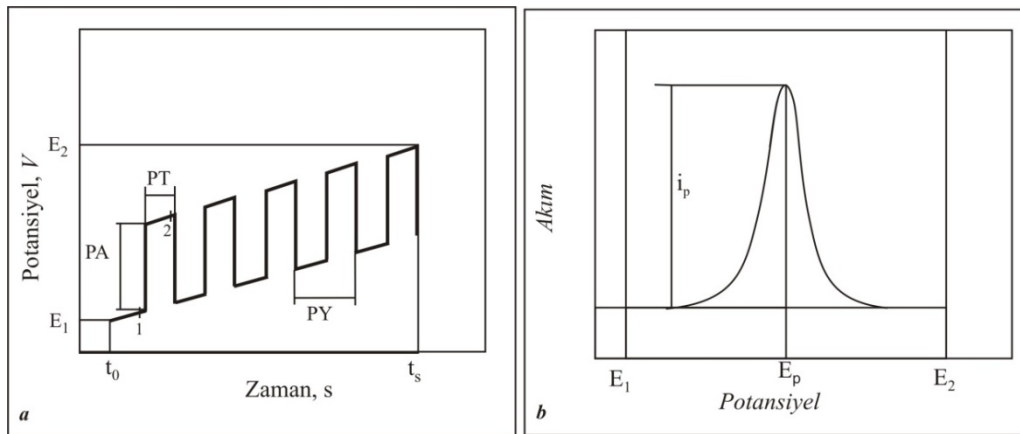
Puls deneyleri basamak şeklinde art arda potansiyel uygulanmasına ve uygulanan her potansiyelin sonunda bir akım elde edilmesine dayanır. *Diferansiyel*

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 1.16 b). 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 Amplitüdü (Puls yüksekliği); PT : Puls Süresi; PY : Puls Yinleme Süresi; E_p : Pik Potansiyeli; i_p : pik akımı.

1.5.4. ITIES Sistemleri

1979 yılında Koryta tarafından yapılan ve ITIES sistemlerinde yük transferlerinin voltametik metotlarla incelenebileceğini gösteren çalışmadan itibaren, ITIES'lerde yük transferleri üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Makro ve mikro-ITIES olarak başlıca iki kısma ayrılabilen bu çalışmalar kimyada birçok alana uygulanabilmiştir. Makro-ITIES sistemleriyle transfer

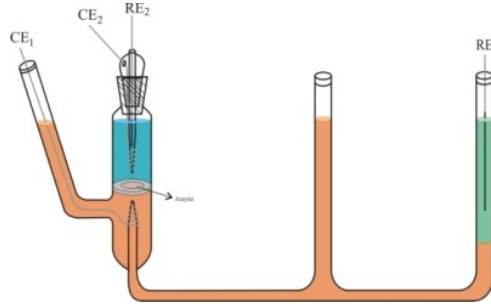
mekanizmalarının kinetik ve termodinamik incelenmesiyle fizikokimya ve farmakoloji alanında, mikro-ITIES çalışmaları ile de fizikokimya ve analitik açıdan bir çok uygulama alanı bulmuştur. Analitik uygulamaların yanı sıra özellikle biyolojik bileşiklerin lipofilisitesine ve iyonlaşmasına dair bilgilerin sağlanabildiği çalışmalarda da ITIES'ler kullanılmıştır. Polarizlenmiş ITIES'lerde ilaçların transfer potansiyelleri temas halindeki iki faz arasındaki solvasyon enerjisi farkıyla ilişkili olduğu için, verilen bileşiğin ortamın pH'ına göre mevcut çeşitli türlerinin dağılımını tasavvur etmek için temsili bir sistemi oluşturmakta ITIES'ler kullanılabilmiştir. Yani, ilaçların lipofilisiteyi elektrokimyasal ölçümlere direk olarak bağlanabilmiştir. Böylece, iyonlaşabilen bileşiklerin dağılım katsayılarını ölçmek için etkili bir metot olarak elektrokimyadaki yerini almıştır. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle birlikte, elektron ve iyon transfer reaksiyonlarını içeren yük transfer reaksiyonlarının bilgisayar simülasyonları da gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra, ITIES'ler elektrokimyanın elektroanaliz, faz-transfer katalizi ve elektrokataliz gibi uygulamalarında da yer bulmuştur. Ayrıca, Fermin ve ark. tarafından (1999) güneş enerjisi dönüşümü çalışmalarına alternatif yaklaşım olarak yapılan su/1,2-DCE arasındaki foto-uyarılmış elektron transferine ait çalışma oldukça ümit verici sonuçlar göstermiştir.

ITIES'ler geniş uygulama alanından ve analitik uygulamalara yatkınlığından dolayı büyük bir ilgi sahası olmuştur. Son 10 yıl içerisinde birçok çalışma ITIES'lerin sensör olarak kullanılabilmesi 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 yüksek bir seviyede bulunmakla birlikte daha birçok sahada da uygulama alanı bulabileceği öngörülmektedir.

ITIES sahip olduğu arayüz boyutu ve kullanılan eşitlikler itibarıyla makro-ITIES ve mikro (veya nano)-ITIES olmak üzere başlıca iki kısma ayrılır. Bunlar arasındaki en büyük fark arayüzlerin boyutlarıdır. Ancak arayüzün boyutundaki değişimle birlikte kullanılan sistemlerin yanı sıra, kullanılan eşitliklerde de önemli farklılıklar mevcuttur.

1.5.5. Makro ITIES

Makro ITIES'deki iyon transfer çalışmaları için kullanılan elektrokimyasal hücreler farklı tasarımlara sahip olsa da, genel itibariyle borosilikattan yapılmış ve iki Luggin kapileri içeren silindirik bir kaptır (Samec 2004).



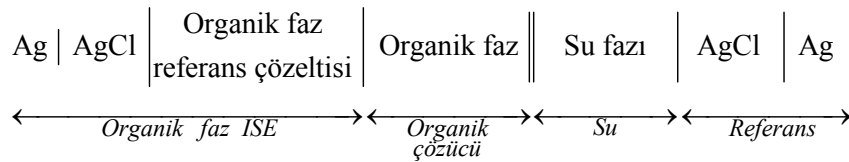
Şekil 1.17 Makro-ITIES için genel hücre tasarımı

İki Luggin kapileri arasında oluşturulan arayüz iki referans (RE_1 ve RE_2) elektrot vasıtasıyla polarizlenir ve arayüzeyel yük transferi sonucu oluşan akım saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_1 ve CE_2) vasıtasıyla ölçülür. Yani, makro-ITIES sistemlerinde 4 elektroda sahip elektrokimyasal sistemler kullanılmaktadır (Samec ve ark. 1977). Bunun nedeni de her iki fazda da görülen ohmik düşümedir. Arayüzün iki Luggin kapileri arasına denk gelecek şekilde oluşturulmak istenmesinin nedeni de RE_1 ve RE_2 arasındaki çözelti direncinden kaynaklanan ohmik düşüşü (IR düşüşü) azaltmaktır. Elektriksel gürültüyü azaltmak için de topraklanmış Faraday kafes kullanılır (Lee 1999, Tomaszewski 2000).

Bu tasarım (Şekil 1.17), özellikle organik fazda önemli bir değere sahip olabilen IR düşüşünün elektronik telafisine imkân sağlamaktadır. Luggin kapileri içerisinde yer alan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür (veya sülfat) telden ibarettirler. Bunlardan su fazına ait olanı (RE_1), direk su fazına daldırılırken, organik faza ait olanı (RE_2) ise organik fazla temas halinde olan ve polarizlenemeyen (her iki fazdaki ortak iyon varlığından dolayı) ikinci bir su fazına (organik referans çözelti) daldırılır. Bunun sonucu olarak, sadece iki Luggin kapileri arasında bulunan arayüz, dış bir kaynakla polarizlendirilebilir. Saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_1 ve CE_2) sırasıyla su ve organik fazlara daldırılır ve akım bu elektrotlar

üzerinden taşınır. Organik faz karşıt elektrodun (CE_2) 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. Çözeltinin direnci (R) iki Luggin kapileri arasında olduğu için, bu tasarımların yapılmasında aynı zamanda ohmik düşüşün (IR) elimine edilmesi de düşünülmüştür. 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 ve ark. 1977).

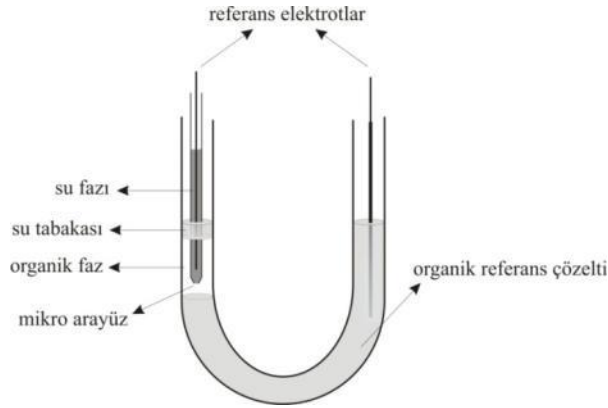
Yüzey geriliminden dolayı, arayüz hiçbir zaman tam olarak düzlemsel olmamasına rağmen, genellikle arayüz düzlemsel kabul edilir. Organik faz olarak kullanılan 1,2-DCE gibi sudan daha yoğun organik çözücülerin alt fazı oluşturması, organik çözücünün buharlaşmasını zorlaştırır. Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18 Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Şekil 1.8'deki 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 karşıt elektrotlardan akım geçişine neden olur. Böylece, yük transferiyle ilişkili olan bir akım geçişi sağlanmış olur. Bu potansiyel-akım değişimlerinden de gerekli voltamogramlar elde edilebilir (Samec 2004).

1.5.6. Mikropipet Destekli ITIES (μ ITIES)



Şekil 1.19 μ ITIES deneyleri için örnek hücre tasarımı

1980'li yılların başlarından itibaren ortaya çıkan ve her yıl gittikçe artan bir ilgiye sahip olan mikro-ITIES çalışmaları, ilk olarak Taylor ve Girault tarafından 1986'da yapılmıştır. Arayüzü sağlamak için 25 μ m yarıçapına sahip cam mikropipet kullanılmıştır. Bu çalışmada, μ ITIES yapısı elde edilen bir mikropipet ucunda oluşturulmuş ve makro-ITIES'den farklı özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu özellikler başlıca 4 grupta toplanabilir:

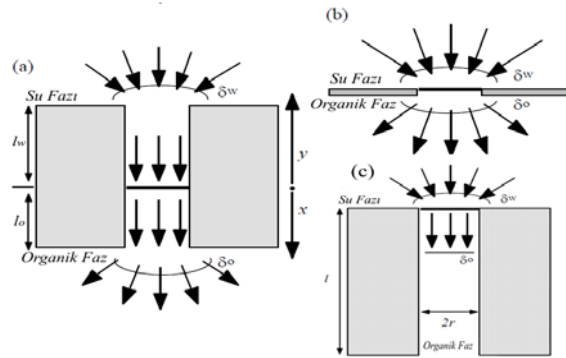
- ✓ Mikro difüzyon ile kütle transferinin artırılması (difüzyon düzeni)
- ✓ Küresel difüzyon ile kararlı-hal (steady-state) şartlarının kolaylıkla sağlanması
- ✓ Elektriksel çift tabaka kapasitansının azaltılması
- ✓ Düşük polariteye sahip ortamlardaki yük transfer reaksiyonlarını incelemek için ohmik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

Bu özelliklerin sağladığı en büyük avantaj ise μ ITIES'de arayüzün çok küçük olmasından dolayı ohmik düşüşün ihmal edilebilecek bir değer alması ve bundan dolayı μ ITIES çalışmalarının üç elektrotlu potansiyostatlarla gerçekleştirilebilmesidir (Lee 1999, Liu ve Mirkin 2000, Han ve ark. 2004). Bu avantajlarından dolayı,

μ ITIES’de yük transfer reaksiyonları üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Strutwolf ve ark. 2010, Su 2006, Zhan ve ark. 2003, Qian ve ark. 2001, Silva ve ark. 1997, Toth ve ark. 1995, Vanysek 1995, Shao ve Girault 1992).

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.

1.5.7. Mikrohol destekli μ ITIES



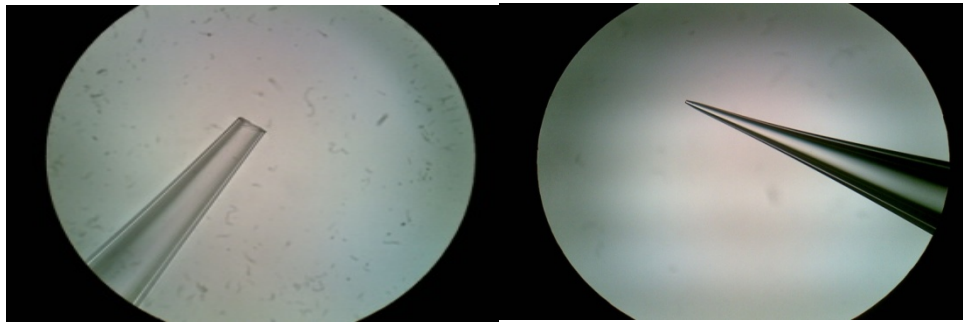
Şekil 1.20 Farklı mikrohol yapıları ve gerçekleşen difüzyonun şematik olarak österimi

μ ITIES oluşturmak için kullanılan metotlardan biri de UV-lazer kullanarak ince hidrofobik filmler üzerinde tek bir mikrohol veya bir dizi mikrohol oluşturmaktır (Beattie ve ark. 1995b). 12 μ m polietileneterfitalat (PET) filmlerinde 20 μ m çapında tek bir mikrohol oluşturularak elde edilen su/1,2 DCE arayüzünde ACh^+ iyonlarının transferini çalışan Campbell ve Girault mikroholle yapılan çalışmalara öncülük etmişlerdir. 1994 yılında Osborne ve ark., tek bir mikroholle oluşturdukları arayüzde, arayüzün şekli ve gerçekleşen difüzyon ile alakalı voltametrik yanıtları incelemişlerdir (1994). Şekil 1.20’den anlaşılacağı gibi mikrohollede gerçekleşen difüzyon asimetrik yapıya sahiptir (Lee 1999). Bundan dolayı, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar sigmoidal yapıya sahip olmazlar.

1.6. Mikro ITIES (μ ITIES)

1.6.1. Mikropipet destekli μ ITIES

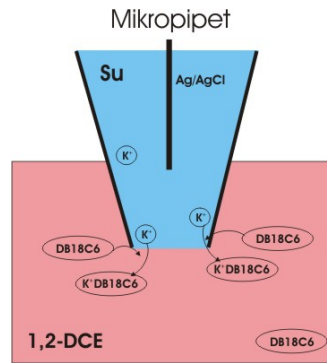
Mikropipet kullanılarak oluşturulan mikro sıvı/sıvı arayüzün ilk örneği olan 1986 yılındaki Taylor ve Girault tarafından yapılan çalışmada, arayüzü sağlamak için 25 μ m yarıçapına sahip cam mikropipet kullanılmıştır. Bu çalışma ile mikropipet ucunda desteklenmiş μ ITIES'deki tersinir iyon transfer reaksiyonları incelenmiş ve katı mikro elektrotlarla kıyaslanmıştır. Lazer destekli özel cihazlarla elde edilen μ ITIES'lere gerekli sıvılar enjekte edildikten sonra oluşturulan arayüzü görüntüleyebilmek için mikroskoplar kullanılır. Elde edilen bazı mikropipetlere ait fotoğraflar aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.21 Mikropipetlerin yapısını gösteren mikroskop görüntüsü (400x)

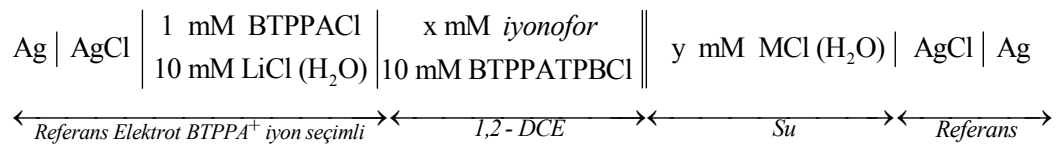
μ ITIES'le alakalı daha sonraki çalışmada Stewart ve ark. (1991) sıvı/sıvı arayüzde potansiyel penceresini sınırlandıran iyonik türlerin belirlenmesi üzerine olmuştur. Shao ve ark. (1991a, 1991b) μ ITIES'de alkali metal iyonlarının elektrolit içeren sulu fazdan organik faza taç eterlerle yardımcı transfer reaksiyonlarını incelemişlerdir. Ayrıca Senda ve ark. (1991) mikropipet destekli μ ITIES'in analitik uygulamasını çalışmışlardır. Daha sonraları ise Shao ve ark. (1998) kararlı-hal voltametrisini kullanarak mikropipet elektrotların nicel elektrokimyasal ölçümlere uygulanabilirliğini, sensör uygulamalarını ve elektrokimyasal kataliz için de mikropipet elektrotların kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

1986'da Taylor ve Girault ile başlayan çalışmalarla, amperometrik ve potansiyometrik sensör olarak geniş ölçüde μ ITIES'lerin kullanımına başlanmıştır. Bu çalışmada, μ ITIES'lerin de katı mikro elektrotlardaki avantajları taşıdığı görülmüş ve elde edilen mikro pipetin ucunda tersinir iyon transfer reaksiyonu çalışılmıştır. ITIES'lerin sensör olarak kullanılmasında gerekli sinyal, sıvı-sıvı arayüzde gerçekleşen yük transferiyle sağlanır. Burada, yük transferi bir iyon ile sağlanabileceği gibi elektron transferiyle de sağlanabilir. Özellikle iyon transferine dayanan sistemlerde sinyalin sadece hedeflenen iyon tarafından kaynaklanabilmesi için organik faza çeşitli yapılarıdaki iyonofor ilave edilir. İyonofor, hedeflenen iyonun transferini kolaylaştırdığı gibi (yardımlı iyon transferi), transferi gerçekleştirilmeyen bir iyonun transfer olmasını da sağlayabilir. Bu şekilde gerçekleşen bir iyon transferine örnek Şekil 1.22'de verilmiştir. Burada, potasyum iyonunun yardımlı transferini gösteren bir μ ITIES düzeneği verilmiştir.



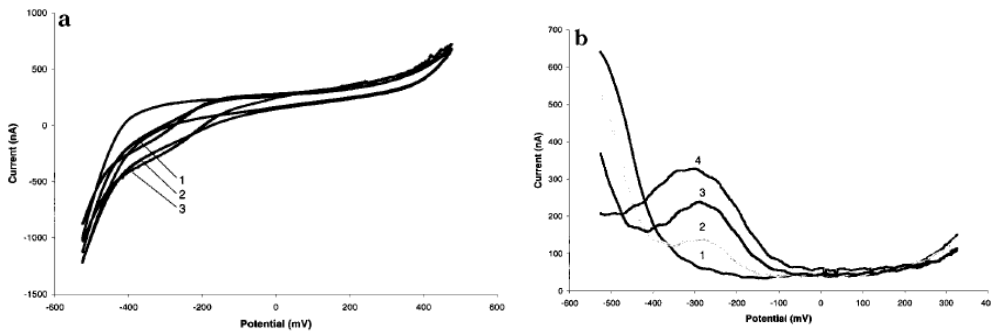
Şekil 1.22 μ ITIES'de gerçekleşen bir yardımlı iyon transferi

Mikro-ITIES'de yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Şekil 1.23'de verilmiştir.



Şekil 1.23 Bir mikro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Gerekli arayüz ayarlandıktan sonra her iki faza elektrotlar yerleştirilerek, arayüzde gerçekleşen iyon transferi voltametrik metotla incelenebilir. Bu çalışmalarda genellikle dönüşümlü voltametri kullanılır. Çünkü, iyonoforun seçiciliği ve duyarlılığı kadar gerçekleşen transferin mekanizması ve fiziksel özellikleri hakkında da bilgi edinilmesi gerekmektedir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla, organik fazda oluşan (iyonofor hidrofobik ise) kompleksin kararlılık sabiti ve stokiyometrisi gibi özellikler de belirlenebilir. Daha sonra, karakterizasyonu yapılan transferin analitik uygulaması için daha uygun olan puls veya kare dalga voltametrisi kullanılabilir. Şekil 1.24'de, μ ITIES arayüzünde gerçekleştirilen bir iyon transferine ait dönüşümlü ve puls voltametrisi sonuçları görülmektedir. Bu voltamogramlardan faydalanarak gerekli değerlendirmeler yapılabilir. Bu voltamogramlar elde edilen piklerin konsantrasyona olan duyarlılığı organik fazda kullanılan iyonofor türüne de bağlıdır.



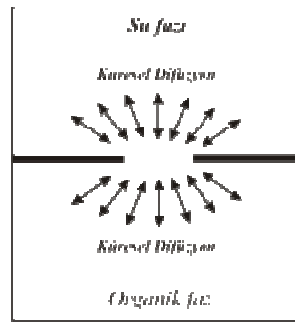
Şekil 1.24 μ ITIES'lerde elde edilen farklı konsantrasyonlardaki a) dönüşümlü b) pulsvoltamogramları

Mikropipet destekli μ ITIES'ler, arayüzün iki tarafında oluşan difüzyon olaylarından dolayı (simetrik veya asimetrik) iyon transfer reaksiyonunun mekanizmasını belirlemede büyük bir avantaja sahiptir. Diğer bir ifadeyle, TID, TIC, TOC veya ACT mekanizmalarına sahip herhangi bir yardımcı iyon transferini belirlemek için kolay ve doğru bir imkan sağlamaktadır.

Mikropipet destekli ITIES'de akım değerleri, aynı boyuttaki katı mikro elektrotlara göre çok daha büyüktür (Su ve Shao 2002). Ayrıca, Stewart ve ark. (1990), μ ITIES'in katı mikro elektrotlardan daha avantajlı olduğunu (parlatma, hazırlanma maliyeti vb.) gösteren bir çalışma sergilemişlerdir.

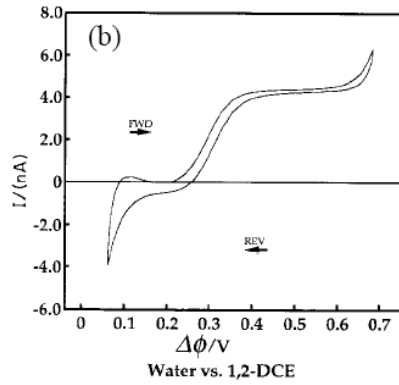
Makro arayüzlere göre bu türlü sistemlerde matematiksel formülasyonlardaki temel farklılık, yük transferini gerçekleştirecek türün arayüze difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Makro yapılarda lineer difüzyon gerçekleşirken mikro arayüzlerde deneysel şartlara bağlı olarak sadece yarı-küresel difüzyon (asimetrik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

1.6.2. Simetrik Difüzyon



Şekil 1.25 Mikro arayüzlerde gerçekleşen küresel difüzyon

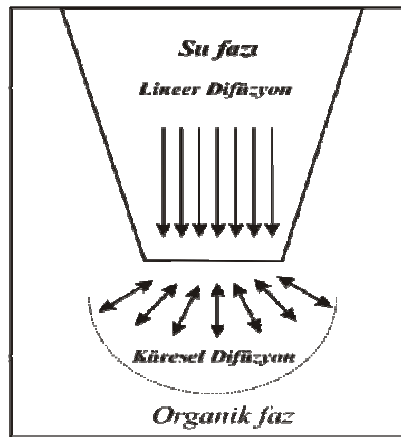
Eğer arayüz boyutları mikrometre ölçülerine indirilirse, difüzyon önemli ölçüde değişir. Şekil 1.25’de görüldüğü gibi kenar etkisinden dolayı doğrusal difüzyondan küresel difüzyona doğru bir değişim gerçekleşmektedir. Meydana gelen bu küresel difüzyon, dönüşümlü voltametri kullanıldığında kararlı hal akımının (steady-state current) oluşmasına neden olur. Difüzyon tabakasının oluşmasını sağlayabilecek kadar düşük bir tarama hızıyla potansiyel uygulandığında Şekil 1.26’da görüldüğü gibi sigmoidal bir dönüşümlü voltamogram elde edilir. Katı mikro elektrotlarda benzer sonuçların elde edilmesinden dolayı, bu elektrotlar için geçerli olan formülasyonlar μ ITIES yapılarına da uygulanabilmektedir (Lee 1999).



Şekil 1.26 Potasyum iyonunun DB18C6 iyonoforu ile 1,2-DCE/su arayüzünden transferinin kararlı hal voltamogramı

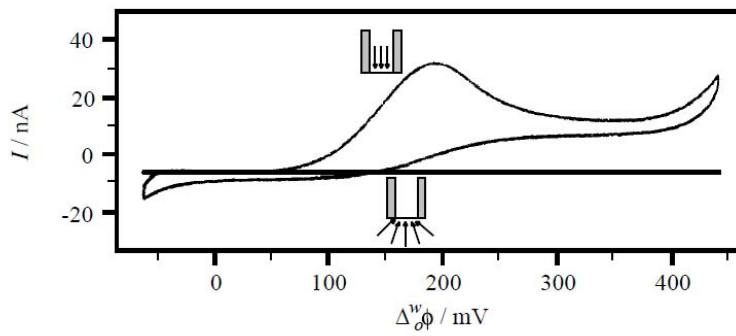
1.6.3. Asimetrik Difüzyon

Gerçekleşen difüzyon türü, mikropipet arayüzünün yanı sıra deneysel şartlara da bağlıdır. Eğer, transfer olan iyon su fazında bulunuyorsa ve yük transferi kendi difüzyonu ile sınırlanıyorsa, iyon transferi mikropipetten dışarı doğrusal difüzyonla kontrol edilirken mikropipet içerisine küresel difüzyonla kontrol edilir. Bu türlü iyon transferleri asimetrik veya yarı küresel difüzyon olarak ifade edilmektedir (Su ve ark. 2002). Bunu ifade eden kütle aktarımları şematik olarak Şekil 1.27’de gösterilmiştir.



Şekil 1.27 μ ITIES sistemlerinde yarıküresel (asimetrik) difüzyon

Yarı küresel difüzyonun gerçekleştiği iyon transferleri için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ise sigmoidal yapıdan farklı olarak ortaya çıkar (Şekil 1.28). Burada, doğrusal difüzyon voltamogramda bir pik oluşumuna neden olurken (ileri tarama), küresel difüzyon kararlı hal akımının (geri tarama) ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Dale ve ark. 2008, Jing ve ark. 2006). Bu sistemlerde iki farklı akım değerinin ortaya çıkmasından dolayı küresel difüzyona göre farklı eşitlikler kullanılmaktadır.



Şekil 1.28 Yarı küresel (asimetrik) difüzyonun gerçekleştiği iyon transferi için elde edilen dönüşümlü voltamogram

1.6.4. Mikro ITIES'de Termodinamik Eşitlikler

1.6.4.1. Steady-State (Kararlı Hal) Termodinamiği

Katı mikro elektrotlarda olduğu gibi μ ITIES'lerde de tersinir karaktere sahip transferlere ait voltamogramlardan elde edilen kararlı hal akımları (I_{ss}) tarama hızından bağımsızdır. Bundan dolayı, mikropipet ucunun yani oluşturulan arayüzün düzlemsel olduğu göz önüne alındığında kararlı hal akımı Eşitlik 1.35'e göre hesaplanabilir (Lee 1999).

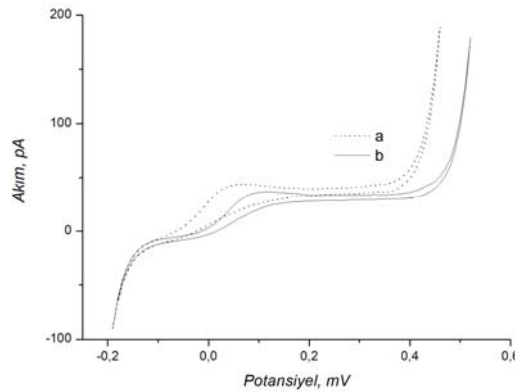
$$I_{ss} = 4nFDcr \quad (1.35)$$

Burada D difüzyon katsayısı, r pipetin iç yarıçapı, F Faraday sabiti, n transfer olan türün yükünü ve c sınırlayıcı türün konsantrasyonunu ifade etmektedir. Fakat buna rağmen iyon transfer (IT) (Stewart ve ark. 1990; Beattie ve ark. 1995a) ve elektron

transfer (ET) (Solomon ve Bard, 1995: 2787) reaksiyonları için elde edilen değerler asıl sonuçlara oranla yaklaşık 3 kat daha fazladır. Bu nedenle mikropipet elektrottaki sınır akım için aşağıdaki deneysel eşitlik önerilmiştir (Beattie ve ark. 1995a).

$$I_{ss} = AnFDcr \quad (1.36)$$

Burada, deneysel faktör olan A terimi, kullanılan pipet ucunun dış yüzeyinde 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 ve bundan dolayı difüzyon akımında önemli bir artış gözlenir (Shao ve Mirkin 1998). Bu etki pipet dış duvarının hidrofobik yapılmasıyla giderilebilir (Mirkin ve Liu 2000). Mikropipet ucunda oluşturulan sıvı/sıvı mikro arayüzü kontrol etmede silanlamanın önemli bir rol oynadığı Shao ve ark. tarafından da belirtilmiştir (Dale ve ark. 2008, Tong ve ark. 2001).



Şekil.1.29 Dış duvarı silansız(a) ve silanlı(b) pipet ucunda gerçekleşen TEA⁺ iyonunun yük transfer reaksiyonuna ait CV (pipet çapı= 3µm)

Şekil 1.29'da silanlanmış ve silanlanmamış mikropipet ucuyla yapılan aynı şartlar altında elde edilen voltammogramlar verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere yardımsız iyon transferine ait bu voltammogramlardan silanlanarak kullanılan mikropipetle elde edilen grafikte pik yüksekliği ve kararlı-hal (steady-state) eğrisi daha nettir.

Pipet dış duvarında hidrofobikliği sağlamak için pipetin dış duvarı (su fazı doldurulacaksa eğer) trimetilklorosilan gibi bir hidrofobik bir bileşik ile kaplanır

(silanlanır). 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 ve bu durumda elde edilen voltamogramların nicel olarak teoriye uyduğu gözlemlenmiştir (Shao ve Mirkin 1998, Mirkin ve Liu 2000). Bunların sonucunda, A faktörü pipetin çapına göre değişen bir değer almaktadır. Bu değerler Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Farklı RG değerleri için A faktörü değerleri (Liu ve Mirkin 2000) ($RG = r_{\text{dış}} / r_{\text{iç}}$).

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

Silanlama kullanılan akım eşitliği etkilediği kadar elde edilen sigmoidal voltamogramların tersinirliğini de etkilemektedir. μITIES ’lerde tersinir bir iyon transfer reaksiyonu göz önüne alındığında, transfer olan iyonun yüzey konsantrasyonları Nernst eşitliğinin geçerli olmasını sağlayacak şekilde Galvani potansiyel fark ile ilişkilidir (Lee 1999).

$$[c_i^o / c_i^w] = \exp\left[\frac{z_i F}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^o \phi^{0'})\right] \quad (1.37)$$

Bununla birlikte, transfer olan iyonun yüzey konsantrasyonları ve difüzyon tabakasının kalınlığına ait eşitlikler göz önünde bulundurulduğunda kararlı hal voltamogramları için Eşitlik 1.38 elde edilebilir.

$$[I / (I_{ss} - I)] = (D_i^o / D_i^w) \exp\left[\frac{z_i F}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^o \phi^{0'})\right] \quad (1.38)$$

Bu eşitlik logaritmik bir fonksiyon olarak yeniden düzenlenirse aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_o^w \phi - \Delta_o^o \phi^{0'} = \frac{RT}{z_i F} \ln(D_i^w / D_i^o) - \frac{RT}{z_i F} \ln[(I_{ss} - I) / I] \quad (1.39)$$

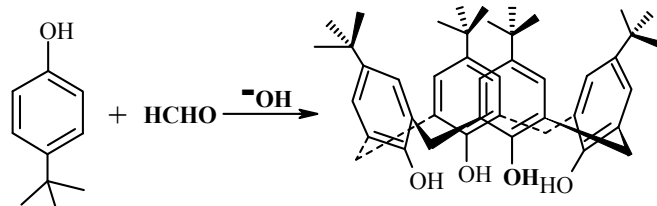
Bu eşitlik, kararlı hal akımına sahip her türlü voltamograma uygulanabilir. Buna göre, tersinir karaktere sahip bir iyon transferi oldukça hızlıdır ve uygulanan

Galvani potansiyel ile $\log[(I_{ss}-I)/I]$ arasında çizilen grafiğin eğimi $2,303RT/zF$ (298 K için 59,1 mV) eşittir. Ancak, su fazında metal iyonu ile birlikte anyon konsantrasyonunun da değişmesiyle tersinir bir yardımcı transfer için bu değer 298 K için 118 mV (klorür gibi tek değerlikli anyonlar için) olarak elde edilir (Homolka ve ark. 1982, Han ve ark. 2004). Aynı zamanda, kesim noktası da metal iyonunun yardımcı transferinin Galvani transfer potansiyeline eşit olmaktadır.

1.7. Kaliksarenler

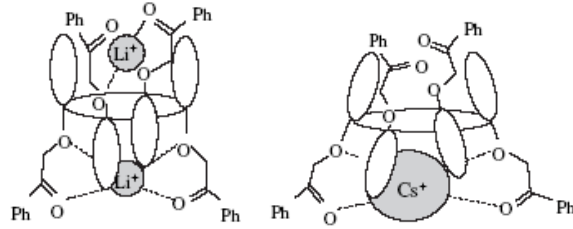
Supramoleküler ve biomimetik davranışa sahip olan makrosikliklerin bu sınıfı oldukça uzun bir geçmişe sahiptir. İlk sentezi 1872 yılında Alman organik kimyacı Adolph Von Baeyer tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaliksarenlerin, alkali metaller ve bazı anyonlarla host-guest şeklinde etkileşme gösterdiği bilinir. Bunun yanı sıra, kaliksaren türevi fonksiyonlandırılarak çeşitli türevleri elde edilebilir ve bu türevlerde ağır metal ve bazı anyonlarla kompleks yaparak etkileşme gösterebilir. Yani, kaliksarenler birçok iyon için kullanım alanına sahiptir.

Kaliksarenler; fenol ile formaldehidin kondenzasyonu ile elde edilen , fenol birimlerinin hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleriyle bağlandığı metasiklofan sınıfına ait makrosiklik oligomerlerdir. Kaliksarenlerin fenolik -OH gruplarının bulunduğu ve dar olan kısmına “lower rim”, geniş olan ve aril halkalarının para pozisyonunun bulunduğu kısma ise “upper rim” adı verilmiştir. Kaliksarenler hem upper rim üzerinden hem de lower rim üzerinden kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler.



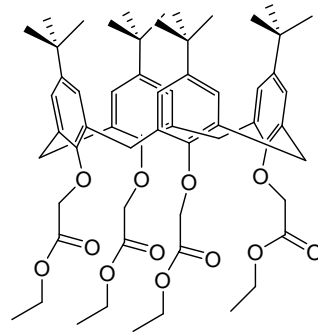
Şekil 1.30 Kaliksaren sentezi

Lityum ve Sezyum için host-guest yapısında olan bir kaliksaren türevi Şekil 1.31’de aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.31 Kaliksarenlerin host-guest yapısı

Şekil 1.32’de verilen kaliksaren türevi ise μ ITIES sistemi kullanılarak alkali metaller için elektrokimyasal sensor olarak kullanımı incelenmiş ve kullanılabilirliği ele alınmıştır (Zhan ve ark. 2003)



Şekil 1.32 5,11,17,23-butyl-25,26,27,28-tetra-(ethanoxycarbonyl)-methoxy-calix[4]arene

Kaliksarenlerin lower rim üzerinden fonksiyonlandırılmaları, alkil, karbonat, asetat, ester, amit, keton, amin, imin, oksim ve kiral alkil gruplar gibi birimlerin bağlanmasıyla gerçekleştirilir. Kaliksarenlerin lower rimden seçici fonksiyonlandırılmasına ilişkin birkaç metot geliştirilmiştir. Eter türevleri Williamson eter sentezi’ne göre alkil halojenürlerle reaksiyon sonucu elde edilir. α -halokarbonil bileşikleri ile olan reaksiyonlar da özel bir öneme sahiptir; çünkü esterler, asitler, amit ve keton türevleri iyonofor olarak kullanılacak özelliktedir. Upper rim pozisyonuna da birçok fonksiyonel grup bağlanarak kaliksaren türevleri elde edilebilir (Gutsche ve Nam 1988). Tersiyer bütül gruplarının dealkilasyonu kaliksaren kimyasında anahtar bir reaksiyondur. Çünkü bu reaksiyonla

kaliksarenlerin para pozisyonu boşaltılmış olur. Çözücü olarak toluenin kullanıldığı bir ortamda $AlCl_3$ ve fenol varlığında dealkilasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilir. Böylece doğrudan elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu ile para pozisyonuna açıl, alkil, sülfö ve nitro gibi farklı süstituentler bağlanabilir (Durmaz ve ark. 2006).

Kaliksarenler, oda sıcaklığında genellikle katı halde bulunan bileşiklerdir. Fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde fenolik -OH grupları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları etkilidir. Erime noktaları $300^{\circ}C$ 'nin üzerindedir. Organik çözücülerde çözünlükleri az olduğu için ayrılmaları, saflaştırılmaları ve yapılarının belirlenmesi zordur. Ancak kloroform, piridin, karbon disülfür, dimetil formamit ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde yeterli miktarda çözünlürler. Fonksiyonlandırılmalarıyla, hem organik çözücüler içerisindeki hem de sudaki çözünlükleri değişebilmektedir. Örneğin ester, sülfonat ve amino gibi fonksiyonel bir grup bulunduran kaliksarenlerin sudaki çözünlüğünün arttığı görülmüştür.

Kaliksarenler farklı konformasyonları ve yapılarında bulunan halka boşluğu sayesinde iyonları ve küçük nötral molekülleri tersinir olarak tutabilirler. Kaliksarenler hem polar hem de apolar bölgeler içerirler. Kaliksarenlerin polar bölgesi alkoller, esterler, eterler ve amit gruplarının oksijenleri arasına metal iyonlarını bağlayabilen bir boşluktan oluşur. Arena ve ark.(2000) yaptığı bir çalışmada üre birimleri bağlı kaliks[4]aren türevlerini ve uygun guestler varlığında yaptığı kompleksleri modellemişlerdir. Kaliksarenlerin özellikle alkali ve toprak alkali metallere host-guest yapısında kompleks yapması, bu maddelerin kullanılmasındaki en büyük avantajlardandır. Çünkü halkanın daraltılması ile seçici olabilecek yapılar elde edilebilmektedir.(Gutsche 1998, Sırit 2010).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

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 valinomisin 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 mikro pipetlerle 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) mikro hollerle arayüzün desteklendiği çalışmaları da gerçekleştirmiştir.

Shao ve ark. (1991b), 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 stokiyometrisi ve oluşum sabiti elde edilmiştir. Ayrıca, μ ITIES sistemlerinin avantajlarının yanı sıra uygulama zorluklarını da vurgulamışlardır.

Osborne ve ark. (1994), μ ITIES'lerde karşılaşılan teorik ve deneysel zorlukların çözümü üzerine katkıda bulunabilecek çalışma yapmışlardır. Daha pratik analitik sensörler yapabilmek için iyon seçici elektrotların (ISEs) üretiminde fazlardan birinin jelleştirilmesi üzerine birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Marecek ve ark. 1987, Dvorak ve ark. 1990, Vanysek 1995, Cammann ve ark. 1996).

Reymond ve ark. (1996), karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzde iyonlaşabilen bileşiklerin transfer mekanizmasını tahmin etmek ve yorumlamak için çözünenin iyonik dağılma diyagramının kuruluşuna dayalı bir metot sundular.

Bu zaman aralığında, ITIES'lerin analitik uygulamalarının yanı sıra transfer mekanizmalarının üzerine yapılan birçok açıklayıcı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir (Shao ve ark. 1991, Reymond ve ark. 1998 ve Schmickler 1999) .

Beattie ve ark. (1995a) da dibenzo-18-crown-6 ile potasyum iyonunun yardımcı transferini incelemişler. Bu çalışmalarında pipet yarıçapının etkisini, potasyum iyonunun ve DB18C6 iyonofor konsantrasyonunun etkisini rapor etmişlerdir. 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).

Shao ve Mirkin (1998), 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.

Wilke ve Wang (1999), 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.

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 voltametriye kullanımlarına ilaveten organik faz olarak mikro w/o arayüzünde de voltametrimin uygulanabileceği bulunmuştur (Ohde ve ark. 2001).

Wickens ve ark. (2000), 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 (2001), ortaya koydukları 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. Su/organik mikro 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 voltametriye kullanımlarına ilaveten organik faz olarak su/organik mikro arayüzünde de voltametrimin uygulanabileceği bulunmuştur (Ohde ve ark. 2001). Fermin ve ark. tarafından (Fermin ve ark. 1999) güneş enerjisi dönüşümü çalışmalarına alternatif yaklaşım olarak yapılan su/1,2-dikloroetan (DCE) arasındaki foto-uyarılmış elektron transferine ait çalışma oldukça ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle birlikte, elektron ve iyon transfer reaksiyonlarını içeren yük transfer reaksiyonlarının bilgisayar simülasyonları da gerçekleştirilmiştir (Benjamin 1993).

Cram (1988), kaliksaren, taç eter gibi supramoleküllerin elektrokimyasal modifiye elektrotlarda ve kimyasal sensörlerde molekül ve iyonlar için algılayıcı olarak kullanılabilineceğini vurgulamıştır. Bu çalışmadan itibaren birçok kaliksaren türevi sentezlenip geniş uygulama alanı bulurken, bu yapıların üzerine elektrokimyasal çalışmaların sayısı oldukça azdır (Marecek 2000).

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

hazırlanan mikropipetlerin silanlanmasına gerek olmadığından bahsetmişlerdir. Ayrıca mikropipetlerde görülen mekanik stabilizasyon sorununun da bu yolla çözülebileceğini savunmuşlardır.

ITIES'in amperometrik sensör olarak kullanılmasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalardan biri olan ve iyonofor olarak fuleren türevinin kullanıldığı çalışmada, alkali metal iyonlarının yardımcı transferleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre meal iyonları için seçicilik sıralaması $Na^+ > Li^+ > K^+$ olarak bulunmuştur (Su ve ark. 2002).

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

Zhan ve ark. (2003), 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 stokiyo metrisini ve assosiasyon sabitlerini belirlemiştir. Daha sonra da oluşan sistemlerin amperometrik sensörler için uygulanabilirliği üzerine yorumlarda bulunmuştur.

Konovalov ve ark. (2004), birçok makrosiklik kaliksaren türevlerinin dizaynı ve iyonofor olarak kullanımı üzerine geniş ölçüde bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Chen ve ark. (2004) mikro ve nano pipetler kullanarak protonlanmış 20 temel amino asitin su/organik çözelti arayüzünde DB18C6 iyonoforu ile yardımcı transferlerini incelemişler, yardımcı transferlerin 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), 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 Dwyer ve ark., makro-ITIES sistemlerinde kaliksaren türevi kullanarak Ag^+ '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.

Jing ve ark. (2006) mikro ve nanopipet destekli sıvı/sıvı arayüzdeki yük transfer reaksiyonlarının dopamin gibi küçük, biyolojik olarak öneme sahip moleküllerin belirlenmesinde de kullanılabilceğini belirtmişler ve buna benzer moleküllerin transfer davranışlarının anlaşılmasının biyosensörlerin oluşturulmasında önemli bir yardımcı olacağını savunmuşlardır.

2008 yılında Herzog ve ark., homo-okso kaliksaren türevini kullanarak su/1,2-DCE arayüzünden dopamin, Na⁺ ve K⁺ iyonlarının yardımcı transferini çalışmışlardır.

2010 yılında ise Ali Benvidi ve ark., mikropipet destekli su/1,2 DCE arayüzde Cd²⁺ 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 µm çapındaki mikropipet ile yaptıkları çalışmada su fazında ise destek elektrolit olarak LiSO₄ kullanmışlar ve elde ettikleri sonuçlara göre transferin 1:3 (Cd²⁺:iyonofor) stokiyometrisine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Cihazlar

✓ *Sentez aşamasında;*

Erime noktası tayinleri SRS EZ-Melt MPA120 (USA) marka cihaz ile yapıldı. ¹H NMR spektrumları çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-*d*₆ kullanılarak Bruker 400 MHz cihazından elde edildi (Selçuk Üniversitesi, Konya). Perkin Elmer Spectrum100FT (USA) cihazı ile FT-IR ölçümleri yapıldı.

✓ *Elektrokimyasal çalışmalarda;*

Çalışmada dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri gibi elektrokimyasal ölçümlerde Princeton Applied Research (PAR, USA) marka 263/A2 model potansiyostat/galvanostat cihazı ve Compactstat (IVIUM, Hollanda) kullanıldı. Ölçüm alınan elektrokimyasal hücre faraday kafes görevi yapan BAS marka C3 hücre standının içerisine yerleştirildi. Ölçümler bu cihazlara ait yazılımlarla yürütüldü ve elde edilen ölçümler için gerekli analizler Origin v7.5 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 göstergeli P-1000 model pipet çekici kullanıldı. Elde edilen pipetlere gerekli çözeltilerin enjektörü mikro enektör ile sağlanarak uygun arayüz oluşturuldu. Oluşturulan arayüzün yapısını görmek, pipetlerin yüzey çaplarını ve pipet duvarlarının kalınlığını bulmak için bilgisayar destekli Motic marka AE-20/21 model mikroskop (inverted) kullanılmış ve resimleri çekildi.

✓ *Diğer ölçümlerde;*

pH ölçümleri Mettler-Toledo InLab 422 model özel yapım mikro cam elektrot kullanılarak Thermo SCIENTIFIC ORION 5 STAR marka digital pH metre ile yapıldı. Deiyonize su eldesinde 18,2 MΩ'luk dirence sahip üretim yapabilen deiyonize su cihazı (Milli-Q model, Milipore) kullanıldı.

3.2. Kimyasal Maddeler

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

- ✓ **Organik faz:** Çalışmamızda organik faz olarak 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) kullanıldı. Deneyin gerçekleştirileceği hücredeki organik çözeltinin hazırlanmasında kullanılan organik çözücüler, bir gün öncesinden su ile doyuruldu. Hazırlanan bu doygun organik çözücüler 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. Hazırlanan doygun suda destek maddeler çözülerek hücrede kullanılacak olan su fazı elde edildi.
- ✓ **Metal çözeltileri:** Çalışmalarda kullanılan tüm metal tuzları analitik saflıktadır. Metal çözeltiler, metallerin klorür tuzlarının doygun su fazında çözülmesiyle hazırlandı. Yüksek konsantrasyonlarda (25-500 mM) hazırlanan metal

çözeltilerinden mikroenjektör aracılığıyla gerekli miktarlar alınarak mikro pipetlere enjekte edildi. Çalışmamızda Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , Rb^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları kullanıldı.

3.3. Destek Maddelerin Eldesi

Çalışmada kullanılan destek maddeler kullanılacağı faza göre değişmektedir. Su fazı için destek madde olarak, ITIES çalışmalarında en çok kullanılan LiCl tuzu seçildi. Organik faz için kullanılan destek maddelerin birçoğu ticari olarak satılmamaktadır. Bundan dolayı, organik fazda kullanılan destek maddeler literatüre göre sentezlendi. Verilen maddeye ait sentez aşağıda verilmiştir.

BTTPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat)): Çalışmada kullanılan başlıca destek maddesi olan bu organik tuzun 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 H.J. 1999).

3.3.1. Elektrot Türleri ve Eldesi

Karşıt elektrotlar ticari olarak elde edilen ve yüksek oranda saf olan 0.2 cm çaplı platin tellerden 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 (Reymond 1997). Buna göre, yüksek saflıkta (>%99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (örneğin KCl) içeren çözeltiliye daldırıldı. Birkaç damla uygun türde asit (KCl için HCl) ilave edildi. Gümüş tel güç kaynağına anot olarak tutturulduktan sonra katot olarak da platin tel gibi inert bir tel çözeltiliye daldırıldı ve katoda bağlandı. Güç kaynağı 6 V

olarak ayarlandı ve çalıştırıldıktan sonra, 30 saniye süresince sisteme güç uygulandı. 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/AgX teli su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

3.4. Kaliksaren Türevlerinin Sentezi

Çalışmada temin edilen 10 adet kaliksaren türeviyle alkali, toprak alkali iyonlarının su/1,2-DCE mikro arayüzünden yardımcı transfer reaksiyonları incelenmiştir. Bunlara ait yapılar elde etme sırasına göre Ek-1'de verilmiştir. Bunlardan 4'ü (K4, K5, K9, K10) bölümümüzdeki diğer çalışma gruplarından temin edilirken, 6'sı (K1, K2, K3, K6, K7, K8) bölümümüzde birlikte çalıştığımız organik kimya çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Sentez noktasında, literatürde seçicilik gösterdiği bilinen yapılar göz önünde bulundurulmuştur. İlk defa sentezlenen yapılar, kaliksaren türevleri ile ilgili kitap (Asfari ve ark. 2001) ve son yıllarda yayınlanmış derlemeler (Arora ve ark. 2007, Ludwig 2000) gibi birçok kaynak göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Özellikle azocalixarenlerin yüksek seçicilik göstermesinden (Kao ve ark. 2005) 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 anda 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 ve ark. 2005) ve Steyaert yaklaşımı (Steyaert ve ark. 1997) 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.

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

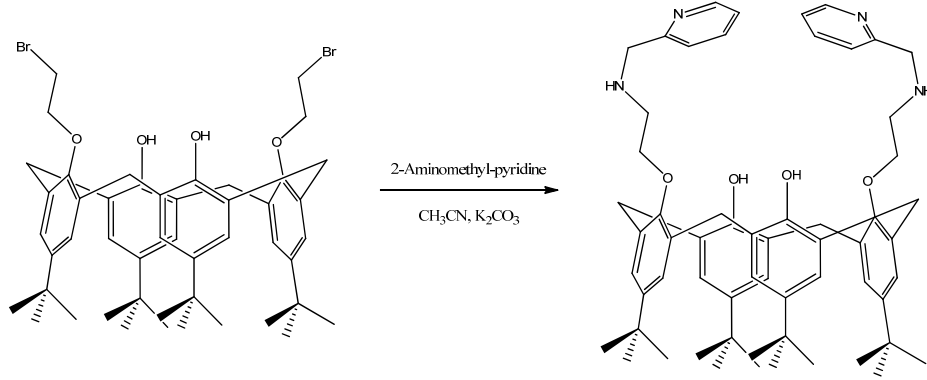
- *K3, K7* kodlu olanlar çalışmamız için gerekli olan 1,2-DCE fazında hiç veya yeterli miktarda çözünmemişlerdir. Bu durum iyonofor konsantrasyonu etkisini incelememizi engellemektedir. Dolayısıyla karakterizasyon analizi yapılamamaktadır.
- *K1, K2, K5, K6, K9, K10* kodlu olanlar ise yapılan detaylı çalışmalarımızda, hedeflenen metal iyonlarının yardımlı transferlerine ait herhangi bir transfer piki (veya analize uygun pik) vermemişlerdir.
- *K4* kodlu olan ise yardımlı proton transferine neden olmuştur. Bunu engellemek için farklı pH'larda ölçümler alınmıştır. Yardımlı proton transferinin engellemek için yapılan pH taramasında, bu madde için uygun çalışma aralığı saptanamamıştır.
- *K8 (APHC4)* kodlu olanda ise çalışmamıza uygun transfer pikleri elde edilmiş ve gerekli çalışmalar yapılmıştır. Bunlara ait sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalarda bir adet kaliksaren türevine ait yardımlı iyon transferlerinin analize uygun olduğu belirlenmiştir. İlk defa sentezlenen *APHC4* yapısını detaylı sentez metotları ile analiz değerleri aşağıda verilmiştir. Türevlerin yapısal analiz sonuçları da (EK-2) sunulmuştur.

3.4.1. APHC4 Sentezi

Şekil 3.1'de sentez şeması verilen 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28(2'aminomethylpyridine) calix[4]arene (APHC4) bu çalışma kapsamında ilk defa sentezlenmiştir. 50 mL'lik iki boyunlu balona ilave edilen 0,433g (0,3 mmol) 25,27-bis(2-bromoetoksi)-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra (tersiyer bütül) kaliks[4]aren 15 mL asetonitrilde çözülür. Çözeltiye 0,415 g (3 mmol) potasyum karbonat ve 0,32 mL (3 mmol) 2-(Aminometil)-piridin ilave edilir. Reaksiyon karışımı 48 saat reflaks edilir. Reaksiyon bittikten sonra çözücüsü

uçurulur. Kalan katı kloroformda çözülür. Seyreltik HCl çözeltisi ile ekstrakte edilir. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur. Organik fazın çözücüsü uçurulur. Ham ürün $CHCl_3/MeOH$ karışımından yeniden kristallendirilir. Saf ürün %70 verimle elde edildi.



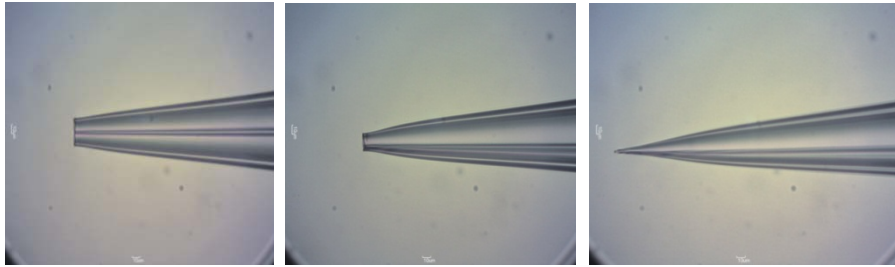
Şekil 3.1 APHC4 sentezi

EK-2’de FT-IR and 1H -NMR grafikleri verilen APHC4 yapısı için; E.N.: 123-125 °C ; 1H NMR spectrum (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 6.86-7.65 (m, 16H, ArH), 4.35 (d, $J=13.02$ Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.13 (t, $J=5.22$ Hz, 4H, $-OCH_2$), 4.09 (s, 2H, $-NH$), 3.34 (d, $J=13.04$ Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 3.13 (t, $J=5.20$ Hz, 8H, $-NHCH_2$), 1.28 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.01 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$).

3.4.2. Mikropipet Çekimi, Karakterizasyonu

Arayüz boyutu kadar şekliyle de ölçümleri önemli derecede etkileyen mikropipetlerin çekimi Sutter Marka (USA) P-1000 Puller cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çekim parametrelerini etkileyen faktörlerden en önemlisi olan başlangıç borosilikat kapiler camlar, ASTM 3.1.2 standartlarına uygun üretilmiş olarak Sutter firmasından temin edilmiştir. Bu kapiler camlardan 1,00 mmx0,58 mm ve 1,50mmx0,86mm (dış çap x iç çap) boyutlarına sahip olanlar kullanılmıştır. Bu pipetlerden denemelerimizde daha istikrarlı mikropipet elde etmemizi sağlayan 1,00mmx0,58mm olanı seçilmiştir. Pipet çekimleri cihaza ait 5 adet parametre ile belirlenmiştir. Bunlar: *Heat – Pull – Velocity – Time / Delay – Pressure – Loop* (*Isıtma – Çekme - Hız - Süre/Gecikme – Basınç - Çekme Kademesidir*). Bu parametrelerin her birinin ayrı etkisi olmasına rağmen, mikropipet ucunun çapındaki

asıl farklılığa neden olan en önemli değişken *hız (velocity)* değeridir. Çekim hızı olan bu değer arttırıldıkça çap küçülmekte, azaltıldıkça çap büyümektedir. Heat, Time/Delay ve Pressure parametreleri kısmen daha az etkili olan parametrelerdir. Ancak, bunların etkisi de incelenmiş ve optimum değerler belirlenmiştir. Etkili olan diğer bir parametre ise *loop (çekme kademesi)* skalasıdır. Cihaz çekim esnasında ısınmayı açıp kapamakta böylelikle pipetin incelme mesafesi (patch type, microinjection, patch-Thickwall glass vb) belirlenmektedir.



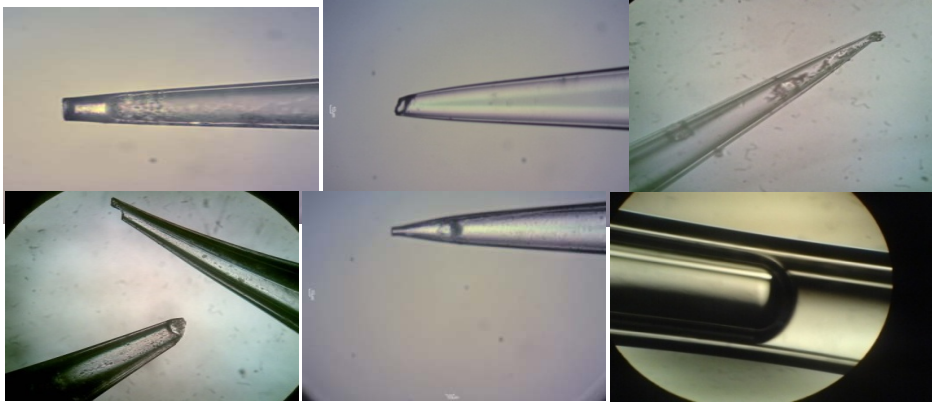
1,00mm × 0,50 mm
Prog. No :99 Vel :10
400X büyütme

1,00mm × 0,50 mm
Prog. No :99 Vel :11
400X büyütme

1,00mm × 0,50 mm
Prog. No :99 Vel :13
400X büyütme

Şekil 3.2 Farklı mikropipet yapıları

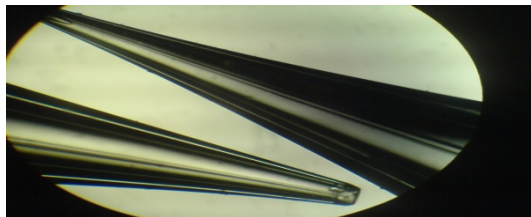
Voltametrik ölçümlerde *IR* düşüşünü minimize edebilmemize imkân sağlayan yığılma tipi (patch type) seçilmiştir (Shao ve Mirkin 1997). Gerekli ayarlamaların ardından çekilen pipetlerin uç karakterizasyonu bilgisayar destekli Motic AE-21 inverted mikroskop ile gerekli büyültmeler yapılarak gerçekleştirilmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. 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 karşılaşmaktadır.



Şekil 3.3 Farklı mikropipet görüntüleri (400x büyütme)

3.4.3. Mikropipetlerin Silanlaması

Mikropipetlerin elde edilmesinin ardından diğer bir önemli basamak ise pipetlerin silanlanmasıdır. Silanlanacak pipet yüzeyi (iç veya dış yüzey) pipete doldurulacak çözücüye göre değişmektedir. Çalışmalar genel olarak su/1,2-DCE mikro arayüzeyinde gerçekleştirildiğinden, iç faz su fazı olacağı için pipetin dış tabakası silanlanmıştır. Burada asıl amaç, pipetin dış yüzeyini hidrofobik bir film ile kaplamak, dolayısıyla pipet içerisindeki su fazının pipetin dış yüzeyini ıslatmasını engellemektir. Su fazının dış yüzeye dağılamamasından dolayı arayüzeyin boyutu pipet ucu ile sınırlanır. Sonuç olarak, mümkün olduğunca düzlemsel bir arayüzeyin sağlanmasıyla μ ITIES için verilen eşitliklere uygun şartlar sağlanmış olur. Silanlama işlemi, kurulan bir düzenek ile pipetin içerisinden azot gazı geçirilirken, pipet yarım saat süre ile trimetilklorosilan (Aldrich) çözeltisine daldırılması ve ardından hava pompası ile kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Her bir mikropipet eldesinin ardından bu işlem yapılmıştır.



Şekil 3.4 Silanlanmış-silanlanmamış pipet

3.4.4. Mikropipetlerin Doldurulması

Pipetin silanlanması ardından dikkat isteyen önemli bir basamak da pipetlerin doldurulmasıdır. Dış yüzeyi hidrofobik yapılan mikropipetin içerisine doldurulacak olan su fazı pipetin arka kısmından 10 μL 'lik mikro şırınga ile enjekte edilmiştir. Enjekte edilen su fazının pipet ucundaki durumu (kabarcık, pipetin tam doldurulmaması vb.) mikroskop altında incelenmiştir. Her deneyin ardından mikropipetlerin boşaltılması yüksek basınç gerektirdiğinden ve bu da ucun kırılmasına neden olduğu için her pipet bir defa kullanılmıştır.

3.4.5. Deney Düzenegi (Elektrokimyasal Hücre)

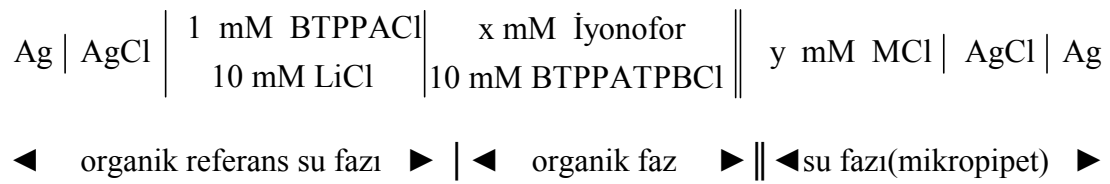
Hazırlanan mikropipetlerle ölçümlerin alındığı üç elektrotlu μITIES hücresi (Şekil 3.5) özel olarak Çalışkan firmasına (Ankara) borosilikat camdan yaptırılmıştır. Faraday kafesi görevini sağlamak için BAS marka (USA) C3 hücre standına yerleştirilmiş ve gerekli elektrot bağlantıları sağlanmıştır.



Şekil 3.5 Kullanılan μITIES hücresi ve C3 hücre standına yerleşimi

Hücre, borosilikat camdan özel olarak imal ettirilmiştir. Hazırlanan mikropipetlerin hücre içerisinde bulunması gereken konum voltametrik ölçümler

esnasında ohmik düşmeyi minimize etmek bakımından oldukça önemlidir. Bunun için çalışılacak hücre, pipet ucunun mümkün olduğunca organik faza ait sulu referans çözeltiye yakın olmasını sağlayan Luggin kapileri ihtiva edecek şekilde tasarlanmıştır. Mikropipet ve temas ettiği (turuncu renk) çözeltinin arasında oluşan arayüz, polarizlenebilen bir arayüzdür. İyon transfer reaksiyonunun gerçekleşeceği bu arayüzün alanı kullanılan mikropipet çapına göre hesaplanmıştır. Sağ bölmedeki organik referans su fazı (yeşil renkli) ile organik faz arasındaki arayüz ise polarizlenemeyen bir arayüzdür ve organik fazın referans sistemini oluşturur. 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.



Şekil 3.6 Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi

Su fazı (mikropipet içinde); 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)amonyumtetrakis-(4-kloro fenil)borat) (BTPPATPBCl) kullanılmıştır. Hazırlanan organik çözeltiye gerekli konsantrasyonlardaki(y) iyonofor eklenmiştir. Çalışma esnasında platin elektrot (karşıt elektrot) bu faza daldırılmıştır.

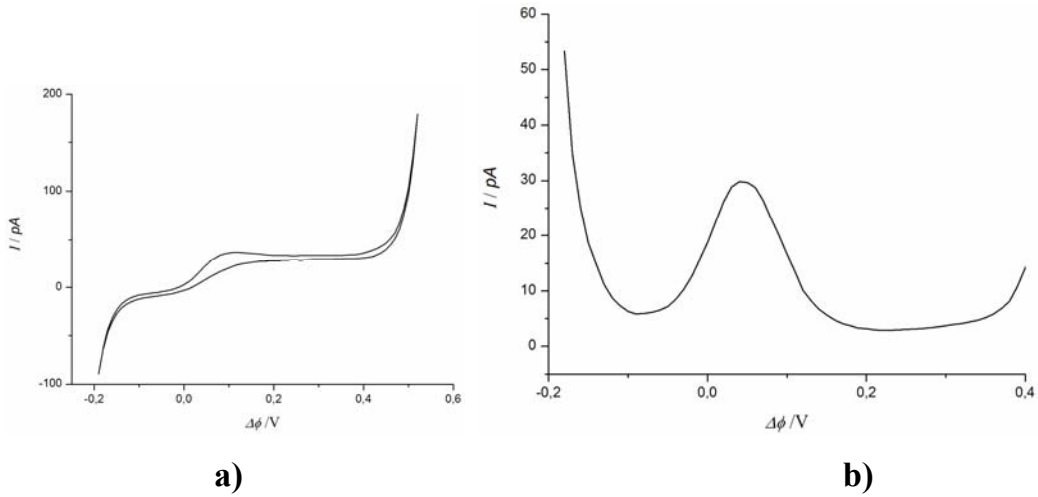
Organik referans su fazı; Organik çözücü ile polarizlenmeyen bir arayüz oluşturan bu su çözeltisi organik faz için referans çözelti görevi görmektedir.

Belirtilen çözelti konsantrasyonları sabit olan bu faz içerisinde de Ag/AgCl tel daldırılmıştır (referans elektrot).

Şekil.3.6'daki elektrokimyasal hücremizi test etmek için, literatürlerde tersinir transferi ile bilinen ve çalışmamız süresince iç referans olarak kullanılan tetraetil amonyum (TEA^+) iyonuna ait transfer pikleri öncelikle incelenmiştir. Bu deney için kullanılan elektrokimyasal hücre şeması ve elde edilen ölçümler aşağıda verilmiştir. TEA^+ iyonunun su fazında bulunmasından dolayı elde edilen asimetrik yapıya sahip dönüşümlü voltamogramdan, TEA^+ iyonuna ait Galvani transfer potansiyeli 40 mV (Trojanek ve ark. 2007) alınarak sonuçlarımız değerlendirilmiştir.



Şekil 3.7 Kullanılan elektrokimsayal hücre

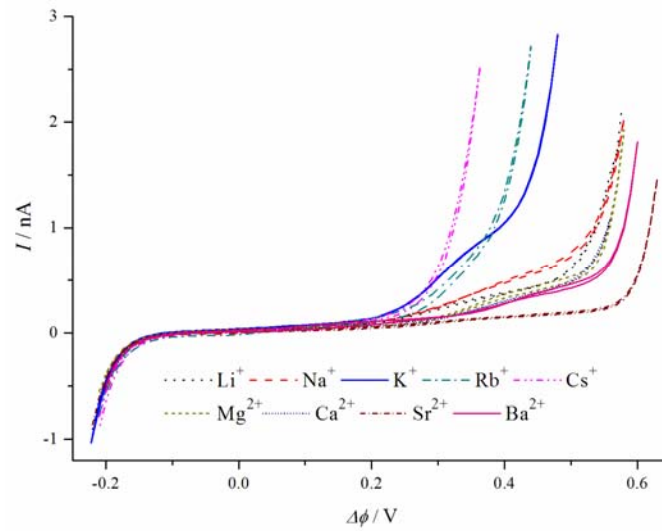
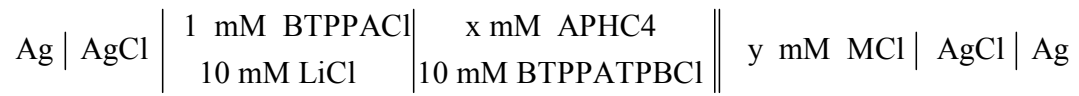


Şekil 3.8 400 μM TEA^+ iyonuna ait (a) dönüşümlü ve (b) diferansiyel puls voltamogramları

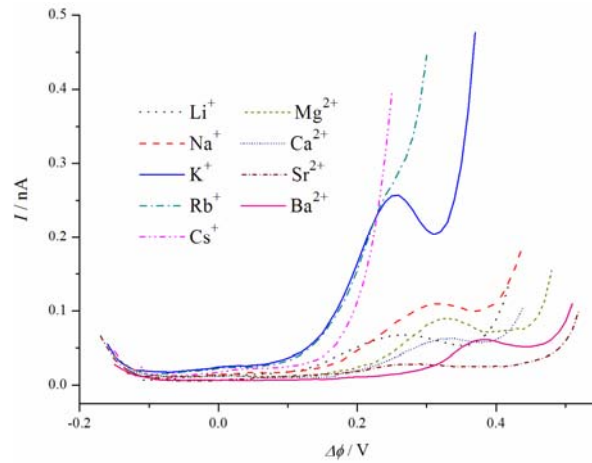
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

1,2-DCE fazında hidrofobik *APHC4* iyonoforunun ($\log P_{1,2-DCE} = 9,80$) kullanılarak, Hücre 1'de verilen elektrokimyasal hücreye göre elde edilen yardımcı iyon transfer reaksiyonlarına ait kararlı hal dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Hücre 1



Şekil 4.1 *APHC4* ile alkali ve toprak alkali metallerin su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ($x=1,0$ mM, $y=200$ mM)



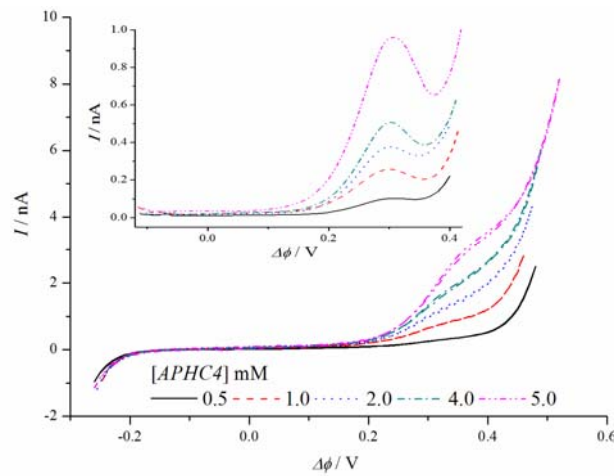
Şekil 4.2 APHC4 ile alkali ve toprak alkali metallerin su/1,2-DCE'den yardımcı transferlerine ait diferansiyel puls voltamogramları ($x=1,0$ mM, $y=200$ mM)

Potansiyel aralığının pozitif sınırı, kullanılan her bir metal iyonunun su fazından organik faza kendi transferi ile sınırlandırılmaktadır. Negatif sınır ise su fazının destek elektrolitinin anyonu (Cl^-) tarafından sınırlandırılmıştır. Hücre 1'in kullanıldığı ölçümlerde en uygun şartların, metal konsantrasyonu aşırı alınırken ($y=100$ mM), APHC4 konsantrasyonunun $x=1,0$ mM olduğu durumda elde edildiği görülmüştür. Bu ölçümlerde kullanılan mikropipetlerimiz de silanlanmış ve çaplar $3,0 \pm 0,1$ μm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.1'deki dönüşümlü voltamogramlardan görüldüğü gibi, Rb^+ , Cs^+ ve Sr^{2+} hariç diğer metal iyonları için yardımcı iyon transfer pikleri elde edilmiştir. Ancak, metal konsantrasyonları aynı olmasına rağmen, K^+ iyonuna ait olan yardımcı transfer piki diğer iyonlara göre daha düşük potansiyelde ve daha yüksek kararlı hal akımı sağlayacak şekilde gerçekleşmiştir. K^+ iyonu hariç diğer metal iyonlarının yardımcı transfer piklerinin oldukça zayıf olması (en fazla 46 piko amper) bu transferlerin analizini sağlıklı bir şekilde yapmamızı engellemektedir. Daha kuvvetli akım değerleri elde etmek için iyonofor konsantrasyonu artırılmasıyla yapılan çalışmalarımızda ise, transfer piklerinin yeterli miktarda artmaması ile birlikte sigmoidal yapılarının kaybolduğu görülmüştür. Wilke ve Wang (1999), bu türlü yardımcı iyon transfer piklerinin iyonofor ile metal iyonu arasındaki zayıf etkileşimden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yardımlı transferlere ait bu akım değerleri arasındaki fark, Şekil 4.2'de verilen diferansiyel puls voltamogramlarında

daha net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı, *APHC4* ile elde edilen yardımcı transferlerde detaylı çalışmalarımız K^+ iyonuna ait transfer piklerinin analizi ile yapılabilmektedir.

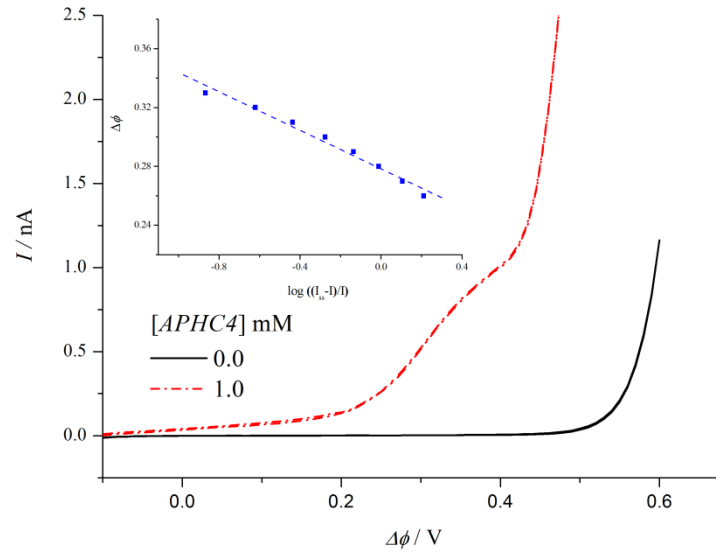
Çalışmamızın detaylı inceleme aşamasında, öncelikle Hücre 1'deki K^+ konsantrasyonunun aşırı tutulduğu ($y=100$ mM) şartlarda *APHC4*'ün konsantrasyonu 0,5-5,0 mM aralığında değiştirilmiş ve optimum iyonofor konsantrasyonu belirlenmiştir. Farklı *APHC4* konsantrasyonunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Kararlı hal akım (I_{ss}) değerlerinin iyonofor ile arttığı bu ölçümlerimizde sigmoidal yapının en iyi elde edildiği optimum iyonofor konsantrasyonu 1 mM olarak belirlenmiştir.

Daha önceki çalışmalarımızda da belirtildiği gibi iyonofor konsantrasyonu ile transfer potansiyelinin değişmemesi, yardımcı transfer esnasında oluşan host-guest kompleksinde iyonofor (*APHC4*) stokiometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir. Aksi takdirde, Eşitlik 1.29 ve 1.30'dan anlaşılacağı gibi iyonofor konsantrasyonunun artmasıyla transfer potansiyelleri daha küçük değerlere kayma gösterirdi. Bunun yanı sıra, metal konsantrasyonunun aşırı alındığı bu durumda elde edilen I_{ss} değerleri, Eşitlik 1.36'ya uygun olarak *APHC4*'ün organik fazdan arayüze difüzyonuyla sınırlandırıldığı için *APHC4*'ün 1,2-DCE fazından arayüze difüzyon katsayısı $(9,51 \pm 0,28) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Burada pipet dış ve iç çapı oranları ortalama olarak 1,48 olduğu için A faktörü 4,64 olarak alınmıştır.



Şekil 4.3 Farklı *APHC4* konsantrasyonlarındaki yardımcı K^+ transferine ait dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri ($y=100$ mM ve tarama hızı 50 mVs^{-1})

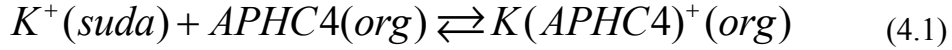
APHC4 ile elde edilen yardımcı transferlerin tersinirlik karakterizasyonlarını yapmak için transferlere ait karalı hal dönüşümlü voltamogramları detaylı olarak analiz edilmiştir. Şekil 4.4, 1,2-DCE fazından *APHC4* iyonoforu mevcut değilken (background) ve 1,0 mM *APHC4* bulunduğunda K^+ iyonu için elde edilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.



Şekil 4.4 Su/1,2-DCE arayüzünden K^+ iyonuna ait *APHC4* yardımcı transferine ait voltamogramlar ($x=0$ ve 1,0 mM, $y=100$ mM ve tarama hızı 50 mVs^{-1}) ve K^+ yardımcı transferi için $\Delta_o^w \phi$ ile $\log[(I_{ss} - I)/I]$ arasındaki değişim

Sigmoidal yapıya sahip yardımcı transfer piki gösteren sonuçlar transferin simetrik difüzyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Bu durum, deneysel şartlarımızda (metalin iyonofora göre aşırı olması) aşağıda doğrulanacak olan TIC/TID transfer mekanizmasının gerçekleşmesi ile mümkündür. Transferlerin tersinirlik karakterizasyonu yapmak için Eşitlik 1.39 göz önünde bulundurulmuş ve $\Delta_o^w \phi$ ile $\log[(I_{ss} - I)/I]$ arasında çizilen grafiğin eğimi $63,9 \text{ mV dec}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. (Şekil 4.4). Bu değer, *APHC4* ile elde edilen K^+ iyonuna ait yardımcı transferin de tersinir karaktere sahip tek yüklü (monovalent) bir iyon olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, iyonofor konsantrasyonu taramasında elde edilen sonuçlarla birleştirilirse oluşan kompleks stokiometrisinin $K(APHC4)^+$ şeklinde 1:1 oranında olduğunu ifade etmektedir. Buna göre hidrofobik *APHC4* ($\log P_{1,2-DCE} = 9,80$) ile elde

edilen K^+ iyonu yardımcı transfer reaksiyonu TIC/TID mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

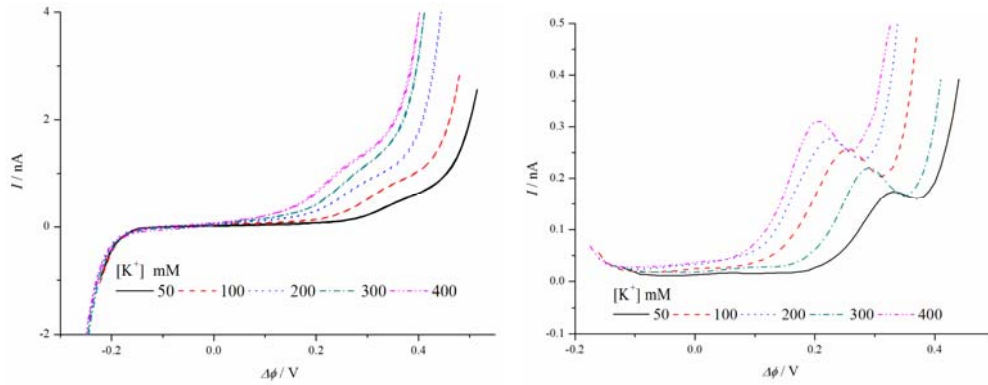


TIC/TID mekanizması için eşitlik 1.29-30'da verilen eşitliklerden türetilen ve aşırı metal konsantrasyonunda 1:1 stokiyometriye sahip transferler için geçerli olan Eşitlik 4.2 kullanılır (Wickens ve ark. 2000).

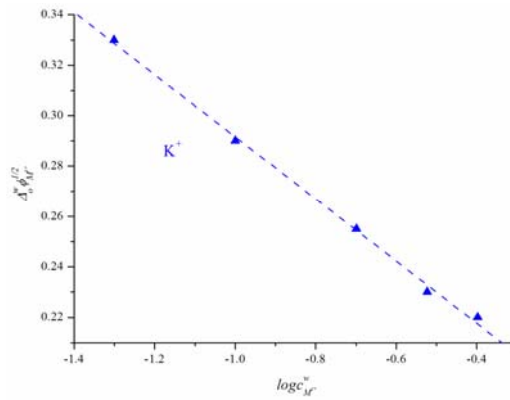
$$\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_L}{D_{ML+}} - \frac{RT}{zF} \ln(\beta_1^0 c_{M^{z+}}^w) \quad (4.2)$$

Burada, $\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{1/2}$ yardımcı transfere 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. Bu öngörü, TIC/TID mekanizması için 1:1 stokiyometriye sahip kompleksin gerçekleştiği yardımcı transferler için türetilen ve aşırı metal konsantrasyonunda geçerli olan Eşitlik 4.2'nin kullanılmasıyla doğrulanmıştır.

Yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ait mekanizmaların önerilmesinde, oluşan kompleksin kararlılık sabiti, iyon ve iyonoforun fazlardaki çözünürlüğü gibi birçok faktörün etkili olduğu bilinmektedir. TIC/TID mekanizması için 1:1 stokiyometriye sahip kompleksin gerçekleştiği düşünülen bu yardımcı transferi doğrulamak ve oluşum sabitini belirlemek için, *APHC4* konsantrasyonu sabitken ($x=1.0$ mM) K^+ konsantrasyonu 50-400 mM (y) aralığında değiştirilerek Hücre 1'de elde edilen dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Yardımlı transfere ait Galvani transfer potansiyelleri su fazındaki K^+ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla daha küçük değerlere kaymıştır.



Şekil 4.5 Farklı konsantrasyonlarındaki K^+ iyonunun yardımcı transferine ait dönüşümlü ve diferansiyel puls ölçümleri ($x=1,0$ mM ve $y=50-400$ mM)



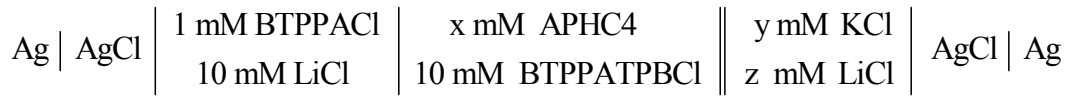
Şekil 4.6 *APHC4* ile yardımcı K^+ transferine ait Galvani transfer potansiyellerinin aşırı metal konsantrasyonu ile değişimi ($x=1,0$ mM ve $y=50-400$ mM)

Eşitlik 4.2'ye göre, K^+ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun logaritması ile yardımcı transferin Galvani transfer potansiyelleri arasında çizilen grafiğin (Şekil 4.6) doğrusal bir değişim göstermesi öngörülen TIC/TID mekanizmasını doğrulamakla beraber oluşan kompleks stokiometrisinin de 1:1 olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elde edilen eğimin 123 mV dec^{-1} değerine sahip olduğu görülmüştür ki, daha önceki transferlerde bahsedildiği gibi bu değer yardımcı transfer sonucu oluşan kompleksin tek yüklü (monovalent) olduğunu doğrulamaktadır. Bu eşitliğe ait doğrusal lineer regresyon denkleminin kullanılmasıyla kesim noktası ve Eşitlik 4.2'nin kullanılmasıyla, TIC/TID mekanizmasına göre 1,2-DCE fazında oluşan $K(APHC4)^+$ kompleksinin oluşum sabitinin logaritmik değeri ($\log \beta_1^0$) 6,32 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, çalışması yapılan diğer iyonoforlar için elde edilenlere göre daha büyüktür. Bu sonuç da K^+ iyonunun daha düşük potansiyel

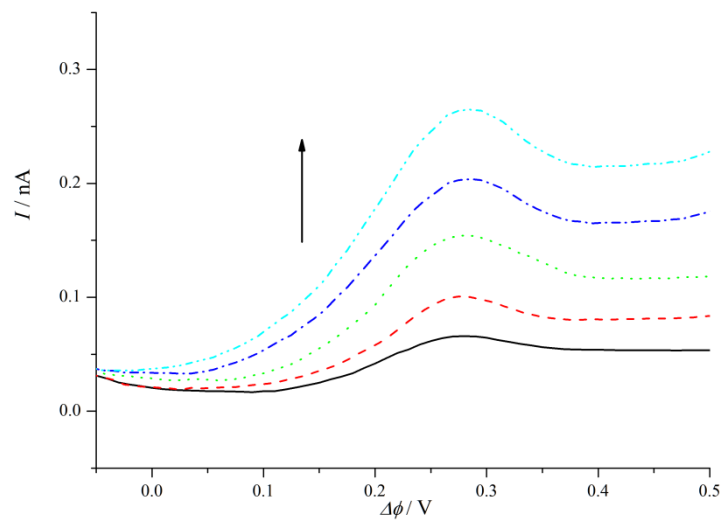
değerler almasını doğrulamakla beraber, *APHC4* iyonoforunun alkali metallerden K^+ iyonu için daha seçici özellik gösterdiğini ifade etmektedir.

APHC4 iyonoforunun alkali ve toprak alkali metallerin içerisinde Rb^+ , Cs^+ ve Sr^{+2} hariç bütün iyonlar için yardımcı transfer piki göstermesine rağmen, daha önce belirtildiği gibi K^+ iyonuna karşı daha seçici olması ve buna ait yardımcı transfer pikinin diğerlerinden yeterince farklı potansiyel değeri almasından dolayı, Hücre 2 kullanılması ile K^+ iyonu için seçici amperometrik sensör özelliği incelenmiştir.

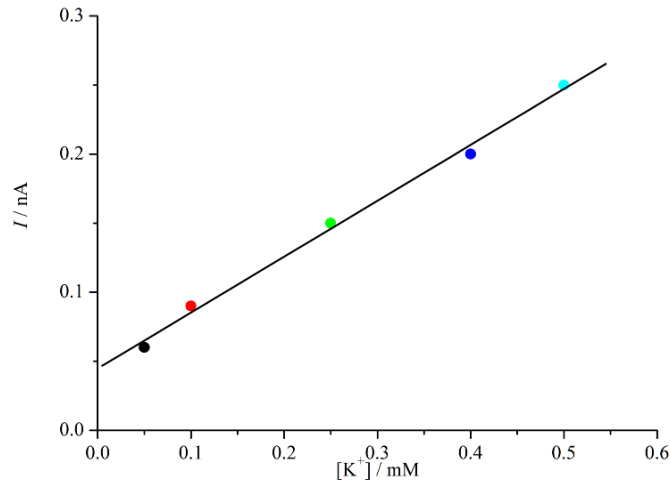
Hücre 2



Oldukça zayıf bir yardımcı transfer pikine sahip olan Li^+ iyonu, transfer potansiyelinin de K^+ iyonunkinden uzak olmasından dolayı su fazında destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Burada, K^+ iyonunun akımı sınırlandıran tür olmasını sağlamak için, aşırı iyonofor konsantrasyonunda ($x=10 \text{ mM}$) diferansiyel puls ölçümleri alınmıştır. K^+ konsantrasyonu (y) $50\text{-}500 \text{ }\mu\text{M}$ aralığında değiştirilmiştir. Elde edilen puls voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

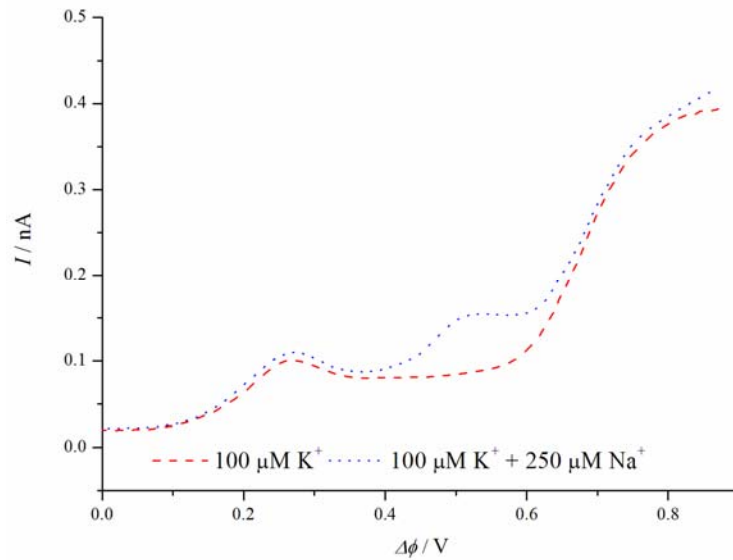


Şekil 4.7 APCH4’ün kullanıldığı Hücre 2 ile K^+ iyonu için amperometrik diferansiyel puls voltamogramları; $x=10 \text{ mM}$, $y=50\text{-}500 \text{ }\mu\text{M}$ and $z=1,0 \text{ mM}$



Şekil 4.8 K⁺ iyonu için elde edilen kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.7'den görülebileceği elde edilen akımlar su fazında bulunan K⁺'nin miktarı ile artış göstermiş ve buna ait kalibrasyon eğrisinin (Şekil 4.8) eğimi 3,03 nA mM⁻¹ ve kolerasyon katsayısı (R²) 0,9988 olarak tespit edilmiştir. Daha düşük konsantrasyonlarda pik analizi mümkün değilken, yüksek konsantrasyonlarda ise sapmalar görülmüştür. Bu ölçümlerde su fazında bulunan Li⁺ iyonu ise pozitif potansiyel sınırını belirlemiştir.



Şekil 4.9 Hücre 2'de organik fazdaki aşırı APHC4 konsantrasyonunda (x=10 mM) ve su fazında belirtilen iyonların bulunduğu zaman elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, alkali metallere yardımcı transferi elde edilen diğer bir metal iyonu olan Na^+ iyonunun etkisini incelemek için Hücre 2 kullanılmıştır. Burada destek elektrolit olarak su fazında 1,0 mM Li^+ iyonu bulunurken, 100 μM K^+ iyonunun konsantrasyonu sabit tutulmuş ve Na^+ iyonu konsantrasyonu değiştirilmiştir. Elde edilen diferansiyel puls voltamogramında, 270 mV'da gözlenen K^+ iyonuna ait yardımcı transferin yanı sıra 530 mV'da Na^+ iyonuna ait yardımcı transfer pikini eş zamanlı olarak elde edilmiştir. K^+ iyonuna göre daha zayıf elde edilen bu transfer pikinin yeterince farklı bir potansiyelde ortaya çıkması, K^+ iyonunun amperometrik analizi için kullanılan transfer pikini örtmemiştir. Bu durumda yardımcı transferi elde edilen Na^+ iyonunun varlığında da K^+ iyonunun analizini yapmamıza imkân tanımıştır. Şekil 4.9'da, Hücre 2 kullanılarak su fazında standart olarak seçilen 100 μM K^+ transferine karşılık, su fazında 0,10 mM K^+ ve 0,25 mM Na^+ içeren bir numune için elde edilen yardımcı transfer pikleri görülmektedir. Çalışmalarımızda 250 μM Na^+ iyonu konsantrasyonuna kadar K^+ iyonunun amperometrik analizi için anlamlı bir etki gözlenmemiştir (<%5). Ayrıca, K^+ ve Na^+ iyonlarının eş zamanlı analizi için gerçekleştirilen çalışmalarımızda ise, Na^+ iyonuna ait pik zayıf olmasından dolayı, çalışılan aralıklarda amperometrik analizinin mümkün olmadığı görülmüştür. Diğer taraftan, yardımcı transferleri elde edilen toprak alkali metaller için (Sr^{2+} hariç diğerleri) bu değer 300 μM olarak, Sr^{2+} için ise 1,2 mM olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki mikro arayüzde (μ ITIES), alkali ve toprak alkali metal bazı iyonlarının çeşitli kaliksaren türevleri ile yardımcı transferleri çalışılmıştır. Su/organik çözücü arayüzü oluşturmak için organik çözücü olarak 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) kullanıldı. Çünkü gerçekleştirilen deneysel şartlarda (hücre tasarımı, silanlama vb.) ve kullanılan iyonoforlara bağlı olarak (dağılım katsayısı vb.) en uygun çözücünün 1,2-DCE olduğu belirlenmiştir. Çözücünün belirlenmesiyle birlikte, potansiyel aralığının ayarlanmasında oldukça etkili olan fazlardaki destek madde türleri yapılan deneylerle seçilmiştir. Su fazı için çalışma şartlarına göre değişirken, yapılan deneylerle 1,2-DCE fazı için en uygun olan destek maddenin bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat (BTPPATPBCl) olduğu görülmüştür. Hücreye yerleştirilecek olan elektrotlardan platin elektrot ticari olarak temin edilirken, Ag/AgCl elektrotlar özel olarak temin edilen gümüş tellerden elektroliz yoluyla elde edilmiştir. Mikro arayüzün oluşturulması için kullanılacak olan mikropipetler, proje kapsamında temin edilen mikropipet çekici (puller) sistemi ile borosilikat cam pipetlerden hazırlanmıştır. Düzgün bir arayüz sağlayabilmek için kullanılan bu cihaz ile mikropipet çekimi, cihaza ait ayarlanabilir (veya özel) programların kullanıldığı oldukça karmaşık ve verimi %70 olan bir aşamadır. Birçok parametrenin etkili olduğu bu aşamada en önemlilerinden biri, cihazla çekilecek olan borosilikat cam pipetlerin seçimidir. Bu konu ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 3.4.2'de verilmiştir. Sonuç olarak, yapılan denemelerde çalışmaya en uygun uç boyutunun 3 μ m civarı olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın yapılması esnasında karşılaşılan zorluklardan en önemlisi mikropipetlerin hazırlanmasında ve sıvı fazla doldurulmasında ortaya çıkmıştır. Çünkü, mümkün olduğunca düzlemsel bir arayüz gerektiren μ ITIES çalışmalarında, burada oluşan deney hatası transferlerin karakterizasyonunu doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tersinir karaktere sahip tetrametil amonyum iyonlarının (TMA^+ vb.) voltamogramları, düzlemsel olmayan bir arayüzde çalışıldığında yarı tersinir karakterde elde edilmektedir. Bundan dolayı, düzlemsel arayüzü sağlamak

için hücrenin tasarımı ve doldurulması oldukça dikkat gerektirmektedir. Burada en büyük rol cam mikropipetlerin silanlanması olmuştur. 1,2-DCE çalışmalarında dış tabaka silanlanmaktadır. 1,2-DCE ile yapılan deneyler için gereken silanlama işleminde başarıya ulaşılmıştır. Ancak, ölçümlerdeki tekrarlanabilirliği etkileyen bu basamağın oldukça fazla titiz çalışma gerektirdiği görülmüştür. Her bir pipet için yaklaşık 20 dakika sürenin harcandığı bu aşamada, silan çözeltisinin iç tabakaya bulaşması ölçüm değerlerini oldukça etkilemektedir.

μ ITIES ölçümleri için gerekli elektrokimyasal hücre hazırlandıktan sonra, mevcut potansiyostat ile dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls teknikleri kullanılarak sıvı/sıvı arayüzden hedeflenen iyon transfer çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Alkali ve toprak alkali metallerin yardımcı transferlerinin hedeflendiği çalışmamızda, organik fazda bulunan iyonofor olarak çeşitli yapılara sahip kaliksaren türevleri kullanılmıştır. Bu amaçla, daha önce sentezlenen kaliksaren türevlerinin yanı sıra ilk defa proje kapsamında sentezlenen türev de ortak çalıştığımız organik grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Sonuç olarak 10 farklı kaliksaren türevi temin edilmiş ve yardımcı transferleri incelenmiştir. Temin edilen kaliksaren türevlerinden *APHC4*, çalışma amacımıza uygun sonuçlar vermiş ve ilk defa sentezlenmiştir. Detaylı sentez ve yapısal analiz bilgileri Bölüm 3.4'de verilmiştir. Sonuç olarak çalışmamızda, alkali ve toprak alkali metallerinin bazıları ile yardımcı iyon transfer piki veren bir adet kaliksaren türevi, *5,11,17,23-tetratersiyer-butyl-25,27-bis(2' amino-metilpiridin)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (APHC4)* 1,2-DCE fazında iyonofor olarak kullanıldı. Diğer türevlerden bazıları organik fazda çözünmezken, çözünenler ise analize uygun herhangi bir yardımcı iyon transfer reaksiyonu vermemiştir. Yani, 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.

μ ITIES sisteminde gerçekleşen yardımcı iyon transfer mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle bilinmesi gereken ve en önemli faktörlerden biri olan iyonoforların dağılma katsayısını ($\log P$) tespit etmek için iki farklı yöntem kullanıldı. Dağılma katsayısının değerine göre uygulanabilen spektrofotometrik metotlardan biri

olan “shake flask metodu”yla yapılan denemelerde herhangi bir iyonoforun dağılma katsayısı deneysel olarak belirlenememiştir. Bu sonuç, iyonoforların dağılma katsayılarının deneysel olarak belirlenme sınırlarının (± 4) dışında olduğunu göstermiştir. Bu metotla dağılma katsayıları belirlenemeyen iyonoforlara ait değerler, benzer çalışmalarda olduğu gibi özel bilgisayar yazılımlarının kullanılması ile teorik olarak hesaplanmıştır. Bu değer *APHC4* için 9,80 olarak tespit edilmiştir.

Dağılma katsayıları belirlenen hidrofobik iyonoforların kullanılması ile elde edilen yardımcı iyon transfer reaksiyonları, farklı deneysel şartlarda dönüşümlü voltametriyle detaylı olarak incelenmiştir. Burada kullanılan genel elektrokimyasal hücreler, her bir yapıya ait sonuçların değerlendirildiği Bölüm 4’de verilmiştir. *APHC4* iyonoforuyla elde edilen alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yardımcı transferleri farklı metal konsantrasyonlarında ve farklı iyonofor konsantrasyonlarında detaylı olarak çalışılmıştır. Bu yardımcı iyon transfer reaksiyonlarının karakterizasyonlarının yapılmasının ardından, arayüz transfer mekanizmaları belirlenmiştir. Transfer mekanizmalarına ait eşitliklerin (Eşitlik 1.29-1.30) kullanılmasıyla da oluşan kompleksin stokiyometrisi ve oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Seçici olduğu düşünülen yapılar kullanılarak transfer olan iyonun amperometrik analizi için aşırı iyonofor konsantrasyonlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarımızda, daha düşük konsantrasyonlara ulaşabilmek için diferansiyel puls voltametrisi kullanılmıştır. Bu noktada interferans gösteren türler de incelenmiştir. Elde edilen yardımcı transferin, *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)/ Arayüzde dekompleksleşme ile transfer(TID)* mekanizmasına uygun olarak 1:1 stokiyometriye sahip kompleks oluşumuyla gerçekleştiği görülmüştür. Çalışılan metal iyonlarının çaplarının küçük olduğu düşünüldüğünde elde edilen stokiyometrik oranlar literatürlerle uyum içerisindedir. Literatürdeki kaliksaren türevlerine göre daha düşük oluşum sabiti değerlerine sahip olduğu belirlenen iyonoforumuzun, çalışılan iyonlar için daha seçici bir özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Özellikle, diğer sensör çalışmalarında diğer iyonlara interferansı yüksek olan K^+ iyonu için seçici transferlerin elde edilmiş olmasının çalışmanın değerini arttırdığı düşüncesindeyiz. Bunun yanı sıra, elde edilen yardımcı transferlere bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayılarının, diğer metotlarla (polagrafik vb.) elde

edilen değerlerle büyük uyum içinde olması bu çalışmaların diğer analitik uygulamalar için de kullanılabilceğini göstermektedir.

Makro sıvı/sıvı arayüzlere göre μ ITIES alışmaları, ohmik potansiyel düşüşü problemlerinin minimize edilmesi (4 elektrot yerine 3 veya 2 elektrot kullanılması), kütle transferinin yüksek olmasından dolayı (küresel difüzyon dolayısıyla) daha düşük konsantrasyonlara ulaşılması ve daha küçük hacimlerde çalışılması gibi avantajlarından dolayı daha fazla ilgi çekmektedir. Bunun yanı sıra, iyonoforların seçicilik özelliğine göre interferansları yüksek iyonların eř zamanlı amperometrik analizine imkân tanınması bakımından potansiyometrik sensörlere göre de ön plana çıkmaktadır. Sonuç olarak, dünyada oldukça geniş uygulama alanına sahip μ ITIES elektrokimyası zerine Türkiye’de gerçekleştirilen ilk çalışmalardan biri olan çalışmamızın ileride bu alanda yapılacak alışmalar için temel oluşturacağı kanaatindeyiz.

6. REFERANSLAR

- AKGEMCI E.G., Bingol H., Ersoz M., Stibor I., Facilitated Transfer of Alkali Metal Ions by a Tetraester Derivative of Thiacalix[4]arene at the Liquid-Liquid Interface, *Electroanalysis*, 20, 1354-60 (2008).
- ARENA G., Contino A., Gulino F.G., Magri A., Sciotto D., Ungaro R., Complexation of small neutral organic molecules by water soluble calix[4]arenes, *Tetrahedron Lett.*, 41, 9327-30 (2000).
- ARORA V., Chawla H.M., Singh S.P., *Calixarenes as sensor materials for recognition and separation of metal ions*, Arkivoc 2007 ii, 172-200 (2007).
- ASHRAM M., Synthesis of calix[4]crowns containing soft donor atoms and a study of their metal-cation binding properties: highly selective receptors for Cu^{2+} , *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1662-8 (2002).
- ASFARI M.Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J., *Calixarenes*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands (2001).
- BEATTIE P.D., Delay A., Girault H.H., 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, 167-75 (1995a).
- BEATTIE P.D., Delay A., Girault H.H., Investigation of the Kinetics of Ion and Assisted Ion Transfer by the Technique of *ac* Impedance of the Micro-ITIES, *Electrochim. Acta*, 18, 2961-69 (1995b).
- BENİ, V., Ghita, M.ve Arrigan, D.W.M. Cyclic and pulse voltammetric study of dopamine at the interface between two immiscible electrolyte solutions., *Biosensors and Bioelectronics*, 20: 2097-2103 (2005)
- BENVIDI A., Lanjwani S.N., Ding Z., Cd^{2+} transfer across water/1,2-dichloroethane microinterfaces facilitated by complex formation with 1,10-Phenanthroline, *Electrochim. Acta*, 55, 2196-2200 (2010).
- BİNGÖL, H., *Bazı Geçiş Metal İyonlarının Sıvı/Sıvı Arayüzden Tiyosemirkarbazon Yardımlı Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi*, (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi A. K. Eğitim Fakültesi, (2007).
- BINGOL H., Akgemci E.G., Ersoz M., Atalay T., Electrochemical Investigation of Heavy Metal Ion Transfer Across the Water/1,2-Dichloroethane Interface Assisted by 9-Ethyl-3 Carbazolecarboxaldehyde-Thiosemicarbazone, *Electroanalysis*, 19, 12, 1327-33 (2007).
- BENJAMİN, I., *J. Chem. Phys.*, 261, 1558 (1993).
- BASAEZ, L. ve Vanysek, P., Transport studies of beta-lactam antibiotics and their degradation products across electrified water/oil interface, *Journal of*

Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 19: 183–192 (1999)

- BOUCHARD, G., Carrupt, P.A., Testa, B., Gobry, V. ve Girault H.H. Lipophilicity and Solvation of Anionic Drugs, *Chem. Eur. J.* 15: 3478-3484 (2002)
- CAMMANN K., Ahlers B., Henn D., Dumschat C., Shulga A.A., New sensing principles for ion detection, *Sensors ve Actuators*, B35-36, 26-31 (1996).
- CAMPBELL J.A., Girault H.H., Steady-state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interface, *J. Electroanal. Chem.*, 266, 465-73 (1989).
- CRAM D.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 1009 (1988).
- CHEN Y., Yuan Y., Zhang M., Li F., Sun P., Gao Z., Shao Y., 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 (2004).
- CREMER M., Über die Urasche der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten, *Z. Biol.*, 47, 562-608 (1906).
- DALE S.E.C., Unwin P.R., Polarised liquid/liquid micro-interfaces move during charge transfer, *Electrochem. Comm.*, 10, 723-6 (2008).
- DING, Z., Spectroelectrochemistry and photoelectrochemistry of charge transfer at liquid/liquid interfaces, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland.(1999).
- DURMAZ M., Alpaydin S., Sirit A., Yilmaz M., Chiral Schiff base derivatives of calix[4]arene: synthesis and complexation studies with chiral and achiral amines, *Tetrahedron: Asymm.*, 17, 2322-27 (2006).
- DWYER P., Cunnane V.J., 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 (2005).
- FAN R., Wang X., Semi-differential cyclic voltammetry of cadmium ion transfer across the water/nitrobenzene interface facilitated by 2,2'-bipyridine, *J. Electroanal. Chem.*, 261, 77-88 (1989).
- FRANKE U., Munk A., Wiese M., Ionization Constants and Distribution Coefficients of Phenothiazines and Calcium Channel Antagonists Determined by a pH-Metric Method and Correlation with Calculated Partition Coefficients, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88, 1999-2005 (1998).
- FERMÍN, D. J., Dung Doung,, H., Ding, Z., Brevet, P.F., Girault, H. H. *Electrochem. Com.*, 1: 29 (1999).
- GAVACH C., Mlodnicka T., Gustalla J., Overvoltage phenomena at interfaces between organic and aqueous solutions, *C.R. Acad. Sci.*, C266, 1196-1202 (1968).
- GAVACH, C., Henry, F. Chronopotentiometric investigation of the diffusion overvoltage at the interface between two non-miscible solutions *J.*

- Electroanal. Chem. 54: 361-370 (1974).
- GAVACH C., Seta P., Depenoux B., 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, 225-35 (1977).
- GAVACH, C., Sandeaux, R., Seta, P. 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 (1978).
- GIRAULT H.H., Schiffrin D.J., Thermodynamic surface excess of water and ionic solvation at the interface between immiscible liquids, *J. Electroanal. Chem.*, 150, 43-9 (1983).
- GIRAULT, H. H.; Schiffrin, D. J. Electrochemistry of Liquid-Liquid Interfaces. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1-141 (1989).
- GIRAULT H.H., Schiffrin D.J., Thermodynamics of polarised interface between two immiscible electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 170, 127-141 (1984).
- GOBRY V., *Ion transfer of acids and bases*, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (2001).
- GRUNWALD, E., Baughman, G., Kohnstam, G. 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 (1960)
- GUSTALLA, J. *Proc. 2nd Int. Cong. Sur. Act.*, 3: 112 (1957).
- GUTSCHE C.D., Nam K.C., Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes, *Am. Chem. Soc.*, 110, 6153-62 (1988).
- GUTSCHE C.D., *Calixarenes Revisited, in Monographs in Supramolecular Chemistry*, ed. JF Stoddart, Royal Society of Chemistry, London, (1998).
- HAN X., Zhang Z., Dong, S., Wang E., Facilitated Ion-Transfer of Sodium Cation by (Anthraquinone-1-yloxy) methane-15-crown-5 Across the Water/1,2-Dichloroethane Micro interface, *Electroanalysis*, 16, 1014-18 (2004).
- HERZOG G., 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, 109-14 (2008).
- 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, 91-7 (1980).
- HOMOLKA D., Holub K., Marecek V., Facilitated ion transfer across the

- water/nitrobenzene interface Theory for single-scan voltammetry applied to a reversible system, *J. Electroanal. Chem.*, 138, 29-36 (1982).
- HUNDHAMMER B., Solomon H., Alemu H., Investigation of the ion transfer across the water nitrobenzene interface by ac cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 179-83 (1983).
- IGLESIAS R.A., Dassie S.A., Competitive facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 533, 1-17 (2002).
- ITAGAKI M., Ono T., Watanabe K., Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions, *Electrochim. Acta*, 44, 4365-71 (1999).
- JAY D., Cantley L., Structural Aspects of the Red Cell Anion Exchange Protein, *Annu. Rev. Biochem.*, 55, 511-38 (1986).
- JING P., He S., Liang Z., Shao Y., Charge-transfer reactions at liquid/liquid interfaces and their applications in bioassays, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 428-32 (2006).
- KAKUTANI T., Osakai T., Senda M., A Potential-step Chronoamperometric Study of Ion Transfer at the Water/Nitrobenzene Interface, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 4, 991-6 (1983).
- KAKUTANI, T., Y. Nishiwaki, T. Osakai and M. Senda, On the Mechanism of Transfer of Sodium Ion across the Nitrobenzene/Water Interface Facilitated by Dibenzo-18-crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (3): 781-788 (1986).
- KONG, Y.T., Kakuichi, T. Electrochemical determination of the lipophilicity scale of arenediazonium ions based on the ion transfer across the liquid/liquid interface. *J. Electroanal. Chem.*, 483: 22-28 (2000).
- 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., Upper Rim Allyl- and Arylazo-Coupled Calix[4]arenes as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for Hg²⁺ Ion, *J. Org. Chem.*, 70, 2912-20 (2005).
- KATANO, H. ve Senda, M. , 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.(1999)
- KATANO H., Kuboyama H., Senda M., 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, 117-23 (2000).
- KONOVALOV A. I., Antipin I. S. , Mustafina A. R. , Soloveva S. E., Podyachev S. N. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 30, No. 4, 227 (2004).
- KORYTA J., Vanysek P., Brezina M., Electrolysis with electrolyte dropping electrode: II. Basic properties of the system, *J. Electroanal. Chem.*, 75, 211-28 (1977).

- KORYTA J., Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions, *Electrochim. Acta*, 24, 293-300 (1979).
- KORYTA J., Electrochemical Polarization Phenomena at The Interface of 2 Immiscible Electrolyte-Solutions-II. Progress Since 1978, *Electrochim. Acta*, 29, 4, 445-52 (1984).
- KUBOTA Y., Katano, H ve Senda M., 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 (2001).
- LAGGER G., *Tape electrodes for heavy-metal analysis*, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (1998).
- LEE H.J., *Ion transfer reactions across micro-liquid/liquid interfaces: fundamental studies and applications*, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (1999).
- LIU B., Mirkin M.V., Electrochemistry at Microscopic liquid/liquid interfaces, *Electroanalysis*, 12, 1433-46 (2000).
- LIU B., Mirkin M.V., Charge transfer reactions at the liquid/liquid interfaces, *Analytical Chemistry*, 1, 670-77 (2001).
- LUDWIG R., Calixarenes in analytical and separation chemistry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 103-28 (2000).
- MATASUDA H., Yamada Y., Kanamori K., Kudo Y., Takeda Y., 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 (1991).
- MOUSAVI M.F., Sahari S., Alizadeh N., Shamsipur M., Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6, *Anal. Chim. Acta*, 414, 189-195 (2000)
- OHDE H., Uehara A., Yoshida Y., Maeda K., Kihara S., Some factors in the voltammetric measurement of ion transfer at the micro aqueous organic solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 496, 110-7 (2001).
- OSBORNE M.D., Shao Y., Pereira C.M., Girault H.H, Micro-hole interface for the amperometric determination of ionic species in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 364, 155-61 (1994).
- QIAN Q., Wilson G.S., Bowman-James K., Girault H.H., MicroITIES Detection of Nitrate by Facilitated Ion Transfer, *Anal. Chem.*, 73, 497-503 (2001).
- PARKER, A. J. Solvation of ions—enthalpies, entropies and free energies of transfer, *Electrochim. Acta* 21: 671 (1976).
- PETTY, H.R. *Molecular Biology of Membranes. Structure ve Function*, Plenum, Press: New York, (1993)
- PAULSON, J.C. Glycoproteins: what are the sugar chains for?, *Trends Biochem.*

- Sci., 14: 272-276 (1989).
- REYMOND F., Steyaert G., Carrupt P.-A., Testa B. and Girault H.H. 1996, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, 11951, (1996).
- REYMOND, F. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces to determine lipophilicity of drugs and ionisable compounds, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland.(1997)
- REYMOND F., Lagger G., Carrupt P.A., Girault H.H., Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces. Part II. Use of the convoluted current for the calculation of the association constants and z for an amperometric determination of the stoichiometry of ML_j complexes, *J. Electroanal. Chem.*, 451, 59-76 (1998a).
- REYMOND F., Carrupt P.-A., Girault H.H., 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 (1998b).
- REYMOND, F., Carrupt, P.A., Testa, B., Girault, H.H. Charge ve delocalisation effects on the lipophilicity of protonable drugs. *Chem. Eur. J.*, 5: 39–47 (1999)
- REYMOND F., Fermin D., Lee H.J., Girault H.H., Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications, *Electrochim. Acta*, 45, 2647-62 (2000).
- SAMEC Z., Marecek V., Koryta J., Khalil M.W., Investigation of Ion Transfer Across the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions by Cyclic Voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 393-7 (1977).
- SAMEC Z., Marecek V., Weber J., Detection of an electron transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions by cyclic voltammetry with four-electrode system, *J. Electroanal. Chem.*, 96, 245-7 (1979a).
- SAMEC Z., Weber J., Marecek V., 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, 841-52 (1979b).
- SAMEC Z., Marecek V., Weber J., 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, 11-8 (1979c).
- SAMEC Z., Marecek V., Weber J., 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, 265-83 (1982).
- SAMEC Z., Electrical double layer at the interface between two immiscible

- electrolyte solutions, *Chem. Rev.*, 88, 4, 617-32 (1988).
- SAMEC, Z. ve Papoff, P., Electrolyte dropping electrode polarographic studies. Solvent effect on stability of crown ether complexes of alkali-metal cations, *Anal. Chem.*, 62: 1010 (1990).
- SAMEC Z., Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, 76, 12, 2147-80 (2004).
- SAMEC Z., Samcova E., Girault H.H., Ion Amperometry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions in View of Realizing the Amperometric Ion-Selective Electrode, *Talanta*, 63, 21-32 (2004).
- SCHARIFKER B.R., *Microelectrode Techniques in Electrochemistry*, 22, Ed: Bockris J.O.M., Conway B., White R., Plenum Press, New York, (1992).
- SCHMICKLER W., A model for assisted ion transfer across liquid vertical bar liquid interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 460, 1-2, 144-8 (1999).
- SCHOLZ F., *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*, 2. Baskı, Springer London, New York, (2005).
- SENDA M., Kakiuchi T., Osakai T., Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Electrochim. Acta*, 36, 253-62 (1991).
- SENDA, M. ve Yamamoto, Y., *Amperometric ion-selective electrode sensors: A.G. Volkov, D.W. Deamer, Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
- SEYDEL J.K., Coats E.A., Cordes H.P., Wiese M., Drug membrane interactions and their importance for drug transport, distribution, accumulation, efficacy and resistance, *Arch. Pharm.*, 327, 601-10 (1994).
- SHAO Y., Osborne M.D., Girault H.H., Assisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes, *J. Electroanal. Chem.*, 318, 101-9 (1991a).
- SHAO Y., Stewart A.A., Girault H.H., 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, 2593-7 (1991b).
- SHAO Y., Girault H.H., Facilitated sodium transfer from aqueous electrolytes to resistive media, *J. Electroanal. Chem.*, 334, 203-11 (1992).
- SHAO Y., Mirkin M.V., 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, 8103-4 (1997).
- SHAO Y., Mirkin M.V., Voltammetry at Micropipet Electrodes, *Anal. Chem.*, 70, 3155-61 (1998).
- SILVA F., Sousa M.J., Pereira C.M., Electrochemical study of aqueous-organic gel micro interfaces, *Electrochim. Acta*, 42, 3095-103 (1997).

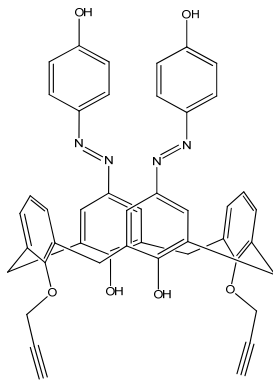
- SIRIT A., Kaliksarenin kiral amit türevlerinin sentezi, silika jel veya silan bileşikleri üzerine immobilizasyonu ve uygulamaları, *TBAG- 106T091* (2010).
- SINRU, L., Zaofan, Z. ve Freiser, H., Potassium ion transport processes across the interface of an immiscible liquid pair in the presence of crown ethers *J. Electroanal. Chem.*, 210: 137-146 (1986)
- SOLOMON T., Bard A.J., 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, 2787-90 (1995).
- STARKE, C.M., Liotta, C.L. ve Halpern, M. Phase Transfer Catalysis, Chapman & Hall, New York, (1994).
- STEPHENSON M.J., Holmes S.M., Dryfe R.A.W., A novel approach to the elucidation of facilitated ion transfer mechanisms at the liquid/liquid interface, *Electrochem. Comm.*, 6, 294-8 (2004).
- STEWART A.A., Taylor G., Girault H.H., McAleer J., Voltammetry at microITIES supported at the tip of a micropipette: Part I. Linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 296, 491-515 (1990).
- STEWART A.A., Shao Y., Pereira C. M., Girault H.H., Micropipette As A Tool For The Determination of The Ionic Species Limiting The Potential Window At Liquid/Liquid Interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 305, 135-9 (1991).
- STEYAERT G., Lisa G., Carrupt P.A., Testa B., Reymond F., Girault H.H., Intermolecular forces expressed in 1,2-dichloroethane–water partition coefficients, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 401-6 (1997).
- STRUTWOLF J., Scanlon M.D., Arrigan D.W.M., The performance of differential pulse stripping voltammetry at micro-liquid-liquid interface arrays, *J. Electroanal. Chem.*, 641, 1-2, 7-13 (2010).
- SU B., Zhang S., Yuan Y., Guo J., Gan L., Shao Y., Investigation of Ion Transfer Across the Micro-Water/Nitrobenzene Interface Facilitated a Fullerene Derivative, *Anal. Chem.*, 74, 373-78 (2002).
- SU B., Shao Y., Mechanisms of sodium and potassium ion transfer facilitated by dibenzo-15-crown-5 across the water / 1,2-dichloroethane interface using micropipettes, *Chin. Sci. Bull.*, 47, 1325-9 (2002).
- SU B., Abid J.P., Fermin D.J., Girault H.H., Hoffmannova H., Krtil P., Samec Z., Reversible Voltage-Induced Assembly of Au Nanoparticles at Liquid/Liquid Interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 915-9 (2004).
- SU B., *Assembly and reactivity of nanoparticles at liquid/liquid interfaces*, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (2006).
- SUN Z., Vanysek P., Electrochemical determination of lead and lead ion transfer at liquid-liquid interfaces, *Anal. Chim. Acta*, 228, 241-9 (1990).

- SUN Z., Wang E., A new electrochemical method based on transfer at a liquid/liquid interface: Determination of barium and strontium, *Talanta*, 35, 673-7 (1988)
- TAYLOR G., Girault H.H., Ion transfer reactions across a liquid/liquid interface supported on a micropipette tip, *J. Electroanal. Chem.*, 208, 179-183 (1986).
- 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., Virtual Computational Chemistry Laboratory – Design and Description, *J. Comput. Aid. Mol. Des.*, 19, 453-63 (2005).
- TETKO I.V., Tanchuk V.Y., *Virtual Computational Chemistry Laboratory*, VCCLAB 2006, <http://146.107.217.178/lab/alogps/start.html>.
- TOMASZEWSKI L., Lagger, G.G. ve Girault, H.H. Electrochemical Extraction of Cu(I) and Cu(II) Ions Assisted by 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecane, *Anal. Chem.* 71: 837-841 (1999)
- TOMASZEWSKI L., Assisted transfer of heavy metal ions at liquid/liquid interfaces, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (2000).
- TONG Y., Sun P., Zhang Z., Shao Y., 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, 52-8 (2001).
- TOTH K., Nagy G., Wei C., Bard A.J., Novel application of potentiometric microelectrodes: Scanning potentiometric microscopy, *Electroanalysis*, 7, 801-10 (1995).
- TROJANEK A., Langmaier J., Samec Z., Random nucleation and growth of Pt nanoparticles at the polarised interface between two immiscible electrolyte solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 599, 160-6 (2007).
- ULMEANU P.S., *Two-phase partition profiling of drugs and ionisable compounds*, (Doktora Tezi), EPFL, Lausanne, Switzerland (2004).
- VANYSEK P., Charge transfer processes on liquid/liquid interfaces: the first century, *Electrochim. Acta*, 40, 2841-47 (1995).
- VANYSEK P., Ramirez L.B., Interface between two immiscible liquid electrolytes: a review, *J. Chil. Chem. Soc.*, 53, 1455-63 (2008).
- VERWEY E.J.W., Niessen K.F., Theoretical Background of Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces, *Phylos. Mag.*, 28, 435-46 (1939).
- VOLKOV A.G., Deamer D.W., *Liquid/liquid Interfaces: Theory and Methods*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1996).
- WICKENS J., Dryfe R.A.W., Mair F.S., Pritchard R.G., Hayes R., Arrigan D.W.M., Calixarene facilitated transfer of alkali metal ions across the polarised liquid/liquid interface, *New J. Chem.*, 24, 149-54 (2000).
- WILKE S., Wang H., Transfer of heavy metal ions across the water/nitrobenzene microinterface facilitated by the cadmium selective ionophore ETH1062, *J.*

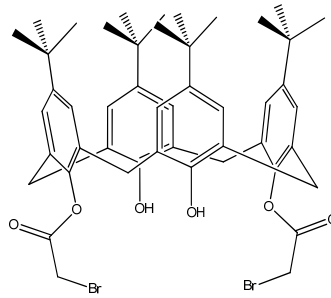
- Electroanal. Chem.*, 475, 9-19 (1999).
- WILLIAM M. Alley, *Regional Ground-Water Quality*, International Thomson Publishing, London, (1993).
- YOSHIDA Z ve Freiser H. Mechanism of the carrier-mediated transport of potassium ion across water-nitrobenzene interface by valinomycin. *J Electroanal Chem* 1: 9-31.(1984)
- YUAN Y., Gao Z., Guo G., Shao Y., Study of facilitated potassium ion transfer across a water/1,2-dichloroethane interface using different phase volume ratio systems, *J. Electroanal. Chem.*, 526, 85-91 (2002).
- YUAN Y., Shao Y., 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, 7809-14 (2002).
- ZHAN D., Yuan Y., Xiao Y., Wua B., Shao Y., Alkali metal ions transfer across a water/1,2 dichloroethane interface facilitated by a novel monoaza B15C5 derivative, *Electrochim. Acta*, 47, 4477-83 (2002).
- ZHAN D., Xiao Y., Yuan Y., He Y., Wua B., Shao Y., Electrochemical recognition of alkali metal ions at the micro-water 1,2-dichloroethane interface using a calix[4]arene derivative, *J. Electroanal. Chem.*, 553, 43-8 (2003).
- ZHANG M., Sun P., Chen Y., Li F., Gao Z., Shao Y., 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, 4341-45 (2003).

7. EKLER

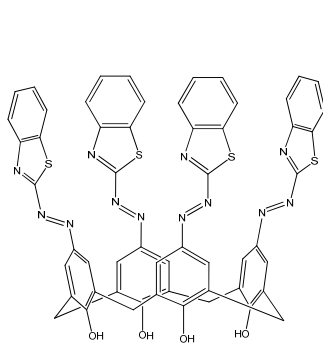
7.1. EK-1 Kullanılan Kaliksaren Türevleri



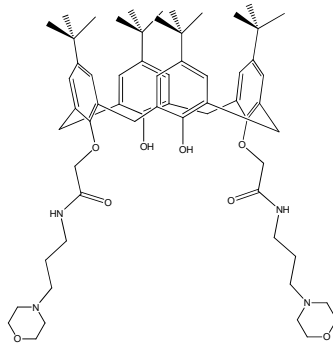
K1



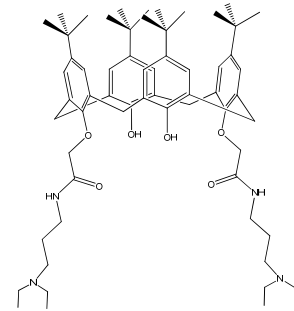
K2



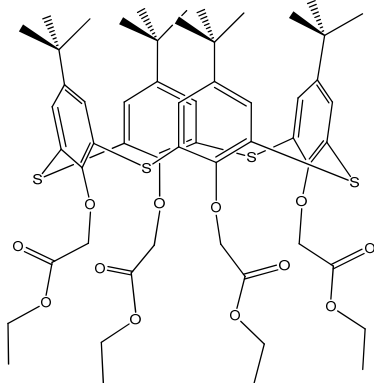
K3



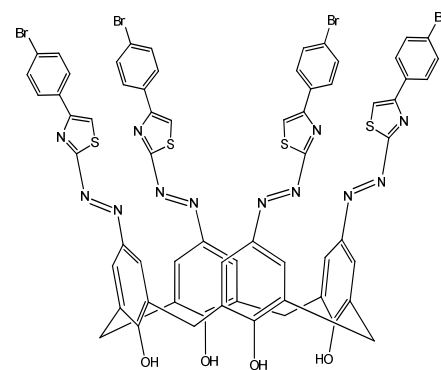
K4



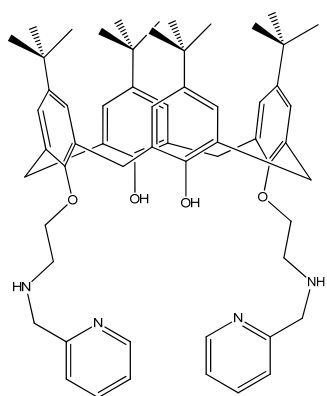
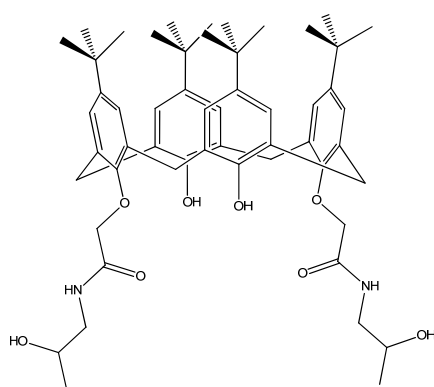
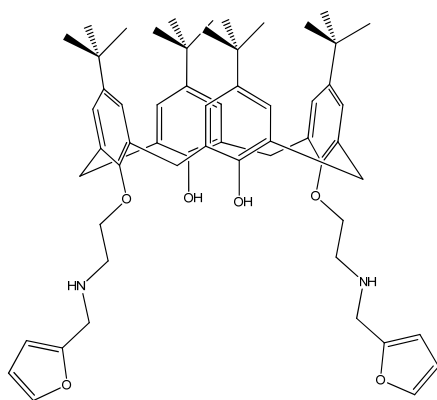
K5



K6

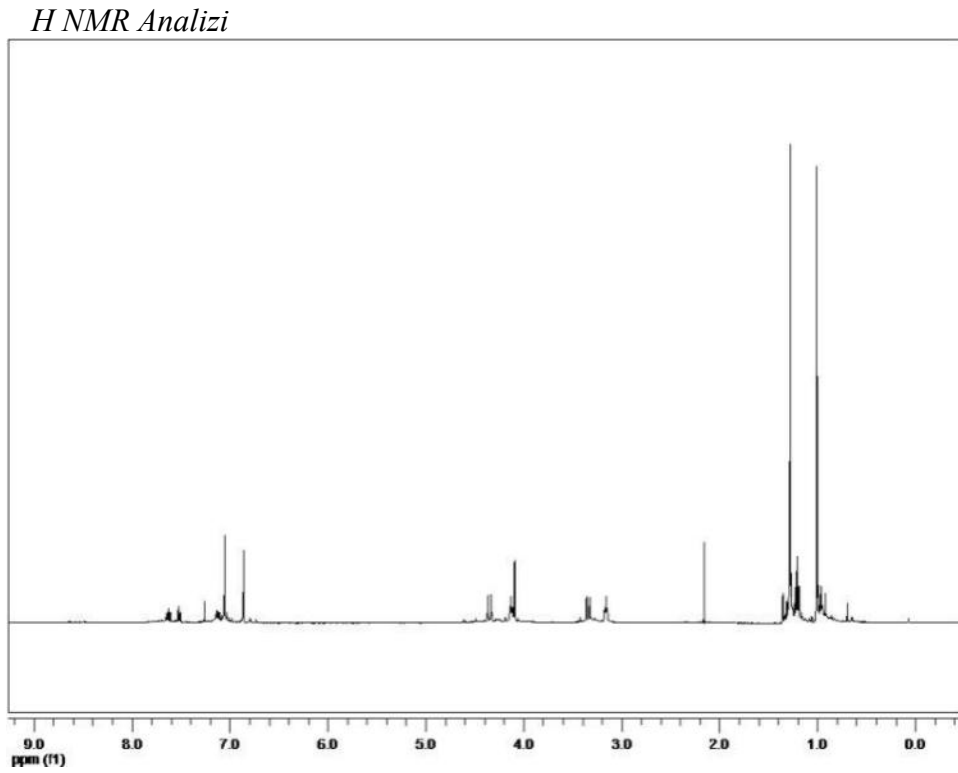
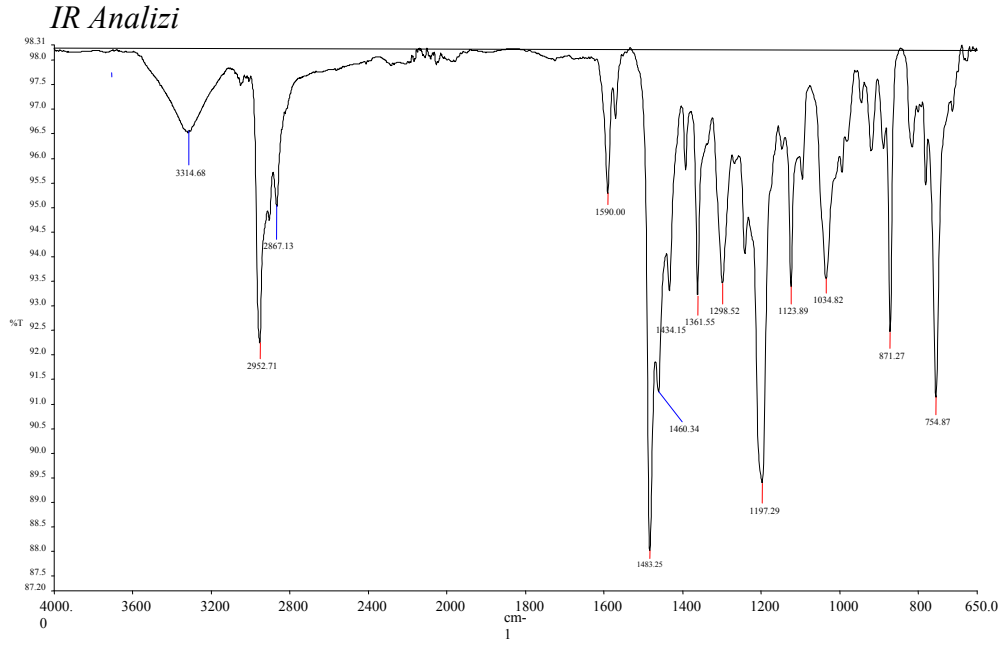


K7

**K8 (APHC4)****K9****K10**

7.2. EK-2 Yapısal Analiz Grafikleri

APHC4 için;





T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı:	MÜGE DURMAZ	İmza:	
Doğum Yeri:	BOZKIR		
Doğum Tarihi:	13/05/1985		
Medeni Durumu:	BEKAR		

Öğrenim Durumu

Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	KADINHANI MERKEZ İLKOKULU		KONYA	1991-1996
Ortaöğretim	MAREŞAL MUSTAFA KEMAL İLKÖĞRETİM OKULU		KONYA	1996-1999
Lise	MERAM ANADOLU LİSESİ	FEN BİLİMLERİ	KONYA	1999-2003
Lisans	SELÇUK ÜNİVERSİTESİ A.K. EĞİTİM FAKÜLTESİ	KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ	KONYA	2003-2008
Yüksek Lisans	SELÇUK ÜNİVERSİTESİ EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ	KİMYA EĞİTİMİ	KONYA	2008-2011
Tel:	05317282568			
Adres	MELİKŞAH MAHALLESİ HOCAFAKİH CADDESİ SÜLTEM SİTESİ A2 BLOK NO:107/15 MERAM/KONYA			