

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI DİBENZO-BİS-İMİNO PODANDLARIN CAMSI KARBON ve
MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Aybüke A. İSBİR

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2007

Her hakkı saklıdır

Prof.Dr. Ali Osman SOLAK danışmanlığında, **Aybüke A. İSBİR** tarafından hazırlanan “**BAZI DİBENZO-BİS-İMİNO PODANDLARIN CAMSI KARBON ve MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması **04/10/2007** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **KİMYA** Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Gürol OKAY

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Organik Kimya A.B.D.

Üye : Prof.Dr. Ali Osman SOLAK

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Analitik Kimya A.B.D.

Üye : Prof.Dr. Adnan KENAR

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Analitik Kimya A.B.D.

Üye : Prof.Dr. Zeynel KILIÇ

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Anorganik Kimya A.B.D.

Üye : Prof.Dr. Erdoğan HASDEMİR

Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Analitik Kimya A.B.D.

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI DİBENZO-BİS-İMİNO PODANDLARIN CAMSI KARBON ve MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTTA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Aybüke A. İSBİR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ali Osman SOLAK

Bu çalışmada bazı dibenzo-bis-imino podandların çeşitli voltametrik tekniklerle tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar elde edilen camsi karbon elektrotta ve asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu maddelerin elektrot reaksiyonu incelenmiş, ultra mikro ve mikro camsi karbon elektrot kullanılarak aktarılan elektron sayısı ile kinetik parametreler hesaplanmıştır. Öne sürülen mekanizmayı aydınlatmak için sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) ve döner disk camsi karbon elektrot ile aktarılan elektron sayısı hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca dönüşümlü voltametrik veriler için simülasyon grafikleri hazırlanarak heterojen reaksiyonun hız sabiti ile homojen reaksiyonun ileri ve geri reaksiyon hız sabitleri ve denge sabitleri hesaplanmıştır. Moleküllerin adsorplanma özellikleri incelenmiş ve elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı hesaplanmıştır. Bulk elektroliz tekniği kullanılarak elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünün analizi yapılmış ve yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca camsi karbon elektrot benzo[c]sinnolin diazoniyum tuzu ile modifiye edilmiştir. Benzo[c]sinnolin modifiye karbon elektrot olarak adlandırılan modifiye elektrot yüzeyinin dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Modifiye elektrodun çalışma aralığı belirlenmiştir. Podandların modifiye yüzeydeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

2007, 134 sayfa

Anahtar Kelimeler: Podand, benzo[c]sinnolin, dönüşümlü voltametri, sabit potansiyelli kulometri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, camsi karbon elektrot, döner disk elektrot, modifikasyon, X-ışını fotoelektron spektroskopisi.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATIONS OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SOME DIBENZO-BIS-IMINO PODANDS ON THE BARE AND MODIFIED GLASSY CARBON SURFACES

Aybüke A. İSBİR

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

Supervisor: Prof.Dr. Ali Osman SOLAK

In this work, electrochemical behaviors of some bis-imino-dibenzo-podands were investigated by many voltammetric techniques in acetonitrile medium at the glassy carbon electrode which gives high reproducible results. The elucidation of electrode reaction was carried out using ultramicro and micro glassy carbon electrodes to determine the number of electrons transferred and kinetic parameters. To verify the proposed mechanism, bulk electrolysis and rotating disc glassy carbon electrode were used to compare the number of electrons transferred. On the other hand, simulation graphics were acquired to determine the rate constants of heterogeneous reaction at the electrode surface and that of the forward and backward homogeneous reactions. The adsorption properties of podands were investigated and the amount of the podands adsorbed at the electrode surface was determined. By using bulk electrolysis, the analysis of the electrode reaction products was performed. Furthermore, glassy carbon electrode was modified by benzo[c]cinnoline diazonium salt in nonaqueous media. The surface of the modified electrode was characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The working range of the modified electrode and the electrochemical behavior of podands on the modified electrode were also investigated.

2007, 134 pages

Key Words: Podand, benzo[c]cinnoline, cyclic voltammetry, bulk electrolysis, hydrodynamic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, glassy carbon electrode, rotating disk electrode, modification, X-ray photoelectron spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı doktora tezi olarak plânlayan, yürütülmesi ve tamamlanması süresince her konuda destek, değerli bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof.Dr. Ali Osman SOLAK’a şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmanın ilerlemesi ve tamamlanması süresince engin bilgi ve desteklerini esirgemeyen Tez İzleme Komite üyeleri Sayın Prof.Dr. Gürol OKAY ve Sayın Prof.Dr. Adnan KENAR’a teşekkür ederim.

XPS ile ilgili deneylerde yardımlarını esirgemeyen Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof.Dr. Şefik SÜZER’e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2000-07-05-019 numaralı proje ile Ankara Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Müdürlüğüne (BAP) ve 2003K12019011-5 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Devlet Plânlama Teşkilatına (DPT) teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanması esnasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem emekli öğretmen Betül İSBİR, babam Prof.Dr. Eyüp G. İSBİR, ağabeyim Uzm.Dr. A. Cemil İSBİR ve kızkardeşim Begüm İSBİR’e teşekkür ederim.

Aybüke A. İSBİR

Ankara, Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışılan Podandlar	1
1.2 Çalışılan dibenzo-bis-imino podandların sınıflandırılmaları ve genel özellikleri	3
1.3 Dibenzo-bis-imino podandların önemi.....	4
1.4 Çalışmanın Kapsamı.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1 Elektroanalitik Teknikler.....	6
2.1.1 Elektroanalitik tekniklerin genel olarak sınıflandırılması	6
2.1.2 Dönüşümlü voltametri (CV)	8
2.1.3 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	13
2.1.4 Kronoamperometri (CA)	14
2.1.5 Kronokulometri (CC).....	15
2.1.6 Puls teknikleri.....	16
2.1.6.1 Kare dalga voltametrisi (SWV)	16
2.1.6.2 Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	17
2.1.7 Hidrodinamik voltametri (RDE).....	18
2.1.8 Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz)	20
2.2 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	20
2.3 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	23
2.4 Voltametrizde Kullanılan Elektrotlar.....	24
2.4.1 Cıva elektrot	24
2.4.2 Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar	25

2.4.3 Karbon elektrotlar	25
2.4.4 Yarı iletken ve diğer metal elektrotlar	26
2.4.5 Modifiye elektrotlar	28
2.4.5.1 Modifikasyon metotları.....	28
2.4.5.2 Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu.....	32
2.4.5.2.1 Elektrokimyasal metotlar	32
2.4.5.2.2 Spektroskopi metotları	33
2.5 Voltametrde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler	33
2.5.1 Çözücü ve destek elektrolit seçimi	33
2.5.2 Voltametrik metotlarda kullanılan çözücülerin genel özellikleri ve saflaştırılması	34
2.6 Kaynak Özetleri	35
2.6.1 Podandlarla ilgili yayınlanmış makaleler	35
2.6.2 Elektrokimyasal ve kimyasal olarak karbon yüzeylerin modifikasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili yayınlanmış derleme makaleler	37
2.6.3 Elektrokimyasal ve kimyasal olarak karbon yüzeylerin modifikasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili yayınlanmış makaleler	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri	48
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler	49
3.2.1 Voltametri cihazı	49
3.2.2 Kullanılan malzemeler	50
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler (Elektrolitler) ve Hazırlanışı	50
3.3.1 Podandların sentezi.....	50
Şekil 3.2 Genel olarak podandların sentez reaksiyonu.....	51
3.3.2 Elektrokimyasal olarak incelenen podandların stok çözeltilerinin hazırlanışı	51
3.3.3 GC Elektrotların modifikasyon öncesi temizlenmesi ve parlatılması.....	52
3.3.4 Ag/Ag ⁺ susuz ortam referans elektrodunun hazırlanması ve performans kontrolü	54
3.4 Dönüşümlü Voltametri (CV) Deneyleri	55
3.5 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) Deneyleri.....	55

3.6 Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Deneyleri	55
3.7 Kronoamperometri (CA) Deneyleri	56
3.8 Kronokulometri (CC) Deneyleri.....	56
3.9 Ultra mikro elektrot ile Dönüşümlü Voltametri (UME) Deneyleri.....	56
3.10 Hidrodinamik Voltametri Tekniği ile Döner Disk Elektrot (RDE) Kullanılarak Yapılan Deneyler	56
3.11 Sabit Potansiyelli Kulometri (Bulk Elektroliz) Deneyleri.....	57
3.12 Camsı Karbon Elektrotun Benzo[c]sinnolin (BCC) ile Modifikasyonu	58
3.13 X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi (XPS)	58
3.14 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	59
4. BULGULAR	60
4.1 Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi.....	60
4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları	60
4.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) Sonuçları	61
4.4 Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Sonuçları	63
4.5 Kronoamperometri (CA) Sonuçları	64
4.6 Kronokulometri (CC) Sonuçları.....	64
4.7 Ultramikroelektrot ile Dönüşümlü Voltametri (UME) Sonuçları.....	67
4.8 Döner Disk Elektrodu (RDE) ile yapılan Deney Sonuçları.....	68
4.9 Sabit Potansiyelli Kulometri (Bulk Elektroliz) Sonuçları.....	69
4.9.1 İnce tabaka kromatografisi sonuçları.....	70
4.9.2 Infrared spektroskopisi (IR) sonuçları	70
4.10 Camsı Karbon Elektrotun Benzo[c]sinnolin (BCC) ile Modifikasyonu	72
4.11 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Yüzey Karakterizasyonu	74
4.12 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu.....	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	76
5.1 Podandların İndirgenmesi.....	76
5.2 Podandların Elektrot Reaksiyonlarında n ve D Hesaplanması.....	82
5.2.1 Baranski metodu ile n ve D hesabı	83
5.2.2 Hidrodinamik voltametri tekniği ile döner disk elektrodu (RDE) kullanarak podandlara ait aktarılan elektron sayılarının (n) ve indirgenme kinetik parametrelerinin hesaplanması.....	88

5.3 Podandların Adsorplanma Özellikleri.....	94
5.4 Podandların Elektrot Reaksiyon Mekanizması	100
5.4.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile mekanizma çalışmaları	100
5.4.2 Sabit potansiyelli kulometri (Bulk Elektroliz) tekniği	103
5.4.2.1 İnce tabaka deneyleri.....	103
5.4.2.2 Infrared spektroskopisi (IR) deneyleri	106
5.4.3 Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Simülasyon Çalışmaları.....	108
5.5 BCC-Modifiye-GC Elektrot Yüzeyinin Spektroskopik ve Elektrokimyasal Teknikler ile Karakterizasyonu	112
5.5.1 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	112
5.5.2 Elektrokimyasal teknikler	113
5.5.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	114
5.5.2.2 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)	116
5.6 BCC-GC Modifiye Elektrodunun Çalışma Aralığının Belirlenmesi.....	119
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ.....	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Dibenzo-bis-imino podandların açık yapıları, genel, IUPAC ve kısaltılmış adları ve fiziksel özellikleri	1
Şekil 1.1	Dibenzo-bis-imino podandların açık yapıları, genel, IUPAC ve kısaltılmış adları ve fiziksel özellikleri (devam)	2
Şekil 2.1	Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	8
Şekil 2.2	CV’de potansiyelin tarama hızı ile değişimini gösteren örnek voltamogram	9
Şekil 2.3	Ürünün kuvvetli adsorbsiyonunda gözlenen ön pik (Bard and Faulkner 2001)	13
Şekil 2.4	Reaktantın kuvvetli adsorbsiyonunda gözlenen arka pik (Bard and Faulkner 2001)	14
Şekil 2.5	Kare dalga voltametresinde potansiyel–zaman değişimi ve akım ölçüm şekli	16
Şekil 2.6	Tabakalı ve tabakasız akışın şematik gösterimi	19
Şekil 2.7	Voltametrik hücre içindeki döner disk elektrodun (RDE) şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.8	Randles devresinin basit şematik gösterimi	22
Şekil 3.1.a.	BAS Model CV-50W Electrochemical Analyzer cihazı, b. BAS Model BAS100B Electrochemical Analyzer cihazı c. Gamry Ref 300 cihazı d. C3 katı elektrot hücresi e. BAS MF-2066 model camısı karbon döner disk elektrodu (RDEGC) f. BAS MF-2077 model reticulated camısı karbon elektrodu (Bulk elektroliz).....	49
Şekil 3.2	Genel olarak podandların sentez reaksiyonu.....	51
Şekil 3.3	BAS Model MF–2012 camısı karbon elektrot (GC).....	53
Şekil 3.4	BAS Model Ag/Ag ⁺ elektrotlar (içinde asetonitril içinde 0,1 M TBATFB olan dolgu çözeltisi).....	54
Şekil 3.5	Ag/Ag ⁺ referans elektrotunun 1×10 ⁻³ M Ferrosen çözeltisi kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü.....	54
Şekil 4.1	Sabit potansiyelli kulometri (BE) tekniği ile elde edilen BSE podandına ait voltamogram.....	69

Şekil 4.2	BSE podandına ait IR spektrumu.....	71
Şekil 4.3	Ürüne ait IR spektrumu.....	71
Şekil 4.4	Salisilaldehite ait IR spektrumu	72
Şekil 4.5	1 mM BCC-DAT' ın 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde GC yüzeyinde indirgenmesi ve GC yüzeyinin modifikasyonu. $v=0,2$ V/s. Ag/Ag^+ (0.01 M) referans elektroduna karşı (İsbir <i>et al.</i> 2005)	72
Şekil 4.6	Benzo[c]sinnolin (BCC) moleküllerinin camı karbon elektrodu (GC) yüzeyine tutunduğunu gösteren şematik gösterim (İsbir <i>et al.</i> 2005)	73
Şekil 4.7.	a Temiz ve parlatılmış camı karbon elektrot yüzeyinde C(1s) ve N(1s) piklerini gösteren XPS spektrumu b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyinde C(1s) ve N(1s) piklerini gösteren XPS spektrumu	74
Şekil 5.1	BSA ve alkil grupları içeren BSB, BSE, BSP, BSPT ve BSH podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	77
Şekil 5.2	BSA, poliamin BSD ve BST podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	78
Şekil 5.3	BSA ve polietir BDD podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	79
Şekil 5.4	BSE, BSP, BSB, BSPT ve BSH podanlarının yapısında bulunan CH_2 toplam sayısının, yapısında CH_2 bulundurmayan ve referans olarak kabul edilmiş BSA podandı ile pik potansiyelleri bakımından karşılaştırılması ($CH_2-E_p^k$ grafiği).....	81
Şekil 5.5	BST (tek NH' lı) ve BSD (iki NH' lı) podanlarının yapısında bulunan NH toplam sayısının, yapısında NH bulundurmayan ve referans olarak kabul edilmiş BSA podandı ile pik potansiyelleri bakımından karşılaştırılması ($NH-E_p^k$ grafiği).....	82

Şekil 5.6	1×10^{-3} M BSA podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve ultramikro camı karbon elektrot ile verdiği CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	85
Şekil 5.7	1×10^{-3} M BSH podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	85
Şekil 5.8	1×10^{-3} M BST podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	86
Şekil 5.9	1×10^{-3} M BDD podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	86
Şekil 5.10	1×10^{-3} M ferrosen bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramı. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	87
Şekil 5.11	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait döner disk elektrot kullanılarak alınan voltamogramlar. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	89
Şekil 5.12	BSA, BSH, BST, BDD maddelerine ait beş farklı dönme hızında alınan RDE voltamogramları. $\omega=400, 600, 800, 1000, 1200$ rpm. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	91
Şekil 5.13	Ferrosen maddesine ait beş farklı dönme hızında alınan RDE voltamogramları. $\omega=400, 600, 800, 1000, 1200$ rpm. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı).....	91
Şekil 5.14	BSA maddesine ait -1,772 V potansiyelindeki Kotecky-Levich grafiği.....	92
Şekil 5.15	BSA maddesine ait $\log k_f - (E-E_{1/2})$ grafiği	93

Şekil 5.16	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının CV voltamogramlarından elde edilen $\log i_p - \log v$ grafikleri.....	95
Şekil 5.17	Temiz GC yüzeyinde ve BSA podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _(doy.) referans elektroduna karşı).....	97
Şekil 5.18	Temiz GC yüzeyinde ve BSB podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _(doy.) referans elektroduna karşı).....	97
Şekil 5.19	Temiz GC yüzeyinde ve BST podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _(doy.) referans elektroduna karşı).....	98
Şekil 5.20	Temiz GC yüzeyinde ve BST podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları (Ag/AgCl/KCl _(doy.) referans elektroduna karşı).....	98
Şekil 5.21	BSA, BSB, BST ve BDD podandlarının indirgenme ürünlerinin dopamin testlerine ait voltamogramları ile temiz GC yüzeyinde aynı şartlar altında alınan dopamin (DA) voltamogramının karşılaştırılması. (Ag/AgCl/KCl _(doy.) referans elektroduna karşı).....	99
Şekil 5.22	a) BSA, BSH, BST ve BDD bileşiklerinin 1 V/s tarama hızında alınmış CV voltamogramı, b) BSA, BSH, BST ve BDD bileşiklerinin 10 V/s tarama hızında alınmış CV voltamogramı. (Ag/Ag ⁺ referans elektroduna karşı).....	101
Şekil 5.23	BSE podandının bulk elektrolizi sonucu elde edilen ürünün analizi ile olması muhtemel reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.....	102
Şekil 5.24.a.	Diklormetan ve çözücü karışımında yapılmış ince tabaka kromatografisi, b. iyotta bekletilip renklendirilen ve aynı ortamlarda gerçekleştirilen ince tabaka kromatografisi	104

Şekil 5.25	1×10^{-3} M BSA molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı).....	108
Şekil 5.26	1×10^{-3} M BSH molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı).....	109
Şekil 5.27	1×10^{-3} M BST molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı).....	109
Şekil 5.28	1×10^{-3} M BDD molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı).....	110
Şekil 5.29	N(1s) ve C(1s)'in a. temiz GC'deki b. BCC-GC yüzeyindeki XPS spektrumu.....	113
Şekil 5.30	1×10^{-3} M dopaminin 0,1 M H_2SO_4 destek elektrolitinin sudaki çözeltisinde a. GC elektrotta b. BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı) (İsbir <i>et al.</i> 2005).....	114
Şekil 5.31	2×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitril destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı).....	115
Şekil 5.32	2×10^{-3} M hekzasiyanoferratin 0,1 M KCl destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı).....	115
Şekil 5.33	2×10^{-3} M hekzaamin rutenyum kompleksinin 0,1 M KCl destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)	116

Şekil 5.34 EIS deneyleri sonucunda temiz ve parlatılmış GC ve BCC-modifiye GC'ye ait Nyquist eğrileri	117
Şekil 5.35 BCC-GC modifiye yüzeye ait Nyquist simülasyon simülasyon eğrisi	118
Şekil 5.36 Elektrokimyasal sisteme eşdeğer olduğu düşünülen elektronik devrenin basit gösterimi	119
Şekil 5.37.a. Temiz GC yüzeyindeki dopamin b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyindeki dopaminin 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V; 1,6 V ve 1,8 V'a kadar yani pozitif bölgeye doğru yapıldığı zaman elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış hali	120
Şekil 5.38.a. Temiz GC yüzeyindeki dopamin b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyindeki dopaminin 1,0 V ve -1,2 V'a kadar yani negatif bölgeye doğru tarama yapıldığı zaman elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış hali	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Çalışılan podandların asetonitril ortamında GC elektrotta v tarama hızına bağlı olarak CV’de verdiği pik akım ve potansiyelleri.....	60
Çizelge 4.1	Çalışılan podandların asetonitril ortamında GC elektrotta v tarama hızına bağlı olarak CV’de verdiği pik akım ve potansiyelleri (devam).....	61
Çizelge 4.2	1 mM podandların asetonitril ortamında GC elektrotta DPV deneylerinden elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları.....	62
Çizelge 4.3	BSB molekülü için asetonitril ortamında GC elektrotta DPV pik akımlarının konsantrasyonla değişimi.....	62
Çizelge 4.4	Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta frekansa bağlı olarak SWV’de verdiği pik potansiyel ve akımları. $E_s=4$ mV, $E_{sw}=25$ mV	63
Çizelge 4.5	Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CA sonuçları	64
Çizelge 4.6	Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları	65
Çizelge 4.6	Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları (devam)	66
Çizelge 4.6	Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları (devam)	67
Çizelge 4.7	1×10^{-3} M podandların ve ferrosen moleküllerinin susuz ortamda UME’de elde edilen CV sınır akımı değerleri ($v=0,1$ V/s).	67
Çizelge 4.8	Podandların döner disk elektrot kullanılarak alınan voltamogramlardan elde edilen verilerden hesaplanan aktarılan elektron sayıları.	68
Çizelge 4.9	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının Kotecky-Levich eşitliği kullanılarak $1/i_1$ ’ye karşı $1/(\omega)^{1/2}$ çizilen grafiklerden elde edilen k_0 ve α değerleri.....	69
Çizelge 4.10	İnce tabaka kromatografisi ile ürünler ve BSE podandı için elde edilen R_f değerleri.....	70

Çizelge 5.1	Çalışılan podandların indirgenme potansiyelleri ve pik akımları.....	80
Çizelge 5.2	Bazı podandların elektrot reaksiyonlarında n ve D değerleri.....	88
Çizelge 5.3	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait UME'den bulunan difüzyon katsayıları ve Levich eşitliğinden bulunan aktarılan elektron sayıları	90
Çizelge 5.4	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının Kotecky-Levich grafiklerinden bulunan eğim ve kesim noktalarından hesaplanan α ve k^0 değerleri	93
Çizelge 5.5	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının UME ve RDE kullanılarak hesaplanan n değerlerinin karşılaştırılması	94
Çizelge 5.6	DA maddesinin temiz GC ile BSA, BSB, BST ve BDD'nin GC yüzeyinde indirgenerek adsorbe olmasından sonra elde edilen elektrokimyasal veriler	99
Çizelge 5.7	Ürün olarak elde edilen salisilaldehit ve Schiff bazı türevine ait R_f değerleri ile saf BSE podandına ait R_f değerleri	106
Çizelge 5.8	BSE, salisilaldehit (ürün) ve 2-hidroksi benzil alkole (ürün) ait IR spektrumlarının karşılaştırılması	107
Çizelge 5.9	BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait BAS cihazlarında mevcut DigiSim 3.03 yazılımıyla çizilen teorik simülasyon voltamogramlardan elde edilen kinetik parametreler	111

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
I	Damla ömrü sonundaki akım, (A)
I_ℓ	Sınır akımı, (A)
i_p	Pik akımı, (A)
n	Aktarılan elektron sayısı (eg/mol)
F	Faraday sabiti (C/eg)
Q	Akımın % 1'ine indiği anda devreden geçen toplam yük miktarı (C) (sabit potansiyelli kulometride (bulk elektrolizde))
Q	Devreden geçen yük miktarı (C), (kronokulometride)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı (mol)
t	Damla ömrü, s
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/lt)
$C_{x=0}$	Elektrot yüzeyindeki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/lt)
i_d	Difüzyon akımı (A)
X	Ana çözeltiyle elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık
E_m	Elektrokapiler maksimum potansiyeli (Volt)
q	Elektrik miktarı (mikrokulomb)
E	Uygulanan potansiyel (Volt)
K	Çift Tabakanın birim yüzey için sığası ($\mu\text{f}/\text{cm}^2$)
E_p	Pik potansiyeli, (Volt)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (Volt)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (Volt)
PY	Pik yüksekliği, (Volt), (mV)
i_C	Kapasitif akım (A)
HMDE	Asılı duran cıva elektrodu
r_{max}	Damlanın yarıçapı (cm)
t_i	Bir iyonun taşıma sayısı
λ_i	Bir iyonun iyonik iletkenliği
C_i	Bir iyonun konsantrasyonu

E^0	Standart potansiyel (V)
R	İdeal gaz sabiti (J/K mol)
T	Sıcaklık (K)
i_f	Faraday akımı (A)
t_m	Puls uygulaması ile akım ölçülmesi arasında geçen zaman (s)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
Γ_f	Katodik reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol/cm ²)
Γ_R	Anodik reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol/cm ²)
π	Pi sayısı ($\cong 3,141\dots$)
p	Proton sayısı
$E_{1/2}^r$	Tersinir elektrot reaksiyonunun yarıdalga potansiyeli (V)
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)
Δi	Diferansiyel puls akımı (A)
ΔE	Diferansiyel puls genliği (V)
E_1	Puls uygulamasından önceki I_1 akımının ölçüldüğü potansiyel (V)
E_2	Puls uygulamasından sonraki I_2 akımının ölçüldüğü potansiyel (V)
σ	Elektrot yüzey gerilimi (C/cm ²)
$W_{1/2}$	DPV de pik yarı genliği (V)
C^∞	Ana çözeltinin konsantrasyonu (mol/cm ³)
C^σ	Çözeltinin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (mol/cm ³)
TH, V	Tarama hızı (V/S), (mV/S)
E_p^A	Anodik pik potansiyeli (V)
E_p^C	Katodik pik akımı (V)
I_p	Akım yoğunluğu (A/cm ²)
s	Standart sapma, (İstatistik metot için)
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FC	Ferrosen

Ru	Rutenyum hekzaamin kompleksi
DA	Dopamin
Hcf	Hekzasiyanoferrat
BCC	Benzo[c]sinnolin
BCC-DAT	Benzo[c]sinnolin-diazonyum tuzu
CV	Dönüşümlü voltametri
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
SWV	Kare dalga voltametrisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
RDE	Döner disk elektrot
BSA	N,N'-Bis(salisiliden)-diamin
BSE	N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin
BSP	N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin
BSB	N,N'-Bis(salisiliden)-1,4-bütandiamin
BSPT	N,N'-Bis(salisiliden)-1,5-pentandiamin
BSH	N,N'-Bis(salisiliden)-1,6-hekzandiamin
BST	1,7-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7-triazoheptan
BSD	1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7,10-tetraazadekan
BDD	1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-4,7-dioksa-1,10-diazadekan
BE	Sabit potansiyelli kulometri
GC	camsı karbon
BCC-GC	Benzo[c]sinnolin camsı karbon
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
HOPG	Yüksek oranda düzgün pirolitik grafit
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikroskopisi
LB	Langmuir-Blodgett film
SAMs	Kendiliğinden oluşan modifiye yüzeyler
Ref-IR	Reflektans infrared
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi

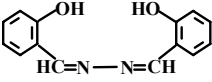
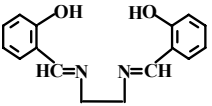
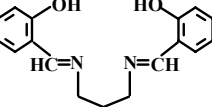
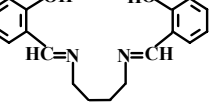
SIMS	İkincil iyon kütle spektroskopisi
SPR	Yüzey plazmon spektroskopisi
TBATFB	Tetrabutil amonyum tatrafloroborat
TEATFB	Tetraetil amonyum tetrafloroborat
DMF	Dimetil formamid
AA	Askorbik asit
PMIRRAS	Polarize IR spektroskopisi
PGC	Pürüzlü camı karbon
SFM	Taramalı kuvvet mikroskopu
DEA	Dietilen anilin
PPF	Fotorezist film
B15C5	B-15-ta-5
PQ	Fenatrakinon
RRDE	Döner halka disk elektrot
ToF-SIMS	Çıkış hızlı ikincil iyon kütle spektroskopisi
ATRP	Atom aktarım radikal polimerizasyonu
MWCNT	Çok yüzlü karbon nanotüpler
PMMA	Poli(n-metil metakrilat)
PS	Polistiren
TEM	Geçiş elektron mikroskopisi
NAB	Nitroazobenzen
AB	Azobenzen
NF	Nitrofenil
FL	Floren
o-AP	o-aminofenil
BTAB	1-(2-bistiyenil)-4-aminobenzen
BAS	Biyoanalitik sistem
UME	Ultramikroelektrot
PA	Puls genliği
GCUME	Camsı karbon ultramikro elektrot
IR	İnfrared spektroskopisi
R _s	Ortamda bulunan çözeltilerin direnci

R_{ct}	Yüzeyin direnci
CPE	Sabit faz elemanı, kapasitör
C_{dl}	Elektrokimyasal sistemdeki çift tabaka
W_0	Warburg direnci

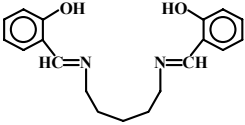
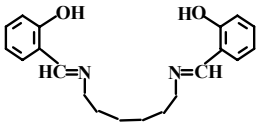
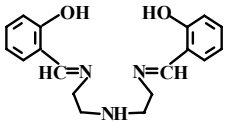
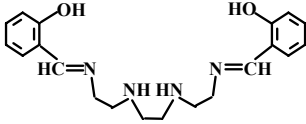
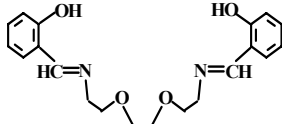
1. GİRİŞ

1.1 Çalışılan Podandlar

Elektrokimyasal davranışları açısından ele alınan ve kendi içerisinde üç farklı grup halinde sınıflandırdığımız dibenzo-bis-imino podandların açık yapıları, genel ve IUPAC adları ile bu tezde kullanılan kısaltılmış adları ve genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Şekil 1.1’de verilmiştir.

Açık yapısı	Adlandırılması ve Genel Özellikleri
	N,N'-Bis(salisiliden)-diamin^a (BSA) (2-Hidroksibenzaldehit[(1E)-2-hidroksifenil]metiliden) hidrazon^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{14}H_{12}N_2O_2$ e.n. = 214 °C sarı kristal
	N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin^a (BSE) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]etil} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{16}H_{16}N_2O_2$ e.n. = 52 °C sarı kristal
	N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin^a (BSP) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]propil} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{17}H_{18}N_2O_2$ e.n. = 59 °C sarı kristal
	N,N'-Bis(salisiliden)-1,4-bütandiamin^a (BSB) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]butil} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ e.n. = 89 °C sarı kristal

Şekil 1.1 Dibenzo-bis-imino podandların açık yapıları, genel, IUPAC ve kısaltılmış adları ve fiziksel özellikleri

	N,N'-Bis(salisiliden)-1,5-pentandiamin^a (BSPT) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]pencil} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{19}H_{22}N_2O_2$ e.n. = 73 °C sarı kristal
	N,N'-Bis(salisiliden)-1,6-hekzandiamin^a (BSH) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]hekzil} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{20}H_{24}N_2O_2$ e.n. = 76 °C sarı kristal
	1,7-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7-triazaheptan^a (BST) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]dietilentriamin} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{18}H_{21}N_3O_2$ e.n. = 103 °C sarı kristal
	1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7,10-tetraazodekan^a (BSD) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]trietilentetraamin} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{20}H_{26}N_4O_2$ e.n. = 97 °C sarı kristal
	1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-4,7-dioksa-1,10-diazadekan^a (BDD) 2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden)amino]trietilendioksa} imino)metil]fenol^b Bütün organik çözücülerde çözünebilir. $C_{20}H_{24}N_2O_4$ e.n. = 99 °C sarı kristal

^a Genel adlandırma

^b IUPAC adlandırması

Şekil 1.1 Dibenzo-bis-imino podandların açık yapıları, genel, IUPAC ve kısaltılmış adları ve fiziksel özellikleri (devam)

Podandlar adlandırılırken genel olarak fonksiyonel grubun bağlı olduğu karbondan başlanarak diğer fonksiyonel grubun bağlı olduğu karbona kadar düz zincirdeki tüm atomlar numaralandırılır. Fonksiyonel grubun bağlı olduğu karbonun numarası ile fonksiyonel grubun sayısı ve adı belirtildikten sonra düz zincirdeki heteroatomların numarası ve sayısı verilir. Son numaraya karşılık gelen karbon Lâtince olarak ifade edilir (King and Krespan 1974, Pedersen 1988).

1.2 Çalışılan dibenzo-bis-imino podandların sınıflandırılmaları ve genel özellikleri

Podandların açık zincirinde veya süstitüentlerinde O, N, S ve P atomlarından biri veya birkaçı donör atomlar olarak bulunabilir. Podandlar metal katyonları ile kelat halkaları verdiklerinden dayanıklı kompleksler meydana getirirler. Podandların katyon bağlama özellikleri aşağıdaki parametrelere bağlı olarak değişir.

1. Zincir uzunluğu
2. Zincirdeki atomların sayısı ve türü
3. Konformasyonu
4. Katyonu sarabilme ve kelat halkası oluşturabilme yeteneği
5. Benzo podandlarda aromatik halkaya bağlı süstitüentlerdeki donör atomu sayısı ve türü

Supramoleküler bileşikler oluşturabilen podandlar (Steed and Atwood 2002), açık zincirde veya süstitüentlerde –NH ve –OH gibi fonksiyonel gruplar bulunduran ve en az iki hereoatomdan meydana gelen bileşiklerdir. Podandlar ve polieteler, metal katyonları ile kompleks oluşturma özelliğine sahiptir. Bu konuda ilk çalışmalar 1967 yılında Pedersen tarafından yapılmış (Pedersen 1967) ve Cram tarafından kompleksleşme çalışmalarında ligand olarak kullanılmışlardır (Cram 1987).

Çalışılan podandlar yapısal özellikleri ve indirgenme potansiyelleri göz önüne alınarak üç grupta incelenmiştir.

1. **Yapısında alkil zinciri bulunduran podandlar (BSE, BSP, BSB, BSPT ve BSH):** İki imin grubu arasında alkil zinciri bulunduran bileşiklerdir. Konformasyon (cis, trans) özellikleri, molekül yapılarında bulunan simetrik imin grupları arasındaki –CH₂ grup sayısına bağlıdır.

2. **Poliamin türü podandlar (BST ve BSD):** Poliamin podandlar, iki imin grubu arasında $-CH_2$ zincirleri ve $-NH$ fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklerdir.
3. **Polieter türü podand (BDD):** Polieter podandlar, iki imin grubu arasında $-CH_2$ zincirleri ve oksijen atomları bulunduran bileşiklerdir.

Bu üç grup kendi içerisinde incelenirken, BSA kısa adıyla verilen podand, simetrik imin grupları arasında O, $-NH$ veya CH_2 grupları bulundurmadiğundan yukarıda verilen üç gruba da dahil edilmemiş ancak değerlendirmeler bu madde referans alınarak yapılmıştır.

1.3 Dibenzo-bis-imino podandların önemi

Podandlar yapısında azot, oksijen ve kükürt gibi heteroatom ve etilen köprüleri bulundurabilen ligandlardır. Ayrıca zincirlerinde $-NH_2$, $-OH$, $-OMe$, $-X$ ($-Cl$, $-Br$, $-I$) gibi fonksiyonel gruplar bulundurabilirler. Taç eterler ve taç eterlerin asiklik analogları olan podandlar oldukça ilgi görmektedirler (Lämsä *et al.* 1999). Bunun sebebi katyon ve yüksüz organik moleküller ile kompleks oluşturma eğilimlerinden dolayıdır. Taç eterler ve podandlar üzerine yapılan araştırmalar daha çok alkali metaller ve amonyum katyonları ile olan komplekslerine dayanmaktadır. Podandların en önemli kullanım alanı birçok organik reaksiyonda faz-transfer katalizörü olarak kullanılmalarıdır (Burger *et al.* 1994). Moleküller faz transfer katalizörü (Guida 1980), iyon seçici elektrot yapımı ve hücrelerde Na^+/K^+ seçiciliğinin düzenlenmesinde de kullanılırlar (Katayama 1985).

1.4 Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışmada yapısında imin ($-C=N-$) grubu bulunduran bazı dibenzo-bis-imino podand türlerinin çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak camı karbon elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Elektrokimyasal davranışları incelenen bu podandlar N,N' -Bis(salisiliden)-diamin (**BSA**), N,N' -Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin (**BSE**), N,N' -Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (**BSP**), N,N' -Bis(salisiliden)-1,4-bütandiamin (**BSB**), N,N' -Bis(salisiliden)-1,5-pentandiamin (**BSPT**), N,N' -Bis(salisiliden)-1,6-hekzandiamin

(**BSH**), 1,7-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7-triazoheptan (**BST**), 1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7,10-tetraazadekan (**BSD**), 1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-4,7-dioksa-1,10-diazadekan (**BDD**)’dir.

Yukarıda isimleri belirtilmiş olan podand moleküllerinin çeşitli elektrot ve çözücü ortamında indirgenme özellikleri incelenmiştir. Tekrarlanabilirliği yüksek ve değerlendirilebilir sonuçlar elde edilen camsı karbon elektrot ve asetonitril susuz ortamında moleküllerin elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Elektrot reaksiyonu karakterizasyonu yapılmış ve ultra mikro ve mikro camsı karbon elektrot kullanılarak aktarılan elektron sayısı ile difüzyon katsayıları dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak bulunan sonuçlarla hesaplanmıştır.

Öne sürülen mekanizmayı desteklemek ve kanıtlamak amacıyla sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) ve döner disk elektrot (RDE) ile aktarılan elektron sayısı hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca öne sürülen mekanizmaya uygun simülasyon grafikleri hazırlanarak heterojen reaksiyonun hız sabiti ile homojen reaksiyonun ileri ve geri reaksiyon hız sabitleri ile denge sabitleri de hesaplanmıştır.

Bunun yanısıra yine CV ve kronokulometri (CC) teknikleri yardımıyla moleküllerin adsorplanma özellikleri incelenmiş ve elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı hesaplanmıştır. Ayrıca bulk elektroliz tekniği kullanılarak kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünün analizi yapılmıştır.

Tezin ilerleyen kısımlarında camsı karbon elektrot (GC), benzo[c]sinnolin diazonyum tuzu (BCC-DAT) ile modifiye edilmiştir. BCC-GC olarak adlandırılan modifiye elektrot yüzeyi CV, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. BCC-GC modifiye elektrodu ile hangi potansiyeller arasında çalışılabileceğine dair bilgi olması açısından çalışma aralığı da belirlenmiştir. Podandların modifiye elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Elektroanalitik Teknikler

Elektroanalitik tekniklerin tümünde elektrot ile çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin bu etkiye verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sayesinde sistemin genel özellikleri belirlenir. Genellikle elektrokimyasal tekniklerin hepsinde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunduğu için bu parametreler tekniğin adında yer alır. Örneğin, voltametri, kronokulometri, kronoamperometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım parametrelerinden yola çıkılarak metot hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Elektroanalitik metotlar genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net bir akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik tekniklerde ölçülebilir büyüklükte bir akım gözlenir ve bunların hemen hemen hepsi ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük ya da küçük genlikli olarak uygulanır. Bu tekniklerden büyük genlikli olanlar diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır (Bard and Faulkner 2001).

2.1.1 Elektroanalitik tekniklerin genel olarak sınıflandırılması

1. Statik teknikler ($i=0$)
 - a. Potansiyometri
 - b. İyon seçici elektrotlar
 - c. Potansiyometrik titrasyonlar
2. Dinamik teknikler ($i \neq 0$)
 - a. Potansiyel kontrollü teknikler
 - i. Kronoamperometri
 - ii. Kronokulometri
 - iii. Potansiyel kontrollü kulometri
 - iv. Voltametri
 - Hidrodinamik Voltametri
 - Dönen Disk Elektrot Voltametrisi
 - Çözeltinin Karıştırıldığı Voltametri

- Puls Voltametrisi
- Sabit Elektrot Voltametrisi
 - ✓ Dönüşümlü Voltametri (CV)
 - ✓ Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)
- b. Akım kontrollü teknikler
 - i. Kulometrik Titrasyonlar
 - ii. Kronopotansiyometri

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Yukarıda verilen genel sınıflandırmadan da anlaşıldığı üzere asılı duran cıva damlası ya da katı elektrot kullanıldığı takdirde metot **sabit elektrot voltametrisi** adını alır.

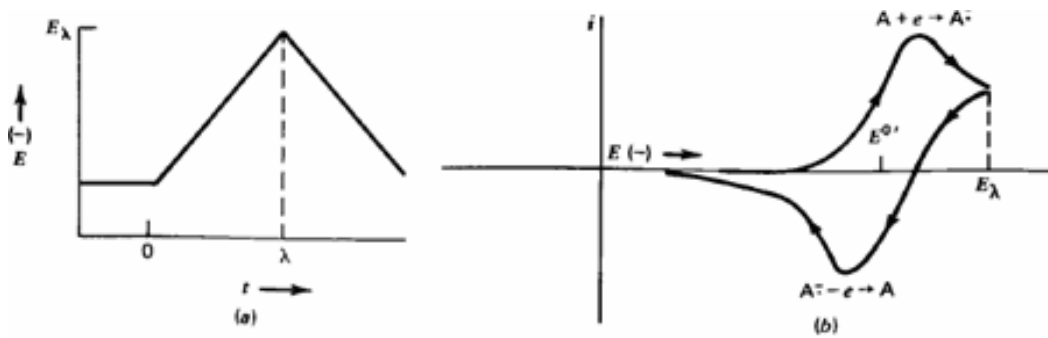
Dönüşümlü voltametri (CV) metodunda asılı duran cıva elektrodu veya katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilir ve hücreden küçük bir akım geçer. Bu sebeple dönüşümlü voltametri, **potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri** olarak da bilinir. Kronopotansiyometride akım kontrol edildiği için metot, akım kontrollü elektroanalitik metotlar grubuna girer.

Elektroanalitik metotlar kullanılan çalışma elektrodunun yüzey alanına göre iki grupta incelenir. Buna göre çok küçük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler **mikro elektroliz**, büyük yüzeyli elektrotlarla yapılan analizler ise **makro elektroliz** adını alır. Çözelti konsantrasyonunun hemen hemen hiç değişmediği kabul edilen analizler **mikro elektrotlarla** gerçekleştirilir. Örneğin; polarografide çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot çok küçük bir yüzeye sahip olduğundan dolayı bu elektroda **mikro elektrot** olarak değerlendirilir. Bu mikroelettrot yüzeyinde değişikliğe uğrayan madde miktarı çok az olduğundan deneyin aynı çözelti ile tekrarlanabilirliği fazladır. **Makro elektrolizlerde** ise analiz edilecek maddenin hepsi tüketilerek başka bir bileşiğe dönüştürülür. Mikroelektrolize polarografi ve amperometri; makro elektrolize ise elektro gravimetri ve kulometri örnek olarak gösterilebilir. Son yıllarda diğer bir elektrot çeşidi olarak disk şeklinde ve elektrot yarıçapları 10^{-5} cm civarında olan **ultra mikro elektrotlar** da geliştirilmiştir.

Elektrokimyada bir hücrenin potansiyelini ölçebilmek için ortamda en azından bir tane **çalışma (indikatör)** ve bir tane de **referans elektrot** bulunması gerekir. Voltametrde bu elektroda ilâveten bir tane de üçüncü bir elektrot yani **yardımcı elektrotta (karşı elektrot)** bulunur. Burada indikatör elektrot ile referans elektrot arasında potansiyel uygulanırken, oluşan akımın referans elektrot yerine karşı elektrottan geçmesi sağlanır. Böylece referans elektrot potansiyelinin devreden geçen akım tarafından etkilenmesi önlenmiş olur.

2.1.2 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametrinin temel prensibi bir çözeltideki kimyasal türlerin bir elektrot yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenmesine dayanır (Gosser 1994). CV’de tarama hızının değiştirilmesi suretiyle pik yüksekliklerinin tarama hızı ile farklı şekilde değişmesinden dolayı adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Bunun yanısıra ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması belirlenebildiği gibi kinetik veriler de bulunabilir. CV’de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Dönüşümlü voltametrde (CV) uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Şekil 2.1’den de görüldüğü üzere ters taramada potansiyelin E' ’de sonuçlanabilmesinin yanısıra farklı bir E_λ potansiyeline de ulaşılabilir.



Şekil 2.1 Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

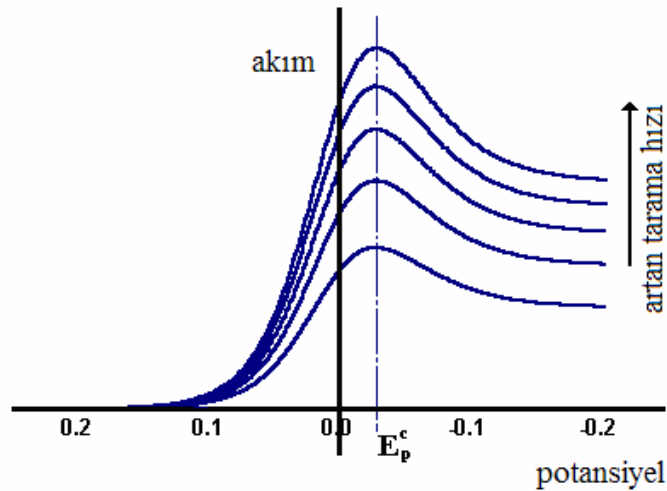
Potansiyel taraması E ve E_λ arasında yapıldığı takdirde metodun adı “**Doğrusal taramalı voltametri**” (LSV) adını alır.

Dönüşümlü voltametrde akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı 5 mV/s'den 100 V/s'ye kadar değiştirilebilir. Ancak burada önemli bir nokta, çok yüksek tarama hızlarında çift tabaka yüklenmesi ve R düşmesi gibi çeşitli problemlerin ortaya çıkmasıdır. Bu problem mikro elektrot kullanılarak en az düzeye çekilebilir. CV'de katodik ve anodik yönlerdeki tarama hızları genellikle eşit alınır. Fakat özellikle hızlı ve homojen olan kimyasal reaksiyonlar mevcut ise anodik ve katodik tarama hızları farklı alınabilir.

Örneğin;



şeklinde tersinir elektrot reaksiyonunun olduğunu ve başlangıçta çözeltide sadece O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Eğer tarama hızı çok yavaş olursa i-E grafiği kararlı hâldeki gibidir. Bu durumda belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız bir hâl alır. Potansiyel tarama hızı arttırıldığında i-E grafiği pik hâlinde gözlenir ve Şekil 2.2'de de görüldüğü üzere tarama hızıyla pik yüksekliği doğru orantılı olarak değişir. Bunun sebebi O maddesinin konsantrasyon potansiyel profili incelendiğinde anlaşılabilir.



Şekil 2.2 CV'de potansiyelin tarama hızı ile değişimini gösteren örnek voltamogram

Dönüşümlü voltametrde pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile elde edilir. Randles-Sevcik eşitliği Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

Eşitlikteki terimlerin anlamları sırasıyla i_p ; akım yoğunluğu, (A/cm²), D ; difüzyon katsayısı (cm²/s), v ; tarama hızı (V/s), C_o^∞ ; O’nun ana çözelti konsantrasyonudur (mol/cm³). Yukarıdaki (2.2) eşitliğinden de anlaşılacağı üzere pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Bir sistemin tersinir olup olmadığı CV ile test edilebilir. Tersinirlik testi için kriterler aşağıda verilmiştir.

- i. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- ii. $|E_p - E_{p/2}| = 56,5/n \text{ mV}$
- iii. $|i_p^a/i_p^k| = 1$
- iv. $i_p \propto v^{1/2}$
- v. E_p, v den bağımsızdır.
- vi. E_p ’den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde $i^2 \propto t$ ’dir.

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarımı hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst Eşitliği geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.3)$$

Tersinmez reaksiyonlarda ise elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst Eşitliği geçerli değildir. Tersinmez bir reaksiyonda, tarama hızı düşük iken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görülebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmasıyla ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Tam tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmez. Ancak anodik pikin gözlenmeyişi sistemin tersinmez bir sistem olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip

eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varlığında aynı durum söz konusudur. Oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde geri taramada anodik pik gözlenmeyebilir. Tersinmez sistemler için de, CV verilerinden yararlanılarak testler yapılabilir. Aşağıdaki kriterlerin hepsine uyan bir sistem **tersinmez**dir.

- i. Anodik pik gözlenmez.
- ii. $i_p^k \propto \nu^{1/2}$
- iii. Tarama hızındaki 10 birimlik artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n \alpha$ dir.
- iv. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha)$ mV'tur.

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferi ile oluşuyorsa sistem **yarı tersinir**dir.

Yarı tersinir sistem kriterleri şunlardır;

- i. i_p , $\nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- ii. $i_p^a/i_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- iii. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , ν ile artar.
- iv. E_p^k , ν 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

Dönüşümlü voltametri ile elektrot reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığı ve mekanizma araştırmaları yapılır. En çok rastlanan mekanizmalar *CE*, *EC* ve *ECE* dir. **E**; elektrot üzerinde tek elektron transferini, **C**; ise elektrot reaksiyonunun yanında eşlik eden kimyasal reaksiyona karşılık gelmektedir. Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması ve bunu takiben elektron aktarım basamağının meydana gelmesi **CE mekanizması** olarak bilinir. C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım kinetik kontrollüdür ve CV'de pik gözlenmez. Akım değişen potansiyelle belli bir sınır değerine ulaşır.

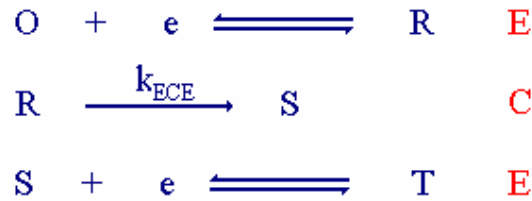
Bir elektrot reaksiyonu, ilk önce bir elektron aktarım basamağı ve ardından onu takip eden bir kimyasal basamaktan oluşuyor ise burada **EC mekanizması** geçerlidir. Eğer elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez ise veriler kinetik açıdan incelenemez. Elektrokimyasal basamağın tersinir olduğu durumda kimyasal reaksiyon basamağı

hızlıysa anodik pik gözlenemez. Ancak kimyasal basamağın hızı düşük ise anodik pik gözlenir.

EC mekanizmasının özel bir hali olan $EC_{katalitik}$ **mekanizmasında** elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur. $i_p^k/v^{1/2}$ oranı $v^{1/2}$ 'nin azalmasıyla artar. Bu durum sadece $EC_{katalitik}$ mekanizmasında görülür.

ECE mekanizmasına göre elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal bir reaksiyon sonucu yine elektroaktif başka bir türe dönüşür. ECE mekanizmasında $i_p^k/v^{1/2}$ tarama hızı ile değişir. $i_p^k/v^{1/2}$ (düşük tarama hızı) $>$ $i_p^k/v^{1/2}$ (yüksek tarama hızı) kriteri gözlenir. Bu duruma organik elektrokimyada çok rastlanır (Bard and Faulkner 2001).

Elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağını takiben bir homojen kimyasal reaksiyon ve bu kimyasal reaksiyonu takip eden de bir elektrokimyasal reaksiyon var ise; bu mekanizmaya **ECE** mekanizması denir.



ECE mekanizması ile ilgili temel bilgiler Bölüm 2.2.2'de verilmiştir. ECE mekanizması dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak belirlenebilir.

Bir O türü bir elektron alarak bir R türüne, R türünün bir kısmı ise homojen kimyasal bir reaksiyon ile bir S türüne dönüşür. Son olarak S türü bir elektron alarak bir elektrokimyasal reaksiyon sonucu bir T türüne dönüşür. Fakat bu son basamak bazen o kadar hızlı meydana gelir ki; ikinci indirgenme piki gözlenemeyebilir. Bundan dolayı da reaksiyon mekanizması EC olarak düşünülebilir. Bu yüzden bulk elektroliz ile ürün analizi bu noktada oldukça gereklidir. Bulk elektroliz sonucu elde edilen ürünler çeşitli spektroskopi ve kromatografi metotları ile değerlendirilerek ECE mekanizması olup olmadığı açığa kavuşturulabilir.

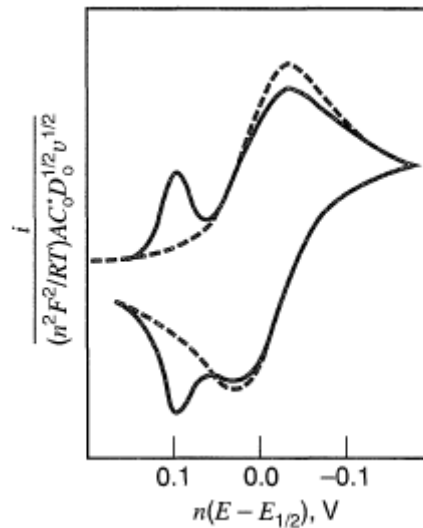
2.1.3 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

$O + ne^- \rightarrow R$ şeklindeki reaksiyonda, reaktant (O) veya ürün (R) elektrot yüzeyine adsorbe olabilir. Elektroaktif madde veya ürünün yüzeye olan adsorpsiyonu dönüşümlü voltametri de elde edilen CV voltamogramını etkiler. Adsorpsiyon genel olarak iki şekilde adlandırılabilir.

- i. Ürünün (R) kuvvetli adsorpsiyonu
- ii. Reaktantın (O) kuvvetli adsorpsiyonu

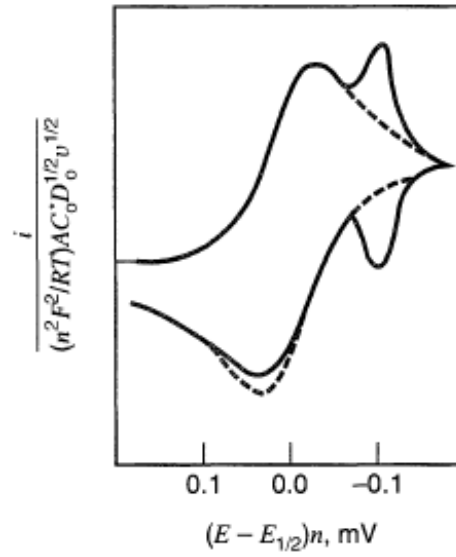
Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda, elektrot yüzeyindeki elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve ana çözeltideki konsantrasyon başlangıçta aynıdır. Burada R yüzeye adsorbe değildir. Adsorpsiyona ait pik, R'nin adsorpsiyon serbest enerjisinden dolayı difüzyon pikinden daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Bunun sebebi, O'nun adsorbe olmuş R'ye indirgenmesi, çözünmüş R'ye indirgenmesine göre daha kolay olmasıdır. (Wopschall and Shain 1967).

Şekil 2.3'de ürünün elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonunu gösteren ön pik görülmektedir.



Şekil 2.3 Ürünün kuvvetli adsorbsiyonunda gözlenen ön pik (Bard and Faulkner 2001)

Ürünün kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olması durumunda, tarama hızı arttıkça ön pikin yüksekliği artar. Adsorpsiyon kontrollü durumda akım tarama hızıyla, difüzyon kontrollü durumda ise tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Ürünün adsorpsiyonunda ise, difüzyon pikinden önce görülen ön pik olarak adsorpsiyon pik; reaktantın adsorpsiyonu gerçekleşiyor ise difüzyon pikinden sonra gözlenir ve arka pik olarak adlandırılır (Wopschall and Shain 1967). Adsorbe olan tür, çözeltideki türe göre daha kararlı olduğundan arka pik görülür. Şekil 2.4’de reaktifin kuvvetli adsorpsiyonu görülmektedir.



Şekil 2.4 Reaktantın kuvvetli adsorbsiyonunda gözlenen arka pik (Bard and Faulkner 2001)

2.1.4 Kronoamperometri (CA)

Başlangıçta çözeltide yalnız “O” türü bulunduğunda ve elektrot yüzeyinde

$O + ne^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$ şeklinde bir reaksiyon meydana geldiğinde, çalışma elektrodunun

potansiyeli aniden değiştirilerek akım-zaman ilişkisini veren teknik kronoamperometri tekniği olarak tanımlanmıştır. Elektrokimyasal bir olayın gözlenmediği E_1 potansiyeli çalışma elektroduna uygulanarak potansiyel aniden E_2 ’ye değiştirilir. E_1 ve E_2 potansiyelleri seçmek için, çalışılan maddeye ait CV voltamogramına bakılır. Artık

akım bölgesinden E_1 pik potansiyelinden daha negatif bölgede ise E_2 potansiyeli seçilir. Oluşan akım Cottrell eşitliğiyle ifade edilir.

$$i = \frac{nFD^{1/2}C_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'ten görüldüğü gibi akım; $t^{-1/2}$ ile doğru orantılıdır. i değerleri $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğru yardımıyla elektrot aktif maddenin difüzyon katsayısı ve elektrokimyasal basamakta aktarılan elektron sayısı bulunabilir.

2.1.5 Kronokulometri (CC)

Başlangıçta çözeltide yalnız O türünün olduğu ve $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonunun yürüdüğü bir durumda, çalışma elektroduna basamaklı potansiyel uygulanması sonucunda oluşan akımın zamana karşı grafiğinden reaksiyonda oluşan toplam yük bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir. Cottrell eşitliğinin integrali, difüzyon ortamında toplam yük ile zaman arasındaki ilişkiyi verir.

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_ot^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'ten yararlanılarak $Q-t^{1/2}$ grafiği çizildiğinde, bu grafiğin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı bulunabilir. Elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin adsorpsiyonu söz konusu ise toplam yük veren eşitliği bulmak amacıyla Cottrell Eşitliğinin integrali alınarak yeni eşitlikler türetilmiştir. Eşitlik 2.6'da çift tabakada biriken yük miktarı, elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı görülmektedir.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_ot^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma f \quad (2.6)$$

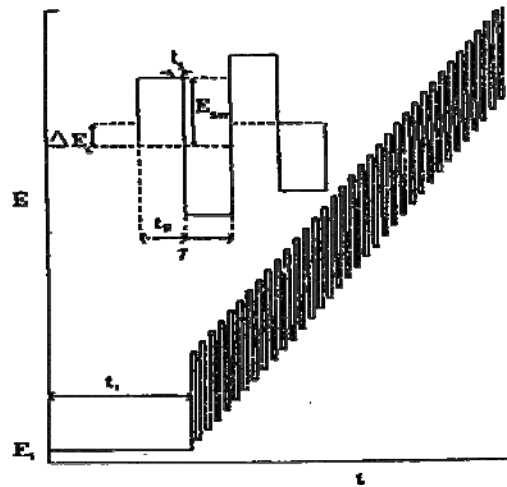
Ortamda elektroaktif madde yok iken destek elektrolitin $Q-t^{1/2}$ eğrisinden çift tabakanın yükü bulunur. Elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan miktarını bulmak için iki eğrinin kesim noktasındaki fark bulunur.

2.1.6 Puls teknikleri

Puls polarografileri genel olarak normal puls polarografisi (NPV), diferansiyel puls polarografisi (DPV) ve kare dalga polarografisi (SWV) başlıkları altında toplanmaktadır. Bu tezde puls tekniklerinden DPV ve SWV'den faydalandığı için bu iki tekniğe daha geniş yer verilmektedir. Normal puls polarografisinde bir ara damlanın oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok düşük olduğundan potansiyelin sabit olduğu kabul edilir. NPV'de başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda artan genlikli pulsar uygulanır.

2.1.6.1 Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga tekniği diğer bir puls tekniğidir. İlk defa Barker tarafından geliştirilmiştir (Barker 1952). DCE'de polarogramlar, düşük genlikte kare dalga modülasyonunun ağır ağır değişen DC potansiyel üzerine bindirilmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen pikler akım eksenine göre simetrik ve konsantrasyonla da orantılıdır. Şekil 2.7'de uygulanan kare dalga formu parametreleriyle beraber gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kare dalga voltamtresinde potansiyel–zaman değişimi ve akım ölçüm şekli

Şekil 2.5’de E_{sw} ; kare dalga yüksekliğini (pikler arası), ΔE_s ; basamaklı adım yüksekliğini, τ ; basamak periyodunu, $\tau_p/\tau/2$; puls genişliğini, τ_s ; akım ölçümünün yapıldığı zaman aralığını, t_i/E_i ise başlama potansiyelindeki bekleme süresini göstermektedir. Pik akımının değeri ve hassasiyeti, frekansla ($f_{1/2}$ veya $t_p^{-1/2}$) artar. Çok yüksek frekanslarla çalışmak dikkat gerektirir. Ancak analitik amaçlı çalışmalar için 200 Hz uygun bir frekans olarak görünmektedir.

Kare dalga tekniği DCE’de veya SCDE’de istenilen potansiyel aralığında bir damla ömrü süresince tarama yapmak için elverişlidir. Etkin tarama hızı $\Delta E_s/\tau$ veya $f.\Delta E_s$ ’dır. Yani ΔE_r gibi bir potansiyel aralığında tarama yapmak için sadece $(\Delta E_r/\Delta E_s)$ kadar bir zaman gereklidir. Çok küçük deneysel süreler uygun frekanslarla sağlanabilir. Örnek olarak $\Delta E_s=10$ mV, $f=200$ Hz ise etkin tarama hızı 2 V/s’dir ve 500 mV’luk bir potansiyel aralığını taramak için gerekli olan süre ise sadece 0,25 saniyedir. t_p ’nin değeri 2,5 ms’dir, bu da kronoamperometrik çalışmalar için yeteri kadar hızlı bir puls zamanıdır. Sonuç itibarıyla, kare dalga voltametrisi $\Delta E_s=10$ mV ve kare dalga frekansı 200 Hz iken, tarama hızı 2 V/s olarak önerildiğinde, elektrokimyasal kinetik çalışmaların yapılabileceği hızda bir tekniktir.

2.1.6.2 Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) normal puls polarografisindeki artan DC voltajına damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Bu metotta akımın değeri puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark; potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için voltamogram pik halinde elde edilir. Pikin tepe noktasında görülen potansiyel pike ait potansiyeldir ve E_p şeklinde gösterilir. Diferansiyel puls voltametrisinde pik akımı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$(\Delta_i)_{maks} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte, $\sigma = \exp (nF/RT) [(E_2-E_1)/2]$ ve $E_2-E_1 = \Delta E$ puls genliği, E_2 ; puls uygulamasından sonraki i_2 akımının ölçüldüğü potansiyel değeri, E_1 ; puls uygulamasından önceki i_1 akımının ölçüldüğü potansiyel değeridir.

$$p = \exp \cdot \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2} \right] \quad (2.8)$$

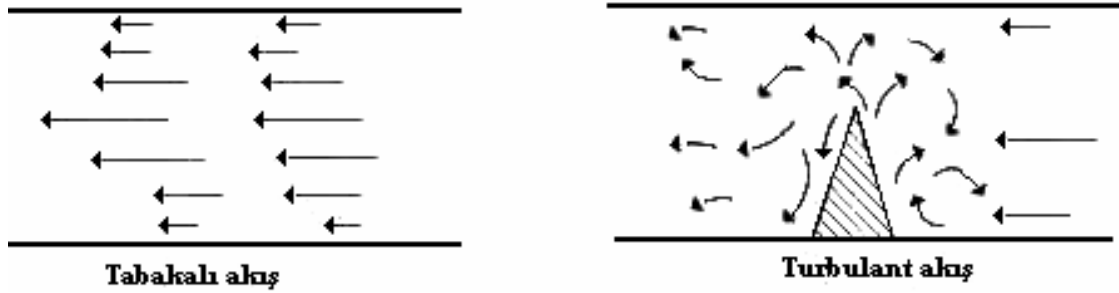
Diferansiyel puls voltametrisinde pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değişir. DC polarografisindeki elektrot olayını etkileyen faktörler sınır akımına ne derece etki ederse NPV ve DPV'deki sınır ve pik akımlarında da aynı şekilde etkiler. DPV'nin teorisi NPV'deki kadar açık olmadığı için analitik amaçlı çalışmaların dışında fazla kullanılmaz. Voltametrik metotlar içerisinde kantitatif analizlerde en fazla tercih edilen ve kullanılan metot DPV'dir.

2.1.7 Hidrodinamik voltametri (RDE)

Elektrotun çözeltide hareket ettiği elektrokimyasal sistemler mevcuttur. Bu sistemlerde ya elektrot hareket eder (döner disk , döner tel, akan cıva, dönen cıva elektrot veya titreşimli elektrotlar vb.) ya da çözelti sabit bir elektrot üzerinden akıtılır. Reaktant veya ürünlerin konvektif kütle aktarımına tabi tutulduğu metotlara **hidrodinamik metotlar** denir. Örneğin sınır akımı veya i - E ölçümlerine dayanan bu tip metotlar sırası ile **hidrodinamik amperometri** veya **hidrodinamik voltametri** olarak adlandırılır.

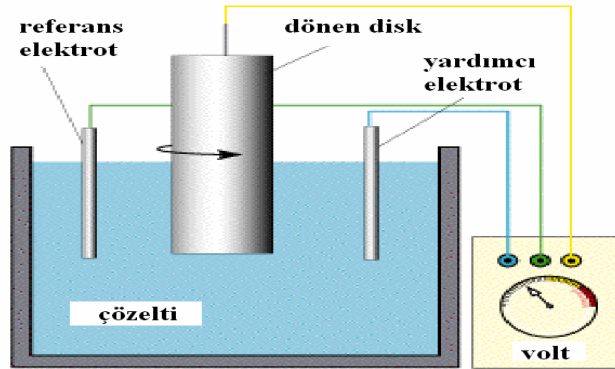
Hidrodinamik metodların en büyük avantajı kararlı hâl (steady state) durumunun çok hızlı bir şekilde sağlanmasından dolayı kaydedici olmadan dijital bir voltmetreyle bile son derece hassas ölçümler yapmanın mümkün olmasındandır. Bunun yanı sıra kararlı hâl durumundaki çift tabaka yüklenmesi büyük bir sorun yaratmaz. Ayrıca bu metotlarda kütle aktarımının difüzyondan çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmesi sebebiyle kütle aktarımının elektron aktarım kinetiğine yaptığı bağıl etki çok daha küçüktür. Kararlı hâl konvektif metotlarda ilk bakışta son derece kullanışlı olan zaman değişkeni yokmuş gibi görünse de; zaman dönme hızı veya çözeltinin elektrota göre olan bağıl hızı şeklinde deneysel bir parametre haline gelmektedir.

Hidrodinamik problemlerde iki tip sıvı akışı söz konusudur. Akış düzgün ve kararlı ise yani sabit ve kararlı hızlara sahip tabakalar halinde meydana geliyorsa, bu tip akıma **tabakalı** veya **laminar** akım adı verilir. Eğer akım kararsız ve karmaşık ancak belli bir yöne doğru net bir akış oluşturarak meydana geliyorsa buna da **türbülant** akım denir. Bu tip akım sıvının akış yönünde bir engel bulunması durumunda meydana gelir. Şekil 2.6’da tabakalı (laminar) ve türbülant akım şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Tabakalı ve tabakasız akışın şematik gösterimi

Hidrodinamik denklemler ile konvektif difüzyon denkleminin kararlı hâl için çözüldüğü konvektif elektrot sistemlerinden birisi de döner disk elektrotu (RDE) dir. Bu elektrotun yapımı son derece kolay olmak beraber disk şeklindeki bir elektrot malzemesinin yalıtkan bir çubuk içerisine gömülmesi ile yapılır. Genelde elektrot malzemesi teflon, epoksi reçinesi veya başka bir plastik içine gömülebilir. Elektrot malzemesi ile yalıtkan arasına herhangi bir sızıntı olmaması önemlidir. Çubuk bir motor veya döndürme sistemine bağlanarak belli bir f frekansı ile döndürülür. Buradaki en önemli parametre açısal dönme hızı ω (s^{-1}) dir ($\omega=2\pi f$). Şekil 2.7’de basit olarak gösterilen RDE’ler ticari olarak satılmaktadır.



Şekil 2.7 Voltametrik hücre içindeki döner disk elektrodun (RDE) şematik gösterimi

Tersinir bir sistem için sınır akımı (kütle aktarım kontrollü akım) Levich eşitliği ile verilir.

$$i = 0,62nFACD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2.9)$$

Burada n ; aktarılan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, 96485 C/mol, A ; elektrodun yüzey alanı (cm²), C ; çözeltinin molar konsantrasyonu (mol/cm³), D ; difüzyon katsayısı (cm²/s), v ; kinematik viskozite (cm²/s) ve ω ise $2\pi f$ (frekans)/rpm olarak alınmıştır.

2.1.8 Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz)

Sabit potansiyelli kulometri tekniği, kontrol edilen parametreler (E veya i), ölçülen miktarlar veya yapılan prosesler ile karakterize edilir. Kontrollü potansiyel tekniğinde çalışma elektrotunun potansiyeli bir referans elektrotuna göre sabit tutulur. Ancak bu metotlar akım ve voltaj çıkışlı potansiyostatlar ile kompanse edilmemiş çözelti direnci etkisini gidermek için kararlı referans elektrotların kullanılmasını gerektirir. Karşıt elektrot ise çalışma elektrotunun yüzeyinde düzenli bir akım dağılımı sağlayacak şekilde sinterleşmiş cam, iyon değiştirici membran veya başka uygun bir ayırıcı ile ayrılmış olan bir başka bölüme yerleştirilmelidir.

Elektroanalitik kütle elektroliz metotlarında kullanılan genel prensip ve modeller, geniş skaladaki elektro-akış sentezleri, galvanik piller, yakıt pilleri ve elektro-kaplama uygulamaları için de geçerlidir.

$Q=nFC$ formülünden aktarılan elektron sayısına geçilebilir. Burada Q ; sistemden geçen toplam yük miktarı, n ; aktarılan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, C ; maddenin konsantrasyonudur. Bulk elektroliz ile çıkış maddesi belli bir süre içerisinde elektroliz edilebilir ve maddenin indirgenme yüzdesi belirlenebilir.

2.2 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

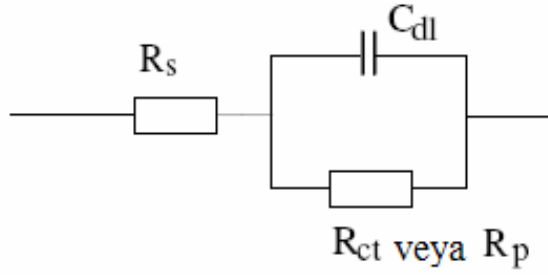
İmpedans metodu dengedeki bir elektrokimyasal sistemin pertürbasyonuna dayanır. Pertürbasyon yeteri kadar küçük olduğunda alınan cevap yaklaşık olarak lineerdir, bu da

bu teknik için önemli bir avantaj teşkil eder (Bard and Faulkner 2001). EIS ile elektrokimyasal sistemler incelenebilir ayrıca hacim ölçümlerinde ve geniş aralıklı zaman sabitleriyle bağlantılı olarak ara yüzey karakterizasyonlarında kullanılabilir.

Impedans, 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 2.8'de Randles devresinin basit gösterimi mevcuttur.



Şekil 2.8 Randles devresinin basit şematik gösterimi

EIS tekniği ile modifiye yüzeyin kaplanma yüzdesi (θ) ve standart hız sabiti (k_0) bulunabilir. Buna göre θ ve k_0 sırasıyla Eşitlik 2.10 ve 2.11'den bulunabilir.

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}^o}{R_{ct}} \quad (2.10)$$

$$R_{ct} = \frac{RT}{(nF)^2 Ak_0 C} \quad (2.11)$$

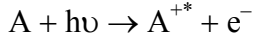
Bu eşitliklerde; R_{ct}^o ; temiz GC yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), R_{ct} ; modifiye GC yüzeyine ait yük aktarım direnci (Ω), n ; aktarılan elektron sayısı, F ; Faraday sabiti, 96485 C/mol, A ; elektronun yüzey alanı (cm^2), C ; çözeltinin molar konsantrasyonu (mol/cm^3), R ; Rayleigh sabiti,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

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. Biyosensörler çalışmalarında, metal kaplama çalışmalarında, pK_a 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.

2.3 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS tekniği ile yüzey analizi bir katıyı vakum ortamında monoenergetik X-ışınları göndererek uyarıp, uyarılma sonucunda saçılan elektronların kinetik enerjilerinin bir elektron spektrometresiyle ölçülmesi temeline dayanır. X-ışını kaynakları olarak genellikle MgK α (1253,6 eV) veya AlK α (1486,6 eV) kullanılır.

XPS spektrumu kinetik enerjilerine göre tespit edilen elektronlardan oluşur. Her bir demetin kendine ait bir spektrumu vardır. Elementlerin karışımından elde edilen bir spektrum her bir bileşenin piklerinin toplamından oluşur. Katı içerisindeki elektron yolları oldukça kısa ve tespit edilen elektronlar en üstteki birkaç atomik tabaka olduğundan, XPS tekniği kimyasal analizlerde yüzeye duyarlı bir tekniktir. X-ışınları yüzeyi bombardıman ettikten sonra elektronlar saçılır. Bu elektronlar yüzeyde bulunan elementlere aittir. Kantitatif veriler pik yükseklikleri veya pik alanları ve kimyasal çevrelerin tanımlanması ile piklerin yerleri ve ayrımlarından çıkarılabilir. Piklerin ayrılması bağlanma enerjilerinin farklı olmasından dolayıdır. X-ışını yüzeye gönderildiğinde X-ışını demeti fotonlarından biri E_b enerji seviyesinden bir elektron koparır. Bu olay;



şeklinde yazılabilir.

Burada A; atom, molekül veya iyon, A^{+*} ; elektronik olarak uyarılmış ve pozitif yükü olan A'dan bir fazla olan iyondur. Yayınlanan elektronların kinetik enerjisi; E_k bir elektron spektrometre ile ölçülür. Daha sonra elektronun bağlanma enerjisi; E_b

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

eşitliğinden hesaplanır. w ; spektrometrenin iş fonksiyonudur yani elektrostatik ortam için düzeltme faktörüdür.

Bağlanma enerjisi, fotoelektron atomu terkettikten sonraki başlangıç ve sonuç halleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. Her bir elementin kendine ait bağlanma

enerjisi olmasından ötürü XPS yüzeydeki elementlerin konsantrasyonunun hesaplanması ve ayırdedilebilmesi için kullanılır. Elementel bağlanma enerjilerinde meydana gelen değişimler (kimyasal kaymalar); kimyasal potansiyeller ve bileşiklerin polarizlenmesinden dolayı meydana gelen farklardan doğar. Bu kimyasal kaymalar yardımı ile numunenin kimyasal yapısı tanımlanır ve analiz edilebilir.

XPS tekniği ile yüzey ve modifiye yüzey karakterizasyonları, katalitik yüzeyler üzerindeki aktif uçların ve zehirlenmelerin belirlenmesi, yarı-iletken yüzeyler üzerindeki bileşenlerin tayini, insan derisi bileşiminin tayini ve metal ve alaşımlarda yüzey oksit tabakalarının belirlenmesi gibi çalışmalar gerçekleştirilebilir.

2.4 Voltametrde Kullanılan Elektrotlar

2.4.1 Cıva elektrot

Cıva, $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı halde bulunan bir metaldir. Bu elektrodun en önemli özelliği diğer metallerin yüzeyine ince bir film şeklinde kaplanabilmesidir. Bu şekilde yapılan cıva film elektrotlar diğer cıva elektrotlarla eşdeğer özellik gösterir. Akan ve damlayan cıva 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, cıva ve cıva film yüzeyi düzgün olduğundan, katı elektrotlardaki gibi yüzeyin parlatılması gibi bir ön işleme gerek kalmaz. Bu şekilde düzgün ve temiz bir sıvı yüzeyinin olması ve hidrojen çıkışı aşırı gerilimin yüksekliği katodik reaksiyonlarda cıvayı vazgeçilmez bir elektrot konumuna getirmektedir. Cıva elektrodun sağladığı diğer bir avantaj da kolay temizlenebilmesi ve çok saf olarak elde edilebilmesidir. Bu temizleme işlemi HNO_3 ile yapılır. Çünkü indirgenme potansiyeli cıvadan daha negatif olan bütün metaller HNO_3 ile kolayca yükseltgenerek uzaklaştırılır. Sadece nikel; cıva ile metaller arasında bileşik yapar ve çok zor uzaklaştırılabilir. Cıvanın daha soy metallerden ayrılarak saflaştırılması damıtma yapılarak gerçekleştirilir. Bu elektrodun tek dezavantajı kükürt içeren bileşiklerde olduğu gibi bazı bileşiklerin cıva yüzeyine çok kolay adsorbe olmasıdır.

2.4.2 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. Pt, hidrojeni kolaylıkla adsorbe eder, dolayısıyla adsorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'ın gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Pd, sulu ortamlarda voltametrik çalışmalara uygun değildir; çünkü hidrojen Pd metali içerisinde çözünür. Au, hidrojen aşırı gerilimi yüksek olduğu için ve hidrojeni fazla adsorbe etmediğinden katodik çalışmalarda tercih edilir. Sayılan metaller içerisinde en fazla kullanılanı Pt'dir. Bu tercihin birinci sebebinin alışkanlık olmasının yanısıra altına göre platinin daha kolay işlenmesi gösterilebilir.

2.4.3 Karbon elektrotlar

Karbon elektrot yapımında kullanılan ve oldukça 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 pek çok 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.

HOPG (Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit) polikristalin bir materyaldir; fakat yüksek derecede düzenli yapılanma gösterir. Bu yüzden X-ışını monokromotorlarının yapılmasında kullanılır. Bu materyalin taze yüzeyleri adhesif şerit ile üst tabakaları kesilerek oluşturulur, bu yüzeylerin çok düzgün olduğu STM ile yapılan topografik taramalar ile de gözlemlenebilir. Bunun yanısıra yüzey, engebeler, kusurlar ve çeşitli özellikler içerir (Chang *et al.* 1996). 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 Pt 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. Karbon materyal modifikasyondan önce veya elektrot olarak kullanılırken temizlenmelidir. Çünkü karbon en kolay okside olabilen türdür. Karbon elektrotların oksidasyonu oksijen içeren atmosferde ısıtma veya oksijen içeren plazma veya lazer ışınına maruz kalma sonucunda meydana gelir. Bu durumda elektrot olduğu gibi ya da modifiye edilmek üzere kullanılsa da kullanılmadan önce yüzeyi prosedüre uygun olarak temizlenmelidir.

2.4.4 Yarı iletken ve diğer metal elektrotlar

Kalay oksit kaplı cam elektrot, elektrokimyasal spektroskopide elektrot olarak kullanılmaktadır. Kalay oksitin antimon ile karıştırılmasıyla n-tipi yarı iletken yapmak mümkündür. Oluşan yüzey kimyasal olarak inert ve görünür bölge spektrumunda görülebilecek kadar geçirgendir. Ancak bu iki özellik içerisinde optikçe geçirgen olma özelliği bu materyalin elektrot yapım malzemesi olarak daha fazla tercih sebebi olmasını sağlar.

Yarı iletken elektrotların akım-potansiyel eğrileri, elektrot yapısını oluşturan metal türüne göre değişir. Bunun temel sebebi iç direnç ve elektrodun düzenli olmayan iç potansiyeli yüzündendir. Çözelti direncinin aksine pozitif geri beslenme ile bu değişimin elektronik olarak giderilmesi mümkün değildir.

Metal ve yarı iletken materyallerin voltametrik elektrot olarak kullanılması ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bütün metal ve yarı iletken elektrotlar test edilmiş ve aşağıdaki kriterler yardımıyla çeşitli özellikleri belirlenmiştir.

- SCE'ye karşı pozitif potansiyel aralığının sınırı
- Artık akımların tekrarlanabilirliği,
- E_{pik} ve i_{pik} 'in hekzasiyanoferrat (II) iyonu model bileşik olarak kullanılarak tek elektronlu tersinir bir yükseltgenme yapılması ve tekrarlanabilirliğine bakılmak suretiyle belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; krom ve tungsten karbür materyalleri dışında hiçbir materyalin camsı karbon ile kıyaslanamayacağı bulunmuştur. Kromun düşük pozitif potansiyel aralıktaki ölçümler için alınan voltamogramların yorumlanabilir ve tekrarlanabilir olmasına rağmen neden platin elektrodun yerine kullanılamayacağına dair bir sebep bulunamamıştır. Titanyum geniş pozitif potansiyel aralığında kullanılma özelliğine sahip olmasına rağmen elektrot materyali olarak çok az kullanılmaktadır.

Elde edilen voltamogramlar tekrarlanabilirliği olmayan ve elektrodun kullanımıyla zamanla kullanım ve ortam şartlarından etkilenen bir özelliğe sahiptir. Zirkonyum, tantalyum, niyobiyum ve molibden klasik bir pozitiflenme özelliğine sahiptir ve bu materyaller ile yapılan bir elektrot ile Fe (II) için yükseltgenme pikleri elde edilemez. Kurşun, organik elektrosentezde katot materyali olarak daha fazla kullanılır. Yüksek bir hidrojen dalgasına sahiptir ve mekanik olarak çalışılması kolaydır. Ancak voltametrik çalışmalarda camsı karbon veya platin kadar kullanışlı görünmemektedir (Sawyer *et al.* 1995).

Bunların dışında yarı iletken polimerler yaygın bir şekilde kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Kimyasal sensörler otomotiv endüstrisinde hava yakıt karışımının indirgenme ve yükseltgenme özelliğini belirlemek ve maksimum etkinlikte en az kirlenmeye yol açacak olan hava yakıt karışımının motorun gereklerine adapte edilmesini sağlamaktadır. Medikal alanda ise iletken polimer sensörler kanın pH'sını ve

kandaki potasyum, kalsiyum ve glikoz konsantrasyonlarını incelemek amacı ile kullanılmaktadır. İletken polimerlerin en ümit veren yakın gelecek uygulamalarından biri de şarj edilebilir bataryalardır. Bunlar polimerleri aktif elektrotlar olarak kullanabileceklerdir.

2.4.5 Modifiye elektrotlar

Katı elektrotların elektrokimyadaki kullanımı son yıllarda gittikçe önem kazanmakta ve çok çeşitli uygulama alanları bulmaktadır (McCreery 1991). Katı elektrotların yüzeylerinin modifiye edilebilmeleri bu elektrotları cıva elektroda göre daha üstün kılmaktadır. Bir katı elektrot yüzeyinde istenmeyen olaylar ve reaksiyonlar yüzey modifikasyonu ile engellenebilir veya bazı reaksiyonların cereyan etmesi sağlanabilir (Murray 1984, Finklea *et al.* 1996).

Modifiye edilmemiş katı elektrotların yüzeyleri bazı maddelere karşı katalitik özellik göstermeyebilir. Bazı katı elektrotların yüzeyleri ise zamanla değişikliğe uğrayabilir ve böyle yüzeylerde tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi mümkün olmayabilir. Elektrot yüzeyinde meydana gelmesi istenen reaksiyon bir süre sonra yüzeyde meydana gelen oksitlenme ve kirlenme sebebiyle engellenebilir veya farklı mekanizmaya göre yürüyebilir. Kimi zaman da analiz örneğindeki birden çok analit, benzer elektrokimyasal davranış gösterdikleri için birbirleri ile girişim yapar ve bu analitlerin aynı anda analizleri pratikçe imkânsız hale gelir. Bunu önlemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilir (Chia *et al.* 1984). Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotların sadece yüzeyinde değişiklik yapılır ve elektrodun iç kısımları bu değişikliklerden etkilenmez.

2.4.5.1 Modifikasyon metotları

Yüzeye bağlanan moleküllere ‘*modifiye edici*’ adı verilir. Bir modifikasyon işleminde modifiye edicinin seçimi çalışma amacına bağlıdır. Modifikasyon ile elektrotların yüzeylerine uygun moleküller bağlanarak yüzeyin elektrokimyasal karakteri değiştirilir. Böylece yüzey, hem kimyasal hem de elektrokimyasal bakımdan kısmi bir değişime

uğrar. Elektrot modifikasyonunda moleküllerin yüzeye tutturulması işlemi üç farklı şekilde yapılır. Bunlar;

- (i) Fiziksel adsorpsiyon,
- (ii) Kimyasal adsorpsiyon
- (iii) İletken film halinde yüzeyde biriktirmediir.

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

Karbon elektrotlar, yüzey atomları bir kimyasal bağ oluşturmaya çok yatkın olduğu için, bu alanda en çok kullanılan elektrotlar arasındadır (McCreery 1991). Özellikle 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. Karbon ve metal yüzeylerinin kovalent bağlanma sonucu modifikasyonu; *alkol oksidasyonu*, *amin oksidasyonu* ve *diazonyum tuzu* indirgemesi ile yapılır.

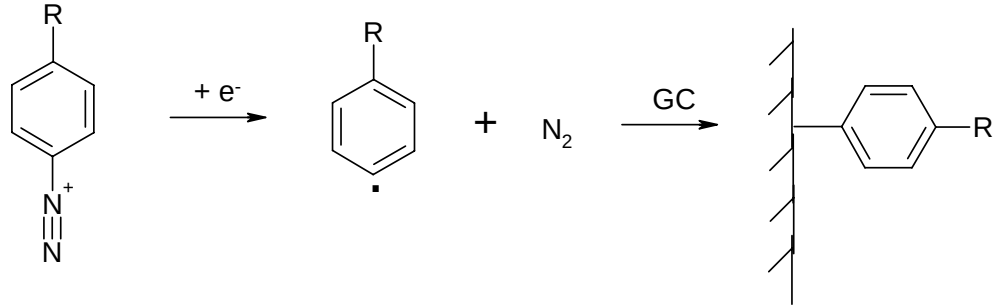
Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda primer alifatik alkol içeren bir anhidrür çözeltisindeki camsı karbon elektroda 2 V kadar yüksek bir potansiyel uygulandığı zaman (0,1 veya 1 M H₂SO₄ veya 0,1 M LiClO₄ elektrolitleri varlığında) elektrot hemen hemen tamamen pasivize olur. Elektrokimyasal olarak karbon elektrotları modifiye etmek için kullanılan alkollere örnek olarak; metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, trietilen glikol, etilen glikol, 1,2-propandiol verilebilir. Oluşturulan bu modifiye yüzeyler elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterize edilebilir (Downard 2000).

Amin oksidasyonunda karbon ve karbon fiber yüzeylerinin susuz etanol veya asetonitril elektrolit çözeltilerindeki primer veya sekonder aminler ile oksidasyonu sonucu modifiye edilebilir. CV taramaları veya potansiyel kontrollü elektroliz veya CV taramaları ile tersinmez amin oksidasyon pikleri elde edilerek yüzey modifikasyonu yapılması mümkündür. Modifikasyonda kullanılan aminlere örnek olarak etilen daimin, sistein, imidazol, butilamin ve dopamin verilebilir. Bu modifiye yüzeyler elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterize edilebilir (Downard 2000; Pinson *et al.* 2005).

İnorganik modifikasyonda, örnek bir çalışmada 4-aminobenzoik asit (4-ABA) modifiye edicisi camsı karbon elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanmıştır. Modifikasyon işleminde modifiye ediciden 0,1 M KCl ortamında elektrooksidasyon ile bir amin katyonu oluşturulmuş ve bu şekilde 4-ABA'nın yüzeye kaplanması sağlanmıştır. Asitli pH'larda yüzeydeki Fe(CN)₆³⁻ye ait elektron aktarımları incelenmiş ve yüzey oluşturulduktan sonra Cu²⁺ iyonu yüzeye tutturularak CuHCF tek tabakası oluşturulmuştur. Yüzey CV ve EIS ile karakterize edilmiştir (Yang *et al.* 2006).

Karbon elektrotların modifikasyonunda en çok başvuru alan metot, bir diazonyum tuzunun sulu veya susuz ortamlarda indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır (Allongue *et al.* 1997). Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgendiğinde,

bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir. Diazonyum tuzu kullanarak elektrot yüzeylerinin modifikasyonundaki kimyasal reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



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 yapılabilmektedir.

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 NaNO₂ deney hücresinde (in situ olarak) bir süre karıştırılarak diazonyum tuzu meydana getirilir ve diazonyum tuzu CV yardımı

ile indirgenerek karbon yüzeye tutturulur. Modifiye edici diazonyum tuzlarının oluşturulması için örnek çıkış maddeleri olarak benzo-15-taç-5 eter ve glikol-bis(2-aminofenil) eter verilebilir. Bu yüzeyler de çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik metotlar ile karakterize edilir. (Morita *et al.* 2004, İsbir *et al.* 2006).

Kendiliğinden oluşan modifiye yüzeyler, (SAMs) için genellikle metal yüzeylere tiyol grupları tutturulur. Bunun için temiz metal yüzeyleri tiyol çözeltilerine oda sıcaklığında daldırılarak belli saat veya gün bekletilir. Bu tür yüzeylerin korozyona karşı koruma, aşınma, paslanma gibi dış etkilere karşı koruma özelliğinin olması, yapımının ve karakterizasyonunun kolay olması ve oda sıcaklığında kararlı olması gibi özelliklerinden dolayı oldukça fazla tercih edilmekte ve çalışılmaktadır (Garg *et al.* 2002).

Langmuir-Blodgett filmler, (LB) özellikle elektronik olarak iletken tellerin ya da başka bir deyişle köprülerin yapımında (nanowire) kullanılmaktadır. SAMs gibi kolay hazırlanması ve kolay karakterizasyonu sayesinde tercih sebebidir. SAMs'lerin yapımına benzer şekilde hazırlanırlar (Miyahara and Kurihara 2004).

Polimerizasyon ile yapılan modifikasyonlarda modifiye edilecek substrat yüzeyi normal prosedure bağlı kalınarak modifiye edildikten sonra organik çözücü ve asitler ile safsızlıklardan arındırılır. Daha sonra polimer oluşturmak üzere seçilen monomer ile genellikle oklu CV taraması yapılarak yüzeyde polimer oluşturulur (Jin *et al.* 2005).

Bunun yanısıra elde edilen bir modifiye elektrodun yüzeyine, çeşitli kimyasal reaksiyonlarla çok çeşitli maddeler de tutturulabilir. Böylece çok geniş bir elektrot modifikasyon alanı elde edilir (Kuo and McCreery, 1999, Bourdillon *et al.* 1992).

2.4.5.2 Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

2.4.5.2.1 Elektrokimyasal metotlar

Modifiye edilen yüzeyler elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri (*CV*), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (*EIS*) (Sullivan *et al.* 2000), temas açısı,

kronoamperometri (*CA*), kronokulometri (*CC*) yöntemlerinin yanısıra elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) yöntemi de kullanılmaktadır.

2.4.5.2.2 Spektroskopi metotları

Modifiye edilen yüzeyler spektroskopik olarak; X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (*XPS*) (Ranganathan *et al.* 1999, Ranganathan and McCreery 2001), Raman spektroskopisi (Liu *et al.* 1995, Ranganathan *et al.* 1999), reflektans IR (*Ref-IR*) (Skoda *et al.* 2007), atomik kuvvet mikroskopisi (*AFM*) (Ranganathan and McCreery 2001), taramalı elektrokimyasal mikroskopi (*SECM*) (Nowall *et al.* 1998), taramalı elektron mikroskopisi (*SEM*) (Kuo and McCreery 1999), ikincil iyon kütle spektroskopisi (*SIMS*) (Vase *et al.* 2007), yüzey plazmon rezonans spektroskopisi (*SPR*) (A.K. Sheridan *et al.* 2006) vb. tekniklerle karakterize edilebilir.

2.5 Voltametrde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler destek elektrolit içeren çözücü ortamında gerçekleştirilir. Literatürlerde görüldüğü üzere çalışmalarda çok çeşitli çözücü ve destek elektrolit sistemleri kullanılmaktadır. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çözücü ve destek elektrolitin çok saf olması gerekmektedir. Bu yüzden bir çalışmaya başlanmadan önce ilk olarak çalışılacak ortamın belirlenmesi çok önemlidir. Yani “*çözücü sistemi*” çok iyi belirlenmelidir.

2.5.1 Çözücü ve destek elektrolit seçimi

Her türlü voltametrik çalışmaya uygun, kullanımı yaygın bir çözücü bugüne kadar belirlenememiştir. Bir çalışmada kullanılan çözücü sistemi diğer çalışma için uygun olmayabilir ve her bir çalışma için çalışmaya başlamadan önce destek elektrolit ve çözücü için ön bilgi edinilmesi gerekmektedir. Bu yüzden çalışma için seçilecek çözücü sisteminin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olup olmadığının çok iyi bilinmesi gerekmektedir.

1. Kimyasal iletkenlik

2. Elektriksel iletkenlik
3. Çözme gücü
4. Asit–baz özelliği
5. Viskozite
6. Dielektrik sabiti ve polaritesi
7. Kolay bulunabilirliği ve ucuzluğu
8. Kolay saflaştırılabilmesi
9. İstenilen şekilde düşük donma noktası ve yüksek kaynama noktasına sahip olması.

İnorganik indirgenmelerin olduğu elektrokimyasal çalışmalarda su ve alkoller; organik maddelerin indirgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal çalışmalarında ise çözücü olarak dimetil formamid, dimetilsülfoksit ve asetonitril kullanılır. Organik çözücülerin yanında destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB), tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEATFB) ve tetrabutilamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılır.

2.5.2 Voltametrik metotlarda kullanılan çözücülerin genel özellikleri ve saflaştırılması

En yaygın kullanılan çözücüler sırasıyla; su, metanol, etanol ve asetonitrildir. İnorganik voltametride sıkça kullanılan **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.

Su saflaştırılmasında, saflaştırma işleminin gerçekleştirildiği cihazın yapımında kullanılan malzemenin türü önemlidir. Örneğin, kuartz ve plastik cihazlarda saflaştırılan sudaki katyonik safsızlıklar borosilikat ve metal cihazlarda gerçekleştirilen saflaştırmalardan elde edilenden daha düşüktür. Bu saflaştırılmış sular plastik, teflon vb. kaplarda saklandığında 30 gün sonra katyonik safsızlıklar artış göstermiştir. Suyun saflık kontrolü yapılırken iletkenlik ölçümlerine bakılmasıyla sadece iyonik safsızlıkların ortaya çıkması sağlandığından yani iyonik olmayan safsızlıkların

görülmemesinden dolayı safsızlık kontrolü için tek bir ölçüt olarak kullanılması doğru değildir. Bir kısım organik maddenin sudaki çözünürlükleri düşük olduğundan organik voltametri de kullanılması kısıtlıdır.

Metanol, elektrokimyada sıklıkla kullanılan bir organik çözücüdür. Polarografik çalışmalar sırasında Hg elektrot kullanıldığında başvurulur. Pt elektrotlar için uygun bir çözücü değildir ve -98°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. 210 nm'nin üzerinde absorbans gösterir. 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.

Asetonitril, 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. İletkenliği yüksek ve dielektrik sabiti de 37'dir. Saflaştırılması biraz zordur; ancak saflaştırıldıktan sonra uzun süre dayanıklıdır. Toksik özellik gösterir.

2.6 Kaynak Özetleri

2.6.1 Podandlarla ilgili yayınlanmış makaleler

D.J. Cram 1987 yılında yayınlanan nobel konuşma metninde podandların yaptığı kompleksler ve anahtar veya kilit olarak ne şekilde davrandığı konusunda çeşitli bilgiler vermiştir. Ayrıca Schiff bazları, seferandlar, koronadlar vb süpramoleküler bileşikler ile benzer yönleri veya farkları konusundaki araştırmalardan bahsetmiştir. Yine bu bileşikler ile podandların yaptığı komplekslerin türleri ve kompleks yapabilme özellikleri ile ilgili çalışmalarına yer vermiştir (Cram 1987).

Delgado ve arkadaşları **1988** yılında yayınladıkları çalışmalarında, antrakinon halkasına anti- ve syn- konumunda bağlı $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ fonksiyonel grupları bulunan iki tane yeni podand sentezlemiş ve bu podandlara ait fonksiyonel grupların antrakinona bağlanma yerlerini EPR (Elektron Paramagnetik Rezonans) metodu ile belirlemişlerdir. Ayrıca dönüşümlü voltametri kullanarak podandların antrakinona bağlanma yerlerine göre bağladığı katyon sayısının nelere bağlı olarak değiştiği açıklanmıştır (Delgado *et al.* 1988).

Solak ve arkadaşları **1996** yılında yayınladıkları makalelerinde, makrosiklik bir diimin taç eterin (O-en-N-tñ) elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Burada $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun etil alkol+su karışımında elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. Polarografi ve dönüşümlü voltametri sonuçlarına dayanılarak mekanizmanın iki elektronlu tersinmez bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir (Solak *et al.* 1996).

Isse ve arkadaşları **1997** yılında yayınladıkları çalışmalarında, bir Schiff bazı olan salisiliden anilinin DMF destek elektrolit sistemindeki elektrokimyasal olarak indirgenme mekanizmasını CV, potansiyel kontrollü kulometri ile belirlemişlerdir. Temel indirgenme ürünün substratın konjuge bazı ile iki disteroizomerik yapı oluşturabilen anyonik bir dimer olduğu; HPLC, IR, ^1H NMR ve X-ışını difraktometrisi ile belirlenmiştir. Voltametrik sonuçların kinetik olarak incelenmesi ile elektrot reaksiyonunun kinetiği tamamen karakterize edilmiş ve hız belirleyici basamağın, H köprüsü ile biraraya gelen iki anyonik radikalden meydana geldiği gözlenmiştir (Isse *et al.* 1997a).

Isse ve arkadaşları **1997** yılında yayınladıkları makalelerinde, N,N'-1,2-etilen bis(salisilidenimin) ve N,N'-1,2-fenilen bis(salisilidenimin) Schiff bazı liganlarının CV, kulometri ve sabit potansiyelli kulometri (Bulk Elektroliz) teknikleri ile dimetil formamid (DMF) ortamındaki elektrokimyasal indirgenmelerini incelemişlerdir. Buna göre iki elektronlu bir indirgenme ve kendi kendine protonlanma mevcuttur. İndirgenme sonucunda konjuge bazı ile birlikte dimerik bir ürün oluştuğunu belirtmişlerdir. Ürünün analizi BE ile yapılmıştır. Bunun için ortam asetik asit ile asitlendirilerek DMF ve TBAP (tetrabutylamonyum perklorat) destek elektroliti içeren ortamda deneyler gerçekleştirilmiştir (Isse *et al.* 1997b).

Sachsinger and Hall **1997** yılında yayınladıkları makalelerinde bipiridil podandlar ile ilgili yaptıkları çalışmada 1,1-disübstitüye ferrosene bağlı bipiridil podandların Ag^+ ve Cu^+ iyonları ile 1:1 kompleks verdiklerini bulmuşlardır. Ferrsosen merkezli redoks potansiyel kaymasının kompleksleşme tamamlandıktan sonra 100 mV kadar anodik tarafa kaydığını göstermişlerdir. Bu sırada $Cu(I)/Cu(II)$ çiftinin psedotetrahedral koordinasyon geometrisi göstererek katodik bir kayma gösterdiği gözlenmiştir (Sachsinger *et al.* 1997).

Kruszynski and Wieczorek **2004** yılında yayınladıkları çalışmalarında, podand türü bileşikler sentezlemişlerdir. Bu podand türü bileşiklerin iki tane kısa difenilfosfin oksit beşli ayakları mevcuttur. Bu tür bileşiklerin biyolojik, çevre ve geri dönüşümlü sistemler için oldukça önemli olduklarını çünkü katyon bağlayıcı özelliklerinin mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Katyon bağlama hususunda düşük seçiciliğe sahip olduğu bilinen podandların daha çok beşli ayaklara ve daha esnek iskelete sahip olması ile katyonların boyut ve yapı olarak daha iyi tutacağını belirtmişlerdir. Buna uygun olarak da 2,5-bis(etoksimetil)-1,4-benzo-bis(difenilfosfin) oksit bileşiğini sentezlemişlerdir (Kruszynski and Wieczorek 2004).

2.6.2 Elektrokimyasal ve kimyasal olarak karbon yüzeylerin modifikasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili yayınlanmış derleme makaleler

Barendrect **1990** yılında yayınladığı derleme makalede, fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar ile ilgili gelişmeleri anlatmıştır. Modifiye elektrotların ilk olarak 1984 yılında keşfedilmeye başlandığını ve Murray ve arkadaşlarının bu konudaki ilk çalışmaları gerçekleştirdiklerini belirtmiştir. Ayrıca modifikasyon ve karakterizasyon çeşitleri ile modifiye edici madde ve türler ile ilgili bilgi vermiştir (Barendrect 1990).

Downard **2000** yılında yayınladığı derleme makalede, 1990 yılında ilk olarak Pinson ve arkadaşlarının radikal oluşturarak molekülleri kovalent bağla karbon substratın yüzeyinde C-C bağ meydana getirdiklerinden bahsetmiştir. Burada primer diaminlerden radikal oluşturulmakta ve bu radikaldeki karbon, karbon yüzeyindeki karbona kovalent olarak bağlanmaktadır. 1992 yılında Pinson ve grubu aril diazonyum tuzlarını karbon yüzeyinde indirgeyerek kuvvetli kovalent bağlarla yüzeye tutturmuşlardır. Daha sonra

alışan araştırmacıların yaptıkları yüzeylerin radikallerin yzeeye kovalent olarak tutturulması esasına dayandığını belirtmişlerdir. Makalede modifikasyon eşitleri, modifiye edici maddeler hakkında geniş bilgi mevcuttur. Ayrıca bu yöntemlerin avantaj, dezavantaj ve bu sahada gelecekte yapılabilecek işlerle ilgili fikirlerini belirtmiştir. Buna göre kovalent olarak yzeeye bağlanmış tek tabakalar çevresel faktörlere karşı (sulu veya susuz ortam) dayanıklı ve kararlıdır. Tek tabaka yoğunluğunun kolayca kontrol edilebilir olması ve tekrarlanabilirliği diğer bir avantajdır. Ancak bazı dezavantajları da mevcuttur. Birincisi oklu tabaka oluşumunun kontrollü yapılabilmesi, ikincisi ise karbon malzeme ile elektron aktarım hızı arasındaki ilişkiden kaynaklanan sınırlamalardır. Downard derleme makalesinde kısıaca 2000 yılına kadar olan yıllarda meydana gelen gelişmeler ve elektrot modifikasyonu konusundaki yenilikler, varolan çalışmalar ve gelecekte yapılabilecek çalışmalar konusunda da bilgi vermiştir (Downard 2000).

Zen ve arkadaşları **2003** yılında yayınladıkları derleme makalede, 2000-2002 yılları arasında kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar ve bunların analitik uygulamaları ile ilgili çeşitli makale ve çalışmalardan bahsetmiştir. Derlemenin içerisinde fizisorpsiyon-kemisorpsiyon, kovalent bağlanma, düzenli tek tabaka oluşumu, düzensiz tek tabaka oluşumu sonucunda elde edilen kimyasal olarak modifiye elektrotlar mevcuttur. Derleme makalede bu tür elektrotların yapılışı ve hazırlanışı ne tür materyal ve maddeler ile meydana getirildiği belirtilmiştir (Zen *et al.* 2003).

Palacin ve arkadaşları **2004** yılında yayınladıkları derleme makalede, elektrokimyasal olarak yzeeye molekül ekilmesinin iletken yüzeylerin kaplanması için çok güçlü ve etkili bir teknik olduğunu belirtmiştir. Bu makalede metal-karbon bağlarının elektro-indüklenme işlemi sonrasında gerçekleşme mekanizmasını ve biyosensör, iletkenliğin arttırılması, iyon-değiştirici olarak kullanılması, bölgesel modifikasyon ve mikroelektronikte nasıl kullanılabileceği konusunda detaylı bilgi mevcuttur (Palacin *et al.* 2004).

Pinson and Podvorica **2005** yılında yayınladıkları derleme makalede, yüzey kimyası ile ilgili çok kapsamlı bilgiler vermiştir. Aril diazonyum tuzlarının karbon, silikon veya metal yüzeylerine elektrokimyasal olarak bağlanması konusunu çeşitli çalışmalar ile

açıklamışlardır. Moleküllerin yüzeylere tutturulma mekanizmaları, yüzeyle aril grup arasındaki kovalent bağlanma konusu açıklanmaya çalışılmıştır. Tek veya çoklu tabaka oluşumlarının deneysel şartlarla olan bağlantısı tartışılmıştır. Sonunda da bu şekilde elde edilen modifiye yüzeylerin kullanım alanları ile ilgili bilgiler verilmiştir (Pinson and Podvorica 2005).

2.6.3 Elektrokimyasal ve kimyasal olarak karbon yüzeylerin modifikasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili yayınlanmış makaleler

Deinhammer ve arkadaşları **1994** yılında yayınladıkları çalışmalarında, HOPG ile butil aminin derivatizasyonunu çalışmışlardır. CV’lerde aminin yükseltgenmesi gözlemlendiği halde, XPS analizlerinde gözlenememiştir (Deinhammer *et al.* 1994).

McCreery ve arkadaşları **1995** yılında yayınladıkları makalelerinde, HGC’yi susuz ortamda 4-nitrobenzeni diazonyum tuzuyla modifiye etmişlerdir. Nitrofenil modifikasyonunda bir nitrofenil radikali kullanılarak bir H atomu koparılmış, bunun sonucunda da bir yüzey karbon radikali ve nitrobenzen oluşturulmuştur. Raman Spektroskopisi ile alınan sonuçlara göre GC ve HOPG yüzeyleri 4-nitrobifenil ile modifiye edilmiştir. CV Voltamogramında ise; 4-nitrobifenilin modifiye GC ve modifiye edilmemiş GC’de verdiği pikteki değişim gözlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere modifikasyon sonucunda 4-nitrobifenile ait pik oldukça belirgin hale gelmiştir (McCreery *et al.* 1995).

Downward ve arkadaşları **1995** yılında yayınladıkları çalışmalarında, dopamin (DA) ve Askorbik asitin (AA) GC ve p-fenilasetat ile modifiye edilmiş GC elektrottaki davranışlarını CV, CA, DPV metotları ile incelemişlerdir. Modifiye elektrotta dopamin piki daha belirgin hale gelirken, askorbik asite ait pik yasaklanmıştır (Downward *et al.* 1995).

Andrieux ve arkadaşları **1997** yılında yayınladıkları makalelerinde, aril asetatların yükseltgenmesi sonucunda aril metil radikalleri ile karbon yüzeylerinin kovalent olarak derivatize olduğunu belirtmişlerdir (Andrieux *et al.* 1997).

Kariuki and McDermott **1999** yılında yayınladıkları çalışmalarında, yüksek düzgünlükte pirolitik grafit (HOPG) yüzeyine aril diazonyum tuzlarını elektrokimyasal indirgeme suretiyle kovalent olarak bağlamışlardır. Bu biriktirme tekniği düşük konsantrasyondaki modifiye edicinin potansiyel uygulama sonucunda elektrokimyasal olarak indirgenerek yüzeyde kontrollü bir şekilde film tabakası oluşumunu sağlamıştır. Yüzeydeki tabaka elektrokimyasal yöntemle ve taramalı prob mikroskobu (SPM) ile karakterize edilmiştir (Kariuki ve McDermott 1999).

Downard **2000** yılında yayınladığı makalesinde, 4-nitrofenil grupları ile modifiye edilen camsı karbon elektrot yüzeylerinin özellikleri incelenmiştir. Bunun için $\text{Fc}^{+/0}$ redoks probu kullanılarak üç farklı potansiyel uygulanıp elektrolizin 10. ve 100. dakikalarında 4-nitrofenil gruplarının yüzeye kaplanma oranları ölçülmüştür. Benzen diazonyum tuzunun indirgenmesi ile oluşan filmin yüzeydeki elektron aktarım hızını etkileyip etkilemediği, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleksi ile FeOH kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar film oluşumunun kendi kendini sınırlandıran ve uygulanan elektroliz potansiyeline bağlı olarak yüzeyi kapladığını göstermiştir (Downard 2000).

Merkoçi ve arkadaşları **2000** yılında yayınladıkları çalışmalarında, elektrokimyasal yolla Hg ve Nafion-Hg filmlerle kaplayarak modifiye ettikleri GC elektrotlarda, anodik sıyırma voltametrisi metodunu kullanarak Pb ve Cu tayini yapmıştır. Buna göre modifiye GC'de elde edilen Pb ve Cu pikleri daha belirgin hale gelmiş ve birbirinden daha iyi ayrılmıştır (Merkoçi *et al.* 2000).

Yang and Sun **2000** yılında yayınladıkları makalelerinde, 3,3'-diaminobenzidin ile modifiye edilmiş Nafion kaplı Hg film elektrotta, katodik sıyırma voltametrisi metodu kullanılarak Selenyum (IV) tayini yapmıştır. Yalın GC yüzeyinde Selenyuma ait herhangi bir pik gözlenmezken, yüzey Hg film ile kaplandıktan sonra ve Selenyuma ait pik az da olsa gözlenmiştir. Daha sonra Hg kaplı film Nafion polimeri ile kaplanmış ve Selenyum piki çok net olarak gözlenmiştir (Yang and Sun 2000).

Adanier ve arkadaşları **2001** yılında yayınladıkları çalışmada, sulu ya da susuz ortamdaki çözeltileri hazırlanmış aril diazonyum tuzları ile demir ve çelik yüzeyleri modifiye etmişlerdir. Aril gruplarının yüzeye tutturulduğu elektrokimya, IR

spektroskopisi, polarize IR spektroskopisi (PMIRRAS), Rutherford geri saçılması, XPS ve kapasite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Modifiye edici olarak kullanılan aril diazonyum tuzları NO_2 , I, COOH ve uzun alkil zincirleri içermektedir. Sonuç olarak aril gruplarının demir yüzeye tutturulması oksijen atomlarından değil de kovalent bağla gerçekleştirilmiştir (Adanier *et al.* 2001).

Kariuki and McDermott **2001** yılında yayınladıkları makalede, diazonyum tuzu kullanarak karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgeme ile aril filmleri oluşturmuştur. Bu yöntemle çoklu tabaka oluşumunun yüksek düzenlilikteki pirolitik grafit (HOPG) yüzeyine diazonyum tuzlarının uzun bir zaman sonunda potansiyel basamaklı elektroliz ile oluşturulduğunu belirtmişlerdir. Dietilen anilinin (DEA) yüzeye kaplanması ref-IR spektroskopisi ve taramalı kuvvet mikroskobu (SFM) ile karakterize edilmiştir. DEA 30 dk'lık bir potansiyel basamak süresi içerisinde yüzeye tutunmuş ve kalınlığı 20 nm olarak ölçülmüştür. Fenil asetik asit ve nitrofenil filmlerin ise 15–25 nm kalınlıkta olduğu ölçülmüştür. Oldukça kalın DEA filmin yüzeyde olmasına karşın elektron aktarımının tamamen engellenmediği belirlenmiştir. Bunun sebebinin filmin yapısındaki yüksek orandaki defektlere bağlı olabileceği belirtilmiştir (Kariuki and McDermott 2001).

Harnisch ve arkadaşları **2001** yılından yayınladıkları çalışmada, diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda karbon yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu konusunu incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre aren diazonyum tuzları elektrokimyasal indirgenme sonucunda GC ve pürüzlü grafit karbon (PGC) yüzeyine tutturulmaktadır. Tek elektronlu indirgenme sonucu oluşan aren radikalleri karbon yüzey ile C–C kovalent bağı yapmaktadır. Bu yüzeyleri modifiye etmek için 4-nitrobenzen diazonyum tetrafloroborat (GC için), 4-heksilbenzen diazonyum terafloroborat (PGC için) kullanılmıştır. Yüzeyler XPS ile karakterize edilmiştir. Bu yüzeyler daha sonra silika ve silan türü fazlar gibi tutucu faz olarak kullanılabilme olasılıklarına bakılmıştır (Harnisch *et al.* 2001).

Anariba ve arkadaşları **2003** yılında yayınladıkları makalede, fotorezist (PPF) filmle kapladıkları silikon yüzeylerini stilben, bifenil, nitrobifenil, terfenil ve nitroazobenzen diazonyum tuzlarını elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile bu yüzeye tutturmuşlardır.

Daha sonra modifiye yüzeyin kalınlığı “scratching” denilen yani yüzeye atomik kuvvet mikroskopunun ucundaki elmas iğne ile açılan düz bir çizgi ile ölçülmüştür. Bifenil ve stilben tek tabakaları birbirine yakın kalınlıktayken, nitroazobenzen çoklu tabakaları 6,3 nm kalınlığında bulunmuştur. Bu tür çoklu tabakalar elektronların oluşan film tabakasına doğru diazonyum reaksiyonu süresince aktığını göstermektedir. Ancak elektron tünelleme tekniği bu kadar uzun mesafede etkili değildir. Büyüyen film tabakası ile iletkenlik artmıştır. Sonuç olarak tek tabaka ve çoklu tabaka oluşum şartları incelenmiş ve $\leq 1\text{mM}$ konsantrasyonlarda ve çok kısa süreli elektroliz ile çoklu tabaka oluşumunun yerine daha çok tek tabaka oluşumu gözleneceği belirtilmiştir (Anariba *et al.* 2003).

Ghodbane ve arkadaşları **2004** yılında yayınladıkları çalışmada, 4-bromofenil diazonyum tuzu ile GC yüzeyini modifiye etmiş ve 4-aminofenil ferrosen (asetonitril ortamında) 16 saat bekletmiştir. Elektrot yüzeyindeki ferrosen türleri XPS ve CV ile belirlenmiştir. Bu grubun varlığı 4-bromofenil bağlı gruplara ait bromür ile ferrosen bağlı amin türevlerinin nükleofilik yer değiştirmesi ile veya ferrosen türevi ile yüzeye tutunmuş fenil grubu arasındaki π - π birleşmesi ile kanıtlanmıştır (Ghodbane *et al.* 2004).

Nowak and McCreery **2004** yılında yayınladıkları makalede, silikon yüzeyini PPF ile kapladıktan sonra yüzeye nitroazobenzen (NAB) kaplamış ve daha sonra yüzeye titanyumu buharlaştırarak püskürtmüşlerdir. Oluşturulan yüzey Raman spektroskopisi ve XPS ile karakterize edilmiştir. NAB tabakasının kalınlığı 4,5 nm ve üzerindeki Ti tabakasının ise 1–3 nm arasında olduğu bulunmuştur. NAB yüzeyinin üzerine Ti kaplanması ile Ti–N bağı oluşmuş, bu da XPS ile tespit edilmiştir. Elde edilen Raman ve XPS sonuçlarından PPF yüzey ile NAB arasında C–C kovalent bağının, NAB ile Ti arasında ise C–N kovalent bağının olduğu belirlenmiştir. Buradan da moleküler bir köprü kurulduğu ve bunun PPF/NAB/Ti şeklinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Ti’un yüzeyde birikmesi ile yüzeye bağlı bulunan NAB’ye ait NO₂ gruplarının azaldığı, bundan dolayı da NAB anyon radikali veya kinoid türlerin oluşabileceği belirtilmiştir. Son olarak, Ti ve NO₂ arasındaki reaksiyondan dolayı Ti atomlarının NAB tabakasına

girişini azaltmış, bundan dolayı da kısa devrelere sebebiyet verme olasılığının olduğu kanısına varılmıştır (Nowak and McCreery 2004).

Morita ve arkadaşları **2004** yılında yayınladıkları çalışmalarında, GC yüzeyini benzo-15-taç-5 (B15C5) molekülü ile modifiye ederek, alkali metal katyonları ile kompleksleşmesini çalışmışlardır. Bu çalışma sulu ve in situ (voltametrik hücrede) ortamda gerçekleştirilmiştir. 4-aminobenzo-15-taç-5 ve NaNO₂ ile B15C5 diazonyum tuzu oluşturulmuş ve GC yüzeyi bu diazonyum tuzu kullanılarak modifiye edilmiştir. 0 V ile 0,8 V potansiyel aralığında B15C5 diazonyum tuzu elektrokimyasal olarak indirgenerek yüzeydeki C atomları ile kovalent bağ oluşturmuş ve GC elektrot yüzeyinde B15C5 tek tabakasını meydana getirmiştir. Yüzeyin karakterizasyonu CV ve STM (taramalı tünelleme mikroskobu) ile yapılmıştır. STM'e göre yüzeyde B15C5'e ait bir tek tabaka veya çoklu tabaka oluşmuştur. B15C5 yüzeyine alkali metal katyonlarının adsorpsiyonu CV ve EIS (elektrokimyasal impedans spektroskopisi) ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyin katyonlara karşı olan seçiciliği $K^+ > Na^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$ olarak belirlenmiştir (Morita *et al.* 2004).

Vaik ve arkadaşları **2004** yılında yayınladıkları makalede, döner halka disk elektrot (RRDE) ile fenantrenkinon (PQ) kaplı GC elektrot yüzeyinde oksijenin elektrokimyasal indirgenmesini çalışmıştır. PQ, GC yüzeyinde diazonyum tuzunun indirgenmesi sonucunda kovalent bağla bağlanmıştır. Fenantrenkinonun 0,1 M KOH destek elektrolitinde alınan yüzey voltamogramındaki redoks potansiyeli, antrakininonunkinden (AQ) 300 mV daha pozitifdir. PQ ve AQ modifiye GC yüzeylerinde O₂'nin indirgenmesi karşılaştırılmıştır. Elektrokatalitik etkilere bakılmıştır. H₂O₂ ürününün % 100 verim ile oluştuğu gözlenmiştir (Vaik *et al.* 2004).

İsbir ve arkadaşları **2005** yılında yayınladıkları çalışmalarında, 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektrolit içeren asetonitril çözeltisinde 1 mM konsantrasyonunda hazırlanan benzo[c]sinnolin diazonyum tuzunu elektrokimyasal indirgenme ile GC elektrot yüzeyine C–C kovalent bağ ile tutturmuşlardır. BCC–GC modifiye yüzeyinin karakterizasyonunda CV ve XPS teknikleri kullanılmıştır. GC ve BCC–GC yüzeylerinde podand türü iki molekülün elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu podand türlerinin BCC–GC yüzeyine

adsorbe olmak suretiyle pik akım şiddetlerinde artış olduğu ve yüzeyin molekül ve elektrot arasındaki elektron aktarım hızını arttırdığı için elektrokimyasal indirgemesi kolaylaştığından daha pozitif potansiyellerde indirgenmiştir (İsbir *et al.* 2005).

Vase ve arkadaşları **2005** yılında yayınladıkları makalelerinde, iyodonyum tuzlarının indirgenmesi ile sadece aril gruplarının değil de fenil, nitrofenil ve alkinil gruplarının uygun şartlar altında karbon yüzeylere tutturulabileceğini belirtmişlerdir. Bunların içerisinde alkinil gruplarının yüzeye modifikasyonu önemlidir. Çünkü bu şekildeki yüzeye tutunma bilinen hiçbir indirgeme yöntemleri ile gerçekleştirilememektedir. $(4-6) \times 10^{-10}$ mol cm⁻² molekül ile modifiye edilen yüzeylerin elektrokimyasal özellikleri ferrosen ve Fe(CN)₆³⁻ redoks problemleri ile belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyonu ise CV ve XPS ile gerçekleştirilmiştir (Vase *et al.* 2005).

Adenier ve arkadaşları **2005** yayınladıkları çalışmalarında, 4-nitrofenil gruplarını karbon veya metal yüzeylere elektrokimyasal indirgeme tekniği uygulamadan C-C kovalent bağı ile bağlamışlardır. Temiz GC yüzeyleri ile Cu, Ni, Fe ve Zn yüzeyler asetonitril ortamında 4-nitrobenzen diazonyum tuzlarına daldırılarak belli sürelerde bekletilmiştir. Bu şekilde yüzeylere bağlandığı düşünülen 4-nitrofenil grupları FT-IRRAS, CV, XPS ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmanın en önemli sonucu elektrokimyasal indirgeme yapmadan da diazonyum tuzu ile tek tabaka oluşturulabileceğidir. Yüzeyi modifiye edilecek GC elektrodun diazonyum tuzu çözeltisine daldırılma süresi ve 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat tuzunun modifikasyonu sırasındaki konsantrasyonunun modifikasyona olan etkisi de çalışılmıştır (Adenier *et al.* 2005).

Combellas ve arkadaşları **2005** yılında yayınladıkları makalelerinde, aril diazonyum tuzları ile modifiye ettikleri GC yüzeylerini akış hızlı ikincil iyon kütle spektroskopisi (ToF-SIMS) tekniği kullanarak karakterize etmişlerdir. Diazonyum tuzları elektrokimyasal indirgeme ile yüzeye tutturulmuştur. Diazonyum tuzları elektrokimyasal indirgenerek moleküller yüzeye tutturulmuştur. C-C ve C-O kovalent bağlarının oluşması sonucunda bu moleküllerin yüzeye kuvvetlice tutunduğu belirtilmiştir. Aril dimerler, trimerler veya tetramerlerin de olduğu görülmüştür. Bu polimer zincirlerin oluşumuna dair bir mekanizma önerilmiştir (Combellas *et al.* 2005).

İsbir ve arkadaşları **2006** yılında yayınladıkları çalışmalarında, dietilenglikol bis(2-aminofenil) eter diazonyum tuzunu sulu ortamda ve in situ olarak GC yüzeyine elektrokimyasal indirgeme sonucunda kovalent C–C bağla bağlamıştır. Yüzeyin karakterizasyonu CV, EIS ve Raman spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Molekülün yüzeye iki taraftan da bağlandığı belirtilmiştir. Bu tür çift taraftan bağlanmalar sonucunda tek taraftan bağlanmada olduğu gibi düzenli, kararlı ve kompakt bir tek tabaka oluşumu yerine daha düzensiz, kararsız ve kompakt olmayan bir tek tabaka oluştuğu gözlenmiştir (İsbir *et al.* 2006).

Matrab ve arkadaşları **2006** yılında yayınladıkları makalelerinde, aril diazonyum tuzları ile atom aktarım radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemini kullanarak çok yüzölçümlü karbon nanotüpleri (MWCNT) polimer zincirleri ile modifiye etmişlerdir. Bunun için bromür içeren aril diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşturulan modifiye MWCNT yüzeylerine ATRP tekniği ile poli(n-metil metakrilat) (PMMA) ve polistiren (PS) tutturulmuştur. Yüzey karakterizasyonu için yüksek çözünürlükteki geçiş elektron mikroskopisi (TEM) kullanılmıştır. PS ve PMMA'nın yüzeydeki tespiti için XPS tekniği kullanılmıştır. Bunun polime/nanotüp konusunda yeni bir yöntem olabileceği belirtilmiştir (Matrab *et al.* 2006).

Anariba ve arkadaşları **2006** yılında yayınladıkları çalışmalarında, silikon yüzeyini fotorezist (PPF) ile kaplayarak, yüzeyde tek ve çoklu tabakalar halinde nitroazobenzen (NAB), azobenzen (AB), nitrofenil (NF) ve floren (FL) diazonyum tuzlarını elektrokimyasal indirgeme suretiyle kovalent olarak C–C bağıyla bağlamışlardır. Yüzeydeki tabakanın yapısı ve düzeni ATR-FT-IR ve Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar bu moleküllerin kendi diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile PPF yüzeyinde kemisorbe bir tabaka değil de belli bir açıda ve Au/tiyol SAM tek tabakaları, Langmuir-Blodget (LB) filmleri, forfirin moleküllerin alkil ve akenlerden, silikona ve PPF'e termal kemisorpsiyonuna benzer davranışlarda bir tabaka olduğu belirtilmiştir (Anariba *et al.* 2006).

Creager ve arkadaşları **2006** yılında yayınladıkları makalelerinde, yeni bir florsülfinit aril diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda disk GC ve düzlemsel GC yüzeyine aromatik florsülfinit moleküllerinin bağlanmasını

gerçekleştirmiştir. Bağlanan tabaka XPS ve redoks aktif prob moleküllerin indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları ile karakterize edilmiştir. Yüzeyin kaplanmasının tek tabaka kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tek tabaka su ve/veya asetonitril çözücülerinde 120 °C'ye ısıtıldığında, 80 °C'ye trifilik asit / %50 su karışımında ısıtıldığında oldukça kararlıdır. Bunun yanı sıra uslu destek elektrolit çözeltilerinde yükseltgenme yönünde tarama yapıldığında bozunmaktadır (Creager *et al.* 2006).

Nassef ve arkadaşları **2007** yılında yayınladıkları çalışmalarında, askorbat tayininin doğrudan ve seçici olarak karbon veya metal elektrotlar ile yapılmasının büyük aşırı gerilimleri sebebiyle ve yükseltgenme ürünlerinin etkisi ile sebebiyle güç olduğunu belirtmişlerdir. Bu yüzden diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot modifikasyonunun katalitik, analitik ve biyoteknolojik uygulamalar açısından faydalı olduğunu bildirmişlerdir. o-aminofenol (o-AP) tek tabakası, diazonyum tuzunun sulu ortamda elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda GC elektrot yüzeyine tutturulmuştur. Elde edilen modifiye elektrot askorbatın fosfat tamponunda, pH=7'de mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Askorbatın ve ürik asitin kantitatif tespiti için CV ve d.c amperometrik ölçümler yapılmıştır. H₂O₂'nin bu yüzeyde askorbata olan etkisi araştırılmıştır. Gerçek askorbat ve ürik asit içeren numunelerle çalışılmıştır. o-AP/GC yüzeyi zaman karşı kararlıdır ve askorbatın belirlenmesi için amperometrik basit bir sensör olarak kullanılabilir (Nassef *et al.* 2007).

Vase ve arkadaşları **2007** yılında yayınladıkları makalelerinde, diariyliodonyum tuzlarını elektrokimyasal indirgeme ile iletken karbon yüzeylerine tutturmuşlardır. Çeşitli organik aril tabakalarının karbon yüzeyinde oluşturulabildiklerini ve oluşan bu tabakaların kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Oluşturulan tabakanın proton geçişine daha az müsait olduğu bulunmuştur. Asimetrik iyodonyum tuzları ile organik filmlerin iki farklı aril grubunun karışımı ile de meydana getirilebileceği konusu da vurgulanmıştır. Alternatif olarak bu tür kompozit tabakalar iyodonyum ve dizaonyum tuzlarının seçilmesi ile hazırlanmıştır. Yüzey karakterizasyonu CV, XPS ve ToF-SIMS ile yapılmıştır (Vase *et al.* 2007).

Kullapare ve arkadaşları **2007** yılında yayınladıkları çalışmalarında, benzen, naftalin, antrasen diazonyum tuzlarının GC yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve döner disk elektrot (RDE) yardımıyla O₂'nin bu modifiye yüzeydeki elektrokimyasal indirgenmesini anlatmışlardır. 0,1 M KOH destek elektrolitindeki O₂ indirgenmesi üzerinde yüzeyde bulunan aril türlerinin engelleme etkisinin olduğu gözlenmiştir. Fenil modifiye GC'nin naftalin ve antrasen ile modifiye edilmiş GC elektrottan daha az aktif olduğu bulunmuştur. Karşılaştırma deneyleri 1 mM K₃Fe(CN)₆^{3-/4-} iyonları ve O₂ molekülü arasındaki önemli orandaki boyut farkından dolayı olduğu belirtilmiştir. Antrakinin ve fenil gruplarının karışık olduğu bir yüzey yine bu maddelerin diazonyum tuzları ile hazırlanmıştır. O₂ indirgenmesi ile ilgili kinetik parametreler kinon modifiye elektrotlar için bir yüzey redoks katalitik model kullanılarak hesaplanmıştır (Kullapare *et al.* 2007).

Fave ve arkadaşları **2007** yılında yayınladıkları makalelerinde, 1-(2-bistiyenil)-4-aminobenzen (BTAB) diazonyum tuzunu elektrokimyasal olarak indirgeyerek GC veya Au elektrot yüzeylerine tutturmuştur. Yüzeydeki BTAB molekülleri yaklaşık olarak 2×10⁻⁹ mol cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Tek tabaka olduğu belirtilmiştir. Benzer sonuçlar Au elektrotta da elde edilmiştir. Yüzey karakterizasyonu için yüzey prob mikroskobu (SPM) kullanılmıştır. GC yüzeyi oldukça pürüzlü olduğu için, Au yüzeyindeki organik tabaka kalınlığının ölçülmesinde AFM "scratching" yöntemi tercih edilmiştir. Yüzeydeki BTAB filminin kanıtlanması için ferrosen redoks probu ile CV deneyleri yapılmıştır. Ayrıca yüzeyin on/off durumu araştırılmıştır. Sonuç olarak ultra ince organik tabakaların tersinmez bir iletken anahtar olabileceği ve bunun da diazonyum tuzlarının GC elektrot yüzeyine tutturulması ile gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir (Fave *et al.* 2007).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri

Yapılan elektrokimyasal ve polarografik çalışmalarda Bioanalytical systems (BAS) Model CV-50W, BAS 100B Electrochemical Analyzer ve Gamry Ref 300 cihazları kullanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmaları yapılırken impedans ölçümlerinde Gamry Ref 300 cihazı kullanılmış ve aşağıda görülen teknikler uygulanmıştır.

1. Dönüşümlü Voltametri (CV)
2. Kare Dalga Voltametrisi (OSWV)
3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)
4. Kronokulometri (CC)
5. Kronoamperometri (CA)
6. Sabit Potansiyelli Kulometri (BE)
7. Hidrodinamik Voltametri (RDE)

Bu çalışmada, BAS CV-50W Electrochemical Analyzer, BAS100B Electrochemical Analyzer, GAMRY Ref 300 cihazları ile birlikte aşağıdaki elektrot, bilgisayar ve diğer aksesuarlar kullanılmıştır.

1. BAS Model C3 katı elektrot hücresi
2. USP güç kaynağı
3. EG & G Model 305 Magnetik karıştırıcı
4. Bandelin marka RK 100 model ultrasonik banyo (sonikatör)
5. Pentium III/IV-Exper Bilgisayar Sistemi
6. Vakumlu Etüv
7. Analitik Terazî
8. Human Power I⁺ ultrasaf su cihazı
9. BAS RDE elektrot sistemi
10. BAS Bulk elektroliz hücre sistemi

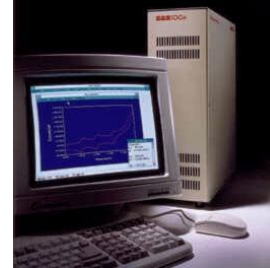
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

3.2.1 Voltametri cihazı

Yapılan çalışmalar Bioanalytical Systems (BAS) Model CV-50W, Model BAS100B Electrochemical Analyzer ve GAMRY Ref 300 cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Bu cihazlar mikroprosesör kontrollüdür ve birçok analitik teknikleri kullanabilecek özelliğe sahiptir. Hücreden yüksek saflıkta argon gazı geçirilmesi manuel veya otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. Cihazlar Pentium III/IV-Exper marka bilgisayarlara bağlanarak çok sayıda veri bu bilgisayarlarda saklanmış ve değerlendirilmiştir. Voltamogramlar Microsoft Powerpoint'e aktarılmıştır. "Microsoft Excel" ve "Origin 7.5" paket programları kullanılarak istenilen grafikler çizilmiştir.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 3.1.a. BAS Model CV-50W Electrochemical Analyzer cihazı, b. BAS Model BAS100B Electrochemical Analyzer cihazı c. Gamry Ref 300 cihazı d. C3 katı elektrot hücresi e. BAS MF-2066 model camısı karbon döner disk elektrodu (RDEGC) f. BAS MF-2077 model reticulated camısı karbon elektrodu (Bulk elektroliz)

Deneyisel çalışmalarda esas olarak BAS Model C3 katı elektrot hücresi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda çalışma elektrodu olarak BAS Model MF-2012 camsı karbon elektrot (GC), Tokai-20 camsı karbon disk elektrot ve BAS Model MF-2007 karbon fiber ultramikroelektrot (UME), BAS MF-2066 model camsı karbon döner disk elektrodu (RDEGC), BAS MF-2077 model reticulated camsı karbon elektrodu (bulk elektroliz için), yardımcı elektrot olarak platin tel (Pt), referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl_(doy.), susuz ortamlarda ise Ag/Ag⁺ elektrottan (içinde asetonitril içinde 0,1 M TBATFB olan dolgu çözeltisi) oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

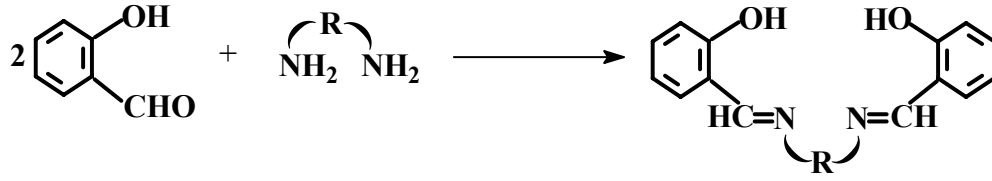
3.2.2 Kullanılan malzemeler

Tez çalışmaları süresince 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL ve 250 mL hacim kapasiteli **cam balon jojeler** kullanılmıştır. Her türlü seyrelmeyi önlemek amacıyla voltametrik hücreler, erlenler, balon jojeler gibi cam malzemelerin kurutulması için **etüv** kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında polarografi cihazına yerleştirilen ve içerisinde çalışma çözeltisinin bulunduğu **hücre** camdan yapılmış özel bir voltametrik deney hücresidir. Deney çözeltilerini hazırlamak üzere maddeler hassas tartım yapılabilen **terazide** tartılmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler (Elektrolitler) ve Hazırlanışı

3.3.1 Podandların sentezi

Şekil 1.1’de açık yapıları verilen podandların tümü, imin ($>C=N-$) grubu bulunduran Schiff bazlarıdır. Schiff bazları ilk olarak 1869 yılında Schiff tarafından sentezlenmiş (Schiff 1869) ve 1837 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer 1937). Podandların sentezinde, oligo (etilen) glikoldiklorürler ile etanolamin, dietanolamin ve primer aminler kullanılır (King ve Krespan 1974, Kulstad and Malmsten 1974, Gatto *et al.* 1986, Pederson 1988). Daha önce açık yapıları ve isimleri verilen ve bu tez kapsamında kullanılan podandların genel sentez yöntemi Şekil 3.2’de verilmiş ve bu yöntemle göre sentezlenmiştir. (Amgalan Natsagdorj 2002; Bilge *et al.* 2002).



Şekil 3.2 Genel olarak podandların sentez reaksiyonu

3.3.2 Elektrokimyasal olarak incelenen podandların stok çözeltilerinin hazırlanışı

İncelenen BSA, BSE, BSP, BSB, BSPT, BSH, BST, BSD ve BDD maddelerinden belirli tartımlarda alınarak 1 mM’lik stok çözeltileri, susuz ortam çalışmalarında 0,1 M tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBATFB) (aktif karbonda bekletilip süzölmüş HPLC saflıktaki asetonyitrildeki) çözeltisinde hazırlanmıştır. Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit çözeltisi olarak, asetonyitrilde hazırlanmış 0,05 M TBATFB çözeltisi kullanılmıştır. Örneğin bunun için 4,116 g TBATFB tartılarak asetonyitrilde çözülerek 250 mL’ ye tamamlanmıştır. Moleküllerin stok çözeltileri dışında tüm çözelti hazırlama işlerinde ve seyreltmelerde, direnci 18,3 MΩ.cm olan Human Power I⁺ cihazından elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri

Kimyasal Maddenin Adı	Saflık Derecesi	Üretici Firma
TBATFB	Analitik Saflıkta	Aldrich
Asetonyitril	HPLC Saflıkta	Riedel
AgNO ₃	Analitik Saflıkta	Aldrich
İzopropil alkol	HPLC Saflıkta	Riedel
Ferrosen	Analitik Saflıkta	Sigma
Dopamin	Analitik Saflıkta	Aldrich
Aktif Karbon	Analitik Saflıkta	Riedel
CH ₂ Cl ₂	HPLC Saflıkta	Merck
Silikajel	Analitik Saflıkta	Merck

Çizelge 3.1 Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri (devam)

H ₂ SO ₄	HPLC Saflıkta	Riedel
KCl	Analitik Saflıkta	Riedel
Hekzasiyanoferrat	Analitik Saflıkta	Riedel
Hekzaaminrutenyum kompleksi	Analitik Saflıkta	Riedel
CH ₃ COOH	HPLC Saflıkta	Riedel
Alumina tozu (0,1µ; 0,3µ; 0,05µ)	Analitik Saflıkta	Buhler
Trietilamin	HPLC Saflıkta	Merck
Petrol eteri	HPLC Saflıkta	Merck
Etanol	HPLC Saflıkta	Riedel
Toluen	HPLC Saflıkta	Riedel
N,N'-Bis(salisiliden)-diamin	Sentezlendi	
N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin		
N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin		
N,N'-Bis(salisiliden)-1,4-bütandiamin		
N,N'-Bis(salisiliden)-1,5-pentandiamin		
N,N'-Bis(salisiliden)-1,6-hekzandiamin		
1,7-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7-triazoheptan		
1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-1,4,7,10-tetraazadekan		
1,10-Bis(2-hidroksibenzil)-4,7-dioksa-1,10-diazadekan		

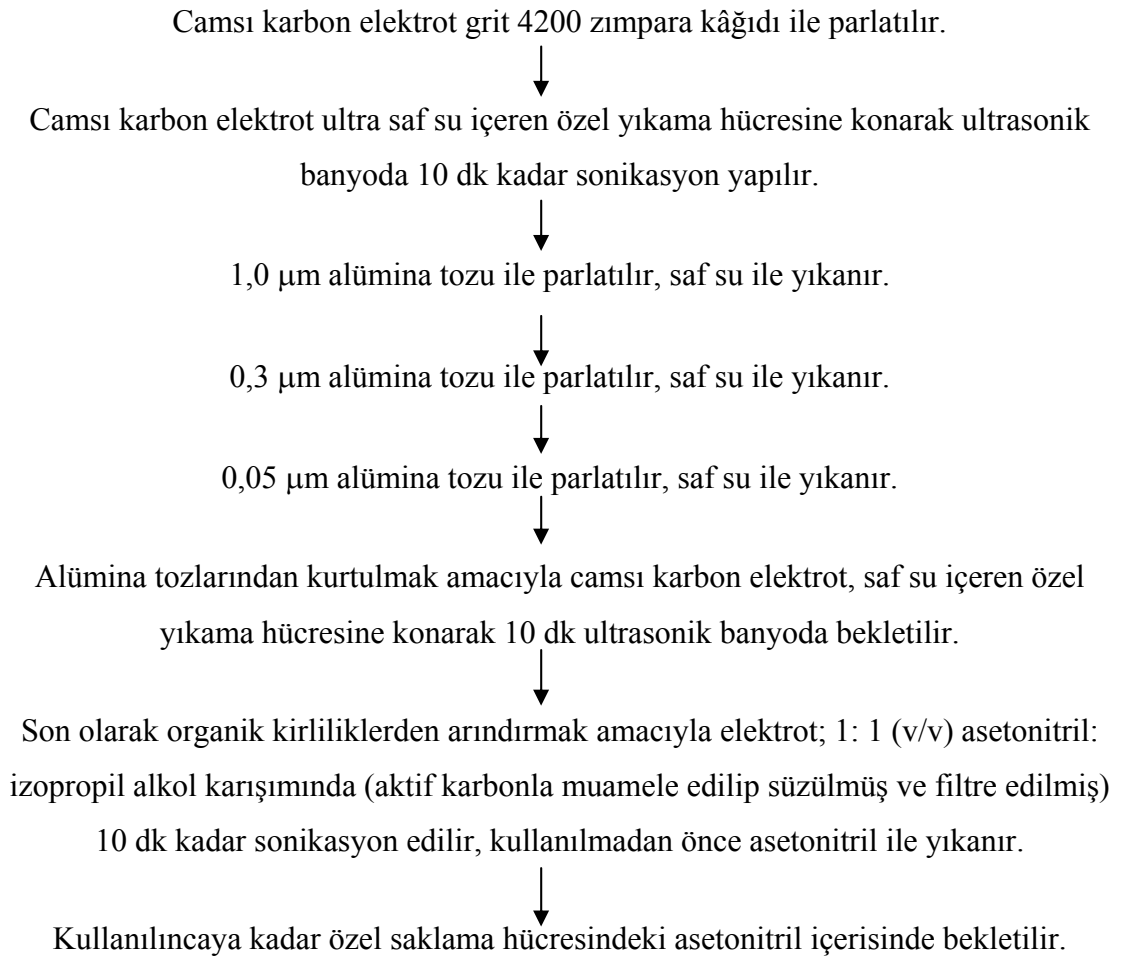
3.3.3 GC Elektrotların modifikasyon öncesi temizlenmesi ve parlatılması

Tekrar oluşturulabilir ve aktif camı karbon elektrot yapımı ile ilgili yıllar boyunca pek çok araştırmacı tarafından çeşitli yüzey yenileme metotları geliştirilmeye çalışılmıştır. Şekil 3.3'te camı karbon mikro elektrot görülmektedir.



Şekil 3.3 BAS Model MF-2012 camı karbon elektrot (GC)

Genel olarak, bu metotlara göre temizleme esnasında elektrot küçük alümina veya elmas tozları ile ayna gibi parlak bir görüntü oluşuncaya kadar parlatıldıktan sonra ultrasonik banyo ile ultrasonikasyon yapılmak suretiyle karbon tozları ve parlatma tozlarının yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır. Camı karbon için temizleme ve parlatma basamakları aşağıda verilmiştir.

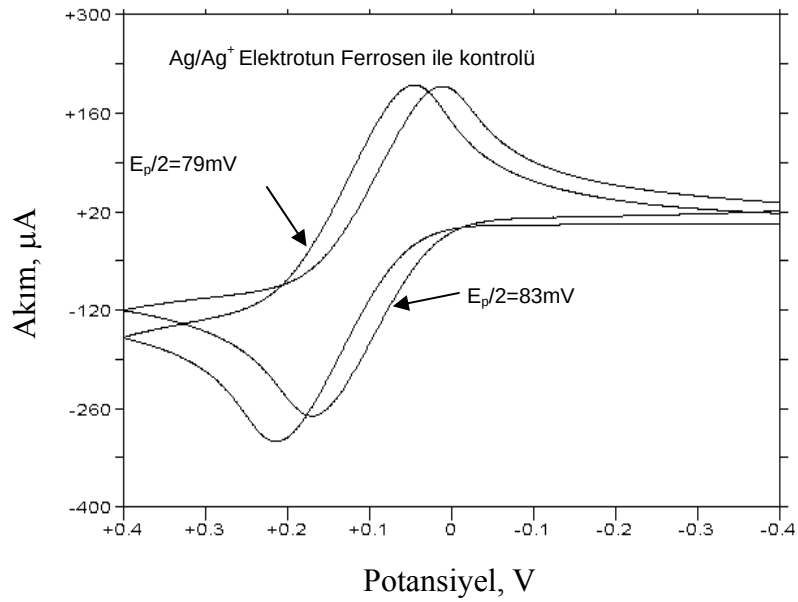


3.3.4 Ag/Ag⁺ susuz ortam referans elektrodunun hazırlanması ve performans kontrolü

Susuz ortam referans elektrodunun hazırlanması ve periyodik olarak kararlılığının ölçülmesi oldukça önem arz etmektedir. Bunun en önemli sebebi elektrot reaksiyonlarında elektrot potansiyelindeki değişimin deney gidişatına olan etkisidir. Şekil 3.4'te referans elektrot olarak kullanılan Ag/Ag⁺ referans elektrodu görülmektedir.



Şekil 3.4 BAS Model Ag/Ag⁺ elektrotlar (içinde asetonitril içinde 0,1 M TBATFB olan dolgu çözeltisi)



Şekil 3.5 Ag/Ag⁺ referans elektrotunun 1×10^{-3} M Ferrosen çözeltisi kullanılarak referans elektrodun kullanılmadan önce kirlilik kontrolü

Elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmelerde deneyin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden periyodik olarak en azından ayda bir, ferrosen

gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belli olan bir referans madde kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Buna istinaden Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılarak CV tekniği ile ferrosen maddesinin anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark ölçülmüştür. Elde edilen voltamogram Şekil 3.5'te mevcuttur.

Bu fark referans elektrodun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrodun gözenekli membranında kirlilik sebebiyle meydana gelen tıkanmalar, iç çözelti konsantrasyonundaki değişimler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması ve benzeri sebeplerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiştir.

3.4 Dönüşümlü Voltametri (CV) Deneyleri

Susuz ortamda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneylerinde elektrokimyasal olarak incelenen maddenin voltametrik hücredeki konsantrasyonu 1 mM ve destek elektrolitin (TBATFB) konsantrasyonu ise 0,1 M olarak alınmıştır. Bütün deney numuneleri bu şekilde hazırlanmış ve çeşitli tarama hızlarında CV voltamogramları alınarak pik akımları ve pik potansiyelleri kaydedilmiştir.

3.5 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) Deneyleri

Elektrokimyasal açıdan incelenen maddelerin DPV voltamogramları, CV deneylerinin gerçekleştirildiği çözeltilerde alınmıştır. Ortamdaki maddenin ve destek elektrolitin konsantrasyonları Bölüm 3.4'te anlatıldığı gibidir. Deneyler susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Herbir madde için bir tarama hızı ve Puls Genliği (PA) kullanılmış ve tek bir diferansiyel puls voltamogramı kaydedilmiştir.

3.6 Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Deneyleri

SWV deneylerinde ilk olarak herbir molekül için frekans değerleri değiştirilerek pik akımları ve pik potansiyelleri kaydedilmiştir. Bu deneylerde maddelerin konsantrasyonu 1 mM ve TBATFB konsantrasyonu 0,1 M'dir.

3.7 Kronoamperometri (CA) Deneyleri

CA deneylerinde ilk olarak CV veya SWV gibi deneylerde belirlenen pik potansiyeli esas alınarak, başlangıç ve uygulama potansiyelleri seçilmiştir. Buna göre her madde için artık akım bölgesinde uygun bir potansiyel başlangıç potansiyeli olarak seçilmiş, kinetik bölge ile sınır akımı bölgelerindeki farklı potansiyeller ise uygulama potansiyeli olarak belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen $i-t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedilmiştir.

3.8 Kronokulometri (CC) Deneyleri

Bu çalışmada başlangıç ve uygulama potansiyellerin seçimi yine CV veya SWV gibi deneylerde belirlenen pik potansiyeli esas alınarak yapılmıştır. Artık akım bölgesinde seçilen bir başlangıç potansiyeli ve sınır akımı bölgesinde seçilen iki farklı uygulama potansiyeli ile CC deneyleri dört farklı puls süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktaları $Q_{t=0}$ olarak kaydedilmiştir.

3.9 Ultra mikro elektrot ile Dönüşümlü Voltametri (UME) Deneyleri

Bu çalışmada her bir molekülün 1 mM konsantrasyonda ve 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisi ortamındaki numuneleri bir ultramikro elektrot yardımıyla analiz edilmiştir. Her bir molekül için beş farklı UME sınır akımı ölçülmüş ve bunların ortalamaları n ve D değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Standard madde olarak ferrosen kullanılmıştır. UME olarak ise 10 μ m çapında BAS Model MF-2007 camısı karbon elektrodu kullanılmıştır.

3.10 Hidrodinamik Voltametri Tekniği ile Döner Disk Elektrot (RDE) Kullanılarak Yapılan Deneyler

Bu çalışmada dört grup maddeden birer tane podand seçilerek deneyler camısı karbon döner disk elektrodunda gerçekleştirilmiştir. Voltametri hücresinde referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , yardımcı elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak BAS MF-2066 model camısı karbon döner disk elektrodu kullanılmıştır. BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının 1 mM konsantrasyonda ve 0,05 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözelti ortamındaki numuneleri analiz edilmiştir.

Bu çalışmada döner disk camısı karbon elektrot (RDEGC) kullanılarak BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının aktarılan elektron sayısı (n) hesaplanmıştır. Buna göre her bir podandın asetonitrilde (0,05 M TBATFB içeren) 1×10^{-3} M'lık çözeltisi hazırlanarak 0,1 V/s tarama hızında ve dönüşümlü voltametri deneylerinin yapıldığı potansiyel aralığında döner disk camısı karbon elektrot kullanılarak voltamogramları alınmıştır.

Ayrıca bu teknik ile podandların asetonitril ortamında indirgenmelerine ait standard hız sabitleri (k_0) ve ayrıca aktarım katsayısı (α) değerleri de hesaplanmıştır. Bunun için Kotecky-Levich eşitliği kullanılarak $1/i_l - 1/(\omega)^{1/2}$ grafikleri çizilmiştir.

3.11 Sabit Potansiyelli Kulometri (Bulk Elektroliz) Deneyleri

0,1000 g N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin (BSE) podandı 80 mL 0,05 M tetrabutiltetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrilde çözülerek içerisine 850 μ L asetik asit ilave edilmiştir. Bulk elektroliz hücresinde referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , yardımcı elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak BAS MF-2077 model reticulated camısı karbon elektrodu kullanılmıştır.

Deney süresince $-2,15$ V potansiyel uygulanmıştır. Akım yüzdesi deney sonunda % 2,44'e düşerken, toplam $Q=22,66$ C olarak bulunmuştur. Buradan $Q=nFN$ eşitliğinden $n=0,63$, yani yaklaşık olarak 1 hesaplanmıştır. Deney esnasında ince tabaka yapılarak ortamda başlangıç maddesi olarak bulunan BSE podandının deney esnasında hala ortamda bulunup bulunmadığına bakılmıştır. Buna göre deneyin 33. dakikasından itibaren ortamda BSE podandının olmadığı ve muhtemel başka tür veya türlere dönüştüğü düşünülmüştür. Bulk elektroliz deneyi cihazda toplam olarak ~68 dk sürmüştür.

Bulk elektroliz yapıldıktan sonra elde edilen çözelti evaporatörde buharlaştırılmıştır. Kalıntı CH_2Cl_2 (metilen klorürde) çözülmüş ve kolon dolgu maddesi olarak silikajel, yürütücü olarak ise CH_2Cl_2 kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. Kolondan alınan çözeltiye CH_2Cl_2 'de ince tabaka kromatografisi uygulanmıştır. Bu deney sonucunda ortamda diğer türlerin yanısıra hala TBATFB bulunduğu anlaşılmıştır. Bunun sebebi TBATFB elektroliz ürünlerinin çözünmüş olduğu tüm organik

çözücülerde çözünmesi ve deney ortamında oldukça fazla miktarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden de kolon kromatografisinde ürünlerle beraber yürüdüğü için kolondan alınan çözelti içerisinde de yer almıştır.

3.12 Camsı Karbon Elektrotun Benzo[c]sinnolin (BCC) ile Modifikasyonu

Belirtilen maddelerin modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranış ve özellikleri incelenmiştir. GC elektrotlar temizleme ve parlatılma işlemlerinden geçirildikten sonra kullanılmıştır (İsbir *et al.* 2005). Hazırlanan bu diazonyum çözeltisindeki moleküllerin CV yardımıyla +0,4 V ile – 0,8 V potansiyel aralığında ve 200 mV/s tarama hızında indirgenmeleri sonucunda radikallere dönüşmeleri sağlanmış ve karbon yüzeyine kovalent bağlarla tutturulmuştur. Bu şekilde oldukça düzenli ve kompakt bir organik yüzey elde edilmiştir.

Modifiye edici maddenin camsı karbon yüzeyine bağlanıp bağlanmadığını anlamak için modifikasyon sonucu oluşan yüzeyin özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu amaçla dopamin veya Fe^{3+}/Fe^{2+} sistemlerinin, modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş yüzeydeki davranışları incelenmek suretiyle yüzeyin kaplanıp kaplanmadığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Camsı karbon elektrot üzerinde 1×10^{-3} M dopamin çözeltisinin dönüşümlü voltametri tekniği ile 200 mV/s tarama hızındaki indirgenmesi incelenmiştir. Katodik ve anodik pik gözlenmiştir. Daha sonra aynı konsantrasyondaki dopamin çözeltisi, BCC ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla, dönüşümlü voltametri tekniği ile yine aynı şartlarda deneyler yapılmış, anodik ve katodik piklerin yasaklandığı gözlemlendiği için modifikasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

3.13 X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Modifiye yüzey analizleri Kratos ES300 elektron spektrometresi (monokromatik olmayan) marka bir elektron spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak $MgK\alpha$ -X-ışınları kullanılmıştır. Spektrum 0–1000 eV bağlanma enerjisi aralığında 0,1 eV aralıkla alınmıştır. Ayrıca analiz kafesindeki basınç 1×10^{-9} torr'dan

düşük tutulmuştur. Deney sırasında X-ışınları 45° ile yüzeye gönderilmiş ve 90° ile geri yansımıştır. Temiz ve parlatılmış GC ve BCC modifiye GC yüzeyinde C ve N elementlerine ait pik yerleri incelenmiştir.

3.14 Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemleri bir elektrik devresine benzeterek sisteme ait çeşitli kinetik parametreler hakkında önemli bilgiler elde etmemize olanak verir. Bu teknik ile devre akımının elektrik akımı karşısında gösterdiği direnç, modifiye ve modifiye edilmemiş yüzeylerin davranışlarını sabit bir potansiyel ve yüzeye zarar vermeden hassas olarak belirlenebilmesi gibi avantajlarından ötürü EIS tekniği kullanılarak BCC-GC modifiye yüzeyinin özellikleri incelenmiştir.

EIS deneyleri yapılırken öncelikle dönüşümlü voltametri deneylerinin yapıldığı ortam sağlanmıştır. Deneylerin sonucunda elde edilecek sonuçların tekrarlanabilirliği açısından ve yeni hazırlanmış her modifiye elektrot için aynı şartların sağlanabilmesi amacı ile her deney öncesinde sistemden argon gazı geçişi ve süresi, E° potansiyeli, uygun frekans aralıkları ve oda sıcaklığı önceden tespit edilerek ve gerekli bütün optimizasyonlar yapılmıştır. Deneyler susuz ortamda ve TBATFB içeren asetonitril destek elektroliti kullanılarak PCI4/300 potansiyostat/galvanostat (Gamry Instruments, PA, USA) cihazında gerçekleştirilmiştir. Uygun frekans aralığı olarak 0,1 Hz–100 kHz seçilmiş ve ferri/ferrosiyanür redoks probuna ait iki adet redoks piki arasındaki denge dc potansiyeli -0.115 V olacak şekilde ayarlanmıştır.

EIS deneylerinde ilk önce temiz ve parlatılmış GC elektrodunun impedans ölçümleri yapılmıştır. Buna göre belirlenen frekans aralığında destek elektrolit içeren hücredeki GC elektroda belli bir potansiyel uygulanmıştır. Yüzeyden geçen akım ve yüzeyin direnci ölçülmüştür. Daha sonra temiz GC benzo[c]sinnolin diazonyum tuzu (BCC-DAT) ile modifiye edilmiştir. BCC-DAT ile modifiye edilmiş GC'nin de impedans ölçümleri aynı şartlarda gerçekleştirildikten sonra her iki yüzeyden elde edilen ölçüm sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen Nyquist eğrileri Gamry Ref 300 cihazına ait EIS300 yazılımı yardımıyla simülasyonu yapılmış ve teorik Nyquist eğrileri ile deneysel eğriler karşılaştırılmak sureti ile kaplanma yüzdesi (θ), yüzeylerin direnci (R_{ct}) gibi parametreler bulunmuştur.

4. BULGULAR

4.1 Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi

Bu çalışmada elektrokimyasal olarak incelenen ve büyük moleküler yapıları organik bileşikler olan BSA, BSE, BSP, BSB, BSPT, BSH, BST, BSD ve BDD molekülleri suda hemen hemen hiç çözünmeyen maddelerdir. Bu sebeple deneyler sulu ortamda değil de susuz ortam çözücüsü ve destek elektrolitli ortamda gerçekleştirilmiştir. Organik ortam çalışmalarında çözücü sistemi olarak asetonitril (MeCN) ve destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) kullanılmıştır. Bütün deneylerde ortamın argon gazı ile inert olması sağlanmıştır.

4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları

CV’de tarama hızının değiştirilmesi suretiyle pik yüksekliklerinin tarama hızı ile farklı şekilde değişmesinden dolayı adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Podandlara ait CV deneyleri ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışılan podandların asetonitril ortamında GC elektrotta v tarama hızına bağlı olarak CV’de verdiği pik akım ve potansiyelleri

v , V/s	BSA			BSE			BSP		
	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$
0,1	-1,817	18,71	59,17	-2,116	26,62	84,18	-2,147	29,11	92,05
0,5	-1,839	46,13	65,24	-2,140	56,50	79,90	-2,235	62,83	88,86
1	-1,849	67,14	67,14	-2,156	83,85	83,85	-2,182	90,58	90,58
5	-1,868	158,45	70,86	-2,209	179,00	80,05	-2,235	183,12	81,89
10	-1,908	228,45	72,26	-2,227	245,10	77,51	-2,249	242,80	76,78
20	-1,939	283,02	63,28	-2,263	395,30	88,39	-2,252	302,33	95,61
30	-1,960	346,68	63,29	-2,307	454,00	82,89	-2,303	328,88	60,04
40	-1,974	366,60	57,96	-2,320	544,10	86,03	-2,321	337,68	53,39
50	-1,993	417,18	59,00	-2,341	617,80	87,37	-2,324	391,15	55,32

Çizelge 4.1 Çalışılan podandların asetonitril ortamında GC elektrotta v tarama hızına bağlı olarak CV’de verdiği pik akım ve potansiyelleri (devam)

v , V/s	BSB			BSPT			BSH		
	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$
0,1	-2,165	29,02	91,77	-2,229	44,86	141,96	-2,156	22,48	71,09
0,5	-2,203	61,16	86,49	2,269	37,41	52,91	-2,221	46,04	65,11
1	-2,220	120,54	120,54	-2,278	77,15	77,15	-2,234	66,78	66,78
5	-2,235	162,02	72,46	-2,357	188,7	84,39	-2,269	158,55	70,91
10	-2,291	231,10	73,08	-2,396	260,1	82,25	-2,301	230,05	72,75
20	-2,310	280,70	62,77	-2,452	252,1	56,36	-2,349	255,58	57,15
30	-2,349	293,18	53,53	-2,505	520,2	94,98	-2,374	280,70	51,25
40	-2,340	319,55	50,53	-2,521	589,2	93,16	-2,373	399,06	63,10
50	-2,354	306,25	43,31	-2,546	647,5	91,57	-2,409	588,33	83,20

v , V/s	BST			BSD			BDD		
	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$	E_p^k (V)	i_p^k (μ A)	$(i_p^k/v^{1/2})$
0,1	-2,138	33,10	104,67	-1,956	21,56	68,18	-2,101	24,12	66,79
0,5	-2,168	59,03	83,48	-1,987	48,78	68,99	-2,131	53,96	76,31
1	-2,188	79,07	79,07	-1,989	70,58	70,78	-2,156	77,32	77,32
5	-2,230	204,58	91,49	-2,051	164,02	73,35	-2,206	168,62	75,41
10	-2,256	273,25	86,41	-2,069	229,92	72,71	-2,224	215,95	68,29
20	-2,301	344,98	77,14	-2,098	287,52	64,29	-2,263	243,12	54,36
30	-2,325	370,97	67,73	-2,124	343,40	62,70	-2,285	257,45	47,00
40	-2,340	387,10	61,21	-2,136	363,88	57,53	-2,292	247,22	39,09
50	-2,379	525,70	74,35	-2,152	378,48	53,53	-2,288	193,91	27,42

4.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) Sonuçları

Bu metotta akımın değeri puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark; potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik halinde elde edilir. Pikin tepe noktasında görülen potansiyel pike ait

potansiyeldir ve E_p şeklinde gösterilir. Elde edilen pik akım ve potansiyelleri ile deneye ait parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 1 mM podandların asetonitril ortamında GC elektrotta DPV deneylerinden elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları

Podand	v , mV/s	PA (mV)	E_p (V)	i_p (μ A)
BSA	20	50	-1,773	23,50
BSE	20	50	-2,059	17,64
BSP	20	50	-2,098	21,39
BSB	20	50	-2,126	17,33
BSPT	20	50	-2,185	15,43
BSH	20	50	-2,118	11,08
BST	20	50	-2,093	15,27
BSD	20	50	-1,905	20,91
BDD	20	50	-2,036	17,98

Ayrıca DPV pik yüksekliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek için bir podandın (BSB) için farklı konsantrasyonlarda DPV deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde her bir konsantrasyon için iki ayrı ölçüm alınmıştır. DPV pik akımının konsantrasyonla değişimi BSB molekülü için Çizelge 4.3’te görülmektedir.

Çizelge 4.3 BSB molekülü için asetonitril ortamında GC elektrotta DPV pik akımlarının konsantrasyonla değişimi

Podand	C, mM	i_{p1} (μ A)	i_{p2} (μ A)	i_{p3} (μ A)
BSB	0,08	2,25	2,08	2,27
	0,1	3,34	3,72	3,75
	0,2	7,57	7,60	7,64
	0,4	5,34	5,44	5,08
	0,6	16,50	16,56	16,31
	0,8	4,75	4,08	4,69

4.4 Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Sonuçları

DCE’de voltamogramlar düşük genlikte kare dalga modülasyonunun yavaş değişen DC potansiyel üzerine bindirilmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen pikler akım eksenine göre simetrik ve konsantrasyonla orantılıdır. Sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta frekansa bağlı olarak SWV’de verdiği pik potansiyel ve akımları. $E_s=4$ mV, $E_{sw}=25$ mV

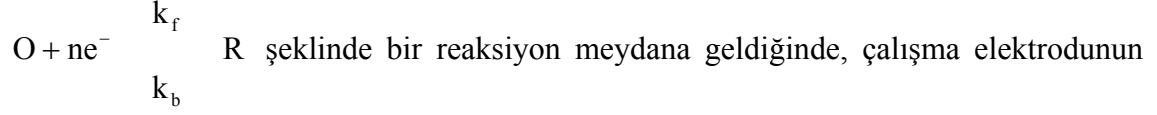
f, s^{-1}	BSA		BSE		BSP	
	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (mV)	i_p (μA)
10	-2,074	21,33	-2,086	22,44	-2,086	22,44
25	-2,080	24,34	-2,092	20,75	-2,092	20,75
50	-2,102	31,83	-2,104	36,58	-2,104	36,58
75	-2,113	37,06	-2,116	42,98	-2,116	42,98
100	-2,126	40,32	-2,125	49,56	-2,125	49,56

f, s^{-1}	BSB		BSPT		BSH	
	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (mV)	i_p (μA)
10	-2,150	21,96	-2,086	22,44	-2,131	28,28
25	-2,157	26,79	-2,092	20,75	-2,154	28,44
50	-2,165	36,66	-2,104	36,58	-2,197	20,55
75	-2,175	42,02	-2,116	42,98	-2,204	15,99
100	-2,181	45,58	-2,125	49,56	-2,205	25,30

f, s^{-1}	BST		BSD		BDD	
	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (V)	i_p (μA)	E_p (mV)	i_p (μA)
10	-2,133	24,42	-1,932	24,79	-2,074	21,33
25	-2,144	24,27	-1,933	30,28	-2,080	24,34
50	-2,148	26,40	-1,950	40,52	-2,102	31,83
75	-2,164	34,25	-1,954	41,66	-2,113	37,06
100	-2,176	39,04	-1,946	47,89	-2,126	40,32

4.5 Krontamperometri (CA) Sonuçları

Başlangıçta özeltide yalnız “O” türü bulunduğunda ve elektrot yüzeyinde



potansiyeli aniden değiştirilerek akım-zaman ilişkisini veren teknik krontamperometri tekniği olarak tanımlanmıştır. Sonuçlar izelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CA sonuçları

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSA		BSE		BSP	
			S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R
-1,800	-2,200	10	5,97×10 ⁻⁴	0,9989	1,188×10 ⁻³	0,9983	1,000×10 ⁻³	0,9983
-1,800	-2,200	50	6,01×10 ⁻⁴	0,9947	1,165×10 ⁻³	0,9987	1,133×10 ⁻³	0,9978
-1,800	-2,200	100	5,65×10 ⁻⁴	0,9888	1,082×10 ⁻³	0,9971	1,082×10 ⁻³	0,9976
-1,800	-2,200	250	5,69×10 ⁻⁴	0,9791	0,996×10 ⁻³	0,9916	1,112×10 ⁻³	0,9945

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSB		BSPT		BSH	
			S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R
-1,800	-2600	10	1,228×10 ⁻³	0,9982	1,229×10 ⁻³	0,9988	1,230×10 ⁻³	0,9937
-1,800	-2600	50	1,253×10 ⁻³	0,9974	1,263×10 ⁻³	0,9977	1,273×10 ⁻³	0,9978
-1,800	-2600	100	1,227×10 ⁻³	0,9976	1,066×10 ⁻³	0,9983	0,905×10 ⁻³	0,9978
-1,800	-2600	250	1,145×10 ⁻³	0,9934	1,130×10 ⁻³	0,9945	1,116×10 ⁻³	0,9945

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BST		BSD		BDD	
			S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R	S_{Cottrell}	R
-1,800	-2600	10	0,908×10 ⁻³	0,9988	1,243×10 ⁻³	0,9980	1,425×10 ⁻³	0,9981
-1,800	-2600	50	1,097×10 ⁻³	0,9988	1,323×10 ⁻³	0,9987	1,560×10 ⁻³	0,9984
-1,800	-2600	100	0,912×10 ⁻³	0,9977	1,092×10 ⁻³	0,9973	1,267×10 ⁻³	0,9978
-1,800	-2600	250	1,036×10 ⁻³	0,9955	1,184×10 ⁻³	0,9933	1,187×10 ⁻³	0,9945

4.6 Kronokulometri (CC) Sonuçları

Başlangıçta özeltide yalnız O türünün olduğu ve $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonunun yürüdüğü bir durumda, çalışma elektroduna basamaklı potansiyel uygulanması sonucunda oluşan akımın zamana karşı grafiğinden reaksiyonda oluşan toplam yük

bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir. Sonuçlar Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.6 Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSA	
			Q_{t=0} (C)	R
-1,600	-1,800	10	0,621×10 ⁻⁶	0,9991
-1,600	-1,800	50	0,964×10 ⁻⁶	0,9981
-1,600	-1,800	100	0,172×10 ⁻⁶	0,9977
-1,600	-1,800	250	0,110×10 ⁻⁶	0,9997
-1,600	-2,000	10	2,657×10 ⁻⁶	0,9960
-1,600	-2,000	50	2,517×10 ⁻⁶	1,0000
-1,600	-2,000	100	2,572×10 ⁻⁶	1,0000
-1,600	-2,000	250	3,483×10 ⁻⁶	1,0000

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSE		BSP		BSB	
			Q_{t=0} (C)	R	Q_{t=0} (C)	R	Q_{t=0} (C)	R
-1,800	-2,200	10	3,108×10 ⁻⁶	0,9981	1,923×10 ⁻⁶	0,9996	1,270×10 ⁻⁶	0,9997
-1,800	-2,200	50	1,677×10 ⁻⁶	0,9991	1,086×10 ⁻⁶	0,9999	1,769×10 ⁻⁶	0,9993
-1,800	-2,200	100	4,352×10 ⁻⁶	0,9991	1,649×10 ⁻⁶	1,0000	1,818×10 ⁻⁶	0,9999
-1,800	-2,200	250	3,566×10 ⁻⁶	0,9973	1,683×10 ⁻⁶	0,9999	1,660×10 ⁻⁶	0,9999
-1,800	-2,400	10	2,312×10 ⁻⁶	0,9972	2,256×10 ⁻⁶	0,9994	2,486×10 ⁻⁶	0,9996
-1,800	-2,400	50	2,110×10 ⁻⁶	0,9966	2,152×10 ⁻⁶	1,0000	2,285×10 ⁻⁶	1,0000
-1,800	-2,400	100	2,187×10 ⁻⁶	0,9943	2,126×10 ⁻⁶	1,0000	1,282×10 ⁻⁶	1,0000
-1,800	-2,400	250	2,291×10 ⁻⁶	0,9852	1,162×10 ⁻⁶	1,0000	2,340×10 ⁻⁶	1,0000

Çizelge 4.6 Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları (devam)

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSPT		BSH		BST	
			Q_{t=0} (C)	R	Q_{t=0} (C)	R	Q_{t=0} (C)	R
-1,800	-2,200	10	1,540×10 ⁻⁶	0,9994	0,546×10 ⁻⁶	0,9991	0,916×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,200	50	3,300×10 ⁻⁶	0,9992	4,832×10 ⁻⁶	0,9991	1,218×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,200	100	2,284×10 ⁻⁶	0,9994	2,750×10 ⁻⁶	0,9989	1,286×10 ⁻⁶	0,9993
-1,800	-2,200	250	1,398×10 ⁻⁶	0,9994	1,136×10 ⁻⁶	0,9989	1,142×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,400	10	1,992×10 ⁻⁶	0,9995	1,497×10 ⁻⁶	0,9994	1,397×10 ⁻⁶	0,9993
-1,800	-2,400	50	1,912×10 ⁻⁶	0,9996	1,516×10 ⁻⁶	0,9992	1,540×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,400	100	1,502×10 ⁻⁶	0,9995	1,721×10 ⁻⁶	0,9989	1,450×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,400	250	1,827×10 ⁻⁶	0,9993	1,314×10 ⁻⁶	0,9985	1,575×10 ⁻⁶	0,9990

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BSD	
			Q_{t=0} (C)	R
-1,800	-1,900	10	0,281×10 ⁻⁶	0,9987
-1,800	-1,900	50	0,491×10 ⁻⁶	0,9985
-1,800	-1,900	100	0,519×10 ⁻⁶	0,9986
-1,800	-1,900	250	0,663×10 ⁻⁶	0,9990
-1,800	-2,000	10	1,284×10 ⁻⁶	0,9995
-1,800	-2,000	50	1,490×10 ⁻⁶	0,9999
-1,800	-2,000	100	1,579×10 ⁻⁶	1,0000
-1,800	-2,000	250	1,633×10 ⁻⁶	1,0000

Çizelge 4.6 Podandların asetonitril ortamında GC elektrotta elde edilen CC sonuçları (devam)

E_b (mV)	E_{uy} (mV)	τ, ms	BDD	
			Q_{t=0} (C)	R
-1,800	-2,200	10	0,295×10 ⁻⁶	0,9986
-1,800	-2,200	50	0,384×10 ⁻⁶	0,9997
-1,800	-2,200	100	0,419×10 ⁻⁶	0,9995
-1,800	-2,200	250	0,491×10 ⁻⁶	0,9993
-1,800	-2,400	10	1,811×10 ⁻⁶	0,9997
-1,800	-2,400	50	2,019×10 ⁻⁶	1,0000
-1,800	-2,400	100	2,045×10 ⁻⁶	1,0000
-1,800	-2,400	250	2,043×10 ⁻⁶	1,0000

4.7 Ultramikroelektrot ile Dönüşümlü Voltametri (UME) Sonuçları

Çizelge 4.22’de incelenen bütün moleküller ve standard referans madde olarak kullanılan ferrosen için elde edilen UME sınır akımları ve bunların ortalamaları ile standard sapmaları verilmektedir.

Çizelge 4.7 1×10⁻³ M podandların ve ferrosen moleküllerinin susuz ortamda UME’de elde edilen CV sınır akımı değerleri (ν=0,1 V/s).

Madde	i_{s1} (×10⁸ A)	i_{s2} (×10⁸ A)	i_{s3} (×10⁸ A)	i_{s4} (×10⁸ A)	i_{sOrt} (×10⁸ A)
BSA	1,125	1,258	1,236	1,213	1,208±0,06*
BSH	1,532	1,581	1,510	1,621	1,561±0,05*
BST	1,933	1,627	1,791	1,798	1,787±0,12*
BDD	1,626	1,574	1,408	1,684	1,573±0,13*
Ferrosen	1,802	1,519	1,965	1,885	1,793±0,19*

* Dört deney sonucu hesaplanan standart sapma

4.8 Döner Disk Elektrodu (RDE) ile yapılan Deney Sonuçları

Elektrotun çözeltide hareket ettiği elektrokimyasal sistemlerde elektrot ya hareket eder (döner disk , döner tel, dönen cıva elektrot veya titreşimli elektrotlar vb.) veya çözelti sabit bir elektrot üzerinden akıtılır. Reaktant veya ürünlerin konvektif kütle aktarımına tabi tutulduğu metotlara **hidrodinamik metotlar** denir. i -E ölçümlerine dayanan ve **hidrodinamik voltametri** olarak adlandırılan tekniğe dayanan deney sonuçlarından hesaplanan aktarılan elektron sayıları (n) Çizelge 4.8’de verilmiştir. Tabloda görülen D; difüzyon sayıları CA ve UME ile yapılan deneyler sonucunda Baranski metoduna göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 Podandların döner disk elektrot kullanılarak alınan voltamogramlardan elde edilen verilerden hesaplanan aktarılan elektron sayıları.

	$E_{1/2}$ (V)	$i_l \times 10^5$ (A)	D (cm ² /s)	n
BSA	-1,851	4,422	$0,480 \times 10^{-5} \pm 0,670 \times 10^{-6} *$	$1,30 \pm 0,0023$
BSH	-2,127	5,438	$1,880 \times 10^{-5} \pm 6,220 \times 10^{-6} *$	$0,80 \pm 0,0017$
BST	-2,110	5,088	$2,070 \times 10^{-5} \pm 3,250 \times 10^{-6} *$	$0,70 \pm 0,0014$
BDD	-2,092	4,010	$2,850 \times 10^{-5} \pm 3,680 \times 10^{-6} *$	$0,45 \pm 0,0011$
FERROSEN	—	6,370	$1,700 \times 10^{-5} \pm 5,570 \times 10^{-7} *$	$1,00 \pm 0,0020$

*Standart sapmalar üç deney sonucundan hesaplanmıştır.

Döner disk elektrot kullanarak podandların asetonitril ortamında indirgenmelerine ait standard hız sabitleri (k_0) ve ayrıca aktarım katsayısı (α) değerleri de hesaplanmıştır. Bunun için Kotecky-Levich eşitliği kullanılarak $1/i_l - 1/(\omega)^{1/2}$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kesim noktalarından yola çıkılarak ve Bölüm 5’ te ayrıntıları ile verilen çeşitli eşitlikler ve grafiklerin yardımı ile k_0 ve α değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

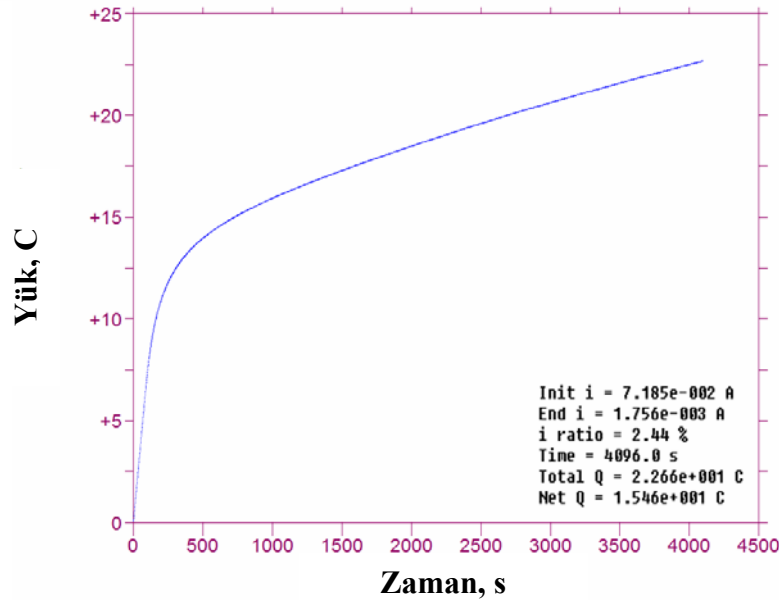
Çizelge 4.9 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının Kotecky-Levich eşitliği kullanılarak $1/i_l$ 'ye karşı $1/(\omega)^{1/2}$ çizilen grafiklerden elde edilen k_0 ve α değerleri

	k_0	α
BSA	0,52±0,02*	1073±21*
BSH	0,46±0,05*	1198±23*
BST	0,36±0,04*	424±17*
BDD	0,26±0,06*	409±12*

*Standart sapmalar üç deney sonucundan hesaplanmıştır.

4.9 Sabit Potansiyelli Kulometri (Bulk Elektroliz) Sonuçları

Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz (BE)) deneyleri kafes camısı karbon, Ag/Ag⁺ referans elektrot ve Pt elektrot içeren özel BE hücresinde gerçekleştirildikten sonra toplam yük miktarı (Q), aktarılan elektron sayısı (n) ve indirgenme yüzdesi belirlenmiştir. BE deneyi sonucu elde edilen voltamogram Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Sabit potansiyelli kulometri (BE) tekniği ile elde edilen BSE podandına ait voltamogram

BE deneyi tamamlandıktan sonra elde edilen ürünün ne olduğu konusunda sonuca ulaşabilmek için ince tabaka kromatoğrafisi ve Infrared spektroskopisi (IR) deneyleri yapılmıştır.

4.9.1 İnce tabaka kromatoğrafisi sonuçları

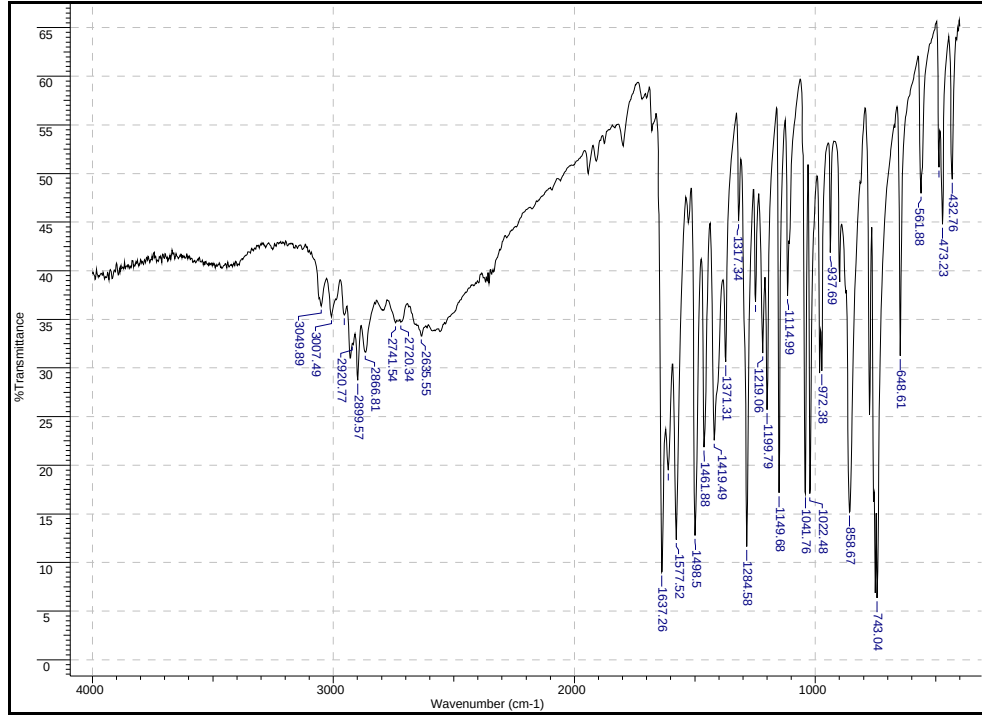
İnce tabaka kromatoğrafisi deneyleri sonucunda R_f değerleri hesaplanmıştır. Buna göre BSE podandının indirgenmesi ile oluştuğu düşünülen çeşitli ürünler ve bu ürünlere ait bu R_f değerleri birbiri ile karşılaştırılmıştır. R_f değerleri toplu olarak Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 İnce tabaka kromatoğrafisi ile ürünler ve BSE podandı için elde edilen R_f değerleri

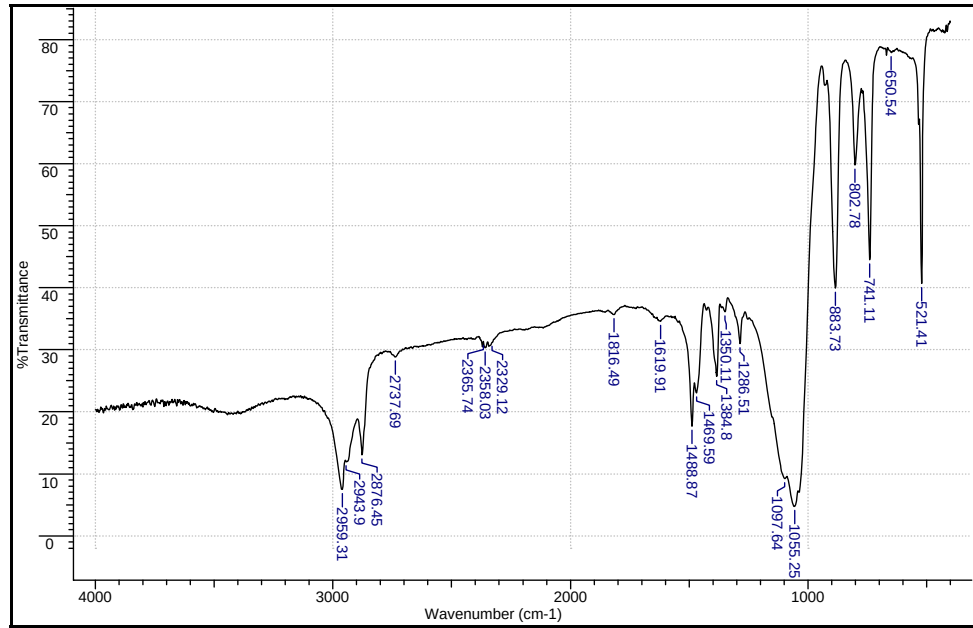
	CH_2Cl_2	Karışım
R_f (Salisilaldehit) (ürün 2. nokta)	0,764	0,625
R_f (BSE podandı)	0,510	0,042
R_f (Ürün 1. nokta) (iyotta renklendikten sonra)	–	0,069

4.9.2 Infrared spektroskopisi (IR) sonuçları

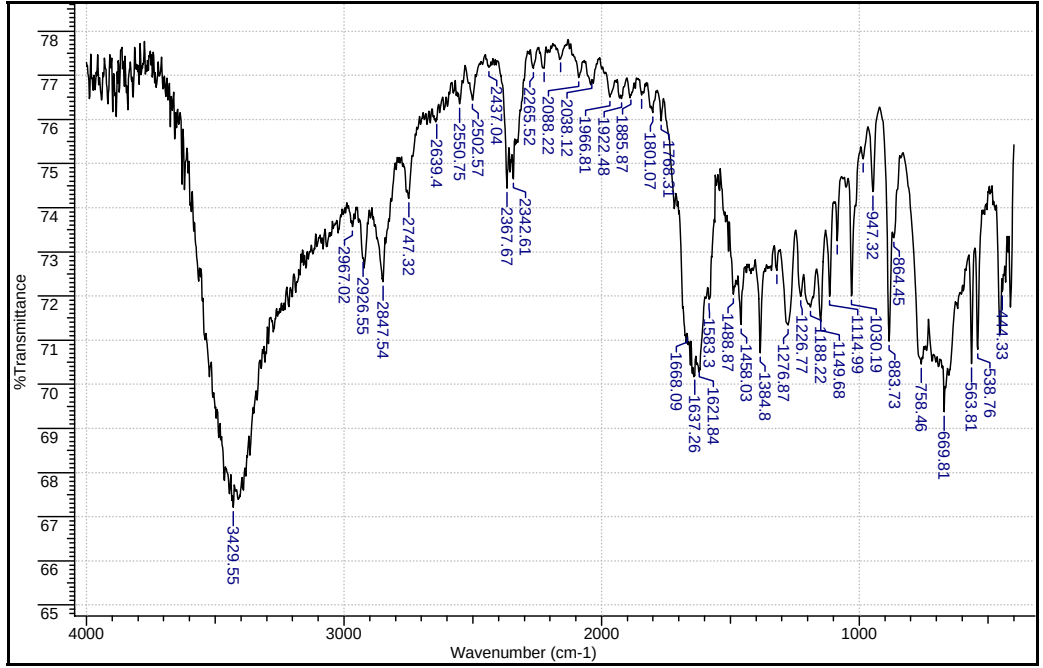
Ürünlerin ne olduğunu kanıtlayabilmek amacı ile ürün, TBATFB, salisiladehit ve BSE podandının IR spektrumları çekilmiştir. Spektrumlar Şekil 4.2-4.4'te görülmektedir. Spektrumlar ile ilgili yorumlar Bölüm 5.4.3.2'de çizelge halinde mevcuttur.



Şekil 4.2 BSE podandına ait IR spektrumu



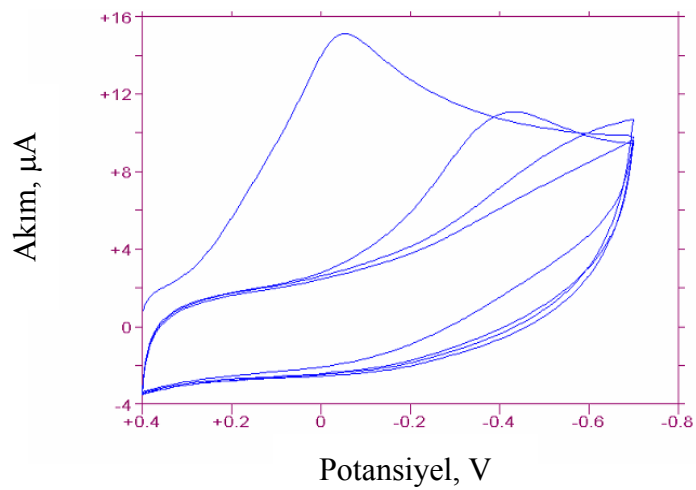
Şekil 4.3 Ürüne ait IR spektrumu



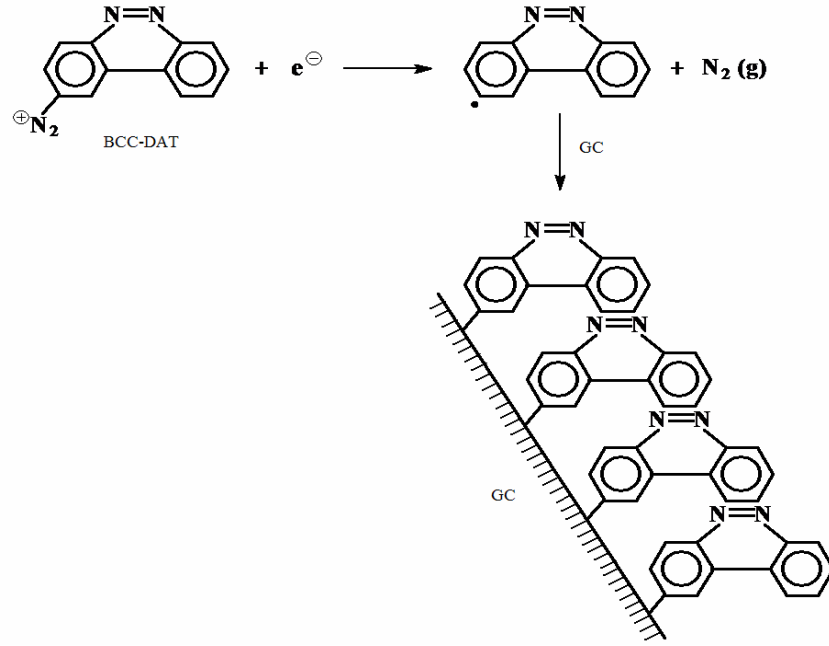
Şekil 4.4 Salisilaldehite ait IR spektrumu

4.10 Camsı Karbon Elektrotun Benzo[c]sinnolin (BCC) ile Modifikasyonu

Moleküllerin yüzeye tutunduklarının en karakteristik göstergesi CV deneyi sonucunda gözlenen Şekil 4.5'teki derivatizasyon eğrisidir. Bu modifikasyon ile aşağıdaki tek tabaka modifiye yüzeylerinin oluşması sağlanmaktadır.



Şekil 4.5 1 mM BCC-DAT' ın 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde GC yüzeyinde indirgenmesi ve GC yüzeyinin modifikasyonu. $v=0,2$ V/s. Ag/Ag^+ (0.01 M) referans elektroduna karşı (İşbir *et al.* 2005)



Şekil 4.6 Benzo[c]sinnolin (BCC) moleküllerinin camsı karbon elektrodu (GC) yüzeyine tutunduğunu gösteren şematik gösterim (İsbir *et al.* 2005)

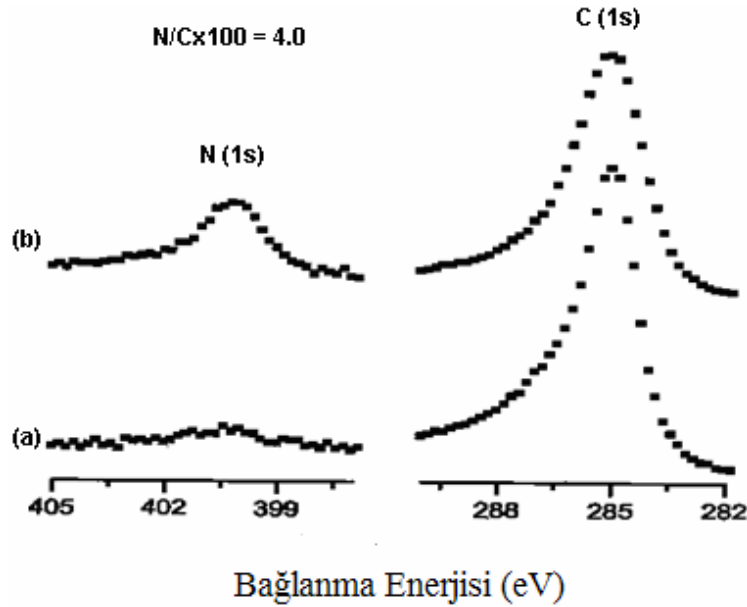
Şekil 4.6’da BCC moleküllerinin GC elektrodunun yüzeyine radikalik atak sonucunda kovalent C–C bağı ile bağlandığı gösterilmiştir.

Buna göre CV deneyinde ilk çevrimde elde edilen indirgenme piki BCC-DAT molekülünün bir elektron alarak indirgenip radikale dönüşmesi ve bu radikallerin de temiz GC yüzeyine atak yaparak kovalent bağlandığını göstermektedir.

Voltamogramda görülen ve akım şiddeti çok yüksek olmayan ikinci pik ise normalde yüzey modifikasyonlarında çok fazla gözlenen bir pik değildir. Bu pikin pinhole denen yüzeydeki boşluklara ortamdaki radikallerin atak yapmasından ya da birinci modifikasyondan sonra yüzeye tutunan BCC moleküllerine ortamdaki BCC radikallerinin atak yapması sonucu ikinci bir tabaka oluşturmamasından dolayı meydana geldiği düşünülmüştür. Görüldüğü üzere ikinci ve üçüncü çevrimlerden itibaren pinholler kapanmış ve yüzeyin kaplanması sonucu artık radikallerin yüzeyde indirgenmesinin mümkün olmadığından herhangi bir indirgenme eğrisi gözlenmemiştir.

4.11 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Yüzey Karakterizasyonu

İncelenen modifiye yüzeyde ve temiz GC yüzeyinde bulunan C ve N elementinin bağlanma enerjileri ile enerji diyagramındaki piklerin yerleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra yüzeydeki elementel N/C oranı hesaplanmıştır. N/C oranı hesaplanırken N(1s) pikinin altındaki toplam alan, C(1s) pikinin altındaki toplam alana bölünüp, 100 ile çarpılmış ve yüzde oranına geçilmiştir. Temiz ve parlatılmış yüzeydeki N/C oranı yaklaşık ~0 olarak bulunurken, BCC-modifiye-GC yüzeyindeki N/C oranı 4,0 olarak bulunmuştur. XPS deneyleri sonucunda temiz GC ve BCC-GC yüzeylerine ait ve C ve N piklerini içeren spektrumlar ve karşılaştırmaları Şekil 4.7’de verilmiştir. Spektrumlar deney verileri kullanılarak Origin 7.0 programı yardımıyla çizdirilmiştir.



Şekil 4.7. a Temiz ve parlatılmış camı karbon elektrot yüzeyinde C(1s) ve N(1s) piklerini gösteren XPS spektrumu b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyinde C(1s) ve N(1s) piklerini gösteren XPS spektrumu

4.12 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Yüzey Karakterizasyonu

BCC-GC modifiye yüzeyi hazırlandıktan sonra yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Deneyler dönüşümlü

voltametrinde de redoks probu olarak kullanılan 2 mM'lık $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleks redoks sisteminde gerçekleştirilmiştir.

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks sistemi kullanılarak yüzeydeki BCC moleküllerinin kovalent olarak bağlı olduğu GC yüzeyi ile temiz ve parlatılmış GC yüzeyindeki Nyquist grafikleri (düzlem impedans grafikleri) karşılaştırılmıştır. Temiz GC ve BCC-modifiye-GC'nin deneysel olarak Nyquist eğrileri elde edildikten sonra bu eğrilerle birebir örtüşmesi kaydıyla Gamry Ref 300 cihazına ait EIS300 yazılımında simülasyonları yapılmıştır. Yapılan simülasyonlar üç farklı deney için tekrarlanmıştır. Bu simülasyonlar sonucunda bulunan R_{ct} değerlerinin aritmetik ortalaması alınmıştır. Buradan bulunan teorik eğri parametrelerinden modifiye yüzeye ait yük aktarım direnci (R_{ct}), temiz GC yüzeyine ait yük aktarım direnci; (R_{ct}^0) bulunmuştur. Bu yük aktarım

direnç değerleri sırası ile 108 k Ω ve 10 Ω olarak belirlenmiştir. Daha sonra GC yüzeyinin BCC molekülleri ile kaplanma yüzdesi (θ) ile standart hız sabiti (k_0) hesaplanmıştır. Buna göre yüzeyin kaplanma oranı $\theta=99,9910$ olarak bulunmuştur. Buradan da anlaşılacağı üzere yüzey % 99,9910 oranında BCC molekülleri ile kaplanmıştır. Temiz GC için standart hız sabiti $k_0=1,87 \times 10^{-3}$ olarak bulunurken, BCC-GC için $k_0=1,74 \times 10^{-8}$ olarak hesaplanmıştır.

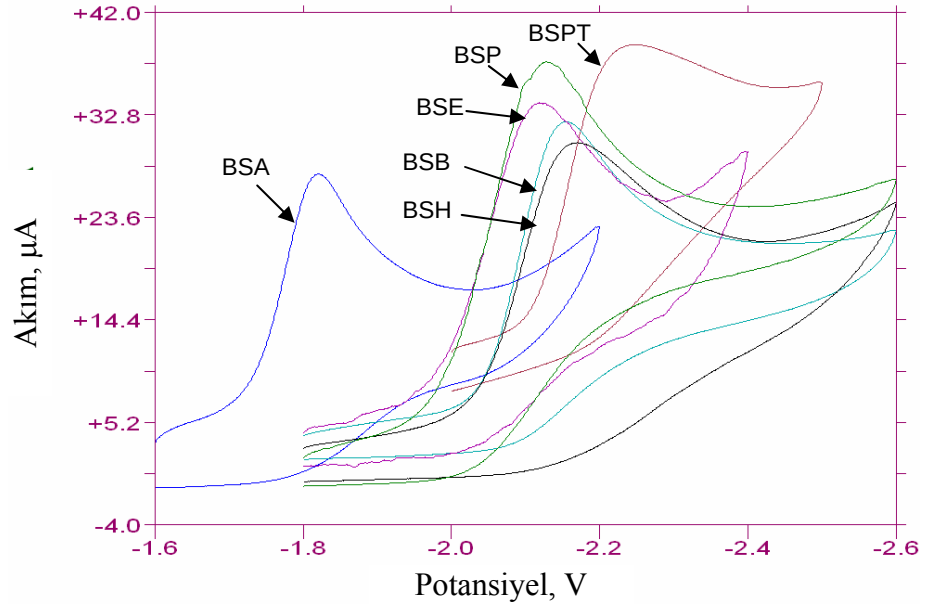
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Podandların İndirgenmesi

Schiff bazı yapısında olan dibenzo-bis-imino podandların sulu ortamda ve damlayan cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme piklerinin tekrarlanabilir voltamogramlar vermediği gözlenmiştir. Voltamogramlarda gözlenen tekrarlanabilirliğin düşük olma sebebi sulu ortamlarda yapıdaki imin ($C=N$) grubunun kolayca hidroliz olmasıdır. Podandların cıva elektrotta su ve asetonitril ortamlarındaki, camısı karbon elektrotta ise sulu ortamdaki indirgenmeleri araştırılmıştır. Her iki elektrotta da belirtilen ortamlarda indirgenme piklerinin tekrarlanabilirliğinin olmadığı gözlenmiştir.

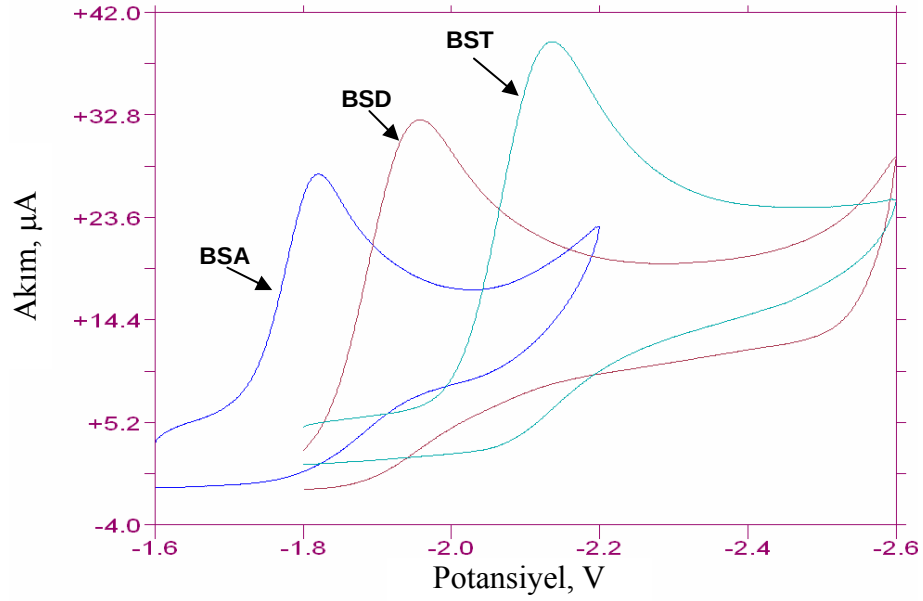
İmin grubu içeren bu podandlarla 0,1 M TBATFB destek elektrolit bulunduran asetonitril ortamında çalışılmış, camısı karbon çalışma elektrodu yüzeyinde tek elektronlu değerlendirilebilir bir indirgenme pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Deneysel hata sınırları göz önüne alındığında, birbirinden farklı yapıda olan bu moleküllerin indirgenme potansiyellerinin yaklaşık $-1,8$ V ile $-2,2$ V arasında olduğu görülmüştür.

Çalışılan podandların 1 mM çözeltilerinin asetonitril ortamında 0,1 V/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.1-5.3'te görülmektedir. Şekillerde yapı bakımından benzerlik gösteren podandların voltamogramları üç farklı gruplandırma yapılarak verilmiştir. BSA podandı referans olarak göz önünde tutulmuş ve değerlendirmeler bu şartlar altında yapılmıştır.



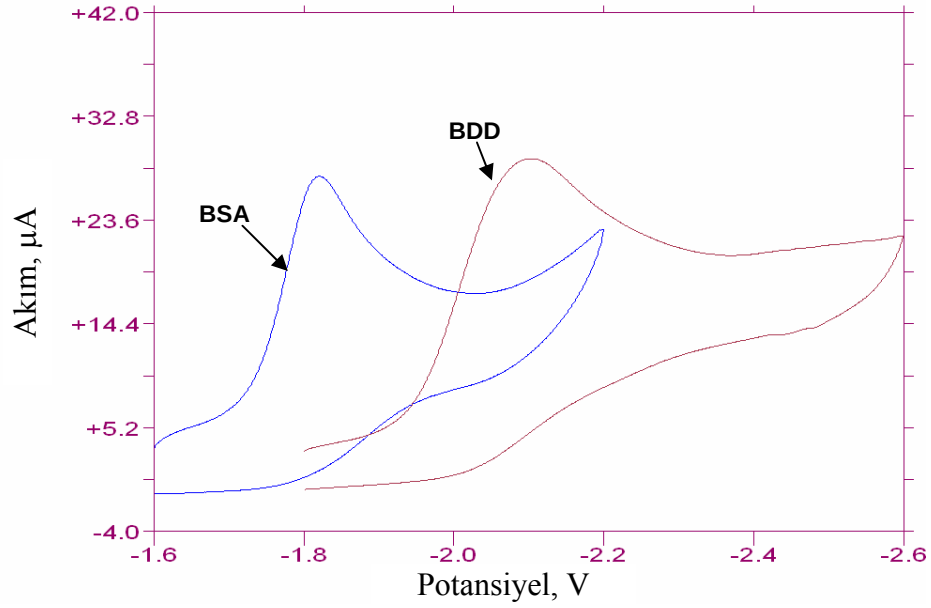
Şekil 5.1 BSA ve alkil grupları içeren BSB, BSE, BSP, BSPT ve BSH podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

Şekil 5.1’de görüldüğü üzere BSA podandı dışında diğer alkil zinciri bulunduran podandlar birbirine yakın pik potansiyellerinde indirgenmektedir. Buna göre BSA maddesindeki imin grupları arasında $-\text{CH}_2$ grubunun olmaması bu podanda ait elektron aktarım aktivasyon enerjisini düşürerek indirgenmesini kolaylaştırmış ve diğer podandlardan daha pozitif potansiyelde indirgenmesine sebep olmuştur. BSE, BSP, BSB, BSPT, BSH podandlarında ise yapılarının temelde aynı olması ve her bir podandın kendinden sonraki podand ile tek bir $-\text{CH}_2$ fazlası olmasının elektron aktarım hızlarında ve pik kaymalarında belirgin bir fark yaratmadığı düşünülmektedir.



Şekil 5.2 BSA, poliamin BSD ve BST podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

Şekil 5.2’de görüldüğü üzere BSA, BSD ve BST poliamin podandları birbirinden oldukça farklı pik potansiyellerinde indirgenmektedir. Podandların indirgenmelerindeki bu farklılık; yapılarda bulunan imin grupları arasında $-\text{NH}$ grubunun bulunması veya bulunmaması ile ilişkilendirilebilir. Buna göre BSA maddesindeki imin grupları arasında $-\text{NH}$ grubunun olmaması bu podanda ait elektron aktarım aktivasyon enerjisini düşürerek indirgenmesini kolaylaştırmış ve diğer podandlardan daha pozitif potansiyelde indirgenmesine sebep olmuştur. Ancak BSD bileşiğinde imin grupları arasında iki tane $-\text{NH}$ grubunun olması elektron aktarım aktivasyon enerjisini düşürerek tek $-\text{NH}$ grubu bulunduran BST podandından daha pozitif bölgede indirgenmesini sağlamıştır.



Şekil 5.3 BSA ve polieter BDD podandlarının 1×10^{-3} M konsantrasyonunda (0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde) GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

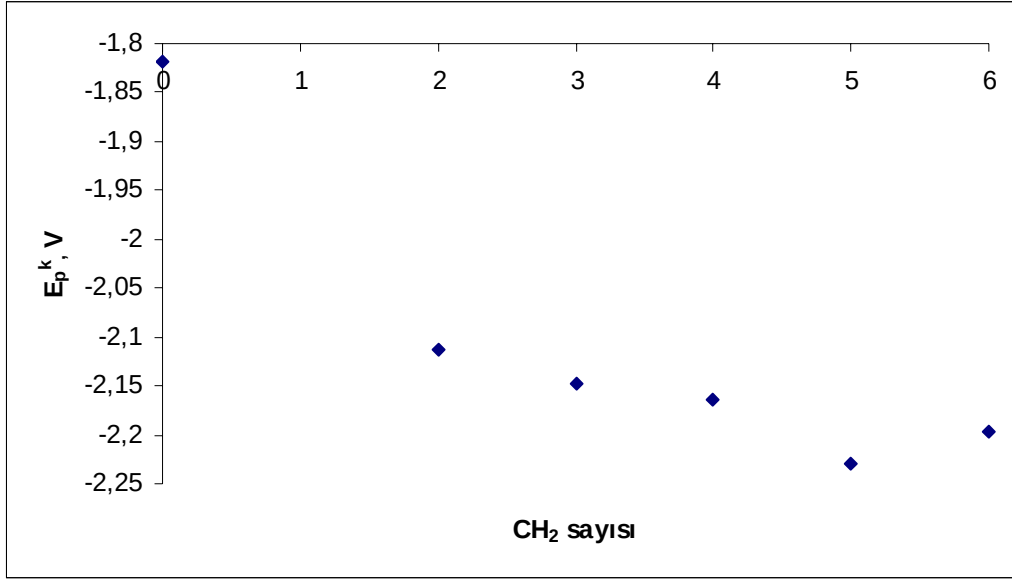
Şekil 5.3'te görüldüğü üzere BSA ve bir polieter bileşiği olan BDD podandları birbirinden oldukça farklı pik potansiyellerinde indirgenmektedir. Podandların indirgenmelerindeki bu farklılık; yapılarda bulunan imin grupları arasındaki yapıda oksijen atomunun bulunması veya bulunmaması ile açıklanabilir. Buna göre BSA maddesindeki imin grupları arasında oksijen olmaması bu podanda ait elektron aktarım aktivasyon enerjisini düşürerek indirgenmesini kolaylaştırmış ve diğer podandlardan daha pozitif potansiyelde indirgenmesine sebep olmuştur. BDD bileşiğinde imin grupları arasındaki yapıda iki tane oksijen olması elektron aktarım aktivasyon enerjisini arttırarak BSA podandından daha negatif bölgede indirgenmesini sağlamıştır. Podandlar ve indirgenme potansiyelleri ile pik akımları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çalışılan podandların indirgenme potansiyelleri ve pik akımları

PODAND	E_p (V)	i_p (10^5)(A)
BSA	$-1,819 \pm 0,010^*$	$2,263 \pm 0,187^*$
BSE	$-2,112 \pm 0,023^*$	$2,513 \pm 0,101^*$
BSP	$-2,147 \pm 0,015^*$	$2,833 \pm 0,248^*$
BSB	$-2,165 \pm 0,018^*$	$2,874 \pm 0,160^*$
BSPT	$-2,229 \pm 0,004^*$	$2,982 \pm 0,313^*$
BSH	$-2,196 \pm 0,013^*$	$2,765 \pm 0,330^*$
BST	$-2,138 \pm 0,015^*$	$3,312 \pm 0,154^*$
BSD	$-1,956 \pm 0,022^*$	$2,174 \pm 0,391^*$
BDD	$-2,098 \pm 0,018^*$	$2,364 \pm 0,428^*$

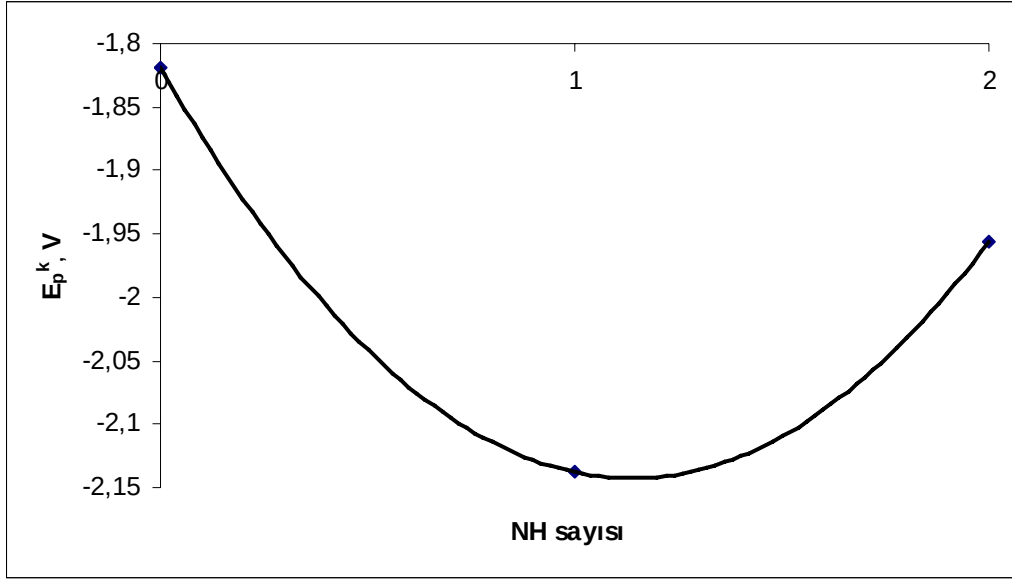
*4 deney için standard sapma

Şekil 5.4'te görüldüğü üzere BSE (iki CH_2 'li), BSP (üç CH_2 'li), BSB (dört CH_2 'li), BSPT (beş CH_2 'li) ve BSH (altı CH_2 'li) podandlarının yapısındaki iki adet imin grubu arasında bulunan CH_2 sayısına karşı katodik pik potansiyel (E_p^k) değerleri grafiğe geçirilmiştir. Buna göre iki imin grubu arasındaki $-CH_2$ toplam sayısı arttıkça katodik pik potansiyellerin negatif değerlere doğru kaydığı yani daha fazla CH_2 grubuna sahip podandın elektron aktarım aktivasyon enerjisini arttırarak indirgenmeyi zorlaştırdığı gözlenmiştir.



Şekil 5.4 BSE, BSP, BSB, BSPT ve BSH podanlarının yapısında bulunan CH₂ toplam sayısının, yapısında CH₂ bulundurmeyen ve referans olarak kabul edilmiş BSA podandı ile pik potansiyelleri bakımından karşılaştırılması (CH₂-E_p^k grafiği)

Şekil 5.5'te ise BST (tek NH'lı) ve BSD (iki NH'lı) podandlarının yapısındaki iki adet imin grubu arasında bulunan NH toplam sayısı, katodik pik potansiyel (E_p^k) değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğe göre iki imin grubu arasındaki -NH toplam sayısı arttıkça katodik pik potansiyellerin pozitif değerlere doğru kaydığı yani daha fazla NH grubuna sahip podandın elektron aktarım aktivasyon enerjisinin düşürerek indirgenmeyi kolaylaştırdığı gözlenmiştir.



Şekil 5.5 BST (tek NH'lı) ve BSD (iki NH'lı) podanlarının yapısında bulunan NH toplam sayısının, yapısında NH bulundurmayan ve referans olarak kabul edilmiş BSA podandı ile pik potansiyelleri bakımından karşılaştırılması (NH- E_p^k grafiği)

Her iki grafikten de anlaşılacağı üzere podandların yapısında bulunan imin grupları arasındaki $-CH_2$, $-NH$ ve $-O-$ gibi grupların elektron aktarım aktivasyon enerjisi üzerinde belli bir etkileri mevcuttur. Bu da elektrokimyasal indirgenmenin kolaylaşması ya da zorlaşması hususunda etkindir. İndirgenmenin kolaylaşması veya zorlaşması durumu ise elde edilen voltamogramlardaki katodik pik potansiyel değerlerindeki değişimlerden anlaşılmaktadır.

5.2 Podandların Elektrot Reaksiyonlarında n ve D Hesaplanması

Podandların elektrot reaksiyonları ile ilgili olarak aktarılan elektron sayısı, n ve difüzyon sabiti, D değerleri bulunmuştur. Bunun için Baranski ve arkadaşlarının (Baranski *et al.* 1985) geliştirdiği teknik ile n ve D tayini yapılmıştır. Ayrıca döner disk camsı karbon elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen hidrodinamik voltametri deneyleri ile n tayini olmak üzere iki farklı metot kullanılmıştır.

5.2.1 Baranski metodu ile n ve D hesabı

Baranski ve arkadaşları kronoamperometrik ölçümlere dayanarak bir elektrokimyasal reaksiyonun kaç elektronlu olduğunu bulmaya çalışmışlardır (Baranski *et al.* 1985). Bu metot akıma karşı zaman parametrelerinin değişimini içermekte olup deneyler bir mikro elektrot ile ultra mikro elektrot yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Aktarılan elektron sayısının bilinmesi (n sayısı) bir elektrot reaksiyonunda kinetik verilerin ve mekanizmanın elde edilmesi için gereklidir.

Tersinir reaksiyonlarda n sayısı (aktarılan elektron);

1. CV'den elde edilen anodik ve katodik piklerin potansiyel farkından faydalanılarak hesaplanabilir.
2. DC polarografide damlayan cıva elektrotta meydana gelen reaksiyona ait difüzyon katsayısı biliniyorsa difüzyon kontrollü akım eşitliğinden hesaplanabilir.
3. Aktarılan elektron sayısı kulometri metodu ile de hesaplanabilir.

Yukarıda anlatılan metotlarda meydana gelebilecek IR düşmesi ve çözücü etkisi aktarılan elektron sayısının hesaplanmasında problem yaratabilir. Bu yüzden bu tez çalışmasında alternatif olarak farklı iki metot kullanılmıştır. Bu metotlar belirtildiği üzere Baranski metodu ve RDE'den ibarettir.

1. n sayısı hesaplanması Baranski metodu ile Cottrell eğimleri ve diğer parametreler kullanılarak Baranski eşitliğinden bulunmuştur.
2. n sayısı hesaplanması döner disk elektrodu (RDE) kullanılarak hidrodinamik voltametri ile de yapılabilir. Bu konuyla ilgili detaylı bilgi ve yorumlar bölüm 3.10 ve bölüm 5.2.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bu çalışmada karbon mikroelettrot (ME) ve çapı $\sim 10 \mu\text{m}$ olan bir camlı karbon ultra mikro elektrot (GCUME) kullanılmıştır. Bu şekilde hem reaktantın difüzyon katsayısı;

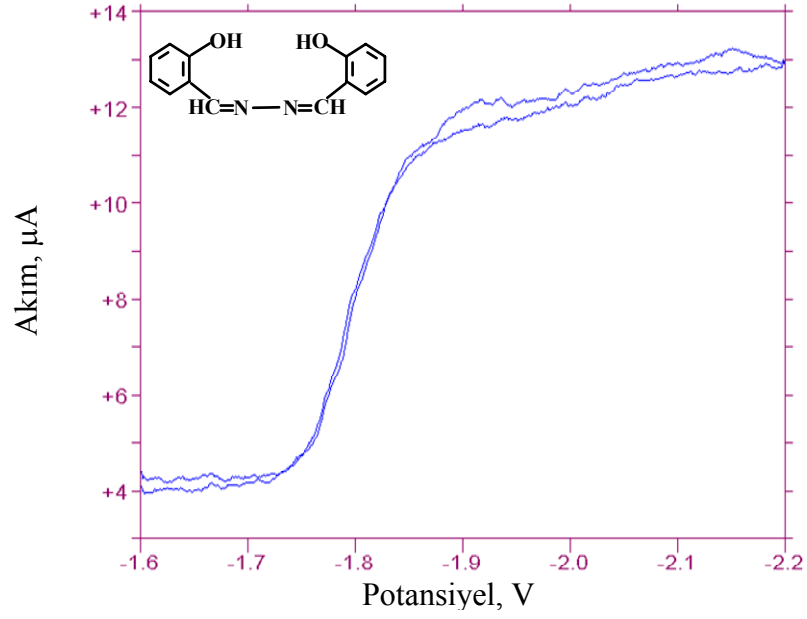
D hem de hızlı bir elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı yani n hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında Baranski ve arkadaşlarının kronoamperometri ölçümlerine dayanan metot kullanılarak elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Bunun için öncelikle n ve D değerleri tespit edilecek madde ile ferrosen gibi bir standard maddenin mikro elektrot kullanılarak kronoamperometrik Cottrell eğimleri bulunmuştur. Daha sonra maddenin ve standardın ultramikro elektrottaki sınır akımları ölçülerek eşitlik (5.1) ve (5.2)'den n ve D değerleri hesaplanmıştır.

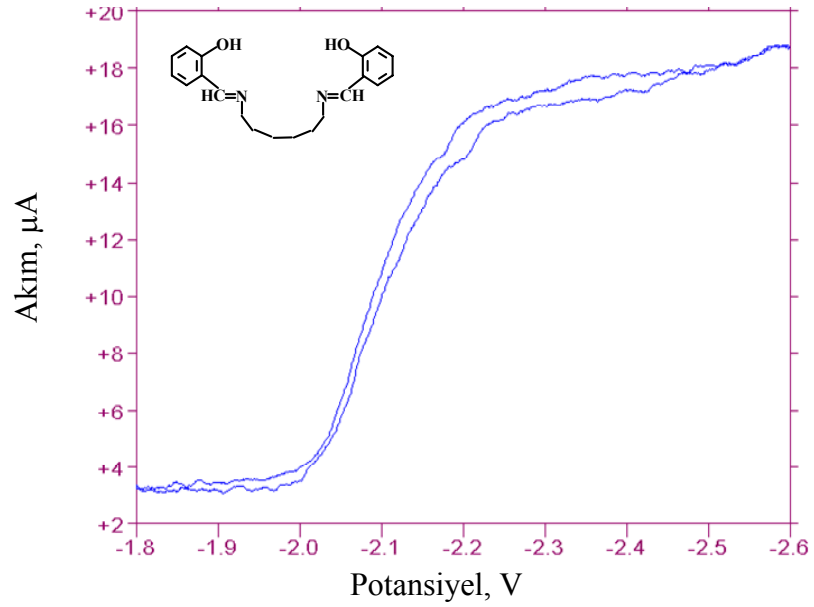
$$n = \frac{n_s S_s^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad (5.1)$$

$$D = \frac{D_s S_s^2 i^2}{S^2 i_s^2} \quad (5.2)$$

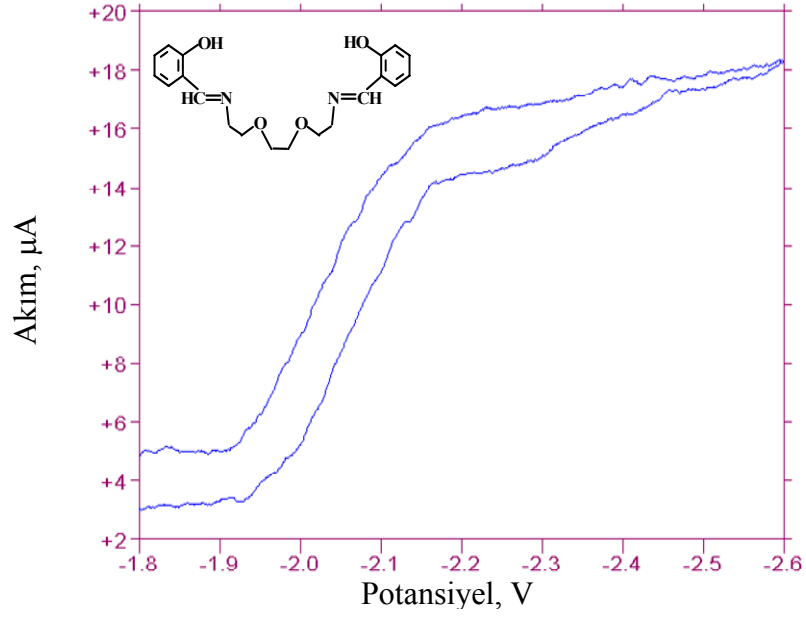
Bu eşitliklerde n , S , C , i ve D sırasıyla maddenin; aktarılan elektron sayısı, Cottrell eğimi, konsantrasyonu (mol/cm^3), UME'deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. n_s , S_s , C_s , i_s ve D_s ise sırasıyla standardın; aktarılan elektron sayısı, Cottrell eğimi, konsantrasyonu (mol/cm^3), UME'deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. Podand bileşikleri olan BSA, BSH, BST ve BDD molekülleri için UME ile elde edilen voltamogram ve sınır akımı Şekil 5.6-Şekil 5.9'da verilmiştir.



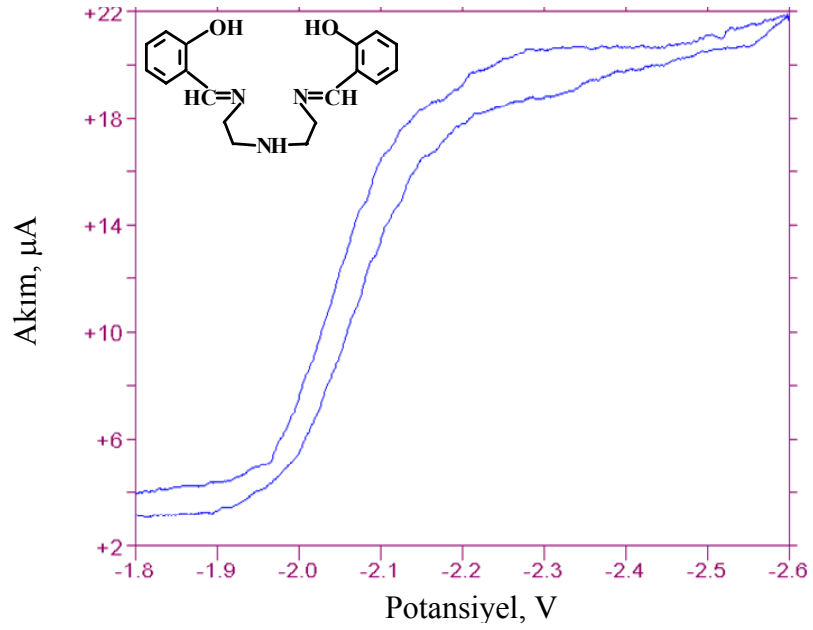
Şekil 5.6 1×10^{-3} M BSA podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve ultramikro camı karbon elektrot ile verdiği CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)



Şekil 5.7 1×10^{-3} M BSH podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)

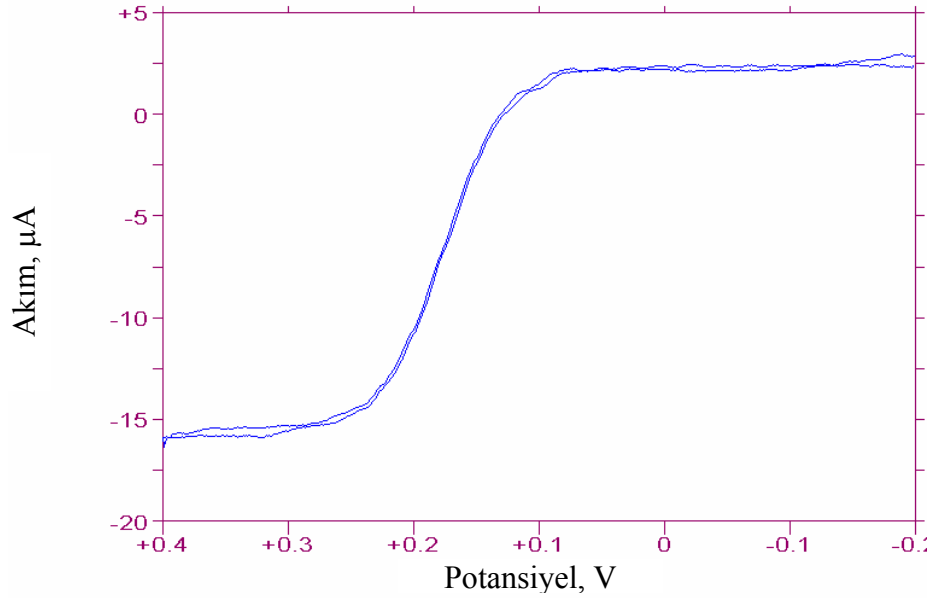


Şekil 5.8 1×10^{-3} M BST podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)



Şekil 5.9 1×10^{-3} M BDD podandının 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camı karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramları. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)

Ayrıca tüm moleküllerin n ve D değerlerinin hesaplanmasında referans olarak kullanılan ferrosen bileşiğinin UME’de verdiği CV voltamogramı ve sınır akımları da sırasıyla Şekil 5.10’da görülmektedir.



Şekil 5.10 1×10^{-3} M ferrosen bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve camsi karbon ultramikro elektrot (UME) ile verdiği CV voltamogramı. $v = 0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)

Kendi aralarında sınıflandırdığımız podand gruplarının her birinden birer podand seçilerek sırasıyla BSA, BSH, BST ve BDD olmak üzere toplam dört adet podand molekülü için benzer deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları Bölüm 4’te ayrıntılı olarak verilmiştir. Farklı deneylerden elde edilen Cottrell eğimleri ve UME sınır akımlarının ortalaması alınarak standard sapmaları hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan n ve D değerlerinin de standard sapmaları hesaplanmıştır.

İncelenen moleküllerin ve standard maddenin (ferrosen), kronoamperometri (CA) ve UME çalışmaları sonucunda elde edilen Cottrell eğimleri, UME sınır akımları, n ve D değerleri ile bunların standard sapmaları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Çizelge 5.2’den görüldüğü gibi podandların BSA, BSH, BST ve BDD olmak üzere dört tanesinde indirgenme reaksiyonunda mol başına aktarılan elektron sayısı 1 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2 Bazı podandların elektrot reaksiyonlarında n ve D değerleri

Madde	Cottrell Eğimi (S)	UME sınır akımı (i, A)	Aktarılan e ⁻ sayısı (n)	Difüzyon katsayısı (D, cm ² /s)
BSA	6,300±0,200×10 ⁻⁴ *	1,179±0,002×10 ⁻⁸ *	0,87±0,08*	0,480×10 ⁻⁵ ±0,670×10 ⁻⁶ *
BSH	8,934±0,110×10 ⁻⁴ *	1,648±0,050×10 ⁻⁸ *	1,25±0,07*	1,880×10 ⁻⁵ ±6,220×10 ⁻⁶ *
BST	7,531±0,598×10 ⁻⁴ *	2,047±0,110×10 ⁻⁸ *	0,72±0,09*	2,070×10 ⁻⁵ ±3,250×10 ⁻⁶ *
BSD	1,022±0,090×10 ⁻³ *	1,760±0,230×10 ⁻⁸ *	1,43±0,05*	2,850×10 ⁻⁵ ±3,680×10 ⁻⁶ *
Ferrosen	8,146±0,330×10 ⁻⁴ *	1,717±0,200×10 ⁻⁸ *	1	1,700×10 ⁻⁵ ±5,570×10 ⁻⁷ *, ^a

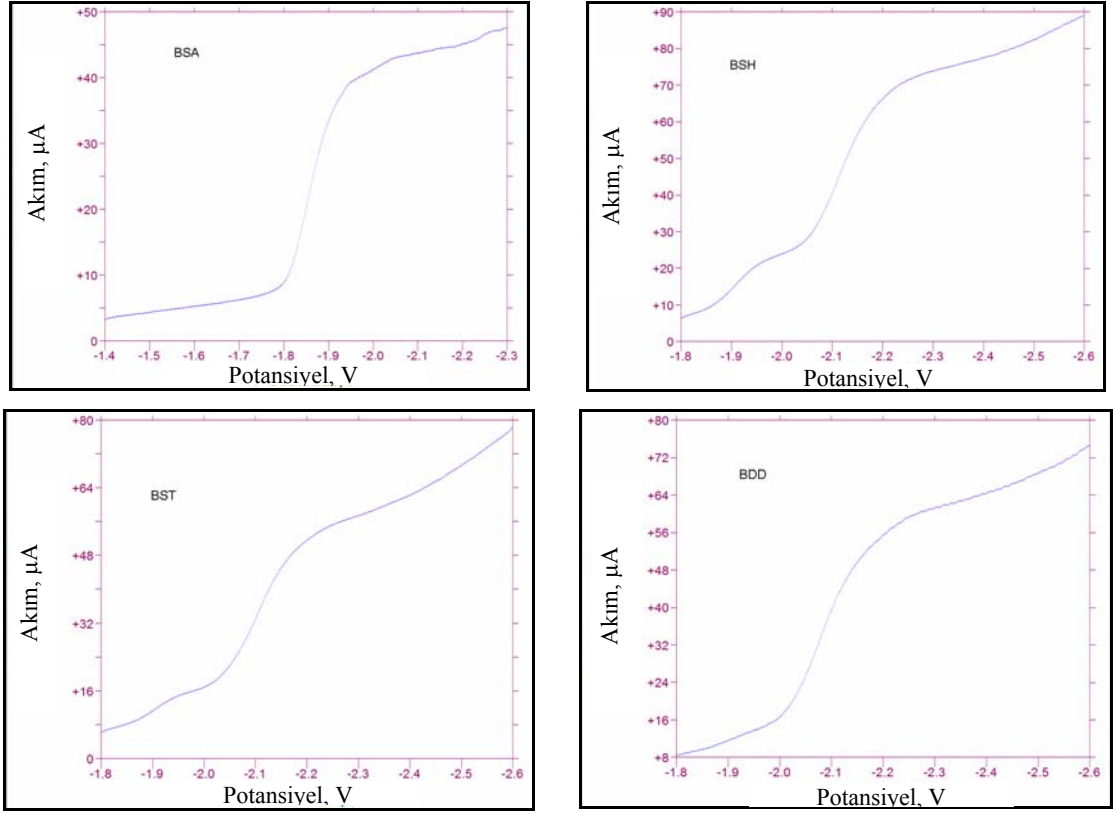
* Dört deney için hesaplanan standard sapma

^a Bard and Faulkner 2001, kendi deneylerimiz sonucunda bulunan değer.

5.2.2 Hidrodinamik voltametri tekniği ile döner disk elektrodu (RDE) kullanarak podandlara ait aktarılan elektron sayılarının (n) ve indirgenme kinetik parametrelerinin hesaplanması

Hidrodinamik voltametri tekniği kullanılarak döner disk camı karbon elektrotta (RDEGC) BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının aktarılan elektron sayısı (n) hesaplanmıştır. Buna göre her bir podandın asetonitrilde (0,05 M TBATFB destek elektroliti içeren) 1×10⁻³ M'lık çözeltisi hazırlandıktan sonra deneyler 0,1 V/s tarama hızında ve podandların daha önce dönüşümlü voltametri deneylerinin yapıldığı potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir.

Bunun için BSA podandı için -1,4 V ile -2,3 V arasında ve BSH, BST ve BDD podandları içinse -1,8 V ile -2,6 V potansiyel aralıklarında döner disk elektrot kullanılarak voltamogramları alınmıştır. Şekil 5.11'deki voltamogramlardan görüldüğü üzere her bir maddeye ait bir sigmodial (kararlı hâl) indirgenme eğrisi mevcuttur. Bu indirgenme eğrilerinden faydalanılarak akım değerleri bulunmuştur. Bu akım değerlerinden de dönme hızları da kullanılarak 1/i'ye karşı 1/(ω)^{1/2} grafikleri çizilmiştir. Teknikle ilgili hesaplamalar ve ayrıntılar ilerleyen kısımlarda BSA maddesi üzerinde detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 5.11 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait döner disk elektrot kullanılarak alınan voltamogramlar. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

BAS100B cihazından doğrudan okunan ve podandlara ait olan akım değerleri döner disk elektrot için geçerli olan Levich eşitliğinde yerine konarak ve diğer parametreler de eşitlik 5.3'te yerine yazılarak podandlara ait aktarılan elektron sayıları hesaplanmıştır.

$$i = 0,62nFACD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte i , akım ve birimi amper (A); F , Faraday sabiti ve birimi C/mol; A , elektrodun yüzey alanı ve birimi cm^2 ; C , çözelti konsantrasyonu ve birimi mol/ cm^3 ; D , difüzyon sabiti ve birimi cm^2/s ; v , tarama hızı ve birimi cm^2/s ; ω , dönme hızı ve birimi ise rpm olarak alınarak buradan n (aktarılan elektron) sayıları hesaplanmıştır. Eşitlikte ω 'nın birimi rps'e çevrildikten sonra kullanılmıştır. n sayısı bulunurken ferrosen ile yapılan deneylerden hesaplanan elektrodun gerçek alanı (A) kullanılmıştır.

Gerçek alanı bulmak için elektron aktarım sayısının yani $n=1$ olduğu bilinen ferrosen maddesi kullanılmıştır. Ferrosen maddesine ait ve döner disk elektrodu kullanılarak

yapılan hidrodinamik voltametri deneyi sonucunda bulunan akım (i), $n=1$ olarak bilinen aktarılan elektron sayısı, faraday sabiti $F=96485$ C/s, çözelti konsantrasyonu $C=1 \times 10^{-3}$ mol/cm³, tarama hızı $v=0,2$ V/s, difüzyon katsayısı $D=1,7 \times 10^{-5}$ cm²/s, dönme hızı $\omega=400$ rpm Levich eşitliğinde yerine konarak camı karbon elektrodun gerçek yüzey alanı hesaplanmıştır. Bu deney dört defa tekrar edilerek gerçek alan standart sapması ile beraber $A=0,254 \pm 0,002$ cm² olarak bulunmuştur. Bulunan bu gerçek alan değeri elektron aktarım sayısı hesaplamaları için kullanılan Levich eşitliğinde yerine yazılarak kullanılmıştır.

400 rpm dönme hızı ve 0,1 V/s tarama hızında 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamında gerçekleştirilen RDE deneyleri sonucunda elde edilen voltamogramlardan $E_{1/2}$, yarı dalga potansiyeli ve i_l , pik akım şiddeti ile UME deneylerinden Baranski metodu ile daha önceden hesaplanan D , difüzyon katsayıları ve eşitlik 5.3 kullanılarak yapılan deneylerden yola çıkılarak Levich eşitliğine göre hesaplanan n , elektron aktarım sayıları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait UME'den bulunan difüzyon katsayıları ve Levich eşitliğinden bulunan aktarılan elektron sayıları

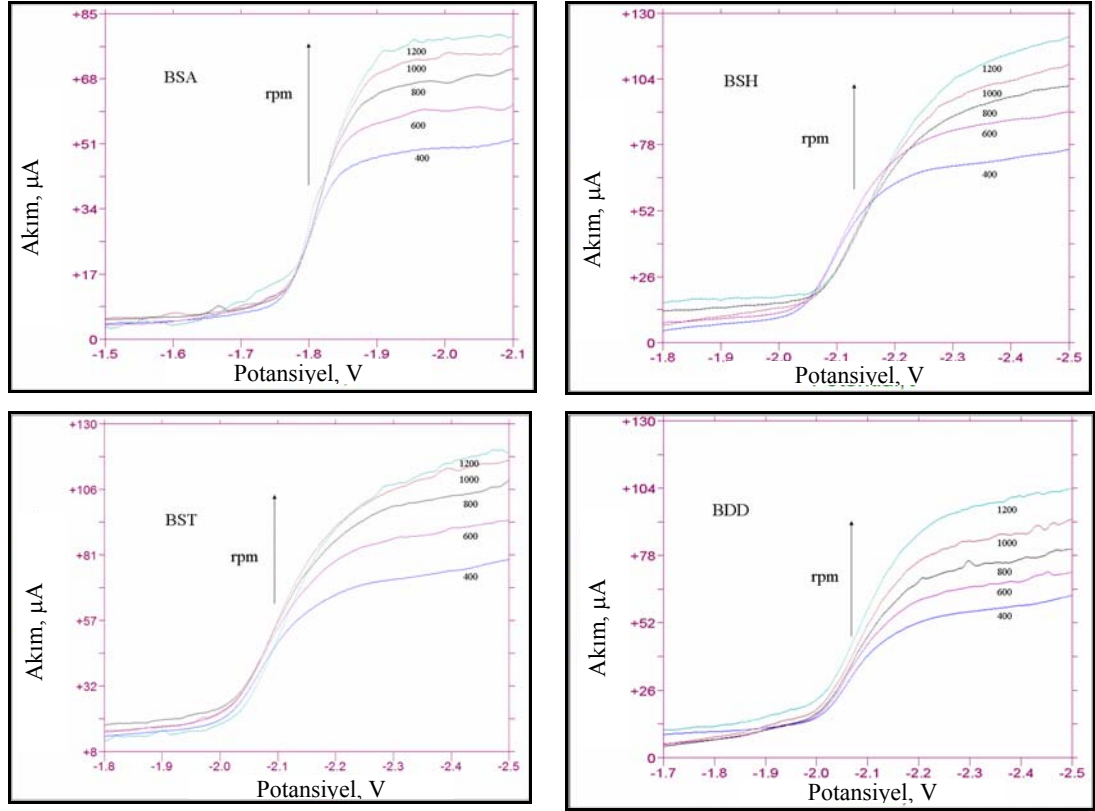
	$E_{1/2}$ (V)	$i_l \times 10^5$ (A)	D (cm ² /s)	n
BSA	-1,851	4,422	$0,480 \times 10^{-5} \pm 0,670 \times 10^{-6} *$	$1,30 \pm 0,002$
BSH	-2,127	5,438	$1,880 \times 10^{-5} \pm 6,220 \times 10^{-6} *$	$0,80 \pm 0,002$
BST	-2,110	5,088	$2,070 \times 10^{-5} \pm 3,250 \times 10^{-6} *$	$0,70 \pm 0,001$
BDD	-2,092	4,010	$2,850 \times 10^{-5} \pm 3,680 \times 10^{-6} *$	$0,45 \pm 0,001$
FERROSEN	—	6,370	$1,700 \times 10^{-5} \pm 5,570 \times 10^{-7} *, a$	$1,00 \pm 0,002$

* Üç deney için standart sapma

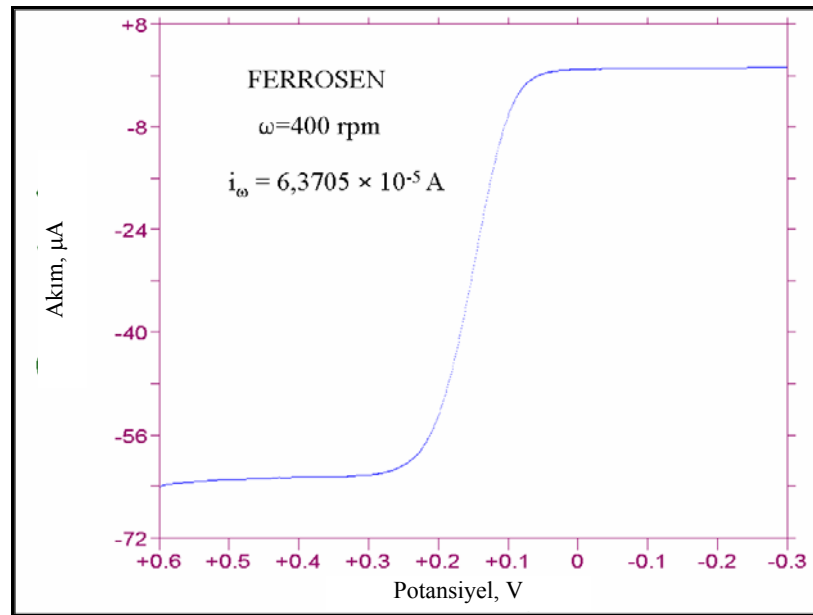
^a Bard and Faulkner 2001'den, yaptığımız UME deneylerinden bulunan değer.

Çizelge 5.3'ten görüldüğü üzere dört podand da bir elektron olarak indirgenmektedir.

Döner disk elektrodu ile yapılan deneylerde ise; BSA, BSH, BST ve BDD podandları ile ferrosen bileşiğinin 400, 600, 800, 1000 ve 1200 rpm olmak üzere beş farklı dönme hızında ve 0,1 V/s olmak üzere aynı tarama hızında CV voltamogramları alınmıştır. Her bir podand için beş farklı dönme hızında alınan bu CV voltamogramları üst üste karşılaştırılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmiştir.



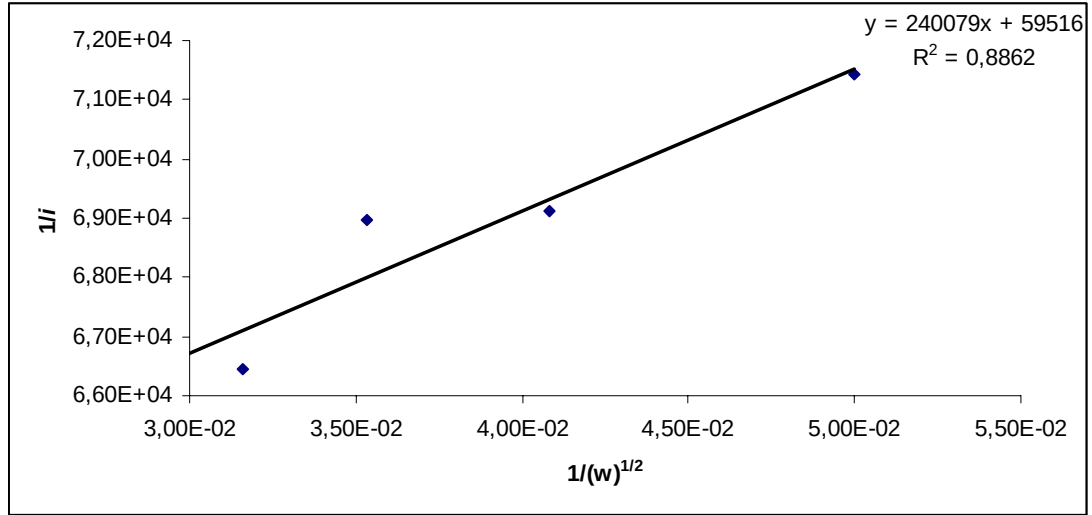
Şekil 5.12 BSA, BSH, BST, BDD maddelerine ait beş farklı dönme hızında alınan RDE voltamogramları. $\omega=400, 600, 800, 1000, 1200$ rpm. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



Şekil 5.13 Ferrosen maddesine ait beş farklı dönme hızında alınan RDE voltamogramları. $\omega=400, 600, 800, 1000, 1200$ rpm. $v=0,1$ V/s. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

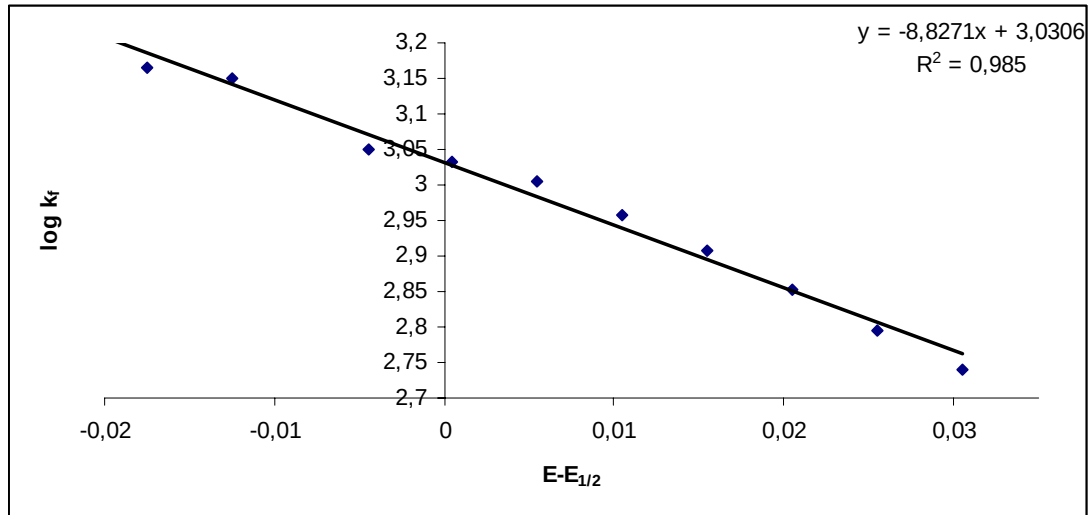
Daha sonra elde edilen akımlarla dönme hızları arasındaki değişimden faydalanılarak gerekli grafikler çizilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Döner disk elektrot kullanarak podandların asetonitril ortamında indirgenmelerine ait standard hız sabitleri (k^0) ve ayrıca aktarım katsayısı (α) değerleri de hesaplanmıştır.

Bunun için Kotecky-Levich eşitliği kullanılarak $1/i$ 'ye karşı $1/(\omega)^{1/2}$ grafikleri çizilmiştir. Kotecky-Levich grafikleri çizilirken her bir podand için voltamogramlarda görünen ve indirgenmenin gerçekleştiği voltamogramın yükselen kısmından alınan en az on potansiyeldeki akım değerleri, beş farklı dönme hızına karşılık grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.14'te BSA maddesi ile ilgili çizilen on tane Kotecky-Levich grafiğinden -1,772 V potansiyelindeki örnek olarak verilmiştir.



Şekil 5.14 BSA maddesine ait -1,772 V potansiyelindeki Kotecky-Levich grafiği

Bu grafiklerden bulunan kesim noktaları $1/i_k$ 'ya eşit olduğundan buradan i_k değerleri hesaplanmıştır. Örneğin yukarıdaki grafikten elde edilen kesim noktası değeri 59516'dır. Buradan i_k değeri $1,68022 \times 10^{-5}$ A olarak hesaplanmıştır. Bu şekilde toplam on tane i_k değeri elde edilmiştir. Daha sonra $i_k = FADk_f C$ eşitliğinde i_k değerleri yerine yazılarak k_f değerleri bulunmuştur. $k_f = k^0 e^{(-\alpha n/RT)(E-E_{1/2})}$ eşitliğinin her iki tarafının da logaritmasının alınması ile $\log k_f = \log k^0 - (\alpha n/2,303RT)(E-E_{1/2})$ eşitliği elde edilmiştir. $\log k_f$ ($E-E_{1/2}$) değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. $E-E_{1/2}$ değeri CV deneylerinden hesaplanmıştır. Şekil 5.15'te BSA maddesine ait $\log k_f$ ($E-E_{1/2}$) grafiklerinden bir tanesi örnek olarak verilmiştir.



Şekil 5.15 BSA maddesine ait $\log k_f$ - ($E-E_{1/2}$) grafiği

Bu grafiklerden bulunan kesim= $\log k^0$ 'a ve eğim= $(\alpha n/2,303RT)$ değerlerine karşılık geldiği için buradan k^0 ve α değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan k^0 ve α değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının Kotecky-Levich grafiklerinden bulunan eğim ve kesim noktalarından hesaplanan α ve k^0 değerleri

Madde	α	k^0
BSA	$0,52 \pm 0,02^*$	$1073 \pm 21^*$
BSH	$0,46 \pm 0,05^*$	$1198 \pm 23^*$
BST	$0,36 \pm 0,04^*$	$424 \pm 17^*$
BDD	$0,26 \pm 0,06^*$	$409 \pm 12^*$

*Üç deney ortalaması sonucu bulunan standart sapma

Çizelge 5.5'te ise UME kullanılarak CV tekniği ve CA tekniğinden bulunan Cottrell eğimleri kullanılarak hesaplanan n değerleri ile RDE tekniği ile ve CV yardımıyla bulunan camsı karbon elektrodun gerçek yüzey alanı (A) ve diğer parametrelerin Levich eşitliğinde kullanılması ile hesaplanan n değerleri karşılaştırılmıştır. n değerleri standart sapma değerleri de göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır.

Buna göre hem döner disk camısı karbon elektrodu hem de ultra mikro camısı karbon elektrodu kullanılarak hesaplanan n değerlerinin birbirine yakın olduğu ve hepsinin de 1'e eşit olduğu belirlenmiştir. Buradan da elektrot reaksiyon mekanizmasının tek elektronlu bir indirgenme sonucunda gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

Çizelge 5.5 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının UME ve RDE kullanılarak hesaplanan n değerlerinin karşılaştırılması

Madde	UME ile hesaplanan n sayısı	RDE ile hesaplanan n sayısı
BSA	$0,87 \pm 0,08^*$	$1,30 \pm 0,002^*$
BSH	$1,25 \pm 0,07^*$	$0,80 \pm 0,002^*$
BST	$0,72 \pm 0,09^*$	$0,70 \pm 0,001^*$
BDD	$1,43 \pm 0,05^*$	$0,45 \pm 0,001^*$
FERROSEN	1	$1,00 \pm 0,002^*$

* Üç ve dört deney sonrasında bulunan standart sapmalar

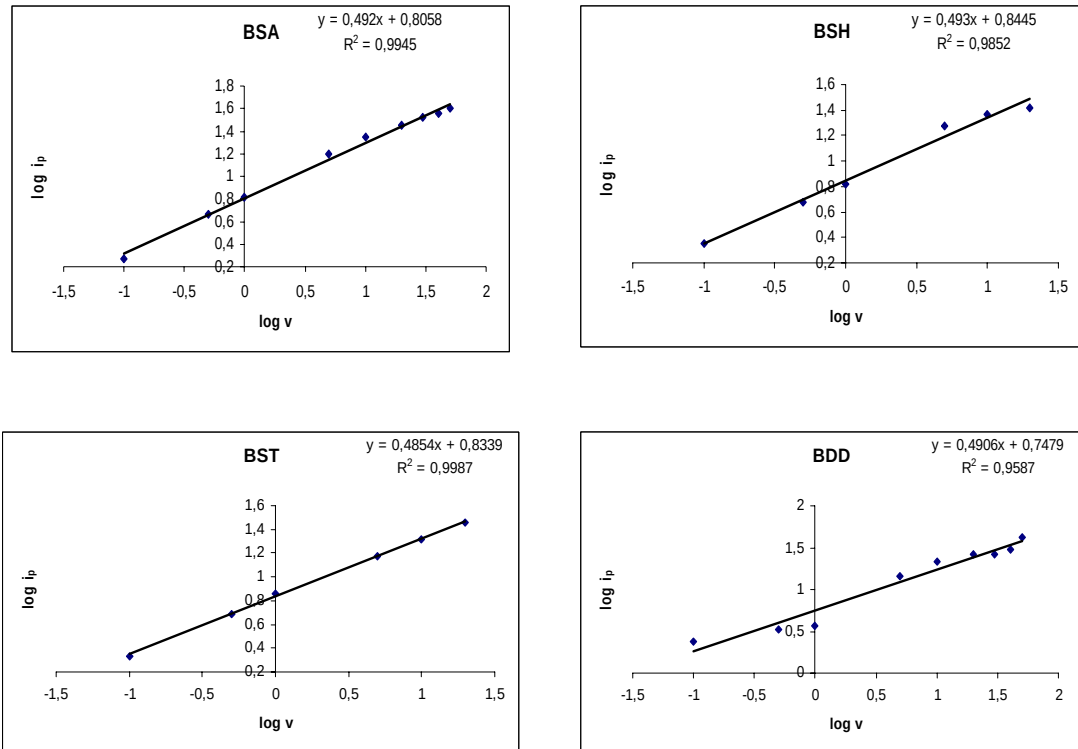
5.3 Podandların Adsorplanma Özellikleri

Elektrokimyasal sistemlerde çalışılan maddelerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi gereklidir. Adsorpsiyonun varlığı elektrot reaksiyonlarını doğrudan ya da dolaylı olarak etkilemektedir. Çoğu organik bileşik karbon elektrot yüzeyine oldukça kolay adsorbe olur. Elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olması durumunda difüzyon eşitlikleri ile ifade edilen elektrokimyasal davranışlardan sapmalar meydana gelir. Bundan dolayı elektrokimyasal davranışları incelenen podandların camısı karbon elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin yüzeye adsorbe olup olmadığının anlaşılması önemlidir.

Ürün veya reaktantın elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olması durumunda difüzyon pikine ek olarak ön veya arka pik olarak adlandırılan bir adsorpsiyon piki gözlenir. Bu şartlar altında adsorpsiyonun varlığını incelemek, anlamak ve kanıtlamak oldukça kolaydır.

Diğer bir durum ise adsorpsiyonun zayıf olmasıdır. Bu durumda adsorpsiyon piki ile difüzyon piki üstüste çakışır. Bu yüzden de zayıf adsorpsiyon etkisini gösterecek bazı testlerin yapılması gerekir. Bunun için $\log i_p$ – $\log v$ ’ye karşı grafiğe geçirilerek bu grafiğin eğimi hesaplanır. Bu test, zayıf adsorpsiyon için en kolay, güvenilir ve doğru olan bir kalitatif kontrol şeklidir. Eğer ürün veya reaktant elektrot yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olmuş ise dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen CV voltamogramından okunan pik akımının şiddeti tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ ’nin $\log v$ ile değişiminden bulunan eğim 0,5’ten büyük olur (Bard and Faulkner 2001).

Çalışılan podandlara ait CV voltamogramlarından hiçbirinde bir ön pik veya arka pik gözlenmemiştir. Zayıf adsorpsiyonu test etmek için bu maddelerin $\log i_p$ – $\log v$ grafikleri ve bu grafiklerden elde edilen eğimler Şekil 5.16’te verilmiştir.



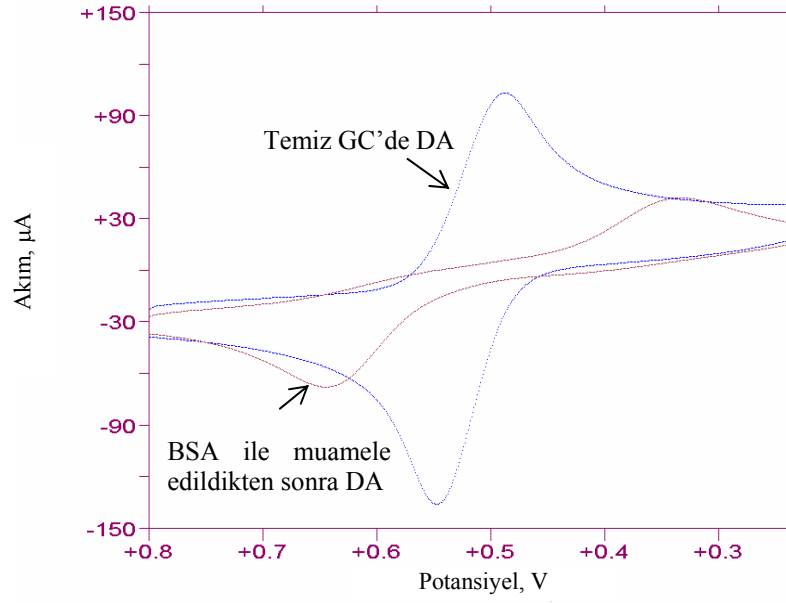
Şekil 5.16 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının CV voltamogramlarından elde edilen $\log i_p$ – $\log v$ grafikleri

Bu grafiklerin eğimleri Randles-Sevcik eşitliğinden beklendiği gibi 0,5'e çok yakındır. Dolayısıyla çalışılan podandların elektrokimyasal indirgenme piklerinin hiçbirinde podand molekülünün veya bunun indirgenme ürününün zayıf adsorpsiyonunun varlığı belirlenememiştir. BSA, BSH, BST ve BDD podandlarının elektrokimyasal indirgenme pikleri için adsorpsiyon testinden elde edilen eğim değerleri sırasıyla 0,4920; 0,4930; 0,4854 ve 0,4906 olarak hesaplanmıştır.

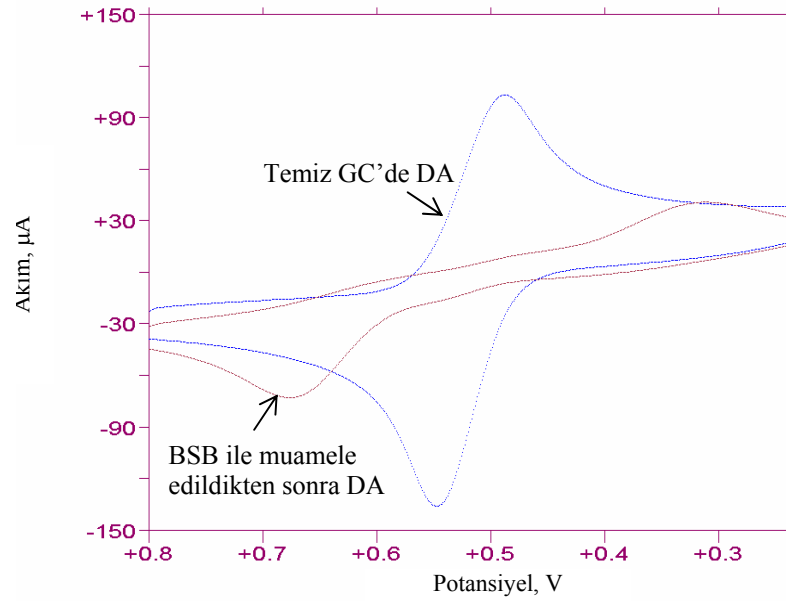
Deneysel çalışmalar kısmında da belirtildiği üzere her bir gruptan bir podand seçilerek (BSA, BSB, BST ve BDD) çoklu CV deneyleri sonrasında camı karbon elektrotta, 1 V/s tarama hızında oluşan indirgenme ürünlerinin yüzeye adsorbe olup olmadığını belirlemek amacıyla dopamin (DA) testi yapılmıştır. Buna göre maddelerin yüzeye adsorbe olduğu dopamine ait karakteristik tersinir piklerin birbirinden uzaklaşması ile yani ΔE_p potansiyel farklarının artması ile gözlenmiştir.

Anodik ve katodik pik farklarının podandların yapısı ile arasındaki ilişki yorumlanmaya çalışılmıştır. Buna göre dopamin molekülünün oldukça tersinir elektrokimyasal bir molekül olması ve elektrot yüzeyine çok iyi adsorbe olmasından dolayı yüzeyde olan herhangi bir değişiklik bu molekülün elektrokimyasal davranışı ile kolayca anlaşılabilir.

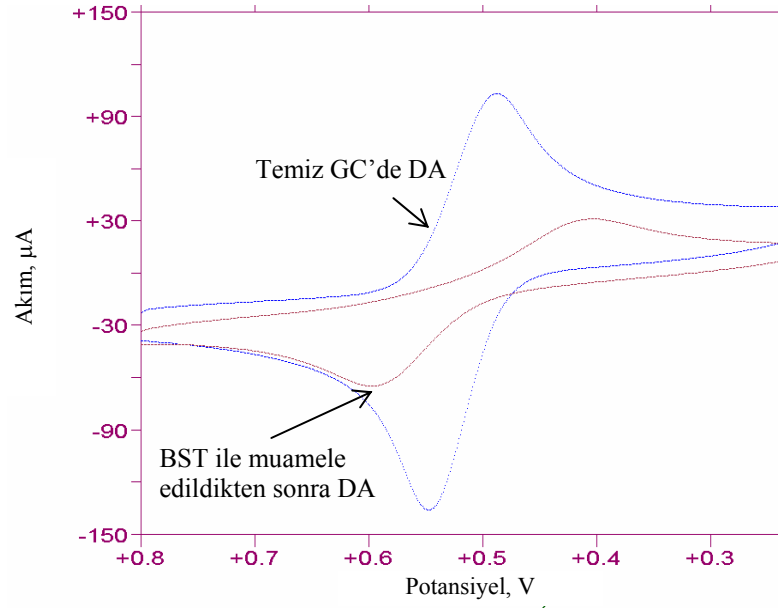
Şekil 5.17-Şekil 5.20'de de görüldüğü üzere dopamine ait anodik ve katodik pikler arasındaki potansiyel fark, temiz GC yüzeyinde 58 mV olarak gözlendiği halde podand , yüzeyde indirgendikten sonra artmaktadır. Bu artmanın sebebi dopaminin yüzeye adsorbe olmasının zorlaşması ve dolayısıyla elektron aktarım hızının düşmesi sonucu potansiyel farkın artmasıyla açıklanabilir. Buna göre Şekil 5.17-Şekil 5.20'de dopaminin GC yüzeyindeki tersinir pikleri ile seçilen dört adet podandın çoklu CV deneyleri yapıldıktan sonra indirgenme ürününün GC yüzeyine adsorbe olması sonrasında alınan CV voltamogramlarındaki dopamine ait pikler karşılaştırılmıştır.



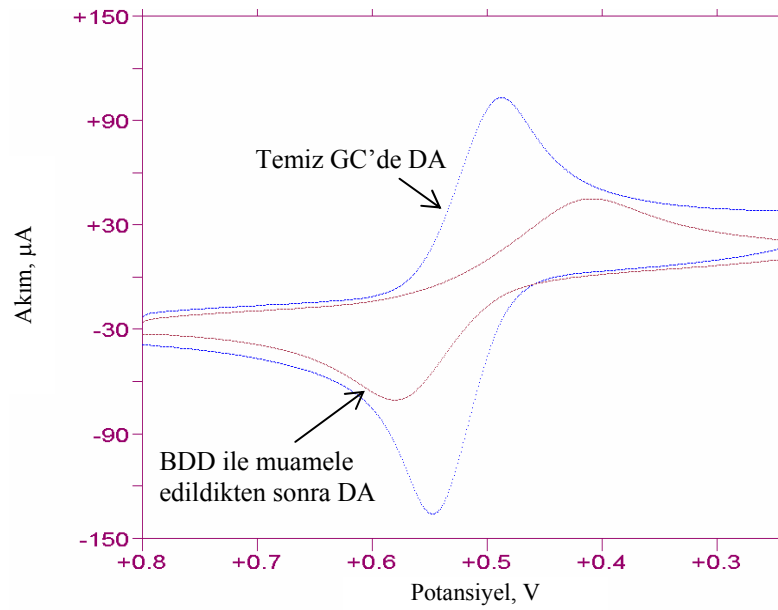
Şekil 5.17 Temiz GC yüzeyinde ve BSA podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)



Şekil 5.18 Temiz GC yüzeyinde ve BSB podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)

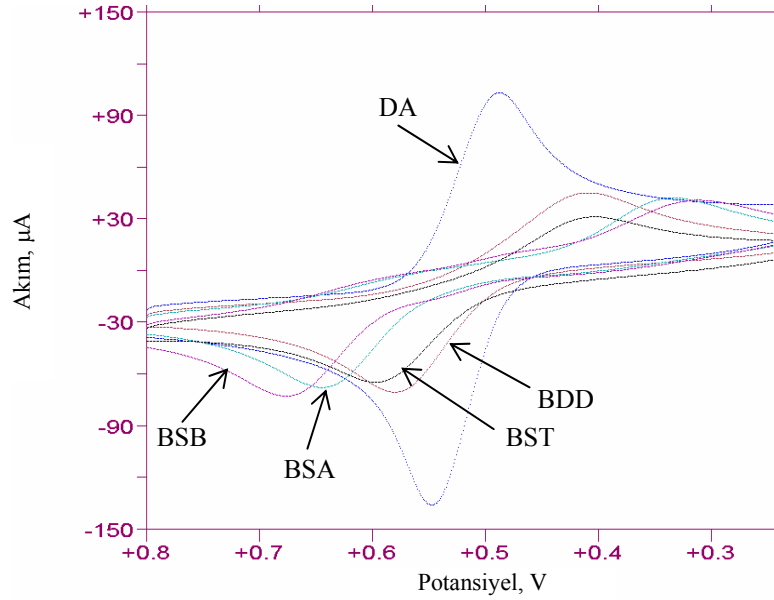


Şekil 5.19 Temiz GC yüzeyinde ve BST podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)



Şekil 5.20 Temiz GC yüzeyinde ve BST podandının 1 V/s tarama hızında GC elektrotta çoklu taraması sonucunda elde edilen yüzeyde (DA) testi sonucunda elde edilen CV voltamogramları ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)

Şekil 5.21’de dört adet podanda ait dopamin testleri temiz GC yüzeyindeki dopamine ait pikler ile karşılaştırılmıştır. Buna göre BST-BDD ve BSA-BSB podandları birbiri ile benzer test sonuçları vermiştir.



Şekil 5.21 BSA, BSB, BST ve BDD podandlarının indirgenme ürünlerinin dopamin testlerine ait voltamogramları ile temiz GC yüzeyinde aynı şartlar altında alınan dopamin (DA) voltamogramının karşılaştırılması. (Ag/AgCl/KCl_(doy.) referans elektroduna karşı)

Çizelge 5.6’da dopamin maddesinin temiz GC’de ve BSA, BSB, BST ve BDD maddelerinin GC yüzeyine adsorbe olması durumunda elde edilen elektrokimyasal veriler toplu halde verilmiştir. Buna göre iki imin grubu arasında bulunan gruplara göre bir sınıflandırma yapılması oldukça doğrudur. Çünkü voltamogramlardan da görüldüğü üzere aynı grupta bulunan birbirine benzer yapıdaki podandlar dopamin (DA) testinde de benzer elektrokimyasal davranışlar göstermiştir.

Çizelge 5.6 DA maddesinin temiz GC ile BSA, BSB, BST ve BDD’nin GC yüzeyinde indirgenerek adsorbe olmasından sonra elde edilen elektrokimyasal veriler

	E_p^a (mV)	E_p^c (mV)	ΔE_p (mV)	$i_p^a (\times 10^{-5})$ A	$i_p^c (\times 10^{-5})$ A	i_p^a/i_p^c
Temiz GC	488	547	59	1,122	1,313	0,85
BSA	341	644	303	2,216	5,489	0,40
BSB	325	676	351	1,457	5,843	0,25
BST	407	595	188	3,829	4,861	0,79
BDD	413	579	166	5,321	6,373	0,84

5.4 Podandların Elektrot Reaksiyon Mekanizması

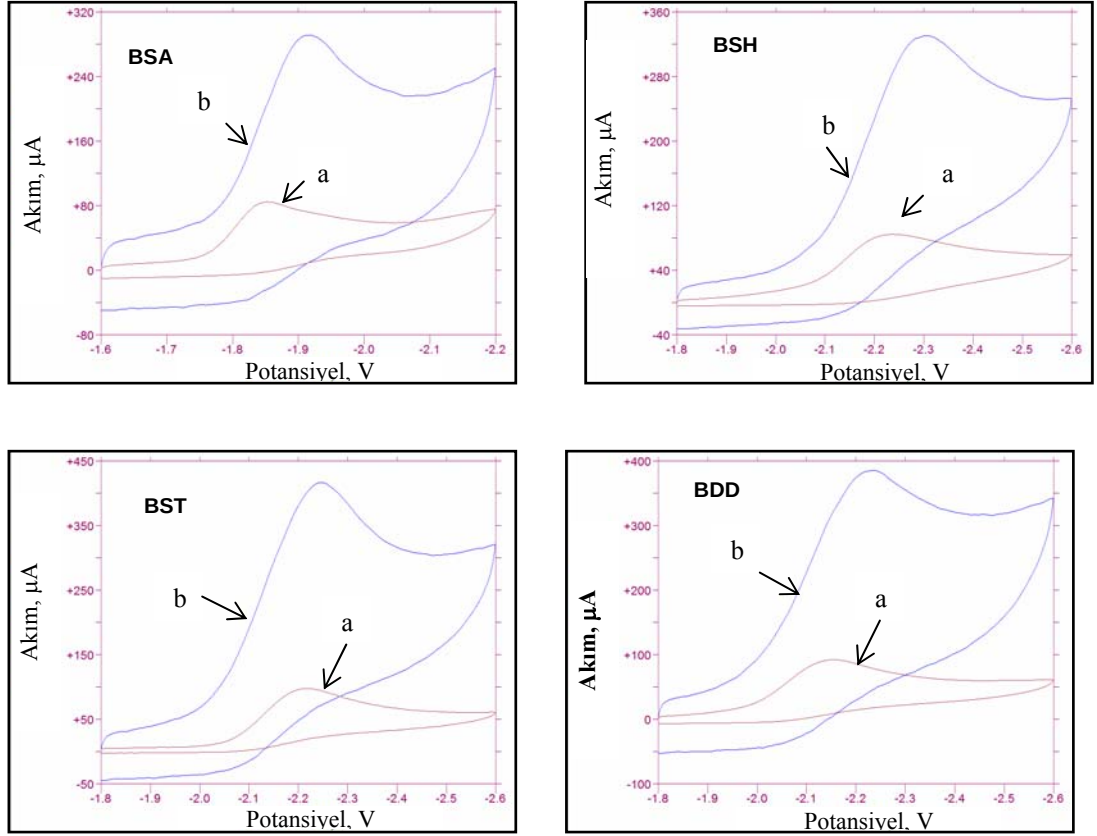
Podandların elektrot reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için dönüşümlü voltametri (CV), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz), ince tabaka kromatografisi, infrared spektroskopisi (IR) gibi teknikler kullanılmıştır. Bu tekniklerle yapılan çalışmalar ve elde edilen veriler aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

5.4.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile mekanizma çalışmaları

Bölüm 5.1’de ayrıntılı olarak verildiği gibi çalışılan bütün podandlar asetonitril ortamında ve GC elektrodunda bir indirgenme reaksiyonu vermektedir. Farklı yapılarda olan dokuz podandın indirgenme potansiyelleri ise birbirine yakın ve -1,8 V ile -2,2 V arasındadır. Bu podandların indirgenme potansiyellerinin gerek birbirine yakın olması gerekse voltamogramların şekil bakımından birbirine benzemesi açısından GC elektrot yüzeyinde benzer mekanizmaya göre indirgendikleri kanaatine varılmıştır. Ayrıca çalışılan podandların elektrokimyasal davranışları da büyük benzerlik göstermektedir. Yapı bakımından farklılıklar olsa da her birinde elektrokimyasal olarak indirgenebilir imin grupları bulunmaktadır. Bu bakımdan indirgenme mekanizmalarının benzer olduğu düşünülmüştür.

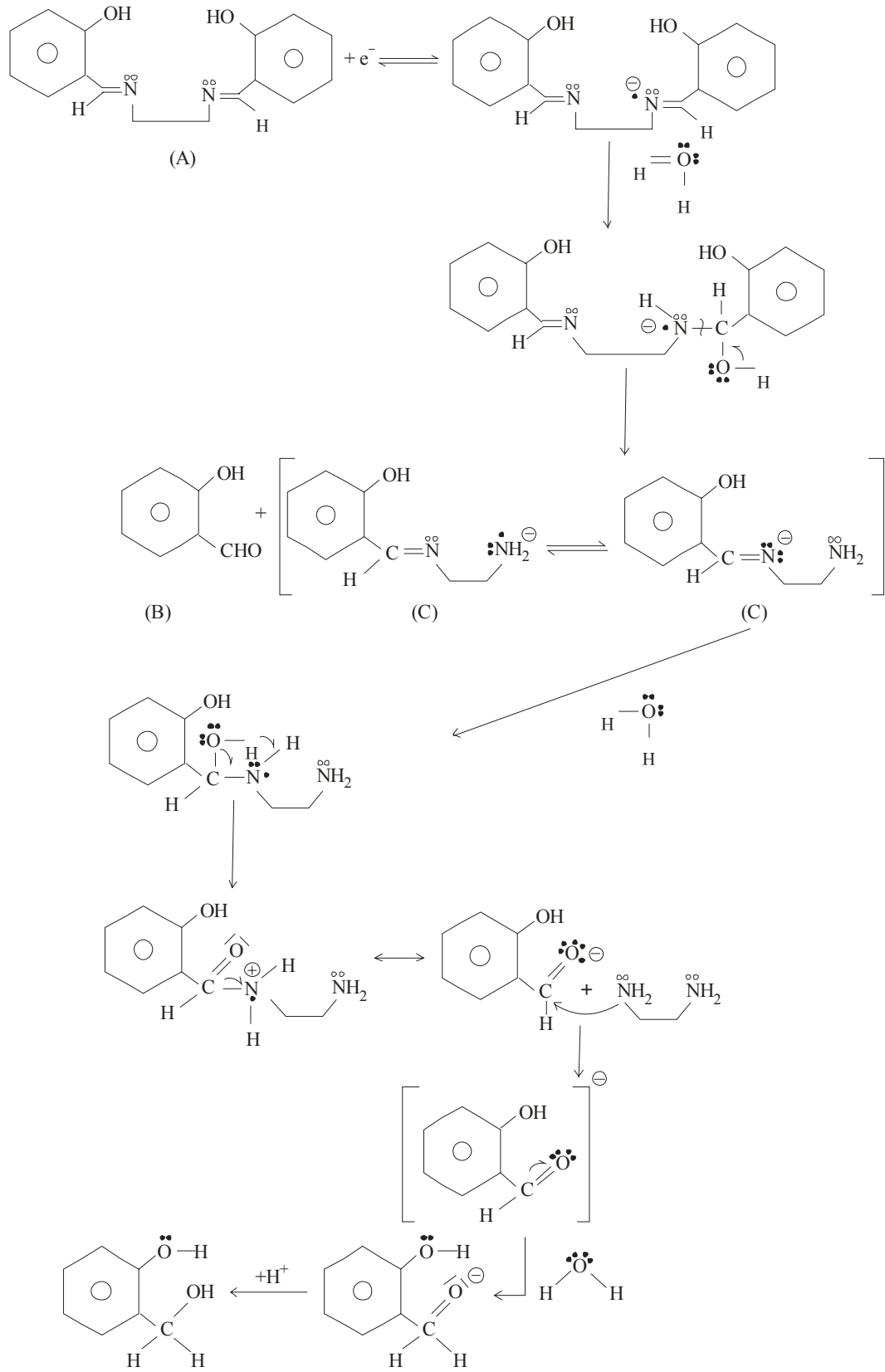
Bu tez çalışmasında incelenen podandların CV voltamogramları Şekil 5.22’de verilmiştir. Birbirinden 10 kat farklı tarama hızlarında ($v=1$ V/s ve $v=10$ V/s) ve aynı potansiyel aralıklarında tarama yapılmış ve CV voltamogramları alınmıştır.

Podandların bütününde belirgin bir katodik pik olmasına rağmen özellikle düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmemektedir. Ancak tarama hızı arttıkça küçük de olsa anodik pik ortaya çıkmaktadır. Bu durum elektron aktarımını bir kimyasal reaksiyonun takip ettiği izlenimini doğurmaktadır.



Şekil 5.22 a) BSA, BSH, BST ve BDD bileşiklerinin 1 V/s tarama hızında alınmış CV voltamogramı, b) BSA, BSH, BST ve BDD bileşiklerinin 10 V/s tarama hızında alınmış CV voltamogramı. (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)

İndirgenme ile oluşan ürün, hızlı bir kimyasal reaksiyon sonucunda elektroaktif olmayan bir türe dönüşebileceği gibi elektroaktif bir türe de dönüşebilir. Eğer kimyasal reaksiyonun hızı yavaş ise oluşan ürün konsantrasyonu çok düşük olur ve bu ürün elektroaktif olsa bile belirgin bir piki gözlenmeyebilir. Bu sebeple ürünlerinin büyük miktarda elde edildiği bulk elektroliz tekniğine başvurmak gerekir. Takip eden kimyasal reaksiyonun hızlı olması durumunda oluşan ürünün podand ile aynı potansiyelde (veya yakın potansiyellerde) indirgenmesi ve piklerin çakışması da söz konusu olabilir. Bulk elektroliz ürününün karakteristik salisilaldehit kokusunda olması indirgenme mekanizmasında salisilaldehit bulunduğunu göstermiş ve buna göre aşağıdaki mekanizma ileri sürülmüştür.



Şekil 5.23 BSE podandının bulk elektrolizi sonucu elde edilen ürünün analizi ile olması muhtemel reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

Şekil 5.23'teki şematik gösterime göre BSE podandı (A) bir elektron alarak elektrokimyasal bir indirgenme sonucunda bir anyon radikale dönüşmüştür. Bu anyon radikalının ortamda bulunan eser miktardaki su ile hidrolizlenmesi ile bir kimyasal reaksiyon meydana gelmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda elektroaktif tür olduğu bilinen bir salisilaldehit (B) ve bir tane de Schiff bazı (C) meydana gelmiştir. Podandlarda bulunan iki imin grubundan birinin tek bir elektron aktarımı ile indirgenmesi sonucunda bir anyon radikal oluştuğu, bu anyon radikalın ise çeşitli faktörlere bağlı olarak çalışılan potansiyel aralığında kimyasal bir reaksiyon sonucunda mekanizmada gösterilen türlere dönüştüğü düşünülmüştür. Mekanizma ile ilgili bu kısım bulk elektroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünün incelenmesi Bölüm 5.4.2'de açıklanmıştır. Çalışılan podandlarda DigiSim 3.03 programı ile çizilen teorik eğrilerin parametrelerinden biri olan kimyasal basamağın ileri reaksiyon sabiti 100 s^{-1} olarak bulunmuştur. Buradan da açıkça görüldüğü üzere çok hızlı cereyan eden bir kimyasal basamak mevcuttur. Bu konu ile ilgili detaylar Bölüm 5.4.3'te daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

5.4.2 Sabit potansiyelli kulometri (Bulk Elektroliz) tekniği

Materyal ve yöntem kısmında anlatıldığı üzere sabit potansiyelli kulometri deneyi tamamlandıktan sonra elde edilen elektroliz çözeltisi evaporatörde buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözücüsü tamamen uzaklaşan kalıntıda hangi türlerin bulunduğunu anlamak amacı ile ince tabaka kromatografisi, infrared spektroskopisi (IR) ve CV deneyleri ile ürün analizi yapılmıştır.

5.4.2.1 İnce tabaka deneyleri

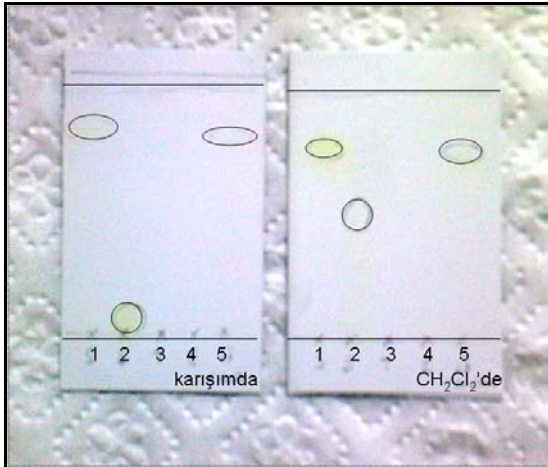
İnce tabaka deneyleri için çeşitli yürütücü sistemleri kullanılmıştır. Bu yürütücü sistemleri aşağıda verilmiştir.

1. CH_2Cl_2 (Diklormetan)
2. Toluen (0,1) + petrol eteri (0,5) + etanol (0,05) + trietilamin (0,005) oranlarında karıştırılmıştır (Isse *et al.* 1997).

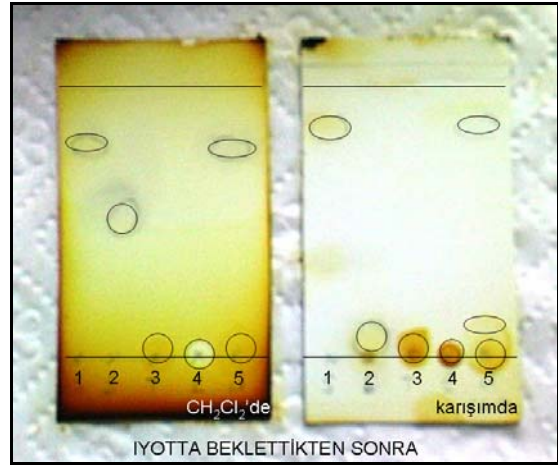
İnce tabaka deneyleri yapılırken öncelikle CH_2Cl_2 yürütücü sisteminde beş farklı madde yürütülmüştür. Bunlar ince tabaka üzerine Şekil 5.24'te görüldüğü üzere aşağıda verilen sıra ile damlatılmıştır.

1. Salisilaldehit
2. BSE podandı
3. TBATFB
4. Etilendiamin
5. Bulk elektroliz ürünü

Burada etilendiamin ve salisilaldehite de ince tabaka kromatografisi uygulanmasının sebebi, bulk elektroliz deneyi sonucunda oluştuğu düşünülen ürünlerin belirlenmesi açısından önemli olmasındandır. Salisilaldehit, ürüne ait ince tabakada (5 nolu nokta) net bir şekilde görülmekte ancak Schiff bazının etilendiamin yapısında olup olmadığı konusunda emin olunamamıştır. Bu yüzden de etilendiamin maddesinin de ince tabakasına bakılmış ve salisilaldehit yanında bu tür için herhangi bir leke gözlenememiştir. Muhtemelen oluşan etilendiamin silika jele kuvvetli bir şekilde tutunarak mevcut çözücü sistemi tarafından sürüklenememiştir. İnce tabakanın metilen klorür ortamının dışında bir de bazık karışımında yapılmasının sebebi ise üründe salisilaldehit dışında bir Schiff bazı türünde ürün olma olasılığıdır.



(a)



(b)

Şekil 5.24.a. Diklormetan ve çözücü karışımında yapılmış ince tabaka kromatografisi, b. iyotta bekletilip renklendirilen ve aynı ortamlarda gerçekleştirilen ince tabaka kromatografisi

Şekil 5.24.a’da görüldüğü üzere hem çözücü karışımında hem de diklormetanda yürütülen maddelerden salisilaldehit (1) ile ürünün (5) yürümesi ile oluşan lekeler yakın R_f değerlerine sahiptir. Bu da üründe salisilaldehit bulunabileceği tahminlerimizi kuvvetlendirmiştir.

BSE podandı (2) ise yürümüş fakat karışımında buna ait bir leke gözlenmemiştir. Şekil 5.24.b’de ise tabakalar iyotta bekletilerek lekelerin renklenmesi sağlanmıştır. Buna göre metilen klorürde salisilaldehit (1), BSE podandı (2) ve ürüne ait olan salisilaldehit ve TBATFB’nin lekeleri net olarak gözlenmiştir. TBATFB (3), etilendiamin (4) ve ürüne (5) ait lekelerin başlangıç noktasında kaldığı belirlenmiştir. Ancak karışımında bekletilen tabakaya bakılacak olursa bu tabakada üründe TBATFB ve salisilaldehite ait olduğu düşünülen lekelerin dışında bir başka leke daha gözlenmiştir. Bu 3. lekenin salisilaldehitin dışında bir Schiff bazı olabileceği düşünüldüğü için olması muhtemel etilendiamin ile R_f değerleri karşılaştırılmış ve bu ürünün etilendiamin olmadığı belirlenmiştir.

CH_2Cl_2 yürütücü sistemi kullanılarak yapılan ince tabaka deneyinde ortamda Schiff bazının olup olmadığı tam olarak anlaşılamamıştır. Çünkü ürüne ait nokta, TBATFB’nin yürümediği nokta ile aynı seviyede ve aynı lekenin içerisinde kalmaktadır. Başka bir deyişle bu durum ürüne ait ikinci bir türün olmadığını düşündürmektedir. Oysa karışımında (Toluen (0,1) + petrol eteri (0,5) + etanol (0,05) + trietilamin (0,005)) yani daha bazik ortamda (karışım) yürütüldüğünde (Isse *et al.* 1997) ortamda TBATFB’nin yerinden farklı ve biraz daha yukarısında gözlenen bir nokta olduğu gözlenmiştir. Daha sonra bu noktanın olması muhtemel olarak düşünülen etilendiaminin yürüdüğü noktadan çok farklı ve son ürünün 2-hidroksi benzil alkol olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.7 Ürün olarak elde edilen salisilaldehit ve Schiff bazı türevine ait R_f değerleri ile saf BSE podandına ait R_f değerleri

	CH_2Cl_2	Karışım
R_f (Salisilaldehit) (ürün 2. nokta)	0,764	0,625
R_f (BSE podandı)	0,510	0,042
R_f (Ürün 1. nokta) (iyotta renklendikten sonra)	–	0,069

Çizelge 5.7’de üründe mevcut olan salisilaldehit ve Schiff bazı türevine ait R_f değerleri ile saf BSE podandına ait R_f değerleri görülmektedir. Buna göre oluşan ürün çıkış maddesinden bağımsızdır.

5.4.2.2 Infrared spektroskopisi (IR) deneyleri

Infrared spektroskopisi deneyleri için dört maddenin peleti hazırlanmıştır. Bu dört madde BSE podandı, salisilaldehit, TBATFB ve üründür. Dört adet IR spektrumu alındıktan sonra birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

Ürünün içerisinde TBATFB’nin kolonla uzaklaştırılmadığı, üründe ise açık bir şekilde salisilaldehit bulunduğu, yanı sıra bir amin türevine de ait titreşim frekans değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Yine spektrumlardan BSE podandı ile ürüne ait spektrum arasında benzerlik olmadığı da bulunmuştur. Sonuç olarak ürüne ait spektrum ile salisilaldehite ve TBATFB’ye ait spektrumlarda benzerlikler mevcuttur.

Çizelge 5.8 BSE, salisilaldehit (ürün) ve 2-hidroksi benzil alkole (ürün) ait IR spektrumlarının karşılaştırılması

MADDE	C=N	C=C	C-H aromatik	C-H alifatik	C-H aldehitik	NH ₂ ...HO	C=O
BSE	1637	1577	3050	2866–2920	–	3423	–
Salisilaldehit	–	1617	3010, simetrik gerilme; 3063, asimetrik gerilme	–	2750	–	1645
BE ürünü	1682	1603	3045	2871–2972	–	3440	–

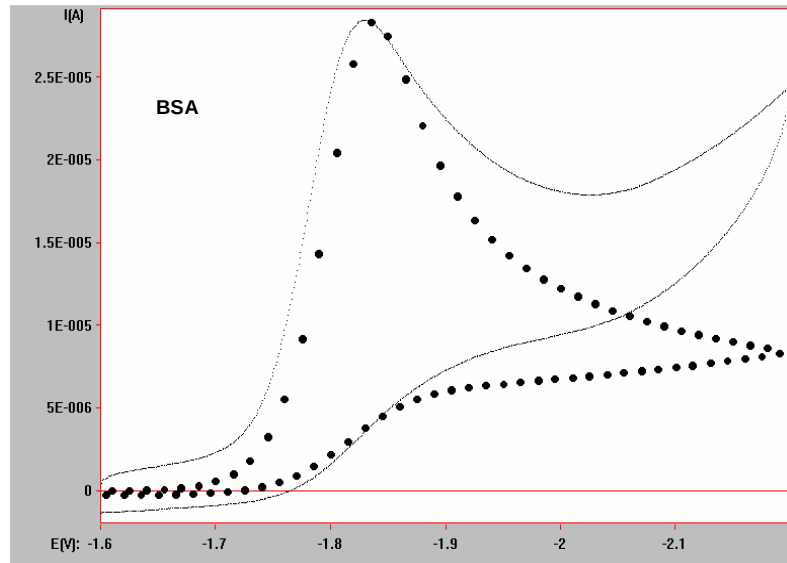
Çizelge 5.8’de BSE podandı, salisilaldehit ve BE ürününe ait IR spektrumları karşılaştırılmıştır. Fonksiyonel gruplar ve bulundukları titreşim frekansları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Görüldüğü üzere BSE podandı ve ürünlerden biri olduğu düşünülen etiendiamin ait sırasıyla 1637 cm⁻¹ ve 1682 cm⁻¹ frekans değerlerinde C=N (imin) grubuna ait pikler gözlenmiştir. C=C grubu ise BSE, salisilaldehit ürünü ve BE ürününe mevcuttur ve sırasıyla 1577 cm⁻¹, 1617 cm⁻¹ ve 1603 cm⁻¹ frekans değerlerinde gözlenmiştir. Aromatik C-H grubuna ait pikler BSE, salisilaldehit ürünü ve BE ürünü için sırasıyla 3050 cm⁻¹, 3010 cm⁻¹ (simetrik gerilme) ve 3063 cm⁻¹ (asimetrik gerilme), 3045 cm⁻¹ frekans değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik C-H grubu BSE ve Schiff bazı ürününe sırasıyla 2866–2920 cm⁻¹ ve 2871–2972 cm⁻¹ frekans aralığında gözlenmiştir. Aldehitik C-H grubu sadece salisilaldehit için 2750 cm⁻¹ frekans değerinde gözlenmiştir. NH₂...HO bağı BSE podandı için 3423 cm⁻¹ frekansında gözlenmiştir. Son olarak C=O grubu beklenildiği gibi sadece salisilaldehit ürününe gözlenmiştir.

5.4.3 Dönüştürümlü Voltametri Tekniği ile Simülasyon Çalışmaları

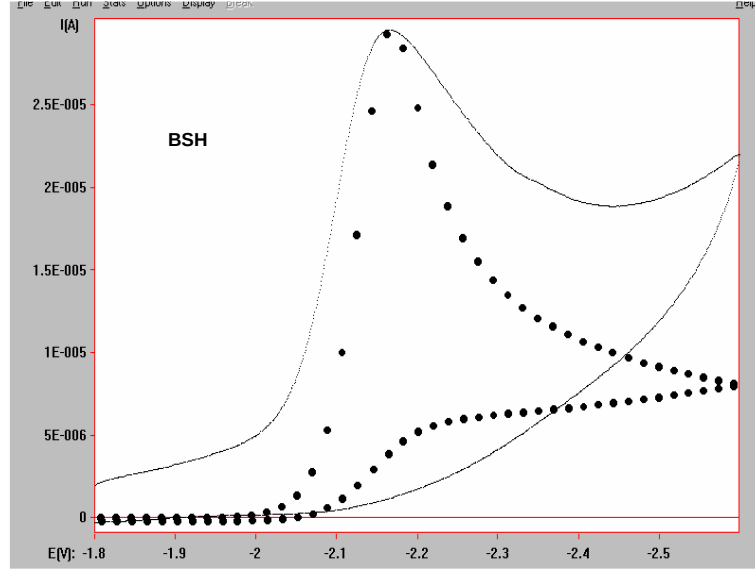
Podandlara ait elektrot reaksiyon mekanizmaları elektrokimyasal deneylerden elde edilen verilerin yanısıra DigiSim 3.03 simülasyon programı kullanılarak simülasyon yapılmak sureti ile kontrol edilmiştir.

Simülasyonlar yapılırken EC kriterleri de göz önüne alınmıştır. Buna göre podand bir elektrokimyasal indirgenme ile ortamda bulunan eser miktardaki su ile hızlı bir kimyasal reaksiyon sonucunda ürünlere dönüşmektedir. Bu ürünlerden salisilaldehit radikalik hale geldikten sonra ortamda bulunan eser miktardaki su ile bir kimyasal reaksiyon ile başka ürüne dönüşmektedir. Buna göre elektrot mekanizmasının EC olduğu kabul edilmiştir.

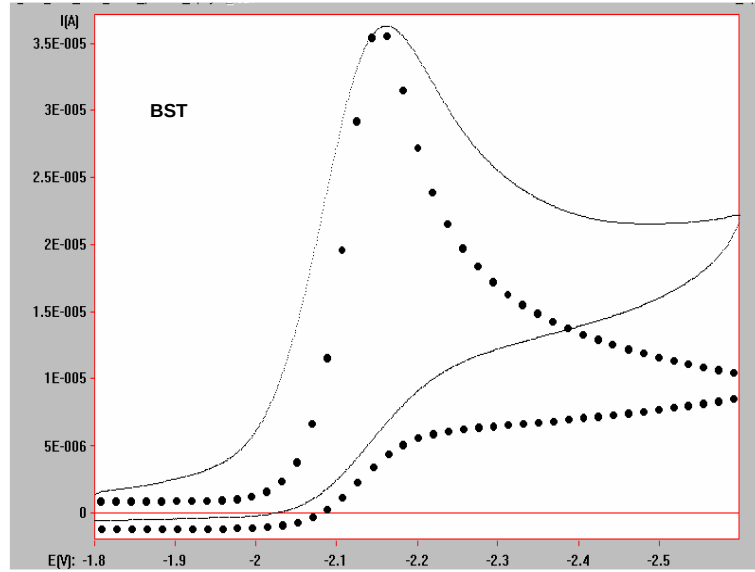
Şekil 5.25-Şekil 5.28’de çalışılan podandlardan oluşan her bir gruptan birer podandın simülasyon ve deneysel CV voltamogramların karşılaştırılmış hali görülmektedir.



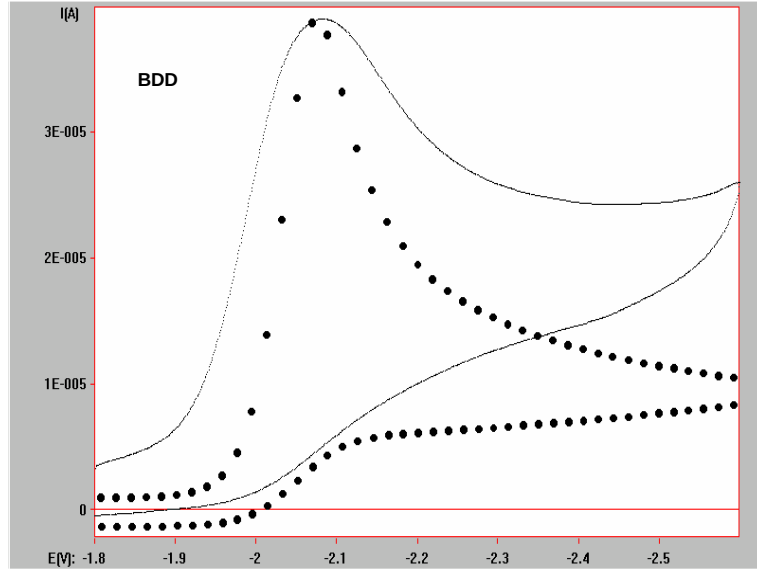
Şekil 5.25 1×10^{-3} M BSA molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı)



Şekil 5.26 1×10^{-3} M BSH molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı)



Şekil 5.27 1×10^{-3} M BST molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı)



Şekil 5.28 1×10^{-3} M BDD molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta alınmış deneysel ve simülasyon CV voltamogramları. $v=0,1$ V/s, $\alpha=0,5$ (Ag^+/Ag referans elektroduna karşı)

Yapılan simülasyon çalışmaları sonucu çizilen ve noktali olarak görülen teorik voltamogramlar ile podandların indirgenmesi ile elde edilen çizgisel olarak görülen deneysel voltamogramlar karşılaştırılmıştır.

Teorik ve deneysel voltamogramlar birbiri ile karşılaştırılırken çalışılan podandın molar konsantrasyonu, çalışılan tarama hızı aralığı, çalışılan potansiyel aralığı, indirgenen türün formal potansiyeli, difüzyon katsayıları, elektrodun geometrisi ve yüzey alanı gibi deneysel koşullar göz önünde tutularak elde edilen parametreler, simülasyon parametreleri olarak program yazılımında kullanılarak teorik simülasyon eğrileri elde edilmiştir.

Simülasyon gerçekleştirilirken döner disk elektrot ile yapılan hidrokinamik voltametri deneylerinden de elde edilen elektron aktarım katsayısı 0,5 olarak alınmış, camsi karbon elektrodun yüzey alanı ise $0,071 \text{ cm}^2$ olarak kabul edilmiştir. Elektrodun reaksiyon mekanizması EC olarak kabul edilmiştir. Ayrıca Butler-Volmer kinetiği esas alınarak teorik simülasyon eğrileri çizilmiştir.

Elektron aktarımına ait standart hız sabiti (k_s), kimyasal reaksiyona ait denge sabiti (K) ve ileri reaksiyona ait hız sabiti (k_f) değerleri yazılımda yerlerine yazılarak, teorik ve deneysel voltamogramların şekil olarak mümkün olduğu kadar birbirine eş olması sağlanmıştır. Katodik pik potansiyelleri mümkün olduğu kadar üst üste çakıştırılmıştır. Buradan k_s , K ve k_f değerleri belirlenmiştir ve elde edilen bu değerler Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 BSA, BSH, BST ve BDD podandlarına ait BAS cihazlarında mevcut DigiSim 3.03 yazılımıyla çizilen teorik simülasyon voltamogramlarından elde edilen kinetik parametreler

Madde	k^0 (cm/s)	K	k_f (s^{-1})	k_b (s^{-1})
BSA	$\geq 0,85$	1×10^3	100	0,1
BSH	$\geq 0,69$	1×10^3	100	0,1
BST	$\geq 0,75$	1×10^3	100	0,1
BDD	$\geq 0,80$	1×10^3	100	0,1

Teorik ve deneysel voltamogramların çakıştırılmasından ve Çizelge 5.9’dan görüldüğü üzere EC mekanizmasına uygun olduğu kabul edilen ve deneysel voltamogramlara oldukça benzeyen teorik voltamogramlar elde edilerek yazılımda kullanılan parametreler ışığında EC mekanizmasının doğruluğu kuvvetlendirilmiştir.

Çizelge 5.9’dan görüldüğü gibi podandların elektron aktarım standard hız sabitleri $\geq 0,6$ cm/s olarak bulunmuştur. Deney sonucu bulunan voltamogramlardaki pik şekillerinden ve düşük tarama hızlarındaki ΔE_p değerlerinden podandların asetonitril ortamında ve GC yüzeyinde hızlı elektron aktarımlarına sahip olduğu gözlenmektedir. Takip eden homojen kimyasal reaksiyonlardan birinin ileri hız sabiti ise $100 s^{-1}$ dir.

Simülasyon çalışmaları yapılırken yazılımda pek çok parametrenin istenmesi ve bu parametrelerin teorik ve deneysel eğrilerin birbirine eş olarak çizilmesindeki öneminden dolayı özenle belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için en azından pik akım şiddeti, elektrot alanları, potansiyel aralık gibi parametrelere dikkat edilmelidir. Elektrodun

geometrik yüzey alanının kullanılması ile teorik ve deneysel pik akımlarında uyumsuzluk olması beklenirken, camı karbon elektrotların yüzey pürüzlülüğünün en aza indirilmesiyle oldukça uyumlu bulunmuştur. Oysa camı karbon elektrotların yüzey pürüzlülüğü metal elektrotlar kadar iyi olmamakla beraber, yüzey pürüzlülüğü yaklaşık olarak 1,5–2 μ arasındadır (Bard and Faulkner 2001).

Bundan dolayı deneysel aşamada elektrodun çok iyi temizlenmesi ve parlatılması ile pik akım şiddetlerinin teorik ile deneysel voltamogramda hemen hemen denk olarak bulunabilmesi arasında önemli bir bağlantının olduğu düşünülmektedir.

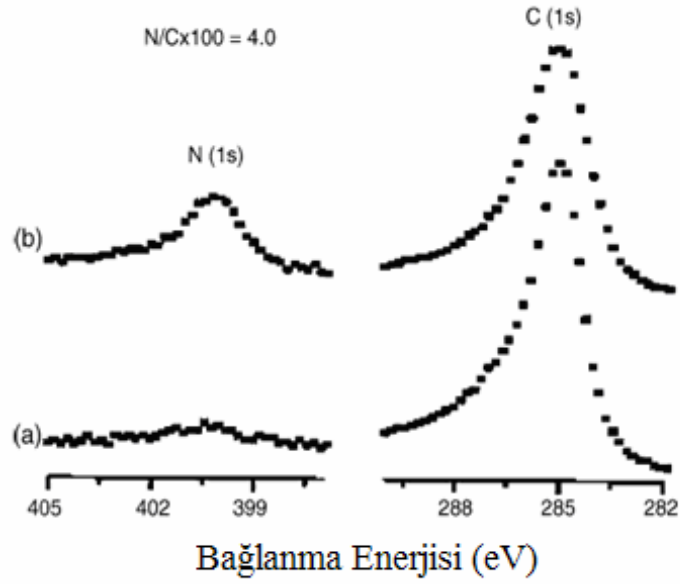
5.5 BCC-Modifiye-GC Elektrot Yüzeyinin Spektroskopik ve Elektrokimyasal Teknikler ile Karakterizasyonu

BCC-DAT ile yüzeye kovalent bağlanan BCC molekülleri ile modifiye edilen GC elektrotlar, spektroskopik ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize edilmiştir. Bu şekilde BCC moleküllerinin GC yüzeyine bağlanıp bağlanmadığı hakkında hem spektroskopi hemde elektrokimyasal teknikleri yardımıyla açıklığa kavuşturulmaya çalışılmıştır. Spektroskopi tekniği olarak XPS, elektrokimyasal teknik olarak ise; dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır.

5.5.1 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Spektroskopi tekniği olarak yüzey karakterizasyonunda XPS cihazı kullanılarak, BCC-GC modifiye yüzeyi XPS tekniği ile karakterize edilmiştir (İsbir *et al.* 2005).

Şekil 5.29'da görüldüğü gibi temiz GC'de N(1s) e ait belirgin bir pik yokken, BCC-GC'de temiz GC ve BCC-GC'ye ait C(1s) pikleri karşılaştırıldığında BCC moleküllerinin GC yüzeyine kovalent bağla bağlanması ile belli bir kısım C(1s) GC yüzeyine kovalent olarak bağlanmış olduğu için C(1s) pikinde azalma olduğu net olarak gözlenmiştir. Bu iki temel pikin birindeki artış (N(1s)) ve diğer pikteki (C(1s)) azalmadan da anlaşılacağı üzere BCC molekülleri GC yüzeyine düzenli ve kompakt olarak tutunduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.29 N(1s) ve C(1s)'in a. temiz GC'deki b. BCC-GC yüzeyindeki XPS spektrumu

İncelenen modifiye yüzeyde ve temiz GC yüzeyinde bulunan C ve N pikleri karşılaştırılmıştır. Her bir elementin bağlanma enerjileri kullanılarak enerji diyagramındaki piklerin yerleri ile karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak yüzeylerdeki elementel N/C oranı hesaplanmıştır. N/C oranı hesaplanırken N(1s) pikinin altında kalan toplam alan, C(1s) pikinin altında kalan toplam alana bölünerek 100 ile çarpılmıştır. Temiz ve parlatılmış yüzeydeki N/C oranı yaklaşık ~0 olarak bulunurken, BCC-modifiye-GC yüzeyindeki N/C oranı 4,0 olarak bulunmuştur.

5.5.2 Elektrokimyasal teknikler

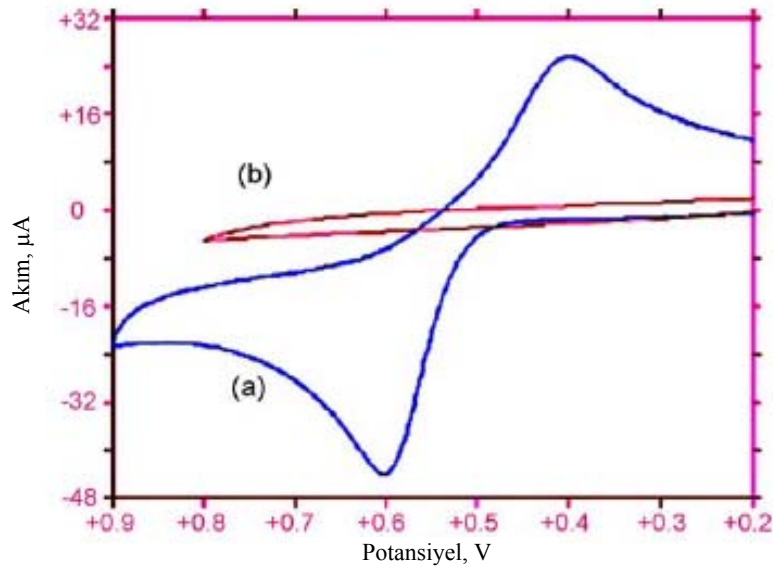
Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal olarak karakterizasyon elektrokimyasal teknikler ile yapılır. Bu tekniklerden en çok kullanılanları CV ve EIS teknikleridir. CV ve EIS teknikleri ile yapılan yüzey karakterizasyon tekniklerinde tersinir, elektron aktarım mekanizması ve aktarılan elektron sayısı iyi bilinen redoks problemleri kullanılır Bunlardan en yaygın olanları dopamin (DA), ferrosen (FC), ferri/ferrosiyanyür, hekzaamin rutenyum kompleksi ve askorbik asittir. Ayrıca modifiye edici elektroaktif yani

indirgenebilen veya yükseltgenebilen bir gruba sahip ise doğrudan CV deneyi ile yüzey piklerine bakılmak suretiyle yüzey karakterizasyonu da yapılabilir.

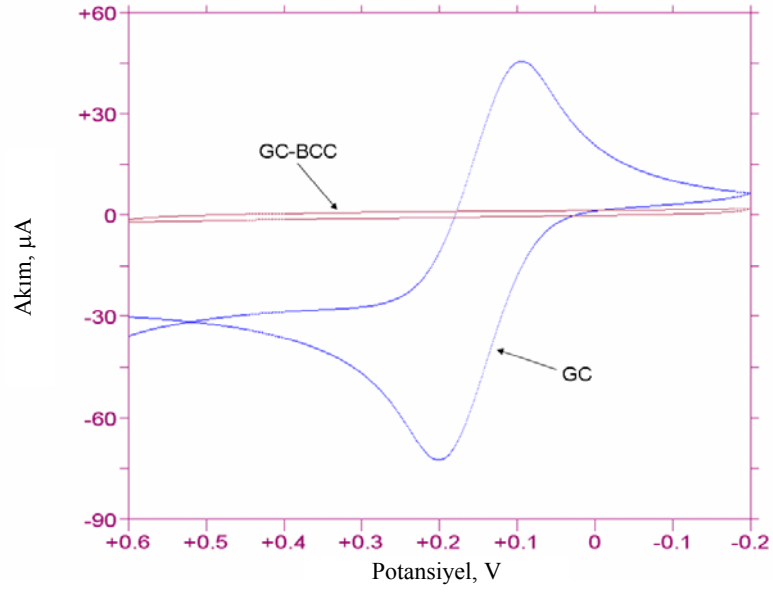
5.5.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

Redoks probu kullanılarak yapılan deneyler, 1 mM ve 2 mM hazırlanan redoks probu yardımıyla 200 mV/s tarama hızında ve redoks probunun indirgenip yükseltgenebildiği uygun potansiyel aralığında temiz ve uygun bir modifiye edici diazonyum tuzuyla modifiye edilmiş GC ile gerçekleştirmiştir.

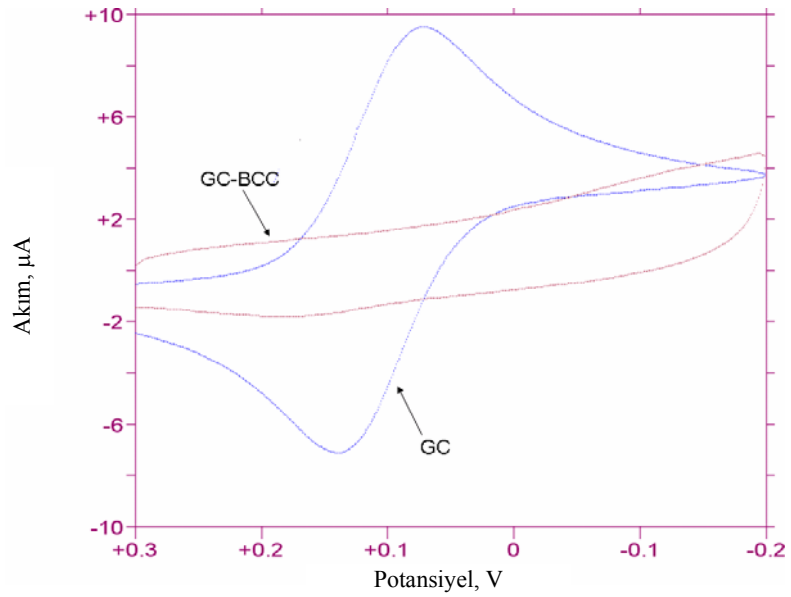
Buna göre BCC-GC modifiye yüzeyinin CV ile karakterize edilmesinde dopamin molekülü kullanılmıştır. Temiz ve parlatılmış GC ile sulu ortamda yapılan deney sonucu alınan voltamogram ile BCC-GC ait deney sonucunda alınan voltamogram karşılaştırılmıştır. Voltamogramlar Şekil 5.30-Şekil 5.33 arasında mevcuttur.



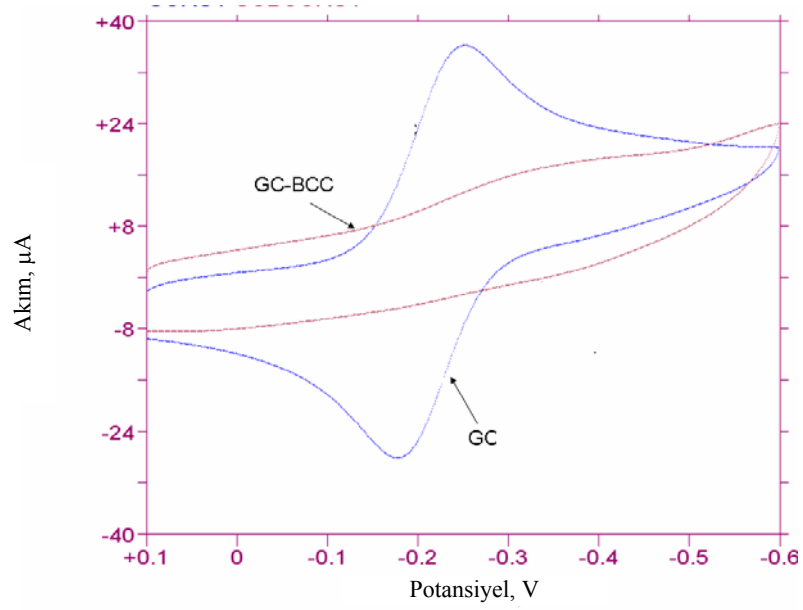
Şekil 5.30 1×10^{-3} M dopaminin 0,1 M H_2SO_4 destek elektrolitinin sudaki çözeltisinde a. GC elektrotta b. BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s (Ag/AgCl/KCl_(doy.) referans elektroduna karşı) (İsbir *et al.* 2005)



Şekil 5.31 2×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitril destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s (Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı)



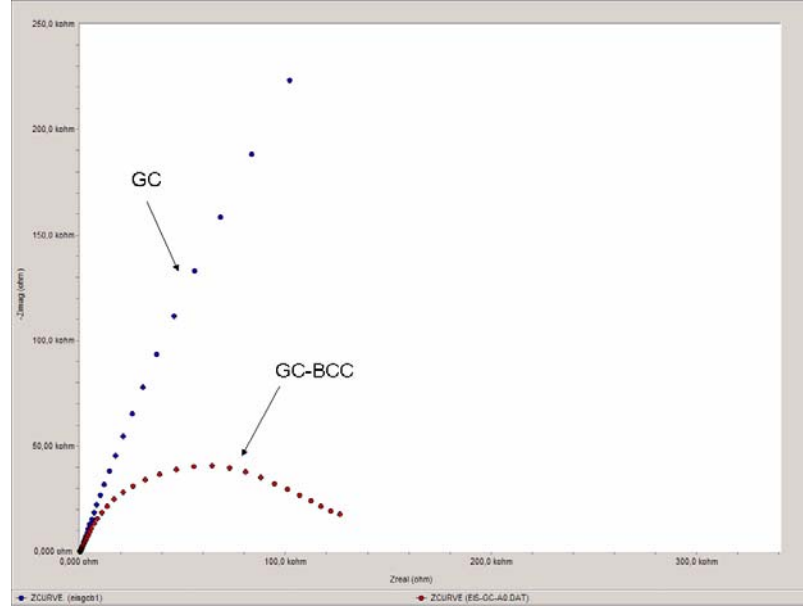
Şekil 5.32 2×10^{-3} M hekzasiyanoferratin 0,1 M KCl destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy.})}$ referans elektroduna karşı)



Şekil 5.33 2×10^{-3} M hekzaamin rutenyum kompleksinin 0,1 M KCl destek elektrolitinde GC ve BCC-GC elektrotta alınan CV voltamogramları. $v=0,2$ V/s (Ag/AgCl/KCl_(doy.) referans elektroduna karşı)

5.5.2.2 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

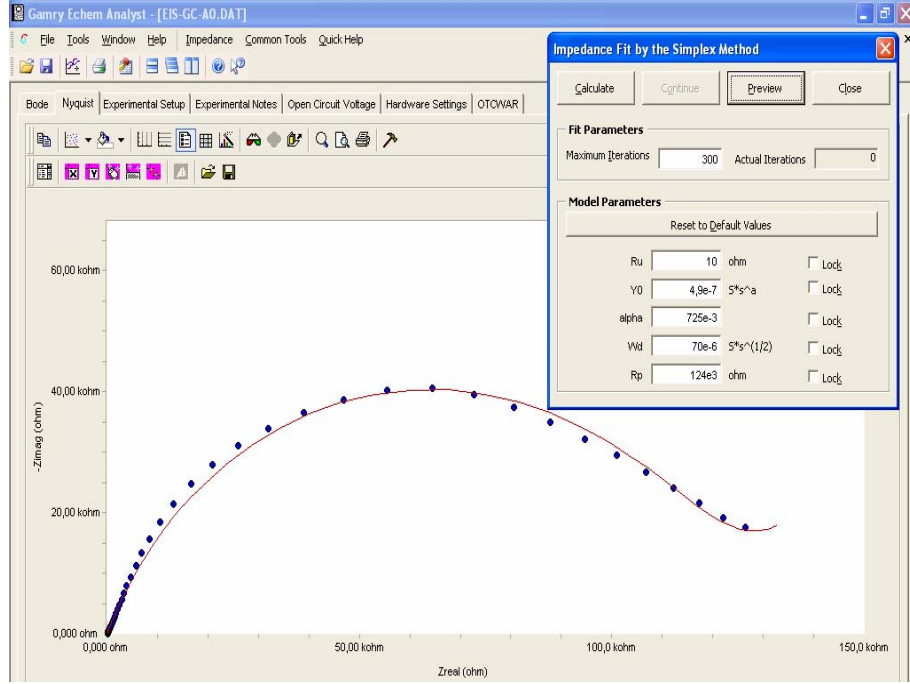
EIS deneyleri sonucunda temiz ve parlatılmış GC ve BCC-modifiye GC'ye ait Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler Şekil 5.34'te görüldüğü üzere birbirinden farklıdır. Temiz GC'ye ait Nyquist eğrisinde direnç anlamına gelen bir yarım daire veya eğri gözlenmezken, BCC-GC'ye ait Nyquist eğrisinde elektrot yüzeyinde belli bir direnç meydana geldiği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.34 EIS deneyleri sonucunda temiz ve parlatılmış GC ve BCC-modifiye GC'ye ait Nyquist eğrileri

Bunun sebebi modifiye yüzey ile temiz GC yüzeyinin yük aktarım dirençlerinin birbirinden farklı olmasındandır. Yük aktarım dirençlerinin farklı olması demek yüzeylerin birbirinden farklı halde bulunması demektir. Buna göre yüzeye BCC molekülleri bağlanmış görünmektedir. Ancak emin olabilmek için çeşitli parametreleri belirlemek gerekir. Bunlardan başlıcaları literatürde de oldukça sık rastladığımız (İsbir *et al.* 2006) yüzeyin kaplanma yüzdesi ve standart hız sabitidir. Her iki parametre de bize yüzey hakkında bilgi vermektedir.

Bu parametreleri hesaplamak için daha öncede belirtildiği üzere EIS300 simülasyon yazılımı kullanılmıştır. Yapılan simülasyonlar sonucunda yüzeylerin yük aktarım dirençleri ve Warburg direnci bulunmuştur. Bu değerlerden gerekli eşitlikler kullanılarak yüzeyin kaplanma yüzdesi ve her iki yüzeye ait standart hız sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 5.35'te yapılan simülasyonlardan BCC-GC'ye ait simülasyon örnek olarak verilmiştir.

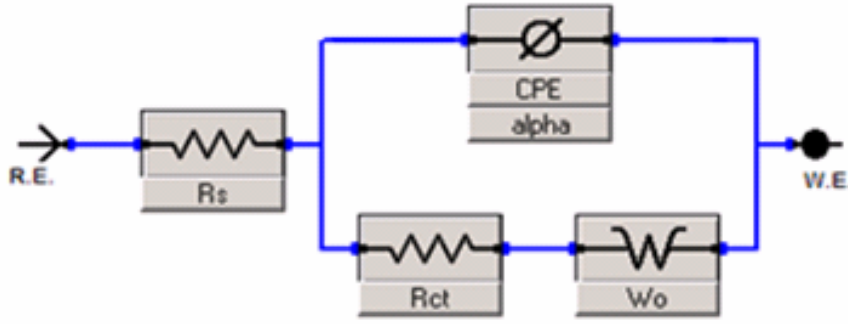


Şekil 5.35 BCC-GC modifiye yüzeye ait Nyquist simülasyon simülasyon eğrisi

Simülasyonlar elektrokimyasal impedans deneyleri üç defa tekrar edildikten sonra üç defa yapılmıştır. Bu üç deney sonucunda elde edilen R_{ct}^0 ve R_{ct} değerlerinin ortalaması alınarak θ ve k^0 hesapları yapılmıştır. Sonuç olarak temiz GC elektrot için hesaplanan ortalama $R_{ct}^0=10 \Omega$ iken, BCC-GC için hesaplanan $R_{ct}=108 \text{ k}\Omega$ olarak bulunmuştur. Bu değerler kullanılarak $\theta=99,9910 \%$, temiz GC için $k^0=1.87 \times 10^{-4}$, BCC-GC için $k^0=1,74 \times 10^{-8}$ olarak belirlenmiştir. θ olarak bulduğumuz bu değer bize yüzeyin BCC molekülleri ile % 99,9910 oranında kaplandığını göstermektedir.

Temiz GC için bulunan standart hız potansiyelinin BCC-GC modifiye yüzeyi için bulunan değerden çok daha büyük olması ise temiz yüzeydeki elektron aktarımı çok daha çabuk ve engelsiz bir şekilde olurken, BCC-GC yüzeyindeki elektron aktarımı ~9300 defa daha yavaş hale gelmiştir. Bu oldukça büyük bir farktır.

Simülasyonun son aşamasında ise bu elektrokimyasal sistem bir elektronik devreye benzetilmeye çalışılmıştır. Buna göre ortamda çözeltinin direnci (R_s), yüzeyin direnci (R_{ct}), kapasitör (CPE) yani elektrokimyasal sistemdeki çift tabaka (C_{dl}), Warburg direnci yani difüzyona (W_0) karşılık gelir. Şekil 5.36'da elektrokimyasal sisteme eşdeğer olduğu düşünülen elektronik devrenin basit gösterimi mevcuttur.



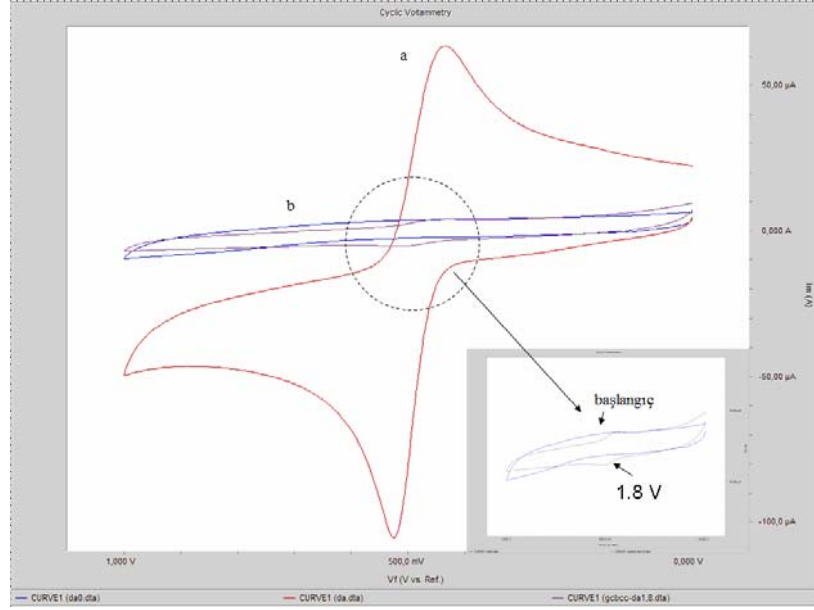
Şekil 5.36 Elektrokimyasal sisteme eşdeğer olduğu düşünülen elektronik devrenin basit gösterimi

Bu elektronik devreye göre BCC-GC modifiye yüzeyinde belli bir direnç mevcuttur. Modifiye yüzeyin gösterdiği bu direnç devre üzerinde R_{ct} , çözeltinin direnci R_s , çift tabaka kapasitansı yani C_{dl} , (CPE) sabit faz elemanı olarak, difüzyon ise Warburg direnci, (W_0) olarak gösterilmiştir.

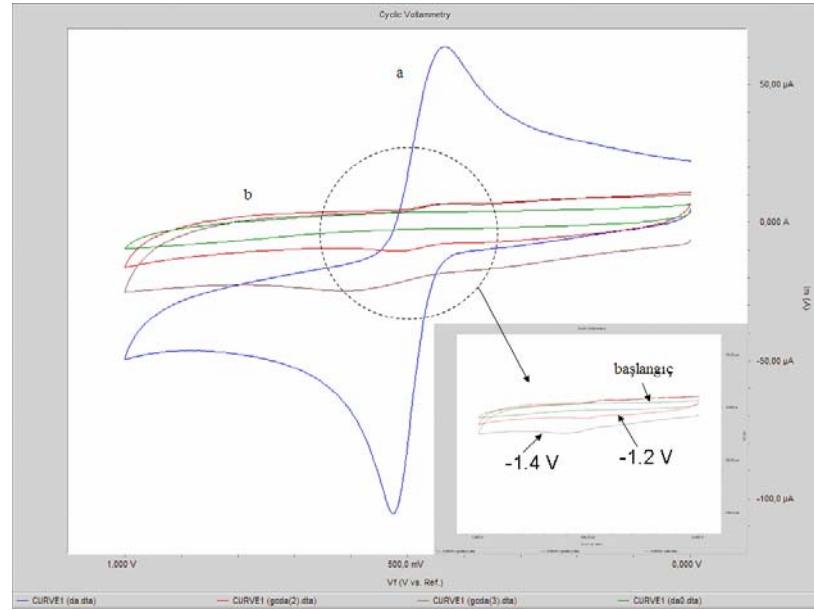
5.6 BCC-GC Modifiye Elektrodunun Çalışma Aralığının Belirlenmesi

Elde edilen BCC-GC modifiye elektrodun hangi potansiyeller arasında çalışmaya imkân verip vermeyeceğini belirlemek amacı ile çalışma aralığı tespiti yapılmıştır. Bunun için temiz ve parlatılmış GC, BCC-DAT ile modifiye edildikten sonra 2 mM konsantrasyonda ve 0,1 M H_2SO_4 ortamında hazırlanan dopaminin sulu ortam çözeltisinde, Ag/AgCl referans elektrodu ve Pt tel yardımcı elektrodu kullanılarak, 200 mV/s tarama hızında CV'ler alınmıştır. Deneylere dopamine ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri meydana çıkıncaya kadar devam edilmiştir.

Bu deneyde dopamin maddesinin kullanılma sebebi, bu maddenin tersinir redoks piklerine sahip olması ve yüzeye kolayca adsorbe olabildiği için en ufak bir pinhole veya modifiye olmamış elektrot alanında piklerinin kolayca ortaya çıkmasıdır. Bu yüzden BCC-GC elektrodu belli potansiyel aralıklarda aynı şart ve tarama hızlarında dopamin maddesi kullanılarak test edilmiştir. Buna göre CV taramaları 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V; 1,6 V ve 1,8 V'a kadar pozitif bölgeye doğru yapıldığında 1,8 V, negatif bölgeye doğru 1,0 V ve -1,2 V'a kadar tarama yapıldığı zaman ise; -1,2 V'tan itibaren dopamin molekülüne ait redoks pikleri gözlenmiştir. Deneylere ait voltamogramlar Şekil 5.37 ve Şekil 5.38'de verilmiştir.



Şekil 5.37.a. Temiz GC yüzeyindeki dopamin b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyindeki dopaminin 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V; 1,6 V ve 1,8 V'a kadar yani pozitif bölgeye doğru yapıldığı zaman elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış hali



Şekil 5.38.a. Temiz GC yüzeyindeki dopamin b. BCC-GC modifiye elektrot yüzeyindeki dopaminin 1,0 V ve -1,2 V'a kadar yani negatif bölgeye doğru tarama yapıldığı zaman elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış hali

Şekil 5.37’de pozitif bölgeye doğru tarama, Şekil 5.38’de ise negatif bölgeye doğru tarama yapıldıktan sonra elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Bu voltamogramlara göre 1,8 V ile -1,2 V potansiyel aralığında BCC-GC modifiye elektrodunda susuz ortamda çalışmanın mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu da oldukça geniş bir çalışma aralığı olarak kabul edilebilir.

Hazırlanan BCC-GC modifiye elektrodu yüzeyinde çalışılan podandların elektrokimyası çalışılmıştır. Denenen iki podandın (BSB, BST) modifiye yüzeyde voltamogramları alınmış ve çıplak GC yüzeyinde gözlenen pikin daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Ancak destek elektrolit ortamında ve modifiye yüzeyde gözlenen pikin söz konusu pike çok yakın olması tereddüt oluşturmuştur. Bu çalışmadan sonra ayrıntılı bir şekilde modifiye yüzeyde podandların elektrokimyasal davranışlarının çalışabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adeiner, A., Bernard M.C., Chenimi, M.M., Cabet-Deliry, E., Desbat, B., Fagebaumme, O., Pinson, J. and Podvorica, F. 2001. Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts. *Journal of American Chemical Society*, 123, 4541-4549.
- Adeiner, A., Cabet-Deliry, M.M., Chausse, A., Griveau, S., Mercier, F., Pinson, J. and Vautrin-UI, C. 2005. Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction. *Chemical Materials*, 17, 491-501.
- 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 on carbon surfaces monitored with atomic force microscopy "Scratching". *Analytical Chemistry*, 75, 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. *Analytical Chemistry*, 78, 3104-3112.
- Andrieux, C.P., Gonzalez, F. and Savaent, J.M. 1997. Derivatization of Carbon Surfaces by Anodic Oxidation of Arylacetates. Electrochemical Manipulation of the Grafted Films. *Journal of American Chemical Society*, 119, 4292-4300.
- Baranski, A.S., Fawcett, W.R. and Gilbert, C.M. 1985. Use of Microelectrodes for the Rapid Determination of the number of Electrons Involved in an Electrode Reaction. *Analytical Chemistry*, 57, 166.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods*, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Barendrect, E. 1990. Chemically and physically modified electrodes:some new developments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 175-185.

- Bilge, S., Natsagdorj, A., Akduran, N., Hökelek, T. and Kılıç, Z. 2002. C-bis-pivot podands and lariat ethers: synthesis and spectral investigations. Structure of 15,21-bis{2-[(hydroxy)(methoxy)-phosphoryl]}-2,5,8-trioxa-16,20-diazatricyclo [20.0.0^{9,14}] hexacos-9,11,13,22,24,26(1)-hexane-water (½). Part I. *Journal of Molecular Structure*, 611, 169-178.
- Bourdillon, C., Delamar, M., Demaille, C., Hitmi, R., Moiroux, J. and Pinson, J. 1992. Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 336, 113-123.
- Burger, M.T., Armstrong, A., Guarnieri, F., McDonald, D., Clark, Q. and Stil, W. 1994. Free Energy Calculations in Molecular Design: Predictions by Theory and Reality by Experiment with Enantioselective Podand Ionophores. *Journal of American Chemical Society*, 94, 3593-3594.
- Chia, V.K.F., Soriaga, M.P. and Hubbard, A.T. 1984. The adsorption, orientation and electrochemical oxidation of hydroquinone at smooth platinum electrodes: The effect of electrode potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 167, 97-106.
- Combella, C., Kanoufi, F., Pinson, J. and Podvorica F.I. 2005. Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups. *Langmuir*, 21, 280-286.
- Cram, D.J. 1987. The design of molecular hosts, guests and their complexes. Nobel Lecture-Chemistry.
- Creager, S.E., Liu, B., Mei, H. and DesMarteau, D. 2006. Electrochemical grafting of an aryl fluorosulfonimide electrolyte onto glassy carbon. *Langmuir*, 22, 10747-10753.
- Deinhammer, R.S., Ho, M.J., Anderegg, W. and Porter, M.D. 1994. Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: A route to the surface modification of glassy carbon electrodes. *Langmuir*, 10, 1306.
- 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.

- Delgado, M., Gustowski, D.A., Yoo, H.K., Gatto, V.J., Gokel, G.W. and Echegoyen, L.J. 1988. Contrasting one- and two-cation binding behavior in syn- and anti-anthraquinone bibracchial podand (BiP) mono- and dianions assessed by cyclic voltammetry and electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, 110, 119-124.
- 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.
- Downard, A.J., Roddick, A.D. and Bond, A.M. 1995. Covalent modification of carbon electrodes for voltammetric differentiation of dopamine and ascorbic acid. *Analytica Chimica Acta*, 317, 303-310.
- Dryhurst, G. and McAllister, D.L., 1984. "Carbon Electrodes" Kissengir, P.T., Heineman, W.R. editörlüğünde "Laboratory Methods in Electroanalytical Chemistry" Kitabı, New York.
- 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.
- Fagan, D.T., Hu, I.F. and Kuwana, T. 1985. Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 57, 2759-2763.
- Fave, C., Leroux, Y., Trippe, G. Randriamahazaka, H., Noel, V. and Lacroix, J.-C. 2007. Tunable electrochemical switches based on ultrathin organic films. *Journal of American Chemical Society*, 129, 1890-1891.
- Finklea, H.O. 1996. In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Bard, A. J. and Rubinstein, I., Eds., Marcel Dekker, Inc: New York, Vol. 19, pp 109-334.
- Garg, N., Carrasquillo-Molina, E. and Lee, T.R. 2002. Self-Assembled Monolayers Composed of Aromatic Thiols on Gold: Structural Characterization and Thermal Stability in Solution. *Langmuir*, 18, 2717-2726
- Gatto, V.J., Arnold, K.A., Viscariello, A.M., Miller, S.R., Morgan, C.R and Gokel, G.W. 1986. Synthesis and Bonding Properties of Bibracchial Lariat Ethers (BiBLE's): Survey of Synthetic Methods and Cation Selectivities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 51, 5375-5384.

- Ghobane, Q., Chamolaud, G. and Bélanger, D. 2004. Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode. *Electrochemistry Communications*, 6, 254-258.
- Guida, W.C. and Mathre, D.J. 1980. Phase-Transfer Alkylation of Heterocycles in the Presence of 18-Crown-6 and Potassium tert-Butoxide. *Journal of Organometallic Chemistry*, 45, 3172-3176.
- Harnisch, J.A., Gazda, D.B., Anderegg, J.W. and Porter, M.D. 2001. Chemical modification of carbonaceous stationary phases by the reduction of diazonium salts. *Analytical Chemistry*, 73, 3954-3959.
- Hu, I.F., Karweik and D.H., Kuwana, T. 1985. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 188, 59-72.
- Isse, A.A., Abdurahman, A.M. and Vianello, E. 1997a. Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylideneaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431, 249-255.
- Isse, A.A., Gennaro, E. and Vanello, E. 1997b. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochimica Acta*, 42, 2065-2071.
- İsbir, A.A., Solak, A.O., Üstündağ, Z., Bilge, S. and Kılıç, Z. 2006. Preparation and characterization of diethylene glycol bis(2-aminophenyl)ether modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 26-33.
- 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.
- Jin G., Zhang, Y. and Cheng, W. 2005. Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 107, 528-534.
- Kariuki, J.K., McDermott, M.T. 1999. Nucleation and growth of functionalized aryl films on graphite electrodes. *Langmuir*, 15, 6534-6540.
- Kariuki, J.K. and McDermott, M.T. 2001. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. *Langmuir*, 17, 5947-5952.
- Katayama, Y., Nita, K., Veda, M., Nakarama, H. and Takagi, M. 1985. Synthesis of Chromagenic Crown Ethers and Liquid Extraction of Alkali Metal Ions. *Analytica Chimica Acta*, 173, 193-209.

- King, A.P. and Krespan, C.G. 1974. Secondary Amines from Trifluoroacetamines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 39(9), 1315-1317.
- Kruszynski, R. and Wieczorek, W. 2004. Design of novel podand-like compounds with two short diphenylphosphine oxide pendant arms. *Heteroatom Chemistry*, 15, 233-240.
- Kullapare, M., Jürmann, G., Tenno, T.T., Paprotny, J.J., Mirkhalaf, F. and Tammeveski, K. 2007. Oxygen electroreduction on chemically modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599, 183-193.
- Kulstad, S. and Malmstea, L.A. 1979. Diaza-Crown Ethers. I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-Crown Ethers and Synthesis of Some N,N'-Disubstituted Derivatives. *Acta Chemica Scandinavica*, B33, 469-474.
- Lämsä, M., Raitamaa, K. and Pursiainen, J. 1999. Synthesis of podands bearing aromatic end groups and complex formation with tropylium tetrafluoroborate in 1,2-dichloroethane. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 12, 557-563.
- 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.
- Matrab, T., Chancolon, J., L'hermite, M.M., Rouzaud, J. N., Deniau, G., Boudou, J.P., Chehimi, M.M. and Delamar, M. 2006. Atom transfer radical polymerization (ATRP) initiated by aryl diazonium salts: A new route for surface modification of multiwalled carbon nanotubes by tehered polymer chains. *Colloids and Surfaces a: Physicochemistry Engineering Aspects*, 287, 217-221.
- 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.
- Merkoçi, A., Vasjari, M., Fabregas, E. and Alegret, S. 2000. Determination of Pb and Cu by Anodic Stripping Voltammetry Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Mercury or Mercury-Nafion Films. *Microchimica Acta*, 135, 29-33.

- Miyahara T. and Kurihara K. 2004. Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing a Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition. *Journal of American Chemical Society*, 126, 5684-5685.
- Miyahara T. and Kurihara, K. 2004. Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing a Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition. *Journal of American Chemical Society*, 126, 5684-5685.
- Morita, K., Yamaguchi, Y. and Teramae, N. 2004. Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 249-255.
- Murray, R.W. 1984. In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. 13, pp 191-368.
- Nassef, H.M., Radi, A. and Sullivan, C.O. 2007. Simultaneous detection of ascorbate and uric acid using a selectively catalytic surface. *Analytica Chimica Acta*, 583, 182-189.
- Natsagdorj, A. 2002. Podandların ve fosfor içeren podandların sentezi, kompleksleri ve yapılarının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile incelenmesi, doktora tezi, Ankara üniversitesi Kimya Bölümü, Anorganik A.B.D.
- Nowak, A.M. and McCreery, R.L. 2004. Characterization of carbon / nitroazobenzene / titanium molecular electronic junctions with photoelectron and Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 76, 1089-1097.
- Palacin, S., Bureau, C., Charlier, G., Movarida, B. and Viel, P. 2004. Electrografting: covalent bonding at metals and semiconductors. *ChemPhysChem.*, 5, 1468-1481.
- Pedersen, C.J., 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts *Journal of American Chemical Society*, 89, 2495-2496.
- Pederson, C.J. 1988. The Discovery of Crown Ethers. *Science*, 241, 536-540.
- Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H. 1937. *Innere Komplexalze der Admin und Azoreihe*, 149, 217-296.
- Pinson, J. and Podvorica, F. 2005. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 34, 429-439.

- Ranganathan, S., Kuo, T.-C. and McCreery, R.L. 1999. Facile Preparation of Active Glassy Carbon Electrodes with Activated Carbon and Organic Solvents. *Analytical Chemistry*, 71, 3574-3580.
- Sachsinger, N. and Hall, C.D. 1997. Bipyridyl podands in a 1,1'-disubstituted ferrocene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 531, 61-65.
- Schiff, H. 1869. *Liebigs Annlen der Chemie*, 150, 197.
- Sheridan A.K., Ngamukot P., Bartlett P.N. and Wilkinson J.S. 2006. Waveguide surface plasmon resonance sensing: Electrochemical desorption of alkane thiol monolayers. *Sensors and Actuators B-Chemistry*, 117, 253-260.
- Skoda, M.W.A., Jacobs, R.M.J., Willis, J. and Schreiber, F. 2007. Hydration of Oligo(ethyleneglycol) Self-Assembled Monolayers Studied Using Polarization Modulation Infrared Spectroscopy. *Langmuir*, 23, 970-974.
- Solak, A.O., Yılmaz, S. and Kılıç, Z. 1996. Electrochemical behavior of a macrocyclic dimine crown ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 408, 119-124.
- 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.
- Vaik, K., Sarapuu, A., Tammeveski, K., Mirkhalaf, F. and Schriffrin, D.J. 2004. Oxygen reduction on phenantrenequinone-modified glassy carbon electrodes in KOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564, 159-166.
- Vase, K.H., Holm, A.H., Norrman K., Pedersen, S.U. and Daasbjerg, K. 2007. Covalent grafting of glassy carbon electrodes with diaryliodonium salts: New aspects. *Langmuir*, 23, 3786-3793.
- Vase, K.H., Holm, A.H., Pedersen, S.U. and Daasbjerg, K. 2005. Immobilization of aryl and alkynyl groups onto glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of iodonium salts. *Langmuir*, 21, 8085-8089.
- Wopschall, R.H. and Shain, I. 1967. Effect of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. *Analytical Chemistry*, 39, 1514-1527.

- Yang, H.Y. and Sun, I.W. 2000. Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Selenium(IV) at a Nafion Coated Mercury Film Electrode Modified with 3,3'-Diaminobenzidine. *Electroanalysis*, 12, 14767-14779.
- Zen, J.-M., Kumar, A.S. and Tsai, D.-M. 2003. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry. *Electroanalysis*, 15, 1073-1087.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Aybüke A. İSBİR

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 24-07-1977

Medeni Hali: Bekâr

Yabancı Dili: İleri düzeyde *ingilizce* bilmektedir.

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Elazığ Anadolu Lisesi (1995)

Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (1999)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya A.B.D. (Elektro-analitik Kimya bilim dalı) (2001)

Doktora: Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya A.B.D. (Elektro-analitik Kimya bilim dalı) (2007)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya A.B.D. (Araştırma Görevlisi) (Nisan 2000-Ocak 2008)

Yayınları (Science Citation Index’tekiler ve diğerleri)

Ulusal Dergilerdeki Yayın Listesi

1. Aybüke A. İsbir, “Kromotrop 2R Ligandı Kullanılarak Kare Dalga Voltametrisi ile Sularda Bor Tayini”, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* (2005), 9, 49–54.
2. Ali Osman Solak, Aybüke A. İsbir, “Elektrokimyasal Biriktirme ile Metal Kaplama Teknolojisi”, *TSE Standard Dergisi* (2001), 40, 67-72.

Uluslararası Science Citation Index'teki Yayın Listesi

1. Aybüke A. İsbir, “Electrochemical Determination of Boron in Natural Waters”, *Analytical Letters* (2006), 39, (15), 2835–2847.
2. Aybüke A. İsbir, Ali Osman Solak, Zafer Üstündağ, Selen Bilge, Zeynel Kılıç, “Preparation and Characterization of Diethylene Glycol bis(2-aminophenyl) Ether Modified Glassy Carbon Electrode”, *Analytica Chimica Acta* (2006), 573–574, 26–33.
3. Aybüke A. İsbir, Ali Osman Solak, Zafer Üstündağ, Selen Bilge, Amgala Natsagdorj, Emine Kılıç, Zeynel Kılıç, “The Electrochemical Behavior of Some Podands at a Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode”, *Analytica Chimica Acta* (2005), 547, 59–63.
4. Aybüke A. İsbir, Ali Osman Solak, “Determination of Boron in Waters with Chromotrope-2R by Voltammetric Methods” 3rd Aegean Analytical Chemistry Days, *Proceedings Book* (2002), 99.

Science Citation Index'te Yayınlanan Makalelerimize Yapılan Atıfların Listesi

1. Chen, J., Zhang, J., Lin, X., Wan, H., Zhang, S. 2007. Electrocatalytic Oxidation and Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at a Poly (4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol) Modified Glassy Carbon Electrode *Electroanalysis*, 19, No. 5, 612 – 615.
2. Nassef, H.M., Radi, A-E., O’Sullivan, C. 2007. Simultaneous detection of ascorbate and uric acid using a selectively catalytic surface. *Analytica Chimica Acta*, 583, 182–189.
3. Hökelek, T. and Kılıç E. 2006. Crystal Structure of 2-Aminobenzo[c]cinnoline. *Analytical Sciences*, VOL. 22, 33-34.

Ulusal Tebliğ Listesi

1. A.A. İsbir, A.O. Solak, Z. Kılıç, S. Bilge, “Döner Disk Elektrodu ve Ultramikroelektrot ile Bazı Podandların Elektrokimyasal İndirgenme Reaksiyonlarına Ait Aktarılan Elektron Sayılarının ve Kinetik Parametrelerinin Bulunması”, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, MALATYA, (**POSTER** olarak sunuldu).

2. A.A. İsbir, A.O. Solak, E. Kılıç, “Benzo[c]Sinnolin Molekülü İle Platin Ve Camsı Karbon Elektrodunun Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu: Modifiye Yüzeylerin Birbiri İle Karşılaştırılması”, **XXI. Ulusal Kimya Kongresi**, 23-27 Ağustos **2007**, İnönü Üniversitesi, **MALATYA**, (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
3. N. Özdemir, A.A. İsbir, Z. Üstündağ, E. Kılıç, A.O. Solak, “2-Aminobenzo[c]sinnolin ile Platin Elektrodun Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu”, **XX. Ulusal Kimya Kongresi**, 4–8 Eylül **2006**, Erciyes Üniversitesi, **KAYSERİ**. (**POSTER** olarak sunuldu).
4. N. Özdemir, A.A. İsbir, Z. Üstündağ, E. Kılıç, A.O. Solak, “2-Aminobenzo[c]sinnolin ile Camsı Karbon Elektrodun Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu”, **XX. Ulusal Kimya Kongresi**, 4–8 Eylül **2006**, Erciyes Üniversitesi, **KAYSERİ**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
5. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, E. Kılıç, A.O. Solak, “Benzo[c]sinnolin Modifiye Camsı Karbon Elektrodun Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ile Karakterizasyonu”, **III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi**, 5–7 Temmuz **2006**, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, **ÇANAKKALE**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
6. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, A.O. Solak, “Çeşitli Aril Diazonyum Tuzları ile Metal ve Karbon Yüzeylerinin Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu”, **7. Elektrokimya Günleri**, 28–30 Haziran **2006**, Hacettepe Üniversitesi, **ANKARA**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
7. N. Özdemir, A.A. İsbir, Z. Üstündağ, Ö. Ölmez, E. Kılıç, A.O. Solak, “2-Aminobenzo[c]sinnolin 6-Oksit ile Platin ve Camsı Karbon Elektrotların Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu”, **XIX. Ulusal Kimya Kongresi**, Ege Üniversitesi, 30 Eylül–4 Ekim **2005**, Kuşadası, **AYDIN**. (**POSTER** olarak sunuldu).
8. N. Yılmaz, A.A. İsbir, Z. Üstündağ, S. Bilge, E.G. Sağlam, H. Yılmaz, A.O. Solak, “Bazı Ditiyofosfinatların Platin Elektrot ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi”, **XIX. Ulusal Kimya Kongresi**, Ege Üniversitesi, 30 Eylül–4 Ekim **2005**, Kuşadası, **AYDIN**. (**POSTER** olarak sunuldu).
9. A.A. İsbir, A.O. Solak, “Voltametrik Metotlarla Sularda Bor Tayini”, **XVI. Ulusal Kimya Kongresi**, 10–13 Eylül **2002**, Selçuk Üniversitesi, **KONYA**, (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).

Uluslararası Tebliğ Listesi

1. A. Natsagdorj, A.A. İsbir, A.O. Solak, S. Bilge, Z. Kılıç, “Investigations of the Electrochemical Behavior of Some Podands on a Bare Glassy Carbon Electrode”, **Second International Chemistry Symposium**, 28–30 September **2006**, Ulaanbaatar, **MOĞOLİSTAN**. (**POSTER** olarak sunuldu).
2. A.A. İsbir, E. Kılıç, A.O. Solak, “Modification and Characterization of Glassy Carbon Electrode with Benzo[c]cinnoline as a Metal Ion Sensor”, **4th Chianti Meeting on Inorganic Electrochemistry**, 15–20 July **2006**, Siena, **İTALYA**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
3. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, A.O. Solak, E. Kılıç, “The Electrochemical Surface Modification of a Platinum Electrode with Benzo[c]cinnoline: Voltammetric and Spectroscopic Characterization”, **The Fifth International Conference on Electrochemistry (ICE V)**, 13–16 February **2006**, Luxor, **MISIR**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
4. Z. Üstündağ, A.A. İsbir, A.O. Solak, E. Kılıç, “Characterization of Benzo[c]cinnoline Modified Gold Electrode”, **International Congress of Chemistry and Environment (ICCE–2005)**, 24–26 December **2005**, Indore, **HİNDİSTAN**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
5. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, S. Bilge, Z. Kılıç, A.O. Solak, “Preparation and Characterization of Diethylene Glycol bis(2-aminophenyl) Ether Modified Glassy Carbon Electrode”, **4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications**, 2–6 October **2005**, Iraklion, Girit, **YUNANİSTAN**. (**SÖZLÜ** olarak sunuldu).
6. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, E. Kılıç, S. Bilge, A. Natsagdorj, A.O. Solak, “The Electrochemical Behavior of Some Podands at Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode”, **4th Aegean Analytical Chemistry Days**, September 29th-October 3rd **2004**, Kuşadası, Aydın, **TURKEY**. (**POSTER** olarak sunuldu).
7. A.A. İsbir, Z. Üstündağ, A.O. Solak, “Surface Characteristics of Modified Glassy Carbon Electrode with [N(p-Amino-benzoyl)-glycine]”, **4th Aegean Analytical Chemistry Days**, September 29th-October 3rd **2004**, Kuşadası, Aydın, **TURKEY**. (**POSTER** olarak sunuldu).

8. Z. Üstündağ, A.A. İsbir, S. Bilge, A.O. Solak, Z. Kılıç, B. Özgüç, “Modification of Glassy Carbon Electrode with Triethylene Glycol bis(2-aminophenyl) Ether and Investigation of its Electrochemical Behavior”, **4th Aegean Analytical Chemistry Days**, September 29th-October 3rd **2004**, Kuşadası, Aydın, **TURKEY**. (**POSTER** olarak sunuldu).
9. A.A. İsbir, A.O. Solak, “Determination of Boron in Waters with Chromotrope-2R by Voltammetric Methods” **3rd Aegean Analytical Chemistry Days**, September 29th- October 3rd, **2002**, Polihnitos, Midilli, **GREECE**. (**POSTER** olarak sunuldu).

Proje ve Benzeri Çalışmalar

1. “Karbon Esaslı Malzemelerin Yüzey Modifikasyonu ve İletkenlik Değişimleri: Moleküler Elektronik Yaklaşım”, Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) Projesi, Ocak 2005-Eylül 2006, yardımcı araştırmacı olarak görev aldı.

Aldığı Akademik Ödüller

1. *Ankara Üniversitesi Rektörlüğü ve Fen Bilimleri Enstitüsü’nün* müşterek çalışmaları sonucunda, doktora tezinden üretilen ve uluslararası dergiler içinde Tübitak listelerinde A kategorisinde yer alan *Analytica Chimica Acta* dergisinde yayınlanmış olan “Aybüke A. İsbir, Ali Osman Solak, Zafer Üstündağ, Selen Bilge, Amgalan Natsagdorj, Emine Kılıç, Zeynel Kılıç, “**The Electrochemical Behavior of Some Podands at a Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode**”, *Analytica Chimica Acta* (2005), 547, 59–63.” adlı yurt dışı yayınıma “**Doktora tezi yayın ödülü**” verildi. (07.02.2007)

Üstlendiği Akademik Sorumluluk ve Faaliyetler

1. Ankara Üniversitesi “Sigarayla Mücadele Komisyonu”, Komisyon Üyesi olarak görev yaptı (2003-2005).