

**T. C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CAMSI KARBON ELEKTROT YÜZEYİNE ÇEŞİTLİ FLAVONOİD  
TÜREVLERİNİN MODİFİKASYONU, YÜZEY KARAKTERİZASYONU,  
ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**İBRAHİM ENDER MÜLAZIMOĞLU**

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. ERDAL ÖZKAN**

**Konya, 2008**

## ÖZET

### Doktora Tezi

# CAMSI KARBON ELEKTROT YÜZEYİNE ÇEŞİTLİ FLAVONOİD TÜREVLERİNİN MODİFİKASYONU, YÜZEY KARAKTERİZASYONU, ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

2008, 159 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Bu çalışmada, Dönüşümlü Voltametri tekniği ile camsi karbon elektrot yüzeyine modifiye edilen 7 farklı flavonoid türevinin yüzey karakterizasyonu da yine Dönüşümlü Voltametri yanında Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, Elipsometri, Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile yapılmıştır. Flavonoid türevlerinin modifikasyonu ile elde edilen yüzeyler, son derece kararlı ve geniş bir çalışma aralığına sahiptir. Çalışmada asetonitrilde çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat'ta çözülerek 1 mM konsantrasyonda hazırlanan bütün türevler için camsi karbon elektrot yüzeyine modifikasyon, +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 10 döngülü olarak yapılmıştır. Susuz ortamda yapılan bu çalışma ile flavonoidlerin elektrokimyasal davranışları, özellikle de elektrokimyasal oksidasyon ve kimyasal bağlanmaları hakkında fazlaca bilgi edinilmiştir. Elde edilen bilgiler ve yapılan literatür araştırmaları sayesinde modifiye yüzeyler için reaksiyon mekanizmaları teklif edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Voltametri, Flavonoid, Yüzey Modifikasyonu, Karakterizasyon

**ABSTRACT****PhD Thesis****MODIFICATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE WITH  
FLAVONOID DERIVATIVES, SURFACE CHARACTERIZATION AND  
INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC  
PROPERTIES OF THE MODIFIED ELECTRODE****İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Subdepartment of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

2008, 159 Page

Jury : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Prof. Dr. Erdal ÖZKAN

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Ass. Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Ass. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

In this study, seven different flavonoid derivatives were modified onto glassy carbon electrode using cyclic voltammetry. Following the modification, the characterization process was performed with Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Elipsometry, Contact Angle and Atomic Force Microscopy. Modified surface were found to be quite stable and have a wide study range. The modification was performed +0,3/+2,8 V potential range, 100 mV/s scanning rate and using 10 cycle in 0,1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborat medium. More information was obtained about the electrochemical oxidation and chemical binding of these modified glassy carbon electrode in non-aqueous medium. From the obtained data and literature, reaction mechanisms were proposed for the modified glassy carbon electrode surface.

**Keywords:** Voltammetry, Flavonoid, Surface Modification, Characterization

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Gerek Yüksek Lisans gerekse Doktora çalışmalarım sırasında cevabını bulamadığım hemen her sorunun kendisinde mantıklı bir açıklaması olan, bunları benimle paylaşan, bilgisine her zaman güvendiğim ve mesleğine olan saygısını takdir ettiğim danışmanım, saygıdeğer Hocam, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Erdal Özkan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince sonsuz imkanları önüme koyan, her konuda yönlendirici, engin bir bilgi birikime sahip, çalışmaktan yorulmayan, örnek aldığım, gelecekte onun gibi olmalıyım dediğim insanlar arasında ilk sıralara koyabileceğim, birlikte çalışmaktan büyük haz aldığım ve gurur duyduğum, saygıdeğer Hocam, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ali Osman Solak ve çalışma arkadaşlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle Flavonoidlerin kimyası konusunda büyük desteğini gördüğüm, bu alanda sözsahibi bir şahsiyet olan, saygıdeğer Hocam, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Reşat Apak, madde sentezleri ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanması konusunda fazlaca desteklerini gördüğüm, saygıdeğer Hocam, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Zeynel Kılıç ve manevi olarak her konuda ve her zaman desteğini hissettiğim Tez İzleme Komitesi (TİK) üyem, saygıdeğer Hocam, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Yunus Çengelöglü'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince, özellikle de Elipsometri ve Temas Açısı deneylerini yaparken büyük emeği geçen, sevgili arkadaşım, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Arş. Gör. Zafer Üstündağ'a teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ve Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanları şahsında tüm öğretim elemanlarına ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans ve Doktora çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Ecir Yılmaz ve doktora deney çalışmalarımda desteklerinden dolayı Yüksek Lisans öğrencimiz Ezher Dündar'a teşekkürler ediyorum.

Çalışmalarımın aksamadan yürümesinde emekleri geçen, hemen her türlü isteğimizi en hızlı şekilde yerine getiren, Referans Kimya (Ankara) ve TALEs Analitik (Konya) çalışanlarına, ayrıca 06101020 numaralı proje ile çalışmamıza parasal destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Ve Ailem, yıllar süren bu zorlu yolda sabır gösteren, desteğini bir saniye bile esirgemeyen, sevgili eşim, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Ayşen Demir Mülazımoğlu ve ailesine, sevgili annem ve babama, küçük yaşına rağmen "*Babacım sen git ders çalış, tezini yaz*" diyebilecek kadar büyümüş oğlum Yağız Berat'a sonsuz teşekkür ediyorum, iyiki varsınız ve yanımdasınız.

**İbrahim Ender Mülazımoğlu**

**İÇİNDEKİLER**

Özet	<i>ii</i>
Abstract	<i>iii</i>
Önsöz ve Teşekkür	<i>iv</i>
İçindekiler	<i>vi</i>
Simgeler Dizini	<i>ix</i>
Şekil ve Çizelgeler Dizini	<i>xii</i>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Elektrokimyasal Teknikler</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Voltametri</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1 Voltametrizde Uyarma Sinyalleri</b>	<b>9</b>
<b>1.2.2 Voltametrik Cihazlar</b>	<b>11</b>
<b>1.2.3 Mikroelektrotlar</b>	<b>12</b>
<b>1.3 Polarografi</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Dönüşümlü Voltametri</b>	<b>17</b>
<b>1.4.1 Tersinir Reaksiyonlar</b>	<b>20</b>
<b>1.4.2 Tersinmez Reaksiyonlar</b>	<b>24</b>
<b>1.5 Elektrokimyasal Hücreler</b>	<b>27</b>
<b>1.6 Faraday Kanunları</b>	<b>29</b>
<b>1.7 Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi</b>	<b>30</b>
<b>1.7.1 CE Mekanizması</b>	<b>31</b>
<b>1.7.2 EC Mekanizması</b>	<b>32</b>
<b>1.7.3 EC<sub>katalitik</sub> Mekanizması</b>	<b>33</b>
<b>1.7.4 ECE Mekanizması</b>	<b>33</b>

<b>1.8</b>	<b>Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu</b>	<b>34</b>
<b>1.8.1</b>	<b>Modifikasyon</b>	<b>34</b>
<b>1.8.2</b>	<b>Modifikasyon Metotları</b>	<b>39</b>
<b>1.8.3</b>	<b>Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu</b>	<b>45</b>
<b>1.8.4</b>	<b>Voltametrde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler</b>	<b>46</b>
<b>1.9</b>	<b>Spektroskopi ve Mikroskopi ile Yüzey Analizi</b>	<b>48</b>
<b>1.9.1</b>	<b>Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (EIS)</b>	<b>50</b>
<b>1.9.2</b>	<b>Elipsometri</b>	<b>52</b>
<b>1.9.3</b>	<b>Temas Açısı (Contact Angle) Metodu</b>	<b>55</b>
<b>1.9.4</b>	<b>Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)</b>	<b>56</b>
<b>1.10</b>	<b>Flavonoidler</b>	<b>58</b>
<b>1.10.1</b>	<b>Flavonoidlerin Yapı Özellikleri ve Sınıflandırılması</b>	<b>59</b>
<b>1.10.2</b>	<b>Flavonoidlerin Antioksidatif Etkileri</b>	<b>72</b>
<b>2</b>	<b>KAYNAK ARAŞTIRMASI</b>	<b>74</b>
<b>3</b>	<b>MATERYAL ve METOT</b>	<b>91</b>
<b>3.1</b>	<b>Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler</b>	<b>93</b>
<b>3.2</b>	<b>Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması</b>	<b>93</b>
<b>3.3</b>	<b>Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması</b>	<b>94</b>
<b>4</b>	<b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA</b>	<b>96</b>
<b>4.1</b>	<b>Çalışmalarda kullanılan elektrotların kalibrasyonu</b>	<b>98</b>
<b>4.2</b>	<b>Flavon ve Flavonol Türevlerinin Elektrokimyası ve Modifikasyonu</b>	<b>99</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları</b>	<b>102</b>
<b>4.2.2</b>	<b>3-Hidroksiflavon (3HF)</b>	<b>104</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Kuersetin (QR)</b>	<b>108</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Morin (MN)</b>	<b>112</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Rutin (RN)</b>	<b>115</b>

4.2.6	Baikalin (BN)	118
4.2.7	Apigenin (AG)	121
4.2.8	Naringenin (NG)	124
4.3	Modifiye Yüzeyler için Temas Açısı Ölçümleri	127
4.4	Modifiye Yüzeyler için Elipsometri Ölçümleri	128
4.5	Modifiye Yüzeyler için AFM Denemeleri	134
4.6	Modifiye Yüzeyler için Reaksiyon Mekanizmaları	137
4.7	Prokain ve Aminofenil modifiye Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Kuersetin Bağlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi	141
5	<b>SONUÇ ve ÖNERİLER</b>	149
6	<b>KAYNAKLAR</b>	152
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	159



**SİMGELER DİZİNİ**

A	Elektrodun yüzey alanı, $\text{cm}^2$
D	Difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$
$i_p$	Pik akımı, (A)
n	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
t	Damla ömrü, s
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), (mol/L)
m	Cıvanın akış hızı, g/s
$i_d$	Difüzyon akımı, (A)
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)
$\alpha$	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
$\Gamma$	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı, ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
$\pi$	Pi sayısı, (3,14)

$k_f$	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)
$\nu$	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, (V)
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, (V)
$I_p$	Akım yoğunluğu, (A/cm <sup>2</sup> )
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
FTIR-ATR	ATR problu Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
I	Akım
E	Potansiyel
SMDE	Statik Civa Damla Elektrot
HMDE	Asılı Civa Damla Elektrot
DME	Damlayan Civa Elektrot
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
SAM	Kendiliğinden oluşan tek tabaka yöntemi
LB	Langmuir-Blodgett yöntemi
TBATFB	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat

HBF <sub>4</sub>	Tetrafloroborik asit
CPE	Karbon pasta elektrot
DAS	Diazonyum tuzu
BR	Britton-Robinson tamponu
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
STEM	Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
MeCN	Asetonitril
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
GCE	Camsı karbon elektrot
3HF	3-Hidroksiflavon
QR	Kuersetin
MN	Morin
RN	Rutin
BN	Baikalin
AG	Apigenin
NG	Naringenin
PR	Prokain
NPDAS	Nitrofenil diazonyum tuzu
AP	Aminofenil

## ŞEKİL ve ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b>	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırma şeması	6
<b>Şekil 1.2</b>	a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar	10
<b>Şekil 1.3</b>	Voltametri için potansiyostat	11
<b>Şekil 1.4</b>	Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları	13
<b>Şekil 1.5</b>	Civa mikroeletrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)	13
<b>Şekil 1.6</b>	Dönüşümlü voltametricide potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri	18
<b>Şekil 1.7</b>	Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi.	27
<b>Şekil 1.8</b>	Elektrokimyasal Hücrelerin sınıflandırılması	28
<b>Şekil 1.9</b>	Grafitin tabaka yapısı	37
<b>Şekil 1.10</b>	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	43
<b>Şekil 1.11</b>	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	44
<b>Şekil 1.12</b>	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	45
<b>Şekil 1.13</b>	Yüzey spektrometrinin genel şeması	48
<b>Şekil 1.14</b>	Randles devresinin şematik gösterimi	51
<b>Şekil 1.15</b>	Polarizör-Kompansatör-Örnek-Analizör (PCSA) elipsometre düzeni. L ve D, sırasıyla, ışık kaynağı ve dedektörü temsil etmektedir. S inceleme altındaki örneği göstermektedir.	54
<b>Şekil 1.16</b>	Temas açısı metodunda bir yüzey üzerine damlatılmış su için alınan ölçümler	55
<b>Şekil 1.17</b>	AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram	56

<b>Şekil 1.18</b>	Atomik kuvvet mikroskopi tekniğinin genel çalışma şeması	57
<b>Şekil 1.19</b>	Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar	60
<b>Şekil 1.20</b>	Bitkilerden biyosentez yoluyla flavonoidlerin oluşum mekanizması	64
<b>Şekil 1.21</b>	Temel bir flavonoid yapısını oluşturan benzoil ve sinnaoil kısımları	65
<b>Şekil 1.22</b>	Flavonoidlerin doğal oluşum şeması	67
<b>Şekil 1.23</b>	Rutin, kuersetin ve Dihidrokuersetin için antioksidan aktivite karşılaştırmaları	73
<b>Şekil 3.1</b>	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği	92
<b>Şekil 4.1</b>	Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -0,1/+0,4 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında, b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında	99
<b>Şekil 4.2</b>	Çalışmalarda kullanılan 7 farklı flavonoid türevinin yapısı, kimyasal ve fiziksel özellikleri	102
<b>Şekil 4.3</b>	3HF'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı	104
<b>Şekil 4.4</b>	3HF'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi, -0,1/+0,4 V ve 100 mV/s b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V ve 100 mV/s c) TBATFB testi, +0,3/+2,8 V ve 100 mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi, 100000/0,05 Hz	106
<b>Şekil 4.5</b>	3HF modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a) 0/+0,3-0/+3,0 V aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b) 0/+0,3-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c) 0/-0,3-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d) 0/-0,3-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz	107
<b>Şekil 4.6</b>	QR'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı	108

- Şekil 4.7** QR'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s b) HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s c) TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz 109
- Şekil 4.8** QR modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c)  $0/-0,5-0/-3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d)  $0/-0,5-0/-3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri,  $100000/0,05$  Hz 110
- Şekil 4.9** TBATFB ile  $+0,3/+2,8$  V potansiyel aralığında ve  $100$  mV/s tarama hızında yüzey taraması yapıldıktan sonra  $10$  döngülü QR modifikasyonu 111
- Şekil 4.10** MN'nin GC yüzeyine  $+0,3/+2,8$  V potansiyel aralığında,  $100$  mV/s tarama hızında  $10$  döngülü modifikasyon voltamogramı 112
- Şekil 4.11** MN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s b) HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s c) TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz 113
- Şekil 4.12** MN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c)  $0/-0,5-0/-2,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d)  $0/-0,5-0/-2,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri 114
- Şekil 4.13** RN'nin GC yüzeyine  $+0,3/+2,8$  V potansiyel aralığında,  $100$  mV/s tarama hızında  $10$  döngülü modifikasyon voltamogramı 115

- Şekil 4.14** RN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s b) HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s c) TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz 116
- Şekil 4.15** RN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c)  $0/-0,5-0/-1,5$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d)  $0/-0,5-0/-1,5$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri,  $100000/0,05$  Hz 117
- Şekil 4.16** BN'nin GC yüzeyine  $+0,3/+2,8$  V potansiyel aralığında,  $100$  mV/s tarama hızında  $10$  döngülü modifikasyon voltamogramı 118
- Şekil 4.17** BN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s b) HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s c) TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz 119
- Şekil 4.18** BN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b)  $0/+0,5-0/+3,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c)  $0/-0,5-0/-2,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d)  $0/-0,5-0/-2,0$  aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri 120
- Şekil 4.19** AG'nin GC yüzeyine  $+0,3/+2,8$  V potansiyel aralığında,  $100$  mV/s tarama hızında  $10$  döngülü modifikasyon voltamogramı 121
- Şekil 4.20** AG'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s b) HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s c) TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz 122

- AG modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a) 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b) 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c) 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d) 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz
- Şekil 4.21** 123
- NG'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı
- Şekil 4.22** 124
- NG'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, a) ferrosen testi, -0,1/+0,4 V ve 100 mV/s b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V ve 100 mV/s c) TBATFB testi, +0,3/+2,8 V ve 100 mV/s d) HCF (II/III) ile EIS testi, 100000/0,05 Hz
- Şekil 4.23** 125
- NG modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, a) 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri b) 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri c) 0/-0,5-0/-1,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri d) 0/-0,5-0/-1,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri
- Şekil 4.24** 126
- Kullanılan 4 farklı flavonoid türevi için Elipsometre ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri
- Şekil 4.25** 131
- Kullanılan 7 farklı flavonoid türevi için AFM ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri
- Şekil 4.26** 136
- 3HF, QR, MN, RN, BN, AG ve NG'nin susuz ortamda +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 10 döngülü olarak ve 100 mV/s tarama hızında modifikasyon voltamogramlarının 1. döngülerinin çakıştırılması
- Şekil 4.27** 137
- Kullanılan flavonoid türevlerinin elektrokimyasal modifikasyonları için teklif edilen reaksiyon mekanizmaları, a) 3HF, QR, MN ve RN b) Apigenin c) Naringenin için.
- Şekil 4.28** 140



<b>Şekil 4.29</b>	GC yüzeyine ortamda bulunabilecek eser miktardaki su moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu uygulanan potansiyelle yüzeyde –OH iyonlarının oluşumu ve yüzeyden bir proton ayrılması sonucunda nükleofilik atak ile flavonoid türevi ve GC yüzeyi arasındaki eter bağının oluşumu	141
<b>Şekil 4.30</b>	Prokain'in GC yüzeyine modifikasyon voltamogramı, -1,7/-0,5 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 50 döngülü	144
<b>Şekil 4.31</b>	Prokain ve Aminofenil modifiye GC yüzeyi için ferrosen, HCF(III) ve impedans testleri	144
<b>Şekil 4.32</b>	Prokain modifiye GC yüzeyine kuersetin'in modifikasyon voltamogramı	145
<b>Şekil 4.33</b>	Çıplak GC ve prokain modifiye GC yüzeyine bağlanan kuersetinin modifikasyon voltamogramlarının karşılaştırılması	145
<b>Şekil 4.34</b>	Çıplak GC yüzeyine NPDAS modifikasyon voltamogramı, +0,2/-0,8 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü	146
<b>Şekil 4.35</b>	Nitrofenil modifiye GC yüzeyinde nitro gruplarının amin gruplarına 0,1 M HCl ortamında indirgenmesine ait voltamogram, -0,2/-1,3 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü	146
<b>Şekil 4.36</b>	Aminofenil modifiye GC yüzeyine kuersetin'in modifikasyon voltamogramı	147
<b>Şekil 4.37</b>	Elektrokimyasal olarak okside olmuş bir kuersetin molekülünün Michael katılması ile aminofenil ve prokain modifiye GC yüzeyine kimyasal olarak bağlanması	148

---

---

<b>Çizelge 1.1</b>	Elektrokimyasal hücrelerin farkları	28
<b>Çizelge 1.2</b>	Flavonoidlerin hetero halkadaki (C <sub>3</sub> ) yapısına göre sınıflandırılması	61
<b>Çizelge 1.3</b>	Doğal hidroksiflavonlar	69
<b>Çizelge 1.4</b>	Doğal hidroksiflavonoller	70
<b>Çizelge 4.1</b>	Çalışılan flavonoid türevlerinin çözücü ortamları ve voltametrik çalışma şartları	98
<b>Çizelge 4.2</b>	Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları	103
<b>Çizelge 4.3</b>	3HF modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	105
<b>Çizelge 4.4</b>	QR modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	109
<b>Çizelge 4.5</b>	MN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	113
<b>Çizelge 4.6</b>	RN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	116
<b>Çizelge 4.7</b>	BN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	119
<b>Çizelge 4.8</b>	AG modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	122
<b>Çizelge 4.9</b>	NG modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	125
<b>Çizelge 4.10</b>	Temas Açısı (Contact Angle) Metodu ile Bazı Flavon ve Flavonoidlerin Yüzey Karakterizasyonu	130

## 1. GİRİŞ

Flavonoidler, doğada yaygın olarak bulunan, birçok alt gruba ayrılabilen, antioksidan özellikleri yüksek organik maddelerdir. Son zamanlarda antioksidan özelliklerinden dolayı ilginin gitgide arttığı bu türlerin en yaygın olarak bilinenleri flavon ve flavonol türevleridir. Hemen her meyve ve sebze de bulunan bu türler, insan sağlığı için son derece önemli ve önemleri yeni çalışmalarla ortaya çıkarılan sonuçlara bağlı olarak her geçen gün daha da artan maddelerdir.

Flavon ve flavonol türevleri ile yapılan bu çalışmanın çıkış noktası, bu alandaki elektrokimyasal çalışmaların yetersiz görülmesi ve yapılan ön çalışmalar sonucu dünya literatürüne geçmiş bazı çalışmalarda yanlış ve eksiklerin tesbit edilmesi olmuştur. Buradan hareketle, bu maddeler Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak incelenmiş, ayrıca bu çalışmalar Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Elipsometri, Temas Açısı (Contact Angle) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) metodu ile de desteklenmiştir.

Çalışma süresince kullanılan kimyasal ve diğer malzemeler maksimum dikkat ve özen gösterilerek seçilmiş, kimyasallar bulunabilen en saf halleri olarak alındığından herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır. Dolayısıyla yapılan analizlerin hemen hiçbir safhasında kullanılan kimyasal ve diğer malzemelerden herhangi sistematik bir hata gelmediği düşünülmektedir. Çalışmanın elektrokimyasal kısımları (CV ve EIS) Selçuk Üniversitesi, Fen-edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Araştırma Laboratuvarında yapılırken, voltametrik ve impedans çalışmalarının bir kısmı Ankara üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Prof. Dr. Ali Osman Solak Elektroanalitik Araştırma laboratuvarında, Elipsometri deneyleri Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, Temas Açısı deneyleri Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde ve AFM deneyleri ise NanoMagnetics Instruments Ltd.-Bilkent/Ankara şirketinde yapılmıştır.

Elektrokimya, temel olarak bir katot ve bir anot bulunan hücre sisteminde, indirgenme-yükseltgenme esasına göre ilerleyen reaksiyonları inceler. Elektroanalitik kimya, bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif yöntemi kapsar. Voltametri ise, uygulanan potansiyele karşı sistemden alınan akım sinyali esastır. Voltametrik sistemlerde çalışma elektrodu (camsı karbon, karbon pasta, altın, platin vb.), referans elektrot ( $Ag/Ag^+$ ,  $Ag/AgCl$  vb) ve karşıt elektrot (Pt) bulunur. Çalışmamızda kullanılan 3 elektrotlu bir sistemde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında geçen akımın ölçülmesi esastır. Voltametrik teknikler, çok az madde kullanılarak analiz yapmaya izin verdikleri ve çok düşük tayin sınırlarına ( $10^{-12}$  M gibi) inilebildiği için analitik teknikler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Voltametri, iyi bir elektrokimya ve elektrik bilgisine sahip olmak kaydıyla, araştırmacılar için çalışılması son derece kolay ve sonuçları güvenilir olan temel bir elektroanalitik tekniktir.

Yapılan bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği de temel voltametrik tekniklerden biridir ve bu teknikte üç veya dört elektrot sistemi kullanılmaktadır. Dört elektrot sisteminde üç elektrot sistemine göre tek fark, çalışma elektrodunun dört elektrot sisteminde iki tane olmasıdır, bu sistem daha çok fizikokimyasal ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılır. Dönüşümlü

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

Çalışmada yüzey karakterizasyon işlemlerinde; dönüşümlü voltametriye yüzey testleri için susuz ortamda asetonitril’de çözülmüş 0,1 M TBATFB içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen, sulu ortamda pH 2’deki Britton-Robinson (BR) tamponunda çözülerek hazırlanan (veya 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’te) 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> kullanılırken, EIS’de 0,1 M KCl’de hazırlanan 1 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (1:1) karışımı kullanılmıştır. Bu iki teknikle çalışma elektrodu yüzeyinde madde olup olmadığı çıplak elektrot yüzey voltamogramları ile karşılaştırılarak anlaşılmasına çalışılmış, spektroskopik tekniklerle de elde edilen sonuçlar desteklenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada yedi adet flavon ve flavonol türevi (3-hidroksi flavon, kuersetin, morin, rutin, baikalin, apigenin ve naringenin) oksidasyon potansiyellerinden yararlanılarak elektrokimyasal davranışları yönünden çıplak camı karbon elektrot yüzeyine susuz ortamda modifikasyonları yapılarak karşılaştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi ile kullanılan flavonoid türevlerinin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, kimya literatürü ile elektrokimyasal yönden hemen hemen aynı iken,

yapılan yorumlarda temel bazı farklılıklar tesbit edilmiş ve bunlar ilgili kısımlarda yeri geldiğinde açıklanmaya çalışılmıştır.

Yapılan çalışmaya ve sonuçlarına geçmeden önce, çalışmada kullanılan elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle, flavonoidler hakkında kısa ama temel bilgiler verilmiştir.

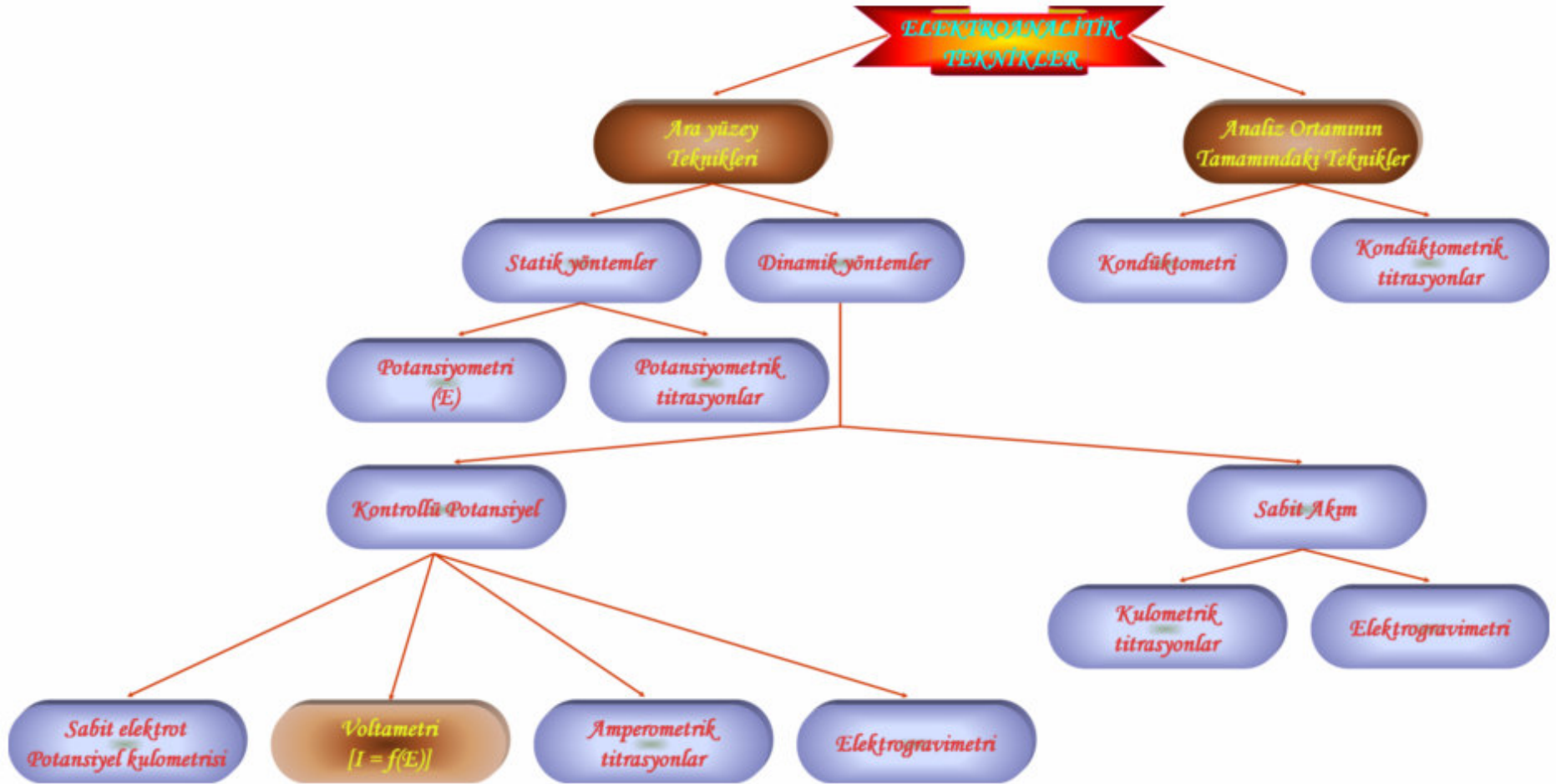
### **1.1 Elektrokimyasal Teknikler**

Elektrokimyasal teknikler, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceler.

Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Mesela, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adından, elektriksel etkinin ve sistemin verdiği cevabın türü tam olarak anlaşılmayabilir.

Elektroanalitik metotların çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın ve kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Şekil 1.1'de şema halinde verilmiştir (Skoog ve ark., 1998). Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar genelde net

akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler *büyük genlikli* veya *küçük genlikli* olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



Şekil 1.1 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırma şeması



## 1.2 Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır, böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Voltametri, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Genellikle polarizasyonu artırmak için yüzey alanı birkaç  $\text{mm}^2$  olan mikroeletrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine *voltamogram* denir.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

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

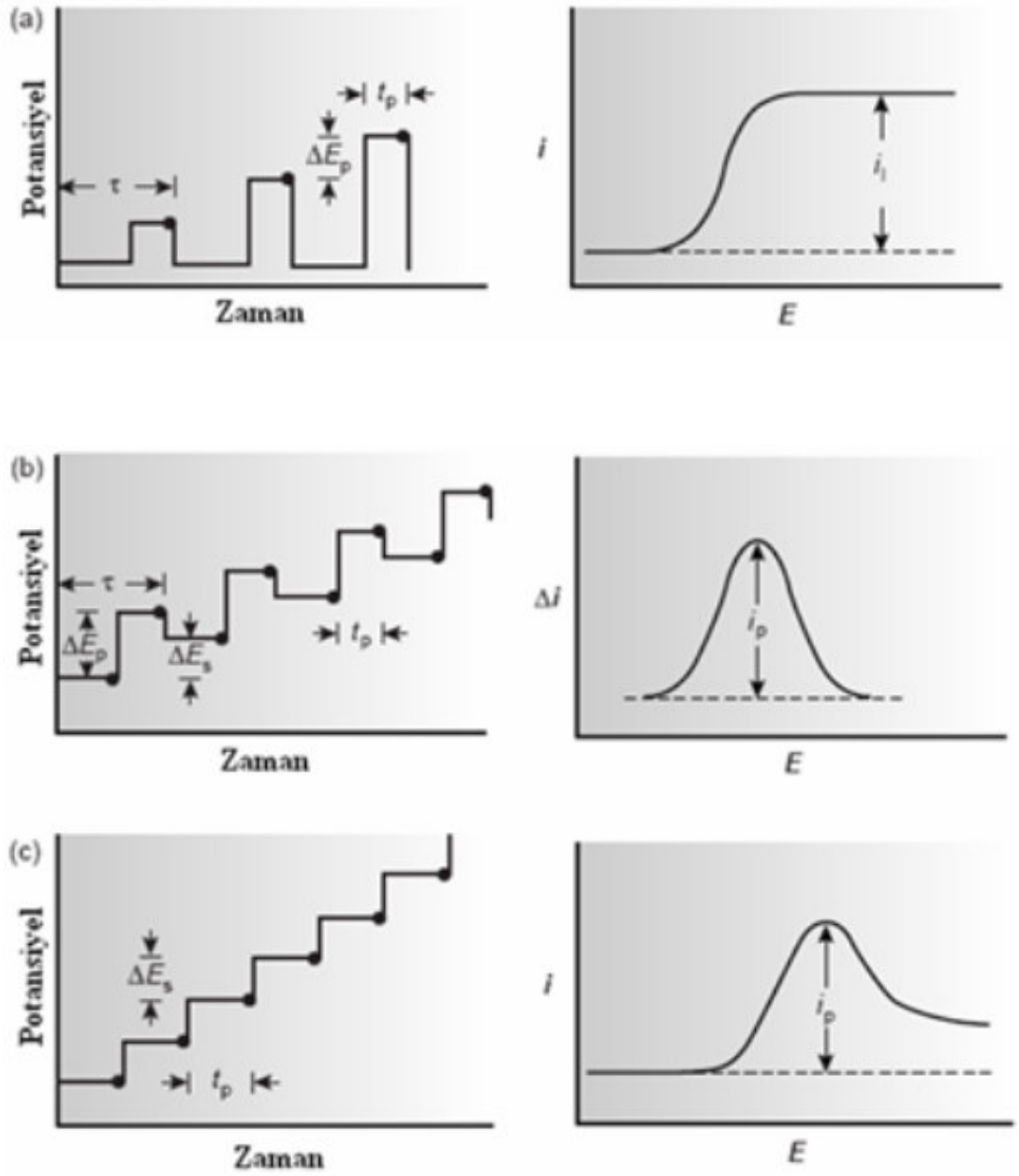
Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metoda verilen isimdir.

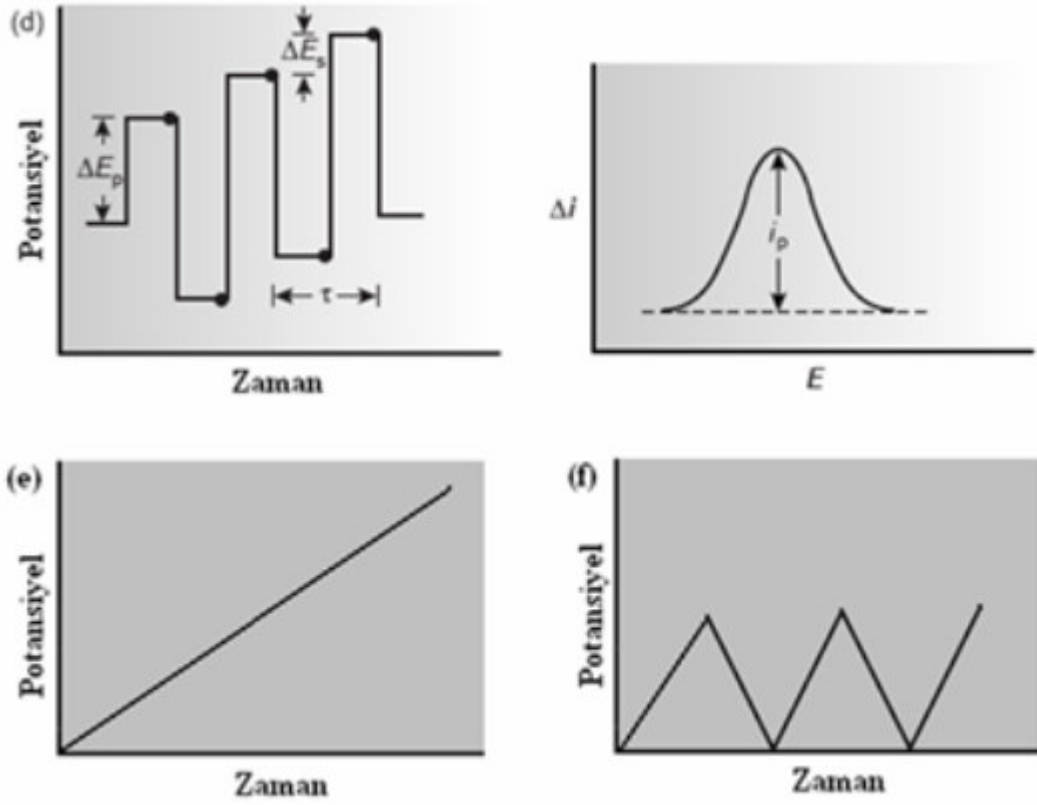
Voltametri, tam konsantrasyon polarizasyonu (bir elektrokimyasal hücrede, türün anot yüzeyine veya anot yüzeyinden taşınması için, uygun akımın elde edilemediği durum) şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Bunun aksine, potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır.

Voltametri, konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek yada gidermek için gerekli tedbirlerin alınması yönünden elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar göstermektedir. Ayrıca voltametride analit minimum miktarda harcanırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür.

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

### 1.2.1 Voltametric Uyarma Sinyalleri



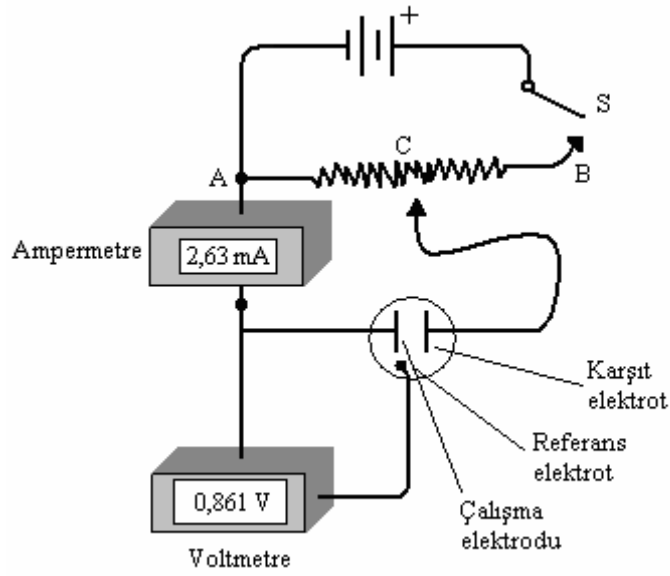


**Şekil 1.2 a)** Normal Puls Polarografi, **b)** Diferansiyel Puls Polarografi, **c)** Basamaklı Polarografi, **d)** Kare Dalga Polarografi, **e)** Doğrusal Taramalı Voltametri, **f)** Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar

Voltametrde bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametrde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağlı olarak voltamogramları Şekil 1.2 (a-b-c-d-e-f)'de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).

### 1.2.2 Voltametrik Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan hücre Şekil 1.3’de verilmiştir. Hücre, analit ve destek elektrolit\* adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır.



Şekil 1.3 Voltametri için potansiyostat

Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrotudur. Bu elektrodun polarizasyonunu artırmak için boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrotudur.

---

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

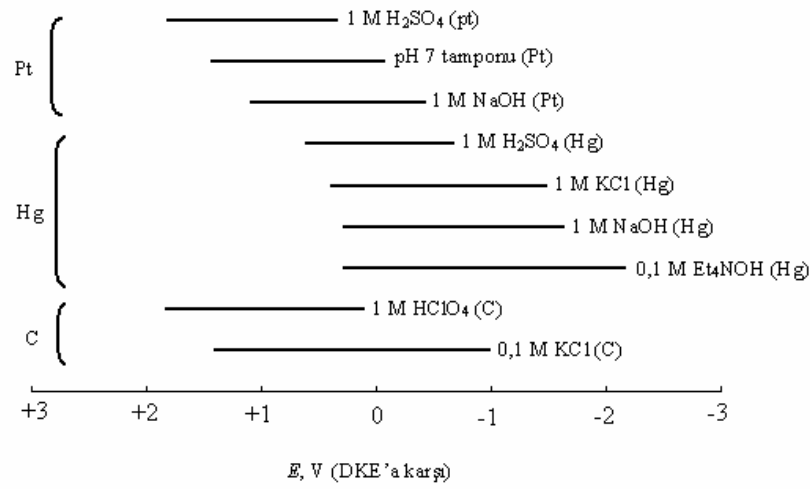
Üçüncü elektrot ise, ya helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel yada bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikroelektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Sinyal kaynağı, değişken bir R direnci ile seri bağlanmış bir bataryadan ibaret olan değişken bir güç kaynağıdır.

### **1.2.3 Mikroelektrotlar**

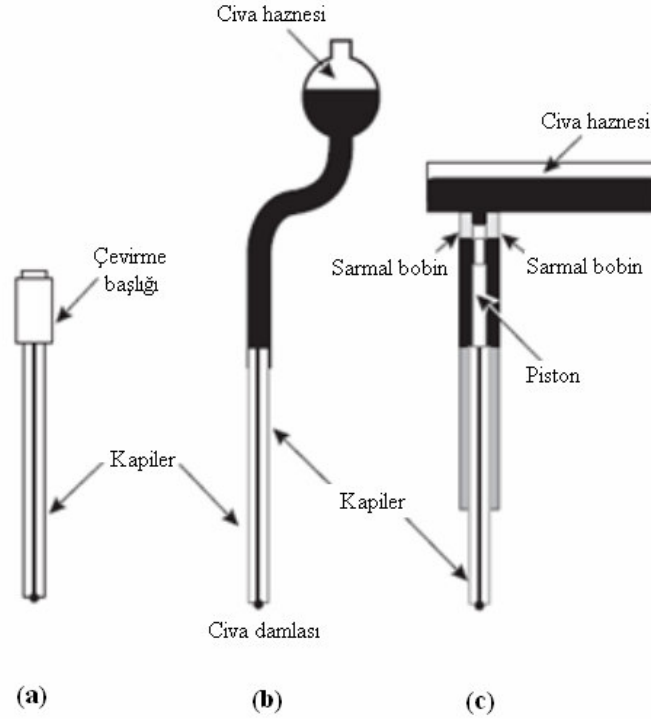
Voltametricde kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekil ve büyüklüktedir. Şekil 1.4'te gösterildiği gibi sulu çözeltilerde bu elektrotların kullanıldığı potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişir. Pozitif potansiyel sınırları genellikle moleküler oksijen verecek şekilde, suyun yükseltgenmesi sonucunda oluşan büyük akımlarla belirlenir. Negatif potansiyel sınırları yine suyun indirgenmesi sonucunda oluşan hidrojen kaynaklanır. Civanın büyük hidrojen aşırı geriliminden dolayı, nisbeten büyük negatif potansiyelerde civa elektrot tercih edilir.

Civa mikroelektrotları, voltametricde birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri yukarıda belirtildiği gibi, bu elektrotlarla kullanılabilen negatif potansiyel sınırının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca, kolayca oluşturulabilen yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluşturulabilir. Buna ek olarak, pek çok metal iyonu bir civa elektrodunun yüzeyinde amalgam oluşturmak suretiyle tersinir olarak indirgenmektedir ki, olayın kimyası basittir. Farklı şekillerdeki civa mikroelektrotlar Şekil 1.5'te verilmiştir. Bu mikroelektrotların en

gelişmiş şekil 1.5-c’de verilen Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)’tur. Burada civanın damladığı kapilerin çapı 0,15 mm civarındadır. Bu sistemle damla uzun süre istenilen boyutta tutulabilir ve iş bittikten sonra mekanik bir çekişle düşürülür.



Şekil 1.4 Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları



Şekil 1.5 Civa mikroelektrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)

### 1.3 Polarografi

Genel olarak voltametrik tekniklerden bahsedebilmek için bu işin başlangıcı denilebilecek polarografi hakkında da kısa bilgiler verilmesi gereklidir. Polarografi, 1922 yılında Çekoslovak bilim adamı J. Heyrovsky tarafından geliştirilmiş voltametrik bir metottur. Bundan 40 yıl öncesine kadar DC polarografisi (normal polarografi) ile sınırlı kalan bu metot son gelişmeler ile çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir duruma gelmiştir. Önemli bir eser analiz metodu olan polarografi ile periyodik cetvelde yer alan elementlerin büyük bir kısmı ile organik maddelerin indirgenebilir veya yükseltgenebilir fonksiyonel grup bulunduran büyük bir kısmının doğrudan veya dolaylı analizi yapılabilmektedir.

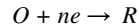
Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanılır. Damlayan Civa Elektrodu (DME) bir kılcal cam borudur. Bu kılcalın bir ucu 1-50 ml kadar çözelti bulunduran bir hücreye daldırılır, diğer ucu bir civa haznesine bağlanır. Civa, çözelti içerisine kılcalın yukarısında bulunan civa sütununun hidrostatik basıncıyla, damlalar halinde düşer. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapı ve damla süresi ile değişir. Son geliştirilen sistemlerle damla ömrü, mekanik damla düşürücüsü yardımıyla istenildiği şekilde ayarlanabilmektedir. Damlayan civa elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrotudur. Damlayan civa elektrodu ile referans elektrot arasına bir potansiyometre kullanılarak potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği *polarogram* adını alır.



Polarografide akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı* 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. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilir. 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. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması özelliğinden dolayı polarografi kantitatif analizlerde de kullanılabilir.

Fick kanunları\* olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülmesi ile ortalama akım için aşağıdaki *Ilkovich* eşitliği elde edilir.

\***Fick Kanunları:** Elektrot reaksiyonuna herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmediğini ve aşağıdaki yük aktarım reaksiyonunun meydana geldiğini kabul edelim.



Elektrot yüzeyinde *O* türünün indirgenbilmesi için difüzyonla taşınması gerekir. *O* türünün elektrot yüzeyine taşınma hızı, Fick'in birinci kanunu ile verilir.

$$J = D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}$$

Ancak elektrot yüzeyine taşınan *O*'nun *R*'ye dönüşmesi ile oluşacak akım, hız sabitleri tarafından belirlenir.

Elektrot reaksiyonu sebebiyle oluşan difüzyon akımını, potansiyele bağlı olarak ifade edebilmek için Fick'in ikinci difüzyon kanununu çözmek gerekir.

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2}$$

Bu eşitliğin çözümü elektrodun şekline bağlıdır. Elektrotlar genellikle düzlemsel, küresel ve silindirik olmak üzere üç türlü geometrik yapıda bulunur. Üstteki eşitlik düzlemsel bir elektroda lineer difüzyon için yazılmıştır.

$$i = 0,627 nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (1)$$

Bu eşitlikteki kullanılan terimlerin açıklamaları aşağıdadır:

i : damla ömrü sonundaki akım, A

n: aktarılan elektron sayısı, eq/mol

F: Faraday sabiti, C/eq

C: ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

D: difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

m: cıvanın akış hızı, g/s

t : damla ömrü, s.

Bir polarografik deneyde civa sütunun yüksekliği (h) sabit tutulursa cıvanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Deney sabit sıcaklıkta yapılırsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından Ilkovich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = kC \quad (2)$$

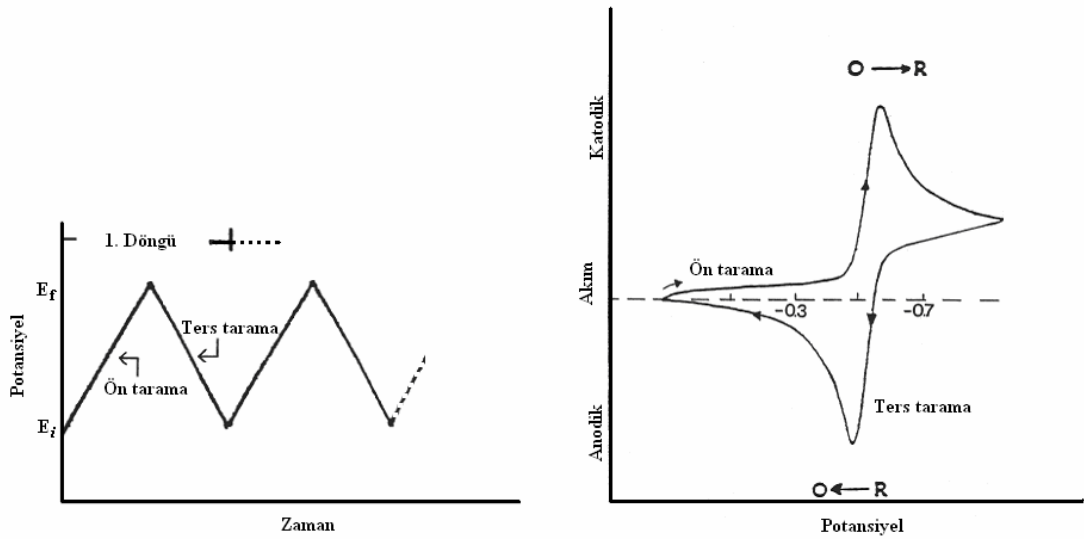
Bu eşitlikte C, ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yukarıda verilen Eşitlik 2, koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemdir.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma

*kinetik akım* adı verilir. Bazen de akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir. Bu akıma da *adsorpsiyon akımı* adı verilir.

#### **1.4 Dönüşümlü Voltametri (CV)**

Dönüşümlü voltametri, çözeltilerde ve çözelti-elektrot arayüzünde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltildiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. Çalışma elektroduna ileri ve geri yönde bir potansiyel taraması uygulandığında elde edilen akım-potansiyel eğrisi bir dönüşümlü voltamogramdır. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram şekil 1.6'daki gibidir.



Şekil 1.6 Dönüşümlü voltametriye potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Dönüşümlü voltametriye üçgen dalga şeklinde bir potansiyel taraması kullanılır. Çalışma elektroduna önce bir başlangıç potansiyelinden ( $E_1$ ), bir sınır potansiyeline ( $E_2$ ) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması uygulanır. Sonra bu potansiyel taraması  $E_2$  potansiyelinden  $E_1$  potansiyeline geri çevrilir.

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

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

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

$T = 298 \text{ } ^\circ\text{K}$  için denklem,

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

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

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

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında  $(0,0592/n)$  V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır.

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

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı olarak tüketildiği durumlarda anodik pik tamamen kaybolur.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha uzak potansiyelerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle  $\Delta E_p$  değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

CV'de tersinir ve tersinmez tepkimeler için pik akımları Randles-Sevcik eşitlikleri ile verilir.

Tersinir durumlar için;

$$I_p = k^1 n^{2/3} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad (6)$$

Tersinmez durumlar için;

$$I_p = k^{11} (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} nAD^{1/2} v^{1/2} C \quad (7)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikten de anlaşılacağı gibi tam tersinmez elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı (katodik akım), tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Ancak, tarama hızı arttıkça pik potansiyeli daha negatife kayar. Yarı tersinir tepkimelerde, tarama hızının kareköküne göre pik akımındaki artış, belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdekine benzerken, belli bir tarama hızından sonra tersinmez sistemlerdekine benzer.

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri de elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımına ait olayın mekanizması aydınlatılabilir.

#### ***1.4.1 Tersinir Reaksiyonlar***

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız Ox maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E

grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.

Kararlı hâl durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst Difüzyon Tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için  $[Ox]/[Red]$  oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ( $[Ox]$ ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak da akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (2)$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile  $[Ox]/[Red]$  ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Ox'un indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşittir. Ox'un indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki Ox konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebiyle elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi

ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu çözültideki değerine göre daha da azalacaktır. Sonuçta belli bir potansiyelde Ox'un elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır.

Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hâl gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır.

Elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında i-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar Red bulunacağından  $E^0$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde Red yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında  $E^0$  değerine kadar Ox indirgenmeye yani Red oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre Red yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan Red, çözültiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

CV'de pik akımının değeri ( $i_p$ ) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve  $D_{Ox} = D_{Red} = D$  kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463 nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$



Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

$I_p$  : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>

$D$  : Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

$v$  : Tarama hızı, V/s

$C_0$  : Ox'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Kullanılan elektrodun ultramikroelektrot olması durumunda bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$i_{ss} = 4 r n F C_0 D_0 \quad (5)$$

burada  $r$ , ultramikro elektrodun yarıçapıdır.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer  $I_p-v^{1/2}$  grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

1.  $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
2.  $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3.  $|I_p^a/I_p^k| = 1$
4.  $I_p \propto \nu^{1/2}$
5.  $E_p, \nu$  den bağımsızdır
6.  $E_p$ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$ 'dir

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir.  $I_p$  ve  $E_p$ 'nin  $\nu$  ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

#### ***1.4.2 Tersinmez Reaksiyonlar***

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir.

Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda, potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron

aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder.

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

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

Burada  $n_\alpha$  aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Ayrıca transfer katsayısının kare kökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer  $\alpha_c=0,5$  ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8 'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi ters tarama pikinin (anodik pik) gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekir ki bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmesi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Mesela, elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda  $E_p^k$ , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda,  $\nu$  ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - \frac{2,3RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \log v \quad (2)$$

Bu eşitlikte,  $K = E_e^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F} \left( 0,78 - \frac{2,3}{2} \log \frac{\alpha_c n_\alpha F D}{k_s^2 RT} \right)$  dir. Yani tersinmez

bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik  $v$  artışına karşı  $25^\circ\text{C}$ 'de  $30/\alpha_c n_\alpha$  mV dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan  $|E_p - E_{p/2}|$  kayması da farklıdır.

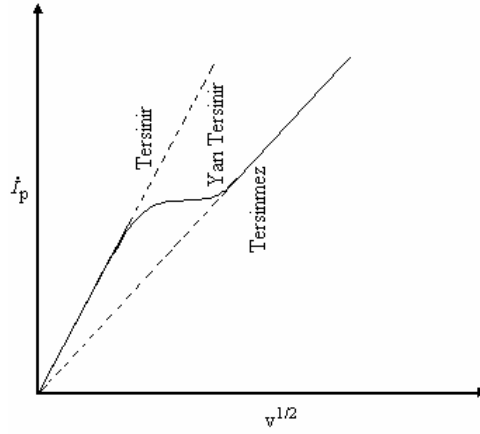
$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_c n_\alpha} \text{ mV } (25^\circ\text{C}'de) \quad (3)$$

Dolayısıyla  $E_p^k$  ve  $|E_p - E_{p/2}|$  kaymalarından  $\alpha_c n_\alpha$ , D ve  $k_s$  sabitleri hesaplanabilir.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2.  $I_p^k \propto v^{1/2}$
3.  $E_p^k$  kayması  $25^\circ\text{C}$ 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada  $30/\alpha_c n_\alpha$  dir
4. Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$  mV'dur

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise  $k_s$  değeri :  $0,3 v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  cm/s aralığındadır. Bu durumda  $I_p$ 'nin  $v^{1/2}$  ile grafiği şekil 1.7'deki gibidir.



**Şekil 1.7** Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi.

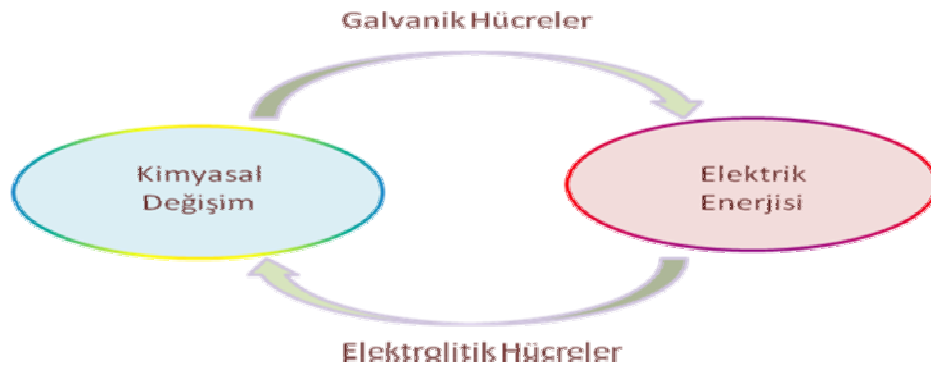
Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1.  $I_p$ ,  $v^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
2.  $I_p^a/I_p^k = 1$  dir. (Eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise)
3.  $\Delta E_p > 59/n$  mV ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.
4.  $E_p^k$ ,  $v$  nin artması ile negatif değerlere kayar.

### 1.5 Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler, elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren veya tersini gerçekleştiren araçlardır. Temel bileşenleri, bir kapta çözülmüş veya eriyik halde bulunan elektrolit içine daldırılmış bir çift elektrottan ve bir dış devreden oluşur. Elektrokimyasal hücreler iki grup olarak sınıflandırılabilir. Elektrolitik hücre, dışarıdan uygulanan elektrik enerjisini kullanarak bir kimyasal reaksiyon oluşturur. Bu işleme elektroliz denir ve endüstriyel olarak alüminyum, magnezyum, sodyum ve

potasyum gibi bazı metalleri cevherlerinden ayırmak ve birçok metali saflaştırmak için kullanılır. Galvanik hücre (bazen voltaik hücre de denir) ise bir kimyasal reaksiyonun serbest enerjisini kullanarak dış devrede elektromotor kuvvet (emk) oluşturur. Sonuç olarak, elektrolitik hücre kendiliğinden oluşamayan reaksiyonu ( $\Delta G > 0$ ) gerçekleştirmek için elektrik enerjisi kullanırken, galvanik hücre bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden oluşabilirliğini ( $\Delta G < 0$ ) kullanarak elektrik enerjisi üretir. Bu olay aşağıda şematize edilmiştir.



Şekil 1.8 Elektrokimyasal Hücrelerin sınıflandırılması

Çizelge 1.1 Elektrokimyasal hücrelerin farkları

		Galvanik Hücreler	Elektrolitik Hücreler
<b>Fonksiyon</b>		Kimyasal değişimleri elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır	Elektrik enerjisini kullanarak kimyasal değişimler gerçekleştiren araçlardır
<b>Gerçekleşen Reaksiyon</b>		Redoks reaksiyonu kendiliğinden oluşur	Redoks reaksiyonunun oluşması için kuvvet uygulanır
<b>Elektrotların İşareti</b>	<b>Katot</b>	Pozitif	Negatif
	<b>Anot</b>	Negatif	Pozitif

### 1.6 Faraday Kanunları

Elektrik ve kimyasal değişme arasındaki nicel ilişki, Michael Faraday tarafından bulunmuştur. Faraday 1832 yılında elektrotlarda ayrılan madde kütlelerinin (m) devreden geçen akım miktarı (Q) ile doğru orantılı olduğunu deneysel olarak bulmuştur. Buna göre, i akım şiddetini, t zamanı göstermek üzere;

$$m = C.Q = C.i.t \quad (1)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada C bir orantı katsayısını göstermektedir (Skoog ve ark., 1998).

Bir molekül elektronun taşıdığı elektrik yüküne *faraday* adı verilir ve F ile gösterilir. Bir faraday 96487 kulondur yada 96487 amper-saniyedir.

Elektroliz hücresinden Q = 1F akım geçtiğinde ayrılan madde miktarı, z değerlik, M mol kütlesi olmak üzere m = M/z olur. Bu değerlerin eşitlik 1'de yerine yazılması ile;

$$M/z = C.F \quad (2)$$

ifadesi elde edilir. Buradan C orantı katsayısı için;

$$C = M/z.F \quad (3)$$

ifadesi ve buradan da Eşitlik 1'de yerine koyulmasıyla, ayrılan madde miktarını hesaplamada kullanılan;

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot i \cdot t}{z \cdot F} \quad (4)$$

eşitliği elde edilir.

Faraday, devreden belirli miktarlarda elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda toplanan maddelerin kütlelerinin, maddelerin eşdeğer kütleleri ile doğru orantılı olduğunu bulmuştur.

Elektrot tepkimeleri mol ve faraday cinsinden incelenir, katoda 1 faradaya eşdeğer elektron verilirken aynı anda anottan aynı sayıda elektron uzaklaştırılır. Mesela,  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  reaksiyonunda, anottan bir mol elektron uzaklaştırıldığında, 35,453 g klorür iyonu yükseltgenirken, 0,5 mol klor gazı ayrılır. Eğer hücreden 2F elektrik geçirilirse 2 mol klorür iyonu yükseltgenerek bir mol klor gazı elde edilir.

### **1.7 Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi**

Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottur. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş tarama hızı aralıklarında çalışılır.



### 1.7.1 CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır.



Böyle bir mekanizmada C basamağının hızı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir voltamogram gözlenir. Burada gözlenen sınır akımından, kimyasal reaksiyonun hız sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$I_l = -nF C_y D^{1/2} K(k_f+k_b)^{1/2}$$

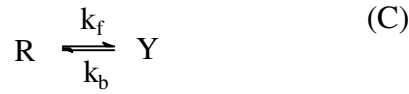
Bu eşitlikte K, kimyasal basamağın denge sabitidir. Kimyasal reaksiyonun hızının çok yüksek olması durumunda CV voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durum ile aynıdır.

Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur.

1. Tarama hızı arttıkça  $I_p^k / \nu^{1/2}$  azalır.
2.  $I_p^a / I_p^k$  oranı  $\nu$  ile artar ve bu oran  $\geq 1$  dir.

### 1.7.2 EC Mekanizması

EC mekanizmasında elektron aktarım basamağını (E) bir kimyasal basamak (C) takip eder.



Bu tür bir mekanizmada E basamağının tamamen tersinmez olması durumunda kimyasal basamağın voltamogramda hiç bir etkisi bulunmayacağı için kinetik verileri incelenemez. E basamağının tersinir olduğu durumlarda C basamağının hız sabiti büyük ise anodik pik yine gözlenemez. Fakat hız sabiti küçük ise anodik pik gözlenir. EC mekanizmasının tersinirlik kriterleri aşağıdaki gibidir.

1.  $|I_p^a/I_p^k| < 1$  dir. Ancak  $\nu$  arttıkça 1'e yaklaşır.
2.  $I_p^k/\nu^{1/2}$  oranı  $\nu$  arttıkça çok az da olsa azalır.
3.  $E_p^k$ , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
4. Artan  $\nu$  ile  $E_p^k$  negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için  $\nu$ 'deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise)  $30/n$  mV kaymaya neden olur. Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma  $19/n$  mV'dur.

### 1.7.3 $EC_{\text{katalitik}}$ Mekanizması

Katalitik mekanizma EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.

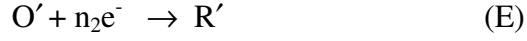


Bu mekanizma tarama hızının azalmasıyla  $I_p^k/v^{1/2}$  oranı artan tek mekanizmadır.

1.  $|I_p^k/v^{1/2}|$  oranı v arttıkça azalır.
2.  $I_p^k$ , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3.  $I_p^k$  değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
4.  $|I_p^a/I_p^k| < 1$ 'dir.

### 1.7.4 ECE Mekanizması

Bu mekanizmada ilk indirgenmeyi takiben, oluşan Red maddesi bir kimyasal reaksiyonla yine indirgenebilen  $Ox'$  maddesine dönüşür.



Bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizması olabilmesi için aşağıdaki kriterleri taşıması gerekir.

1.  $|I_p^k / v^{1/2}|$  değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve  $|I_p^k / v^{1/2}|$  (düşük  $v$ )  $>$   $|I_p^k / v^{1/2}|$  (yüksek  $v$ ) dir.
2.  $I_p^a / I_p^k$  oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

## **1.8 Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu**

### **1.8.1 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. Mesela; Pt elektroda C-N bağlanması gibi (Bard, 1994).

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 işlemlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır. Substratın yüzeyi bazı türlerde enerji bakımından çözeltidekine göre daha uygun olduğu için, çözeltiden substratın yüzeyine adsorbsiyon olur. Mesela, 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, civa yüzeyinde tek tabaka oluşur. Yüzeye tutunan bu türler elektroaktif ise elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir (Brown ve Andson., 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 çözeltiden 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 elektrodun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresi boyunca elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (Mesela; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözülden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime uğrayabilir.

Ayrıca, bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bu bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır.

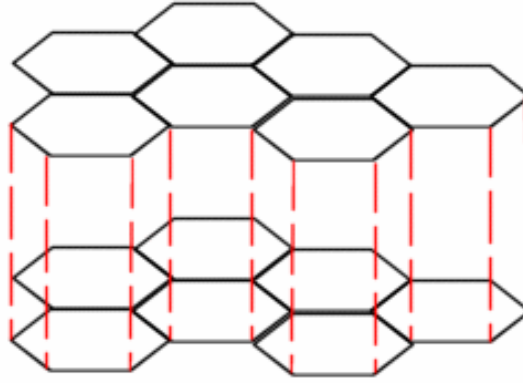
Asağıda yaygın olarak kullanılan substratların genel özellikleri anlatılmıştır.

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 elektrodun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tâbi tutulur.

Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder (Zurawski ve ark, 1987). Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur. Grafit, hegzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir (Şekil 1.9). Mesela elektriksel iletkenliği, levhaya paralel olduğu yerlerde, dik olan yerlerdekine göre daha fazladır. Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkân verir. Tabakalar arasına yerleşme işlemi tersinir bir

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

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



**Sekil 1.9** Grafitin tabaka yapısı

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

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

Teflon ve Pt ile karıştırılarak, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrodu olarak da kullanılabilir.

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

Polimerik maddeyi analizlerde kullanabilmek yani uygulama alanı bulabilmek amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Amperometrik sensör olarak yakıt hücrelerinde, katalizör olarak lityum pillerinde, iyon seçici elektrot olarak oksijen tayininde, elektrot olarak ve korozyondan korunma gibi elektroanalitik yöntemlerde bu tip polimerlerin kullanılmaları örnek olarak verilebilir. Bu metotların hemen hepsinde polimerin tutuculuk özelliği ön plana çıkmaktadır. Polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmaktadır. Mesela, polimerin içine enzimlerin hapsedilmesi ve bu sayede ilgili maddeye duyarlı elektrotlar elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Bunun dışında, içerisine enzim hapsedilmiş olan polimerin kendisi de elektrot yüzeyini modifiye etmede kullanılabilir.

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve 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 diğerk bir husus da bu tür yüzey filmlerinde meydana gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Neticede, derinliğine yapılan mekanizma ve kinetik çalışmalar yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.

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

### **1.8.2 Modifikasyon Metotları**

$Ox + ne^- \rightarrow Red$  şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal cevabı (yani voltametrik  $i-E$  eğrisi) Ox veya Red'in adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneye başlamadan önce ayrıca adsorpsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına bakılmalıdır. Adsorpsiyonun varlığı durumunda, voltametrik metotlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş Ox türü hem de difüzlener Ox türü elektrolizlenir. Oluşan Red türü adsorbe olabileceği gibi elektrot yüzeyinden çözeltiliye doğru difüzlenebilir. Ox türünün elektrot yüzeyinde difüzlenebilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, Red türünün uzaklaşma ve Red'in difüzlenerme hızına eşittir. Bu net olarak belli bir akım verir.

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

Yalnız adsorbe olan Ox'un elektroaktif olduğu durumda adsorpsiyon hızı çok yüksekse, elektrot yüzeyinde Ox'un difüzyonu ihmal edilebilir. Çünkü difüzyonla taşınma hızı, adsorpsiyon hızına göre düşüktür.

Adsorbe olan maddeler indirgenince bir taraftan da yeni maddeler adsorbe olur. Bu durumda Ox'un adsorpsiyon dalgası, çözülmüş Ox'un adsorpsiyon dalgasına göre daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında düşük konsantrasyon ve yüksek tarama hızlarında oluşan akım adsorpsiyondan dolayı oluşan akımdır. Çözülmüş Ox'un akıma katkısı ihmal edilir. Ox'un adsorpsiyonunun hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir.

Ürünün (Red) kuvvetli adsorpsiyonu durumunda elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, ana çözelti konsantrasyonu ile aynıdır. Red'in adsorpsiyonu sıfırdır. Bu durumda, Ox ve Red'in difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon tersinir kabul edildiği için Nernst eşitliği çözülür. Bir ön dalga veya ön pik gözlenir. Sadece adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda gözlenen pikin davranışı ile bu pikin davranışı aynıdır. Ayrıca bu pik difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Çünkü Red'in adsorpsiyon serbest enerjisi; çözülmüş Red'e indirgenmesini, Ox'un adsorbe olmuş Red'e indirgenmesine göre kolaylaştırır. Adsorpsiyon olmadığı durumdaki dalgaya benzemesine rağmen difüzyon dalgasının şekli değişir.

Ox türünün, yani reaktantın adsorpsiyonu söz konusu ise adsorbe olmuş Ox'dan dolayı arka pik gözlenir. Adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha

kararlı olması bu arka pikin ortaya çıkmasının sebebidir. İleri taramadaki difüzyon piki, Ox'un adsorpsiyonundan etkilenmez. Çünkü tarama başlamadan önce elektrot yüzeyinden her uzaklıkta ana çözelti konsantrasyonu yüzey konsantrasyonuna eşittir ve adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı kabul edildiği için difüzyon dalgası değişmez. Çözünmüş Ox'un indirgenmesi muhtemelen hem serbest yüzeyde hem de adsorpsiyon tabakasında meydana gelir. Bu arka pikin şekli paraboliktir ve adsorpsiyon dalgasının özelliklerini gösterir.

Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. Mesela; siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur. Bunlar doğal polisakkaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar. Grafit elektrodun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olurlar. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün -CD (siklodekstrin) tabakası ile kaplı elektrottaki p-kloroanisol/o-kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki orana göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD'den dolayı özel bir oranı vardır. Elektrotlar özel şelatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Mesela, kuvaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir. Bu katyonik film anyonik şelatlayıcı bileşen ile mesela kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir.

İmmobilize edilmiş şelat daha sonra Fe(II), Cu(I) gibi uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir ve dönüşümlü voltametri ile üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm

seviyesindeki metal-iyon konsantrasyonları tespit edilir. Metal iyonları ve  $\text{Ru(EDTA)}^-$  ve  $\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$  gibi 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 çözeltilisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Mesela, altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir.

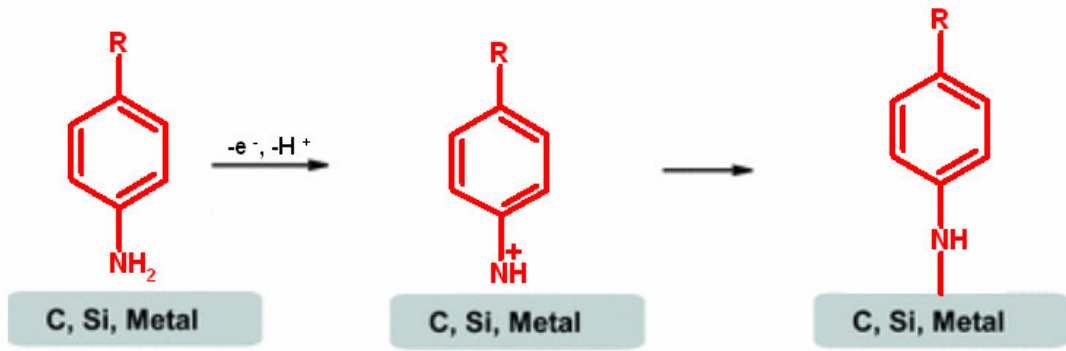
Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın  $0^\circ\text{C}$ 'i geğmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte ( $\text{HBF}_4$ ) çözüdürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve şekil 1.10'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



**Sekil 1.10** 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 camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.11’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.

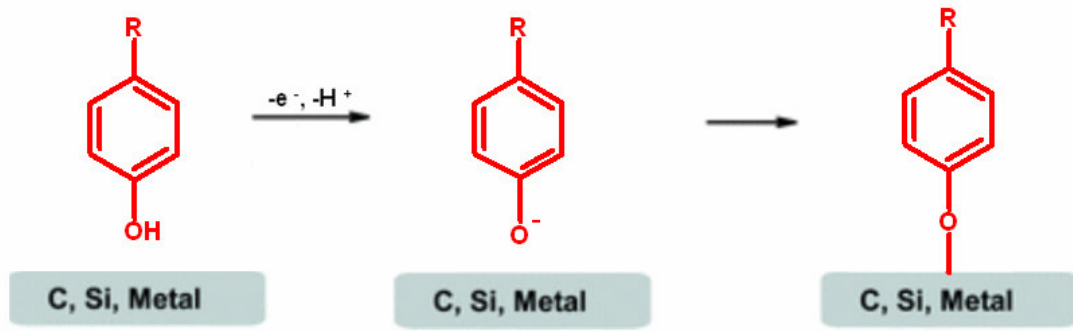


Şekil 1.11 Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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

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

Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunun susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunun ise sulu ortamda gerçekleşmesidir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.12’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



Şekil 1.12 Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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

### 1.8.3 Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılır:

- ☞ Elektrokimyasal yöntemler
- ☞ Spektroskopik yöntemler

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 ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de kullanılmaktadır.

#### **1.8.4 Voltametrizde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler**

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril (MeCN)'dir.

DMSO piyasada çok saf bulunan ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. DMSO'nun bir diğer dezavantajı ise sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. MeCN, çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür.



MeCN'nin dielektrik sabiti 37,5'dur ve yüksek iletkenliğe izin verir. DMSO ve DMF alkali metal katyonlarını MeCN'den daha iyi çözerler. Ancak MeCN, Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur.

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

Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolitin bir başka yararı ise çözeltinin direncini düşürerek,  $IR^*$  düşüş potansiyelini (ohmik potansiyeli) azaltmaktır.

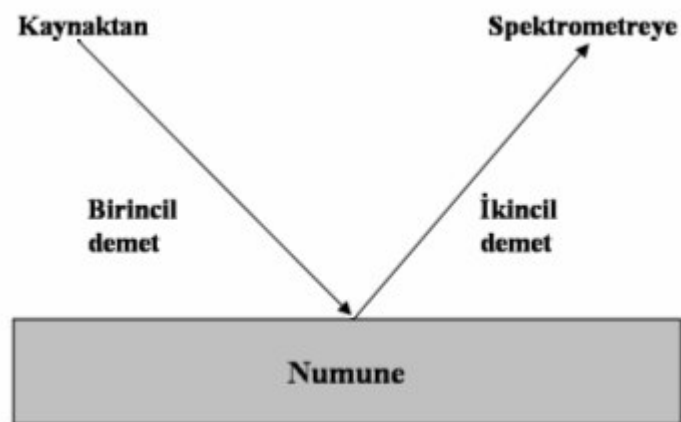
---

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

### 1.9 Spektroskopi ve Mikroskopi ile Yüzey Analizi

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikler bakımından katının iç kısmından oldukça farklıdır. Bu yüzey özelliklerinin karakterizasyonu heterojen kataliz, yarı iletken ince-film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati öneme sahiptir.

Son yüzyılda yüzey analizi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Klasik yöntemler hala önemini korumakta olup yüzeylerin fiziksel özellikleri hakkında çok faydalı bilgi sağlamalarına karşılık kimyasal nitelikleri üzerinde fazla yararlı değildir. Bu yöntemler yüzeylerin optik ve elektron mikroskopik görüntülerinin eldesinde, adsorpsiyon izotermelerinin, yüzey alanlarının, yüzey pürüzsüzlüğünün, gözenek boyutlarının ve yansıtıcılığının ölçülmesinde kullanılır. Genel olarak yüzey analizleri bir numune için aşağıdaki şekilde şematize edilmiştir.



Şekil 1.13 Yüzey spektrometrinin genel şeması

Spektroskopik yüzey yöntemleri bir katının birkaç angstrom ile birkaç nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. Şekil 1.13'de katı numune foton, elektron, iyon veya nötral moleküllerle ışınlanır. Bu demetin yüzey üzerine çarpması sonucu, katı yüzeyden yine fotonlardan, elektronlardan, moleküllerden veya iyonlardan oluşan ikincil bir demet yayınlanır. Birincil demeti oluşturan parçacık tipiyle ikincil demeti oluşturan parçacık tipi mutlaka aynı olmak zorunda değildir. Saçılma, tozlaşma veya emisyon sonucu meydana gelen ikincil demet daha sonra çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenir.

Bütün spektroskopik yöntemlerde, inceleme alanı üç yöntemle seçilebilir. Birincisinde birincil demet numunenin küçük bir alanına odaklanır ve ikincil demet incelenir. İncelenecek nokta genellikle optik mikroskopla gözlemleyerek seçilir. İkincil yöntemde, hareketli birincil demetle yüzey bir düzen içinde taranarak ikincil demetteki değişimler gözlenir. Tarama doğrusal veya iki boyutta olabilir. Üçüncü teknik *derinlik profili* olarak bilinir. Bu teknikte bir iyon tabancasından çıkan iyonlarla tozlaşma prensibine göre yüzeyde bir çukur oluşturulur. Bu işlem sırasında çok ince bir birincil demet kullanılarak çukurun merkezinde oluşturulan ikincil demetle derinliğin fonksiyonu olarak yüzey bileşimini belirleyecek analitik veriler sağlanır (Skoog ve ark., 1998).

Bu çalışmada, yüzey analizleri için kullanılan spektroskopik teknikler arasından seçilen 4 farklı metot kullanılarak modifiye edilen yüzeyler karakterize edilmiştir. Bu teknikler; Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi, Temas Açısı, Elipsometri ve Atomik Kuvvet Mikroskopisidir.

### 1.9.1 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 mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. İmpedans 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 ve Faulkner, 2001).

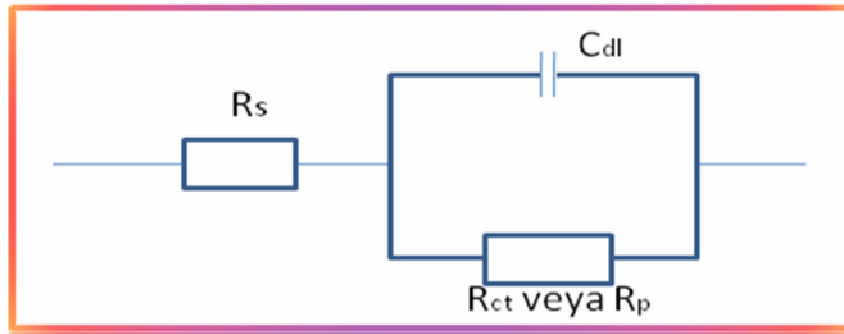
İmpedans, temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.

Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmaları, pKa tayininde, biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmaları, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmaktadır.

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

1. Dirençler (mesela; hücredeki çözelti direnci)
2. Kapasitörler
3. İndüktörlerdir.

EIS'nin en basit devresi, Randles devresidir (Şekil 1.14). Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 1.14 Randles devresinin sematik 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.

### **1.9.2 Elipsometri**

Elipsometri genel olarak polarizlenmiş bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesi ile tanımlanan bir yöntemdir. Her ne kadar, elektromanyetik dalganın polarizasyon durumunun ölçülmesi önemli olsa da, elipsometri asıl olarak, polarizasyon durumunu modifiye eden bir optik sistem hakkında bilgi edinilmesi için yol göstermektedir. Elipsometrinin genel şemasında, polarizlenmiş bir ışık dalgasının, incelenen optik sistemle etkileşmesine izin verilmektedir. Bu etkileşme, ışığın polarizasyon durumunu değiştirir. Elektromanyetik bir dalganın polarizasyon durumu, elipsometrik parametreler olarak bilinen  $\Psi$  ve  $\Delta$  değerleri ile verilir. Monokromatik ve polarizasyon durumu belli olan bir elektromanyetik dalganın istenilen gelme açısı altında, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi ile bu sınır yüzeyinden yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumu

değişir. Yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumunun belirlenmesi ile kullanılan malzemenin optik parametreleri belirlenebilir.

Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğünün,  $R_p$ , dik polarize olmuş yansıma genliğine,  $R_s$ , oranı elipsometrik  $\Psi$  parametresinin ifadesini vermektedir:

$$\tan\Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}$$

$R_p$  ve  $R_s$  arasındaki faz farkı, ikinci elipsometrik parametre olan  $\Delta$  dır:

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s$$

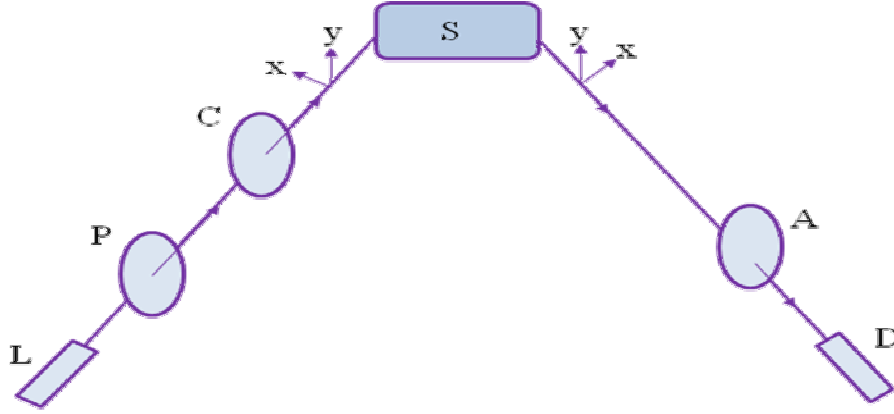
Burada  $\Delta_p$  ve  $\Delta_s$  sırasıyla,  $R_p$  ve  $R_s$  in fazlarıdır.

Elipsometrik parametrelerden yararlanarak; elipsometrik oran şöyle ifade edilebilmektedir:

$$\rho = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$$

Bu denklem elipsometrik parametrelerle Fresnell katsayıları, dolayısı ile numunenin optik sabitleri arasında ilişki kurulabileceğini göstermektedir

Elipsometrik ölçümler, elipsometre denilen optik alet kullanılarak yapılmaktadır. Elipsometrik ölçümler için kullanılmış olan deneysel düzenekler Şekil 1.15' de gösterilmiştir.



**Şekil 1.15** Polarizör - Kompansatör - Örnek - Analizör (PCSA) elipsometre düzeni. L ve D, sırasıyla, ışık kaynağı ve dedektörü temsil etmektedir. S inceleme altındaki örneği göstermektedir.

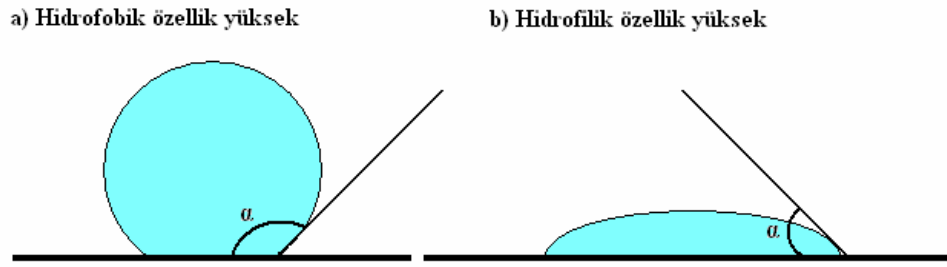
Elipsometrik oran ifadesinde tanımlamış olduğumuz elipsometrik parametreler, direk olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan değerlerden, elipsometrik parametreler  $\Delta$  ve  $\Psi$  ye geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır.

Elipsometrik ölçümlerden  $\Delta$  ve  $\Psi$  ye geçmek için kullanılan yöntemde; kompensatör, polarizör - örnek veya örnek - analizör arasına yerleştirilmektedir, fakat kompensatör azimütü sabit tutulmaktadır. Bu durumda değişen nicelikler polarizör azimütü P ve analizör azimütü A dır. Çeyrek dalga levhası haline getirilmiş olan bir kompensatörün hızlı eksenini, p eksenine ile  $45^0$  ( veya  $135, 225, 315^0$ ) açı yapacak şekilde ayarlanmaktadır. Işık incelenecek olan yüzeye  $\phi_0$  geliş açısında düşürülür. Minimum yansıyan ışık elde etmek için polarizör ve analizör döndürülmektedir. Aletten okunan P ve A değerlerinden, elipsometrik parametreler  $\Delta$  ve  $\psi$  ye  $\Delta = 90-2P$  ve  $\psi = -A$  bu denklemler yardımı ile sönüm durumlarını veren polarizör ve analizör konumlarından elipsometrik parametrelere kolayca geçilmektedir.



### 1.9.3 Temas Açısı (Contact Angle) Metodu

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



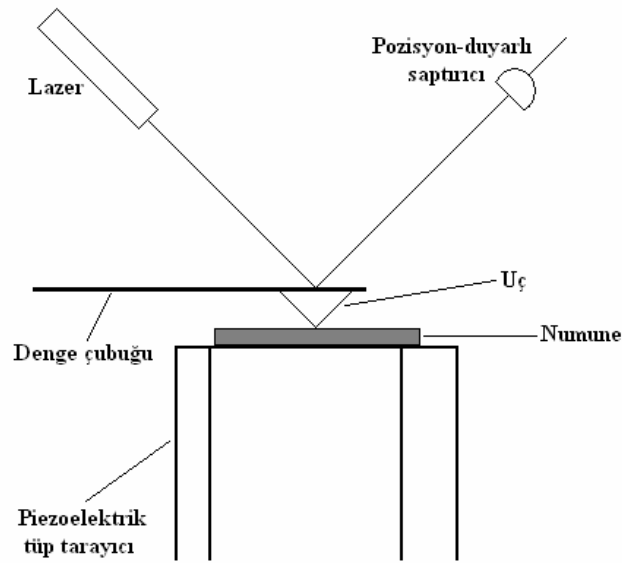
Şekil 1.16 Temas açısı metodunda bir yüzey üzerine damlatılmış su için alınan ölçümler

Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Temas açısı  $90^{\circ}$  den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz. Bu nedenle açı  $90^{\circ}$ 'ye ne kadar yakın ise yüzeydeki madde o derece hidrofobik ve açı  $90^{\circ}$ 'den ne kadar küçük ise yüzeydeki madde o derece hidrofilik özellik gösterir. Bir kapiler içerisindeki sıvının kapiler duvarları ile yaptığı açı  $90^{\circ}$  den küçük ise sıvı kapiler yüzeyini ıslatır ve sıvının yüzeyinde iç

bükey bir menisküs oluşur. Temas açısı  $90^0$  den büyük olması halinde sıvı kapileri ıslatmaz ve dış bükey bir menisküs oluşur.

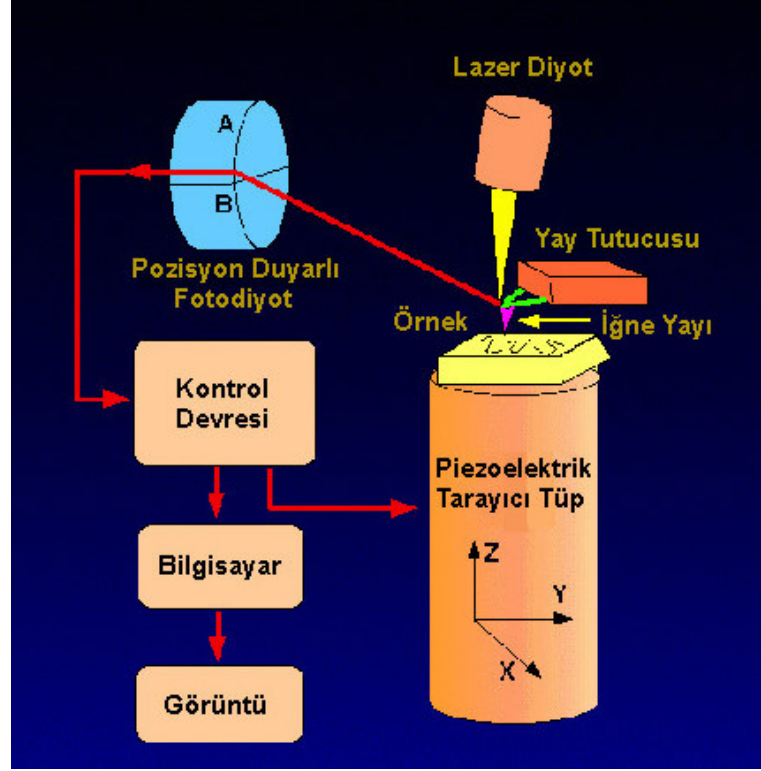
#### 1.9.4 Atomik Kuvvet mikroskopisi (AFM)

1986 yılında bulunan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) hem iletken hem yalıtkan yüzeydeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı, ucu iğneli bir denge çubuğu tüm numune yüzeyinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir.



Şekil 1.17 AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram

Taramalı tünelleme mikroskopta olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskobun avantajı, iletken olmayan numunelere de uygulanabilmesidir.



Şekil 1.18 Atomik Kuvvet Mikroskopi tekniğinin genel çalışma şeması

Şekil 1.17, ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemin şemasını göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir ifadeyle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskopunda tünel akımını kontrol eden sisteme benzer.

Şekil 1.18’de AFM’nin genel şemasında görüldüğü gibi, hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdüserine geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı-yukarı hareket etmesine neden olur (Skoog ve ark., 1998)

### 1.10 Flavonoidler

Flavonoidler, bitki kaynaklı bileşikler olup doğada yaygın olarak bulunurlar. Limon kabuğundan 1936 yılında elde edilen flavon bileşiklerinin, P-vitamini adı altında, kılcal damar geçirgenliği ve kırılgenliğini düşürmede kullanılması, flavonoidlere verilen önemi artırmıştır. Bu nedenle flavonoidlere karşı ilgi 1940'lı yılların başından itibaren hızla artmıştır. 1970'li yıllarda flavonoidlerle yapılan çalışmaların boyutu daha da genişledi. Bu araştırmaların sonucu olarak bugün bitkilerden 4000'den fazla flavonoid izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Flavonoidler doğada bir milyar yıldan beri bulunmaktadırlar. Bu uzun zaman sürecinde, gelişen organizmalarla karşılıklı etkileşimde buldukları düşünülmektedir. Flavonoidler, muhtemelen doğada birçok önemli göreve sahip olduklarından, geçmişten günümüze kadar damarlı bitkilerde korunup saklanmışlardır.

Bitkilerde rastlanan bu bileşikler, önceleri çiçeklerin sarı, kırmızı, turuncu, lacivert vb. renklerden sorumlu olan pigmentler olarak biliniyorlardı. Flavonoidlere genellikle meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak ve dallarda rastlanır. Görüldüğü gibi bu bileşikler insan besininin bileşiminde yer alan vazgeçilmez unsurlardır.

Flavonoidler bitkilerde antoksidan, enzim inhibitörü ve aynı zamanda ışından koruma gibi bir dizi önemli fonksiyonlara sahiptir. Bunlardan başka flavonoidler, bitkilerde enerjinin dönüşümüne ve büyüme hormonlarına etki ederler. Ayrıca solunumu ve fotosentezi düzenleme ve bulaşıcı hastalıklara karşı savunma fonksiyonlarına sahiptirler (Smith ve Banks, 1986).

Son araştırmalar, flavonoidlerin bitkilerde azotun tutulmasını dzenleyen bakteriyel genlerin aktifleştirilmesinde yer aldıklarını da gstermiştir (Firmin ve ark., 1986; Peters ve ark., 1986; Zaat ve ark., 1987). Bu ise, flavonoidler ile genler arasında belirgin bir ilişki olduğunu gstermektedir.

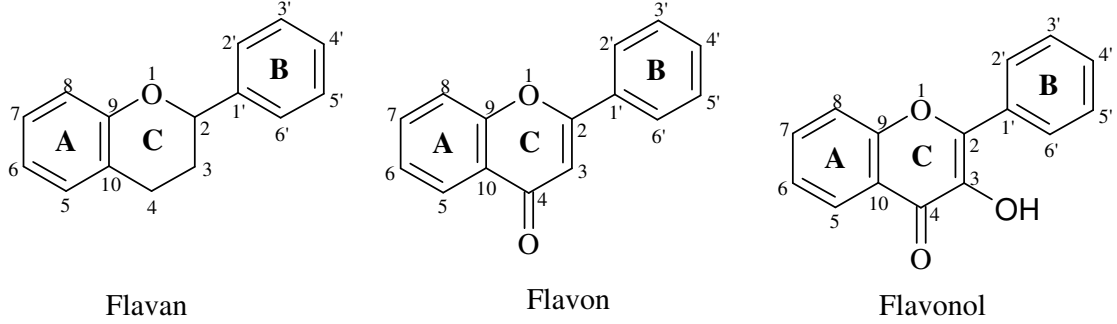
Geleneksel tıpta, son otuz yılda flavonoidlere karşı ilgi artmış ve gerçekleştirilen geniş çaplı araştırmalar sonucu, flavonoidlerin çok ynlü biyokimyasal ve farmakolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir (Mesela, bu tır bileşiklerin çok gl antioksidan (Larson, 1988) ve antimikrobiyal (Pratt ve Hudsn, 1990) ozellikleri vardır.

Bazı flavonoidler, UV-ışınlarından koruma ozelliklerine sahip olmaları sebebiyle kozmetik ürünlerinde, ozellikle kremlerde önemli katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Metal iyonları ile reaksiyon verme yeteneğine sahip olduklarından analitik amaçla, uranyum, zirkonyum, titan ve diğer metallerin tayinlerinde kullanılabilirler (Guliyev ve Harmandar, 1999).

### **1.10.1 Flavonoidlerin Yapı Ozellikleri ve Sınıflandırılması**

Flavonoidler bitkilerin sekonder metabolitlerinin önemli bir sınıfıdır. Günümüze kadar bitkilerden izole edilen drtbinden fazla flavonoid ozellikli bileşik bilinmektedir. Flavonoidlerin karbon iskeletini, iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren, difenilpropan ( $C_6 - C_3 - C_6$ ) yapısı teşkil eder. Fenil halkalarının propan zincirine farklı pozisyonlarda bağlanması nedeniyle, flavonoidler alt sınıflara ayrılırlar. Bunlardan birisi 2-fenilkroman veya fenilbenzopiran iskeletine sahip **flavan**, diğer i ise 2-fenilbenzo- $\gamma$ -piron iskeleti içeren

**flavondur.** C-3 pozisyonunda bir OH bulunması yapıyı **flavonol** haline getirir (Şekil 1.19).



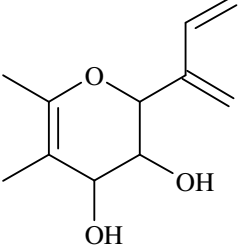
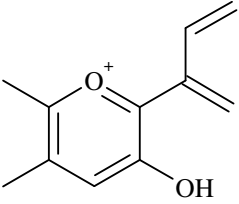
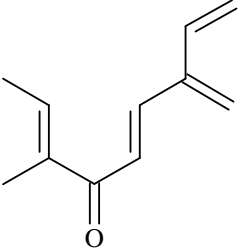
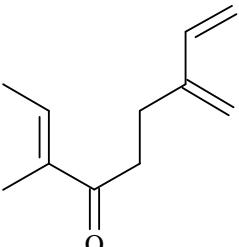
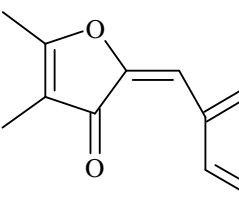
**Şekil 1.19** Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar

Genellikle flavon türevlerine flavonoidler, flavan türevlerine ise flavanoidler denir. Flavan ve flavon yapılarındaki aromatik halkalar **A** ve **B**, hetero halka ise **C** ile gösterilir. A ve C halkalarındaki (benzopiran çekirdeğinde) karbon atomları oksijen atomundan başlayarak numaralandırılır. B halkasındaki atomlar ise, üssü (') rakamlarla numaralandırılır.

$C_6 - C_3 - C_6$  (difenilpropan) iskeleti içeren doğal bileşikler, fenil gruplarının propan zincirine bağlanma pozisyonlarına göre flavonoid, izoflavonoid ve neoflavonoidler olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Bu grupların her biri de çeşitli alt sınıflara ayrılırlar. Flavonoid yapılarında  $C_3$ -sisteminin oluşturduğu heterosiklik halka, değişik yükseltgenme derecelerinde bulunabilir. Hetero halkanın yükseltgenme derecesi flavonoidlerin alt sınıflarını belirleyen bir göstergedir.  $C_3$ -sisteminin yükseltgenme derecesine bağlı olarak, bilinen flavonoid sınıfları ve bitkilerde yaygın olan örnekleri Çizelge 1.2'de verilmiştir (Guliyev ve Harmandar, 1999).

Çizelge 1.2 Flavonoidlerin hetero halkadaki (C<sub>3</sub>) yapısına göre sınıflandırılması

Flavonoid Sınıfları	-C <sub>3</sub> - yapısı	Örnekler	A ve B halka hidrosillerinin pozisyonları
Flavonlar		Apigenin Luteolin	5, 7, 4' 5, 7, 3', 4'
Flavonoller		Kaempferol Kuersetin Mirisetin	5, 7, 4' 5, 7, 3', 4' 5, 7, 3', 4'
Flavanonlar (Dihydroflavonlar)		Naringenin Bütün Eriodiktyol	5, 7, 4' 5, 7, 3' 5, 7, 3', 4'
Flavanonoller (Flavanon-3-oller)		Fussin Dihidrokaempferol Taksifolin	7, 3', 4' 5, 7, 4' 5, 7, 3', 4'
Flavan-3-oller (Katekinler)		Katekin Gallokatekin	5, 7, 3', 4' 5, 7, 3', 4', 5'

Flavan-3,4-dioller (Lukosiyanidinler)		Lukosiyanidin Lukodelfinidin	5, 7, 3', 4' 5, 7, 3', 4', 5'
Antosiyanidinler		Delfinidin Pelargonidin Siyanidin	5, 7, 3' 5, 7, 4' 5, 7, 3', 4', 5'
Kalkonlar		İzolikuiritigenin Butein	4, 2', 4' 3, 4, 2', 4'
Dihidrochalkonlar		Floretin Hidroksifloretin	2, 4, 4', 6' 3, 4, 2', 4', 6'
Auronlar		Sülfuretin Auresidin	6, 3', 4' 4, 6, 3', 4'

Flavonoidlerden, flavanonlar (dihydroflavonlar), flavanonoller (flavanon-3-oller), flavan-3-oller (katekinler), flavan-3,4-dioller (lökosiyanidinler) 2-fenilbenzopiran iskeleti içerirler ve flavan türevidirler. Kalkanoid, dihidrokalkanoid ve auronoidler ise 2-fenilkroman iskeleti içerdiklerinden, gerçekte flavonoid



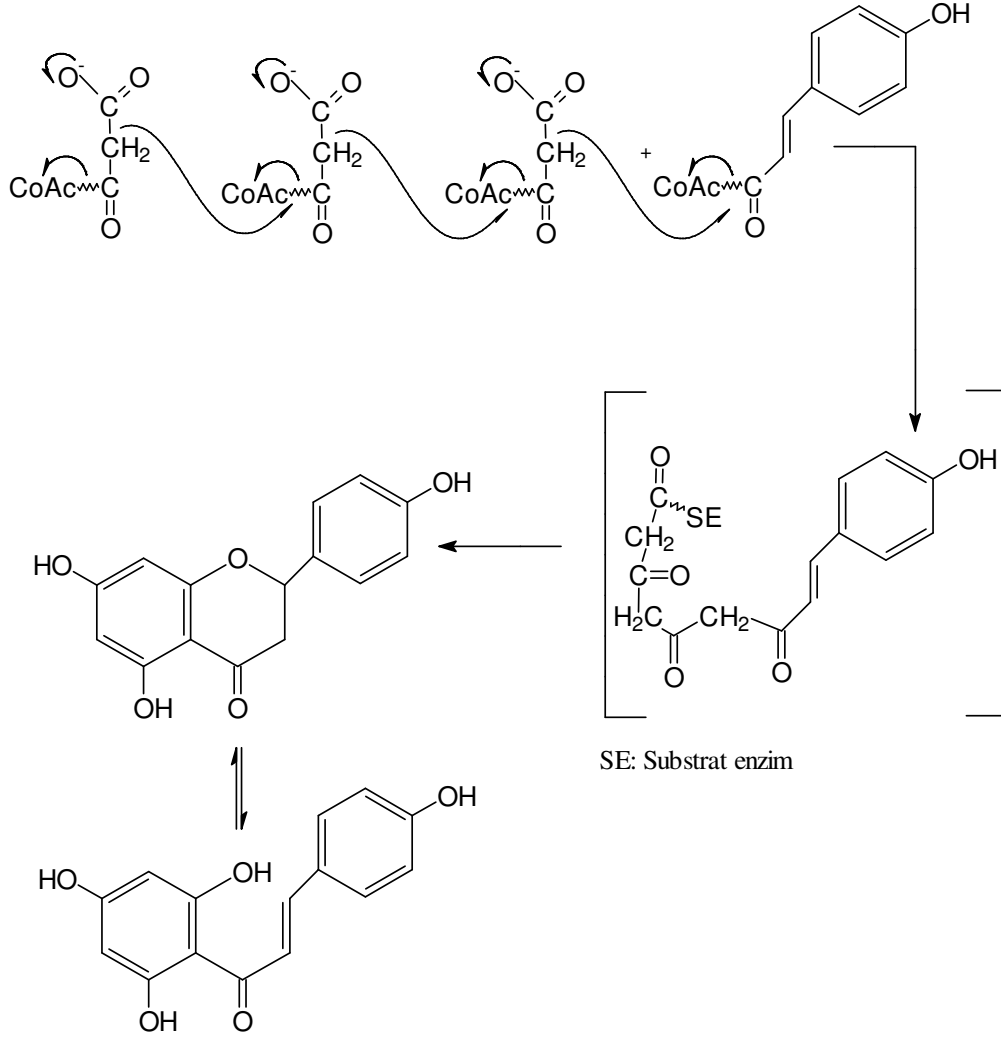
değildirler. Ancak, bu bileşikler kimyasal yapı ve biyosentetik yönden flavonoidlere benzert olduklarından flavonoidler sınıfına dahil edilirler.

Flavonoid yapılarında yer alan en yaygın substituentler hidroksil gruplarıdır. Flavonoidlerin yapılarında hidroksil gruplarının bulunması biyosentetik yolun sonucudur. Doğal flavonoidlerin yapısında en fazla yedi hidroksil grubunun bulunduğu bilinmektedir. A halkasının genellikle floroglusin tipi hidroksillenmeye (C-5 ve C-7 pozisyonlarında) yatkın olduğu gözlenmiştir. Ancak, A halkasının başka pozisyonlarda da hidroksillendiği flavonoidler doğada yaygındır. Mesela, C-6 ve C-8 pozisyonlarının hidroksillendiği flavonoidler de çeşitli bitki türlerinde bulunmuştur. B halkasında ise, genellikle C-4' pozisyonu, çoğu zamanda C-3' ve C-5' pozisyonları hidroksillenmiştir. C-3' ve C-5' pozisyonlarındaki hidroksil grupları çoğu kez metillenmiş halde bulunurlar. Aromatik halkalarda hidroksil grubu içermeyen veya C-2' pozisyonu hidroksillenmiş flavonoidler doğada çok az bulunurlar.

Flavonoidlerin yapısındaki hidroksil grupları, reaktif özelliklerinden dolayı, kolaylıkla alkillenir veya glikozillenirler. Bu nedenle, flavonoidlerin metoksi ve glikozil türevlerine bitkilerde sık rastlanır. Metoksi flavonoidlerin yapılarında birden yediye kadar metoksi grubuna rastlanmaktadır. Ancak, doğada mono-, di- veya trimetoksi flavonoidlere daha sık rastlanmaktadır.

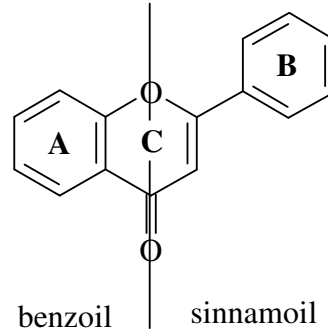
Flavonoidler, bitkilerin ikincil metabolitlerindedir. Bitkilerin fotosentez ile oluşturdukları ve yaşamsal faaliyetleri için kullandıkları karbonhidratlar, aminoasitler gibi birincil metabolitlerden türerler (Şekil 1.20). Biyosentez araştırmalarından elde edilen bilgilere göre flavonoidler, fenilalanin gibi aminoasitlerin enzimatik deaminasyonlarından oluşan fenil propanoidlerin (sinnamik asit türevleri) önce asetil

koenzim A sonra 3-malonil koenzim A molekülü ile kondenzasyonu sonucu oluşurlar (Harborne ve ark., 1975; Dökmeci, 1983)



Şekil 1.20 Bitkilerden biyosentez yoluyla flavonoidlerin oluşum mekanizması

Malonil koenzim A'dan gelen kısım benzoil (A) halkasını, sinnamik asitinden gelen kısım ise sinnamoil (B) halkasını meydana getirmektedir (Şekil 1.21).



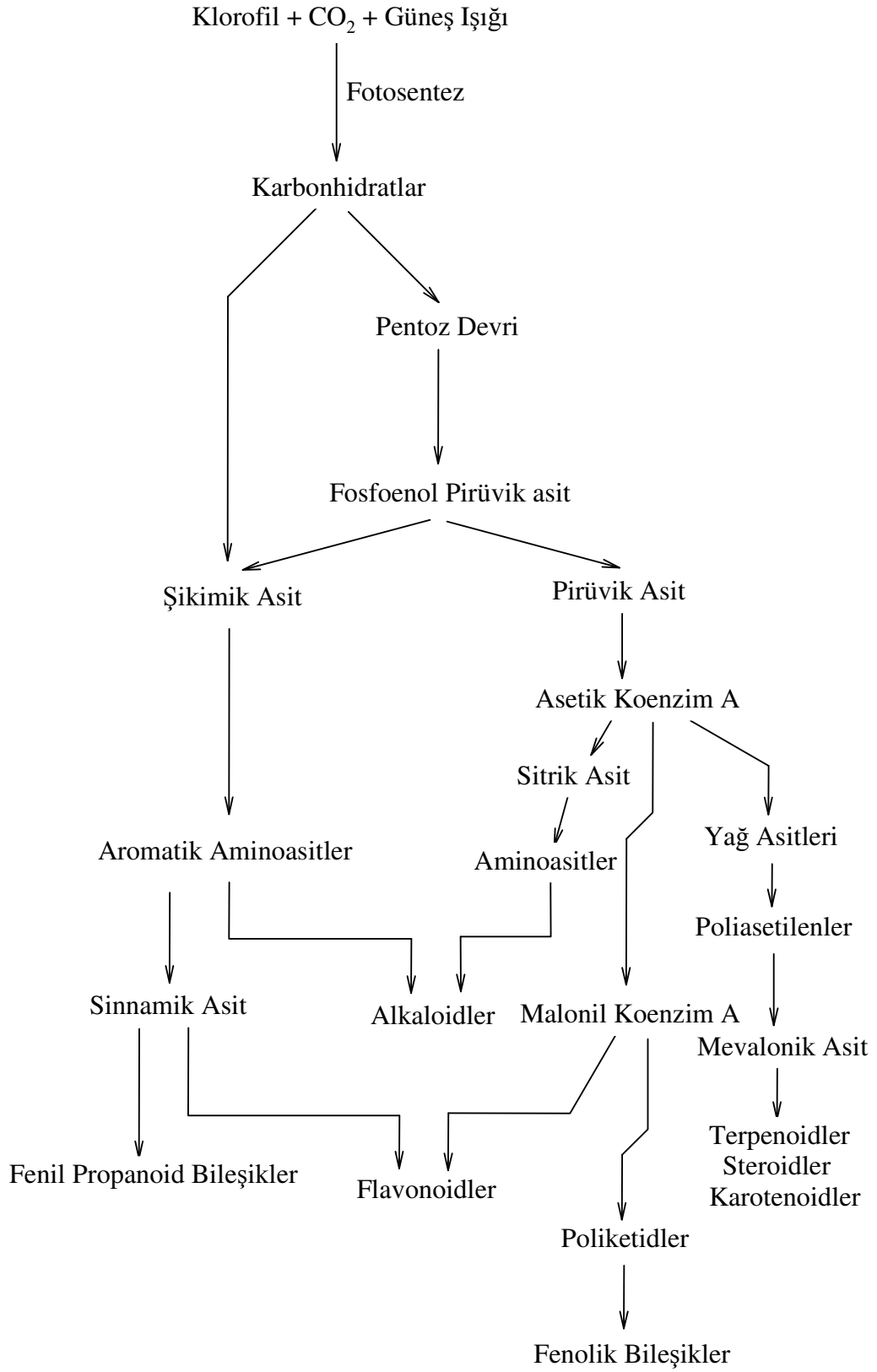
**Şekil 1.21** Temel bir flavonoid yapısını oluşturan benzoil ve sinnamoil kısımları

Biyosentez esnasında kalkon/flavon izomerizasyonu, oksidasyon, çevrilme, alkilasyon ve glikozillenme gibi birçok ara reaksiyonlarda yer alır. Vitamin aktivitesine sahip flavon türleri genellikle biyoflavonoidler diye isimlendirilirler. Tıbbi literatürde ve klinik terminolojide vitamin P deyimini flavonoidlere göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Değişik bileşiklerine ait ana iskelet yapıları Çizelge 1.2'de gösterilen flavonoidleri ayırmada genellikle İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), Kağıt Kromatografisi ve Kolon Kromatografisinden faydalanılır. Kolon kromatografisi, özellikle büyük miktarda madde saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt kromatografisi ile ayrılamayan bazı bileşikler bilhassa poliamid kolondan ayrılabilir. Küçük miktardaki ayrımlar için ise TLC veya kağıt kromatografisi kullanılmaktadır. TLC ile flavonoidlerin sayısının belirlenmesi ve ayrılması sağlanırsa da kağıt kromatografisi ile bu bileşikler hakkında daha fazla bilgi edinilebilir. Kağıt kromatografisi ve TLC ile ayrımlarda çok az miktarlarda

izole edilen flavonoidlerin tanınmaları, özellikle az madde ile çalışılabilen UV, NMR, MS Spektroskopisi yöntemleri ile mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerden başka uçucu türevleri haline getirilmiş flavonoidlerin gaz-sıvı kromatografisinde ya da yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) ayrılmaları da mümkün olmaktadır. Ayrıca bu analizler için gaz kromatografisi ile kütle spektroskopisi de (GC/MS) birlikte kullanılabilirlerdir.

Genellikle sarı renkli olmaları nedeniyle, Latince sarı anlamına gelen “flavus” kelimesinden türetilerek flavonoid adını alan bileşiklerdir. Kimyasal bakımdan 15 karbon atomlu 2-fenil benzopiran yapısı gösterirler. Bu tür ya da benzer yapıya sahip olan bileşikler ister doğal olarak, ister sentezle elde edilmiş olsun, renklerine bakılmaksızın flavonoid adı altında toplanmışlardır. Fakat, zamanla flavonoid bileşiklerinin sayıca çok artması sonucu, iskeletlerindeki farklılıklara göre sınıflandırılmışlardır. Flavonoidler, yosunların büyük kısmı ile bakteriler hariç, hemen her bitki türünde yaygın olarak bulunurlar. Bitkilerdeki yayılışı hidroksisinnamik asit türevleri ligninlerin yayılışına paraleldir. Flavonoidler, doğada aglikonları ya da glikozitleri halinde, bitkilerin kök, sap, çiçek, polen, meyve ve tohum gibi hemen her bölümünde bulunabilirler (Geisman ve ark., 1969). Flavonoidlerin doğal oluşum şemaları Şekil 1.22’de verilmiştir.



Şekil 1.22 Flavonoidlerin doğal oluşum şeması

Tüm monomerik flavonoidler, iki aromatik halkanın üç karbon atomlu zincir ( $C_3$ ) üzerinden birleşmesiyle oluşan  $C_{15}$  iskeleti içerirler. Difenilpropan yapısındaki propan zincirinin çeşitli yollarla değişikliğe uğramasından farklı flavonoid sınıfları ve alt sınıfları oluşur. Üç karbonlu zincirin oksijen üzerinden aril halkası ile siklikleşmesinden trisiklik sistem oluşur. Altı üyeli heterosiklik halkanın oluşmasıyla flavonoid ve izoflavonoidler, beş üyeli halkanın oluşmasıyla ise auronoidler meydana gelir. İzoflavonoid iskeletinin oksijen üzerinden yeniden siklikleşmesi, tetrasiklik bir sistem olan pterokarpanoidleri oluşturur. Böyle trisiklik veya tetrasiklik sisteme sahip olmayan, aromatik halkalar arasında asiklik sistem içerenlere ise kalkonoidler denir.

Flavonoid yapısı ayrıca, keto ve hidroksil gruplarıyla ya da doymamışlığın ilavesiyle de değiştirilebilir. Flavonoidleri iskelet yapısında keto grubunun varlığına göre, “**onoidler**” keto grubu içerenler ve “**anoidler**” keto grubu içermeyenler olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Flavon, izoflavon, neoflavon, kalkon ve auron türevleri anoid grubuna, flavan, izoflavan, kalkan ve pterokarpan türevleri ise anoid grubuna aittir.

Aşağıda çalışmamızda kullanılan maddelerin iskelet yapısını oluşturan **flavonlar** ve **flavonoller** hakkında kısaca bilgi verilecektir.

Flavonlar, flavonoidlerin bitki aleminde yaygın olarak rastlanan sınıfıdır. Flavonların çekirdek iskeleti Şekil 1.19’da ve doğal hidroksiflavonlar Çizelge 1.3’de (Guliyev ve Harmandar, 1999) verilmiştir. Bu bileşiklerin hetero halkasında C-2 ve C-3 atomları arasında çift bağın bulunması karakteristiktir. Flavonlar, flavononların 2,3-dihidro türevleridir. Bitkilerde hem serbest (aglikon), hem de glikozitleri halinde bulunurlar.

Çizelge 1.3 Doğal hidroksiflavonlar

Adları	Hidroksil gruplarının pozisyonları								
	C-5	C-6	C-7	C-8	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
5-Hidroksiflavon (Primuletin)	OH	---	---	---	---	---	---	---	---
2'-Hidroksiflavon	---	---	---	---	OH	---	---	---	---
5,7-Dihidroksiflavon (Chrysin)	OH	---	OH	---	---	---	---	---	---
5,8-Dihidroksiflavon (Primetin)	OH	---	---	OH	---	---	---	---	---
7,4'-Dihidroksiflavon	---	---	OH	---	---	---	OH	---	---
8,2'-Dihidroksiflavon	---	---	---	OH	OH	---	---	---	---
2',5'-Dihidroksiflavon	---	---	---	---	OH	---	---	OH	---
5,6,7-Trihidroksiflavon (Baicalein)	OH	OH	OH	---	---	---	---	---	---
5,7,8-Trihidroksiflavon (Norwogonin)	OH	---	OH	OH	---	---	---	---	---
5,7,2'-Trihidroksiflavon	OH	---	OH	---	OH	---	---	---	---
5,7,4'-Trihidroksiflavon (Apigenin)	OH	---	OH	---	---	---	OH	---	---
5,2',5'-Trihidroksiflavon	OH	---	---	---	OH	---	---	OH	---
7,2',3'-Trihidroksiflavon	---	---	OH	---	---	OH	OH	---	---
5,6,7,4'-Tetrahidroksiflavon (Scutellarein)	OH	OH	OH	---	---	---	OH	---	---
5,7,8,4'-Tetrahidroksiflavon (Isoscutellarein)	OH	---	OH	OH	---	---	OH	---	---
5,7,2',3'-Tetrahidroksiflavon	OH	---	OH	---	OH	OH	---	---	---
5,7,2',4'-Tetrahidroksiflavon (Norartokarpin)	OH	---	OH	---	OH	---	OH	---	---
5,7,3',4'-Tetrahidroksiflavon (Luteolin)	OH	---	OH	---	---	OH	OH	---	---
5,6,7,3',4'-Pentahidroksiflavon (6-Hidroksiluteolin)	OH	OH	OH	---	---	OH	OH	---	---
5,7,3',4',5'-Pentahidroksiflavon	OH	---	OH	---	---	OH	OH	OH	---

Flavonoller, C halkasının en fazla yükseltgendiği flavonoid sınıfıdır. Bunlar C-3 pozisyonunda hidroksil grubu içeren 2-fenilbenzo- $\gamma$ -piran çekirdeği içerirler. Bu nedenle, flavonollere 3-hidroksiflavonlar da denilebilir. Flavonoller, flavonoidlerin bitkilerde en çok rastlanan ve yapı çeşidi en fazla olan sınıfıdır.

Flavonoller, kristalsi veya amorf özellikte olup, flavonlar gibi açık sarı veya sarı renklidirler. Bu bileşikler genellikle oksijenli ortamda, flavonlara göre daha dayanıksızdırlar. Flavonolün farklı pozisyonlarda hidroksil veya metoksil grupları içeren türevleri bitki aleminde daha yaygındır. Flavonoller de flavonlar gibi, yapılarında bulunan hidroksil veya metoksil gruplarının sayısına bağlı olarak gruplandırılabilir. Flavonol çekirdeğinde hidroksil grubu bulunduğu için, böyle bir sınıflandırmada C-3 pozisyonundaki hidroksil grubu dikkate alınmaz. Bitkilerden elde edilen ve farklı pozisyonlarda hidroksil taşıyan flavonoller Çizelge 1.4'de verilmiştir (Guliyev ve Harmandar, 1999).

Çizelge 1.4 Doğal hidroksiflavonoller

Adları	Hidroksil gruplarının pozisyonları								
	C-5	C-6	C-7	C-8	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
5,7-Dihidroksiflavonol (Galangin)	OH	---	OH	---	---	---	---	---	---
7,4'-Dihidroksiflavonol (Rezokaempferol)	---	---	OH	---	---	---	OH	---	---
5,6,7-Trihidroksiflavonol (6-Hidroksi galangin)	OH	OH	OH	---	---	---	---	---	---
5,7,8-Trihidroksiflavonol (8-Hidroksi galangin)	OH	---	OH	OH	---	---	---	---	---
5,7,2'-Trihidroksiflavonol (Datiscetin)	OH	---	OH	---	OH	---	---	---	---



5,7,4'-Trihidroksiflavonol (Kaempferol)	OH	---	OH	---	---	---	OH	---	---
7,3',4'-Trihidroksiflavonol (Fisetin)	---	---	OH	---	---	OH	OH	---	---
5,8,4'-Trihidroksiflavonol (Pratoletin)	OH	---	OH	---	---	---	OH	---	---
5,6,7,4'-Tetrahidroksiflavonol (6-Hidroksikaempferol)	OH	OH	OH	---	---	---	OH	---	---
5,7,8,4'-Tetrahidroksiflavonol (Herbasetin)	OH	---	OH	OH	---	---	OH	---	---
5,7,2',4'-Tetrahidroksiflavonol (Morin)	OH	---	OH	---	OH	---	OH	---	---
5,7,2',6'-Tetrahidroksiflavonol (Viskudilin I)	OH	---	OH	---	OH	---	---	---	OH
5,7,3',4'-Tetrahidroksiflavonol (Kuersetin)	OH	---	OH	---	---	OH	OH	---	---
6,7,3',4'-Tetrahidroksiflavonol (Rinhozin)	---	OH	OH	---	---	OH	OH	---	---
7,8,3',4'-Tetrahidroksiflavonol (Melanoxetin)	---	---	OH	OH	---	OH	OH	---	---
7,3',4',5'-Tetrahidroksiflavonol (Robinetin)	---	---	OH	---	---	OH	OH	OH	---
5,6,7,3',4'-Pentahidroksiflavonol (Quercegetagetin)	OH	OH	OH	---	---	OH	OH	---	---
5,7,8,3',4'-Pentahidroksiflavonol (Gossypetin)	OH	---	OH	OH	---	OH	OH	---	---
5,7,2',4',5'-Pentahidroksiflavonol (5-Hidroksimorin)	OH	---	OH	---	OH	---	OH	OH	---
5,7,3',4',5'-Pentahidroksiflavonol (Myricetin)	OH	---	OH	---	---	OH	OH	OH	---
5,8,3',4',5'-Pentahidroksiflavonol	OH	---	---	OH	---	OH	OH	OH	---

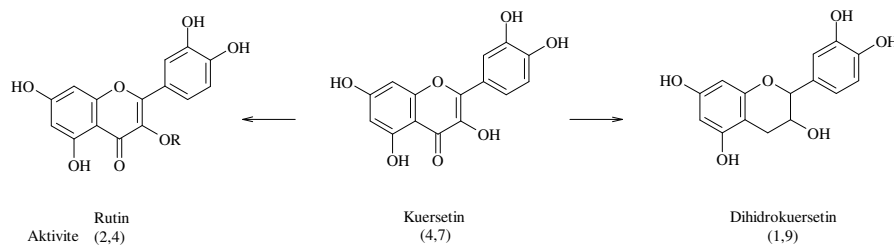
### **1.10.2 Flavonoidlerin Antioksidatif Etkileri**

Antioksidanlar, düşük konsantrasyonlarda organik bileşiklerin nonenzimatik, serbest radikal mekanizmalı oksidasyonunu önleyen bileşiklerdir. Son zamanlarda besin kimyası ve koruyucu tıbbın bitki kaynaklı doğal antioksidanlara karşı ilgisi artmıştır. Bunun nedeni, sentetik antioksidanların kanserojen olarak düşünülmesidir. Doğal antioksidanlar ise, insan organizması için genellikle zararsız olup yan etki göstermezler. Doğal antioksidanlar gıda sanayinde besinlerin bozunmasını önlemek, lipidlerin ve vitaminlerin parçalanmasını sağlamak, besin rengini korumak için kullanılan önemli katkı maddeleridir. Flavonoidlerin antioksidan özelliklerinden dolayı bu türlere olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

Canlı organizmanın, serbest radikallerin etkisinden korunması için, antioksidatif korunma sistemine sahip olduğu bilinen bir gerçektir. Bazı durumlarda, antioksidatif koruyucu sistemin yetersiz kalmasından dolayı serbest radikal oluşumunda belirli bir artma meydana gelir. Bu durum, serbest radikal mekanizmalı hasarın ortaya çıkmasına neden olur. Bu etkiye “oksidatif baskı”denilir. Eğer düşük seviyede bir oksidatif baskı ortaya çıkarsa, dokular bunu karşılayacak şekilde ekstra antioksidan savunma sistemi oluştururlar. Ancak, ortaya çıkan şiddetli bir oksidatif baskı hücrelerin hasarına, hatta ölümüne neden olur. Serbest radikallerin sebep olduğu hücre ölümü, doku ölümü ve beyin damarlarının tahribatına kadar ilerleyebilir. Oksidatif baskıyı artıran etkenlerden biri, serbest radikallerin oluşmasına ve antioksidanların azalmasına neden olan bazı toksinlerdir. Diğer bir sebebi de kısmen de olsa, bazı ilaçların yan etkileridir (Guliyev ve Harmandar, 1999)

Organizmada bulunan bileşiklerin çoğu radikal özellikli değildir. Buna rağmen oluşturulan herhangi bir serbest radikal nonradikallerle tepkimede bulunabilir. Bu tepkimeden oluşan serbest radikal mekanizmalı zincir reaksiyonu yeni radikallerin oluşmasına neden olur.

Flavonoidlerin yapı özellikleri ile antioksidan aktiviteleri arasındaki bağlantı araştırılmıştır. Flavonoidlerin serbest radikalleri etkili olarak ortadan kaldırması için bazı kimyasal kriterler gereklidir. Flavonoidlerin yapısında 3-OH, C-2 ve C-3 atomları arasında doymamış bağ ve C-4 pozisyonunda karbonil grubu bulunmasının antioksidan özelliğe olumlu etki yaptığı belirlenmiştir (Hudson ve Lewis, 1983; Das ve Pereira, 1990; Shahidi, 1991). C halkasındaki 2,3-çift bağın 4-okso grubuyla konjugasyonu B halkasının elektron delokalizasyonuna katkıda bulunur. A ve C halkalarında bulunan C-3 ve C-5 hidroksil grupları ise 4-okso grubuyla birlikte maksimum radikal uzaklaştırma etkisi sağlar. Molekülde 3',4' pozisyonlarında hidroksil grubunun bulunması da antioksidan aktiviteye katkıda bulunur (Bors ve ark, 1990). B halkasında bulunan o-dihidroksi grubu elektron delokalizasyonuna etki ederek, yüksek kararlılıkta flavonoid radikalinin oluşmasına neden olur. İzoflavonlar, yapılarında bulunan 4-karbonil ve 5 –hidroksi grubunun, oluşan izoflavon radikaline sağladıkları kararlılık nedeniyle, flavonlara göre daha aktiftirler. Bu bilgilere dayanılarak Rutin, Kuersetin ve Dihidrokuersetin için antioksidan aktivite karşılaştırmaları Şekil 1.23’de verilmiştir.



**Şekil 1.23** Rutin, kuersetin ve Dihidrokuersetin için antioksidan aktivite karşılaştırmaları

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Rodriguez ve Rivas (2002), polifenol oksidaz ile değiştirilmiş camsı karbon elektrodun elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Burada, katekol, askorbik asit, dopamin ve hidrokinon'un pik potansiyelleri ve pik akımları önemli görülmüştür. Çalışma için fenol ve katekol biyosensörler geliştirilmiştir. Hem saf mantar polifenol oksidaz enzimi hem de taze mantar dokuları biyo tanıma elementleri olarak kullanılmıştır. Hazırlanan bu biyoelektrot, farmasötik formülasyonlardaki dopamin ve asetaminofen ve ayrıca şarap ve çaydaki polifenollerin tayininde kullanılmıştır. Bu biyoelektrot'un +4 °C'de dört ay sonunda bile % 90 oranında değişmediği görülmüştür.

Li ve arkadaşları (2002), parafin emdirilmiş grafit elektrot ve camsı karbon elektrot üzerinde  $Ru(bpy)_3^{2+}$  sisteminin kemilüminesans ve amperometrik davranışlarının karşılaştırmalı çalışmasını farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak yapmışlardır. Dönüşümlü voltametrimin kullanıldığı çalışmada tayin sınırı  $1 \times 10^{-9}$  mol/L'dir.

Haghighi ve arkadaşları (2003), lakkas ile modifiye edilmiş grafit elektrodu çalışma elektrodu olarak kullanmış ve fenolik bileşiklerin bioelektrokimyasal izlenmesini gerçekleştirmişlerdir. Burada katekol'ün tayini için bioelektrokimyasal deney şartları çalışılmış ve optimize edilmiştir. Ortam sitrat tamponu ile pH 5,00'a tamponlanmış, akış hızı 0,51 mL/dakika ve çalışma potansiyeli -50 mV olarak ayarlanmıştır.

Ortiz ve arkadaşları (1998), 4-nitrofenil ile modifiye edilmiş elektrotların elektroaktif türlerin bulunduğu ve bulunmadığı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Yüzeyin bloke etme özelliğinin 4-nitrofenilin indirgenmesiyle değiştiğini, indirgenmenin nitrozofenil, hidroksiaminofenil ve aminofenil grupları oluşturduğunu ve 4-nitrofenilin indirgenmesine bağlı olan redoks piklerinin nitrozofenil/hidroksiaminofenil ara dönüşümüyle ilişkili olarak 0,42 V civarında gözlemlendiğini tespit etmişlerdir.

Liu ve arkadaşları (2005), heterojen elektron transfer hızına elektrot materyallerinin etkisini karbon ve altın elektrot yüzeylerini aril diazonyum tuzları ile modifiye ederek incelemiştir. Bu amaçla sulu tampon çözeltilerde dönüşümlü voltametri kullanarak camı karbon ve altın elektrot yüzeyleri 4-karboksifenil/fenil tek tabakası şeklinde modifiye edilmiş ve buraya ferrosenmetilamin bağlanarak elektron heterojen transfer özellikleri incelenmiştir. 4-karboksifenil ve fenil diazonyum tuzları karışımının elektrokimyasal indirgenmesi elektrot yüzeyinde tek tabaka şeklinde olmuştur. Yüzeydeki değişiklikler XPS ile incelenmiştir. Sonuç olarak, elektrot materyallerinin elektron transfer hızına önemli etkisi olduğuna karar verilmiştir.

Vaik ve arkadaşları (2004), fenantrokinon ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyinde rotating ring-disk elektrot tekniğini kullanarak oksijenin indirgenmesini incelemiştir. Diazonyum tuzunun elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile fenantrokinon (PQ) camı karbon elektrot yüzeyine kovalent bağ ile bağlanmıştır. 0,1 M KOH çözeltisinde PQ bağlı yüzeyin redoks potansiyeli antrakinon (AQ)'unkinden 300 mV daha pozitif bulunmuştur. PQ ile modifiye

edilmiş elektrot yüzeyi oksijen indirgenmesi için daha fazla elektro katalitik aktiflik göstermiştir.

Delamar ve arkadaşları (1997), aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile karbon fiber yüzeylerini modifiye etmişler ve karbon epoksi kompozitleri incelemiştir. Modifikasyon işlemleri hem susuz hem de sulu asidik çözelti ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 4-aminofenil indirgenerek yüzeye modifiye edilirken 4-nitrofenilde benzer bir şekilde yüzeye aşılama yoluyla tutturulmuş ve epoksi reçinelerinin epoksi işlevleri incelenmiştir. Çalışmada susuz ortam için destek elektrolit ve çözücü olarak asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat kullanılmıştır.

Ghodbane ve arkadaşları (2004), camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş 4-bromfenilin kimyasal aktivitesini incelemiştir. Bu amaçla modifiye işleminden sonra ferrosen testi yapılmış ve yüzeyin modifiye olduğu görülmüştür. Ferrosen testi, elektrot yüzeyi için susuz ortamda yapılmış ve bu olay dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiş, X ışını fotoelektron spektrofotometresi (XPS) ile kesin karar verilmiştir. Çalışmada ferrosen türevlerinin fenil halkaları arasındaki ve aşı fenil gruplarının arasındaki  $\pi$ - $\pi$  bağları veya ferrosen türevlerinin amin ucuna bağlanmış 4-bromfenilin nükleofilik brom ucu incelenmiştir. Çalışmada destek elektrolit ve çözücü olarak kullanılan tetrabutylamonyum tetrafloroborat vakum altında 80 °C'de 24 saat kurutularak kullanılmıştır. Diazonyum tuzu olarak ise 4-bromfenil diazonyum tetrafloroborat kullanılmıştır. Modifikasyon için kullanılan 4-bromfenil, ferrosen/asetonitril çözeltisinde 4-aminofenilin 10 mM çözeltisinin hazırlanması ile elde edilmiştir. Modifiye edilen elektrotlar asetonitrilde bekletilmiş ve daha sonra XPS ile incelenmiştir.

DuVall ve McCreery (1999), dopamin, 4-metilkatekol, dihidroksifenil asetikasit, dihidroksifenil etilenglikol ve hidrokinoonun elektrokimyasal oksidasyonunu, çıplak ve modifiye camısı karbon elektrot yüzeyinde incelemiştir. Çalışmada dönüşümlü voltametri kullanılarak küçük  $\Delta E_p$  potansiyellerinde hızlı elektron transfer kinetikleri incelenmiştir. Camısı karbon yüzeyindeki nitrofenil veya triflorometilfenil gruplarının tektabakalarındaki katekollerden electron transferi voltametrik dalgalarla görülmemiştir. Camısı karbon yüzeyinde katekol adsorpsiyonunun görülmesi için redoks system çalışmalarında hızlı electron transferi gerekli görülmüştür.

Pinson ve Podvorica (2005), yüzeye kovalent bağlarla tutunmuş aromatik organik tabakaların oluşumuna bağlı olarak metal, silikon ve karbon yüzeylerde aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Yüzey ve aril grupları arasındaki kovalent bağlanma ve oluşum mekanizması tartışılmış, yüzey üzerinde oluşan tabakaların tek ya da çoklu tabaka olmasının reaksiyon şartlarına bağlı olduğuna karar verilmiştir.

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

Solak ve arkadaşları (2002), karbon ve civa arasında moleküler birleşme ile 10-15 Å kalınlığında organik tek tabakalı yapıları incelemiştir. Çalışmada öncelikle civa ortamında karbon yüzeye negatif potansiyel uygulanarak dirençte ani büyük bir düşüş sağlanmış ve sonra pozitif tarama ile yüksek direnç sağlanmıştır.

Çalışmada fenil halkası içeren yapıların tektabaka oluşturmaları sağlanmıştır. Çalışmada sadece yüksek iletkenlik ve mümkün olan moleküler uygulamalar değil aynı zamanda grafit substratın tek tabaka yüzeyindeki elektronik özellikleri de incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda teklif edilen mekanizma kuru elektrokimyasal ortamında, yüksek elektrik alanı etkisi altında ve herhangi bir çözücü ve elektrolit ortamı olmaksızın verilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2001), çalışmalarında flavonoidlerin antioksidan aktivitelerinin tesbiti için basit bir elektrokimyasal metot teklif etmişlerdir. Çalışma kolon elektroliz yöntemi ile yapılmış ve çalışmada yarı dalga potansiyelleri esas alınarak kullanılan flavonoidlerin ilk oksidasyon pikleri, bir elektron transferi ile incelenmiştir. Çalışmada aynı zamanda kullanılan flavonoidlerin lipid peroksidasyon inhibe etkileri de tayin edilmiştir. Çalışma sonunda flavonoidlerin yapı özellikleri ile antioksidan aktiviteleri ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada flavonoidlerin; kuersetin, baikalin, daidzein, galangin, rutin, kaempferol, vagonin, fisetin, luteolin, naringenin, puerarin, apigenin, mirisetin ve morin gibi türevleri kullanılmıştır. Yarı dalga potansiyelinden 100 mV daha pozitif gidilerek yapılan çalışma Faraday eşitliğine uygun olarak yapılmıştır. Metot, yiyeceklerdeki ve medikal ürünlerdeki flavonoid içeriğinin antioksidan aktivitesinin tayininde flavonoid antioksidanların hızlı bir şekilde taranması için oldukça kullanışlıdır.

Brett ve Ghica (2003), camısı karbon elektrot yüzeyinde kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonunun mekanizmasını dönüşümlü, diferansiyel puls ve kare dalga voltametri ile farklı pH'larda çalışmışlardır. Çalışmada B halkasındaki iki katekol hidroksil grubu ve A ve C halkasındaki üç hidroksil grubunun elektroaktivitesi ve bu grupların pH'ya bağlı özellikleri incelenmiştir. Çalışma pH

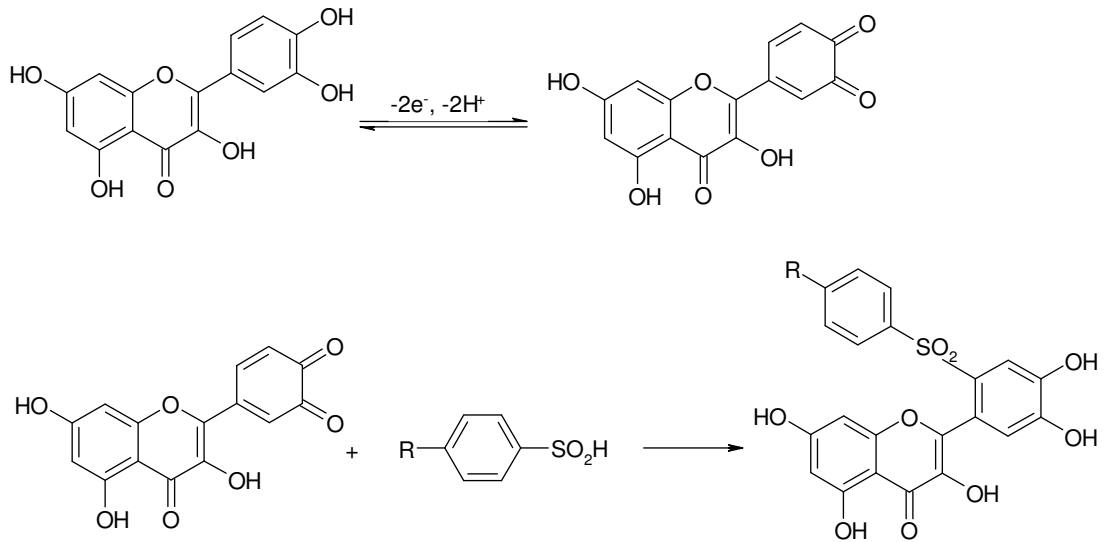


1,6 ile 12,1 aralığında değişik tamponlar kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan kuersetin için konsantrasyon  $1 \times 10^{-5}$  M'dır ve direk olarak tampon çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma sonucuna göre kuersetin, elektrot yüzeyine şiddetli adsorbe olur, elektrot yüzeyini tamamen kaplar ve son oksidasyon ürünü halen elektroaktiftir. Burada katekol grubunu oluşturan hidroksiller çok düşük pozitif potansiyellerde iki elektron iki proton tersinir değişimi esasına göre kolayca okside olurlar. Sonraki hidroksil grubunun oksidasyonu ise tersinmez bir reaksiyon üzerinden yürür. Diğer iki hidroksil grubu ise elektron verici gruplardır ve oksidasyon reaksiyonları tersinirdir. Yani A ve B halkasındaki ikişer hidroksil grupları tersinir oksidasyon mekanizması ile okside olurken, B halkasındaki tek hidroksil tersinmez bir mekanizma ile okside olmaktadır.

Dangles ve arkadaşları (1999), bu çalışmalarında kuersetin ve kuersetin türevleri olan 3-metilkuersetin ve rutin'in bitkilerde şiddetli flavonoid antioksidan olarak bulunuşlarını DPPH (difenilpikrilhidrazil) (oksidasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan yüksek renkli radikalik ticari bir maddedir), CAN (serik amonyum nitrat) veya otooksidasyon ile sulu ve susuz ortamlarda incelemişlerdir. Kinetik çalışmalar ve UV-Vis. Spektroskopi kullanılarak yapılan çalışmalarda oksidasyon hızından yararlanılmıştır. DPPH veya otooksidasyonla metanol ortamında kuersetin kinon (B halkası hidroksil gruplarının oksidasyonu sonucu oluşur ve renklidir) ve benzensülfinat ortamında rutin kinon (B halkası hidroksil gruplarının oksidasyonu sonucu oluşur ve renklidir) çok hızlı bir şekilde radikalik reaksiyonla gerçekleşir. Kuersetin kinon yapısı, susuz ortam şartlarında 700-800 nm'de kuvvetli yük transfer absorpsiyon bandı verir. Sonuç olarak çalışmada

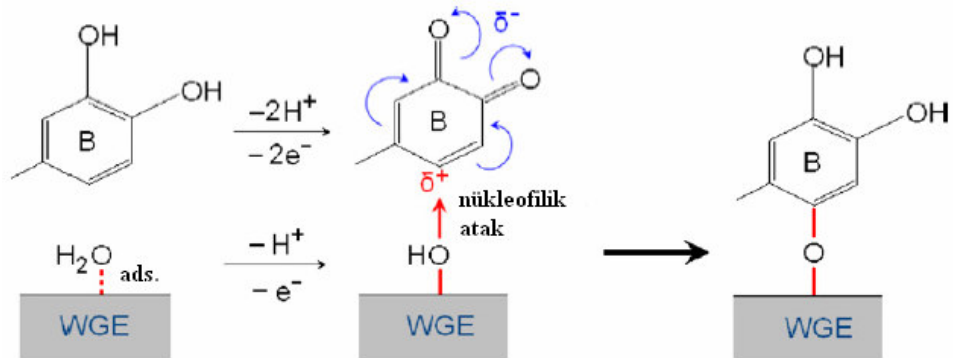
kuersetin ve kuersetin türevlerinin antioksidan özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Nematollahi ve Malakzadeh (2003), dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü kulometri kullanarak bir asetonitril-su karışımındaki benzensülfonik asitin nükleofil olarak kuersetinin elektrokimyasal oksidasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada B halkasında o-kinon oluşturularak kuersetin sülfonil türevleri elektroorganik olarak başarıyla ve yüksek verimle sentezlenmiştir. Çalışmanın sonucunda sentezlenen organik yapı 3,3',4',5,7-pentahidroksi-6'(4-metilfenilsülfonil)flavon ( $C_{22}H_{16}O_9S$ ) yapısıdır. Çalışma pH 9'da amonyum /amonyak tamponu kullanılarak yapılmıştır; ayrıca pH 2'de yapılan çalışmalar için de fosfat tamponu kullanılmıştır. Yapılan elektroorganik sentez sonucu elde edilen ürün Şekildeki gibidir. Çalışmada kullanılan asetonitril-su karışımı 4:1 oranında alınmıştır.



Reaksiyon mekanizmasından da anlaşılacağı gibi çalışmada öncelikle elektrokimyasal olarak kuersetin yapısındaki B halkasında bulunan iki hidroksil grubundan H ayrılması ile o-kinon oluşturulmuş ve sonrasında yine elektrokimyasal olarak elektrot yüzeyinde benzensülfonik asit yardımı ile elektroorganik sentez yapılmıştır.

He ve arkadaşları (2007), kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu ve grafit çalışma elektrodu yüzeyine modifikasyonu, modifiye elektrot yüzeyinde ürik asit ve askorbik asitin katalitik davranışlarını incelemiştir. Çalışmada kuersetinin elektrot yüzeyine iki aşamada modifiye olduğu belirtilmektedir ki Şekil'de görüldüğü gibi birinci basamakta B halkasındaki hidroksil grupları o-kinon oluşturacak şekilde hidrojen kaybetmektedirler, sonraki aşamada ise nükleofilik atakla yine B halkasında çift bağ açılmakta ve kısmi pozitif olan bu kısım üzerinden sulu ortamda hidrolize uğramış elektrot yüzeyine oksijen üzerinden eter bağı ile elektrokimyasal olarak bağlanmaktadır. Çalışmanın bundan sonraki aşaması yüzey analizleri ile ilgilidir ve bu amaçla kuersetin modifiye elektrot yüzeyi hem impedans spektroskopisi tekniği ile ve hem de ürik asit ve askorbik asit kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kuersetin'in elektrot yüzeyine modifikasyonuna ait muhtemel reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Timbola ve arkadaşları (2006), su-alkol ortamında çözülerek hazırlanan kuersetinin camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonunu ve modifikasyon sırasında ki kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmaya göre kuersetinin çözelti ortamında ve elektrot yüzeyine modifikasyonu sırasındaki mekanizma EC mekanizmasıdır. Yani önce elektrokimyasal basamak gerçekleşmekte ve ortamdan iki elektron ayrılması ile B halkasında o-kinon yapısı oluşmaktadır, sonraki basamak kimyasaldır ve aşağıdaki şekil'de görüldüğü gibi üç ayrı bölümde incelenmiştir. Çalışmada kuersetinin elektrot yüzeyine modifikasyonu için dönüşümlü voltametri tekniği, yüzey karakterizasyon işlemleri için ise potansiyel kontrollü kulometri ve UV-spektrofotometri kullanılmıştır. Kuersetinin elektrot yüzeyine modifikasyonu sırasında dört farklı pik gözlenmiştir. Bunlardan üçü oksidasyon piki, biri ise indirgenme pikidir. Oksidasyon piklerinden ilk ikisinin elektrokimyasal basamağı ifade ettiği ve ortamdan iki elektron ve iki proton ayrılması ile o-kinon yapısının oluştuğu düşünülmektedir. Sonraki pikler ise kimyasal basamağa aittir. Çalışma -0,7/+1,25 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Kullanılan çözücü karışımı 1:1 oranlarında su ve etil alkoldür.

Zare ve arkadaşları (2005), önemli bir biyolojik molekül olarak gördükleri kuersetinin elektrokimyasal oksidasyonunu 0,1 M fosfat tamponu içerisindeki çözeltisini kullanarak, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, rotating disk elektrot voltametri ile incelemişlerdir. Çalışmada kuantum mekaniği hesaplamalarından yararlanılmıştır. Tüm bu teknikler kullanılarak çalışma sonucunda heterojen yük transfer hız sabiti, transfer katsayısı ve camı karbon elektrot yüzeyindeki kuersetinin oksidasyonu için akım değişim yoğunluğu parametreleri

hesaplanmıştır. Nernst eşitliğindeki  $-59$  mV değerine göre kuersetinin oksidasyonunda iki elektron ve iki proton transferi söz konusudur. Kuersetinin formal potansiyeli,  $E^o$ , pH'ya bağlı olarak değişir. Çalışmada kuersetinin standart formal potansiyeli, doymuş kalomel referans elektrota karşı  $558$  mV olarak belirlenmiştir. Oksidasyon mekanizması kuersetinin farklı konsantrasyonlarındaki ve farklı pH değerlerindeki voltametrik verilere dayanılarak belirlenmiştir. Çalışma şartlarında, kuersetinin difüzyon katsayısı kronoamperometrik sonuçlar kullanılarak  $3,18 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s olarak hesaplanmıştır. Kuersetinin teorik standart elektrot potansiyelinin doymuş kalomel elektrota karşı  $568$  mV olduğu düşünülürse bulunan değerler oldukça iyidir, çünkü görüldüğü gibi teorik ve deneysel değerler arasındaki fark sadece  $10$  mV'tur.

Lemanska ve arkadaşları (2004), bir flavonol türevi olan kuersetin ve bir flavon türevi olan luteolin ile bunların türevlerinin radikalik karakteristikleri üzerine katekol o-metilasyon etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, çizelge halinde kuersetin ve iki ayrı türevi ve luteolin ve iki ayrı türevi için antioksidan kapasitelerinden yararlanılarak ve kuantum mekaniği hesaplamaları kullanılarak hesaplanan pKa değerleri verilmiştir. Çalışmada hesaplanan pKa değerleri molekül yapılarında bulunan hidroksil sayıları ve bağlı oldukları karbon atomu pozisyonuna göre değişmektedir. Çünkü yapıdan proton ayrılması hidroksil grubunun bağlı olduğu karbon atomunun molekül içindeki pozisyonuna göre değişiklik göstermektedir. Ayrıca çalışma sonuçlarından biri de gerekli grafiklerle ifade edilmiş olan antioksidan kapasitelerinin pH'ya bağımlı oluşudur.

Kang ve arkadaşları (2002), camsı karbon elektrot yüzeyinde rutin'in adsorpsiyon işlemini elektrokimyasal olarak incelemişlerdir. Çalışmada rutin'in

elektrot yüzeyine maksimum tutunma kapasitesi  $5,09 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>'dir. Rutin elektrot yüzeyine B halkasındaki 3' ve 4' hidroksil grupları ile adsorbe olur, diğer kısımlar ise elektrot yüzeyine daha uzaktır. Bu çalışmada rutin'in tayini için yeni bir elektrokimyasal metot teklif edilmiştir. Rutin tayini için yapılan deneyde, 0,1 M asetat tamponu pH 4,46'da kullanılmış ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak Ag/AgCl referans elektroduna karşı çok hassas polarografik adsorptif dalgalar elde edilmiştir. Çalışma sonucunda rutin tayini için  $3,28 \times 10^{-7}$  M ile  $3,28 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında pik akımı-konsantrasyon kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu çalışma için rutin'in tayin sınırı  $2,51 \times 10^{-8}$  M'dır. Analizler, Çin hastanelerinden alınan değişik numuneler üzerinde rutin tayini için yapılmıştır ve sonuçlar tatmin edici düzeydedir.

Yi ve arkadaşları (2001), nafyon ile değiştirilmiş camsı karbon elektrot kullanarak su numunelerindeki fenol miktarını adsorptif sıyırma voltametrisi tekniği ile tayin etmişlerdir. Ayrıca çalışmada, potansiyel, zaman, pH, nafyon miktarı, destek elektrolit ve konsantrasyonların etkileri de incelenmiştir. Fenol konsantrasyonu için tayin aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$ - $8,0 \times 10^{-9}$  M ve tayin sınırı da  $1,0 \times 10^{-9}$  M'dır. Ortam fosfat tamponu ile pH 8'e tamponlanmıştır.

Pedano ve Rivas (2004), spektrofotometrik ve elektrokimyasal tekniklerle polifenol oksidin tayinine çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan enzim gentisik asit ve asetil salisik asit için  $-0,150$  V'da seçicidir ve  $5,0 \times 10^{-5}$  M tayin sınırları için hassastır. Çalışmada karbon pasta elektrot % 1,5 enzimle % 29,5 yağ içerisinde karıştırılarak hazırlanmış ve bu çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl'ün kullanıldığı çalışmada, platin ise karşı elektrottur.

Wang ve arkadaşları (1998), 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'teki % 6 (w/w) pumikle karıştırılmış karbon pasta elektrot kullanarak, farmasötik numuneler ve ürindeki parasetamol miktarını differansiyel puls voltametrik metotla tayin etmişlerdir. Çalışmada anodik pik potansiyeli 0,640 V ve parasetamol konsantrasyonu için tayin aralığı 6,0x10<sup>-8</sup>-1,0x10<sup>-6</sup> mol/L ve tayin sınırı 2,0x10<sup>-8</sup> mol/L'dir. Kullanılan metot hızlı, basit, doğru ve yüksek hassaslıktadır.

Ferancova ve arkadaşları (2000), Diferansiyel Puls Voltametrisi ile  $\beta$ -siklodekstrin ile değiştirilmiş karbon pasta elektrot kullanarak trisiklik antideprezantların (imipramin, trimipramin ve tiyoridazin) tayinine çalışmışlardır. Deney ve çalışma şartları optimize edildikten sonra tayin sınırı nanomolar konsantrasyonlarda bulunmuştur. Sonuçta hazırlanan elektrotun, farmasötik numunelerdeki imipramin ve tiyoridazin tayini için uygun olduğu anlaşılmıştır.

Liu ve arkadaşları (2003), heterojen elektron transfer hızına elektrot materyallerinin etkisini karbon ve altın elektrot yüzeylerini aril diazonyum tuzları ile modifiye ederek incelemişlerdir. Bu amaçla sulu tampon çözeltilerde dönüşümlü voltametri kullanarak camsı karbon ve altın elektrot yüzeyleri 4-karboksifenil/fenil tektabakası şeklinde modifiye edilmiş ve buraya ferrosenmetilamin bağlanarak elektron heterojen transfer özellikleri incelenmiştir. 4-karboksifenil ve fenil diazonyum tuzları karışımının elektrokimyasal indirgenmesi elektrot yüzeyinde tek tabaka şeklinde olmuştur. Yüzeydeki değişiklikler XPS ile incelenmiştir. Sonuç olarak, elektrot materyallerinin elektron transfer hızına önemli etkisi olduğuna karar verilmiştir.

Delamar ve arkadaşları (1997), aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile karbon fiber yüzeylerini modifiye etmişler ve karbon epoksi

bileşiklerini incelemişlerdir. Modifikasyon işlemleri hem susuz ve hemde sulu asidik çözelti ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 4-aminofenil indirgenerek yüzeye modifiye edilirken 4-nitrofenilde benzer bir şekilde yüzeye aşılama yoluyla tutturulmuş ve epoksi reçinelerinin epoksi işlevleri incelenmiştir. Çalışmada susuz ortam için destek elektrolit ve çözücü olarak asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat kullanılmıştır.

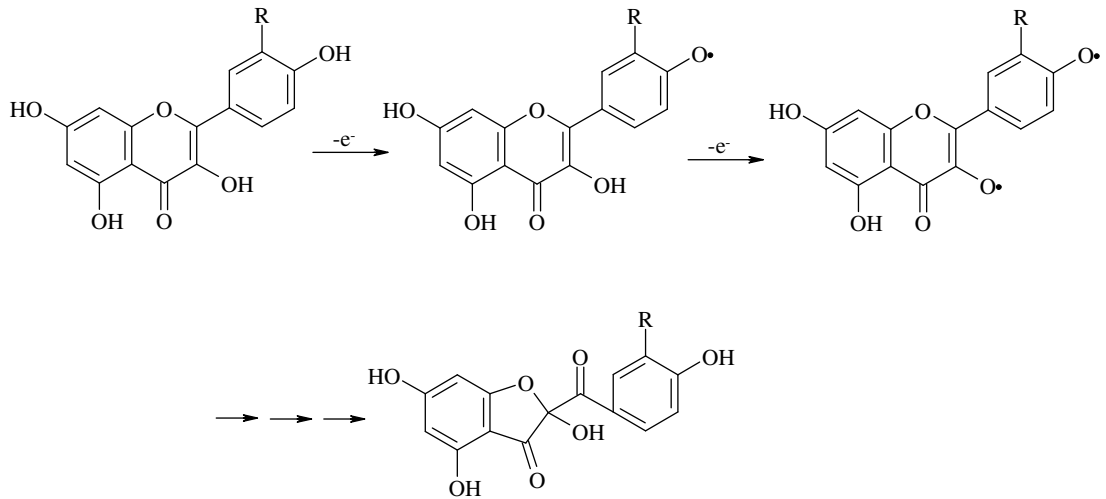
Tang ve arkadaşları (2001), dipalmitilfosfadilcolin (DPPC)'nin camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonundan sonra modifiye elektrot yüzeyinde rutin'in elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Rutin'in modifiye elektrot yüzeyinde pH 7,4 fosfat tamponu ortamında alınan dönüşümlü voltamogramına bakıldığında indirgenme ve yükseltgenme yönünde tersinir pikler görülmektedir. DPPC-rutin modifiye elektrot yüzeyi askorbik asit'in elektrokatalitik oksidasyonu ile karakterize edilmiştir. Çalışmada askorbik asitin çıplak camı karbon elektrot yüzeyinde ve DPPC-rutin modifiye yüzeylerdeki davranışları karşılaştırılarak modifiye yüzeyin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Ghica ve Brett (2005), camı karbon elektrot yüzeyindeki rutin'in elektrokimyasal oksidasyonuna ait davranışlarını dönüşümlü, diferansiyel ve kare dalga voltametriyi kullanarak geniş bir pH aralığında incelemişlerdir. Çalışma sonucunda mekanizma oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla 3',4' hidroksil grupları ve 5,7 hidroksil grupları incelenmiş, bunlardan 3' ve 4' hidroksil gruplarının oksidasyon reaksiyonlarının tersinir olduğu, iki elektron iki proton alışverişi sonucu reaksiyonun gerçekleştiği görülürken, 5,7 hidroksil gruplarının oksidasyon pikleri tersinmezdir. Mekanizma pH'ya bağımlıdır. Çalışmada ayrıca rutin'in camı karbon elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon davranışları da elektrokimyasal olarak



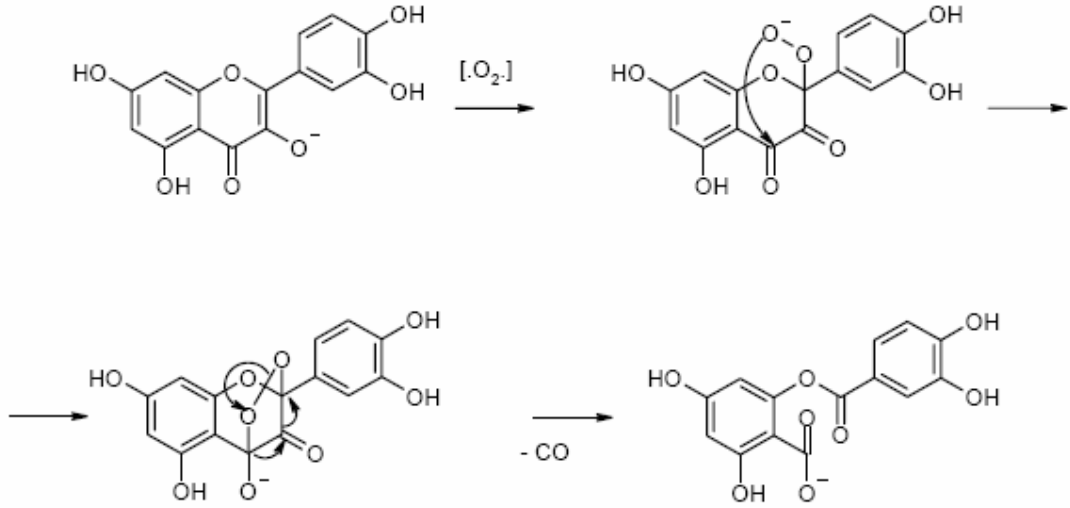
incelenmiştir. 3',4' hidroksil gruplarının tersinir piklerinden oksidasyon piki +0,460 V potansiyelde çıkarken karşılığı olan indirgenme piki ise +0,432 V potansiyelde çıkmıştır. Bu çalışma pH 4,5'te yapılmıştır. 5,7-dihidroksi grubuna ait olan tersinmez oksidasyon piki ise +1,08 V potansiyelde görülmektedir.

Yang ve arkadaşları (2001), kuersetin ve kaempferol'ün pH 7,5 fosfat tamponu içerisindeki elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Çalışma sonucunda elektron verilmesi ve serbest radikal oluşumu ile reaksiyonun ilerleyişiyle ilgili reaksiyon mekanizması teklif edilmiştir. Çalışmada CV ile taramalar yapıldığında hem tersinir hem de tersinmez pikler her iki tür için de görülmüştür. Çalışma şu ana kadar asetonitrille yapılmış olan ama nötral tampon çözelti içerisinde yapılmamış olan ve bu amaçla yapılan bir çalışmadır. Çalışmanın amacı metanol ortamında nötral tampon çözelti içerisindeki iki flavonol türevinin elektrokimyasal davranışlarını ve reaksiyon mekanizmalarını voltametrik ve optik geçirgen elektrot (OTE) kullanılarak spektrofotometrik olarak ortaya koymaktır. Kuersetin için -0,2/+0,1 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s'de yapılan CV taramaları, kaempferol için -0,2/+0,2 V potansiyel aralığında ve aynı tarama hızında yapılmıştır. Çalışma sonucu teklif edilen reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde verilmiştir.

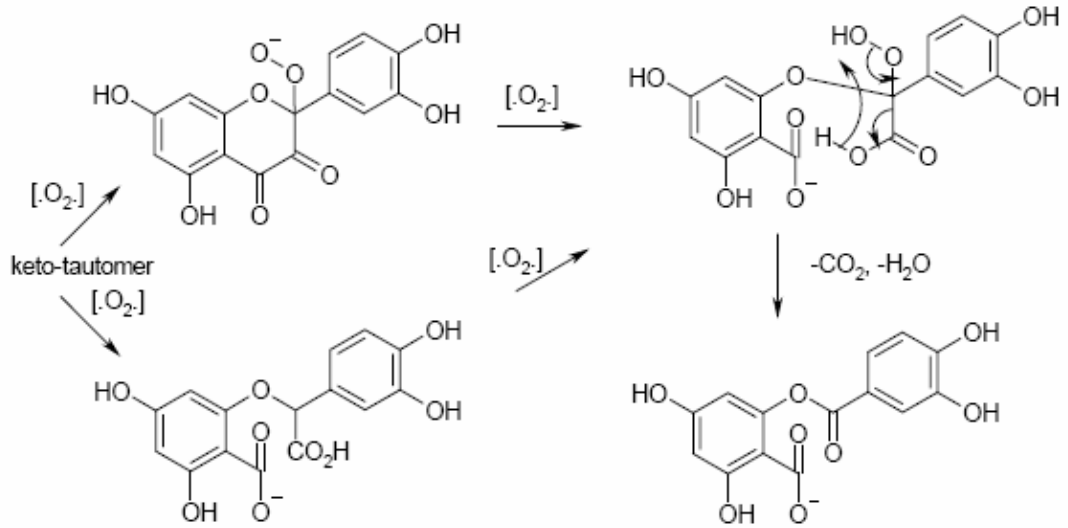


Jorgensen ve arkadaşları (1998), asetonitril ortamındaki kuersetin ve kaempferol'ün bulk elektroliz yöntemi ile voltametrik olarak elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Burada incelenen kısım hem kuersetin de ve hem de kaempferol de C halkasında bulunan iki hidroksil gruplarının iki elektron kaybı ile oksidasyonlarıdır. Çalışma sonucuna göre incelenen bu iki maddenin oksidasyon ürünleri orjinallerinden daha polardır. Çalışmada ayrıca luteolin de incelenmiş, 3-hidroksi grubu üzerinden tek elektron kaybı ile reaksiyon verdiği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak belirlenen yarı dalga potansiyelleri, kuersetin, kaempferol ve luteolin için sırasıyla, 0,97; 0,98 ve 1,17 V'tur. Susuz ortamda bulunan bu sonuçlara karşılık, sulu ortamda pH 7,4'te NaCl kullanılarak sağlanmış olan 0,16 iyonik şiddette bulunan yarı dalga potansiyelleri ise sırasıyla 0,29; 0,39 ve 0,41 V'dur. Çalışmada kullanılan çözeltiler 0,1 M lityum perklorattaki asetonitrilde çözülerek hazırlanmışlardır.

Zenkevich ve arkadaşları (2007), havanın oksijeni ile suda ve sulu etanolde kuersetinin oksidasyonunu incelemişlerdir. Bu inceleme pH 8-10 civarında bazik bir ortamda, herhangi bir enzim katalizlemesi veya ışık olmaksızın yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kuersetinin muhtemel reaksiyon mekanizmalarına ait bilgiler verilmiştir. Çalışmada, yapıda bulunan -OH gruplarının etkileri ve karboksil grupları incelenmiştir. UV, HPLC ve GC kullanılarak yapılan incelemeler sonucunda kuersetin'in oksidasyonu için teklif edilen muhtemel reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki gibidir.

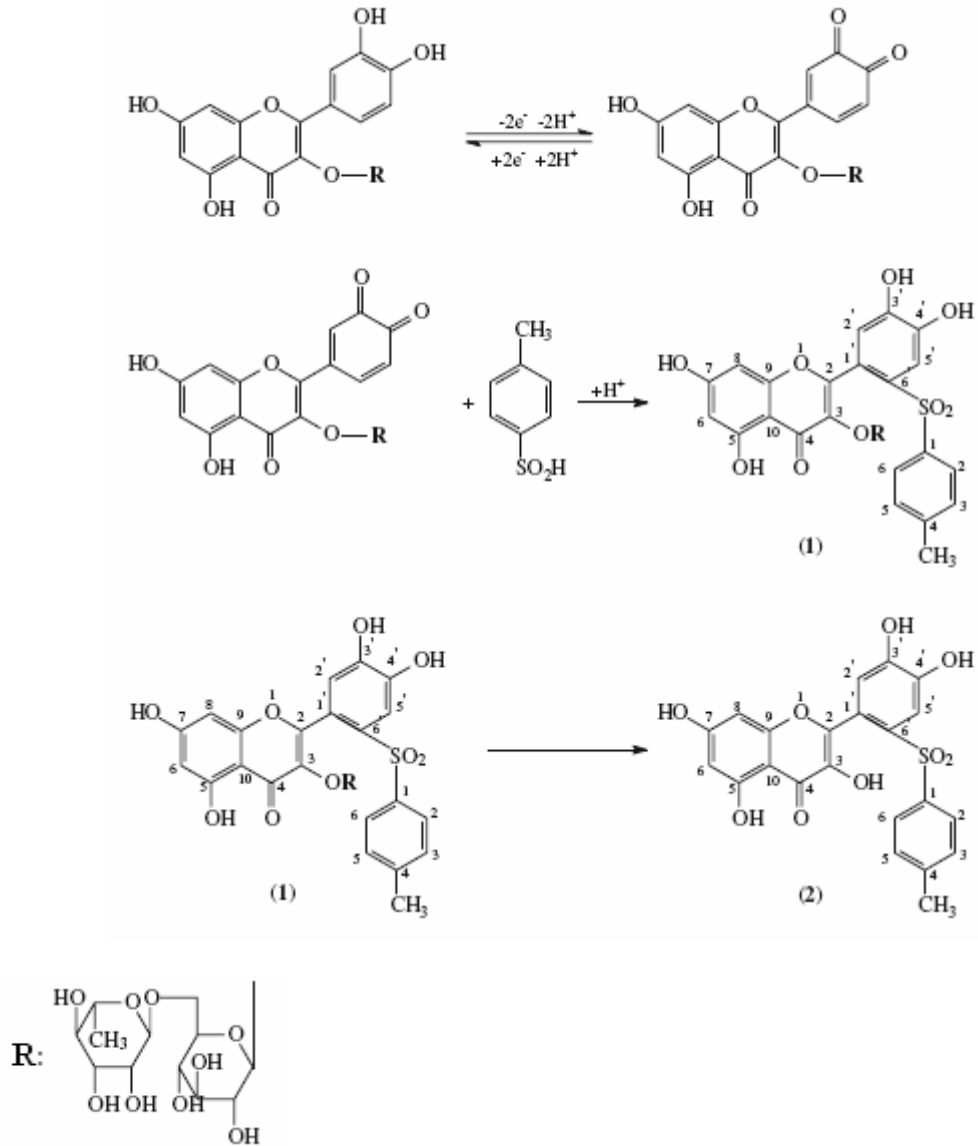


Bu mekanizmaya alternatif bir reaksiyon mekanizmasında aşağıda verilmiştir.



Timbola ve arkadaşları (2007), asetonitril-sodyum fosfat (4:1) karışımı ile sağladıkları pH 2'de rutin'in elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz teknikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen ürünler, IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, MS ve mikroanaliz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada p-toluensülfonik asit ortamında hazırlanan rutin'in dönüşümlü voltamogramı alındığında sırasıyla 0.56 V,

0.81 V ve 1.32 V'da pikler tesbit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda teklif edilen muhtemel reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

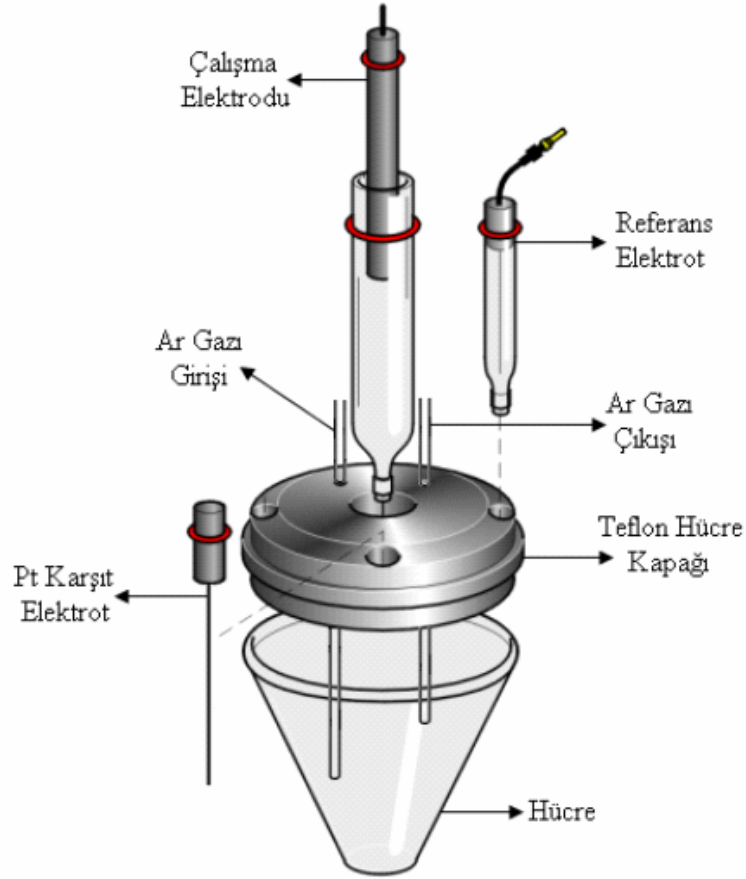


Burada R grubu rutinaz şekeri hidrolizlenerek molekülden ayrılmış ve yerini bir  $-OH$  grubuna bırakmıştır.

### 3. MATERYAL ve METOT

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Sekil 3.1) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazları ile sırasıyla 600 ve 750 mA'lık akımlar okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazlarda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi ise üç elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemidir.





**Şekil 3.1** Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği

Şekil 3.1’de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği Elektroanalitik kimyada özellikle de voltametik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Sistemde, çözelti içerisine daldırılmış bir kapiler hortum yardımı ile çalışmadan önce çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika süre ile oksijeni bertaraf etmek için Ar gazı geçirilmektedir. Ölçümler sırasında da hortum yukarıya çekilerek Ar gazının çözelti üzerinden oksijen girişini engellemek için sürekli geçmesi sağlanmıştır.

### **3.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler**

Deneylerde, 3-hidroksiflavon, kuersetin, morin, rutin, baikalin, apigenin, naringenin (Sigma-Aldrich, HPLC saflığında), tetrafloroborik asit (Aldrich, % 48), asetonitril (Sigma-Aldrich, % 99,9), potasyum klorür (Riedel, % 99,9), sodyum hidroksit (Riedel,  $\geq$  % 99), izopropil alkol (Riedel, % 99,9), asetik asit (Riedel,  $\geq$  % 96), potasyum ferrisiyanür (Merck,  $\geq$  % 99,0), potasyum ferrosiyanür (Merck,  $\geq$  % 99,9), tampon çözeltiler (pH = 4, 7, 9; Riedel), tetrabütülamonyumtetrafloroborat (Aldrich, puriss) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan camsı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 1,0  $\mu$ m, 0,3  $\mu$ m ve 0,05  $\mu$ m tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışmak için çözelti içerisinde, deney esnasında da çözeltilere oksijen girmesini engellemek ve inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.

### **3.2 Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması**

pH 2-12 aralığında çalışma imkanı sağladığı için tampon çözelti olarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi seçilmiştir. Bu tampon çözelti: 80 mL

fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), 80 mL asetik asit ( $CH_3COOH$ ), 80 mL borik asit ( $H_3BO_3$ ) 1 litrelik erlene konur ve damıtılmış su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 0,1 M veya 1,0 M'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974).

Çalışmalar sırasında hazırlanan bu BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir.

### ***3.3 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması***

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Bunun için GCE elektrot önce zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Deneylerde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1,0  $\mu m$ , 0,3  $\mu m$  ve 0,05  $\mu m$  tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. En son 0,05  $\mu m$  tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca



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

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Susuz ortamda karşılaştırmalı olarak bazı flavon ve flavonol türevlerinin elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmeye çalışıldığı çalışmanın bu kısmında, 7 farklı flavonoid türevinin camı karbon elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal modifikasyonlarına ait voltamogramlar, karakterizasyonlara ait voltamogram ve şekiller, reaksiyon mekanizmalarına ait yorumlar ve teklifler ve ayrıca yapılan farklı uygulamalar bulunmaktadır. Çalışmada, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), temas açısı, elipsometri ve AFM olmak üzere elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Böylece, hem bu maddelerin elektrokimyasal davranışları hakkında bilgiler edinilmiş hem de elektrokimyasal ve kimyasal olarak birbirleri ile farkları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Elde edilen verilere dayanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya ve bunlara ait mekanizmalar teklif edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan flavon ve flavonol türevleri firmalardan satın alındıkları şekilde, herhangi bir ön saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Modifikasyonların susuz ortamda yapıldığı çalışmada, flavonoid türevlerinin çözeltileri asetonitrilde çözülerek hazırlanmış 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) kullanılarak konsantrasyonları 1 mM olacak şekilde günlük olarak hazırlanmıştır. Kullanılan maddelerden 3-hidroksiflavon, kuersetin, apigenin, baikalin ve naringenin bu ortamda kolay çözünürken, rutin ve morin daha zor çözünmüştür. Bu durumda çözeltiler ultrasonik su banyosunda bekletilerek sonikasyona tabi tutulmuş ama yine de rutin ve morin için tam bir çözünme

sağlanamamış dolayısıyla bu iki türün konsantrasyonu 1 mM'dan daha düşük tutulmuştur.

Modifikasyon işlemlerinden önce çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrotlar, ilgili bölümde anlatıldığı şekilde temizlenip parlatılarak kullanılmıştır. Başlangıçta sadece kuersetin, morin ve rutin kullanılarak başlayan ve sonra bunlara benzeyen ama elektrokimyasal olarak farklı özellikler göstereceklerine inanılarak satın alınan dört farklı flavonoid türevi içinde tam modifikasyonun olduğu potansiyel aralığı ve tarama hızı için optimum sınırlar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda en uygun tarama hızı 100 mV/s olarak belirlenmiştir. Modifikasyon aralığı için ise hem negatif hem de pozitif yönde değişik potansiyel aralıklarında taramalar yapılmış ve en uygun potansiyel aralığının +0,3/+2,8 V olduğu tesbit edilmiştir. Oldukça yüksek bir potansiyel olmasına rağmen bütün maddelerin birbirleri ile kıyaslanabilmesi için modifikasyon potansiyel aralığı +0,3/+2,8 V olarak belirlenmiştir. Modifikasyonlar, 10 döngülü olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan flavonoid türevleri için genellikle üç pikten oluşan modifikasyon voltamogramları elde edilmiştir ve acaba birinci veya ikinci pikten sonra geri dönülerek tarama yapılırsa modifikasyon gerçekleşir mi sorusuna cevap aramak için bu çalışma yapılmış ancak ne birinci pikten hemen sonra geri dönülerek yapılan ne de ikinci pikten hemen sonra geri dönülerek yapılan taramalar sonucunda flavonoid türevlerinin camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye oldukları görülebilmektedir. Modifikasyon voltamogramlarındaki pikler ve spektroskopik sonuçlar yardımı ile hem flavonoid türevlerinin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışları için yapılan çalışmalarda hemde uygulama çalışmalarında molekülün yüzeye nereden bağlandığı ve hangi pikin moleküldeki hangi gruba ait olduğu

belirlenmeye çalışılmıştır. Modifikasyon voltamogramlarından alınan ve karşılaştırmalı olarak verilen voltamogramlardan elde edilen piklerin yorumlanması ve spektroskopik sonuçlar ile reaksiyon mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Mekanizma belirleme aşamasında taranan literatürlerden de istifade edilmiş ve çoğunlukla flavonoidlerin elektrokimyasal çalışmalarına ait literatürlere uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bazı literatürlerde eksiklikler ve yanlışlıklar görülmüş, bu durum ile ilgili gerekli notlar alınmıştır.

**Çizelge 4.1** Çalışılan flavonoid türevlerinin çözücü ortamları ve voltametrik çalışma şartları

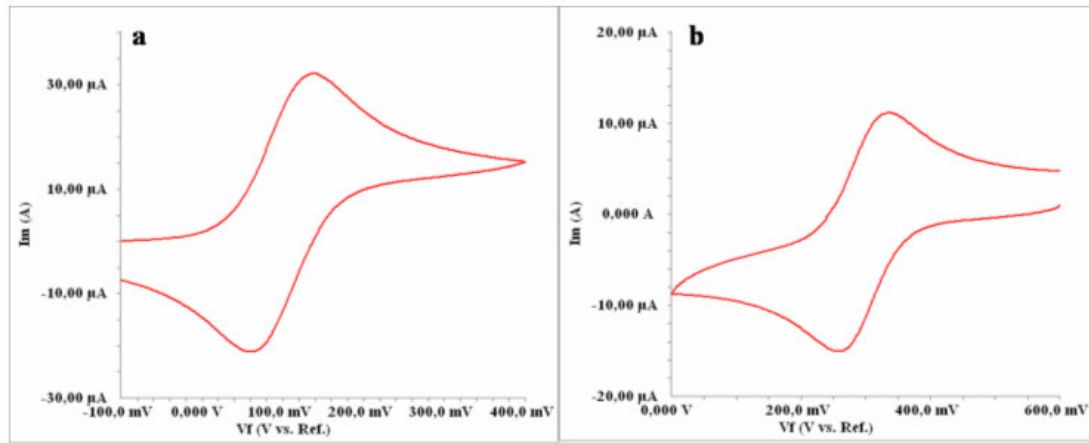
Flavonoid Türevi	Konsantrasyon (mM)	Çözücü* (0,1 M)	Modifikasyon Pot. Aralığı (mV)	Tarama Hızı (mV/s)	Döngü Sayısı
3HF	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
QR	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
MN	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
RN	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
BN	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
AG	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10
NG	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+300/+2800	100	10

\*TBATFB 0,1 M olacak şekilde asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) içerisinde hazırlanmıştır.

#### 4.1 Çalışmalarda kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu tesbit amacı ile susuz ortamda

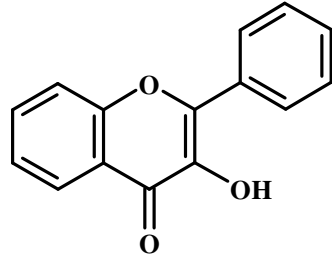
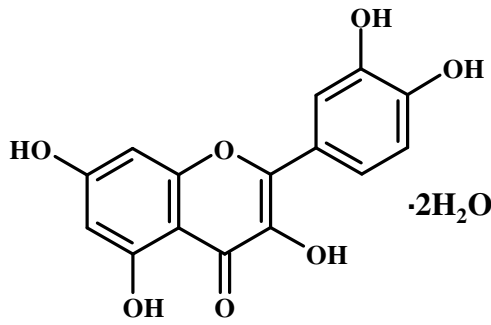
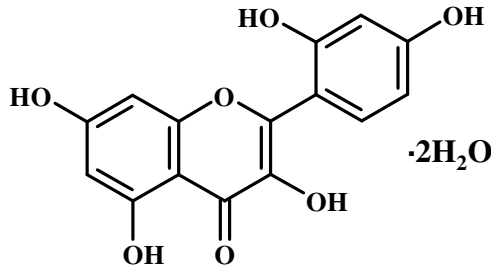
asetonitrilde çözülmüş 0,1 M TBATFB destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili veriler Şekil 4.1'de verilmiştir. Burada ferrosen yüzey testi için  $\Delta E_p$  değeri 79 mV, HCF (III) için ise 76 mV olarak belirlenmiştir.

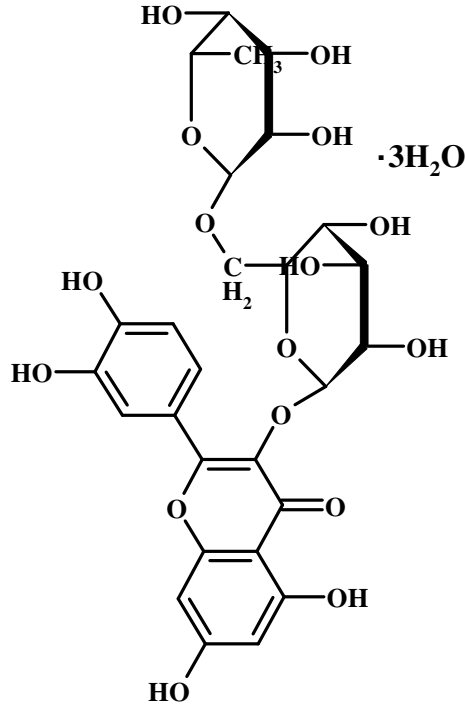


**Şekil 4.1** Çıplak GC yüzeyi için testler. **a)** ferrosen testi, -0,1/+0,4 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında, **b)** HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. arl. ve 100 mV/s tarama hızında

#### **4.2 Flavon ve Flavonol Türevlerinin Elektrokimyası ve Modifikasyonu**

Bu çalışmada elektrokimyasal davranışları incelenen flavonoid (flavon ve flavonol) türevlerinin tam ve kısaltılmış adları ile bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

**3-Hidroksiflavon (3HF)****Adı:** 3-Hidroksiflavon**Molekül Formülü:** C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>**M.K.:** 238,24 g/mol**Saklama Şartları:** -20/0 °C**Faz/Renk:** Sarı-Yeşil**E.N.:** 171-172 °C**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Aseton**Kuersetin dihidrat (QR)****Adı:** 3,3',4',5,7-Pentahidroksiflavon dihidrat**Molekül Formülü:** C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O**M.K.:** 338,27 g/mol**Saklama Şartları:** +15/+25 °C**Faz/Renk:** Katı/Sarı**E.N.:** 305-315 °C**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol**Morin dihidrat (MN)****Adı:** 2',3,4',5,7-Pentahidroksiflavon**Molekül Formülü:** C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O**M.K.:** 338,24 g/mol**Saklama Şartları:** +5/+30 °C**Faz/Renk:** Katı/Kahverengi-sarı**E.N.:** 290 °C**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol

**Rutin trihidrat (RN)**

**Adı:** Kuersetin-3-rutinaz trihidrat  
(Vitamin P trihidrat)

**Molekül Formülü:**  $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3H_2O$

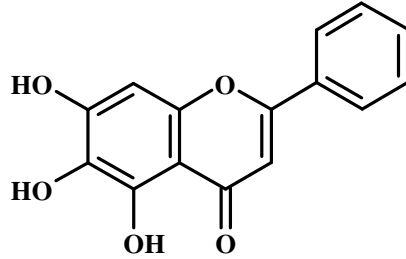
**M.K.:** 664,56 g/mol

**Saklama Şartları:** 0/+15 °C

**Faz/Renk:** Katı/Sarı

**E.N.:** 210 °C

**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol

**Baikalin (BN)**

**Adı:** 5,6,7- Trihidroksiflavon

**Molekül Formülü:**  $C_{15}H_{10}O_5$

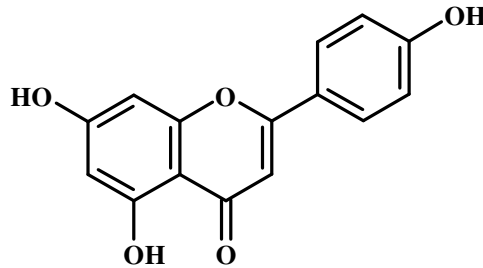
**M.K.:** 270,24 g/mol

**Saklama Şartları:** +4/+21 °C

**Faz/Renk:** Katı/Sarı-Turuncu

**E.N.:** 256-271 °C

**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol

**Apigenin (AG)**

**Adı:** 4',5,7-Trihidroksiflavon

**Molekül Formülü:**  $C_{15}H_{10}O_5$

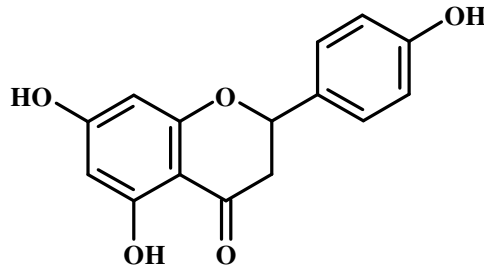
**M.K.:** 270,24 g/mol

**Saklama Şartları:** +2/+8 °C

**Faz/Renk:** Katı/Sarı

**E.N.:** 300 °C

**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol



**Naringenin (NG)**

**Adı:** 4',5,7-Trihidroksiflavanon

**Molekül Formülü:** C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>

**M.K.:** 272,25 g/mol

**Saklama Şartları:** +4/+21 °C

**Faz/Renk:** Katı/Açık Sarı

**E.N.:** 247-250 °C

**Çözücüleri:** MeCN, Etanol, Metanol

**Şekil 4.2** Çalışmalarda kullanılan 7 farklı flavonoid türevinin yapısı, kimyasal ve fiziksel özellikleri

#### 4.2.1 Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ve bunların hazırlanışları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Özellikle asetonitril içerisinde hazırlanmış 0,1 M konsantrasyona sahip ve bütün susuz ortam çalışmalarını için destek elektrolit olarak kullanılan TBATFB içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük hazırlanmışlardır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0,0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir.



**Çizelge 4.2** Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
TBATFB*	0,1 M	1000	32,927 g	Asetonitril
KCl	0,1 M	500	3,727 g	Su
HCl	0,1 M	500	4,15 mL	Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 M	500	2,72 mL	Su
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g <sup>†</sup> 0,0211 g <sup>†</sup>	0,1 M KCl
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
3-Hidroksiflavon	1 mM	50	0,0119 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Kuersetin	1 mM	50	0,0169 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Morin	1 mM	50	0,0169 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Rutin	1 mM	50	0,0332 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Baikalin	1 mM	25	0,0072 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Apigenin	1 mM	25	0,0068 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Naringenin	1 mM	50	0,0136 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Prokain	1 mM	50	0,0136 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
NPDAS <sup>§</sup>	1 mM	50	0,0182 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB

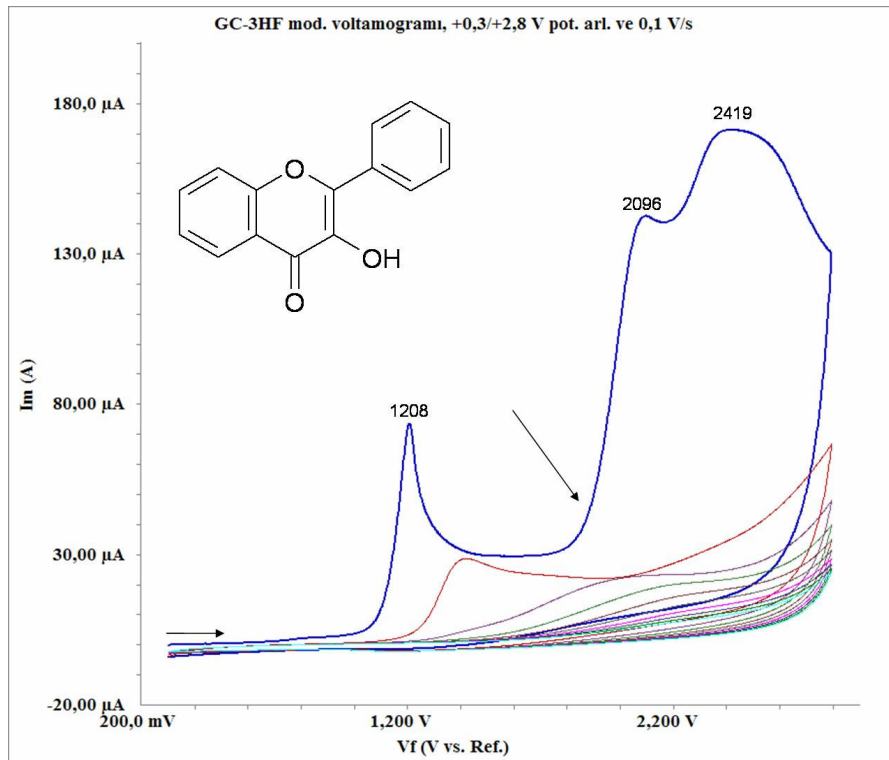
\* Tetrabütülamonyum tetrafloroborat

<sup>†</sup>EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

<sup>§</sup>Nitrofenil diazonyum tuzu

#### 4.2.2 3-Hidroksiflavin (3HF)

Çalışılan bütün flavon ve flavonol türevleri gibi temel flavonol yapısı olan 3-hidroksiflavin (3HF)'un GC elektrot yüzeyine modifikasyonu, +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak, alkol oksidasyon mantığına göre pozitif tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'deki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi 3HF, GC elektrot yüzeyine 3. döngüden itibaren tam olarak modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında 3 farklı yerde net pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



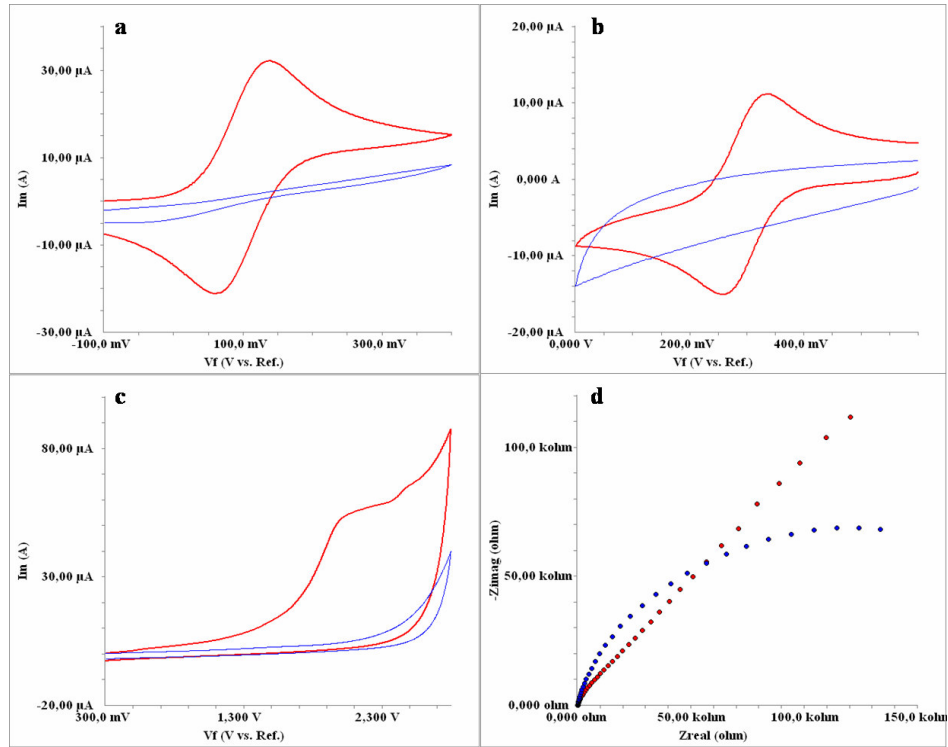
Şekil 4.3 3HF'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.3** 3HF modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

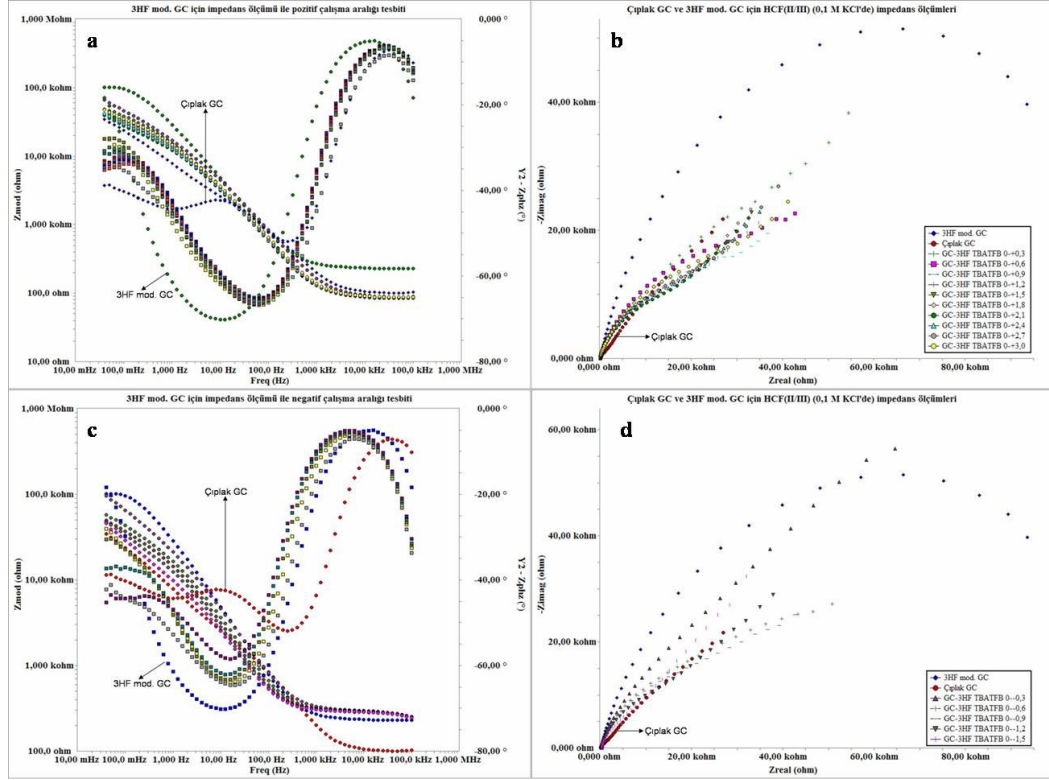
	<b>Pik Akımı (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>Pik Potansiyeli (mV)</b>
1. Pik	73,52	1208
2. Pik	142,6	2096
3. Pik	171,3	2419

GC elektrot yüzeyine 3HF modifikasyonu sonrası yüzey karakterizasyon işlemlerine geçilmiş ve bu amaçla CV kullanılarak susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren asetonitril çözeltisinde hazırlanan 1 mM ferrosen testi (Şekil 4.4-a) -0,1/+0,4 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında, sulu ortamda 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya BR tamponunda pH 2’de (her iki ortamda da hazırlanan çözelti ile alınan sonuçlar birbirine çok yakındır) hazırlanan 1 mM HCF (III) testi (Şekil 4.4-b) +0,6/0,0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında; destek elektrolit (0,1 M TBATFB içeren asetonitril çözeltisi) ortamında modifikasyon aralığında (Şekil 4.4-c) ve EIS kullanılarak 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanan 1 mM HCF (II/III) ortamında 100000/0,05 Hz frekans aralığında impedans (Şekil 4.4-d) ölçümleri yapılmıştır. Ferrosen ve HCF (III) ile CV’de yapılan testlerden görüldüğü gibi 3HF modifiye yüzey iletken değildir, yani elektron aktarımına izin verilmemektedir. GC yüzeyinde ferrosen ve HCF (III)’ın elektron aktarım hızı oldukça yüksek iken diğer yüzeylerde elektron aktarımı bloke edilmiştir. İmpedans ölçümleri de bu durumu desteklemiştir ki, yüzeyde belli bir dereceye kadar elektron aktarımını yasaklama yönünde direnç vardır. Yüzey karakterizasyon işlemlerinde elde edilen voltamogramlar için çakıştırılmak suretiyle verilen şekillerde koyu renkli olan çizgiler daima çıplak GC yüzeyinde alınan ölçümlere aittir. 3HF yapısında görülen

piklerin hangi gruplara ait olabileceği bölüm sonunda bütün maddeler için yapılan karşılaştırmalı değerlendirme ile verilecektir. Ayrıca yapılan değerlendirme ile 3HF'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ile ilgili reaksiyon mekanizması da yine bölüm sonunda verilecektir. CV ile yapılan modifikasyon ve yüzey karakterizasyon işlemleri ve impedans çalışmaları yanı sıra, modifiye yüzeyler elipsometri, temas açısı ve AFM yöntemleri ile de incelenmiş ve sonuçlar ayrıntılı bir şekilde ilgili kısımlarda verilmiştir. Modifiye yüzeyin kararlılığının ve kantitatif amaçlı kullanımının hangi aralıklar için mümkün olabileceğini belirlemek amacıyla, EIS kullanılarak pozitif ve negatif potansiyelerde destek elektrolit ortamında farklı potansiyel aralıklarında her tarama sonrası impedans ölçümleri yapılmak kaydıyla ölçümler alınmış ve sonuçlar üst üste çakıştırılmak suretiyle Bode ve Nyquist eğrileri şeklinde verilmiştir (Şekil 4.5).



**Şekil 4.4** 3HF'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz



**Şekil 4.5** 3HF modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,3-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,3-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,3-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,3-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

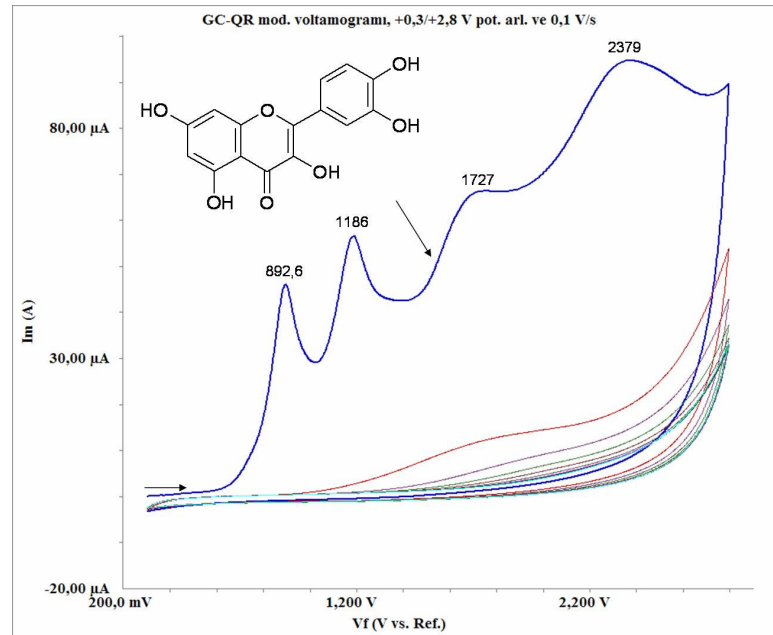
Elde edilen Bode ve Nyquist eğrilerine bakıldığında, modifikasyondan hemen sonra alınan impedans ölçümünün pozitif tarama için +3,0 V'a kadar yüzeyin bozulmadığını ifade ettiği görülmektedir. Aynı durum negatif taramada -1,5 V'a kadar belirlenmiştir. Burada çalışma aralığı için modifiye yüzeyi bozmayan impedans testi yapılmıştır, aynı test voltametrik olarak ferrosen ile de yapılabilirdi ama bu defa her seferinde yüzeye uygulanan potansiyel nedeni ile yüzey birkaç tarama sonunda bozulacaktı, bu nedenle çalışma aralığı tesbitinde yüzeye yaklaşık 10

mV gibi küçük bir potansiyel uygulaması ile tarama yapılabilen impedans testi çalışılmıştır.

Bundan sonraki kısımlarda anlatılacak olan analizlerde de 3HF için yapılan işlemlerin aynısını tekrarlanmış ve ilgili şekillerle ayrı ayrı verilmiştir. Modifikasyon aralıkları ve kullanılan bütün teknikler çalışılan tüm flavonoid türevleri için aynı olduğundan 3HF için anlatılan kısımlar diğer maddeler için tekrarlanmamıştır.

#### 4.2.2 Kuersetin (QR)

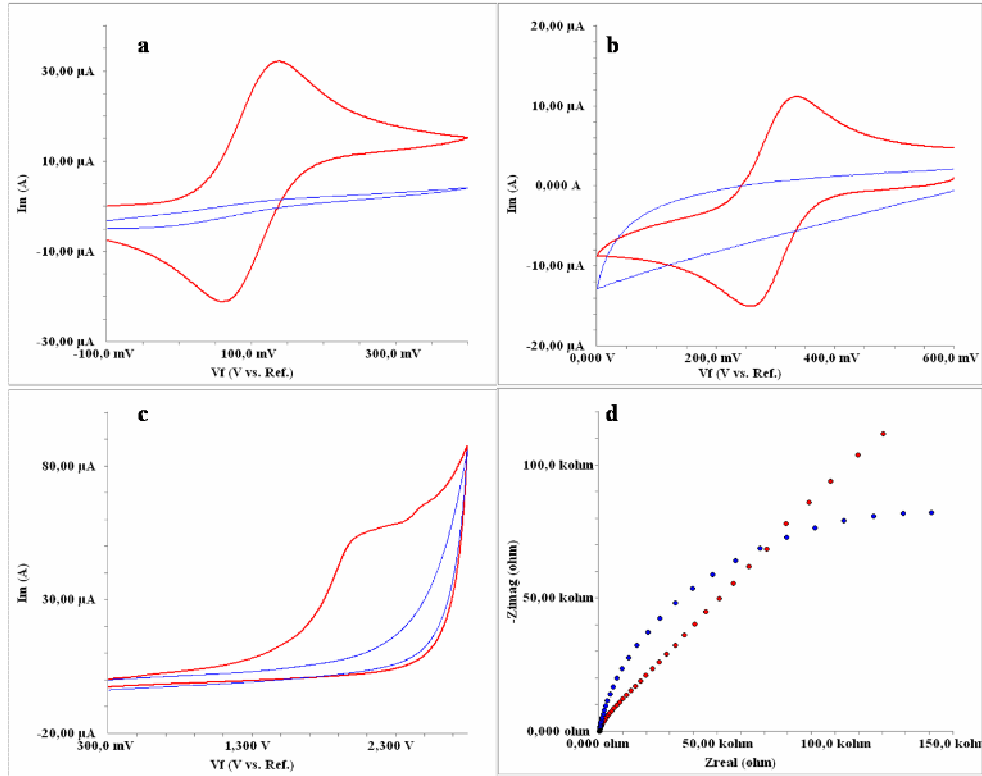
Şekil 4.6'daki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi QR, GC elektrot yüzeyine neredeyse 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında 4 farklı yerde net pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.



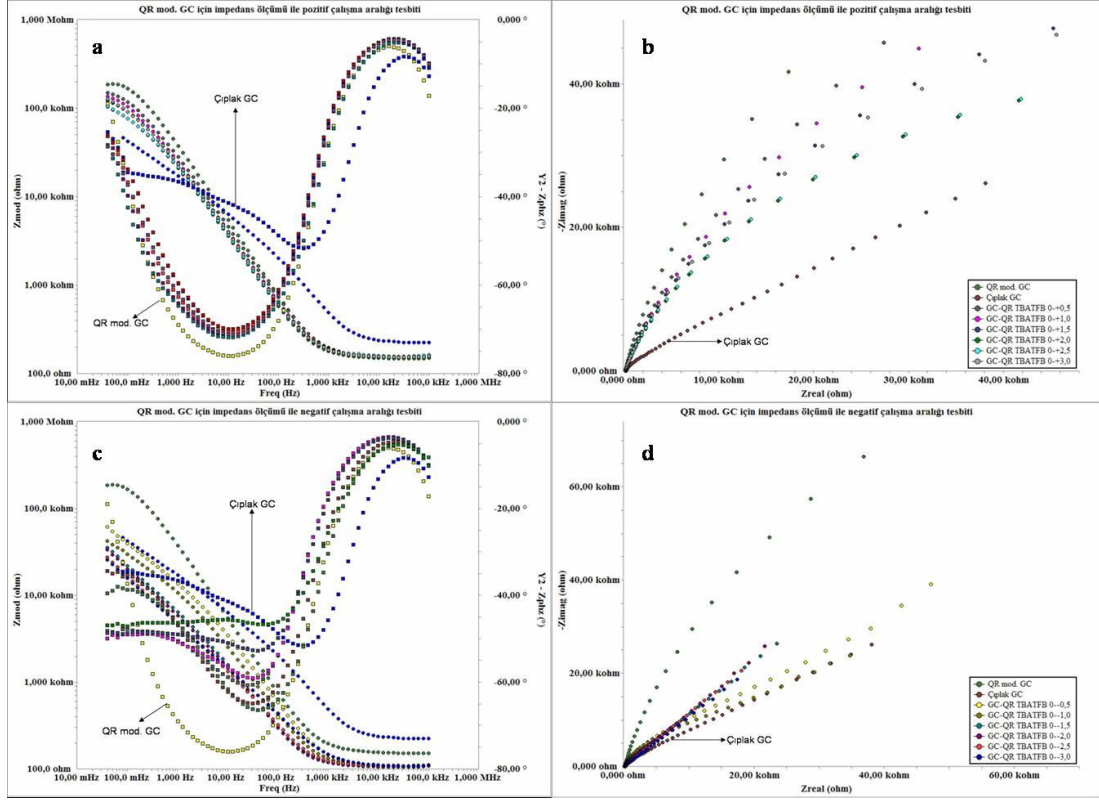
Şekil 4.6 QR'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.4** QR modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	46,06	892,6
2. Pik	56,61	1185
3. Pik	66,33	1727
4. Pik	94,70	2379



**Şekil 4.7** QR'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz

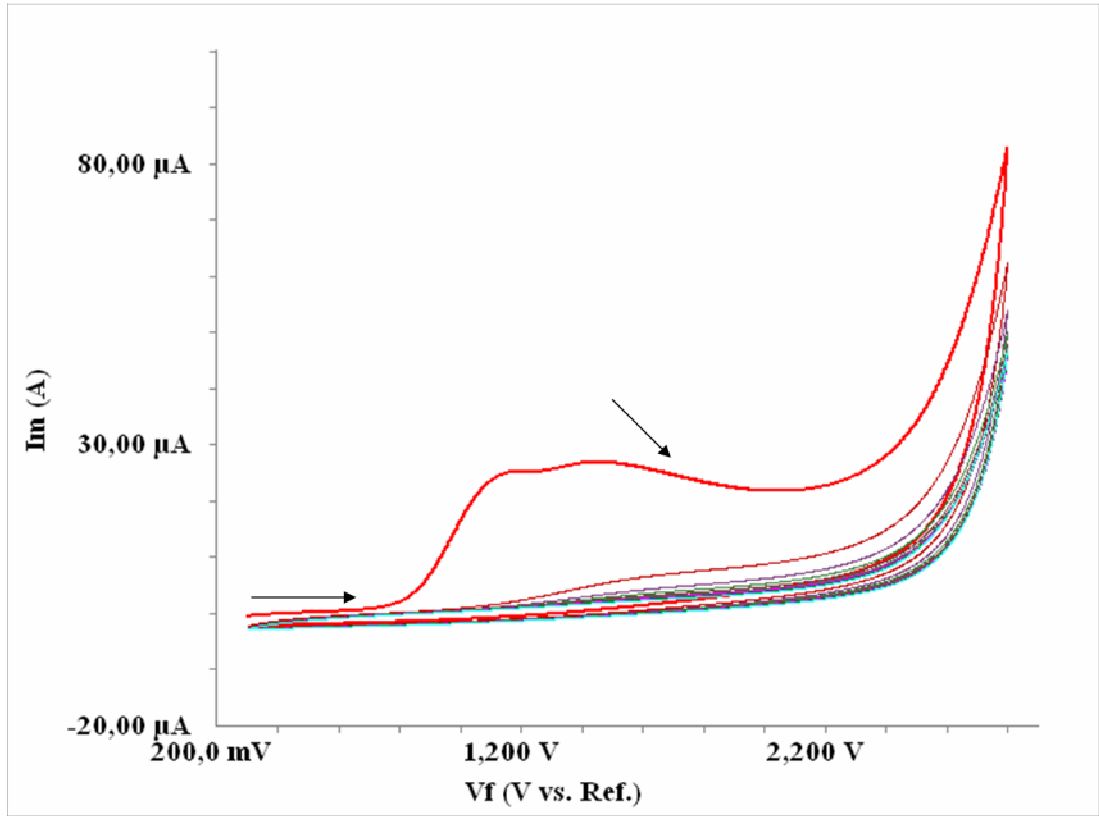


**Şekil 4.8** QR modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda QR'nin pozitif bölgede +3,0 V'a kadar negatif bölgede ise 3HF'de olduğu gibi -1,5 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.



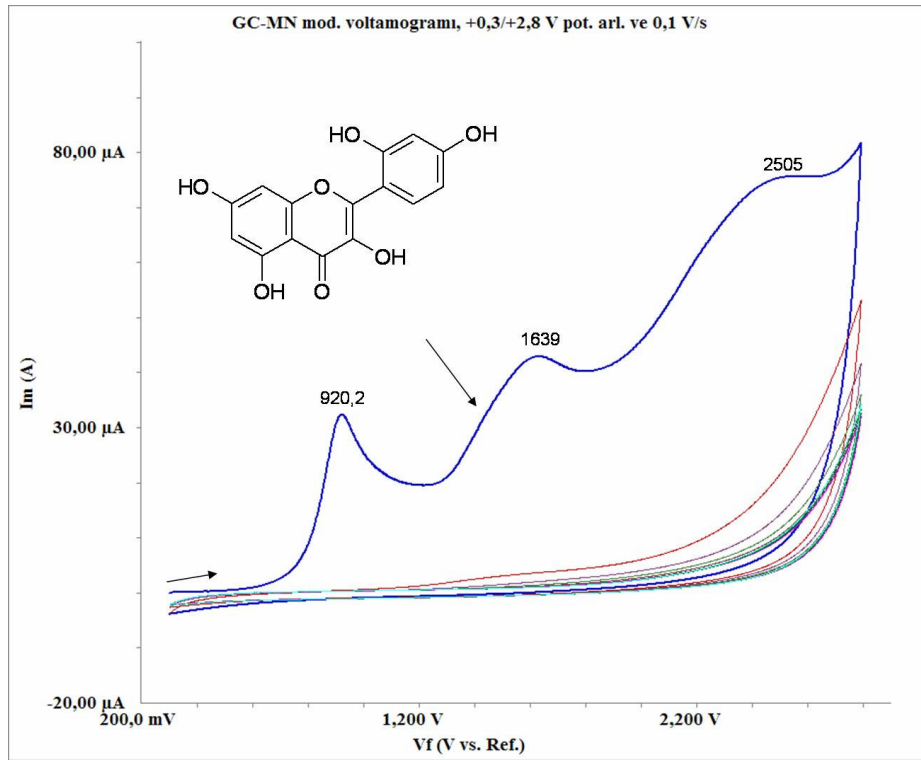
Bu kısımda başlangıçta sadece QR için yapılan bir çalışma bulunmaktadır. Çalışma TBATFB ortamında hazırlanan kuersetin çözeltisi yüzeye modifiye olurken GC yüzeyinin modifikasyon öncesi oksidasyona uğrayıp uğramadığının tesbiti için yapıldı. Eğer yüzey önce TBATFB ile etkileşiyor ve sonra QR modifiye oluyorsa önce TBATFB ile tarayıp modifiye ettiğimizde yine aynı sonucu vermeliydi ama Şekil 4.9'da görüldüğü gibi durum böyle olmadı. Buda bize destek elektrolitin modifikasyonu olumsuz etkilemediğini gösterdi. Tabiki sonuçta QR için yapılan bu deneme diğer türler içinde yapıldı ve aynı sonuçlar elde edildi.



Şekil 4.9 TBATFB ile +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında yüzey taraması yapıldıktan sonra 10 döngülü QR modifikasyonu

### 4.2.3 Morin (MN)

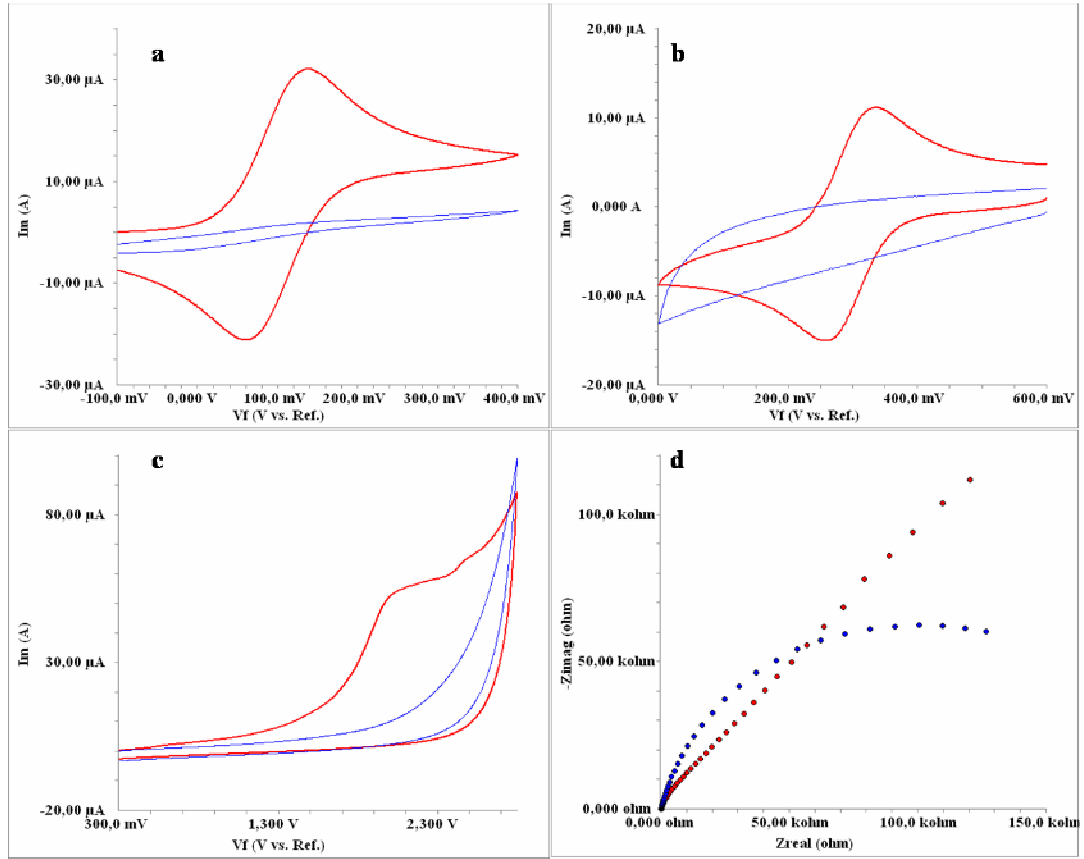
Şekil 4.10'daki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi MN GC elektrot yüzeyine 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında 3 farklı yerde net pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.



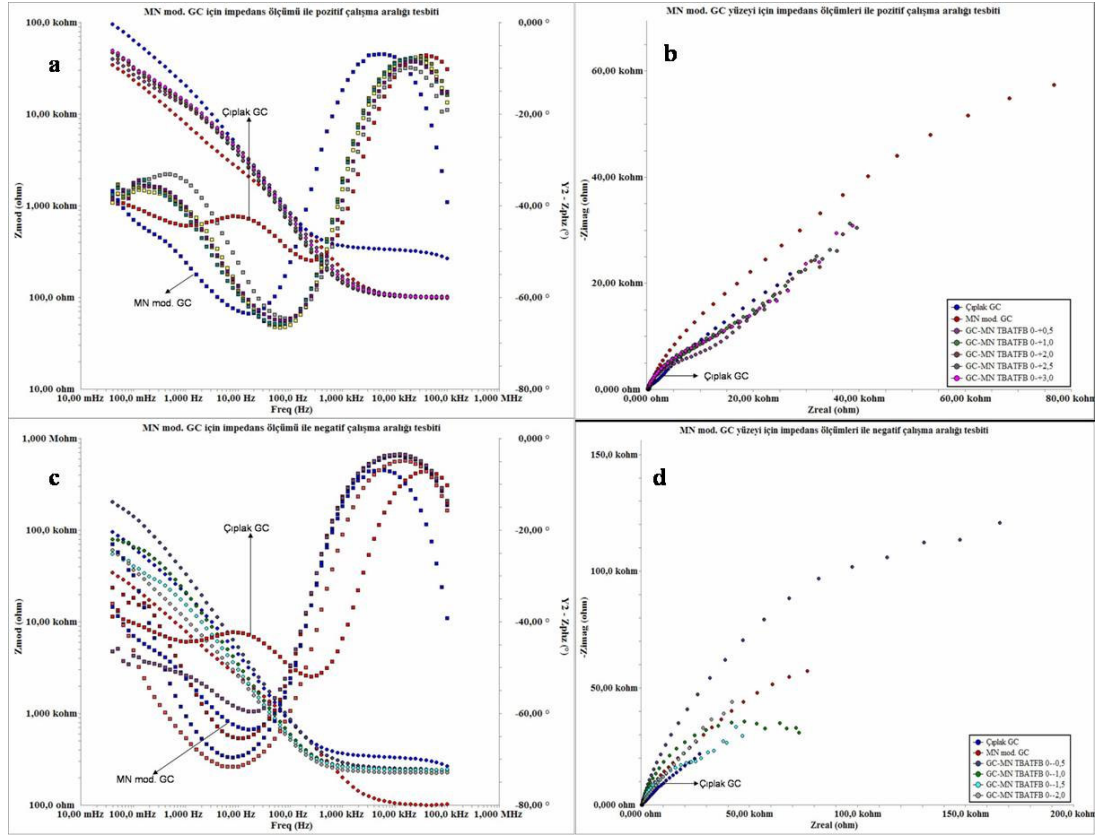
Şekil 4.10 MN'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.5** MN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	<b>Pik Akımı (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>Pik Potansiyeli (mV)</b>
1. Pik	32,40	920,2
2. Pik	42,90	1639
3. Pik	75,45	2505



**Şekil 4.11** MN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi, -0,1/+0,4 V ve 100 mV/s **b)** HCF (III) testi, +0,6/0,0 V ve 100 mV/s **c)** TBATFB testi, +0,3/+2,8 V ve 100 mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi, 100000/0,05 Hz

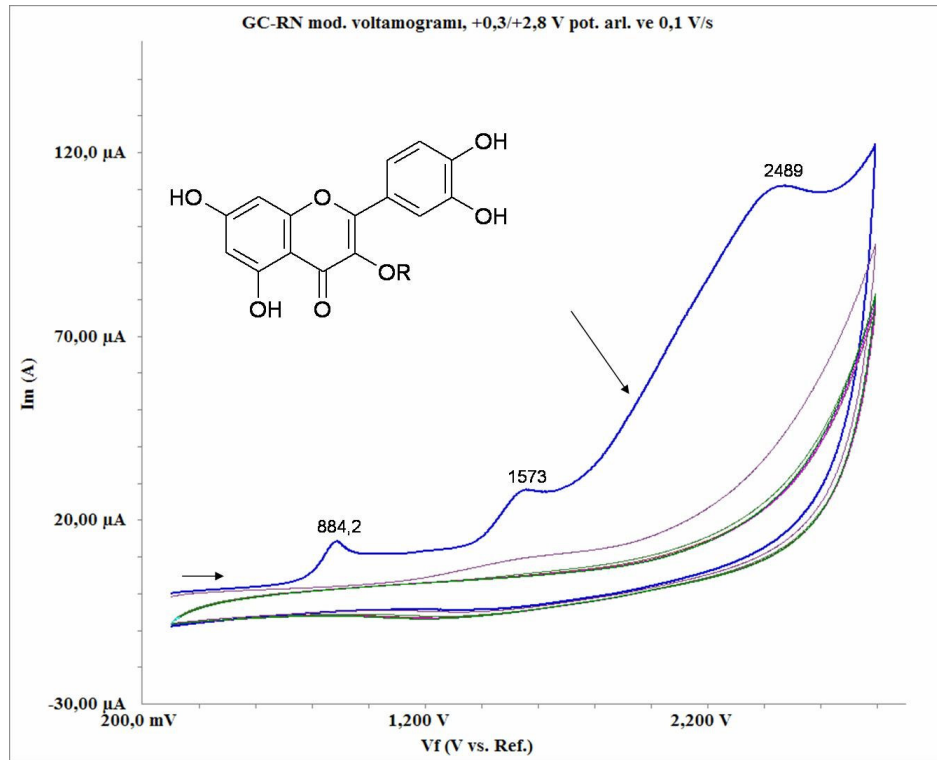


**Şekil 4.12** MN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-2,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-2,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda MN'in pozitif bölgede yaklaşık +2,0 V'a kadar negatif bölgede ise -1,0 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.

#### 4.2.4 Rutin (RN)

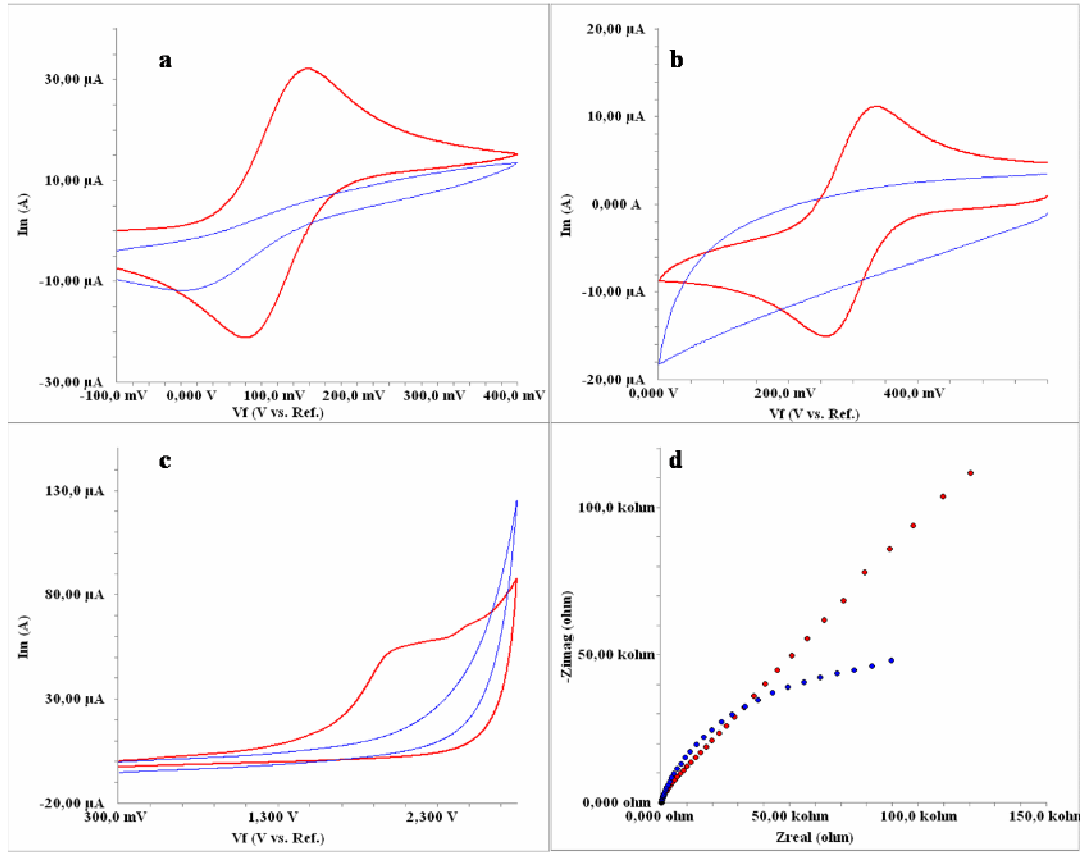
Şekil 4.13'deki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi RN GC elektrot yüzeyine 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında 3 farklı yerde net pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



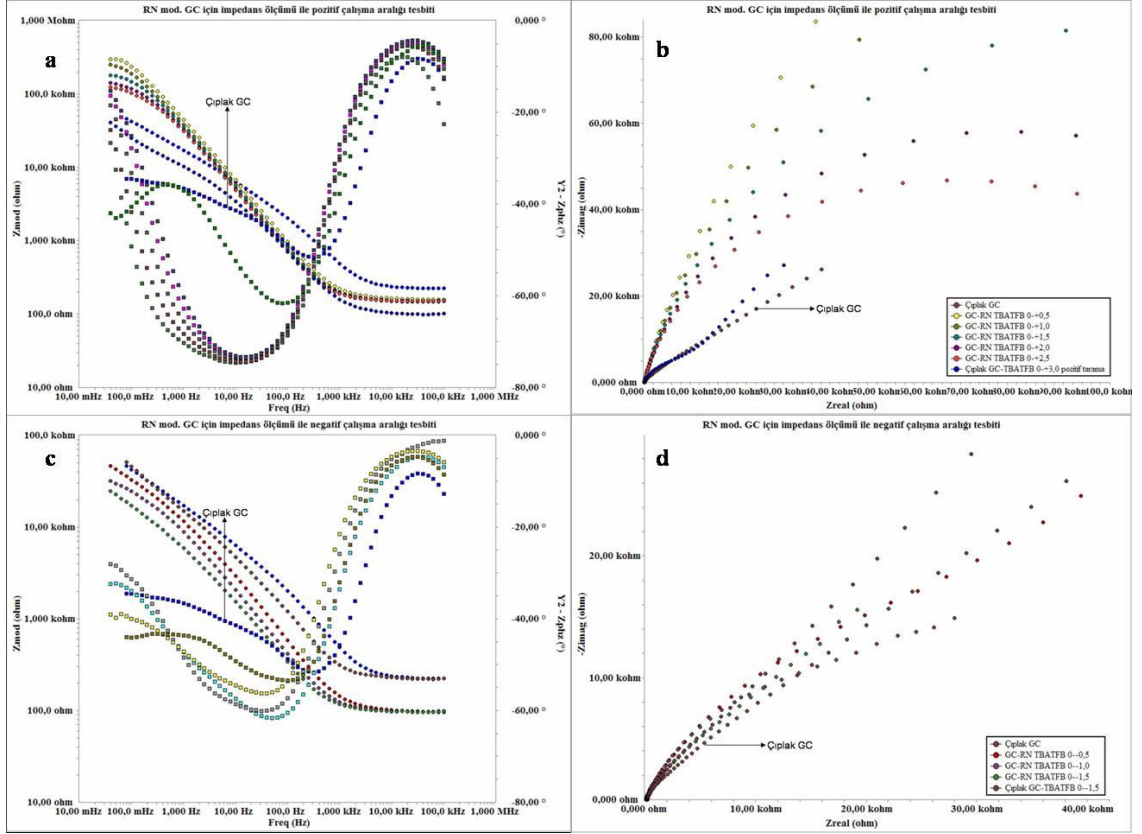
Şekil 4.13 RN'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.6** RN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	<b>Pik Akımı (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>Pik Potansiyeli (mV)</b>
1. Pik	14,24	884,2
2. Pik	28,14	1573
3. Pik	110,8	2489



**Şekil 4.14** RN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz

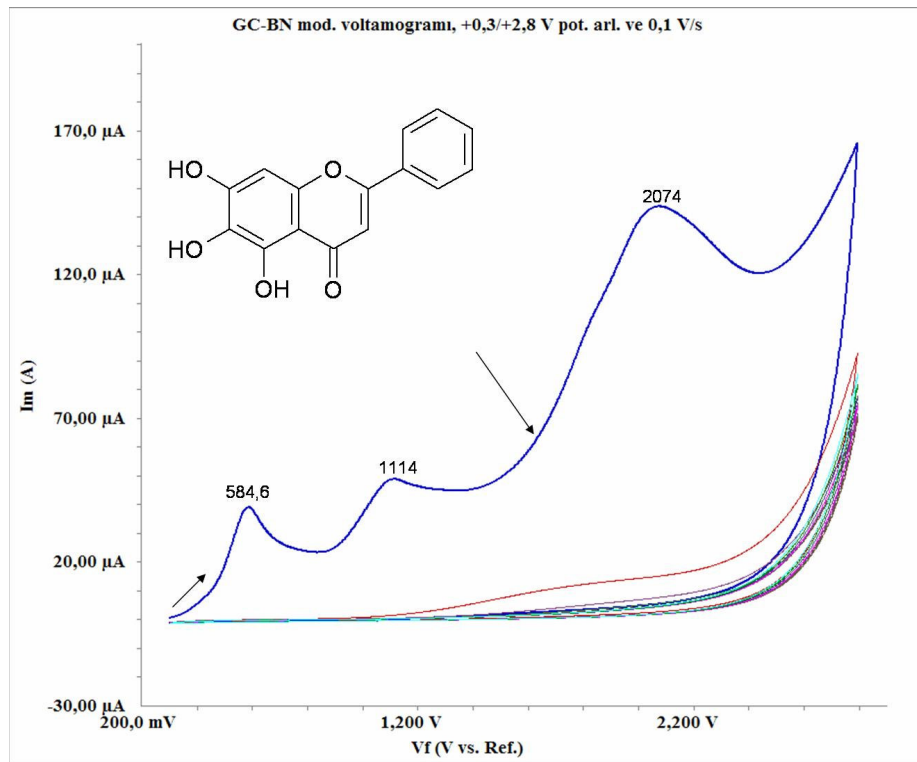


**Şekil 4.15** RN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda RN'nin pozitif bölgede yaklaşık +2,5 V'a kadar negatif bölgede ise -1,5 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.

#### 4.2.5 Baikalin (BN)

Şekil 4.16'daki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi BN GC elektrot yüzeyine 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında 3 farklı yerde net pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.7'da verilmiştir.

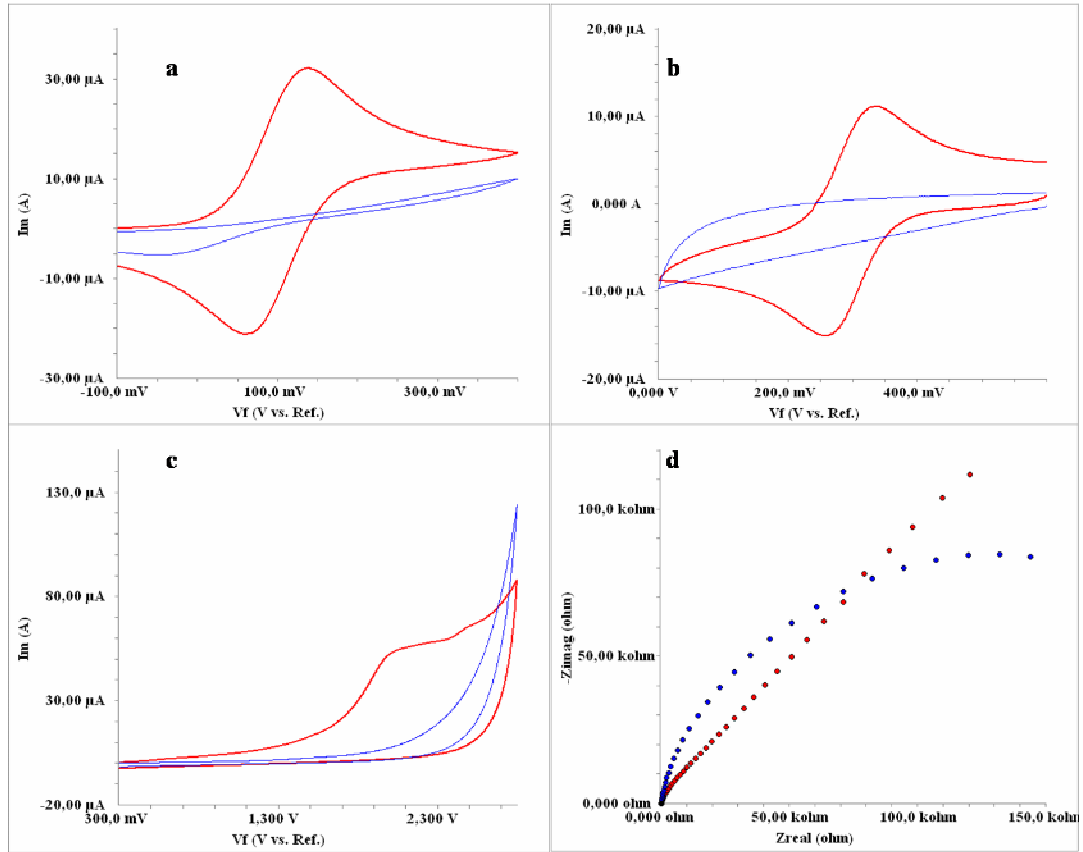


Şekil 4.16 BN'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

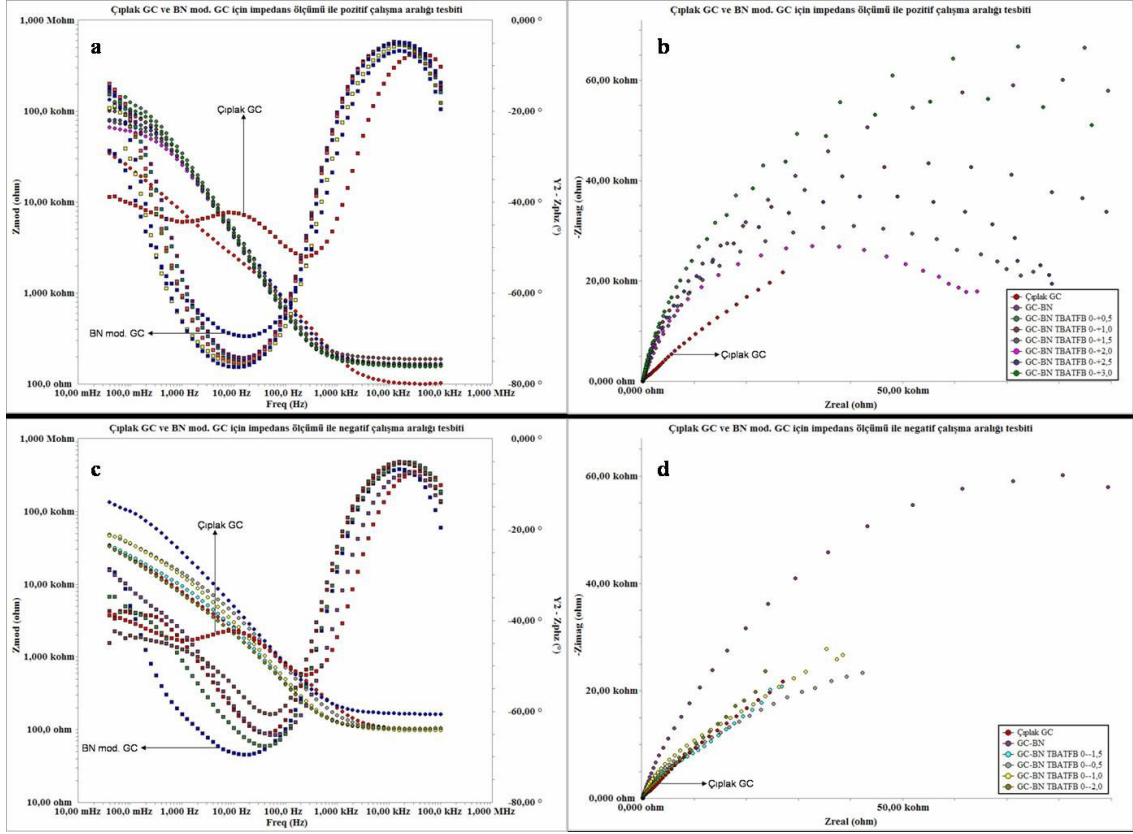


**Çizelge 4.7** BN modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	39,12	584,6
2. Pik	48,86	1114
3. Pik	143,7	2074



**Şekil 4.17** BN'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz

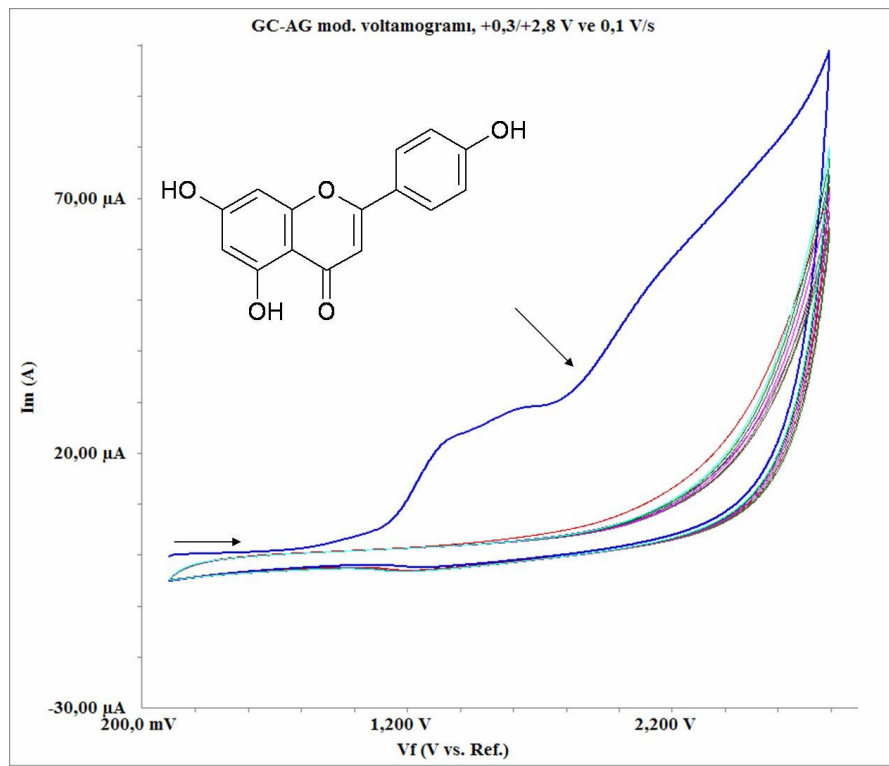


**Şekil 4.18** BN modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-2,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-2,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda BN'in pozitif bölgede yaklaşık +3,0 V'a kadar negatif bölgede ise -0,5 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.

#### 4.2.6 Apigenin (AG)

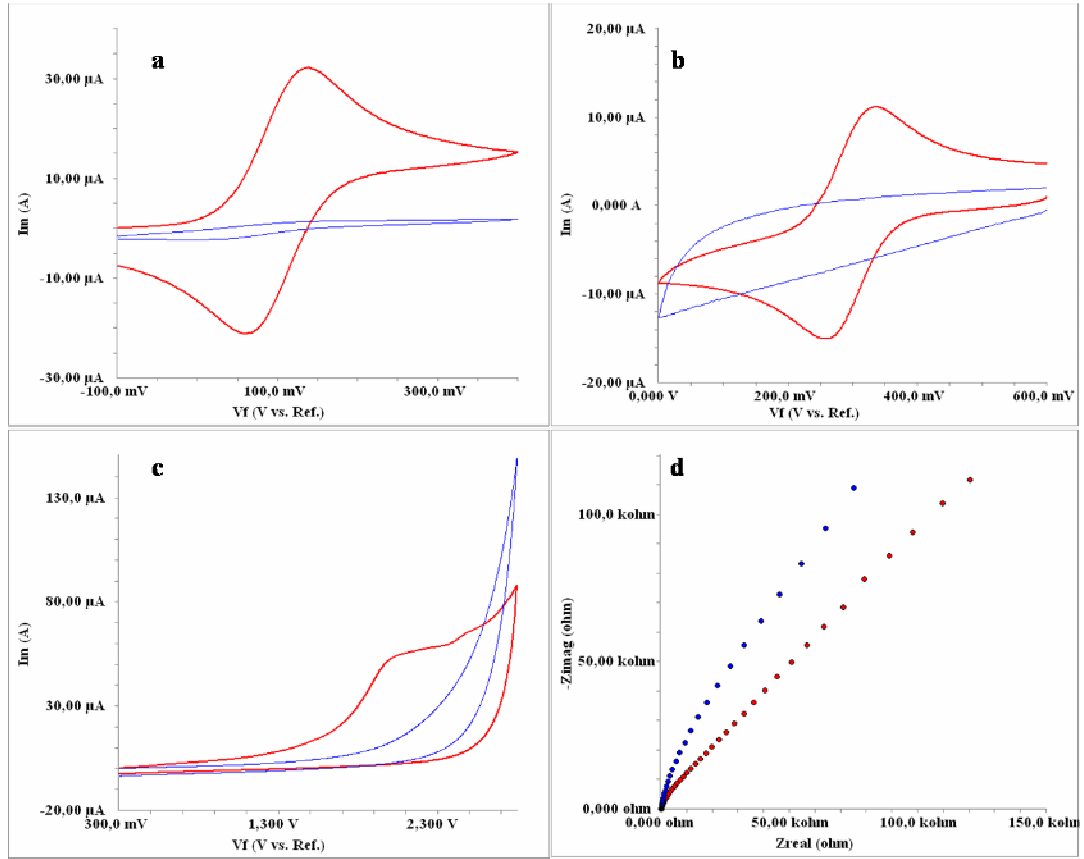
Şekil 4.19'daki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi AG GC elektrot yüzeyine 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında zayıfta olsa belirlenen pik potansiyelleri ve pik akımları çizelge 4.8'de verilmiştir.



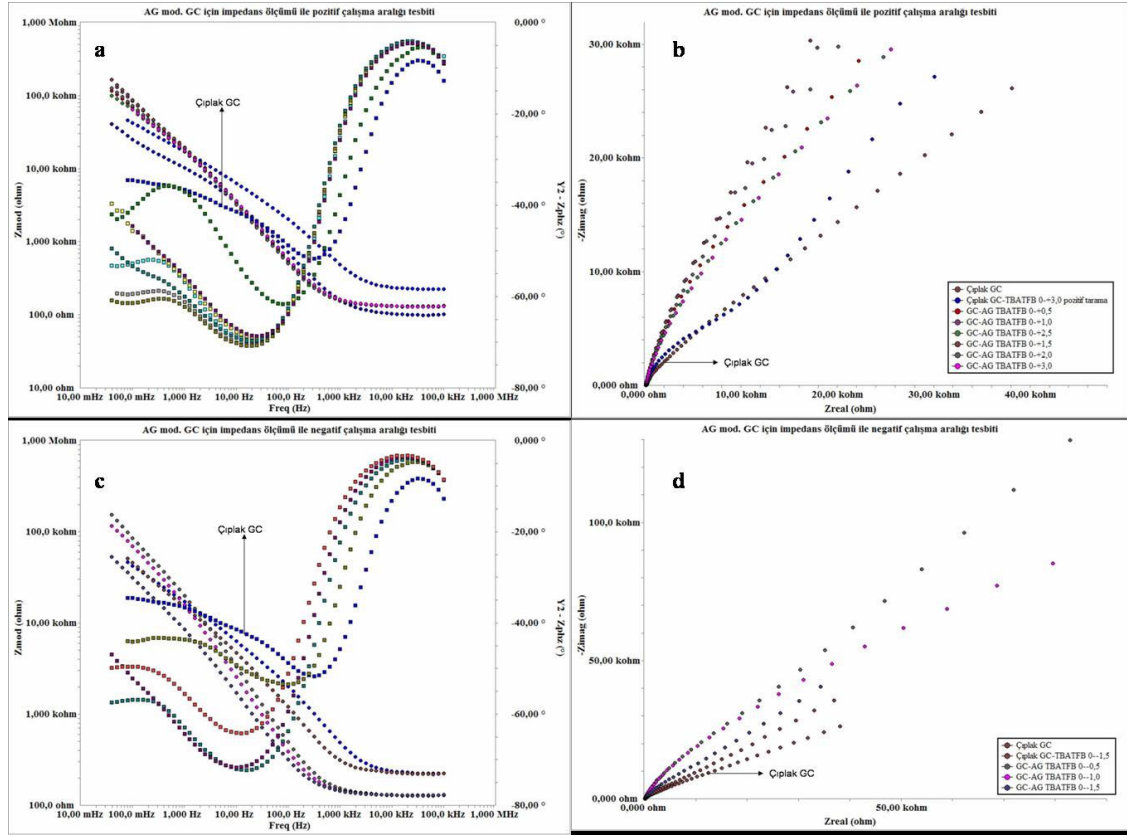
Şekil 4.19 AG'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.8** AG modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	22,18	1340
2. Pik	29,80	1620
3. Pik	51,44	2250



**Şekil 4.20** AG'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz

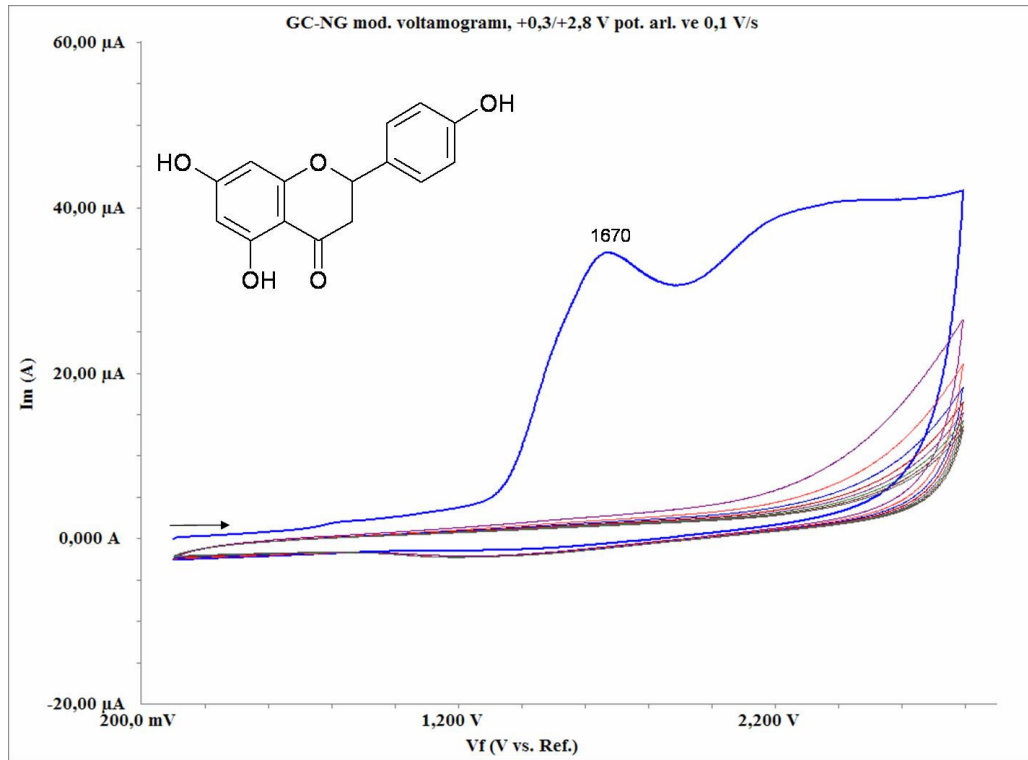


**Şekil 4.21** AG modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri, **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-1,5 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda AG'nin pozitif bölgede yaklaşık +2,5 V'a kadar negatif bölgede ise -0,5 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.

#### 4.2.7 Naringenin (NG)

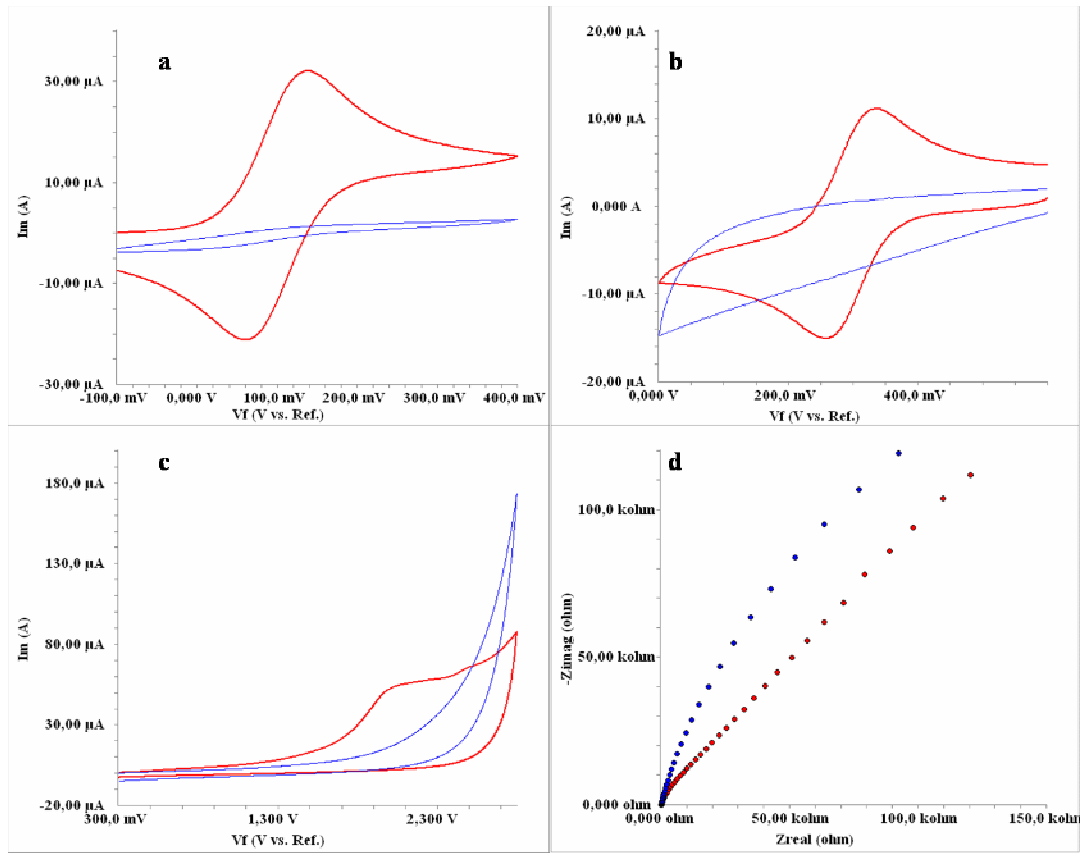
Şekil 4.22'deki modifikasyon voltamogramından görüldüğü gibi NG, GC elektrot yüzeyine 2. döngüden itibaren modifiye olmaktadır. Modifikasyon sırasında iki farklı yerde pik gözlenmiştir, voltamogramdan okunan bu pikler için pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.



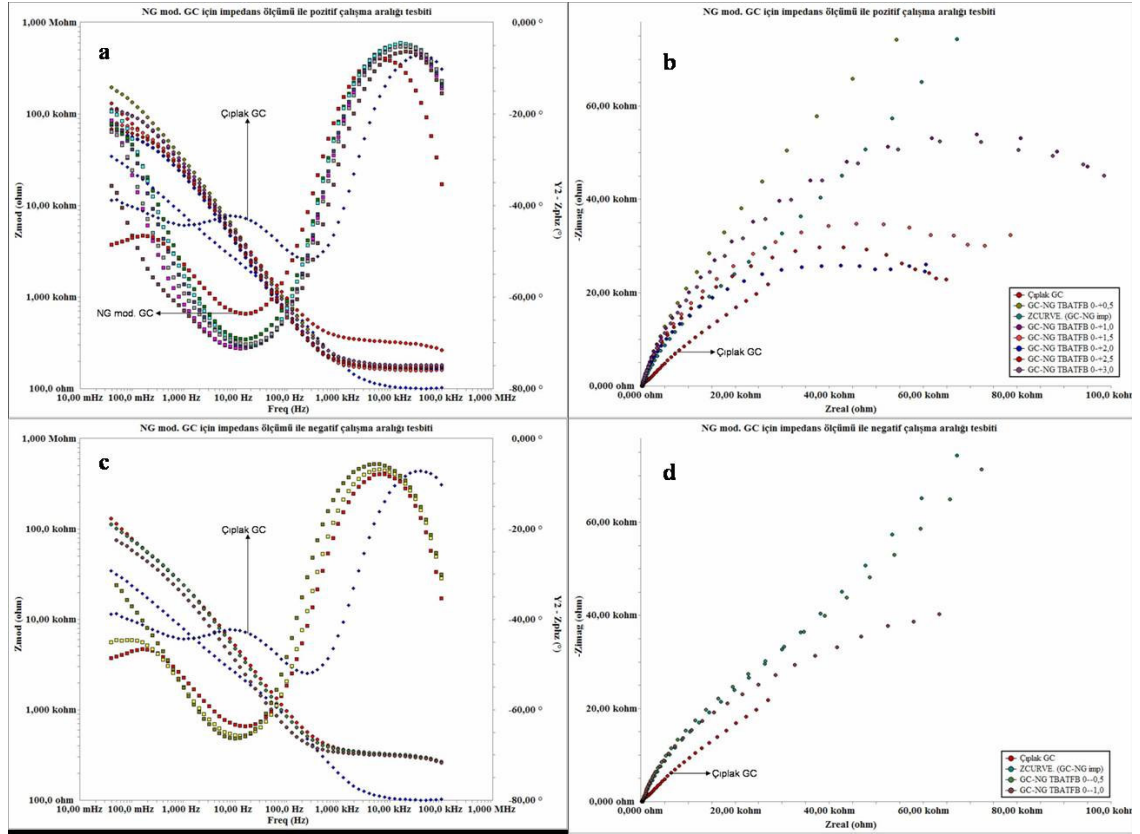
Şekil 4.22 NG'nin GC yüzeyine +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı

**Çizelge 4.9** NG modifikasyonu sonucu elde edilen voltamogramdan okunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	34,50	1670
2. Pik	38,15	2410



**Şekil 4.23** NG'nin GC yüzeyine modifikasyonu sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri, **a)** ferrosen testi,  $-0,1/+0,4$  V ve  $100$  mV/s **b)** HCF (III) testi,  $+0,6/0,0$  V ve  $100$  mV/s **c)** TBATFB testi,  $+0,3/+2,8$  V ve  $100$  mV/s **d)** HCF (II/III) ile EIS testi,  $100000/0,05$  Hz



**Şekil 4.24** NG modifiye GC yüzeyinin TBATFB destek elektrolit ortamında pozitif ve negatif değişik potansiyel aralıklarında CV ile taramalarından sonra impedans ölçümleri sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri **a)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **b)** 0/+0,5-0/+3,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri **c)** 0/-0,5-0/-1,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Bode eğrileri **d)** 0/-0,5-0/-1,0 aralığında taramalar sonrası impedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, 100000/0,05 Hz

Çalışma aralığı ve kararlılık tesbiti için yapılan çalışmalar sonucunda NG'in pozitif bölgede yaklaşık +3,0 V'a kadar negatif bölgede ise -1,5 V'a kadar kararlı olduğu tesbit edilmiştir.



### **4.3 Modifiye Yüzeyler için Temas Açısı Ölçümleri**

Temas açısı ölçümleri G-III model Contact Angle Meter (Kernco Instrument Co. Inc. El Paso, TX) ile yapılmıştır. Pozitif yönde potansiyel taraması ile elde edilen 3HF-GC, QR-GC, BN-GC ve NG-GC yüzeyleri (burada MN ve RN, QR özelliğinde oldukları ve AG'nin de NG özelliğinde olduğu düşünülerek ölçümlerde kullanılmamışlardır) yaklaşık 1 cm çapında ve 3 mm kalınlığında dairesel Tokai GC 20 camsı karbon materyaller üzerinde hazırlanmıştır. Otomatik şırıngalar yardımıyla sıvılar yüzeyin tam ortasına ve modifikasyonun olduğu bölgeye damlatılmak üzere cihaz monitöründen gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra, sıvı damlalarının tam ortaya gelmeme ihtimalinden dolayı temas açıları hem soldan, hem de sağdan olmak üzere ölçüm yapılmıştır. Temas açıları dört ölçümün ortalama değeri ve sağdan ve soldan alınan ölçümlerin ortalaması olarak alınmıştır.

Çıplak GC, 3HF-GC, QR-GC, BN-GC ve NG-GC yüzeylerine ait ölçülen temas açıları Çizelge 4.10'de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi yalın GC ile modifiye yüzeylerin temas açıları birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum yüzeylerin modifiye olduğunu gösteren diğer bir karakterizasyon verisidir. Temas açısı deneyleri, modifiye yüzeylerin kendine özgü özelliklerini ortaya çıkarmış olup, yalın GC yüzeyinden farklı özellikler taşıdıklarını göstermektedir.

Temas açısı tekniğinde modifiye bir yüzeye damlatılan bir sıvının hangi oranda bir daire oluşturduğu görülebilmektedir. Eğer yüzeye damlatılan su ise (ki bizim çalışmalarımızda su kullanılmıştır) modifiye yüzeyin ne derece (birbirleri

arasında kıyaslanarak) hidrofilik veya hidrofobik özellikte olduğu belirlenebilir. Yapılan ölçümlerde çıplak GC yüzeyinin temas açısına bakıldığında oldukça hidrofobik (temas açısı  $90^\circ$ 'ye yaklaştıkça hidrofobik olma özelliği artmaktadır) bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. İncelediğimiz flavonoidlerde ise modifiye yüzeyde yapısında hiçbir fonksiyonel grup bulundurmayan 3HF diğer türevlere göre oldukça hidrofobik çıkmıştır. Bu durum 3HF dışındaki flavonoid türevlerinin yapılarında bulunan –OH gruplarından dolayı su ile hidrojen bağları oluşturarak daha hidrofilik olmaktadır şeklinde yorumlanmıştır (Çizelge 4.10).

#### ***4.4 Modifiye Yüzeyler için Elipsometri Ölçümleri***

Elipsometri tekniği ile yüzeylerin kalınlıkları ölçülmüş ve üç boyutlu görüntüleri elde edilmiştir. Nanofilm EP3 (Almanya) model Elipsometre ile modifiye yüzeylerin, 532 nm dalga boyunda ve ışının gelme açısının  $73^\circ$  olduğu değerlerde optik kalınlıkları ölçülmüştür. Kalınlık ölçümlerinde dört bölgeli otomatik sıfırlama prosedürü (four-zone auto-nulling procedure) kullanılmıştır. Yaklaşık  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  büyüklüğünde bir alanda ölçümler yapılmıştır. Uygulanan modelde camı karbon için (grafit olarak modelleme yapılmıştır) gerçek kırılma indisi  $n= 3,0841$  ve ekstinsiyon katsıyısı  $k= 1,7820$ ; yüzeye bağlanan organik film için  $n=1,46$  ve  $k=0$ ; hava için  $n=1$  ve  $k=0$  değerleri alınmıştır.

Elipsometre ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen üç boyutlu yüzey görüntüleri ve film kalınlıkları Şekil 4.25'de verilmiştir. Elipsometre ölçümleri ve yüzey görüntüleri, camı karbon yüzeyinde hazırlanan film kalınlıklarının

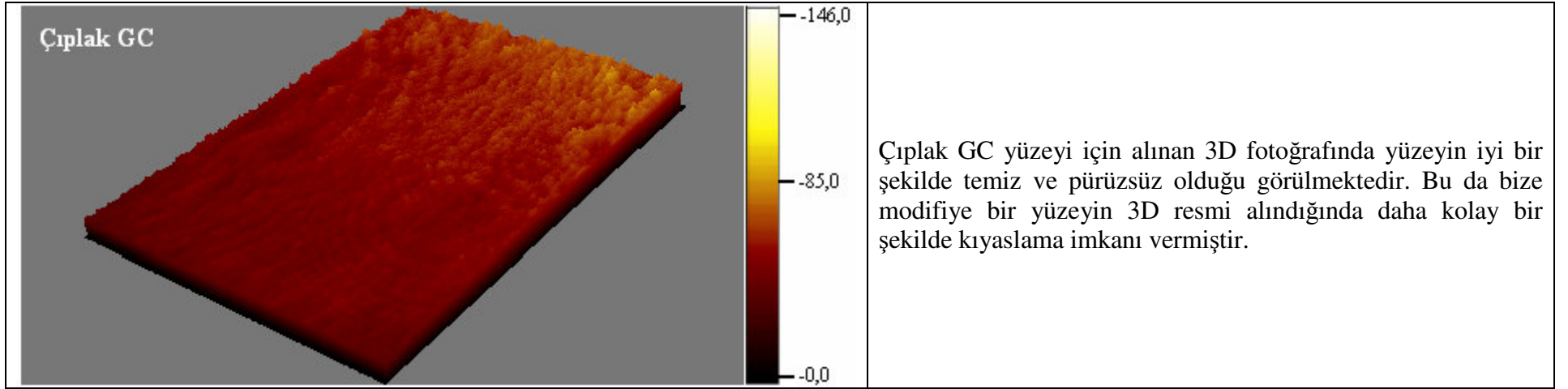
tekrarlanabilirliğinin ve yüzey homojenliğinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Görüntülerde yüzeylerin film kalınlıklarının farklı noktalarda çok farklılık gösterdiği şeklinde bir kanaat oluşabilir ancak, bu durum film kalınlığındaki farklılıktan ziyade GC yüzeyinin bazı kısımlarının pürüzlü olmasından ileri gelmektedir.

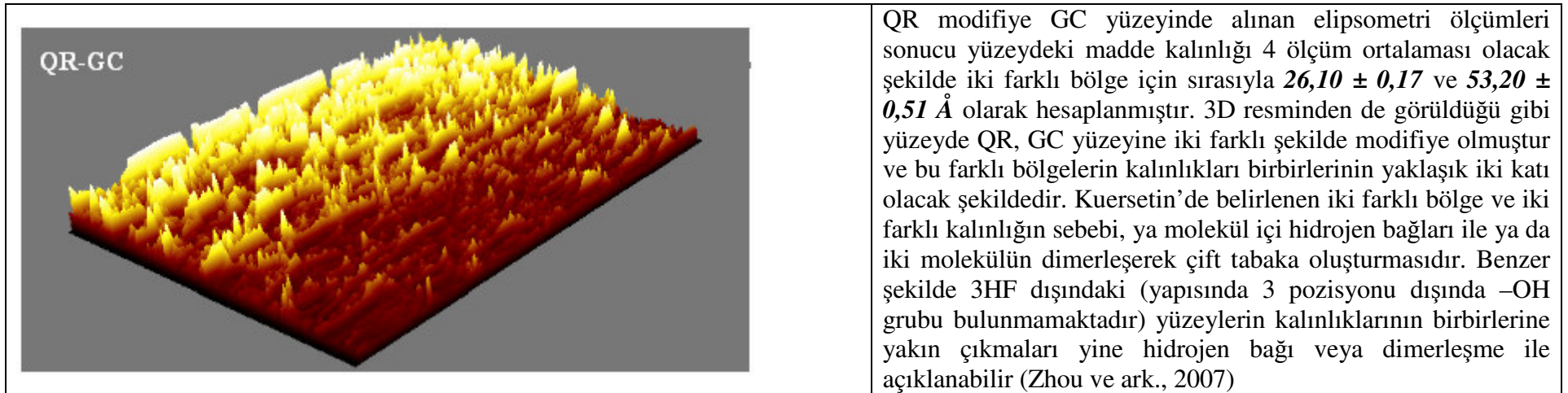
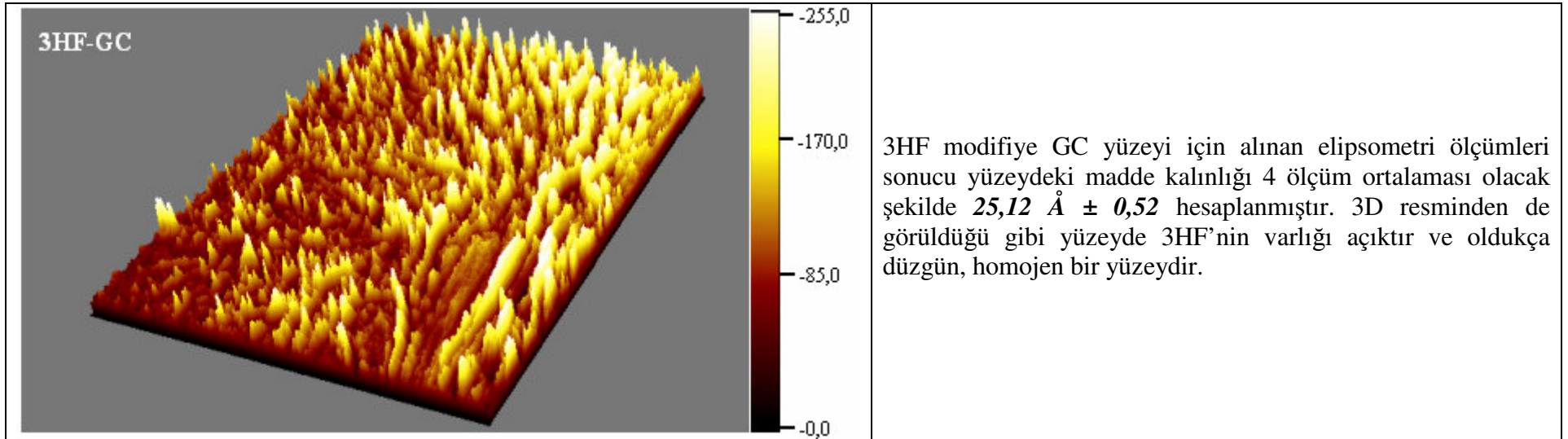
Elipsometri tekniğinde katı yüzey üzerine farklı açılarda gönderilen ışığın yansımaları sonucu alınan cevapların değerlendirilmesi söz konusudur. Bu sayede yüzeylerin kalınlıkları nanometre seviyesinde belirlenebilmektedir. Diğer bazı optik özelliklerinde tesbit edilebildiği bu teknik sayesinde farklı yüzeylerin kıyaslanabilmesi mümkündür. Modifiye yüzeyler için elipsometri tekniği kullanılırken öncelikle modifiye olmamış çıplak yüzey için ölçümler alınır ve sonra sırasıyla modifiye yüzeyler için kalınlık ölçümleri yapılır, istenirse 3D resimleri alınarak sağlıklı bir karşılaştırma yapılır. Yaptığımız elipsometri ölçümleri hem CV ile ve hem de diğer spektroskopik tekniklerle yaptığımız yüzey karakterizasyon deney sonuçları ile örtüşmektedir. Bu teknikte bize GC yüzeyinin kullandığımız flavonoid türevleri ile modifiye edildiğini göstermiştir (Şekil 4.25).

**Çizelge 4.10** Temas Açısı (Contact Angle) Metodu ile Bazı Flavon ve FlavonoidlerinYüzey Karakterizasyonu

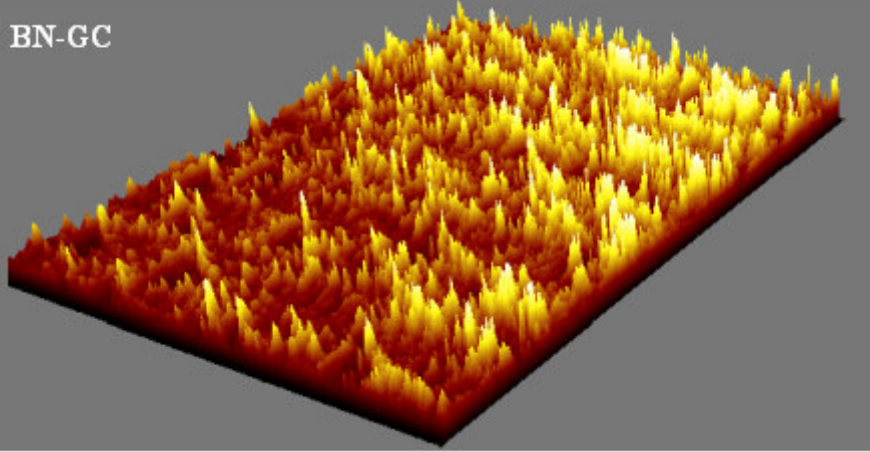
Yüzey Adı	Damlatılan Sıvı	Temas Açısı (°)	Özelliği
<b>Çıplak GC</b>	Su	86,00 ± 0,50	Çıplak GC yüzeyi su damlası için oldukça hidrofobik bir durum sergilemiş ve temas açısı yüksek çıkmıştır.
<b>3HF-GC</b>	Su	66,55 ± 4,85	Yapısındaki fenil halkalarının uçlarında herhangi bir fonksiyonel grup bağlı olmayan 3HF'nin de temas açısı yüksektir ve diğer flavonoid türevlerine göre daha hidrofobik, suya göre ise daha hidrofildir.
<b>QR-GC</b>	Su	30,59 ± 2,56	Yapısındaki fenil halkalarına bağlı –OH fonksiyonel grupları bulunduran QR hem çıplak GC yüzeyine ve hem de 3HF yüzeyine göre daha hidrofildir.
<b>BN-GC</b>	Su	31,00 ± 0,35	QR ile benzer özellik göstermiş ve çıplak GC ve 3HF yüzeylerine göre daha hidrofilik çıkmıştır.
<b>NG-GC</b>	Su	41,40 ± 0,30	C halkasında çift bağ bulunmayan NG'de QR ve BN'ye göre daha az –OH grubu bağlı bulunmaktadır. Bu da NG'nin QR ve BN'den daha hidrofobik olmasına neden olmuştur.

**Şekil 4.25** Kullanılan 7 farklı flavonoid türevi için Elipsometre ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri



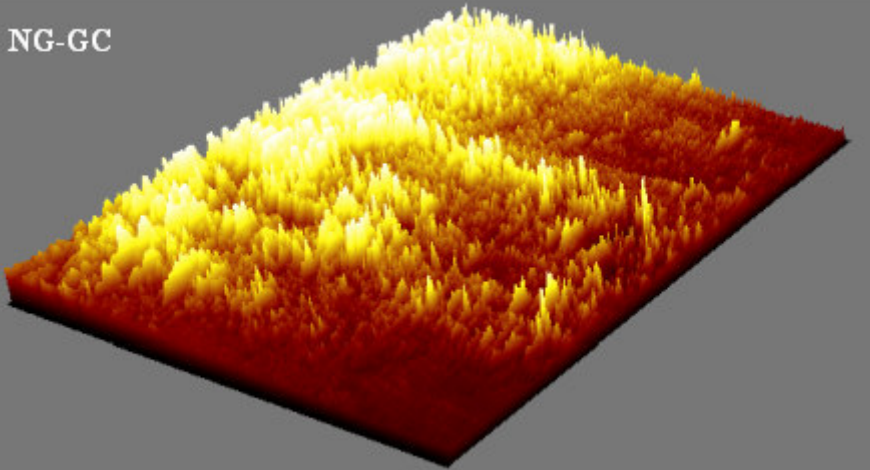


BN-GC



BN modifiye GC yüzeyi için alınan elipsometri ölçümleri sonucu yüzeydeki madde kalınlığı 4 ölçüm ortalaması olacak şekilde  $61,62 \pm 0,87 \text{ \AA}$  hesaplanmıştır. 3D resminden de görüldüğü gibi yüzeyde BN'nin varlığı açıktır ve oldukça düzgün, homojen bir yüzeydir. Burada da 3HF'den kalın bir yüzey vardır ve bu molekül içi oluşabilecek hidrojen bağlarından dolayı yüzeyde BN'nin çift tabaka oluşturması ile açıklanabilir.

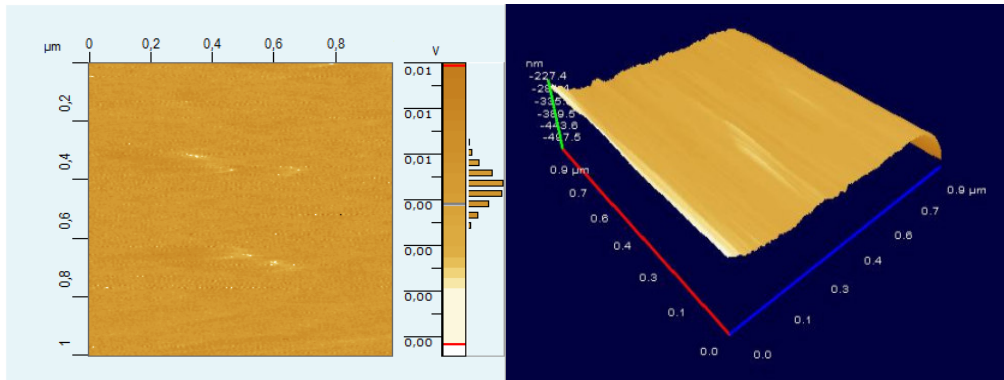
NG-GC



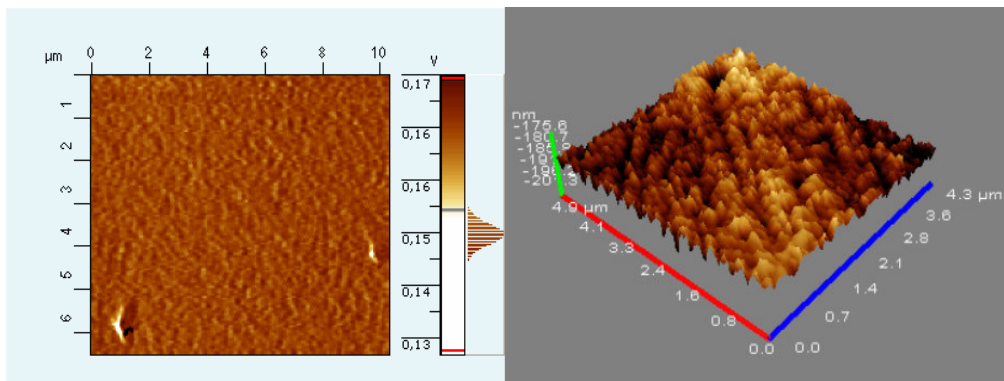
NG modifiye GC yüzeyi için alınan elipsometri ölçümleri sonucu yüzeydeki madde kalınlığı 4 ölçüm ortalaması olacak şekilde  $62,58 \pm 0,82 \text{ \AA}$  hesaplanmıştır. 3D resminden de görüldüğü gibi yüzeyde NG'nin varlığı açıktır ve oldukça düzgün, homojen bir yüzeydir. Burada da 3HF'den kalın bir yüzey vardır ve bu molekül içi oluşabilecek hidrojen bağları yanı sıra C halkasının çift bağ olmayan kısmından açılma ihtimali ile de (ki bu sayede molekül daha kalın bir yüzey olarak görünebilir) açıklanabilir.

#### 4.5 Modifiye Yüzeyler için AFM Denemeleri

Atomik kuvvet mikroskopi ile yapılan çalışmalar NanoMagnetics-Bilkent/Ankara şirketinde yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda flavonoid modifiye yüzeylerin çıplak GC yüzeyinden çok farklı oldukları açıkça ortaya koyulmuştur. Bu da bizim için kullandığımız diğer teknikler yanında maddelerimizin yüzeyde olduğunu ispat eden mikroskopik bir teknik olmuştur. Ölçümler bütün türler için *Tapping* modda alınmış ve  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  bir alan taranmıştır. Sonuçlar aşağıda Çıplak GC, 3HF-GC, QR-GC, MN-GC, RN-GC, BN-GC, AG-GC ve NG-GC sırasıyla verilmiştir. Çalışmada derinlik ölçülmeye çalışılmış ama çokta başarılı olunamamıştır. Elipsometri çalışmalarından yüzeydeki filmin kalınlıkları ölçülebildiği için AFM ile ölçülebilecek bir derinlik gözardı edilmiştir.

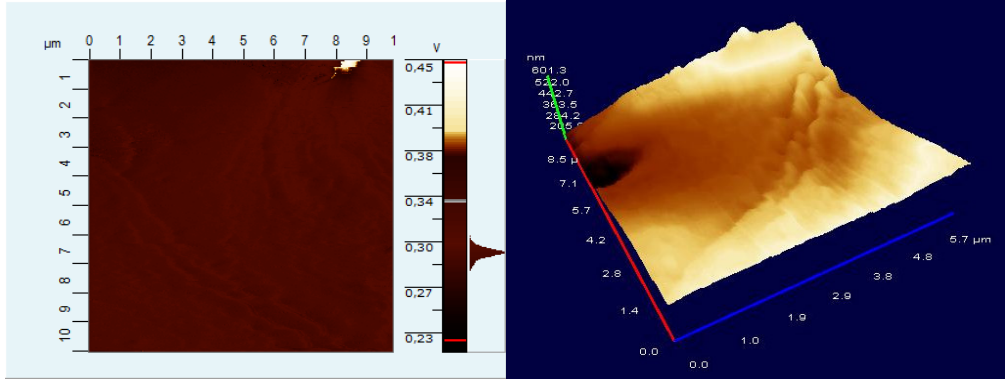


Çıplak GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri

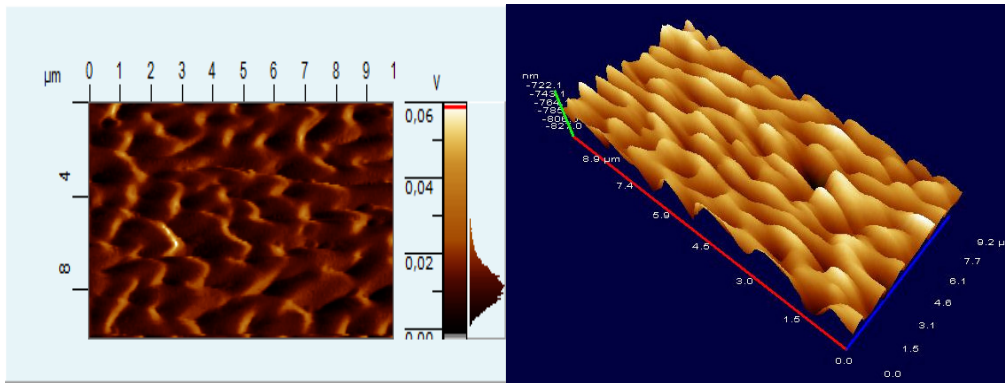


3HF-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri

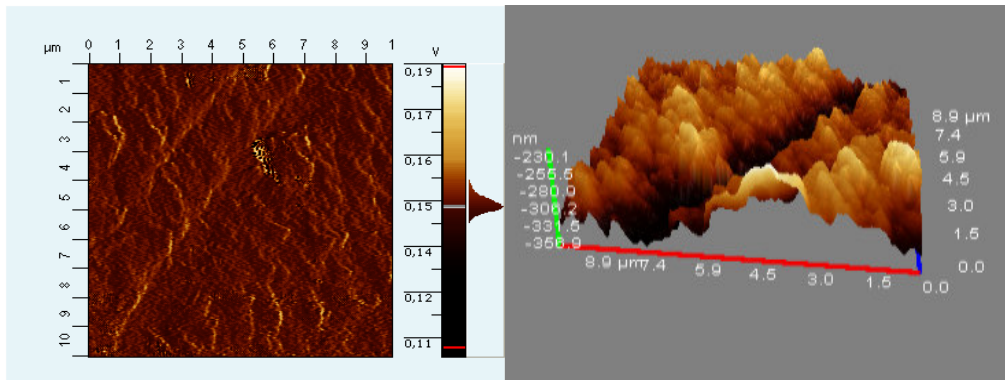




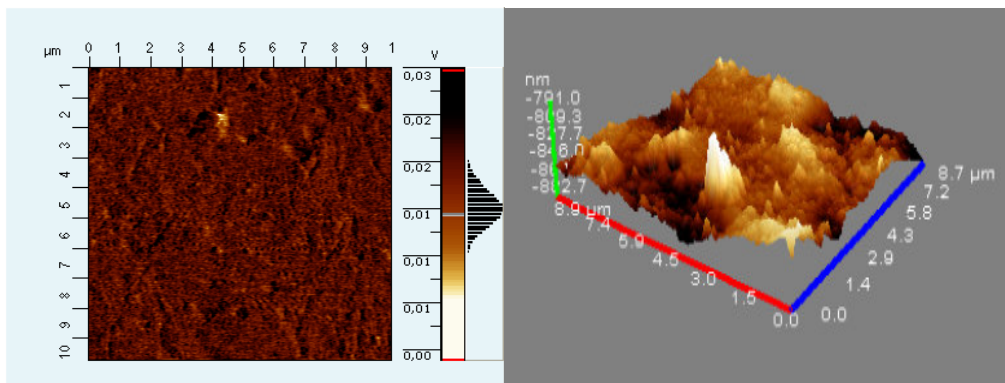
QR-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri



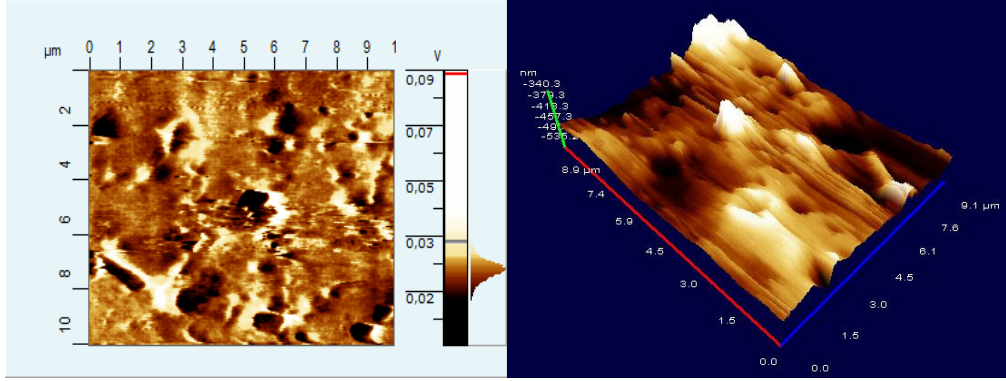
MN-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri



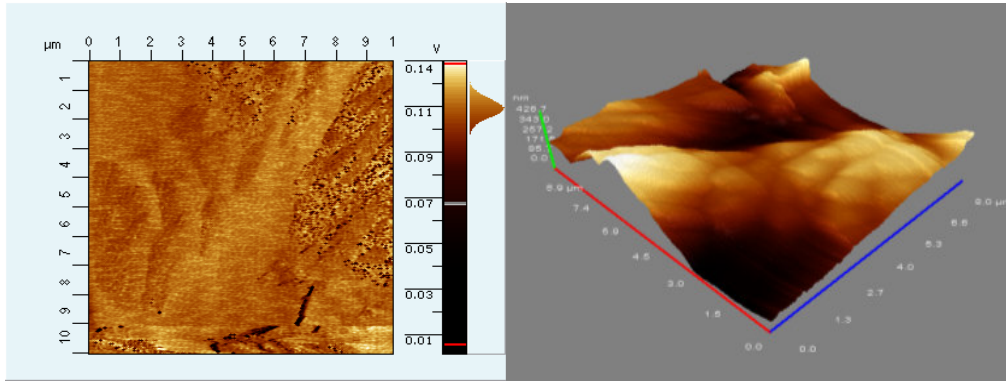
RN-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri



BN-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri



AG-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri



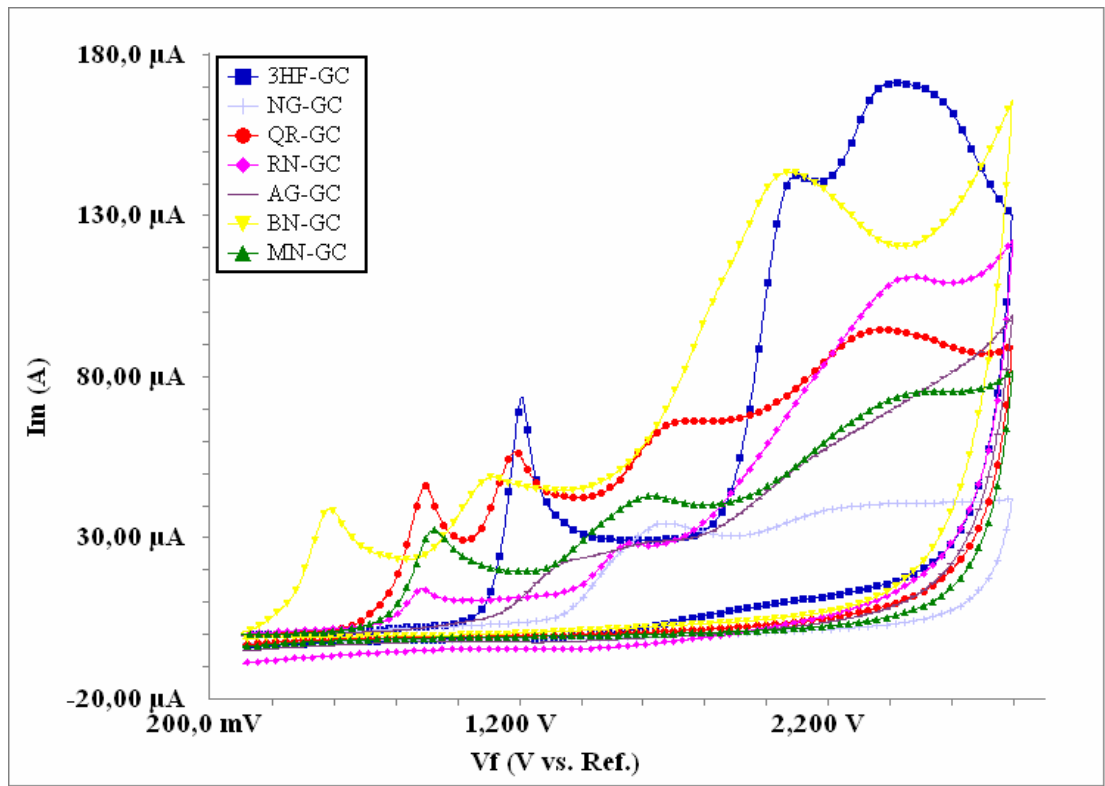
NG-GC, iki ve üç boyutlu görüntüleri

**Şekil 4.26** Kullanılan 7 farklı flavonoid türevi için AFM ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri

AFM görüntülerinden elde edilebilecek derinlik ölçümlerinin çok güvenilir olmadığı bilinmektedir. AFM ile “Seraching” metodu kullanılarak film kalınlığı ölçülebilir. Kullanılan cihazda bu özellik olmadığı ve bu tekniği bilen eleman bulunmadığı için kullanılamamıştır. AFM ile alınan üç boyutlu görüntüleri bakıldığında, çıplak GC yüzeyi oldukça düz görünürken diğer yüzeylerin farklı boyutlarda topografik bir görünüme sahip oldukları anlaşılmaktadır. Bu durum bize Elipsometri tekniği ile yapılan ölçümlerde dikkate alındığında kullanılan flavonoid türevlerinin camsı karbon elektrot yüzeyinde bulunduğunu gösteren mikroskopik bir tekniktir.

#### 4.6 Modifiye Yüzeyler için Reaksiyon Mekanizmaları

Bu kısımda reaksiyon mekanizmasının ortaya çıkarılabilmesi için modifiye yüzeylerin modifikasyon voltamogramlarının üst üste çakıştırılmış halleri (Şekil 4.27) ve diğer bölümlerde uygulanan tekniklerin sonuçları kullanılmıştır.

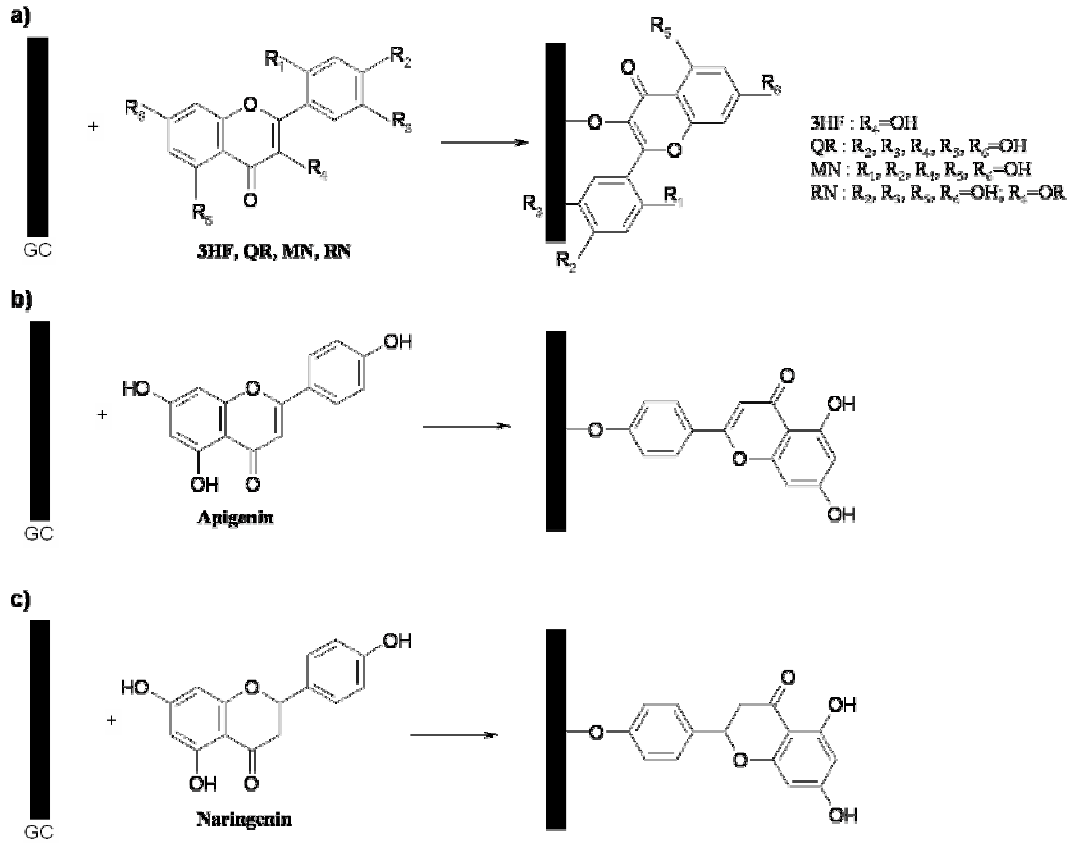


Şekil 4.27 3HF, QR, MN, RN, BN, AG ve NG'nin susuz ortamda +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 10 döngülü olarak ve 100 mV/s tarama hızında modifikasyon voltamogramlarının 1. döngülerinin çakıştırılması

Şekil 4.27'de görüldüğü gibi A, B ve C halkalarında hidroksil grubu bulunduran QR, MN ve RN moleküllerine ait (RN'de hidroksil halkası yerine oksijene bağlı şeker molekülü vardır) modifikasyon voltamogramlarının 1. ve 3.

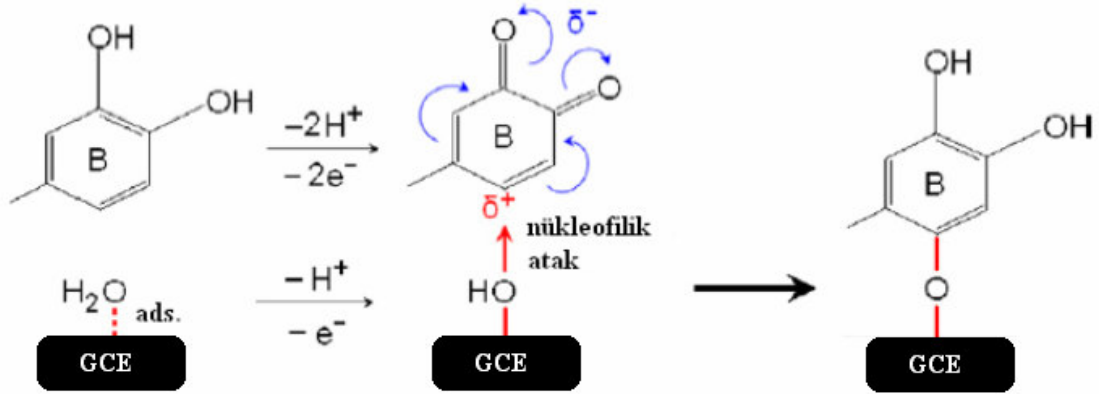
pikleri yaklaşık olarak aynı potansiyelerde görülmüştür. Bunun yanında C halkasında hidroksil grubu bulundurmasına karşın A ve B halkalarında hidroksil grubu bulundurmayan 3HF'un da 3. piki yine bu moleküllerle yaklaşık aynı potansiyelerde görülmüştür. Ayrıca A halkasında hidroksil grupları bulunmasına karşın B ve C halkalarında hidroksil grubu bulundurmayan BN'in de pik potansiyelleri QR, MN, RN ve 3HF'dan oldukça büyük farklılıklar göstermiştir. Aslında AG ve NG'in bu grup dışında tutularak birbirleri ile karşılaştırılmaları daha uygundur ama farkların görülmesi açısından çalışılan 7 madde bir arada verilmiştir. Burada QR, MN ve RN'in 1. ve 3. piklerinin yaklaşık aynı potansiyelerde olmalarının üzerinde durulmalıdır. Bu üç molekülde ortak olarak 3, 4', 5 ve 7 pozisyonlarında hidroksil grupları bulunmaktadır. 3HF'da ise sadece 3 pozisyonunda hidroksil grubu bulunmaktadır. Bu durumda 3. pikin 3 pozisyonundaki hidroksil grubuna ait olduğu düşünülmelidir. Yani mekanizma muhtemelen bir EC mekanizmasıdır ve çözültide gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyon sonrası kimyasal bağlanma 3 pozisyonundaki hidroksil grubundan  $1H^+$  ayrılması ve C-O bağı üzerinden gerçekleşmektedir. Yapılan literatür incelemeleri de bu fikrimizi destekler niteliktedir, çünkü kuersetin türü moleküller özellikle B halkası üzerinden kolaylıkla okside olabilen türlerdir. Öyleki bu sıra genellikle 3', 4', 5' pozisyonları sırasını takip eder. Sonrasında ise C halkasında 3 pozisyonundaki -OH grubunun oksidasyonu vardır ve bu kısım okside olduktan sonra radikalik olarak kalmakta buradan molekülün kimyasal olarak bağlanması kolaylaşmaktadır. 5 ve 7 pozisyonundaki hidroksiller oksidasyona uğramamaktadır ki böyle olsa idi 5 ve 7 pozisyonunda hidroksiller bulunduran AG ve NG'de de birden fazla oksidasyon piki olması gerekirdi. Ancak durum böyle olmamıştır. Buna göre, 3HF, QR, MN ve RN'in

kimyasal olarak GC yüzeyine bağlanmasının 3 pozisyonundan C-O kovalent bağlanması şeklinde olduğu (Şekil 4.28.a), AG ve NG'in ise 4' pozisyonundan C-O kovalent bağı ile kimyasal olarak bağlandığı (Şekil 4.28.b ve Şekil 4.28.c) sonucuna varılmıştır (Mülazımoğlu İ. E., 2002; Brett ve Ghica, 2003; Nematollahi ve Malakzadeh, 2003; Timbola ve ark., 2006; Fardous ve ark., 1996; Grotewold, 2006; Andersen ve Markham, 2006; Zare ve ark., 2005) BN'de ise durum biraz daha karmaşıktır. Öyle ki, BN'de 5, 6 ve 7 pozisyonlarında hidroksil grupları bulunmakta ve modifikasyon voltamogramına bakıldığında muhtemelen A halkasında bulunan 3 hidroksil grubundan kaynaklanan 3 pik verdiği görülmektedir. Ancak bu piklerin yerleri diğer maddelere göre oldukça büyük farklılık göstermektedir. Bu nedenle Elipsometri ve Temas açısı deney sonuçları QR'ye benzemesine rağmen, BN için reaksiyon mekanizması teklif edilememiştir. Çünkü, kimyasal olarak bağlanmanın herhangi bir pozisyondaki hidroksil grubundan mı yoksa molekül üzerinde başka bir noktadan mı bağlandığı yorumlanamadığı için mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır.



**Şekil 4.28** Kullanılan flavonoid türevlerinin elektrokimyasal modifikasyonları için teklif edilen reaksiyon mekanizmaları, **a)** 3HF, QR, MN ve RN **b)** Apigenin **c)** Naringenin için.

Reaksiyon mekanizması bu şekilde yazılabileceği gibi kaynak araştırması kısmında özeti verilen He ve arkadaşlarının (2007) ve Timbola ve arkadaşlarının (2007) makalelerinde teklif ettikleri gibi de “Michael Katılması” şeklinde de yazılabilir. Bu durumda çalışılan bütün türevler için mekanizma Şekil 4.29’da verildiği gibi yazılmalıdır. Bu mekanizmaya göre ortamda çok az miktarda da olsa bulunma ihtimali olan su nedeniyle adsorpsiyonla hidroksil iyonları ile kaplanan GC yüzeyine moleküllerin eter bağı ile kuvvetli bir şekilde bağlanması söz konusudur. Çalışmalar sonucunda bu şekilde bir reaksiyonunda olmuş olabileceği kuvvetli bir ihtimal olarak görülmüştür.



**Şekil 4.29** GC yüzeyine ortamda bulunabilecek eser miktardaki su moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu uygulanan potansiyelle yüzeyde -OH iyonlarının oluşumu ve yüzeyden bir proton ayrılması sonucunda nükleofilik atak ile flavonoid türevi ve GC yüzeyi arasındaki eter bağının oluşumu

#### **4.7 Prokain ve Aminofenil modifiye Camı Karbon Elektrot Yüzeyine Kuersetin Bağlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi**

Çalışmada kullanılan türlerden literatürde en yaygın olarak kullanılan flavonoid türevi olan kuersetin ile bazı uygulamalar yapılmış ve önemli, olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu amaçla kuersetin sırasıyla; tarafımızdan sentezlenen nitrofenil diazonyum tuzu (NPDAS) kullanılarak modifiye edilen ve prokain kullanılarak modifiye edilen camı karbon elektrot yüzeyine voltametrik olarak bağlanmaya çalışılmıştır.

Çalışma önce bir tersiyer amin olan prokain hidroklorür (PR) kullanılarak yapılmıştır. Bunun için öncelikle, 1 mM konsantrasyona sahip olacak şekilde prokain 0,1 M TBATFB'de çözülmüş ve bu çözelti yardımı ile -1,7/-0,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak çözeltideki prokain camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir (Şekil 4.30). Modifikasyon

öncesi ve sonrası yapılan yüzey testleri prokain modifiye GC yüzeyin çıplak GC yüzeyinden daha aktif olduğunu göstermiştir. Bu yüzey testleri CV kullanılarak 1 mM ferrosen ile ve 1 mM HCF(III) ile yapılmıştır (Şekil 4.31). Sonra oldukça aktif olan bu yüzeye 0,1 M TBATFB içerisinde hazırlanan 1 mM QR çözeltisi yardımı ile +0,3/+2,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngü uygulanarak bağlanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.32). Elde edilen voltamogram çıplak GC yüzeyine modifiye edilen QR voltamogramı ile karşılaştırılmış (Şekil 4.33) ve PR modifiye GC yüzeyinde QR'in daha düşük potansiyelde okside olduğu ama aynı şekilde yüzeye bağlandığı tesbit edilmiştir.

NPDAS\* kullanılarak yapılan çalışma da yine küçük işlem farklılıkları ile birlikte benzer şekilde yapılmıştır. Tarafımızdan sentezlenmiş olan NPDAS 1 mM

---

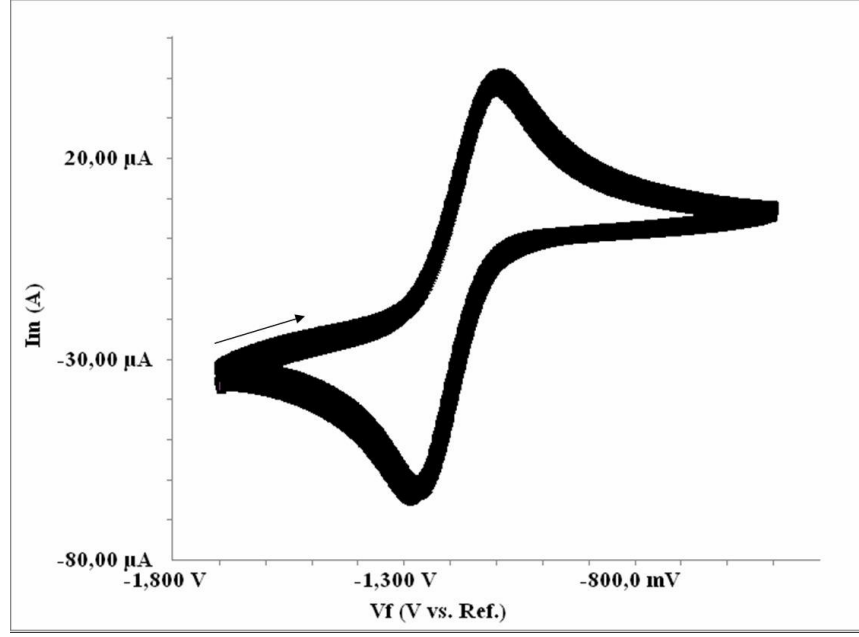
*\*NPDAS Sentezi: Öncelikle 0,5 g p-nitroanilin tartularak 50 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisine koyulur. Daha sonra üzerine 10 mL %48'lik soğuk tetrafloroborik asit ilave edilir. Bu karışımın bulunduğu balon bir buz banyosu içerisine yerleştirilir ve boyunlardan birine bir termometre takılarak sıcaklığın reaksiyon süresince -10 °C civarında kalması sağlanır. Bu karışım içerisine koyulan bir magnetik karıştırıcı yardımı ile yaklaşık 1 saat karıştırılır. Böylece p-nitroanilin'in yeterince çözünmesi sağlanır. Üzerine karıştırma işlemi devam ederken 5:1 mol oranında tartılarak minimum suda çözülmüş olan ve soğukta bekletilen NaNO<sub>2</sub> damla damla yaklaşık 30 dakikada ilave edilir. İlave sonrası karışımın tekrar -10 °C'de 30 dakika kadar karışması sağlanır. Bu arada ortamdan çıkan N<sub>2</sub> gazı gözlemlenmelidir. Oluşturulmuş olan ve çözelti ortamında bulunan diazonyum tuzu bir nuçe hunisi yardımı ile su trompundan mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülür. Kağıt üzerinde kalan katı kısım bir spatül yardımı ile kazınarak yaklaşık 400 mL'lik bir beher içerisine alınır. Kağıt üzerinde kalan kısımlar çok az soğuk asetonitril ile çözümlenerek behere alınır. Beherdeki katı da yine çok az asetonitril ilavesi ile tamamen çözülür. Çözelti üzerine soğuk susuz dietileter ilave edilerek diazonyum tuzunun yeniden kristallenmesi sağlanır. Bu katı kısım yine bir nuçe hunisi yardımı ile su trompundan süzülür. Burada kağıt üzerindeki katının tamamen kuruması için su trompunun yaklaşık olarak 15 dakikak çalışması sağlanır. Sonra 1 saat kadar soğutucuda bekletilen diazonyum tuzu kağıt üzerinden alınarak uygun bir kaba koyulur ve yine soğutucuda saklanır. Elde edilen diazonyum tuzu soğutucuda saklanmak şartı ile yaklaşık iki ay kadar kullanılabilir.*



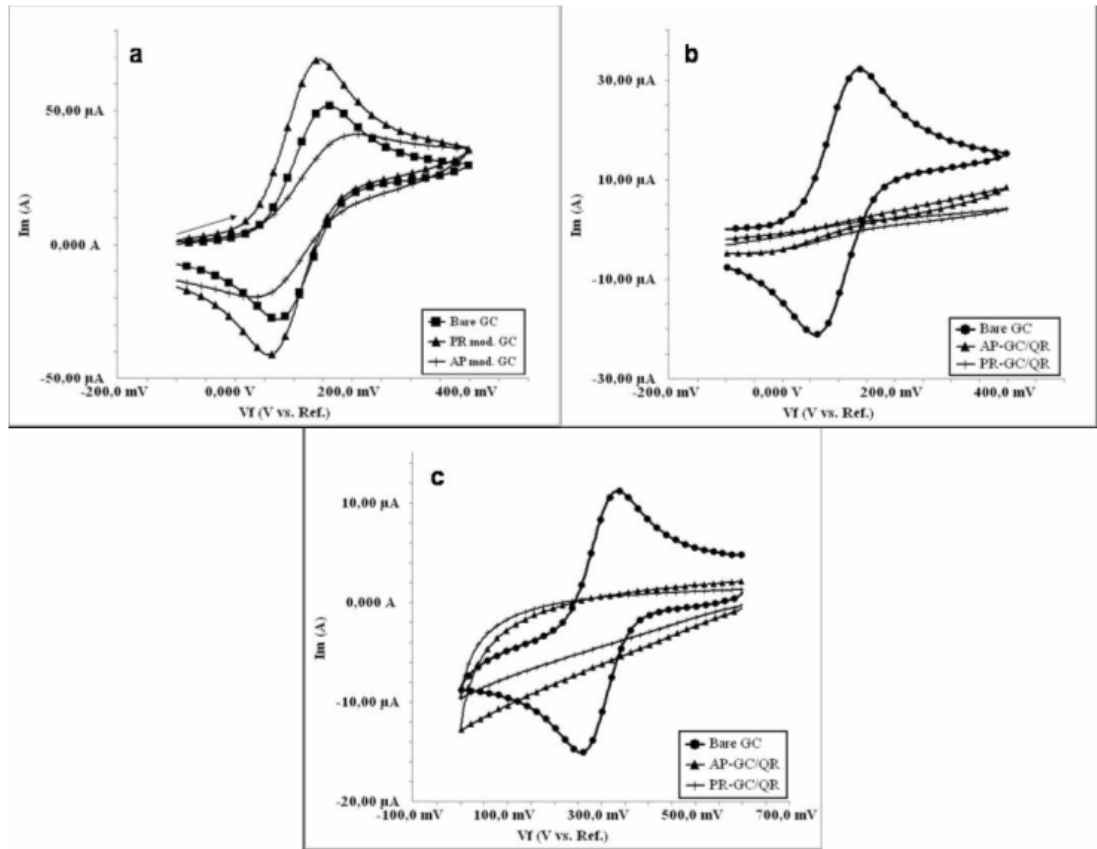
olacak şekilde 0,1 M TBATFB içerisinde çözülerek hazırlanmış ve bu çözelti kullanılarak camı karbon elektrot yüzeyine +0,4/-0,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak modifiye edilmiştir (Şekil 4.34). Modifikasyon sonrası yüzeydeki nitro grubu 0,1 M HCl ortamında -0,2/-1,3 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak amin grubuna indirgenmiştir (Şekil 4.35). Daha sonra AP modifiye GC yüzeyine +0,4/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak QR bağlanmıştır (Şekil 4.36).

Buradan çıkan sonuç şudur; PR modifiye GC yüzeyi kullanılarak QR rahat bir şekilde tayin edilebilir. Kalitatif ve kantitatif amaçlı yapılabilecek böyle bir çalışma ile bitkisel numunelerde hem flavonoid türevlerinin varlığı hem de toplam antioksidan kapasitesi hesaplanabilir. AP modifiye GC yüzeye QR'in bağlanması ise, gelecekte yapılacak bir çalışma ile diazonyum tuzu modifiye yüzeyler kullanılarak yüzeyde Schiff bazı sentezlenebileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca her iki yüzeyde kullanılarak, flavonoid türevlerinin farklı yüzeylerdeki davranışları incelenebilir. Bu yüzeyler sayesinde flavonoid türevlerinin pKa tayinleri yapılabilir.

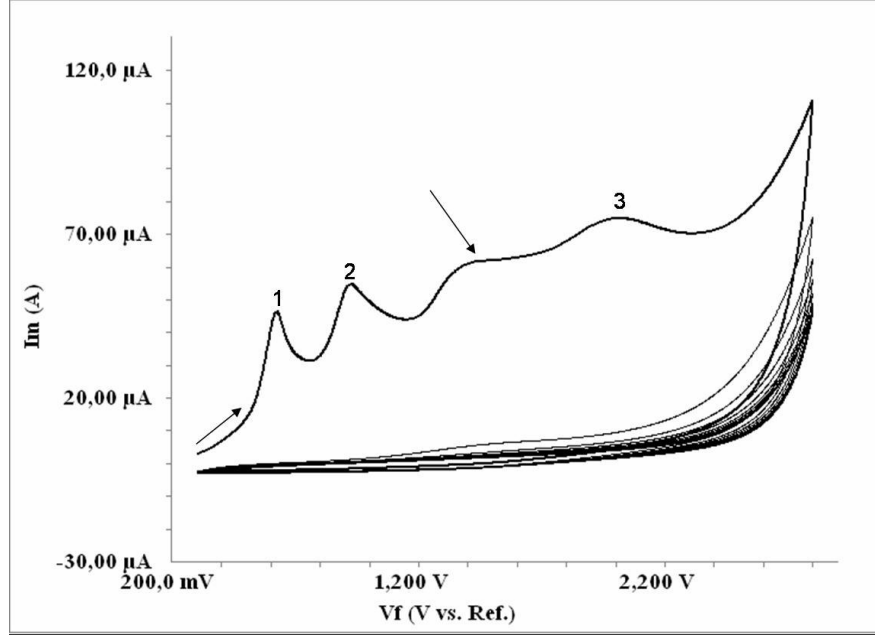
Yapılan çalışmalar ve literatürler dikkate alınarak QR'in hem PR modifiye GC yüzeyine hem de AP modifiye GC yüzeyine bağlanmasına ait reaksiyon mekanizmaları Elektrokimyasal ve Kimyasal basamaklar olarak Şekil 4.37'de verilmiştir.



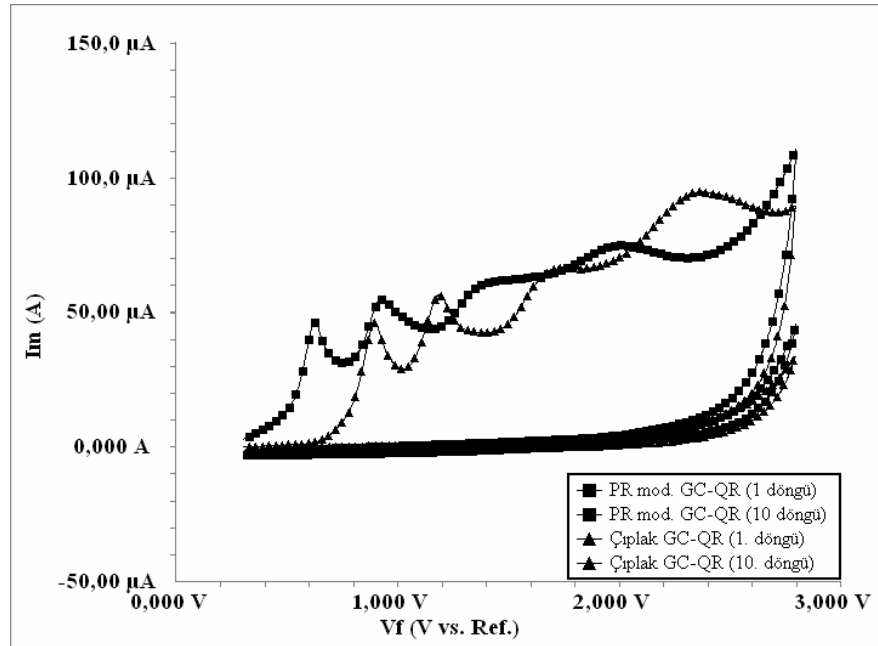
Şekil 4.30 Prokain'in GC yüzeyine modifikasyon voltamogramı, -1,7/-0,5 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 50 döngülü



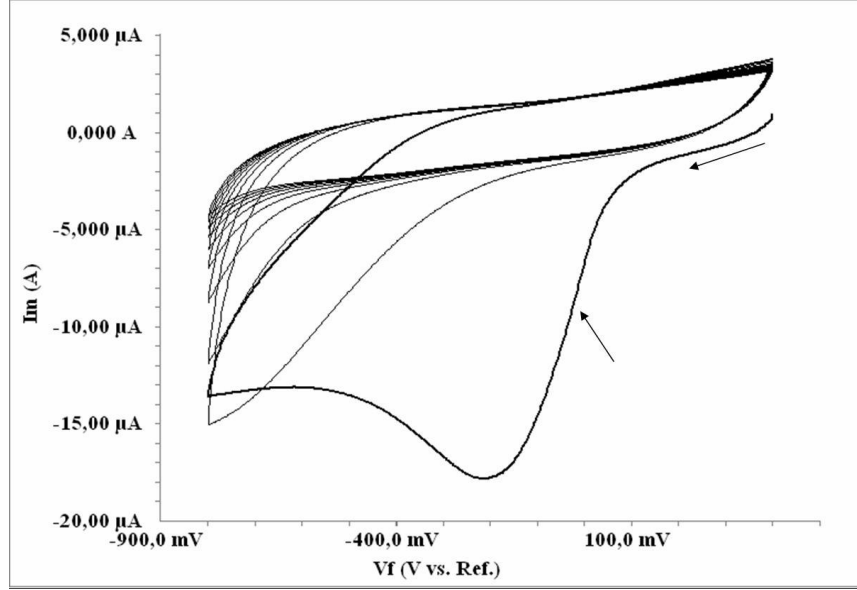
Şekil 4.31 Prokain ve Aminofenil modifiye GC yüzeyi için ferrosen, HCF(III) ve impedans testleri



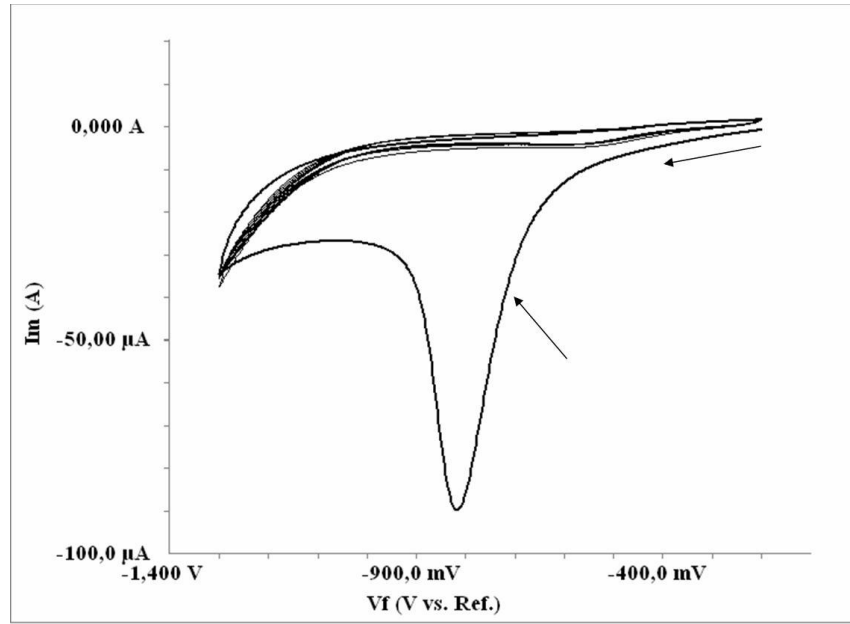
Şekil 4.32 Prokain modifiye GC yüzeyine kuersetin'in modifikasyon voltamogramı



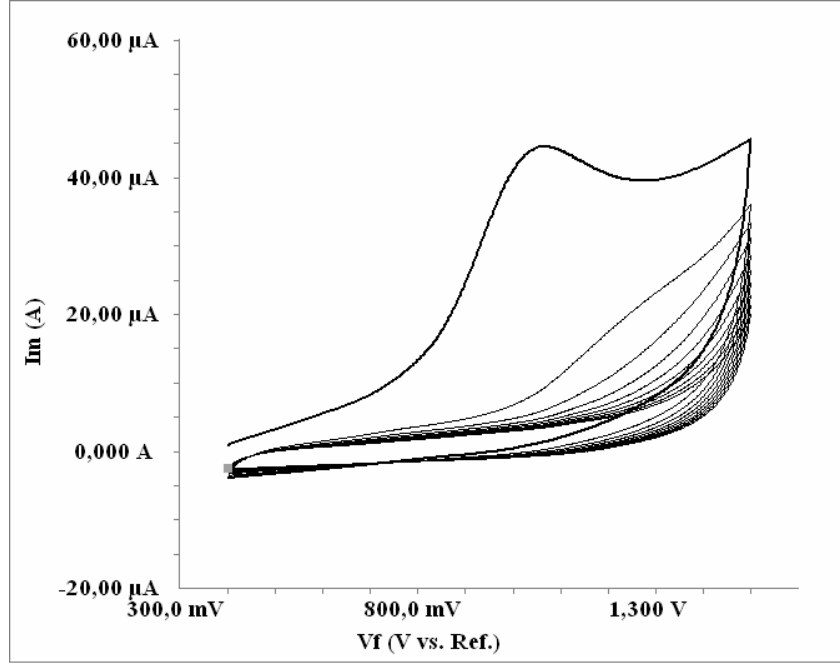
Şekil 4.33 Çıplak GC ve prokain modifiye GC yüzeyine bağlanan kuersetinin modifikasyon voltamogramlarının karşılaştırılması



**Şekil 4.34** Çıplak GC yüzeyine NPDAS modifikasyon voltamogramı, +0,2/-0,8 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü



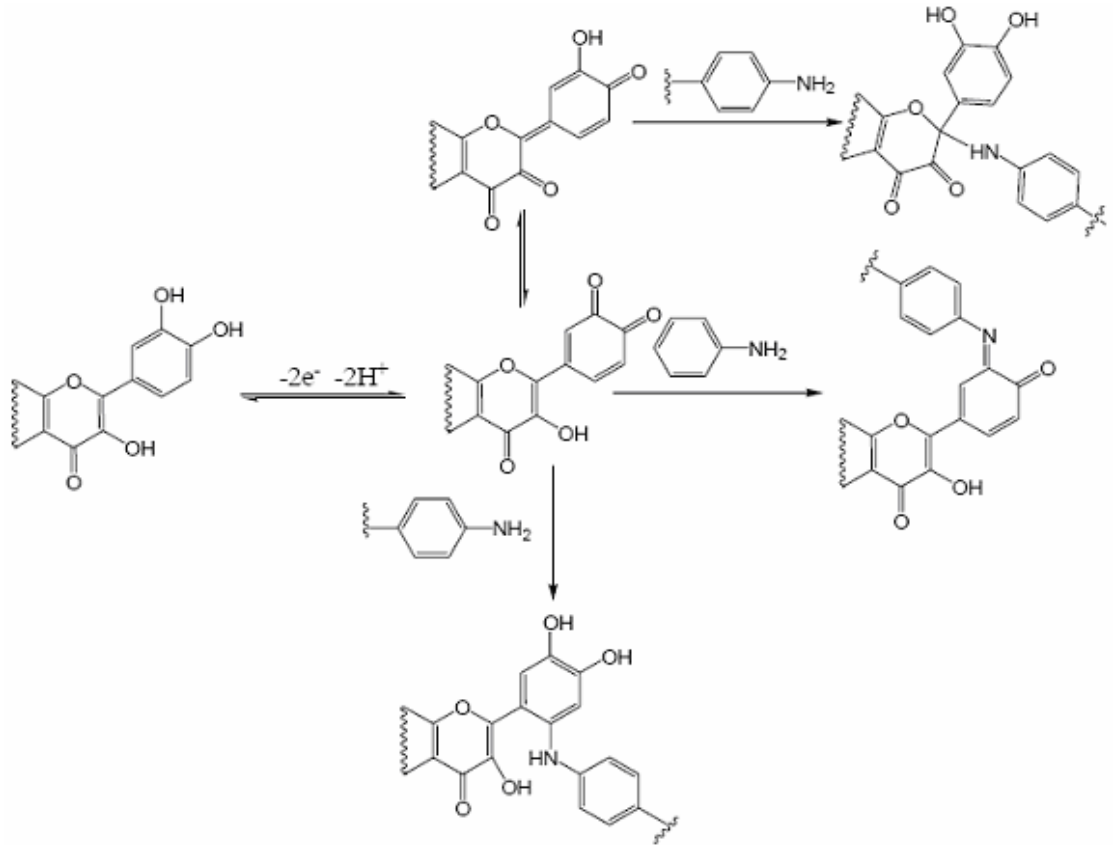
**Şekil 4.35** Nitrofenil modifiye GC yüzeyinde nitro gruplarının amin gruplarına 0,1 M HCl ortamında indirgenmesine ait voltamogram, -0,2/-1,3 V pot. arl., 100 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü



Şekil 4.36 Aminofenil modifiye GC yüzeyine kuersetin'in modifikasyon voltamogramı

Elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.37'de verilen reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi QR'nin PR-GC ve AP-GC yüzeylerine modifikasyon mekanizması bir EC (Elektrokimyasal ve sonrasında Kimyasal) mekanizmasıdır. QR'nin modifiye yüzeylere bağlanması  $2e^-/2H^+$  kaybetmesi ile; önce çözelti içerisinde elektrokimyasal oksidasyon sonra yüzeye kimyasal bağlanma şeklindedir. Modifiye yüzeylere QR'nin bağlanması, öncelikle QR'de 3' ve 4' pozisyonundaki -OH gruplarının çözelti içerisinde elektrokimyasal oksidasyonu ve sonrasında okside olan molekülün değişik pozisyonlardan kimyasal olarak PR-GC ve AP-GC yüzeyine "Michael Katılması" ile açıklanabilecek N-C bağlanması şeklindedir. Burada, 3' ve 4' pozisyonundaki -OH grupları oldukça kolay bir şekilde okside olarak o-kinon haline dönüşürler, sonrasında ise farklı uçlar bağlanma için aktif hale gelebilir. Burada bağlanma öncesi oluşan o-kinon yapısı oldukça kararlıdır (Brett ve Ghica, 2003; Timbola ve ark., 2006; Fardous ve ark., 1996; Grotewold,

2006; Anderson ve Markham, 2006; Zare ve ark., 2005; Dangles ve ark., 1999).  
 Sonuç olarak QR molekülü alkol oksidasyon ile PR-GC ve AP-GC yüzeylerine kimyasal olarak C-N kovalent bağı ile bağlanmıştır.



**Şekil 4.37** Elektrokimyasal olarak okside olmuş bir kuersetin molekülünün Michael katılması ile aminofenil ve prokain modifiye GC yüzeyine kimyasal olarak bağlanması

Burada teklif edilen Michael katılması'na göre, amin bağlı organik bir grup diğer bir molekülün karbonil grubuna en yakın  $\alpha$  veya  $\beta$  carbonları üzerinden tek bağlı N-C veya çift bağlı N=C kovalent bağı yapabilir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada incelenen 7 farklı flavonoid türevi mümkün olduğunca birbirinden farklı özellikler göstereceğine inandığımız ama yapı olarak temelde birbirine benzeyen moleküller olarak seçilmişlerdir. Bu yapılar içerisinde en temel farklılığı naringenin göstermektedir ki, C halkasında 2 ve 3 numaralı karbonlar arasında diğer yapılarda olmasına rağmen çift bağ bulunmamaktadır. Bu nedenle naringenin türündeki maddelerin genel adı flavanon olarak literatürde yer almaktadır. Kullanılan diğer yapılar ise literatürde genel olarak flavon olarak adlandırılmaktadır. Bu yapılarda da farklılık gösteren iki tür C halkasında 3 pozisyonunda –OH grubu bulunmamasından dolayı Baikalın ve Apigenin'dir. Ayrıca Rutinde de C halkasında 3 pozisyonunda –OH grubu yerine oksijene bağlı rutinaz şekeri bulunmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada, ilk bakışta birbirine benzer yapılar gibi görünen aslında yediside birbirinden farklı özelliklere sahip maddeler incelenmiştir. Bu maddelerin birbirlerinden farklı özellikler gösterdikleri çalışmamız sonuçlarında da hem voltametrik olarak hem de spektroskopik olarak ayrıntılı bir şekilde ortaya koyulmuştur.

Literatürde flavonoid türevlerinin spektroskopik ve elektrokimyasal çalışmaları oldukça fazladır. Anacak yapılan çalışmalar genellikle sulu ortam çalışmaları olup karşılaştırmalı ve tam modifikasyon esaslı olarak yapılmamışlardır. Tek bir madde veya bazen ikili, üçlü olacak şekilde maddeler alınmış (genellikle de temel madde olarak kuersetin) ve bunların tek döngü üzerinden piklerine bakılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bizim çalışmamızda ise, 7 farklı

flavonoid türevi literatürde olmayan bir şekilde asetonitril ortamında tam modifikasyonla incelenmiş, sonuçlar voltametrik ve spektroskopik olarak karşılaştırmalı bir şekilde ortaya koyulmuştur. Çalışma sonucunda, kullanılan flavonoid türevlerinin tamamının camsı karbon elektrot yüzeyine çok iyi modifiye oldukları, kararlılıklarının yüksek ve çalışma aralıklarının oldukça geniş olduğu görülmüştür. Öyle ki, hemen hepsi için çalışma aralıkları pozitif potansiyelde +3 V'a kadar çıkarken negatif potansiyelde de -1,5 V'a kadar inmiştir. Bazı türlerde negatif aralık -3 V'a kadar düşebilmektedir. Bu da bize modifiye yüzeylerin kantitatif amaçlı da kullanılabilceği fikrini vermiştir. Literatürde flavonoidlerin gerek metal tayinlerinde ve gerekse organik türlerin (tersiyer aminler, kuaterner amonyum tuzları vb.) tayinlerinde kullanımları ile ilgili bilgiler mevcuttur.

Çalışma hem elektrokimyasal hem de spektroskopik olarak yapıldığından sonuçlar oldukça güvenilir olarak değerlendirilmiştir. Herbir teknikle elde edilen sonuçlar birbirini birebir desteklemiş ve herhangi bir olumsuz veya şüpheli yoruma yer bırakılmamıştır. Özellikle spektroskopik olarak Elipsometri ve Temas Açısı teknikleri ile yapılan deney sonuçları öngörülerimize uygun olarak sonuçlanmıştır. Burada beklenildiği gibi yapısında sadece C halkasında 3 pozisyonunda -OH bulunan 3-hidroksiflavon en düzgün yüzey olarak karşımıza çıkmıştır. Maddelerin yüzey kalınlıkları ve hidrofilik özellikleri yapılarında buldukları -OH gruplarının sayısı ve pozisyonuna göre farklılık göstermiştir. Öyle ki, 3HF'un yüzey kalınlığı en küçük iken aynı zamanda en hidrofobik yapı olarak tesbit edilmiştir. Mesela, QR yapısında daha fazla -OH grubu bulundurmasından dolayı kalınlığı daha büyük (yaklaşık iki kat) ve daha hidrofilik bir yapı olarak tesbit edilmiştir. Bu durum QR'in Elipsometri deneylerinde yapısında fazlaca bulundurduğu -OH gruplarından



dolayı hidrojen bağları oluşturması veya dimerleşmesi sonucu yzeyde kalınlığın artması olarak, Temas Açısı deneylerinde ise hem moleköl içi hem de su ile hidrojen bağları yapmasından dolayı daha hidrofilitir şeklinde yorumlanmıştır. Diğer yapılar içinde benzer yorumlar yapılmış ve ilgili kısımlara ayrıntılı bir şekilde yazılmıştır.

Sonuç olarak, yapılan çalışma dnyaa literatüründe ilk defa yapılmış bir susuz ortam çalışmasıdır. Elde edilen elektrokimyasal ve spektroskopik sonuçlar açısından çalışmamız gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutabilecek niteliktedir. Çalışma sonucunda kantitatif uygulamalara uygun kararlı yzeyler elde edilmiştir ve bu da ayrı bir çalışma konusu olabilecektir. alışmalar sonucunda teklif edilen reaksiyon mekanizmaları da yine bazı literatür kaynaklarına göre farklılık göstermesi açısından son derece önemlidir. Çalışma geniş flavonoid dnyasına, elektrokimyasal ve spektroskopik olarak azda olsa ışık tutacak nitelikte olarak değerlendirilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Andersen Q. M. ve Markham K. R., 2006, “*Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*”, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, London
- Bard A. J. ve Faulkner L. R., 2001, “*Electrochemical methods. Fundamentals and applications*”, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Bard A. J., 1994, “*Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*”, Wiley-Interscience, New York
- Bors W., Heller W., Michel C. and Saran M., 1990, “Flavonoids as antioxidants: determination of radical-scavenging efficiencies”, *Methods Enzymol.*, 186, 343
- Brett A. M. O. ve Ghica M. E., 2003, “Electrochemical Oxidation of Quercetin”, *Electroanalysis*, 15, 1745
- Brown A. P. ve Andson F.C., 1977, “Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface”, *Anal. Chem.*, 49, 1589
- Dangles O., Fargeix G. and Dufour C., 1999, “One-electron oxidation of quercetin and quercetin derivatives in protic and non protic media”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1387
- Das N. P. and Rereira T. A. J., 1990, “Effects of flavonoids on thermal autoxidation of palm oil: Structure-activity relationships”, *Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 255
- Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Saveant J. M., 1997, “Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites”, *Carbon*, 35, 801

- Dökmeci İ., 1983, “*Rutin Maddesi ve Türevleri*”, Trakya Üniv. Tıp Fakültesi Yayınları, Edirne
- DuVall S. H. and McCreery R. L., 1999, “Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes”, *Anal. Chem.*, 71, 4594
- Fardous A. M., Abdel-Maaboud I. M., Horria A. M., Samiha A. H., 1996, “Utility of quercetin for determination of some tertiary amine and quaternary ammonium salts”, *Talanta*, 43, 1931
- Ferancova A., Korgova E., Miko R., Labuda J., 2000, “Determination of tricyclic antidepressants using a carbon paste electrode modified with  $\beta$ -cyclodextrin”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492, 74
- Firmin J. L., Wilson K. E., Rossen L. ve Jhonston A. W. B., 1986, “Flavonoid activation of nodulation genes in *Rhizobium* reversed by other compounds present in plants”, *Nature*, 324, 90
- Geisman T. A., Crout D. H. G., 1969, “*Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*”, Freeman, Cooper and Company, California
- Ghica M. E., Brett A. M. O., 2005, “Electrochemical Oxidation of Rutin”, *Electroanalysis*, 17, 313
- Ghodbane O., Chamoulaud G., Belanger D., 2004, “Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode”, *Electrochemistry Communications*, 6, 254
- Grotewold E., 2006, “*The Science of Flavonoids*”, Springer Science Business Media, Inc., Department of Cellular and Molecular Biology, The Ohio State University, Columbus, Ohio

- Haghighi B., Gorton L., Ruzgas T., Jönsson L. J., 2003, "Characterization of graphite electrodes modified with laccase from *Trametes versicolor* and their use for bioelectrochemical monitoring of phenolic compounds in flow injection analysis", *Analytica Chimica Acta*, 487, 3
- Harborne J. B., Mabry T. J., Mabry H., 1975, "*The Flavonoids*", Chapman and Hall Ltd., London
- He J. B., Jin G. P., Chen Q. Z., Wang Y., 2007, "A quercetin-modified biosensor for amperometric determination of uric acid in the presence of ascorbic acid", *Analytica Chimica Acta*, 585, 337
- Hudson B. J. F. and Lewis J. I., 1983, "Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils. Structural criteria for activity", *Food Chem.*, 10, 47
- Inzelt G., 1994, "*Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes, Electroanalytical Chemistry*", Marcel Dekker, New York.
- Jorgensen L. V., Cornett C., Justesen U., Skibsted L. H. and Dragsted L. O., 1998, "Two-electron Electrochemical Oxidation of Quercetin and Kaempferol Changes Only the Flavonoid C-ring", *Free Rad. Res.*, 29, 339
- Kang J., Lu X., Zeng H., Liu H., and Lu B., 2002, "Investigation on The Electrochemistry of Rutin and its Analytical Application", *Analytical Letters*, 35, 677
- Larson R. A., 1988, "The antioxidants of higher plants", *Photochemistry*, 27, 969
- Lemanska K., Van Der Woude H., Szymusiak H., Boersma M. G., Skaswiglo A. G., Rietjens I. M. C. M. and Tyrakowska B., 2004, "The Effect of Catechol O-methylation on Radical Scavenging Characteristics of Quercetin and Luteolin-A Mechanistic Insight", *Free Radical Research*, 38, 639

- Li F., Lin X. O., Cui H., 2002, "Comparative studies on the electrogenerated chemiluminescent and amperometric behavior of the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  system on a paraffin-impregnated graphite electrode and a glassy carbon electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534, 91
- Liu G., Liu J., Böcking T., Eggers P. K., Gooding J. J., 2005, "The modification of glassy carbon and gold electrodes with aryl diazonium salt: The impact of the electrode materials on the rate of heterogeneous electron transfer", *Chemical Physics*, 319, 136
- Liu S., Yu J., Ju H., 2003, "Renewable phenol biosensor based on a tyrosinase-colloidal gold modified carbon paste electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 61
- Murray R. W., 1984, "*Molecular design of electrode surfaces*, *Electroanalytical Chemistry*", Marcel Dekker, New York
- Mülazımoğlu İ. E., 2002, "Yüksek Lisans Tezi", S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Nematollahi D., Malakzadeh M., 2003, "Electrochemical oxidation of quercetin in the presence of benzenesulfinic acids", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 547, 191
- Ortiz B., Saby C., Chamagne G. Y., Belanger D., 1998, "Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, 75

- Pedano M. L., Rivas G. A., 2004, "Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes", *Electrochemistry Communications*, 6, 10
- Perrin D. D. ve Dempsey B., 1974, "Buffers for Ph and Metal Ion Control", Chapman and Hall, London
- Peters N. K., Frost J. W. and Long S. R., 1986, "A plant flavone, luteolin, induces expression of Rhizobium meliloti nodulation genes", *Science*, 233, 977
- Peterson I. R., 1990, "Langmuir-Blodgett films", *J. Phys. D: Appl. Phys*, 23, 379
- Pinson J. and Podvorica F., 2005, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429
- Pratt D. E. and Hudson B. J. F., 1990, "Food Antioxidants", Elsevier, London, 171
- Rodriguez M. C. and Rivas G. A., 2002, "Glassy carbon paste electrodes modified with polyphenol oxidase Analytical applications", *Analytica Chimica Acta*, 459, 43
- Shahidi F., Wanasundara P. and Hong C., 1991, "Antioxidant activity of phenolic compound in meat model systems. In: Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health", *American Chemical Society*, Washington DC, 214
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, "Principles of Instrumental Analysis", Harcourt Brace & Company, Florida
- Smith D. A. ve Bank S. W., 1986, "Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity Relationship", Alan R. Liss Inc, New York

- Solak A. O., Eichorst L. R., Clark W. J., McCreery R. L., 2003, "Modified Carbon Surfaces as "Organic Electrodes" That Exhibit Conductance Switching", *Anal. Chem.*, 75, 296
- Solak A. O., Ranganathan S., Itoh T., McCreery R. L., 2002, "A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (8), 43
- Tang J., Wu Z., Wang J., and Wang E., 2001, "Oxidation of Ascorbic Acid by Rutin at a Glassy Carbon Electrode Modified with Lipid Films", *Electroanalysis*, 13, 1315
- Timbola A. K., Souza C. D., Soldi C., Pizzolatti M. G., Spinelli A., 2007, "Electro-oxidation of rutin in the presence of *p*-toluenesulfonic acid", *J Appl Electrochem.*, 37, 617
- Timbola A. K., Souza C. D., Giacomelli C. and Spinelli A., 2006, "Electrochemical Oxidation of Quercetin in Hydro-Alcoholic Solution", *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 139
- Vaik K., Sarapuu A., Tammeveski K., Mirkhalaf F., Schiffrin D. J., 2004, "Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564, 159
- Wang H., Zhang A., Cui H., Liu D., Liu R., 1998, "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Phenol at an Electrochemically Pretreated Carbon-Paste Electrode with Solid Paraffin as a Binder", *Microchemical Journal*, 59, 448
- Yang B., Aral K. and Kusu F., 2001, "Electrochemical Oxidation of Quercetin in Hydro-Alcoholic Solution", *Analytical Science*, 17, 987

- Yi H., Wu K., Hu S., Cui D., 2001, "Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants", *Talanta*, 55, 1205
- Zaat S. A. J., Wijffelman C. A., Spaink H. P., Van Brussel A. A. N., Okker R. J. H. and Lugtenberg B. J. J., 1987, "Induction of the nodA promoter of *Rhizobium leguminosarum* Sym plasmid pRL1JI by plant flavanones and flavones", *J. Bacteriol.*, 169
- Zare H. R., Namazian M., Nasirizadeh N., 2005, "Electrochemical behavior of quercetin: Experimental and theoretical studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 584, 77
- Zenkevich I. G., Eshchenko A. Y., Makarova S. V., Vitenberg A. G., Dobryakov Y. G. and Utsal V. A., 2007, "Identification of the Products of Oxidation of Quercetin by Air Oxygen at Ambient Temperature", *Molecules*, 12, 654
- Zhou A., Kikandi S., Sadik O. A., 2007, "Electrochemical degradation of quercetin: Isolation and structural elucidation of the degradation products", *Electrochemistry Communications*, 9, 2246
- Zurawski D., Rice L., Hourani M. and Wieckowski A., 1987, "The in-situ preparation of well-defined, single crystal electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 107, 211.



## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Çankırı ili Şabanözü ilçesi Gümerdiğin kasabasında doğmuşum. İlköğrenimimi Şabanözü ilçesi Gündoğmuş Köyü İlkokulu'nda tamamladım. Ortaokul ve Lise öğrenimimi ise Kastamonu Göl Öğretmen Lisesinde 1991'de bitirdim. 1992 yılında girdiğim Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 1996 yılında tamamladım ve aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığınca Ordu ili Aybastı ilçesi Armutlu-I İlköğretim Okulu'na Sınıf Öğretmeni olarak atandım. Buradaki görevimi 17.12.1997 tarihinde Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atanmamla birlikte bıraktım. 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığım Yüksek Lisansımı 2002 yılında tamamladım ve 2003 yılında yine Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora çalışmalarına başladım ve çalışmalarımı bitirdiğim bu günler itibari ile halen Araştırma Görevliliği görevimi sürdürmekteyim. Evliyim ve bir çocuk babasıyım.