



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

**4-NİTRO-1-NAFTİLAMİN DİAZONYUM  
TUZUNUN SENTEZLENMESİ,  
KARAKTERİZASYONU VE CAMSI KARBON  
ELEKTROT YÜZEYİNDE  
ELEKTOKİMYASAL İNDİRGENMESİYLE  
YENİ BİR ELEKTRODUN HAZIRLANMASI**

**Hümeysra GÜNAYDIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şubat-2012**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Hümeysra Günaydın tarafından hazırlanan “4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzunun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir elektrodun hazırlanması” adlı tez çalışması 07/02/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

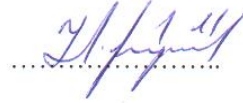
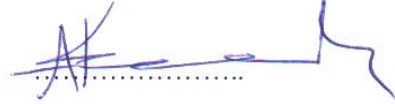
#### Danışman

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Aşır GENÇ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Tarafından 10201155 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

## **DECLARATION PAGE**

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

İmza

Hümeysra GÜNAYDIN  
Tarih:08/02/2012

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### 4-NİTRO-1-NAFTİLAMİN DİAZONYUM TUZUNUN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE CAMSI KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE ELEKTOKİMYASAL İNDİRGENMESİYLE YENİ BİR ELEKTRODUN HAZIRLANMASI

Hümeysra GÜNAYDIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2012, 72 Sayfa

Jüri

Doç.Dr. Zafer YAZICIGİL  
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK  
Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL

Bu tez çalışmasında 4-nitro-1-naftilaminden 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu (4NNADAS) sentezi yapılmıştır. Çalışmanın susuz ortamda gerçekleştirilmesinden dolayı çalışma ortamı olarak 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) çözeltisi kullanılmıştır. Camsi karbon (GC) elektrot yüzeyinde 4NNADAS'ın elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir modifiye elektrot hazırlanması dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılmıştır. Yüzey modifikasyon denemeleri -400 mV/+100 mV potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 30 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda işleme tabi tutulmuş GC elektrot yüzeyinin özellikleri dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle redoks problemler varlığında ve temas açısı ölçüm tekniği ile incelenmiş, veriler yalnız GC elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Farklı tarama hızlarında denemeler yapıp en uygun sonuç araştırma için kaydedilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu, Aromatik Amin, Camsi Karbon Elektrot, Dönüşümlü Voltametri, Yüzey Modifikasyonu

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **THE SYNTHESIS OF 4-NITRO-1-NAPHTHYLAMINE DIAZONIUM SALT, ITS CHARACTERIZATION AND PREPARATION OF A NEW ELECTRODE BASED ON THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION ON GLASSY CARBON ELECTRODE SURFACE**

**Hümeýra GÜNEYDİN**

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

**Advisor: Doc. Dr. Zafer YAZICIGİL  
2012, 72 Pages**

**Jury  
Doc. Dr. Zafer YAZICIGİL  
Doc. Dr. Ahmet KOÇAK  
Yrd. Doc. Dr. Haluk BİNGÖL**

In this study, 4-nitro-1-naphthylamine diazonium salt (4NNADAS) is synthesized by the help of 4-nitro-1-naphthylamine. The 0,1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBATFB) in acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) solution was used in nonaqueous media experiments. The modified electrode based on the electrochemical reduction of 4-nitro-1-naphthylamine diazonium salt on glassy carbon (GC) electrode surface was carried out with cyclic voltammetry technique. Surface modification experiments were carried out in the potential range between -400 mV and +100 mV at 100 mV/s as 30 potential cycles. This GC electrode surface was investigated with cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy technics in the presence of redox probes and contact angle measurement technic. The results was compared with bare GC electrode surface. It is believed that with these significant differences recorded with some characterization techniques.

**Keywords:** 4-nitro-1-naphthylamine diazonium salt, Aromatic Amine, Cyclic Voltammetry, Glassy Carbon Electrode, Surface Modification.

## ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmamın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince manevî desteklerinin yanı sıra her türlü sorularına cevap bulabilmeme yardımcı olan Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN ve çalışma arkadaşlarım Esra Emine Karabilgin, Esra Bilici ve Mütahire Tok'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 10201155 Numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan anneme, babama, kardeşime ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Hümeysra GÜNAYDIN  
KONYA-2012

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÖZET .....</b>                                                                        | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                     | <b>v</b>   |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>                                                                       | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                                 | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                                                     | <b>ix</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                                    | <b>1</b>   |
| 1.1. Elektrokimyasal Teknikler .....                                                     | 5          |
| 1.2. Voltametri .....                                                                    | 7          |
| 1.2.1. Voltametrizde Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar .....                            | 8          |
| 1.2.2. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri .....                                             | 12         |
| 1.2.3. Voltametrizde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler .....                  | 14         |
| 1.2.4. Voltametrik Çalışmalarda Dikkat Edilecek Noktalar .....                           | 16         |
| 1.2.5. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği .....                                           | 17         |
| 1.3. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu .....                                           | 21         |
| 1.3.1. Elektrotların Yüzey Modifikasyon Metotları .....                                  | 22         |
| 1.3.2. Modifikasyonda Kullanılan Modifiye Ediciler .....                                 | 27         |
| 1.4. Modifiye Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu .....                               | 28         |
| 1.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri .....                                  | 29         |
| 1.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon Yöntemleri .....                                    | 32         |
| 1.5. Temas Açısı Ölçüm (Contact Angle) Metodu .....                                      | 35         |
| 1.6. Amin Bileşikleri .....                                                              | 36         |
| 1.6.1. Amin Bileşiklerinin Önemi .....                                                   | 36         |
| 1.6.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri .....                                              | 36         |
| 1.6.3. Amin Bileşiklerinin IR Spektrumları .....                                         | 38         |
| 1.6.4. Aminlerin Diazolama Tepkimeleri .....                                             | 39         |
| 1.6.5. Diazolandırma Reaksiyonlarında Teknik Yöntemler .....                             | 41         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                                                       | <b>42</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                                       | <b>49</b>  |
| 3.1. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması .....               | 49         |
| 3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler .....                                                | 49         |
| 3.3. Dönüşümlü Voltametrizde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması ve Temizlenmesi ..... | 51         |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>                                          | <b>53</b>  |
| 4.1. Deneyde Kullanılan Diazonyum Tuzunun Sentezi .....                                  | 53         |
| 4.2. 4NNADAS Sentezinin Kızıl Ötesi (IR) Spektroskopi Tekniği ile Karakterizasyonu ..... | 55         |

|                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Karakterizasyonu.....                    | 55        |
| 4.4. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Elektrokimyasal Impedans Spektroskopi (EIS) Tekniği ile Karakterizasyonu ..... | 61        |
| 4.5. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu .....                           | 64        |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                                                                 | <b>66</b> |
| 5.1 Sonuçlar.....                                                                                                                | 66        |
| 5.2 Öneriler .....                                                                                                               | 67        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                           | <b>68</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                            | <b>72</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                                          |                                                                                                    |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>                                 | Elektrodun yüzey alanı $\text{cm}^2$                                                               |
| <b>ACN</b>                               | Asetonitril                                                                                        |
| <b>AFM</b>                               | Atomik Kuvvet Mikroskopi                                                                           |
| <b>BR</b>                                | Britton-Robinson tamponu                                                                           |
| <b>C</b>                                 | Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )                            |
| <b>CA</b>                                | Kronoamperometri                                                                                   |
| <b>CC</b>                                | Kronokulometri                                                                                     |
| <b>CE</b>                                | Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma                                                                 |
| <b><math>\text{CH}_3\text{CN}</math></b> | Asetonitril                                                                                        |
| <b>CPE</b>                               | Karbon pasta elektrot                                                                              |
| <b>CV</b>                                | Dönüşümlü Voltametri                                                                               |
| <b>D</b>                                 | Difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$                                                         |
| <b>DAS</b>                               | Diazonyum tuzu                                                                                     |
| <b>DME</b>                               | Damlayan Civa Elektrot                                                                             |
| <b>DMF</b>                               | Dimetilformamid                                                                                    |
| <b>DMSO</b>                              | Dimetilsülfoksit                                                                                   |
| <b>E</b>                                 | Uygulanan Potansiyel, (V)                                                                          |
| <b><math>E_p</math></b>                  | Pik Potansiyeli; (V)                                                                               |
| <b><math>E^0</math></b>                  | Standart Potansiyel; (V)                                                                           |
| <b>EC</b>                                | Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma                                                                 |
| <b>EIS</b>                               | Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi                                                            |
| <b><math>E_p</math></b>                  | Pik potansiyeli, (V)                                                                               |
| <b><math>E_{pa}</math></b>               | Anodik pik potansiyeli, (V)                                                                        |
| <b><math>E_{pk}</math></b>               | Katodik pik potansiyeli, (V)                                                                       |
| <b>F</b>                                 | Faraday sabiti, (C/eg)                                                                             |
| <b>GCE</b>                               | Camsı karbon elektrot                                                                              |
| <b><math>\text{HBF}_4</math></b>         | Tetrafloroborik asit                                                                               |
| <b>HMDE</b>                              | Asılı Civa Damla Elektrot                                                                          |
| <b>I</b>                                 | Akım                                                                                               |
| <b><math>I_p</math></b>                  | Akım yoğunluğu, $\text{A}/\text{cm}^2$                                                             |
| <b>IR</b>                                | Infrared Spektroskopisi                                                                            |
| <b><math>i_p</math></b>                  | Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), ( $\text{mol}/\text{L}$ ) |
| <b>K</b>                                 | Kimyasal basamağın denge sabiti                                                                    |

|                      |                                                                               |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>K<sub>0</sub></b> | Standart hız sabiti                                                           |
| <b>k<sub>b</sub></b> | Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)                               |
| <b>k<sub>s</sub></b> | Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)                             |
| <b>LB</b>            | Langmuir-Blodgett yöntemi                                                     |
| <b>N</b>             | Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)                                    |
| <b>4NNA</b>          | 4-nitro-1-naftilamin                                                          |
| <b>4NNADAS</b>       | 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu                                           |
| <b>4NNADAS-GC</b>    | 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot |
| <b>N</b>             | Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)                                           |
| <b>Q</b>             | Devreden geçen yük miktarı, (C)                                               |
| <b>R</b>             | İdeal gaz sabiti, (J/K mol)                                                   |
| <b>SAM</b>           | Kendiliğinden oluşan tek tabaka                                               |
| <b>T</b>             | Sıcaklık, (K)                                                                 |
| <b>TBATFB</b>        | Tetrabütilamonyum tetrafloroborat                                             |
| <b>TBATFP</b>        | Tetrabütilamonyum tetrafloroperklorat                                         |
| <b>TEM</b>           | Geçirmeli elektron mikroskopisi                                               |
| <b>XPS</b>           | X-Işınları Fotoelektron Spektroskop                                           |
| <b>V</b>             | Tarama hızı (V/s), (Mv/s)                                                     |
| <b>Θ</b>             | Kaplanma yüzdesi                                                              |

## 1. GİRİŞ

Analitik kimya, bir maddenin bileşenlerinin ayrılması, tanınması ve miktarlarının bulunması işlemlerini içerir. Analitik kimyada yapılan analizleri nitel analiz ve nicel analiz olarak iki gruba ayırabiliriz. Nitel analiz (kalitatif), örneğin hangi bileşik, iyon veya element içerdiğini belirlemeyi sağlar. Nicel analiz (kantitatif) ise örnekteki bileşenlerin bağlanma miktarlarının bulunmasını sağlar. Analizde kullanılan kantitatif yöntemler içinde ilk kullanılanlar (klasik yöntemler), gravimetri ve volumetri olarak bilinir. Gravimetrik yöntemde analiz edilen madde (analit) veya onun bir bileşiğinin kütlesi belirlenir, volumetrik yöntemde ise analitle tam tepkime veren bir maddenin çözeltisinin hacmi bulunur. Diğer bir yöntem ise enstrümental yöntemler (aletli analiz yöntemleri) adını alır. Analitik kimya yalnız tekniğin uygulanmasını değil, ayırma, belirtme ve ölçümlerin dayandığı teorik esasların incelenmesini de kapsar. Yeni bileşikler analizle tanınır, sabit oranlar ve katlı oranlar yasaları elementlerin bileşik meydana getirmek üzere biraraya gelmelerindeki kantitatif ilgileri araştıran çalışmalar sonunda doğmuştur.

Elektrokimya, temel olarak bir katot ve bir anot bulunan hücre sisteminde, indirgenme-yükseltgenme esasına göre ilerleyen reaksiyonları başka bir deyişle maddelerin elektriksel davranışlarını ve elektrik enerjisi ile kimyasal tepkimeler arasında ilişkileri inceler. Elektroanalitik kimya, maddelerin elektrokimyasal özelliklerini analiz amacı ile kullanır ve bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif yöntemi kapsar.

Voltametri ise, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur.

Elektroanalitik kimya, çözeltilerin elektrokimyasal hücrelerin bir kısmı haline getirildikten sonra, elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen özelliklerinden faydalanılarak maddenin tayin edilmesi üzerine kurulan metotlar topluluğudur. Bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin akım, potansiyel veya yük gibi elektriksel parametreler ile arasındaki ilişkileri, iletken elektrot ile iletken çözelti ara yüzeyinde elektron aktarımına dayanan kimyasal reaksiyonları inceler. Elektroanalitik kimya iki alt bilim dalından meydana gelmektedir. Bunlardan “Potansiyometri”, hücre potansiyel değişimini temel alırken, “Voltametri” de uygulanan anodik veya katodik potansiyelle,

akım değişimini inceler. Potansiyometri bir membran karşısında oluşan potansiyeli ölçerek analitin bileşimi hakkında bilgi veren, büyük pratik öneme sahip, denge durumundaki sistemleri inceleyen, statik (sıfır akım) bir tekniktir. Elektroanalitik yöntemler, diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir.

- Elektrokimyasal yöntemlerin uygulanmasını sağlayan ticari gereçler diğerlerine göre daha ucuzdur. Üstelik birçok elektroanalitik yöntemin aynı cihazda uygulanabilirliğini sağlayan çok amaçlı olanları da vardır.
- Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir. Yani, elektroanalitik yöntemler ile değişik yükseltgenme basamağına sahip türler saptanabilir. Örneğin, bir örnekteki  $Fe^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  derişimleri kolayca saptanabilir.
- Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi verir. Fakat çoğu zaman bu sakınca iyon şiddeti sabit tutularak giderilebildiğinden önemli olmadığı gibi aktifliğin (etkinlik) önemli olduğu olaylarda bir üstünlük de sağlayabilir.

Tarihsel olarak elektrokimyanın bir dalı kabul edilen voltametri, 1922 yılında Çek Kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografinin keşfi ile gelişmeye başlamıştır. İlk voltametrik metotlar, analitik uygulamalara engel, birçok zorluk içermektedir. Ancak 1960 ve 1970'lerde, voltametrik metotların kapsamı genişlemiş, duyarlılığı arttırılmış ve voltametrinin tüm alanlarında ortaya çıkan önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Tüm voltametrik tekniklerin en önemli özelliği, bir elektroda uygulanan potansiyele ( $E$ ) karşı, elektrokimyasal hücreden geçen akımın ( $i$ ) incelenmesidir. Voltametri tekniğinde genellikle, 3'lü elektrot sistemi kullanılır. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu, kimyasal değişikliğin meydana geldiği elektrottur. Çözeltiliye çalışma elektrodu üzerinden potansiyel uygulanır. Çalışma elektrotları, küçük bir civa damlası ile yassı platin diskler gibi geniş aralıkta değişik geometri ve malzemelerden oluşabilirler. Referans elektrot; potansiyel ölçümünde esas alınan elektrottur. Sulu ortam çalışmalarında referans elektrot olarak doymuş kalomel ve  $Ag/AgCl$  elektrot, susuz ortamlarda ise  $Ag/AgNO_3$  elektrot kullanılabilir. Referans elektrodun potansiyeli, akım, sıcaklık ve zaman ile değişmemelidir. Karşıt elektrot (yardımcı elektrot) ise, elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek, çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Zaman zaman altın ya da grafit kullanılsa da genellikle karşıt elektrot olarak platin tel kullanımı tercih edilir. Karşıt elektrodun

kullanılmasındaki amaç, akım yüksek olduğunda referans elektrodun potansiyelini sabit tutmaktır.

Faraday yasalarına göre, elektroaktif türlerin yükseltgenmiş hallerindeki değişimin sonucunda ortaya çıkan akım, *faradaik akım* olarak adlandırılır. Faradayik akımın büyüklüğü elektron transfer hızı tarafından kontrol edilmektedir. Elektron transfer hızının yüksek olması durumunda ise akımı kütle transfer hızı kontrol eder.

$O + ne^- \leftrightarrow R$  şeklinde tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için, O ve R türlerinin derişimleri ( $C_O^0$  ve  $C_R^0$ ) iken, Nernst eşitliği şu şekildedir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0} \quad (1.1)$$

Nernst eşitliğine göre, elektroda uygulanan potansiyel değiştiğinde konsantrasyon oranı  $C_R^0/C_O^0$  da değişecektir. Uygulanan potansiyel daha negatif yapılırsa oran büyüyecek bu durumda **O** türü indirgenmiş, potansiyel daha pozitif yapılırsa oran küçülecek **R** türü yükseltgenmiş olacaktır. Faradayik akım büyüklüğünün elektron transfer hızı tarafından kontrol edildiği kinetik kontrollü sistemler için, akım, potansiyel ve konsantrasyon ilişkisi Butler-Volmer eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile değerlendirilir.

$$\frac{I}{nFA} = k^0 \{ C_O^0 \exp[-\alpha\theta] - C_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta] \} \quad (1.2)$$

Burada,  $Q = nF(E - E^0)/RT$ ,  $k^0$  heterojen hız sabiti,  $\alpha$  transfer katsayısı ve  $A$  ise elektrodun yüzey alanıdır. Bu ilişki, iki önemli analitik parametre  $I$  ve  $k^0$  değerlerinin belirlenmesine olanak sağlar. Elektron transfer hızının yüksek olduğu ve akımı kütle transfer hızının kontrol ettiği durumlarda ise, elektroaktif tür çok hızlı bir biçimde yükseltgenip indirgendiği için o anda yüzeydeki elektroaktif tür konsantrasyonu sıfır olur. Bundan sonra bir akım meydana gelebilmesi için, çözeltilen elektrot yüzeyine madde transfer olması gerekir. Kütle transferi üç farklı şekilde meydana gelir. Bunlar konveksiyon, difüzyon ve iyonik göçtür. Voltametri de kütle transferinin sadece difüzyon kontrollü olması istenir. Bunun için ortama destek elektrolit ilave edilerek iyon göçü engellenir; karıştırma yapılmadan durgun bir ortamda deney yaparak da konveksiyon etkisi bertaraf edilmiş olur. Elektron transfer hızının yüksek olduğu ve

akımı kütle transfer hızının kontrol ettiği durumlarda, konsantrasyon gradienti ( $\partial c_o / \partial x$ ) ve kütle aktarımı arasındaki ilişki Fick yasası ile açıklanır ve transfer olan madde miktarı ( $\phi$ ) konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır.

Yüzey kimyası, çok çeşitli amaçlarla kullanılan yüzeylerin elde edilmesi açısından önemi giderek artan bir araştırma alanıdır. Elektrot malzemelerinin çok kısıtlı olması nedeniyle, yeni elektrot geliştirmenin en uygun yolu iletken yüzeyleri modifiye etmektir. Bu şekilde elde edilen yeni elektrotlar ile organik ve inorganik maddelerin tayinleri yapılabilir ve elektrokimyasal davranışları incelenebilir. Modifiye yüzeyler günümüzde birçok çalışmada sensör olarak, moleküler elektronikte bağlaç olarak veya elektrokimyasal kinetik çalışmalarında elektron aktarım mekanizmalarının açıklanmasında kullanılmaktadır. Karbon elektrotlara çeşitli moleküllerin kovalent bağla bağlanmasında sıkça kullanılan metotlardan biri diazonyum tuzlarının indirgenmesidir. Bu metotta diazonyum tuzları elektrokimyasal olarak indirgenirken molekülden serbest  $N_2$  ayrılır ve molekül fenil radikaline dönüşür. Oluşan bu fenil radikali karbon yüzeyine tersinmez olarak bağlanır. Böylece karbon yüzeyinde organik bir film oluşur ve elde edilen yeni yüzeye modifiye yüzey adı verilir.

Günümüzde çok ince filmlerle kaplı modifiye yüzeylerin kalınlıkları birkaç teknik ile belirlenebilmektedir. Yüzey kalınlıklarının belirlenmesi moleküler elektronik ve sensör gibi uygulama alanları açısından önemli olduğu gibi yüzey yapısının aydınlatılması açısından da önemlidir. Yüzey yapısını aydınlatılabilmek için kalınlık ölçümleri ile oluşan yüzeylerin çoklu tabakalar mı yoksa tekli tabakalar mı oluşturduklarına karar vermek gerekir. Ayrıca potansiyel taraması sırasındaki çevrim sayısının ve yüzey hazırlandıktan sonra yapılan sonikasyon işlemi süresinin, yüzeydeki film kalınlığına etkisini incelemek yüzey kimyası açısından oldukça önemlidir.

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

Çalışmamızda kullanılan 3 elektrotlu bir sistemde ise çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot

arasında geçen akım ölçülmüştür. İlk olarak 4-nitro-1-naftil amin (4NNA) maddesinden yola çıkılarak diazonyum tuzu sentezlenmiştir. Sentezlenen diazonyum tuzunun infrared spektroskopisi ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra camsı karbon (GC) elektrot üzerinde, diazonyum tuzları indirgemesi yöntemi ile 4-nitro-1-naftilaminin diazonyum tuzunun (4NNADAS) elektrokimyasal indirgenmesi sağlanarak modifiye yüzeyler elde edilmiş, modifiye elektrot çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada 4NNADAS maddesinin elektrokimyasal davranışları yönünden, çıplak camsı karbon elektrot yüzeyinde susuz ortamda indirgenme ile modifikasyonları yapılarak karşılaştırılmaya çalışılmıştır. Çalışmada, 4NNADAS maddesinin analitik saflıkta olması, kullanılan cam ve diğer malzemelerin temiz olması ve çözelti ortamından geçirilen gazın yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmiş ve istenmeyen bir safsızlık oluşturulmamasına özen gösterilmiştir. Ayrıca çözelti hazırlarken tartımlar için kullanılan hassas terazinin, farklı pH'larda çözelti hazırlarken kullanılan pH metrenin, modifikasyon ve karakterizasyon işleminde kullandığımız cihazların kalibrasyonuna da dikkat edilmiştir.

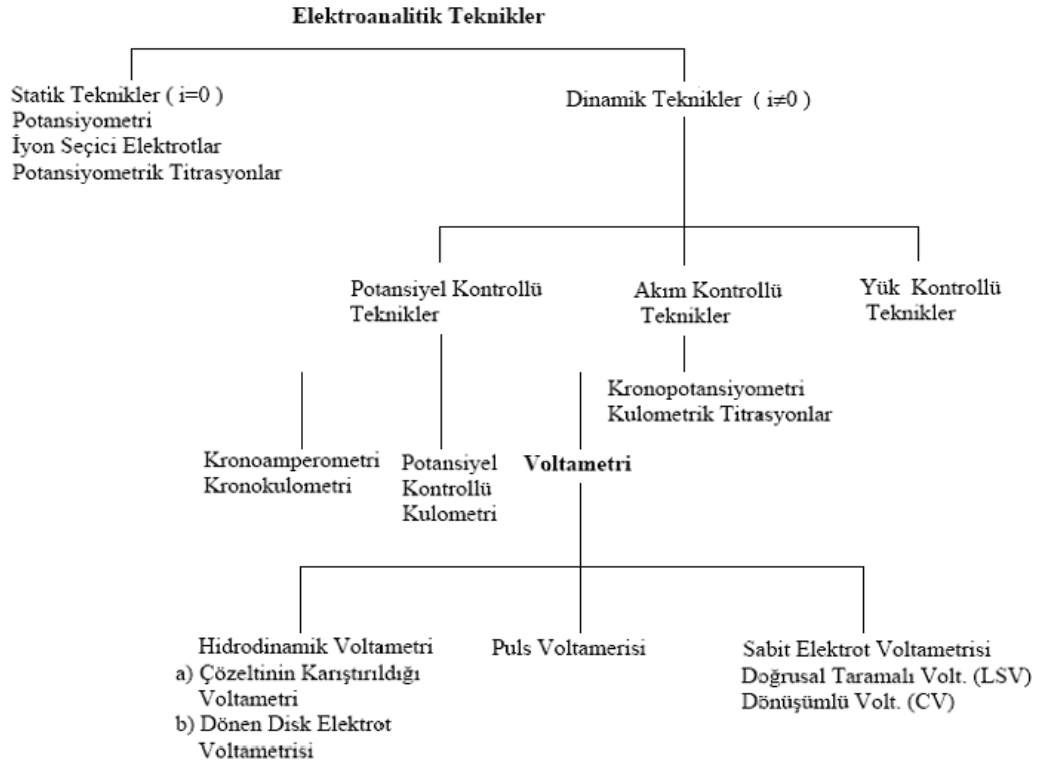
Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi ile kullanılan maddemizin elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara geçmeden önce elektroanalitik teknikler ve voltametri hakkında bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler ışığında maddelerimiz hakkında elektrokimyasal anlamda yorumlara ulaşılmaya çalışılmış ve bu yorumlar sayesinde kimya bilimine katkı sağlanmıştır.

### **1.1. Elektrokimyasal Teknikler**

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

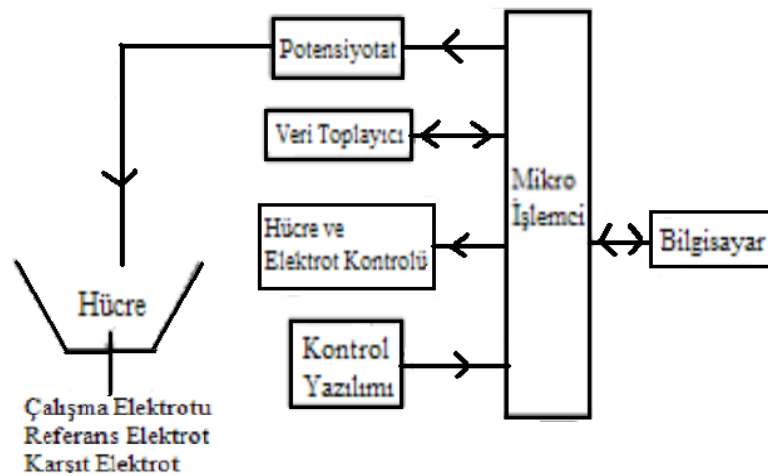
Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametrinde potansiyel-akım, kronoamperometride zaman-akım ve kronokulometride zaman-yük parametreleri bulunmaktadır. En yaygın olarak kabul edilen sınıflandırma Şekil 1.1.'de şematik olarak verilmiştir. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım

kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



**Şekil 1.1.** Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

Elektrokimyasal yöntemlerin gerçekleştiği düzenenek şematik olarak Şekil 1.2.'de verilmiştir.



**Şekil 1.2.** Elektrokimyasal işlemlerin gerçekleştiği düzenek

## 1.2. Voltametri

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup analitik yöntemi kapsar. Genel olarak voltametricide kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları birkaç  $\text{mm}^2$  ve bazı uygulamalarda ise birkaç  $\mu\text{m}^2$  veya daha küçük olan mikroelettrotlardır. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde gerçekleşen 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. Heyrovsky çalışmasında indikatör elektrot olarak damlayan civa kullanmış ve bu şekilde elde ettiği grafiğe *polarogram* demiştir. Burada uygulanan potansiyele karşı hücreden geçen akım kaydedilir. Hücrede: analizi yapılan iyon, referans bir elektrot, küçük yüzeyli bir çalışma elektrodu veya referans elektrot bulunmaktadır.

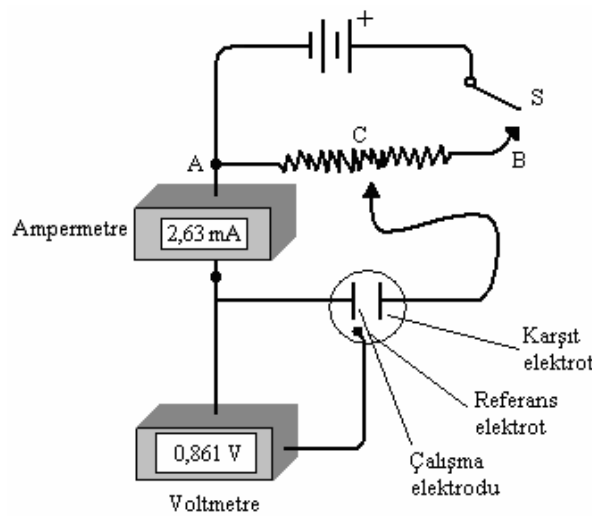
Voltametricide dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel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

Voltametric yöntemlerle, günlük hayatımızda kullandığımız birçok ürünün içindeki çeşitli moleküllerin saptanmasını sağlayabiliriz. Kilmartin ve arkadaşları, 2003 yılında yapmış olduğu çalışmada, dönüşümlü voltametriciyle yeşil çay, siyah çay ve hazır kahve içinde bulunan polifenollerini karakterize etmiştir. Bundan başka Makhotkina ve arkadaşları, 2010 yılında yaptığı çalışmalarda, şarap solisyonu içindeki polifenol ve serbest sülfürdioksitlerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametrici tekniğinden yararlanmıştır.

### 1.2.1. Voltametriye Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar

Doğrusal taramalı voltametri ölçümleri yapmak için kullanılan hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış iki, üç veya dört elektrottan yapılmış sistemlerdir. Üç elektrotlu sistemleri ele alırsak üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelettrot veya çalışma elektrotudur. Bu elektrodun polarizasyonunu artırmak için boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Doymuş kalomel elektrot veya gümüş elektrot gibi referans bir elektrottur. Böyle elektrotların potansiyeli ölçümler sırasında değişmemektedir. Hücredeki üçüncü elektrot karşı elektrottur. Bu, genellikle platinden yapılan geniş yüzeyli bir elektrottur. Böyle bir elektrot kaynaktan çözeltiye, oradan da mikroelettroda geçirgenliği sağlamaktadır.

Çalışma elektrodu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma *anodik akım* denir. Bu elektrotlar kullanıma göre soy (inert) veya soy olmayan metallere seçilebilir. Bir çalışma elektrodunun kullanılabilir olduğunda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bu elektroanalitik metotta çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon, karbon pasta vb. elektrotlardır.



Şekil 1.3. Voltametri için potantiyostat

İdeal bir referans elektrotun sahip olması gereken özellikler:

- Zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermelidir.
- Tersinir olmalı ve Nernst denkleminde uymalıdır.
- Ufak bir akıma maruz kaldıktan çok kısa bir süre sonra orijinal potansiyeline geri dönebilmelidir.
- Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır yani sıcaklık değişimlerine çok az bir histerizis göstermelidir.

Genel anlamda bir çalışma elektrodunun özellikleri;

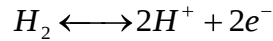
- İletken olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Üçüncü elektrot yardımcı elektrottur yani karşıt elektrottur. Görevi, elektronlar için kaynak oluşturmak ve böylece pilden akımın geçmesini sağlamaktır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir.

#### 1.2.1.1.Referans Hidrojen Elektrodu

Referans elektrotlar içinde ilk başta gelmektedir. Diğer referans elektrotlar hep bu elektroda göre ayarlanır ve potansiyellerinin yanına SHE ye göre işareti konulur. Bu yüzden referans hidrojen elektroda primer referans elektrot, diğer referans elektrotlara da sekonder referans elektrotlar denir. Fakat elektrot düzeneğinin kurulmasının ve çalıştırılmasının zor olması sebebiyle, bu elektrot günlük işlerde kullanılmaz.

Hidrojen elektrotta;

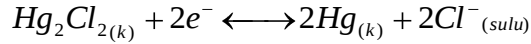


Tersinir reaksiyonu gerçekleşir.

#### 1.2.1.2.Kalomel referans elektrotlar

En çok kullanılan referans elektrotlardır. Kalomel referans elektrotlar, doymuş civa(I)klorür (kalomel) elektrotla temasta olan ve yaygın olarak kullanılan elektrotlardan bir tanesidir. Bu elektrodun potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine

bağlıdır. Hazırlanışının çok kolay olması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından çok tercih edilen bir referans elektrottur. Kalomel referans elektrotta,

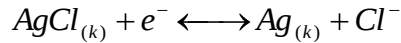


Reaksiyonu gerçekleşir. Bu bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Elektrot kabında çökmüş halde bol miktarda kalomel olmak şartıyla üç kalomel elektrottan söz edilebilir. Bunların verdikleri potansiyel az çok sıcaklığa bağlıdır. Bu elektrotlardan en çok kullanılanı doymuş kalomel elektrottur. Sıcaklıkla potansiyeli diğerlerine göre fazla değişmesine rağmen akım alımlarına karşı çok dayanıklıdır. Doygun kalomel elektrodun (DKE), standart hidrojen elektroda (SHE) karşı 25° C de potansiyeli +0,244 V olarak bulunmuştur.

#### 1.2.1.3.Gümüş – gümüş klorür referans elektrot

Bu elektrot elektrolitik yoldan gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış bir gümüş(Ag) telin belli konsantrasyondaki klorür (Cl<sup>-</sup>) çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotta;



reaksiyonu gerçekleşir. Gümüş/gümüş klorür elektrodunda, AgCl ile doyurulmuş KCl çözeltisine, ucu AgCl ile kaplanmış gümüş bir tel daldırılır. Böyle bir tel, kalomel elektrotta ortadaki ince tübün yerini alır. Elektrotların diğer kısımları kalomel elektrotlardakinin aynıdır.

#### 1.2.1.4.Civa Elektrotlar

Bu elektrodun en önemli özelliği diğer metallerin yüzeyine ince bir film şeklinde kaplanabilmesidir. Bu şekilde yapılan civa film elektrotlar diğer civa elektrotlarla eşdeğer özellik gösterir. Akan ve damlayan civa elektrotlar kullanılarak sürekli taze bir yüzey elde edilebildiğinden elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonuyla elektrot yüzeyinin kirlenmesi önlenir. Bunun yanı sıra, civa ve civa film yüzeyi düzgün olduğundan, katı elektrotlardaki gibi yüzeyin parlatılması gibi bir ön işleme gerek kalmaz. Civa elektrodun sağladığı diğer bir avantaj da kolay temizlenebilmesi ve çok saf olarak elde edilebilmesidir. Bu temizleme işlemi

$\text{HNO}_3$  ile yapılır. Çünkü indirgenme potansiyeli civadan daha negatif olan bütün metaller  $\text{HNO}_3$  ile kolayca yükseltgenerek uzaklaştırılır. Bu elektrodun tek dezavantajı kükürt içeren bileşiklerde olduğu gibi bazı bileşiklerin civa yüzeyine çok kolay adsorbe olmasıdır.

#### 1.2.1.5. Karbon elektrotlar

Karbon, elektrot yapımında kullanılan ve çokça tercih edilen bir elementtir. Bunun sebebi sert bir element olması, geniş bir potansiyel penceresine sahip olması, elektriği iyi iletmesi, kolay işlenebilir olması, ucuz ve elektrot yüzeyinin kolayca yenilenebilmesi olarak sayılabilir (Dryhurst and McAllister 1984). Karbonun birçok türü elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı, karbon pasta elektrot ve camsı veya seramik karbondur (McCreery 1991).

Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir. 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. HOPG (Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit) polikristalin bir materyaldir; fakat yüksek derecede düzenli yapılanma gösterir. Normal pirolitik grafit daha az düzenli bir yapıdadır ve ince liflerin yapımı için uygundur. Bu yüzden ultra mikro elektrotların yapımında kullanılabilir. Toz halindeki grafitin değişik türleri elektroliz yapılırken, gözenekli yatak olarak veya mineral yağları ile karıştırılarak karbon pasta elektrotların yapımında kullanılabilir. Karbon siyahı, bazen izole polimerlerle karıştırılarak iletken matriksler oluşturulur ve karbon elektrot yapılır. Karbon siyahı, teflon ve platin ile karıştırılarak bir kısım yakıt pillerinde gaz-difüzyon elektrotu olarak da kullanılır. Camsı veya seramik karbon su veya hava geçirmez, amorf bir materyaldir ve analitik uygulamalarda kullanılır.

Camsı karbon (GC) ve karbon fiber elektrotlar modifiye elektrot elde edilmesine çok uygundurlar. Camsı karbon elektrot, mekanik olarak ve çözücü kullanılarak temizlenmeye, yüksek vakum altında çalışmaya, ısı işlem uygulamaya ve kimyasal reaksiyonlara girmeye çok yatkındır. Ancak camsı karbon elektrodu modifiye etmeden

kullanmanın, karbonun çok kuvvetli adsorbe etme özelliği sebebiyle kısa sürede kirlenmesi ve özelliğini kaybetmesi gibi bir takım dezavantajları da mevcuttur. Bu elektrot kolaylıkla temizlenebilir, ancak her temizlik işleminin uygulanmasında aynı özellikte yüzey elde etmek mümkün olmayabilir. Bu sebeple elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği bazen çok da iyi olmayabilir (Hu *et al.* 1985, Allongue *et al.* 1997). Bu problemler modifikasyon işlemleri ile giderilebilir. Elektrotların modifikasyonunda çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar ile modifiye edici tür yüzeye ya kovalent olarak bağlanır ya da kuvvetli adsorpsiyon sonucu yüzeyde biriktirilir.

#### 1.2.1.6. Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar

En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Bu metallerin en önemli kullanılma sebebi çok yüksek saflıkta hazırlanabilir, kolay işlenebilir ve istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları ve açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleridir. Pt ve Pd'un hidrojen çıkışı aşırı gerilimi çok düşük olduğundan tersinir hidrojen elektrotların yapımında kullanılmaktadırlar.

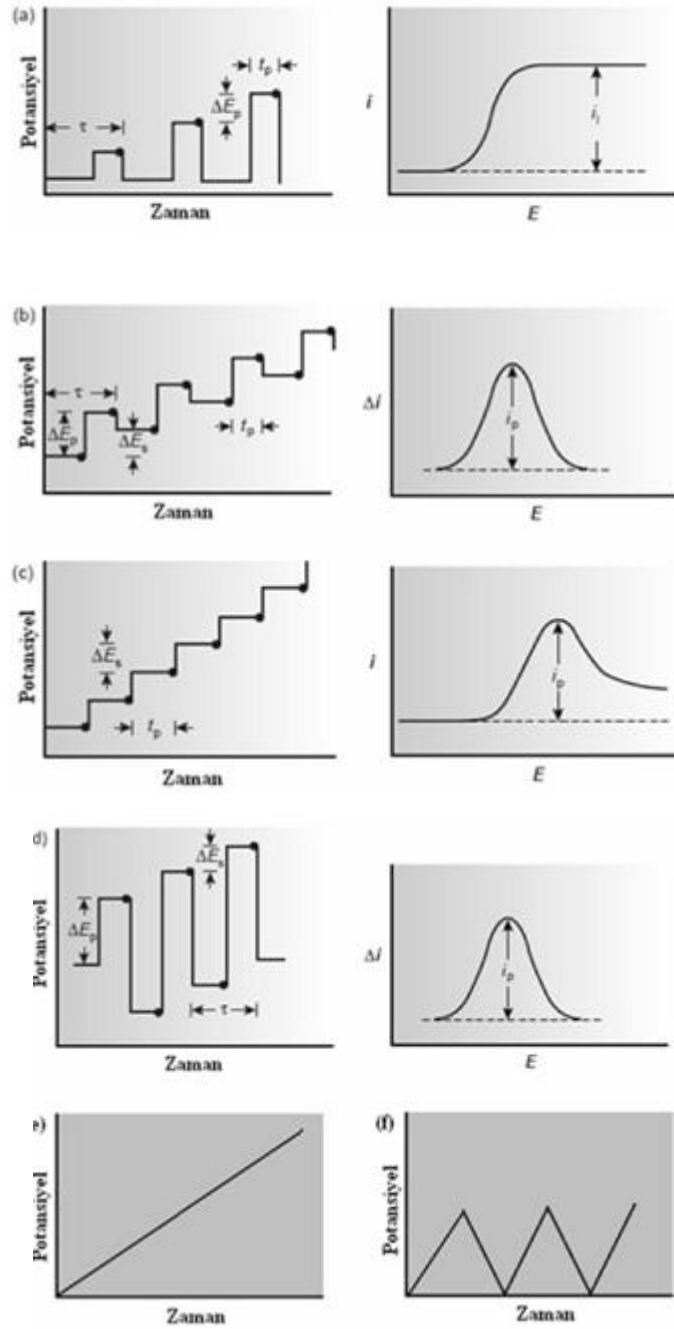
#### 1.2.2. Voltametrinde Uyarma Sinyalleri

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

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

Çözeltinin karıştırıldığı durumlarda elektrot ara yüzeyine *konveksiyon* yolu ile de madde aktarımı gerçekleşir.

Voltametrizde bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye, değıştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametrizde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağılı olarak voltamogramları Şekil 1.4.'de verilmiştir. (Skoog ve ark., 1998)



**Şekil 1.4.** 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

### 1.2.3. Voltametricde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

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

Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), etanol metanol ve sudur.

$\text{CH}_3\text{CN}$ , çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür.  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'nin dielektrik sabiti 37,5'dur ve yüksek iletkenliğe izin verir. DMSO ve DMF alkali metal katyonlarını  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'den daha iyi çözerler. Ancak  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. Yükseltgenme ve indirgenmeye karşı dirençli, 200–2000 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon göstermeyen pek çok polar organik bileşik ve bazı inorganik tuzlar için çok iyi bir çözücüdür. Saflaştırılması biraz zordur; ancak saflaştırıldıktan sonra uzun süre dayanıklıdır. Toksik özellik gösterir.

*Su*, dielektrik sabiti yüksek, polar ve pratik bir çözücü olmasının yanı sıra kolayca saflaştırılabilen, bol bulunabilen ve ucuz bir çözücüdür. Analitik çalışmalarda kullanılacak suyun analitik saflıkta olması istenir. Sudaki safsızlıklar katyon ve kolloidal halde bulunan metaller ile bakteriler ve organik maddelerden ibarettir. Bir kısım organik maddenin sudaki çözünürlükleri düşük olduğundan organik voltametriye kullanılması kısıtlıdır.

*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  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF'den daha uygun çözücülerdir.

*Metanol*, elektrokimyada sıklıkla kullanılan bir organik çözücüdür. Polarografik çalışmalar sırasında Hg elektrot kullanıldığında başvurulur. Pt elektrotlar için uygun bir çözücü değildir ve  $-98^\circ\text{C}$  ile  $+64^\circ\text{C}$  aralığında sıvıdır. Metanolün buhar basıncı ve dielektrik sabiti yüksektir, bu yönüyle suya benzerlik gösterse de, suda çözünmeyen organik bileşiklerin çalışmalarında başvurulur. Metanol, genellikle piyasadan alındığı şekilde kullanılır. İçerisinde metil asetat, formaldehit, aseton, etanol, eter, asetaldehit ve su olabilir.

*Etanol*, pek çok özelliği yönünden metanol ve suya benzerlik gösterir. Piyasada çok saf halde bulunmaktadır. Yanısıra magnezyum etoksitli ortamda damıtma yapılarak da saf olarak eldesi mümkündür.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır. Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun

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

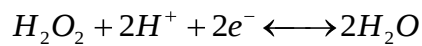
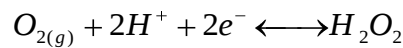
#### 1.2.4. Voltametik Çalışmalarda Dikkat Edilecek Noktalar

*Çözücü ve destek elektrolit seçimi;* elektrokimyasal ölçümler genellikle bir destek elektrolit içeren çözelti ortamlarında gerçekleşmektedir. Çözücü seçiminde öncelikle analitin bu ortamdaki çözünürlüğünün iyi olmasına dikkat edilir. Çözücü analitle (ya da ürünle) tepkime vermemeli ve geniş bir potansiyel aralığında elektrotta da tepkimeye girmemelidir. Kontrollü potansiyel denemelerinde çözeltinin direncini düşürmek, elektromigrasyon etkilerini azaltmak ve iyon şiddetini sabit tutmak için destek elektrolit gerekli olur.

*Sıcaklık kontrolü;* sıcaklık, difüzyon katsayısı (D) değerini etkiler ve bu nedenle voltametrde ölçülen akım değişir. O nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  aralığında sabit tutulmalıdır. Bu koşul ceketli hücre kullanılarak kolaylıkla sağlanabilir.

*pH kontrolü;* önemli olduğunda, asetat, fosfat ya da sitrat tampon çözeltileri gibi tampon sistemler kullanılır. Çünkü çoğu organik moleküllerin elektrottaki tepkimeleri sırasında  $\text{H}^+$  üretimi ya da tüketimi nedeniyle akım-potansiyel ilişkileri pH'a bağlı olur. Bu bağımlılığın oluşturacağı yanılgılardan kurtulmak için ortam pH'ının yüksek kapasiteli tampon sistemlerle korunması gerekir.

*$\text{O}_2$ 'nin uzaklaştırılması;* oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi her biri 2 elektronlu olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak hidrojen peroksit oluşumuna ve ikinci basamak ise oluşan hidrojen peroksidin indirgenmesine karşı gelir:



Bu basamakların yarı dalga potansiyelleri, doymuş kalomel elektroduna karşı sırayla  $\sim -0,1$  ve  $-0,9$  V dur. Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olarak davranması nedenleriyle, oksijen voltametik çalışmalarda kimi sorunlar oluşturur. Mesela;

- İndirgenme nedeniyle ek bir Faradayik akım oluşturarak artık akımı (zemini) yükseltir.
- İndirgenme dalgaları geniş bir potansiyel aralığını kapladığı için analit dalgalarıyla örtüşür ve girişim yapar.
- Kimi analitleri yükseltir. Örneğin ağır metal iyonlarının oksitlerini oluşturur veya sıyırma yöntemlerinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.
- Oksijenin indirgenme ürünleri incelenen elektrokimyasal süreci de etkileyebilir.

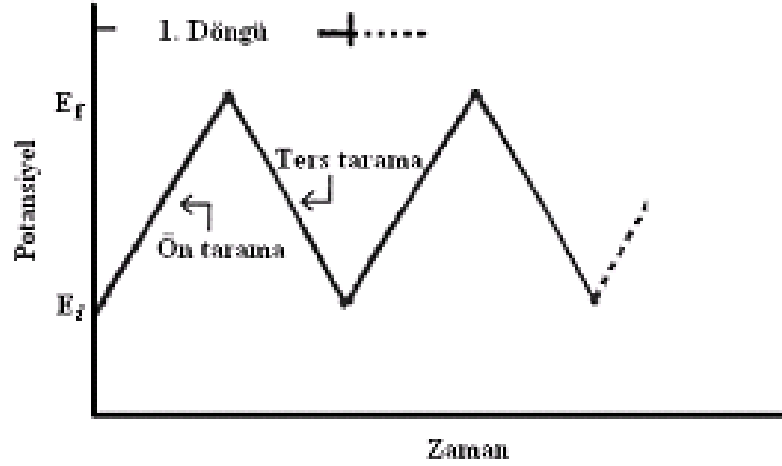
Tüm bu sakıncalar nedeniyle, çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması gerekir ve bunun için değişik yöntemlerden yararlanılır. En çok bilinen yöntem, voltamogramı kaydetmeden önce, destek elektrolitten bir süre (yaklaşık 4-8 dk. kadar) inert bir gaz (çoğunlukla saf azot) geçirmektir. Çalışma sırasında oksijenin tekrar diffüzlenmesini engellemek için voltamogram kaydedilirken, üstten azot gazı gönderilerek çözelti azot atmosferinde tutulur. Gaz geçirilişi sırasında buharlaşma kaybını önlemek için gazın su içeren bir ön doygunlaştırıcıdan geçirilmesi uygun olur.

#### 1.2.5. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği

Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir. Bu tez çalışmasında da elektrokimyasal yöntemlerden dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını anlamak mümkündür. 2001 yılında Özbay dönüşümlü voltametri kullanılarak selenyum ve selenyumun civa damlası elektrodu ile etkileşimleri  $\text{HClO}_4$  ortamında incelemiştir. Farklı indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlemlemiştir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı

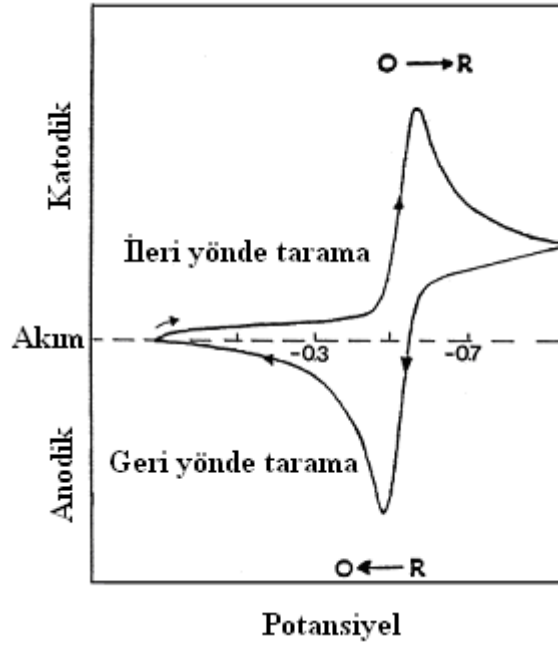
arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır.



Şekil 1.5. Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman eğrisi

Potansiyel taraması, bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. Potansiyel taraması  $E_{baş}$  ve  $E_{bitiş}$  arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri ( LSV ) adını alır. Eğer  $E_{bitiş}$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı ‘dönüşümlü voltametri’ olur. Tersinir sistemlerde ileri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Tersinir bir reaksiyon için konsantrasyon-pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile gösterilir. (25 °C’de).

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.3)$$



Şekil 1.6. Tersinir  $O + ne^- \leftrightarrow R$  redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram

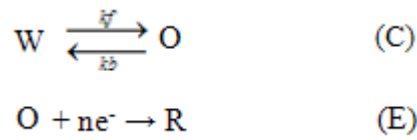
Burada  $I_p$ : pik akımı (A),  $n$ : aktarılan elektron sayısı,  $A$ : elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $D$ : difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$ : elektroaktif türün derişimi ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) ve  $v$ : tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}$ )’dır. Bu eşitlikten görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının karekök değeri ve elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır (Bard and Faulkner 2001).

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

### 1.2.5.1.CV Tekniği ile Elektron Mekanizmasının Belirlenmesi

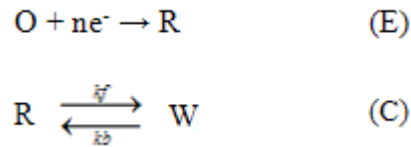
Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottur. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır.

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



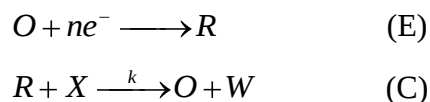
Böyle bir mekanizmada kimyasal basamağın (C) hızı çok yavaş ve elektron aktarım basamağı (E) tersinir ise CV’de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir voltamogram gözlenir.

**EC mekanizması:** EC mekanizmasında E basamağını bir C basamağı takip eder.

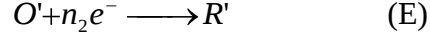
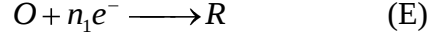


Bu tür bir mekanizmada E basamağının tamamen tersinmez olması durumunda kimyasal basamağın voltamogramda hiç bir etkisi bulunmayacağı için kinetik veriler incelenemez. E basamağının tersinir olduğu durumlarda C basamağının hız sabiti büyük ise anodik pik yine gözlenemez. Fakat hız sabiti küçük ise anodik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

**EC<sub>katalitik</sub> mekanizması:** Katalitik mekanizma EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.



**ECE mekanizması:** Bu mekanizmada ilk indirgenmeyi takiben, oluşan R maddesi bir kimyasal reaksiyonla yine indirgenebilen O maddesine dönüşür.



### 1.3. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine *modifikasyon* denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, *modifiye elektrot* denir. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve bazı durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir. Elektrotları modifiye etmenin amaçları;

- Elektrot materyallerinin sınırlı olması, (Au, Pt, Hg, Ni, C)
- Elektrot yüzeyleri tabaka ve filmler ile kaplanarak elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarının değişebilir olması,
- Elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler elde edilebilir. Böylelikle belirli bir türe karşı elektrodun duyarlı olabilmesi,
- Modifikasyon ile malzemenin korozyona ve dış etkenlere karşı dayanıklılığının artırılması,
- Yüzey modifikasyonu ile elektron aktarım mekanizmasının açıklanabilmesi,
- Enzimlerin modifiye elektrot yüzeyine tutturulması ile biyosensör yapımının kolaylaştırılması,
- Elektrot çeşitliliğinin artırılmasıdır.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek gerçekleştirilen pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, elektrotların elektron transfer edebilme yeteneği bazı özel olaylar sonucunda azalmakta ve bu tür elektrotların analitik uygulama alanları sınırlanmaktadır. Sözü edilen özel olaylar elektrot yüzeyinde istenmeyen çökeltme veya

adsorpsiyon ile bir aşırı gerilimin uygulanmasını gerektiren yavaş reaksiyon olaylarıdır. Bu olaylar elektrot yüzeyinin hazırlanması ile kısmen kontrol edilebilirse de 1970’li yılların ortalarına kadar yaygın olarak kullanılan elektrot materyalleri C, Au, Pt ve Hg ile sınırlı kalmıştır. Bu amaçla kullanılan substratın; elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır, korozyona ve etkileştiği çözeltiden gelen diğer etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir, elektrotlar mekanik olarak kararlı olmalıdır. Ayrıca kullanım süreci boyunca elektrot yüzeyinin değişmemesi mekanik ve kimyasal yönden kararlılığını gösterir. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (örneğin; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözeltiden gelen safsızlıkların adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz kalabilir. Bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır. Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder.

### 1.3.1. Elektrotların Yüzey Modifikasyon Metotları

Yüzeye bağlanan moleküllere ‘*modifiye edici*’ adı verilir. Bir modifikasyon işleminde modifiye edicinin seçimi çalışma amacına bağlıdır. Modifiye yüzeylerin hazırlanması, tercih edilen amaca ve şartlara uygun olması kaydıyla pek çok şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Mesela, seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler, taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. Elektrot modifikasyonunda moleküllerin yüzeye tutturulması işlemi üç farklı şekilde yapılır. Bunlar;

- Fiziksel adsorpsiyon,
- Kimyasal adsorpsiyon
- İletken film halinde yüzeyde biriktirmedir.

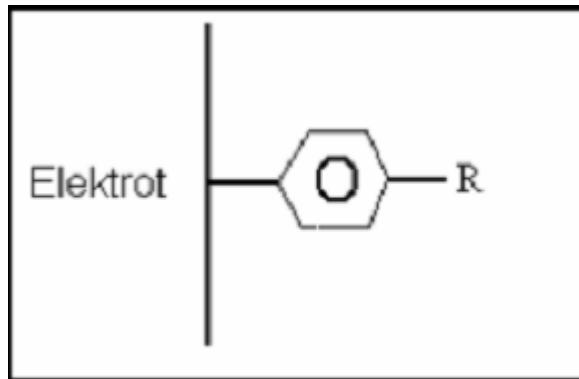
Fiziksel adsorpsiyonda modifiye edici, elektrot yüzeyine fiziksel kuvvetlerle tutturulur. Bu işlem sırasında kovalent bağ meydana gelmez. Bu tür bağlanma, modifiye

ediciinin ve elektrot materyalinin özelliğine göre çok zayıf olabileceği gibi (tersinir adsorpsiyon) çok kuvvetli de olabilir (tersinmez adsorpsiyon). Tersinmez fiziksel adsorpsiyon bazen kimyasal adsorpsiyon olarak da adlandırılır (Soriaga *et al.* 1982, Durst *et al.* 1997).

Kimyasal adsorpsiyonda modifiye edici, elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır. Film halinde biriktirmede ise bir dimer veya polimer oluşumu ile çeşitli kalınlıkta tabakalar elektrot yüzeyine fiziksel veya kimyasal olarak tutturulur (McCreery 1991, Lyons 1994, Fagan *et al.* 1985).

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C'i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF<sub>4</sub>) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir.

Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



Şekil 1.7. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

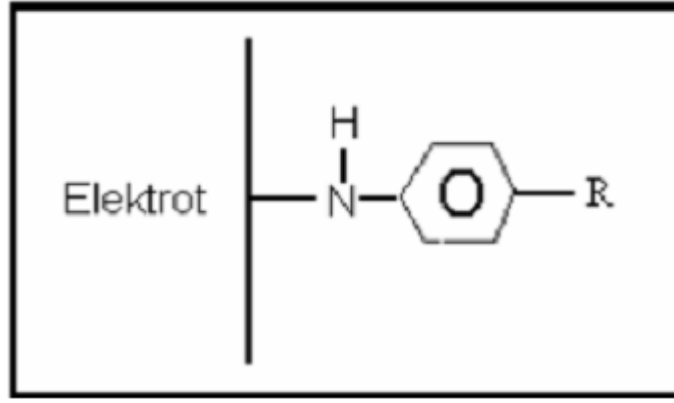
Farklı diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri oluşturulabilir. Oluşan yüzey atmosfere dayanıklı, sulu ve organik ortamlarda modifiye yüzeyin özelliğine göre farklı kararlı yapılar göstermektedir. Bir çalışmada yüzeye

tutturulan nitrofenil radikalinin, yüzeyden kopartılabilmesi için 700°C sıcaklığa kadar ısıtılması gerektiği ifade edilmektedir (Liu and McCreery 1995).

Diazonyum tuzu kullanılarak yapılan modifikasyonlar hem susuz ortamda hem de sulu ortamda yapılabilir. Susuz ortamda, TBATFB gibi destek elektrolit içeren organik çözücülerde, aril diazonyum tuzu kullanılarak karbon elektrot yüzeyinde tek elektronlu aril diazonyum tuzunun indirgenmesi ile yüzeye aril grupları tutturulur. Diazonyum tuzunun indirgenmesi CV ve potansiyel kontrollü elektroliz ile yapılabilir ve camı karbon elektrot, HOPG (yüksek oranda düzenli grafit), HGC (hidrojenlenmiş camı karbon) başarı ile modifiye edilir (Delamar *et al.* 1992, Downard 2000). Başlıca modifiye edici aril diazonyum tuzlarına örnek olarak 4-nitrofenil, 1-naftil, fenil, benzoilfenil ve benzo[c]sinnolin (İsbir *et al.* 2005) verilebilir. Bu modifiye edilen yüzeyler yine çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterize edilebilir. Sulu ortamda ise, diazonyum tuzunun izole edilemediği durumlarda, seyreltik asidik ortamda + 4°C'ta çıkış maddesi olan amin ve  $\text{NaNO}_2$  deney hücresinde bir süre karıştırılarak diazonyum tuzu meydana getirilir ve diazonyum tuzu CV ile indirgenerek karbon yüzeye tutturulur.

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve  $\text{CH}_3\text{CN}$  ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son  $\text{N}_2^+$  gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.8.'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.

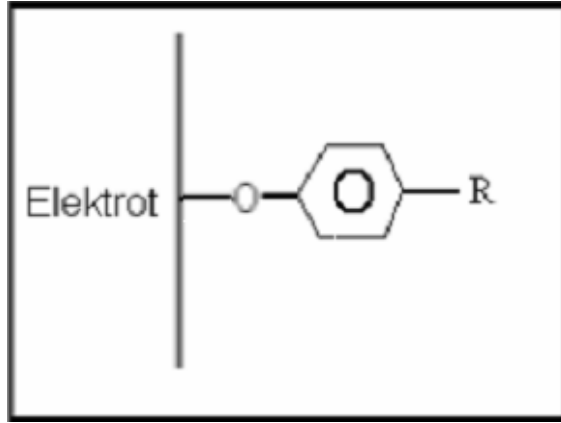


**Şekil 1.8.** Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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 1.9.'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.

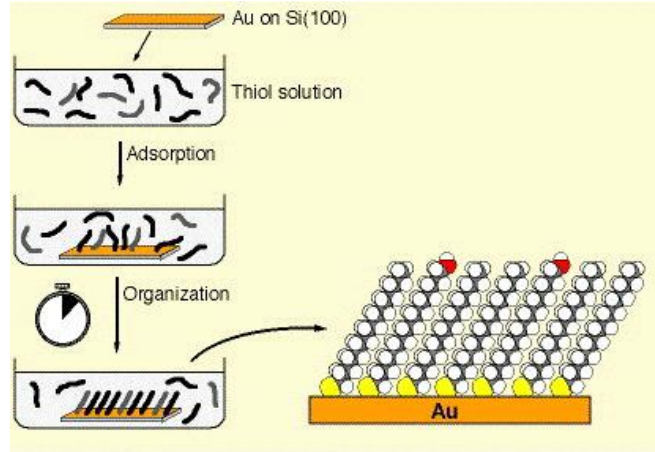


**Şekil 1.9.** Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

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

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile uygun moleküller yüzeye diğer yöntemlere göre daha zayıf bağlarla bağlanırlar. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ile yüzeyler oldukça kolay hazırlandığından bu yöntem çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde genellikle –SH grubu içeren organik bileşikler altın veya platin yüzeylere çözelti içerisinde 10-12 saat bekletmek sureti ile kendiliğinden kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Bu yöntemle yüzeyler kolay hazırlanmakta ancak karasız olmaktadır. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir. Şekil 1.10.’da SAM yüzeylerinin hazırlanması gösterilmiştir.

Langmuir–Blodgett (LB) yönteminin temel prensibi SAM yüzeyleri gibidir. Ancak LB yüzeyleri hazırlamak özel bir düzenek gerektirir. Bu yöntemde bir polar bir de apolar uca sahip moleküller sıvı yüzeyinde düzenli bir hal alıp, özel düzenek sayesinde sıkıştırıldıktan sonra katı bir substrat ile sıvı yüzeyinden alınmaktadır.

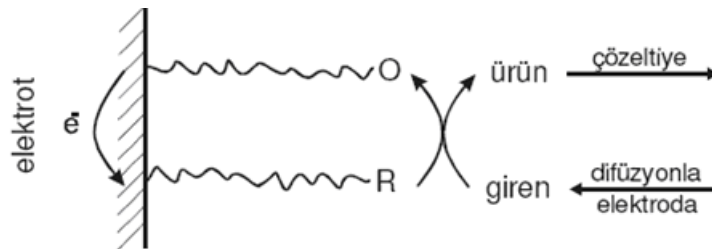


Şekil 1.10. SAM yüzeylerinin hazırlanması

### 1.3.2. Modifikasyonda Kullanılan Modifiye Ediciler

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot yüzeyinde yeni bir tabaka oluşturabildiği gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenliğini yitirmeyeceği şekilde kaplanmalıdır.

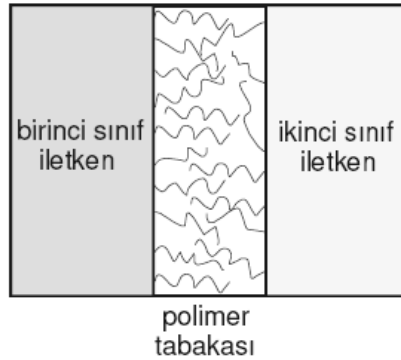
Modifiye edici maddeler organik veya inorganik maddeler olabilirler. Organik maddeler olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligantlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik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



Şekil 1.11. Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi

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

Çözeltideki türlere elektronların transferi iki ara yüz (metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzleri) dâhilinde ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir. Bu konuyla ilgili olarak Murray, bir redoks polimer filmi elektrodunu, birden fazla tek tabaka içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak tarif etmiştir (Murray *et al.* ve ark. 1984). Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını söylemiştir.



**Şekil 1.12.** Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzlerinin şematik gösterimi

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

#### **1.4. Modifiye Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu**

Hazırlanan modifiye yüzeyler gözle görülecek özelliklere sahip olmadıkları için modifikasyon işleminden sonra yüzeyleri karakterize etmek gerekmektedir. Yüzey karakterizasyonu, substratın modifiye edilip edilmediğini gösterir. Karakterizasyon

işlemi modifiye edilmiş yüzey ile modifiye edilecek yüzeyin çeşitli özelliklerini karşılaştırarak yapılmaktadır. Karakterizasyon metotları, modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, kalınlık, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi bilgiler verir. Karakterizasyon metotları başlıca üçe ayrılır. Bunlar;

- Elektrokimyasal yöntemler
- Spektroskopik yöntemler
- Optik ve Mikroskopik yöntemlerdir.

Aşağıda başlıca modifiye yüzey karakterizasyon metotları açıklanmıştır.

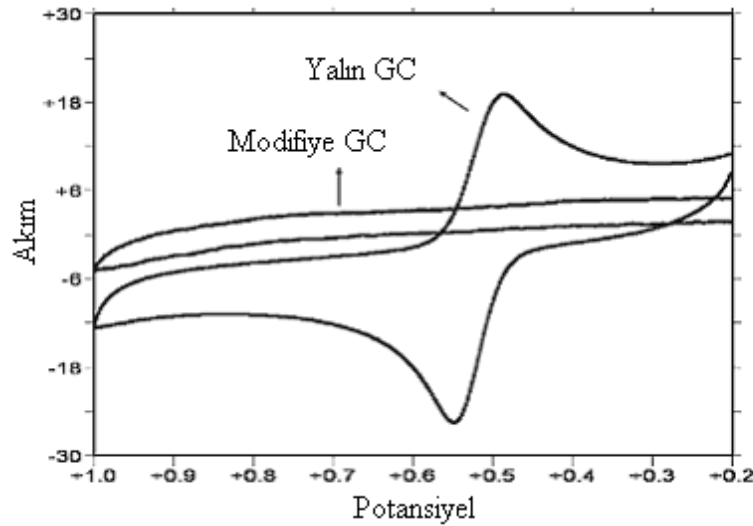
#### **1.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri**

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri, yüzey karakterizasyonunda en sık kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemlerin tercih edilme sebebi hızlı ve kolay olmasıdır. Bu tekniklerde yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş bir elektrot yüzeyi arasındaki farklılıklar, elektrokimyasal tekniklerle ortaya çıkarılır. Kullanılan başlıca elektrokimyasal metotlar, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuartz mikrobalanstır (EQCM). Diğer voltametrik metotlardan kronoamperometri diferansiyel puls, kare dalga voltametri gibi metotlar da nadiren elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmaktadır.

##### **1.4.1.1.Dönüşümlü Voltametri (CV) İle Karakterizasyon**

Dönüşümlü voltametri ile karakterizasyon birçok soruya cevap vermesi ve kullanım kolaylığı açısından bilim adamlarının ilk başvuracağı karakterizasyon tekniklerindendir. Bu teknikte, modifiye edilen elektrot sisteme çalışma elektrodu olarak bağlanmakta ve çözelti ortamındaki elektroaktif türlerin modifiye yüzeydeki davranışları incelenmektedir. Bu teknik ilk olarak modifikasyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi verir. Ayrıca modifiye yüzey, elektroaktif ya da iletken özelliğe sahip mi, yüzeye bağlanan gruplar potansiyel uygulandığında indirgenip yükseltgeniyor mu, çeşitli türlere duyarlı veya seçici mi, redoks problemlerin elektron transfer hızları üzerine bir etkisi var mı ya da elektrot yüzeyine tutturulmuş olan reaktif pH'ya duyarlı gruplar içeriyor mu gibi soruların cevapları CV ile kısa sürede

anlaşılabılır. Bu karakterizasyon tekniğinde çeşitli redoks problemlerin elektrokimyasal davranışlarından faydalanılır. Redoks problemler yalnız elektrot yüzeyinde tersinir ve çok yüksek hızda elektron transferi gerçekleşen maddelerdir. En çok kullanılan redoks problemler; potasyum hekzasiyanoferrat(III) ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), dopamin, ferrosen, askorbik asittir. Bu redoks problemlerden birinin çözeltisi hazırlandıktan sonra uygun potansiyel aralığında önce yalnız elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılarak, sonra da modifiye elektrot kullanılarak CV voltamogramı alınır. Bu voltamogramlar karşılaştırılarak modifiye edilmiş yüzeyin elektrokimyasal özellikleri belirlenebilir. Aşağıdaki voltamogramda görüldüğü gibi yalnız camı karbon elektrot yüzeyinde dopamin molekülü oldukça tersinir bir voltamogram verirken 2-benzo[c]sinolin diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş GC yüzeyi dopaminin elektron transferini yasaklamıştır (Turan *et al.* 2008). Bu durum 2 benzo[c]sinolin diazonyum tuzunun camı karbon yüzeyine bağlandığını gösterir.



**Şekil 1.13.**  $1,0 \times 10^{-3}$  M Dopaminin yalnız GC ve 2-benzo[c]sinolin modifiye GC'deki dönüşümlü voltamogramı

#### 1.4.1.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) İle Karakterizasyon

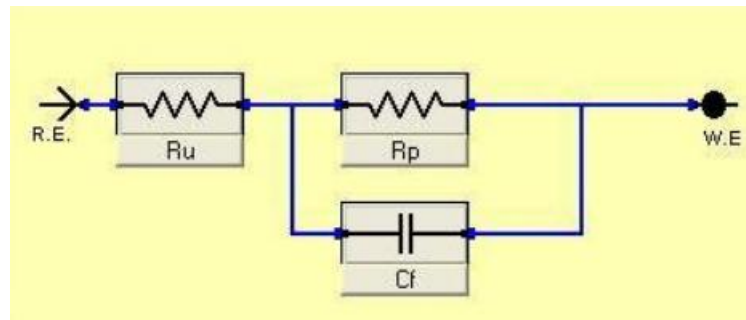
İmpedans metodu dengedeki bir elektrokimyasal sistemin pertürbasyonuna dayanır. Pertürbasyon yeteri kadar küçük olduğunda alınan cevap yaklaşık olarak lineerdir, bu da bu teknik için önemli bir avantaj teşkil eder (Bard and Faulkner 2001). EIS ile elektrokimyasal sistemler incelenebilir ayrıca hacim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

aralıklı zaman sabitleriyle bağlantılı olarak ara yüzey karakterizasyonlarında kullanılabilir.

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

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

Elektrik devresi ile yüzeydeki materyale ait reaksiyon mekanizması eşleştirilebilir. Dolayısıyla EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilebilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları ise dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci), kapasitörler ve indüktörlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin en basit devresi Randles devresidir. Bu devre çözelti direnci ( $R_s$ ), bir çift tabaka kapasitörü ( $C_{dl}$ ) ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitöründen ( $R_{ct}$  veya  $R_p$ ) oluşur. Şekil 1.14.'de Randles devresinin basit gösterimi mevcuttur.



Şekil 1.14. Randles devresinin basit şematik gösterimi

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

$$\theta = 1 - R_{ct}^0 / R_{ct} \quad (1.4)$$

$$R_{ct} = RT / (nF)^2 A k_0 C \quad (1.5)$$

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

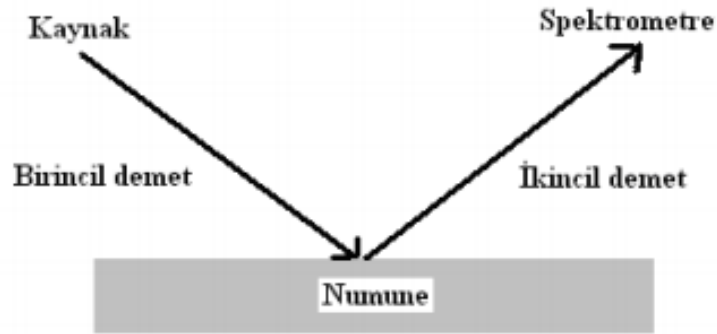
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. Biyosensörler çalışmalarında, metal kaplama çalışmalarında, pKa tayinlerinde, biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### 1.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon Yöntemleri

Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için kullanılan genel bir terimdir. En yaygın şekilde kullanılan spektrometrik yöntemler elektromanyetik ışımaaya dayanır; bir kaç şekilde bulunan bu enerji tipinin en kolay tanınabilenleri ışık ve ısı ışımasıdır. İnsan duyuları ile daha zor algılanan enerji tipleri ise gama ışınları, X-ışınları, ultraviyole, mikrodalga ve radyo frekans ışınlarıdır.

Teknolojideki gelişmeler sonucu elektron-iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri, optik mikroskop yerine elektron mikroskopisi, tünel elektron mikroskopisi, atomik kuvvet ve iş fonksiyon spektroskopisi gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine imkân veren görüntüleme teknikleri, optik sensörler, laser ve fiber optik, nano ve hatta femto saniyede ölçüm yapan yarı iletken dedektörlü ölçüm sistemleri ileri teknoloji laboratuvarlarının vazgeçilmez araçları olmuştur. Katılardaki atomlar, komşu atomların elektriksel çekim kuvvetleri ile sabit konumda yerleşmişlerdir. Ancak katı maddenin yüzeyindeki atomlarda, kendilerinden daha altta olanlara göre az sayıda komşu atom vardır. Yüzey atomları bu elektriksel kuvvet dengesizliğini telafi edebilmek için, çevredeki sıvı ve gaz atomlarını çekmeye çalışırlar.

Bu da katıların karakterizasyonu için yararlı bilgiler sağlayan adsorpsiyon adlı bir sürece yol açar. Yüzeydeki bu değişikliğin belirlenmesi; bir yüzeyin fiziksel ve kimyasal olarak incelendiği çalışmalarda önemlidir. Son yüzyıllarda yüzey analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan spektroskopik olarak yüzey analiz yöntemleri bir katının angström veya nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. Genel olarak, bir numune için yüzey analizi Şekil 1.15.'de verilmiştir.



Şekil 1.15. Yüzey analizi şematik gösterimi

Şekil 1.15.'de katı numune foton, elektron, iyon veya moleküllerle ışınlanır. Bu demetin yüzey üzerine çarpması sonucu, katı yüzeyden yine fotonlardan, elektronlardan, moleküllerden 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. Bu çalışmada, sentezlenen maddelerin yapısının aydınlatılmasında spektroskopik tekniklerden; IR, yüzey karakterizasyonu için ise EIS ve Temas Açısı Ölçümü teknikleri kullanılmıştır.

#### 1.4.2.1.Kızıl Ötesi (IR) Spektroskopisi İle Karakterizasyon

Moleküllerin IR ışığını ( $0,78 - 1000 \mu\text{m}$  dalga boylu veya  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanan spektroskopi yöntemidir. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların Infrared spektrumları alınabilmektedir. Infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları moleküler maddeler için; spektrumların, moleküllerin

bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. Genellikle  $400\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Çizelge 1.1.'de IR'ye ait bazı spektral bölgeler gösterilmiştir.

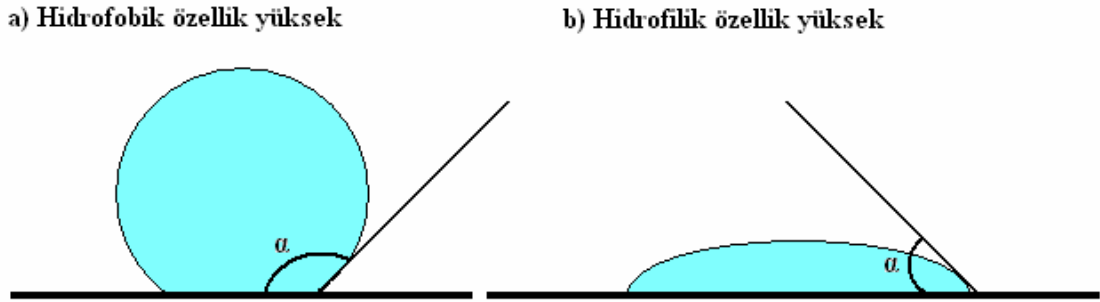
**Çizelge 1.1.** IR'deki önemli spektral bölgeler

| <b>Dalga Sayısı (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> | <b>Gerilme Türü</b> | <b>X</b>        |
|---------------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| 3700–2500                                         | X–H gerilmesi       | C, N, O ya da S |
| 2300–2000                                         | C=X gerilmesi       | C ya da N       |
| 1900–1500                                         | C–X gerilmesi       | C, N ya da O    |
| 1300–800                                          | C–X gerilmesi       | C, N ya da O    |

Infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. Infrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir.  $\text{O}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler Infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler Infrared ışınını absorplarlar. IR spektroskopisi ile moleküldeki fonksiyonel gruplar karakterize edilebilmektedir. Ancak yüzeylere tutturulmuş moleküllere uygulamada bazı zorluklarla karşılaşılır. Bunun sebebi ise yüzeydeki tek veya çok tabakalı filmlerin konsantrasyonlarının yetersiz olmasıdır. Polimer kaplı yüzeyleri açılı ayarlamalı FTIR ile karakterize etmek mümkündür, fakat daha ince yüzeyler için yeni sistemler geliştirilmiştir. Yansıtmalı Absorpsiyon Infrared Spektroskopisi (RAIRS) (Trenary 2000) ve Yansıması Azaltılmış (Attenuated Total Reflection) FT-IR-ATR sistemi ile oldukça ince filmlerin IR'sini almak mümkündür. ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen IR ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını sağlamaktadır.

### 1.5. Temas Açısı Ölçüm (Contact Angle) Metodu

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adhezyon kuvvetlerinin olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. 2009 yılında Duran, 2-Amino Piridin'in camı karbon elektrot yüzeyinde, redoks problemler varlığında temas açısı ölçüm tekniğiyle spektroskopik olarak karakterizasyonlarını yapmıştır.



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

Temas açısı, düz ve yatay bir düzlem üzerinde duran katı üzerine bir sıvı damlası oluşturmakla ölçülür. Temas açısı, polimer yüzeyindeki test sıvılarının, polimer yüzeyindeki yüzey gerilimi ölçülerek bulunmuştur. Temas açısı ölçümleri genellikle *goniometre* adı verilen, sıvı damlasının yüksek kalitede fotoğrafını alan ve bir bilgisayar programı yardımı ile temas açısını ölçen bir cihazla yapılır. Bu metot damla şekli analizi olarak da bilinmektedir. Eğer yüzeyler pürüzlü veya kimyasal olarak heterojen ise damla biriktirme ile temas açısı ölçümü yapmak anlamsızdır. Çünkü temas açısı ölçümü için ideal yüzey pürüzsüz ve kimyasal açıdan homojen olmalıdır (Duran, 2009).

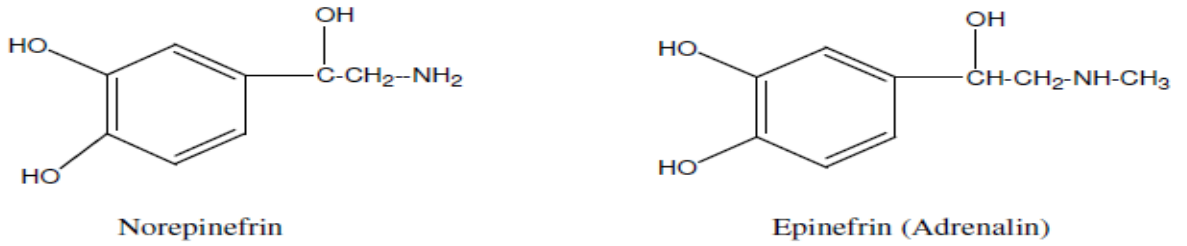
Temas açısı  $90^0$  den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz. Bu nedenle açı  $90^0$ 'ye ne kadar yakın ise yüzeydeki madde o derece hidrofobik ve açı  $90^0$ 'den ne kadar küçük ise yüzeydeki madde o derece hidrofilik özellik gösterir. Bir kapiler içerisindeki sıvının kapiler duvarları ile yaptığı açı  $90^0$ '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.

## 1.6. Amin Bileşikleri

### 1.6.1. Amin Bileşiklerinin Önemi

Canlı sistemlerde karbon, hidrojen ve oksijenle beraber en çok rastlanan dördüncü element azottur. Azot, protein ve nükleik asitlerin yapısında bulunduğu gibi, hem hayvansal hem de bitkisel kökenli bileşiklerin büyük çoğunluğunda bulunur. Bitki ve hayvanlarda oldukça çok bulunan ve fizyolojik etkinlikler gösteren aminler azotlu bileşiklerdir. Epinefrin ve norepinefrin gibi amin bileşiklerinin insan vücudunun sempatik sinir sisteminin savaşmak yada kaçmak gibi iki doğal uyarısı örnek olarak verilebilir.



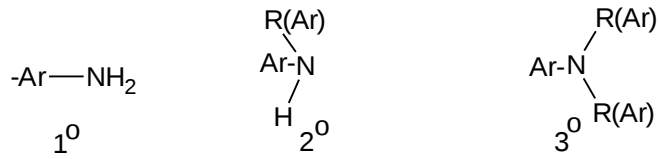
Şekil 1.17. Norepinefrin ve Epinefrinin maddelerinin şematik gösterimi

Geçiş metallerinin diaminle reaksiyonu sonucunda elde edilen metal kompleksleri enzimatik metotlarla doğal sudaki civanın belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin yapılmasında, basınca duyarlı fotoğrafçılıkta, epoksi reçinelerde çapraz bağlı yapıyı oluşturmada, tıpta alerjiye karşı hazırlanmış bazı bileşiklerde kullanılır (Yakuphanoglu, F., 2001-2002).

### 1.6.2. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

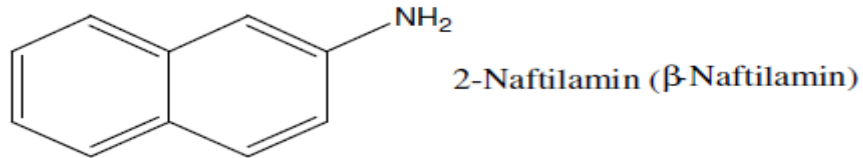
Amonyak ve aminlerin k.n.'larına etkiyen etmen, alkollerde olduğu gibi moleküller arasındaki hidrojen bağlarıdır. Azotun elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan, komşu moleküllerin hidrojenleri ile oluşturdukları hidrojen bağları,

oksijeninkinden daha zayıftır ve bunun sonucu olarak, amonyanın k.n.'sı sudan, aminlerin k.n.'ları alkollerden daha düşüktür. Molekül ağırlıklarıyla beraber k.n.'ları da artar ve molekül ve ağırlıkları aynı olan 1°, 2° ve 3° aminlerin k.n.'ları karşılaştırıldığında, primer > sekonder > tersiyer olduğu görülür. Bunun nedeni bu sıraya göre moleküller arası hidrojen bağı yapma yeteneği gittikçe azalır. Tersiyer aminler, azot üzerinde H bulunmadığından moleküller arası hidrojen bağı yapamazlar. 1°, 2° ve 3° aminler, su molekülleriyle oluşan hidrojen bağı yapabildiklerinden, bütün küçük moleküllu aminler suda çözünürler (Tüzün, C. 1999).



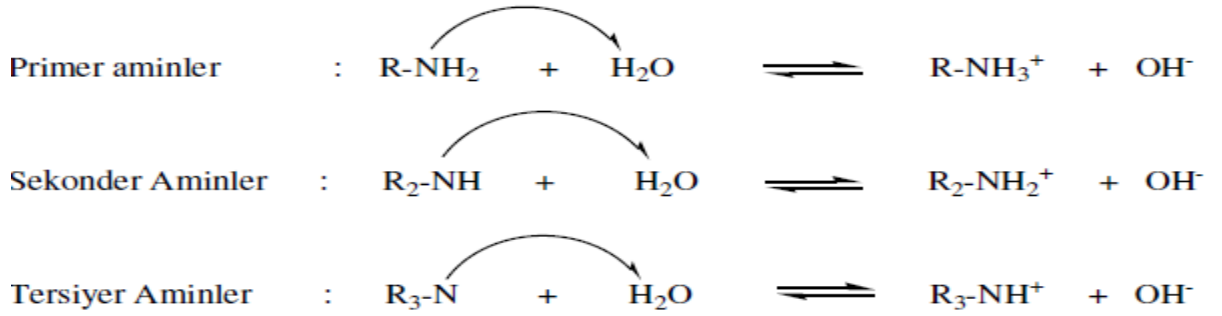
**Şekil 1.18.** Primer, sekonder ve tersiyer amin gösterimi

Aminlerin uçucu olanları oldukça keskin ve kötü kokuludur. Arilaminler, alkilaminler gibi kötü kokulu olmamalarına rağmen çok zehirlidir ve tahriş ederler. β-Naftilamin ise kanserojen etkiye sahiptir.

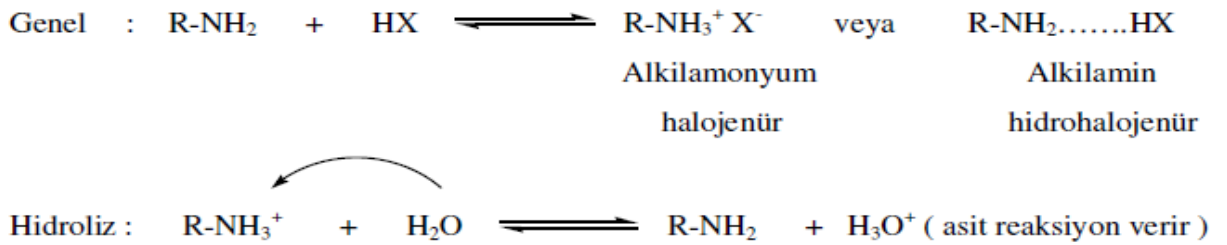


**Şekil 1.19.** 2-Naftilamin maddesinin şematik gösterimi

Aminler, amonyanın alkil türevi olduğundan, aynı şekilde bunlar da baz özelliği gösterirler; yani sulu çözeltilerde su moleküllerinden bir proton alarak alkilamonyum katyonu ve hidroksil iyonu oluştururlar.



Aminler güçlü asitlerle tuz oluştururlar. Bu tuzlar katı olup suda çözünürler ve hidroliz sonucu asit reaksiyon verirler (Tüzün, C. 1999).



### 1.6.3. Amin Bileşiklerinin IR Spektrumları

C-N ve N-H pikleri aminlerin IR soğurması veren en karakteristik pikleridir. Bütün alifatik aminler parmak izi bölgesinde C-N gerilme piki gösterirler. Birincil ve ikincil aminler spektrumunda C-H pikinin solunda ayırt edici bir şekilde N-H gerilme piki verirler. Aynı yerde soğurma yapan O-H soğurması, N-H soğurmasından daha yayvan ve şiddetlidir. Bunun nedeni O-H grubunun hidrojen bağının daha kuvvetli ve polar olmasıdır.

Aminlerin N-H gerilme piki C-H pikinin soluna doğru 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenir. NH soğurması amine bağlı hidrojen sayısına göre farklılık gösterir. Birincil aminlerin N-H soğurması 3250-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de çiftli bir pik, ikincil aminlerin N-H soğurması 3330  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir pik şeklinde gözlenir. Üçüncül aminlerde H bağı olamadığından bu bölgede hiç pik gözlenmez. Parmak izi bölgesinde 1° amin, 2° amin ve 3° aminlere ait C-N gerilme pikleri 1020  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenir (Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1993).

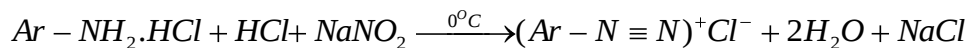
#### 1.6.4. Aminlerin Diazolama Tepkimeleri

Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır (Özcan 1976, Hughes 1958). Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup içeren bileşiklere diazonyum tuzları denir. Diazonyum tuzları adlandırılırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonun adı, sonra diazonyum kelimesi en sonra da anyon söylenir. Örneğin;

- Benzen diazonyum klorür:  $C_6H_5-N_2Cl$
- P-Toluen diazonyum nitrat:  $p-CH_3-C_6H_4N_2NO_3$

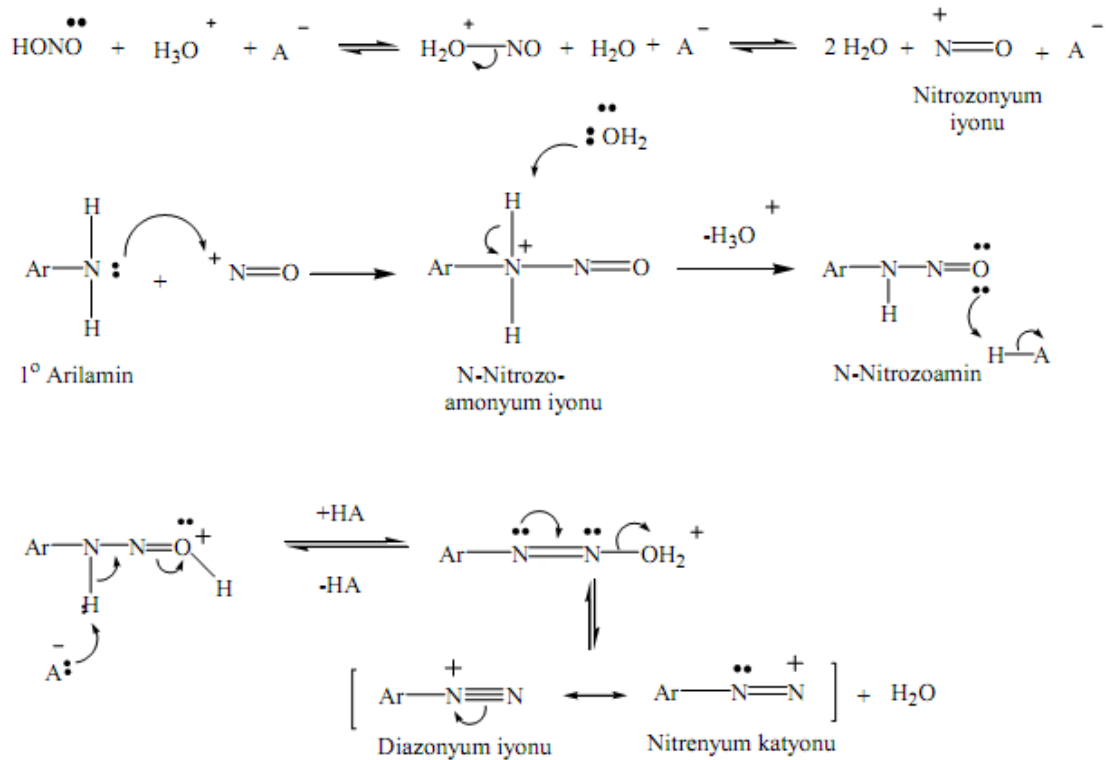
Bileşiklerin anyon kısımları renksiz ise diazonyum tuzları renksizdir. Aromatik diazonyum tuzlarının yapısı çözeltinin pH'sına bağlıdır. Kuvvetli asitli ortamlarda ( $Ar-N=N$ )<sup>+</sup>X<sup>-</sup> şeklinde gösterilen tuzlar meydana gelirken, kuvvetli bazik ortamlarda ( $ArN_2O$ )<sup>+</sup>M<sup>-</sup> şeklinde diazotatlar meydana gelir.

Diazonyum tuzlarının hazırlanmasında, önce amin 2.5-3 kat fazla ( genellikle HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır) asitte çözülür ve 0°C kadar soğutulur. Buna, sürekli karıştırarak NaNO<sub>2</sub>'in derişik ve soğuk bir çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyon ekzotermiktir. Meydana gelen diazonyum katyonunun bozunmaması için sıcaklık 5°C'yi geçmemelidir. NaNO<sub>2</sub>'in damlatma hızı buna göre ayarlanır.



Denkleme göre iki eşdeğer gram asit alınmalıdır. Bunlardan biri aromatik amin ile tuz oluşturur. İkincisi NaNO<sub>2</sub>'den nitroz asit yapar. Yapılan deneylerde 2.5-3 kat fazla asit alınmasının nedeni, reaksiyon sonuna doğru çözeltinin nötürlüğe yaklaşarak, henüz reaksiyona girmemiş olan aminin kenetlenme reaksiyonunu vermesini önlemek içindir ( Zollinger, 1961 ).

Birincil aminin diazolanması bir dizi basamakta gerçekleşir. Amino gruplarının nitrozasyonu diazalamada temel basamaktır. Nitroz asit, güçlü bir asit etkisiyle nitrozonyum iyonlarına (NO<sup>+</sup>) dönüşür. Bu iyonlar aminin azot atomuyla reaksiyona girer ve bir ara ürün olarak kararsız N-nitrozoamonyum iyonunu verir. Bu ara ürün de bir proton kaybeder ve N-nitrozoamine dönüşür. Sonra, N-nitrozoamin, keto-enol tautomerleşmesine benzer şekilde diazohidroksite tautomerleşir. Diazohidroksit de asit varlığında bir su molekülü kaybederek diazonyum iyonunu oluşturur (Şekil 1.20.).



Şekil 1.20. Diazolama Reaksiyon Mekanizması

Alifatik diazonyum tuzları çok kararsızdır. Düşük sıcaklıklarda bile bozunarak azot gazı çıkışıyla birlikte karbokasyonlar oluştururlar. Bu karbokasyonlar da proton kaybederek alkenleri, su ile tepkimeye girerek alkoller ve halojenürlerle tepkimeye girerek alkil halojenürleri oluştururlar. Aromatik diazonyum tuzları ise daha kararlıdır ve 0-5°C'da bozunmadan bekletilebilir. Aromatik diazonyum tuzları, pek çok aromatik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bileşiklerdir ve sulu çözeltileri kolayca hazırlanabilir. Diazonyum tuzları suda çözünür, eterde ve diğer organik çözücülerde çözünmezler. Isıtıldıkları veya kuru oldukları zaman bozunurlar. Kuru diazonyum tuzları da hazırlanabilir, özellikle elektron çekici süstituentleri bulunan tuzlar kararlıdır.

Birincil arilaminlerin diazolama tepkimeleri oldukça önemlidir. Çünkü diazonyum grubu  $-\text{N}_2^+$  diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Aromatik diazonyum tuzlarının çoğu 5-10°C'un üzerinde kararsızdır ve kurutulduklarında patlarlar. Çoğu diazonyum tuzu izole edilmeden yer değiştirme tepkimeleri verebilirler. Karışıma CuCl, CuBr, KI, vb reaktifler ilave etmek ve hafifçe ısıtmak yeterlidir. Bu arada yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir ve azot gazı açığa çıkar (Fessenden, R. J., Fessenden J. S., 1990).

### 1.6.5. Diazolandırma Reaksiyonlarında Teknik Yöntemler

- Zayıf Bazik Aminlerin Diazolandırılması: Zayıf bazik amin derişik  $H_2SO_4$ 'te çözölür. Katı halde  $NaNO_2$  ve derişik  $H_2SO_4$ 'ten kolayca elde edilebilen nitrosil sülfat asidiyle diazolanır.
- Organik Çözücülerde Diazolandırma: Suda çok zor çözönen veya hiç çözönmeyen aminler, buzlu sirkede veya su ile seyreltilen alkol gibi bir çözöcöde çözölür. Asit ilavesinden sonra yöntemindeki gibi reaksiyona devam edilir. Bütün reaksiyonlarda sıcaklık, pH ve konsantrasyon reaksiyonun yürüyüşünü etkiler. Diazonyum tuzları sulu çözeltide ve genellikle soğukta dayanıklıdır. Sıcakta bozunur. Azot çıkışı ile fenollere dönüşürler.
- Doğrudan Diazolama: Primer aromatik amin sulu HCl ve  $H_2SO_4$  içinde çözölür veya süspansiyonu yapılır. Üzerine sulu  $NaNO_2$  ilave edilir. Bir ekivalent amine karşı 2.5-3 ekivalent asitin fazlası konur. Reaksiyon 0-5°C de çalışılır.
- İndirekt Diazolandırma: Sülfonik ya da karboksilik asit grubu içeren aminler genellikle seyreltik asitlerde zor çözölür. Hesaplanan miktarda  $NaNO_2$  çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma soğutulmak suretiyle ve karıştırılarak asit eklenir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ali ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPS) maddesi ile silikon yüzeyleri modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada modifikasyon işlemi kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemi (SAM) ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yüzeyler temas açısı, elipsometri, AFM ve XPS metotları ile karakterize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu yüzeylerin üzeri ultra yüksek vakum altında buharlaştırma tekniğiyle Au kaplanmıştır. Bu çalışmada altın kaplanması için optimum şart bir saat boyunca 100 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu yüzeyi kullanışlı hale getiren özelliği araya Cr gibi bir metal koymayı gerektirmeden hazırlanabilmesidir. Bu yüzey biyosensör uygulamalarında kullanmak için uygun bir yüzeydir. Burada MPS molekülü, altın ve silikon arasında aracı olarak kullanılmıştır. Biyosensör olarak kullanılmanın yanı sıra oldukça düzenli SPR yüzeyleri olarak kullanılmaya olanak sağlamıştır (Ali *et al.* 2008).

Baranton ve Belanger'in 2005 yılında yaptıkları çalışma diazonyum tuzlarının elektrokimyasal hücre içinde sentezlenmesi ve izolasyona gerek kalmadan GC yüzeyine bağlanması üzerinedir. Kullanılan diazonyum tuzları; 4-bromofenil diazonyum (Br-PD), 4-klorofenil diazonyum (Cl-PD), 4-nitrofenil diazonyum (NO<sub>2</sub>-PD), 4-triflorometilfenil diazonyum (CF<sub>3</sub>-PD), 4-karboksifenil diazonyum (COOH-PD), 4-sülfofenil diazonyum(SO<sub>3</sub>H-PD) ve 4-diazo-*N,N*-dietilanilin (DEA-PD)'dir. Diazonyum tuzları hücre içi sentezle veya izole edilmiş şekilde sentezlenerek yüzeylere dönüşümlü voltametri ile modifiye edilebilirler. Her iki yöntemle de hazırlanan yüzeyler redoks çiftleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada altı farklı diazonyum katyonu kullanılmıştır. Yüzeyleri dönüşümlü voltametri ve EIS metotları ile Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> problemleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> voltamogramları izole edilmiş diazonyum katyonu ile hazırlanan yüzeylerin hücre içinde sentezlenen yüzeylere göre daha kararlı ve daha homojen olduğunu göstermiştir. Ayrıca XPS metodu ile yüzeyin kimyasal kompozisyonu ve kaplanma oranı belirlenmiştir. Düşük indirgenme potansiyellerinde hazırlanan yüzeylerde düşük kaplama oranı bulunmuştur. XPS spektrumlarında piklerin altında kalan alanlar kullanılarak 3,0x10<sup>-10</sup>, dan 6,0x 10<sup>-10</sup> mol cm<sup>-2</sup>'ye kadar kaplama oranları bulunmuştur. Hücre içerisinde sentezlenen diazonyum katyonları kolay şekilde sentezlenmekte ve susuz ortamda çözünmeyen moleküllerin yüzeye bağlanmasını sağlamaktadır (Baranton and Belanger 2005).

Cruickshank ve arkadaşları alifatik primer aminleri PPF kaplı ve yalın GC yüzeylerine bağlayarak redoks problemlerin bu yüzeylerdeki etkilerini incelemişlerdir. Modifiye yüzeylerin, fosfat tamponuna ve asetonitril ortamına daldırılmadan önce ve sonra dönüşümlü voltametrilerini almışlardır. Bu deneyler sonucunda yüzeylerin elektron bloklama etkilerinde büyük değişiklik olduğu görülmüştür. Filmlerin kalınlığının tespiti ve yüzey pürüzlülüğü için AFM'den, yüzey kompozisyonunun belirlenmesinde ise XPS'den yararlanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda modifiye yüzeyleri çözelti ortamında bekletmenin elektrokimyasal özelliklerini değiştirdiğini ancak yüzeyin yapısını, pürüzlülüğünü ve bileşimini değiştirmedikçe göstermiştir. Çözelti ortamında bekletilen modifiye yüzeylerin elektrokimyasal bloklama etkisinin azaldığı redoks çiftleriyle yapılan testlerde belirlenmiştir. Bu durumda filmin bloklama etkisinin azalması yüzeyden sıyrıldığı anlamına gelmemektedir. Prob cevabının gözlenmemesi filmin yüzeyden sıyrıldığını göstermez ve prob çalışmalarının birden fazla ortamda incelenirse daha bilgi verici olabileceğini açıklamışlardır. Dolayısıyla bu çalışma sonunda redoks prob taramalarının yüzeyi karakterize etmek için kesinlikle yetersiz olduğunu ve mutlaka spektroskopik karakterizasyon yapılması gerektiğini kanıtlamışlardır (Cruickshank *et al.* 2007).

Demir ve arkadaşları platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ve 4-karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen modifiye elektrotların kararlılıkları araştırılmışlardır. Modifiye elektrotların kararlılıkları, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans (EIS) tekniği kullanılarak atmosfer, sulu-susuz ortamlarda ve elektrokimyasal potansiyellerdeki kararlılığı belirlemişlerdir. Dönüşümlü voltametri teknikleriyle filmlerin yüzey kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M sülfürik asitte hazırlanan  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probu kullanılırken, elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) yüzeylerin kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M KCl'de hazırlanan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks problemleri karışımını kullanmışlardır.

Demirel vd. (2008) çalışmasında Si(001) yüzeyler üzerine 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS) molekülü SAM yöntemi ile bağlanmıştır. Bu çalışmanın amacı daldırma zamanı çözelti konsantrasyonu ve çözelti tipleri ile yüzeyin özelliklerinin nasıl değiştiğini tespit etmektir. 1 saatlik daldırma süresinde kalınlık elipsometri tekniği ile 0,73 nm bulunmuştur. Bu kalınlık yaklaşık bir tabakaya tekabül etmektedir. Çözelti konsantrasyonu arttıkça ve bekletme süresi uzadıkça yüzeyin

kalınlaştığı tespit edilmiştir. Bu kalınlık zamanla 4,5 nm'ye kadar çıkmıştır. Silikon üzerine MPTS molekülü bağlandıktan sonra bu yüzeye 5-tiyol oligodoeksinükleotid (ODN) bağlanmıştır. Bu yüzeyin kalınlığı ise 1 saat bekletme sonunda 2,5 nm bulunmuştur.

Franklin Anariba ve arkadaşları PPF kaplı yüzeyleri diazonyum tuzlarının indirgenmesi yöntemi ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışmanın amacı hazırlanan yüzeylerin kalınlıklarını AFM sıyırma yöntemi ile belirlemektir. Yüzeye kaplanan filmler, stilben (SB), bifenil (BP), nitrobifenil (NBP), terfenil (TP) ve nitroazobenzen (NAB) filmleridir. Sıyırma sırasında yüzeye uygulanan kuvvet yüzeye kaplanmış filmi tamamen kaldıracak ancak PPF tabakasına zarar vermeyecek şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan beş farklı yüzey farklı çevrim sayıları ve farklı potansiyeller uygulanarak hazırlanmıştır. Çevrim sayısı ve uygulanan potansiyellerin kalınlığa etkisi incelenmiştir. Yüzey hazırlanırken potansiyel taramasına +0,4 V'dan başlanmış 0,0 V, -0,2 V, -0,4 V ve -0,6 V'a kadar negatif potansiyel sınırları değiştirilmiştir. Filmler yüzeye bağlanırken 1, 2, 4 ve 10 CV döngüsü kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda çevrim sayısı ve negatif potansiyel sınırı arttıkça yüzeyin kalınlaştığı görülmüştür. Modifikasyon şartlarının tek tabakalı yüzey hazırlamakta en belirleyici faktör olduğu bu çalışma ile kanıtlanmıştır. Bu çalışmada tek tabaka kalınlıklarına oldukça yakın sonuçların da bulunması AFM yönteminin objektif bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada sırasında Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroda karşı -0,6 V'a kadar 1mM'lık çözelti içerisinde tek CV döngüsü ile hazırlanan BP yüzeyinin kalınlığı 1,5 nm ve SB yüzeyinin kalınlığı 1,3 nm bulunmuştur. Bu sonuçlar da tek tabaka kalınlığına oldukça yakın sonuçlardır. Buna rağmen, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektroda karşı -0,6 V'a kadar 1mM'lık çözelti içerisinde tek CV döngüsü ile hazırlanan NAB yüzeyi için, 2,6 nm, dört CV döngüsü ile hazırlanan NAB yüzeyi 4,5 nm, on CV döngüsü ile hazırlanan NAB yüzeyi 6,3 nm gibi, çoklu tabaka kalınlıkları bulunmuştur. Bunun sebebi bu tip filmlerin modifikasyon esnasında elektron transfer hızını yavaşlatmaması ve yüzeye birden fazla tabakanın bağlanmasına izin vermesidir. (Anariba *et al.* 2003).

Ghodbane ve arkadaşları (2004) 4-bromofenil diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile GC elektrot yüzeyini modifiye etmişler ve 4-aminofenil ferrosenin varlığını bu yüzeyde araştırmışlardır. Elektrot yüzeyinde ferrosenin bulunduğunu XPS ile tespit etmişlerdir. Bu durumu 4-bromofenil moleküllerinin bağlı bulunduğu yüzeyde, bromürün ferrosen türevinin amini ile nükleofilik yer değiştirmenin olabileceğini ya da ferrosen türevli fenil halkaları ve GC

yüzeyinde bulunan fenil grubu arasında  $\pi$ - $\pi$  etkileşiminin olabileceği şeklinde değerlendirmişlerdir.

Gökmeşe ve arkadaşları bazı naftalidin ve salisilalidinlerin elektrokimyasal davranışları 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB)'ın asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon (GC) elektrodunda çeşitli elektrokimyasal metotlar ile incelemiştir. Bu ortamda incelenen bütün moleküllerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron sayıları ultramikro GC elektrot kullanılarak hesaplamıştır. Birer Schiff bazı olan PN, PPN ve OPN moleküllerinin bu ortamda ve GC elektrodu yüzeyinde birer elektronlu iki indirgenme pikine sahip olduğu tespit etmiştir. Bunlardan, ikinci pike göre daha pozitif bölgede olan birinci pik -1800 mV (Ag/Ag<sup>+</sup>,ya karşı) civarında gözlemiştir. DNO ve DSO podandlanm da Schiff bazlarına benzer şekilde ikişer elektronlu iki indirgenme pikine sahip oldukları tespit etmiştir. Bu beş molekülün de EC mekanizmasına göre indirgendiği CV tekniği kullanılarak belirlemiştir. Ayrıca homojen kimyasal reaksiyonun dimerizasyon olduğu çoklu CV deneyleri ve dopamin testi ile elektrokimyasal olarak, ayrıca Raman ve XPS teknikleri ile de spektroskopik olarak tespit etmişlerdir. DSP molekülünün ise -1600 mV (Ag/Ag<sup>+</sup>'ya karşı) civarında dört elektronlu tersinir bir indirgenme pikine sahip olduğu bulmuşlardır. Simülasyon çalışmaları ile bütün moleküller için elektron aktarımının standart hız sabiti (ks), EC mekanizmasına göre indirgenenler için ise ayrıca kimyasal basamağın ileri (kr) ve geri (kb) hız sabitleri ile denge sabitleri (K) hesaplamışlardır. DSP molekülünün nitroazobenzen (NAB) diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş GC elektrottaki davranışları da ayrıntılı olarak incelemiştir.

Harper ve arkadaşları altın yüzeyini 4-nitrofenil diazonyum tuzu ile modifiye etmişlerdir (1mM NF-DAT). Yüzeydeki nitro grupları seçici olarak amin gruplarına dönüşümlü voltametri tekniği ile indirgenmiştir. Yüzeyde oluşan aminlere pirolokinolin kinon (PQQ) maddeleri bağlanmıştır. Bağlama işlemi kendiliğinden düzenlenme ile 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzey NADH'a karşı seçici özellik göstermektedir. Bu çalışmada nitrofenil yüzeyinin kalınlığı elipsometri tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal bağlanma şartları değiştirilerek bu şartların yüzey kalınlığı üzerine etkisi araştırılmıştır ve artan kalınlık yüzeydeki fonksiyonlu PQQ yoğunluğunu arttırdığı elektrokimyasal tekniklerle belirlenmiştir. Film kalınlığı arttıkça elektron transfer hızının azaldığı görülmüştür. Bu çalışmada temiz altın yüzeye nitrofenil dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile tutturulmuştur. Bu tekniklere göre hazırlanan yüzeylerde kalınlıklar

ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda taramalı olan dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı voltametri teknikleri ile hazırlanan yüzeyler basamaklı bir teknik olan kronoamperometriye göre daha kalın çıkmıştır. İlginç olan sonuç, en uzun süre (1 dak.) potansiyel uygulanan yüzeyin en ince yüzey olmasıdır (Harper *et al.* 2007).

James K. Kariuki ve arkadaşları diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile aril filmler elde etmişlerdir. Daha önceki çalışmalarında grafit üzerinde aril fimlerin çoklu tabakalar oluşturduğunu kanıtlayan grup bu makalede ise GC elektrot üzerinde benzer çalışmayı yapmışlardır. Yüzeyleri uzun zamanlı ve farklı sürelerde potansiyel basamağı uygulayarak hazırlamışlardır. Bu çalışmada yüzey kalınlıkları STM tekniğinde çizgi profili ile belirlenmiştir. Yüzey aynı zamanda IR spektroskopisi yöntemi ile de karakterize edilmiştir. IRRAS spektrumu çok tabakalı yüzey oluşumuna uygun sonuçlar vermiştir. Dietilanilinin 30 dakika potansiyel uygulanması ile hazırlanan yüzeyleri yaklaşık 20 nm kalınlıkta çıkmıştır. Benzer şekilde hazırlanan fenilasetik asit ve nitrofenil yüzeyleri ise 15-20 nm arasında kalınlıklar vermişlerdir. Bu çalışmada, GC üzerinde kalın (yaklaşık 20 nm) bir dietilanilin filmi olsa bile elektron transferinin tamamen bloke olmadığı bulunmuştur. Hazırlanan yüzeylerde elektrokimyasal karakterizasyon çalışması da yapılmış ve artan yüzey hazırlama süresi ile redoks problemlerin pik seperasyonlarının artması çoklu tabaka oluşumunu desteklemiştir. İncelenen yüzeylerde kalınlığın bir maksimum sınır değeri vardır. Elektroliz süresi ile çoklu tabaka oluşumunun arttığı ve kalınlığın potansiyel uygulama süresi ile kontrol edilebileceği bu çalışmadan elde edilen sonuçlardandır (Kariuki and McDermott 2001).

Literatürde geçen bir diğer çalışmada, diazonyum tuzu ile modifiye ettikleri yüzeylerin kalınlıklarını AFM sıyırma tekniği ile belirlemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan diazonyum tuzları 4-nitrobenzen (NF) ve 4-nitroazobenzen (NAB) diazonyum tuzlarıdır. Substrat yüzey olarak pirolizlenmiş fotoresist film (PPF) kaplı GC yüzeyler kullanılmıştır. Bu çalışmada modifiye yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını ve AFM özelliklerini incelenmek amaçlanmıştır. Sıyırma metodu ile AFM cihazından film kalınlıkları belirlenmiştir. Sıyırma metodu uygulanırken tek manivelaya bağlı iki farklı boyda iğne kullanılmıştır. Bu iğnelerden kısa olanı yüzeyde tarama yaparken, uzun olan iğne yüzeye gömülü halde sabit bir kuvvet uygulayarak tarama yapar. Bu çalışmada, iki farklı ortamda, her iki madde ile çalışıldığında biriktirme süresi ile kalınlığın belli bir sınıra kadar arttığı gözlenmiştir. Modifikasyon şartları eşit tutularak asidik sulu ortamdaki kalınlık sınırı asetonitril ortamındakinden daha düşük çıkmıştır. Sulu ortamlarda daha ince filmler elde edilmesinin sebebi bu

ortamda daha fazla blokasyon olmasına bağlanmıştır. Bu yorum ferrisiyanürün NF yüzeyinde verdiği cevap ile desteklenmiştir. Sonuçlara göre NF grupları için yüzeyde tek tabaka oluştuğu söylenmiştir. Diazonyum filmlerin yapısına etki eden 5 faktör vardır. Bunlar, modifikasyon süresi, uygulanan potansiyel, substratın cinsi, diazonyum tuzunun türü ve konsantrasyonudur. Yüzey kaplama oranları XPS, Raman, voltametri ile de ölçülebilir. IR ve voltametri ile ölçülen yüzey kaplamalarında uygulanan modifikasyon süresiyle artış gözlenmiş ve bir maksimum sınır değere ulaşılmıştır. Ayrıca filmlerin modifikasyon süresi ile blok etkisi ve yük transfer dirençlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada PPF kullanılmasının en önemli sebepleri tekrarlanabilir ve pürüzlülüğü az yüzeyler elde edebilmektir. Modifikasyon süresi  $\tau$  300 s olunca ferrisiyanür tamamen yasaklanmıştır. Fakat bu süre kısaltıldığında yasaklama azalmış veya davranış değişmiştir. NF yüzeyi elektrokimyasal karakterizasyonda hem sulu hem de susuz ortamda hemen hemen aynı davranışı sergilemiştir. Buna rağmen susuz ortamda daha fazla blok etkisi yapmıştır. NAB yüzeyinde ise yine susuz ortamda blokama etkisi sulu ortama göre çok fazladır. Bu çalışmada hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları modifikasyon şartlarına göre değişmektedir. Bulunan kalınlıklar 1-4 nm arasında dağılım gösterir (Brooksby and Downard 2004).

Öztekin ve arkadaşları 1,10 fenantrolin camsı karbon elektrot yüzeyine aktarılmasını modifikasyonla sulu ve susuz ortamda uygulayarak açıklamışlardır. Sulu ortamda farklı pH' larda BR tamponu ve susuz ortamda ise TBATFB çözeltisini kullanmışlardır. Yüzey modifikasyonunu 1,2 – 2,7 potansiyel aralığında 100mV/ s ve 30 cycle olarak çalışmışlardır. GC yüzeyindeki fenantrolin varlığı; dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Temas Açısı ölçümü ve elipsometri yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Kompleksin modifiye olma yeteneğini differansiyel puls voltametrisiyle araştırmışlardır.

Sandroni ve arkadaşları Bis(2-fenilpiridinat-C2,N) - (4-(4-aminofenil)- 2,2' – bipiridin) iridyum (III) hekzaflorofosfat ve bis(2,2'-bipiridin- N,N') – (4-(4-aminofenil)- 2,2'-bipiridin rutenyum (II) hekzaflorofosfat sentezleyip karakterize etmişlerdir. Özellikle camsı karbon elektrot yüzeyi kullanılarak, elektrokimyasal analizlerle, merkezci amin oksidasyonunun tersinmez olduğu görmüşlerdir. Amino grubunu elektrokimyasal oksidasyonla kullanılabilir hale getirmişlerdir. Yüzey modifikasyonunu dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisiyle çalışmışlardır. Kollodin (2,4,6-trimetilpridin)'nin etkisini farklı potansiyel değerlerde yapılan aktiveleştirme ile değerlendirmişlerdir. Modifiye elektrot sinyalinin pik akımının

integrasyonunu incelemişlerdir. Oksidasyon potansiyeline bağı tek katman veya çok katman dizilimlerini kullanmış ve bunlar koloidinin aktifleştirme aşamasında yer almıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde 4-nitro-1-naftilamin (Aldrich % 97,0) maddesinden 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu (4NNADAS) sentezlenmiştir. Stok çözeltiler  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 4NNADAS'ın susuz ortamda 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Diferansiyel puls voltametrisi deneylerinde kullanılacak olan Britton-Robinson (BR) tamponu; 2,29 mL saf asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $2,69 \times 10^{-3}$  L %85'lik fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 2,472 gr. borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ve 0,1 M potasyum klorürün (KCl) saf suyla 1,0 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 1,0 M hidroklorik asit (HCl) ve 1,0 M sodyumhidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak, pH'ı 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 ve 9,0 olan tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Asetik asit (Riedel, %100,0), asetonitril (Sigma-Aldrich, %99,9), borik asit (Merck), ferrosen (Aldrich, %98), fosforik asit (Merck, %85), gümüş nitrat (Merck, extra pure), hidroklorik asit, potasyumferrisiyanür (Merck,  $\geq$  %99,0), potasyum ferrosiyanür (Sigma-Aldrich, %99,9), Potasyum Klorür (Riedel), sodyumhidroksit, tetrabütilamonyum tetrafloroborat (Aldrich) kimyasal maddeleri ve tarafımızca hazırlanmış Britton-Robinson tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Susuz ortam redoks probu olan ferrosen,  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak için hazırlanmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizlerinde kullanmak üzere  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  kimyasallarının  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,1 M KCl' de çözeltileri hazırlanmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Şekil 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.



**Şekil 3.1.** Gamry Referans 600 ve 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazları

Voltametrik çalışmalarda kullanılan hücre sistemi çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical system (BAS) C3 hücre sistemidir. Sistemin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için % 99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. Deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı Echem Analyst yazılımı ile üst üste çakıştırılarak karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilmektedir. Bilgisayar ortamında dosyalar olarak kaydedilen deneyler istenildiği zaman tekrar görülebilmektedir.

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, camısı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur. Platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{doy.})}$  (BAS-MF2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  ve 0,1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş  $\text{Ag/Ag}^+$  elektrotları (BAS-MF2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Çözelti hazırlamada tartım işlemleri AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzeyin temas açısının ölçülmesi KSV- CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.2.). Uygulanan işlem basamaklarında, camısı karbon elektrot yüzeyini temizlemek için BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır. pH ölçümleri,  $25^\circ\text{C}$ 'de pH'ı 4,0 ve 7,0 olan standart elektrot çözeltileriyle kalibre edilmiş JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır. Ayrıca 4NNADAS sentezinde manyetik karıştırıcıdan faydalanılarak  $\text{N}_2$  ve  $\text{NO}_2$  gaz çıkışı sebebiyle sentez çeker ocakta yapılmıştır.



Şekil 3.2. Temas Açısı Ölçüm Cihazı

### 3.3. Dönüşümlü Voltametrinde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Çünkü elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Sonuçların doğruluğu açısından voltametrik deneylerde elektrot yüzeyinin temiz olması son derece önemlidir. Temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması ve elektron yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi sağlanmıştır.

Deneylerde 2 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutlarına sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlardır. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Bu temizleme kâğıdının farklı iki bölgesine 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  boyutlarına sahip süspansiyon halindeki alümina tozları ilave edilip, elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Temizleme işlemi bittikten sonra GC elektrodun yüzeyinde kalan alümina tozlarını uzaklaştırmak için elektrot önce saf suyla yıkanmış sonra, önce saf suda daha sonra asetronitril ortamında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.



**Şekil 3.3.** Deneyde kullanılan BANDELIN marka RK 100 model sonikatör

Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar yüksek basınçlı argon gazı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur.

Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltilerinin dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak, temiz elektrot yüzeyi için alınan ölçümlerinde 100 mV/s tarama hızında, anot ve katot pik potansiyelleri arasındaki fark 60 mV olmalıdır. GC elektrot yüzeyinin temizliğini kontrol etmek için susuz ortam çözeltisi olarak 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de hazırlanmış olan  $1,0 \times 10^{-3}$  M ferrosen çözeltisi kullanılmış ve 100 mV/s de, -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı ölçüm alınmıştır. Sulu ortam çözeltisi olarak da; pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  çözeltisi kullanılmış ve 100 mV/s de; +600 mV/0 V potansiyel aralığında  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$  referans elektroduna karşı ölçüm alınmıştır.

Elektrot temizliği için yapılan çalışmalarda, dönüşümlü voltametri ölçümlerinde anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

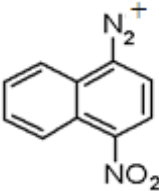
Bu çalışmada, 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu (4NNADAS) maddesi 4-nitro-1-naftilamin (4NNA) maddesi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sonrasında karakterizasyona geçilmiştir. İlk önce elektrokimyasal Infrared (IR) spektroskopi tekniği kullanılmıştır. Daha sonra 4NNADAS maddesinin, bölüm 3.3.'te anlatıldığı şekilde temizlenen camsı karbon elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Bunun için susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisi, sulu ortamda ise, pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan BR tampon çözeltileri kullanılmıştır. Uygun çözücü ortamı olarak 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisine karar verilmiştir. Negatif ve pozitif potansiyel aralıklarında tarama yapılarak en iyi tarama aralığı ve sonrasında uygun tarama hızı belirlenmiştir. Modifikasyon, camsı karbon (GC) yüzeyde -400 mV/+100 mV potansiyel aralığında 100 mV/s sabit tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 30 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan 4NNADAS molekülerinin, yüzeye bağlanıp bağlanmadığı ve nereden bağlandığı belirlenmeye çalışılmıştır. 4NNADAS maddesinin susuz ortamda GC yüzeyine modifikasyonu redoks problemler ile yapılan yüzey testleri ile desteklenmiştir. Yalın ve modifiye yüzeylerin ayrı ayrı Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  testleri yapılmış, bu sonuçlara bakılarak modifikasyonun nasıl olduğu görülmüştür. Yalın ve modifiye yüzeyler CV, impedans spektroskopisi ve temas açısı ölçüm teknikleriyle karşılaştırılarak karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

##### 4.1. Deneyde Kullanılan Diazonyum Tuzunun Sentezi

Çalışmamızda ilk olarak kullanacağımız 4NNADAS sentezi yapılmıştır. Sentez,  $\text{N}_2$  ve  $\text{NO}_2$  gaz çıkışı sebebiyle çeker ocakta yapılmıştır. 1,0 g (molekül ağırlığı 188,18 gr/mol olan) 4-nitro-1-naftilamin (4NNA) den üç boyunlu küçük bir cam balona konduktan sonra üzerine tetrafloroborik asit ( $\text{HBF}_4$ ) ilave edilir (yaklaşık 15 mL). Bir magnetik balıkla süspansiyon halindeki çözelti karıştırılmaya başlanır (yaklaşık 1 saat). Bu arada sistemin sıcaklığını  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında ( $-10^\circ\text{C}$  civarında) tutmak için tuz-buz karışımı hazırlanarak ve cam balonun dış kısmını saracak şekilde yerleştirilir. Sıcaklığın düşük tutulmaya çalışılmasının sebebi, ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmesi ve diazonyum tuzunun kararsız yapıda olmasıdır. Süspansiyon yeterli sıcaklığa kadar

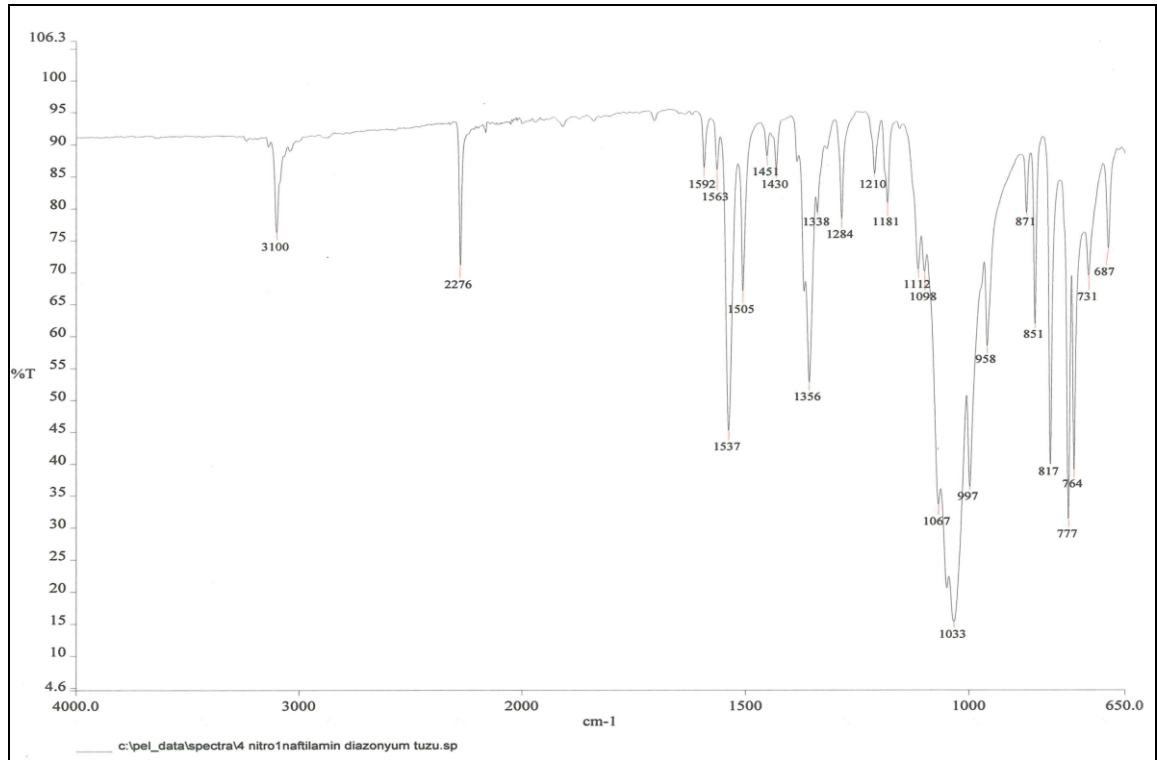
soğutulduğu andan itibaren, tartılan amin eşdeğer miktarının yaklaşık iki katı kadar yükseltgeyici olarak  $\text{NaNO}_2$  1–2 mL (minimum) suda çözülür. Bu yükseltgeyici çözelti, soğutulduktan sonra oldukça yavaş şekilde balon içine damlatılmaya başlanır. Damlatılma esnasında sıcaklık değişiminin kontrolü için bir termometre ile sıcaklık kontrol edilmeli ve  $0^\circ\text{C}$ 'ın üzerine çıkmaması için damlatma sıklığı ve miktarı ayarlanmalıdır. Damlatma işlemi yaklaşık bir saate yayılmıştır. Bu işlem bittikten sonra karıştırma işlemi, soğuk ortam muhafaza edilerek sistemdeki  $\text{N}_2$  ve  $\text{NO}_2$  gaz çıkışı bitinceye kadar kadar devam eder (yaklaşık 1 saat). Reaksiyon tamamlanınca elde edilen ürün, su trompuna bağlı bir süzme erleni üzerindeki Buhner hunisine aktarılır. Buhner hunisi içerisine bir (mavi bantlı) süzgeç kâğıdı konur. Su trompu açılarak katı ürünün süzülmesi sağlanır. Süzülen ürün temiz bir behere bir spatula yardımıyla aktarılır ve üzerine katı ürünü çözecek kadar soğuk asetonitril (minimum miktarda) ilave edilir. Daha sonra çözeltinin üzerine yavaş yavaş soğuk eter (dietileter) ilave edilerek katı ürünün tekrar çökmesi sağlanır. Ürün temiz bir Buhner hunisi yardımıyla tekrar su trompuna bağlı bir erlene süzülür. Süzülen çökeleğin tam olarak kurutulması için eter ile huni içerisinde yıkama işlemi yaklaşık 10 dakika kadar devam eder. Elde edilen diazonyum tuzu derin dondurucuda muhafaza edilir. Diazonyum tuzları birkaç ayda bir asetonitril ve eter ile yeniden kristallendirme işlemi ile saflaştırılır.

**Çizelge 4.1** 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu gösterim şekilleri

| Maddenin adı                        | Molekül formülü                                                                     | Kısa gösterimi |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu |  | 4NNADAS        |

#### 4.2. 4NNADAS Sentezinin Kızıl Ötesi (IR) Spektroskopi Tekniği ile Karakterizasyonu

4NNADAS'ın Şekil 4.1.'de görülen IR spektrumunda  $750\text{ cm}^{-1}$  ve  $1000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler,  $\pi$  bağlı karbonlara bağlı hidrojenlere ( $=\text{C-H}$  grubuna) ait gerilme titreşimleri,  $1300$  ve  $1500\text{ cm}^{-1}$  civarında aromatik halkada 4 pozisyonundaki  $-\text{NO}_2$  grubuna ait titreşimler,  $1400\text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik halkaya ait  $\text{C}=\text{C}$  gerilme titreşimleri,  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında aromatik yapıda bulunan  $\text{C}=\text{N}$  grubuna ait gerilme titreşimi,  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında aromatik halkadaki  $\text{C-H}$  gruplarına ait gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.

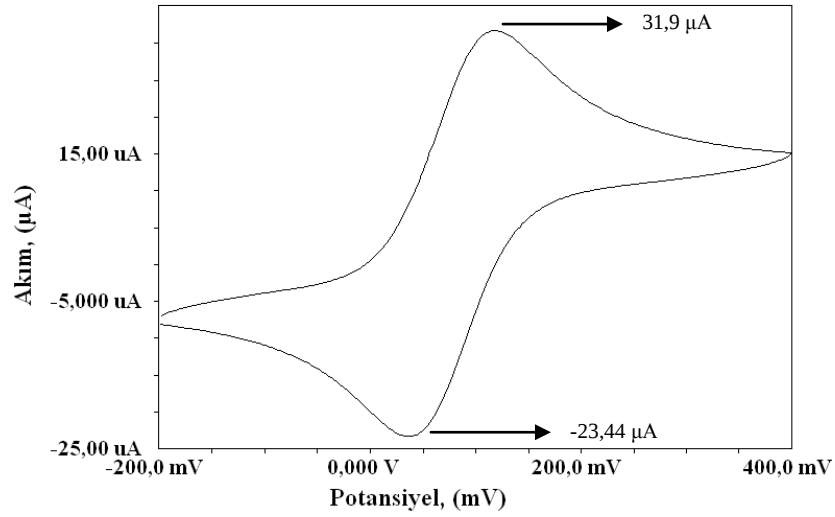


Şekil 4.1. 4NNADAS'a ait IR ölçüm sonucu

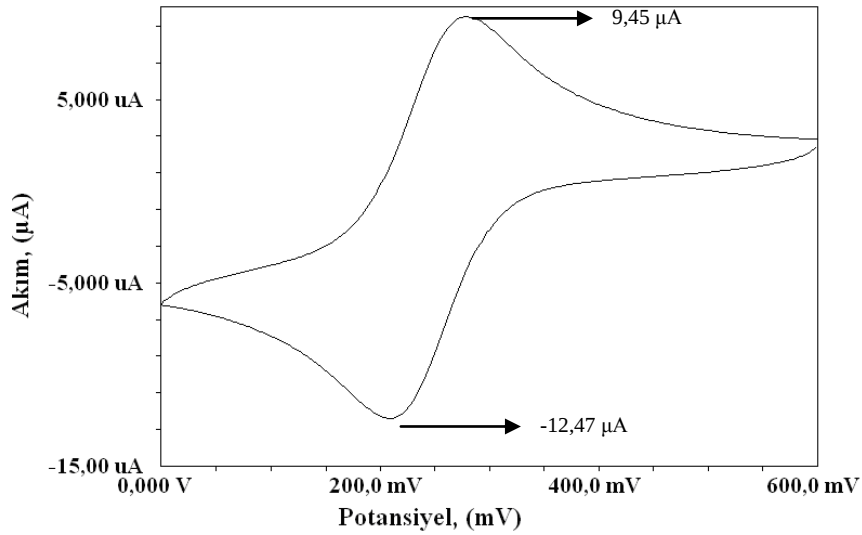
#### 4.3. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Karakterizasyonu

Voltametik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu tespit amacı ile susuz ortamda  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de çözülmüş  $0,1\text{ M}$  TBATFB destek elektroliti içerisinde hazırlanan  $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$

ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılmıştır. Sulu ortamda ise 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de hazırlanmış  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan veriler Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de verilmiştir.



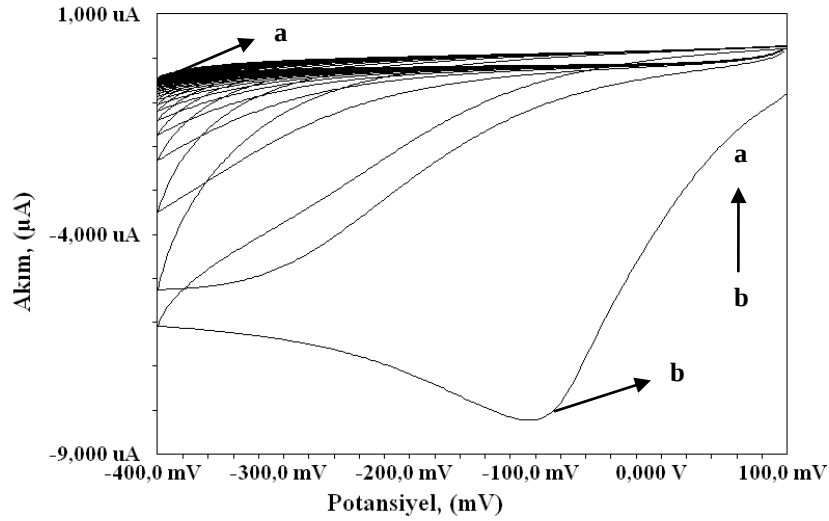
Şekil 4.2. 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki  $1,0 \times 10^{-3}$  M ferrosenin GC elektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. pH'ı 2,0 olan BR tamponu ortamındaki  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün GCElektrot yüzeyindeki testi. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

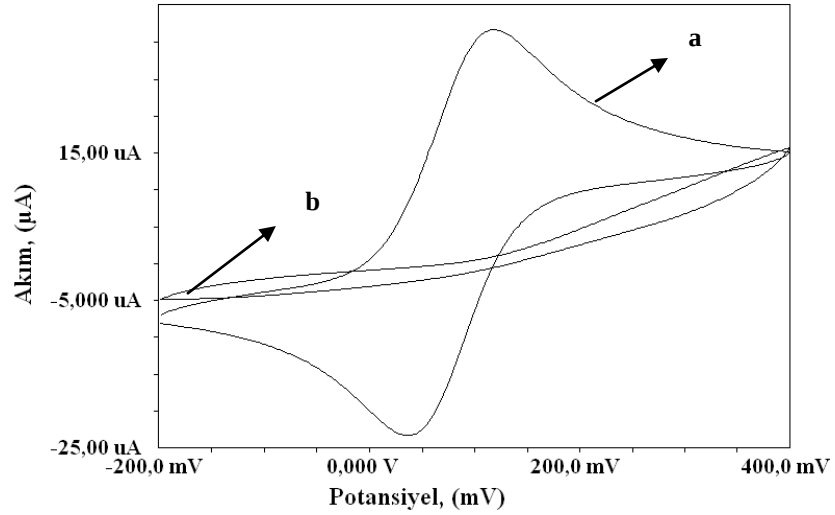
Kalibrasyondan sonra GC elektrot yüzeyi 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$ 'de hazırlanmış  $1,0 \times 10^{-3}$  M 4NNADAS ile referans elektrot olarak  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, -400 mV/+100 mV potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş ve modifiye yüzey (4NNADAS-GC) olarak

tanımlanmış, modifiye yüzeylerin CV tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış (Şekil 4.4.) ve yalın GC yüzeyin karakterizasyonu ile karşılaştırılmıştır. Burada görülen 4NNADAS modifikasyon voltamogramında -100,20 mV'da birinci döngüde tek bir pik gözlenmiştir. Diğer döngülerde ise pik gözlenmemiş zamanla döngüler sıfırlanmış ve yüzeyin tamamen 4NNADAS ile kaplandığı gözlenmiştir.

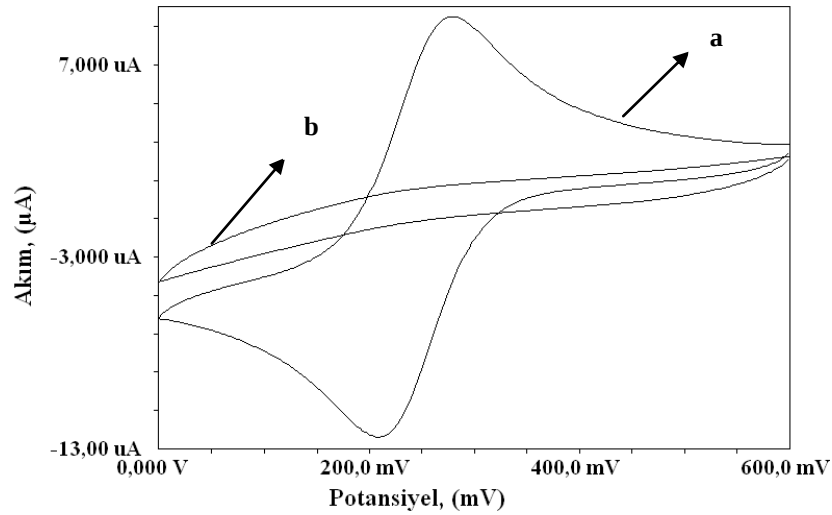


**Şekil 4.4.** 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamındaki  $1,0 \times 10^{-3}$  M 4NNADAS'ın GC elektrot yüzeyindeki, 30 döngülü voltamogramları. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

Elde edilen 4NNADAS-GC yüzeyi ile yalın GC yüzeyinin Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks problemleri varlığındaki voltamogramlarının karşılaştırması aşağıda verilmiştir. Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi yalın GC yüzeyi Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  için elektron transferine izin verirken, 4NNADAS-GC yüzeyi elektron transferine izin vermemiştir. Bu yüzden yapılan yüzey modifikasyonu sonucunda, yalın GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği görülmüştür.

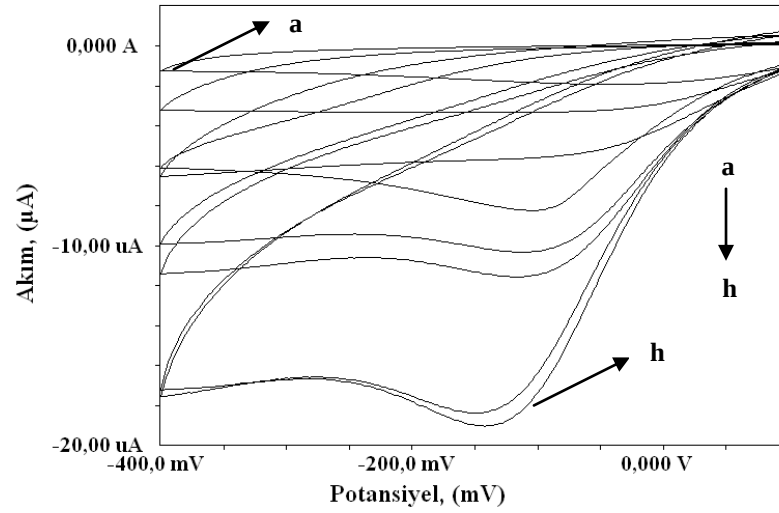


**Şekil 4.5. a)** Yalın GC elektrodun ferrosen ile yüzey testi **b)** 4NNADAS-GC elektrodun ferrosen ile yüzey testi. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.



**Şekil 4.6. a)** Yalın GC elektrodun  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ile yüzey testi **b)** 4NNADAS-GC elektrodun  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ile yüzey testi. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır

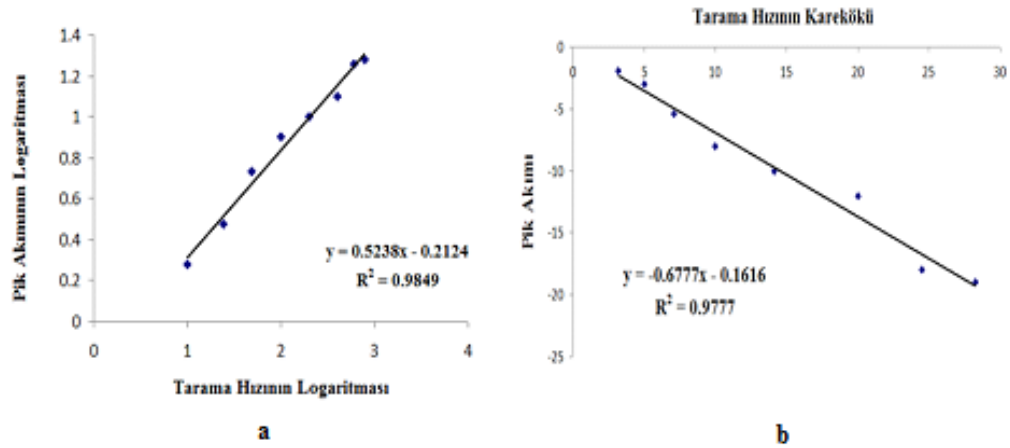
4NNADAS-GC yüzeyindeki yürüyen reaksiyonun tersinirlik veya tersinmezlik durumunu inceleyebilmek için  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişiminde 4NNADAS çözeltisi hazırlanmış, çeşitli tarama hızlarında ve -400 mV/+100 mV tarama aralığında, 1 döngülü ölçümler alınmıştır. Elde edilen voltamogramlardan, pik akımları Çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere kaydedilmiş ve grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.8.). Elde edilen voltamogramların karşılaştırmaları Şekil 4.7.'de verilmiştir. Burada artan tarama hızıyla pik akımı yüksekliğinin de arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.7.** Farklı tarama hızlarında 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında  $1,0 \times 10^{-3}$  M 4NNADAS'ın GC elektrot yüzeyindeki tek döngülü voltamogramları; **a)** 10 mV/s **b)** 25 mV/s **c)** 50 mV/s **d)** 100 mV/s **e)** 200 mV/s **f)** 400 mV/s **g)** 600 mV/s **h)** 800 mV/s. Tarama hızları  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı alınmıştır.

**Çizelge 4.2** 4NNADAS için Farklı Tarama Hızlarında Yüzey Testleri

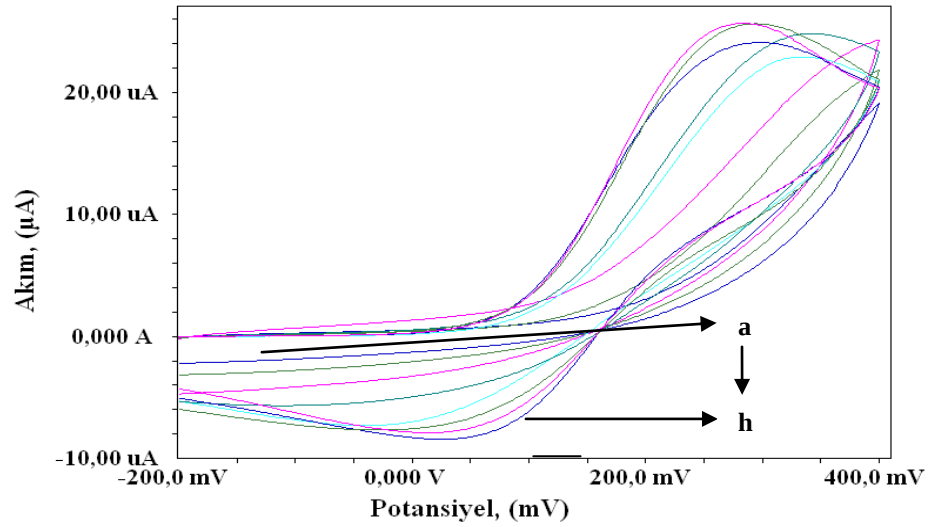
| NNADAS İçin Farklı Tarama Hızlarında İndirgeme |                  |                         |
|------------------------------------------------|------------------|-------------------------|
| Tarama Hızı, (mV/s)                            | Potansiyel, (mV) | Akım, ( $\mu\text{A}$ ) |
| 10                                             | -4,6             | -1,9                    |
| 25                                             | -33              | -3                      |
| 50                                             | -69              | -5,4                    |
| 100                                            | -98              | -8                      |
| 200                                            | -104             | -10                     |
| 400                                            | -110             | -12                     |
| 600                                            | -143             | -18                     |
| 800                                            | -145             | -19                     |



**Şekil 4.8. a)** 4NNADAS-GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında tarama hızı logaritmasının pik akımı logaritmasına karşı grafiği **b)** 4NNADAS-GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında tarama hızı karekökünün pik akımına karşı grafiği

Yapılan tersinirlik çalışmasında, Şekil 4.8. b)'de, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değerinin 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Şekil 4.8. a)'da ise tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,5'e çok yakın olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyon difüzyon kontrollü olduğu gözlenmektedir.

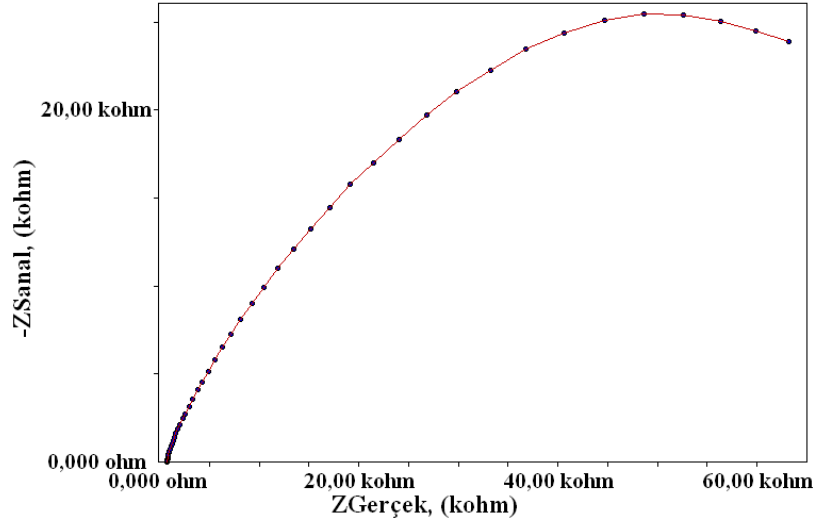
Daha sonra tekraren  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişiminde 4NNADAS hazırlanmış, çeşitli tarama hızlarında ve -400 mV/+100 mV tarama aralığında, 30 döngülü ölçümler alınmıştır. Alınan her ölçüm sonrasında 100 mV/s de 1 döngülü ferrosen testleri yapılmıştır (Şekil 4.9.). 800 mV/s tarama hızı ile modifikasyondan sonra gerçekleştirilen taramayla en yüksek pik akımı yüksekliğine ulaşılırken, 10 mV/s tarama hızı ile modifikasyondan sonra gerçekleştirilen taramayla pik akımı yüksekliği en düşük seviyede kalmıştır. Yani artan tarama hızıyla negatif bölgeye doğru pik akımı yüksekliğinde artış gözlenmiştir.



**Şekil 4.9.** Farklı tarama hızlarında 0,1 M TBATFB içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında  $1,0 \times 10^{-3}$  M 4NNADAS'ın GC elektrot yüzeyindeki modifikasyonlarından sonra yapılmış ferrosen testleri **a)** 10 mV/s **b)** 25 mV/s **c)** 50 mV/s **d)** 100 mV/s **e)** 200 mV/s **f)** 400 mV/s **g)** 600 mV/s **h)** 800 mV/s de 4NNADAS modifikasyonundan sonra yapılan ferrosen testleri. Tarama hızı  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı alınmıştır.

#### 4.4. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği ile Karakterizasyonu

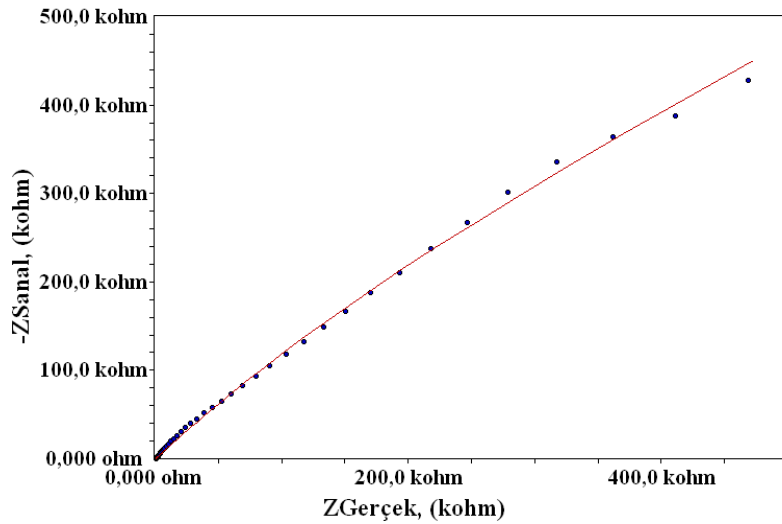
Çalışmanın bu bölümünde; GC elektrot yüzeyi  $1,0 \times 10^{-3}$  M 4NNADAS ile referans elektrot olarak susuz ortamda  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, -400 mV/+100 mV potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş, modifiye yüzeylerin EIS tekniği ile elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (0,1 M KCl' de  $1,0 \times 10^{-3}$  M, 75000–0,05 Hz frekans aralığı) çözeltisi kullanılmıştır. Yalın GC yüzeyi elektron transferine bir direnç göstermezken 4NNADAS ile modifiye edilen GC yüzeylerinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu görülmüştür. Susuz ortamında hazırlanmış olan 4NNADAS ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen yüzeylerin simülasyonları yapılarak elde edilen elektriksel devre ile modifiye yüzeyin yalın GC yüzeyinden farklılığı ortaya konulmuştur.



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

**Çizelge 4.3** Yalın GC Elektrodun Nyquist Eğrisinin Simülasyon Değerleri

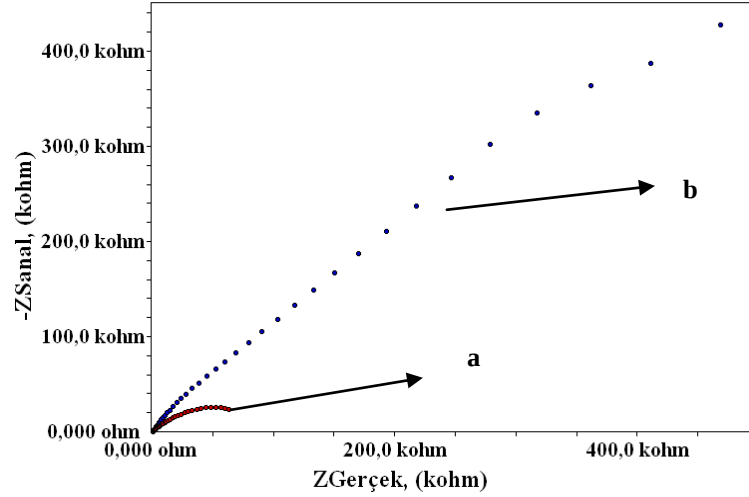
|              |                                                              |
|--------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>Ru</b>    | <b>507,0 ohms</b>                                            |
| <b>Y0</b>    | <b><math>12,95 \times 10^{-6} \text{ S*s}^a</math></b>       |
| <b>Alpha</b> | <b><math>576,0 \times 10^{-3} \text{ m}</math></b>           |
| <b>Wd</b>    | <b><math>3,920 \times 10^{-3} \text{ S*s}^{(1/2)}</math></b> |
| <b>Rp</b>    | <b><math>103,1 \times 10^{-3} \text{ ohms}</math></b>        |



**Şekil 4.11.** 4NNADAS-GC elektrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu. 75000-0,05 Hz frekans aralığında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  çözeltisinde tarama hızı  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$  referans elektroduna karşı 100 mV/s olarak alınmıştır.

Çizelge 4.4 4NNADAS-GC Elektrodun Nyquist Eğrisinin Simülasyon Değerleri

|              |                                                            |
|--------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Ru</b>    | <b>606,0 ohms</b>                                          |
| <b>Y0</b>    | <b><math>2,5 \times 10^{-6} S \cdot s^a</math></b>         |
| <b>Alpha</b> | <b><math>590,2 \times 10^{-3} m</math></b>                 |
| <b>Wd</b>    | <b><math>2,393 \times 10^{-6} S \cdot s^{(1/2)}</math></b> |
| <b>Rp</b>    | <b><math>1,999 \times 10^6 ohms</math></b>                 |



**Şekil 4.12. a) Yalın GC elektrodun b) 4NNADAS-GC elektrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu.** 75000-0,05 Hz frekans aralığında  $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$  çözeltisinde tarama hızı  $Ag/AgCl/KCl_{(doy.)}$  referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Çizelge 4.3.'te yalın GC elektrodun nyquist eğrisinin simülasyon değerleri ve Çizelge 4.4.'te 4NNADAS-GC elektrodun nyquist eğrisinin simülasyon değerleri görülmektedir. Yalın GC ve 4NNADAS-GC elektroda ait, elektrokimyasal impedans tekniğiyle oluşan Nyquist eğrilerinin simülasyonu sonucunda elde edilen  $R_p$  değerleri kullanılarak yüzeyin 4NNADAS ile adsorplanma durumu hesaplanmıştır. Bu hesaplama için, Eşitlik 4.1 kullanılmıştır. Q değerinin büyüklüğü; maddenin yüzeyde ne kadar adsorplandığının % olarak bir gösterebilir.

$$Q_{\text{modifikasyon}} = 1 - (R_{p \text{ bare}} / R_{p \text{ mod}}) \times 100 \quad (4.1)$$

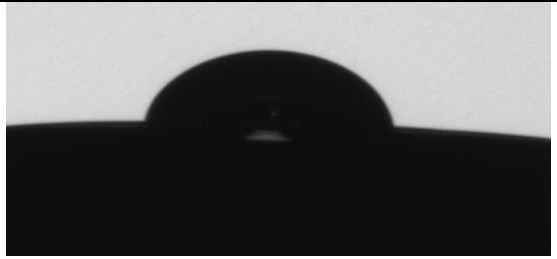
Yüzeyin kaplanma oranı;

$$Q_{\text{modifikasyon}} = 1 - (103,1e^3 / 1,996e^6) \times 100 = \% 94,84 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

#### 4.5. GC Yüzeylerinin 4NNADAS ile Modifikasyonunun Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri; KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğu tespit edilmiş, veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 3 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiştir. Temas açısının ölçülmesi için kullanılan bu cihazda ultra saf su damlatılan yüzeylerin fotoğrafı kamera sistemi ile çekilmiş ve kamera görüntüsü temas açısının ölçümü için bilgisayara aktarılmıştır. Alınan görüntüdeki damlanın sağından ve solundan yüzeye yaptığı temas açısı ölçülmüştür. Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 3 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarından ortalama temas açısı hesaplanarak elde edilen veriler ve yüzeylerin görüntüsü Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.5** Su Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

| YÜZEY      | TEMAS<br>AÇISI<br>( <sup>0</sup> ) | STANDART<br>SAPMA<br>(+,-) | GÖRÜNTÜ                                                                              |
|------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| GC         | 84,2                               | 1,07                       |  |
| 4NNADAS-GC | 37,53                              | 1,33                       |  |

Elde edilen temas açıları incelendiğinde, yalın GC nin temas açısının 4NNADAS-GC'e göre çok daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla 4NNADAS-GC yüzeyinin, yalın GC'ye göre farklı bir karakterde olduğu ve yüzey modifikasyonunun yapıldığı anlaşılmaktadır. Aynı zamanda 4NNADAS-GC yüzeyinden elde edilen temas açısının yalın GC yüzeyinde daha düşük olması, yapılmış

olan modifikasyon işleminin, yüzeyin hidrofilik özelliğini arttırdığını göstermektedir. Bu da 4NNADAS'da bulunan nitro grubunun polarlığı artırmasından ve zayıf hidrojen bağları yapmasından dolayı hidrofilik özelliği artırabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Çalışmada, maddelerin camısı karbon (GC) elektrot yüzeyindeki modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bakılarak yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal olaylar hakkında yorumlar yapılmıştır. Bu maddelerin elektrokimyasal davranışları yorumlanmış, elektrokimyasal davranışlar arasındaki benzerlikler ve farklılıklar tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu değerlendirmeler yapılırken sadece maddelere ait modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bağlı kalınmıştır.

Çalışılan madde, firmalardan satın alındıkları şekilde, herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Önce 4-nitro-1-naftilamin (4NNA) maddesinden 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu (4NNADAS) sentezi yapılmıştır. İlk olarak yapılan sentezdeki fonksiyonel grupların karakterizasyonu infrared spektroskopisi tekniğiyle yapılmıştır. Daha sonra uygun çözücüyü belirlemek için sulu ortamda pH'ı 2,0; 5,0 ve 7,0 olan BR tamponunda ve susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları sulu ortam çalışmalarının çok verimli olmadığını göstermiştir. Uygun çözücü ortamının 0,1 M TBATFB içeren CH<sub>3</sub>CN ortamında olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra 4NNADAS'ın konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltisi hazırlandıktan sonra tamamen çözündüğünden emin olmak için hazırlanan çözelti, ultrasonik su banyosunda tam çözünme gerçekleşinceye kadar sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Modifikasyon işlemine başlamadan önce, kullanılan maddeler için en uygun potansiyel aralığı ve tarama hızındaki optimum değerler bulunmaya çalışılmıştır. Bu değerler bulunurken öncelikli olarak benzer özellikte maddelerin literatürdeki bilgilerinden yararlanılmıştır. Yapılan denemeler ve literatür taramaları sonucunda potansiyel aralığı -400 mV/+100 mV tarama hızı 100 mV/s olarak tespit edilmiştir. Modifikasyonlar 30 döngülü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Modifiye olup yüzeyde bir filmin oluştuğunu ilk yüzey hazırlamadaki voltamogramda pik akiminin giderek azalmasından anlaşılmıştır. Bu yeterli olmadığı için, karakterizasyonlar yapılmıştır. Karakterizasyonların bazıları ile gerek potansiyellerinde kayma olduğundan, gerekse hidrofobik özelliklerindeki değişikliklerden yüzeydeki değişim gözlenmiştir.

Çalışma elektrokimyasal olarak yapıldığından sonuçlar oldukça güvenilir olarak değerlendirilmiştir. Her bir teknikle elde edilen sonuçlar birbirini birebir desteklemiş ve herhangi bir olumsuz veya şüpheli yoruma yer bırakılmamıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonucunda, elektron transferine yalın GC elektrot yüzeyinin direnç göstermediği, 4NNADAS kaplı GC elektrot yüzeyinin ise direnç gösterdiği görülmüştür. Temas Açısı deneylerinde 4NNADAS kaplı GC elektrot yüzeyi hem molekül içi hem de su ile hidrojen bağları yapmasından dolayı yalın GC elektrot yüzeyine göre daha hidrofiliktir.

## 5.2 Öneriler

4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu maddesi ile yapılan çalışma literatürde ilk defa yapılmış bir susuz ortam çalışmasıdır. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlar açısından çalışmamız gelecekte yapılacak çalışmalara kaynak olabilecek niteliktedir. Çalışma sonucunda kantitatif uygulamalara uygun kararlı yüzeyler elde edilmiş ve bu da ayrı bir çalışma konusu olabilecektir. Çalışmalar sonucunda teklif edilen reaksiyon mekanizmaları da yine bazı literatür kaynaklarına göre farklılık göstermesi açısından önemlidir.

## KAYNAKLAR

- Ali, M.B., Bessueille, F., Chovelon, J.M., Abdelghani, A., Jaffrezic-Renault, N., Maaref, M.A. and Martelet, C. 2008. Use of ultra-thin organic silane films for the improvement of gold adhesion to the silicon dioxide wafers for (bio)sensor applications. *Metarilas Science and Engineering C*, 28; 628-632.
- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J. And Saveant, J.M. 1997. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of American Chemical Society*, 119, 201-207.
- Anariba, F., DuVall, S.H. and McCreery, R.L. 2003. Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy "Scratching". *Anal.Chem.*, 75 (15); 3837-3844.
- Anariba, F., Viswanathan, U., Bocian, D.F. and McCreery, R.L. 2006. Determination of the Structure and Orientation of Organic Molecules Tethered to Flat Graphitic Carbon by ATR-FT-IR and Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 78; No. 9.
- Baranton, S. and Bélanger, D. 2005. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B*, 109; 24401-24410.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical methods*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., 833 p. New York.
- Brooksby, P.A. and Downard, A.J. 2004. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir*, 20 (12); 5038-5045
- Cruickshank, A.C., Tan, E.S.Q., Brooksby, P.A. and Downard, A.J. 2007. Are redox probes a useful indicator of film stability? An electrochemical, AFM and XPS study of electrografted amine films on carbon. *Electrochemistry Communications*, 9; 1456-1462.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. and Savéant, J.M. 1992. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of American Chemical Society*, 114, 5883-5884.
- Demir, E., Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi F.B.E.*, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- Demirel, G., Çağlayan, M.O., Garipcan, B. and Piskin, E. 2008. A novel DNA biosensor based on ellipsometry. *Surface Science*, 602 (4); 952-959.
- Downard, A.J. 2000. Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes. *Electroanalysis*, 12, 1085-1096.

- Downard, A.J. 2000. Potential-dependence of self-limited films formed by reduction of aryl diazonium salts at glassy carbon electrodes. *Langmuir*, 16, 9680-9682.
- Dryhurst, G. and McAllister, D.L., 1984. "Carbon Electrodes" Kissengir, P.T., Heineman, W.R. editörlüğünde "Laboratory Methods in Electroanalytical Chemistry" Kitabı, New York.
- Duran, T., 2-aminopridin'in camsı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- Durst, R.A., Baumner, A.J., Murray, R.M., Buck, R.W. and Andrieux, C.P. 1997. Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definition. *Pure & Applied Chemistry*, 69, 1317-1323.
- Fessenden, R. J., Fessenden J. S. "Organik Kimya", Uyar, T., *Güneş Kitabevi*, Ankara, 865-870 (1990).
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1993, Organik Kimya, Çev. Ed. Tahsin UYAR, Güneş Kitabevi, Ankara, 230p.
- Fagan, D.T., Hu, I.F. and Kuwana, T. 1985. Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 57, 2759-2763.
- Ghodbane, O., Chamonlaud, G., Belanger, D., 2004, Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode, *Electrochem. Commun.*, 6, 254-258
- Gökmeşe, F., Bazı naftalidin ve salisilalidinlerin çeşitli voltametrik tekniklerle elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, A. Ü. F. B. E., Doktora Tezi, 2004.
- Harper, J.C., Polsky, R., Dirk, S. M., Wheeler, D.R. and Brozik, S.M. 2007. Electroaddressable Selective Functionalization of Electrode Arrays: Catalytic NADH Detection Using Aryl Diazonium Modified Gold Electrodes. *Electroanalysis* 19, No. 12; 1268-1274
- Hu, I.F., Karweik and D.H., Kuwana, T. 1985. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 188, 59-72.
- Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H., *J. Chem. Soc.*, 58, 65, 70, 77, 82, 86, 1958.
- İsbir, A.A., Solak, A.O., Üstündağ, Z., Bilge, S., Natsagdorj, A., Kılıç, E. and Kılıç, Z. 2005. The electrochemical behavior of some podands at a benzo[c]cinnoline modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 547, 59-63.
- I-Turan, A.A., Üstündağ, Z., Solak, A.O., Kılıç, E. and Avseven, A. 2008. Characterization of a 2-Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode by Raman Spectroscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Ellipsometry. *Electroanalysis*, 20, 1665-1670

- Kariuki, J.K. and McDermott, M.T. 2001. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir*, 17 (19); 5947–5951.
- Liu, Y.C. and McCreery, R.L. 1995. Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, 117, 11254-11259.
- Lyons, M.E.G. 1994. Plenum Press: New York, pp 332.
- McCreery, R.L. 1991. In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. 17, pp 221-374.
- Murray R. W., , “Molecular design of electrode surfaces, *Electroanalytical Chemistry*”, Marcel Dekker, New York, 1984
- Özcan, E. Ve Dölen, E., Anorganik Kimya laboratuvarı, I.Cilt, İstanbul,1976.
- Öztekin Y., Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine ÇeÇitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin Ėncelenmesi, S.Ü. F. B. E., Doktora Tezi, 2008
- 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
- Sandroni, M., Buscaino, R., Viscardi, G., Milone, L., Volpi, G., Garino, C., Fiedler, J., Gobetto, R., Nervi, C., Iridium and ruthenium complexes covalently bonded to carbon surfaces by means of electrochemical oxidation of aromatic amines, *Catal. Today*, 158 (2010) 22-28.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., , “*Principles of Instrumental Analysis*”, Harcourt Brace & Company, Florida (1998)
- Soriaga, M.P. and Hubbard, A.T. 1982. Determination of the orientation of adsorbed molecules at solid-liquid interfaces by thin-layer electrochemistry: aromatic compounds at platinum electrodes. *Journal of American Chemical Society*, 104, 2735-2742.
- Trenary, M. 2000 ‘Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and The Structure of Molecular Adsorbates on Metal Surfaces’ *Annual Review of Physical Chemistry*, 51; 381-403
- Tüzün, C. 1999, *Organik Kimya*, Palme Yayın Dağıtım, Ankara. 240-258
- Yakuphanoglu, F., Aydoğdu, Y., Aydoğdu, A., Sekerci, M. and Eken, M., 2001, XRD, SEM, ESR and Electrical Charge Transport Measurements Studies in Cu(II) Complexes Including Ligands 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-8-aminoheptane and 1,2-Ocyclohexylidene- 4-aza-7-aminoheptane, First Hellenic-Turkish \_nternational Physics Conference, Bodrum-Turkey and Kos-Greece, 94.

- Yakuphanoglu, F., Aydogdu, Y. and Sekerci, M., 2002, Electronic Conductivity of Some Transition Metal Complexes Cu(II) Complexes of Ligands 1,2-O-cyclohexylidene- 4-aza-8-aminoheptane and 1,2-O-cyclohexylidene-4-aza-7-aminoheptane, Chemical Physics, \_stanbul, P103.
- Zollinger, H.,1961.Methods of Preparing Diazo Compounds, Azo and Diazo Chemistry,15.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Hümeysra Günaydın  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Artvin 1987  
**Telefon** : 0530 222 20 67  
**e-mail** : [humeysragunaydin@hotmail.com](mailto:humeysragunaydin@hotmail.com)

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl                               | Bitirme Yılı |
|---------------|---------------------------------------------|--------------|
| Lise          | : Mehmet Akif Ersoy Lisesi, Selçuklu, Konya | 2004         |
| Üniversite    | : S.Ü. Fen Fakültesi, Selçuklu, Konya       | 2009         |
| Yüksek Lisans | : S.Ü. Fen Fakültesi, Selçuklu, Konya       | 2012         |

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl  | Kurum                         | Görevi        |
|------|-------------------------------|---------------|
| 2009 | K.Y.K. Alaaddin Öğrenci Yurdu | Gıda Kontrolü |