T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI PORFİRİN TÜREVLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI VE YÜZEY ABSORBSİYONLARININ İNCELENMESİ

Tuba BÜYÜKÇELEBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Konya, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI PORFİRİN TÜREVLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI VE YÜZEY ABSORBSİYONLARININ İNCELENMESİ

Tuba BÜYÜKÇELEBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez, 29/05/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
(Danışman)

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
(Üye)

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI PORFİRİN TÜREVLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI VE YÜZEY ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ

Tuba BÜYÜKÇELEBİ
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL
2009, Sayfa: 50
Jüri:
Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL (Danışman)
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Üye)
Prof. Dr. Ali Osman SOLAK (Üye)

Bu çalışmada, bazı porfirin türevlerinin elektrokimyasal davranışları susuz ortamda Camsı Karbon elektrot (GC) yüzeyinde Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. Çalışmanın susuz ortamda gerçekleştirilmesinden dolayı çalışma ortamı olarak 0.1 M tetrabütilamonyum tetrafloraborat (TBATFB) içeren asetonitril (MECN) çözeltisi tercih edilmiştir. Yüzey modifikasyon deneyleri 0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeylerin CV tekniği ile redoks problar varlığında elektrokimyasal olarak, temas açısı ölçüm tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile spektroskopik olarak yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porfirin, Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, Temas Açısı

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND SURFACE ADSORPTION OF SOME PORPHYRIN DERIVATIVES

Tuba BÜYÜKÇELEBİ

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2009, Pages: 50

Jury:

Assoc. Prof. Zafer YAZICIGİL (Supervisor)

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Member)
Prof. Dr. Ali Osman SOLAK (Member)

In this study, the electrochemical behaviors of some porphyrin derivates were investigated on the Glassy Carbon (GC) electrode surface in non–aqueous media with cyclic voltammetry (CV). As a result of having non–aqueous media, acetonitril (MECN) solution that included tetrabutylammonium tetrafluoroborat (TBATFB), as 0.1 M, was chosen. Surface modification experiments were realized in 0/+2,0 V potential range at 100 mV/s as 30 cycle. Electrochemical characterization was made in the presence of redox probes with cyclic voltammetry and spectroscopic characterization was realized with electrochemical impedance spectroscopy and contact angle measurement technique.

Key Words: Porphyrin, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Contact Angle

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans tezimi yöneten çalışmam sırasında yakın ilgi ve önerileriyle beni yönlendiren, bana araştırma olanağı sağlayan ve bana büyük emeği geçen ve çalışmalarımın her safhasında yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL'e çok teşekkür ederim.

Misafiri olarak bulunduğum süre boyunca maddi ve manevi desteğinin vererek laboratuarını ve diğer tüm olanaklarını seferber eden, çalışmamda verdiği fikirler ve yaptığı yönlendirmeler ile yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya ABD Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Ali Osman SOLAK'a ve grubunun tüm üyelerine çok teşekkür ederim.

Çalışmamda kullanılan kimyasal maddenin sentezinin gerçekleşmesini sağlayan Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mustafa HAYVALI'ya teşekkür ederim.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen, her türlü sorularıma cevap bulabilmeme yardımcı olan ve her yönden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlilerinden Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e teşekkür ederim.

Temas açısı tekniği ile deneylerimde bana yardımcı olan İlker AKIN'a, Lisansüstü öğrencilerinden Tolga DURAN'a ve çok sevdiğim arkadaşlarım Keziban CAN ve Mükerrem FINDIK' a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 09201029 Numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her konuda desteklerini içtenlikle hissettiren bana güven veren aileme ve her türlü desteği ile sürekli yanımda olan nişanlım Serkan ALTUNYURT' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tuba BÜYÜKÇELEBİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET…… I

ABSTRACT……II

ÖNSÖZ ……..…… III

İÇİNDEKİLER……... IV

ŞEKİLLER DİZİNİ……. VI

TABLOLAR DİZİNİ……. VIII

SİMGELER DİZİNİ …….. IX

1. GİRİŞ 1

1. 1 Elektrotların Yüzey Modifikasyonu 3
1. 1. 1. Modifikasyon 3
1. 1. 2. Modifikasyon Yöntemleri 4
1. 1. 2. 1. Elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi 5
1. 1. 2. 2. Elektrokimyasal yükseltgenme 6
1. 1. 2. 3. Elektrokimyasal indirgenme 7
1. 1. 2. 4. Kendiliğinden tutunma (SAM) ve Langmuir-Blodget (LB) yüzeyler . 7
1. 1. 2. 5. Kimyasal modifikasyon..... 8
1. 1. 3. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları 8
1. 2. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması 9
1. 2. 1. Dönüşümlü voltametri (CV)..... 12
1. 2. 2. Puls teknikleri..... 13
1. 3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)..... 15
1. 4. Temas Açısı Ölçüm Tekniği 16
1. 5. Porfirin ve Türevleri..... 17

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 20

3. MATERYAL VE METOT..... 23

3. 1. Kullanılan Porfirin Türevlerinin Sentezi..... 23
3. 1. 1. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin..... 23
3. 1. 2. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II)..... 24
3. 2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması:..... 24
3. 3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler 25

3. 4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 26
3. 5. Voltametride kullanılan elektrotların hazırlanması ve temizlenmesi 26

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 28

4. 1. GC Yüzeylerinin L ve NiL Maddeleri ile Modifikasyonu ve CV Tekniği ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu 28
4. 2. L-GC ve NiL-GC Yüzeylerinin Kararlılık Testleri 34
4. 3. L-GC ve NiL-GC Yüzeylerinin EIS Tekniği ile Spektroskopik Karakterizasyonu 36
4. 4. L-GC ve NiL-GC Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçümü ile Spektroskopik Karakterizasyonu 38
4. 5. Metal Uygulaması 43

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 45

KAYNAKLAR 47

ÖZGEÇMİŞ 50

ŞEKİLLER DİZİNİ

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

Şekil 1. 2. Elektroanalitik Yöntemlerin Sınıflandırılması

Şekil 1. 3. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi

Şekil 1. 4. Dönüşümlü voltametride potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi

Şekil 1. 5. Puls Uyarma Sinyali

Şekil 1. 6. Diferansiyel Puls Uyarma Sinyali

Şekil 1. 7. Randles devresinin şematik gösterimi

Şekil 1. 8. Basit porfirin yapısı

Şekil 1. 9. Hemoglobin yapısı

Şekil 3. 1. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin

Şekil 3. 2. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II)

Şekil 4. 1. L maddesinin 0,1 M TBATFB içeren MeCN ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

Şekil 4. 2. NiL maddesinin 0,1 M TBATFB içeren MeCN ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

Şekil 4. 3. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin ferrosen ile yüzey testi

Şekil 4. 4. GC'nin ve ortamında elde edilen L–GC'nin $Fe(CN)_6^{-3}$ ile yüzey testi

Şekil 4. 5. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin Rutenyum Hegzaamin(III) klorür ile yüzey testi

Şekil 4. 6. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin ferrosen ile yüzey testi

Şekil 4. 7. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin $Fe(CN)_6^{-3}$ ile yüzey testi

Şekil 4. 8. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin Rutenyum Hegzaamin(III) klorür ile yüzey testi

Şekil 4. 9. GC ve MeCN ortamında elde edilen **A)** havada bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin, **B)** suda bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin, **C)** MeCN'de bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin karşılaştırılması

Şekil 4. 10. GC ve MECN ortamında elde edilen **A)** havada bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin, **B) s**uda bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin, **C)** MeCN'de bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin karşılaştırılması

Şekil 4. 11. Yalın GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu

Şekil 4. 12. GC ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin Nyquist eğrisi

Şekil 4. 13. GC ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin Nyquist eğrisi

Şekil 4. 14. L-GC'de farklı pH=5,0'da tutulan farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+}'nin DPV ile sıyrılma voltamogramları

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4. 1. GC ve MeCN ortamında elde edilen L-GC ve NiL-GC'ye ait Nyquist eğrisi similasyon verileri

Tablo 4. 2. Su temas açısı ölçüm sonuçları

Tablo 4. 3 Farklı metotlara göre GC için yüzey enerjisi değerleri

Tablo 4. 4 Farklı metotlara göre L-GC için yüzey enerjisi değerleri

Tablo 4. 5. Farklı metotlara göre NiL-GC için yüzey enerjisi değerleri

SİMGELER DİZİNİ

LB	Langmuir-Blodgett
SAM	Kendiliğinden oluşan tek tabaka
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
XPS	X–ısınları fotoelektron spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
STM	Taramalı geçirmeli mikroskopisi
SPM	Taramalı prob mikroskopisi
AFM	Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
EOCM	Elektrokimyasal kuartz mikrobalans
IR	Infrared spektroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
CAM	Temas açısı ölçümü
ASV	Sıyırma Voltametrisi
GC	Camsı Karbon
BR	Britton-Robinson
TBATFB	Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
MeCN	Asetonitril
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DCV	Doğru akım voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E	Potansiyel
I	Akım
$İ_d$	Difüzyon sınır akımı
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi

İ	İndirgen
Y	Yükseltgen
Ip	Akım yoğunluğu, A/cm^2;
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s;
v	Tarama hızı, V/s
C_y	Y türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm^3
n	Aktarılan elektron sayısı
Q(t)	Difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı
Q_d	Çift tabakada biriken yük miktarı, C
n	Aktarılan elektron sayısı, e-/mol
F	Faraday sabiti, C/mol
A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
C_O	Elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm^3)
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (SCP), (V)
E^O	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_p^k	Katodik pik akımı, (V)
L	5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin
NiL	5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II)

1. GİRİŞ

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

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

Elektrokatalizör, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Polimer modifiye elektrotlar, çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilir. Elektrot yüzeyine kaplanmış katalizör maddenin elektrolit ortamından kolayca ayrılabilmesi ve çok az miktarda kullanılması büyük avantajdır. Modifiye elektrotlar; hidrojen oluşumu, metanol yükseltgenmesi, oksijenin suya 4–elektronlu indirgenmesi gibi teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlarda gelişmiş katalitik aktiviteler sağlar. Çeşitli organik moleküllerin elektroindirgenmesi için metal eklenmiş bazı polimer

filmler iyi sistemler olarak bilinmektedir. Büyük yüzeyli Platin elektrotlar özellikle yakıt pili araştırmalarında organik moleküllerin indirgenmesi için kullanılabilmektedir. Platin katalizörler, sensörler ve polimer elektrotlar, membranlı yakıt hücreleri gibi birçok cihazda kullanılmaktadır. Modifiye elektrotlar piller dışında korozyon, uygulamalı elektrokimyanın diğer alanlarında, elektrot proseslerinde, bir takım özel elektron transfer reaksiyonlarının enerji dağılımı ve adyabatik olmayan reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılır. Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu, yakıt hücreleri ve hava pillerindeki öneminden dolayı son yıllarda geniş çalışma alanı bulmuştur. Oksijenin indirgenme mekanizması ve kinetiği çeşitli katot materyalleri ve elektrotları kullanılarak incelenmektedir. Bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yüksek katalitik aktiviteye sahip olan karbon elektrotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Termodinamik sınırlar içinde oksijenin 4–elektronlu indirgenmesini başarmak zordur ve oksijenin indirgenme oranını artırmak için genellikle katalizör olarak karbon üzerine metal kompleksleri tutturulmuş elektrotlar kullanılır.

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

Bu çalışmada; sentezlenmiş bazı Porfirin bileşikleri ile camsı karbon (GC) elektrot yüzeylerinin modifikasyonu ve modifiye edilen bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Porfirin sentezi ilk olarak 1935 yılında Rothemund tarafından gerçekleştirilmiş ve verimi oldukça düşük olmasına rağmen uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmıştır (Rothemund 1935). 1967’ de Adler tarafından daha verimli bir hale getirilmiştir (Adler *et al.* 1967). Ancak Adler yöntemiyle sentezlenen bazı porfirinlerin saflaştırılmasındaki bir takım sorunlar ve orto sübstitüe fenil porfirin sentezinin güçlüğü, 1987 yılında Lindsey ve arkadaşları tarafından geliştirilen yeni bir sentez yöntemiyle büyük oranda ortadan kaldırılmıştır

(Lindsey *et al.* 1987). Bu gelişmelerden günümüze kadar da porfirin çalışmaları hızlı bir gelişme göstermiştir.

Porfirinler, belli dalga boylarında radyasyon enerjisi absorpladıklarından (görünür ve spektral aralıklar da dahil) ışığa hassas maddeler veya ışığa karşı koruyucu maddeler olarak kullanılabilir. Bu özellikleri, Porfirinler'in kullanım alanını oldukça genişletmiştir. Örneğin Porfirinlerin; ışığa hassas boyar maddeleri ihtiva eden güneş pilleri olarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesinde (Wamser ve ark. 2002), tümör ve hızlı gelişen dokularda birikerek kanserli hastalarda, kanserli dokunun belirlenmesinde fluoresans indikatör olup kematropik maddeler olarak hastanın tedavi edilmesinde (Badger ve ark. 1964) ve güneş ışığı yardımıyla sudan hidrojen üretilmesine yardımcı olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Porfirin-Metal komplekslerinin ise, biyokimya ve koordinasyon kimyası açısından çok önemli bir yeri vardır. Bu bileşikler kana kırmızı rengini veren hemoglobin, yapraklara yeşil rengini veren klorofil ve vitamin B12 gibi biyolojik maddelerin yapısında bulunmaktadır. Ayrıca metalloporfirinler, alkenlerin siklo propanasyonunda da katalizör olarak görev yaparlar.

Bu özelliklerinden faydalanabilmek amacıyla yapısında Porfirin içeren sentez maddelerinin elektrot yüzeylerine uygun şekilde modifikasyonu ile yeni yüzeyler elde etmek ve elde edilen bu yeni yüzeyleri modifiye edici maddelerin özelliklerinden faydalanarak değerlendirmeyi planlamak çalışmayı önemli kılmaktadır.

1. 1 Elektrotların Yüzey Modifikasyonu

1. 1. 1. Modifikasyon

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine *modifikasyon* denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, *modifiye elektrot* denir.

Genellikle kullanılan elektrotlar, GC, Pt, Au gibi iletken maddelerden yapılmıştır. Elektrot üzerine kaplanmış yüzey, uygun yöntemle temizlendiği takdirde elektrottan kolayca ayrılabilir ve elektrot başka reaksiyonlar için tekrar kullanılabilir duruma getirilebilir.

Modifiye elektrotlar son yıllarda üzerinde çok çalışılan ilgi çekici bir konu olmuştur. Bir çalışma elektrodu, iletken bir çözeltiye daldırılıp potansiyel uygulandığı zaman iletken madde, ürün veya çözücü molekülleri elektrot yüzeyine bağlanabilir veya adsorbe olabilir. Adsorpsiyon sonucunda elektrodun özelliği tamamen değişir. Bunun sonucunda elektrot reaksiyonunun mekanizması değişebileceği gibi tamamen farklı bir elektrot reaksiyonu da meydana gelebilir. Bu gözlemlerden yararlanarak sistematik bir şekilde elektrot yüzeylerine özellikle

polimer maddeler kaplanarak modifiye elektrot adı verilen yeni tür elektrotlar geliştirilmiştir.

1. 1. 2. Modifikasyon Yöntemleri

21. yy'ın başlarından itibaren yüzey kimyası çalışmaları ve bunların analitik uygulamaları oldukça fazla araştırılmaya ve çalışılmaya başlanmıştır. Malzeme bilimi çalışmaları, ileri malzeme teknolojisi uygulamaları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), mikroskopi görüntülemeleri, taramalı prob mikroskopisi (SPM), raman ve infrared spektroskopisinin yüzey uygulamalarına yönelik aksesuarlarının geliştirilmesi, elipsometri, temas açısı ölçüm sistemleri ve yüzey plazmon rezonans uygulamaları "Nanoteknoloji" diye yeni bir anabilim dalı ortaya çıkarmıştır. Elde edilen yüzeyler artık daha detaylı ve spektroskopik kanıtlarla araştırılabilmektedir. Yüzeylerin karakterizasyon kolaylıklarının ortaya çıkmasıyla birlikte, yeni modifiye yüzeylerin elde edilebilmesi için birçok yöntem keşfedilmiştir.

Bir modifikasyon yöntemi, kullanılabilirliği açısından önemlidir. Bilim dünyası artık tesadüf bulgulardan ziyade hedef seçilmiş bulgular aracılığıyla çalışmalar yapmaktadır. Bu anlamda modifikasyon teknikleri de önemlidir. Her tekniğin kendine göre kolaylıkları olmakla beraber zorlukları da vardır. Aşağıda

temel olarak bilinmesi gereken bazı modifikasyon yöntemleri birçok tekniği kapsayacak şekilde başlıklar altında verilmiştir. Bu yöntemler genel olarak;

- Elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi
- Elektrokimyasal yükseltgenme
- Elektrokimyasal indirgenme
- Kendiliğinden tutunma (SAM) ve Langmuir-Blodget (LB) yüzeyler
- Kimyasal modifikasyon

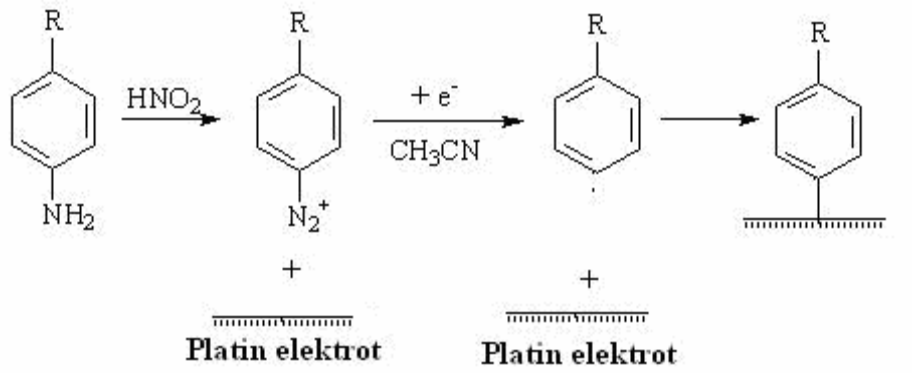
başlıkları adı altında toplanabilir. Aşağıda bu yüzeyler hakkında kısa temel bilgiler verilmiştir.

1. 1. 2. 1. Elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi

Elektrokimyasal indirgenme modifikasyon yöntemine de dâhil edilebilen diazonyum tuzu modifikasyonu, 90'lı yılların başından bu yana bilinen bir modifikasyon türüdür. Diazonyum tuzlarının, elektrokimyasal olarak modifikasyonunun yanı sıra kimyasal olarak da modifikasyon teknikleri birçok araştırmacı tarafından araştırılmaktadır. Ancak kolaylığı ve kesin sonuç alınması nedeniyle elektrokimyasal diazonyum tuzu modifikasyonu oldukça etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Genellikle Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniğinin tercih edildiği bu yöntemde, indirgenmenin tamamlanmasına kadar çoklu voltamogramlar alınarak modifikasyon tamamlanır.

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda, sübstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C' yi geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF_4) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda CV tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1. 1'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde

boşluklar oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



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

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

1. 1. 2. 2. Elektrokimyasal yükseltgenme

En çok tercih edilen bir diğer modifikasyon türü de elektrokimyasal yükseltgenmedir. Adından da anlaşıldığı gibi, organik bir molekül, elektrot yüzeyinde pozitif potansiyele maruz bırakılarak yüzeye modifiye edilir. Bu modifikasyon türü ile;

- amin grubu içeren moleküllerin modifikasyonu (amin oksidasyonu),
- anilin, pirol ve tiyofen tabanlı moleküllerin elektropolimerizasyonu,
- GC yüzeyinde yükseltgenmeyle fonksiyonel gruplar oluşturarak çeşitli organik moleküllerin modifikasyonu,
- inorganik komplekslerin (hekzasiyano ferrat, porfirin türevleri vb); kobalt, bakır gibi elektrot yüzeylerinde modifikasyonu

yapılmaktadır. Oldukça kolay bir modifikasyon türü olan elektrokimyasal yükseltgenme ile modifiye edilen yüzeyler yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Elekrokimyasal yükseltgenme uygulamalarına örnek olarak polimer modifikasyonları da verilebilir. Polianilin, polipirol ve politiyofen tipi yüzeyler oldukça fazla çalışılmaktadır (Rahman ve ark. 2003, Idla ve ark. 2000). Bu yüzeyler genellikle iletken oldukları için çok fazla uygulama alanları bulmaktadır. Genellikle dopamin ve askorbik asit gibi biyokimyasal maddelere karşı sensör olarak kullanılmaktadırlar (Chen ve ark. 2006).

1. 1. 2. 3. Elektrokimyasal indirgenme

Elektrokimyasal indirgenme ile modifikasyon yöntemine genellikle metal modifikasyonu örnek olarak verilebilir. Pb^{2+}, Co^{2+}, $Fe^{3+/2+}$, Cu^{2+} gibi metalik katyonlar elektrokimyasal indirgenme ile elektrot yüzeyine modifiye edilirler (Xun ve ark. 2004, Solak ve Çekirdek 2005). Hazırlanan bu yüzeyler direk kullanılabileceği gibi, çeşitli komplekslerle (hekzasiyanoferrat vb.) elektrokimyasal yükseltgenmeye maruz bırakılarak da yeni yüzeylerin hazırlanmasında kullanılabilir. Ayrıca diazonyum tuzu indirgenmesi de bu elektrokimyasal indirgenme modifikasyon yönteminin içine dahil edilebilir.

1. 1. 2. 4. Kendiliğinden tutunma (SAM) ve Langmuir-Blodget (LB) yüzeyler

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

1. 1. 2. 5. Kimyasal modifikasyon

Direk yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan veya başka modifikasyon türüyle modifiye edilmiş yüzeylere yeni grupların bağlanmasını sağlayan bir modifikasyon türüdür. Özellikle yüzeye bağlı grupların, amitleşme, esterleşme veya shiff bazı oluşumu gibi reaksiyonlarla modifiye edilmesinde oldukça sıkça kullanılan bir modifikasyon türüdür. Örneğin yüzeye bağlı bir amin ile karbodiamitle aktiflenmiş bir asitin amitleşmesi, tiyonilklorürle aktiflenmiş bir karboksilik asit grubuyla bir alkol grubunun esterleşmesi, amin grubuyla aldehit grubunun alkol ortamında belirli sıcaklıkta shiff bazı oluşturması bu modifikasyon türüne örnek olarak verilebilir (Rahman ve ark. 2003, Salimi 2005).

1. 1. 3. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları

Modifikasyonda kullanılan maddenin elektrot yüzeyine gerçekten bağlanıp bağlanmadığını uygun teknikler kullanarak belirleme işlemine *yüzey karakterizasyonu* denir. Yüzey karakterizasyonu ile elektrodun yüzeyinde olduğu düşünülen molekülün varlığı ispat edilmiş olur.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu iki şekilde yapılabilir. Bunlar;

- Spektroskopik teknikler,
- Elektrokimyasal tekniklerdir.

Modifiye elektrotların spektroskopik tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- Infrared spektroskopisi (IR),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),

- X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS),
- Elipsometri,
- Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM),
- Raman spektroskopisi,
- Temas açısı ölçümü (CAM)

olarak sıralanabilir.

Modifiye elektrotların elektrokimyasal tekniklerle yüzey karakterizasyonunda kullanılan bazı teknikler;

- Dönüşümlü voltametri (CV),
- Elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS),
- Kronoamperometri (CA),
- Kronokulometri (CC),
- Elektrokimyasal kuartz mikro balans (EQCM)

olarak sıralanabilir.

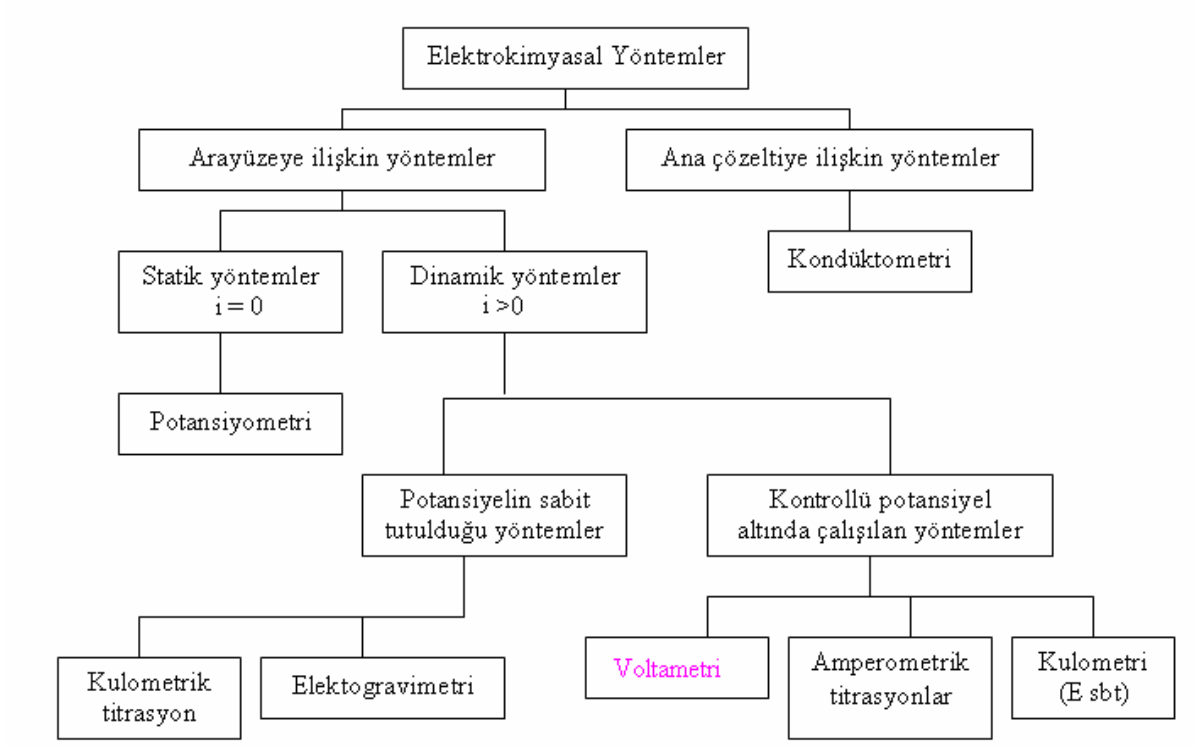
1. 2. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması

Elektroanalitik yöntemler incelenen elementin türlemesinin daha kolay uygulanması, kullanılan aygıtların görece daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin derişimini değil etkin derişimini belirtmesi gibi üstünlükler taşır.

Elektroanalitik yöntemler ile pek çok eser elementin tayini mümkündür. Bu yöntemlerle katalitik akımlar kullanıldığında çok düşük derişimlerdeki maddeler ($1{,}0x10^{-12}$ M) dahi zaman almayan ve pahalı olmayacak bir şekilde tayin edilebilmektedir (Somer,G., 2002).

Elektrokimya yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına dayanan birkaç analitik metodu kapsamaktadır. Bu metotlar yükseltgenme/indirgenme Titrimetrisini, Potansiyometriyi, Kulometriyi, Elektrogravimetriyi ve Voltametriyi içerir.

Voltametri maddelerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi göre kalitatif ve kantitatif tayinlerin yapıldığı elektroanalitik metottan bir tanesidir. Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için, voltametride çalışma elektrotları yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikro elektrotlardır.



Şekil 1. 2. Elektroanalitik Yöntemlerin Sınıflandırılması

Voltametri deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir.

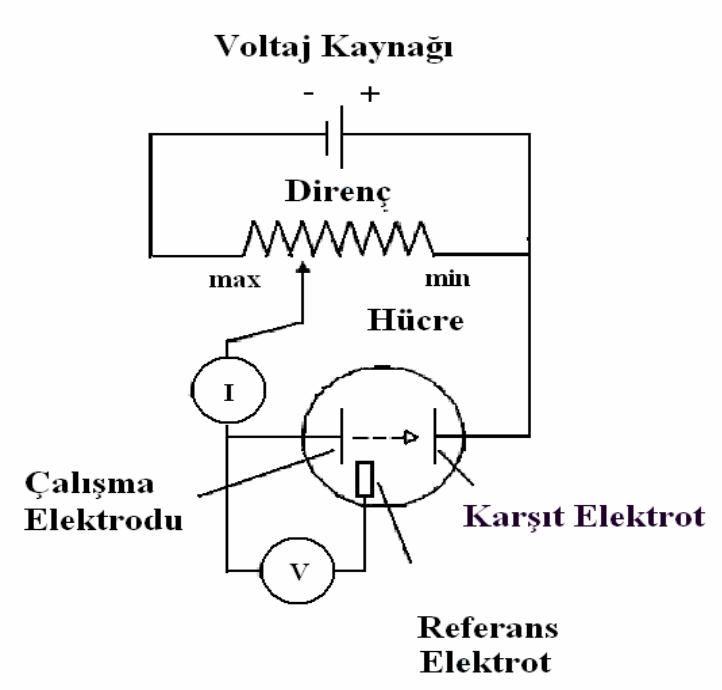
Çalışma Elektrodu: Potansiyeli zamanla değişen mikro elektrottur. İndirgenme-yükseltgenme bu elektrotta gerçekleşir (indikatör veya mikro elektrot da

denir). Bu elektrotlar; camsı karbon, platin, altın, nikel, grafit, civa, karbon pasta vb. elektrotlardır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma *anodik akım* denir.

Referans Elektrot: Sabit potansiyele sahip Ag/AgCl elektrot veya Doygun Kalomel elektrottur.

Karşıt Elektrot: Sinyal kaynağından gelen elektronları çözeltiden geçirerek çalışma elektrotuna iletir. Platin tel sıklıkla kullanılan karşıt elektrottur.

Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülürken, akımın referans elektrot yerine, karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Böylelikle, referans elektrodun potansiyelinin, devreden geçen akım tarafından etkilenmesi önlenmiş olur. Şekil 1. 3 'de üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi gösterilmiştir.

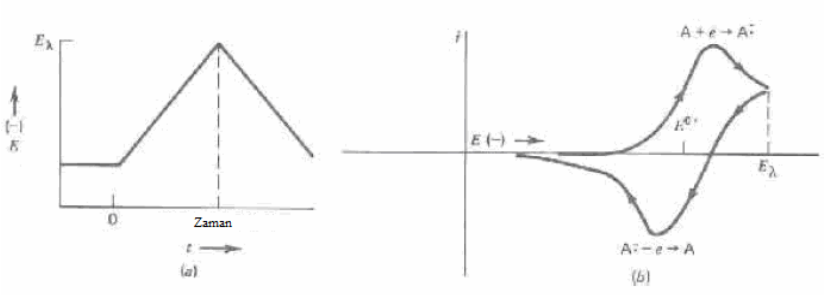


Şekil 1. 3. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi

1. 2. 1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Değerlendirilmesinin kolay olması, çeşitli redoks problarla modifiye yüzeyin farkının hemen anlaşılması gibi sebeplerden dolayı dönüşümlü voltametri (CV) çok fazla tercih edilmektedir. CV tekniği, elektrokimyasal olarak aktif bir türün elektrot yüzeyinde elektrokimyasal davranışını net bir şekilde gösterir. Bu teknikte, aktif tür içeren bir elektrolit çözelti içerisindeki mikroelektroda, zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında ortaya çıkan akım ile gerilim arasında bir voltamogram elde edilir. Bu voltamograma CV voltamogramı denir. CV voltamogramı yardımıyla çeşitli parametreleri (tarama hızı, derişim, sıcaklık vb.) değiştirmek suretiyle aktif türün davranışı hakkında detaylı bilgiler elde edilir. CV tekniği, aktif türün, elektrot yüzeyinde adsorbe olup olmadığının, indirgenip yükseltgendiğini, tersinirlik derecesini belirlemede kullanılabilir. Ayrıca bir elektrokimyasal reaksiyonun, difüzyon kontrollü olup olmadığı, difüzyon katsayısı, elektron aktarım sayısı gibi özellikleri hesaplanabilir.

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrotun akım cevabının, Şekil 1. 4 ’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir.



Şekil 1. 4. Dönüşümlü voltametride potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi

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

Gerilim taraması sırasında çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrot tepkimesinin ürünü gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde tekrar elektrot

tepkimesine girebilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan elektrot tepkimesi tersinir ise, geri yöndeki gerilim taramasi sırasında gözlenen pik akımı ileri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik akımına eşit olur.

Dönüşümlü voltametri (CV) de ileri yöndeki pik akımı için taramalı voltametri de uygulanan tüm eşitlikler geçerlidir. Tersinir bir sistem için geri yöndeki pik gerilimi aşağıdaki eşitlikten görülebilir.

$Ep=E_{1/2}+0.0285/n$

$Epa-Epk=0.059/n$

1. 2. 2. Puls teknikleri

Puls voltametrisi metotları Barker (Barker,1960) tarafindan geliştirilmiştir. Doğru akım voltametrisinde (DCV) hücreye sabit bir potansiyel uygulayıp oluşan akım ölçülürken puls voltametrisinde potansiyel periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki tür puls voltametrisi vardır;

-Normal puls voltametrisi

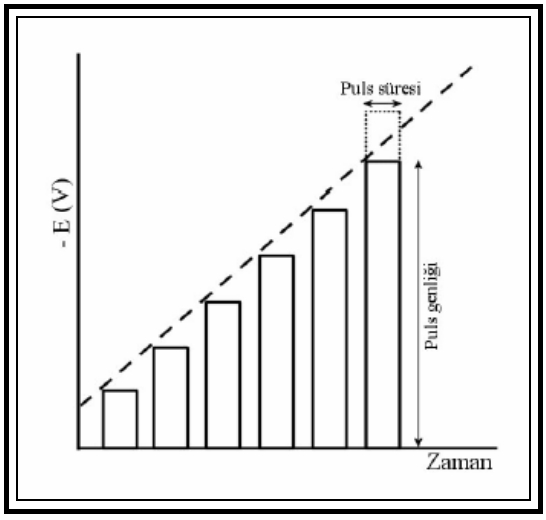
-Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Normal puls voltametrisinde zamanla genliği artan pulslar verilir. Uygulanan potansiyel pulsları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır, fakat pulslar arasındaki potansiyel daima başlangınç değerine döner. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimumdur. Burada elde edilen polarogram normal voltametrideki gibi dalga şeklindedir. Bunun sebebi ise plato bölgesindeki akımın i = 0 ile i = i_d arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır (potansiyel bu bölgede DC potansiyel ile pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve uygulanan DC potansiyelinde indirgenme olmadığından akımın sıfır ve i_d değerleri arasında değişir).

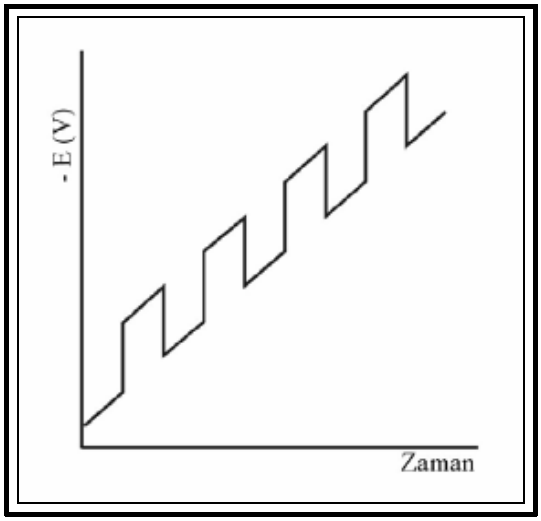
İkinci tür puls voltametrisi diferansiyel puls voltametrisi (DPV) olup, burada negatif yönde artan bir DC potansiyeline sabit genlikli pulslar bindirilir. Puls genliği 50-100 mV olabilir. DPV'de her damla kopmadan puls verilir. Bu durumda aletin

damla kopmadan önce damlayı fark etmesini sağlayan kısmı olmalıdır. Puls eklenmeden önce ve pulsu ekleyince damla sonuna doğru ölçüm yapılır, bu iki ölçümün akım farkı alınır. Ölçümün pulsu eklemeden ve ekleyince sonuna doğru yapılmasının nedeni faradayik akımın maksimum kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrü sonuna doğru ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti arttırmaktadır. Pulsun sonuna doğru kapasitif akım boşalır. DPV'de akım puls uygulanmadan önce ve pulsun sonuna doğru ölçülüp, ikisi arasındaki fark potansiyel karşı grafiğe geçirildiğinde pik elde edilir. Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir, (E_p) ve DC voltametrisindeki $E_{1/2}$ civarindadır. Pik yüksekliği maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Pik oluşumunun sebebi plato bölgesindeki potansiyelin pulsun alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması, bunun sonucunda pulstan önce ve sonra $i=i_d$ bağıntısının bulunmasıdır. Böylece bir alternatif akım oluşmayacağı için i = 0 olur.

Şekil 1. 5 ve 1. 6'da puls ve diferansiyel puls uyrama sinyallerine ait graifkler verilmiştir.



Şekil 1. 5. Puls Uyarma Sinyali



Şekil 1. 6. Diferansiyel Puls Uyarma Sinyali

Normal puls voltametrisinde duyarlık reaksiyonun tersinir olması halinde 10^{-7} M'a ulaşır. İki değerlikli bir depolarizer, bu konsantrasyonda aletin en duyarlı olduğu

durumda 30 mm'lik bir dalga yüksekliği verebilir. Bu tip dalga şeklindeki polarogramlar kimyasal reaksiyonların devamlı kontrölünde pik şeklindeki polarogramlardan daha kullanışlıdır.

DPV'de karışım halindeki maddelerin pikleri ayrı ayrı görülebildiğinden ayırma gücü fazladır ve kantitatif analizler için normal voltametriye göre daha çok kullanılır. Puls voltametrisi pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

1. 3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Bu teknik elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde çok kullanılan güçlü bir tekniktir. Hassas bir teknik olmasının yanı sıra, modifiye yüzeydeki moleküllerin zarar görmeden karakterize edilmesini sağlar. Çünkü uygulanan potansiyelin genliği oldukça düşüktür. CV tekniğinde oldukça büyük bir potansiyel aralığı kullanıldığı için yüzeyin hasar görme riski vardır.

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

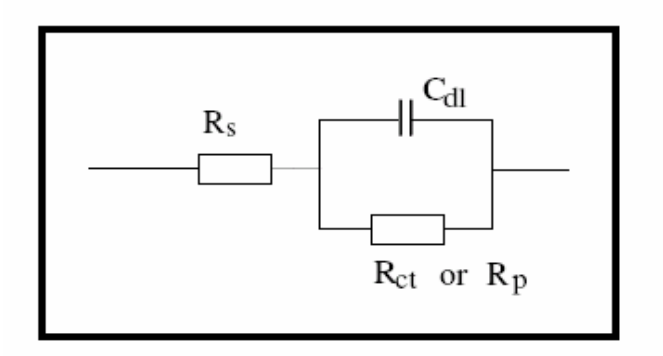
Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılamamasıdır.

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

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

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

EIS'nin en basit devresi, Randles devresidir (Şekil 1. 7) Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 1.7. Randles devresinin şematik gösterimi

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

1. 4. Temas Açısı Ölçüm Tekniği

Temas açısı ölçümü, katı yüzeylerin yüzey özelliklerini belirleme kullanılan oldukça pratik ve kullanışlı bir yöntemdir. Katı yüzey üzerine damlatılan bir sıvının, damlatıldığı katı yüzeyinde nasıl bir davranış sergilediği önemlidir. Temas açı yönteminde, sıvı-katı ve sıvı-sıvı arayüzeyleri tarafından biçimlendirilen θ açısını ölçülür (Çaykara ve ark. 2005). Temas açı yöntemi, Young Denklemi ve bu denklem

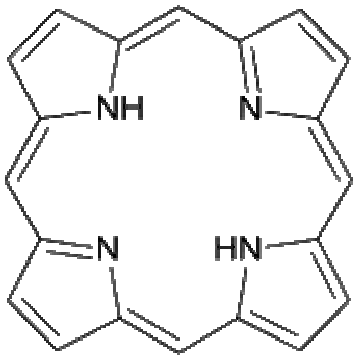
ile farklı termodinamik eşitliklerin birleştirilmesi ile yüzey hakkında çeşitli bilgiler elde edilmesine imkân sağlar. Bir yüzeyin enerjisi, polarlık özellikleri farklı sıvıları bu yüzeye damlatmak suretiyle çeşitli termodinamik eşitliklerden yararlanılarak hesaplanabilir. Bu şekilde yalın bir yüzey (substurat) ile modifiye bir yüzey karşılaştırılabilir.

Temas açısı ölçüm yönteminin en çok kullanıldığı uygulama türü, yüzeye damlatılan sıvıya göre yüzeyin nasıl bir tepki verdiğidir. Örneğin yüzeye su damlatıldığında, yüzey temas açısı yüksekse, bu yüzeyin hidrofob özellik gösterdiği, temas açısı düşükse, yüzeyin hidrofil özellikte olduğu söylenebilir. Yüzeye, çeşitli pH'larda tampon çözeltiler damlatılarak, yüzeyin pKa'sı da hesaplanabilir (Erdoğru, 2005).

1. 5. Porfirin ve Türevleri

Porfirinler, porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Tarihsel olarak ise porfirin adı Yunanca mor demektir. Buradan da porfirinin en önemli özelliklerinden birinin rengi olduğu anlaşılmaktadır. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi ise pirol halkasıdır.

Dört pirol halkası metenil (=CH–, metin) köprüleri ile birbirine bağlanırsa porfin halka sistemi oluşur (Şekil.1. 8.).

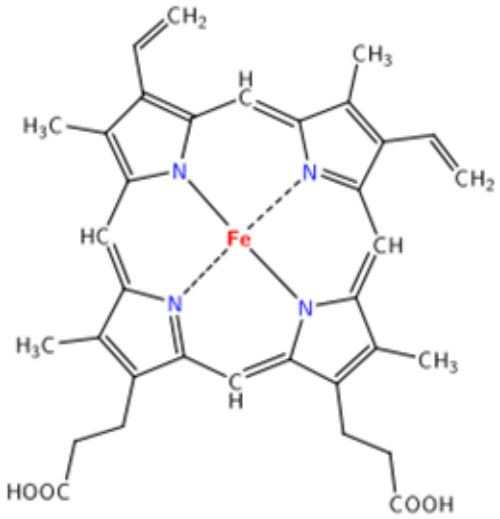


Şekil 1.8. Basit porfirin yapısı

Porfirin halka sistemindeki pirol halkalarının N atomlarına Fe, Mg, Co, Zn, Ni, Cu gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla metaloporfirinler diye tanımlanan çeşitli porfirin bileşikleri oluşur. Metalloporfirinlerdeki metal iyonları, porfirin halka sisteminin iki pirol halkasındaki disosiye olabilen H atomlarının yerini alır ve ayrıca diğer iki pirol halkası tersiyer azot atomlarına koordinasyon bağları ile bağlanır. En yaygın olarak bulunan biyolojik metalloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir.

Örneğin; kanın kırmızı rengini veren hemoglobin (Şekil 1. 9), kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz, demir-porfirin bileşikleridirler; bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir.

Demir içeren metalloporfirinler, ya hem ya da hemin şeklinde olurlar. Hemler, ferro şeklinde demir (Fe^{+2}) içerirler; heminler, ferri şeklinde demir (Fe^{+3}) içerirler. Alkalilerin hidroksil grubu heminin demirine bağlanırsa hematin oluşur. Demir içeren metalloporfirinler bir proteine bağlanarak kromoproteinler diye bilinen bileşik proteinleri oluştururlar. Hemoglobin, miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz, demir-porfirinli bileşik proteinlerdir.



Şekil 1. 9. Hemoglobin yapısı

Porfirinler, yapılarında içerdikleri çift bağlardan dolayı, 400 nm'de, soret bandı diye tanımlanan absorpsiyon bandı oluştururlar.

Yapılarında bulunan tek ve çift bağlar, porfirinlerin görünür ışığı absorplamalarına neden olur; U.V. etkisi altında pembe kırmızımsı renk verirler ki bu, porfirinlerin vücut sıvılarında ölçülmesini sağlayan en önemli özellikleridir.

Pirol halkalarında bulunan tersiyer atomlarından dolayı bütün porfirinler zayıf bazdır. Genellikle yan zincirlerdeki karboksil gruplarından dolayı asit olduklarından zayıf amfoter özellik gösterirler. Porfirinler ihtiva ettikleri konjuge bağların rezonans özelliği dolayısıyla karakteristik absorbsiyan spektrumları verirler. Organik çözücülerdeki veya inorganik asitlerdeki çözeltileri çok kuvvetli kırmızı floresans gösterirler. Bu floresanstan porfirinlerin aranması ve miktar tayininde yararlanılır.

Porfirinler, belli dalga boylarında radyosyon enerjisi absorbladıklarından (görünür ve spektral aralıklar da dahil) radyosyona hassas maddeler olarak kullanılabilir. Bazı porfirin türevlerinin tümör ve hızlı gelişen dokularda biriktiği ve kanserli hastalarda, kanserli dokunun belirlenmesinde floresans indikatör olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Badger ve ark. 1964). Bu nedenle porfirinlerin tipik bir metal (örneğin Hg veya gama ışınları yayan radyo izotop ^{57}Co) ile yaptıkları komplekslerin kemoterapik maddeler olarak kullanılmaları mümkündür (Grupta ve ark. 1966).

Bunlardan başka porfirinlerin metal komplekslerinin bazılarının alkenlerin siklopropasyonunda katalizör olarak kullanıldığı (Brown ve ark. 1992), bazı porfirin komplekslerinin ise polimerleştirilerek elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak metanolün oksitlenmesi ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonlarında katalizör görevi yaptığı bulunmuştur (Kubaszewski ve ark. 1993).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ahsen (2007) Sıvı kristal porifirinlerin elektriksel iletkenlik ve gaz algılama özelliklerini incelemiştir. Porfirinlerin gaz algılama özelliklerini incelemek için kristal mikrobalanslar (QCM) kullanmıştır.

Cheng ve arkadaşları (2006) tarafından yapılmış olan çalışmada ise, mesosüksinoksi ile bağlı Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(III) ve çeşitli serbest metaller yüksek verimlerde hazırlanmaktadır ve karakterizasyonunda H NMR, MS, IR ve UV-vis spektroskopisi kullanılmıştır. Molar iletkenlik verisi; Fe(II) ve Mn(III) in monomerik komplekslerinde 1:1 oranını, Fe(III) ve Mn(III) in dimerik komplekslerinde 1:2 oranını gösterir. Diğerlerinde ise elektrolitik davranış gözükmemektedir. Bu arada, dimerlerin elektrokimyasal özellikleri monomerik porfirinler ile karşılaştırılıp, analiz edilmiştir. İlk indirgenme potansiyel sırası; porfirin serbest baz gibi, $<Ni \approx Cu^{+2} < Zn^{+2}$ gözlenmektedir. İlk yükseltgenme potansiyeli ise; tamamen çelişkilidir. Elektrokimyasal sonuçlar, dimerikporfinlerin, 2 elektron redoks davranışını göstermektedir.

Davis ve Truxillo (1973) Kobalt(III) hematoporfirini, polarografi ve dönüşümlü voltametri ile buffer sololüsyonlarında incelemişlerdir. Azotun yokluğu temel alındığında kobalt porfirin elektroaktif değildir. Polarografik dalgalar, solüsyonda piridin ve benzer bileşiklerin bulunduğunu göstermiştir. Kobalt(III) ve kobalt(II) hematoporfirine iki piridin molekülü eklenebildiğini, tek ligandlı olmasına rağmen düşük konsantrasyonlarda tepki gösterdiklerini ispat etmişlerdir. Yalnız adsorpsiyon problemleriyle karşılaşılmaktadır.

Egemen (2007), pirol ile tek tip aromatik aldehitin etkileştirilmesi sonucunda simetrik porfirin türevi bileşiğinin HCl/piridin ile hidrolizlenmesinden ve bu bileşiğin DMF ortamında $Ni(CH_3COO)_2$ ile etkileştirilmesiyle de porfirin nikel kompleksi elde etmiştir. Pirol ile iki farklı aromatik aldehitin kondenzasyonundan ise simetrik olmayan porfirin türevleri kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. Elde edilen bu porfirin bileşiğinin DMF ortamında $Ni(CH_3COO)_2$ ile etkileştirilmesinden porfirinatonikel(II) türevini sentezlemiştir.

Evans ve arkadaşları (1985) dimetilamit formunda tetrakis (3,5 di-tertbütil 4-hidroksi fenil) porfirini ile birlikte bunun Çinko(II) kompleksinin elektrokimyasal çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyada hidrokinon ve porfirin kombinasyonun karakteristiğini göstermişlerdir.

Fischer (1935), Porfirini ilk olarak piroaldehitin formik asitli ortamda kondensasyonundan elde etmiştir.

Hayvalı (1997) yaptığı çalışmada, Tetrafenilporfirini dumanlı nitrik asit ile muamele etmiş, sadece fenil halkalarının para pozisyonlarının nitrolandığını görmüştür ve nitrik asit miktarını ayarlayarak p-mono, p-di ve p-tri nitrofenilporifirin türevleri hazırlamıştır. Ayrıca pirol ve p-nitrobenzaldehitten tetra-nitrofenilporfirin elde etmiştir. Bu maddeleri HCl li ortamda $SnCl_2.2H_2O$ ile indirgenmesinden mono, di, tr, tetra aminofenilporfirin türevlerini sentezlemiştir. Sentezlenen nitro ve amin bileşiklerinin susuz nitrobenzen ortamında $HClO_4$ ile potansiyometrik titrasyonları yapılmış ve nitro ve amin gruplarının sayısının değişmesiyle porfirin halkasının bazlık gücünün değiştiğini gözlenmiştir.

Neya (1993), Son yıllarda porfirin sentezinde uygun yöntem olarak propiyonik asit ortamına piridin ilavesi ile formaldehit ve pirolden porfirin sentezi gerçekleştirmiştir. Bu sentezin verimi düşük olmasına rağmen, uygulanması ve ayırma, saflaştırılma işleminin kolay olması dolayısıyla diğer yöntemlere üstünlüğünü vurgulamıştır.

Therien ve arkadaşları (1993) Porfirin metal komplekslerini tersinir olarak oksijen bağlayan hemoproteinlerin aktif uçlarının incelenmesi için model bileşikler olarak kullanmışlardır. Ayrıca TPP nin Zn kompleksi model bileşik olarak kullanılarak, fotosentez olayının laboratuarda gerçekleştirebileceğini ispatlamışlardır. Ancak bu çalışmalar halen bileşik sentezi ile sınırlı kalmış henüz uygulama tam olarak gerçekleştirilememiştir. Porfirinler ışık enerji dönüşümü ve depolanmasında teknolojik olarak büyük önem arz etmektedir (Milgrom). Ayrıca ışık enerjisi ile elektron aktarımının anlaşılması, sentetik moleküler cihazların tasarımında teknolojik olarak önem arzetmektedir

Rai ve Ravkanth (2008) absorpsiyon, elektrokimyasal veya kovalent şeklinde bağlanan porfirin çift moleküllerinin, farklı protein parçacıkları ile bir enerji verici gibi davranan meso-toly porfirin ve bir alıcı gibi davranan meso-furylporfirini araştırmıştır. Meso-toly porfirinden meso-furylporfirine etkili enerji transferi sabit durumda ve kararlı zamanda floresans ölçü birimlerine destek sağladığını tesbit etmişlerdir.

Organik yarı iletkenler dendiğinde en çok bilinen madde gruplarından ikisi ftalosiyaninler ve porfirinlerdir. Günümüze kadar elektriksel özellikleri başta olmak üzere optik, sıvı kristallik gibi pek çok özelliği incelenmiş olan bu tip moleküllerin gaz algılama özellikleri de yine üstünde çok durulan bir araştırma konusudur. Gaz algılamada porfirin temelli bileşikler kullanılması 1992'lere dayanmaktadır. Sun Ly ve arkadaşlarının (1992) ortaya koyduğu çalışmada Langmuir-Blodgett (LB) film tekniğiyle hazırlanmış numunelerde toksik gaz ölçümleri gerçekleştirmişlerdir.

Sun ve arkadaşları (2008) meso-tetra(*p*-alkilamidofenil)porfirin ligandları ve bunların manganaz (III) kompleksleri ile çalışmışlardır. Mesomorphism, farklı tarama kalorimetresi (DSC) ile araştırılmış ve optik mikroskopla polarize edilmiştir. Sonuçlar gösterir ki, sadece porfirin ligandları ile uzun düz zincirler, sıvı kristal davranışı gösterir. Bunlar, yüksek faz geçiş sıcaklığı ve geniş bir mezofaz sıcaklık aralığındadır. Ayrıca, UV−vis spektrofotometresi, infrared spektrofotometresi, rezonans raman spektrofotometresi, floresans spektrofotometresi ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak bileşiklerin özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmalarda, porfirinlerin özelliklerine düz zincirlerin genişliğinin çok az etkilediğini ispatlamışlardır.

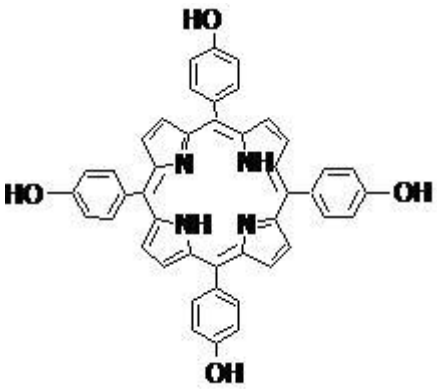
3. MATERYAL VE METOT

3. 1. Kullanılan Porfirin Türevlerinin Sentezi

Bu çalışmada, 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin (L) ve 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II) (NiL) maddelerinin elektrokimyasal davranışları CV tekniği uygulanarak incelenmiştir. Bu maddelerin sentezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa HAYVALI ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Maddelere ait sentez bilgileri aşağıda verilmiştir.

3. 1. 1. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin

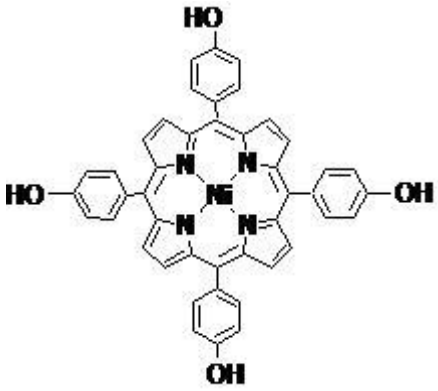
50 mL' lik iki ağızlı bir balonda piridin (21 mL; 0,26 mol) ve der.HCl (24 mL) çözeltileri karıştırılıp geri soğutucu altında sıcaklıkları 170 $^{\circ}$C' a ulaşana kadar ısıtılmıştır. Bu çözeltiye 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (3,0 g ; 0,004 mol) ilave edilip, 3 saat daha kaynatılmıştır. Sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için beklenilip üzerine 75 mL H_2O ilave edilip süzülmüştür. Katı, doygun $NaCH_3COO$ ile yıkanmıştır ve aseton (50 mL): trietilamin (1,7 mL) karışımında yeniden çözülüp hekzan ilave edilerek kristallenmeye bırakılmıştır. Elde edilen mor renkli kristaller süzülmüş, verim: % 75 (2,1 g) olarak elde edilmiştir.



Şekil 3. 1. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin

3. 1. 2. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II)

100 mL' lik iki ağızlı bir balona 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (0,2 g ; 0,3 mmol) ile N,N-Dimetilformamit (50 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu çözeltiye $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ (0,38 g; 1,5 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatılıp ve bu sürenin sonunda, başlangıçta mor olan çözeltinin renginin turuncu-bordoya döndüğü gözlenmiştir. Deney ortamından alınan numuneden yapılan ince tabaka kromatografisinde hiçbir kırmızı renkli maddenin kalmaması tamamen turuncu rengin oluşması kompleksleşmenin tamamlandığını gösterir. Bundan sonra soğumaya bırakılan reaksiyon karışımı, vakumda destillenerek çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Kalıntı birkaç defa saf H_2O ile, içerisindeki $Ni(CH_3COO)_2$ tamamen uzaklaşıncaya kadar yıkanıp, kurutulmuştur. Kloroformda çözülen madde silika dolgulu kolondan kloroform ile ayrılmıştır ve çözücünün evaporatörde uzaklaştırılmasıyla turuncu-bordo renkli katı elde edilmiştir. Verim: % 98 (0,215 g) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 2. 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel(II)

3. 2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması:

Elektrokimyasal olarak incelenecek olan 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirin (L) ve 5,10,15,20-tetrakis (4-hidroksifenil) Porfirinatonikel (II) (NiL) maddelerinin $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyondaki 25 mL çözeltileri susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır. Bunun için L ve NiL maddesinden sırasıyla 0,0017 ve 0,0018 gram alınmıştır. Yapılan tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3. 3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneylerde Asetonitril (Sigma-Aşdrich, 99.9%), İzopropil Alkol (Riedel, %99.9), Sodyum Hidroksit (Merck, pure), Borik Asit (Merck), Fosforik Asit (Merck, 85%), Asetik Asit (Riedel, 100.0%), Hidroklorik Asit (Merck, 37%), Potasyum Klorür (Riedel), Potasyum Ferrisiyanür (Merck, ≥ %99.0), Potasyum Ferrosiyanür (Sigma-Aldrich, 99.9%), Ferrosen (Aldrich, 98%), Rutenyum Hegzaamin(III) klorür (Aldrich, 98%), Tetrabütilamonyumtetrafloroborat (Aldrich), $AgNO_3$ (Merck, extra pure), $CuCl_2.2H_2O$ (Aldrich, %99.9), tampon çözeltiler (pH = 4.0, 7.0, 10.0 WTW), kimyasal maddeleri ve tarafımızca Britton–Robinson (BR) tampon çözeltileri hazırlanmış ve kullanılmıştır. Bu tampon hazırlanırken 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama 0,1 M olacak şekilde gerekli miktarda KCl eklenmiştir. Hazırlanan BR tamponu üzerine uygun hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.

Çalışmalarda kimyasal maddeler kullanılırken aşağıdaki hususlara dikkat edilmiştir:

- Asetonitiril ve izopropil alkol çözücüleri her ne amaçla kullanılacak olursa olsun üç hafta aktif kömürde bekletilmiş ve daha sonra mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek kullanılmıştır.

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

- Ferrosen susuz ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1 mM olacak şekilde 0,1 M TBATFB desteğinde çözülerek hazırlanmıştır.

- Rutenyum hegzaamin(III) klorür sulu ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1 mM olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

- Potasyum ferrisiyanür ($K_3Fe(CN)_6$) sulu ortam redoks probu olmasından dolayı elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere 1 mM olacak şekilde pH= 2.0 olan BR tamponunda çözülerek hazırlanmıştır.

3. 4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalışmada Voltametri tekniği için Gamry Reference Series G 750 potantiyostat/galvonastat/ZRA cihazı kullanılmıştır. Bu elektrokimyasal analizör, Gamry Framework, Echem Analyst, PHE 200 ve EIS 300 yazılımları eşliğinde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi çalışma, referans ve karşıt elektrotu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical system (BAS) C3 hücre sistemidir. Sistemin özelliği sayesinde deneyler esnasında argon gazlarının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmiştir. Deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı Echem Analyst yazılımı ile üst üste çakıştırılarak karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilmiştir. Bilgisayar ortamında dosyalanarak kaydedilen deneyler istenildiği zaman tekrar görülebilmiştir. BAS Model MF–2012 GC çalışma elektrotu, platin tel (Pt) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda referans elektrot olarak Ag/AgCl (BAS model MF 2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde asetonitrilde 0,010 M $AgNO_3$ ve 0,1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları (BAS model MF 2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3. 5. Voltametride kullanılan elektrotların hazırlanması ve temizlenmesi

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

Elektrot yüzeyi öncelikle parlak ve düzgün hale getirilmeli ve deneylerde iyi sonuç alabilmek için parlatma işlemi her deneyden önce tekrar edilmelidir.

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

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

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4. 1. GC Yüzeylerinin L ve NiL Maddeleri ile Modifikasyonu ve CV Tekniği ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Bu çalışmada, L ve NiL maddeleri kullanılarak GC yüzeyleri 0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s sabit tarama hızında, susuz ortamda CV tekniği kullanarak 30 döngü ile modifiye edilmiştir. Uygun susuz ortamı sağlayabilmek için 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltisi kullanılmıştır. Bu şartlar altında modifiye edilen GC yüzeyleri MeCN'de 1 mM ferrosen çözeltisi; pH=2.0 BR tamponunda 1 mM $Fe(CN)_6^{-3}$ çözeltisi ve 0,1 M KCl'de 1 mM Rutenyum hegzaamin(III) klorür çözeltisi gibi çeşitli redoks problar varlığında CV tekniği ile elektrokimyasal olarak ve 0.1 M KCl'de 1 mM $Fe(CN)_6^{-3}$/ $Fe(CN)_6^{-4}$ karışımı varlığında EIS tekniği kullanılarak spektroskopik olarak karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlardan faydalanılarak elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya çalışılmıştır**.**

Modifikasyon işlemlerinden önce çalışma elektrodu olarak kullanılan GC elektrotlar, daha önce ilgili bölümde anlatıldığı şekilde temizlenip parlatılarak kullanılmıştır. Başlangıçta tam modifikasyonun olduğu potansiyel aralığı ve tarama hızı için optimum sınırlar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda en uygun tarama hızı 100 mV/s olarak belirlenmiştir. Modifikasyon aralığı için ise hem negatif hem de pozitif bölgede değişik potansiyel aralıklarında taramalar yapılmış ve en uygun potansiyel aralığının 0/+2,0 V olduğu tespit edilmiştir. Modifikasyonlar, 30 döngülü olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrasında elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışlarını incelemek için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlardan porfirin molekülerinin yüzeye bağlanıp bağlanmadığı ve molekülün nereden bağlandığı belirlenmeye çalışılmış, sonuçlar çalışma içerisinde oluşturulan gruplar arasında ve önceden yapılan benzer literatür çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

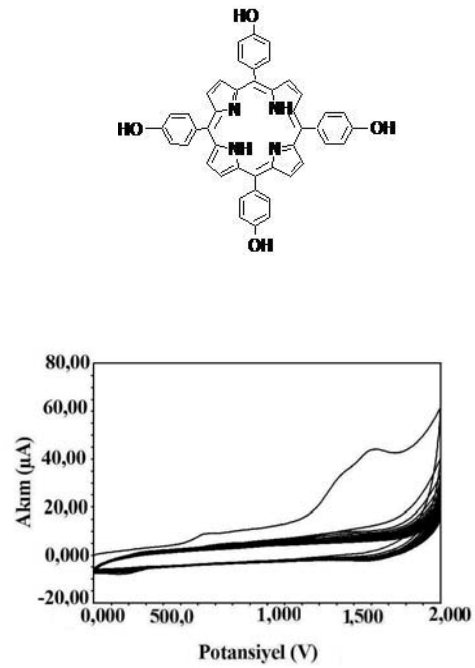
Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotlarının ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu tespit etmek üzere 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 1 mM

$Fe(CN)_6^{-3}$ çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır.

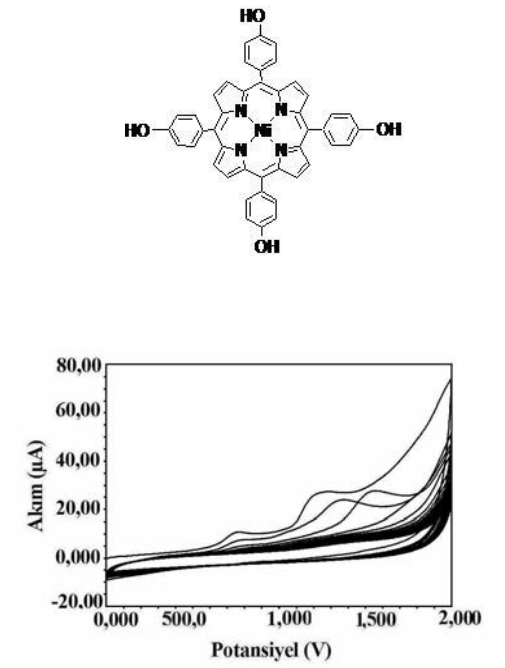
0,1 M TBATFB içeren MeCN ortamında bulunan 10^{-4} M L ve NiL'e ait 0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü olarak alınan CV voltamogramları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde hem porfirin ligandına hem de bu ligandın Nikel(II) kompleksine ait CV voltamogramında 2 tersinmez oksidasyon piki gözlenmiştir. Liganda ait CV voltamogramının birinci döngüsünde görülen yükseltgenme piklerinin ikinci döngüde görülmemesi; porfirin türevlerinin GC yüzeyine modifiye olduğunu ve ilk döngüyle GC yüzeyinde bir filmin oluştuğu ve bu filmin maddenin yükseltgenmesini engellediğini göstermiştir. Şekil 4,2'de verilen NiL kompleksine ait CV voltamogramında ise birinci döngüyü takip eden döngüdeki pik akımlarında L maddesinden farklı olarak ani bir düşüş olmamış, yükseltgenme piklerinin pik akımlarının sıfır değerine ulaşması yani GC yüzeyinin NiL maddesiyle kaplanıp elektron transferine izin vermemesi ancak dördüncü döngüden sonra mümkün olabilmiştir. Bu durum kompleksin liganda kıyasla daha kararlı olmasıyla açıklanmıştır.

Porfirinlerin; güneş pilleri olarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesinde (Wamser ve ark. 2002), kanserli dokunun belirlenmesinde ve hastanın tedavi edilmesinde (Badger ve ark. 1964) ve güneş ışığı yardımıyla sudan hidrojen üretilmesinde yardımcı madde olarak kullanılabileceği bilindiğinden, ayrıca metalloporfirinlerin, biyokimya ve koordinasyon kimyası açısından önemli bir yeri olmasından dolayı porfirinlere son yıllarda yapılan çalışmalarda oldukça fazla yer verilmiştir. Bunlar arasında genellikle Porfirin halka sistemindeki pirol halkalarının N atomlarına Fe, Mg, Co, Zn, Ni, Cu gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla oluşan ve metalloporfirinler diye tanımlanan çeşitli porfirin bileşikleri bulunmaktadır. Bugüne kadar yapılmış çalışmalar arasında porfirin maddesi ile yapılan birçok elektrokimyasal çalışmalar vardır. Ancak Paul-Roth ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışma, susuz ortamda olmasına rağmen farklı bir porfirin türevi ile yapılmış ve polimerizasyon olduğu iddia edilmiştir. Prasad ve

arkadaşları tarafından 2005 yılında, Roland ve arkadaşları tarafından yine aynı yılda yapılan her iki çalışma da susuz ortamda ve GC elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmesine rağmen bu çalışmalarda sırasıyla sadece porfirin maddesinin beş farklı (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Mn^{+2}) ve dört (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} ve Zn^{+2}) farklı metal kompleksine ait elektrokimyasal davranış incelemesi yapılmış ve herhangi bir bağlanmadan söz edilmemiştir. Bundan dolayı yapmış olduğumuz bu çalışma yapılmış önceki makale çalışmalarıyla karşılaştırıldığında susuz ortam ve GC yüzeyi bakımından benzerlik gösterse de hem ligandında hem de kompleksinde çok sayılı döngüleriyle azalan oksidasyon pik akımı sonucu modifikasyon olduğunu ve elde edilen yüzeyin çıplak GC yüzeyinden farklı olduğunu göstermiştir. Elde edilen yüzeyler L-GC ve NiL-GC olarak ifade edilmiştir.

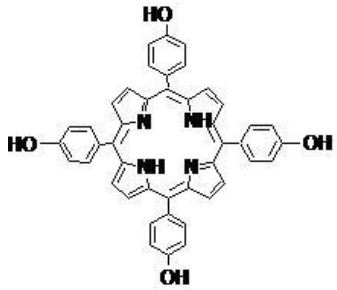


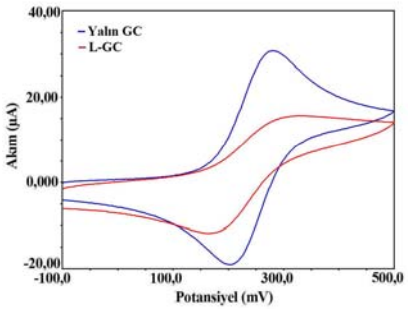
Şekil 4. 1. L maddesinin 0,1 M TBATFB içeren MeCN ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı



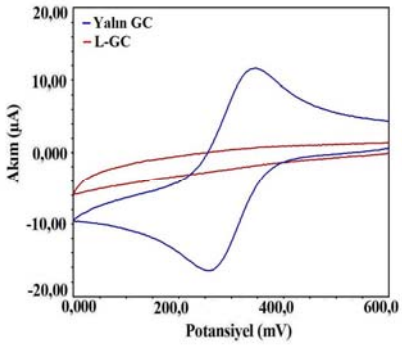
Şekil 4. 2. NiL maddesinin 0,1 M TBATFB içeren MeCN ortamında GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızında 30 döngülü voltamogramı

L ve NiL maddesinin susuz ortamda GC yüzeyine modifikasyonu redoks problar ile yapılan yüzey testleriyle de desteklenmiştir. Yalın GC yüzeyi ferrosen, $Fe(CN)_6^{-3}$ ve rutenyum hegzaamin(III) klorür için elektron transferine izin verirken modifiye elektrot yüzeyi elektron transferine izin vermemiştir. Dolayısıyla Porfirin türevleri ile yapılan 30 döngülü tarama sonrasında yalın GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği görülmüştür. İlgili voltamogramlar L maddesi için Şekil 4. 3 – 4. 5'de, NiL maddesi için ise Şekil 4. 6 – 4. 8'de verilmiştir.

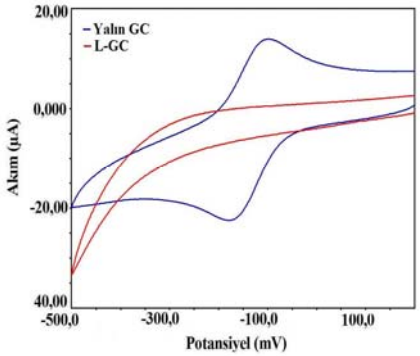




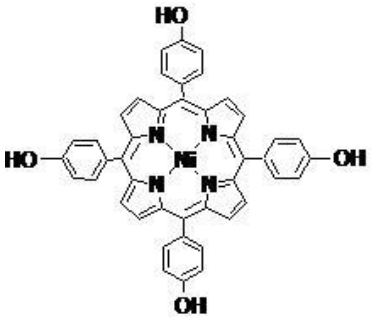
Şekil 4. 3. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin ferrosen ile yüzey testi

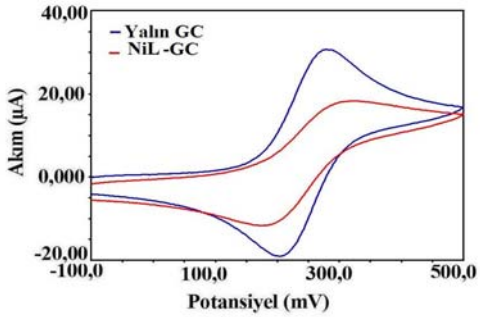


Şekil 4. 4. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin $Fe(CN)_6^{-3}$ ile yüzey testi

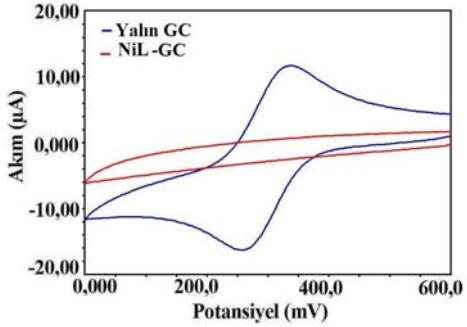


Şekil 4. 5. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin Rutenyum Hegzaamin(III)klorür ile yüzey testi

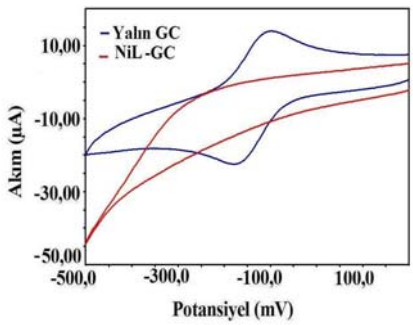




Şekil 4. 6. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin ferrosen ile yüzey testi



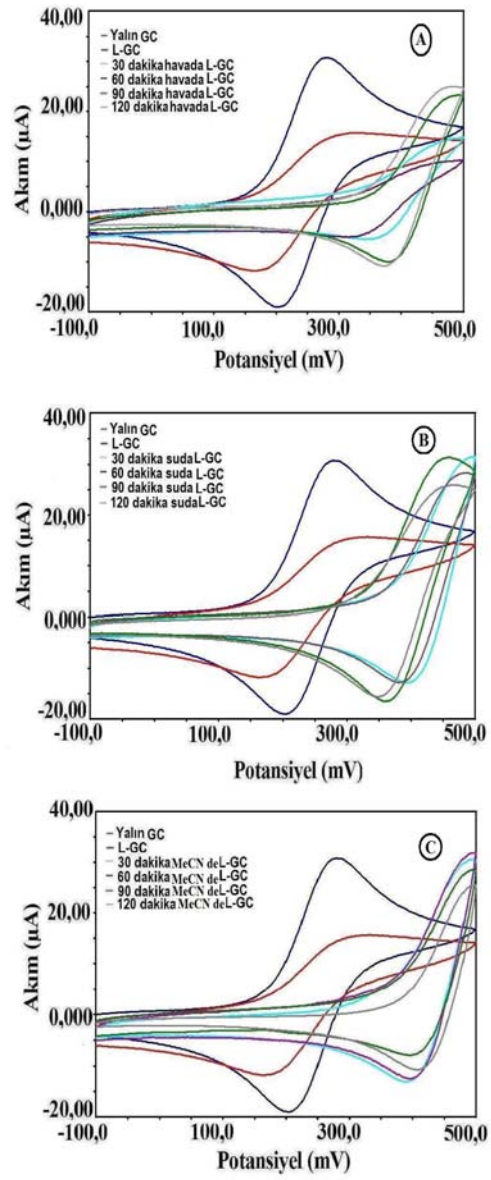
Şekil 4. 7. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin $Fe(CN)_6^{-3}$ ile yüzey testi



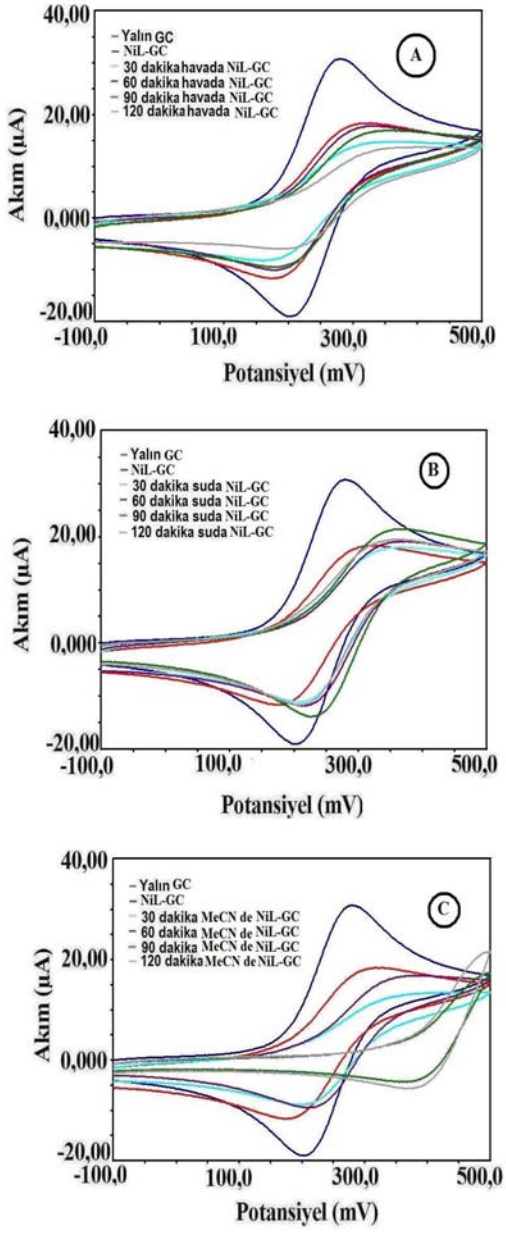
Şekil 4. 8. GC'nin ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin Rutenyum Hegzaamin(III)klorür ile yüzey testi

4. 2. L-GC ve NiL-GC Yüzeylerinin Kararlılık Testleri

Bunun paralelinde modifiye elektrotların kararlılık çalışmaları yapılmış, bunun için modifiye edilen elektrotlar havada, suda ve MeCN olmak üzere üç farklı ortamda 30, 60, 90, ve 120 dakika bekletilmelerinin ardından ferrosen testine tabi tutulmuş ve voltamogramlar yalın GC ve L-GC ya da yalın GC ve NiL-GC yüzeylerinin voltamogramları ile karşılaştırılmıştır. İlgili voltamogramlar yapılan çakıştırmalarla L-GC ve NiL-GC yüzeyleri için birlikte Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde elektrodun üç ortamda da zamanla L–GC ve NiL-GC yüzeyindeki ferrosen voltamogramından uzaklaşarak farklı bir şekil aldığı, en az değişimin NiL-GC yüzeyi için hava ve suda bekletilen yüzeylerde olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak NiL kompleksinin bünyesine su ve hava bileşenlerini alabileceği herhangi bir boşluk olmadığı düşünülebilir. Bu kompleks için MeCN ortamında bekletilen yüzeylerdeki değişim ise yüzeydeki maddenin yavaş yavaş çözünmüş olabileceği ile açıklanabilir. Dolayısıyla L-GC yüzeyinin ortam şartlarından NiL-GC yüzeyine göre daha fazla etkilendiği görülmektedir. Bu etkileşim ligandın yapısında bulunan ve hidrojen bağı yapabilen O ve N atomlarının varlığından dolayı su ve hava bünyesinde bulunan bileşenlerle etkileşen modifiye yüzeyimizin modifiye özelliklerini kaybederek hem yalın hem de L-GC yüzeyinden farklı bir yüzeye dönüştüğü ve MeCN ortamında bekletilen yüzeylerdeki değişim ise yüzeydeki maddenin yavaş yavaş çözünerek sıyrılmış olabileceği ile açıklanabilir.



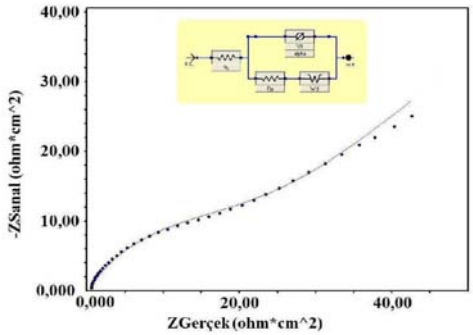
Şekil 4. 9. GC ve MeCN ortamında elde edilen **A)** havada bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin, **B)** suda bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin, **C)** MeCN'de bekletilen L-GC'nin ferrosen testlerinin karşılaştırılması



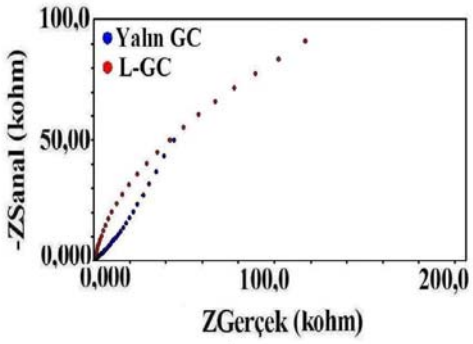
Şekil 4. 10. GC ve MeCN ortamında elde edilen **A)** havada bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin, **B) s**uda bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin, **C)** MeCN'de bekletilen NiL-GC'nin ferrosen testlerinin karşılaştırılması

4. 3. L-GC ve Ni-GC Yüzeylerinin EIS Tekniği ile Spektroskopik Karakterizasyonu

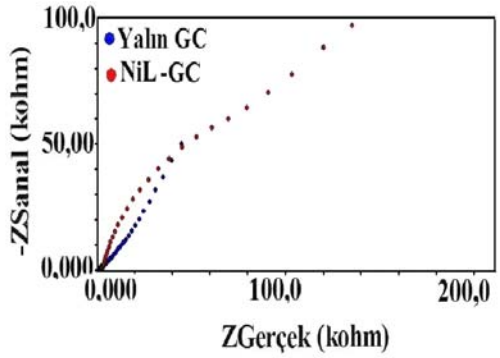
GC elektrot yüzeyi 10^{-4} M L ve NiL maddeleri ile referans elektrot olarak Ag/Ag^{+}, karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, 0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü ile modifiye edilmiş, modifiye yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın GC yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla; $Fe(CN)_6^{-3}$/ $Fe(CN)_6^{-4}$ (0.1 M KCl'de 1 mM, 100000–0.05 Hz frekans aralığı) çözeltisi kullanılmıştır. Yalın GC yüzeyi için EIS tekniği sonucu elde edilen Nyquist eğrisi simulasyonu yapılmış ve ilgili similasyon devresi ile birlikte Şekil 4.11'de verilmiştir. Yalın GC yüzeyinin Nyquist eğrisinin simülasyonu sonucu R_{CT} değeri çok küçük olan bir eğri elde edilmiş ve eğriye ait devrenin Warburg devresi olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra elektron transferine göstermiş oldukları direnç yalın GC yüzeyinden farklı olsa da L–GC ve NiL–GC yüzeylerinin impedans simülasyonlarının eğrilerine ait devrenin de yine Warburg devresi olduğu tespit edilmiştir. L-GC ve NiL-GC yüzeyleri için yalın GC yüzeyi ile karşılaştırılmalı olarak sunulan Nyquist eğrileri Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir. Yalın GC yüzeyi elektron transferine bir direnç göstermezken Porfirin türevleri ile modifiye edilen GC yüzeylerinde elektron transferine karşı bir direnç olduğu görülmüştür. MeCN ortamında hazırlanmış olan Porfirin türevleri ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen yüzeylerin simülasyonları yapılarak elde edilen elektriksel devre ile modifiye yüzeyin yalın GC yüzeyinden farklılığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4. 11. Yalın GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4. 12. GC ve MeCN ortamında elde edilen L–GC'nin Nyquist eğrisi



Şekil 4. 13. GC ve MeCN ortamında elde edilen NiL–GC'nin Nyquist eğrisi

Modifiye yüzeylerin similasyonu sonucu elde edilen veriler GC yüzeyine ait verilerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Parametreler	Değer (GC)	Değer (L-GC)	Değer (NiL-GC)
Ru	102,7 ohms	119,3 ohms	127,2 ohms
Y0	6,282e-6 S*s^a	3,743e-6 S*s^a	17,74e-6 S*s^a
alpha	795,3 m	817,0 m	645,2 m
Wd	92,33S*s^(1/2)	3,686e-6 S*s^(1/2)	5,215e-6 S*s^(1/2)
Rp	770,9 ohms	10,99 kohms	3,210 kohms

Tablo 4. 1. GC ve MeCN ortamında elde edilen L-GC ve NiL-GC'ye ait Nyquist eğrisi similasyon verileri

GC ve modifiye yüzeylere ait tablodaki R_p değerleri kullanılarak yüzeyin L ve NiL maddeleri ile kaplanma durumu karşılaştırılmıştır. Bu hesaplama için Eşitlik 4.1 kullanılmıştır. Q değerinin büyüklüğünün; yüzeyin ne kadar kaplandığının rakamsal bir gösterimi olduğu bilinmektedir. Bu durumda L-GC yüzeyinin kaplanma oranının NiL-GC yüzeyinden yüzde bakımından daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Eşitlik 4. 2 ve 4. 3)

$Q = 1- (GC\ R_p / Modifiye\ GC\ R_p)$ Eşitlik 4. 1

L –GC yüzeyi için Q = 1- (0,771 / 10,99) = 0,9298 Eşitlik 4. 2

0,9298x100=%92

NiL –GC yüzeyi için Q = 1- (0,771 / 3,21) = 0,7598 Eşitlik 4. 3

0,7598x100=%75

4. 4. L-GC ve NiL-GC Yüzeylerinin Temas Açısı Ölçümü ile Spektroskopik Karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri KSV CAM 200 model Temas Açısı ölçüm cihazı ile 2 farklı grupta gerçekleştirilmiştir. 1. grupta; yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğu hakkında bilgi edinerek, 2. grupta ise 2 polar 2 apolar olmak üzere 4 farklı çözücüye karşı ara yüzeyde kohezif enerjinin bir ölçümü olan yüzey gerilimleri ve buna bağlı olarakta yüzey serbest enerjileri hesaplanarak modifiye elektrotların yalın GC elektrot ile karşılaştırılmasıyla yüzeyler hakkında bilgi edilmeye çalışılmıştır. Veriler sağ ve sol açı değerlerinin ortalaması olarak 4 farklı ölçüm sonucunda elde edilmiştir. Veriler Tablo 4. 2 ile Tablo 4. 5 arasında verilmiştir.

1. Grupta yapılan ölçümlerde GC elektrot yüzeyleri porfirin türevleri ile optimum şartlarda modifiye edilmiş, yüzeylerin 1.5 µL su ile temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen veriler Tablo 4. 2 ’de verilmiştir.

Yüzey	Temas Açısı
GC	63.33
L-GC	37.54
NiL-GC	40.83

Tablo 4. 2. Su temas açısı ölçüm sonuçları

Tablo 4.2’deki veriler incelendiğinde modifiye yüzeylere ait verilerde çok farklılık olmamasına rağmen hazırlanmış olan yüzeylerin özelliklerinin yalın GC yüzeyden farklı olduğu görülmektedir. GC elektroda göre en hidrofilik olan yüzeyin L-GC olduğu tespit edilmiştir. NiL-GC yüzeyinin de GC yüzeyine göre daha

hidrofilik olmasına rağmen L-GC yüzeyinden daha hidrofobik olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi L-GC yüzeyi L maddesinin yapısındaki serbest –NH gruplarından dolayı daha hidrofiliktir. Diğer NiL maddesi, L maddesinin Nikel (Ni) kompleksini oluşturmaktadır. Yani L maddesinin serbest –NH grupları Ni ile kapatılmıştır. Bunun sonucu olarakta NiL-GC yüzeyi L-GC yüzeyine göre daha hidrofobiktir.

Temas açısı ölçüm tekniği ile gerçekleştirilen 2. Grup ölçümlerde GC, L-GC ve NiL-GC yüzeylerinin su, etanol, benzen ve karbontetraklorür çözücülerine karşı yüzey gerilimleri ve yüzey enerjileri ölçülerek yüzeyler hakkında bilgi verilmeye çalışılmıştır. Su gibi polar moleküller güçlü moleküller arası etkileşime sahip olmalarından dolayı yüksek yüzey gerilimine sahiptirler. Herhangi bir dış etki, sıcaklık ve yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini düşürür. Tablo 4.3 ile 4.5 arasındaki tablolarda bulunan veriler incelendiğinde GC'nin sahip olduğu Zisman critical St (23,12 mN/m) üzerine eklenen L maddesiyle 4,69 mN/m değerine ve eklenen NiL maddesiyle -3,43 mN/m değerine düşmektedir bunun yanı sıra yüzeyin toplam Wu enerjisinde ve asidik-bazik (toplam acidbase) özelliğinde azalma olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla elektrot yüzeyine bağlanan L maddesi ve NiL maddesi elektrot yüzeyinin asidik ve bazik karakterini etkilemekte ve bu etki L maddesindeki serbest –NH ve –OH grubuna göre değişmekte iken NiL kompleksinde serbest –NH olmadığı için serbest –OH grubuna göre değiştiği bu analiz ile de kanıtlanmıştır.

Adı	Damlatılan Sıvı	Cos()	□	γ	γ_d	γ^+	γ^-
GC	Su	0,4489	63,33	72,80	21,80	25,50	25,50
GC	Etanol	0,9734	13,25	22,40	18,80	0,02	68,00
GC	Benzen	0,9734	13,24	28,85	28,85	0,00	2,70
GC	Karbon Tetra klorür	0,9608	16,10	27,00	26,70	0,00	0,00

Hesaplanan Değerler

Metot	Parça	Değer	Birim
Zisman	Critical St	23,12	Mn/m
Zisman	1/Zisman_slope	-90,94	Mn/m
OWRK	Sfe_d	20,53	Mn/m
OWRK	Sfe_p	17,57	Mn/m
OWRK	Sfe_tot	38,10	Mn/m
WU	Sfe_d	23,75	Mn/m
WU	Sfe_p	21,04	Mn/m
WU	Sfe_tot	44,79	Mn/m
AcidBase	Sfe_err	2,82	Mn/m
AcidBase	Sfe_LW	27,34	Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_A	-0,15	V’’’Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_B	5,76	V’’’Mn/m
AcidBase	Sfe_AB	-1,73	Mn/m
AcidBase	Sfe_tot	29,07	Mn/m
AcidBase	Sfe_err	0,21	Mn/m
EquationOfState	Sfe_tot	28,39	Mn/m
Simple Fowkes	Sfe_d	28,09	Mn/m

Tablo 4. 3. Farklı metotlara göre GC için yüzey enerjisi değerleri

Adı	Damlatılan Sıvı	Cos()	Θ	γ	γ_d	γ^+	γ^-
L-GC	Su	0,7929	37,54	72,80	21,80	25,50	25,50
L-GC	Etanol	0,9445	19,18	22,40	18,80	0,02	68,00
L-GC	Hekzan	0,9571	16,85	18,40	18,40	0,00	0,00
L-GC	Karbon Tetra klorür	0,9359	20,63	27,00	26,70	0,00	0,00

Hesaplanan Değerler

Metot	Parça	Değer	Birim
Zisman	Critical St	4,69	Mn/m
Zisman	1/Zisman_slope	-329,51	Mn/m
OWRK	Sfe_d	13,84	Mn/m
OWRK	Sfe_p	41,62	Mn/m
OWRK	Sfe_tot	55,46	Mn/m
WU	Sfe_d	19,16	Mn/m
WU	Sfe_p	39,92	Mn/m
WU	Sfe_tot	59,08	Mn/m
WU	Sfe_err	2,52	Mn/m
AcidBase	Sfe_LW	22,15	Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_A	0,02	V’’’Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_B	8,55	V’’’Mn/m
AcidBase	Sfe_AB	0,40	Mn/m
AcidBase	Sfe_tot	22,55	Mn/m
AcidBase	Sfe_err	0,71	Mn/m
EquationOfState	Sfe_tot	25,82	Mn/m
Simple Fowkes	Sfe_d	17,62	Mn/m

Tablo 4. 4. Farklı metotlara göre L-GC için yüzey enerjisi değerleri

Adı	Damlatılan Sıvı	Cos()	Θ	γ	γ_d	γ^+	γ^-
NiL-GC	Su	0,7566	40,83	72,80	21,80	25,50	25,50
NiL-GC	Etanol	0,8564	31,08	22,40	18,80	0,02	68,00
NiL-GC	Hekzan	0,9456	18,98	18,40	18,40	0,00	0,00
NiL-GC	Karbon Tetra klorür	0,9559	17,08	27,00	26,70	0,00	0,00

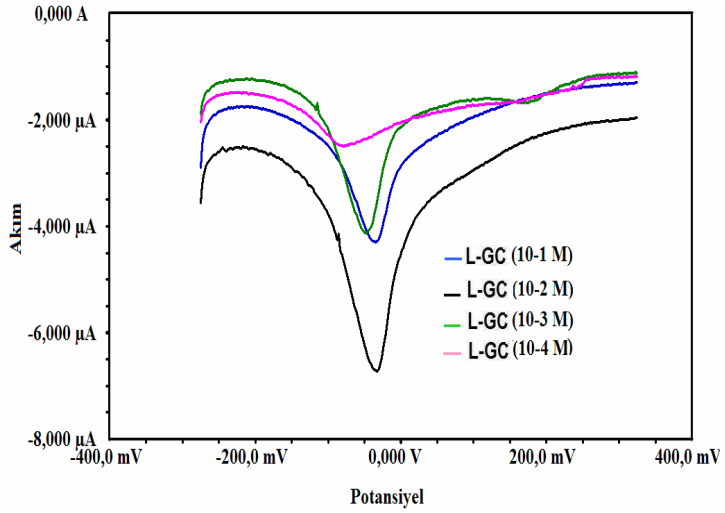
Hesaplanan Değerler

Metot	Parça	Değer	Birim
Zisman	Critical St	-3,43	Mn/m
Zisman	1/Zisman_slope	-317,87	Mn/m
OWRK	Sfe_d	13,67	Mn/m
OWRK	Sfe_p	39,22	Mn/m
OWRK	Sfe_tot	52,89	Mn/m
WU	Sfe_d	18,80	Mn/m
WU	Sfe_p	38,14	Mn/m
WU	Sfe_tot	56,95	Mn/m
WU	Sfe_err	2,98	Mn/m
AcidBase	Sfe_LW	22,35	Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_A	-0,10	V’’’Mn/m
AcidBase	V’’’Sfe_B	8,40	V’’’Mn/m
AcidBase	Sfe_AB	-1,76	Mn/m
AcidBase	Sfe_tot	24,11	Mn/m
AcidBase	Sfe_err	0,77	Mn/m
EquationOfState	Sfe_tot	24,92	Mn/m
Simple Fowkes	Sfe_d	17,41	Mn/m

Tablo 4. 5. Farklı metotlara göre NiL-GC için yüzey enerjisi değerleri

4. 5. Metal Uygulaması

Çalışmamızda elde ettiğimiz modifiye yüzeylere uygulama alanları bulabilmek, metal sensörü yüzeyler elde edebilmek ve yüzeyin metale duyarlı bir madde olduğunu göstermek amacıyla Cu^{2+} varlığında testler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, çeşitli derişimlerde $CuCl_2.2H_2O$ ile hazırlanan bakır çözeltileri için optimum derişim ve pH değerleri tespit edilmiştir. pH=2.0; 5.0; 8.0 ve 11.0 BR tamponu ortamında $1{,}0x10^{-2}$ M $CuCl_2.2H_2O$ çözeltileri hazırlanmıştır. Metalin fiziksel olarak yüzeye tutunup tutunmadığını test etmek ve pH'ı belirlemek amacıyla optimum şartlarda elde edilen modifiye GC elektrotlar 1 saat süre ile ayrı ayrı bu iki metal çözeltisinde bekletilmiş ardından sabit potansiyel ve Cu^{2+} için –0.3/+0.3 V potansiyel aralığında, 0.1 saniyede 2 kez olmak üzere 25 mV'luk puls uygulamak suretiyle DPV ile metal varlığı test edilmiştir. Optimum pH değerindeki optimum konsantrasyonu bulmak amacıyla pH=5,0 olan farklı konsantrasyonlardaki ($1{,}0x10^{-1}$; $1{,}0x10^{-2}$; $1{,}0x10^{-3}$ ve $1{,}0x10^{-4}$) $CuCl_2.2H_2O$ çözeltileri hazırlanmış ve yukarıdaki şekilde metal varlığı test edilmiş ve optimum pH=5,0; konsantrasyon ise $1{,}0x10^{-2}$ M olarak belirlenmiştir. Metal uygulaması ile ilgili DPV çakıştırmaları Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4. 14. L-GC'de farklı pH=5,0'da tutulan farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+}'nin DPV ile sıyrılma voltamogramları

Aşağıda Cu^{2+}'ye ait SHE'a karşı bulunan indirgenme potansiyelleri verilmiştir. DPV ile alınan voltamogramlarda bu değerlerde meydana gelen sapmalar çalışmada kullanılan referans elektrodun SHE değil Ag/AgCl olmasından kaynaklanmıştır.

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \qquad E^{0} = +0.337\ V$$

L-GC yüzeyinin pH=5,0'de $1{,}0 \times 10^{-2}$ M konsantasyona sahip Cu^{+2} iyonuna karşı göstermiş olduğu duyarlılık GC yüzeyinden farklı bir yüzey elde ettiğimizin bir diğer elektrokimyasal kanıtı iken aynı zamanda elde ettiğimiz yüzeyimiz için bir uygulama alanı olmuştur. NiL-GC yüzeyi için kompleks olmasından dolayı bağlanacak yer olmadığı için herhangi bir metal uygulaması gerçekleştirilmemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

GC yüzeyleri; 0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 30 döngülü olarak susuz ortamda L ve NiL ile CV tekniği kullanılarak modidifiye edilmiştir. Modifiye edilen bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik olarak karakterizasyonları yapılmış, veriler yalın GC elektrot yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Gerek elektrokimyasal gerekse spektroskopik yöntemlerle yapılan karakterizasyon ve karşılaştırmalar sonucunda modifiye yüzeylerin yalın GC yüzeyinden farklı olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın temel basamaklarının gerçekleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldıklarında modifikasyon voltamogramlarında ilk döngüde görülen pikin ikinci döngüde görülmemesi, redoks probların yalın GC'de olduğundan farklı cevap vermesi, spektroskopik özelliklerin GC yüzeyinden ve her bir modifiye yüzeyin diğer modifiye yüzeylerden farklı olması moleküllerin GC yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Modifiye edildiği düşünülen yüzeyde hem porfirin molekülünün varlığını metalin bağlanması ile ispatlamak hem de bir uygulama oluşturmak üzere yapılan metal uygulaması çalışmaları kısmında elde edilen DPV voltamogramları ile yüzeyde porfirin molekülünün varlığı ispatlanmıştır. Bunun yanı sıra porfirin halka sistemindeki pirol halkalarının N atomlarına Cu^{+2} iyonlarının bağlanması, porfirin halka sisteminin iki pirol halkasındaki disosiye olabilen H atomlarının yerini alması ve ayrıca diğer iki pirol halkasının tersiyer azot atomlarına koordinasyon bağları ile bağlanması ile metalloporfirinlerin oluştuğu bilindiğinden GC yüzeyine porfirin molekülünün bağlanmasının azotlar üzerinden değil molekülün dış kısmında bulunan OH'lar üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu düşünce NiL'in L ile aynı modifikasyon voltamogramını vermesiyle desteklenmektedir.

Modifiye yüzeyde yapılan metal uygulaması çalışmasından elde edilen sonuçların pozitif çıkması hazırlanan bu modifiye yüzeyin bu alanlarda yeni uygulama alanları açabileceğini göstermiştir.

Yapılan bu çalışma; susuz ortamda gerçekleştirilmesi ve çalışma elektrodu olarak GC elektrot kullanılması bakımından güncel literatürlerdeki çalışmalara benzerlikler göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan L ve NiL moleküllerinin, GC

yüzeyinde susuz ortamda modifikasyonun gerçekleştirilmesi bakımından ilk olması, modifikasyonun elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle ispatlanması, aynı zamanda uygulama çalışmalarından elde edilen sonuçların porfirin molekülünün GC yüzeyine bağlanma yeri hakkında yorum yapabilmek için fırsat tanıması ve porfirin maddesi ile bundan sonra yapılabilecek tüm kimyasal ve elektrokimyasal çalışmalara da ışık tutabilecek nitelikte olması çalışmanın özgün değerini artırmaktadır.

KAYNAKLAR

Adler, A.D., Longo, F.R., Finarellij, D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L. 1967. J. Org.Chem., 32; 476.

Bard, A. J. and Faulkner, L. R., 2001, Electrochemical Methods, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.

Badger, G. M.; Jones R. A. and Laslett R. L., 1964, Porphyrins Aust. J. Chem. 1028-1035

Brown, K. C. and Kodadek, T., 1992, A Transition-State Model for the Rhodium Porphyrin-Catalyzed Cyclopropanation of Alkenes by Diazo Ester. J. Am. Chem. Soc. 114. 8336-8338.

Chen, S-M., Chen J-Y. and Vasantha, V.S., 2006, Electrochemical preparation of epinephrine/nafion chemically modified electrodes and their electrocatalytic oxidation of ascorbic acid and dopamine. Electrochimica Acta. 52, 455-465.

Çapan, R., Basaran, D., Richardson, T. H. and Lacey D., 2002, A theoretical model for the pyroelectric response in Langmuir–Blodgett films. Materials Science and Engineering C, 245–249.

Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M. S. and Güven, O., 2005, Surface Properties of Binary Blend Films of Poly(N-ninyl-2-pyrrolidone) and Poly(vinylalcohol) with Sodium Alginate. Journal of Polymer Science, 44, 426-430.

Erdoğru, G., 2006, Elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pk_a değerlerinin tayini. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 111 s., Ankara.

Kubaszewski, E., Bennett J., Tomboulian P., Malinski T., 1993, Thin Films of Semiconducting Polymeric Porphyrins. Applied Surface Science 65/66 355-361.

Lindsey, J.S., Schreiman, I.C., Hsu, H.C., Kearnay, P.C., Marguerettazam, A.M. 1987. J. Org. Chem., 52; 827-836.

Matsue, T. Fujihira, M. and Osa, T., 1979, J. Electrochem. Soc., 126, 500–501.

New light on Medicine, Nick Lane, Scientific American, 2003.

Peterson, I. R. 1990, Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. J.Phys. D: Appl. Phys. 23, 4, 379-395.

Rahman, M. A., Won, M-S. and Shim, Y-B., 2003, Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: ıts application for the simultaneous determination of heavy metal ions. Analytical Chemistry. 75, 1123-1129.

Rothemund, P. 1935. J.Amer. Chem. Soc**.,** 57; 2010.

Salimi, A. and Hallaj, R., 2005, Catalytic oxidation of thiols at preheated glassy carbon electrode modified with abrasive immobilization of multiwall carbon nanotubes: applications to amperometric detection of thiocytosine, l-cysteine and glutathione. Talanta. 66, 967-975

Salimi, A., Hallaj, R. and Khayatian, G-R., 2005. Amperometric detection of morphine at preheated glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes. amperometric detection of morphine at preheated glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes**.** Electroanalysis. 17, 873-879.

Solak, A.O. and Çekirdek, P., 2005, Square wave voltammetric determination of nitrate at a freshly copper plated glassy carbon electrode. Analytical Letters. 38, 271-280.

Somer, G., 2002, Katalitik Akımların Eser Elementlerin Analizinde Kullanımı Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulları II, 21-25 Ekim 2002, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir.

Wamser, C., Kim, H. S., Lee, J. K., 2002, Optical Materials, 21; 221-224.

Xun, Z., Cai, C. and Lu, T., 2004, Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of dopamine**.** Electroanalysis. 16, 674-683.

ÖZGEÇMİŞ

27.11.1983 yılında Konya'da doğdum. Orta öğrenimimi Muhittin Güzelkılınç Lise'sinde (Yabancı Dil Ağırlıklı) tamamladıktan sonra Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldum. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda lisansüstü eğitim almaya başladım. 2006-2009 yılları arasında Çumra Şeker Entegre Tesislerinde çalıştım. Şu anda Konya Ticaret Borsası Gıda Kalite Kontrol laboratuarında kimyager olarak görev yapmaktayım.