

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FERROSEN BULUNDURAN BAZI TİYOFOSFANAT TÜREVLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI VE YÜZEY ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ

Abdülkadir İNCE

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2008, 61 sayfa

Jüri: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

Bu çalışmada, zwitterionic (O-fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonatın sulu ve susuz ortamda Camsı Karbon elektrot (GC) yüzeyinde elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Sulu ortam çalışmalarında farklı pH'larda Britton Robinson (BR) tamponu kullanılırken, susuz ortam çalışmalarında asetonitrilde (ACN) 0.1 M olacak şekilde hazırlanmış tetrabutilamonyum tetrafloraborat (TBATFB) çözeltisi tercih edilmiştir. Yüzey modifikasyon deneyleri -0.1/+0.6 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki ortamda da elde edilen yüzeylerin dönüşümlü voltametri tekniği ile redoks problemler varlığında elektrokimyasal olarak ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile spektroskopik yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Tiyofosfanat, Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR
AND SURFACE ADSORPTION OF SOME THIOPHOSPHANATE
DERIVATIVES BEARING FERROCENE

Abdülkadir İNCE

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2008, 61 pages

Jury: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
Ass. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Ass. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

In this study, the electrochemical behavior of zwitterionic (O-phenylammonium) ferrocenyldithiophosphonate on the Glassy Carbon (GC) electrode surface in aqueous and non-aqueous media were determined with cyclic voltammetry. While in the experiments of aqueous media, Britton Robinson (BR) in different pHs was used, in non-aqueous experiments tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBATFB), that was prepared in acetonitril (ACN) as 0.1 M, was chosen. Surface modification experiments were realized in -0.1/+0.6V potential range at 100 mV/s as 30 cycle. For both of the media, electrochemical characterization was made in the presence of redox probes with cyclic voltammetry and spectroscopic characterization was realized with electrochemical impedance spectroscopy

Key Words: Ferrocene, Thiophosphonate, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yardımlarını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL’e teşekkür ederim.

Çalışmamda verdiği fikirler ve yaptığı yönlendirmeler ile yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Ali Osman SOLAK’a ve çalışmamda kullanılan kimyasal maddenin sentezinin gerçekleşmesini sağlayan Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya ABD Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ’a teşekkür ederim.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlilerinden Dr. Yasemin ÖZTEKİN’e ve Lisansüstü öğrencilerinden Tolga DURAN’a teşekkür ederim.

Bu çalışmamı 07201035 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, maddi–manevi desteğini hep yanımda hissettiğim eşim Gülhan İNCE’YE ve çok sevdiğim anneme teşekkür ederim.

Abdülkadir İNCE

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1. 1. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	1
1. 1. 1. Modifikasyon	1
1. 1. 2. Modifikasyon metotları	5
1. 1. 3. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu	8
1. 2. Elektroanalitik Teknikler	8
1. 2. 1. Voltametrik Metotlar	9
1. 2. 1. 1. Dönüşümlü voltametri (CV)	13
1. 2. 1. 2. Kronoamperometri (CA)	20
1. 2. 1. 3. Kronokulometri (CC)	22
1. 2. 1. 4. Diferansiyel Puls Polarografi (DPP)	23
1. 2. 1. 5. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	24
1. 3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	27
1. 4. Ferrosen ve Türevleri	29
1. 5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	34

1. 6. Çalışmanın Önemi	35
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	37
3. MATERYAL VE METOT	44
3. 1. (O-fenilamonyum)ferrosenilditiyofosfonat sentezi	44
3. 2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması	44
3. 3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	45
3. 4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	46
3. 5. Voltametrde kullanılan elektrotların hazırlanması ve temizlenmesi	46
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	48
4. 1. Optimum Şartların Belirlenmesi	48
4. 2. FTF–GC Yüzeyinin Elektrokimyasal Olarak CV ile Karakterizasyonu	52
4. 3. FTF-GC Yüzeylerinin EIS Tekniği ile Karakterizasyonu	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	57
6. KAYNAKLAR	58
7. ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	Grafitin tabaka yapısı	3
Şekil 1. 2.	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	6
Şekil 1. 3.	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	7
Şekil 1. 4.	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	8
Şekil 1. 5.	Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği	10
Şekil 1. 6.	Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem	11
Şekil 1. 7.	Dönüşümlü voltametrinde potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi	13
Şekil 1. 8.	Dönüşümlü voltametrinde akım potansiyel Eğrisi	16
Şekil 1. 9.	”EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği	19
Şekil 1. 10.	“EC” mekanizması gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği	20
Şekil 1. 11.	Kronoamperometride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	21
Şekil 1. 12.	Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin konsantrasyonunun bulunması	23
Şekil 1. 13.	a) DPP’ de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, b) DPP’de akım potansiyel eğrisi, c) DC’de akım potansiyel eğrisi	24
Şekil 1. 14.	Kare Dalga Voltametrisi için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü	25
Şekil 1. 15.	Tersinir bir reaksiyon için uyarma sinyaline akım cevabı, i_1 ileri akım; i_2 ters akım; $i_1 - i_2$ akım farkı	26

Şekil 1. 16.	Randles devresinin şematik gösterimi	28
Şekil 1. 17.	Multi-süstitüe siklopentadienler	30
Şekil 1. 18.	Ferrosenlerde elektrofilik süstitüsyon mekanizması	32
Şekil 1. 19.	Ferrosen bileşiğine exo ve endo elektrofilik atak	33
Şekil 2. 1.	Ferrosenin 3D şekli	37
Şekil 2. 2.	Ferrosenoil	38
Şekil 2. 3.	(a), (b) ve (c) Ferrosenoil grubu içeren ferrosen türevlerine örnekler	39
Şekil 4. 1.	FTF'nin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	49
Şekil 4. 2.	FTF'nin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	49
Şekil 4. 3.	FTF'nin pH=7 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	49
Şekil 4. 4.	FTF'nin pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	49
Şekil 4. 5.	FTF'nin TBATFB ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	50
Şekil 4. 6.	FTF'nin pH=2; 5; 7 ve10 BR tamponunda ve TBATFB ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki voltamogramları	50
Şekil 4. 7.	FTF'nin 1×10^{-2} M' da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	51
Şekil 4. 8.	FTF'nin 1×10^{-3} M' da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	51
Şekil 4. 9.	FTF'nin 1×10^{-4} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı	51

- Şekil 4. 10.** FTF'nin 1×10^{-5} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı 51
- Şekil 4. 11.** FTF'nin 1×10^{-2} M'da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı 52
- Şekil 4. 12.** FTF'nin 1×10^{-3} M' da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı 52
- Şekil 4. 13.** FTF'nin 1×10^{-4} M' da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı 52
- Şekil 4. 14.** FTF'nin 1×10^{-5} M' da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı 52
- Şekil 4. 15.** GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin yüzey voltamogramı 53
- Şekil 4. 16.** GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin ferrosen ile yüzey testi 53
- Şekil 4. 17.** GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin dopamin ile yüzey testi 54
- Şekil 4. 18.** GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin HCF ile yüzey testi 54
- Şekil 4. 19.** Yalın GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 55
- Şekil 4. 20.** pH=2 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 55
- Şekil 4. 21.** pH=5 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 55
- Şekil 4. 22.** pH=7 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 55

Şekil 4. 23. pH=10 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 56

Şekil 4. 24. ACN ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu 56

SİMGELER DİZİNİ

LB	Langmuir-Blodgett
SAM	Kendiliğinden oluşan tek tabaka
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
STEM	Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
AFM	Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
IR	Infrared spektroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
CK	Camsı Karbon
DCE	Damlayan cıva elektrotu
BR	Britton-Robinson
TBATFB	Tetrabutylamonyumtetrafloroborat
ACN	Asetonitril
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E	Potansiyel

I	Akım
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
I_d	Difüzyon sınır akımı
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
DPP	Diferansiyel Puls Polarografi
SWV	Kare dalga voltametrisi
Esw	Kare dalga genliği
İ	İndirgen
Y	Yükseltgen
I_p	Akım yoğunluğu, A/cm^2 ;
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s ;
v	Tarama hızı, V/s
C_y	Y türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm^3
n	Aktarılan elektron sayısı
π	pi sayısı, 3.14
Q(t)	Difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı
Q_d	Çift tabakada biriken yük miktarı, C

n	Aktarılan elektron sayısı, e-/mol
F	Faraday sabiti, C/mol
A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
C_0	Elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm^3)
D_0	Y maddesinin difüzyon katsayısı, cm^2/s
Γ_0	Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş Y maddesinin mol/cm^2 birimli derişimidir.
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (SCP), (V)
E^0	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, (V)

E_p^k

Katodik pik akımı, (V)

FTF

Zwitterionic (O-fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat

1. GİRİŞ

1. 1. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

1. 1. 1. Modifikasyon

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

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrokatalizlerde kullanılabilmesi, ilginin bu elektrotlara yoğunlaşmasına neden olmuştur. Elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarını değiştirebilmek için elektrot yüzeylerinin tabaka ve filmlerle kaplanması gerekmektedir. Aynı zamanda modifikasyon, malzemeleri korozyona veya mekanik etkilere karşı koruma işlemlerinde de kullanılabilir.

Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır. Substratın yüzeyi bazı türlerde enerji bakımından çözelteğine göre daha uygun olduğu için çözeltden substratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren türler; civa, altın ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Çünkü kuvvetli metal-sülfür etkileşimi meydana gelir. Böylece bir civa elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözelti ile etkileştirilirse, Hg yüzeyinde tek tabaka oluşur. Yüzeye tutunan bu türler elektroaktif ise elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir (Brown 1977).

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

- Korozyona ve içinde bulunduğu çözeltilerden gelen diğer kimyasal etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir.
- Substratlar, mekanik olarak da kararlı bir yapıya sahip olmalıdır.

Kararlılıklarının kimyasal ve mekanik olarak yüksek olmasından dolayı Pt, Au ve C, elektrot materyali olarak çok kullanılır. Bir elektrotun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresi boyunca elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (Örneğin; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözeltilerden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz kalabilir. Ayrıca, bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bu bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır. Aşağıdaki bölümlerde yaygın olarak kullanılan substratların genel özellikleri anlatılmıştır.

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

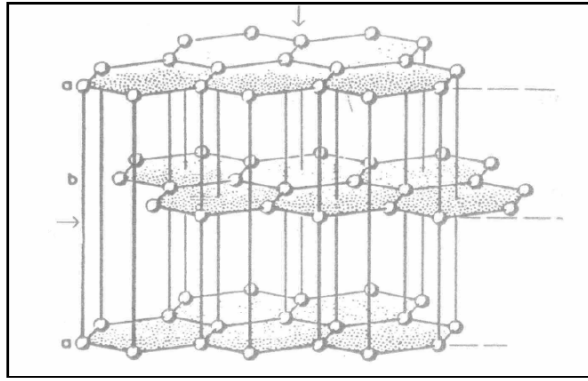
Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder (Zurawski 1987).

Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camı veya seramik karbondur.

Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir (Şekil 1. 1). Örneğin elektriksel iletkenliği, levhaya paralel olduğu yerlerde, dik olan yerlerdekine göre daha fazladır. Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkân verir. Tabakalar arasına yerleşme işlemi tersinir bir reaksiyondur ve bu türler değişik şekillerde yerleştirilebilir.

Tabakalar arası bu yerleştirme işlemi sırasında, karbon tabakalar arasındaki mesafe artar. Bu yüzden, bir ara tabaka, diğer tabakalardan önce dolabilir.

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



Şekil 1. 1. Grafitin tabaka yapısı

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

Karbon siyahı, hassas bir şekilde parçalara ayrılabilen ve geniş bir yüzey alanına sahip bir karbon elektrot türüdür. Kullanımı, daha çok iletken bir kalıp oluşturabilmek için, yalıtkan polimerlerle karıştırılmasından oluşur. Karbon siyahı, Teflon ve Pt ile karıştırılarak, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrotu olarak da kullanılabilir.

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

Polimerik maddeyi analiz basamağına uygulamak amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Amperometrik sensör olarak, yakıt hücrelerinde, katalizör olarak, lityum pillerinde, iyon seçici elektrot olarak, oksijen tayininde elektrot olarak ve korozyondan korunma gibi elektroanalitik yöntemlerde bu tip polimerlerin kullanılmaları örnek olarak verilebilir. Bu metotların hemen hepsinde polimerin tutuculuk özelliği ön plana çıkmaktadır.

Polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmaktadır. Örneğin, polimerin içine enzimlerin hapsedilmesi ve bu sayede ilgili maddeye duyarlı elektrotlar elde edilmesi verilebilir. Bunun dışında, polimerin kendisi (dopingli hali) de elektrot yüzeyini modifiye etmede kullanılabilir.

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerinin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Elektrokimyacıların elektroaktif polimer maddelerine olan ilgisini artıran diğer bir husus da bu tür yüzey filmlerinde meydana gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Neticede, derinliğine yapılan mekanizma ve kinetik çalışmaları yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının geçmişine bakıldığında, bu terimin ilk olarak 1970'lerin sonlarında kullanılmaya başlandığı görülür. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmada gözlenmiştir (Inzelt 1994).

1. 1. 2. Modifikasyon metotları

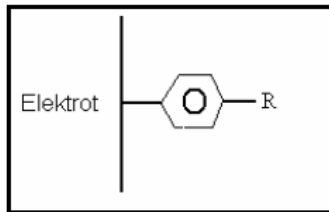
Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler, taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. Örneğin; siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur (Matsue 1979, 1986). Bunlar doğal polisakkaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar. Grafit elektrotun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olurlar. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün –CD tabakası ile kaplı elektrottaki p–kloroanisol / o–kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki orana göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD (siklodekstrin) 'den dolayı özel bir orantısı vardır.

Elektrotlar özel şelatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Örneğin, kuvaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir (Guadalupe 1985). Bu katyonik film anyonik şelatlayıcı bileşen ile örneğin kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir. İmmobilize edilmiş şelat daha sonra uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir (Örneğin; Fe(II), Cu(I) gibi) ve dönüşümlü voltametri ile üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm seviyesindeki metal–iyon konsantrasyonları tespit edilir. Metal iyonları ve kompleksleri, poli (vinilpiridin) ve Nafion gibi polimer filmlerine, kompleksleştirme veya iyon değiştirme etkisi ile bağlanır.

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir (Peterson 1990). SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Örneğin, altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar

alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir. Çapan ve arkadaşları, nanometre mertebesinde organik LB ince filmlerin üretimi üzerine çalışmışlardır. Bis 1,11–(Dioktadesilaminostillbazolium brom) undekan, toktil calix [4] oven tetra amin gibi maddeler ile, bu maddelerin su yüzeyi üzerindeki Langmuir özelliklerini incelemiştir. Bu maddelerin LB ince film tekniği kullanılarak su yüzeyi üzerinden düzenli bir ince film oluşturup oluşturmadığını AFM tekniği ile analiz etmişler ve oluşturulan LB ince filmin oldukça düzenli olduğunu görmüşlerdir (Çapan 2002).

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda, sübstituent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C ' 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 elektrotuna modifiye edilir ve Şekil 1. 2.'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinhole oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.

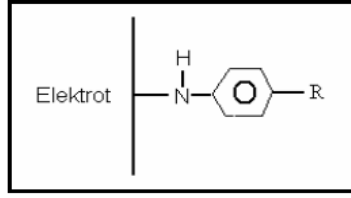


Şekil 1. 2. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve asetonitril 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 camsi karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri

yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Sekil 1. 3.'de 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. Elektrot yüzeyindeki çoklu tabakalar, elektrot ile çözelti içerisindeki redoks probu arasındaki elektron alışverişini engellediği için pKa tayini için pek istenmeyen bir durumdur.



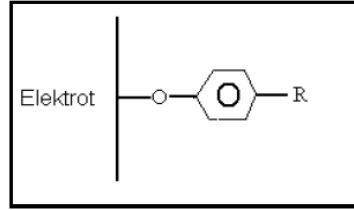
Şekil 1. 3. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, yani kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu modifiye elektrotun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrotun 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 camsı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü

voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Sekil 1. 4.'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



Şekil 1. 4. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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

1. 1. 3. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler olmak üzere iki grupta yapılır. Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM), Infrared spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir. Yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, temas açısı, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak, elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de vardır.

1. 2. Elektroanalitik Teknikler

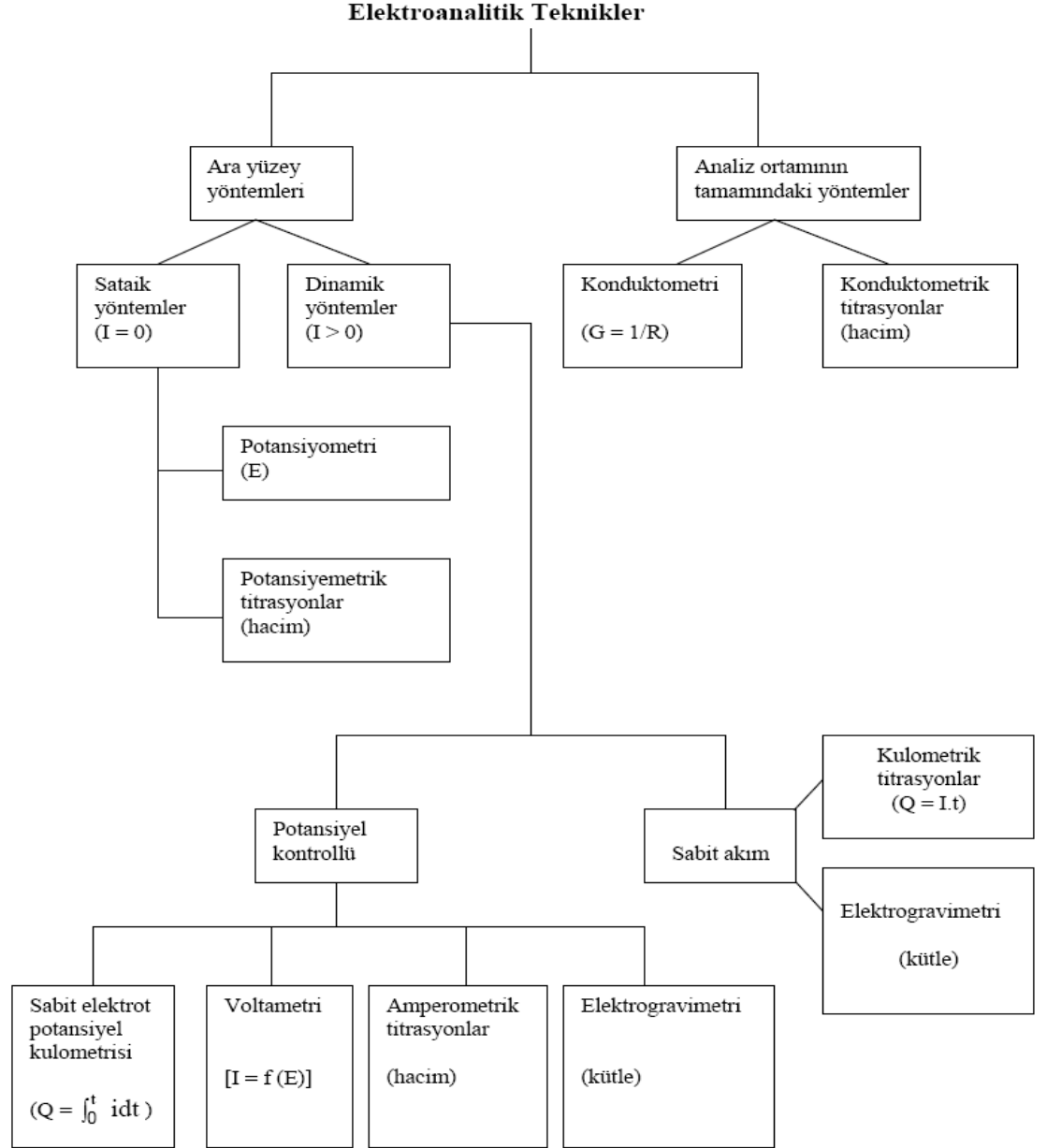
Elektroanalitik Kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve

elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren, çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. En yaygın kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 1. 5.'de gösterilmiştir. Bu gösterime göre, elektroanalitik teknikler “ara yüzeyde gerçekleşen teknikler” ve “tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler” olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde olan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri, aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur. Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin , akımın varlığında veya yokluğunda işleyişine göre “statik” ve “dinamik” olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçmeleri içeren statik yöntemler, hızları ve seçicilikleri sebebiyle ayrı bir öneme sahiptirler.

Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu tekniklerde, ölçme işlemleri yapılırken, hücre potansiyelinin kontrol edilmesi esastır. Genellikle duyarlılığı fazla olan bu tekniklerde, oldukça geniş bir çalışma aralığı vardır (10^{-3} M – 10^{-8} M). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir. Şekil 1. 5.'de gösterilen elektroanalitik yöntemlerden çoğu çeşitli kromatografik işlemlerde dedektör olarak kullanılmaktadır (Skoog 1998).

1. 2. 1. Voltametik Metotlar

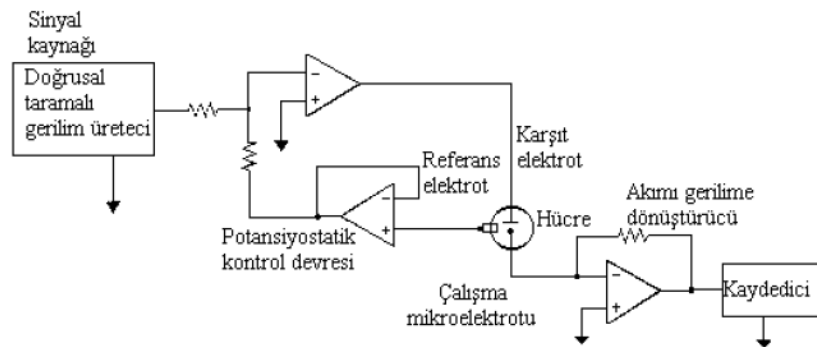
Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan cıva elektrotu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir.



Şekil 1. 5. Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme–indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan

ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir. Voltametri, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Şekil 1. 6.'da doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri şematik olarak görülmektedir (Skoog 1997). Bu hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen *mikroelektrot* veya *çalışma elektrodudur*. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir *referans elektrottur*. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan *karşit elektrottur*. Karşit elektrotta genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği *voltamogram* adını alır.



Şekil 1. 6. Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem

Voltametrde akım, çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı*, *il* adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

$$i_l = k \cdot C_A$$

Burada, C_A analit derişimi ve k ise bir sabittir. Kantitatif doğrusal taramalı voltametri bu ilişkiye dayanır. Akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel *yarı dalga potansiyeli* olarak tanımlanır. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri genellikle elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Bir voltametrik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon. Göç voltametrde elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültülmeğe çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur. Sabit potansiyeldeki voltametrde

elektroliz hücresinden geçen akım zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Sürekli değişen potansiyeldeki voltametriye potansiyel tarama yöntemi (potansiyel süpürme yöntemi) denir. Burada sistemin potansiyeli dışarıdan kontrol edilerek değiştirilir; buna bağlı olarak da akım kaydedilir. Bu değişme genellikle sabit hızdadır.

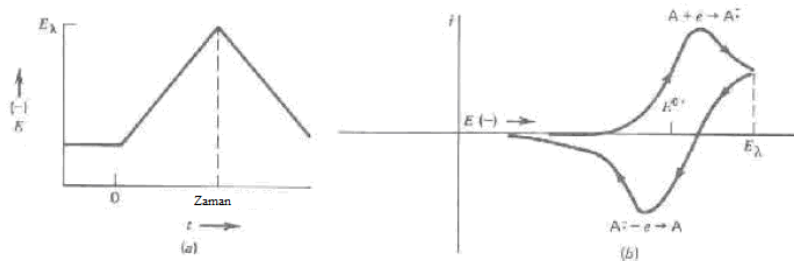
Potansiyel tarama yöntemi potansiyel değişme hızına göre yavaş ve hızlı tarama olarak ikiye ayrılır:

Yavaş Tarama Yöntemi: Bu yöntem 1–100 mV/s’lik tarama hızlarını kapsayan yarı kararlı hal yöntemi olup tarama hızının kararlı hal kinetiğinin kurulmasına yetecek kadar yavaş, safsızlıkların elektrot yüzeyinde toplanıp akım – potansiyel değişiminin etkisini önleyecek kadar hızlı olduğu varsayılır. Buradan çıkarılacak sonuçlar kinetik parametrelerin hıza bağlı olmadığı bir tarama hızı aralığında çalışıldığında geçerlidir. Gerekli potansiyel değişme hızı çalışılan sistemin tipine ve saflık durumuna da bağlıdır.

Hızlı Tarama Yöntemi: Potansiyel tarama hızının 100 mV/s’ den büyük olduğu bir yöntemdir. Tarama hızı 100 – 200 mV/ s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk taramanın tersi yönde tarama yapılırsa buna *dönüşümlü voltametri (CV)* denir.

1. 2. 1. 1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrotun akım cevabının, Şekil 1. 7.’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir.



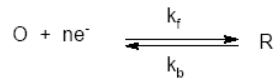
Şekil 1. 7. Dönüşümlü voltametricde potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi

a) Dönüşümlü potansiyel taraması, **b)** Tarama sonucunda elde edilen voltamogram

Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktife dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı – pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir.

Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında fikir edinilebilir.

Tersinir Reaksiyonlar: Elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonunun;



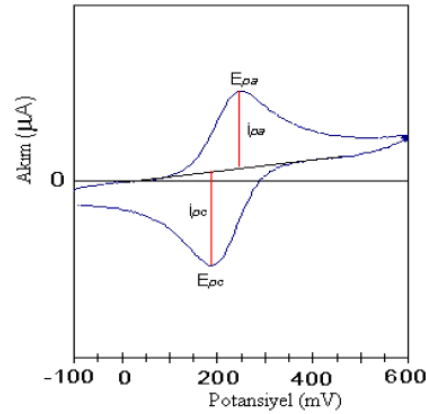
şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde, tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım – potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı arttıkça, akım – potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması

durumunda, çözeltilde, elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki analit derişimi sabittir. Ayrıca Nernst Difüzyon Tabakası'nda derişimde meydana gelen değişme doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, [O]/[R] oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ([O]) azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki farklanma yani akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten (Nernst eşitliği) kolayca görülebilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra "O" ve "R" türleri için derişim farklanması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir. Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızının yüksek olması durumunda, çözeltilen elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanmasına yetecek kadar yüksek değildir. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklanması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile [O]/[R] ilişkisi Nernst eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltildeki "O" türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltildeki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde "O" türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile ana çözeltildeki "O" derişimi arasında bir fark olacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözeltil arasında meydana gelen derişim farklanmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bir akım olacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki "O" türünün derişimi, çözeltildeki "O" türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, "O" türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde, elektrot yüzeyindeki derişim farklanması, kararlı haldeki derişim farklanmasına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki "O" türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farklanmasının

azalmasıyla birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak, akım – potansiyel grafiği pik haline dönüşecek ve pik yüksekliği (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağlı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağlı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken de aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 1. 8.’deki gibidir.



Şekil 1. 8. Dönüşümlü voltametricde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (i_p), Randles–Sevcik eşitliği ile verilir.

$$I_p = 0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlik, 25 °C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlikte “A” elektrotun yüzey alanı (cm²), “n” aktarılan elektron sayısı, C₀ elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³) ve v, tarama hızıdır (V/s). Fick yasalarından türetilen Randles–Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir.

Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin Nernst bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

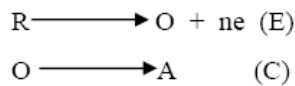
- ✓ Bütün tarama hızlarında ve 25 °C’de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p (= E_{pc} - E_{pa}) = (59 / n) \text{ mV}$.
- ✓ Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı = $i_{pa} / i_{pc} = 1$
- ✓ Pik akım fonksiyonu ($i_p / v^{1/2}$), tarama hızından (v) bağımsız

Tersinmez Reaksiyonlar: Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değişme hızına (tarama hızı) bağlıdır. k_s/v oranı, Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri “yarı–tersinir” olarak adlandırılır. Yarı–tersinir prosesleri karakterize eden parametre, tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 58/n mV’tan büyük olmasıdır. Sistemin tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre ise, katodik pik akımının karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25 °C’de, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir.

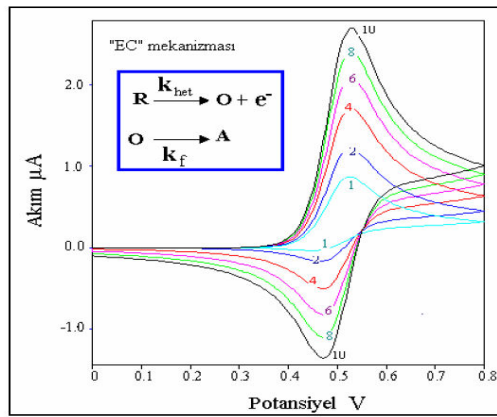
$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n \alpha)^{1/2} C_o D_o^{1/2} \nu^{1/2}$$

Bu eşitlikte $n\alpha$, aktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinmez proseslerde de pik akımı, elektroaktif türün derişimi ve potansiyel değiştirme hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değişimi, elektrot – çözeltili ara yüzeyinde meydana gelen olayın tabiatı hakkında önemli bilgiler verir. Örnek olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekteşip gerçekteşmediği, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir. Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile, elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Meselâ, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir proste, önce elektron aktarım basamağının gerçekteştiği, bunu bir kimyasal olayın takip ettiği ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın olduğu anlaşılır. Kimyasal basamak, sistemde bulunan çalışma elektrotuna veya çalışma elektrotundan sisteme, elektron transferinin olmadığı basamaktır. Böyle bir basamakta, elektroda veya elektrottan herhangi bir yük akışı meydana gelmez.

EC mekanizması: “EC” mekanizması, adından da anlaşıldığı gibi, elektron aktarım basamağından sonra, bir kimyasal olayın gerçekteştiği proseslerdir. Olayın aşağıdaki şekilde genelleştirildiği düşünülürse;



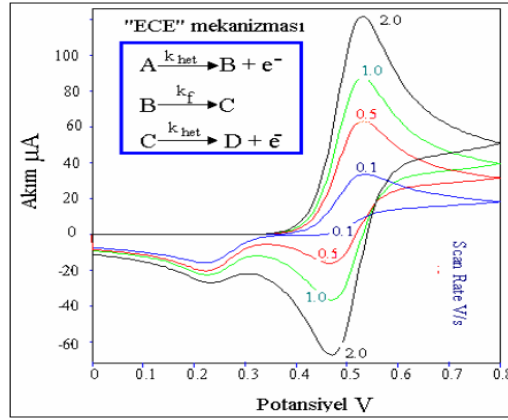
ilk basamakta (E), indirgenmiş tür (R), elektrot yüzeyinde “O” türüne yükseltgenir. Elektrokimyasal basamağın ürünü olan “O” türü kararsızdır ve elektrokimyasal basamağı takiben başka bir “O” türüyle, komşu moleküllerle veya çözücü ile kimyasal reaksiyona girerek (C), “A” türünü oluşturur. “A” türü, elektroaktif olmadığı gibi, sadece çalışılan potansiyel aralığında da elektroaktif olmayabilir. Şekil 1. 9.da “EC” mekanizmasının bulunduğu bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 1. 9. "EC" mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=1,2,4,6,8,10$ V/s)

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal reaksiyon, heterojen hız sabiti “ k_{het} ” ile kimyasal reaksiyon ise, homojen birinci mertebeden hız sabiti “ k_f ” ile karakterize edilir.

ECE mekanizması: Dönüşümlü voltametri tekniğinde yaygın olarak karşılaşılan başka bir mekanizma şekli de “ECE” mekanizmasıdır. “ECE” harfleri, mekanizmanın üç basamakta gerçekleştiğini gösterir. İlk basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımını içeren elektrokimyasal prostesten oluşur. Bu basamakta oluşan ürün kararsız olup, kimyasal reaksiyon ile ikinci bir türe dönüşür ve oluşan bu yeni tür, çalışılan potansiyel aralığında elektroaktiftir. Potansiyel tarama yönü, başlangıç değerine doğru ters çevrildiğinde, oluşan bu yeni türe ait yeni bir pik tespit edilir.



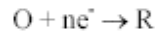
Şekil 1. 10. "ECE" mekanizması gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=0,1$ $0,5$ $1,0$ $2,0$ V/s)

Kimyasal basamakta oluşan tür, başlangıçta çözeltide bulunan türden daha zor yükseltgeniyorsa, ikinci elektrokimyasal reaksiyon ileri taramada da gözlenebilir. Şekil 1. 10.'da "ECE" mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir.

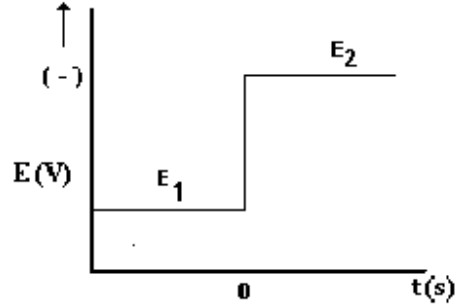
1. 2. 1. 2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometride çalışma elektrotunun potansiyeli aniden değiştirilir ve durgun ortamda akım–zaman ilişkisi gözlenir.

Bir elektrot yüzeyinde;



reaksiyonun olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu varsayalım. Kronoamperometride çözeltiliye daldırılan çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel–zaman grafiği Şekil 1.11 'de gösterildiği gibidir. Önce çalışma elektrotuna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra potansiyel ani olarak E_2 'ye değiştirilir. E_2 potansiyeli, indirgenme difüzyon kontrollü olacak şekilde seçilir.



Şekil 1. 11. Kronoamperometride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

E_1 potansiyelinde reaksiyon olmaz, E_2 potansiyelinde ise akım difüzyon kontrollüdür. E_1 ve E_2 potansiyeli seçilirken önce maddenin CV'si alınır. Akım henüz gözlenmediği artık akım bölgesindeki potansiyel başlangıç potansiyeli (E_1) olarak seçilir. CV'nin pik potansiyelinin daha ötesinde bir potansiyelde E_2 potansiyeli olarak alınır. Potansiyel E_2 değerinde belirli bir süre sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimi aşağıda Cottrell eşitliğinde verildiği gibidir

$$i_d(t) = n F A D_o^{1/2} C_o^* / \pi^{1/2} t^{1/2}$$

Bu eşitliğe göre akım, $t^{1/2}$ ile ters orantılı olarak değişir. Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu grafik yardımıyla bir elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da bulunabilir. Ancak deneyin güvenilir olması için zaman aralığının geniş tutulması gerekir. 100- 300 ms'lik zaman aralığı bu deney için yeterlidir. Pratikte 1 ms-10 s arasındaki zaman aralığında tarama yapılır.

1. 2. 1. 3. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi bir potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel–zaman grafiği kronoamperometride olduğu gibidir. Deney süresince oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle ve bu grafiğin elektronik olarak integralinin alınmasıyla toplam yük bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir. Eğer akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliği ile ifade edilen akım–zaman ilişkisinin integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

$Q - t^{1/2}$ grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Akım, difüzyon ve kinetik akımlarının karışımı halinde ise katodik hız sabitinin büyük olduğu durumlarda, yani $k_f \gg k_b$ olması halinde $Q - t^{1/2}$ grafiği yüksek t değerlerinde doğrusal olur ve yukarıdaki eşitliğin integralinden ;

$$|Q| = \frac{4nFk_f}{\pi} C_o (t_L^{1/2} t^{1/2} - t_L)$$

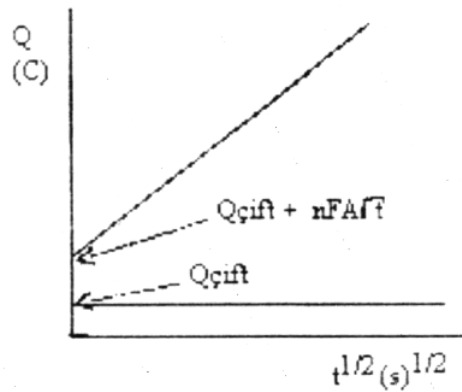
eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi $Q - t^{1/2}$ grafiği doğrusaldır ve doğrunun $t^{1/2}$ eksenini kestiği nokta $t_L^{1/2}$ ye eşittir. Buradan elde edilen t_L değeri doğrunun eğiminde yerine konularak k_f hesaplanabilir.

$$\text{Eğim} = \frac{4nAFk_f}{\pi} C_o t_L^{1/2} \text{ dir.}$$

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma f$$

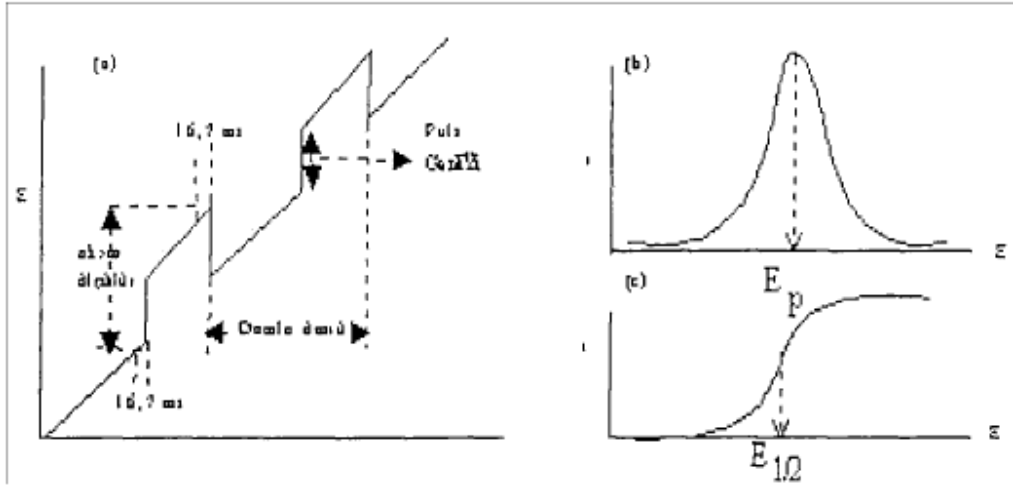
Bu eşitlikte Q çift çift tabakada biriken yük miktarı, Γ ise elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin mol/cm^3 olarak konsantrasyonudur. Bu durum önce ortamda elektroaktif madde yok iken yalnız elektrolitin kronokulometrik $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilir. İki eğrinin Q eksenini $t = 0$ anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır. Bu hesaplama metodu Şekil 1. 12.'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 12. Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin konsantrasyonunun bulunması

1. 2. 1. 4. Diferansiyel Puls Polarografi (DPP)

DPP'de normal polarografideki artan dc voltajına, damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. Akımlar arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve pik şeklinde bir polarogram elde edilir. Pik potansiyeli elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyeldir ve E_p şeklinde gösterilir. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen pik Şekil 1.13.'de gösterilmiştir. Bu şekilde ayrıca aynı şartlarda alınan ve aynı maddeye ait DPP ve DC polarogramları karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. 13. a) DPP' de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, b) DPP' de akım potansiyel eğrisi, c) DC' de akım potansiyel eğrisi

Pik akımının yarı değerindeki pik genişliğine yarı pik genişliği adı verilir. DPP'deki pik potansiyeli (E_p) ile DC'deki $E_{1/2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

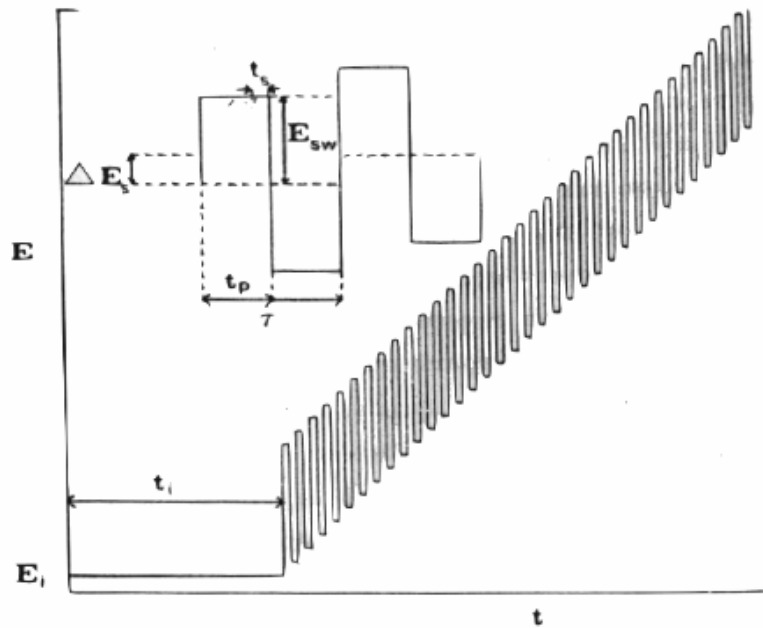
İndirgenme durumunda ΔE negatif olduğu için pik potansiyeli, puls genliği arttıkça pozitif değerlere kayacaktır. Yukarıdaki eşitlik ve yarı pik genişliği kullanılarak DPP ile tersinirlik testi yapılabilir. Aynı zamanda DPP'de pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiğinden dolayı diferansiyel puls polarografisi kantitatif tayinlerde kullanılmaktadır.

1. 2. 1. 5. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri ilk defa Barker tarafından geliştirilen son derece hızlı ve duyarlı bir metottür. Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli Şekil 1. 14.'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi potansiyel-zaman dalga şekli simetrik kare dalgalardan oluşur. Bir kare dalganın tamamlanma süresi olan

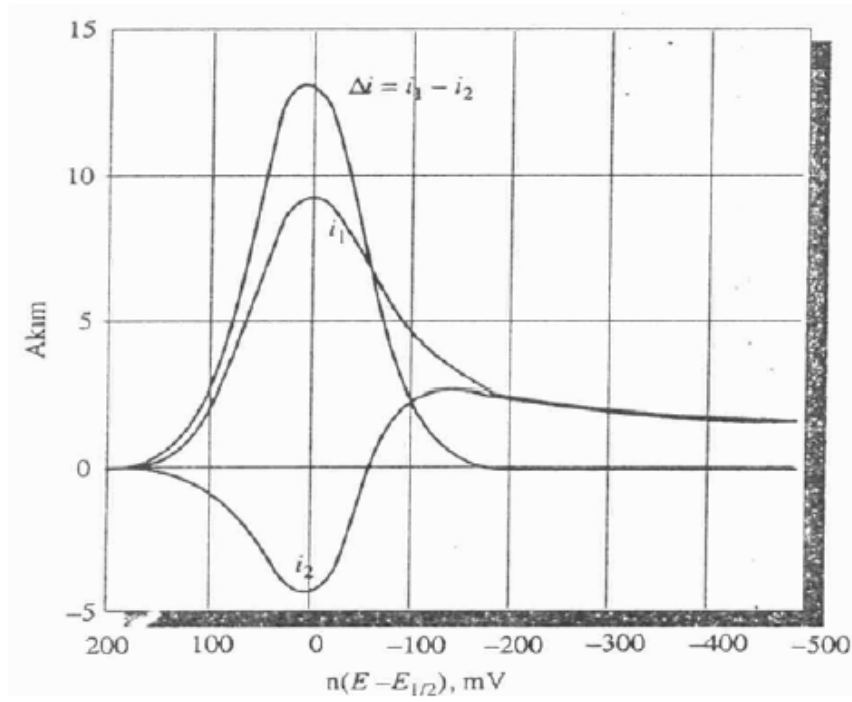
periyod, τ ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına basamaklı adım yüksekliği adı verilir ve ΔE_s ile gösterilir.

Kare dalga genliği (E_{sw}), herbir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına eşittir. Puls genişliği (t_p), $\tau/2$ 'ye eşittir. Genellikle periyod yerine $1/\tau$ a eşit olan frekans (f) kullanılır. Frekansın artması ve buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar. Kare dalga voltametrisinde deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir. Deneysel frekans genellikle $10 \leq f \leq 1000$ Hz veya periyod $1 \leq \tau \leq 100$ ms aralığında olmalıdır. Basamaklı adım yüksekliği ise aktarılan elektron sayısına (n) bağlı olarak $\Delta E_s = 10/n$ mV eşitliğinden bulunur. E_{sw} ise genelde $n = 50$ mV'dur.



Şekil 1.14. Kare Dalga Voltametri için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü

Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında yapılır. İleri puls için ölçülen akım i_1 , geri puls için ölçülen akım i_2 olmak üzere her bir kare dalganın net akımı $\Delta i = i_1 - i_2$ 'ye eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılır. Δi farkı potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde voltamogram, Şekil 1.15 'den de görüldüğü gibi tek pik şeklinde elde edilir



Şekil 1. 15. Tersinir bir reaksiyon için uyarma sinyaline akım cevabı, i_1 ileri akım; i_2 ters akım; $i_1 - i_2$ akım farkı

Δi farkı konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiğinden dolayı kare dalga voltametri kantitatif tayinlerde kullanılan bir metottür. Kare dalga voltametrisinde ölçüm son derece hızlı yapıldığından birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür. Bu metodun tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasında olduğundan dolayı bu teknik en hassas ve hızlı elektroanalitik teknikler arasındadır.

Kare dalga voltametri, potansiyelle ve zamanla değişen artık akımın en önemli bileşeni olan kapasitif akımın simetrik akım ölçümleriyle elimine edilmesinde özel konuma sahip bir tekniktir. Ayrıca kapasitif akım $t^{-1/3}$ 'e bağlı olduğundan ve bütün tarama tek bir damlada gerçekleştiğinden dolayı, daha uzun damla ömrü kullanılarak kapasitif akım düşürülebilir. Ayrıca tek damla üzerinde adsorpsiyondan gelen olumsuzluklar adsorpsiyon hızı yavaşsa kare dalgada önemli bir problem teşkil etmemektedir

1. 3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

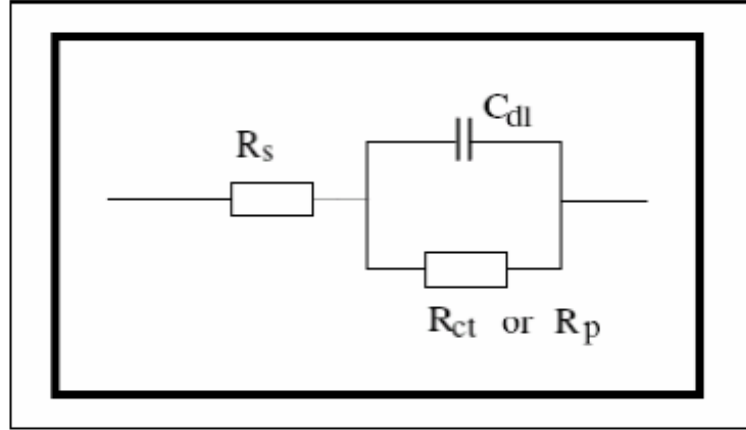
İmpedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikro saniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca impedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı pertürbasyonlar yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak lineer olmasıdır (Bard and Faulkner 2001). İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır. Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında, pKa tayininde 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 kullanılmaktadır.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünölen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları:

- ✓ Dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci)
- ✓ Kapasitörler
- ✓ İndüktörler

EIS'nin en basit devresi, Randles devresidir (Sekil 1. 16.). Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 1. 16. Randles devresinin şematik gösterimi

Araştırma yaparken, çoğu zaman, yapılan çalışmadaki mekanizmanın nasıl yürüdüğü kesin olarak bilinemez. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, deney verileri, eşdeğer devre modeline uyuyorsa, mekanizmayı ve yüzey özelliklerini bulmamızda çok yararlı olan bir yöntemdir.

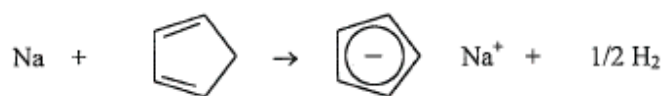
EIS, katılarda olduğu gibi çözelti içindeki fiziksel ve kimyasal birçok işlemde de oldukça güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal ölçümlerde, birçok karmaşık işlem dizisinde bile (elektron transferi, kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar verir.

EIS, modifiye elektrotların yüzey özellikleri için dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha etkili bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametriye göre daha iyi değerlendirir.

Kompleks impedans, bir hücrenin direncinden ve kapasitansından kaynaklanan Z_{re} ve Z_{im} bileşenlerini içerir. Modifiye edilmiş yüzeye tampon çözeltilerin pH değerinin etkisi ve daha fazla kinetik bilgi için impedans çalışması oldukça önemlidir.

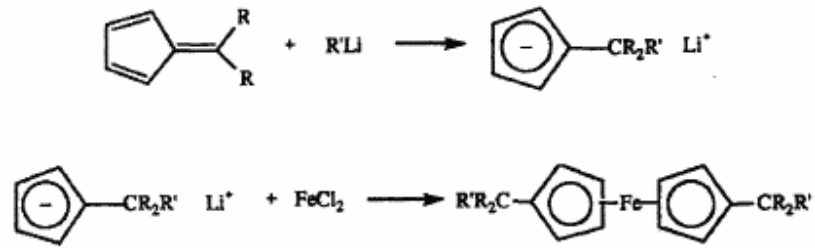
1. 4. Ferrosen ve Türevleri

Orijinal iki yöntemden demiroksit ve siklopentadienilden yüksek sıcaklıkta hazırlanması tarihsel ilişkiden dolayı unutulmamalıdır. Diğer taraftan daha etkili olan Grignard yöntemi sadece ferrosene değil, aynı zamanda türevlerinin de temel yapısını oluşturur. Siklopentadienilsodyum, siklopentadienil metal komplekslerinin hazırlanmasında reaktif olarak kullanılır. THF gibi uygun polar solventlerle metal ile siklopentadien de doğrudan elde edilir.



Bu çözeltiler, bazı ortamlarda çözünmeyen metal tuzlarıyla bile reaksiyona girecek kadar reaktifirler (FeCl₂ içerenler gibi), hâlbuki siklopentadienil magnezyum bromür sadece çözünen metal türevleri ile reaksiyona girer (FeCl₃, Fe(acac)₂). Bu yüzden ferrosen oluşumunun kolaylığı ve kararlılığı, diğer metallerin siklopentadienil türevlerinin de elde edilmesini sağlamıştır. Ortamda siklopentadienil anyonun çok az bir miktarda oluşumu yeterlidir. Bundan dolayı genel prosesler, aminler gibi zayıf bazların kullanımını gerektirir ve susuz ortamda çalışmak zorunluluğu getirmez. Böylece çok basit bir proses dimetilsülfoksit içinde çözülmüş baz olarak potasyum hidroksit ile hidrate demir (II) sülfat (FeSO₄.4H₂O)'dan gerçekleştirilebilir.

Alkali metallerle düzgün bir reaksiyon vermeyen multi-süstitüe siklopentadienler butil Lityum kullanılarak hazırlanan Lityum tuzları ile reaksiyona sokulabilirler. Lityum siklopentadienler diğer reaksiyonlar içinde başlangıç materyali olarak kullanılabilir. Örneğin; tuzları alkil (yada aril) lityumların ilavesiyle fulvenlere dönüşen tert-alkilsiklopentadienler ve 1,1'-di(tert-alkil) ferrosenler oluşturmakta direkt olarak kullanılırlar (Şekil 1. 17.).



Şekil 1. 17. Multi-sübstitüe siklopentadienler

Yukarıdaki prosedürlerden birinin seçimi ile, çoğu alkil ve aril içeren poli sübstitüe siklopentadienler, di ve polisübstitüe ferrosenlere ve benzoferrosenlere dönüştürülebilir. Bununla beraber, mono sübstitüe ferrosenler sadece siklopentadienler ile sübstitüe siklopentadienlerin karışımlarından düşük verimle elde edilebilir ve az miktarda da fonksiyonel sübstitüentler oluşturan siklopentadienler hazır olarak elde edilebilir. Bu nedenle elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında ferrosenin yüksek reaktif oluşunu kullanarak bir sübstitüe veya iki (yada daha fazla) fonksiyonel grup takmak hemen hemen her zaman oldukça kolaydır.

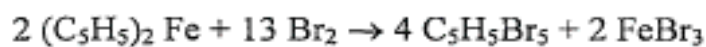
Ferrosen $174\text{ }^\circ\text{C}$ 'de süblimleşerek portakal renğinde kristaller verir. Çoğu organik solventlerde çözünebilir, fakat suda çözünmez. $470\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır ve özellikle asitlerin varlığında kolya okside olur (örneğin %90 etanol/ $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ de redoks potansiyeli normal hidrojen elektrotta $-0,56\text{ V}$ 'tur). Okside olmuş yapısı ferrosenyum katyonudur ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$). Bu çözelti halinde belirgin mavi renge dönüşür ve paramagnetik yapısından dolayı düşük kararlılıkta olmasına neden olur.

Bazı basit tuzları su içinde çözünebildiği gibi (örneğin halojenürler,sülfat v.s.) bazı anyonlarla çöktürülebilir (triiodür,hekzaflorofosfat,pikrat v.s). Elektron çekici gruplar ferrosen çekirdeğinin oksitlenmesini engeller.

Ferrosenin yapısı çeşitli X-ışınları ve elektron difraksiyon çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Tüm karbon atomlarından eşit uzaklıktaki demir atomu paralel olan halkaları sağlamıştır. Birbirine bağlı iki halkanın dönüşümünde çok küçük bir enerji bariyerinin olduğu bilinir ve oda sıcaklığında kristal şeklinde de bu hareketlilik kalabilir.

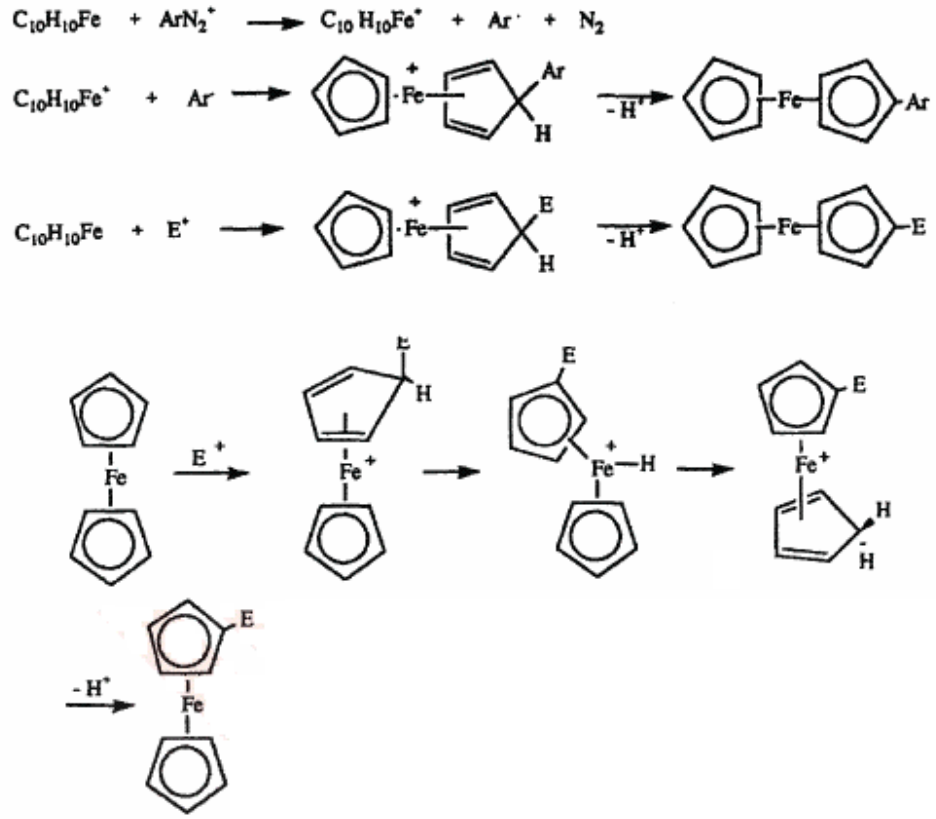
Daha önceki X-ışınları paralel halkaları birbirine göre çapraz konfigürasyonunda olduğunu göstermiş, fakat düşük sıcaklıklarda (98 °K) gaz fazında elips yapısında olduğunu ispatlamıştır. Dekametilferrosenin elektron difraksiyonu da kristal X-ışını çalışmalarında olduğu gibi gaz fazında çapraz konformasyonunda olduğunu göstermiştir.

Benzenin sikloheksana indirgendiği şekilde ferrosenin hidrajasyonu aşağıdaki koşullarda gerçekleşmez, ama metil/amin sistemleri, demir metale ve siklopentadienid iyonuna indirgemştir.



Bromun aşırısında yükseltgen parçalanma sonucu pentabromosiklopentan ürünü oluşur.

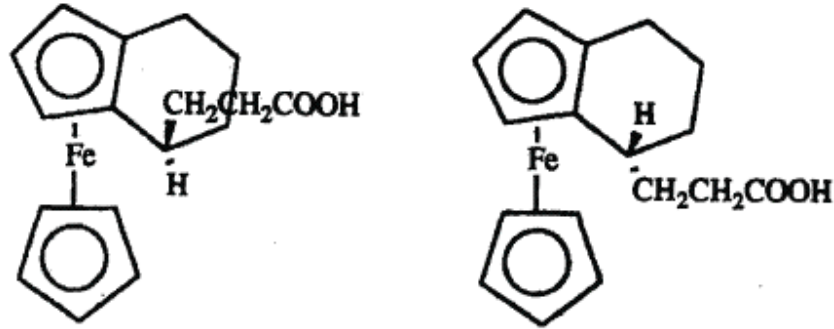
Çok az miktarda halojen, nitroloma reaktifi gibi davranır ve oksidasyon sonucu ferrosenyum tuzu oluşturur. Ferrosenyum iyonundaki pozitif yükün elektrofilik özelliği engellendiğinde, direkt olarak ferrosenin halojenlenme ve nitrolanması da engellenmiş olur. Fakat ferrosen diğer elektrofillerin çoğu ile süstitüe olmaya çok yatkındır. Reaktivitesi, fenol veya analin gibi kuvvetli aktifleyici gruplar taşıyan benzen türevleri ile aynı düzeydedir. Bazı çok kullanılan süstitüsyon reaksiyonları ve tercih edilen reaktifler özetlenmiştir. Radikal eşleşme ile yürüyen ve elektron transferiyle gerçekleştiğine inanılan bu iki tür reaksiyon arilleme ve siyanürleme reaksiyonlarıdır. Genellikle Wheland tipinin gerçek elektrofilik proseslerde oluşabileceğine inanılması bir ara ürün üzerinden reaksiyonların oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 1. 18. Ferrosenlerde elektrofilik süstitüsyon mekanizması

Elektrofilik atağın tercih edilen şekli endo protonunun sonraki transfer ile exo tarafından demir atomuna doğru transferidir. Karbon halkasındaki exo protonunun uzaklaştırılması ile reaksiyonunun işleyişi tamamlanır. Proton bağlanmış demirin bu şekli spektroskopik olarak gözlenmiş ($\text{E}=\text{H}$), fakat bu mekanizmaya göre metal atomuna direkt atakta bulunulmamıştır.

Elektrofillerin endodan daha hızlı exo ile gerçekleştiğini gösteren ilk ispatlar aşağıdaki izomerlerin halka oluşturma hızıyla karşılaştırılarak anlaşılmıştır. Fakat sonucusu elektrofilin endo katılmasında mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. 19. Ferrosen bileşiğine exo ve endo elektrofilik atak

Basit Friedel–Crafts açılması denenen ilk elektrofilik süstitüsyondür ve hem ferrosenin yüksek reaktivitesini hemde bir halkadan diğer bir halkaya süstitüentın geçiş etkilerini göstermektedir. Bundan dolayı ferrosen daha ılımlı şartlar altında benzenden daha çok açılması reaksiyonuna uğramamasına rağmen anisolin 10 ekivalent molü varlığında asetil klorürün sınırlı bir miktarı ile reaksiyona girerse metoksi–asetofenon varlığı tespit edilemez ve bu şartlarda sadece asetilferrosen oluşmaktadır. Kantitatif bir çalışma ferrosenin asetil ferrosenden 10^4 kadar yüksek bir hız faktörü ile açıldığını göstermektedir.

Ferrosenin çok reaktif oluşu hem Vilsmeier formüllendirme hemde Mannich aminometillendirme reaksiyonlarına girme kabiliyetiyle tasvir edilmiştir. Aminometilasyon daha zorlayıcı şartlarda 1,1’–disüstitüe bileşiği oluşturabilse de her ikisi de yüksek oranda mono–süstitüe bileşiği vermektedir. Ferrosenkarboksialdehitin çeşitli reaksiyonları kayıt edilmiştir. Bunun davranışı elektronca zengin bir halkaya bağlanan formil grubunda olduğu gibi tipik bir aromatik aldehit şeklindedir. Bundan dolayı benzoin kondenzasyonuna uğramaz. Bu aldehitin göze çarpan bir özelliği de protonlanmış kation olarak sulu mineral asitlerde çözünebilmesidir.

1. 5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Asıl ve klasikleşmiş amacı, verilen bir numunede hangi elementin veya element gruplarının bulunduğunu saptamak ve bunların miktarlarını tayin etmek olan analitik kimya günümüzde organik ve inorganik türlere karşı duyarlı modifiye elektrotların

geliştirilmesi ve bu materyallerin uygulama alanlarının belirlenmesi gibi daha farklı araştırma alanlarında etkin olmaya başlamıştır. Eskiden Analitik amaçlı çalışmalarda kullanılacak elektrot materyalleri karbon esaslı malzeme ve metallerle sınırlı iken yapılan yeni çalışmalarda, özellikle birden fazla bileşen içeren karışımların, herhangi bir ayırma işlemine gerek duyulmadan analizi için yeni elektrotlar geliştirmek amaçlanmaktadır.

Modifiye elektrot araştırmaları son yılların oldukça popüler konularından biridir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrosentez, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla kullanımından başka bu elektrotlar elektroanalizde giderek artan bir ilgi görmektedir. Metalik bir elektrotu ince elektroaktif polimer ile kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında çok uygun bir yoldur. Elektrot polimer bir filmle kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir.

Polimer modifiye elektrotları çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilir. Elektrokatalizör, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Elektrot yüzeyine kaplanmış katalizör madde elektrolit ortamından kolayca ayrılabilmesi ve çok az miktarda kullanılmasından dolayı büyük avantajdır. Modifiye elektrotlar hidrojen oluşumu, metanol yükseltgenmesi, oksijenin suya 4-elektronlu indirgenmesi gibi teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlara gelişmiş katalitik aktiviteleri sağlar. çeşitli organik moleküllerin elektroindirgenmesi için metal eklenmiş bazı polimer filmleri iyi sistemler olarak bilinmektedir. Büyük yüzeyli platin elektrotları özellikle yakıt pili araştırmalarında organik moleküllerin indirgenmesi için kullanılabilir. Platin

katalizörleri, sensörler ve polimer elektrot membranlı yakıt hücreleri gibi birçok cihazda kullanılmaktadır. Modifiye elektrotlar piller dışında korozyon, uygulamalı elektrokimyanın diğer alanlarında elektrot proseslerinde, birtakım özel elektron transfer reaksiyonlarının enerji dağılımı ve adyabatik olmayan reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılır. Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu yakıt hücreleri ve hava pillerindeki öneminden dolayı son yıllarda geniş çalışma alanı bulmuştur. Oksijenin indirgenme mekanizması ve kinetiği çeşitli katot materyalleri ve elektrotları kullanılarak incelenmektedir. Bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yüksek katalitik aktiviteye sahip olan karbon elektrotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Termodinamik sınırlar içinde oksijenin 4-elektronlu indirgenmesini başarmak zordur ve oksijenin indirgenme oranını artırmak için genellikle katalizör olarak karbon üzerine metal kompleksleri tutuklanmış elektrotlar kullanılır.

Modifiye elektrotlar hazırlanırken genellikle karbon veya metal yüzeye tutturulacak organik veya inorganik madde, amaca uygun olacak şekilde seçilir ve bu yüzeyin kararlı olmasına dikkat edilir. Modifiye yüzey eldesinde yeni bir teknik olan Diazonyum tuzu indirgenmesi metodunda organik moleküller karbon ve metal yüzeylerine kovalent bağlarla bağlanarak diğer modifiye yüzeylere göre oldukça kararlı elektrotlar elde edilebilir.

Bu çalışmada; sentezlenmiş ferrosen grubu bulunduran Tiyofosfonat bileşikleriyle camı karbon elektrot yüzeylerinin modifikasyonunun gerçekleştirilmesi, modifiye edilen bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

1. 6. Çalışmanın Önemi:

İnorganik kimya, Fizikokimya ve Biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılan voltametri tekniği günümüzde elektrokimya ve malzeme biliminde önemli bir araştırma alanına giriş yapmıştır. Yapılan

çalışmalarla gelecek yıllarda biyoteknolojik uygulamalar, analitik ve katalitik amaçlar için şu anda önde gelen konular arasında yerini alan elektrot modifikasyonu; iletken bir yüzeyi belli bir amaç için kimyasal değişikliğe uğratma işlemi olarak tarif edilebilir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar ise (CME), iletken substratlar üzerinde elektroaktif tek tabakalı yapılar ve ince filmler olarak düşünülebilir. Özellikle son iki yılda elektrokatalitik reaksiyonlarda ve elektrokimyasal sensör olarak modifiye elektrotlara ilgi artmıştır.

Organometalik kimya'nın temelleri 1827 yılında atılmışsa da, bu konudaki araştırmalar 1950'lerde X-ışınları kırınımı metodunun bulunmasıyla birden hızlanmış olmasından dolayı çalışmamızda modifikasyon işlemlerinde kullanılmak üzere Ferrosen grubu içeren Tiyofosfanat türevleri seçilmiştir. Ferrosen, Organometalik kimyanın ilk temellerinin atıldığı yıllarda kendisine kimya literatüründe yer bulmuş sandviç benzer haliyle ilginç yapıya sahip bir bileşiktir.

Termal olarak çok kararlı bir bileşiktir. Bu kararlılığı onun metal karbon bağı koparmadan, siklopentadienil grupları üzerinden birçok reaksiyon vermesini sağlar. Fe(II) iyonlarından aldığı elektron desteği ile benzen halkasına göre elektronca daha zengindir ve bu da ona aromatik katılma tepkimelerine kolayca girmelerini sağlar. Bu öneminden dolayı asimetrik sentezlerde, kiral katalizör sentezlerinde ve kromatografi çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Fosforoz bileşikleri ise genellikle plastik sanayisinde, gıda üretiminde, su uygulamalarında, deterjan ve yağ sanayisi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Buna ilaveten; Fosfanat, Fosfin ve Fosfin oksit türevleri organik sentez reaksiyonlarında metal-Katalizör çevirici olarak ve metal iyonları için çok kullanışlı birer ekstrat olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinden faydalanabilmek amacıyla yapısında hem ferrosen hem de tiyofosfanat grupları içeren sentez maddelerinin elektrot yüzeylerine uygun şekilde modifikasyonu ile yeni yüzeyler elde etmek ve elde edilen bu yeni yüzeyleri modifiye edici maddelerin özelliklerinden faydalanarak değerlendirmeyi planlamak çalışmayı önemli kılmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Geçiş metallere bağlanan önemli ligandlardan birini, karbon–karbon çift bağı içeren olefinler oluşturmaktadır. Geçiş metallere olefin kompleksleri uzun zamandan beri bilinmesine rağmen, olefinlerin geçiş metallere karbon–karbon çift bağı üzerinden bağlandığı, 1950’lerde bu tür bileşiklerin x–ışınları kırınımı yöntemiyle yapılarının aydınlatılmasıyla anlaşılmıştır. Böyle bir bağlanmanın olefindeki karbon–karbon çift bağı zayıflatıldığı ve dolayısıyla da bağı aktive ettiği gerçeği hemen fark edilmiştir. 1955 yılında K. Ziegler ve G. Natta, olefinlerin metal katalizörlüğünde düzenli polimerleşmesini bulduklarında, bu aktifleşmenin endüstriyel önemini göstermişlerdir. Bugün organometalik bileşikler, birçok maddenin endüstriyel ölçekte üretilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Özkar 1997).

Olefin komplekslerine paralel olarak aromatik halkaların da geçiş metallere bağlanabildiği bulununca, yeni tür organometalik bileşikler ortaya çıkmıştır. 1951 yılında Pauson ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ferrosen denilen $Fe(C_5H_5)_2$ formülündeki bileşiği sentezlemişlerdir. Ferrosen, sandviç kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir (Özkar 1997) (Şekil 2. 1.).



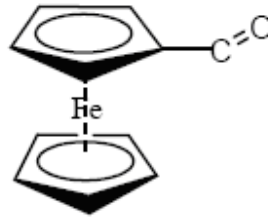
Şekil 2. 1. Ferrosenin 3D şekli.

Bütün sandviç yapısındaki bileşiklerde aromatik bir halka bir geçiş metaline bağlanır. Bu bağlanmada metalin bütün halkadaki karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomlarıyla etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler oluşur. Sandviç bileşikleri genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşik ile uzun süre kaynatılması sonucu oluşur. Genelde kararlı katı

bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin, ferrosen roket yakıtlarında yanma hızı katalizörü olarak kullanılmaktadır (Özkar 1997).

1951 yılında ferrosen bulunduğunda organometalik kimya alanında yeni bir devrin habercisi olmuştur (Kealy 1951, Miller 1952; Imrie 2001). Ferrosenin kanıtlanan ilk reaksiyonu Friedel–Crafts açılması reaksiyonu olmuştur (Woodward 1952; Imrie 2001), bu açılışta anildiazonyum tuzu arilasyonda (Nesmeyanov 1954; Broadhead 1955 ; Imrie 2001) ve n–bütil lityum da metalasyonda kullanılmıştır (Benkeser 1954; Imrie 2001). Son zamanlarda, özellikle katalizörler, organik sentez ve yeni materyaller alanında ferrosen kimyasıyla ilgili büyük gelişmeler olmuştur.

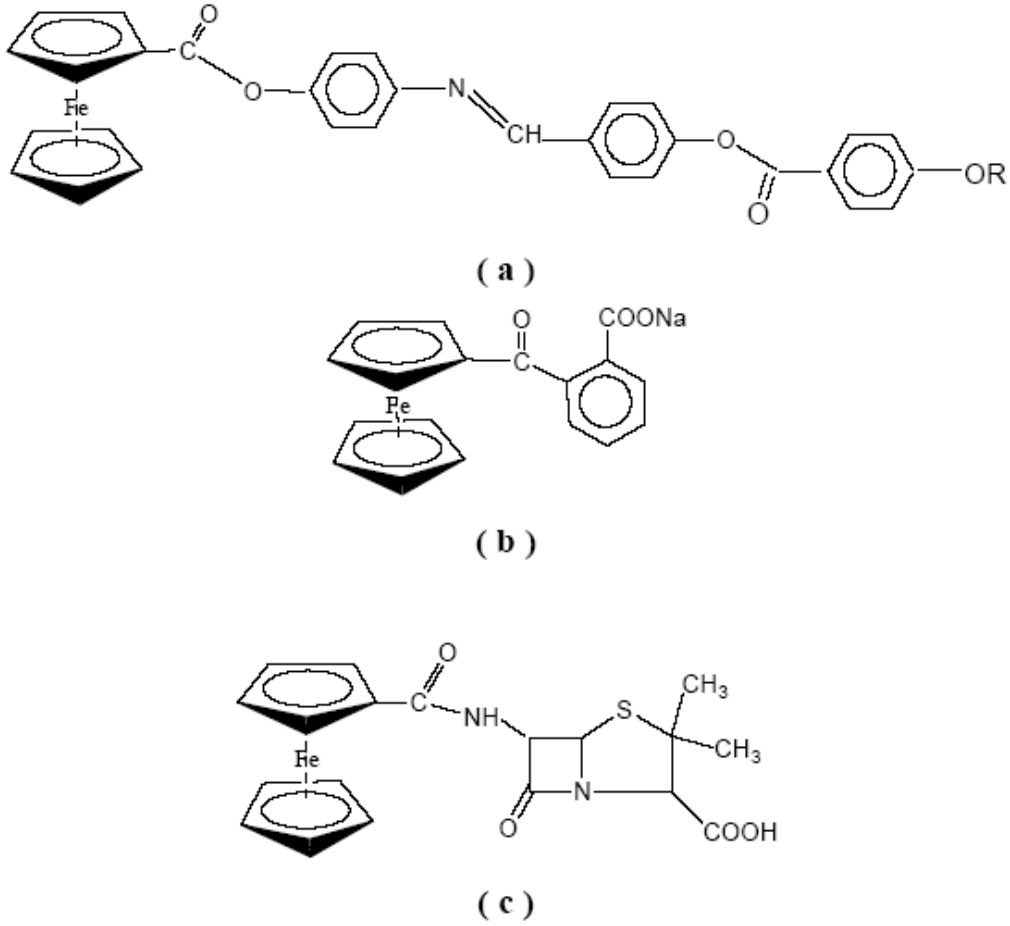
Günümüzde potansiyel endüstriyel uygulamalar için sentezlenen ferrosenlerin içinde ferrosenoil birimi (Şekil 2. 2.) ortak gruptur.



Şekil 2. 2. Ferrosenoil

Şekil 2. 3.'te ferrosen türevlerinden olan ve içinde ferrosenoil birimi içeren üç örnek gösterilmiştir. Bileşik **a** (Şekil 2. 3. a) likit kristal (Malthete 1976, Imrie 2001) iken bileşik **b** (Şekil 2. 3. b) ve bileşik **c** (Şekil 2. 3. c) potansiyel tıbbi ajanlardır (Nesmeyanov 1974; Edwards 1976a; Edwards 1976b; Edwards 1979; Imrie 2001). İki bileşiğe sahip genel yapı **a** (R:C₈H₁₇ ve C₁₀H₂₁) termotropik likid kristaller içeren ferrosenoil için ilk örnekleri temsil ettiğinden çok önemli ferrosen türevlerindedir (Malthete 1976; Imrie 2001). Bunlar stabil nematik likid kristal tuzlarını gösterir. Bileşik **b** farmakolojik tedavide kullanılan birkaç sandviç bileşikten biri olduğu için ferrosen materyallerinin kullanıldığı kimya alanında önemli bir pozisyona sahiptir. Bu bileşik USSR'de patentlenmiş ve ferrosen adı altında satışa çıkarılmıştır. Demir eksikliğinden kaynaklanan anemi, şiddetli nasopharinks enfeksiyonlarında ve çeşitli hastalıklarda

kullanılmıştır (Edwards 1976a; Edwards 1976b; Edwards 1979; Imrie 2001). Son olarak, bileşik **c** bir ferrosenil–penicilin molekülüdür ve bu molekül anti bakteriyel aktivite göstermektedir (Edwards 1976a; Edwards 1976b; Edwards 1979; Imrie 2001).



Şekil 2. 3. (a), (b) ve (c) Ferrosenoil grubu içeren ferrosen türevlerine örnekler

Ferrosenoil elektrokimyasal sensörler gibi kullanılmak için yeni moleküllerin içine sağlamca yerleştirilmiştir (Carr 1997; Imrie 2001) ve Beer ve arkadaşları tarafından ferrosenoil türevleri anyon tanınmasında kullanılmıştır (Beer 1996; Imrie 2001).

Ferrosenoil birimini molekül içine yerleştirmenin iki genel metodu vardır. Biri ferrosenin asit halojenürleri ve alüminyumtriklorür ile Friedel–Crafts açılması metodu (Kupchik 1966; Imrie 2001), diğeri ferrosenoilchlorürün nükleofilik reaktiflerle reaksiyonu metodudur (Imrie 1995; Imrie 2001). Friedel–Crafts açılması ferrosen kimyasında kullanılan ilk reaksiyonlardan birisidir. Ferrosenoil halojenürlerin, özellikle ferrosenoile denk olan ferrosenoil klorürün kullanımı yaygınlaşmıştır. Fakat bunun bazı dezavantajları vardır. Ferrosenoilchlorür neme hassastır ve hazırlandıktan sonra hemen kullanılmalıdır; ayrıca termal ve fotokimyasal kararsızlık göstermektedir ve ferrosenoil grubuyla çok yakın olan, elektron çekici gruplar içeren ferrosenlerle benzer davranışlar göstermektedir (Imrie 1995; Imrie 2001). Belki ferrosenoilin; ferrosenoil florüre denk olması daha çok yararlı olabilir. Ferrosenoilflorürün sentezi ve kullanımı yakın zamanda Galow ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Galow 1999; Imrie 2001). Ferrosenoilflorür; ferrosenkarboksilikasit ile siyanurik florür ve piridin reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bileşik oda sıcaklığında portakal rengi bir katıdır (Imrie 2001).

1962 yılında, Staab; genelde azolidler olarak bilinen heterosiklik amidlerin organik sentezde kullanımını tanımlamıştır (Staab 1962; Imrie 2001). Azolidler nükleofilik reaksiyonlarda yüksek reaktivite göstermektedirler ve esterler, amitler, peptitler, hidrazitler ve hidrosiamik asitlerin dahil olduğu geniş bir alanın sentezinde kullanılmışlardır (Staab 1997; Imrie 2001). Bu çalışmalar azolit içeren ferrosenoil kullanımını tanımlamaktadır. Ferrosenoil türevlerinin sentezinde kullanılan ferrosenoil imidazol buna iyi bir örnektir. Ferrosenoil imidazolün kullanımı ve saklanması kolaydır ve oda sıcaklığında ferrosenoil türevlerinin yararlı ürünlerini verir (Imrie 2001).

Cheng (2002) 0,0–dietilditiyofosforik asit (DEDTP) bileşiğinin modifiye camı karbon elektrotta elektrokimyasal yükseltgenmesini incelemiştir. Camı karbon (GC)elektrotu Tosfleks film ile modifiye etmişlerdir (TF–GC). DEDTP bileşiğinin çıplak GC elektrotta elektrokimyasal olarak indirgenmediğini görmüşlerdir. Bu nedenle GC elektrotu Tosfleks film ile modifiye ettikten sonra DEDTP bileşiğinin voltamogramını almışlar ve $-0,55$ V’da bir katodik pik ve $1,0$ V’da ise katodik pikten daha büyük bir anodik pik elde etmişlerdir. Bu bileşiğin yükseltgenmesinde tek elektron

aktarıldığını bulmuşlardır. DEDTP'nin elektrokimyasal yükseltgenmesinde TFGC elektrotta pH'ın etkisini incelemişler ve bazik çözeltilerde pik akımının azaldığını göstermişlerdir. DEDTP bileşiğinin TFGC elektrotta kare dalga voltametri tekniği ile 2 ppb ile 400 ppb arasında kalibrasyon grafiği çizmişlerdir. Dedeksiyon limitini 0,4 ppb bulmuşlardır

Zeng ve arkadaşları (1999) nikel elektrotta hipofosfit'in elektrokatalitik oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elektrot potansiyeli doygun kalomel elektrotta karşı pH=9'da ölçülmüştür. Dönüşümlü voltametride biri, -400 mV, diğeri ise -880 mV'da olmak üzere iki tane pik gözlemişlerdir. CV deneyini hipofosfit yokken tekrar ettiklerinde - 880 mV'daki pikin kaybolduğunu görmüşlerdir. Bu nedenle -880 mV'deki pikin hipofosfitin yükseltgenme piki, -400 mV'daki pikin ise Ni'in Ni(OH)₂'e yükseltgenme piki olduğunu göstermişlerdir. Hipofosfitin yükseltgenmesinin CE mekanizmasına göre yürüdüğünü bulmuşlardır. Ni elektrotta hipofosfitin anodik oksidasyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için UV spektroskopisi çalışmaları da yapmışlardır.

Marin ve arkadaşları (1997) göğüs kanseri ve lenf kanserinin tedavisinde kullanılan yapısında -P=S grubu bulduran thiotepa (TT) adlı ilacın elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. TT bileşiği hidroliz ile TT-SH'a dönüştürülmüştür. TT ve TT-SH'ın DC polarogramı alındığı zaman TT bileşiğinin inaktif olduğunu, TT-SH bileşiğinin ise difüzyon kontrollü anodik pik verdiğini bulmuşlardır. Katodik sıyırma voltametri deneyi yaptıklarında TT bileşiğinin zayıf bir adsorpsiyon piki, TT-SH bileşiği ise iki tane katodik pik verdiğini görmüşlerdir. Bu iki pikten -0,45 V civarında elde edilen indirgenme pikinin -P=S grubuna ait olduğunu göstermişlerdir. Deneyler asetat tamponunda pH= 4,2'de ve 37°C'de civa elektrotta gerçekleştirilmiştir.

Schischkov ve arkadaşları (1984) bis(difenilditiyofosfin)disülfitin (RSSR) elektrokimyasal çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Deneyler EtOH/LiClO₄ ve EtOH/H₂SO₄ ortamında ve civa elektrotta yapılmıştır. Civa elektrottaki deneylerde normal DC voltametri uygulanmıştır. Potansiyel kontrollü deneyler ise Pt disk elektrotta gerçekleştirilmiştir. Deneyler RSSR bileşiğinin civa elektrotta doğrudan

indirgenmediğini ve bu bileşiğin civa yüzeyine adsorbe olduğunu göstermişlerdir. RSSR bileşiği 2 elektron ile indirgenerek difenilfosfinoditiok asite dönüştüğünü bulmuşlardır.

Blankespoor ve arkadaşları (1985) çinko bis (0,0–dietilfosforoditiyoate–S,S') (I) ve çinko bis (0,0– bis(1–metiletil) fosforoditiyoate–S,S') (II) bileşiklerinin asetonitril ortamında camı karbon elektrotta elektrokimyasal oksidasyonunu çalışmışlardır. CV voltametrisini aldıklarında –0,64 V ve –1,24 V'ta iki katodik dalga ve 1,5 V civarında ise difüzyon kontrollü yükseltgenme piki elde etmişlerdir. Pik akımını tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirmişler ve elde edilen bu yükseltgenme pikinin tersinmez olduğunu bulmuşlardır. –1,24 V civarında elde edilen katodik pikin de aynı şekilde tersinmez olduğunu göstermişlerdir. Anodik yükseltgenme pikinin EC mekanizmasına göre yürüdüğünü ve bu bileşiklerin yükseltgenmesinin 2 elektronlu bir proses olduğunu bulmuşlardır.

Güler ve arkadaşları (2004) elektrokimyasal kontrollü koşullarda ditiyofosfat ve ditiyofosfinatlı kalkopiritin hidrofobisini incelemişlerdir. Kalkopiritin hidrofobi derecesi elektrokimyasal kontrollü koşullarda parlatılmış kalkopirit yüzeyinde temas açısı ölçümü ile tespit edilmiştir. Sonuçlar ağır yüzey oksidasyonu nedeni ile çözelti pH'sındaki artışın hidrofobiyi ters yönde etkilediğini bulmuşlardır. Maksimum temas açıları düşük oksidasyon potansiyellerinde ölçülmüştür. Sodyum diizobutil ditiyofosfinatın (DTPI), potasyum dietil ditiyofosfat (DTP)'dan daha iyi sonuçlar verdiğini gözlemişlerdir. Yüksek oksidasyon potansiyellerinde bile, DTPI varlığında elde edilen sonuçların DTP varlığında elde edilen sonuçlara göre değişmediğini bulmuşlardır.

Karakus ve arkadaşları, aminoetanol türevleriyle Ferrosenil ditiyofosfanat $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})_2]$ $[\text{Fc} = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ verdiği reaksiyon sonucunda zwitterionic (O–ethylammonium) Ferrosenil ditiyofosfanat , $[\text{FcP}(\text{S})\text{S}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}^1\text{R}^2)]$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (1); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ (2)) maddelerini elde etmişlerdir. Maddelerin karakterizasyonunda kütle spektrometresi, IR ve NMR kullanılmıştır.

Saravanakumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada N,N'–bis(3– Ferrosenilmetil Aminopropil)oxamide adlı pH duyarlı Ferrosen türevli bir reseptör sentezlemiş ve

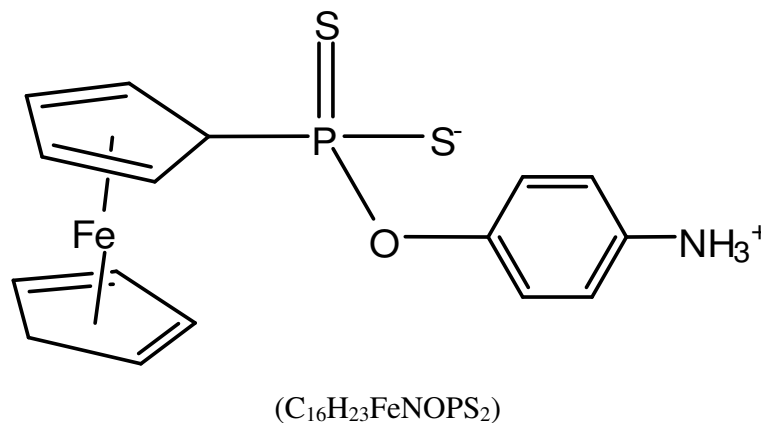
karakterize etmişlerdir. Reseptöre ait elektrokimyasal ölçümleri pH'ın bir fonksiyonu olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile almışlar, H^+ konsantrasyonu arttıkça reseptörün Fe/Fe^+ redoks çifti redoks potansiyelinin artmakta olduğu, $Mn(II)$, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ gibi metallerin ilavesi ile reseptörün Fe/Fe^+ redoks çiftinde anodik kayma, $Cu(II)$ iyonu ilavesi ile de asidik ortamda reseptörün Fe/Fe^+ redoks çiftinde katodik kayma olduğunu tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. (O–fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat sentezi

Bu çalışmada, genellikle zwitterionic (O–fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat olarak adlandırılan (O–fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat maddesinin elektrokimyasal davranışları CV tekniği uygulanarak incelenmiştir. Bu maddenin sentezi, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD öğretim üyelerinden Y. Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiş ve maddenin yapısı aydınlatılmıştır. Maddelere ait sentez bilgileri aşağıda verilmiştir.

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona 0,56 g (1,01 mmol) ferrosenilditiyofosfonat $[FcPS(\mu-S)]_2$ [$Fc = Fe(\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_5H_5)$] ve 4–aminofenol (0,17 g 2.02 mmol) konulmuş, üzerine 50 mL toluen ilave edilmiş ve karışım 2 saat ısıtılmıştır. Oluşan yeşil–sarı renkli katı madde süzülmüş, katı madde toluen ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Verim 0,57 g (% 79) olarak hesaplanmıştır.



Hesaplanan değerler: %: C: 49.37; H, 4.14; N, 3.59; S, 16.47

Bulunan Degerler: %; C: 48.82, H: 4.62; N: 3.39; S: 14.23

3. 2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması:

Elektrokimyasal olarak incelenecek olan zwitterionic (O–fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat (FTF) maddesinin 1.0×10^{-3} M stok çözeltileri sulu ve susuz

olmak üzere farklı ortamlarda hazırlanmıştır. Sulu ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak pH=2.00–12.00 aralığında Britton–Robinson (BR) tamponu kullanılmıştır. Bu tampon hazırlanırken 2.29 mL saf Asetik asit, 2.69 mL %85’lik Fosforik asit ve 2.472 g borik asit karıştırılıp su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama 0.1 M KCl eklenmiştir. Hazırlanan BR tamponu üzerine uygun hacimlerde 0.2 M NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır. Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak, 0.1 M TBATFB içeren ACN çözeltisi kullanılmıştır.

3. 3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneylerde asetonitril (Sigma–Aldrich, 99.9%), İzopropil Alkol (Riedel, %99.9), Sodyum Hidroksit (Merck, pure), Borik Asit (Merck), Fosforik Asit (Merck, 85%), Asetik Asit (Riedel, 100.0%), Hidroklorik Asit (Merck, 37%), Sülfürik Asit (Merck, 98%), Potasyum Klorür (Riedel), Potasyum Ferrisiyanür (Merck, \geq %99.0), Potasyum Ferrosiyanür (Sigma–Aldrich, 99.9%), Ferrosen (Aldrich, 98%), Tetrabütülamonyumtetrafloroborat (Aldrich), AgNO₃ (Merck, extra pure), tampon çözeltiler (pH = 4, 7, 10 WTW), kimyasal maddeleri ve tarafımızca hazırlanmış BR tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışmalarda kimyasal maddeler kullanılırken aşağıdaki hususlara dikkat edilmiştir:

* Asetonitril ve izopropil alkol çözücüleri her ne amaçla kullanılacak olursa olsun 3 hafta aktif kömürde bekletilmiş ve daha sonra mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek kullanılmıştır.

* Elektrokimyasal impedans analizlerinde kullanmak üzere HCF(II) ve HCF(III) kimyasallarının 1 mM olacak şekilde 0.1 M KCl’de çözeltileri hazırlanmıştır.

* Ferrosen susuz ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1 mM olacak şekilde 0.1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitrilde çözümlenerek hazırlanmıştır.

* Potasyum Ferri siyanür HCF(III) sulu ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1mM olacak şekilde pH= 2 olan BR tamponunda çözülerek hazırlanmıştır.

* Dopamin hidroklorür sulu ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1mM olacak şekilde 0.1 M H₂SO₄ çözeltilisinde hazırlanmıştır.

3. 4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışmada Voltametri tekniği için Gamry Reference Series G 750 potantiyostat/galvonostat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Bu elektrokimyasal analizör, Gamry Framework, Echem Analyst, PHE 200 ve EIS 300 yazılımları eşliğinde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi çalışma, referans ve karşıt elektrotu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical system (BAS) C3 hücre sistemidir. Sistemin özelliği sayesinde deneyler esnasında argon gazlarının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. Deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı Echem Analyst yazılımı ile üst üste çakıştırılarak karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilmektedir. Bilgisayar ortamında dosyalar olarak kaydedilen deneyler istenildiği zaman tekrar görülebilmektedir. BAS Model MF-2012 GC çalışma elektrotu, platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda referans elektrot olarak Ag/AgCl (BAS model MF 2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde asetonitrilde 0.010 M AgNO₃ ve 0.1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltilisiyle doldurulmuş Ag/Ag⁺ elektrotları (BAS model MF 2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3. 5. Voltametricte kullanılan elektrotların hazırlanması ve temizlenmesi

Voltametric deneylerde elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi başka bir ifadeyle aktive edilmesi için çeşitli ön işlem metotları vardır. Bu işlemin amacı reaksiyonun tersinirliğini arttırmaktır. Aktifleştirme veya temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış

maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektrot yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi sağlanır.

Elektrot yüzeyi öncelikle parlak ve düzgün hale getirilmeli ve deneylerde iyi sonuç alabilmek için parlatma işlemi her deneyden önce tekrar edilmelidir. Çalışmalarımızda elektrotların temizleme işlemi için öncelikle P4000'lik buehler temizleme kağıdı kullanılmıştır. Elektrot bu kağıt ile parlatılır. Bu parlatma işleminden sonra özel olarak hazırlanmış temizleme kağıtlarının üzerine öncelikle 1 μm 'lik alumina tozu ilave edilir ve elektrot, dairesel hareketlerle temizlenir, sonra sırası ile 0,3 μm ve 0,05 μm 'lik alumina tozları ile temizleme işlemi tekrar edilir. Temizleme işlemi bittikten sonra elektrotun yüzeyinde kalan alumina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot sırası ile saf su ve sonra da %50 asetonitril(MeCN) ve %50 izopropil alkol (IPA) karışımında sonikasyona tabi tutulur. Temizlenen elektrot asetonitril ile yıkanır.

GC elektrotun temizliğini kontrol etmek için sulu ortam referans elektrotu varlığında 1 mM ferrisiyanür çözeltisi, susuz ortam referans varlığında ferrosen çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için dönüşümlü voltametri deneyinde anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır. Temiz bir elektrot yüzeyinde ferrosen ve ferrisiyanür çözeltisinin CV'de 100 mV/s tarama hızında anot ve katot pik potansiyelleri arasındaki fark 60 mV olmalıdır. Bu fark elektrotun kirliliği hakkında bir fikir vermektedir. Bu işlem ayda bir tekrar edilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

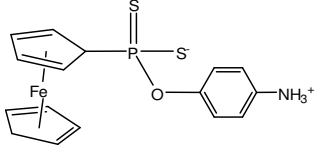
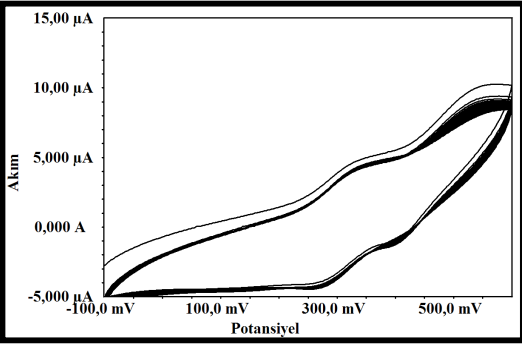
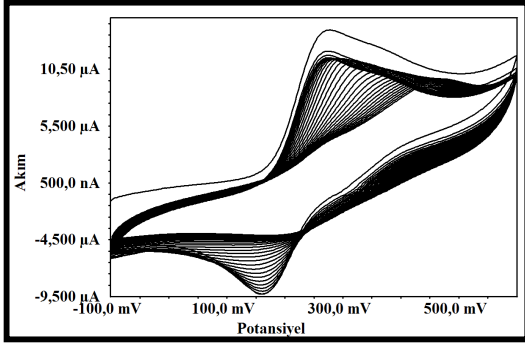
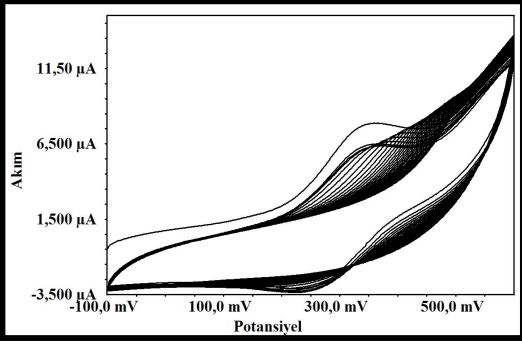
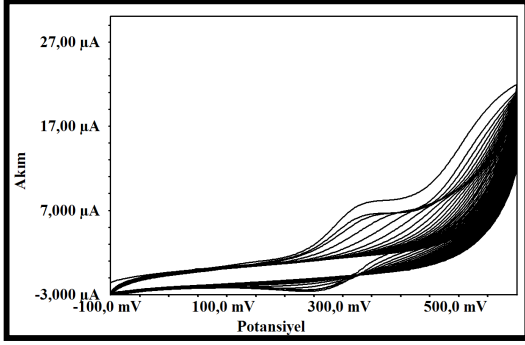
Bu çalışmada, FTF maddesi kullanılarak GC yüzeyleri $-0.1/+0.6$ V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında sulu ve susuz olmak üzere iki farklı ortamda CV tekniği kullanarak 30 döngü ile modifiye edilmiştir. Sulu ortam olarak farklı pH'larda (pH=2, 5, 7 ve 10) hazırlanmış BR tamponu tercih edilirken susuz ortam için 0.1 M TBATFB olacak şekilde ACN çözeltisi kullanılmıştır. Modifiye edilen bu yüzeyler elektrokimyasal olarak ACN'de 1 mM ferrosen çözeltisi; pH=2 BR tamponunda 1 mM HCF çözeltisi ve 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde dopamin gibi çeşitli redoks problemler varlığında CV ve EIS tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlardan faydalanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya ve bunlara ait reaksiyon mekanizmaları türetilmeye çalışılmıştır.

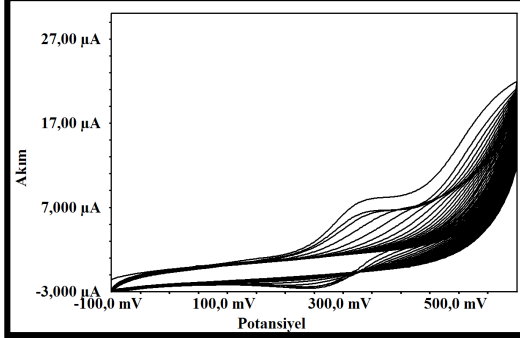
4. 1. Optimum Şartların Belirlenmesi

1 mM konsantrasyondaki FTF maddesinin GC yüzeyinde elektrokimyasal davranışının gerçekleştirileceği uygun çözücü tespit etmek amacıyla $-0.1/+0.6$ V potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında sulu ortam olarak farklı pH'larda (pH=2, 5, 7 ve 10) hazırlanmış BR tamponunun, susuz ortam olarak 0.1 M TBATFB olacak şekilde ACN çözeltisinin kullanıldığı iki farklı ortamda CV tekniği ile voltamogramlar alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 1. – 4. 6.'da verilmiştir. Şekil 4. 2.; 4. 3.; 4. 4. ve 4. 5.'de verilen ve 1 mM FTF maddesinin GC yüzeyindeki 30 döngülük voltamogramının birinci döngüsünde görülen ilk tersinir pikin döngü sayısı azalması ve 30 döngü sonrasında gözlenemiyor olması GC yüzeyinde bir filmin oluştuğu ve oluşan bu filmin maddenin elektron transferine izin vermediği söylenebilir. Elde edilen yüzey, GC yüzeyinin FTF maddesinin modifikasyonu sonucu elde edildiği için FTF-GC olarak ifade edilecektir.

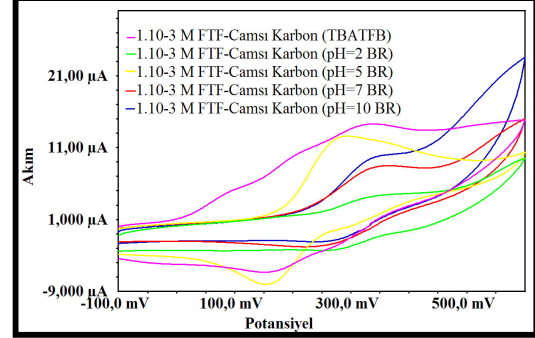
Şekillerden de anlaşılacağı gibi modifikasyonun pH=5 ve 10 BR ortamında daha net gözlenmiş olmasından dolayı 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M konsantrasyonlarda voltamogramlar alınmış ve FTF maddesinin konsantrasyonu azaldıkça uygulanan

potansiyel ile maddenin indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarında azalma olduğu gözlenmiştir.

Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Zwitterionic (O-fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat		FTF
		<p>Şekil. 4. 1. FTF'nin pH=2 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı</p> <p>Şekil. 4. 2. FTF'nin pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı</p>
		<p>Şekil. 4. 3. FTF'nin pH=7 BR ortamında Gc elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı</p> <p>Şekil. 4. 4. FTF'nin pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı</p>

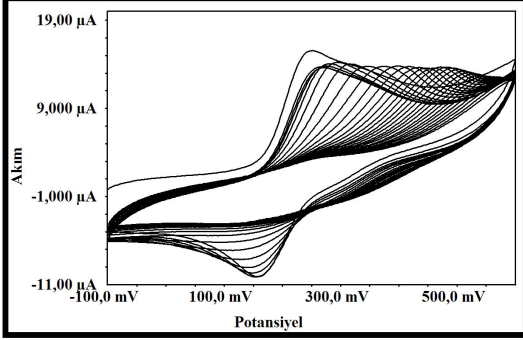


Şekil. 4. 5. FTF'nin 0,1 M TBATFB içeren asetonitril ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

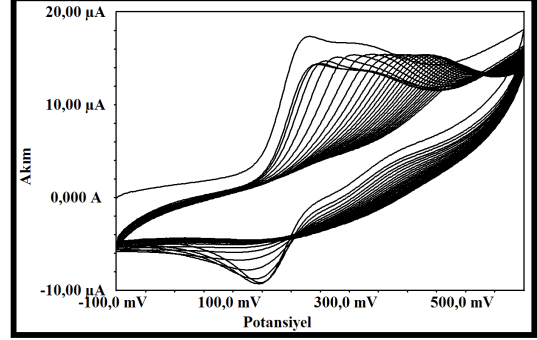


Şekil. 4. 6. FTF'nin pH=2; 5; 7 ve 10 BR tamponunda ve TBATFB ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki ilk voltamogramları

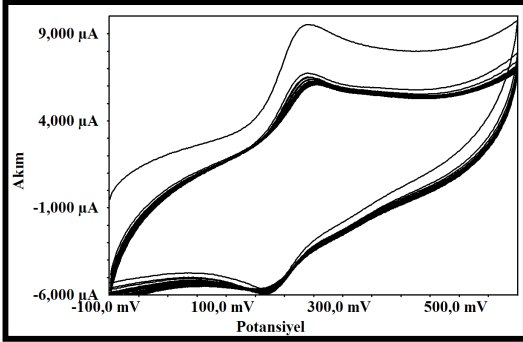
Sulu ve susuz olmak üzere 5 farklı ortamda elde edilen ve Şekil 4. 1. ile Şekil 4. 6. arasında verilen veriler incelendiğinde muhtemelen amin grubunun protonlanması nedeniyle amin oksidasyonunun gerçekleşmemesinden dolayı pH=2'de elektrot yüzeyinin modifiye olmadığı düşünülmüş ve pH=5 deprotonasyonun başlamasından sonra pH=7 ve 10'da elektrot yüzeyine FTF maddesinin amin oksidasyonu(C–N kovalent bağı) ile bağlandığı görülmüştür. pH=5 BR ortamında elde edilen voltamogramın diğer ortamlarda elde edilen voltamogramlara nazaran daha tersinir bir ferrosen piki göstermesi, artan döngü sayısı ile azalan pik akımı vermesi ve akımın 30 döngü sonunda sıfırlanması nedeniyle diğer yüzeylerden farklı olduğu görülmektedir. pH=5 ve 10 BR tamponu ortamında konsantrasyon çalışmaları yapılmış bu amaçla 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M FTF çözeltileri kullanılmış, Ag/AgCl ve platin tel elektrotlar varlığında GC yüzeyinde -0.1/+0.6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında ve 30 döngülü olarak voltamogramları alınmıştır. Beklenildiği gibi artan konsantrasyon ile pik akımlarında artış gözlenirken en düşük pik akımı 10^{-5} M FTF çözeltisi ile elde edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar pH=5 BR ortamı için Şekil 4. 7. – Şekil 4. 10. arasında verilirken, pH=10 BR ortamı için Şekil 4. 11. – Şekil 4. 14. arasında verilmiştir.



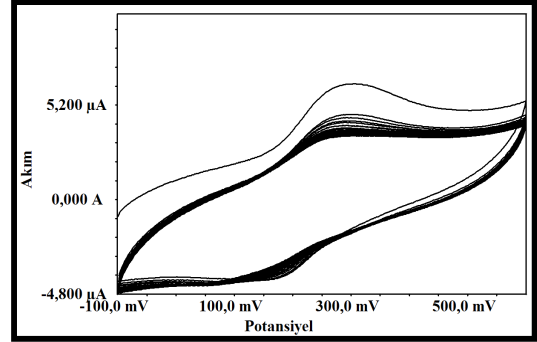
Şekil. 4. 7. FTF'nin 1×10^{-2} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



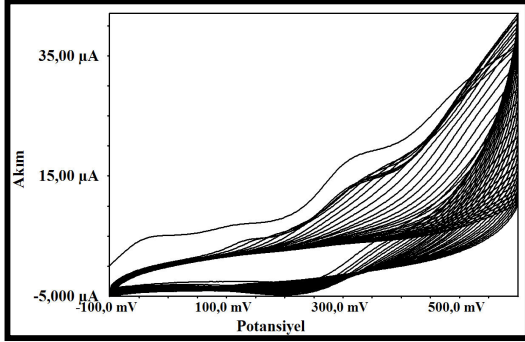
Şekil. 4. 8. FTF'nin 1×10^{-3} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



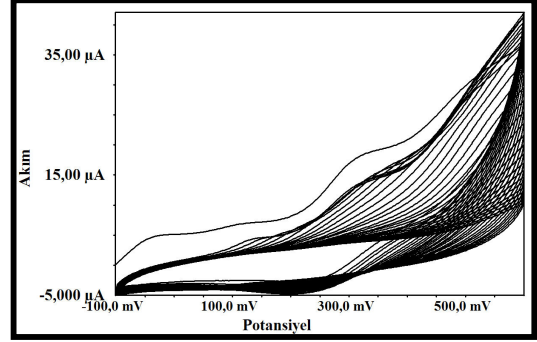
Şekil. 4. 9. FTF'nin 1×10^{-4} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



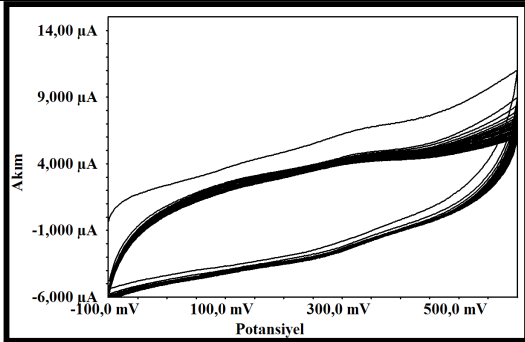
Şekil. 4. 10. FTF'nin 1×10^{-5} M'da ve pH=5 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



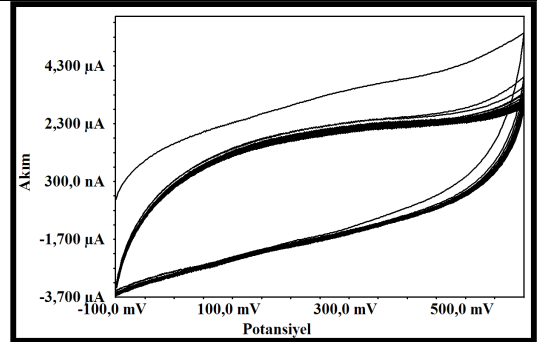
Şekil. 4. 11. FTF'nin 1×10^{-2} M'da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



Şekil. 4. 12. FTF'nin 1×10^{-3} M'da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



Şekil. 4. 13. FTF'nin 1×10^{-4} M'da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

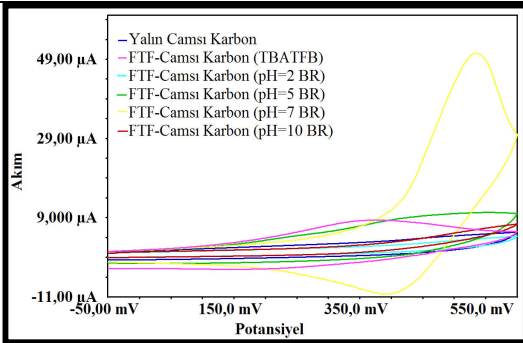


Şekil. 4. 14. FTF'nin 1×10^{-5} M'da ve pH=10 BR ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

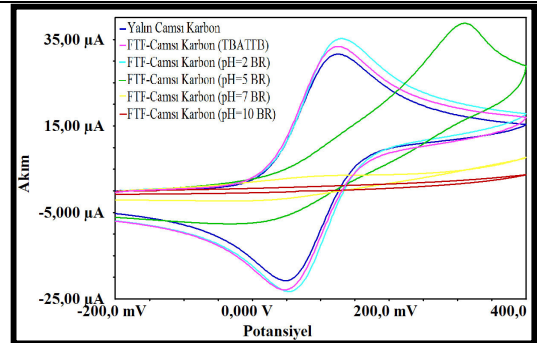
4. 2. FTF–GC Yüzeyinin Elektrokimyasal Olarak CV ile Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde; GC elektrot yüzeyi 1 mM FTF ile referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl, susuz ortamda Ag/Ag⁺, karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, -0.1/+0.6 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş ve FTF türevli GC yüzeyleri modifiye yüzey (FTF–GC) olarak tanımlanmış, modifiye yüzeylerin CV tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyinin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; redoks prob olarak susuz ortamda ferrosen (0.1 M TBATFB içeren ACN'de 1 mM, -0.2/+0.4 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında), sulu ortamda HCF(III) (pH=2

BR tamponunda 1 mM, +0.6/0 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında) ve dopamin hidroklorür (0.1 M H₂SO₄'de 1 mM, 0/−1.0 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında) kullanılmıştır. Aynı zamanda 0.1 M TBATFB içeren ACN'de (−0.1/+0.6 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında) yüzeylerin tek döngülü CV voltamogramları alınmıştır. Elde edilen bu sonuçlarda, yalın GC yüzeyinin ferrosen, HCF ve dopamin için elektron transferine izin verirken modifiye elektrot yüzeyinin bu redoks problemlerinin elektron transferine izin vermediği gözlenmiştir. Dolayısıyla FTF ile −0.1/+0.6 V potansiyel aralığında yapılan 30 döngülü tarama sonrasında, yalın GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği, başka bir ifade ile yalın GC yüzeyinin FTF ile modifiye edildiği görülmüştür. Sulu ortamda Dopamin ve HCF, susuz ortamda Ferrosen redoks problemleri ile yüzey testi voltamogramları ve 0.1 M TBATFB içeren ACN çözeltisindeki yüzey voltamogramı Şekil 4. 15. – Şekil 4. 18.'de verilmiştir. Şekil 4. 16.'da verilen Ferrosen testinde elde edilen voltamogramlar incelendiğinde ACN ortamında ve pH=2 BR ortamında elde edilen modifiye GC yüzeylerinin Ferrosen yüzey testi voltamogramlarının yalın GC ile aynı olduğu, pH=5'de modifikasyonun başladığı, pH=7 ve 10 BR ortamında elde edilen modifiye GC yüzeylerinin elektron transferini tamamen yasakladığı görülmektedir. HCF ile yüzey testi de bu sonucu desteklemektedir.

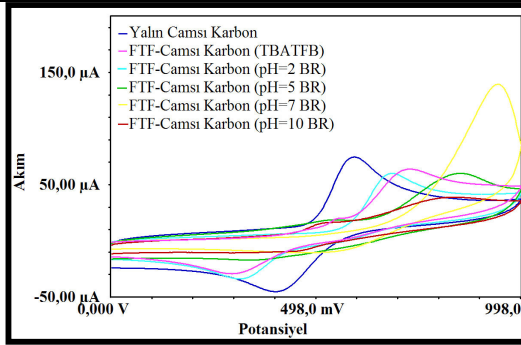


Şekil. 4. 15. GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin yüzey voltamogramı

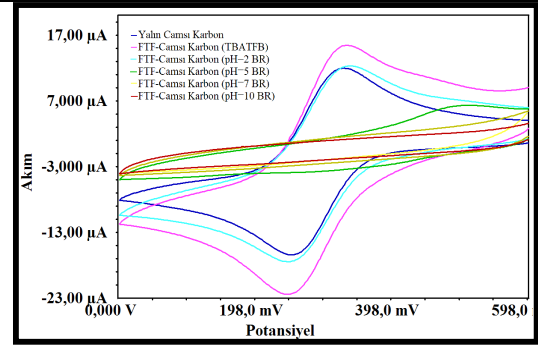


Şekil. 4. 16. GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC'nin ferrosen ile yüzey testi

Şekil 4. 17.'de verilen Dopamin testinde elde edilen voltamogramlar incelendiğinde ACN ortamında, pH=2 ve 7 BR ortamında elde edilen modifiye GC yüzeylerinin Dopamin yüzey testi voltamogramları yüzeyde pinhollerin oluşması nedeniyle yalın GC ile aynı iken, pH=10 BR ortamında elde edilen modifiye GC yüzeyinin Dopamin yüzey testi ise elektrot yüzeyinin tamamen modifiye olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra bir diğer sulu ortam redoks probu olan HCF ile elde edilen ve Şekil 4. 18.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde pH=7 ve 10 BR ortamında elde edilen modifiye yüzeylerin yalın GC yüzeyindeki HCF voltamogramından farklı olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla redoks problemler ile yapılan yüzey testlerinden elde edilen voltamogramlar arasında yalın GC'den farklı olarak tek ortak sonucun pH=10 BR ortamında elde edilen modifiye yüzeyde bulunduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil. 4. 17. GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF–GC'nin dopamin ile yüzey testi

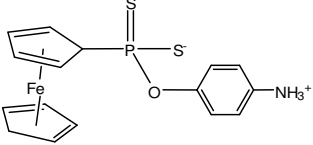
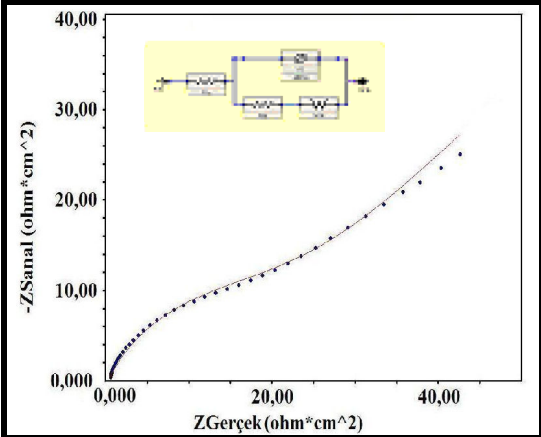
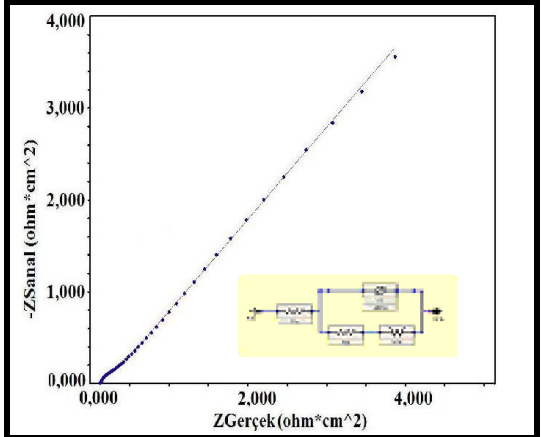
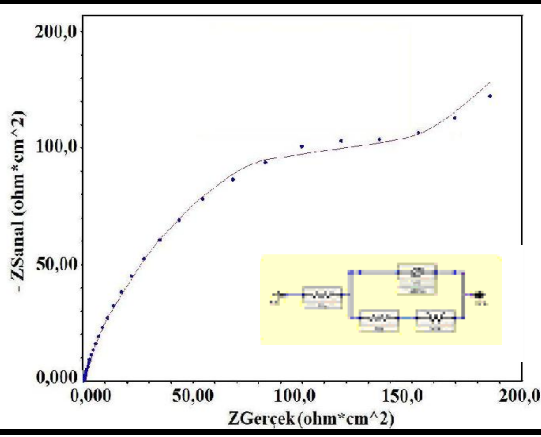
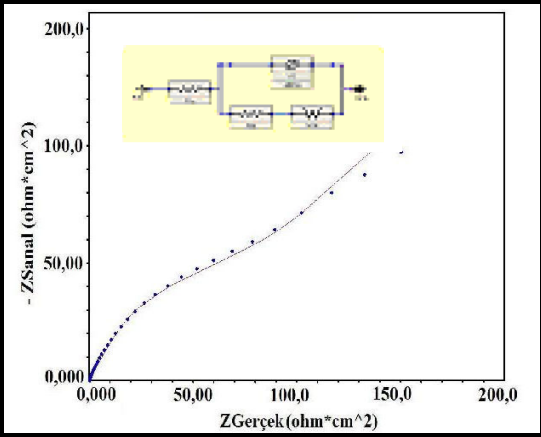


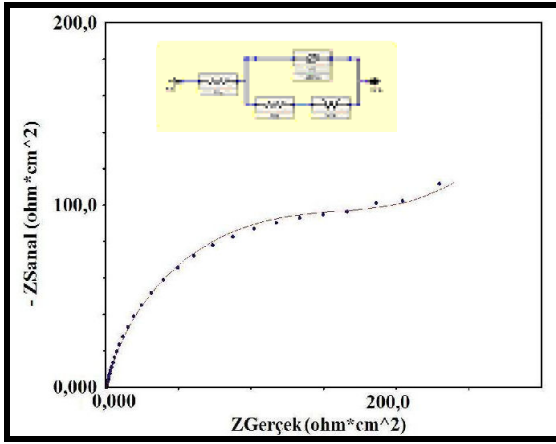
Şekil. 4. 18. GC ve farklı ortamlarda elde edilen FTF–GC'nin HCF ile yüzey testi

4. 3. FTF-GC Yüzeylerinin EIS Tekniği ile Karakterizasyonu

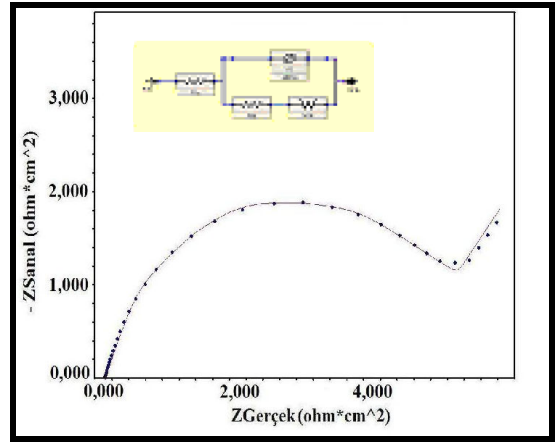
Çalışmanın bu bölümünde; GC elektrot yüzeyi 1 mM FTF ile referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl ve susuz ortamda Ag/Ag⁺, karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, -0,1/+0,6 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş, modifiye yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; Fe(CN)₆³⁻ / Fe(CN)₆⁴⁻ (her biri 0.1 M KCl'de 1 mM, 100000–0.05 Hz frekans aralığı) çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak Şekil 4. 19. – 4. 24 arasında verilmiştir. Yalın GC yüzeyi elektron transferine bir direnç göstermezken

FTF ile modifiye edilen GC yüzeylerinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu görülmüştür.

Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Zwitterionic (O-fenilamoniyum) ferrosenilditiyofosfonat		FTF
 <p>Şekil. 4. 19. Yalın GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu</p>	 <p>Şekil. 4. 20. pH=2 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu</p>	
 <p>Şekil. 4. 21. pH=5 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu</p>	 <p>Şekil. 4. 22. pH=7 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu</p>	



Şekil. 4. 23. pH=10 BR ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil. 4. 24. ACN ortamında elde edilen FTF-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu

EIS tekniği ile elde edilen Nyquist eğrilerinin simüle edilmesi sonucu impedans grafiklerinin yalnız GC ve FTF-GC yüzeylerinin birbirinden farklı olduğu dolayısıyla yüzeylerin elektron transferine göstermiş oldukları direncin aynı olmadığı gözlenmiştir. Yalnız GC yüzeyine benzer şekilde farklı ortamlarda elde edilen FTF-GC yüzeylerinin impedans simülasyon eğrilerine ait devrelerin Warburg devresi olduğu görülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yalın GC yüzeyinin FTF maddesi ile 4 farklı pH değerinde ve 0.1 M TBATFB içeren ACN ortamında -0.1/+0.6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında ve 30 döngü sonucunda CV tekniği ile modifikasyonu ve bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonları temel olmak üzere iki basamakta incelenebilecek olan bu çalışma ferrosen grubu bulunduran Zwitterionic (O-fenilamonyum) ferrosenilditiyofosfonat bileşiğinin elektrokimyasal çalışmasının incelenmiş olması sebebiyle ilk olma özelliği taşımaktadır.

Çalışmanın temel basamaklarının gerçekleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldıklarında modifikasyon voltamogramlarında ilk döngüde görülen pikin ikinci döngüde görülmemesi, redoks problemlerin yalın GC'de olduğundan farklı cevap vermesi, spektroskopik özelliklerin GC yüzeyinden ve her bir modifiye yüzeyin diğer modifiye yüzeylerden farklı olması moleküllerin GC yüzeyine bağlandığını göstermektedir.

FTF'nin pH=2 BR ortamı hariç diğer ortamlarda elde edilen voltamogramlarında ferrosen grubuna ait tersinir pikler görülmektedir. Yalın GC yüzeyinde ferrosen (ACN'de 1 mM, -0.2/+0.4 V, 100 mV/s) ile alınan voltamogramda yükseltgenme ve indirgenme pikleri +0.05/+0.2 V'da görülmekte iken ferrosen grubu bulunduran FTF bileşiğinin aynı şartlarda ya da 5 farklı pH ortamında ferrosen grubuna ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin pik potansiyellerinde pozitif yönde kaymalar olduğu gözlenmiş, bu kaymanın nedeninin yapıda bulunan fonksiyonel gruplar olduğu düşünülmüştür. Ferrosen grubunun ilk döngüde görülen iki tersinir pikinin pik akımlarının artan döngü sayısı ile azalması yüzeye FTF maddesinin amin oksidasyonu yöntemi ile C-N kovalent bağıyla bağlandığını göstermiş ve bu da yüzey testleri ve EIS sonuçları ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adams, R. N. 1969. *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Deccer, Inc., New York, 26.
- Allen J.B. Integrated Chemical Systems, Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas at Austin.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods*, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Brown, A.P. and Andson, F.C. 1977. Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface. *Anal. Chem.*, 49, pp.1589–1595.
- Blankespoor, R. L. 1985. Electrochemical Oxidation of Zinc bis (O,Odialkylphosphorodithioates– S, S'). Mediation by 1, 1'-bis (mehoxycarbonyl)ferrocene. *Inorg. Chem.*, 24; 1126–1128.
- Cheng, H. L. Kuei, C. H. Sun, I. W. 2002. Electrochemical Detection of O,Odiethyldithiophosphoric Acid at a Tosflex Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis.*, 14(11), 767–772.
- Çapan, R., Basaran, D., Richardson, T.H. and Lacey D. 2002. A theoretical model for the pyroelectric response in Langmuir–Blodgett films. *Materials Science and Engineering C*, 245–249.
- Güler, T. and Hıcılmaz, C. 2004. Hydrophobicity of Chalcopyrite with Dithiophosphate and Dithiophosphinate in Electrochemically Controlled Condition. *Colloids and Surfaces.*, 235; 11–15.
- Guadalupe, A.R. Wierl, L.M. and Abruna, H. 1985. Multiple–use polymer–modified electrodes for electroanalysis of metalions in solution. *Anal. Chem.*, 57(9); 2009–2011.

- Karakus, M., Lönnecke, P., Hawkins, E., Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η^5 -C₅H₄)(η^5 -C₅H₅)], *Polyhedron*, 23 (2004) 2281–2284.
- Inzelt, G. 1994. Mechanism of charge transport in polymer–modified electrodes, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, 18, 89–241, New York.
- Imrie, C., Cook, L. and Levendis, D.E. (2001) An investigation of the chemistry of ferrocenoyl derivatives. The synthesis and reactions of ferrocenoyl imidazolidine and its derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637–639, 266–275.
- Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Kandaswamy, M., Ferrocene substituted N,N'–bis(3–Aminopropyl)oxamide: A new electrochemical sensor for copper(II) and fluoride ions in the biological pH range, *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 386–389.
- Marin, D. Valera, R. Tejero, E. C. 1997. Electrochemistry Study of Antineoplastic Drug Thiotepa Hydrolysis to Thiol Form And Thiotepa– DNA Interactions. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 44; 51–56.
- Matsue, T. Fujihira, M. and Osa, T. 1979. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 500–501.
- Matsue, T. Akiba, U. and Osa, T. 1986. Regioselective electrode system with a poly(perfluoro sulfonic acid)–coated electrode based on cyclodextrin complexation *Anal. Chem.*, 58(9); 2096–2097.
- Murray, R.W., 1984, Molecular design of electrode surfaces, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, vol.13, s.192–368, New York.
- Zeng, Y. and Zhou, S. 1999. In Situ UV– Vis Spectroscopic Study of the Electrocatalytic Oxidation of Hypophosphite on a Nickel Electrode. *Electrochem. Commun.*, 1(6); 217–222.

- Skoog, A. D., Holler, F. C. and Nieman T. A. 1998. Principles of Instrumental Analysis.
- Schischkov, A. Dentshev, S. Malakova, C. 1984. Electrochemical Study of bis(diphenylphosphinothioyl) disulfide. *Talanta.*, 31 (1); 69–72.
- Zurawski, D. Rice, L. Hourani, M. and Wiewckowski, A. 1987. The in-situ preparation of well-defined, single crystal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 107, 211.

ÖZGEÇMİŞ

05. 12. 1977 yılında Konya'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Konya'da tamamladıktan sonra Afyon Kocatepe Üniversitesi Banaz Meslek Yüksek Okulu Kimya bölümünde ön lisans, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans programlarını bitirdim. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimi almaya başladım. 4 yıldır Selva Gıda A.Ş'de Kimyager olarak çalışmaktayım. Yabancı dilim İngilizcedir.