



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CAMSI KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE 4-
NİTRO-1-NAFTİLAMİNİN
ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUyla
YENİ BİR MODİFİYE ELEKTROT
HAZIRLANMASI**

Esra Emine KARABİLGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Esra Emine Karabilgin tarafından hazırlanan “Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin Elektrokimyasal Oksidasyonu ile Yeni Bir Modifiye Elektrot Hazırlanması” adlı tez çalışması 17/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

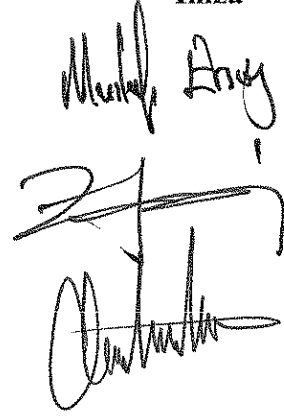
Danışman

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Üye

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Tarafından 10201154 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Esra Emine KARABİLGİN

Tarih: 17/01/2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

CAMSİ KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE 4-NİTRO-1-NAFTİLAMİNİN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUyla YENİ BİR MODİFİYE ELEKTROT HAZIRLANMASI

Esra Emine KARABİLGİN

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2012, 62 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Bu tez çalışmasında Camısı Karbon (GC) elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonuyla yeni bir modifiye elektrot hazırlanması dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Yüzey modifikasyon çalışmaları için 4-nitro-1-naftilaminin tetrabütülamonyum tetraflorboratta 1,0 mM çözeltisi hazırlanmış ve denemeler susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyon deneyleri +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 20 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen elektrot yüzeyinin üzerindeki nitro gruplarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi 0,1 M hidroklorik asit içinde -0,3/-1,0 V potansiyel aralığında 100mV/s tarama hızında 20 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye camısı karbon elektrot yüzeylerinin karakterizasyonları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle, redoks problemler varlığında gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçüm tekniği ile modifiye yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteristikleri, karakterize edilmiş ve yalnız camısı karbon elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen yüzeyler metal tutuculukları ve metallere olan ilgileri bakımından karşılaştırılmış ve bu uygulama alanlarında değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 4-nitro-1-naftilamin, Aromatik Amin, Camısı Karbon Elektrot, Dönüşümlü Voltametri, Yüzey Modifikasyonu

ABSTRACT

MS THESIS

THE PREPARATION OF A NEW MODIFIED ELECTRODE BASED ON THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 4-NITRO-1-NAPHTYLEAMINE ON GLASSY CARBON SURFACE

Esra Emine KARABİLGİN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**

Advisor: Doc. Dr. Zafer YAZICIGİL

2012, 62 Pages

Jury

Doc. Dr. Zafer YAZICIGİL

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doc. Dr. Mahmut KUŞ

In this study, the modified electrode based on the electrochemical oxidation of 4-nitro-1-naphthyleamine on Glassy Carbon (GC) electrode surface was fabricated with cyclic voltammetry. Surface modification experiments were carried out in non-aqueous media with 1.0 mM solution of 4-nitro-1-naphthyleamine prepared in tetrabutylammonium tetrafluoroborate in the potential range between +1.0 and +1.5 V at 100 mV/s as 20 potential cycles. The nitro groups on modified electrode surface were electrochemically reduced in 0.1 M solution of hydrochloric acid in the potential range -0.3 and -1.0 V at 100 mV/s as 20 potential cycles. The modified glassy carbon electrode surfaces were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in the presence of redox probes. The modified electrode surfaces hydrophilic/hydrophobic characteristics are characterized with contact angle measurement and it's compared with bare glassy carbon electrode surface. Their metal adsorption and interest to metals were investigated and they were evaluated in these fields.

Keywords: 4-Nitro-1-naphthylamine, Aromatic Amine, Cyclic Voltammetry, Glassy Carbon Electrode, Surface Modification.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarındaki katkılarından dolayı başta Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, danışmanım, Sayın Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Çalışmam sırasında bana destek veren arkadaşlarıma, aileme, eşime ve kızıma teşekkür ederim.

Esra Emine Karabilgin
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrokimyasal Teknikler	2
1.2. Voltametri	3
1.2.1. Voltametrik cihazlar	4
1.2.2. Voltametrde uyarma sinyalleri	6
1.2.3. Voltametrde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler	7
1.2.4. Dönüşümlü voltametri	8
1.2.5. Diferansiyel puls voltametri.....	10
1.2.6. Sıyırma voltametrisi.....	11
1.3. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	12
1.3.1. Modifikasyon	12
1.3.2. Elektrotların yüzey modifikasyon metotları	14
1.3.3. Modifikasyonda kullanılan modifiye ediciler.....	18
1.3.4. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu	21
1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	22
1.5. Temas Açısı Ölçüm (Contact Angle) Metodu	24
1.6. Aromatik Aminler	25
1.6.1. Aromatik aminlerin elde edilişi	25
1.6.1.1. İndirgeme ile sentez	26
1.6.1.2. İndirgeyerek aminleme.....	26
1.6.2. Bazı aromatik aminler.....	27
1.6.2.1. Anilinin aromatik halka üzerinde verdiği reaksiyonlar.....	28
1.6.2.2. Anilinin sülfolanması	29
1.6.3. Deneyde kullanılan aromatik amin ve özellikleri	30
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	36
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması	37
3.3. Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi	38
3.4. Dönüşümlü Voltametrde Kullanılan Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması ve Temizlenmesi.....	38

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	40
4.2. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve CV Tekniği ile Karakterizasyonu 41	
4.3. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve EIS Tekniği ile Karakterizasyonu 47	
4.4. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu	51
4.5. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve Uygulama Çalışmaları	53
4.5.1. Metal Uygulamaları	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
5.1. Sonuçlar.....	56
5.2. Öneriler	57
6. KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A:	Elektrodun yüzey alanı cm^2
C:	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu (mol/cm^3)
D:	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
e:	Potansiyel
E:	Uygulanan potansiyel, (V)
E_p:	Pik potansiyeli, (V)
E_{pa}:	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_{pk}:	Katodik pik potansiyeli, (V)
F:	Faraday sabiti, (C/eg)
I:	Akım
I_p:	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyon mol/cm^3 , (mol/L)
K:	Kimyasal basamağın denge sabiti
k_0:	Standart hız sabiti
k_p:	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)
k_s:	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)
N:	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
n:	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
Q:	Devreden geçen yük miktarı, (C)
R:	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T:	Sıcaklık, (K)
v:	Tarama hızı (V/s), (Mv/s)
θ:	Kaplanma yüzdesi

Kısaltmalar

AFM:	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
BR:	Britton-Robinson tamponu
CH₃CN:	Asetonitril
CPE:	Karbon pasta elektrot
CV:	Dönüşümlü Voltametri
DAS:	Diazonyum tuzu
DME:	Damlayan Civa Elektrot
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
EIS:	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
FTIR-ATR:	ATR problu Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GCE:	Camsı karbon elektrot
HBF₄:	Tetrafloroborik asit
HMDE:	Asılı Civa Damla Elektrot
LB:	Langmuir-Blodgett yöntemi
NNA:	4-nitro-1-naftilamin
SAM:	Kendiliginden oluşan tek tabaka
SECM:	Taramalı elektrokimyasal mikroskop
SEM:	Taramalı elektron mikroskop
SMDE:	Statik Civa Damla Elektrot
STEM:	Taramalı geçirmeli elektron mikroskop
STM:	Taramalı tünelleme mikroskop
TBATFB:	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
TBATFP:	Tetrabütülamonyum tetrafloroperklorat
TEM:	Geçirmeli elektron mikroskopisi
XPS:	X-Işınları Fotoelektron Spektroskop

1. GİRİŞ

Analitik Kimya madde numunelerindeki atom, iyon, fonksiyonel grup ve moleküllerin cinslerinin belirtilmesi ve miktarlarının ölçülmesi ile uğraşır. İki kısma ayrılır. Birinci kısma Kalitatif Analitik Kimya, miktar ölçülmesine dayanan ikinci kısma ise Kantitatif Analitik Kimya adı verilir. Analitik kimya yalnız tekniğin uygulanmasını değil, ayırma, belirtme ve ölçümlerin dayandığı teorik esasların incelenmesini de kapsar. Birçok bakımdan analitik kimya diğer kimya kolları için bir temel oluşturur. Kimyasal reaksiyonlar kalitatif ve kantitatif değişimlere dayanarak incelenir. Yeni bileşikler analizle tanınır. Sabit oranlar ve katlı oranlar yasaları elementlerin bileşik meydana getirmek üzere biraraya gelmelerindeki kantitatif ilgilerini araştıran çalışmalar sonunda doğmuştur. Faraday yasaları da elektrik yükü miktarı ile bununla ilgili kimyasal değişme arasındaki kantitatif ilginin bir sonucudur (1995, Biryol).

Analitik Kimya yeni bir bilim dalı olmamakla birlikte yeni analiz yöntemlerinde yüz yılımızın 4. çeyreğinde çok hızlı bir gelişme olmuştur. Bu gelişmeler endüstrinin hızlı gelişimi ile bağlantılı olarak gereksinim haline gelmiştir. Aynı zamanda araştırma programları da hızla gelişmektedir. Üretimde kalite kontrolü analize bağlıdır. Halk sağlığının korunması yiyeceklerin, ilaçların, kozmetiklerin sürekli kontrolü ile gerçekleşir. Genel anlamda elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks reaksiyonlarını inceler (2006, Evcin).

Elektroanalitik kimya, kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bu bilimin alt birimidir. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller, akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar (2006, Evcin). Voltametri ise, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar.

Voltametri, iyi bir elektrokimya ve elektrik bilgisine sahip olmak kaydıyla, araştırmacılar için çalışılması son derece kolay ve sonuçları güvenilir olan temel bir elektroanalitik tekniktir. Voltametricide analizde kullanılan elektrotlar arasında uygulanan potansiyele karşılık çözeltiden geçen akım ölçülür (Arli ve Can, 2010).

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değişir.

Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Çalışmalarda kullanılan dönüşümlü voltametri tekniğinde birden fazla elektrot sistemi olabilir. Aynı zamanda bu sistemlerde kullanılan çalışma elektrotları da camsı karbon, karbon pasta, altın, platin vb. gibi çeşitlilik gösterir (Gosser, 1994).

Çalışmamızda kullanılan 3 elektrotlu sistemde ise, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasından geçen akım ölçülmesine dayanan bir uygulama söz konusudur.

Dönüşümlü voltametrde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, uygulanan bu potansiyelden dolayı çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Sonuçlar akım-potansiyel (I/E) grafiği şeklinde verilir ve bu grafiklere *voltamogram* denilir. Bu teknikte pozitif veya negatif tarama yönünde başlangıç potansiyelinden bilinen bir potansiyele ve oradan da tekrar başlangıç potansiyeline dönülerek işlem yapılır. Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağına ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir (Skoog, 1998).

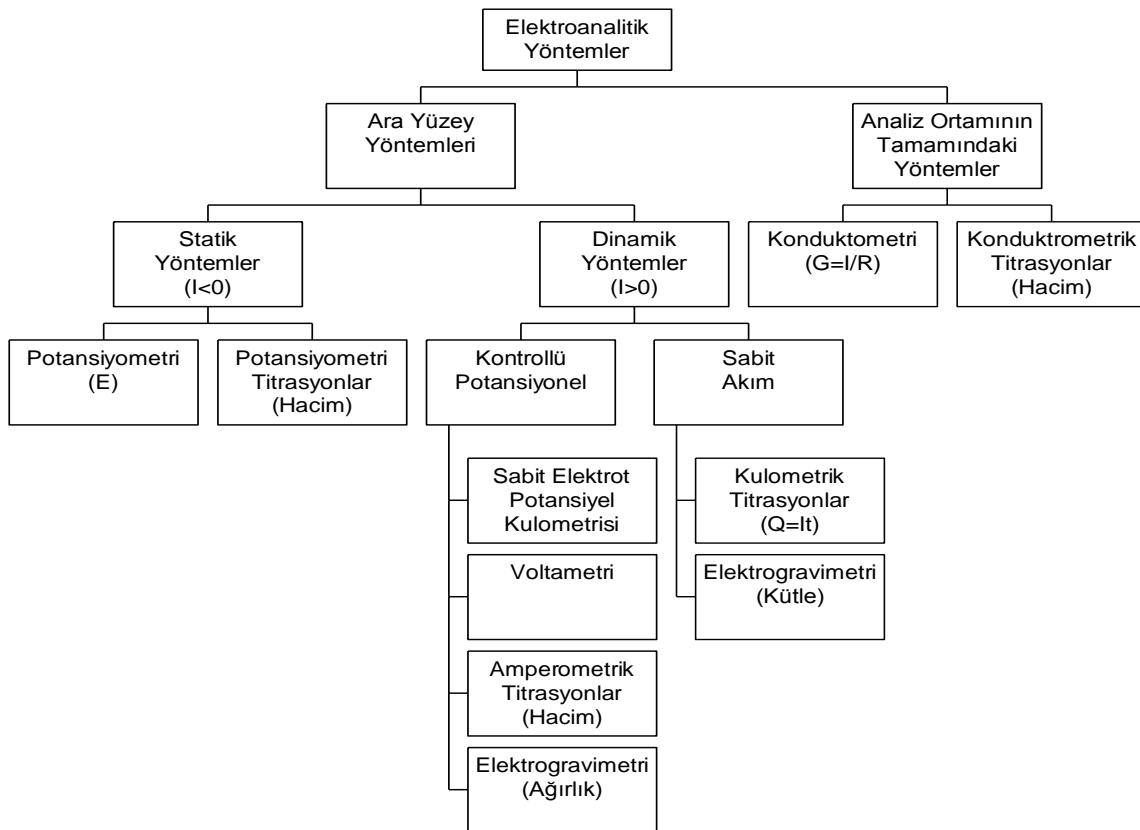
Sonuç olarak, bu çalışmada 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal davranışları yönünden, camsı karbon elektrot yüzeyinde, susuz ortamda modifikasyonları yapılarak değerlendirilmeye çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi ile kullanılan maddemizin elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara geçmeden evvel elektroanalitik teknikler ve voltametri hakkında bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler ışığında maddelerimiz hakkında elektrokimyasal anlamda yorumlara ulaşılmaya çalışılmış ve bu yorumlar sayesinde kimya bilimine katkı sağlanmıştır.

1.1. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi esasına dayanır. Genellikle akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adına bakılarak sistemin verdiği cevabın türü ve elektriksel etki tam olarak anlaşılmayabilir.

Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametrde potansiyel-akım, kronoamperometrde zaman-akım ve kronokulometrde zaman-yük parametreleri bulunmaktadır. En yaygın olarak kabul

edilen sınıflandırma Şekil 1.1.'de şematik olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyelin ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



Şekil 1.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılma şeması

1.2. Voltametri

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky

tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

Voltametri, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine *voltamogram* denir. Voltametri deneyleri genellikle üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir.

Voltametriyle ilgili çok çeşitli çalışmalar farklı şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; Tünay 2010 yılında yapmış olduğu çalışmada, Alizarin Red S (ARS) ile kompleks oluşturabilen molibden ve borun voltametrik tayin koşullarını araştırmış ve iki yeni voltametrik yöntem geliştirmiştir. Ayrıca ARS'nin hem asılı civa damla elektrodundaki ve hem de kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodundaki voltametrik davranışı da incelenmiştir. Bunun yanı sıra 2002 yılında Gürünlüoğlu, diferansiyel puls sıyırma voltametrisi kullanarak çeşitli serum, saç, diş ve kemik gibi biyolojik örneklerde Cu, Zn, Pb ve Cd metallerinin yan yana analizlerini saptamaya çalışmıştır. Ayrıca 2003 yılında Tünay, yapmış olduğu çalışmada arsenik(III)'ün analizi için kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi kullanmıştır.

Voltametrik yöntemlerle, günlük hayatımızda kullandığımız birçok ürünün içindeki çeşitli moleküllerin saptanmasını sağlayabiliriz. Kilmartin ve arkadaşları, 2003 yılında yapmış olduğu çalışmada, dönüşümlü voltametriyle yeşil çay, siyah çay ve hazır kahve içinde bulunan polifenollerini karakterize etmiştir. Bunun yanı sıra Makhotkina ve arkadaşları, 2010 yılında yaptığı çalışmalarda, şarap solisyonu içindeki polifenol ve serbest sülfürdioksitlerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanmıştır.

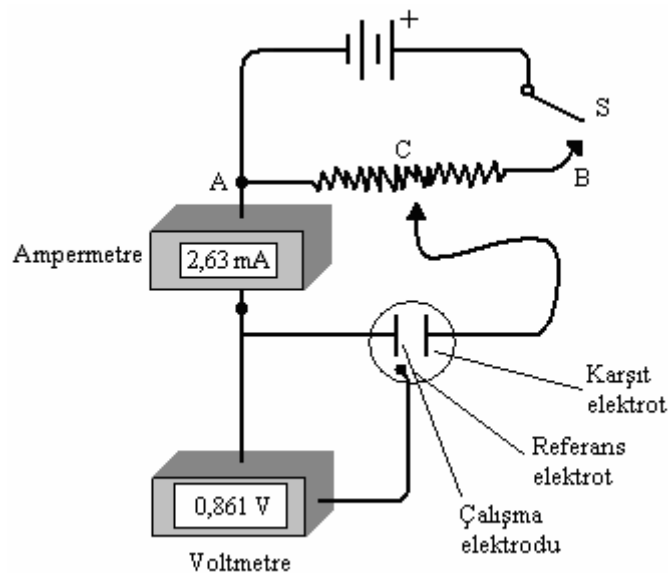
1.2.1. Voltametrik cihazlar

Voltametrik işlemlerin başarısı, çalışma elektroduna bağlıdır. Çalışma elektrodunun yanıtı tekrarlanabilir olmalı ve aynı zamanda sinyal/ gürültü oranı da yüksek olmalıdır. Bunun için öncelikle hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyel bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Dikkate alınacak başka

etmenler arasında, çalışma potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, tekrar oluşturulabilir yüzey, mekanik özellikler, ucuz ve kolay bulunabilirlik ve toksik özellik de sayılabilir. Kontrollü potansiyel denemelerinde genelde üç elektrotlu hücreler kullanılır. Bu elektrotlar çalışma, referans ve yardımcı elektrotlardır.

Çalışma elektrodu, ilgili tepkimenin gerçekleştirildiği, referans elektrot ise potansiyeli değişmeyen bir elektrottur. İdeal bir referans elektrot;

- tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalı,
- potansiyeli zamanla değişmemeli,
- az miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalı,
- potansiyeli, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.



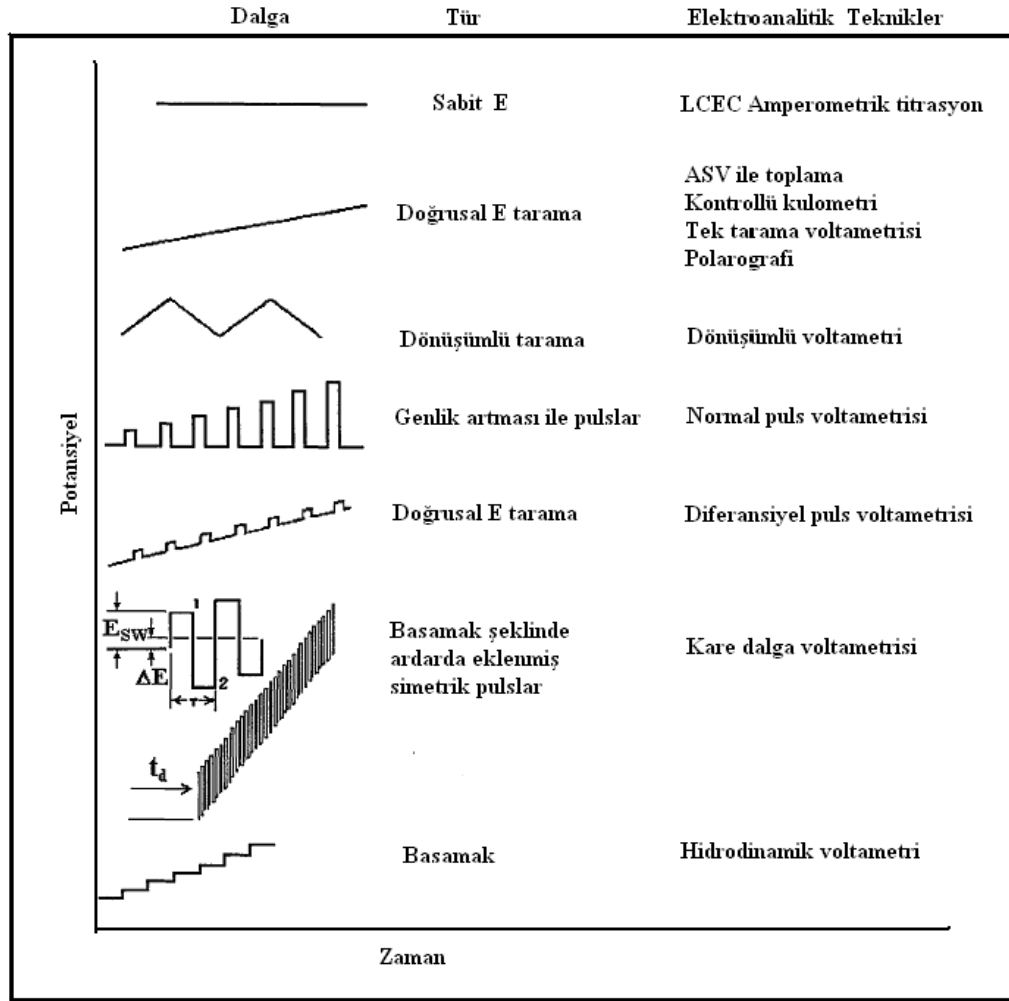
Şekil 1.2. Voltametri için potansiyostat

Üçüncü elektrot yardımcı elektrottur yani karşıt elektrottur. Görevi, elektronlar için kaynak oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamaktır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir. Soy metallerin geniş bir seçeneği olmasına rağmen, platin ve altın en yaygın olarak kullanılan metalik elektrotlardır. Böyle elektrotlar çok olumlu elektron transfer kinetikleri ve geniş bir anodik potansiyel aralığı sağlar. Platin elektrotlara nazaran, altın olanlar daha çok inert, ve bu yüzden kararlı oksit tabakaların biçimlendirilmesine veya yüzey kirliliğine daha az eğilimlidir. Altın elektrotlar, kendiliğinden oluşan organosülfür tekkatmanlar için veya eser metallerin sıyırma ölçümleri için substrat olarak yaygın biçimde kullanılırlar (Wang, 2006).

1.2.2. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için, elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığı, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türleri gibi etmenler önemlidir. Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımı üç yolla olur. Bu elektron aktarımı yolları, elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırma (konveksiyon) olarak adlandırılır.

Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki potansiyel fark elektriksel bir alan oluşturur. İyonlar elektriksel alanın etkisiyle ters yüklü elektrotlara doğru hareket etme eğilimine girerler ve böylece *elektriksel göç* adı verilen olayla madde aktarımı gerçekleşir. İyonların bu alandaki hareket hızları, iyon yüküne, büyüklüğüne ve çalışılan ortamdaki yönelme biçimine bağlıdır. Deneysel şartlara bağlı olarak bu olaylar kütle aktarımını sağlayabilir. Hücredeki elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak üzere, çözeltiden madde aktarımı olayı *difüzyon* adını alır. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, ara yüzeyle çözeltinin iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü difüzyon hızını belirten bir difüzyon katsayısı, D , vardır. Çözeltinin karıştırıldığı durumlarda elektrot ara yüzeyine *konveksiyon* yolu ile de madde aktarımı gerçekleşir.



Şekil 1.3. Bazı genel voltametrik teknikler için potansiyel uyarı sinyalleri

Voltametrde bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye, değiştirilebilir potansiyel uyarı sinyali uygulanır. Bu uyarı sinyali, metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametrde en çok kullanılan dört uyarı sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağlı olarak voltamogramları Şekil 1.3.'te verilmiştir.

1.2.3. Voltametrde kullanılan çözücüler ve destek elektrolitler

Elektrokimya deneyden önce destek elektrolitin ve çözücünün belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması gibi özelliklerinin bilinmesi gereklidir.

Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril (CH_3CN)'dir.

DMSO piyasada çok saf bulunan ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. DMSO'nun bir diğer dezavantajı ise sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Bu nedenle DMSO ve CH_3CN , DMF'den daha uygun çözücülerdir.

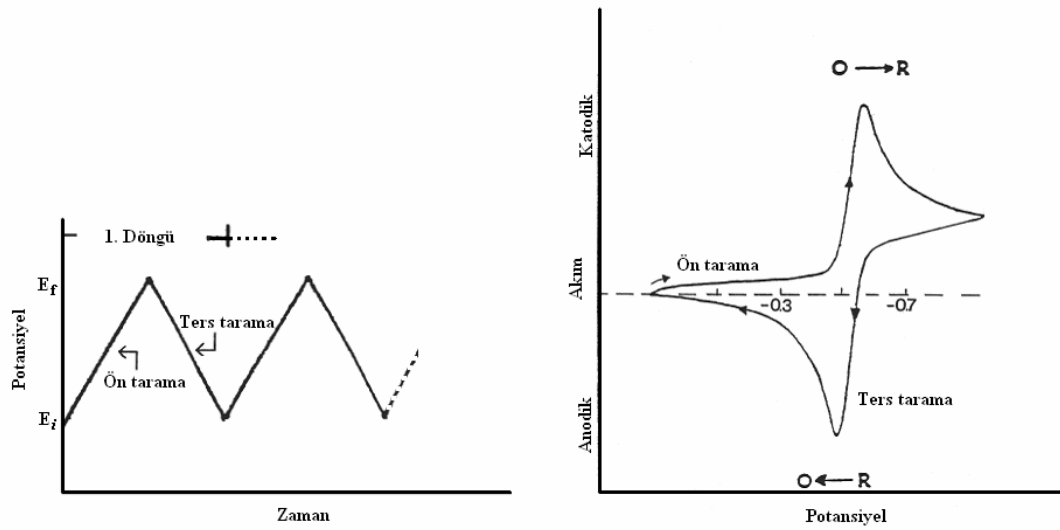
CH_3CN , çoğu polar organik bileşikler ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür. CH_3CN 'nin dielektrik sabiti 37,5'dir ve yüksek iletkenliğe izin verir. DMSO ve DMF alkali metal katyonlarını CH_3CN 'den daha iyi çözerler. Ancak CH_3CN , Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır. Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolitin bir başka yararı ise çözeltinin direncini düşürerek, IR düşüş potansiyelini (ohmik potansiyeli) azaltmaktır.

1.2.4. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Bontempelli ve arkadaşları 2009 yılında yapmış olduğu çalışmalarla doğrusal taramalı voltametriyle, dönüşümlü voltametriyi elektrokimyasal ve voltametrik sonuçlarını kaydedip karşılaştırmışlardır. İki yönteminde çalışmalarda kullanılabilir avantajlarını ve kullanım alanlarının çeşitliliğini göstermişlerdir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır. Şekil 1.4.'te dönüşümlü voltametri tekniğine ait potansiyel uyarı sinyal türü ve dönüşümlü voltametri kullanılarak elde edilen voltamogramda akım–potansiyel ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Tersinir bir reaksiyon için konsantrasyon-pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile gösterilir (25°C 'de).

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.1)$$

Dönüşümlü voltametri ileri yönde tarama yapılırken madde indirgenmiş ise bir katodik pik (E_{pk}), geri yöndeki potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik (E_{pa}) gözlenebilir. Dönüşümlü voltametri polarografik yarı dalga potansiyelleri ile ölçülen tersinir tepkimeler için pik potansiyelleri arasında ilişkileri şu şekilde özetleyebiliriz:

Burada i_p : pik akımı (A), n : aktarılan elektron sayısı, A : elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C : elektroaktif türün derişimi (mol/cm^3) ve v : tarama hızı (V/s)'dir. Bu eşitlikten görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının karekök

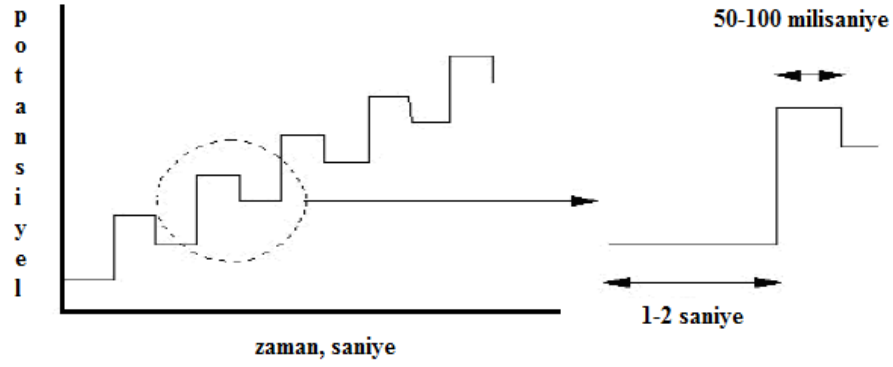
değeri ve elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır (Bard ve Faulkner, 2001). Demir 2005 yılında yaptığı çalışmada, metanolün elektrooksidasyonunu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreleri NaOH içeren ortamda araştırmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanmıştır.

Kim ve arkadaşları 2011 yılında yapmış olduğu çalışmada Kadmiyumselürit (CdSe) ve Kadmiyumtelüritin (CdTe) elektrokimyasal karakterizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Bunun sonucunda elde ettikleri yeni yüzeylerin yüksek hassasiyette kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir.

Tersinir bir dönüşümlü voltamogramda anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri E_{pa} ve E_{pk} ile gösterilirse $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ olmak üzere 25 °C'de, n elektron için, bir tersinir redoks reaksiyonun ΔE_p değeri 0,0592 / nV başka bir deyişle, bir elektron için 60 mV civarında olacaktır. Yavaş elektron transfer hızı sebebiyle, tersinir olmayan sistemler için, $\Delta E_p > 0,0592 / nV$ olacaktır. Dönüşümlü voltametri tekniğinin avantajlarından birisi de yöntemin değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin kararlılıkları ile ilgili konular belirlenebilmektedir. Ara ürünlerin yanı sıra adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna etki eden kimyasal reaksiyon olaylarını da belirlemek mümkündür. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri yönde tarama ile kinetik veriler de bulunabilir.

1.2.5. Diferansiyel puls voltametri

Bu yöntemde normal polarografideki artan doğru akım potansiyeline, damlaya doğru, sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir. Her bir analite ait yarı dalga potansiyeli; $E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$ eşitliğinden hesaplanabilir. Burada; ΔE , puls genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlılık artırılabilir. Birçok durumda 50 mV'luk bir potansiyel farkı ile pikler birbirinden ayırt edilebilir.



Şekil 1.5. DPV uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Reaksiyon tersinir değilse ilişki çok daha karmaşık olup pik akımı:

$$\Delta I_p = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E / 4 R T \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (1.2)$$

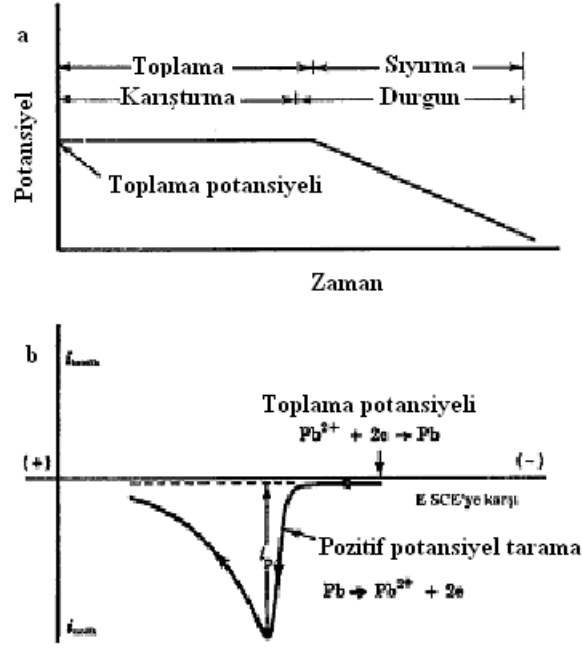
ile verilir. Bu ilişki ve pik genişlikleri hakkındaki diğer ilişkiler yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100 mV veya daha az olduğunda 1 elektron transferli tersinir iki olayı herhangi bir diferansiyel puls tekniği ile ayırmanın mümkün olmadığını göstermektedir.

Bu teknik çeşitli alanlarda kullanılabilir. Garrido ve arkadaşlarının 1998 yılında yapmış olduğu çalışmada pirinç ve tahıl ürünlerini arıtmak amacıyla kullanılan benzatonun tayini için, kare dalga, diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri yöntemlerinden faydalanmıştır. Aktif bir bileşeni olan benzatonun elektrokimyasal yükseltgenmesini de incelemiştir. Gerekli optimizasyon tayini, yapı tayin için alt sınırı 10^{-5} M olarak bulmuşlardır.

1.2.6. Sıyırma voltametri

Elektroanalitik metotlar içerisinde en duyarlı sıyırma metotlarıdır. Bu yöntemle analizde, analizi yapılacak madde seyreltik çözeltilerden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilir.

Analiz iki adımdan oluşur. Birinci adımda analit potansiyel kontrollü elektroliz ile elektrot üzerinde toplanır, ikinci adımda ise analit elektrot yüzeyinden uygun bir potansiyel taraması ile uzaklaştırılır, yani sıyırılır. Sıyırma analizinin, uyarma sinyali ve tipik bir voltamogram örneği Şekil 1.6.'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Doğrusal Taramalı Sıyırma Voltametrisinde a) Uyarı sinyali b) Pb^{2+} için sıyırma voltamogramı

Tarama esnasında elektrot yüzeyinde yoğunlaşmış madde indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltiliye geri kazanılır. Metoda sıyırma voltametri adı verilmesinin sebebi işte bu basamak dolayısıyladır. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir. Bu yöntemle 10^{-6} ile 10^{-9} M aralığında çözeltilerin analizi yapılabilir.

1.3. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

1.3.1. Modifikasyon

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine *modifikasyon* denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, *modifiye elektrot* denir. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve bazı durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir. Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır. Elektrot yüzeylerine

çeşitli türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir. Bunun yanı sıra Öztekin ve arkadaşları tarafından 2011 yılında poli-4-nitroanilini, amin oksidasyon yöntemi ile hazırlanmış camı karbon elektrot yüzeyleri metal tayininde kullanılmış, hazırlanmış olan yüzeyin yüksek hassasiyete sahip olduğu tespit edilmiştir.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek gerçekleştirilen pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı özel olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulama alanları sınırlanmaktadır. Sözü edilen özel olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökme veya adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş reaksiyon olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilirse de 1970'li yılların ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri C, Au, Pt ve Hg ile sınırlı kalmıştır. Bu amaçla kullanılan substratın; elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır, korozyona ve etkileştiği çözüldüden gelen diğer etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir, elektrotlar mekanik olarak kararlı olmalıdır. Ayrıca kullanım süreci boyunca elektrot yüzeyinin değişmemesi mekanik ve kimyasal yönden kararlılığını gösterir. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (örneğin; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözüldüden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz kalabilir. Bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır.

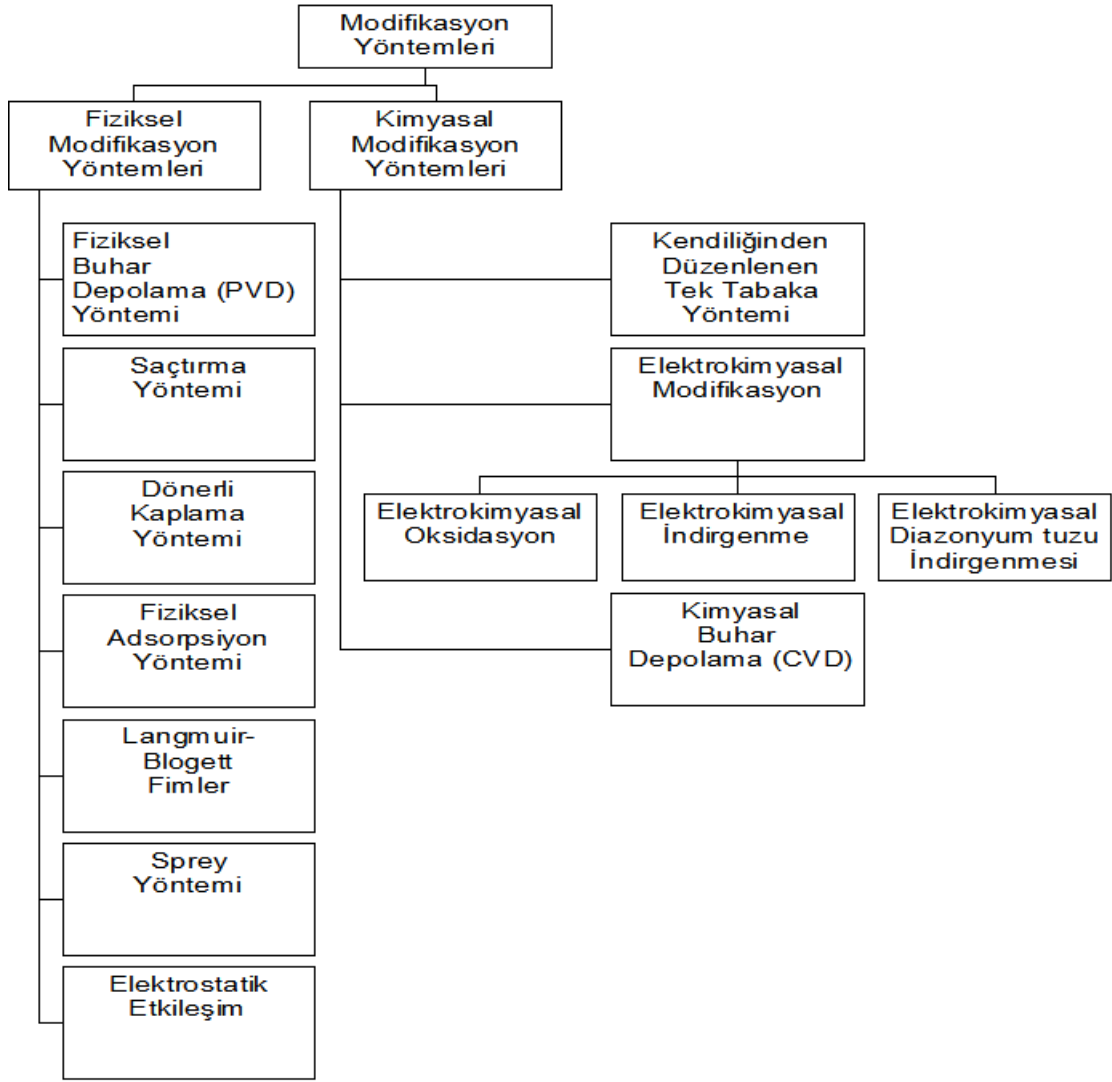
Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder. Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camı veya seramik karbondur. Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir. Elektriksel iletkenliği, levhaya paralel olduğu yerlerde, dik olan yerlerdekine göre daha fazladır. Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkân verir. Tabakalar arasına yerleşme işlemi

tersinir bir reaksiyondur ve bu türler değişik şekillerde yerleştirilebilir. Tabakalar arası bu yerleştirme işlemi sırasında, karbon tabakalar arasındaki mesafe artar. Bu yüzden, bir ara tabaka, diğer tabakalardan önce dolabilir. Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG) bir polikristalin maddesidir ve bu kristallerin tabakalarının yüksek ihtimalle aynı hizada olduğunu gösterir. Bu substratın taze yüzeyleri, plaster ile en üst tabakanın sıyrılmasıyla elde edilebilir ki bu yüzeylerin taramalı tünelleme mikroskobu gibi topografik taramalar sonucunda oldukça düzgün olduğu gözlenmektedir. Ancak, doğal pirolitik grafit, daha az düzenlidir ve ultra mikroelektrotlarda kullanılabilen ince lif ($\sim 7\mu\text{m}$) durumundadır.

Toz haline getirilmiş grafitin değişik türleri vardır. Bunlar, elektrolizde gözenekli tabanlar olarak kullanılır veya karbon pasta elektrodun (CPE) yapımında mineral yağlarla karıştırılır. Karbon siyahı, hassas bir şekilde parçalara ayrılabilen ve geniş bir yüzey alanına sahip bir karbon elektrot türüdür. Kullanımı, daha çok iletken bir kalıp oluşturabilmek için, yalıtkan polimerlerle karıştırılmasından oluşur. Karbon siyahı, Teflon ve Pt ile karıştırılarak, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrodu olarak da kullanılabilir. Camsı veya seramik karbon, su/hava geçirmez bir karbon türüdür. Biçimlenmemiş, şekilsiz bu madde, analitik uygulamalarında kullanılır. Özellikle yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir.

1.3.2. Elektrotların yüzey modifikasyon metotları

Modifiye yüzeylerin hazırlanması, tercih edilen amaca ve şartlara uygun olması kaydıyla pek çok şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Mesela, seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler, taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadır. Şekil 1.7.'de modifikasyon yöntemlerinin sınıflandırılmasını gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Modifikasyon Yöntemleri

$Ox + ne^- \rightarrow Red$ şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal cevabı (yani voltametik I-E eğrisi) Ox veya Red'in adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneye başlamadan önce adsorpsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına bakılmalıdır.

Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler taç eterleri, kriptantları, klorodekstrinleri, diğer pek çok makrosiklik molekülleri, yani özel şelat yapıcı ligantları içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadır. Mesela; siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur. Bunlar doğal polisakaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar. Grafit elektrodun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olur. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün –CD

(siklodekstrin) tabakası ile kaplı elektrottaki p-kloroanisol/o-kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki oranına göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD'den dolayı özel bir orantısı vardır. Elektrotlar özel şelatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Mesela, kuvaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir. Bu katyonik film anyonik şelatlayıcı bileşen ile mesela kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir. İmmobilize edilmiş şelat daha sonra Fe(II), Cu(I) gibi uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir ve dönüşümlü voltametri ile üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm seviyesindeki metal-iyon konsantrasyonları tespit edilir.

Metal iyonları ve Ru(EDTA)^- ve Ru(bpy)_3^{2+} gibi kompleksleri, poli(vinilpiridin) ve nafion gibi polimer filmlerine, kompleksleştirme veya iyon değiştirme etkisi ile bağlanır. Altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir.

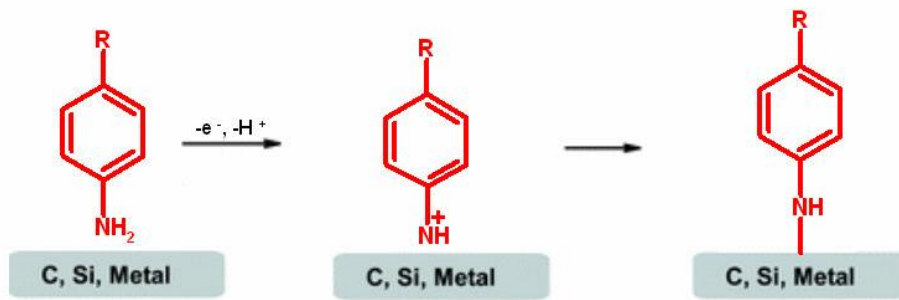
Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C 'i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF_4) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.8.'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinoller oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır. Çiftçi, 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada, diazonyum tuzları indirgemesi yöntemi ile camı karbon elektrodu (GC) üç farklı şekilde modifiye etmiştir. Bu yüzeylerden nitro ($-\text{NO}_2$) grubu içerenlerin elektrokimyasal olarak amin ($-\text{NH}_2$) gruplarına indirgenmesi ile iki yüzey daha elde etmiştir. Neticede elde ettiği beş farklı modifiye elektrodu, elektrokimyasal yöntemlerden dönüşümlü voltametri (CV), spektroskopik yöntemlerden X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve fourier dönüşümlü toplam yansıması azaltılmış IR spektroskopisi (FTIR-ATR) yöntemlerini kullanarak karakterize etmiştir.



Şekil 1.8. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve CH_3CN ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N_2^+ gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.9.'da görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapılarak, amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül amin oksidasyonu yöntemi ile elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir.



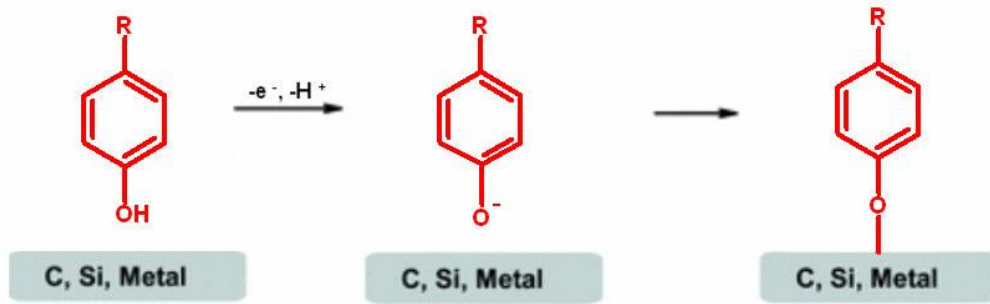
Şekil 1.9. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, yani

kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu modifiye elektrodun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrodun temizliği gibidir.

Diazonyum tuzu sentezi ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu, N_2^+ grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında, N_2^+ grubu ayrılır. Bu molekül elektroda karbon atomundan bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır. Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunun susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunun ise sulu ortamda gerçekleşmesidir.

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



Şekil 1.10. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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

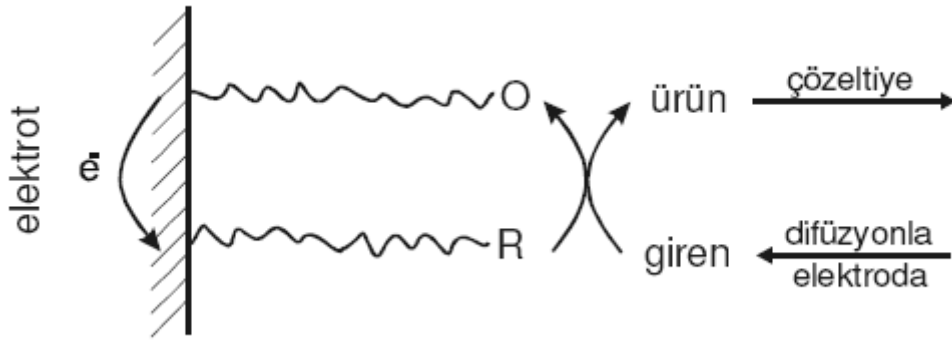
Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile uygun moleküller yüzeye diğer yöntemlere göre daha zayıf bağlarla bağlanırlar. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ile yüzeyler oldukça kolay hazırlandığından bu yöntem çok kullanılmaktadır.

1.3.3. Modifikasyonda kullanılan modifiye ediciler

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot yüzeyinde yeni bir tabaka oluşturabildiği gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine

de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenliğini yitirmeyeceği şekilde kaplanmalıdır.

Modifiye edici maddeler organik veya inorganik maddeler olabilirler. Organik maddeler olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligantlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.11. Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi

Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir (Şekil 1.11.). Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır. Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir (Şekil 1.12.).

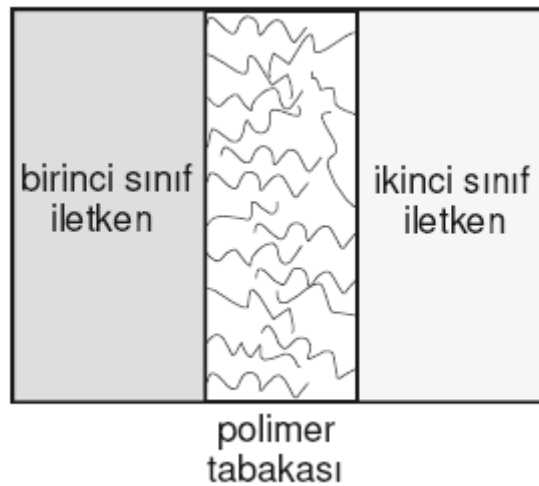
Çözeltideki türlere elektronların transferi iki ara yüz (metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzleri) dâhilinde ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir. Bu konuyla ilgili olarak Murray, bir redoks polimer filmi elektrodunu, birden fazla tek tabaka içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak

tarif etmiştir (Murray ve ark.,1984). Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını söylemiştir.

Çiftçi, 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada 2-aminotiazol, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle polimerleştirmiştir. Her iki yöntemde de polimerleşme verimine etki eden faktörleri incelemiş ve elde edilen polimerlerin yapısal ve termal özelliklerinin analizleri ile polimerleşme mekanizmalarını belirlenmeye çalışmıştır. Sentezlenen polimerler Pt ve camısı karbon elektrotlarının modifiye edilmesinde kullanmıştır.

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

Bakır, 2010 yılında yapmış olduğu çalışmada poli-4-aminofenol polimer film elektrotlar, askorbik asit, epinefrin ve ürik asit moleküllerinin tek başlarına ve birarada olduğu koşullarda elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Polimer filmin mevcut iletkenlik özelliklerini arttırmak için aşırı yükseltgeme işlemi uygulamış ve ardından yükseltgenmiş elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle Pt nano parçacıklar oluşturmuştur. Polimer film elektrotta yalın camısı karbon elektroda göre katalitik etkinin arttığı göstermiştir.



Şekil 1.12. Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi

Polimer gibi organik modifiye edici maddelerin dışında inorganik maddelerde modifikasyonlarda sıkça kullanılır. Bunların başında ligandlar, kompleksler ve metal oksitleri vardır. Tokgöz, 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada tiyofen, tiyofen türevi ve tiyofen-tiyofen türevi karışımlarının elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonu

incelemiştir. Elde edilen polimer elektrodun lityum bataryalar (piller) için uygunluğu araştırmıştır. Elde edilen polimer ve kopolimer filmlerin incelenmesinde öncelikle elektrokimyasal yöntemler kullanmış ve en önemli yöntem olarak da dönüşümlü voltametriyi kullanmıştır. Bataryalarda kullanabilecek bu elektrotların kapasite değerlerinden en uygun olanı yani en yüksek kapasitans değerine sahip olanının tercih edileceğini çalışmalarının sonucu göstermiştir. Polimer filmlerin morfolojisinin incelenmesinde Taramalı Elektron Mikroskoptan (SEM) faydalanmıştır.

1.3.4. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak dört yöntemle yapılır:

- Elektrokimyasal yöntemler
- Spektroskopik yöntemler
- Mikroskobik yöntemler
- Optik ve akustik yöntemler

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemlere çeşitli örnekler verecek olursak; spektroskopik yöntemlerin başlıca olanları, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, Infrared spektroskopisi (IR) gibi sıralanabilir. Mikroskobik yöntemlerin başlıca olanları; Taramalı elektron mikroskop (SEM), Geçirmeli elektron mikroskop (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskop (STEM), Atomik kuvvet mikroskop (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskop (SECM), Taramalı tünelleme mikroskop (STM) şeklinde sıralanabilir. Optik ve akustik yöntemler ise; Elipsometri, Temas açısı ölçümü, Yüzey akustik dalga (SAW) şeklindedir. Elektrokimyasal yöntemler ise; Redoks prob teknikleri (Dönüşümlü voltametri-CV, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi-EIS), Kronoamperometri, Kronokulometri, Açık devre potansiyeli (OCP) şeklinde sıralanabilir. Bu yöntemlere örnek çalışmalar verecek olursak; Georgiou ve arkadaşları 2010 yılında yapmış olduğu çalışmayla pirolize edilmiş karbon fiberlerin yüzey modifikasyonunu dönüşümlü voltametriyle ve bunların karakterizasyonunu boya adsorpsiyonu ve XPS ile gerçekleştirmişlerdir. Bunun yanı sıra 2008 yılında Aksoy medikal saflıkta poliüretan filmler diizosiyanat ve poliolden başka hiçbir katkı maddesi kullanmadan sentezlemiş ve bu filmlerin kimyasal, termal ve mekanik özellikleri katı NMR, FTIR, mekanik test cihazı, DMA ve TGA ile karakterize etmiştir. Bu filmlerin yüzeyi farklı molekül ağırlığındaki heparinler; düşük molekül ağırlıklı heparin ve

fraksiyonlanmamış heparin kullanılarak kovalent immobilizasyon ile modifiye etmiş ve bu yüzeyleri, ATR-FTIR, AFM ve temas açısı ile incelemiştir. Buna benzer bir diğer çalışmayı Özdemir, 2010 yılında sentezlediği iletken polimerleri ATR-FTIR, TGA, DSC, SEM, AFM, CV, Temas açısı ve Dört noktalı iletkenlik ölçüm metodları ile karakterize etmiştir. İletken polimer filmlerde uygun fonksiyonel grupların bulunması ile redoks enzimler, proteinler ve aminoasitler kovalent olarak polimer filmi yüzeyinde immobilize edilebileceğini çalışmasıyla göstermiştir.

Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans yöntemi de kullanılmaktadır.

1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

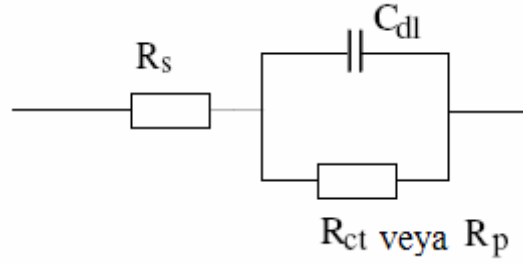
İmpedans metodu dengedeki bir elektrokimyasal sistemin pertürbasyonuna dayanır. Pertürbasyon yeteri kadar küçük olduğunda alınan cevap yaklaşık olarak lineerdir, bu da bu teknik için önemli bir avantaj teşkil eder (Bard ve Faulkner 2001). EIS ile elektrokimyasal sistemler incelenebilir ayrıca hacim ölçümlerinde ve geniş aralıklı zaman sabitleriyle bağlantılı olarak ara yüzey karakterizasyonlarında kullanılabilir.

İmpedans, temelinde yüksek frekanslar uygulandığı zaman kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen bir direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans, elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen değerdir. Bu, impedans ile direnç arasındaki benzerliktir, farkı ise; impedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

EIS tekniğinin temelinde de Ohm kanunu $R \equiv E/I$ geçerlidir. İdeal bir direnç kaynağında bütün akım ve voltaj değerleri Ohm kanununa uyar, kaynağın direnci frekanstan bağımsızdır ve direnç kaynağına gelen AC akımı ve voltaj sinyalleri birbirleri ile uyumludur. EIS ile ölçüm yapıldığında en yaygın problem EIS ölçümleri uzun sürdüğü ve denge halinde ölçüm alındığı için elektrokimyasal sistemlerde denge halini bozan çeşitli durumlar meydana gelebilir. Bunlar, çözeltildeki safsızlıkların adsorbe olması, oksitlenmiş bir tabakanın oluşumu, reaksiyon ürünlerinin oluşumu, kaplamanın zedelenmesi ve eksilmesi ve ayrıca sıcaklığın değişmesi gibi faktörlerdir.

Elektrik devresi ile yüzeydeki materyale ait reaksiyon mekanizması eşleştirilebilir. Dolayısıyla EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği

düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilebilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları ise dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci), kapasitörler ve indüktörlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin en basit devresi Randles devresidir. Bu devre çözelti direnci (R_s), bir çift tabaka kapasitörü (C_{dl}) ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitöründen (R_{ct} veya R_p) oluşur. Şekil 1.13.'te Randles devresinin basit gösterimi mevcuttur.



Şekil 1.13. Randles devresinin basit şematik gösterimi

EIS tekniği ile modifiye yüzeyin kaplanma yüzdesi (θ) ve standart hız sabiti (k_0) bulunabilir. Buna göre θ ve k_0 sırasıyla aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$\theta = 1 - R_{ct}^0 / R_{ct} \quad (1.3)$$

$$R_{ct} = RT / (nF)^2 A k_0 C \quad (1.4)$$

Bu eşitliklerde; R_{ct}^0 , temiz GC yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), R_{ct} ; modifiye GC yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), n ; aktarılan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, 96485 C/mol, A ; elektronun yüzey alanı (cm^2), C ; çözeltinin molar konsantrasyonu (mol/cm^3), R ; Rayleigh sabiti, 8,314, T ; sıcaklık, Kelvin.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. 2007 yılında Çelikten yapmış olduğu çalışmayla, magnezyum alaşımının pH=7,0'de H_3PO_4 / KOH ile tamponlanmış K_2SO_4 çözeltilerindeki elektrokimyasal reaksiyon karakteristikleri Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) tekniği ile analiz etmiştir.

Biyosensörler çalışmalarında, metal kaplama çalışmalarında, pKa tayinlerinde, biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal

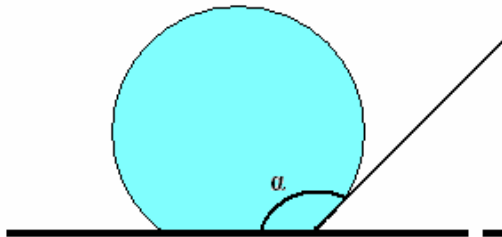
impedans spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Mengüllüoğlu, 2011 yılında yapmış olduğu çalışmada impedans spektroskopisini temel alan biyosensörlerin hazırlanmasında kullanılabilecek olan temel sensörlerde yüzey modifikasyon yöntemlerinin geliştirilmesi ve karakterize edilmesi amaçlamıştır. İkinci yöntemde ise, platin elektrot yüzeyine pirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirmiştir. Daha sonra polipirol film yüzeyi aktive edilen sensör yüzeyine, kullanılacak biyomateryalin immobilizasyonu gerçekleştirmiştir. Her iki yöntemin optimizasyon ve karakterizasyon çalışmalarının tamamlanmasının ardından, yöntemlerin kıyaslanması amacıyla, çeşitli tayinleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi yardımıyla gerçekleştirmiştir.

1.5. Temas Açısı Ölçüm (Contact Angle) Metodu

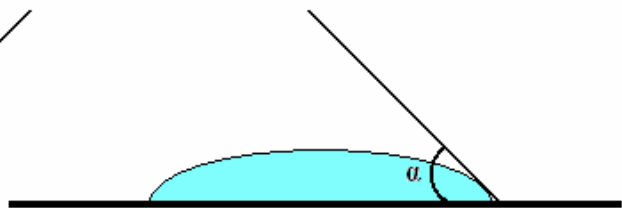
Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adhezyon kuvvetlerinin olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir.

Temas açısı ölçümleri genellikle *goniometre* adı verilen, sıvı damlasının yüksek kalitede fotoğrafını alan ve bir bilgisayar programı yardımı ile temas açısını ölçen bir cihazla yapılır. Bu metot damla şekli analizi olarak da bilinmektedir (Şekil 1.14.). Eğer yüzeyler pürüzlü veya kimyasal olarak heterojen ise damla biriktirme ile temas açısı ölçümü yapmak anlamsızdır. Çünkü temas açısı ölçümü için ideal yüzey pürüzsüz ve kimyasal açıdan homojen olmalıdır. 2009 yılında Duran, 2-Amino Piridin'in camsı karbon elektrot yüzeyinde, redoks problemler varlığında temas açısı ölçüm tekniğiyle spektroskopik olarak karakterizasyonlarını yapmıştır.

a) Hidrofobik özellik yüksek



b) Hidrofilik özellik yüksek

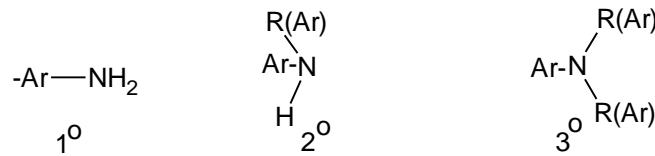


Şekil 1.14. Temas açısı metodunda bir yüzey üzerine damlatılmış su için alınan ölçümler

Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Temas açısı 90° 'den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz. Bu nedenle açı 90° 'ye ne kadar yakın ise yüzeydeki madde o derece hidrofobik ve açı 90° 'den ne kadar küçük ise yüzeydeki madde o derece hidrofilik özellik gösterir. Bir kapiler içerisindeki sıvının kapiler duvarları ile yaptığı açı 90° 'den küçük ise sıvı kapiler yüzeyini ıslatır ve sıvının yüzeyinde iç bükey bir menisküs oluşur. Temas açısı 90° 'den büyük olması halinde sıvı kapileri ıslatmaz ve dış bükey bir menisküs oluşur.

1.6. Aromatik Aminler

Amino grubunun ($-NH_2$) doğrudan doğruya aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere *aromatik aminler* denir. Bunlar primer, sekonder, veya tersiyer olabilirler (Şekil 1.15).

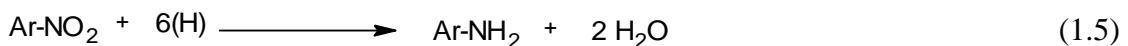


Şekil 1.15. Primer, sekonder tersiyer amin gösterimi

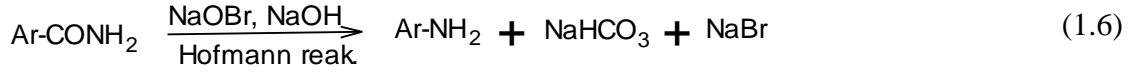
1.6.1. Aromatik aminlerin elde edilişi

Aromatik aminler çoğunlukla aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. Çünkü aromatik nitro bileşikleri, aromatik hidrokarbonlarının veya türevlerinin doğrudan doğruya nitrolanmasıyla ele geçer.

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için, metal/asit çifti, örneğin Fe, Sn, Zn ile HCl veya H_2SO_4 , indirgen tuzlar (örneğin $SnCl_2$) ya da katalik hidrojenleme uygulanabilir. Bu reaksiyonda 6 elektron değişimi olur ve NO_2 grubunun O'lerin su halinde ayrılması da gerektiğinden $6H^+$ gerekir.

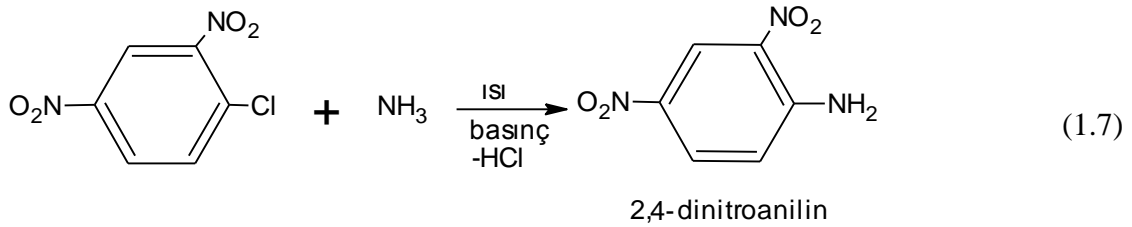


Alifatik aminlerin elde edilmesine paralel olarak aromatik aminler, karboksilli asit aminlerinin hipobromitle (NaOBr) verdiği reaksiyonlar ile (Hofmann reaksiyonu) elde edilebilir:



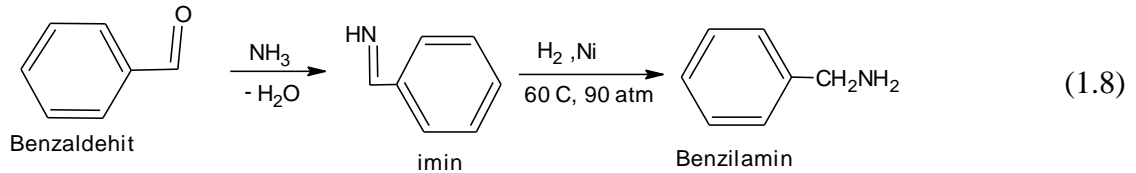
1.6.1.1. İndirgeme ile sentez

Bazı aril aminler, amonyak yada aminlerin etkileştirilmiş aril halojenürlerle tepkimesinden elde edilebilirler.

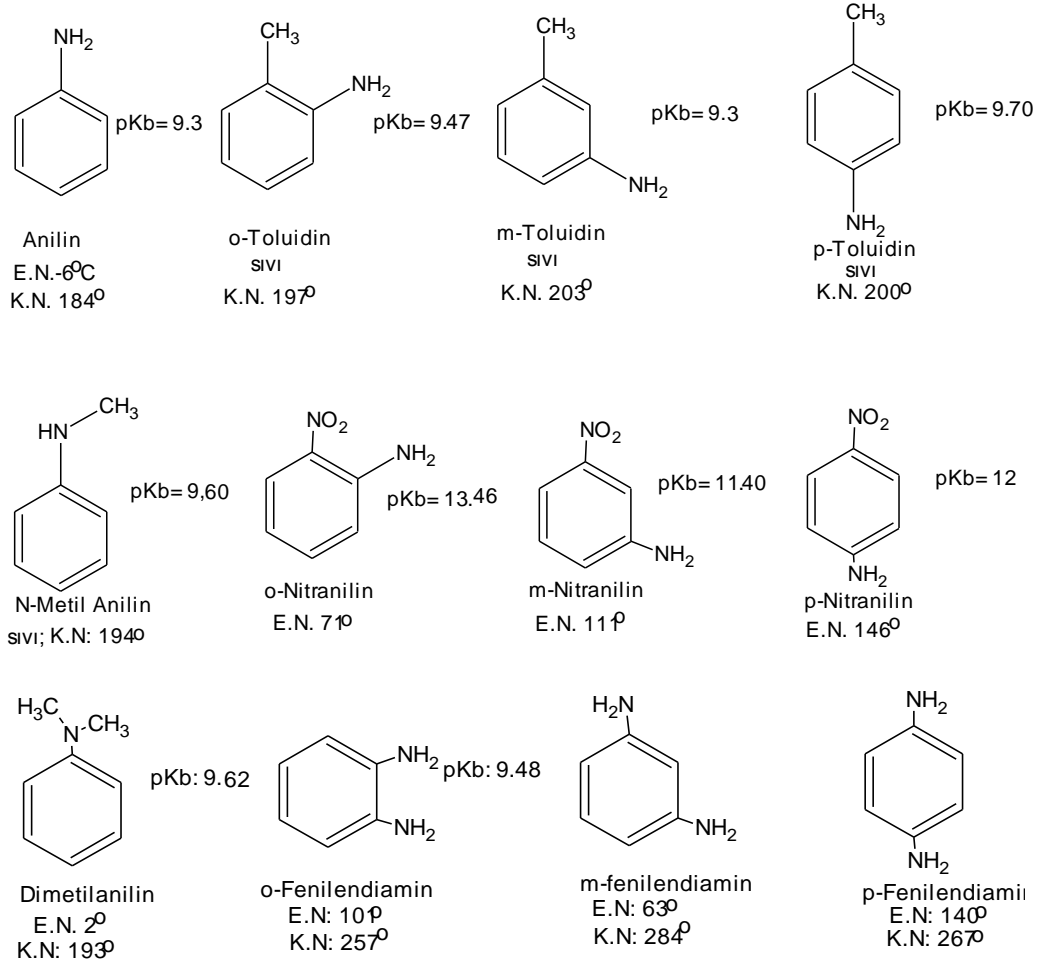


1.6.1.2. İndirgeyerek aminleme

Aldehit ve ketonlardan birincil aminleri elde etme yoludur. Bu tepkime, R_2CHNH_2 yapısındaki bir amini sentezlemede, R_2CHBr ve NH_3 'ün ayrılma ile birlikte yürüyen tepkimesinden çok daha iyidir. İndirgeyerek aminleme tepkimesinde NH_3 yerine bir birincil amin yada ikincil amin kullanılırsa sıra ile ikincil yada üçüncül aminler elde edilir.



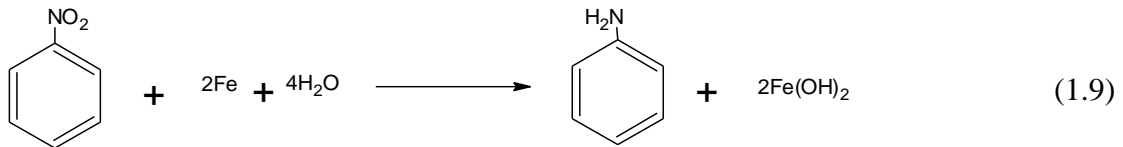
Bazı önemli aromatik aminlerin erime noktaları, kaynama noktaları ve pK_b değerleri aşağıda Şekil 1.16.'da verilmiştir:



Şekil 1.16. Bazı aromatik aminlerin erime, kaynama noktaları ve pK_b değerleri

1.6.2. Bazı aromatik aminler

Anilin: Endüstri bakımından önemli bileşiktir. Birçok boya, ilaç, patlayıcı madde ve plastik maddelerin yapılması için ham madde olarak kullanılır. Endüstride anilin, nitrobenzenin katalitik miktarda HCl beraberinde demir kırpıntılarıyla indirgenmesinden elde edilir.

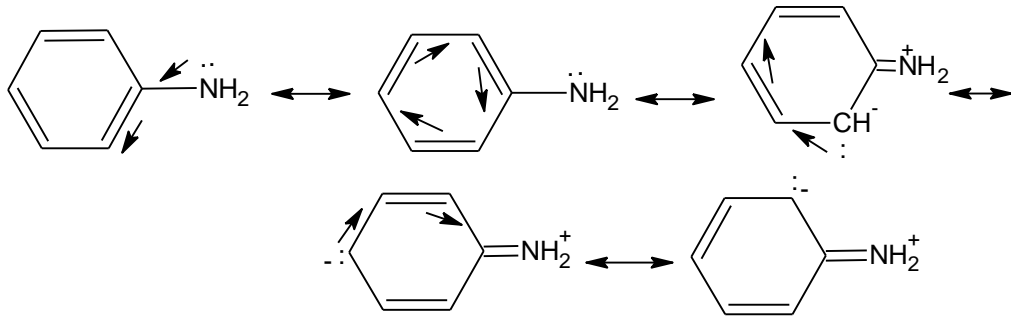


Meydana gelen anilin, su buharıyla damıtılır ve destilat NaCl ile doyurularak ayrılır.(anilin suda %3 kadar çözünür, NaCl katılarak çözünürlüğü azaltılmış olur.) Başka bir yol nitrobenzenin H_2 gazı ile katalitik indirgenmesidir.

Endüstride klorbenzenin NH_3 ile 350 atm basınç altında 300°C 'ye kadar ısıtılmasıyla da anilin elde edilebilir:

Anilin sıvı bir bileşiktir. K.n. 184°C 'dir. Zayıf bir bazdır. $\text{pK}_b= 9,3$ Suda az, organik çözücülerde çok çözünür. Saf anilin renksizdir, havada yükseltgenerek rengi gittikçe koyulaşır. Böyle koyu renkli anilin biraz Zn tuzu ile damıtılırsa renksiz saf anilin elde edilebilir.

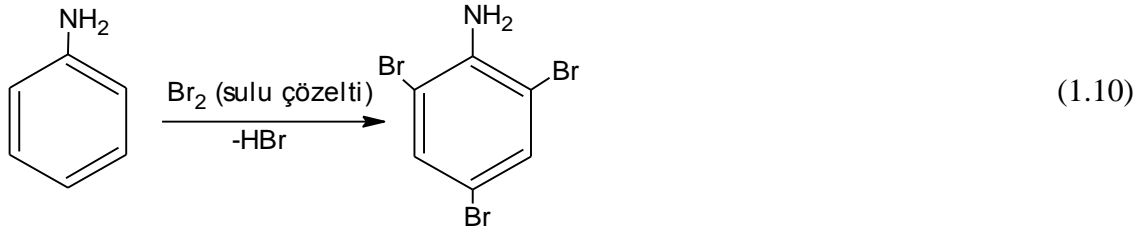
Şekil 1.17.'de Anilinın rezonans yapılarını görmekteyiz.



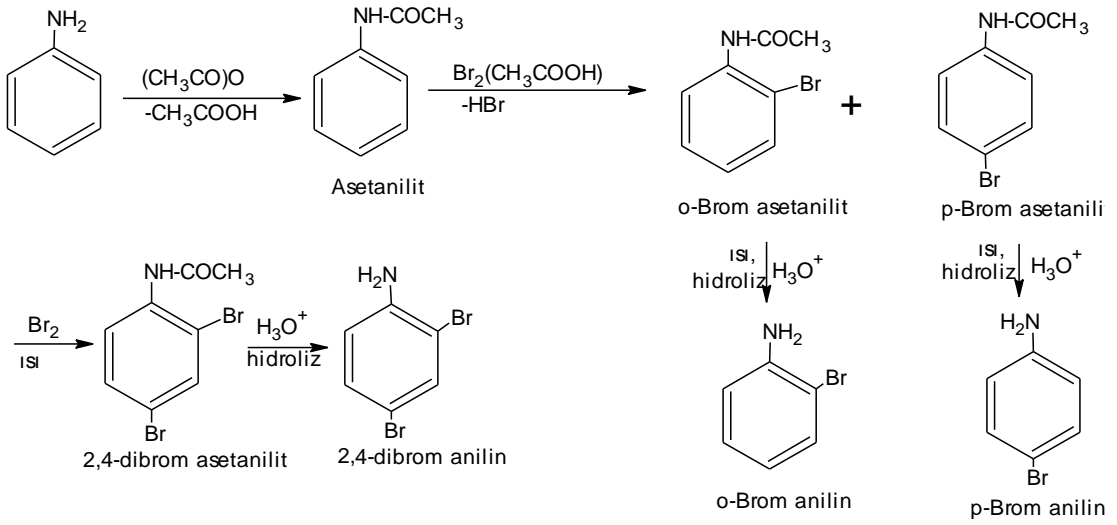
Şekil 1.17. Anilinın rezonans yapıları

1.6.2.1. Anilinın aromatik halka üzerinde verdiği reaksiyonlar

Aromatik halkada $-\text{NH}_2$ grubu o-ve p- yönlendirici ve halkayı aktive edici bir grup olduğundan, mono-sübstitüsyonlar o- ve p- yerlerinde, disübstitüsyonlar 2,4 ve trisübstitüsyonlar 2,4,6- yerlerinde olur ve reaksiyonlar çok kolaylıkla meydana gelir.

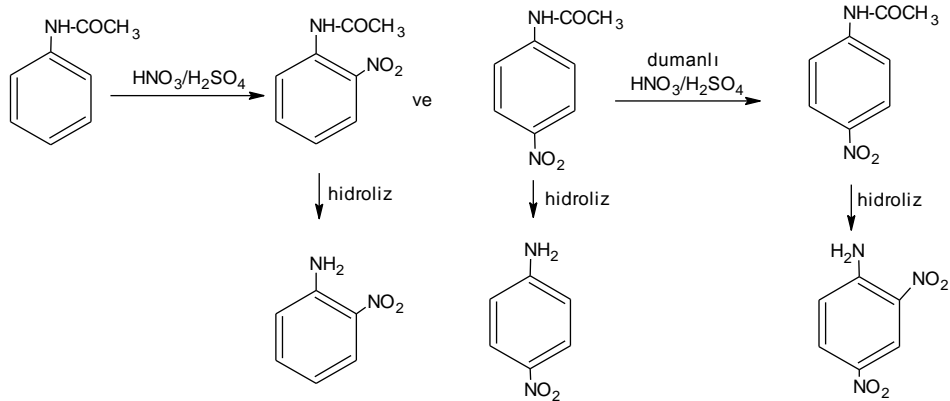


Sulu çözeltine kadar seyreltik olursa olsun bu reaksiyonda her zaman 2,4,6- bileşiği meydana gelir mono- ve di- sübstitüsyon bileşikleri meydana gelmez. Mono ve di-sübstitüsyon ürünlerini elde etmek için, aromatik halkanın biraz 'deaktif' edilmesi gereklidir. Bu durum N üzerine pozitif açıl grup bağlanarak gerçekleştirilebilir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. o- Bromanilin, p-Bromanilin ve 2,4dibrom anilin elde ediliş reaksiyonları

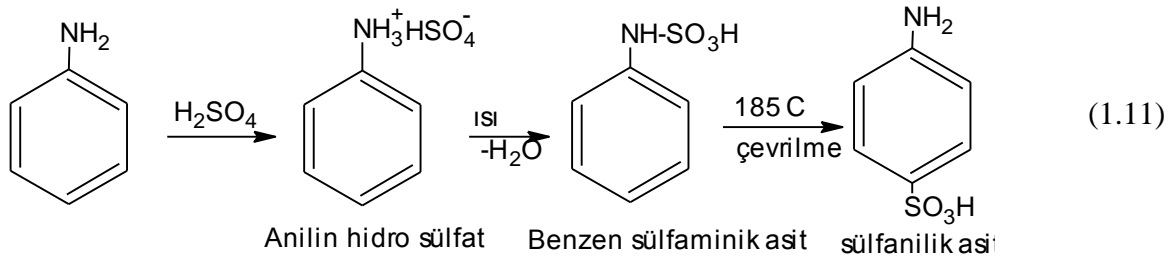
Anilin, seyreltik nitrik asitle nitrolanabilir, ancak yine de parçalanma ürünleri meydana gelir. Bu bakımdan amino grubunun korunduğu asetanilit nitrolanır ve meydana gelen ürünler hidrolizlenerek nitranilin ve dinitro anilin elde edilebilir (Şekil 1.19.).



Şekil 1.19. Nitranilin ve Dinitro anilin elde ediliş reaksiyonları

1.6.2.2. Anilinin sülfolanması

Sülfürik asit yükseltgen olmadığı için, anilinin sülfolanması, doğrudan doğruya yani NH_2 grubunun korunmasına gerek kalmadan yapılabilir.



1.6.3. Deneyde kullanılan aromatik amin ve özellikleri

Naftilamin, nitronaftalinin demir ve hidroklorikasit ortamında 70°C de indirgenmesiyle hazırlanabilir. 1-Naftilamin çevrede atık akarsularıyla, kömür katranı atıklarıyla, kömür gazları, kaya petrolü yağı tesisleri, böcek ilaçları ve boya maddelerinin artıklarının birleşiminden, naptalam ilaçların bozulmasıyla, yüksek nitrojen içerikli yakıtların yanması sonucu ortaya çıkar. Eğer toprağa bırakılırsa; çok küçük metabolizmaların bozulmasına neden olur.

Çizelge 1. 1. Çalışmada kullanılan 4-nitro-1-naftilamine ait bilgiler

Yapı Formülü	Adı: 1-amino-4-nitronaftalin
	Molekül Formülü: H ₂ NC ₁₀ H ₆ NO ₂ M.K. : 188,18 g/mol Saklama Şartları: N.K. Faz/Renk: Katı/ Sarı E.N. : 190-193 °C(lit.) Çözücüleri: TBATFB, CH ₃ CN vb.

Bu çalışmada naftilamin türevi olan 4-nitro-1-naftilaminden faydalanarak modifiye yüzeylerin hazırlanması, karakterizasyonun yapılması ve yeni yüzeylerin kullanım alanlarının araştırılması planlanmaktadır. Bu sayede naftilamin türevi olan bu bileşiğin çeşitli kullanım alanları araştırılabilir, zararlı olan etkileri giderilebilir, kullanıldığı alanlarda daha verimli bir şekilde değerlendirilebilir. Çizelge 1.1.'de deneyde kullandığımız madde ve bazı özellikleri verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Chen ve arkadaşları moleküler oksijen veya hidrojen peroksit varlığında bis 4(okso-benzo-2sikloheksen-1yl) amin (BOBCHA) içindeki 1-naftilamini, metamorfinin kataliziyle oksidatif çift olarak değiştirmişlerdir. Karakterizasyonu UV vis, IR, NMR, MS vb. elementel analizlerle saptamışlardır. UV-vis ve EPR ile geliştirilen araştırmalarda mümkün olan katalitik mekanizmayı tasarlamışlardır. Kantitatif analiz için var olan spektroskopik metotlarla karakteristik absorpsiyonu $\lambda_{\max} = 465 \text{ nm}$ 'de gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu ise; çözücü cinsi, reaksiyon süresi, ağır metallere bağlı olduğu gibi türe ve miktara da bağlı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir

Demir ve arkadaşları platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ve 4-karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen modifiye elektrotların kararlılıkları araştırılmışlardır. Modifiye elektrotların kararlılıkları, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanarak atmosferde, sulu-susuz ortamlarda ve elektrokimyasal potansiyellerdeki kararlılığını belirlemişlerdir. Dönüşümlü voltametri teknikleriyle filmlerin yüzey kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M sülfürik asitte hazırlanan 1,0 mM dopamin redoks probu kullanılırken, elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) yüzeylerin kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M KCl'de hazırlanan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunu kullanmışlardır.

D'Eramo ve arkadaşları 2-(2-nitrofenil)-1H-Benzimidazoller (NB) kimyasal modifiye elektrot kullanarak polimer film kaplayarak, elektrokimyasal basit ve etkili bir yöntem geliştirmiştir. 1-naftilamini (1-NAP), camı karbon elektrodunda polimerize film kullanarak sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde aşırı oksidasyon tepkimesiyle modifiye etmişlerdir (poli-1-NAPox elektrot). % 10 etanol + % 90 tampon çözeltisi (pH=2,0) karışımı içinde poli-1-NAPox elektrottaki NB'nin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi ile incelemişlerdir. Deney sonuçlarıyla NB'nin, poli-1-NAPox elektrodu üzerinde güzel sonuçlar verdiğini göstermişlerdir. Çünkü elektrot yüzeyinin kirlenmesi NB'nin indirgenme ürünlerinin absorpsiyonun sonucu olduğu göstermişlerdir. Burada bulunan yalın GC elektrodunu çalışma elektrodu olarak belirlemişlerdir. NB katodik akımı polimerik filmin aşırı oksidasyon derecesine bağlı olduğu görülmüştür. Bu yöntemin, basit, hızlı ve hassas bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

Ghilane ve arkadaşları birincil aminlerin iyonik sıvı içerisinde elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Bu çalışma için iyonik sıvı olarak 1-etil-3-metilimidazanyum bis(triflorometilsülfonil)imiti seçmişlerdir. Bu çalışmada 2 primer amin kullanmışlardır. Bunlar 4-nitrobenzilamin ve 2-aminoetilferrosenilmetileterdir. İyonik sıvı içerisinde amino bileşiklerinin oksidasyonu ile elektrot yüzeyi modifiye etmişlerdir. Modifiye edilen elektrotları dönüşümlü voltametri ve XPS analiziyle tanımlamışlardır. Organik tabaka varlığının elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde tutunduğunu bu iki tekniğin desteklediğini gözlemlemişlerdir.

Ghodbane ve arkadaşları 4-bromofenildiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile GC elektrot yüzeyini modifiye etmişler ve 4-aminofenilferrosenin varlığını bu yüzeyde araştırmışlardır. Elektrot yüzeyinde ferrosenin bulunduğunu XPS ile tespit etmişlerdir. Bu durumu 4-bromofenil moleküllerinin bağlı bulunduğu yüzeyde, bromürün ferrosen türevinin amini ile nükleofilik yer değiştirmenin olabileceğini ya da ferrosen türevli fenil halkaları ve GC yüzeyinde bulunan fenil grubu arasında π - π etkileşiminin olabileceği şeklinde değerlendirmişlerdir.

Gökmeşe bazı naftaldimin ve salisilaldiminlerin elektrokimyasal davranışları 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroboratın (TBATFB) asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon (GC) elektrodunda çeşitli elektrokimyasal metotlar ile incelemiştir. Bu ortamda incelenen bütün moleküllerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron sayılarını ultramikro GC elektrot kullanılarak hesaplamıştır. Birer Schiff bazı olan PN, PPN ve OPN moleküllerinin bu ortamda ve GC elektrodu yüzeyinde birer elektronlu iki indirgenme pikine sahip olduğu tespit etmiştir. Bunlardan, ikinci pike göre daha pozitif bölgede olan birinci pik -1800 mV (Ag/Ag^+ 10,0 mM AgNO_3 'a karşı) civarında gözlemiştir. DNO ve DSO podandlanma da Schiff bazlarına benzer şekilde ikişer elektronlu iki indirgenme pikine sahip oldukları tespit etmiştir. Bu beş molekülün de EC mekanizmasına göre indirgendiği CV tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca homojen kimyasal reaksiyonun dimerizasyon olduğu çoklu CV deneyleri ve dopamin testi ile elektrokimyasal olarak, ayrıca Raman ve XPS teknikleri ile de spektroskopik olarak tespit etmiştir. DSP molekülünün ise -1600 mV (Ag/Ag^+ 10,0 mM AgNO_3 'a karşı) civarında dört elektronlu tersinir bir indirgenme pikine sahip olduğu bulmuştur. Simülasyon çalışmaları ile bütün moleküller için elektron aktarımının standart hız sabiti (k_s), EC mekanizmasına göre indirgenenler için ise ayrıca kimyasal basamağın ileri (k_f) ve geri (k_b) hız sabitleri ile denge sabitlerini (K) hesaplamıştır. DSP molekülünün

nitroazobenzen (NAB) diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş GC elektrottaki davranışları da ayrıntılı olarak incelemiştir.

Li ve arkadaşları R-aminobenzen sülfonik asiti (r-ABSA) 0,1 M KCl çözeltisi içinde elektrokimyasal oksidasyon ile GC elektrot üzerinde r-ABSA tek tabakasının varlığını XPS ile ispatlamışlardır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'e elektron transferi çeşitli pH'lardaki çözeltilerde modifiye elektrotlar üzerinde EIS ve CV ile araştırmışlar ve modifiye elektrotların elektrokimyasal olarak dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ojani ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile modifiye poli(1-naftilamin)/nikeli karbon pasta elektroduyla bazı karbonhidratların elektro katalitik oksidasyonunu incelenmişlerdir. Hızlıca yenilenebilir ve çoğaltılabilir polimer kaplanmış elektrot yüzeyi oluşturmanın bir metodunu uygulamışlardır. Bu yaklaşımla karbon pasta elektrodu yüzeyinde modifiye olmuş 1-naftilamini göstermişlerdir. Ardından 0,1 M Ni(II) çözeltisine daldırılmış modifiye elektrodun Ni(II) iyonlarıyla birlikteliğini sağlamışlardır. Bu elektrot çeşitli karbonhidratların elektrokatalitik oksidasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Ojani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada poli(1,5-diaminonaftalin) film içine dağılmış nikel iyonları tarafından modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu üzerinde metanolün elektrokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır. Karbon pasta elektrot yüzeyinde bir asidik çözelti içinde dönüşümlü potansiyel teknikle polifilm hazırlanmıştır. Ni(II)'nin metal iyonlarını transferinden sonra 1,0 M nikel klorit çözeltisine daldırılarak modifiye elektrotta polimer oluşturmuşlardır. Bu modifiye edilmiş elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonunda Ni(II)/Ni(III) çifti stabil davranış göstermiştir. Ayrıca dönüşümlü voltametri deneyleri, Ni(II)'nin yüzeyinde elektro okside edilmiş metanolün modifiye edilmiş karbon pasta elektroduna polimerik yayıldığını göstermiştir. Metanol oksidasyon mekanizması yüksek metanol konsantrasyonun da katalitik bir reaksiyonla düşük konsantrasyonda difüzyon kontrolü tarafından değişmiştir. Metanol oksidasyonunun anodik pik üzerinde hem metanol konsantrasyonunu hem de tarama hızını tartışılmışlardır.

Özdemir, 2-aminobenzo[c]-sinnolin (BCC-NH₂) ve 2-aminobenzo[c]sinnolin 6-oksit (NOBCC-NH₂) bileşiklerinin amin oksidasyonu yöntemi ile platin ve camı karbon elektrotlar üzerinde modifikasyonları ve elde edilen bu yüzeylerin karakterizasyonları incelemiştir. Amin oksidasyonu metoduunda aromatik halkaya bağlı -N- köprüsü vasıtasıyla N-C veya N-CH₃ kovalent bağları meydana gelmekte olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ilk defa platin ve camı karbon (GC) elektrot yüzeylerine

BCC-NH₂ ve NOBCC-NH₂ moleküllerinin oksidasyonu ile modifikasyonu gerçekleştirmiştir. Modifiye edilen yüzeyin karakterizasyonu hem elektrokimyasal metotlarla hem de elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) metoduyla yapılmıştır. Modifikasyon işlemlerini, destek elektrolitin 0,5 M HCl, 0,5 M KCl ve 0,5 M NaOH olduğu ortamlarda gerçekleştirilmeye çalışmıştır. 2-aminobenzo[c]sinnolin ve 2-aminobenzo[c]sinnolin-6-oksit moleküllerinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle platin ve camı karbon elektrotlar üzerine modifikasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelemiştir. Platin (Pt) ve camı karbon (GC) elektrotlar üzerinde elektrokimyasal oksidasyon yönteminde uygulanan potansiyelin ve tarama hızının oluşan yüzeye etkisi araştırmıştır. Modifiye elektrotlar elde edildikten sonra bu elektrotların analitik amaçlı uygulama alanlarını araştırmak için 4-metoksifenil(3-metilbütilditiyofosfinat (HI) maddesi ile çalışılmıştır.

Öztekin, 1,10-fenantrolin camı karbon elektrot yüzeyine aktarılmasını modifikasyonla sulu ve susuz ortamda uygulayarak açıklamıştır. Sulu ortamda farklı pH'larda BR tamponu ve susuz ortamda ise TBATFB çözeltisini kullanmıştır. Yüzey modifikasyonunu +1,2/+2,7 potansiyel aralığında 100 mV/s ve 30 cycle olarak çalışmıştır. GC yüzeyindeki fenantrolin varlığı; dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Temas Açısı ölçümü ve elipsometri yöntemleriyle karakterize etmiştir. Kompleksin modifiye olma yeteneğini differansiyel puls voltametriyle araştırmıştır.

Sandroni ve arkadaşları Bis(2-fenilpiridin-C2,N)-(4-(4-aminofenil)-2,2'-bipiridin) iridyum(III)hekzaflorofosfat ve bis(2,2'-bipiridin-N,N')-(4-(4-aminofenil)-2,2'-bipiridin) rutenyum(II)hekzaflorofosfat sentezleyip karakterize etmişlerdir. Özellikle camı karbon elektrot yüzeyi kullanılarak, elektrokimyasal analizlerle, merkezci amin oksidasyonunun tersinmez olduğu görmüşlerdir. Amino grubunu elektrokimyasal oksidasyonla kullanılabilir hale getirmişlerdir. Yüzey modifikasyonunu dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametriyle çalışmışlardır. Kollodin (2,4,6-trimetilpiridin)'nin etkisini farklı potansiyel değerlerde yapılan aktifleştirme ile değerlendirmişlerdir. Modifiye elektrot sinyalinin, pik akımının integrasyonunu incelemişlerdir. Oksidasyon potansiyeline bağlı tek katman veya çok katman dizilimlerini kullanmışlar ve bunları koloidinin aktifleştirme aşamasında değerlendirmişlerdir.

Yousef ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada, 1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftalinin CH₃CN içindeki elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni modifiye

elektrot oluşumunu incelemişlerdir. Camsı karbon elektrot yzeyinde 1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftalin (ATHN) monomerinin elektrooksidatif polimerizasyonu kontrollü potansiyel elektroliz teknikleri ve çoklu yayılan dönüşümlü voltametri tekniklerini arka arkaya kullanarak LiClO₄ içeren CH₃CN çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Monomer konsantrasyonu, yayılma döngüsünün sayısı, yayılma oranı ve potansiyel döngünün limitleri gibi film formasyonunu etkileyen bu faktörleri detaylı araştırmışlardır. Elde edilen modifiye elektrot sadece asetik asit çözeltisinde aktif olduğunu, bu aktifliğin pH'a bağlılığı tespit etmişlerdir. Elde edilen modifiye elektrot üzerinde ısı ve pH'ın etkisi çalışmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri için tüm deneyleri Gamry Reference 600 ve Series G 750 potantiyostat/galvonostat/ZRA cihazları kullanılmıştır. EIS tekniğinin uygulamaları EIS 300 ile yapılmıştır (Şekil 3.1.). Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri Gamry Framework, Echem Analyst, PHE 200, PV 220 ve EIS 300 yazılımları eşliğinde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi ise üç elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemidir. Deneylerde kullanılan camı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur.



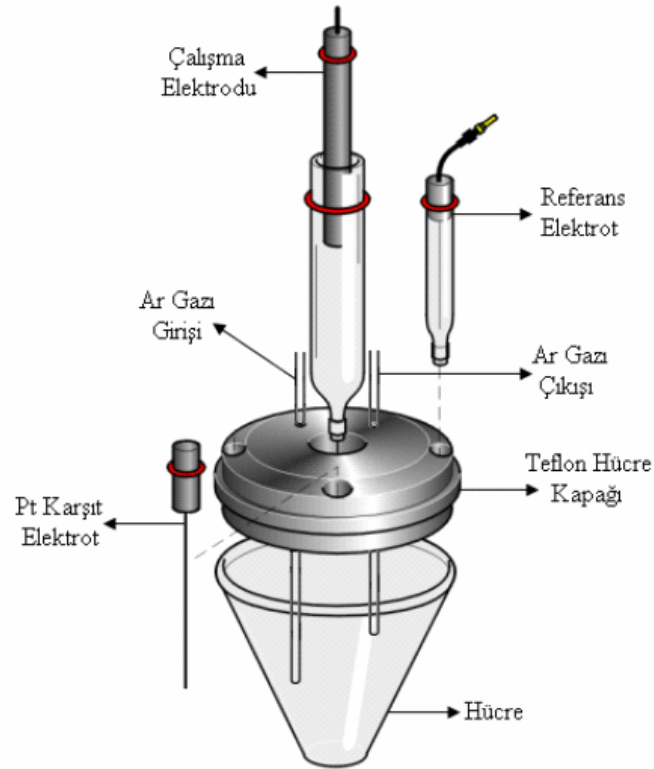
Şekil 3.1. Bioanalytical System C3 hücre; Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA

Çözelti hazırlamada tartım işlemleri, AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

GC elektrodu temizlemek ve bazı maddeleri çözmek amacıyla BANDELIN markaRK 100 model sonikatör kullanılmıştır.

pH ölçümleri, 25°C'de pH'ı 4,0 ve 7,0 olan standart elektrot çözeltileriyle kalibre edilmiş JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır.

Yüzeyin temas açısının ölçülmesi, yüzey enerjisinin hesaplanması ve yüzey pH'nın belirlenmesinde KSV 200 CAM model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzenneği

Şekil 3.2.'de görülen düzenek, elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan geleneksel üç elektrotlu sisteme aittir. Bu sistemde çözelti içeren bir hücre içerisine daldırılmış referans elektrot (susuz ortamda Ag/Ag^+ 10,0 mM $AgNO_3$); sulu ortamda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$), çalışma elektrodu (camsı karbon elektrot) ve karşıt elektrot (Pt tel) bulunmaktadır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde 4-nitro-1-naftilamin (Aldrich % 97,0) maddesi kullanılmıştır. Deney susuz ortamda yanıt verdiği için bu maddenin tetrabütülamonyum tetrafloroboratta (TBATFB) 1,0 mM çözeltisi hazırlanmıştır. BR tamponu; 2,29 mL saf asetik asit (CH_3COOH), 2,69 mL %85'lik fosforik asit (H_3PO_4), 2,472 gr borik asit (H_3BO_3) ve 0,1 M potasyum klorürün (KCl) saf suyla 1,0 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. Susuz ortam redoks probu olan ferrosen, 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN 'de ve sulu ortam redoks probu olan $Fe(CN)_6^{3-}$, 1,0 mM olacak şekilde pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde çözülerek elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak için hazırlanmıştır. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) analizlerinde

kullanmak üzere $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ kimyasallarının 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M KCl'de çözeltileri hazırlanmıştır.

Ayrıca deneyde, sodyum hidroksit (Merck, pure), hidroklorik asit (Merck, %37,0), ferrosen (Aldrich, %98,0), potasyum klorür (Riedel), potasyum ferrisiyanür (Merck, \geq %99,0), potasyum ferrosiyanür (Sigma–Aldrich, %99,9) maddeleri de kullanılmıştır.

3.3. Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi

Çalışmalar sonucunda sulu ortamda CV'de döngülerde pik akımı gözlenmemesi üzerine susuz ortam denemelerine geçilmiştir. Susuz ortam denemelerinde voltamogramlarda pik akımı gözlemesi üzerine çalışma ortamı susuz ortam olarak belirlenmiştir. Maddemizin TBATFB'de 1,0 mM çözeltisi hazırlanarak denemelere başlanmıştır. Bunun için maddemizden 0,0005 gr tartılarak TBATFB ile 25,0 mL'ye tamamlanarak 1,0 mM çözeltisi hazırlanmıştır. Modifikasyon GC yüzeyde +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında susuz ortamda CV tekniği kullanarak 20 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu yüzeyler elektrokimyasal olarak, CH_3CN 'de 1,0 mM Ferrosen çözeltisi; pH=2,0 BR tamponunda 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ çözeltisi çeşitli redoks problemler varlığında CV tekniği kullanılarak modifiye edilmiştir.

3.4. Dönüşümlü Voltametri Kullanılan Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması ve Temizlenmesi

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Bunun için Camı Karbon (GC) elektrot, saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanmıştır. En son 0,05 μm boyutuna sahip alümina tozu ile temizlendikten sonra önce saf suda sonra asetonitril:izopropil alkol (1:1) ortamında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar yüksek basınçlı argon gazı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi

temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur.

Bu çalışmada, 4-nitro-1-naftilamin maddesinin 1,0 mM çözeltisi kullanılarak sulu ve susuz ortamda modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Sulu ortam olarak farklı pH'larda (pH=4,0; 7,0 ve 10,0) hazırlanmış Britton-Robinson (BR) tamponu tercih edilirken susuz ortam için 0,1 M TBATFB ihtiva eden Asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanılmıştır.

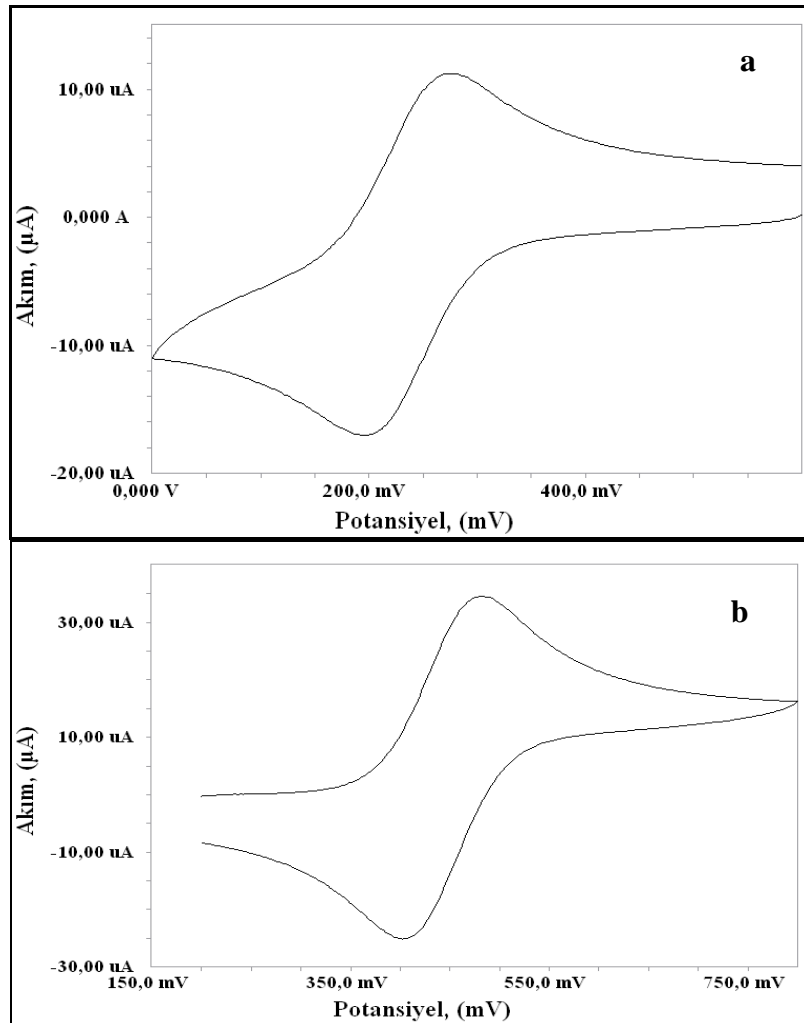
Modifikasyon GC yüzeyde +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında susuz ortamda CV tekniği kullanarak 20 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu yüzeyler, elektrokimyasal olarak CH_3CN 'de 1,0 mM Ferrosen çözeltisi; pH=2,0 BR tamponunda 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ çözeltisi ile redoks problemler varlığında CV tekniği kullanılarak modifiye edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan faydalanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya ve bunlara ait özellikler türetilmeye çalışılmıştır. GC elektrodun modifikasyonunun ardından yüzeyin üzerindeki nitro gruplarının elektrokimyasal yöntem ile amine indirgenmesi 0,1 M HCl ortamında yapılmıştır. Bu denemeler -0,3/-1,0 V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında 20 döngü ile modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir.

Ardından karakterizasyon işlemlerine geçilmiş burada da hazırlanmış yalın, modifiye ve indirgenmiş yüzeyler, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, temas açısı ölçüm yöntemleriyle karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Temas açısı yöntemi ile gerçekleştirilen karakterizasyonlar ultra saf su damlatılarak elde edilen görüntü filmlerinin kaydedilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Son olarak elde edilmiş modifiye elektrot yüzeyleri metal tutuculukları ve metallere olan ilgisi bakımından karşılaştırılmış ve bu uygulama alanlarında değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu tespit amacı ile susuz ortamda CH_3CN 'de çözülmüş 0,1 M TBATFB destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1,0 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılmıştır. Sulu ortamda ise 0,1 M H_2SO_4 'de hazırlanmış 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan veriler Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Çıplak GC yüzeyi için testler. **a)** pH= 2,0 olan BR tamponu ortamındaki 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün GC elektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy.}}$ referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır. **b)** 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki 1,0 mM ferrosenin GC elektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

4.2. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve CV Tekniği ile Karakterizasyonu

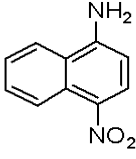
Çalışmanın bu bölümünde; GC elektrot yüzeyi 1,0 mM 4-nitro-1-naftilamin ile referans elektrot olarak sulu ortamda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy.}}$; susuz ortamda Ag/Ag^+ (10,0 mM AgNO_3), karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 20 döngü ile modifiye edilmiş ve modifiye yüzey (NNA/GC) olarak tanımlanmış, modifiye yüzeylerin CV tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyonu ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla redoks prob olarak Ferrosen (CH_3CN 'de hazırlanmış 1,0 mM konsantrasyonunda, +0,2/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında), sulu ortamda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (pH=2,0 olan BR tamponunda 1,0 mM konsantrasyonunda, +0,6/-0,1 V tarama hızında 100 mV/s tarama hızında) kullanılmıştır. Bu modifikasyon denemesinin arkasından, modifiye edilmiş yüzeydeki nitro gruplarının amine indirgenmesi sulu ortamda 0,1 M HCl içinde -0,3/-1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü ile gerçekleştirilmiş ve indirgenmiş yüzey (ind. NNA/GC) tanımlanmıştır. Ardından yine redoks problemler eşliğinde denemeler tekrarlanmıştır. Elde edilen bütün yüzeyler yalın GC yüzeyi ile karşılaştırılmıştır.

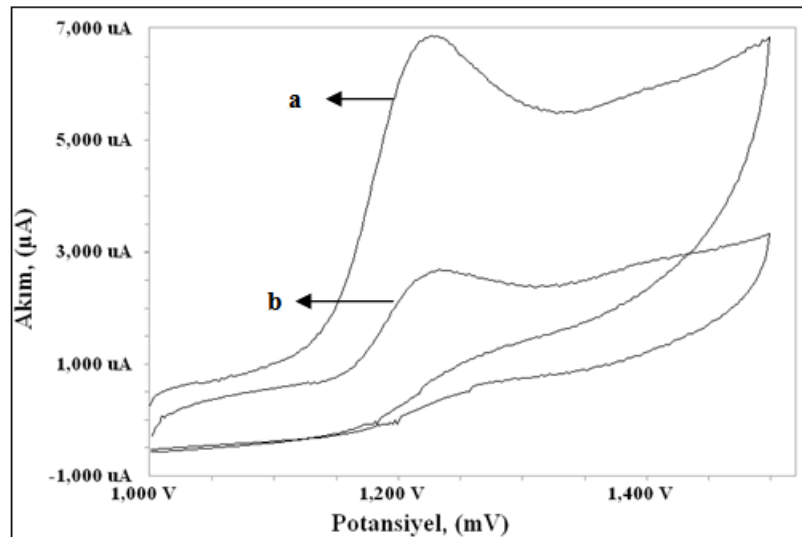
Çizelge 4.1.'de deneyde kullanılan maddenin molekül formülü ve kısa gösterimi görülmektedir.

Şekil 4.2.'de NNA'nın modifikasyon voltamogramı görülmektedir. Burada ilk döngüden sonra pik akımlarının gitgide azaldığı görülmektedir. Bu bize yüzey üzerinde oluşan filmin varlığı göstererek, yüzeyin tamamen kaplandığını ve modifikasyonun düzgün bir şekilde gerçekleştiği izlenimi vermektedir. Ayrıca ilk döngüsünde görülen voltamogramın daha sonraki döngülerde düşük akımlı olmasının ve pik akımındaki azalmanın sabitlenmesinin nedeni, GC elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin çok hafif adsorplanmasından ve bu yüzeyde elektron transferinin yavaş olduğundan kaynaklanmaktadır.

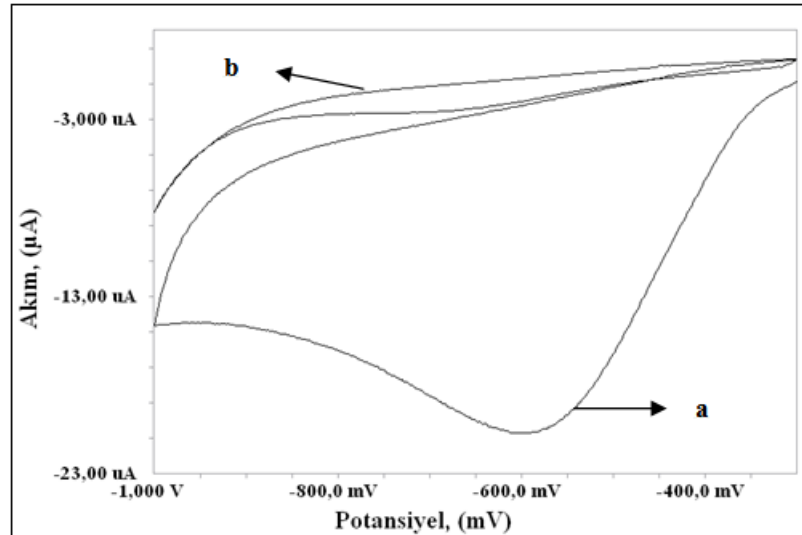
Modifiye edilmiş yüzeydeki nitro gruplarının amine indirgenmesine ait voltamogramı Şekil 4.3.'te görmekteyiz. Burada HCl ortamında yapılan denemelerde ilk döngüdeki voltamogramdaki görülen pik akımının ardından, diğer döngülerdeki voltamogramlarda pik akımı bir anda düşmektedir. Bu bize indirgenmenin ilk döngüde gerçekleştiğini, yüzeyde oluşan film ile diğer döngülerde bir indirgenme meydana gelmediğini anlatmaktadır. Ayrıca burada elde edilen voltamogram ile moleküldeki nitro ucunun serbest olduğu düşünülmüştür. Bunun iyice anlaşılması için ise Şekil 4.8.'de ve Şekil 4.9.'da elde edilen farklı pH denemeleri çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. 4-nitro-1-naftilamin gösterim şekilleri

Maddenin adı	Molekül formülü	Kısa gösterimi
4-nitro-1-naftilamin		NNA

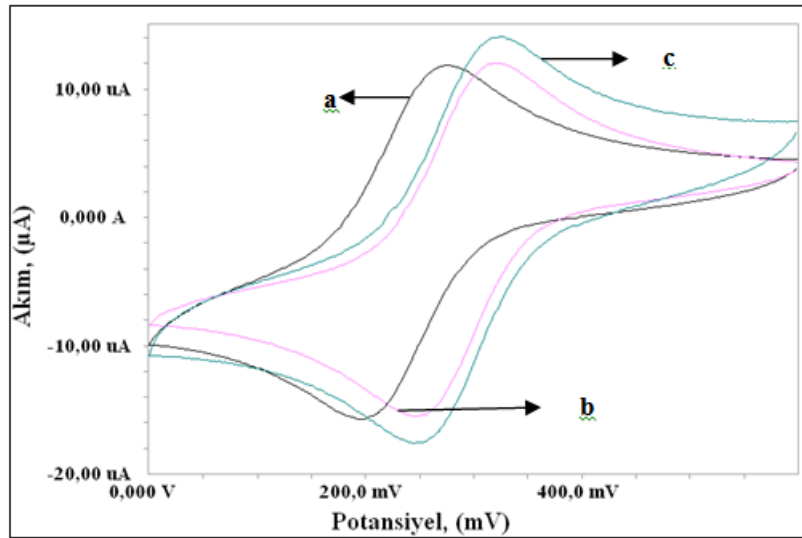


Şekil 4.2. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki 1,0 mM NNA'nın GC elektrot yüzeyindeki, 20 döngülü a) döngü 1 ve b) 20 voltamogramları. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

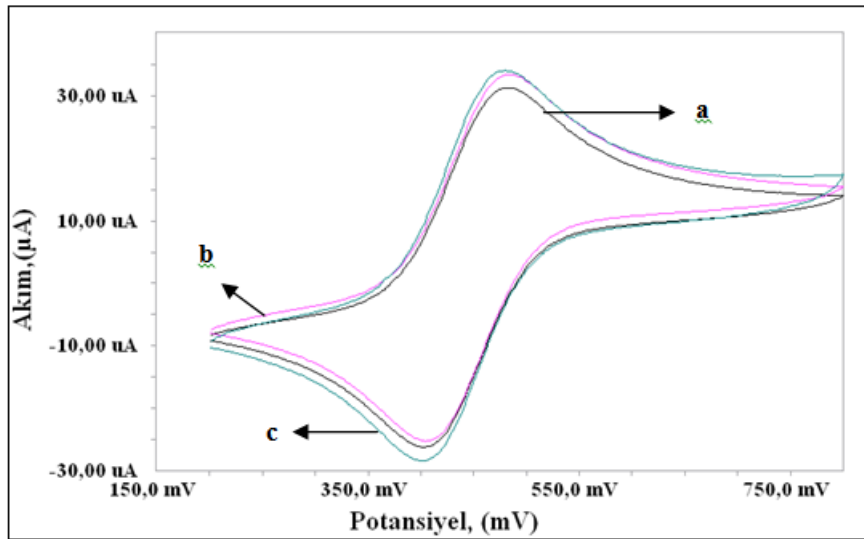


Şekil 4.3. 0,1 M HCl içeren sulu ortamdaki 1,0 mM NNA'nın GC elektrot yüzeyindeki, 20 döngülü **a)** döngü 1 ve **b)** 20 voltamogramları. Tarama hızı Ag/AgCl/KCl_(doy.) referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te modifikasyon ve indirgenme sonucu elde edilen yüzeyler üzerinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve ferrosen testleri yapılmış ve bunlar yalnız GC ile elde edilen yüzey sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Burada $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testlerinde pik potansiyellerindeki meydana gelen kaymadan yüzeyde bir değişim olduğunu anlamaktayız. Ayrıca bu değişim ile beraber modifikasyonda ve indirgenmede daha hızlı bir elektron transferi söz konusudur. Ferrosen testlerinde kaymanın çok belirgin olmaması ise modifikasyon ve indirgenme sonrasında serbest kalan nitro veya amin moleküllerinin susuz ortamda denemelere çok iyi cevap vermemesi ile ilgilidir. Ayrıca yüzeyin sulu ortamda farklı özellikte olup, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iyonlarının redoks reaksiyonu katalizlediğini söyleyebiliriz. Bu yüzden $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testi bize daha iyi yorum yapma imkânı sağlamaktadır.



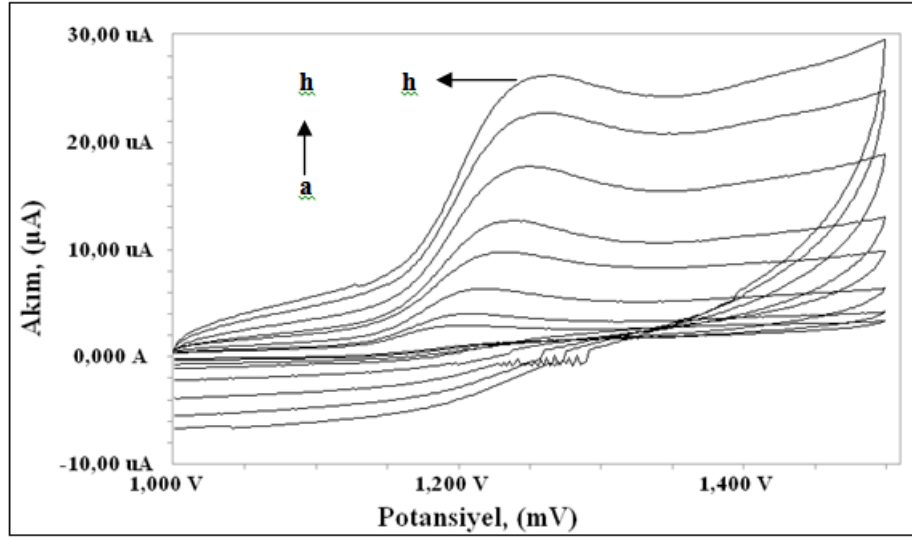
Şekil 4.4. (a) Yalın GC, (b) NNA/GC ve (c) İnd. NNA/GC elektrotların $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ile yüzey testi. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.



Şekil 4.5. (a) Yalın GC, (b) NNA/GC ve (c) İnd. NNA/GC elektrotların ferrosen ile yüzey testi. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.6.'da tarama hızının pik akımlarına olan etkisi gözlemlenmiştir. Burada 800 mV/s hız ile gerçekleştirilen döngüde en yüksek pik akımına ulaşılmıştır. 10 mV/s hız ile elde edilen döngü ile pik akımı en düşük seviyede kalmıştır. Çizelge 4.2.'de bu değerler görülmektedir. Pik potansiyeli hemen hemen değişmezken, pik akımında doğrusal bir artış göze çarpmaktadır. Şekil 4.7.'de bu durumu değerlendirmek için çizdiğimiz grafikleri görmekteyiz. Bu grafikler doğrusal bir artış olduğunu ve R^2 değerlerinin 1,0'a yaklaşık bir değer olduğunu görmekteyiz. Bu da meydana gelen

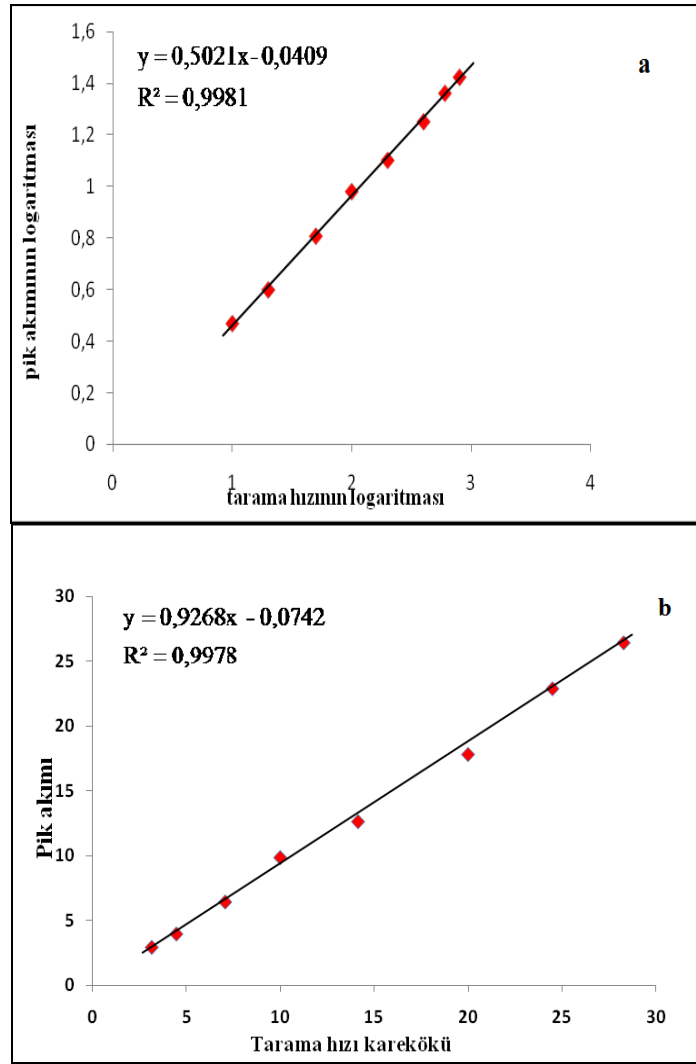
elektron transferinin difüzyon kontrollü ve sistemin tersinir olduğu yorumunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.6. Çeşitli tarama hızlarında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamında 1,0 mM NNA'nın GC elektrot yüzeyindeki voltamogramlarının ilk döngüsü; **a)** 10 **b)** 20 **c)** 50 **d)** 100 **e)** 200 **f)** 400 **g)** 600 **h)** 800 mV/s tarama hızları Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı alınmıştır.

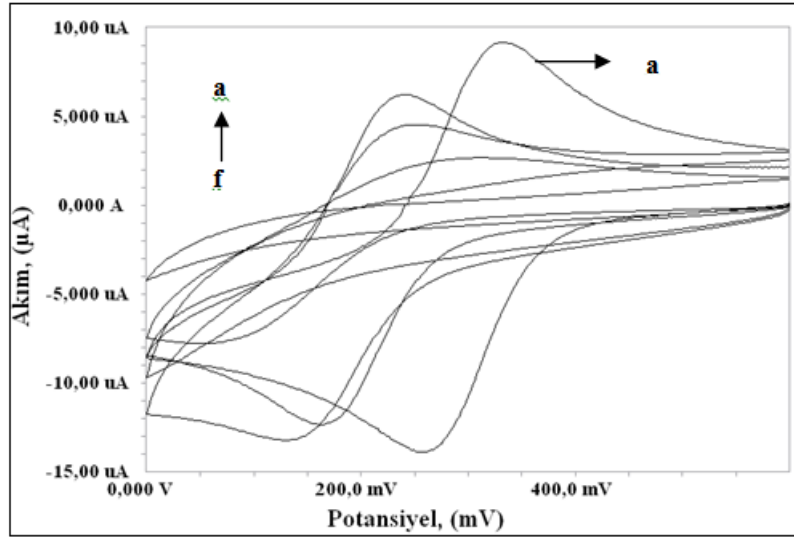
Çizelge 4.2. NNA için Farklı Tarama Hızlarında Yüze Testleri

NNA İçin Farklı Tarama Hızlarında yüze testleri		
Tarama Hızı, (mV/s)	Potansiyel, (mV)	Akım, (μA)
10	1,2	2,94
20	1,21	3,96
50	1,22	6,43
100	1,23	9,85
200	1,24	12,62
400	1,25	17,8
600	1,26	22,86
800	1,27	26,4

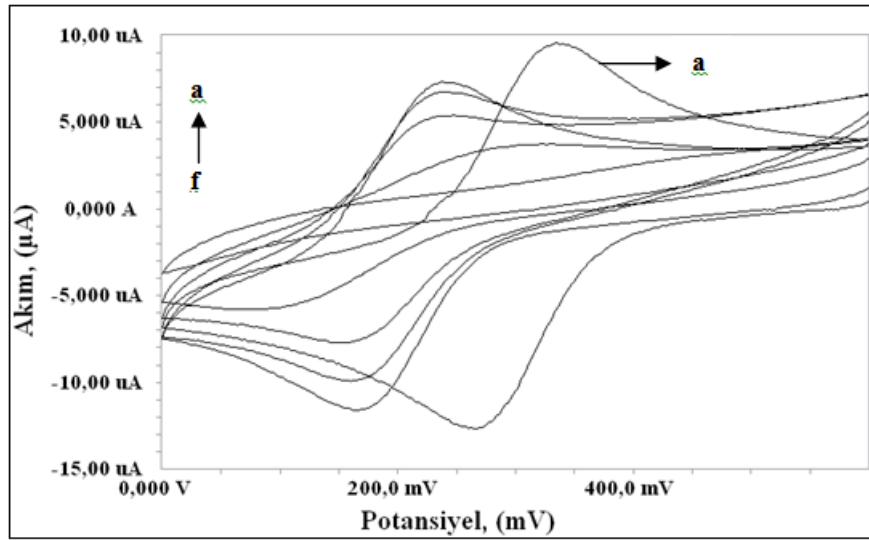


Şekil 4. 7. a) 1,0 mM NNA'nin farklı tarama hızlarında Tarama hızının logaritmasına karşı, Pik akımının logaritması grafiği **b)** 1,0 mM NNA'nin farklı tarama hızlarında Tarama hızının kareköküne karşı, Pik akımı grafiği.

Şekil 4.8.'de ve Şekil 4.9.'da modifikasyon ve indirgenme sonrasında uygulanan farklı pH'larda yapılmış olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testlerini görmekteyiz. Buradaki denemelerle beraber moleküldeki nitroyla beraber amin ucunun da serbest olduğu kanısı uyanmıştır. Çünkü düşük pH'larda voltamogramlarda pik akımı gözlenirken ortamdaki bazlık artıkça pik akımları azalmaktadır. Yani ortam asitliği yüksek olduğunda amin oksidasyon ile pozitif yüklenerek negatif değerli olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ile reaksiyona kolaylıkla girebildi. Fakat ortam asitliği iyice azalıp hiç kalmadığında ortamda bulunan hidroksil moleküllerinin artışıyla beraber amin molekülü oksidasyona uğrayamamış ve negatif değerli olarak kalmıştır. Bu yüzden ortamdaki negatif değerli olan moleküllerle reaksiyona girememiş ve pik akımı gözlemlenememiştir.



Şekil 4.8. NNA'nin modifikasyon sonrası farklı pH'larda a) 2,0 b) 4,0 c) 6,0 d) 8,0 e) 10,0 f) 12,0 BR tamponu ortamında 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün yüzey GC elektrot yüzeyindeki testleri. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

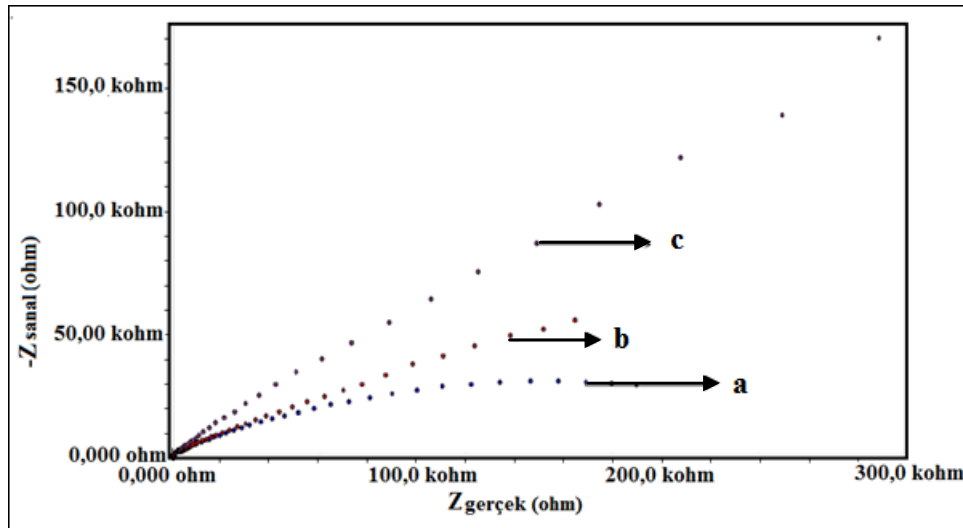


Şekil 4.9. NNA'nin indirgenme sonrası farklı pH'larda a) 2,0 b) 4,0 c) 6,0 d) 8,0 e) 10,0 f) 12,0 BR tamponu ortamında 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün yüzey GC elektrot yüzeyindeki testleri. Tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

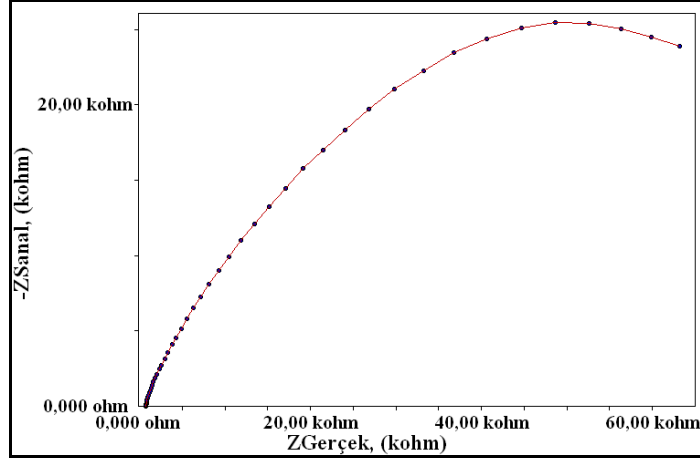
4.3. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve EIS Tekniği ile Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde; GC elektrot yüzeyi 1,0 mM NNA ile referans elektrot olarak sulu ortamda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ ve susuz ortamda Ag/Ag^+ (10,0 mM AgNO_3) karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında,

100 mV/s tarama hızında 20 döngü ile modifiye edilmiştir. Aynı zamanda modifiye edilmiş yüzeydeki nitro gruplarının amine indirgenmesi sulu ortamda 0,1 M HCl içinde -0,3/-1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü ile gerçekleştirilmiş ve bu modifiye yüzeylerin EIS tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; Bu amaçla; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (0,1 M KCl'de 1,0 mM, 75000-0,05 Hz frekans aralığında) çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak Şekil 4.10.'da verilmiştir. Yalın GC elektrot yüzeyi elektron transferine bir direnç göstermezken NNA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeylerinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu görülmüştür. Susuz ortamında hazırlanmış olan NNA ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen yüzeylerin simülasyonları yapılarak elde edilen elektriksel devre ile modifiye yüzeyin yalın GC yüzeyinden farklılığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.10. (a) Yalın GC, (b) NNA/GC, (c) İnd. NNA/GC elektrotların Nyquist eğrileri. 75000-0,05 Hz frekans aralığında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinde tarama hızı $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.



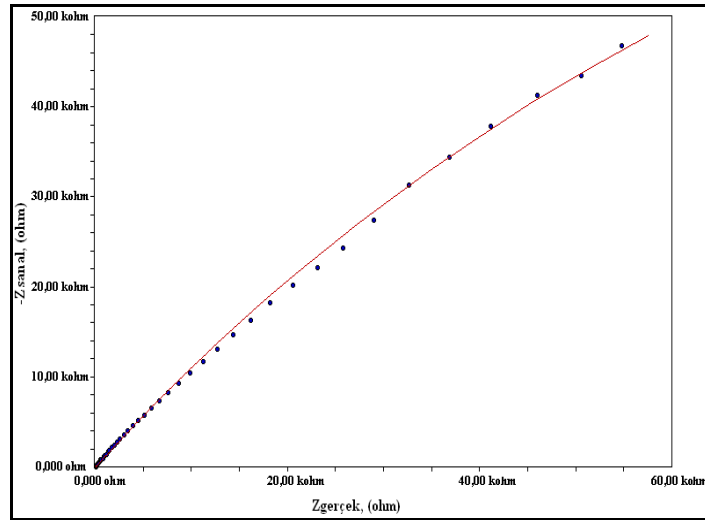
Şekil 4.11. Yalın GC' nin Nyquist eğrisinin simülasyonu

Şekil 4.11.'de yalın GC elektrot yüzeyinin edilen Nyquist eğrisini ve Çizelge 4.3.'te elde edilen Nyquist eğrisinin simülasyon değerleri görülmektedir. Bu değerleri kullanarak yüzeydeki kaplanma oranı hesaplanırken yalın yüzeyin modifiye edilmiş ve indirgenmiş yüzeylere olan oranından faydalanılmıştır.

Şekil 4.12. ve Şekil 4.13. incelendiğinde elde edilen yüzeylerin simülasyon eğrilerinin birbirinden farklı olduğu dolayısıyla simülasyon devrelerinin ve yüzeylerin elektron transferine göstermiş oldukları direncin aynı olmadığı düşünülmüştür. Yalın GC yüzeyinin Nyquist eğrisinin simülasyonu sonucu R_p değeri modifikasyon ve indirgenme sonucuna göre çok küçük olan bir eğri elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Yalın GC' nin Nyquist eğrisinin simülasyon değerleri

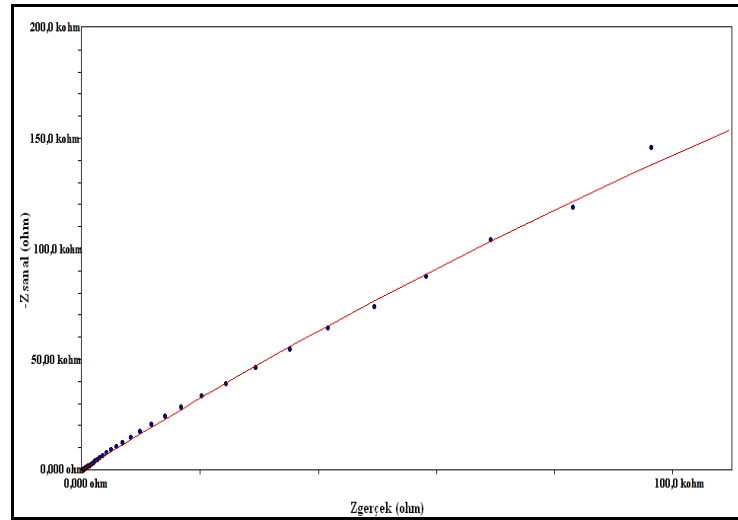
R_u	507,0 ohms
Y_0	$12,95 \times 10^{-6} S*s^a$
Alpha	$576,0 \times 10^{-3} m$
Wd	$3,920 \times 10^{-3} S*s^{(1/2)}$
R_p	$103,1 \times 10^3 ohms$



Şekil 4.12. NNA/GC Nyquist eğrisinin simülasyonu

Çizelge 4.4. Modifikasyon Yüzeyin Nyquist eğrisinin simülasyon değerleri

R_u	80,0 ohms
Y_0	$21,88 \times 10^{-6} S^*s^a$
Alpha	$554,8 \times 10^{-3} m$
R_p	$325,5 \times 10^{-3} ohms$



Şekil 4.13. İnd. NNA/GC Yüzeyin Nyquist eğrisinin simülasyonu

Çizelge 4.5. İndirgenmiş Yüzeyin Nyquist eğrisinin simülasyon değerleri

R_u	109,9 ohms
Y_0	$11,16 \times 10^{-6} S^*s^a$
Alpha	$660,4 \times 10^{-3} m$
R_p	$1,910 \times 10^6 ohms$

Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.'te modifikasyon ve indirgenme sonrası elde edilen simülasyon değerleri bulunmaktadır. Buradan elde edilen veriler aracılığıyla yüzeydeki materyale ait reaksiyon mekanizması ile eşleştirilebilir. Dolayısıyla EIS verilerinin doğru olup olmadığı, bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilebilir. GC yüzeyine ait yük aktarım direnci (R_p) sayesinde yüzey kaplanma oranı bulunabilir. Buradaki yüzey kaplanma oranını bulmak için yalın GC yüzeyin R_p değeri ile modifikasyon sonrası bulunan R_p değeri oranından faydalanılmıştır. Aynı işlem indirgenme sonrası elde edilen yüzeyin simülasyon değerleri içinde geçerlidir. Bu sayede elde edilen hesaplamalarla beraber modifiye yüzeyde;

$Q_{\text{modifikasyon}} = 1 - (R_{p_{\text{bare}}} / R_{p_{\text{mod}}}) \times 100$ formülünden yararlanılarak yüzeyin kaplanma oranı;

$Q_{\text{modifikasyon}} = 1 - (103,1e^3 / 325,5e^3) \times 100 = 68,36$ olarak bulundu. İndirgenmiş yüzeydeki kaplanma oranı ise;

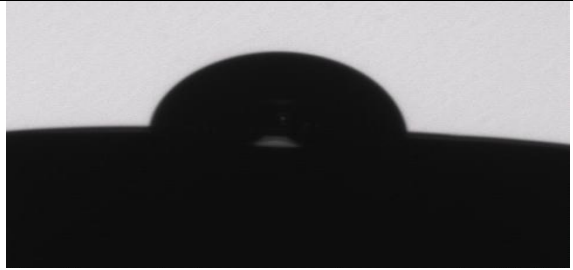


$Q_{\text{indirgenme}} = 1 - (R_{p_{\text{bare}}} / R_{p_{\text{ind}}}) \times 100$ formülünden yararlanılarak yüzeyin kaplanma oranı;

$Q_{\text{indirgenme}} = 1 - (103,1e^3 / 1,910e^6) \times 100 = 93,2$ olarak bulundu.

4.4. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri; KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğu tespit edilmiş, Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 4 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Su temas açısı ölçüm sonuçları

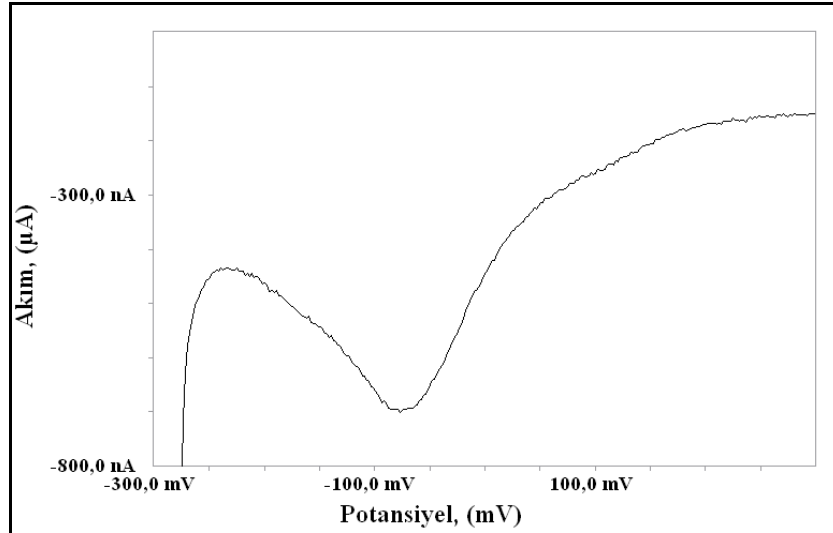
YÜZEY	TEMAS AÇISI ORTALAMA (°)	STANDART SAPMA (±)	GÖRÜNTÜ
GC	83,68	1,42	
NNA/GC	33,46	2,42	
İnd. NNA/GC	28,67	2,01	

Çizelge 4.6.'daki veriler incelendiğinde hazırlanmış olan yüzeylerin özelliklerinin GC yüzeyinden daha hidrofilik olduğu görülmektedir. GC elektroda göre en hidrofilik olan yüzeyin GC yüzeyde indirgenmiş NNA (İnd. NNA/GC) olduğu, modifikasyon sonucu elde edilen GC yüzeyin (NNA/GC) ise indirgenme sonunda elde edilene göre daha hidrofobik kaldığı söylenebilir. Bu farkın indirgenme esnasında yüzeye bağlanan hidroksil (OH) grubu sayesinde yüzeyin hidrofilik özelliğini arttırdığı söylenebilir. Ayrıca ortamda serbest halde bulunan amin grupları da hidrofilikliğini arttırmış olabilir. Elde edilen temas açısı sonuçlarının birbirinden farklı olması yüzeylerin aynı olmadığını kanıttırır. Aradaki fark çok fazla büyük olmadığından da iki yüzeyinde hidrofilik özelliklerinin birbirine yakın olduğu yorumunu yapabilmekteyiz.

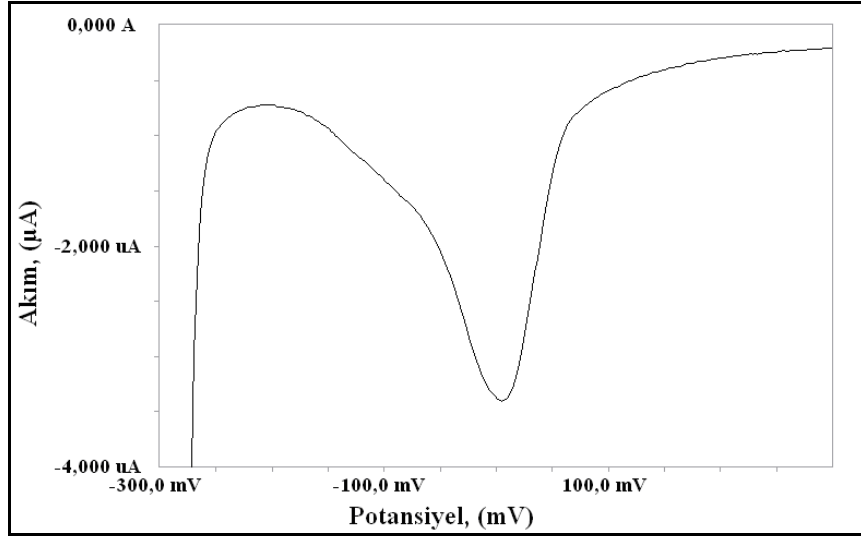
4.5. GC Yüzeylerinin NNA ile Modifikasyonu ve Uygulama Çalışmaları

4.5.1. Metal Uygulamaları

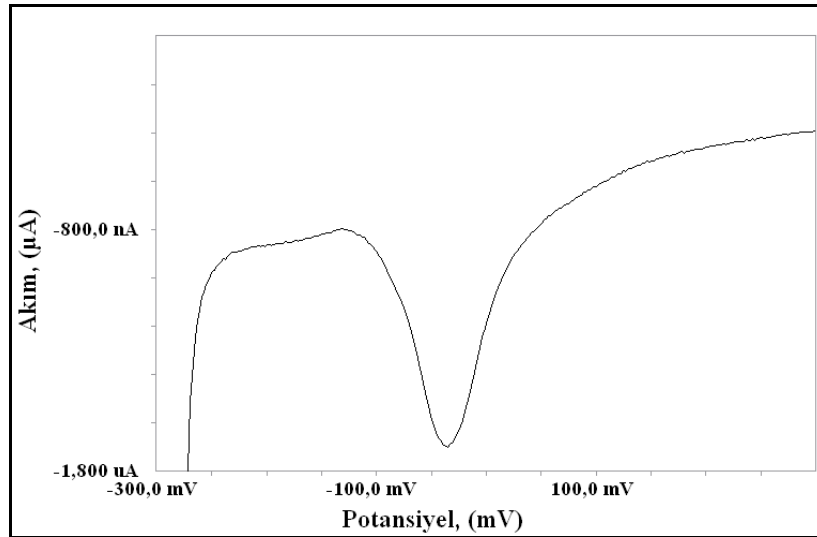
Modifiye yüzeylere bu uygulamayı gerçekleştirebilmek amacıyla öncelikle metal çözeltisi pH=7,0'de BR tamponu hazırlanmıştır. Daha sonra optimum şartlarda pik akımını görmek için çeşitli konsantrasyonlarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri hazırlanmıştır. Metalin fiziksel olarak yüzeye tutunup tutunmadığını test etmek amacıyla yalın GC elektrotlar 1 saat süre ile bu metal çözeltisinde bekletilmiştir. Ardından 1 saniyede 1 kez olmak üzere -900 mV'luk sabit potansiyel ve Cu^{2+} için $-0,3/+0,3$ V, potansiyel aralığında, puls uygulamak suretiyle DPV ile metal varlıkları test edilmiştir.



Şekil 4.14. Yalın GC'de pH=7,0'de tutulan 0,1 M Cu^{2+} 'nin DPV ile sıyırılma Voltamogramı



Şekil 4.15. NNA/GC’de pH=7,0’de tutulan 0,1 M Cu²⁺’nin DPV ile sıyırılma Voltamogramı



Şekil 4.16. İnd. NNA/GC’de pH=7,0’de tutulan 0,1 M Cu²⁺’nin DPV ile sıyırılma Voltamogramı

Şekil 4.14., Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.’da da görüldüğü gibi CuCl₂.5H₂O konsantrasyonunun 0,1 M ve pH=7,0 olduğu şartlar optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. 1,0 mM NNA ile +1,0/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü ile modifiye edilmiş ve 0,1 M HCl ile indirgenmesi gerçekleştirilmiş GC yüzeyleri, bu şartlarda Cu²⁺’ye ilgisi bakımından incelenmiştir. Bu kısım ile ilgili voltamogramlar Şekil 4.15.’te ve Şekil 4.16.’da verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde hem modifiye edilmiş hem indirgenmiş iki yüzeyinde pH=7,0’de Cu²⁺’ye ilgisi olduğu gözlenmiş bu ilginin modifiye yüzeyde daha fazla olduğu saptanmaktadır.

DPV ile elde edilen pikler, kompleksleşme sonucu modifiye elektrot yüzeyinde bulunan metallerin uygulanan potansiyelle yüzeyden sıyrılmalarından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla yalnız GC yüzeyine NNA ortaklanmamış elektrot çifti bulunduran azot üzerinden değil halkadan ya da halkada bulunan fonksiyonel gruplardan bağlanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmada, dönüşümlü voltametri hem modifikasyon hem de karakterizasyon işlemleri için en çok başvurulan metotlardan bir tanesidir. Maddelerin GC elektrot yüzeyindeki modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bakılarak yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal olaylar hakkında yorumlar yapılmıştır. Bu maddelerin elektrokimyasal davranışları yorumlanmış, elektrokimyasal davranışlar arasındaki benzerlikler ve farklılıklar tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu değerlendirmeler yapılırken sadece maddelere ait modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bağlı kalınmıştır.

Çalışılan maddeler, firmalardan satın alındıkları şekilde, herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Önce, konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) asetonitrilde çözülmüş, daha sonra hazırlanan bu çözelti kullanılarak konsantrasyonları 1,0 mM olacak şekilde 4-nitro-1-naftilamin maddesi günlük olarak hazırlanmıştır. Çözeltisi hazırlandıktan sonra tamamen çözüldüğünden emin olmak için hazırlanan çözelti, ultrasonik su banyosunda tam çözünme gerçekleşinceye kadar sonikasyon işlemine tabii tutulmuştur.

Modifikasyon işlemine başlamadan önce, kullanılan maddeler için en uygun potansiyel aralığı ve tarama hızındaki optimum değerler bulunmaya çalışılmıştır. Bu değerler bulunurken öncelikli olarak benzer özellikte maddelerin literatürdeki bilgilerinden yararlanılmıştır. Yapılan denemeler ve literatür taramaları sonucunda potansiyel aralığı pozitif yönde +1,0/+1,5 V tarama hızı 100 mV/s olarak tespit edilmiştir. Modifikasyonlar 20 döngülü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Modifiye olup yüzeyde bir filmin oluştuğunu ilk yüzey hazırlamadaki voltamogramda pik akiminin giderek azalmasından anlaşılmıştır. Bu yeterli olmadığı için, karakterizasyonlar yapılmıştır. Karakterizasyonların bazıları ile gerek potansiyellerinde kayma olduğundan, gerekse hidrofobik özelliklerindeki değişikliklerden yüzeydeki değişim gözlemlenmiştir. Moleküldeki nitro ucunun serbest olduğunu nitro indirgenmesinde, gözlemlenen indirgenme piki ortaya koymaktadır. Moleküldeki amin de serbesttir. Aminin serbest olduğunu ise farklı pH'larda yapılmış olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ testleriyle tespit edilmiştir. Burada $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ çözeltisinde, yüzeyinde pik kaydedilebilirken yüksek pH'larda pik gözlenmemiştir. Çünkü maddedeki amin çözelti

içerisinde serbest halde bulunduğundan yüzeye amin oksidasyonu yöntemi ile bağlanamamış ve düşük pH'lardaki çözeltiye daldırıldığı zaman amin protonlanmıştır. Dolayısıyla negatif değerli olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ molekülleriyle indirgenme reaksiyonuna girebilmiştir. Oysa yüksek pH'larda amin protonlanamadığı için, ortamda bulunan hidroksillere bağlı olarak negatif yüklü olmuş ve negatif yüklü diğer $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ molekülleri bu yüzeyde reaksiyona girememiştir. Bu nedenle CV'de pik gözlenmemiştir. Aynı durum nitro indirgenmesinden sonra gözlenmesi de bu durumu desteklemektedir.

5.2. Öneriler

Çalışma elektrokimyasal olarak yapıldığından sonuçlar oldukça güvenilir olarak değerlendirilmiştir. Her bir teknikte elde edilen sonuçlar, birbirini birebir desteklemiş ve herhangi bir şüpheli yoruma yer bırakmamıştır. Özellikle EIS ve Temas Açısı teknikleri ile yapılan deney sonuçları öngörülerimize uygun olarak sonuçlanmıştır. Temas Açısı deneylerinde ise hem molekül içi hem de su ile hidrojen bağları yapmasından dolayı daha hidrofilik olduğu ortaya konmuştur. Metal uygulamalarındaki sonuçlar değerlendirildiğinde, çalışılan maddenin verdiği cevabın pozitif çıkması, bu maddenin bir sensör yapımında kullanılmasına olanak sağlayabilir. Sonuç olarak, 4-nitro-1-naftilamin maddesi ile yapılan çalışma literatürde ilk defa yapılmış bir susuz ortam çalışmasıdır. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlar açısından çalışmamız, gelecekte yapılacak çalışmalara kaynak olabilecek niteliktedir. Çalışma sonucunda kantitatif uygulamalara uygun kararlı yüzeyler elde edilmiş ve bu da ayrı bir çalışma konusu olabilecektir. Çalışmalar sonucunda teklif edilen reaksiyon mekanizmaları da yine bazı literatür kaynaklarına göre farklılık göstermesi açısından önemlidir.

6. KAYNAKLAR

- Aksoy, A.E., Synthesis and surface modification studies of biomedical polyurethanes to improve long term biocompatibility, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi, 2008.
- Bard, A.J., and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, , *John Wiley and Sons*, 2nd Ed, Inc. New York, 2001.
- Bard, A.J., *Integrated Chemical Systems*, 1994.
- Bakır, C.Ç., Preparation and characterization of metal nano particles modified carbon nanotube and polymer film electrodes and their analytical applications, *Ege Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- Bontempelli, G., Toniolo R, MEASUREMENT METHODS: Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*,(2009)643-654.
- Brown, A. P., ve Andson, F.C., “Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface”, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1589-1595.
- Chen, P., McCreery R. L., Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3958-3965.
- Chen, T., Kang, N.H., Tan, G.P., Yang, K.E., Tong, S.L., Xiao, F.S., Yan, Y., Highly selective catalytic preparation of bis(4-oxo-benzo-2-cyclohexen-1-yl) amine from 1-naphthylamine oxidation over metalloporphyrin catalysts by molecular oxygen under air pressure and by hydrogen peroxide, *Journal of Mol. Catal. A*, 252 (2006) 56-62.
- Çelikten, G., İmpedans spektroskopisi için biyosensör hazırlanmasında kullanılma potansiyeli bulunan temel sensörlerde yüzey modifikasyon yöntemleri geliştirilmesi ve karakterizasyonu, *E.O.Ü.F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- Çiftçi, H., 2-aminotiazolün polimerleştirilmesi ve poli(2-aminotiazol)’ün modifiye elektrot olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, *K.Ü.F.B.E.*, Doktora Tezi, 2009.
- Çiftçi, A., Diazonyum tuzu indirgemesi ile hazırlanan yüzeylerin elipsometrik ve elektrokimyasal metotlarla incelenmesi, *Ankara Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- D’Eramo, F., Moressi, M.B., Fernández, H., Zón, M.A., Arévalo, A.H., Sereno, L.E., Álvarez-Lueje, A., Studies based on the electrochemical response of 2-(2-nitrophenyl)-1H-benzimidazole at chemically modified electrodes with over-oxidized poly-1-naphthylamine, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4421-4427.
- Demir, E., Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun

- incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- Duran, T., 2-aminopridin'in camsi karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- Dündar, E., Bazı Flavonoid Türevlerinin Susuz Ortamda Karbon Elektrotlar Yüzeyine Modifikasyonu, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- Garrido, E.M., Lima J.L., Delerue-Matos, C.M., Brett A.M.O, Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode. Application to the determination of a commercial herbicide, *Talanta*, 46 (1998) 1131-1135.
- Georgiou, P., Walton, J., Simitzis, J., Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1207-1216.
- Ghilane, J., Martin, P., Fontaine, O., Lacroix, J.-C., Randriamahazaka, H., Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface, *Electrochem. Commun.* 10 (2010) 246–249.
- Ghodbane, O., Chamonlaud, G., Belanger, D., Chemical reactivity of 4–bromophenyl modified glassy carbon electrode, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 254–258.
- Ghica, M.E., Brett, A. M. O., “Electrochemical Oxidation of Rutin” , *Electroanalysis*, 17 (2005) 313-318.
- Gosser, D.K., *Cyclic Voltammetry*, VCH Publishers, Inc. 1994.
- Gökmeşe, F., Bazı naftaldimin ve salisilaldiminlerin çeşitli voltametrik tekniklerle elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, *Ankara Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi, 2004.
- Gürünlüoğlu, H., Çeşitli biyolojik matrikslerde iz elementlerin voltametrik tayini, *İstanbul Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- Hernandez, L., Hernandez, P., Valesco, V., Carbone felt electrode design : application to phenol electrochemical determination by direct oxidation , *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume: 0 (No: 2) (2003) 262-266.
- Kilmartin, P.A., Hsu, C.F., Characterisation of polyphenols in green, oolong, and black teas, and in coffee, using cyclic voltammetry, *Food Chemistry*, 82(2003) 501-512.
- Li, X., Wan, Y., Sun, C., Covalent modification of glassy carbon surface by electrochemical oxidation of r–aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution, *J. Electroanal. Chem*, 569 (2004) 79–87.

- Makhotkina, O., Kilmartin, P.A., The use of cyclic voltammetry for wine analysis: Determination of polyphenols and free sulfur dioxide, *Analytica Chimica Acta*, 668 (2010) 155-165.
- Mengüllüoğlu, U., İmpedans spektroskopisi için biyosensör hazırlanmasında kullanılma potansiyeli bulunan temel sensörlerde yüzey modifikasyon yöntemleri geliştirilmesi ve karakterizasyonu, *Ege Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- Murray, R. W., “Molecular design of electrode surfaces, Electroanalytical Chemistry”, *Marcel Dekker*, New York, 1984.
- Mülazımoğlu, İ.E., Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal Ve Spektroskopik Özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi, 2008.
- Özdemir, Y., Karboksil fonksiyonel gruplara sahip iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve amperometrik sensör uygulamasında kullanılması, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü M.F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- Öztekin, Y., Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi, 2008.
- Ojani, R., Raoof, J., Salmany-Afagh, P., Electrocatalytic oxidation of some carbohydrates by poly(1-naphthylamine)/nickel modified carbon paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chem.*, 571(2004) 1-8.
- Ojani, R., Raoof, J., Zavvarmahalleh, S. R. H., Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402-2407.
- Sandroni, M., Buscaino, R., Viscardi, G., Milone, L., Volpi, G., Garino, C., Fiedler, J., Gobetto, R., Nervi, C., Iridium and ruthenium complexes covalently bonded to carbon surfaces by means of electrochemical oxidation of aromatic amines, *Catal. Today*, 158 (2010) 22-28.
- Seong-Hun, K., Wone-Keun, H., Jae-Ho, L., Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 481-483.
- Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T. A., “Principles of Instrumental Analysis”, *Harcourt Brace & Company*, Florida (1998).
- Solak, A.O., Eichorst, L.R. , William, C.J., McCreery, R.L., Modified Carbon Surfaces as “Organic Electrodes” That Exhibit Conductance Switching, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 296-305.
- Tokgöz, K.S., Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

- Tünay, Z., Katodik sıyırma voltametrisi (CSV) ile arsenik tayini, kemometrik yaklaşım ve uygulamaları, *Balıkesir Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- Tünay, Z., Alizarin Red S varlığında molibden ve bor'un ayrı ayrı voltammetrik tayini, *Balıkesir Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi, 2010.
- Wang, J., *Analytical Electrochemistry, 3. Ed., John Wiley Sons, New Jersey, 2006.*
- Yılmazgüç, B., 2008, "Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltammetrik Yöntemle Tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Yousef, U.S., Ragab, A.Z.-E., Abdel-Azzem, M., A new modified electrode based on electrochemical oxidation of 1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene in acetonitrile, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1509-1518.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esra Emine Karabilgin
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya, 01.04.1987
Telefon : 0332 322 02 52
Faks :
e-mail : esracavus@msn.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel Büyükkoyuncu Fen Lisesi	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	2008
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi	