İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL FERROSENİL NAFTAKİNON VE ÇİNKO FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNE DAYALI VOLTAMETRİK Be^{2+} İYON SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EYLÜL 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL FERROSENİL NAFTAKİNON VE ÇİNKO FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNE DAYALI VOLTAMETRİK Be^{2+} İYON SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN
(509122007)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail YILMAZ

EYLÜL 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509122007 numaralı Doktora Öğrencisi Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "FONKSİYONEL FERROSENİL NAFTAKİNON VE ÇİNKO FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNE DAYALI VOLTAMETRİK Be^{2+} İYON SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. İsmail YILMAZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Barış YÜCEL İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Hamdi TEMEL Dicle Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Kasım ŞENER Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 24.07.2019
Savunma Tarihi : 13.09.2019

Annem, Babam, Ablam, Sevil'im , Belis'im, Hayriye Sultan'ım, Uğur'um, Tüm sevdiklerim ve Şekip Dedem'e,

ÖNSÖZ

Doktora tezimin önsöz sayfasına başlayacağımı hiç ummazdım. Bugünleri görmenin mutluluğu, gururu ve heyecanı ile teşekkürlerimi sunacağım.

En başta; doktora eğitimim boyunca desteklerini hiç esirgemeyen, deneyimlerini aktarmaktan çekinmeyen, muhteşem bilgi birikiminden ve disiplininden her zaman etkilendiğim, her vazgeçtiğimde beni yeniden ayağa kaldıran, dertlerimi 5 sene boyunca dinleyen, yardımcı olmaya çalışan, elektrokimya konusundan çok korktuğum halde bana elektrokimyayı sevdiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. İsmail YILMAZ'a, yüksek lisans eğitimimden sonra da her zaman desteğini yanında hissettiğim, doktoraya devam etmemi sağlayan, bilgileri ve yol göstermesi ile her zaman saygı ve sevgiyi hak eden saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN'a, 5 sene boyunca tez izleme komitesinde yer alan sayın hocam Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e, sentezlediği bileşikler ile tezime çok büyük katkılarda bulunan Doç. Dr. Barış YÜCEL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Canım dedem Şekip YEŞİLMEN, manevi desteğinle başladığım doktora eğitimimde her zaman senden güç buldum, buluyorum ve bulacağım. Biliyorum; bu dünyadan göç edip gitmiş olsan da beni görüyorsun ve destekliyorsun. İyi ki var oldun ve hep var olacaksın. Beni ben yaptığın için, her zaman "Sen başarırsın kızım, yeter ki kendine inan" dediğin için sana ve tüm manevi evlatlarına çok teşekkür ederim.

Canımdan öte sevdiğim annem Nazik KIRLANGIÇ ve babam Hasan KIRLANGIÇ her zaman en büyük dayanağım siz oldunuz. Beni her zaman bu yolda desteklediniz. Kimi zaman birlikte sevindik, kimi zaman birlikte üzüldük, hatta ağladık. O yüzden en çok minneti ve teşekkürü siz hak ediyorsunuz. Doktora eğitimim süresince verdiğiniz maddi ve manevi her türlü destek için teşekkür ederim. Canım ablam Özgül ÖZTEMİR, canım kardeşim Sevil KIRLANGIÇ ve canım abim Gökhan ÖZTEMİR iyi ki varsınız. Bana tereddütsüz güvendiniz ve inandınız. Canım yeğenim Belis ÖZTEMİR hayatıma girdiğin 5 sene içinde beni bambaşka biri yaptın. Her düştüğümde güzel enerjinle beni besledin. Teyzesinin kuzusu sana da çok teşekkür ediyorum. Sizi çok seviyorum.

Yol arkadaşım, yoldaşım, eşim Uğur ATAŞEN gerçekten senin bana karşı olan sabrın, güvenin, inancın olmasa idi, doktora eğitimimi tamamlayabileceğimi sanmıyorum. Bu yol taşlı bir yoldu. Düz bir yol değildi ve sen benim kararıma saygı duyarak bu yoldan gitmem gerektiğini her zaman söyledin. Bu süreçte yaşattığım maddi ve manevi sıkıntılara birlikte göğüs gerdik. İyi ki hayatımdasın. Sana ve saygıdeğer ailene her şey için çok teşekkür ediyorum.

Doktora eğitimime başladığımda "Kızım ne zamana kadar okuyacaksın" diyerek bana üzülen, ama duaları ile bana hep destek olan (son final sınavıma dedemin yanında çalıştığımda bana gönderdiği güzel dualar için), eğitimimi tamamladığımı dünya gözüyle göremeseler de her zaman yanımda olduklarını hissettiğim canım anneannem Hayriye SUNGURHAN ve canım dedem Hüseyin SUNGURHAN'a çok teşekkür ederim. Sizi çok seviyorum. Ruhunuz şad olsun.

Elektrokimya alanı hakkında bildiklerini sabırla bana aktaran hocam Dr. Metin DAĞDEVREN'e sonsuz teşekkürler. Laboratuvar arkadaşlığından öte bana kardeş gibi olan; her sıkıştığımda yardımıma koşan canlarım; Yusuf ALÇAY, Özgür YAVUZ, Mustafa SEZEN, Zeliha KANAT, Mustafa Semih YILDIRIM, Bersu GEÇİM, Emre ÖZDEMİR, Utku ERTUĞRAL, Hülya ARIBUĞA, Dila ÇETİN ve 5 sene boyunca yollarımızın kesiştiği tüm laboratuvar arkadaşlarım; yardımlarınız, destekleriniz, laboratuvarı evim gibi hissettmemi sağladığınız için size çok teşekkür ediyorum. Kimyayı bana sevdiren, desteklerini her zaman hissettiğim tüm kimya bölümü hocaları ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Her zaman bana inanan, her kararımda sorgusuz yanımda olan, doktora eğitimimi bitirmemi dört gözle bekleyen sevgili arkadaşlarım Güçlen GÜNEYİ ERDAL, Gözde YALÇIN KÜÇTEMÜR, Betül Zeynep BİLGİÇ ve Merve ŞAHİN ATAHAN başta olmak üzere tüm dostlarım ve çok sevdiğim canım akrabalarım iyi ki varsınız.

Kadınların okutulmasını, bilim alanında yükselmesini ve iş alanında varolmasını sağlayan; yurttaşı olmaktan gurur duyduğum Türkiye Cumhuriyeti'nin kurucusu büyük önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e büyük minnet duygusuyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Ve son olarak; araştırmamızı proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a (Proje no: 113Z309 ve 117Z381) ve İTÜ BAP Birimi'ne (proje no: 1312) katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz 2019

Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xxiii**
SUMMARY ..... **xxv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **5**
2.1 Berilyum 5
2.2 Elektrokimya 7
2.2.1 Elektrot reaksiyonları 8
2.2.2 Elektron transferi ve enerji seviyeleri 9
2.2.3 Elektron transfer kinetiği 10
2.2.4 Faradayik ve faradayik olmayan akımlar 11
2.2.5 Kütle aktarım mekanizmaları 12
2.2.5.1 Difüzyon 12
2.2.5.2 İyonik göç 13
2.2.5.3 Konveksiyon 13
2.2.6 Elektrokimyasal yöntemler 14
2.2.7 Voltametrik yöntemler 16
2.2.7.1 Voltametrik cihaz 16
2.2.7.2 Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar 17
2.2.7.3 Solvent Seçimi 25
2.2.7.4 Voltamogram 26
2.2.8 Voltametri çeşitleri 26
2.2.8.1 Doğrusal taramalı voltametri (LSV) 27
2.2.8.2 Kare dalga voltametri (SWV) 27
2.2.8.3 Diferansiyel puls voltametri (DPV) 28
2.2.8.4 Döngülü voltametri (CV) 29
2.2.9 Reaksiyon mekanizmaları 35
2.2.9.5 EC mekanizmaları 36
2.2.9.6 CE mekanizmaları 37
2.2.9.7 Katalitik mekanizma 38
2.2.9.8 ECE mekanizması 39
2.2.10 *In situ* (*eş zamanlı*) spektroelektrokimya 40
2.3 Ferrosen 42
2.4 Kinonlar 44
2.4.1 Kinonların elektrokimyasal davranışları 45

2.4.2 Kinonların spektroelektrokimyasal davranışları 49
2.5 Taç Eterler 49
2.6 Literatür Çalışmaları 51
2.6.1 Ferrosen - taç eter yapısı ile ilgili çalışmalar 51
2.6.2 Ferrosen- kinon yapısı ile ilgili çalışmalar 53
2.6.3 Kinon - taç eter yapısı ile ilgili çalışmalar 54
2.6.4 İyon çifti oluşumu ile ilgili çalışmalar 55
2.7 Ftalosiyaninler 58
2.7.1 Ftalosiyanin molekülünün elektrokimyasal davranışı 60
2.7.2 Ftalosiyanin molekülünün spektroelektrokimyasal davranışı 62
2.7.3 Ftalosiyanin – taç eter yapısı 64
2.7.4 Ftalosiyanin ile ilgili katyon bağlama ve sensör çalışmaları 64
3. DENEYLERİN YAPILIŞI VE BULGULAR 67
3.1 Kullanılan Kimyasallar 67
3.2 Kullanılan Gereçler 68
3.3 Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması 68
3.3.1 *In-situ* (*eş-zamanlı*) spektroelektrokimya deneyleri için hücrenin hazırlanması 69
3.3.2 Çalışma elektrodunun temizliği 70
3.4 Organik Solventlerin Ultra Düzeyde Kurutulması ve Su İçeriklerinin Tespit Edilmesi 70
3.5 Ferrosenil Naftakinon Türevlerinin Genel Elektrokimyasal Davranışları 73
3.5.1 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin 1A grubu metalleri ile etkileşiminin elektrokimyasal olarak incelenmesi 81
3.5.2 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin 2 A grubu metalleri ile etkileşiminin elektrokimyasal olarak incelenmesi 87
3.5.3 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin çeşitli geçiş metalleri ile elektrokimyasal etkileşimi 95
3.5.4 Fc–cnq–1a bileşiğinin *eş zamanlı* - spektroelektrokimyasal çalışmaları 96
3.6 Fc–cnq–1a, Fc–cnq–1b ve Fc–cnq–1c Bileşikleri İçin Sensör Çalışmaları 98
3.6.1 Ferrosenil naftakinon benzo-9-taç-3 bileşiğinin (Fc–cnq–1a) sensör çalışmaları 98
3.6.1.1 Fc–cnq–1a bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi 98
3.6.1.2 Fc–cnq–1a bileşiğinin Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile etkileşiminin analizleri 100
3.6.2 Taç-eter grubu içermeyen ferrosenil bileşiği Fc–cnq–1b ile ilgili sensör çalışmaları 102
3.6.2.1 Fc–cnq–1b bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi 102
3.6.2.2 Fc–cnq–1b bileşiğinin Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile etkileşiminin analizleri 104
3.6.3 Taç-eter grubu içermeyen dimetoksi grubuna sahip ferrosenil naftakinon bileşiği Fc–cnq–1c ile ilgili sensör çalışmaları 106
3.6.3.1 Fc–cnq–1c bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi 106
3.7 Polimerik-Çinko Ftalosiyanin Molekülünün Elektrokimyasal Çalışmaları 110
3.7.1 Polimerik-çinko ftalosiyanin molekülünün *eş zamanlı*-spektroelektrokimyasal çalışmaları 113
3.7.2 P-CfZnPc sensörü ile voltametrik Be^{2+} iyonu analizi 115
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 121
KAYNAKLAR 125
ÖZGEÇMİŞ 139

KISALTMALAR

CV : Döngülü Voltametri
SWV : Kare Dalga Voltametri
DPV : Diferansiyel Puls Voltametri
LSV : Doğrusal Taramalı Voltametri
Gc : Camsı Karbon
DMF : *N*,*N*-Dimetil Formamid
TBAP : Tetra-*n*-butilamonyum perklorat
SHE : Standart Hidrojen Elektrot
DCE : Damlayan Cıva Elektrodu
DKE : Doygun Kalomel Elektrot
HPLC : Yüksek Basınçlı Likit Kromatografisi
GC : Gaz Kromatografisi
ETAAS : Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Pc : Ftalosiyanin
P-CfZnPc : Polimerik Taç Eter Modifiye Çinko Ftalosiyanin
IARC : Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
WHO : Dünya Sağlık Örgütü
UV-Vis : Ultraviyole ve Görünür Bölge
LOD : Gözlenebilme Sınırı
LOQ : Tayin Sınırı
PVC : Polivinil Klorür

SEMBOLLER

˚C	**:** Santigrat Derece
K	**:** Kelvin
Å	**:** Angström
M	**:** Molar
µM	**:** Mikromolar
nM	**:** Nanomolar
pg	**:** Pikogram
ppb	**:** Milyarda Bir
µg	**:** Mikrogram
ng	**:** Nanogram
mm	**:** Milimetre
V	**:** Volt
µA	**:** Mikroamper

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Berilyum elementinin bazı fiziksel özellikleri. **5**
Çizelge 2.2 : Taç eterlerin boşluk çapları, girebilecek katyon ve iyon çapı arasındaki etkileşimleri. **51**
Çizelge 3.1 : Elektrokimyasal yöntemlerle Be^{2+} iyonu ölçümü yapılan sensörle **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** sensörlerinin kıyaslanması. **110**
Çizelge 3.2 : P-CfZnPc molekülünün elektrokimyasal yarım dalga potansiyelleri ve literatürden seçilen bazı çinko ftalosiyaninler. **113**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Basit elektrot reaksiyonları. **8**
Şekil 2.2 : (a) Metal üzerine uygulanan üç farklı potansiyel uygulamasında Fermi enerji seviyesinin görünümü ve (b) *O* reaktanının indirgenmesine dair şematik görünüm. **9**
Şekil 2.3 : Potansiyel uygulamasıyla elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka. **11**
Şekil 2.4 : Kütle aktarım mekanizmaları. **12**
Şekil 2.5 : Elektrot yüzeyinde difüzyon. **12**
Şekil 2.6 : Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması. **15**
Şekil 2.7 : Tipik bir voltametri cihazı. **16**
Şekil 2.8 : Basit bir elektrokimyasal pil. **17**
Şekil 2.9 : Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre. **17**
Şekil 2.10 : Voltametrik çalışma elektrodu çeşitleri. **18**
Şekil 2.11 : Çalışma elektrodu temizleme kiti. **19**
Şekil 2.12 : Camsı elektrot kristal yapısı (La: intraplanar mikrokristal boyut, Lc : interplanar mikrokristal boyut). **20**
Şekil 2.13 : Tipik bir standart hidrojen elektrot. **21**
Şekil 2.14 : Doymuş kalomel elektrot. **22**
Şekil 2.15 : Ag/AgCl referans elektrodu. **23**
Şekil 2.16 : Susuz referans elektrot. **24**
Şekil 2.17 : Referans elektrotların potansiyellerinin kıyaslanması. **24**
Şekil 2.18 : Tipik bir voltamogram örneği. **26**
Şekil 2.19 : Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyal çeşitleri. **26**
Şekil 2.20 : (a) Doğrusal taramalı potansiyel uyarma sinyali ve (b) voltamogramı. . **27**
Şekil 2.21 : (a) Kare dalga potansiyel sinyali ve (b) voltamogramı. **27**
Şekil 2.22 : (a) Diferansiyel puls potansiyel uyarma sinyali ve (b) voltamogramı. . **28**
Şekil 2.23 : (a) Üçgen potansiyel uyarma sinyali ve (b) döngülü voltamogramı. **29**
Şekil 2.24 : Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez döngülü voltamogramı. **29**
Şekil 2.25 : Adsorpsiyon kontrollü sistemi gösteren tersinir voltamogramı. **32**
Şekil 2.26 : Pike ait tarama hızına (v) karşı akım kalibrasyon grafiği örnekleri. **32**
Şekil 2.27: (a) Difüzyon Kontrollü Sistemi gösteren tersinir voltamogramı ve (b) kalibrasyon grafiği **32**
Şekil 2.28 : Ferrosenin döngülü voltamogram örneği. **33**
Şekil 2.29 : Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunun döngülü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi. **34**
Şekil 2.30 : Yaygın olan mekanizmaların voltamogram örnekleri. **36**
Şekil 2.31 : EC mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri. **36**
Şekil 2.32 : ErCi mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri. **37**
Şekil 2.33 : CrEr mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri. **38**
Şekil 2.34 : EC katalitik mekanizma örneği. **38**

Şekil 2.35 : ECE mekanizmasını gösteren farklı tarama hızlarında çalışılmış döngülü voltamogram örneği. **39**
Şekil 2.36 : (a) Kronoamperometrik uyarı ve (b) kronoamperometrik cevap. **40**
Şekil 2.37 : İnce tabakalı spektroelektrokimyasal hücre düzeneği. **41**
Şekil 2.38 : Spektroelektrokimya deney düzeneği. **41**
Şekil 2.39 : Çeşitli metalosen türleri. **42**
Şekil 2.40 : Ferrosenin çeşitli moleküler görünümleri. **42**
Şekil 2.41 : Ferrosenin heterojen elektron transferi. **43**
Şekil 2.42 : Ferrosenin Ag/AgCl referans elektroduna göre döngülü voltamogramı. **44**
Şekil 2.43 : İlk kinon sentezi. **44**
Şekil 2.44 : Bazı naftakinon türleri. **45**
Şekil 2.45 : Çeşitli naftakinon türevleri. **45**
Şekil 2.46 : İndirgenen p-benzokinon molekülünün proton transferi yaparak hidrokinona dönüşümü. **46**
Şekil 2.47 : Benzokinon molekülünün indirgenmiş türleri. **46**
Şekil 2.48 : Ticari 1,4-benzokinonun DMF çözücü ortamında döngülü voltamogramı. **47**
Şekil 2.49 : Naftakinon molekülünün indirgenmiş türleri. **47**
Şekil 2.50 : Ticari 1,4-naftakinonun ACN çözücü ortamında döngülü voltamogramı. **48**
Şekil 2.51 : Çalışılan sübsitue 1,4-naftakinon bileşiğinin DMF çözücü ortamı içinde döngülü voltamogramı. **48**
Şekil 2.52 : Ferrosenil naftakinon bileşiğinin 1. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **49**
Şekil 2.53 : Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler. **50**
Şekil 2.54 : Pentaoksa (13) – ferrosenfon olarak adlandırılan molekül. **52**
Şekil 2.55 : Ligandın Na^+ iyonu yokluğunda ve varlığında olan döngülü voltamogramları. **52**
Şekil 2.56 : Ferrosen- taç eter yapısı. **53**
Şekil 2.57 : Antrakinon–ferrosen yapısının redoks kimyası. **54**
Şekil 2.58 : Ferrosenil naftakinon bileşiği ile naftakinon bileşiğinin döngülü voltamogramları. **54**
Şekil 2.59 : Çalışmalardaki kinon-eter yapısına örnek. **55**
Şekil 2.60 : İyon çifti arasındaki etkileşim çeşitleri. **55**
Şekil 2.61 : Organik molekül ve metal arasında oluşan iyon çifti oluşumu çeşitleri. **56**
Şekil 2.62 : TCQ molekülünün Mg^{2+} iyonu varlığında döngülü voltamogramındaki değişim. **57**
Şekil 2.63 : Artan Li^+ iyon konsantrasyonu varlığında antrakinon molekülünün döngülü voltamogramındaki değişimi. **58**
Şekil 2.64 : Metalsiz (H_2Pc) ve metalli ftalosiyanin (MPc). **59**
Şekil 2.65 : Çeşitli ZnPc komplekslerinin döngülü voltamogramı. **61**
Şekil 2.66 : Çeşitli ZnPc komplekslerinin döngülü voltamogramları. **62**
Şekil 2.67 : NiPc kompleksinin 1. ve 2. indirgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **63**
Şekil 2.68 : CuPc kompleksinin 1. ve 2. indirgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **63**
Şekil 2.69 : ZnPc kompleksinin 1. indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **63**
Şekil 2.70 : Taç eter- Pc yapısı örneği. **65**

Şekil 2.71 : CoPc molekülünün Ag^+ iyonu ilavesi ile SWV voltamogramında meydana gelen değişim. **66**
Şekil 3.1 : Fc–cnq–1a, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** bileşiklerinin molekül yapıları....**67**
Şekil 3.2 : P-CfZnPc kompleksinin molekül yapısı. **68**
Şekil 3.3 : Deneyde kullanılan hücre standı (a) ve elektrotlar ((b), (c) ve (d)). **69**
Şekil 3.4 : Çalışma elektrodunu temizleme kiti. **70**
Şekil 3.5 : Karl Fischer cihazı..... **71**
Şekil 3.6 : Fc–cnq–1a moleküllerinin DMF çözücü ortamında argon gazı geçişi ile değişen döngülü voltamogramı. **72**
Şekil 3.7 : Fc–cnq–1b moleküllerinin DMF çözücü ortamında argon gazı geçişi ile değişen döngülü voltamogramı. **72**
Şekil 3.8 : DMF çözücü ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin döngülü voltamogramları. **73**
Şekil 3.9 : Fc–cnq–1a molekülünün platin elektrot ile alınan döngülü voltamogramı. **74**
Şekil 3.10 : Fc–cnq–1a molekülünün altın elektrot ile alınan döngülü voltamogramı. **74**
Şekil 3.11 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025-0,500 $V.s^{-1}$) döngülü voltamogramları. **75**
Şekil 3.12 : Fc–cnq–1a molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe ($v^{1/2}$) karşı akım grafiği. **75**
Şekil 3.13 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025- 0,500 $V.s^{-1}$) döngülü voltamogramları. **76**
Şekil 3.14 : Fc–cnq–1b molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe ($v^{1/2}$) karşı akım grafiği. **76**
Şekil 3.15 : DMF çözelti ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** molekülünün anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı. **77**
Şekil 3.16 : DMF çözelti ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı. **77**
Şekil 3.17 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün anodik - katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı. **78**
Şekil 3.18 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı. **78**
Şekil 3.19 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** bileşiğinin (0,025- 0,500 $V.s^{-1}$) değişik tarama hızlarında döngülü voltamogramı. **79**
Şekil 3.20 : Fc–cnq–1c molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe ($v^{1/2}$) karşı akım grafiği. **79**
Şekil 3.21 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı. **80**
Şekil 3.22 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı. **81**
Şekil 3.23 : 2,0 ekivalent alkali metal perkloratları varlığında DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı. **82**
Şekil 3.24 : 2,0 ekivalent alkali metaller varlığında DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı. **82**
Şekil 3.25 : DMF çözücü ortamında artan Li^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı. **83**
Şekil 3.26 : DMF çözücü ortamında artan Li^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) ve **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı. **83**

Şekil 3.27 : DMF çözücü ortamında artan Na^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı. **84**
Şekil 3.28 : DMF çözücü ortamında artan Na^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı. **84**
Şekil 3.29 : DMF çözücü ortamında artan K^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı. **85**
Şekil 3.30 : DMF çözücü ortamında artan K^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı. **85**
Şekil 3.31 : DMF çözücü ortamında artan Cs^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı. **86**
Şekil 3.32 : DMF çözücü ortamında artan Cs^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) ve **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı. **86**
Şekil 3.33 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme mekanizması ve dianyon **Fc–cnq–1a^{2-}** ile alkali metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+) arasındaki iyon çifti oluşumu. **87**
Şekil 3.34 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün 2,0 ekivalent toprak alkali metal iyonları varlığında döngülü voltamogramı. **88**
Şekil 3.35 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün 2,0 ekivalent toprak alkali metal iyonları varlığında döngülü voltamogramı. **88**
Şekil 3.36 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) döngülü voltamogramı. **89**
Şekil 3.37 : Fc–cnq–1a molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) uzun ve dar aralıklı taramada alınan voltamogramların kıyaslanması. **90**
Şekil 3.38 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) döngülü voltamogramı. **90**
Şekil 3.39 : Fc–cnq–1a molekülünün elektrokimyasal olarak indirgenmiş tür ve Be^{2+} iyon arasındaki iyon çifti oluşumunun elektrokimyasal mekanizması. **91**
Şekil 3.40 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Mg^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarı ile değişen döngülü voltamogramı. **92**
Şekil 3.41 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Mg^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarı ile değişen döngülü voltamogramı. **92**
Şekil 3.42 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Ca^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı. **93**
Şekil 3.43 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Ca^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı. **93**
Şekil 3.44 : DMF çözücü ortamı içinde **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Ba^{2+} iyonu (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı. **94**
Şekil 3.45 : DMF çözücü ortamı içinde **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Ba^{2+} iyonu (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı. **94**
Şekil 3.46 : Fc–cnq–1a molekülünün çeşitli geçiş metallerinin (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} (3,5 x 10^{-4} M)) etkileşimi sonucu gerçekleşen döngülü voltamogramları. .. **95**
Şekil 3.47 : Fc–cnq–1b molekülünün çeşitli geçiş metallerinin (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} (3,5 x 10^{-4} M)) ile etkileşimi sonucu gerçekleşen döngülü voltamogramları. **95**
Şekil 3.48 : Fc–cnq–1a bileşiğinin ferrosenyum katyonu oluşurken, zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. **96**
Şekil 3.49 : Monoanyon radikal ürününün oluşumu sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri. **97**

Şekil 3.50 : Fc–cnq–1a bileşiğinin Be^{2+} iyonu varlığında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri (E_{app} = –1,75 V). **97**
Şekil 3.51 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2.5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimleri. **99**
Şekil 3.52 : Fc–cnq–1a molekülünün SWV için [Be^{2+}] karşı ΔIa grafiği. **99**
Şekil 3.53 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi. **100**
Şekil 3.54 : Fc–cnq–1a molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği. **100**
Şekil 3.55 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Ca^{2+} **(b)** iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi... **101**
Şekil 3.56 : Fc–cnq–1a molekülünün Cs^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Ca^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği. **101**
Şekil 3.57 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimleri. **102**
Şekil 3.58 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** (5,0 × 10^{-3} M) molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle SWV için [Be^{2+}]'ye karşı ΔIa grafiği. **103**
Şekil 3.59 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** (5,0 × 10^{-3} M) molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle SWV için [Be^{2+}]'ye karşı $\Delta E^{(1)}$ grafiği. **103**
Şekil 3.60 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi. **104**
Şekil 3.61 : Fc–cnq–1b molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği. **104**
Şekil 3.62 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi. **105**
Şekil 3.63 : Fc–cnq–1b molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Ca^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği. **105**
Şekil 3.64 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimi. **106**
Şekil 3.65 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Be^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği. **107**
Şekil 3.66 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi. **107**
Şekil 3.67 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği. **108**
Şekil 3.68 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** (5,0 × 10^{-3} M) molekülünün Ca^{2+} iyonu (0- 2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimleri. **108**
Şekil 3.69 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Ca^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği. **109**
Şekil 3.70 : DMF çözücü ortamında **P-CfZnPc** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025- 0,500V.s^{-1}) döngülü voltamogramı. **111**
Şekil 3.71 : Birinci indirgenme prosesinin $v^{1/2}$ 'ye karşı Ic grafiği. **111**
Şekil 3.72 : P-CfZnPc molekülünün anodik- katodik diferansiyel puls voltamogramları. **112**

Şekil 3.73 : P-CfZnPc molekülünün yükseltgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **114**
Şekil 3.74 : P-CfZnPc molekülünün 1. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **114**
Şekil 3.75 : P—CfZnPc molekülünün 2. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri. **115**
Şekil 3.76 : P-CfZnPc molekülünün Be^{2+} iyonu ile yapılan titrasyonu sonucunda döngülü voltamogramdaki değişimleri. 116
Şekil 3.77 : J-Red_2 piki için *Ic* - [Be^{2+}] grafiği. **116**
Şekil 3.78 : P-CfZnPc molekülünün normal döngülü voltamogramı (kırmızı çizgili) ve Be^{2+} iyonu varlığındaki döngülü voltamogramın (siyah çizgili) kıyaslanması. **117**
Şekil 3.79 : P-CfZnPc molekülünün Be^{2+} iyonu ile titre edilmesi sonucunda SWV değişimleri. **117**
Şekil 3.80 : *J*-Red_2 piki için *I*c - [Be^{2+}] grafiği. **118**
Şekil 3.81 : DMF çözücü ortamında **P-CfZnPc** molekülünün (1,5 x 10^{-3} M) çeşitli metal iyonları (1,5 x 10^{-3} M) varlığında döngülü voltamogramı. **118**

FONKSİYONEL FERROSENİL NAFTAKİNON VE ÇİNKO FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNE DAYALI VOLTAMETRİK Be^{2+} İYON SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Berilyum, bilinen en zehirli metal olup; endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. (Petrokimya, savunma, havacılık, otomotiv, telekomünikasyon vb.) Bundan dolayı doz aşımına maruz kalındığında çevre ve insan sağlığı açısından son derece tehlike oluşturmaktadır. Berilyumun sebep olduğu hastalıklardan bazıları; Kronik Berilyum Hastalığı (KBH), tedavisi mümkün olmayan akut lenfositik pnömonidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından bildirilen sudaki kritik Be^{2+} miktarı 4 ppb'dir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından berilyum, kansere neden olan maddelerin içinde 2A grubunda sınıflandırılmıştır.

Berilyumun izin verilen maruz kalma seviyesi toksik metallerin (Pb, Cd gibi) yüzde biridir. Bundan dolayı; berilyumun tayininin hassas ve doğru şekilde yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında; iki farklı moleküler yapıdaki sensörler kullanılarak berilyumun elektrokimyasal yöntemlerle kalitatif ve kantitatif analizi yapılmıştır. Berilyuma karşı hassasiyete sahip sensörlerden ilki 9-taç-3 grubu ile modifiye edilmiş ferrosenil naftakinon bileşiği **Fc–cnq–1a** ve karşılaştırma molekülleri olarak kullanılan ferrosenil naftakinon türevleri **Fc–cnq–1b ve Fc–cnq–1c**; diğeri ise tek boyutlu oktahedral kristal yapılı polimerik taç eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin **P-CfZnPc** bileşiğidir. Ferrosenil naftakinon türevleri elektrokimyasal olarak aktif olan kinon yapısı içermektedir. Aprotik organik solventlerde kinonlu yapılar, elektrokimyasal olarak tersinir iki indirgenme basamağına sahiptir. Birinci indirgenme basamağı bir elektron alarak indirgenen monoanyon radikali ($Q^{\bullet -}$), potansiyel E_1, ikinci indirgenme basamağı ise monoanyon radikalinin bir elektron daha alarak indirgenmiş formu olan dianyon (Q^{2-}) yapısı, potansiyeli E_2' dir. ZnPc makrosiklik yapısının elektrokimyası literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır. Genelde; Pc(-2) yapısının birer elektron alarak Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) türlerine dönüştüğü indirgenme pikleri ve birer elektron vererek Pc(-1) ve Pc(0) türlerine dönüşen oksidasyon pikleri gözlenebilmektedir.

Çalışma üç aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada; 0,2 M tetra-*n*-butilamonyumperklorat (TBAP) içeren DMF çözücü ortamında; taç eter grubu içeren ferrosenil naftakinon bileşiği **Fc–cnq–1a** ile karşılaştırma molekülü olarak kullanılan taç eter grubu içermeyen ferrosenil naftakinon bileşiğinin **Fc–cnq–1b** elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikalleri **($Fc–cnq–1a^{\bullet -}$ / $Fc–cnq–1b^{\bullet -}$)** ve dianyon ürünleri **($Fc–cnq–1a^{2-}$ / Fc–cnq $1b^{2-}$)** arasındaki iyon çifti oluşumu döngülü voltametri (CV) ile takip edilerek incelenmiştir.

Ferrosenil naftakinon türevlerinin **(Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b)** çeşitli metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} ve Co^{2+}) ile arasındaki elektrokimyasal etkileşimi ortaya konularak Be^{2+} iyonunun diğer metallerden farklı davrandığı gözlenmiş olup mekanizması açıklanmıştır ve böylece berilyumun kalitatif

analizi iyon çifti oluşumu prosesi ile belirlenmiştir. Ek olarak; Be^{2+} iyonu ve **Fc–cnq–1a** molekülünün elektrokimyasal olarak indirgenmiş türleri arasındaki iyon çiftlenme etkileşimini doğrulamak için *in-situ (eş-zamanlı)* spektroelektrokimyasal yöntemi ile çalışılmıştır.

İkinci aşamada; elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikal ürünleri **(Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ / Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$)** ile çeşitli metal iyonları arasındaki iyon çifti oluşumuna dayanarak; **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin elektrokimyasal Be^{2+} iyon sensörleri olarak görev yapabileceği anlaşılmıştır. Bu kısımda, elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikal **(Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ / Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$)** ile iyon çifti oluşumunda kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak kantitatif Be^{2+} iyonu tayini için basit ve hassas bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca; ferrosenil naftakinon türevi olan başka bir molekül **Fc–cnq–1c** için de SWV tekniği kullanılarak Be^{2+} tayini yapılmıştır. Bu çalışmada ilk kez iyon çifti oluşum prosesi ultra eser miktarda Be^{2+} iyonunu tayin etmek için kullanılmıştır. Birinci aşamada gözlenen sonuçlara göre 1. indirgenme prosesi için **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$**, **Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$** ve **Fc–cnq–1c$^{\bullet-}$** 'nin anodik akımı, artan miktarda Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} 'ya bağlı olarak kademeli olarak azalmıştır. Bundan dolayı hassasiyet çalışması yapılırken birinci indirgenme anodik piki üzerinde çalışılmış ve Be^{2+}'ye hassasiyetini göstermek için; kare dalga voltametri (SWV) yöntemi ile yavaş yavaş ilave edilen Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} metal katyonlarının ligand üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Her bir metal için doğrusal aralıklar ve gözlenebilme sınırları (LOD) belirlenmiştir. **Fc– cnq–1a** molekülünün Be^{2+} iyonu için LOD değeri $3{,}9 \times 10^{-7}$ M (3,6ppb), **Fc–cnq–1b** molekülünün Be^{2+} iyonu için LOD değeri $4{,}7 \times 10^{-7}$ M (4,5 ppb) ve **Fc–cnq–1c** molekülünün Be^{2+} iyonu için LOD değeri $5{,}3 \times 10^{-7}$ M (5 ppb)'dır. Doğrusal aralıklara bakıldığında ferrosenil naftakinon türevlerinin (**Fc–cnq–1a**/ **Fc–cnq–1b / Fc–cnq–1c**) hassasiyet sıralaması aynı olup şu şekildedir: $Be^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Bu sonuca bakıldığında; sensörlerin Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını seçici olarak tanımasının yanı sıra, diğer metal iyonları arasında ultra eser miktarda Be^{2+} tayininde daha hassas performans elde etmek için kullanılabileceğini göstermektedir.

Üçüncü aşamada; polimerik 9-taç-3-eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin **PCfZnPc** molekülü ile döngülü voltametri, kare dalga voltametri (SWV) ve *eş zamanlı* spektroelektrokimyasal yöntem kullanılarak berilyum tayini yapılmıştır. Sensör **PCfZnPc** için; Pc çekirdeği 18-π-elektron sistemli olup; zengin elektron transfer prosesinden dolayı ayarlanabilir redoks potansiyeline sahiptir. Bu yüzden bu iskelet yapısı tercih edilmiştir. Pc' nin bu özelliği, Be^{2+} iyonunu tanımak için voltametrik sinyallerde tespit edilebilir değişiklikler üretmektedir. Ayrıca, Pc ana yapısı, bilinen kimyasal ve termal stabiliteleri nedeniyle sensörün ömrünü uzatabilmektedir. Taç eterler son zamanlarda, belirli metal katyonları için dikkat çekici tanıma ve bağlama özelliklerinden ötürü sensör kimyasında geniş uygulamalar bulmuşlardır. Literatürde 9-taç-3 eter yapısının halka büyüklüğü (yaklaşık 0,26 A) ve uygun konformasyonu ile Be^{2+} iyonunu seçici olarak bağlama yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir. Be^{2+} iyonu için tasarlanan kimyasal sensörün seçiciliği, bu ftalosiyanine bağlanmış 9-taç-3 eter birimleri aracılığı ile sağlanmıştır. Bu çalışmada; DMF çözücü ortamında ZnPc'ye ait 3 indirgenme piki ve 1 oksidasyon piki gözlenmiştir. Pc'ye ait olan ikinci indirgenme pikinden sonra oluşan yeni bir katodik indirgenme piki (J-Red_2) ortaya çıkmıştır. Bu pik; Be^{2+} iyonu varlığında **P-CfZnPc**' nin iki kere indirgenmiş J-agregasyona sahip polimerik türün disagerasyonunun bir sonucudur. J-Red_2 pikinin katodik akımı, artan Be^{2+} iyonu ile doğrusal olarak artmıştır. Bu artış kalibrasyon grafiğine dökülmüş ve doğrusal aralık ve gözlenebilme sınırı (LOD) gibi analitik parametreler elde edilmiştir.

DEVELOPMENT OF VOLTAMMETRIC Be^{2+} ION SENSORS BASED ON FUNCTIONAL FERROCENYL NAFTAQUINONE AND ZINC PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

SUMMARY

Beryllium (Be) is extremely harmful to health and is the most toxic element without radioactivity. However, it is widely used for defence materials, aerospace,nuclear energy, weapons, electronics, communications, and automobile manufacturing. Be can lead to an immune system failure known as Be sensitization, and can cause documented illnesses of chronic Be disease (CBD) or berylliosis, an incurable and potentially fatal progressive lung ailment. International Agency for Research on Cancer (IARC) and the World Health Organization (WHO) have underlined the carcinogenic risks of Be and its compounds for humans. Despite the scarcity of Be in the earth's crust (2.8–5.0 $\mu g.g^{-1}$), water supplies and atmosphere are contaminated by Be via discharges from anthropogenic sources. Hence, sensitively determination of Be is very important for environmental protection and human health. Be^{2+} ion in the different samples have been determined with varying analytical techniques, e.g., spectrophotometry, chromatography, gravimetry, spectrofluorimetry, atomic absorption spectrometry (AAS), gas chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). However, most of these methods are timeconsuming, and relatively expensive. Therefore, electrochemical methods can be preferred because of cheap, sensitive and practical methods to determine ultra-trace amount of Be^{2+}.

Functional ferrocenyl naphthoquinones (**Fc–cnq–1a, Fc–cnq–1b** and **Fc–cnq–1c)** and polymer crown fused zinc-phthalocyanine (**P-CfZnPc)** used as voltammetric sensor studied herein were previously synthesized by our research group. Spectral changes of these structures against beryllium have been reported in previous studies. The electrochemical behaviors of these sensors were investigated by cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) in the presence of 0,2 M tetra-*n*-butylammoniumperchlorate (TBAP) as a supporting electrolyte in DMF.

The reasons behind choosing the ferrocenyl naphthoquinone fused crown ether **Fc–cnq–1a** and model compound **Fc–cnq–1b** without crown ether unit in the molecular structure are as follows: (1) the naphthoquinone skeletal structure provides electron transfer processes with tunable redox potential in the presence of metal ions along with thermal and chemical stability; (2) ferrocene unit in the molecular structure of **Fc–cnq–1a** and **Fc–cnq–1b** displays well-known one-electron reversible oxidation process which can serve as an internal electrochemical standard to evaluate ion pair formation; (3) the crown ether unit not only makes the compound **Fc–cnq–1a** highly soluble but also provides information about the ion pair formation mechanism only taking place between the reduced naphthoquinone products and metal ions, although it is capable of complex formation with proper metal ions; (4) the naphthoquinone fused crown ether **Fc–cnq–1a** as a triad molecule shows intra molecular charge-transfer (ICT) transition between the ferrocenyl donor and the naphthoquinonyl

acceptor center [eπ (HOMO–Fc) → eπ∗ (LUMO–cnq)] at near IR region, which renders monitoring spectral changes of the molecules during the electrolysis in thin layer cell, thereby understanding the ion pair formation reaction.
It is well-known that many quinones exhibit two successive one-electron reduction processes in a dry organic aprotic solvent. The first chemically reversible process at E_1 yields a monoanion radical (semiquinone) (**$Q^{\bullet-}$ = Fc–cnq$^{\bullet-}$**) product and the second generally at least quasi-reversible process at a more negative potential, E_2 produces dianion species (**Q^{2-} = Fc–cnq^{2-}**) at customary scan speeds.

The reasons behind choosing the designed sensor **P-CfZnPc** in this context, a Pc core having an 18-π-electron system was preferred as the skeletal structure due to rich electron transfer processes with tunable redox potential. These properties of Pc can produce voltammetric signals to recognize Be^{2+} ions. Furthermore, the Pc main structure can improve the long life of the sensor due to its well-known chemical and thermal stabilities. The electrochemical properties of ZnPc complexes are well known in literature. The neutral form of MPc exists as a dianion, designated as Pc(-2). Reduction and oxidation reactions can occur at either the Pc ring or central metal or both, but of Zn metal is electroinactive nature. Oxidation at the Pc ring in ZnPc(-2) occurs by successive loss of one or two electrons from the highest occupied molecular orbital (HOMO) resulting in the formation of the $[ZnPc(-1)]^{+}$ and $[ZnPc(0)]^{2+}$ cation radicals, respectively. Reduction of the Pc ring occurs by the successive gain of one to four electrons by the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the MPc complex, resulting in the formation of ZnPc(-3), ZnPc(-4), ZnPc(-5) and ZnPc(-6) species.

At the first stage of the thesis, we explored the mechanistic aspects of ion pair formation between electrochemically reduced radicals (**Fc–cnq–1a•−/Fc–cnq–1b•−**) and dianions (**Fc–cnq–1a^{2-}/Fc–cnq–1b^{2-}**) of ferrocenyl naphthoquinones (**Fc–cnq–1a** and **Fc–cnq–1b**) and several metal ions (Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} and Co^{2+}) by CV, SWV and *in-situ* spectroelectrochemistry, for the first time. The electrochemical behaviors of **Fc–cnq–1a, Fc–cnq–1b** and **Fc–cnq–1c** were investigated by CV and SWV in the presence of 0.2 M tetra-n-butylammoniumperchlorate (TBAP) as a supporting electrolyte in DMF. The redox processes of **Fc–cnq–1a** and **Fc–cnq–1b** were examined as a function of potential scan rate in order to ascertain the mode of mass transport. The cathodic and anodic currents for the oxidation and reduction couples in DMF increased in direct proportion to the square root of scan rates between 0.025 and 0.500 $V.s^{-1}$. Thus, this implied that the redox reactions in the solution were controlled by diffusion. The experiments demonstrated that **Fc–cnq–1a^{2-}/Fc–cnq–1b^{2-}** were moderately affected with Na^{+}, K^{+} and Cs^{+} by slightly shifting to the anodic side, but were strongly influenced with Li^{+} ion. **Fc–cnq–1a•−/Fc–cnq–1b•−** were not affected by alkali metal ions, indicating no ion pair formation between the radicals and these ions. **Fc–cnq–1a^{2-}/ Fc–cnq–1b^{2-}** was not evolved in the presence of Be^{2+}, Mg^{2+} and Ca^{2+}; but **Fc–cnq–1a•−/Fc–cnq–1b•−** appeared with their cathodic waves, and participated with intermediates, [**(Fc–cnq–1b)2•−–Be^{2+}** and **[(Fc–cnq–1a)•−–Cl**]. In addition, **Fc–cnq–1a** as a naphthoquinone derivative was studied for the first time by *in-situ* spectroelectrochemical experiments in a thin-layer cell in order to verify the ion-pair formation reaction between Be^{2+} ion and the electrochemically reduced species of **Fc–cnq–1a** that was observed during the voltammetric titration studies above.

At the second stage of the thesis; the most pronounced effect on the ion-pair formation was observed for Be^{2+} among studied metal ions, which could be facilitated to

selectively sense Be^{2+} ion by SWV titration technique for the first time based on the strong ion pair formation reaction between the radicals and Be^{2+}. The experiments demonstrated that the sensitivity sequence of the radicals is as follows: $Be^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, indicating that **Fc–cnq–1a** and **Fc–cnq–1b** can be exploited for electrochemical recognition of Be^{2+}, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions as well as more sensitive performance for ultra-trace amount of Be^{2+} among the other metal ions. Limit of detection (LOD) of **Fc– cnq–1a** for Be^{2+} ($3{,}9 \times 10^{-7}$ M (3,6ppb)) is lower than that of **Fc–cnq–1b** ($4{,}7 \times 10^{-7}$ M (4,5 ppb)) and **Fc–cnq–1c** ($5{,}3 \times 10^{-7}$ (5 ppb)) and below the critical Be^{2+} level in water (4,0 ppb) as reported by World Health Organization (WHO). The new sensors **Fc–cnq–1a** and **Fc–cnq–1b** with these LOD values have a moderate analytical performance for Be^{2+} ion determination compared to the previous sensors based on electrochemical methods.

At the third stage of the thesis; the voltammetric sensor ability of **P-CfZnPc** was studied to determine selectively ultratrace amounts of Be^{2+} toward metal ions, including Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, and Zn^{2+}. First, the electrochemistry of **P-CfZnPc** was investigated by CV and differential pulse voltammetry (DPV) techniques in order to explore its redox mechanism. All of the redox waves can be also clearly seen from DPV. The first (Red_1) and second (Red_2) reductions and the first oxidation (**Oxd**) process exhibited a reversible one-electron reduction and oxidation with the corresponding anodic waves, while the third reduction exhibited quasi-reversible character. To further confirm the electrochemical processes of **P-CfZnPc** illustrated by CV and DPV, UV−vis spectral changes of the electrooxidized $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(-)]^{+}$ and the electro-reduced species $[P{-}CfZn^{2+}Pc^{3-}]^{-}$ and $[CfZn^{2+}Pc^{4-}]^{2-}$ were also recorded using *in situ* spectroelectrochemical techniques in a thin-layer cell in DMF solution containing 0,2 M TBAP. **P-CfZnPc** exhibited a remarkable voltammetric change on titration with Be^{2+} ions at a scan rate of 0,100 V s^{-1} in a DMF/TBAP electrolyte system. A new cathodic reduction wave (J-Red_2) appeared following the second reduction process, which is probably a result of disaggregation of the doubly reduced J-aggregated polymeric species of **P-CfZnPc** in the presence of Be^{2+} ions in the bulk solution. The cathodic peak current of the J-Red_2 wave linearly increased with increasing amounts of Be^{2+} ion. When the cathodic sweep was continued to cover the third reduction process in the presence of Be^{2+} ions, almost no change was observed on the peak potential/current of the third reduction. Additionally, a titration experiment under the same experimental conditions was also performed by cathodic sweep square-wave voltammetry (SWV) to determine ultratrace amounts of Be^{2+} ion. The linear range of the sensor for determining Be^{2+} ions via both CV and SWV techniques was found. These results clearly show that the sensor **P-CfZnPc** can be exploited for highly selective and sensitive electrochemical recognition of Be^{2+} ions over the other metal cations as well as spectrophotometric determinations.

1. GİRİŞ

Berilyum; savunma, havacılık, otomotiv, petrokimya, telekomünikasyon, nükleer reaktör endüstrisinde (füzyon reaksiyonlarında yavaş nötronların moderatörü olarak), metal ve alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Çünkü; çok yüksek erime noktası, yüksek stres ve korozyon direnci, düşük yoğunluk, yüksek oksidasyon direnci gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, berilyum radyoaktif olmadığı halde en toksik elementtir. Berilyumun tayini; elektrokimyasal, spektroskopik, kromatografik gibi yöntemlerle, oluşturduğu kompleksler sayesinde yapılabilmektedir [1–6]. Bu nedenle, berilyum için seçici ve hassas bir kimyasal sensör tasarımına ihtiyaç vardır. Bu çalışmadaki iki çeşit sensörden ilki 9-taç-3 grubu ile modifiye edilmiş ferrosenil naftakinon bileşiği **Fc–cnq–1a** ve karşılaştırma molekülleri olarak kullanılan ferrosenil naftakinon türevleri **Fc–cnq–1b ve Fc–cnq–1c**; diğeri ise tek boyutlu oktahedral kristal yapılı polimerik taç eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin **P-CfZnPc** bileşiğidir. Bu sensörler kullanılarak berilyumun elektrokimyasal yöntemlerle kalitatif ve kantitatif analizi yapılmıştır. Bu iki sensörün berilyuma karşı spektral değişimleri önceki çalışmalarda raporlanmıştır [7,8].

Fc–cnq–1a molekülü naftakinon yapısına sahiptir. Pek çok kinonun, kuru organik aprotik bir çözücü içerisinde art arda iki tane tek elektronlu indirgenme prosesi oluşturduğu literatürde iyi bilinmektedir. E_1 piki ilk kimyasal olarak indirgenmiş tersinir bir monoanyon radikal ürünüdür ve ikincisi E_2 piki, dianyon türleri genellikle daha negatif bir potansiyelde yarı tersinir bir pik yapar [9–13]. Her iki sensörde de ortak olan yapı taç eter gruplarıdır. Taç eterler; özellikle alkali ve toprak alkali metal kompleksleşmesi problemine sunduğu çözüm sayesinde, kimyada sıkça çalışılan konulardan biridir. Literatür araştırmalarımızda benzo-9-taç-3 eter gruplarının doğrudan veya köprü heteroatomlar vasıtasıyla makrohalkaya bağlı ftalosiyaninlerin olmadığı görülmüştür. Ayrıca Be^{2+} iyonlarının seçici ve hassas olarak tayinine yönelik sentezlenen ftalosiyanin molekülleri mevcut değildir. Bu çalışmada taç eterlerin kompleksleşme özellikleri kullanılarak, **P-CfZnPc** ile voltametri tekniği ile seçici ve hassas berilyum tayini amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının birinci uygulama ayağında; taç eter grubu içeren ferrosenil naftakinon bileşiği (**Fc–cnq–1a**) ile karşılaştırma molekülü olarak kullanılan taç eter grubu içermeyen ferrosenil naftakinon bileşiğinin (**Fc–cnq–1b**) elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikalleri (**Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ / Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$**) ve dianyon ürünleri (**Fc–cnq–1a^{2-} / Fc–cnq–1b^{2-}**) arasındaki iyon çifti oluşumu incelenmiştir [14–17]. Ferrosenil naftakinon türevlerinin (**Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b**) çeşitli metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} ve Co^{2+}) ile arasındaki elektrokimyasal etkileşim; döngülü voltametri tekniği ile ortaya konulmuştur. Be^{2+} iyonunun diğer metallerden farklı davrandığı gözlenmiş olup mekanizması açıklanmış ve böylece berilyumun kalitatif analizi iyon çifti oluşumu prosesi ile belirlenmiştir. Ek olarak; **Be^{2+}** iyonu ve **Fc–cnq–1a** molekülünün elektrokimyasal olarak indirgenmiş türleri arasındaki iyon çiftlenme etkileşimini doğrulamak için *in situ (eş zamanlı)* spektroelektrokimyasal yöntemi ile çalışılmıştır [10,13,18–20].

Bu tez çalışmasının ikinci uygulama ayağında; elektrokimyasal olarak indirgenmiş mono anyon radikal ürünleri (**Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ / Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$**) ile çeşitli metal iyonları arasındaki iyon çifti oluşumuna dayanarak; **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin elektrokimyasal Be^{2+} iyon sensörleri olarak görev yapabileceği anlaşılmıştır. Bu kısımda, elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikal (**Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ / Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$**) türleri ile Be^{2+} iyonu arasında iyon çifti oluşumunda kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak kantitatif Be^{2+} iyonu tayini için basit ve hassas bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca; ferrosenil naftakinon türevi olan başka bir molekül (**Fc–cnq–1c**) için de SWV tekniği kullanılarak Be^{2+} tayini yapılmıştır. Önceki yapılan çalışmalarda; adsorptif sıyırma voltametrisi ve polimerik elektrosensöre dayanan adsorpsiyon voltametrisi kullanılarak eser miktarda Be^{2+} iyonu saptanmasına rağmen [1,21–23], bu tez çalışmasında ilk kez iyon çifti oluşum prosesi ile ultra eser miktarda Be^{2+} iyonu tayin edilmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü uygulama ayağında; polimerik 9-taç-3-eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin (**P-CfZnPc**) molekülü ile döngülü voltametri, kare dalga voltametri (SWV) ve *eş-zamanlı* spektroelektrokimyasal yöntem kullanılarak berilyum tayini yapılmıştır. **P-CfZnPc** için; Pc çekirdeği 18-π-elektron sistemli olup; zengin elektron transfer prosesinden dolayı ayarlanabilir redoks potansiyeline sahiptir. Bu yüzden bu iskelet yapısı tercih edilmiştir. Pc 'nin bu özelliği, Be^{2+} iyonunu tanımak için

voltametrik sinyallerde tespit edilebilir değişiklikler üretmektedir. Ayrıca, Pc ana yapısı, bilinen kimyasal ve termal stabiliteleri nedeniyle sensörün ömrünü uzatabilmektedir [24,25]. Taç eterler son zamanlarda, belirli metal katyonları için dikkat çekici tanıma ve bağlama özelliklerinden ötürü sensör kimyasında geniş uygulamalar bulmuşlardır [26]. Literatürde 9-taç-3 eter makrosiklik yapısının halka büyüklüğü (yaklaşık 0,26 A) ve uygun konformasyonu ile Be^{2+} iyonunu seçici olarak bağlama yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir [27–30] . Be^{2+} iyonu için tasarlanan kimyasal sensörün seçiciliği, bu ftalosiyanine bağlanmış 9-taç-3 eter birimleri aracılığı ile sağlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Berilyum

Berilyumun keşfedilmesi 18. yüzyılın sonlarına doğru gerçekleşmiştir. Fransız kimyager Louis-Nicolas Vaquelin, 1798 yılında beril ve zümrüt kristalleri arasında oksitleri halinde bulunan berilyumu keşfetmiştir. Berilyum periyodik tabloda 2A grubunda yer alan toprak alkali metaldir. Berilyum kimyasal olarak tüm kararlı katı maddelerin içinde en hafifidir ve en yüksek erime noktasına sahiptir (Çizelge 2.1) [6,31].

Çizelge 2.1 : Berilyum elementinin bazı fiziksel özellikleri.

Atom Numarası	**4**
Mol Kütlesi (g/mol)	**9,012182**
Yoğunluk (293 K g/cm^3)	**1,8477**
Erime Noktası (˚C)	**1287**
Kaynama Noktası (˚C)	**2469**

Berilyumun hafifliği, kararlılığı, sertliği, elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikleri bu metali çeşitli "yüksek teknoloji" uygulamaları için ideal bir metal yapmıştır. Berilyum metali, havacılık, nükleer, elektronik ve bilgisayar endüstrileri için büyük değer taşımıştır. Ancak; 50 yıl önce berilyum tozlarının veya dumanlarının akciğerde hasara neden olduğu tespit edilmiştir. Berilyum kaynaklı akciğer hastalığı ilk olarak 1933 yılında Almanya'da rapor edilmiştir. Berilyum, Massachusetts'teki floresan lamba endüstrisindeki işçiler arasında 1930-1940 yıllarında sayısız sakatlık ve ölüm vakasının nedeni olarak kabul edilmiştir. Berilyumun solunması; akut klinik pnömoni, kronik berilyum hastalığı ve akciğer kanseri gibi hastalıklara neden olabilmektedir [32–36]. Günümüzde; nükleer cihazlar, uçak ve ağır makineler, füze ve radarlar, uydu sistemleri, cep telefonları, bilgisayarlar ve X-Ray cihazlarında berilyum kullanılmaktadır [1]. Berilyum gibi eser metaller, çevre için çok önemli ve yüksek derecede toksik kirletici olarak kabul edilirler. Olumsuz sağlık etkileri iyi bilinen berilyum ve bileşikleri özellikle akciğer, cilt ve gözler için oldukça toksiktir. Ölümcül

bir akciğer hastalığı olan kronik berilyum hastalığına (berylliosis) neden olabilir ve ayrıca ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından A Sınıfı kanserojen olarak sınıflandırılır [37]. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) [31] ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) [38] berilyum ve bileşiklerinin kanserojen riskinin altını çizmiştir. Sağlık standartına göre, berilyum toz miktarının tolerans değeri 0,2 ile 0,5 $\mu g/m^3$ aralığındadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından bildirilen sudaki kritik Be^{2+} miktarı 4 ppb konsantrasyonundadır [38]. Berilyum metali; düşük miktarlarında bile zehirleyici etkiye sahip olduğundan dolayı; atıkların olduğu alanlarda ve endüstriyel alanlarda; eser miktardaki berilyum metalinin analizi bile çok önemlidir.

Önceki çalışmalarda; berilyum tayini için çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. Bunlardan bazılarına; gravimetri, spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrometri, spektroflorimetri, indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometri, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri, voltametri, iyon seçici elektrot, optik sensörler, yüksek performans likit kromatografi, modifiye konsollar, gaz kromatografi, örnek verilebilir [37,39–43]. Spektrofotometrik yöntemle berilyum tayini ile ilgili bazı çalışmalar şunlardır: (1) İyonik olmayan yüzey aktif varlığında; berilyumun spektrofotometrik tayini 5,8-dihidroksi-1,4-naftakinon molekülüne dayalı olarak rapor edilmiştir. Doğrusal aralık $3{,}6 \times 10^1 - 3{,}6 \times 10^2$ ng/ml olarak bulunmuştur [4]. (2) Bis(2-etilhekzil) fosforik asit ile berilyum miktarı spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Berilyum; alkali metaller, toprak alkali metaller, mangan, demir, kobalt, nikel, bakır, çinkodan ayrılmıştır ve bu yöntem kullanılarak beril minerali içindeki berilyum tayin edilmiştir [5]. (3) Yüksek performanslı şelatlayıcı iyon kromatografisi kullanarak (HPCIC), karmaşık matrislerde berilyum tayini için yeni bir teknik geliştirilmiştir [39]. (4) 2-(2-Hidroksifenil)-10-hidroksibenzo[h]kinolin bileşiği kullanılarak HPLC tekniği ile berilyumun seçici olarak tayin edilmesi sağlanmıştır. Yağmur ve musluk suyunda berilyumun tayininde önerilen bu yöntem kullanılmıştır [40]. (5) Su numunelerinde berilyumun mg/L'den düşük konsantrasyonunda tespiti için seçici ve hassas bir iyon kromatografik yöntem geliştirilmiştir [41]. (6) Gaz kromatografisi (GC) kullanarak jeokimyasal döngüdeki berilyum metalinin tayini yapılmıştır. Bu yöntemin avantajı; küçük miktarda alınan örneklere yüksek hassasiyet göstermesidir [42]. (7) Su numunelerindeki eser miktarda berilyumun elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile tayini için bir akış enjeksiyonu geliştirilmiştir [43]. (8) Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile farklı su kaynaklarındaki berilyum ve krom tayini için basit, hassas bir yöntem

geliştirilmiştir. Optimum şartlar altında, sudaki Be^{2+} miktarı için LOD ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0,33 ve 1,11 pg olarak bulunmuştur [37]. (9) DMF çözücü ortamında ferrosenil naftakinon bağlı 9-taç-3 bileşiği ile Be^{2+} iyonu arasındaki kompleksleşme ilişkisi spektrofotometrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır. Analitik boyutu ile seçici ve hassas kantitatif analiz yöntemi geliştirilmiştir [7]. (10) Polimerik oktahedral kristal yapıya sahip taç eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin **P-CfZnPc** bileşiği, oldukça seçici ve hassas bir şekilde Be^{2+} iyonu tayini için kullanılmıştır [8].

Elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilen berilyum iyonu için bazı literatür çalışmaları şu şekildedir: (1) Adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile eser miktarda berilyum tayini yapılmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD); 3×10^{-9} M olarak bulunmuştur [22]. (2) Beryllon III varlığında cıva damla elektrot kullanılarak adsorptif voltametri yöntemi ile berilyum tayini yapılmıştır. LOD değeri 5×10^{-10} M, doğrusal aralık ise 1×10^{-9} - 8×10^{-8} M' dır [21]. (3) Berilyum iyonlarının sulu bir çözeltide hassas ve seçici bir şekilde algılanması için benzo-9-taç-3 modifiye edilmiş jelatin hidrojel sensör geliştirilmiştir. LOD değeri 10^{-11} M' dır [29]. (4) Hidrojel kullanılarak berilyum tayini yapılmıştır. En küçük boşluğa sahip olan benzo-9-taç-3 molekülleri ile fonksiyonel hale getirilen duyarlı fotonik hidrojel kullanılmıştır. Hidrojel sensörü ile Be^{2+} iyonlarının kantitatif olarak tespit edilmesi sağlanmış ve deniz suyunda LOD değeri 10^{-11} M olarak bulunmuştur [44]. (5) Nafta-9-taç-3'e dayanan yeni polivinil klorür (PVC) membran elektrot; berilyum iyonunu seçici olarak tayin etmek için hazırlanmış ve test edilmiştir. Önerilen sensörün berilyum analizi için doğrusal aralığı $1{,}0 \times 10^{-1} – 8{,}0 \times 10^{-6}$ M'dır [45]. (6) İyonofor olarak 9-taç-3 türevli (CD) olan yüksek hassasiyete sahip ve seçici bir membran elektrot hazırlanmış ve Be^{2+} sensör olarak kullanılmıştır. Doğrusal aralık $1{,}0 \times 10^{-1} – 1{,}0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur [46]. (7) Azobenzen yapısına dayanan Be^{2+} iyonu için optik kemosensör kullanılmıştır. Doğrusal aralık 0,1–1,2 μM olup; LOD değeri de 3 nM'dır [47]. (8) İyonofor olarak polivinil klorüre (PVC) bağlı 14-taç 4 eter yapılı Be^{2+} seçici elektrot kullanılmıştır. Doğrusal aralık; $7{,}6 \times 10^{-6}$ -$1{,}0 \times 10^{-1}$ M olup LOD değeri 5×10^{-6}'dır [48].

2.2 Elektrokimya

Elektrokimya, elektronların akışının kimyasal değişimlere sebebiyet vermesi ile ilgilidir. Anorganik kimyada, ortaya çıkan kimyasal değişimler, genellikle bir metal kompleksinin yükseltgenmesi veya indirgenmesidir [49]. Elektrokimyacılar, kimyasal

ve biyokimyasal algılama (glikoz sensörleri, gaz dedektörleri, pH metreler), teknolojik uygulamalar (elektrokaplama, elektrokromik görüntüler), enerji depolama (güneş hücreleri, piller), görüntüleme, modern biyoloji ve nanoteknolojiyi destekleyen sentez gibi çeşitli amaçlar için elektron değişim süreçlerini içeren kimyasal reaksiyonları inceler [50].

2.2.1 Elektrot reaksiyonları

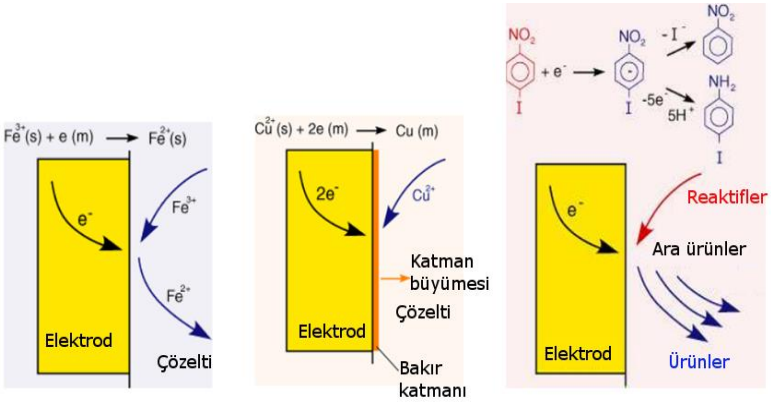
Elektrokimyasal reaksiyona ait veriler hem reaksiyonun redoks özellikleri hakkında hem de detaylı termodinamik ve kinetik veriler hakkında bilgi verir. Genel bir elektrokimyasal reaksiyonun denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [51].

$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (2.1)$$

Reaksiyonda O harfi, nötral molekül iken R harfi ise "indirgenmiş tür"ü ifade etmektedir. (n harfi elektron sayısını ifade etmektedir.) Elektrot reaksiyonu elektroliz olarak da ifade edilebilir. Elektrot reaksiyon aşamaları kısaca aşağıdaki gibidir.

- ✓ Reaktanın (O) ara yüzeye doğru hareket etmesine 'kütle transferi' denir.
- ✓ Elektrot ile elektrota çok yaklaşmış olan reaktan arasında kuantum tünelleme yoluyla elektron transferi gerçekleşir.
- ✓ İndirgenmiş tür (R) elektrot yüzeyinden ayrılır ve çözeltiye karışır.

Şekil 2.1'de basit elektrot reaksiyonlarına örnek verilmiştir.



a **b** **c**

Şekil 2.1 : Basit elektrot reaksiyonları [51].

a. Tek elektron transfer reaksiyonudur. Reaktan Fe^{3+} iyonu ara yüzüne hareket eder. Burada; Fe^{3+} bir elektron alarak Fe^{2+} indirgenmiş türe dönüşür ve elektrottan ayrılır.

b. Bakır elektrot üzerinde bakır birikmesidir. Cu^{2+} iyonu, 2 elektron alarak metalik Cu formuna indirgenir ve yüzeyde birikir. Uygun reaktan çözeltilerinden akım geçirerek ince metal tabakaları oluşturmak mümkündür.

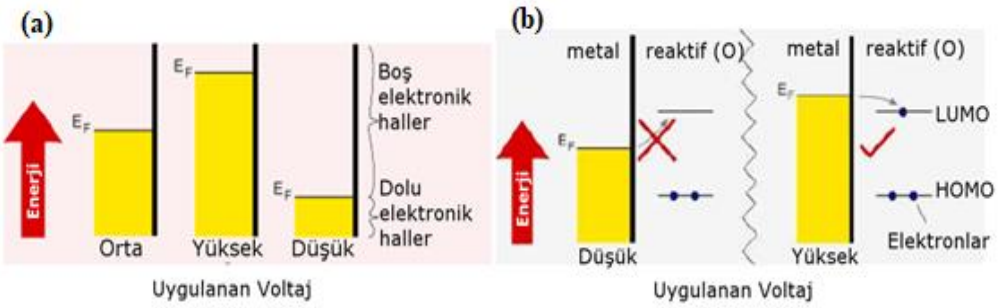
c. Elektron transferi ve ardından organik molekülün kimyasal reaksiyonunu göstermektedir. Kararsız bir ara ürün olan radikal anyon türü oluşmuştur. Sonra kimyasal reaksiyonlar ile kararlı türe dönüşmüştür [52].

2.2.2 Elektron transferi ve enerji seviyeleri

Elektrokimya; elektron transferleri içeren reaksiyonları araştırmak için güçlü bir araçtır. Elektrokimya, elektronların akışının kimyasal değişimlere dönüşmesiyle ilgilidir [49]. Bir elektrot reaksiyonu oluşturmanın yolu potansiyelin (voltaj) uygulanmasıdır. Volt birimi şu şekilde ifade edilir;

$$V = \text{Joule/Coloumb} \tag{2.2}$$

Voltun sadece yükü taşımak için gerekli olan enerji olduğu görülmektedir. Bir voltajın elektrota uygulanması sonucu oluşan elektrik enerjisi bundan dolayıdır. Elektronlar yüke sahip olduğundan dolayı; uygulanan voltaj, metal elektrot içindeki elektronların enerjisini" değiştirebilir. Bir metaldeki elektronların davranışı, Fermi seviyesi dikkate alınarak kısmen anlaşılabilir. Metaller, birbiri üzerinde kayan, sıkı şekilde paketlenmiş atomlardan oluşur. Elektrot üzerine uygulanan potansiyelle bir metalden elektron koparmak için ihtiyaç duyulan enerji sağlanmış olur. Fermi seviyesi, en üst konumda olan elektronların seviyesine karşılık gelir [51].



Şekil 2.2 : (a) Metal üzerine uygulanan üç farklı potansiyel uygulamasında Fermi enerji seviyesinin görünümü ve (b) *O* reaktanının indirgenmesine dair şematik görünüm [51].

Bu seviye sabit değildir ve elektrik enerjisi sağlayarak hareket ettirilebilir. Elektrokimyacılar bu nedenle, bir elektroda voltaj uygulayarak Fermi seviyesinin enerjisini değiştirebilirler. Şekil 2.2'de çözelti içindeki reaktanın (O) yörünge

enerjileri (HOMO ve LUMO) ile birlikte bir metal içindeki Fermi seviyesini göstermektedir. Şekil 2.2 (b)' de sol tarafta Fermi enerji seviyesi LUMO' dan daha düşük bir değere sahiptir. Bu nedenle elektronunun çözeltiye geçmesi termodinamik olarak elverişsizdir. Ancak Şekil 2.2 (b) sağda ise; Fermi seviyesi LUMO enerjisinin üzerindedir ve bu durumda elektronun transferinin gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkündür.

2.2.3 Elektron transfer kinetiği

Elektron transferinin kinetiklerinin kütle taşınım hızına göre hızlı olduğu varsayıldığında, potansiyel tarama boyunca elektrot yüzeyinde Nernst dengesi elde edilir. Yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin bağıl derişimlerinin, elektrot potansiyeli E ile ilişkili olduğu Nernst eşitliğinde ifade edilmiştir [53].

Oldukça iyi elektrokimyasal sistemlerde, elektron transferi elektrot yüzeyindeki redoks türlerinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Böyle durumlarda redoks reaksiyonunun gerçekleştiği ara yüzey konsantrasyonunun dengede olduğu söylenebilir [52].

$$E = E° + (R.T/n.F)\ln[O]/[R] \tag{2.3}$$

$[O]$ elektrot yüzeyindeki yükseltgenmiş, $[R]$ ise indirgenmiş türlere ait konsantrasyonu ifade ederken; R molar gaz sabitini, F Faraday sabitini, T ise sistem sıcaklığını göstermektedir [54].

Bir diğer temel elektrokimyasal denklem Butler-Volmer eşitliğidir. Bu eşitlik potansiyel (E), akım (i) ve elektroaktif türün konsantrasyonu (C) arasındaki ilişkiyi irdeler.

$$\frac{i}{nFA} = k^0\{C_0^0 \exp[-\alpha\theta] - C_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta]\} \tag{2.4}$$

$\theta = nF(E - E°)/RT$ demektir ve E^0 standart redoks potansiyelini, E uygulanan potansiyeli, α transfer katsayısını, k^0 heterojen hız sabitini, A elektrot yüzeyini ve C^0 elektrot yüzeyinin yakınlarındaki türün konsantrasyonu ifade etmektedir [51,55].

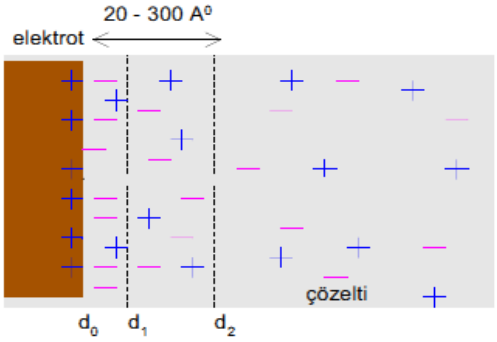
Butler-Volmer eşitliği, sisteme uygulanan potansiyelle elektron transfer hız sabitinin eksponansiyel olarak bağlantısını ortaya koymaktadır. Yani; uygulanan potansiyeli değiştirerek elektroliz hızını değiştirmek mümkündür. Sonraki bölümde açıklayacağımız voltametri tekniği bu temeller üzerine inşa edilmiştir. Önemli bir

diğer nokta ise elektroliz reaksiyonunda elektron transfer basamağının tek başına belirleyici proses olmadığıdır.

2.2.4 Faradayik ve faradayik olmayan akımlar

Elektrot çözelti ara yüzeyinden akım iki tip işlemle iletilir. Birincisinde elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonu olurken diğerinde indirgenme reaksiyonu olur. Bu sırada elektronların doğrudan aktarımı ile akım iletilir. Bu tip işlemlere bir elektrottaki kimyasal reaksiyon miktarının geçen akımla orantılı olduğunu ifade eden Faraday yasalarına uygun olması nedeniyle "faradayik işlemler" adı verilir. Bu şekilde oluşan akımlara faradayik akımlar denir. Bazı koşullarda bir hücre termodinamik veya kinetik nedenlerden dolayı faradayik işlemlerin elektrotlardan birinde veya her ikisinde de engellendiği bir potansiyel aralığı gösterecektir. Burada sürekli alternatif akımların iletimi mümkün olacaktır. Bu tür akımlarla yük ilişkisinin her yarı döngüde tersine dönüşü nedeniyle, önce negatif sonra pozitif iyonlar alternatif olarak elektrot yüzeyine çekileceklerdir. Elektrik enerjisi tüketilir ve bu iyonik hareketin ortaya çıkardığı sürtünme nedeniyle ısıya dönüştürülür. Böylece her elektrot yüzeyi kapasitesi büyük olan bir kapasitörün bir tabakası gibi davranabilir. Kapasitif akım frekansla ve elektrot alanı ile artar; bu değişkenleri kontrol ederek bir hücredeki tüm alternatif akımı bu faradayik olmayan işlemle elektrot arayüzeyinden taşıyacak şekilde koşulları düzenlemek mümkündür [56].

Faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki temel farkı anlamak için, dış devreden elektrot yüzeyine doğru hareket eden bir elektron, çözelti ara yüzeyine ulaştığında, sadece iki olaydan birini yapabilir. Birincisi; elektrot yüzeyinde kalarak faradayik olmayan bir akımı meydana getiren çift tabakadaki yükü arttırabilir. İkincisi ise; elektrot yüzeyini terkedebilir ve çözeltideki türlere aktarılarak faradayik akımın bir parçası olabilir (Şekil 2.3) [57].

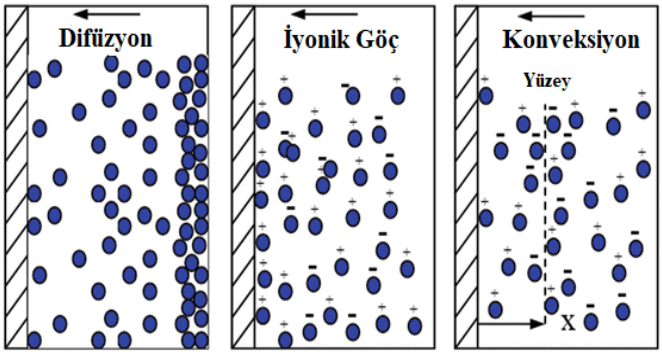


Şekil 2.3 : Potansiyel uygulamasıyla elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka.

2.2.5 Kütle aktarım mekanizmaları

Bu bölümde; elektroliz reaksiyonları sırasında olabilecek farklı transfer biçimleri anlatılmıştır. Elektroaktif türün bir yerden başka bir yere taşınmasına kütle transferi denmektedir. Şekil 2.4' te görüldüğü gibi bir elektroliz reaksiyonunda analit elektrot yüzeyine üç yolla taşınır [57,58].

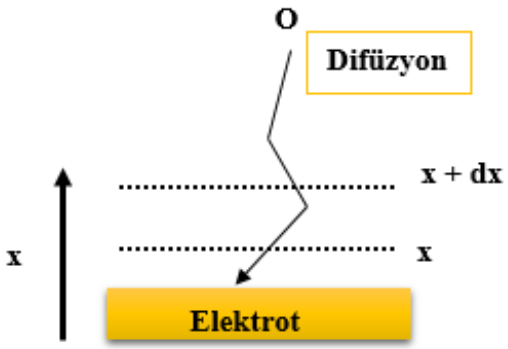
- ✓ **Difüzyon**
- ✓ **İyonik Göç**
- ✓ **Konveksiyon**



Şekil 2.4 : Kütle aktarım mekanizmaları.

2.2.5.1 Difüzyon

Difüzyon, elektrot yüzeyi arasında oluşan konsantrasyon farkından dolayı (derişik ortamdan seyreltik ortama) analitin elektrot yüzeyine doğal olarak hareketlenmesidir. Şekil 2.5' te görüldüğü gibi elektrot yüzeyine ulaşan madde hemen indirgenir veya yükseltgenir ve akımlar meydana gelir**.**



Şekil 2.5 : Elektrot yüzeyinde difüzyon.

Difüzyon hızı**;** *dc/dt* eşitliği ile verilmiştir.

$$\frac{dc}{dt} = k\,(c - c^0) \qquad (2.5)$$

- c ana çözeltideki reaktif derişimi
- c^0 elektrot yüzeyindeki denge derişimi (Nernst eşitliğinden hesaplanır.)

Elektrota yüksek potansiyeller uygulandığında c^0 küçülür ve difüzyon hızı artar. c^0 sıfıra gittiğinde $c^0 \rightarrow 0$;

$$dc/dt = kc \tag{2.6}$$

olur. Bu şartlar altında derişim polarizasyonu tamamlanmıştır ve elektrot ideal bir polarize elektrot olarak çalışır [52,58].

2.2.5.2 İyonik göç

İyonik göç; voltametrik sonuçları negatif olarak etkilediği için etkisini azaltmak gerekir. Etkisini azaltmanın yolu, destek elektrolitin (elektroliz çözeltisi) aşırısının kullanımıdır. Destek elektrolit; ortamın iletkenliğini sağlamaktadır. Çözeltide bulunan iyonların tümü elektriği ilettiklerinden dolayı, destek elektrolit aşırısı kullanılarak indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve böylece reaksiyon verenlerin iyonik göçü ihmal edilmiş olur [58,59].

2.2.5.3 Konveksiyon

Konveksiyon; analitin elektroda en kolay taşınma yoludur. Analit çözeltisinin mekanik karıştırılmasıyla mümkündür. Reaktan (reaksiyona giren iyon türü) konveksiyonla, çözeltinin yoğun olduğu kısımdan, çok ince olan elektrot yüzeyine taşınır. Konveksiyon; mekanik taşınma ve doğal taşınma yoluyla olur. Çözeltinin elle veya bir karıştırıcıyla (motorla) karıştırılması ile olan taşınmaya "mekanik taşınma" denir [57]. Bu yolla elektrot üzerindeki konsantrasyonla ilgili polarizasyon büyük ölçüde önlenmiş olur. Sıcaklık veya yoğunluk farkından ileri gelen taşınmaya "doğal taşınma" denir. Bu olaylar difüzyondan farklıdır.

Bir reaktif; göç, difüzyon veya konveksiyon ile elektrot yüzeyine (ya da elektrot yüzeyinden) teorik olan akımın gerektirdiği hızda taşınmadığı zaman derişim polarizasyona sebep olur. Derişim polarizasyonu galvanik bir hücrenin potansiyelinin, IR düşüşü ve termodinamik potansiyele dayanarak tahmin edilen değerden daha küçük olması gibi sebeplerle, bir elektrolitik hücrede akımı sürdürmek için, teorik olarak hesaplanan potansiyelden daha negatif bir potansiyel gereklidir.

Elektroanalitik yöntemler için derişim polarizasyonu önemlidir. Derişim polarizasyonunun derecesinin etkilendiği parametreler şunlardır:

- ✓ Toplam elektrolit derişimi arttıkça polarizasyon oluşma olasılığı artar,
- ✓ Reaktif derişimi azaldıkça polarizasyon oluşma olasılığı artar,
- ✓ Elektrot boyutu (yüzey alanı) büyüdükçe polarizasyon etkisi azalır,
- ✓ Mekanik karıştırma ne kadar iyi karıştırırsa polarizasyon da o kadar azalır [57,58].

2.2.6 Elektrokimyasal yöntemler

Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren, çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir [52]. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. En yaygın kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Bu gösterime göre, elektroanalitik teknikler "ara yüzeyde gerçekleşen teknikler" ve "tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler" olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde olan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri, aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur. Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin, akımın varlığında veya yokluğunda işleyişine göre "statik" ve "dinamik" olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçmeleri içeren statik yöntemler, hızları ve seçicilikleri sebebiyle ayrı bir öneme sahiptirler. Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu tekniklerde, ölçme işlemleri yapılırken, hücre potansiyelinin kontrol edilmesi esastır. Genellikle duyarlılığı fazla olan bu tekniklerde, oldukça geniş bir çalışma aralığı vardır (10^{-3} M – 10^{-8} M). Ayrıca bu analizlerin çoğu çok az miktarda (mikrolitre, nanolitre seviyesindeki) örnek miktarıyla gerçekleştirilebilmektedir [57].

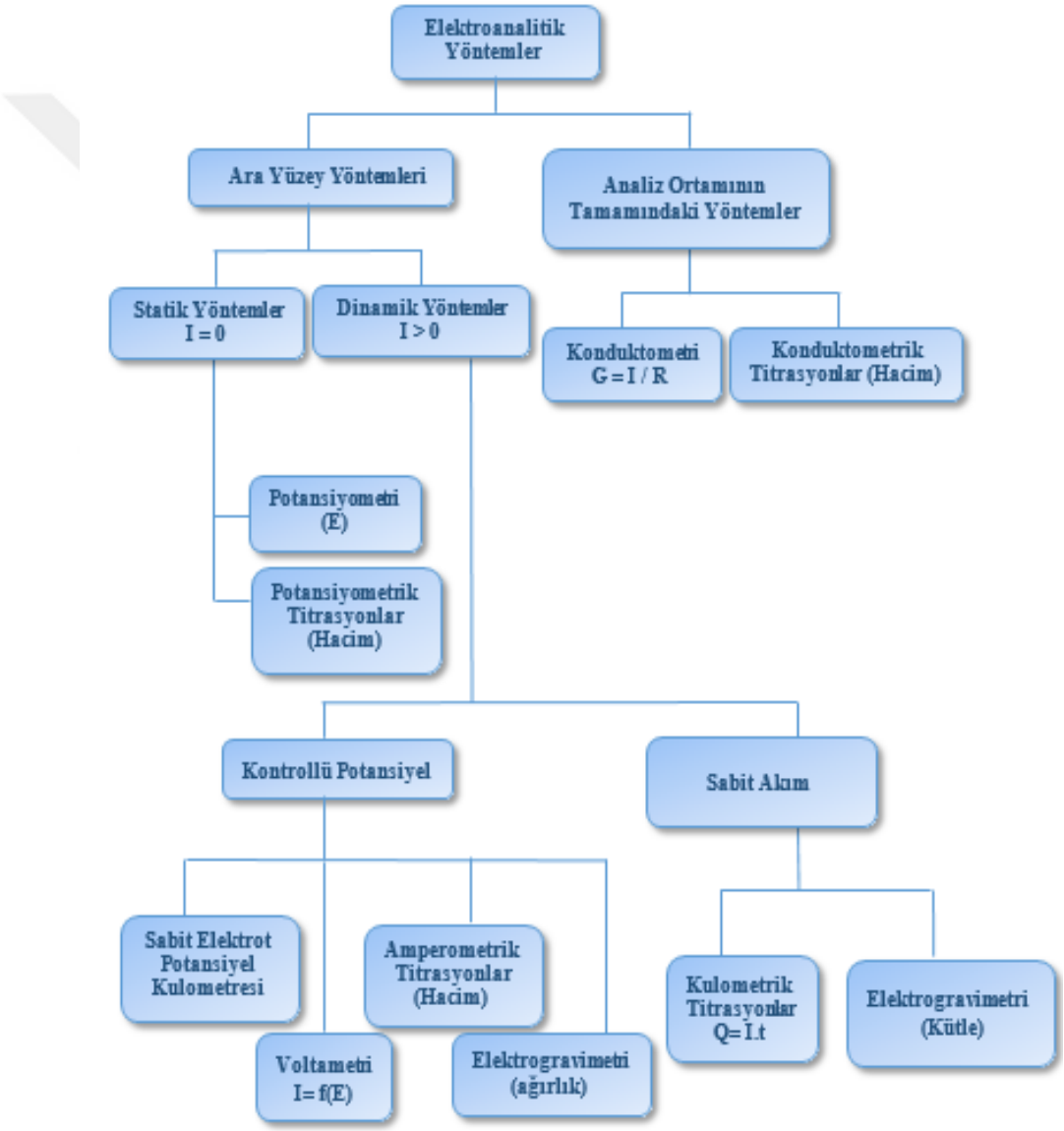
Elektrokimyasal teknikler diğer analitik tekniklere göre avantajlara sahiptir.

Bu avantajların bazıları şunlardır [60]:

- ✓ Ucuz olması,
- ✓ Seçici olması,

- ✓ Çok az numune ile çalışılabilmesi,
- ✓ Gözlenebilme sınırının (LOD) düşük olması,
- ✓ Doğrusal aralığının geniş olması,
- ✓ Dayanıklı olması,
- ✓ Hızlı sonuç alınması,
- ✓ Çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesidir.

Bu çalışmada, dinamik ara yüzey yöntemi olan "voltametri" tekniği ile çalışılmıştır. Bundan dolayı ana başlık altında geniş bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 2.6 : Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.

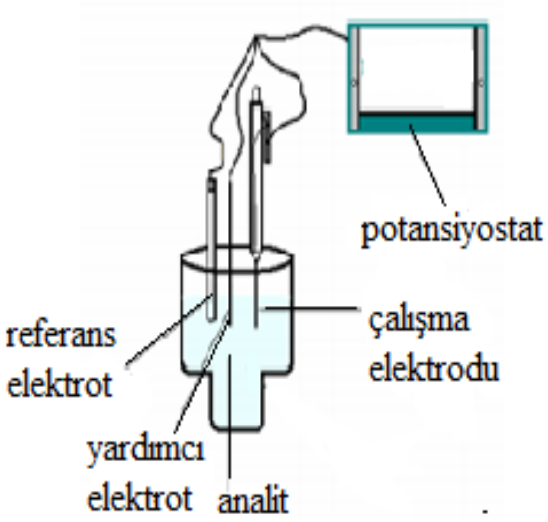
2.2.7 Voltametrik yöntemler

Voltametri; bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda akımın, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanarak, analit hakkında bilgi veren bir elektroanalitik yöntemdir. Başka voltametri tanımı ise; hücrede meydana gelen yükseltgenme / indirgenme, adsorpsiyon olaylarının ve modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının açıklanmasını kapsayan, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [57]. Polarizasyonu sağlamak amacıyla çalışma elektrotlarının yüzey alanları mm^2 ve μm^2'dir.

Voltametrinin babası Çekoslavak kimyacı Jaroslav Heyrovsky'dir. Heyrovsky 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografiyi geliştirmiştir. Polarografi voltametrinin önemli bir dalı olmasına rağmen, diğer voltametri çeşitlerinden farkları vardır. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DCE) kullanılması farklardan en büyüğüdür [51].

2.2.7.1 Voltametrik cihaz

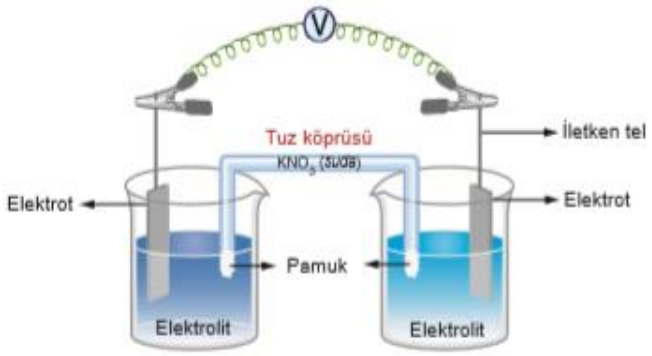
Tipik bir voltametri cihazı Şekil 2.7 'de verilmiştir. Bir elektrokimyasal hücre ve potansiyostattan oluşur. Potansiyostat çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı kontrol eden elektronik bir araçtır. Potantiyostat bu kontrolü, yardımcı (destek) elektrot ile akımı hücreye ileterek gerçekleştirir [61]. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.7 : Tipik bir voltametri cihazı.

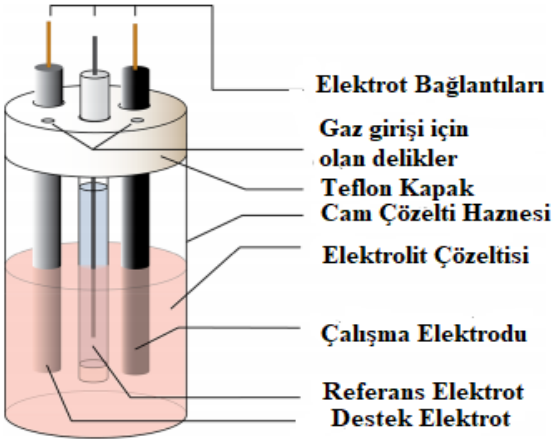
2.2.7.2 Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

İki yarı hücrenin iletken bir tel ve tuz köprüsü yardımıyla birbirine bağlanmasıyla oluşturulan sisteme elektrokimyasal pil (galvanik hücre) denir (Şekil 2.8). Bu tür pillerde istemli redoks tepkimesi gerçekleşir ve sistem elektrik enerjisi üretir.



Şekil 2.8 : Basit bir elektrokimyasal pil.

Elektrokimyasal hücre, reaksiyonun meydana geldiği ortamdır. Bu hücre, analit ve destek elektrolit içeren çözeltiye daldırılmış elektrotlardan oluşur. Günümüzde genelde üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmaktadır. Şekil 2.9 'da tipik bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücre görülmektedir. Görüldüğü gibi üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans (karşılaştırma) elektrot ve yardımcı (destek) elektrot bulunur. Bu hücre tipinde; indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları çalışma elektrodunun yüzeyinde meydana gelir [62].



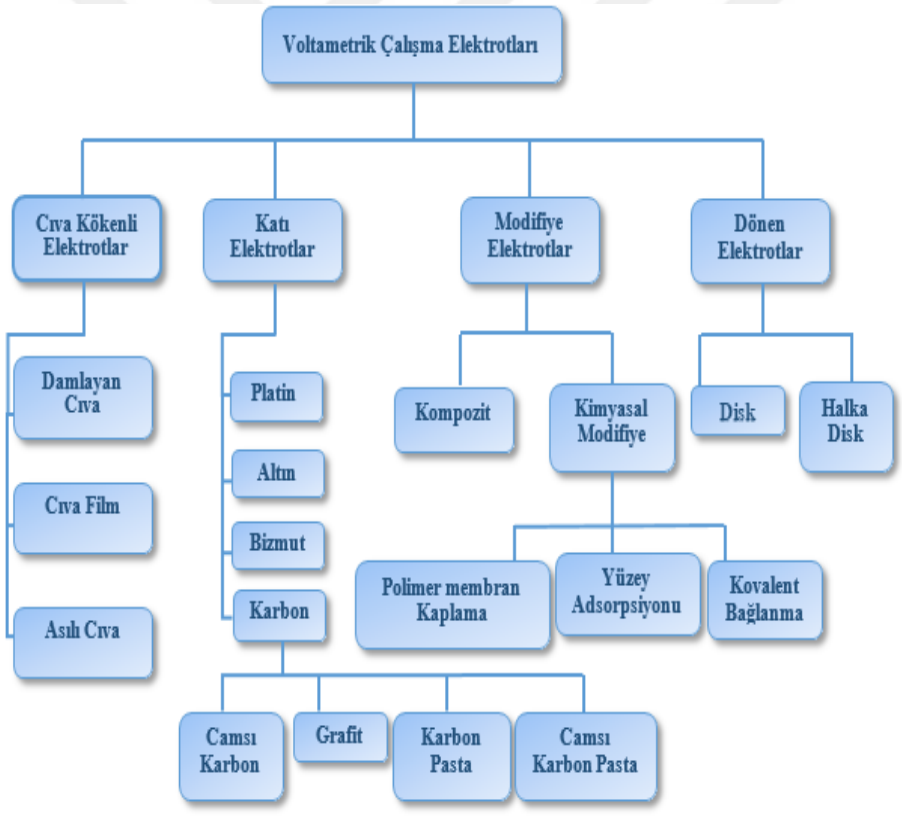
Şekil 2.9 : Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre [49].

Çalışma Elektrodu

Birinci elektrot, çalışma (indikatör) elektrodu, analitin yükseltgenme / indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği (elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği) elektrottur. Uygulanan potansiyele (voltaja) bağlı olarak anot veya katot olarak işlev görebilir.

Kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları polarizasyonu arttırmak için küçük tutulur [57,63]. Çalışma elektrodunun yanıtı tekrarlanabilir olmalı ve aynı zamanda sinyal/gürültü oranı da yüksek olmalıdır. Bunun için öncelikle hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyel bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Dikkate alınacak diğer etmenler arasında, çalışma potansiyel aralığı (potansiyel penceresi), elektriksel iletkenlik, tekrar oluşturulabilir yüzey, mekanik özellikler, ucuz ve kolay bulunabilirlik ve toksik özellikler sayılabilir. Elektroanalizde çalışma elektrodu olarak birçok materyal kullanılır. En çok kullanılanları cıva, karbon veya altın ve platin gibi soy metallerdir [64]. Platin, altın ve karbon elektrotlar geniş anodik tarama bölgelerinde çalışmak için daha uygundur.

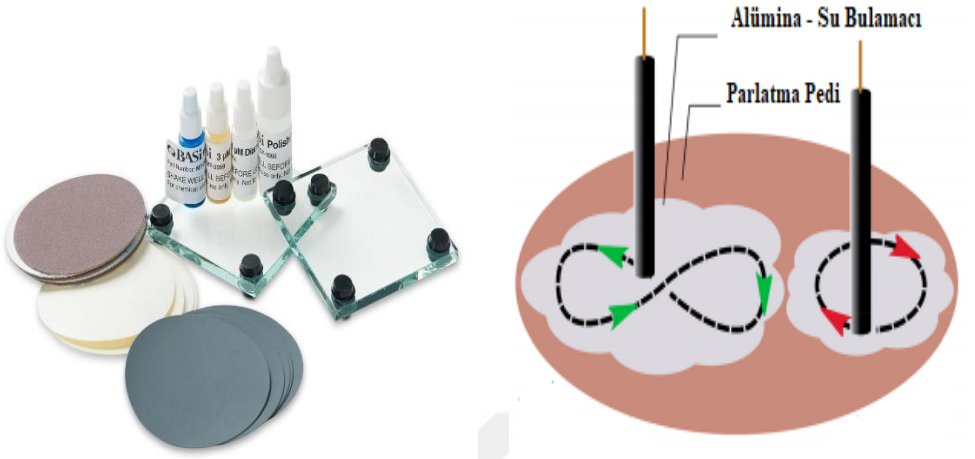
Voltametrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrotları Şekil 2.10' daki gibi sınıflandırılmıştır [65].



Şekil 2.10 : Voltametrik çalışma elektrodu çeşitleri.

Fakat bu elektrotların dezavantajları da vardır. Elektrot yüzeyinde adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklar düzensiz ve tekrarlanabilirliği düşük sonuçlara sebep olur. Ayrıca; voltamogramlarda modifikasyona yol açar. Bu sorunla karşılaşmamak için ölçümlerden önce elektrotların iyice temizlenmesi gerekmektedir ve sıklıkla,

elektrotların ölçümler arasında tekrar temizlenmesine ihtiyaç vardır ve bunun için Şekil 2.11'de görülen temizleme kiti kullanılmaktadır. Camsı karbon elektrotlar için, yüzey bir kez çok reaktif parlatma ile aktive edilir.

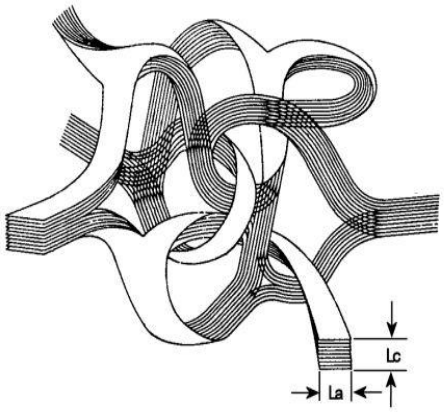


Şekil 2.11 : Çalışma elektrodu temizleme kiti [49].

Bu tezde; çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Karbon elektrot türü olan camsı karbon elektrot (Gc) ilk defa Yamada ve Sato tarafından 1962 yılında hazırlanmıştır [66]. Camsı karbon yapısının özellikleri aşağıda verilmiştir:

- ✓ Yüksek saflığa sahip olma,
- ✓ Vakumda 3000 °C'de ve havada 500 °C' de mükemmel stabiliteye sahip olma,
- ✓ Kimyasal erozyona karşı inertlik,
- ✓ Gaz ve çözeltiyi geçirmeme,
- ✓ Önemli sertliğe sahip olma,
- ✓ Parlatıldıktan sonra ince yüzey durumuna getirme,
- ✓ Uygun elektrik iletkenliğine sahip olma,
- ✓ Yüksek frekansta dielektrik özelliklere sahip olma,
- ✓ İnorganik ve organik tuzlara karşı yüksek dayanıklılık
- ✓ İzotropik fiziksel / kimyasal özelliklere sahip olmadır.

Camsı karbon yapısı oldukça eşsizdir. Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, bu malzeme bir ana düzlem ve kenar düzlemin rastgele birleşiminden oluşur. Şekil 2.12' de G. M. Jenkins ve K. Kawamura tarafından sunulan model gösterilmektedir [67]. Elektrokimyasal ölçümlerde (yüksek hızlı sıvı kromatografisi, biyosensör vb.) kullanılan elektrotlar için olağanüstü bir malzeme haline gelmiştir [68].



Şekil 2.12 : Camsı elektrot kristal yapısı (La: intraplanar mikrokristal boyut, Lc: interplanar mikrokristal boyut) [66].

Camsı karbon, diğer karbon yapılarından farklı fiziksel özellikler taşımaktadır. Yüzeyinde daha küçük gözenekler bulunur ve bu özelliğinden dolayı diğer karbon türlerine göre daha çok kullanılmaktadır. Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemler; temizleme (parlatma), kimyasal ve elektrokimyasal işlemler, radyofrekans, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, laser ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması olarak sınıflandırılabilir [69]. Çalışma elektrodunun merkezde konumlandırılması sağlıklı bir deney olması açısından önemlidir. Referans elektrodun çalışma elektroduna yakın tutulmasının sebebi; ohmik potansiyel *IR* düşüşünü engellemek içindir. Deneye başlamadan önce, çözelti ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için hücre sisteminden inert bir gaz (argon veya azot) geçirilir. Argon havadan ağır bir gaz olduğundan dolayı elektrokimyasal analizlerde daha fazla tercih edilir.

Referans Elektrot

İkinci elektrot olan referans elektrot, elektrokimyasal çalışmalar sırasında; daldırıldığı çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen ve potansiyeli dış ortamdan bağımsız olan, potansiyeli tam olarak bilinen elektrotlardır. Redoks reaksiyonunun gerçekleştiği potansiyeli ölçmek için sabit bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle potansiyel, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında ölçülür [62,63].

İdeal bir referans elektrot şu özelliklere sahip olmalıdır [70]:

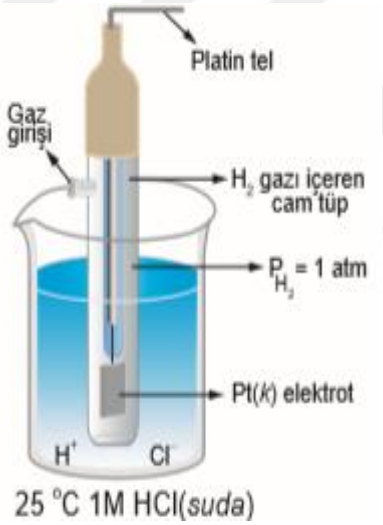
- Belli bir akım aralığında tersinir olarak davranması gerekir,
- Potansiyeli zamana bağlı olarak değişmemelidir (Nernst Eşitliği),

- Uygulanan küçük bir akım karşısında bile hızlıca kendi potansiyeline geri dönebilmelidir. Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır yani sıcaklık değişimlerine çok az bir değişim göstermelidir,
- Hazırlanması kolay olmalıdır,
- Hızlı bir şekilde tekrarlanabilen potansiyel değerini okumalıdır.

En çok kullanılan referans elektrot çeşitleri şunlardır:

Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

SHE standart şartlarda 1 M'lık HCl çözeltisine batırılmış platin metalinin üzerine 1 atm basınç yapan H_2 gazı gönderilerek oluşturulan elektrottur (Şekil 2.13). Elektrot olarak kullanılacak madde; katı hâlde ve elektron iletimini sağlamak için iletken olmalıdır. Oysa hidrojen, oda sıcaklığında gaz hâlinde olduğundan elektrot olarak kullanılamaz. Bu nedenle SHE'de elektron iletimini sağlayabilecek bir soy metal olan platin kullanılır. Potansiyeli 0,00 V olarak kabul edilir.



Şekil 2.13 : Tipik bir standart hidrojen elektrot.

Hidrojen gaz elektrotları ile uzun zamandan beri elektrokimyasal çalışmalarda çalışılmıştır. Hem referans elektrot olarak hem de pH çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Bu tip bir elektrodun yapısı;

$$Pt, H_2\ (p\ atm) \mid H^+\ (a_{H^+} = x) \qquad (2.7)$$

şeklinde gösterilir. Platin yüzeyindeki potansiyel hidrojen iyonunun aktivitesine ve hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. İletkenliği sağlayan platinlenmiş levhadır. Bu platin tabaka, parlatılmış platin gibi ışığı yansıtmaz, adsorbe eder. Elektrot siyah görünür ve bu ince parçacıklı platin, platin siyahı olarak isimlendirilir.

Platin siyahı, $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$ reaksiyonun elektrot yüzeyinde hızla yürümesini sağlamak için geniş bir yüzey alanı sağlar [57,70] . SHE' nin referans kabul edilmesinin başlıca nedenleri şunlardır:

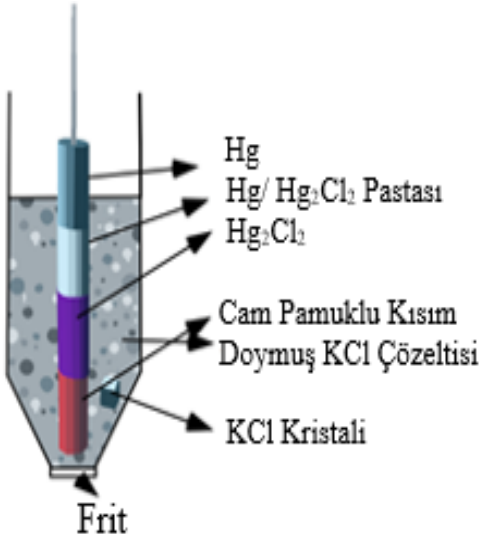
- Hazırlanması kolaydır.
- Aşınma gerçekleşmediğinden birçok defa kullanılabilir.
- SHE'de gerçekleşen tepkime, yükseltgenme ya da indirgenme yarı tepkimesi şeklinde yazılabilir.

Kalomel referans elektrot (DKE)

Kalomel referans elektrotlar, doygun cıva (I) klorür (kalomel) elektrotla temasta olan ve yaygın olarak kullanılan elektrotlardan bir tanesidir (Şekil 2.14). Bu elektrodun potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine bağlıdır. Hazırlanışının çok kolay olması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından çok tercih edilen bir referans elektrottur. Kalomel referans elektrotta,

$$Hg_2Cl_2\,(k) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg\,(k) + 2Cl^-\,(sulu) \qquad (2.8)$$

reaksiyonu gerçekleşir [71]. Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klorür iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. Elektrot kabında çökmüş halde bol miktarda kalomel olmak şartıyla üç kalomel elektrottan söz edilebilir. Bunların verdikleri potansiyel az çok sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklıkla potansiyeli diğerlerine göre fazla değişmesine rağmen akım alımlarına karşı çok dayanıklıdır. Doygun kalomel elektrodun (DKE), SHE'ye karşı 25 °C de potansiyeli + 0,244 V olarak bulunmuştur.



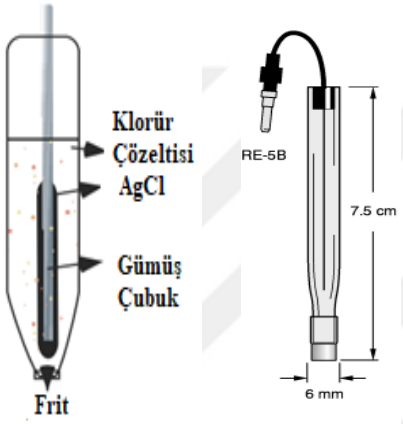
Şekil 2.14 : Doymuş kalomel elektrot [71].

Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot

Cıva günümüzde daha az kullanıldığından dolayı, Ag/AgCl referans elektrodu en yaygın kullanılan referans elektrottur (Şekil 2.15). Bu elektrot, doymuş (genelde 3 M) bir KCl çözeltisi içine elektrolitik yoldan AgCl ile kaplanmış olan bir Ag telin daldırılmasından oluşur. Bu elektrotun SHE'ye karşı potansiyeli 25° C de + 0,197 V olarak bulunmuştur. Elektrotta;

$$AgCl\,(k) + e^- \rightleftarrows Ag\,(k) + Cl^-\,(sulu) \tag{2.9}$$

reaksiyonu gerçekleşir [72].



Şekil 2.15 : Ag/AgCl referans elektrodu [71].

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi; referans elektrot çözeltisi ve numune çözeltisi arasındaki bağlantı için gözenekli bir frit kullanılır. Ag/AgCl elektrodunun Nernst denklemi şu şekildedir [71]:

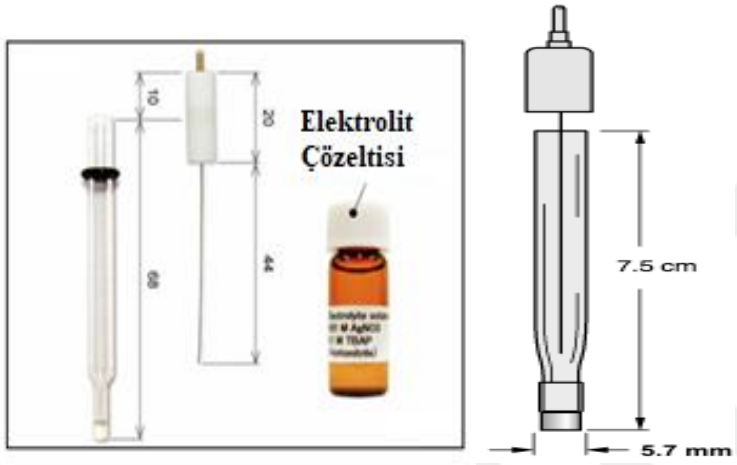
$$E = E° + \frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{a_{cl-}} \tag{2.10}$$

Gümüş/gümüş iyon (Ag/Ag^+) referans elektrot

Susuz ortam elektrokimyasal çalışmalarında Ag/Ag^+ referans elektrodu yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.16). Sulu referans elektrotlar, kalomel ve Ag/AgCl nin bazı dezavantajları vardır. Bunlar arasında; sıvı bağlantı potansiyelleri, su tarafından çözücünün kirlenmesi ile çözelti ve referans elektrot fritindeki çökeltiler gürültüye ve hatta elektrodun görevini yapamamasına neden olur.

Ag/Ag^+ referans elektrodu, gümüş iyonu içeren bir elektrolit içine temiz bir gümüş tel yerleştirerek hazırlanır. Çoğu zaman referans bölmesindeki elektrolit ile çözelti

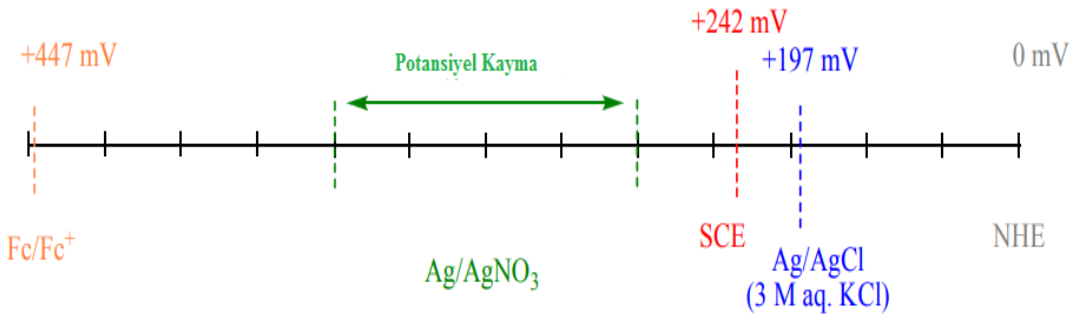
elektroliti yani destek elektrolit aynıdır. Tipik tuzlar; yaklaşık 0,1 M konsantrasyonunda TBAP, tetraetilamonyum perklorat (TEAP), tetrabutilamonyum heksaflorofosfat ve tetrabutilamonyum floroborattır. Tipik polar veya dipolar aprotik çözücülerden bazıları asetonitril (ACN), dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve propilen karbonattır (PC). Gümüş iyonu, seçilen elektrolit çözeltisi içinde 0,001 ile 0,01 M $AgNO_3$, $AgClO_4$ veya başka gümüş tuzu çözülerek sağlanır. Çözelti genellikle günlük olarak değiştirilir. Elektrodun hazırlanması ve saklanması aşağıda adım adım belirtilmiştir [73].



Şekil 2.16 : Susuz referans elektrot [74].

- Asetonitril (ACN) / 0,2 M TBAP / 0,01 M $AgNO_3$ çözeltisi ile elektrot doldurulur.
- Ag tel asetonla durulanır.
- Elektrodun, Ag^+ iyonu içeren veya içermeyen ACN / 0,2 M TBAP çözeltisine daldırılmış olmasına dikkat edilmelidir. (0,01 M $AgNO_3$) [74].

Referans elektrotların potansiyellerinin kıyaslanması Şekil 2.17'de verilmiştir. SHE başlangıç noktası olarak alınır. Birbirleri arasındaki potansiyel farklar dikkate alınarak referans elektrotlar arasında geçiş yapılabilir.



Şekil 2.17 : Referans elektrotların potansiyellerinin kıyaslanması.

Yardımcı (karşıt) elektrot

Üçüncü elektrot ise sinyal kaynağından çıkan elektriğin, çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur. Pilden akım geçmesini sağlayan elektrottur. Akım akışı, çalışma ve yardımcı elektrot arasındaki ölçüdür. Çalışma elektrodunun davranışına bağlı olarak anot veya katotun rolünü üstlenir. Genellikle soy metallerden seçilirler. Helezon şeklinde sarılmış ya da düz platin tel veya cıva havuzu şeklinde olabilir [57].

Destek elektrolit

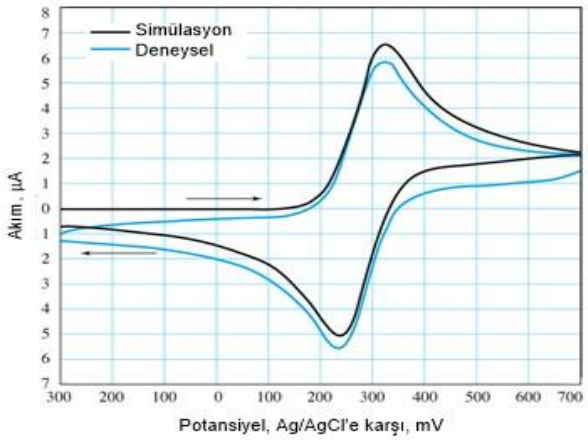
Elektrokimyasal deneylerin başarılı bir şekilde yapılması için yüksek konsantrasyona sahip elektrokimyasal olarak inert destek elektrolit ilavesi gerekmektedir. Çünkü; döngülü voltametri gibi elektroanalitik deneyler, destek elektrolit içeren çözeltilerde gerçekleşir. Destek elektrolit kullanılmasının ilk amacı; hücrenin elektrik direncini, yani ohmik düşme etkisini azaltmaktır. Diğer bir amacı ise; elektrostatik çekimler yoluyla elektro-aktif türlerin elektrotlara göçünü bastırmak ve böylece difüzyon kontrollü akımlar elde etmek [75], yani; destek elektrolit çözeltinin iyonik gücünü yükseltip iletkenliği sağlamaktadır. Konveksiyonun ihmal edilebileceği uygun deneysel zaman ölçekleri altında; döngülü voltametri teorisi, difüzyon problemini azaltması ve deneysel verilerin yorumlanmasından dolayı büyük ölçüde kolaylaştırılmıştır [76]. Destek elektrolit olarak $(Et_4N)^+BF_4^-$ (tetraetilamonyum tetrafloroborat), $(n\text{-}Bu)_4N^+BF_4^-$ (tetrabutilamonyum tetrafloroborat), $(n\text{-}Bu_4N)^+ PF_6^-$ (tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat), $n\text{-}Bu_4NClO_4$ (tetra-*n*-butilamonyum perklorat (TBAP), (Et_4NClO_4) (tetraetilamonyum perklorat) (TEAP) gibi kararlı iyonik bileşikler, NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3 gibi anorganik tuzlar, asitler ya da bazlar kullanılır [77].

2.2.7.3 Solvent Seçimi

Elektrokimyasal çalışmalar için bir çözücü seçerken bazı fizikokimyasal özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Elektrokimyasal analizler için kullanılan çözücü, oda sıcaklığında bir sıvı olmalıdır; iyonik maddelerin iletken elektrolit oluşturabilmesi için yeterli çözünürlüğe sahip olmalı, ilgilenilen elektroaktif türleri çözebilmeli, ilgilenilen geniş bir potansiyel bölgeye sahip olmalıdır. Çözücünün oksidasyona veya indirgemeye uğramaması gerekir.

2.2.7.4 Voltamogram

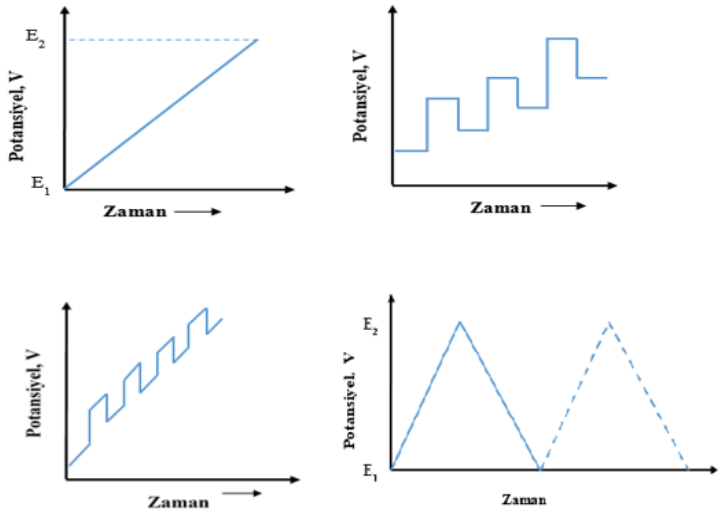
Uygulanan potansiyele karşı akımı gösteren grafiğe "voltamogram" denir (Şekil 2.18). Voltamogramın ortaya çıkması için belirli aralıkta potansiyel taranır. Çalışma aralığını belirlemek ise çözücünün türü, elektrotun kimyasal yapısı, elektrotun yüzey özellikleri, cihazın hassasiyeti ve destek elektrolite bağlıdır [77].



Şekil 2.18 : Tipik bir voltamogram örneği.

2.2.8 Voltametri çeşitleri

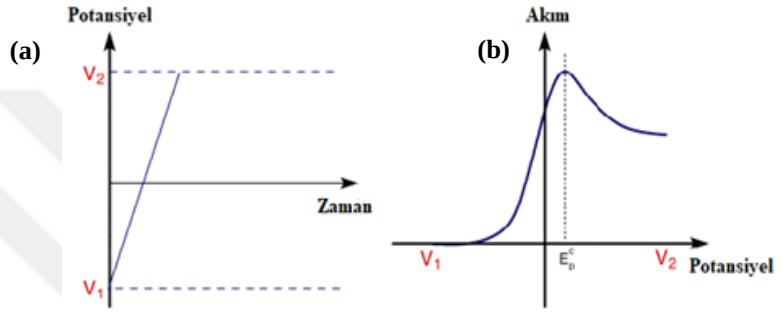
Voltametride, elektrot bulunan elektrokimyasal hücreye farklı voltajlar uygulanarak farklı potansiyel – zaman grafikleri oluşur. Bunlara *"uyarma sinyali"* denir. Bu sinyal; voltametrik yönteme dayanan karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Bu sinyallerin en çok kullanılanları şunlardır: Doğrusal taramalı sinyal, diferansiyel puls sinyali, kare dalga ve üçgen sinyali olarak sınıflandırılır. Voltametride en çok kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri Şekil 2.19'da verilmiştir [57].



Şekil 2.19 : Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyal çeşitleri.

2.2.8.1 Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal taramalı voltametride (LSV) elektrot çözelti ara yüzeyine uygulanan potansiyel elektrolizin meydana gelmediği başlangıç değerinden, E_1, final değerine; E_2, sabit tarama hızında, ν ($V.s^{-1}$), doğrusal olarak taranır, bir potansiyostat bu potansiyel dalgayı incelenen elektroda uygular ve meydana gelen akım zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Tarama yönü pozitif veya negatif olabilir ve tarama hızı herhangi bir değere sahip olabilir. Tarama hızı = dE/dt'dir. LSV' de iki önemli parametre pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) dır. Şekil 2.20'de LSV uyarma sinyali ve voltamogramı verilmiştir.

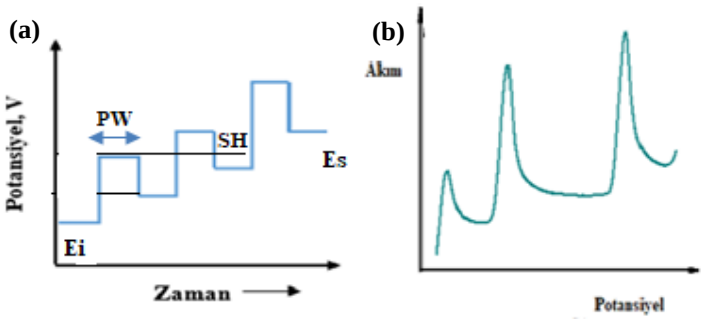


Şekil 2.20 : (a) Doğrusal taramalı potansiyel uyarma sinyali ve (b) voltamogramı.

Bu analiz yöntemi çoğunlukla polarografide kullanılır. LSV sırasında çözelti içindeki bir redoks işleminden türetilen limit akım, çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonunu nicel olarak belirlemek için kullanılabilir [78].

2.2.8.2 Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisi, Ramaley ve Krause tarafından icat edilmiştir ve Osteryoungs ve meslektaşları tarafından geliştirilmiştir [52]. Bu diferansiyel teknikte; potansiyel dalga şekli simetrik karelerden oluşur. Her kare dalga döngüsünün ileri (I_f) ve geri (I_r) pulslarının arasındaki akım farkı ölçülür ve bu fark uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak grafikte çizilir. Böylece kare dalga voltamogramı oluşur (Şekil 2.21) [64].

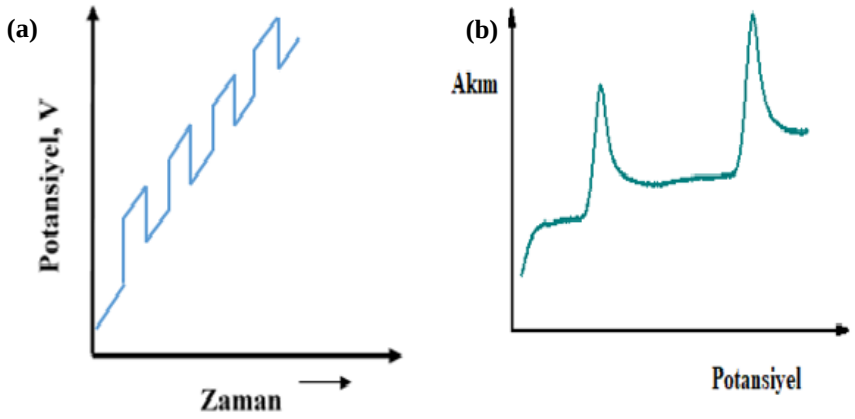


Şekil 2.21 : (a) Kare dalga potansiyel sinyali ve (b) voltamogramı.

Kare dalga voltametrisi (SWV), CV' ye göre avantajlara sahip olan etkili ve hızlı bir elektroanalitik tekniktir. SWV' nin temel avantajları mükemmel pik ayrımı ve yüksek hassasiyet, ölçüm hızı, düşük gözlenebilme tayinidir (LOD) [79]. Voltametrik ölçümdeki merdiven şeklinde olan potansiyel tarama, her basamağında hem yükseltgeyici hem indirgeyici yönlerde olduğundan elektrot reaksiyonunun devamlılığını sağlar; böylece çalışılan elektrotta oluşan reaksiyon hakkında fikir verir; yani elektrot mekanizmasına ışık tutar. Analitik performanslarla ilgili olarak, diferansiyel puls voltametrisi ile oldukça karşılaştırılır. Ancak; SWV elektrot kinetiği ölçümleri ve elektrot proseslerinin mekanik yönleri bakımından üstündür ve genellikle hızlıdır. Elektrot reaksiyonunun hem katodik hem de anodik yönlerde taranması milisaniye aralığındadır. Bu nedenle SWV tekniği ile tersinir ya da yarı tersinir elektrot proseslerini ve hızlı kimyasal reaksiyonlara bağlı elektrot proseslerini analiz etmek, yavaş elektrot proseslerini incelemekten daha uygundur [80].

2.2.8.3 Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Bu teknik Barker ve Gardner tarafından önerilmiştir. DPV, daha fazla hassasiyet ve çeşitli türlerin daha etkili çözünürlük ve farklılaşmalarını sağlayabilir. Şekil 2.22' de diferansiyel puls uyarma sinyali ve voltamogramı verilmiştir.



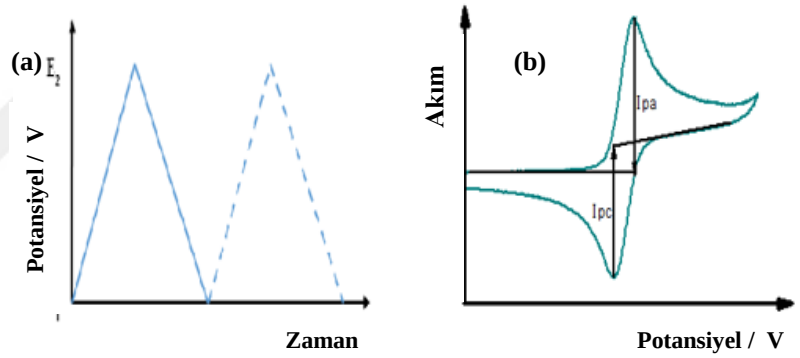
Şekil 2.22 : (a) Diferansiyel puls potansiyel uyarma sinyali ve (b) voltamogramı.

Her bir potansiyel puls küçük genliğe (0,01 ile 0,1) sabitlenir. Akım, her pulstan iki noktada, pulsun uygulanmasından hemen önce ve pulsun sonunda ölçülür. Her puls için bu noktalardaki mevcut ölçümler arasındaki fark belirlenir ve potansiyele karşı çizilir. Redoks potansiyeli etrafındaki potansiyellerde, akımdaki fark maksimuma ulaşır ve akım difüzyon kontrollü hale geldikçe sıfıra düşer. Bu nedenle mevcut cevap simetrik bir piktir [81].

2.2.8.4 Döngülü voltametri (CV)

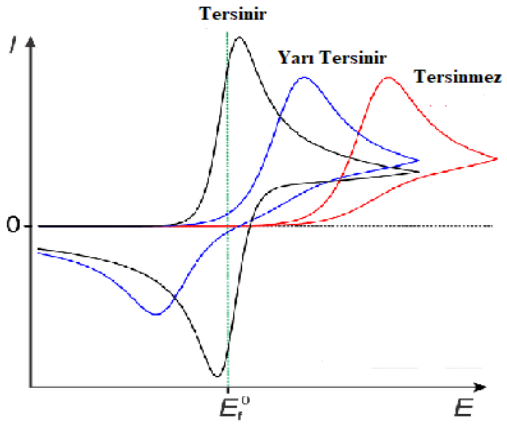
Döngülü voltametri (CV), elektroaktif türlerin karakterizasyonu için modern analitik kimyada çok yönlü bir elektrokimyasal tekniktir. Bu yöntem; oksidasyon basamağının kararlılığı, elektrot ve analit arasındaki elektron transfer hızı ile ilgili bilgiler vermektedir [82].

CV'de potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer E_2 potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı döngülü voltametri olur (Şekil 2.23). İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Potansiyel taraması sıklıkla ilk taramanın sonunda sona ermesine rağmen, birçok sayıda taramaya devam edilebilir. CV' de önemli parametreler pik akımları (Ip_a ve Ip_c) ve piklerin oluştuğu potansiyellerdir (Ep_a ve Ep_c) [54,83].



Şekil 2.23 : (a) Üçgen potansiyel uyarma sinyali ve (b) döngülü voltamogramı.

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar tersinir, tersinmez ya da yarı tersinir bir davranış gösterebilir [84] (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 : Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez döngülü voltamogramı.

Döngülü Voltametrinin Kullanım Alanları

Döngülü voltametri uygulamaları kimyanın hemen hemen her yönüne genişletilmiştir. CV tekniklerini geliştirmenin temel amacı analitik olarak hem nitel hem de nicel analiz yapmaktır. Pik akımı; konsantrasyonla orantılı olduğundan dolayı bu yöntem birçok inorganik, organik ve organometalik bileşiklerin analizi için kullanılmaktadır [78]. Bazı kullanım alanları; biyosentetik reaksiyon yollarının araştırılması, metal kompleks potansiyeli üzerinde ligand etkisinin incelenmesidir [82]. Voltametrik dedektörlerin kromatografide uygulamaları artmaktadır. Bu durum; büyük öneme sahip analitik bir aracın, aynı zamanda büyük kapsamlı bir başka analitik aracın uygulanabilirliğini desteklediği bir durum örneğidir [78].

Tersinir Reaksiyonların Döngülü Voltamogramları

Eğer elektrot reaksiyonu Nernst denklemine uygun hareket ederse, sistem tersinir karakterlidir. Elektrot reaksiyonu aşağıdaki şekilde gibi ise ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesi bulunuyor, ayrıca elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmuyor ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayı meydana gelmiyor ise I – E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Tersinir reaksiyon şu şekilde gösterilir.

$$O + ne^- \rightleftarrows R \tag{2.11}$$

Döngülü voltametride akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli **«Ep»** olarak adlandırılır. Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^o değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada anodik pik oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^o değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitife gittikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. Ancak deney sırasında yüzeyde oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. İndirgenmeden dolayı oluşan akım katodik akım Ip_c, yükseltgenmeden dolayı oluşan akım anodik akım Ip_a; katodik potansiyel Ep_c, anodik potansiyel Ep_a ile gösterilir.

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı (Ip) 25 °C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe "Randles – Sevcik" eşitliği adı verilir [54,63].

$$\boldsymbol{Ip = (2,69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times v^{1/2} \times C} \quad (2.12)$$

- ✓ **Ip**: Pik akımı, Amper
- ✓ **n:** Yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısı
- ✓ **D**: O türünün difüzyon katsayısı, cm^2 / s
- ✓ **v**: Tarama hızı, V / s
- ✓ **C**: O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol / cm^3
- ✓ **A**: Elektrot yüzey alanı (cm^2)

Döngülü voltametri tekniğinde sistemin tersinirlik kriterleri aşağıda tek tek verilmiştir [62,63,78]:

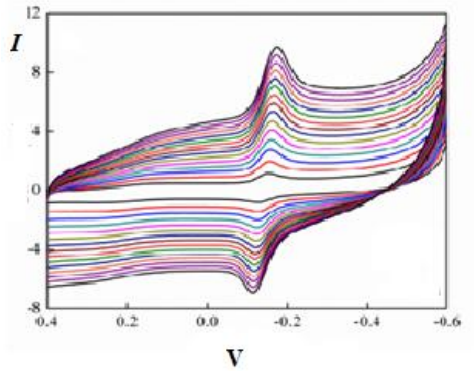
- ✓ Anodik tarama ya da katodik tarama yapıldığında; ters yönde potansiyel bölgesinde pik gözlenir,
- ✓ Elektron aktarım hızı tüm potansiyellerde kütle aktarım hızından büyüktür; bundan dolayı Nernst Eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir,
- ✓ Pik şekli tarama hızı değişse de aynı kalır,
- ✓ 25 °C'de tüm tarama hızlarında, anodik pik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark: $\Delta Ep = (Ep_a - Ep_k) = (0,059 / n \ V = 59 / n \ mV)$ olmalıdır,
- ✓ Yük aktarım katsayısı, $\alpha = 0,5$ ise anodik ve katodik pik akımları oranı eşittir ($Ip_a / Ip_k = 1$'dir) ve tarama hızı ile bu oran değişmemelidir.
- ✓ Katodik pik ve anodik pik potansiyelleri ile yarı pik potansiyelleri kuvvetli adsorpsiyon olmadıkça; tarama hızından bağımsız olarak yaklaşık olarak sabittir ve şu şekilde ifade edilir. $E^{0'} = (Ep_a + Ep_k) / 2$
- ✓ Farklı tarama hızları ile voltamogram alındığında; Ip - $v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.

Elektroanalizlerde; çalışma elektrodu ve elektroaktif türü içeren analit çözeltisi arasında elektron aktarımı elektrot ara yüzeyi ile çözelti arasında oluyorsa bu tür sistemlere "kinetik veya difüzyon kontrollü sistemler", elektron taşınımı elektrot yüzeyinde gerçekleşiyorsa buna da "adsorpsiyon kontrollü sistemler" denir.

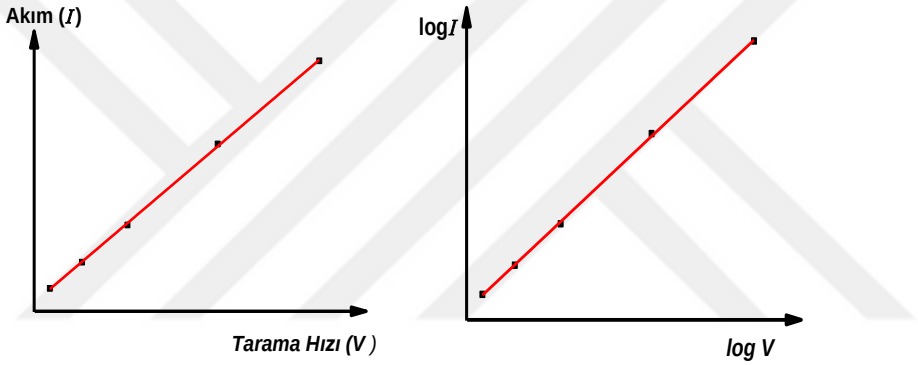
Farklı tarama hızlarında döngülü voltamogramları alınan elektroaktif türün bir pikinin farklı tarama hızlarındaki akımları tek tek okunarak grafiğe geçirildiğinde; ortaya çıkan grafik sistemin difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını gösterir.

Şekil 2.25'te görüldüğü gibi eğer sistem adsorpsiyon kontrollü ise [85];

- ✓ Tarama hızına karşı pik akımı (Ip- v) grafiği doğrusal olmalıdır.
- ✓ Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması (log Ip- log v) grafiğinin eğiminin 1,0 değerine yaklaşmış olması gerekir (Şekil 2.26).



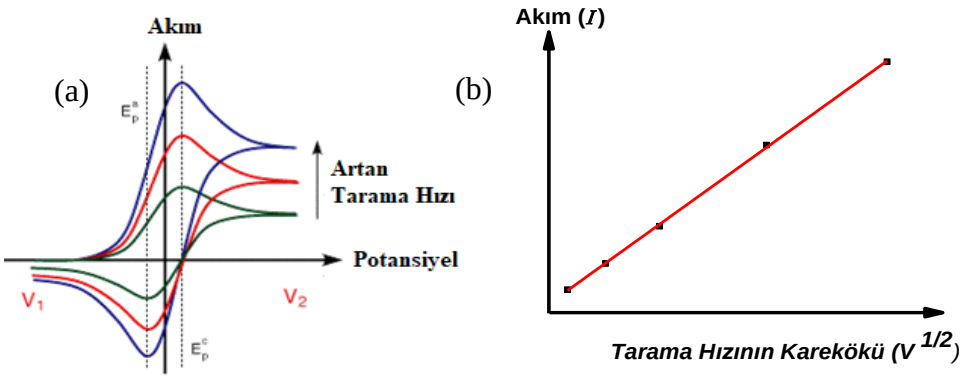
Şekil 2.25 : Adsorpsiyon kontrollü sistemi gösteren tersinir voltamogramı.



Şekil 2.26 : Pike ait tarama hızına (v) karşı akım kalibrasyon grafiği örnekleri.

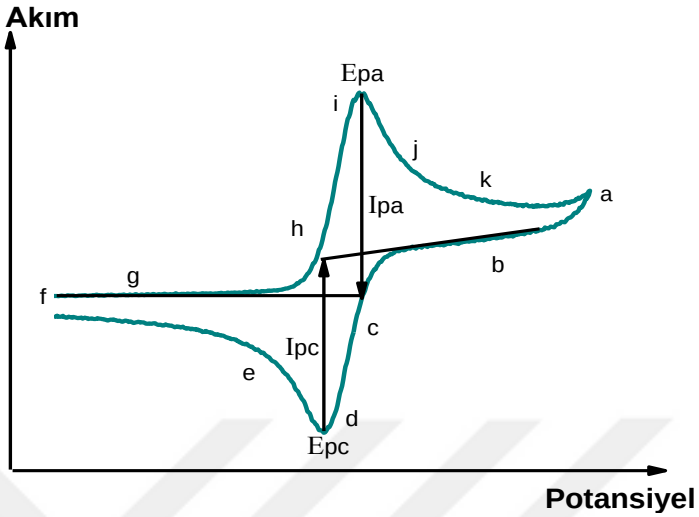
Şekil 2.27'de görüldüğü gibi eğer sistem difüzyon kontrollü ise;

- ✓ Tarama hızının karekköküne karşı pik akımı (Ip - $v^{1/2}$) grafiğinin doğrusal olması gerekir.
- ✓ Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması (log Ip-log v) grafiğinin eğiminin 0,5 değerine yaklaşmış olması gerekir [64,78,85].



Şekil 2.27 : (a) Difüzyon Kontrollü Sistemi gösteren tersinir voltamogramı ve (b) kalibrasyon grafiği

Fe^{+3}/Fe^{2+} için veya ferrosenyum/ferrosen redoks çifti için tersinir döngülü voltamogram Şekil 2.28'de gösterilmiştir. Potansiyele karşı gözlenen akımın yanıtı adım adım açıklanmıştır.



Şekil 2.28 : Ferrosenin döngülü voltamogram örneği.

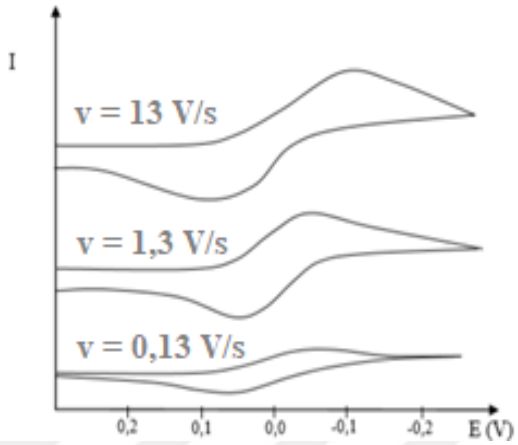
Başlangıç potansiyeli (E_0) - 0,6 V (f) seçilen döngülü voltamogramda; elektrot pozitif bir potansiyele (ileriye doğru tarama) doğru (g) taranmaya başlanmıştır. Elektrot yeterince yükseltgen olduğunda ferrosen $(\eta5\text{-}C_5H_5)_2Fe^{II}$, ferrosenyuma $[(\eta5\text{-}C^5H^5)_2Fe^{III}]^+$ yükseltgenmiş ve anodik akım Ep_a (h – i arası) oluşmaya başlamıştır. Ferrosenin $(\eta5\text{-}C_5H_5)_2Fe^{II}$ elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu hızla azaldıkça anodik pik akımı artmıştır. İ ve k arasında akım git gide azalır. Ferrosenyum (Fc^+) elektrot yüzeyindeki çift tabakayı domine eder. Tarama daha sonra a ile gösterilen + 0,75 V'de tersine çevrilir. a ve b noktaları arasında elektrot potansiyeli hala ferroseni okside etmek için yeterlidir. Ancak ohmik akım nedeniyle bir eğim hala görülmektedir. C noktasında elektrot; yüzeyinde biriken $[(\eta5\text{-}C^5H^5)_2Fe^{III}]^+$ 'yı indirgemek için yeterince güçlü bir indirgeyicidir ve tersinir tepkime $[(\eta5\text{-}C^5H^5)_2Fe^{III}]^+ + e^- \rightarrow (\eta5\text{-}C_5H_5)_2Fe^{II}$ oluşur. Bu nedenle, d noktasında $[(\eta5\text{-}C^5H^5)_2Fe^{III}]^+$ 'nın yüzeyde konsantrasyonun azalması katodik akımın hızlı bir şekilde artmasına sebep olur ve akım tepe noktasına çıkana kadar artarken e ile f arasında ferrosenyum tamamen tükenmiştir. Döngü tamamlanmıştır [86].

Yarı Tersinir Reaksiyonların Döngülü Voltamogramları

Aşağıdaki parametreler elektrokimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan döngülü voltamogramın yarı-tersinir olduğunu göstermektedir.

- ✓ Tarama hızının artması ile pik genişler,

- ✓ Anodik pik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark düşük tarama hızlarında 0,059 / n'e yaklaşırken; yüksek tarama hızlarında 0,059 / n'den daha büyüktür ve tarama hızı ile bu değer artar,
- ✓ Anodik ve katodik pik akımları oranı eşit değildir (Ia / Ic ≠ 1) ,
- ✓ Anodik ve katodik pik potansiyelleri tarama hızı ile birlikte değişir. Bu değişim tarama hızının artması ile daha negatif değerlere kayma yönündedir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 : Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunun döngülü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi.

Tersinmez reaksiyonların döngülü voltamogramları

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. Anodik pik gözlenmeyişi her zaman sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyon varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir.

Aşağıdaki parametreler elektrokimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan döngülü voltamogramın tersinmez olduğunu göstermektedir [51,63,78]:

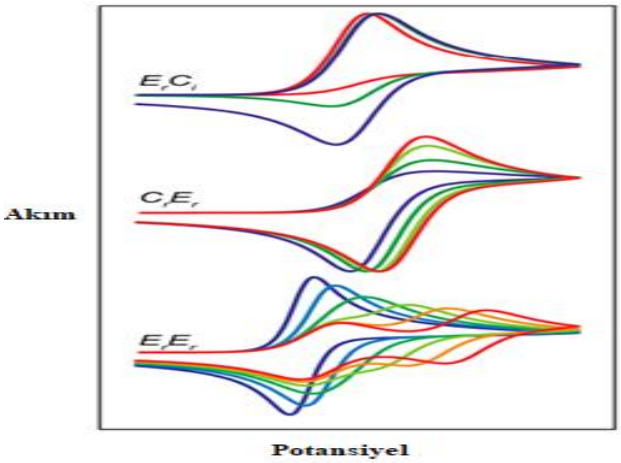
- ✓ İleri taramanın geri dönüşünde yani ters potansiyel bölgesinde pik gözlenmez,
- ✓ Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızı ile değişir. Tarama hızının artması anodik piklerin daha anodik potansiyele, katodik piklerin ise daha katodik potansiyele kaymasına sebep olur,
- ✓ Anodik pik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 0,059 / n'den daha büyüktür ($\Delta Ep\ (V) = (Ep_a - Ep_k) > (0,059 / n)$ 'dir,
- ✓ Anodik ve katodik pik akımları oranı eşit değildir (Ia / Ic ≠ 1).

2.2.9 Reaksiyon mekanizmaları

Elektrokimyasal sistemler genellikle karmaşıktır ve döngülü voltamogramların farklı tarama hızı ile değişimi, elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun doğası hakkında önemli bilgiler vermektedir. Elektrokimyasal bir olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, bu kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce ya da sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediği, çeşitli tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilmektedir. Bir voltamogram, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Elektrotta ardışık elektron transfer reaksiyonların yanı sıra protonasyon, dimerizasyon, elektron değişimi, nükleofilik/elektrofilik ekleme gibi çözelti içinde paralel kimyasal reaksiyonlar da meydana gelir (çok adımlı işlemler). Oksijen, organometalik bileşikler, biyomoleküller (nükleik asitler, metaloproteinler, enzimler), aromatik hidrokarbonlar ve nanopartiküller gibi önemli türlerin indirgeme /yükseltgenme işlemlerinde çok adımlı prosesler bulunabilir.

Reaksiyon mekanizmalarında; elektrokimyasal bir olaya eşlik eden kimyasal bir olay "C" harfi ile, elektrokimyasal bir olayın kendisi "E" harfi ile gösterilmektedir . Diğer bir tanımı ise; *E* heterojen elektron transfer reaksiyonlarının sayısı, *C* homojen süreçlerin sayısıdır. Mekanizmayı adlandırırken bu harflerin yazılı sırası önemlidir. Örneğin; "ECE" mekanizması gerçekleşen bir elektrotta, önce elektrokimyasal bir prosesin meydana geldiği, bunu bir kimyasal olayın takip ettiği ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın olduğu anlaşılmaktadır. Kimyasal basamak ile anlatılmak istenen, çalışma elektroduna veya çalışma elektrodundan sisteme, herhangi bir elektron transferinin olmamasıdır. Yani bir yük akışı meydana gelmez [87].

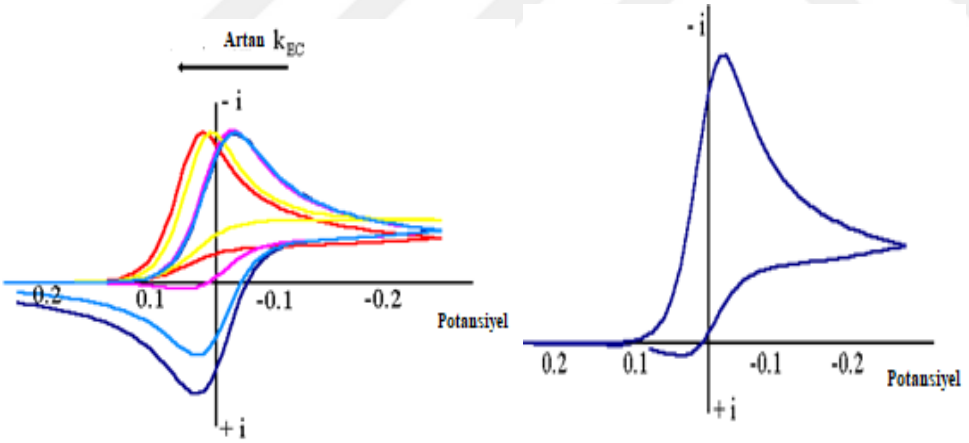
Elektrot prosesine bağlı olarak meydana gelen homojen kimyasal reaksiyonlar (C adımları), elektroaktif türlerin konsantrasyonlarını ve dolayısıyla sistemin elektrokimyasal davranışını değiştirir. Böylece, elektrokimyasal yöntemler, çözeltideki kimyasal reaksiyonun karakterizasyonunu, yani mekanizmanın hız ve denge sabitlerinin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.30'da verilmiştir [49,84].



Şekil 2.30 : Yaygın olan mekanizmaların voltamogram örnekleri [49].

2.2.9.5 EC mekanizmaları

EC mekanizmasına göre tarama hızındaki artma ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatife kayar. EC mekanizmasına göre yürüyen bir sistemde R türü, takip eden kimyasal reaksiyonun hızından etkilenmektedir. Eğer kimyasal reaksiyon hızlı ve tarama hızı düşük ise, R türü hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon ile tüketilmekte ve bu nedenle anodik pik gözlenmemektedir (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 : EC mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri [84].

EC mekanizmalarının çeşitleri aşağıda verilmiştir [54].

a. Yalnızca tersinir elektron transferi olduğunda meydana gelir (Kimyasal komplikasyon olmadığında);

$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (2.14)$$

b. ErCr mekanizmasında; tersinir (Er) elektron transferi sonrası tersinir (Cr) kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir.

$$O + ne^- \rightleftarrows R \tag{2.15}$$

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} Z$$

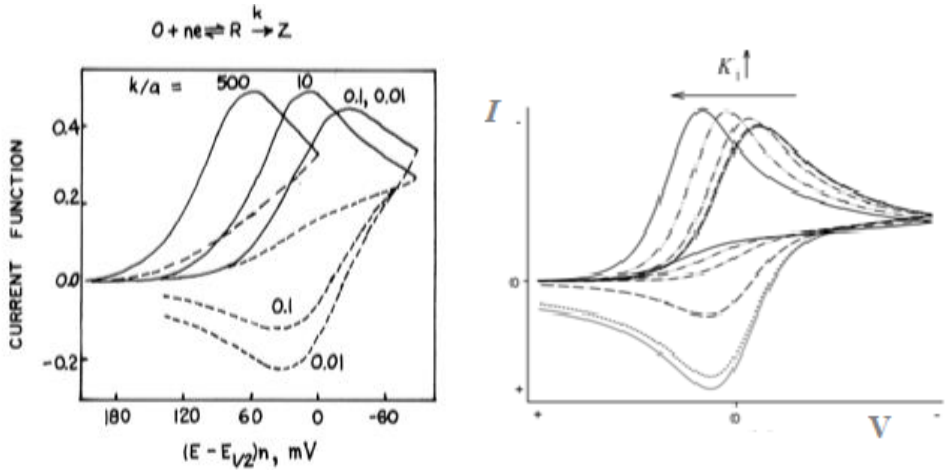
c. ErCi mekanizmasında; tersinir elektron (Er) transferi sonrası tersinmez kimyasal reaksiyon (Ci) meydana gelmektedir. Şekil 2.32'de ErCi mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri verilmiştir.

$$O + ne^- \rightleftarrows R \tag{2.16}$$

$$R \xrightarrow{k} Z$$

2.2.9.6 CE mekanizmaları

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizmasıdır.
Aşağıdaki eşitliklerde "Z" elektroaktif olmayan bir maddeyi ifade etmektedir. Bu maddenin elektrot yüzeyinde ne indirgendiği ne de yükseltgendiği kabul edilir. Elektroaktif tür O maddesidir. O ile gösterilen elektroaktif türün, indirgenmesi ile konsantrasyonu azalır ve kimyasal reaksiyon sağa doğru kayar [54]. Düşük tarama hızlarında Z maddesi azdır. O maddesi difüzyon ile elektrota ulaşır. Daha hızlı taramalarda; O maddesi akıma katkıda bulunduğundan tersinir bir davranış gösterir.



Şekil 2.32 : ErCi mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri [54].

a. **CrEi Mekanizması** tersinir elektron transferinden önce tersinir bir kimyasal reaksiyon meydana geldiğini anlatır.

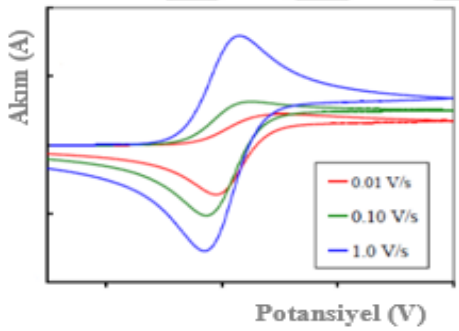
$$Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} O \qquad (2.17)$$

$$O + ne^- \longrightarrow R$$

b. **CrEr Mekanizması;** tersinir elektron transferinden önce tersinmez bir kimyasal reaksiyonun meydana geldiğini anlatır. Şekil 2.33'te CrEr mekanizmasına örnekler verilmiştir.

$$Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} O \qquad (2.18)$$

$$O + ne^- \rightleftarrows R$$



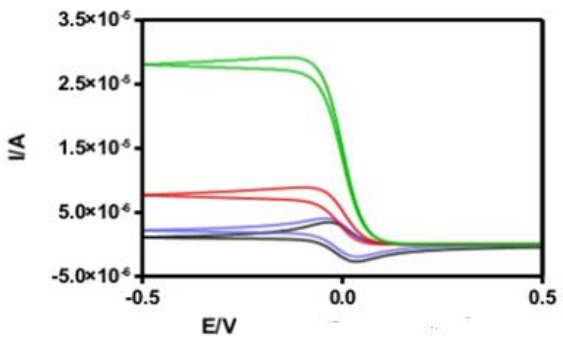
Şekil 2.33 : CrEr mekanizmalı döngülü voltamogram örnekleri.

2.2.9.7 Katalitik mekanizma

EC mekanizmasının özel bir hali olan katalitik mekanizmada, reaktif indirgenir ve sonra kimyasal reaksiyon ile tekrar oluşur. Şekil 2.34'te EC katalitik mekanizmalı voltametri örneği verilmiştir.

$$O + ne^- \rightleftarrows R \qquad (2.19)$$

$$R + Z \underset{k}{\longrightarrow} O + \mathrm{Y}$$



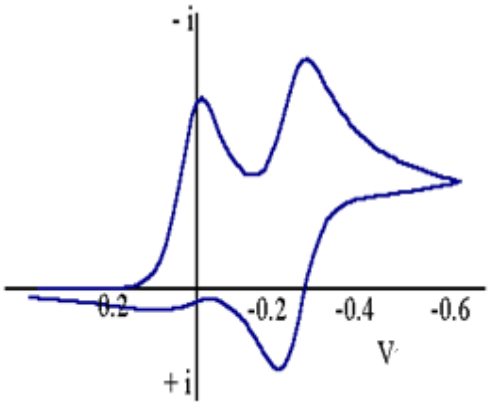
Şekil 2.34 : EC katalitik mekanizma örneği.

2.2.9.8 ECE mekanizması

Döngülü voltametri tekniğinde karşılaşılan diğer bir mekanizma şekli "ECE" mekanizmasıdır. "ECE" mekanizması E, C ve E basamakları olmak üzere üç basamakta gerçekleşir (2.20).

$$O + n_1e^- \rightleftarrows R \text{ (E)}$$
$$R \rightleftarrows Y \text{ (C)} \qquad (2.20)$$
$$Y + n_2e^- \rightleftarrows Z \text{ (E)}$$

Birinci basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımını içeren elektrokimyasal prosesten oluşup; burada oluşan ürün kararsız yapıdadır. İkinci basamak kimyasal reaksiyonun olduğu basamaktır. Üçüncü basamakta; tekrar bir elektron aktarım basamağı meydana gelir. Çalışılan potansiyel aralıkta oluşan yeni tür, elektroaktif bir türdür. Tarama yönü, başlangıç değerinin zıt yönüne devam ettiğinde, oluşan yeni türe ait yeni bir pik oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.35).



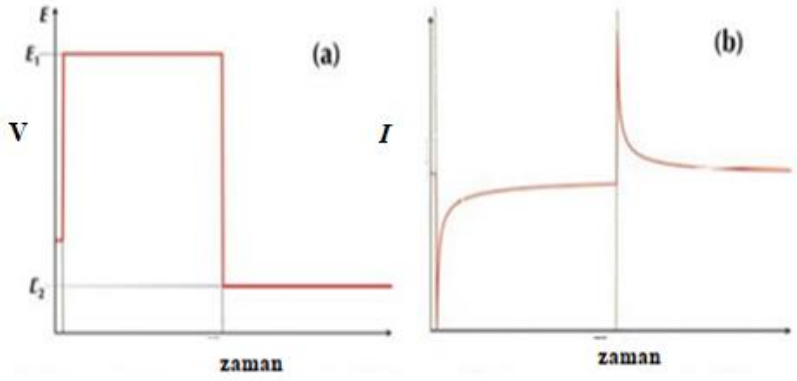
Şekil 2.35 : ECE mekanizmasını gösteren farklı tarama hızlarında çalışılmış döngülü voltamogram örneği [84].

ECE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki kriterlere uymalıdır [88].

1) $|Ip_k / v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Fakat; yüksek tarama hızları ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|Ip_k / v^{1/2}|$ (düşük v) > $|Ip_k / v^{1/2}|$ (yüksek v)'dir.
2) Ip_a / Ip_k oranı tarama hızının artmasıyla artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

2.2.10 *In situ* (*eş zamanlı*) spektroelektrokimya

Spektroelektrokimyasal metodolojisi, yirminci yüzyılın ortalarından bu yana geniş bir uygulama alanı bulmuştur ve farklı deneysel işlemleri ve literatürde bildirilen uygulamaları gelişmeye devam etmektedir [89]. Spektroelektrokimya; spektroskopi ve elektrokimya gibi iki farklı tekniğin kombinasyonundan oluşan bir tekniktir. Seçicilik ve hassasiyet çalışmaları için kimyasal sensörlerde yeni bir kapı açmıştır [90]. Enstrümental teknikler bilgi vermesine rağmen, ara maddelerin yapısı hakkında bir fikir verememektedir. Ara maddelerin yapısını aydınlatmada büyük avantajlar sağlamıştır. Çeşitli spektroskopik cihazlar elektrokimyasal deneylerle birleştirilmiştir. Bu cihazlar arasında; ESR, optik, NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi, UV spektroskopisi bulunmaktadır [91]. İnce tabakalı spektroelektrokimya en yaygın kullanılan tekniktir. Uygulanan potansiyele ve zamana bağlı spektral değişimler gözlenmektedir. Bu tez çalışmasında; spektroelektrokimyasal deneylerde elektrokimyasal yöntem olarak kronoamperometri kullanılmıştır. Bu yöntem; uygulanan sabit gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü yöntemdir [92]. Kronoamperometrede; başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifken, t = 0 anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyindeki tepkimeye giren maddenin derişimini bir anda sıfıra düşürerek negatif olan bir E_{son} değerine gider. Bu uyarının cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.36).

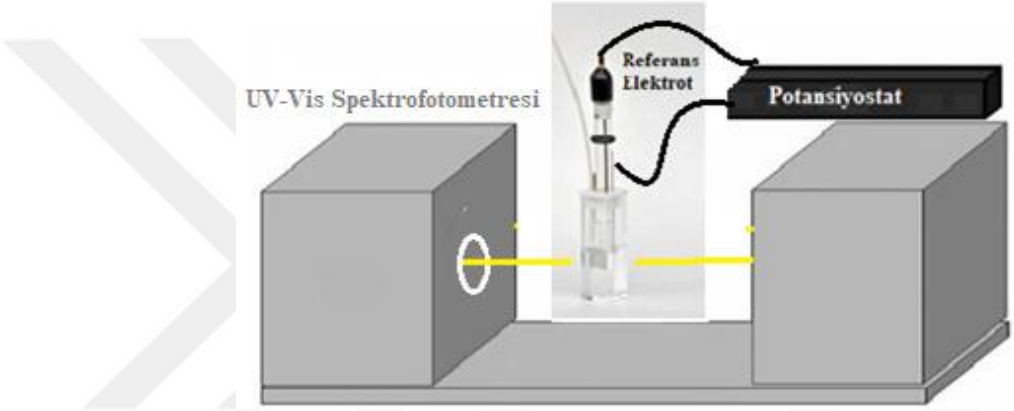


Şekil 2.36 : (a) Kronoamperometrik uyarı ve (b) kronoamperometrik cevap.

En kullanışlı spektroelektrokimyasal tekniklerden biri Şekil 2.37' ve Şekil 3.38'de gösterildiği gibi saydam bir elektrotun yanında bulunan ince bir çözelti tabakasının (< 0.2 mm) izlenmesini içerir. Spektrofotometrenin optik ışını doğrudan saydam elektrot ve çözeltiden geçirilir [93,94].



Şekil 2.37 : İnce tabakalı spektroelektrokimyasal hücre düzeneği [94].



Şekil 2.38 : Spektroelektrokimya deney düzeneği.

Spektroelektrokimya; elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının, elektrolit çözelti ve elektrot arasındaki arayüzün araştırılmasını amaçlamaktadır. Sadece voltamogramdan alınan sonuçlarla elektrokimyasal karakter analizi yetmeyen sistemler vardır. Bundan dolayı; absorbans ile tersinir veya yarı tersinir sistem potansiyeli arasındaki ilişki teorik olarak açıklığa kavuşturulmuştur. Bu alandaki kayda değer ilerleme ve ilgili teknoloji spektroelektrokimyanın geniş alanlarda uygulanmasını sağlar. İnorganik, organik ve biyolojik moleküllerin redoks kimyasını incelemek için kullanılır. Modern kimyasal sensör çalışmalarında; seçicilik ve hassasiyet en zorlu çalışmalardır. Spektroelektrokimya, kimyasal sensör çalışmalarındaki seçicilik ve hassasiyet ölçümlerine yeni bir kapı açmıştır [90,93].

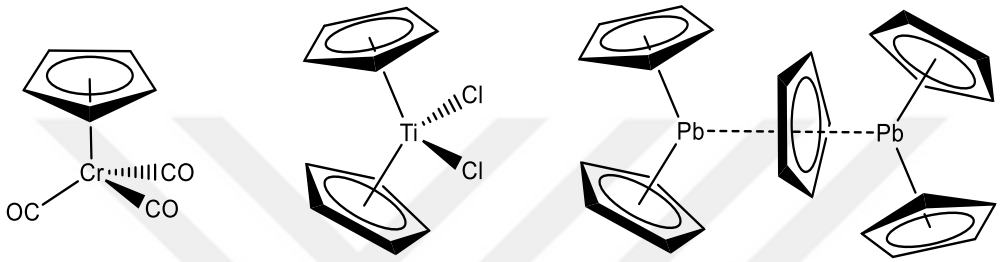
Uygulamaları şunlardır [95] :

- Redoks reaksiyonu ile kromatik değişimin gerçek zamanlı izlenmesi,
- Elektrot / sıvı yüzeyinde yük aktarımının analizi,
- Elektrotların yüzeyinde veya yakınında spektrometrik ölçümü,

- Ürünün ve ara ürünün absorbans spektrumu,
- Parametreler: konsantrasyon, difüzyon katsayısı ve yaşam süresidir.

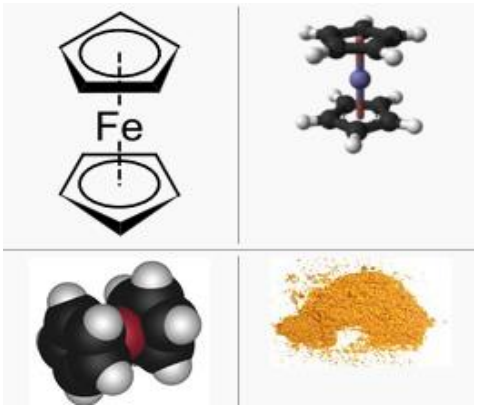
2.3 Ferrosen

Metalosenler, genel olarak metalin iki planar karbon halkası arasında konumlanması ile oluşan sandviç olarak adlandırılan bileşikler olarak bilinir; ancak modern kimyada, bis(siklopentadienil) ligandının, metallerle yaptığı sandviç bileşiklere ek olarak, yarı sandviç ve çok katlı sandviç kompleksleri de vardır (Şekil 2.39) [96,97].



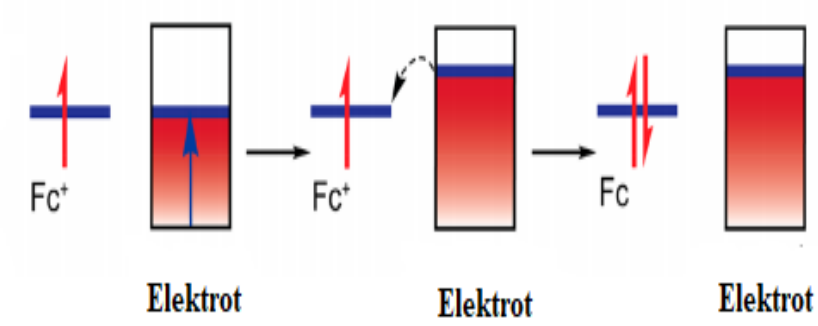
Şekil 2.39 : Çeşitli metalosen türleri.

Ferrosen, Miller ve Pauson tarafından tesadüfen bulunmuştur. Turuncu renkte olan ferrosenin elementel olarak incelenmesi ile moleküler formülünün $Fe(C_5H_5)_2$ olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.40). Tam olarak yapısı Fischer, Wilkinson ve Woodward tarafından aydınlatılmıştır ve 1979 yılında bu isimler Nobel Kimya Ödülü almışlardır [98,99]. Ferrosen kimyası; elektrokimyasal sensör, materyal kimyası, kataliz gibi çeşitli alanlarda rol almıştır. Ferrosenin nötral, hem susuz hem de aprotik ortamda kararlı olması ve zehirli olmaması, elektrokimyasal özellikleri, kolayca tuzlarına dönüştürülebiliyor olması ve biyolojik uygulamalara olanak sağlaması, biyoloji, ilaç gibi alanlarda çalışılmasına yol açmıştır [100,101].



Şekil 2.40 : Ferrosenin çeşitli moleküler görünümleri.

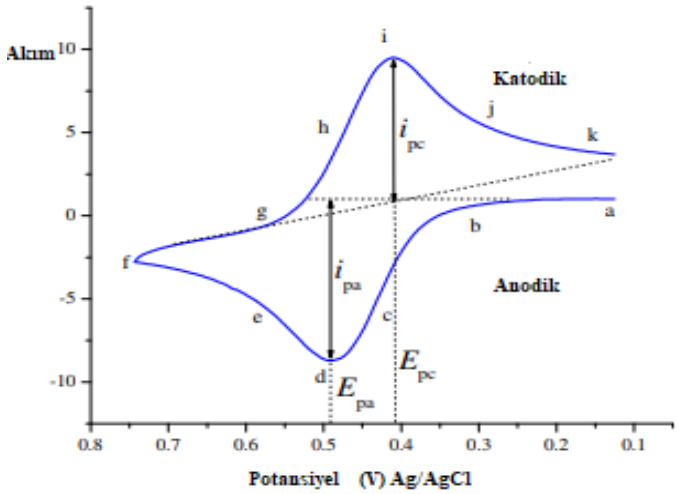
Ferrosen nötral bir molekül olup bir çok organik çözücüde çözünebilmektedir. Kimyasal çok yönlülüğe, ısıl kararlılığa ve tersinir bir elektrokimyasal redoks çiftine (Fc/Fc^+ - ferrosen/ferrosenyum) sahip bir elektron verici yapı olarak ferrosen, çeşitli elektron alıcıları ve redoks aktif türler ile elektron transfer sistemlerine katılmaktadır (Şekil 2.41).



Şekil 2.41 : Ferrosenin heterojen elektron transferi [49].

Ferrosen tek elektronlu tersinir yükseltgenme basamağına sahip olup; yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında iyi bir davranış göstermiştir [102,103]. Bu sebeplerden dolayı; aprotik ortam ve susuz ortam çalışmalarında elektrokimyada iç standart molekül olarak kullanılmaktadır [104]. SHE'a karşı $E^{(Fc)}_{1/2}$ = 0,65 V, DKE'a karşı $E^{(Fc)}_{1/2}$ = 0,47 V ve Ag/AgCl referans elektroda göre de $E^{(Fc)}_{1/2}$ = 0,45 V değerlik potansiyele sahiptir. Elektrokimyasal tersinirliği nedeniyle uygun bir referans elektrodun bulunmadığı birçok organik sistemde bir sahte referans elektrodu (örneğin, elektrolit içine daldırılmış bir platin tel) ile kullanıldığında iç referans olarak da adlandırılır [82,100]. Ferrosen, moleküler yapay fotosentez çalışmaları ve optoelektronik cihazların geliştirilmesinde kullanılan elektron transfer sistemleri için en çok tercih edilen moleküllerden biridir. Ferrosen reseptörleri bir e^- kaybederek ferrosenyum katyonuna dönüşür. Eğer konuk bir katyon ise, pozitif (anodik) bir potansiyel kayma beklenirken anyon kompleksleşmesinde, negatif (katodik) bir potansiyel kaymaya yol açar. Bu potansiyel kayma katyonun etkin yüküne karşı doğrusal olarak artar [13].

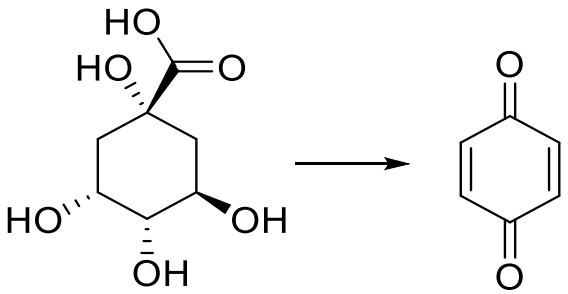
Ferrosenin döngülü voltamogramında görüldüğü gibi önce bir elektron vererek yükseltgenir ve anodik pik oluşur. Daha sonra ise verdiği elektronu alarak indirgenir ve katodik pik oluşur. Döngülü voltametri kısmında ayrıntılı olarak voltamogramı açıklanmıştır (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 : Ferrosenin Ag/AgCl referans elektroduna göre döngülü voltamogramı [86].

2.4 Kinonlar

Kinonoid bileşiklere mantar, bakteri, bitki, hayvanlar âleminde sıklıkla rastlanılır. Kinonlar, kinonoid bileşikler sınıfında yer alan en geniş sınıftır. Zengin elektrokimyasal davranışa sahip olan kinonlar halkalı α, β doymamış ketonların genel adıdır. Kinonlar, artan büyüklüklerine göre benzokinon, naftakinon ve antrakinon olarak sınıflandırılır [105].

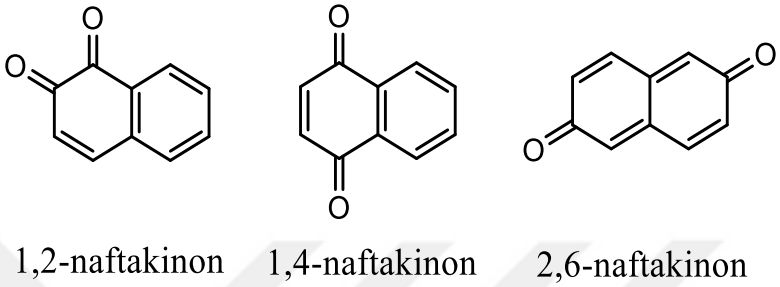


Şekil 2.43 : İlk kinon sentezi.

Bitkiler, mantarlar ve bakterilerde de bulunan kinonlar aynı zamanda sentetik olarak da elde edilebilirler. Kimyasal ve biyolojik alanlarda önemli bir yere sahip olan kinonlar, ilk defa 1838 yılında kuinik asitin mangan dioksit varlığında sülfürik asit ile okside edilmesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.43) [106]. Bu grubun en basit üyesi olup; 1,4-benzokinon (*p*-benzokinon) olarak adlandırılır. Kinonlar üstün redoks özelliklerine sahiptir ve biyolojik sentez faaliyetleri için yükseltgeyici olarak kullanılırlar. Kinonların kullanımı; sentezleri, doğada bulunuş şekilleri, siklo-katılma

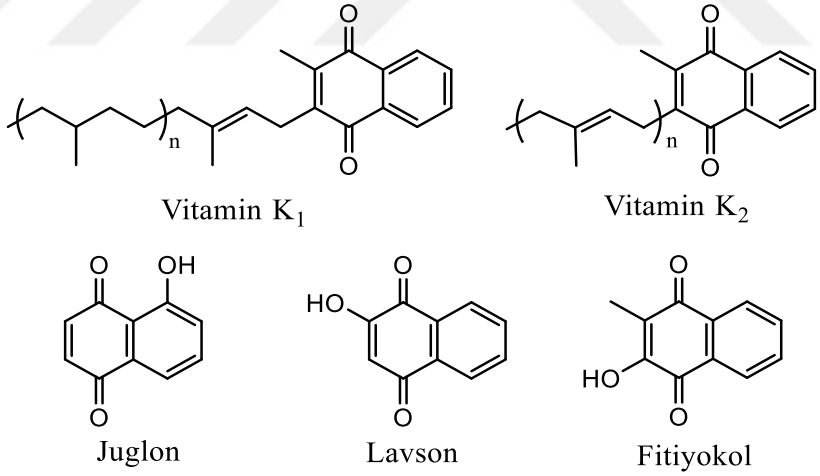
reaksiyonları, hesaplamalı kimya, fotokimya gibi geniş bir alana yayılmış bulunmaktadır [107].

Naftakinonlar; iki halkaya sahip kinon türevidir. Naftakinonların en çok bilinenleri Şekil 2.44'te gösterilen 1,2-, 1,4-, 2,6- naftakinonlardır [108]. 1,4-Naftakinonlar, kemoterapik ilaçların etkinliğini arttırmalarının yanı sıra; memelilerde tümör hücrelerinin büyümesini durdurmaktadırlar [105].



Şekil 2.44 : Bazı naftakinon türleri.

Vitamin K_1 ve Vitamin K_2 de en çok bilinen naftakinonlardan olup pıhtılaşma ajanı olarak kullanılır (Şekil 2.45). Hidroksinaftakinon türevleri olan lavson, boyar madde; juglon mantar öldürücü; fitiyokol ise antibiyotik olarak kullanılır.



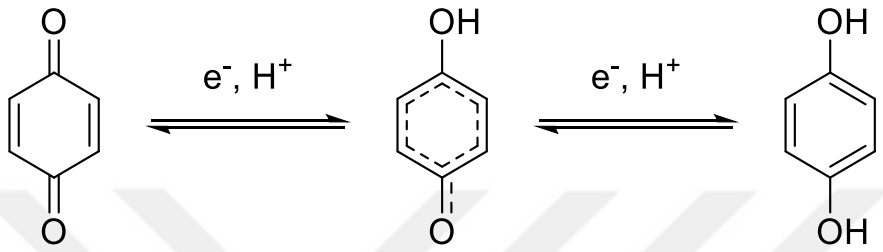
Şekil 2.45 : Çeşitli naftakinon türevleri.

2.4.1 Kinonların elektrokimyasal davranışları

Kinonlar; organik kimyada, elektrokimyada, solunum ve fotosentez gibi önemli işlemlerin yer aldığı biyokimya dahil diğer alanlarda önemli rol oynayan redoks türleridir. Kinon elektrokimyası, temel elektrokimyada birçok alanda son gelişmelere değinmektedir. Literatürde çok geniş bir şekilde kinonoid redoks kimyasının davranışı belirtilmektedir. Naftakinon (NQ) ve benzokinon (BQ) ve antrakinon (AQ) türevleri

elektrokimyasal olarak düşük indirgenme potansiyeline sahiptir ve elektrokimyaları çeşitli ortamlarda çalışılmıştır. Protik koşullar altında meydana gelen redoks işleminde, kinonun (Q) elektrokimyasal olarak hidrokinona (H_2Q) indirgenmesine (2.21) yönelik oluşum Şekil 2.46'da aşağıda verilmiştir. Hidrokinon ara ürünün oluşumu kinonun iki elektron alarak elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle gerçekleşir [109].

$$\boldsymbol{Q + 2H^+ + 2e- \rightleftarrows H_2Q} \qquad (2.21)$$



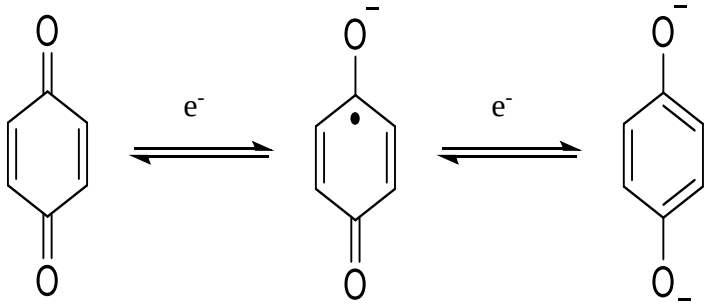
Şekil 2.46 : İndirgenen *p*-benzokinon molekülünün proton transferi yaparak hidrokinona dönüşümü.

Bununla birlikte, aprotik çözücü ortamında kinonların indirgenmesi iki aşamada gerçekleşir. İlk indirgenme basamağında radikal monoanyon, $Q^{-\cdot}$ (2.22) ve daha negatif potansiyelde ortaya çıkan ikinci indirgenme basamağında dianyon, Q^{2-} (2.23) oluşur. Her iki basamakta indirgenme birer elektron transferi ile olduğu için, voltametrik analizlerde oluşan pik akımlarının hemen hemen aynı olması beklenir [10,13,110,111].

$$\boldsymbol{Q + e^- \rightleftarrows Q^{-\cdot}} \qquad (2.22)$$

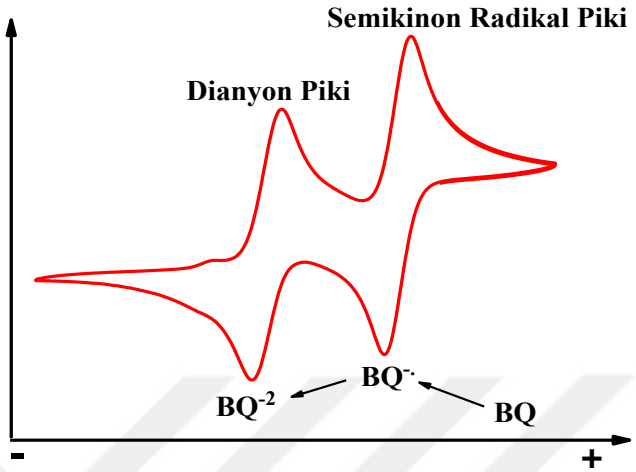
$$\boldsymbol{Q^{-\cdot} + e^- \rightleftarrows Q^{2-}} \qquad (2.23)$$

Şekil 2.47'de aprotik ortamda, benzokinon molekülünün indirgenmiş türlerine ($BQ^{-\cdot}$, BQ^{-2}) dönüşümü görülmektedir [112,113].



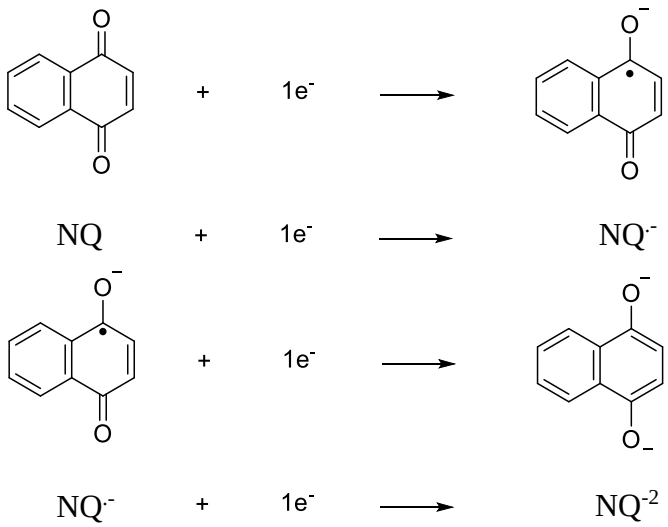
Şekil 2.47 : Benzokinon molekülünün indirgenmiş türleri.

Şekil 2.48'de 1,4-benzokinon bileşiğinin 0,2 M TBAP ve DMF çözücü ortamı içindeki döngülü voltamogramı verilmiştir. Benzokinonun semikinon radikal türünün (monoanyon) yarım dalga pik potansiyeli $E^{(1)}_{1/2}$ = - 1,10 V ve dianyon türünün yarım dalga pik potansiyeli ise $E^{(2)}_{1/2}$ = - 1,20 V'tur.



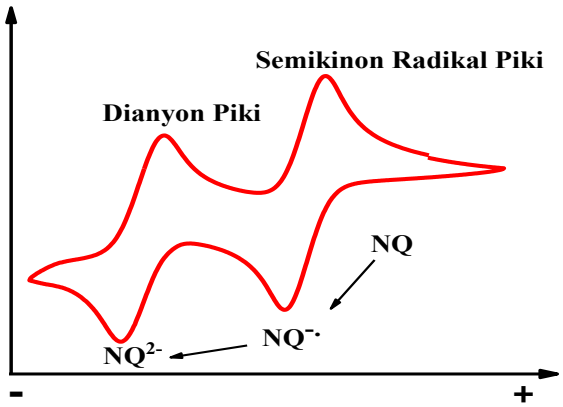
Şekil 2.48 : Ticari 1,4-benzokinonun DMF çözücü ortamında döngülü voltamogramı.

Şekil 2.49'da aprotik ortamda, naftakinon molekülünün indirgenmiş türlerine ($NQ^{-\cdot}$, NQ^{-2}) dönüşümü görülmektedir. Benzokinon ile benzer elektrokimyasal davranış göstermektedir.



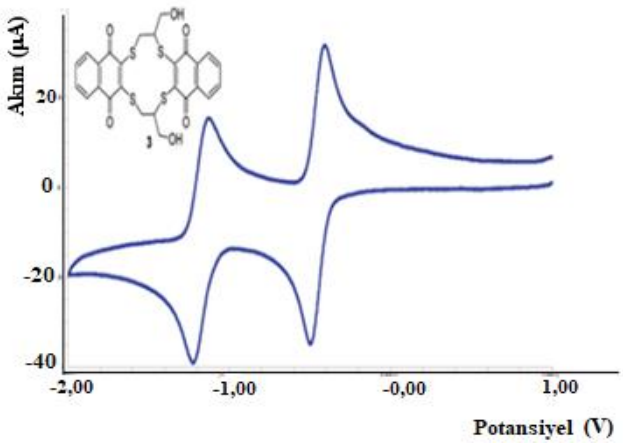
Şekil 2.49 : Naftakinon molekülünün indirgenmiş türleri.

Şekil 2.50'de 1,4-naftakinon bileşiğinin 0,2 M TBAP ve DMF çözücü ortamı içindeki döngülü voltamogramı verilmiştir. Naftakinonun semikinon radikal türünün (monoanyon) yarım dalga pik potansiyeli $E^{(1)}_{1/2}$ = - 0,95 V ve dianyon türünün yarım dalga pik potansiyeli ise $E^{(2)}_{1/2}$ = - 1,39 V'tur.



Şekil 2.50 : Ticari 1,4-naftakinonun ACN çözücü ortamında döngülü voltamogramı.

Kinonlarla yapılan elektrokimyasal analizlerin çoğu; bozucu etkilere neden olmadığından dolayı dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (ACN) veya dimetilformamid (DMF) gibi aprotik çözücü ortamında gerçekleştirilir [114,115]. Destek elektrolitte bulunan katyonlar, oluşan iyonların kimliğine ve kullanılan çözücüye bağlı olarak oluşan radikal anyonlar ve dianyonlarla etkileşime girebilmektedir. Ancak; aprotik çözücü ortamında tetraalkilamonyum katyonları varlığında, genellikle iyon çifti oluşumu ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu için elektrolit çözeltilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [111]. Kinonlar üzerinde metal iyonu etkisi iyonlar arasındaki etkileşimle ilgilidir. Metal iyonu ve kinonun indirgenmesi ile oluşan iyon arasında etkileşimler meydana gelmektedir. Bu etkileşim pik potansiyellerinde pozitif kaymalara sebep olurlar. Kinon türünün yapısı, metal veya yardımcı iyonun yükü ve büyüklüğü, çözücü cinsi gibi faktörler bu etkileşimi etkilemektedir. Sübstitüe1,4-naftakinon bileşikleri sentezlenmiş ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Şekil 2.51) [116].



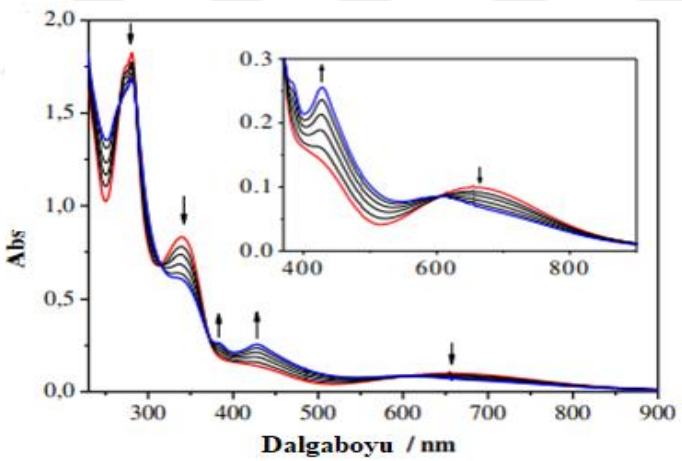
Şekil 2.51 : Çalışılan sübsitue 1,4-naftakinon bileşiğinin DMF çözücü ortamı içinde döngülü voltamogramı [116].

Bir çalışmada; DMF ortamında K^+, Na^+ ve dört adet toprak alkali metal iyonu varlığında 15 tane kinon yapılı bileşik incelenmiştir. İndirgenmiş kinon türü ve metal iyonu arasındaki iyon çifti etkileşimi ($Q^{-\cdot}$ ….. M''^+) sırası şu şekilde bulunmuştur: para-kinonlar < aromatik ketonlar < orto-kinonlar [109].

2.4.2 Kinonların spektroelektrokimyasal davranışları

Kinonların spektroelektrokimyasal davranışları ile ilgili literatür çalışmaları kısıtlıdır.

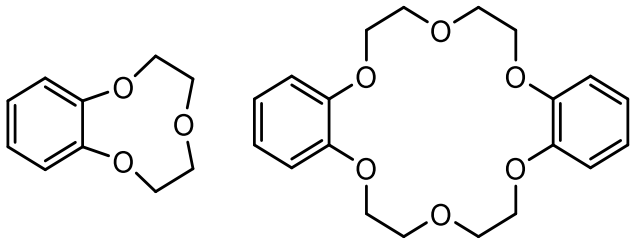
Kinonların elektrokimyasal olarak indirgenmiş iki türü (monoanyon ve dianyon) olduğundan dolayı döngülü voltamogramlarında belirlenen potansiyeller, spektroelektrokimya deneylerinde uygulanır. İnce tabaka hücresine dayalı *eş zamanlı* spektroelektrokimya tekniği (kronoamperometrik ve UV-Vis spektrofotometrik tekniklerin bir kombinasyonu) ile yapılan ferrosenil naftakinon bileşiği üzerinde yapılan çalışmada; indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlere ait potansiyellerde UV-Vis spektral değişimleri gözlenmiş ve yorumlanmıştır. Şekil 2.52'de 1. indirgenmiş tür olan (Fc-snq$^{-\cdot}$**)** semikinon radikal iyonuna ait olan spektrumdaki izosbestik noktalar gözlenmiştir [13].



Şekil 2.52 : Ferrosenil naftakinon bileşiğinin 1. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri [13].

2.5 Taç Eterler

Taç eterler, Charles Pedersen tarafından tesadüfen bulunmuştur. Luttringhaus ve Ziegler resorsinden, Adams ve Whitehill ise hidrokinondan yola çıkarak sentezlediği halkalı polieterlerin aksine Pedersen, katekolden yola çıkarak sentezi gerçekleştirmiştir [117]. Şekil 2.53'te Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler bulunmaktadır.



benzo-9-taç-3 dibenzo-18-taç-6

Şekil 2.53 : Pedersen'in sentezlediği bazı taç eterler.

Taç eterler, çoklu halkalı bileşiklerden olup dioksan molekülünün halkalı oligomerleridir. Basit bir taç eterin tekrarlanan ana ürünü 9-taç-3 yapısında 3 kere tekrarlanan etilenoksi (-CH_2CH_2O-) kısmıdır [118]. Supramoleküler kimyada; taç eter yapıları kovalent bağ oluşturmadan etkileşim içeren moleküller arasında en çok ev sahipliği yapan gruplardan biridir. Taç eterlerin sentezlenmeye başlanmasıyla birlikte birçok taç eter çeşitleri literatürde var olmuş ve ametal iyonlar, metal iyonlar ve nötral moleküllere karşı bağlama seçiciliği ve etkileşimleri incelenmiştir [119]. Alkali ve toprak alkali metal katyonlarının 1960'lı yıllara kadar kompleksleşmesi problem olarak görülmüştür ve bu problemin çözümüne tek ve çoklu halkalı polieterlerle etkileşimlere (ev sahibi-konuk) girmesiyle büyük ölçüde ışık tutmuştur [120]. Taç eterler iyonofordur yani; dış kısmı hidrofobik iç kısmı hidrofilik olan bir liganddır. Dış kısımlarının hidrofobik karakteri, iyonik maddeleri susuz çözücülerde ve membran ortamlarda çözmelerini sağlamaktadır [121].

Günümüzde, taç eterlerin kimyadaki hemen hemen tüm alanlarda önemli bir rolü vardır; çünkü bunlar çevredeki ve katyon tayinindeki gereksiz katyonları ortadan kaldırmak için elverişlidirler. Makrosiklik bileşiklerin oksijen verici atomları ve alkali ve toprak alkali metallerle olan etkileşimi korunarak berilyum tayin yöntemleri geliştirilmiştir [48].

Taç eterler, metal iyonlarını tutma ve seçicilik gibi özelliklerinden dolayı çok halka üzerindeki oksijen atomları sebebiyle geniş ve farklı alanlarda kullanılmıştır. Analitik kimya, moleküler dizayn, supramoleküler kimya ve ilaç alanlarında taç eter kullanımı ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır [122]. Taç eter gibi moleküllerin geçiş metalleriyle türevlendirilmiş bileşikleri, elektrokimyasal yöntemlerle, katyonik organik ve anorganik türlerin tayininde de kullanılmıştır [123]. Taç eterler, metal katyonlara karşı seçici olmaları sebebiyle iyon seçici elektrot olarak da kullanılabilmektedir. Çizelge

2.2’ de görüldüğü gibi; taç eterdeki boşluk ile uyumlu katyon çapına sahip metaller modifiye edilerek kullanılabilmektedir [124].

Çizelge 2.2 : Taç eterlerin boşluk çapları, girebilecek katyon ve iyon çapı arasındaki etkileşimleri.

Taç eter	Boşluk Çapı (Å)	Katyon	İyon Çapı (Å)
9-taç-3	0,7-0,9	Be^{2+}	0,59
12-taç-4	1,2-1,5	Li^{+}	1,48
15-taç-5	1,7-2,2	Na^{+}	2,02
18-taç-6	2,6-3,2	K^{+}	2,76
21-taç-7	3,4-4,3	Rb^{+}	3,00

Literatürde çok çeşitli iyonlar için sensör olarak kullanılan taç eterler ile ilgili sayısız örnek vardır. Seçici reseptör özellikleri, bağıl sentez ve yapısal modifikasyon kolaylığı ile birlikte taç eterler iyonlar için çekici hale gelirler. Benzo-9-taç-3 kullanılmasının sebebi; çözeltilerde Be^{2+} iyonlarıyla güçlü ve seçici bir şekilde şelatlanabilmesi ve etkileşebilmesidir [44].

2.6 Literatür Çalışmaları

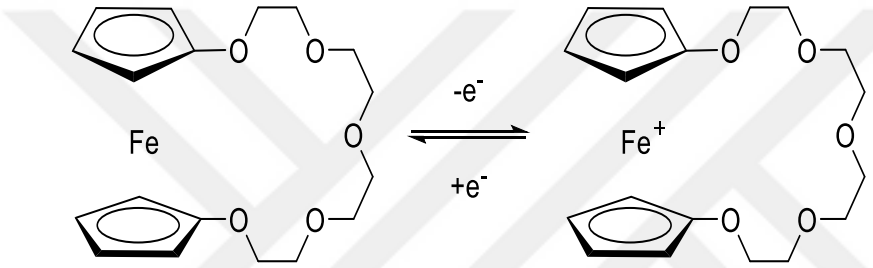
Metal katyonlarının varlığı; genellikle aprotik çözücülerde organik moleküllerin elektrokimyasal indirgenmesini etkiler ve elektrokimyasal tepkimelerdeki değişiklikler voltametri tekniği kullanılarak kolayca gözlenmektedir [16]. Bu çalışmada analizi yapılan, aynı proje kapsamında sentezlenen sensörlerden ilki olan **Fc–cnq–1a**, kinon, ferrosen ve taç eter yapısını tek molekül üzerinde bulunduran, donor-akseptör karakterli, tersinir elektrokimyasal redoks çiftlerine sahip çok-fonksiyonelli bir yapıdır. Literatürde ferrosen-taç eter [125–127], ferrosen-kinon [13,128,129] ve kinon-taç eter [130–133] yapılarını birlikte bulunduran bileşiklerin sentezlendiği görülmektedir; ancak ferrosen-kinon-taç eter üçlü yapıdaki bileşiklerin sentezi ilk defa proje kapsamında çalışma grubumuzca çalışılmıştır. Kimyasal sensörler, modern kimyadaki elektrokimyasal sensörlerin hızlı bir şekilde gelişmesini sağlamada hayati bir role sahiptir. Çevreleri hakkında sürekli bilgi verir [23].

2.6.1 Ferrosen - taç eter yapısı ile ilgili çalışmalar

Ferrosen - taç eterler yapıları ilk olarak 1980 yılında J. F. Biernat ve T. Wilczewski tarafından rapor edilmiştir; ancak T. Saji, 1986 yılında 1A grubu metal katyonların

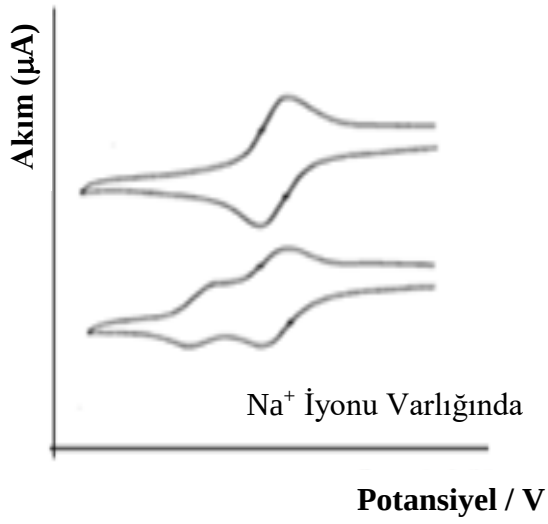
elektrokimyasal olarak analizini geliştirmiştir. Katyonların elektrokimyasal olarak tanındığını rapor etmiştir.

Metal katyonlar için redoks aktif iyonofor olan modifiye taç eter ferrosenli yapılar araştırma gruplarınca çalışılmıştır [125]. (1) Döngülü voltametri tekniği kullanılarak; pentaoksa (13) – ferrosenfon olarak adlandırılan moleküle (Şekil 2.54), lityum ve sodyum katyonlarının çözeltilerinin eklenmesi ile yükseltgenme potansiyelinde pozitif kaymalar gözlenmiştir. Bu anodik bozulmalar metal katyonlarla ilgilidir, yani metal katyonu ferrosenin redoks merkezinden yükü çeker ve yükseltgenmesini zorlaştırır. Ferrosen- taç eter molekülünün alkali metal katyonları için elektrokimyasal sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir [102].



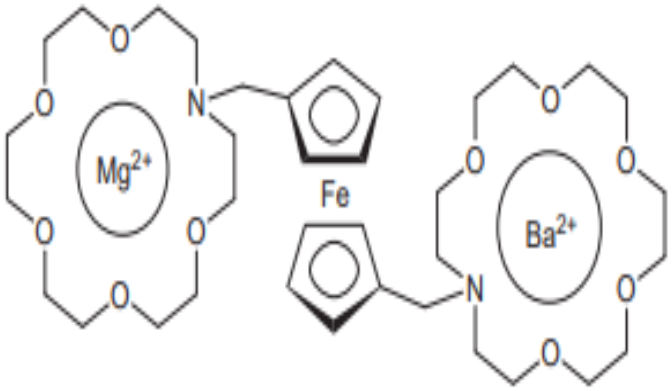
Şekil 2.54 : Pentaoksa (13) – ferrosenfon olarak adlandırılan molekül.

(2) Ligand çözeltisine sodyum katyonunun eklenmesiyle oluşan elektrokimyasal değişim gözlenmiştir. Kompleks oluşup oluşmadığını anlamak için sodyum katyonu eklenmiş ve eklenmemiş hallerinin döngülü voltamogramları kıyaslanmıştır (Şekil 2.55) [134].



Şekil 2.55 : Ligandın Na^+ iyonu yokluğunda ve varlığında olan döngülü voltamogramları [134].

(3) Şekil 2.56'daki iki tane metal bağlama bölgesi bulunan ferrosen- taç eter yapısı ile iki farklı metalin tayini mümkün olmuştur. Baryum ve magnezyum metalleri bağlanabilmiştir [134].

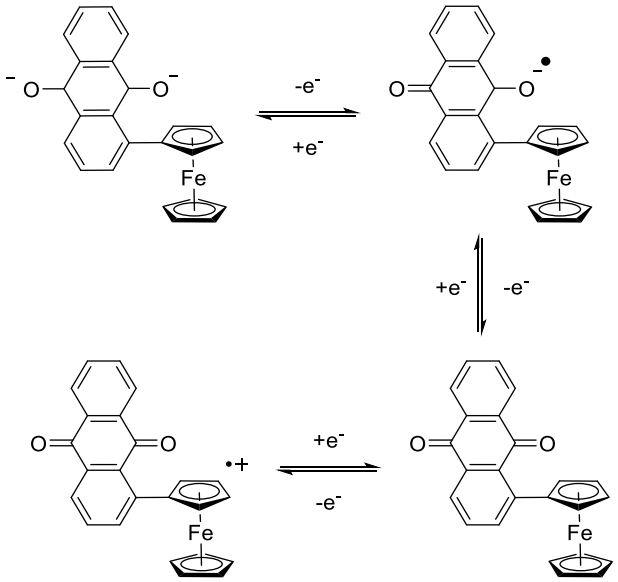


Şekil 2.56 : Ferrosen- taç eter yapısı [134].

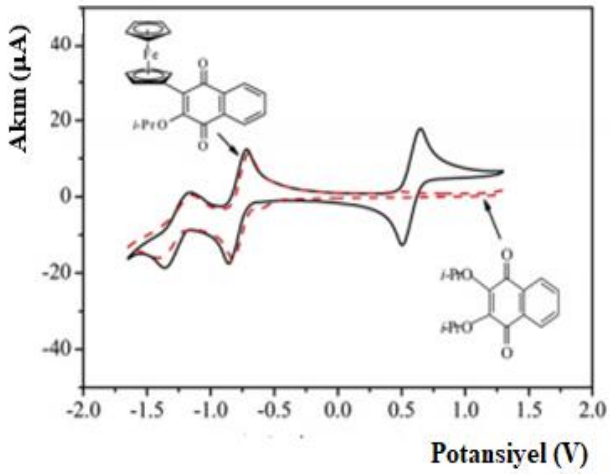
2.6.2 Ferrosen- kinon yapısı ile ilgili çalışmalar

Ferrosen, iyi bir elektron alıcı yapı olan kinonlarla çeşitli yollarla birleştirilmiştir. Ferrosen benzokinon ve ferrosen antrakinon alıcı-verici sistemleri oldukça yaygındır. Hem kinonlar hem de ferrosen iyi bilinen tersinir elektrokimyasal redoks çiftleri sergileyen organik/organometalik redoks sisteminin en önemli ve iyi çalışılmış örnekleridir.

Bazı literatür çalışmaları şu şekildedir: (1) Çeşitli ferrosenil naftakinon molekülleri sentezlenerek elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal olarak analizleri yapılmıştır [13]. (2) Ferrosenil kinon içeren araştırmalar, proton-eşleşmiş molekül içi elektron transferi tarafından yönlendirilen yapısal ve spin ayırma işlemlerine yeni bir bakış açısı sağlamıştır ve hidrojenin bağlanmasının rolü ve kararlılıkta iyon çifti oluşumu ve termal ya da foto-kaynaklı elektron transferi ile oluşan yüklerin ayrılmasının yaşam süresi üzerindeki rolünü vurgulamıştır [135]. (3) Antrakinon-ferrosen ikili yapısı ile pH ve oksijen sensör özellikleri üzerine çalışılmıştır. Şekil 2.57' de antrakinon-ferrosen ikili yapısının iki indirgenme ve bir yükseltgenme reaksiyonları verilmiştir [136]. (4) Ferrosenil naftakinon bileşikleri sentezlenerek elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Şekil 2.58) [13].



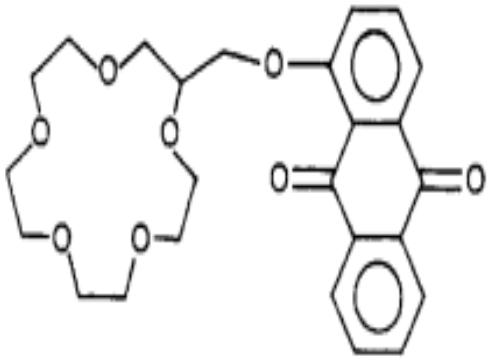
Şekil 2.57 : Antrakinon–ferrosen yapısının redoks kimyası.



Şekil 2.58 : Ferrosenil naftakinon bileşiği ile naftakinon bileşiğinin döngülü voltamogramları [13].

2.6.3 Kinon - taç eter yapısı ile ilgili çalışmalar

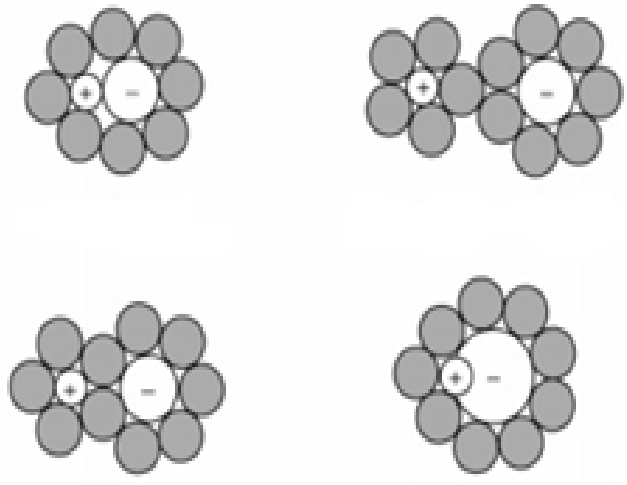
Kinon-taç eterler uygun şekilde tasarlanmış farklı moleküllerde bulunan iki fonksiyonel gruptur**.** Bazı çalışmalar şunlardır: (1) Kinon – taç eter yapısı elektrokimyasal yöntemle incelenmiştir. Redoks-aktif eterler ve makrosiklik kinoid antibiyotiklerin fonksiyonel analogları olarak kullanılmıştır [137]. (2) Antrakinon ve lariat eter yapısının elektrokimyasal davranışı Li^+, Na^+, K^+ iyonları varlığında döngülü voltametri ve elektron paramanyetik rezonans teknikleri kullanılarak incelenmiştir [138]. (3) Antrakinon lariat eter gruplarından oluşan moleküller sentezlenmiştir (Şekil 2.59). Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışı, Li^+, Na^+, K^+ iyonları varlığında da analiz edilmiştir. Potansiyel değişimler gözlenmiştir [139].



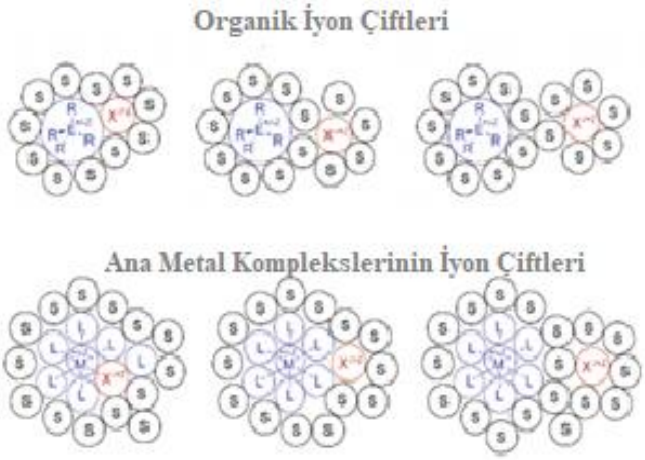
Şekil 2.59 : Çalışmalardaki kinon-eter yapısına örnek [139].

2.6.4 İyon çifti oluşumu ile ilgili çalışmalar

İyon çifti oluşumu, analitik kimyadaki çeşitli yöntemlerden yararlanılarak açıklanan en önemli kimyasal reaksiyonlardan biridir [140]. İyon çifti oluşumu; zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşim yeterince güçlü olduğunda elektrolit çözeltilerinin temel bir davranışının ifadesidir [141]. İyon çiftleri yani ortak bir çözelti kabuğu olan iyonlar, kulombik kuvvetleri tarafından kinetik ve termodinamik stabilite ile bir arada tutulur. Çözücü moleküllerin zıt iyonların arasına girdiği ve girmediği etkileşim çeşitleri Şekil 2.60 ve Şekil 2.61' de verilmiştir [142]. Elektrokimyada; elektrofilik metal katyonları ve organik çözücü sistemlerinde elektrokimyasal olarak indirgenmiş türler arasında iyon çifti oluşumu; voltametrik tepkimelerde karakteristik değişikliklere sebep olduğu için elektrot reaksiyonunun doğasını güçlü bir şekilde etkilerler [17]. Böylece iyon çifti oluşumunu takip ederek kalitatif analiz yapılmaktadır. Pik potansiyellerinin kayması ile denge sabiti hesaplanabilmektedir.



Şekil 2.60 : İyon çifti arasındaki etkileşim çeşitleri.



Şekil 2.61 : Organik molekül ve metal arasında oluşan iyon çifti oluşumu çeşitleri.

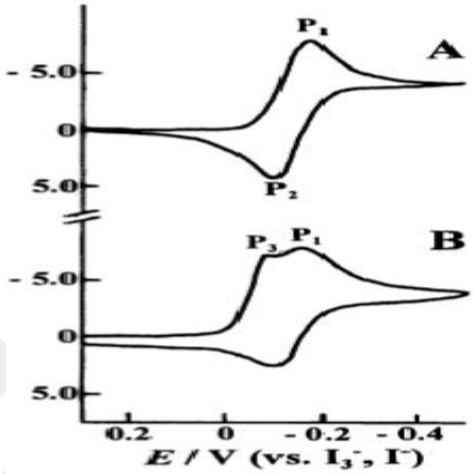
Voltametrik redoks potansiyellerinin iyonik ortamdaki farklılıklara duyarlılığı yani iyon çifti oluşumu elektrokimyacılar için önemlidir ve bu nedenle pik potansiyelleri rapor edildiğinde ve mekanizmalar yazıldığında göz önünde bulundurulmalıdır. İyon çifti oluşumu etkisi kullanılarak yapılan analizlerin literatür çalışmaları şu şekildedir. (1) 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon molekülünün asetonitril (ACN) çözeltisi içinde Na^+ iyonu varlığındaki platin elektrotta oluşan elektrokimyasal indirgenmeyi incelemişlerdir. Bu molekül ile Na^+ iyonu arasında oluşan iyon çifti oluşumu incelenmiştir [143]. (2) Asetonitril çözeltisindeki Mg^{2+} veya Ba^{2+} iyonlarının ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş 7,7,8,8-tetrasiyanokinodimetan formların arasındaki iyon çfti oluşumu voltametrik ve kronoamperometrik tekniklerle incelenmiştir. 2A grubu toprak alkali metal katyonları ile olan etkileşimi 1A grubu alkali metal katyonları ile olan etkileşiminden daha güçlüdür [144]. (3) 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon anyon radikal ve Mg^{2+} iyonu arasındaki iyon çifti oluşumu üzerinde çözücü etkisi gözlenmiştir [145]. (4) 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon dianyon ve sodyum iyonu arasında oluşan iyon çifti etkileşimi puls elektroliz durdurma akış yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir [146]. (5) Antratron anyonlarının iyon çifti oluşumunun elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve iyon çiftlerinin iki değerlikli metal iyonları varlığında cıva elektrotlarına adsorbe edildiği tespit edilmiştir [147]. (6) 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (TCQ) molekülünün elektrokimyasal indirgenme prosesi, Ba^{2+} veya Mg^{2+} iyonları varlığında değişen tarama hızlarında döngülü voltamogramları (CV) alınarak incelenmiştir. Özellikle; 100 $V.s^{-1}$' ye kadar tarama hızına bağlı olarak CV'deki değişiklikleri incelemek için hızlı tarama döngülü voltametrisi kullanılmıştır (Şekil 2.62). Mg^{2+} varlığında TCQ'nun elektrokimyasal

indirgenmesi için, TCQ elektrot indirgemesinin elektrot yüzeyinde birikim oluşturmadan bir ECE mekanizmasına göre ilerlediği bir ince tabaka elektrokimyasal raman ölçümleri kullanarak netleşmiştir [148].

$$TCQ + e^- \rightleftarrows TCQ^{\cdot -}$$

$$TCQ^{\cdot -} + Mg^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}TCQ^{\cdot -} \qquad (2.24)$$

$$Mg^{2+}TCQ^{\cdot -} + e^- \rightleftarrows Mg^{2+}TCQ^{2-}$$



Şekil 2.62 : TCQ molekülünün Mg^{2+} iyonu varlığında döngülü voltamogramındaki değişim [148].

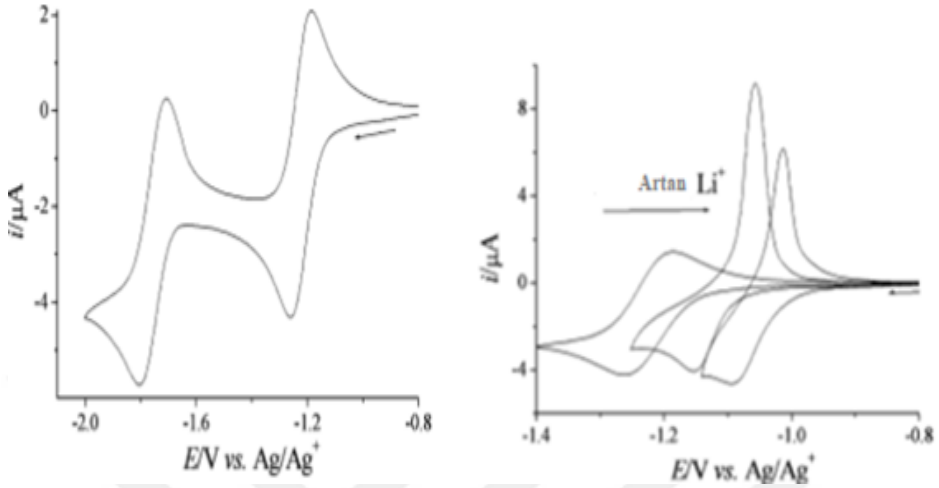
(7) Semikinon radikal anyonları ile çeşitli aprotik çözücü ortamındaki destek elektrolitin katyonu arasında oluşan iyon çifti oluşumu döngülü voltametrik ve polarografik yöntemlerle incelenmiştir. DMF, asetonitril, aseton, dimetilsülfoksit (DMSO) ve propilen karbonat çözücü ortamı içinde tetraetilamonyum, alkali ve toprak alkali metal varlığında analizleri yapılmıştır. DMF ortamında denge sabitleri bulunmuş olup; çözücü etkisine bakılmıştır [142].

$$Q + e^- \rightleftarrows Q^{\cdot -}$$

$$Q + e^- + Me^{n+} \rightleftarrows Q^{\cdot -} \ldots Me^{n+} \qquad (2.25)$$

(8) ACN çözücü ortamında 9,10-antrakinon molekülünün voltametrik indirgenme piki üzerine lityum metalinin etkisi çalışılmıştır. İndirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri negatif bölgeye kaymıştır (Şekil 2.63). Kompleksleşme denge sabiti hesaplanmıştır. Potansiyel kayma ölçümleri; elektrot yüzeyinde küçük bir miktar çökmenin meydana geldiği kompleksleşme (EC) mekanizmasının olduğunu desteklemiştir [111].

$$AQ + e^- \rightleftarrows AQ^{\cdot -}$$
$$AQ^{\cdot -} + Li^+ \rightleftarrows LiAQ \qquad (2.26)$$
$$LiAQ_{(ACN)} \rightleftarrows LiAQ_{(k)}$$

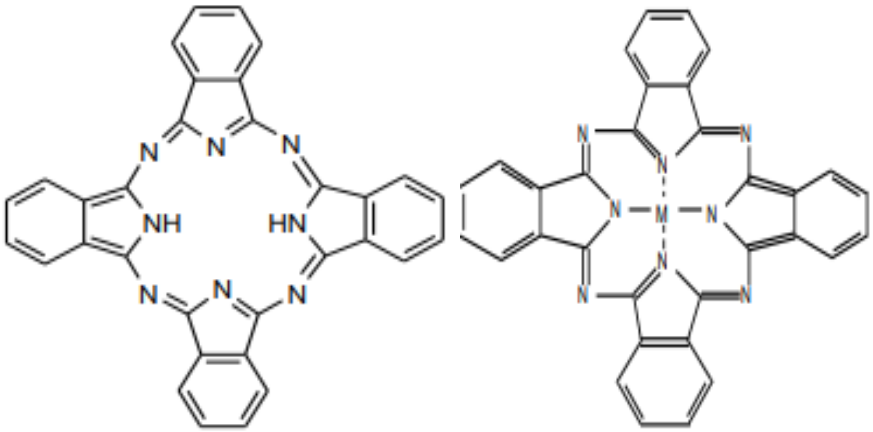


Şekil 2.63 : Artan Li^+ iyon konsantrasyonu varlığında antrakinon molekülünün döngülü voltamogramındaki değişimi [111].

2.7 Ftalosiyaninler

Reginald P. Linstead, metalsiz - metaloftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşik sınıfını tanımlamak için 1933 yılında ftalosiyanin (Pc) adını kullanan ilk kişi olmuştur [149].

Sentetik bir makromolekül bileşiği olan ftalosiyaninin ilk kez 1907'de Tcherniac ve Braun tarafından, ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıklarda o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir ürün olarak ortaya çıktığı bildirilmiştir [150]. Metaloftalosiyaninlerin ve metal içermeyen ftalosiyaninlerin yapısı (Şekil 2.64), 1933 ve 1940 yılları arasında, Linstead ve arkadaşları tarafından yapılan uzun süreli çalışmalar sonucunda yayınlanmıştır [151]. Periyodik tablodaki hemen hemen tüm metal iyonlarıyla oluşturulan metaloftalosiyaninler, metal içermeyen ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun metal iyonlarıyla yer değiştirmesiyle oluşturulmuştur. 1935 yılında büyük miktarlarda üretilip piyasaya verilmiştir. İlerleyen yıllarda, katalitik oksidasyon, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensörü gibi özellikleri araştırılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyaninlerin kullanım alanları artmaktadır.



Şekil 2.64 : Metalsiz (H_2Pc) ve metalli ftalosiyanin (MPc).

Birçok metal iyonunu barındıracak kadar büyük olan ftalosiyanin, iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoindolin ünitesi ve pirol halkalarında dört azot atomu ile doğrudan oluşan kompleks oluşumun içinde yer alan simetrik bir makro yapıdır [152]. Porfirine benzer bir yapıya sahip olan ftalosiyanin türevleri, birçok alanda önemli fonksiyonel materyallerde kullanılmıştır. Yararlı özellikleri, verimli elektron transfer yeteneklerine atfedilir. Metal içermeyen ftalosiyaninler (Pc) dihidrojen ftalosiyanin (H_2Pc) olarak adlandırılırlarken, metal içeren ftalosiyaninler (MPc) ise katyonun adı ftalosiyanin kelimesinden önce yazılarak söylenir. (CoPc, CuPc gibi…) Ftalosiyaninlerin merkezi oyuğunun, hidrojenler (metal içermeyen ftalosiyanin, H_2Pc) dahil olmak üzere 63 farklı element iyonu ile kompleks yapabildiği bilinmektedir. Bir veya iki metal iyonu içeren bir ftalosiyanin, bir metal ftalosiyanin (MPc) olarak adlandırılır. Metal ftalosiyanin, metal içermeyen ftalosiyanin molekülünün ortasındaki iki hidrojen atomunun metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu sentezlenmiştir [153]. Metaloftalosiyaninler (MPc) konjuge π elektron sistemine sahip makrosiklik bileşikler sınıfıdır. MPc kompleksleri çok fazla çalışılmış olmasına rağmen, çoğu organik çözücüde çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı tam olarak kullanılamaz. Bundan dolayı sübstitüentler ile çözünürlüğü arttırılır. Örnek sübstitüentler; alkil, taç eter, alkoksi gibi [18]. MPclerin işlevleri neredeyse evrensel olarak moleküler yapılarında bulunan 18 π elektron eşlenik halka sistemi nedeniyle elektron transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır [153]. Metal ftalosiyanin türevlerinin beklenen fonksiyonlarının hemen hemen hepsi bir redoks veya elektron transfer reaksiyonuna dayanmaktadır. Metal ftalosiyaninin elektron transferi, ince tabaka filmlerinde birçok uygulamaları olduğundan dolayı elektrot reaksiyonu ile tahmin edilmektedir. Metal ftalosiyanin türevlerinin elektron transfer özellikleri, sadece ince tabaka filmler yapmak için değil,

aynı zamanda çözünür olanları sabitlemek için de kullanılabilir. Bu nedenle, diğer uygulamalarda kullanımlarını değerlendirmek için metal ftalosiyanin türevlerinin redoks davranışını incelemek gerekir [154].

Ftalosiyaninler, geçen yüzyılın başında ilk sentezlerinden bu yana çok çeşitli endüstriyel uygulamalar bulmuşlardır. Olağanüstü kimyasal ve termal stabilite ile birlikte eşsiz spektroskopik ve elektrokimyasal (yüksek elektron transfer kabiliyetleri) özellikleri nedeniyle; son yıllarda organik yarı iletkenler, ilaç, optik depolama, bellek cihazı, fotokataliz, moleküler elektronik, optoelektronik, fotonik ile ilgili araştırma alanı bulunmaktadır. Ftalosiyaninler, boya ve pigment olarak geleneksel kullanımlarına ilave olarak son yıllarda fotoiletken malzeme olarak fotokopi aletlerinde, kimyasal sensörlerde, elektro ve fotokataliz işlemlerinde, elektrokromizm uygulamalarında ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisi gibi çok sayıda bilimsel alanlarda kullanımlarından dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [155].

Metaloftalosiyanin yapısının iki özelliği bir kompleksin redoks özelliklerini belirlemede önemlidir. Birincisi, ftalosiyanin halkasının 18 π elektron aromatik çekirdeği ve bu çekirdeğin halka üzerindeki sübstitüentlerle etkileşimi, ikincisi ise merkezdeki metal atomunun doğasıdır. Elektrokimyasal teknikler, ftalosiyanin halkası üzerindeki sübstitüentlerinin etkisinin rolünü araştırmak, ayrıca belirli bir metaloftalosiyanin merkezdeki metal atomunun tipinin, yükseltgenme durumunun, koordinasyon sayısının redoks özelliklerini ve kimyasal reaktiviteyi nasıl etkilediğini belirlemek için yaygın olarak kullanılır [156].

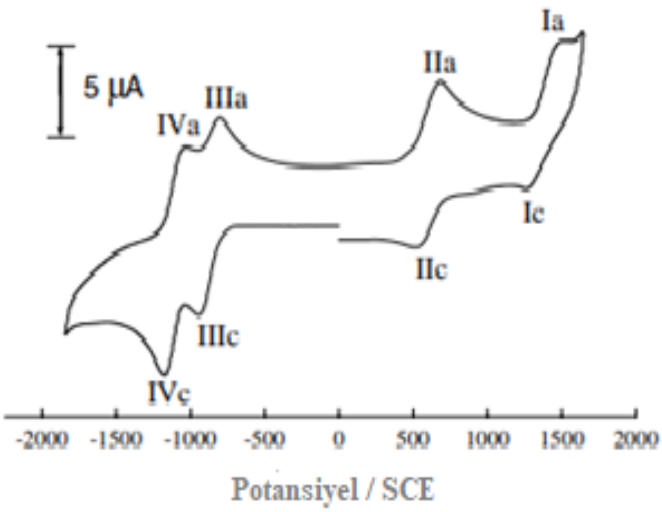
2.7.1 Ftalosiyanin molekülünün elektrokimyasal davranışı

Ftalosiyaninlerin redoks özellikleri, endüstriyel uygulamalarının çoğu ile ilişkilidir [2]. İki negatif yüke sahip olan Pc'lerin aromatik 18 π elektron sistemi Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} merkezi metal iyonları üzerinden herhangi bir redoks işleminden önce makrosiklik yapı üzerinde oksidasyon ve indirgenme sağlar. Çinko(II) ftalosiyaninin (ZnPc) kompleksleri özellikle ışığa duyarlı hale getirilme özelliklerine göre yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Mükemmel foto-sensörler olmasının yanı sıra, ZnPc kompleksleri gaz sensörler olarak da kullanılmıştır. Bu komplekslerin ince filmlerinin elektrokimyasal, fotokimyasal ve katalitik davranışları gibi özelliklerini büyük ölçüde etkiledikleri bilindiğinden ZnPc'ye bağlı sübstitüentler önemlidir [157].

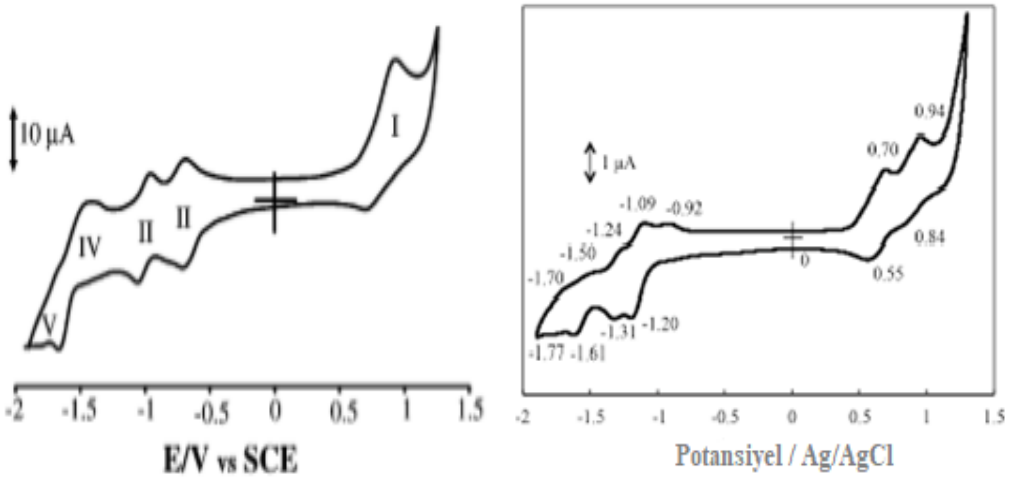
İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları Pc halkasında, merkezdeki metalde veya her ikisinde meydana gelebilir. Metal merkezleri redoks açısından elektrokimyasal

çalışmalardan bilindiği gibi etkisiz olan metaloftalosiyaninlerin (MPc) tüm redoks işlemleri yalnız ftalosiyanin halkasında meydana gelir. Bu bileşiklerdeki merkezi metaller Al, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, H, Hg, In, Li, Mg, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Ru, Sb, Si, Sn, Ti, V ve Zn'dur. MPc komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri literatürde iyi bilinmektedir. MPc'nin nötr halinde, Pc(-2) bir dianyondur. Pc halkasında MPc(-2) 'deki oksidasyon, en yüksek dolu moleküler orbitaldeki (HOMO) iki elektronun sırayla $[MPc(-1)]^{+}$ ve $[MPc(0)]^{2+}$ katyon radikallerinin oluşumuyla ile meydana gelir. Pc halkasının azaltılması, MPc kompleksinin en düşük boş moleküler orbital (LUMO) tarafından bir ile dört elektronun art arda alınması ile MPc (-3), MPc (-4), MPc (-5) ve MPc (-6) türleri oluşur [27,123,158,159]. Bu çalışmada sensör olarak ZnPc seçildiği için onun döngülü voltamogram örnekleri aşağıda verilmiştir. ZnPc 'nin elektrokimyası pek çok yayında açıklanmıştır.

ZnPc'nin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sadece ftalosiyanin halkası üzerinden çözücü içinde veya film halinde iken meydana gelmektedir. Çünkü; Zn metali elektroinaktiftir. Şekil 2.65 ve Şekil 2.66'da ZnPc'nin tipik bir döngülü voltamogramı gösterilmektedir. Çinko(II) ftalosiyanin, porfirin homoloğu ve magnezyum bileşikleri gibi çok fazla dikkat çekmiştir; çünkü sadece redoks kısmı makrosikliktir. DMF'te çinko ftalosiyaninin çözeltileri için dört indirgenme prosesi tanımlanmıştır [160]. İkişer tane yarı tersinir indirgenme Pc(2-) / Pc(3-), Pc(3-) / Pc(4-) ve oksidasyon Pc(2-) / Pc(-), Pc(-) / Pc(0) pikleri vardır [161]. Genelde birinci - ikinci indirgenme pik potansiyelleri ve üçüncü - dördüncü indirgenme pik potansiyelleri arasında yaklaşık 0,4 V fark vardır [27].



Şekil 2.65 : Çeşitli ZnPc komplekslerinin döngülü voltamogramı [157].

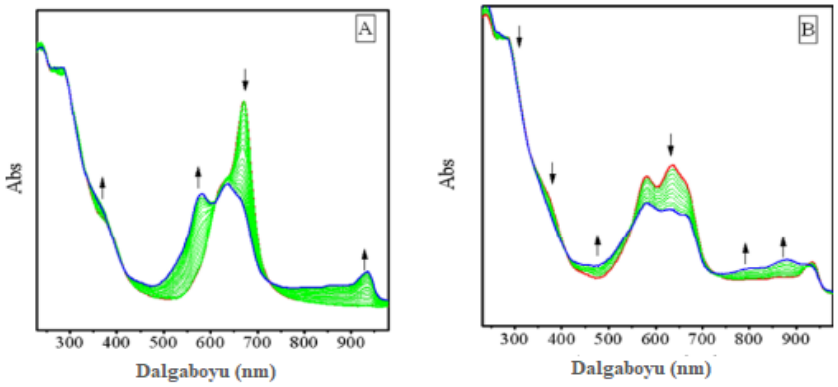


Şekil 2.66 : Çeşitli ZnPc komplekslerinin döngülü voltamogramları [161].

2.7.2 Ftalosiyanin molekülünün spektroelektrokimyasal davranışı

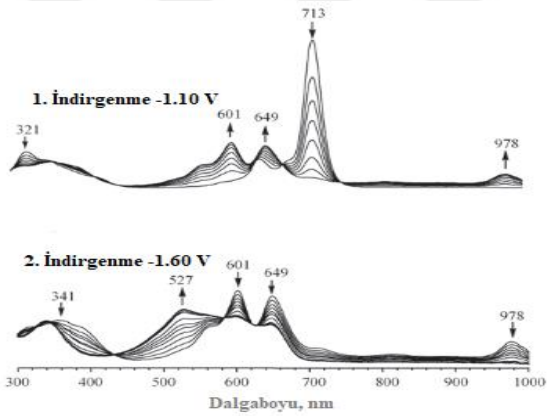
Ftalosiyanin komplekslerinin uygulamalarında redoks özelliklerinin iyi anlaşılması kompleksler için önemlidir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar ftalosiyaninlerin doğasının anlaşılmasını kolaylaştırmak için yapılmaktadır, çünkü merkezdeki metal atomu veya ftalosiyanin halkasının her ikisinde de gerçekleşebilecek redoks işlemleri yalnızca elektrokimyasal yöntemle ayırt edilemez. Ftalosiyaninlerin spektroelektrokimyasal çalışmaları aynı zamanda elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele bağlı olarak çeşitli renklerin sergilendiği elektrokromik malzemelerin kullanımları bakımından da önemlidir [157]. Redoks özelliklerinin iyi anlaşılması ftalosiyanin komplekslerinin çoğu uygulamasında önemlidir. Ftalosiyaninlerin spektroelektrokimyasal çalışmaları, merkezdeki metal atomunda veya ftalosiyanin halkasında gerçekleşebilecek redoks işlemlerini anlayabilmek için kullanılmaktadır. Bu tür işlemler genellikle sadece elektrokimyasal yöntemlerle ayırt edilemeyebilir [35]. Çeşitli renklerde elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele bağlı olarak elektrokromik malzemelerin kullanımları ftalosiyaninlerin spektroelektrokimyasal çalışmalarında önemlidir [18,19,157,160]

Çalışmalardan birkaç örnek vermek gerekir ise; 18-taç-6 eter gruplu NiPc kompleksi sentezlenerek spektroelektrokimyasal yöntemle analizi yapılmıştır. Nötral $Ni^{II}Pc^{2-}$ 'nin indirgenmiş türleri; $Ni^{II}Pc^{3-}$, $Ni^{II}Pc^{4-}$ ve yükseltgenmiş türü $Ni^{II}Pc^{-}$ olarak gösterilmiştir. 1. ve 2. indirgenme türlerine ait spektroelektrokimyasal çalışma Şekil 2.67'de verilmiştir [162].



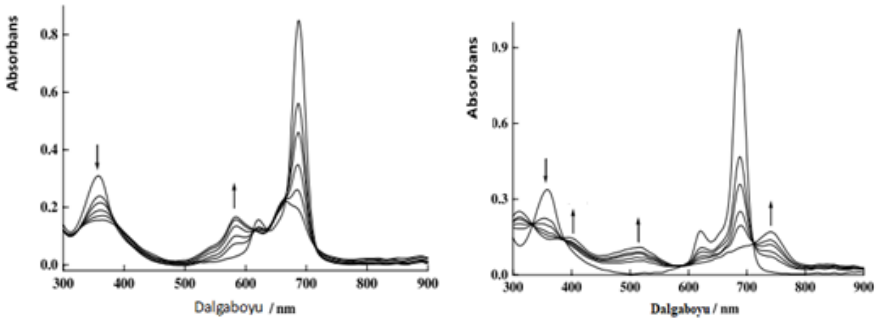
Şekil 2.67 : NiPc kompleksinin 1. ve 2. indirgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri [162].

Diğer bir çalışmada ise; CoPc ve CuPc'leri spektroelektrokimyasal yöntemle analiz edilmiştir. 1. ve 2. indirgenme piklerinin ince tabaka UV-Vis spetral değişimleri Şekil 2.68'de verilmiştir [163].



Şekil 2.68 : CuPc kompleksinin 1. ve 2. indirgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri [163].

Başka bir çalışmada; ZnPc komplekslerinin *eş-zamanlı* spektroelektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. Birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme ürünlerinin karakteristik spektral değişiklikleri gösterilmiştir (Şekil 2.69) [157].



Şekil 2.69 : ZnPc kompleksinin 1. indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerine ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri [157].

2.7.3 Ftalosiyanin – taç eter yapısı

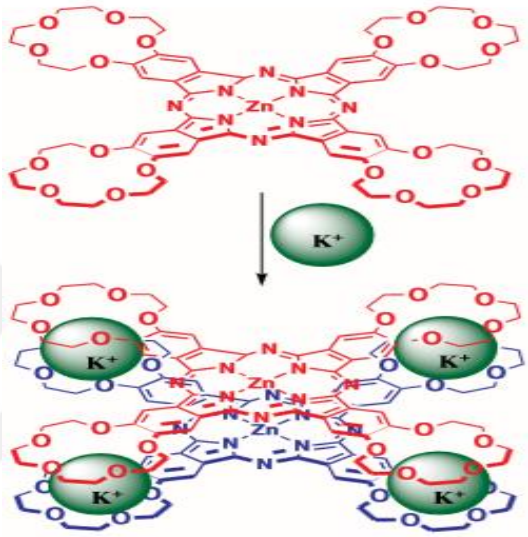
Taç eter bileşiklerinin sensör özelliklerinin analitik açıdan iyileştirilmesi, üzerinde uygulanabilecek farklı yöntemlerin geliştirilmesi ve pratik uygulamalara dönüştürülebilmesi, bu grupların porfirin veya ftalosiyanin gibi makrohalkalara sübstitüe edilmesiyle mümkün kılınabilir. Hacimli veya uzun zincirli grupların sübstitüsyonu ile ftalosiyaninlerin apolar çözücülerde çözünmesi sağlanırken, sülfonil, karboksil veya kuaterner amino grupların ilave edilmesiyle suda çözünür ftalosiyaninlere ulaşılır. Ayrıca makrohalka üzerinde yapılacak modifikasyonlar veya makrohalkaya koordine olmuş metal türüne bağlı olarak ftalosiyaninlerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal davranışlarında hedefe yönelik ince ayarlar yapmak mümkündür [27,164].

1986 yılında Bekaroğlu ve ark. [165] Kobayashi ve ark. [166], Nolte ve ark.[167] tarafından aynı dönemde bağımsız olarak; ftalosiyanin makrohalkasına doğrudan bağlı benzo-15-taç-5 eter gruplu ftalosiyaninlerin sentezlenmesi bu alanda çalışmalar yapan araştırmacıların büyük ilgisini çekmiş ve benzer yapıların sentezi ve metal tuzları ile kompleksleşme özelliğinden ötürü homojen katalizde kullanılabilme, elektriksel iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi, moleküler elektronik, optoelektronik, sensör, sıvı kristal, organik alan etkili transistör gibi uygulamalara öncülük etmiştir [168–171].

2.7.4 Ftalosiyanin ile ilgili katyon bağlama ve sensör çalışmaları

Ftalosiyaninlerle ilgili bazı katyon bağlama ve sensör çalışmaları şunlardır: (1) Taç eter gibi makrosiklik bir yapı içeren Pc kompleksleri, iyon ileten kanallar veya ağır metal ekstraksiyonları gibi potansiyel uygulamaları göstermektedir. Taç-eter – ftalosiyanin yapısı kullanılarak serbest, nikel ve bakır ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bu ftalosiyaninlerin K^+ alkali metal iyonu bağlama kabiliyetleri ölçülmüştür. K^+ iyonuna karşı en yüksek ilgiyi CuPc göstermiştir. Sıralama şu şekildedir: CuPc > NiPc > H_2Pc [164]. (2) 3,4-pozisyonlarında üç adet 15-taç-5 eter bulunan simetrik olmayan ftalosiyanin analogları sentezleyerek karakterize etmiştir. Bunların dimerizasyonu, bazı katyonların, özellikle Rb^{2+} ve K^+ iyonlarının eklenmesi ile başlatılmıştır [172]. (3) Taç etersiz, 1 adet taç eterli ve 4 adet taç eterli çinko ftalosiyanin komplekslerinin sentezi ve spektral karakterizasyonu çalışılmıştır. Metal bağlama çalışmaları elektronik absorpsiyon ve floresans emisyon spektra kullanılarak yapılmıştır. Bu ZnPc

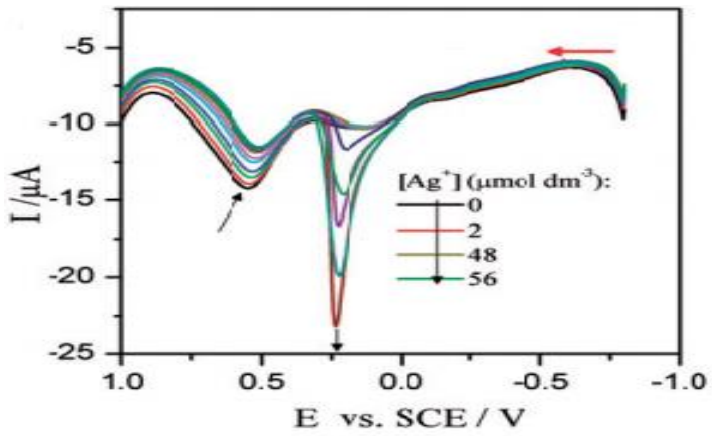
örneklerinin Na^+ ve K^+ iyonlarına olan cevapları incelenmiştir [173]. (4) Yeni taç eter-TTF-Pc yapılı bir molekül sentezlenerek karakterize edilmiştir. 24 ekivalent sodyum perklorat varlığında; maksimum pozitif bölgeye doğru 80 mV'luk bir potansiyel kayma meydana gelmiştir. Bu da redoks aktif Na^+ katyonunun sensör olarak çalışılabileceğini göstermiştir [174]. (5) Simetrik olmayan sübstitüe taç eter yapılı metaloftalosiyanin (Zn, Ni, Co) sentezlenerek elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri çalışılmıştır. Döngülü ve kare dalga voltametri ile iyi bilinen ligand bazlı yükseltgenme ve indirgenme prosesleri ortaya konulmuştur.



Şekil 2.70 : Taç eter- Pc yapısı örneği [175].

Ek olarak; *eş-zamanlı* spektroelektrokimyasal yöntemle de analiz edilmiştir. Döngülü voltametriyi kullanarak yapılan potansiyometrik titrasyonlar, alkali metal iyonlarının varlığında taç eter taşıyan MPc' nin dimerizasyon davranışının karakterizasyonu için etkili bir yöntem olduğu açıklanmıştır (Şekil 2.70) [175].

(6) MPc ve CuPc yapılı iki kompleks yapı sentezlenerek karakterize edilmiştir. Ag^+ , Pd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile katyon bağlama çalışmaları UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. CV ve DPV tekniği ile her iki bileşik analiz edilmiştir [176]. (7) Kobalt ftalosiyanin (CoPc) kompleksine dayanan bir elektrokimyasal metal iyon sensörü ve bazı geçiş metal iyonları için sensör aktivitesinin belirlenmesinde açıklanmıştır. Birçok geçiş metal iyonu arasında Ag^+ ve Hg^{2+} iyonları CoPc' nin çözelti içindeki elektrokimyasal davranışlarını değiştirmiştir ve kompleksin Ag^+ ve Hg^{2+} sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Şekil 2.71) [177].



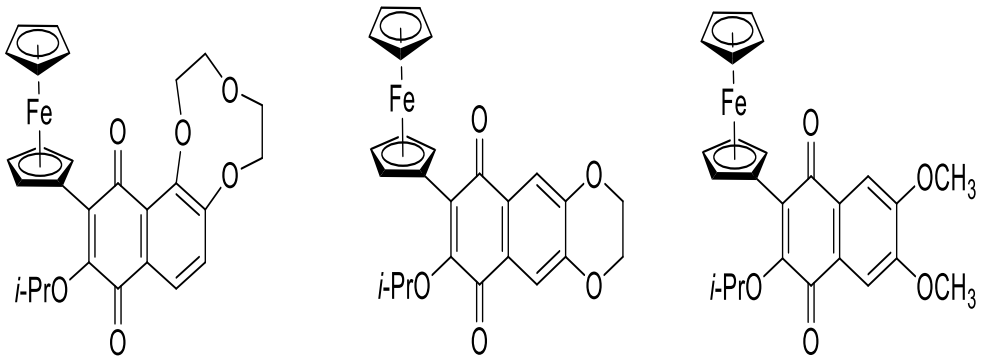
Şekil 2.71 : CoPc molekülünün Ag^{+} iyonu ilavesi ile SWV voltamogramında meydana gelen değişim [177].

3. DENEYLERİN YAPILIŞI VE BULGULAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm reaktifler, aksi belirtilmediği sürece, tekrar saflaştırılmadan ticari bir tedarikçiden (Sigma Aldrich) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Tetra-*n*-butil amonyum perklorat (TBAP, *n*-Bu_4NClO_4, Fluka Chemical Co.) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. En az 1 hafta vakum altında bekletilerek 40˚C'de kurutulmuştur. Silikajel, lityum perklorat ($LiClO_4$), sodyum perklorat ($NaClO_4$), potasyum perklorat ($KClO_4$), sezyum perklorat ($CsClO_4$), berilyum klorür ($BeCl_2$), magnezyum perklorat ($Mg(ClO_4)_2$), kalsiyum perklorat ($Ca(ClO_4)_2$), baryum perklorat ($Ba(ClO_4)_2$) tuzları titrasyon deneylerinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde kullanılmak üzere çok düşük konsantrasyonda su ihtiva eden, DMF (<%0,003 H_2O) aprotik solvent olarak kullanılmıştır. Hücre ortamında susuz ve inert ortamı sağlayabilmek için çözelti içinden/yüzeyinden belirli hızda kuru argon gazı geçirilmiştir.

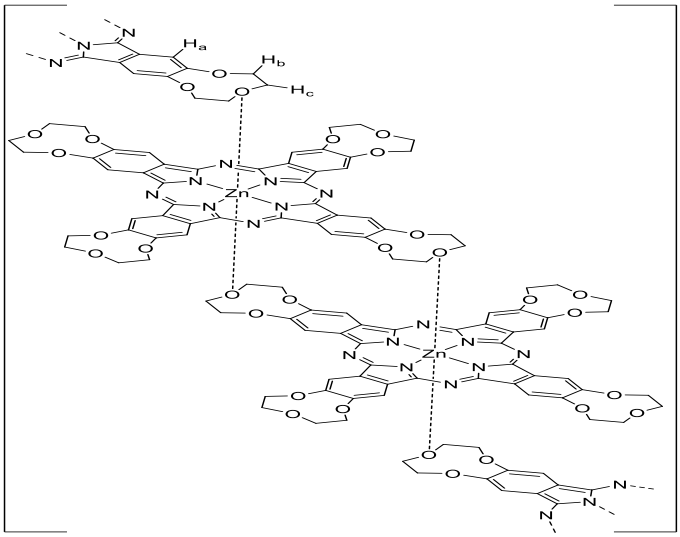
Deneylerde kullanılan ferrosenil naftakinon bileşikleri **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** moleküllerinin yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Fc–cnq–1a **Fc–cnq–1b** **Fc–cnq–1c**

Şekil 3.1 : Fc–cnq–1a, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** bileşiklerinin molekül yapıları.

Deneyde kullanılan diğer sensör; polimerik taç eter gruplu çinko ftalosiyanin (**P-CfZnPc**) yapısı Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 : P-CfZnPc kompleksinin molekül yapısı.

3.2 Kullanılan Gereçler

Döner buharlaştırıcı (Heidolph Laborata 4011), manyetik karıştırıcı (Heidolph), hassas terazi (Precisa), UV Spektrofotometre (Agilent 8453), potansiyostat/galvanostat (Parstat 2263), etüv (Heraeus), üç elektrot sistemli katı hücre standı (BAS model (Bioanalytical System Inc.), vakum etüvü (Heraeus Vacutherm), ultrasonik banyo (Wise Clean), kül fırın (SFL), Karl Fischer nem tayin cihazları deney çalışmalarında kullanılmıştır.

3.3 Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Voltametri ölçümleri için üç elektrot sistemli katı hücre standı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (3,0 mm yarıçaplı), yardımcı elektrot olarak spiral platin elektrot, referans elektrot olarak susuz Ag/Ag^+ elektrot (**Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** için**)** ve Ag/AgCl elektrot (**P-CfZnPc** için) kullanılmıştır (Şekil 3.3). Bu elektrotlar hücre içine uygun pozisyonlarda yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal davranışların tersinir mekanizmalar üzerinden yürümesinde en etkili destek elektrolit konsantrasyonunun 0,2 M olduğu tespit edilmiştir. Deneylerde tetra-*n*-butil amonyum perklorat (TBAP) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Hücre ortamında susuz ve inert ortamı sağlayabilmek için çözelti içinden/yüzeyinden belirli hızda kuru argon gazı geçirilmiştir (kuru ve oksijenden tamamen arındırılmış argon gazını elde edebilmek için argon gazı sırasıyla taze hazırlanmış pirogallol çözeltisi, sülfürik asit ve kuru kalsiyum klorür içeren bir kolondan geçirilmiştir).

Yardımcı elektrottan gelebilecek eser miktardaki suyun önüne geçebilmek için destek elektrolit içeriği (Ag/0,001 M $AgNO_3$ (kuru solvent: CH_3CN) her defasında taze hazırlanmıştır. Çalışma elektrotları önce alümina (< 10 µM) içeren kit üzerinde parlatılıktan sonra 10 dakika oda sıcaklığında ultrasonik banyoda tutulmuştur ve saf asetonla yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hücre kullanımdan önce 100 °C de iki saat vakum etüvünde bekletildikten sonra oda sıcaklığına getirilmiştir. Analizlerde kullandığımız kimyasal sensörler kullanımdan önce vakum etüvünde 24 saat oda sıcaklığında tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan hücre, elektrotlar, maddeler ve kuru solventler kullanılarak elektrokimyasal ölçümler için sistem hazır hale getirilmiştir. Elektrotların temizliği analizin doğruluğu açısından çok önemlidir ve titrasyon deneylerinde her metal iyonu eklemesinden sonra çalışma elektrodu değiştirilmiştir.



Şekil 3.3 : Deneyde kullanılan hücre standı (a) ve elektrotlar ((b), (c) ve (d)).

3.3.1 *In-situ* (*eş-zamanlı*) spektroelektrokimya deneyleri için hücrenin hazırlanması

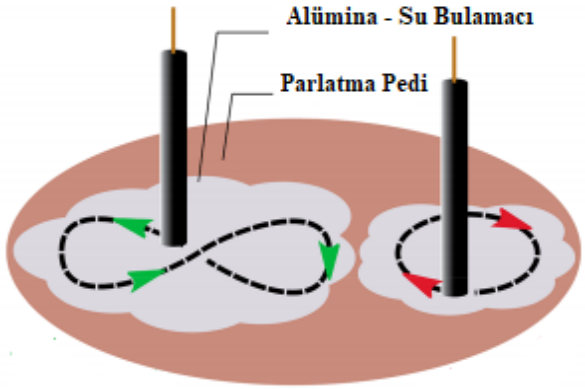
Eş-zamanlı spektroelektrokimyasal davranışları gözlemlemek için deneylerde kronoamperometrik ve UV-Vis spektrofotometrik yöntemler bir arada kullanılmıştır. Spektral değişimler (uygulanan potansiyele ve zamana bağlı) potansiyostat cihazına birleştirilen Agillent Model 8453 diode array spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Spektroelektrokimyasal hücre, UV-Vis spektrofotometre cihazına yerleştirilmiştir.
Hücre içinden ışığın geçmesini sağlayacak 0,2 mm kalınlığında kafes yapısında platin çalışma elektrodu yerleştirtilmiştir.

Yardımcı elektrot olarak; platin tel kullanılmış olup ışık yolunun altında kalmaktadır. Referans elektrot olarak susuz Ag/Ag^{+} elektrot kullanılmıştır. Sistemden argon gazı geçirilmiştir. Uygulanan indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri rutin elektrokimyasal deneylerden elde edilen döngülü voltamogramlardan belirlenmiştir. Ölçümlerde kullanılan bileşiklerin konsantrasyonu $5{,}0 \times 10^{-3}$ M olarak hazırlanmıştır.

3.3.2 Çalışma elektrodunun temizliği

Çalışma elektrodunun temizliği için temizleme kiti kullanılmıştır (Şekil 3.4). BASI marka PK-4 Polishing Kit kullanılmıştır. Çalışma elektrodu sırayla şağıdaki işlemler yapılarak temizlenir:

- ✓ Elektrot ilk önce destile sudan geçirilir.
- ✓ Kit içindeki parlatma pedleri, parlatıcı alümina sıvısı ile ıslatılır.
- ✓ Elektrot, bu ped üzerinde sekiz şekli çizerek çok bastırmadan yaklaşık iki dakika boyunca dikkatli bir şekilde temizlenir. (çalışma elektrodunun camsı yüzeyinin çizilmemesi için).
- ✓ Daha sonra elektrot üzerinden etanol/aseton geçirilir.
- ✓ Son olarak yaklaşık bir dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulur ve aseton geçirilir. Elektrotların çalışırken kuru olmasına özen gösterilmelidir.



Şekil 3.4 : Çalışma elektrodunu temizleme kiti [49].

3.4 Organik Solventlerin Ultra Düzeyde Kurutulması ve Su İçeriklerinin Tespit Edilmesi

Çalışmalarımızda kullanılan solvent olarak *N*,*N*-dimetil formamid (DMF) seçilmiştir. Bu solvent susuz ortam elektrokimyasal çalışmalarda en sık kullanılan aprotik organik solventler olarak bilinir. Elektrokimyasal saflıkta olacak bu solvent ticari olarak temin edilmiştir.

DMF, içinde 4 Å moleküler elek (vakum altında 513 K' de 12 saatte aktive edilmiştir) özel bir vakum düzeneği içinde 3 gün süreyle karanlıkta bekletilmiştir. Bu işlemlerle kurutulan solventeki su miktarları Karl Fischer nem tayin cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 3.5). Karl Fischer cihazının çalışma prensibi; titrasyon yöntemi olup; su varlığındaki elementel iyodun iyodüre indirgenmesine dayanmaktadır.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HI + H_2SO_4 \quad (3.1)$$

Titrasyon yöntemi iki basamakta gerçeklemektedir. (B, bazı ifade etmektedir.)

$$CH_3OH + SO_2 + B \longrightarrow [BH]SO_3CH_3$$

$$H_2O + I_2 + [BH]SO_3CH_32 + B \longrightarrow [BH]SO_4CH2 + [BH]I \quad (3.2)$$

Karl Fischer tekniğine dayalı cihazlar, kullanım kolaylığı bakımından çok tercih edilmektedir. Bu teknikle çözücü içindeki su tayini şu sırayla yapılmaktadır:

- ✓ Cihaz açıldıktan sonra "KF Su" düğmesine basılır.
- ✓ DMF, DMSO ve alkoller için yaklaşık 0,5 mL; diğer çözücüler için yaklaşık 1 mL kadar enjektörle alınır.
- ✓ "Start Sample" düğmesi etkinleştiğinde düğmeye basılır.
- ✓ Dolu enjektör tartılır ve darası alınır.
- ✓ "Add Sample 1/1" yazısı görüldüğünde çözücü septumdan enjekte edilir.
- ✓ Boş enjektörün tartımı alınır ve "ok" tuşuna basılıp tartım değeri alınır.



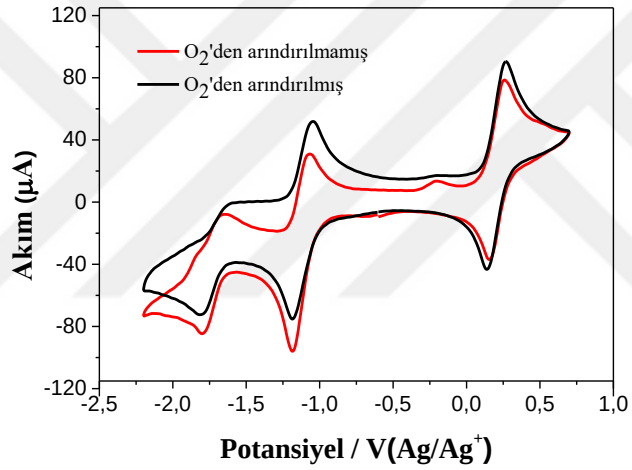
Şekil 3.5 : Karl Fischer cihazı.

Vakum ortamında özel bir düzenek içindeki çözelti karışımı elektrokimyasal hücreye argon gazı altında aktarılır.

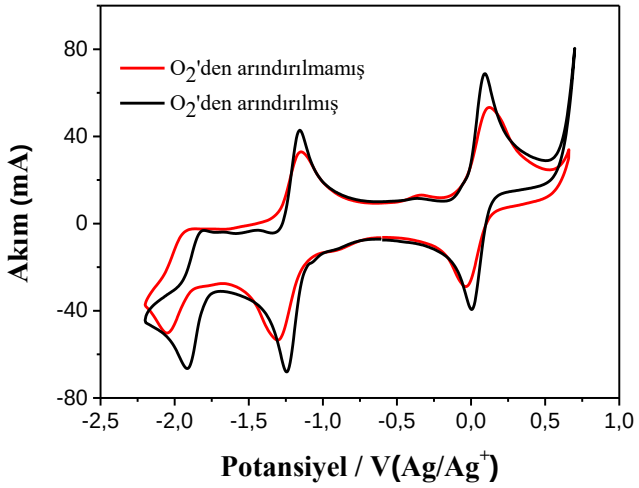
Analiz için kullanılan sensörler belirli konsantrasyonda ilave edilmiştir. Hücre içindeki çözelti içinden minumum 35 dakika kuru argon gazı geçirilerek sistem voltametri ölçümleri için hazır hale getirilmiştir.

Ortamdan Oksijenin Giderilmesi

Çözücü ortamındaki çözünmüş oksijen; susuz Ag/Ag^+ referans elektrot ile döngülü voltamogramı alınmıştır. Oksijen piki 1. indirgenme piki içine düştüğü için akım ve potansiyellere etkiye sebep olmaktadır. Ortamdan oksijen giderildikçe pikler tersinir hale dönüşmüştür. Oksijenin giderilmesi için geçen süre çalışılan çözücüye göre değişkenlik göstermektedir. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' de **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin yaklaşık 35 dakika argon gazı geçişi ile ortamda bulunan çözünmüş oksijenin uzaklaştırılmasının döngülü voltamogramları üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



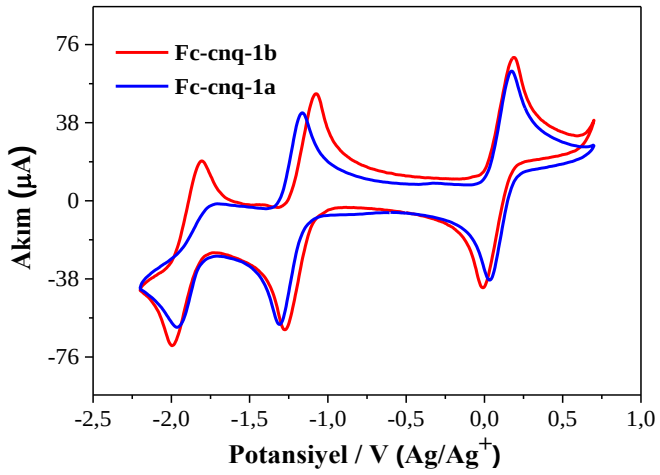
Şekil 3.6 : Fc–cnq–1a moleküllerinin DMF çözücü ortamında argon gazı geçişi ile değişen döngülü voltamogramı.



Şekil 3.7 : Fc–cnq–1b moleküllerinin DMF çözücü ortamında argon gazı geçişi ile değişen döngülü voltamogramı.

3.5 Ferrosenil Naftakinon Türevlerinin Genel Elektrokimyasal Davranışları

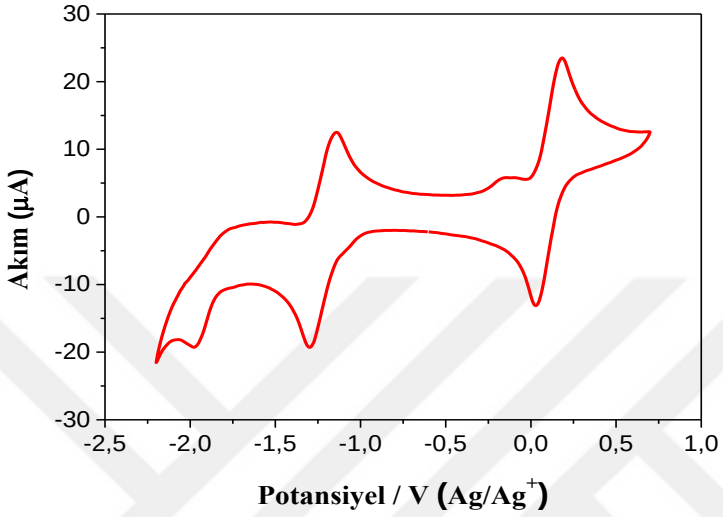
Voltametrik çalışmalar 0,2 M tetra-n-butilamonyum perklorat (*n*-Bu_4NClO_4) içeren DMF çözücü ortamında, camsı karbon elektrot ile, 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında yapılmıştır. Benzokinon, naftakinon ve ferrosen türevlerinin indirgenme ve yükseltgenme basamakları susuz aprotik çözücü ortamında ve asidik ortamda benzerdir. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin elektrokimyası benzer koşullarda Şekil 3.8' de verilmiştir. 1. indirgenme pikiyle kıyaslandığında 2. indirgenme pikinde gözlenen akım azalmasının sebebi; daha önceden aprotik ortamda çeşitli kinonlarda da gözlenen 2. indirgenme ürünü dianyon (**Fc–cnq–1a**$^{2-}$, **Fc–cnq–1b**$^{2-}$) ile nötr haldeki moleküller veya elektrot yüzeyindeki indirgenmiş türler arasındaki kompleksleşme reaksiyonundan kaynaklanır. Ferrosenil verici ve naftakinonil alıcı merkezleri [e_π (HOMO–Fc) → e_{π^*} (LUMO–cnq)] arasında molekül içi yük transfer enerjisine bağlı olarak **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin yükseltgenme ve 1. indirgenme basamaklarının yarım dalga potansiyelleri arasındaki farklar ($^1\Delta E_p$) sırayla 1,28 V ve 1,26 V olarak bulunmuştur. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşikleri için 1. ve 2. indirgenme basamağındaki yarım dalga potansiyelleri arasındaki farklar **($^2\Delta E_p$)** sırasıyla 0,620 ve 0,720 V olarak ölçülmüştür. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin $^1\Delta E$p ve $^2\Delta E$p değerleri, aynı deneysel koşullar altında farklı bileşenler içeren ferrosenil naftakinon bileşikleri için uyumludur. **Fc–cnq–1a** bileşiğinin monoanyonik pik potansiyelleri katodik bölgeye kaymıştır. Bunun sebebi; elektron sunucu oksijen atomu sayısının **Fc–cnq–1b** bileşiğine göre daha fazla olmasıdır.



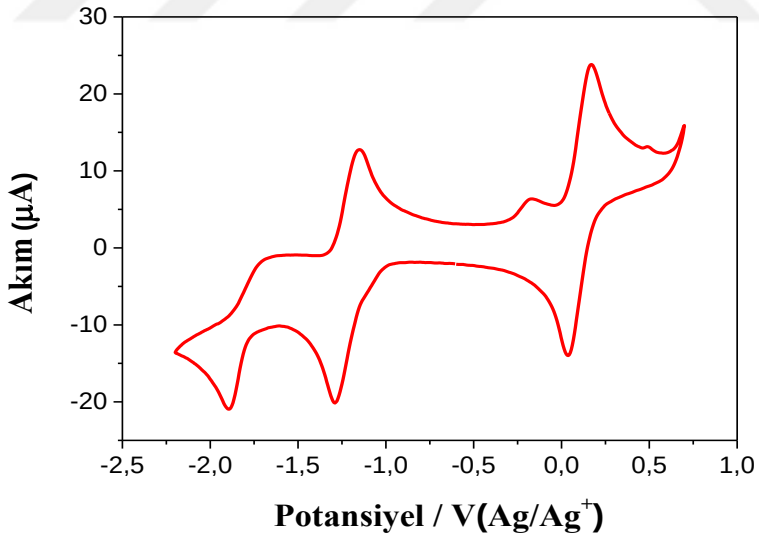
Şekil 3.8 : DMF çözücü ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin döngülü voltamogramları.

Aynı deneysel koşullar altında, ferrosen molekülü için tarama hızı 0,100 V.s^{-1} 'de fc^{+}/fc'nin $E_{1/2}$ değeri = 0,0690 V'tur (ΔE_p = 0,0850 V). Elektrokimyada tersinirlik için bu değer kriter olarak kullanılabilmektedir [13,19,160].

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10' da görüldüğü gibi; elektrokimyasal çalışmalarda; çalışma elektrodu olarak platin, altın ve Gc elektrot arasından camsı karbon elektrodun seçilmesinin nedeni; en iyi ve düzgün davranışın Gc elektrotta olmasından dolayıdır.



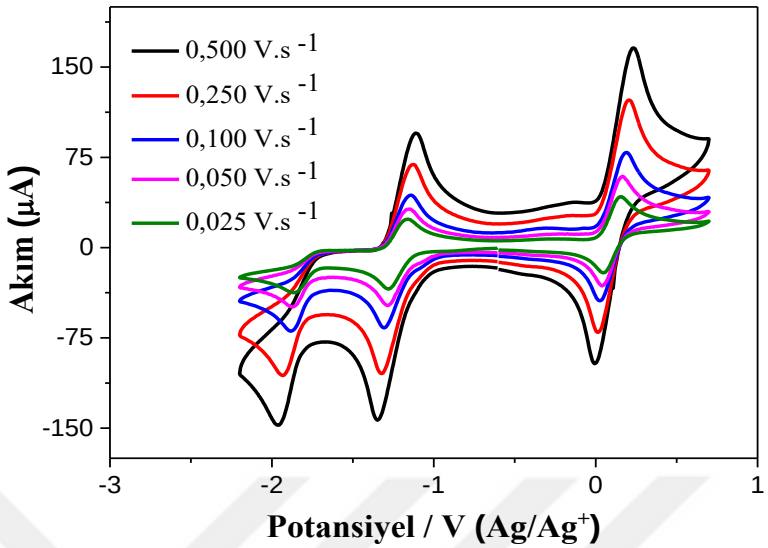
Şekil 3.9 : Fc–cnq–1a molekülünün platin elektrot ile alınan döngülü voltamogramı.



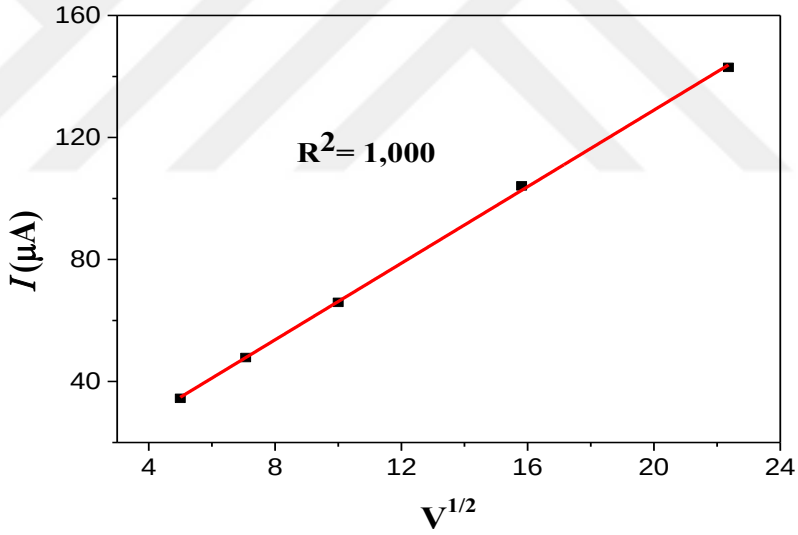
Şekil 3.10 : Fc–cnq–1a molekülünün altın elektrot ile alınan döngülü voltamogramı.

Fc–cnq–1a molekülünün redoks prosesleri, kütle transferini belirlemek için potansiyel tarama hızının fonksiyonuna bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 3.11). 0,0250 ve 0,500 V.s^{-1} arasında değişen tarama hızlarının karekökü, yükseltgenme ve indirgenme katodik ve anodik akım ile doğrusal olarak artmıştır.

Bu da **Fc–cnq–1a** bileşiğinin redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.11 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025-0,500 $V.s^{-1}$) döngülü voltamogramları.

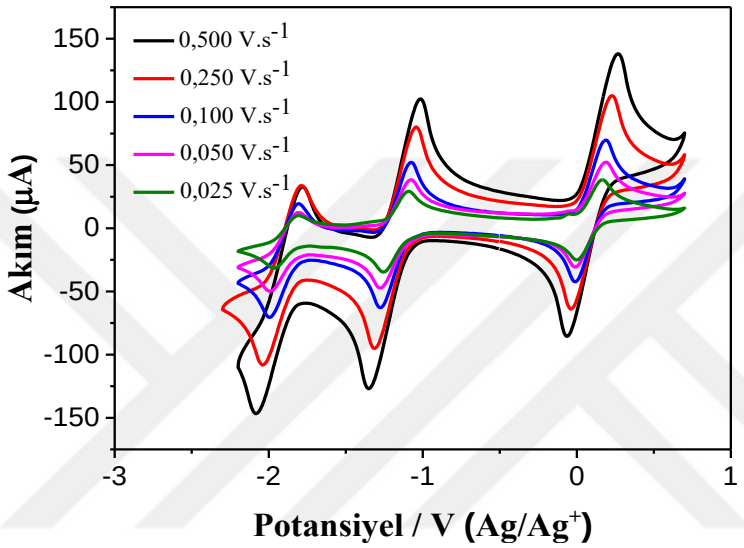


Şekil 3.12 : Fc–cnq–1a molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe (v½) karşı akım grafiği.

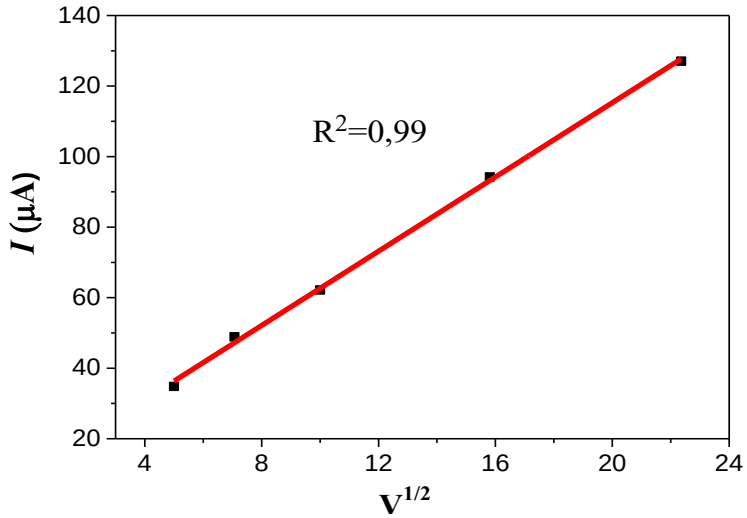
Şekil 3.11' de görüldüğü gibi açılı molekülün (**Fc–cnq–1a)** voltamogramı, mekanizmanın tersinir ve tek elektronlu indirgenme basamağına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Semikinon radikal ürün (monoanyon), **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** pikinin yarım dalga potansiyeli $E^{(1)}_{1/2}$ = -1,22 V, anodik ve katodik pik potansiyel farkı ΔE_p = 0,095 V, I_{pa}/I_{pc} (anodik/ katodik pik oranı) = 0,98 V'tir. Sonraki yarı tersinir tek elektronlu indirgenme basamağı daha negatif bölgede gözlenmiştir. 2. indirgenmiş ürün (dianyon), **Fc–cnq–1a^{2-}** pikinin 50 mV tarama hızında yarım dalga potansiyeli $E^{(2)}_{1/2}$

= -1,78 V, ΔE_p = 0,110 V, I_{pa}/I_{pc} = 0,50'dir. **(Fc^+–cnq–1a/Fc–cnq–1a)** ferrosenyum/ferrosen çiftinin tersinir, tek elektronlu oksidasyon basamağı değerleri $E^{fc}{}_{½}$ = 0,102 V, ΔE_p = 0,096 V, I_{pa}/I_{pc} = 1,0 'dır.

Fc–cnq–1b molekülünün redoks prosesleri, kütle transferini belirlemek için potansiyel tarama hızının fonksiyonuna bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 3.13). 0,0250 ve 0,500 $V.s^{-1}$ arasında değişen tarama hızlarının karekökü, yükseltgenme ve indirgenme katodik ve anodik akım ile doğrusal olarak artmıştır. Bu da **Fc–cnq–1b** bileşiğinin de redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.13 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025- 0,500 $V.s^{-1}$) döngülü voltamogramları.

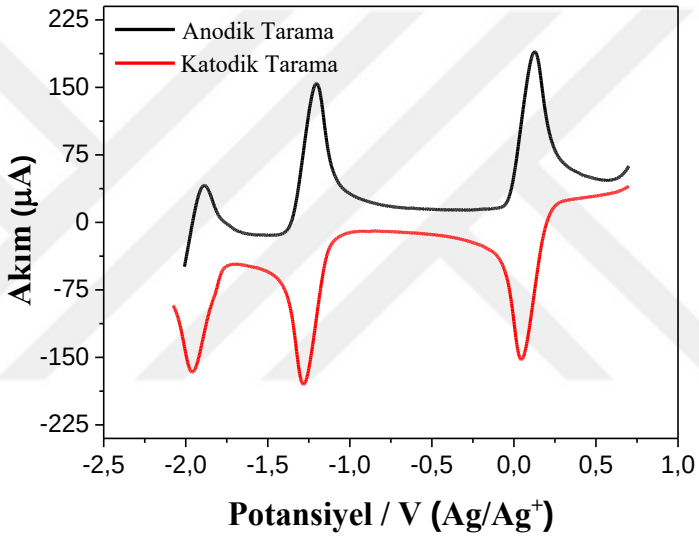


Şekil 3.14 : Fc–cnq–1b molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe (v½) karşı akım grafiği.

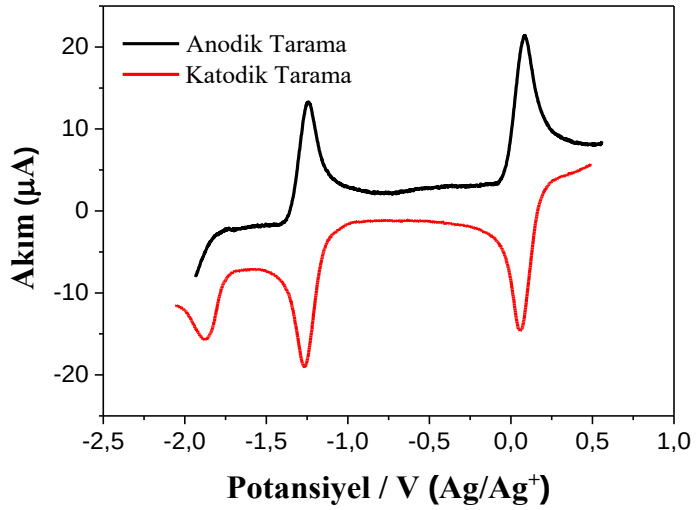
Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$ pikinin yarım dalga potansiyeli $E^{(1)}{}_{1/2}$ = -1,17 V, anodik ve katodik pik potansiyel farkı ΔE_p = 0,095 V, I_{pa}/I_{pc} (anodik/ katodik pik oranı) = 0,97' dir. Sonraki

yarı tersinir tek elektronlu indirgenme basamağı daha negatif bölgede gözlenmiştir. 2. indirgenmiş ürün (dianyon), **Fc–cnq–1b^{2-}** pikinin yarım dalga potansiyeli $E^{(2)}_{1/2}$ = -1,90 V, ΔE_p = 0,184 V, I_{pa}/I_{pc} = 0,80' dir. **(Fc^+–cnq–1b / Fc–cnq–1b)** ferrosenyum/ferrosen çiftinin tersinir, tek elektronlu oksidasyon basamağı değerleri $E^{fc}_{1/2}$ = 0,096 V, ΔE_p = 0,102 V, I_{pa}/I_{pc} = 0,96 'dır. Şekil 3.13 'te görüldüğü gibi **Fc–cnq–1b** molekülünün voltamogramı, mekanizmanın tersinir ve tek elektronlu indirgenme basamağına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16' da **Fc–cnq–1a** molekülünün rutin elektrokimyasal davranışı anodik - katodik taramalı diferansiyel puls voltametri (DPV) ve anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltametrik yöntemleri ile gösterilmiştir.

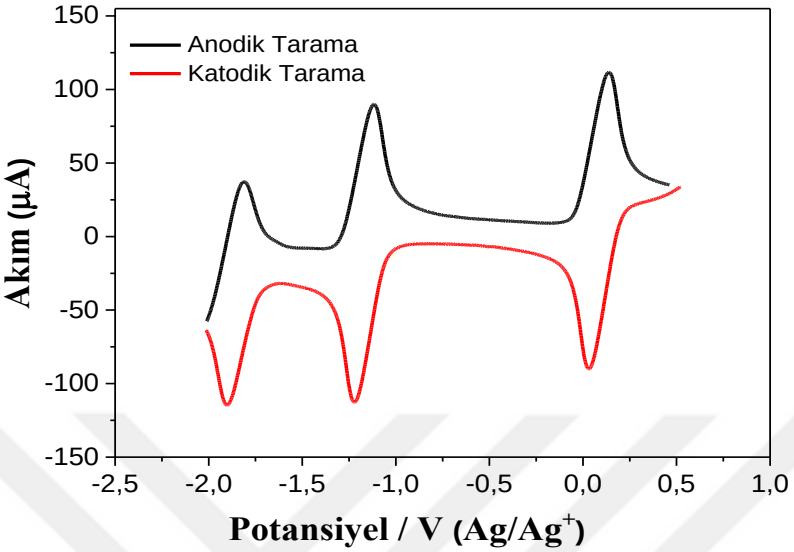


Şekil 3.15 : DMF çözelti ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** molekülünün anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı.

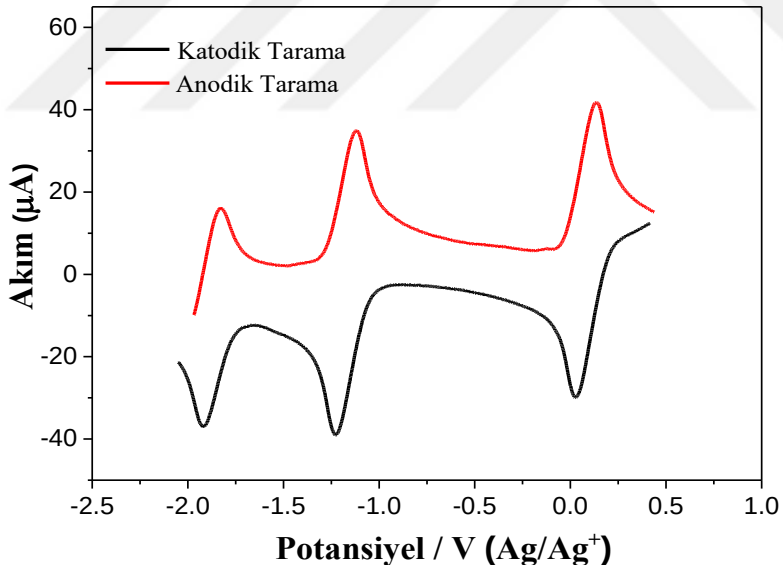


Şekil 3.16 : DMF çözelti ortamında Gc elektrot varlığında **Fc–cnq–1a** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı.

Şekil 3.17 ve Şekil 3.18' de **Fc–cnq–1b** moleküllerinin rutin elektrokimyasal davranışı anodik-katodik taramalı diferansiyel puls voltametri (DPV) ve anodik-katodik taramalı kare dalga (SWV) voltametrik yöntemleri ile gösterilmiştir.

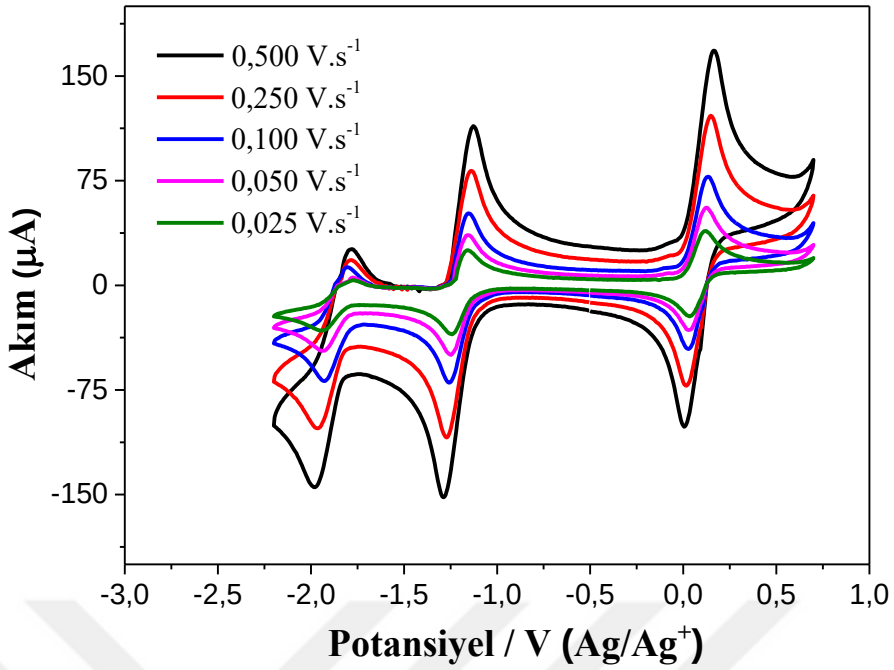


Şekil 3.17 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı.

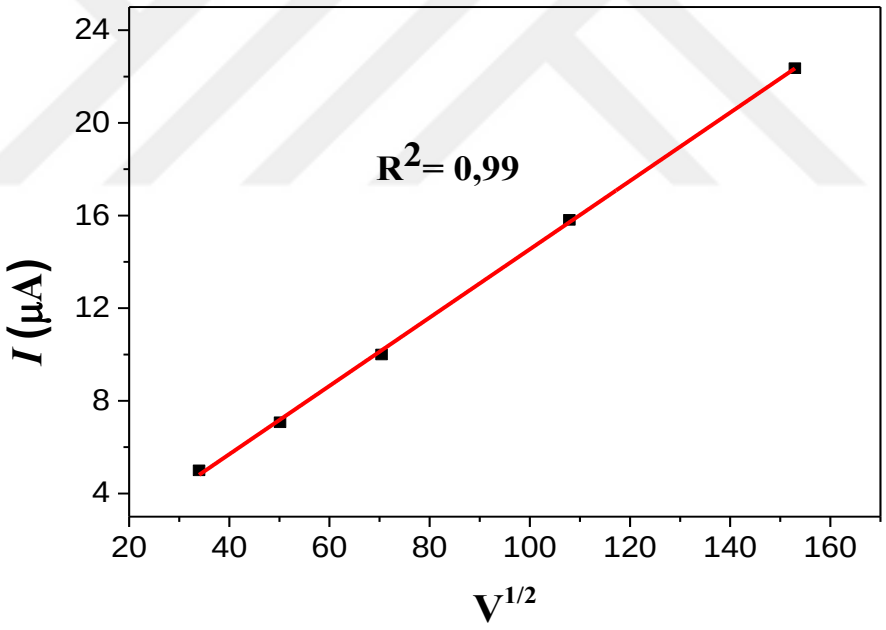


Şekil 3.18 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı.

Fc–cnq–1c bileşiğinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Farklı tarama hızları ile döngülü voltamogramları alınmıştır. Bileşik konsantrasyonu 5×10^{-3} M olarak hazırlanmıştır. Çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,2 M tetra-*n*-butilamonyum perklorat (TBAP) hazırlanmıştır.



Şekil 3.19 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** bileşiğinin (0,025- 0,500 V.s^{-1}) değişik tarama hızlarında döngülü voltamogramı.



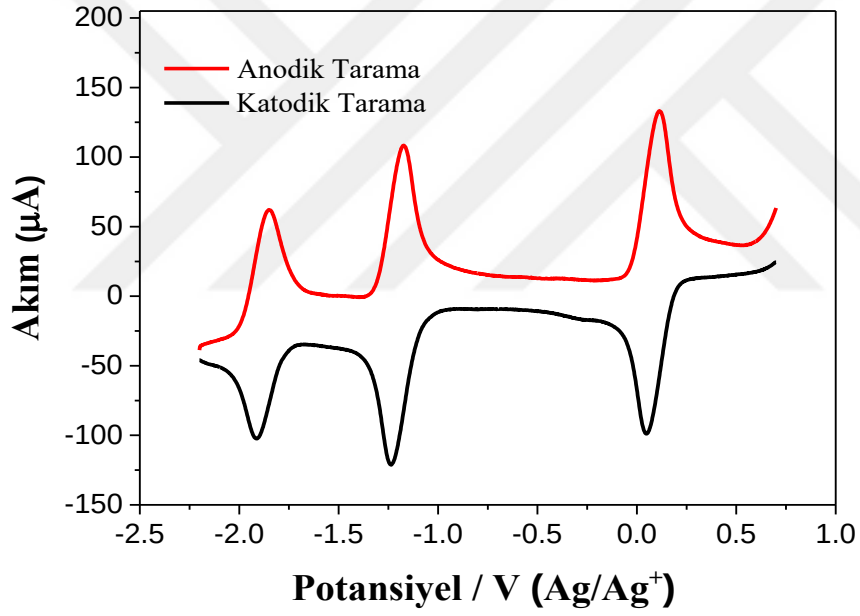
Şekil 3.20 : Fc–cnq–1c molekülünün 1.indirgenmiş türünün katodik pikine ait tarama hızının karekökününe (v½) karşı akım grafiği.

Şekil 3.19'da görüldüğü gibi **Fc–cnq–1c** bileşiğinin voltamogramı, mekanizmanın tersinir ve tek elektronlu indirgenme basamağına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Semikinon radikal ürün (monoanyon), **Fc–cnq–1c**$^{\bullet-}$ pikinin yarım dalga potansiyeli $E^{(1)}_{1/2}$ = -1,21, anodik ve katodik pik potansiyel farkı ΔE_p = 0,097 V, I_{pa}/I_{pc} (anodik/ katodik pik oranı) = 0,99 V' tur. Sonraki yarı tersinir tek elektron indirgenme basamağı daha negatif potansiyelde gözlenmiştir. 2. indirgenmiş ürün (dianyon), **Fc–**

cnq–1c^{2-} pikinin 100 mV tarama hızında yarım dalga potansiyeli $E^{(2)}_{1/2}$ = -1,87 V, ΔE_p = 0,121 V, I_{pa}/I_{pc} = 0,31' dir. **(Fc$^+$–cnq–1c / Fc–cnq–1c)** ferrosenyum/ferrosen çiftinin tersinir, tek elektronlu oksidasyon basamağı değerleri $E^{fc}_{½}$ = 0,079 V, ΔE_p = 0,097 V, I_{pa}/I_{pc} = 0,98' dir.

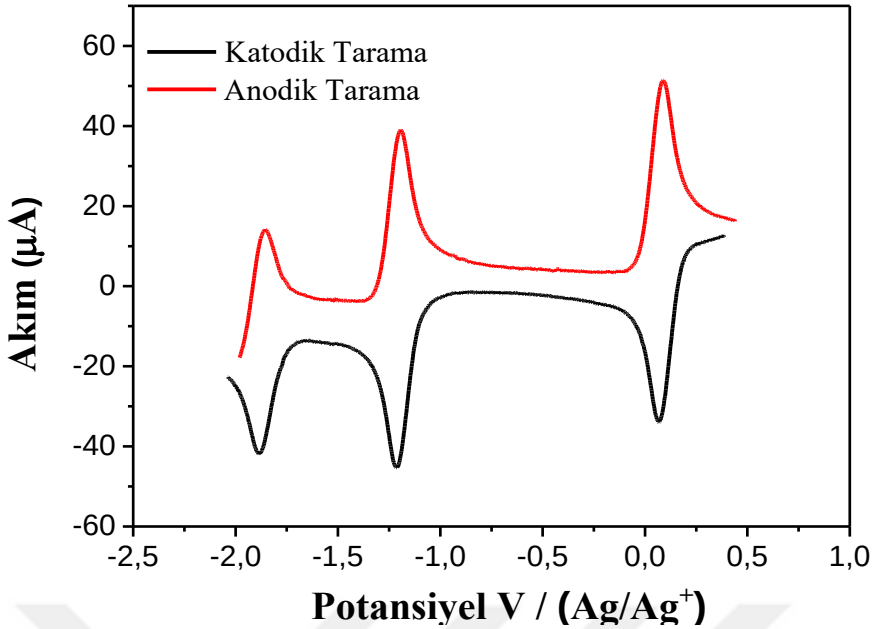
Şekil 3.20 'de görüldüğü gibi; **Fc–cnq–1c** molekülünün redoks prosesleri, kütle transferini belirlemek için potansiyel tarama hızının fonksiyonuna bağlı olarak incelenmiştir. 0,0250 ve 0,500 V s^{-1} arasında değişen tarama hızlarının karekökü, yükseltgenme ve indirgenme katodik ve anodik akım ile doğrusal olarak artmıştır. Bu da **Fc–cnq–1c** bileşiğinin redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Şekil 3.20).

Şekil 3.21 ve Şekil 3.22' de gösterilen voltamogramlar **Fc–cnq–1c** bileşiğine ait olup; sırasıyla SWV ve DPV tekniği ile elde edilmiştir.



Şekil 3.21 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün anodik- katodik taramalı kare dalga (SWV) voltamogramı.

Hem anodik hem de katodik tarama yapılmıştır. Ferrosenin anodik ve katodik pik potansiyelleri sırasıyla; E_{pa} = 0,112 V - E_{pc} = 0,046 V, elektrokimyasal olarak indirgenmiş semikinon radikal ürün (monoanyon) pikinin anodik ve katodik pik potansiyelleri sırasıyla $E^{(1)}_{pa}$ = -1,176 V - $E^{(1)}_{pc}$ = -1,232, 2. indirgenmiş ürün (dianyon), pikinin anodik ve katodik pik potansiyelleri ise; $E^{(2)}_{pa}$ = -1,920 - $E^{(2)}_{pc}$ = -1,852 V'tur (Şekil 3.21). DPV tekniği ile analiz edilip ölçülen pik potansiyellerinin; SWV tekniği ile analiz edilen pik potansiyelleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

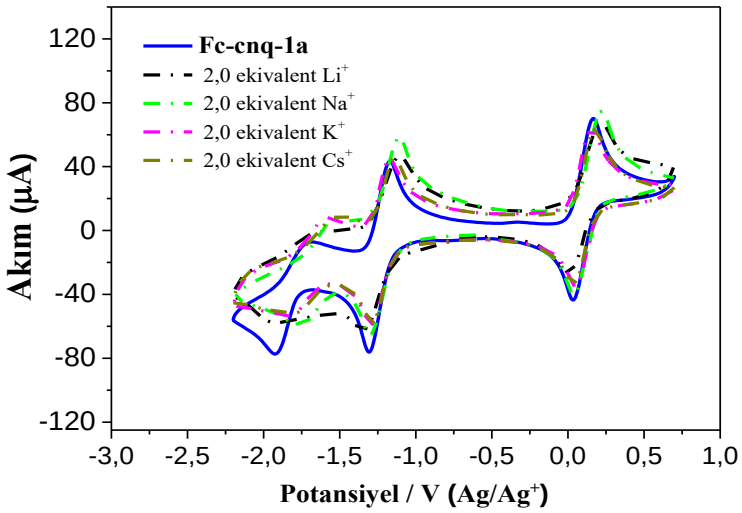


Şekil 3.22 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün anodik- katodik taramalı diferansiyel puls (DPV) voltamogramı.

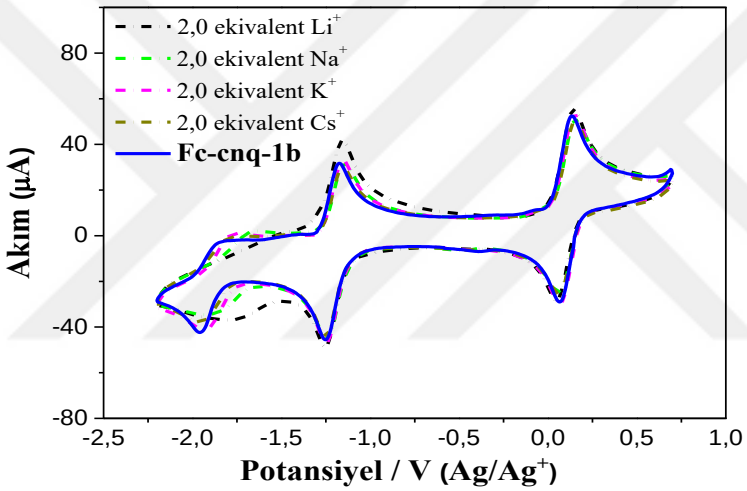
3.5.1 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin 1A grubu metalleri ile etkileşiminin elektrokimyasal olarak incelenmesi

Çalışmanın ikinci kısmında; taç-eter grupları içeren **Fc–cnq–1a** ve taç-eter grupları içermeyen **Fc–cnq–1b** ferrosenil naftakinon bileşiklerinin DMF çözücü ortamında alkali metallerle olan etkileşimleri döngülü voltametrik yöntemle incelenmiştir. Taç-eter grupları içermeyen **Fc–cnq–1b** ferrosenil naftakinon bileşiği karşılaştırma maddesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmadaki amaç; alkali katyonlar ile elektrokimyasal yolla indirgenmiş monoanyon radikali ve dianyonlar türleri arasındaki iyon-çiftlenme etkileşimini anlayabilmektir. Kullanılan katyonların, elektroaktif moleküle ait indirgenmiş türler üzerindeki etkisini görmeden önce, çalışılan her bir alkali metal tuzlarının belirlenen çalışma aralığında döngülü voltamogramları alınmıştır.

Döngülü voltamogramlar, bileşiklerin DMF çözücü ortamında alkali metallerin (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+) perkloratları ile voltametrik titrasyonları sonucunda elde edilmiştir. Şekil 3.23 ve Şekil 3.24' te **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin 2 ekivalent alkali metal perkloratları varlığındaki döngülü voltamogramları gösterilmiştir. Bu iki bileşik, 2 ekivalent alkali metal iyonları varlığında benzer elektrokimyasal davranışlar göstermiştir. Karşılaştırma molekülünde **Fc–cnq–1b**, dianyonik tür **(Fc–cnq–1b^{2-})** pik potansiyeli 2 ekivalent alkali metal iyonları varlığında anodik bölgeye kaymıştır.



Şekil 3.23 : 2,0 ekivalent alkali metal perkloratları varlığında DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı.

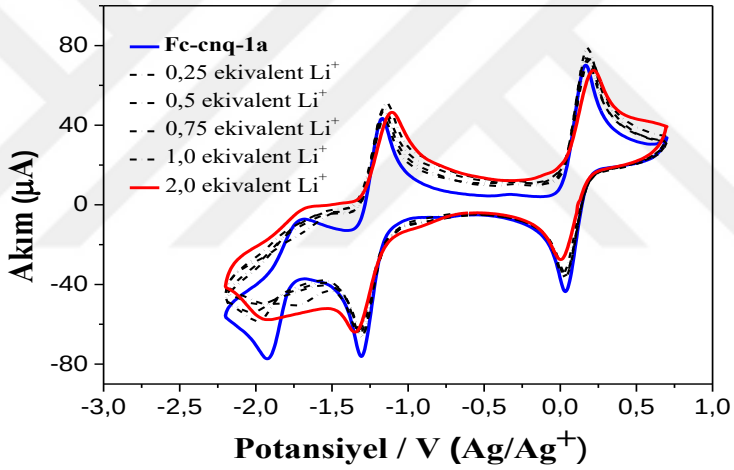


Şekil 3.24 : 2,0 ekivalent alkali metaller varlığında DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı.

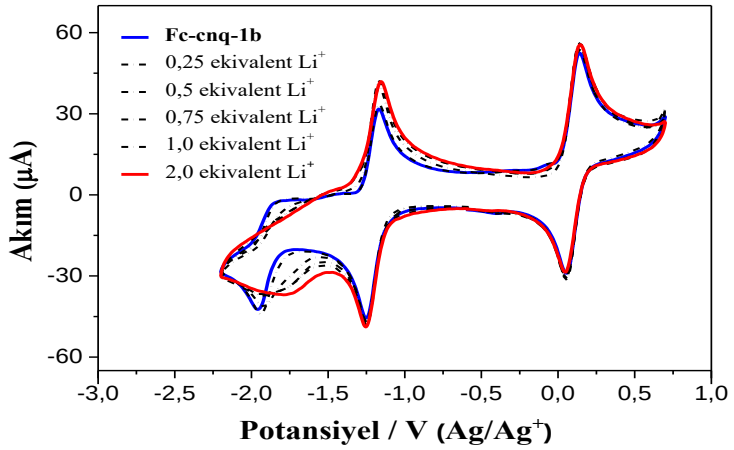
Bunun sebebi de negatif yüklü oksijenin bulunduğu dianyonik tür ile metal katyonları arasında oluşan iyon çifti oluşumundan dolayıdır (Şekil 3.24) [14]. Dianyonik tür **(Fc–cnq–1b^{2-})** katodik pik potansiyeli ortamda alkali metaller olmadığında -1,96 V iken; 2 ekivalent Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ iyonları varlığında sırasıyla; 1,79 V, −1,91 V, −1,95 V ve −1,95 V'tur. **Fc–cnq–1b^{2-}** türünün katodik pik potansiyelindeki kaymalar Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ iyonları varlığında sırasıyla; 0,17 V, 0,05 V, 0,01 V ve 0,01 V' tur. En büyük kaymanın Li^+ iyonu varlığında gözlenmesinin sebebi; alkali metaller arasında en yüksek yük yoğunluğuna (98 C. mm^{-3}) sahip olmasıdır [178]. Semikinon radikal **(Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$)** ürünü alkali metal iyonlarından hemen hemen hiç etkilenmemiştir. Yani **Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$** ve alkali metal iyonları arasında iyon çifti oluşumu gözlenmemiştir. Yükseltengenmiş ürün **(Fc^+–cnq–1b)** için de potansiyel değişim gözlenmemiştir.

Fc–cnq–1a, dianyonik tür **(Fc–cnq–1a^{2-})** katodik pik potansiyeli -1,92 V iken; 2 ekivalent Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ iyonları varlığında sırasıyla −1,87 V, −1,75 V, −1,85 V ve −1,81 V'tur. **Fc–cnq–1a^{2-}** türünün katodik pik potansiyelindeki kaymalar Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ iyonları varlığında sırasıyla; 0,05 V, 0,17 V, 0,07 V ve 0,11 V' tur. **Fc–cnq–1a^{2-}** dianyonik türün pik potansiyeli, **Fc–cnq–1b^{2-}** dianyonik türe göre Li^+ iyonu varlığında anodik bölgeye daha az kaymıştır. Sebebi; taç eter ve küçük atom yarıçaplı (73 pm) Li^+ iyonu arasındaki komplekleşme reaksiyonunda dolayı, dianyonik tür **Fc–cnq–1a^{2-}** ve Li^+ iyon arasında zayıf iyon çifti oluşumudur [178].

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** sensörlerinin ayrı ayrı Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ iyonları varlığında voltametrik titrasyon yapılarak döngülü voltamogramlarında meydana gelen değişim tek tek verilmiştir. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin aynı şartlarda 0–2,0 ekivalent arasında Li^+ iyonu varlığında döngülü voltamogramları Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



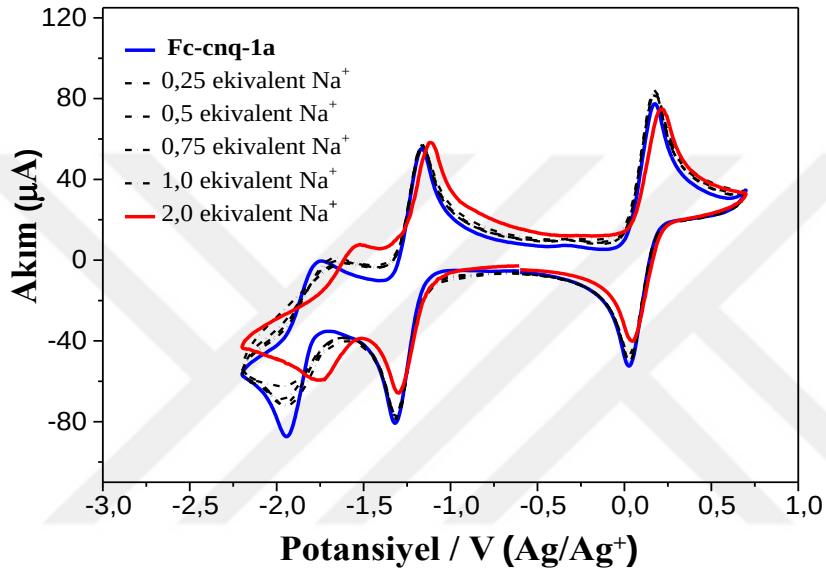
Şekil 3.25 : DMF çözücü ortamında artan Li^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı.



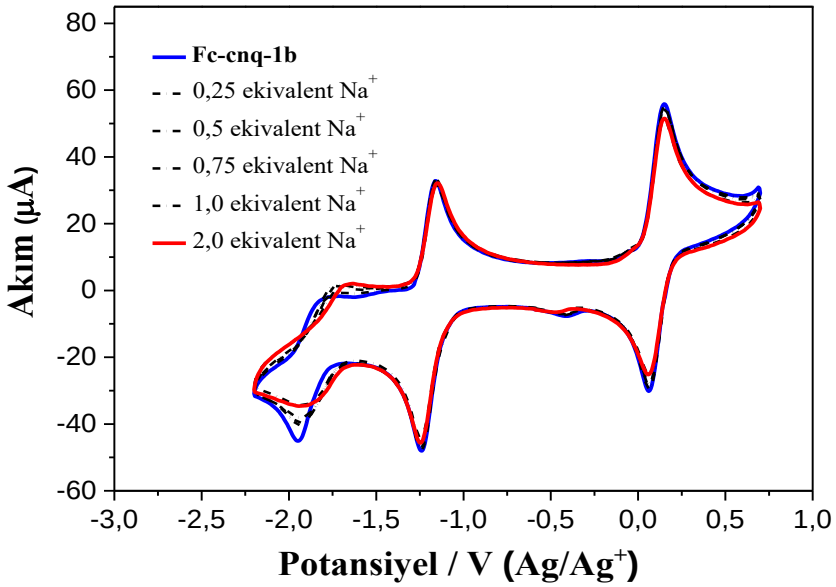
Şekil 3.26 : DMF çözücü ortamında artan Li^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) ve **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı.

Yukarıda açıklandığı gibi her iki sensör de benzer özellikler göstermiş olup; **Fc–cnq–1b** molekülü Li^+ iyonu ile daha kuvvetli bir etkileşim içindedir.

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin aynı şartlarda 0–2,0 ekivalent arasında Na^+ iyonu varlığında döngülü voltamogramları Şekil 3.27 ve Şekil 3.28' de gösterilmiştir. Her iki bileşiğe Na^+ iyonu eklendikçe dianyon türlerin **Fc–cnq–1a**$^{2-}$ ve **Fc–cnq–1b**$^{2-}$ katodik piklerin akımı azalmış ve potansiyelleri anodik bölgeye kaymıştır. Monoanyon radikal türler ve ferrosenin katodik piklerinin potansiyellerinde değişim gözlenmemiştir.

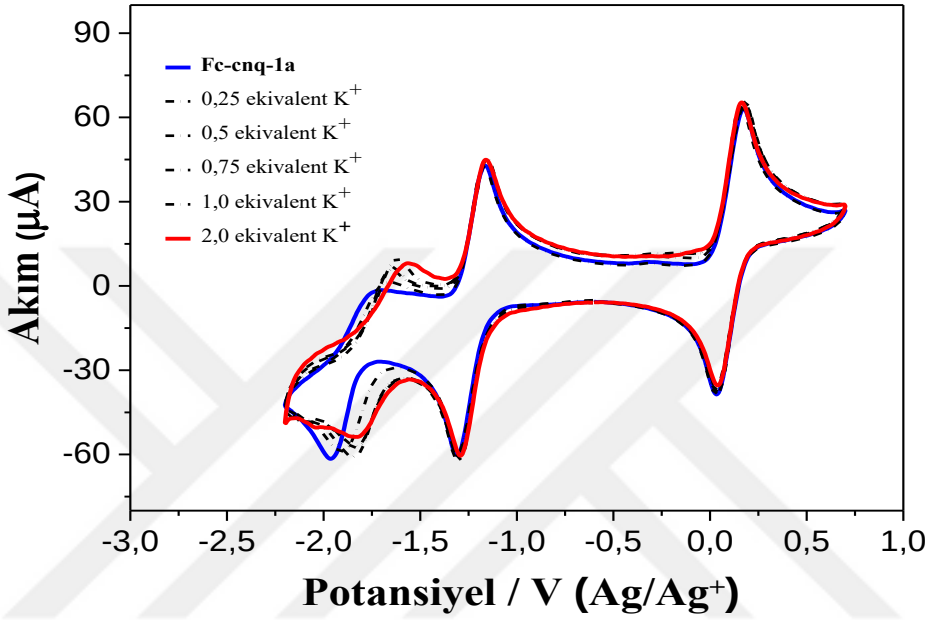


Şekil 3.27 : DMF çözücü ortamında artan Na^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı.

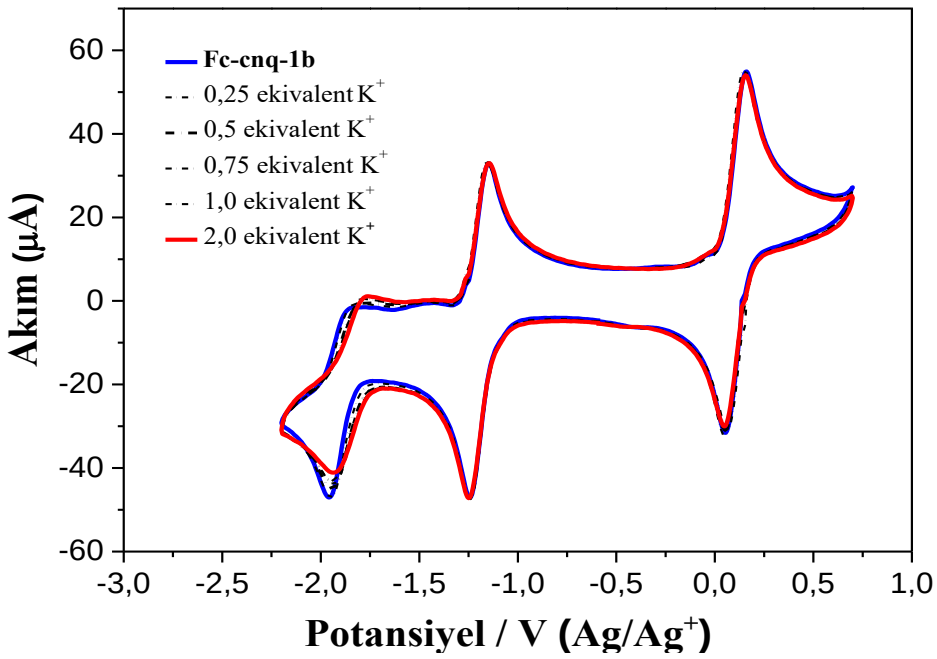


Şekil 3.28 : DMF çözücü ortamında artan Na^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı.

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin aynı şartlarda 0–2,0 ekivalent arasında K^+ iyonu varlığında döngülü voltamogramları Şekil 3.29 ve Şekil 3.30' da gösterilmiştir. Her iki molekül; artan K^+ iyonu varlığında; Na^+ iyonu varlığında olduğu gibi benzer elektrokimyasal davranış göstermişlerdir. Dianyon türlerin katodik pik potansiyeli Na^+ iyonu varlığında olduğundan daha da az anodik bölgeye kaymıştır. Monoanyon radikal türler ve ferrosenin pik potansiyellerinde herhangi bir değişim olmamıştır.

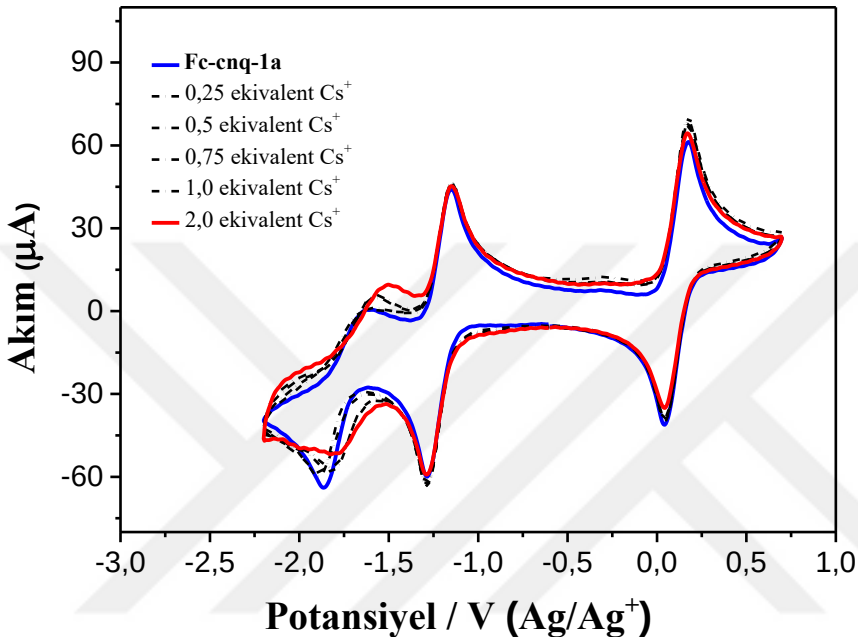


Şekil 3.29 : DMF çözücü ortamında artan K^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı.

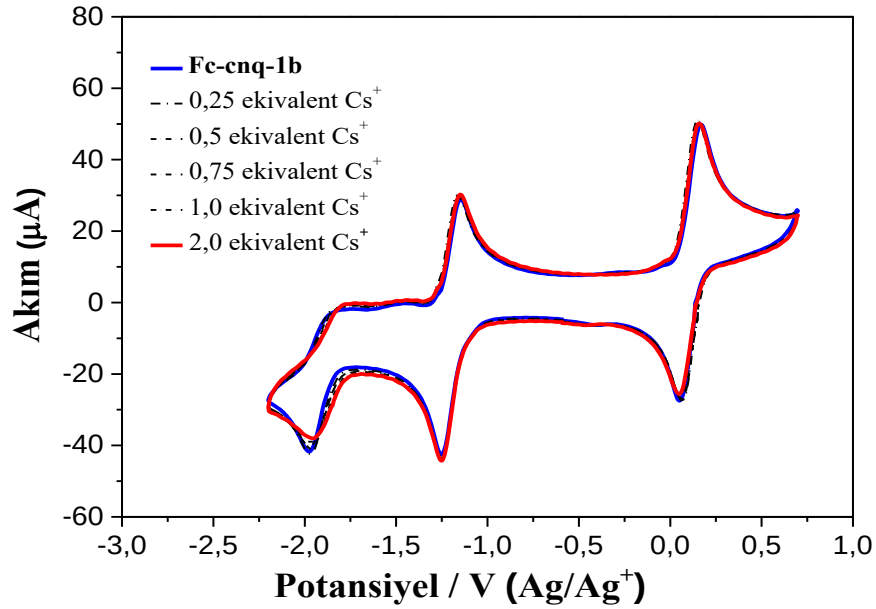


Şekil 3.30 : DMF çözücü ortamında artan K^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı.

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin aynı şartlarda 0–2,0 ekivalent arasında Cs^+ iyonu varlığında döngülü voltamogramları Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de gösterilmiştir. Diğer alkali metallerde olduğu gibi Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b molekülleri üzerinde Cs^+ iyonunun etkisi yok denecek kadar azdır ve dinanyonik türlerin Cs^+ iyonu ile etkileşimi Na^+ ve K^+ iyon varlığında olduğundan çok daha azdır. Monoanyon radikal türler ve ferrosenin piklerinde değişim gözlenmemiştir.

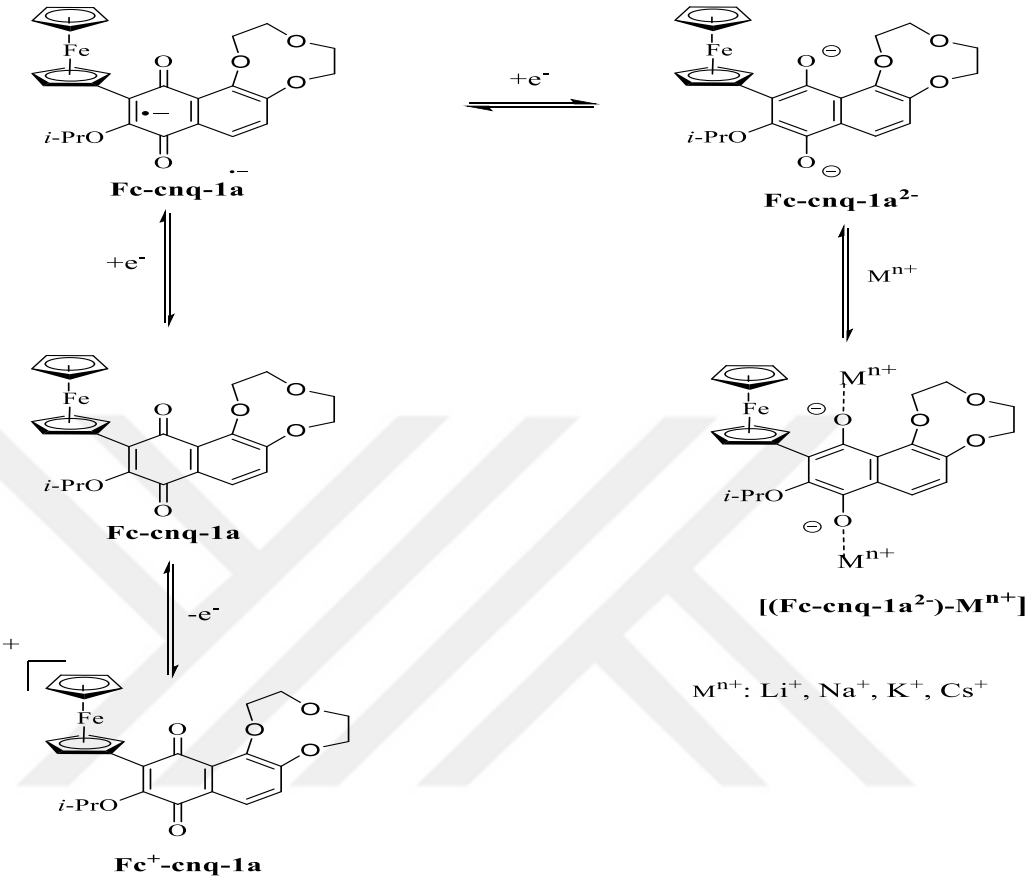


Şekil 3.31 : DMF çözücü ortamında artan Cs^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) **Fc–cnq–1a** molekülünün döngülü voltamogramı.



Şekil 3.32 : DMF çözücü ortamında artan Cs^+ iyon miktarı için (0–2,0 ekivalent) ve **Fc–cnq–1b** molekülünün döngülü voltamogramı.

Fc–cnq–1a bileşiği için elektrokimyasal proseslerin temsili mekanizması ve DMF çözücü ortamında dianyon tür **Fc–cnq–1a^{2-}** ve alkali metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+) arasındaki iyon çifti oluşumu Şekil 3.33'te verilmiştir.



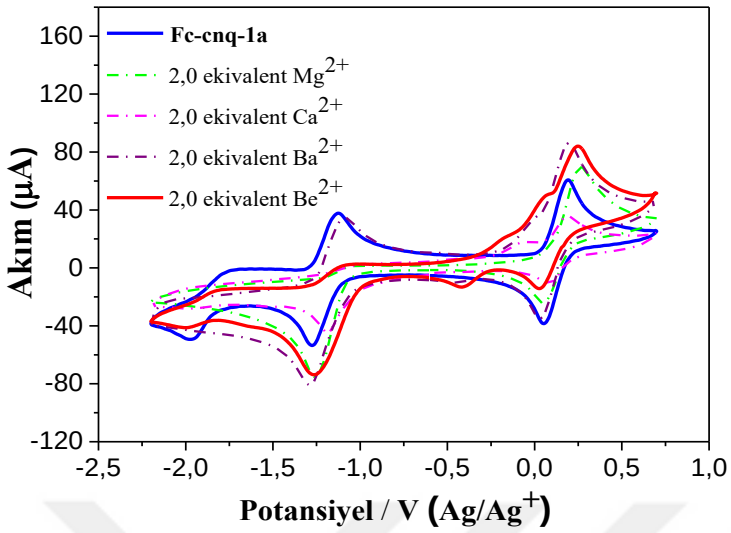
Şekil 3.33 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme mekanizması ve dianyon **Fc–cnq–1a^{2-}** ile alkali metal iyonları (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+) arasındaki iyon çifti oluşumu.

Fc–cnq–1a molekülü bir elektron alarak semikinon radikal türüne **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** , daha sonra bir elektron daha alarak **Fc–cnq–1a^{2-}** dianyon türüne dönüşür. Dianyonik tür ortamdaki M^+ iyonları (Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+) ile negatif yüklü oksijen atomları üzerinden zayıf bir etkileşime girer. Bu mekanizma **Fc–cnq–1b** karşılaştırma molekülü için de geçerlidir.

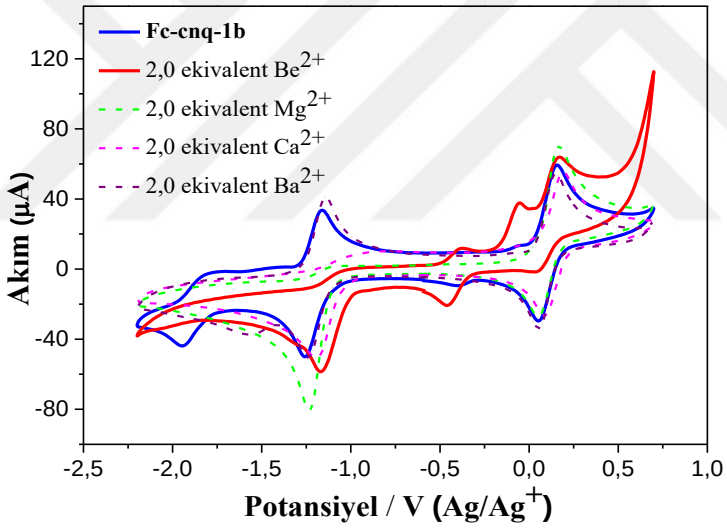
3.5.2 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin 2 A grubu metalleri ile etkileşiminin elektrokimyasal olarak incelenmesi

Şekil 3.34 ve Şekil 3.35' te **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin DMF ortamında 2 ekivalent toprak alkali metal (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) perkloratları ile voltametrik

titrasyonları sonucu meydana gelen değişimleri gösteren döngülü voltamogramları verilmiştir.



Şekil 3.34 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün 2,0 ekivalent toprak alkali metal iyonları varlığında döngülü voltamogramı.



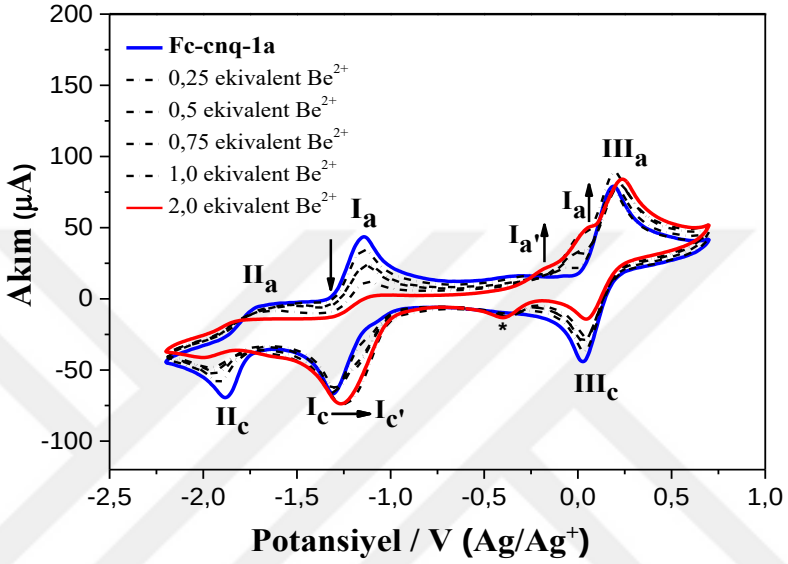
Şekil 3.35 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün 2,0 ekivalent toprak alkali metal iyonları varlığında döngülü voltamogramı.

CV'de görüldüğü gibi, **Fc–cnq–1a** ve model molekül **Fc–cnq–1b**'de 2 ekivalent toprak alkali iyonları varlığında, alkali metal iyonlara göre daha güçlü iyon çifti oluşumu etkisi gözlenmiştir.

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin 2 ekivalent Ba^{2+} iyonları varlığındaki CV'si, alkali metal iyonları varlığındaki döngülü voltamogramlara benzemektedir. Fakat Ba^{2+} varlığında dianyonik türlerin kararsızlığından dolayı bu yapıya ait olan dinanyonik pikler gözlenmemiştir. Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için voltametrik değişimlerde bazı benzerlikler olduğu halde; özellikle Be^{2+} iyonu çalışılan metal katyonları içinde; **Fc–**

cnq–1a^{2-} veya Fc–cnq–1b^{2-} bileşikleri ile en güçlü etkileşimi yapmıştır. Çünkü Be^{2+} iyonu, iyon-çifti oluşumu için en yüksek reaktiviteye sahiptir.

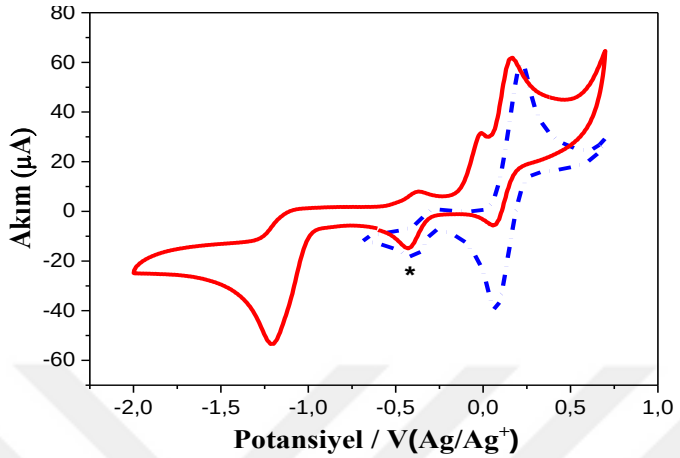
Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** bileşiğinin artan Be^{2+} (0–2,0 ekivalent) iyonu varlığında voltametrik değişimleri Şekil 3.36, Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de verilmiştir. 2 ekivalent Be^{2+} varlığındaki **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin CV'leri kırmızı çizgi ile gösterilen voltamogramlardır.



Şekil 3.36 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) döngülü voltamogramı.

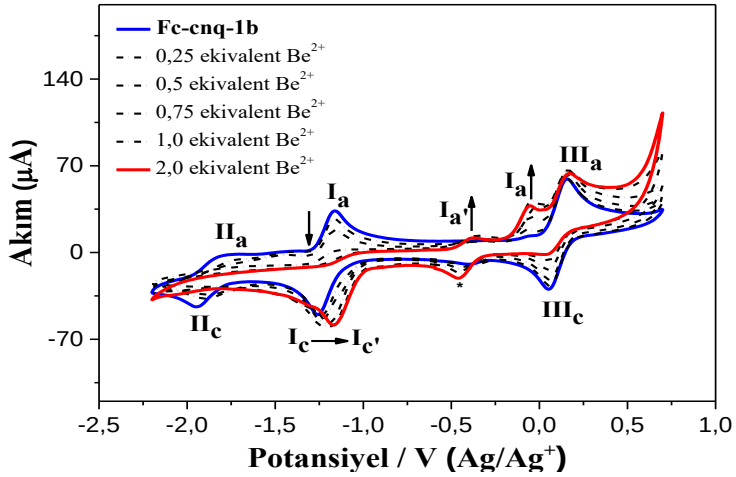
Şekil 3.36' da anodik ve katodik piklerin Be^{2+} varlığında 1. indirgenme prosesi için **Ic** ve **Ia**, 2. indirgenme prosesi için **IIc** ve **IIa**, yükseltgenme prosesi için **IIIc** ve **IIIa** pikleri gösterilmiştir. **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Be^{2+} iyonu miktarı ile CV'de önemli değişimler meydana geldiği görülmektedir. **Fc–cnq–1a** molekülünün 2. indirgenmesine ait dianyonik türlerin pikleri (IIc ve IIa) kaybolmuştur. Bu açık bir biçimde gösteriyor ki, **Fc–cnq–1a^{2-}** indirgenmiş ürün Be^{2+} iyon varlığında kararsızdır. Şekil 3.36'da ve mekanizmanın gösterildiği Şekil 3.39' da **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** (Ic), katodik pik potansiyeli Be^{2+} iyonu yokken E_{pc} = -1,31 V' ta gözlenmiştir. Monoanyonik türler **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ (Ic)** ve Be^{2+} iyonu arasında oluşan ürün **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}]** (Ic') iyon-çifti etkisinden dolayı oluşmuştur. Pik potansiyeli Be^{2+} iyonu varlığında anodik olarak -1,250 V' a kaymıştır. **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** (Ia) radikal monoanyonun anodik pik akımı artan Be^{2+} miktarına bağlı olarak derece derece azalmıştır ve – 0,191 V' ta yeni anodik pik (Ia'), 0,0510 V' ta (Ia) **[(Fc–cnq–1a)$^{\bullet-}$–Cl]** ve **Fc–cnq–1a** ürünleri ortaya çıkmıştır. Tersinmez, yükseltgenmiş ferrosenyum türünün potansiyeli **Fc$^+$–cnq–1a** $E^{(Fc)}_{pa}$ =

0,224 V' tur. Sonuç olarak; azalan katodik pik (IIIc) ve -0,453 V' ta ortaya çıkan * ile gösterilen yeni katodik pik daha dar aralıkta 0,4 V ile 0,7 V arasında tarama yapıldığında da mavi kesik çizgili voltamogramda görüldüğü gibi gözlenmiştir. Bu davranış ferrosen kaynaklıdır (Şekil 3.37).



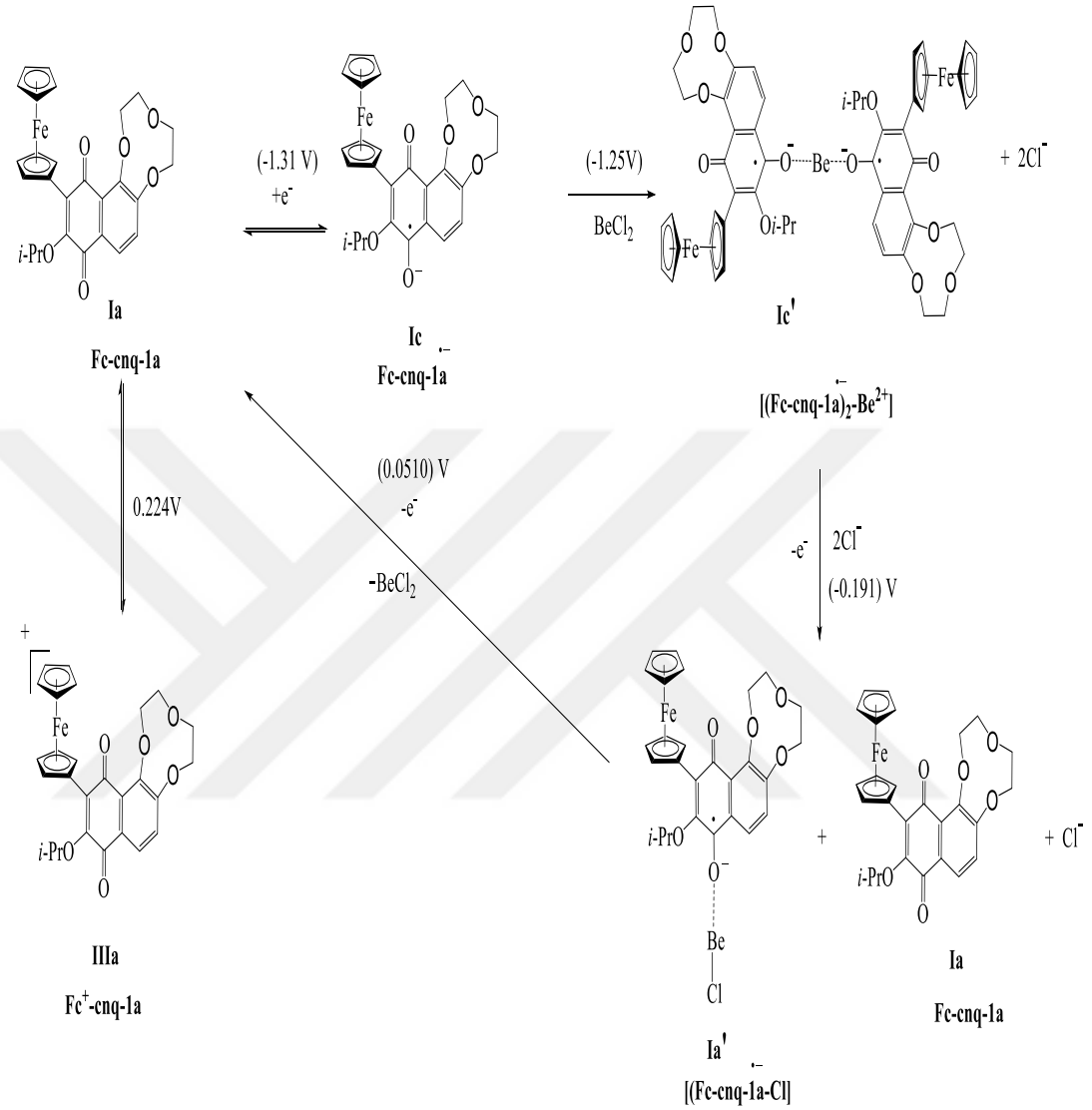
Şekil 3.37 : Fc–cnq–1a molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) uzun ve dar aralıklı taramada alınan voltamogramların kıyaslanması.

Şekil 3.38'de **Fc–cnq–1b** molekülü aynı koşullarda, benzer elektrokimyasal davranışlar göstermiştir. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin 1. indirgenme prosesi için maksimum anodik kayma (Ic'), 1A alkali ve 2A toprak alkali metalleri arasında en çok Be^{2+} iyonunda gözlenmiştir. Bu da Be^{2+} iyonunun iyon çifti oluşumu için, en yüksek reaktiviteye sahip olduğunu doğrulamıştır. Bu sonuçlar; alkali ve toprak alkali metaller arasında Be^{2+} iyonunun, indirgenmiş monoanyon türler ile Be^{2+} iyonu arasında güçlü iyon çifti oluşumuna dayanan voltametrik titrasyon tekniği ile seçici olarak tayin edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 3.38 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Be^{2+} iyon miktarı ile değişen (0-2,0 ekivalent) döngülü voltamogramı.

Be^{2+} iyonu ile elektrokimyasal olarak indirgenmiş **Fc–cnq–1a** molekülünün türleri arasındaki iyon çifti oluşumunun elektrokimyasal mekanizması, Şekil 3.39'da açıklanmıştır.

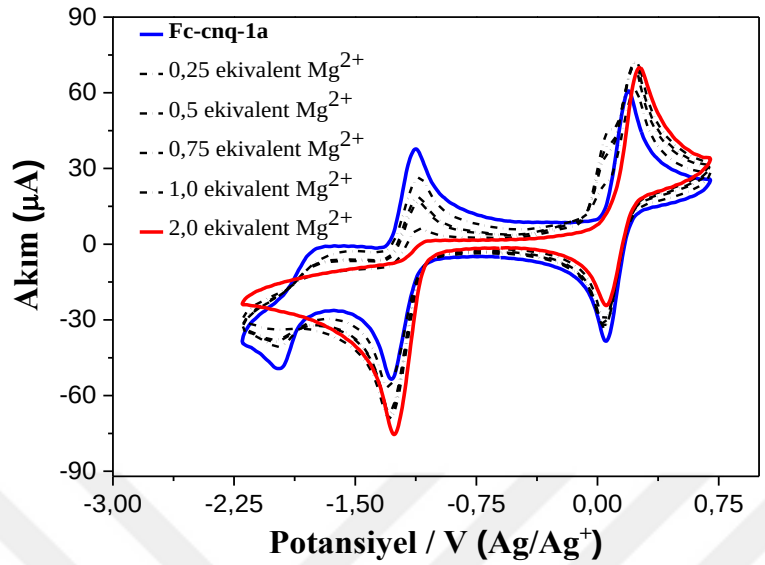


Şekil 3.39 : Fc–cnq–1a molekülünün elektrokimyasal olarak indirgenmiş tür ve Be^{2+} iyon arasındaki iyon çifti oluşumunun elektrokimyasal mekanizması.

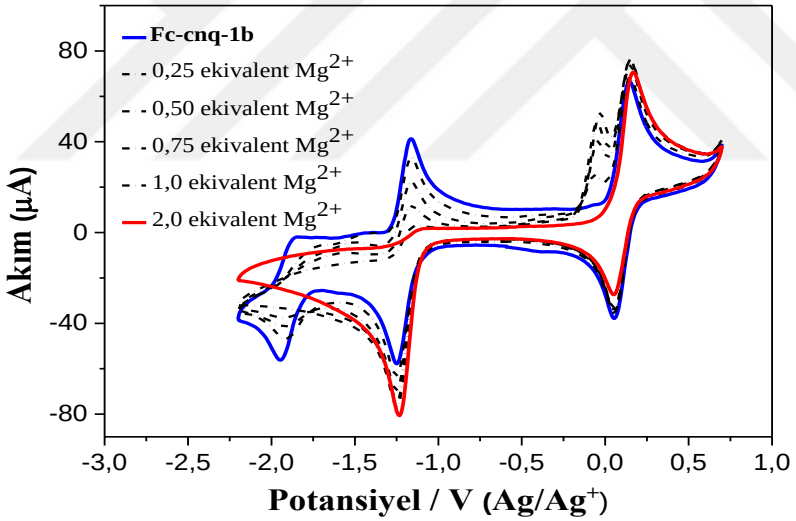
Fc–cnq–1a molekülü bir elektron alarak semikinon radikal türe (Ic) dönüşmektedir. Ortama $BeCl_2$ tuzu eklendikçe; monoanyonik türler **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** (Ic) ve Be^{2+} iyonu arasında iyon-çifti etkisinden dolayı **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}] (Ic')** oluşmuştur. **[(Fc–cnq–1a)$^{\bullet-}$–Cl]** (Ia') ve **Fc–cnq–1a** (Ia) ürünleri ortaya çıkmıştır. Bu mekanizma; **Fc–cnq–1b** molekülü için de uygundur.

Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de ortama yavaş yavaş Mg^{2+} iyonu eklendikçe **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiğinin elektrokimyasal olarak indirgenmiş türlerinde benzer değişimler gözlenmiştir. Be^{2+} varlığında olduğu gibi, dianyonik türlerin **Fc–cnq–1a^{2-}**

ve **Fc–cnq–1b**$^{2-}$ pikleri kaybolmuştur. Monoanyonik radikal türün **Fc–cnq–1a**$^{\bullet-}$ ve **Fc–cnq–1b**$^{\bullet-}$ katodik pik potansiyelinde bir kayma meydana gelmemiştir.



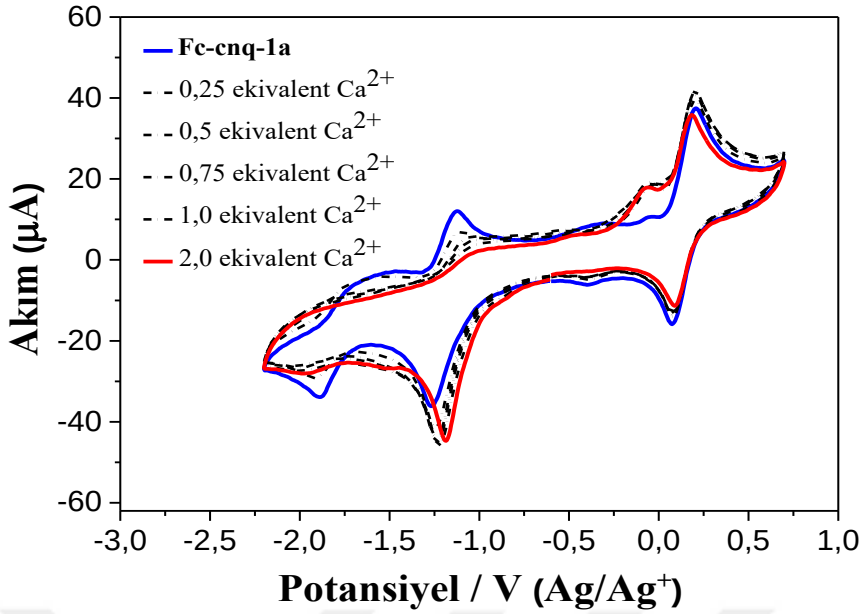
Şekil 3.40 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Mg^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarı ile değişen döngülü voltamogramı.



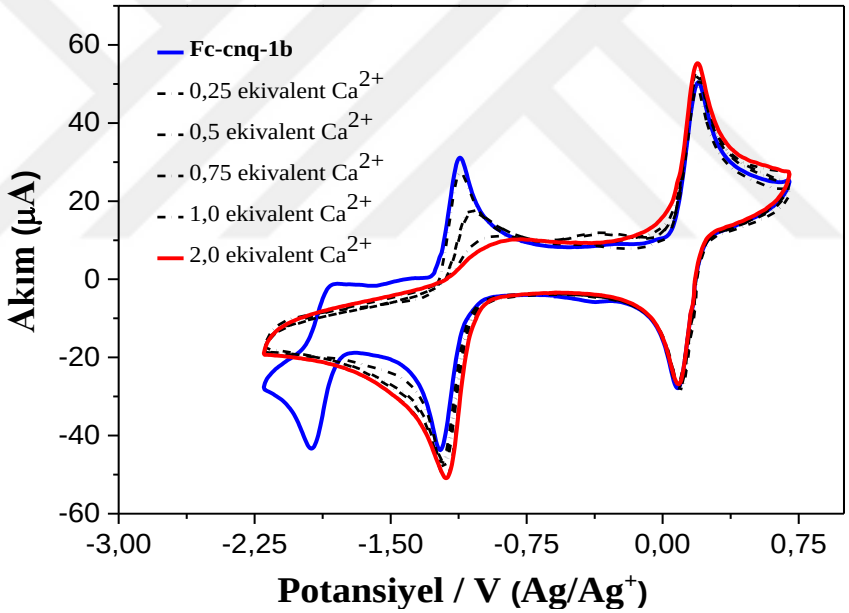
Şekil 3.41 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Mg^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarı ile değişen döngülü voltamogramı.

Monoanyonik radikal türlerin anodik pik akımları; Mg^{2+} iyonunu her eklemede akım azalmıştır. Ferrosenin pik potansiyellerinde ise değişim olmamıştır. Ferrosenin anodik pikinin yanında 0,0630 V' ta Be^{2+} varlığında olduğu gibi **Ia** piki oluşmuştur.

Şekil 3.42 ve Şekil 3.43'te **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin Ca^{2+} iyonu varlığında meydana gelen değişimler gözlenmiştir. Be^{2+} ve Mg^{2+} varlığında olduğu gibi dianyonik türlerin piki kaybolmuştur.



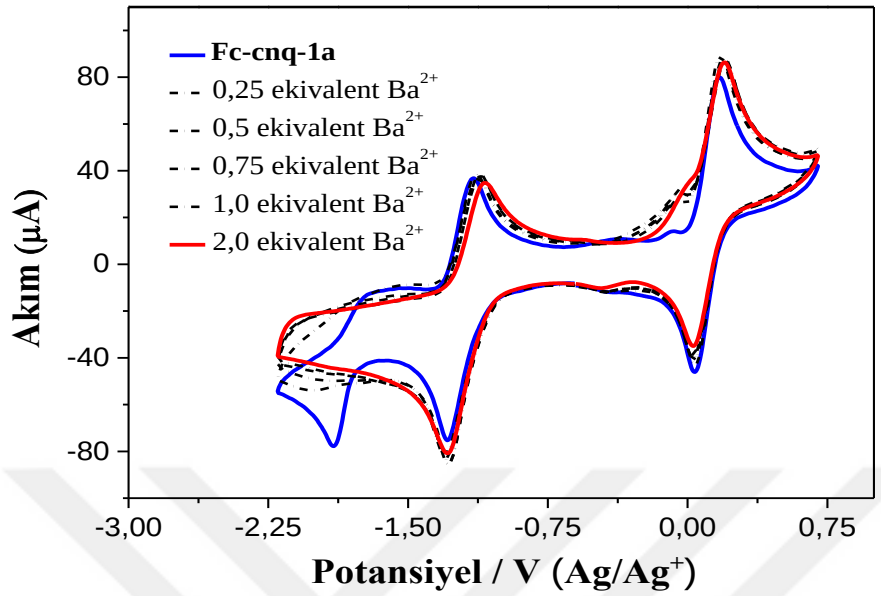
Şekil 3.42 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Ca^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı.



Şekil 3.43 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Ca^{2+} iyon (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı.

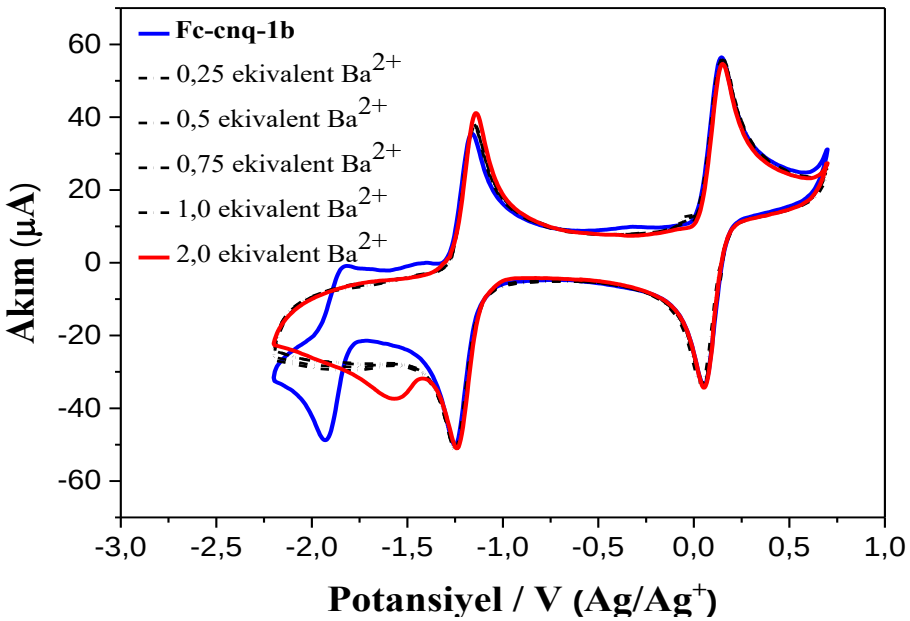
Monoanyonik türlerin ortama yavaş yavaş eklenen Ca^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucu anodik pik akımlarında kademeli olarak azalma meydana gelmiştir. Ferrosen piki üzerinde bir değişim olmamış, **Fc–cnq–1a**'nın ferrosen anodik pikinin yanında -0,0643 V'ta **Ia** piki gözlenmiştir. Görüldüğü üzere **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** bileşiklerinin elektrokimyasal davranışı Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları varlığında benzerdir. Şekil 3.44'te ortama Ba^{2+} iyonu eklendikçe **Fc–cnq–1a** bileşiğinin elektrokimyasal olarak indirgenmiş türlerinde değişimler gözlenmiştir. Be^{2+} varlığında olduğu gibi

dianyonik türün piki kaybolmuştur ve ferrosen pikinde değişim gözlenmemiştir. Ancak ferrosen anodik pikinin yanında -0,035 V' ta yeni bir pik gözlenmiştir.



Şekil 3.44 : DMF çözücü ortamı içinde **Fc–cnq–1a** molekülünün artan Ba^{2+} iyonu (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı.

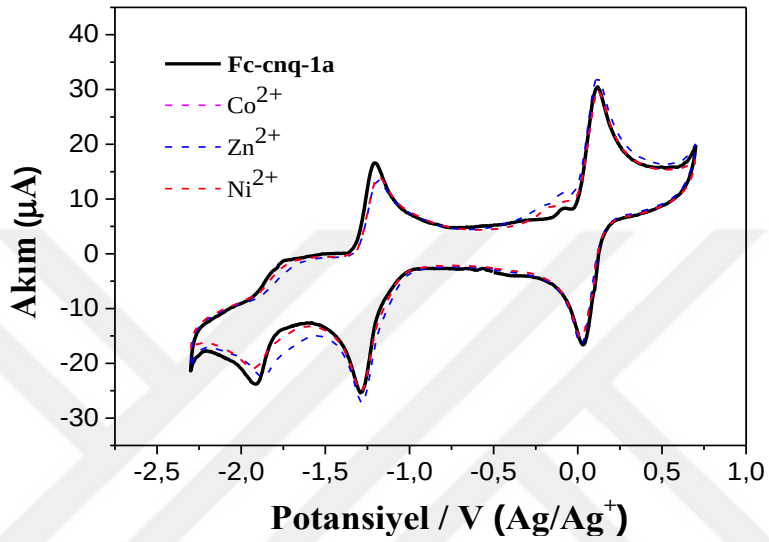
Şekil 3.45'te **Fc–cnq–1b** bileşiğinin Ba^{2+} iyonu varlığında; elektrokimyasal olarak indirgenmiş türlerde değişimler gözlenmiştir. Son eklemede yeni bir pik oluşumu (-1,56 V'ta) gözlenmiştir. Monoanyon radikal ve ferrosen pikinde değişim gözlenmemiştir.



Şekil 3.45 : DMF çözücü ortamı içinde **Fc–cnq–1b** molekülünün artan Ba^{2+} iyonu (0–2,0 ekivalent) miktarına göre döngülü voltamogramı.

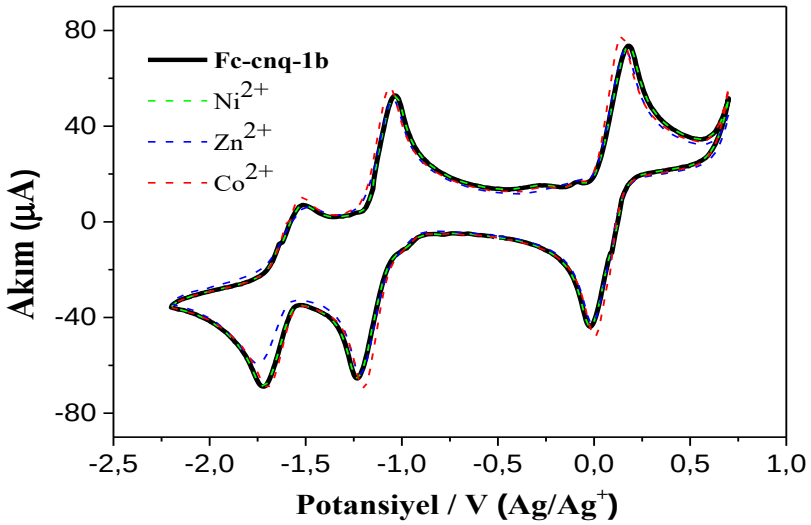
3.5.3 Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b moleküllerinin çeşitli geçiş metalleri ile elektrokimyasal etkileşimi

Bu kısımda bazı geçiş metallerinin **Fc–cnq–1a ve Fcnq-1b** bileşikleri üzerinde voltametrik cevabına bakılmıştır. Şekil 3.46' da **Fc–cnq–1a** bileşiği üzerine 3,5 x 10^{-4} M konsantrasyonunda Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} iyonları ilave edilerek voltametrik cevabına bakılmıştır. Önemli bir değişim olmadığı gözükmektedir.



Şekil 3.46 : Fc–cnq–1a molekülünün çeşitli geçiş metallerinin (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} (3,5 x 10^{-4} M)) etkileşimi sonucu gerçekleşen döngülü voltamogramları.

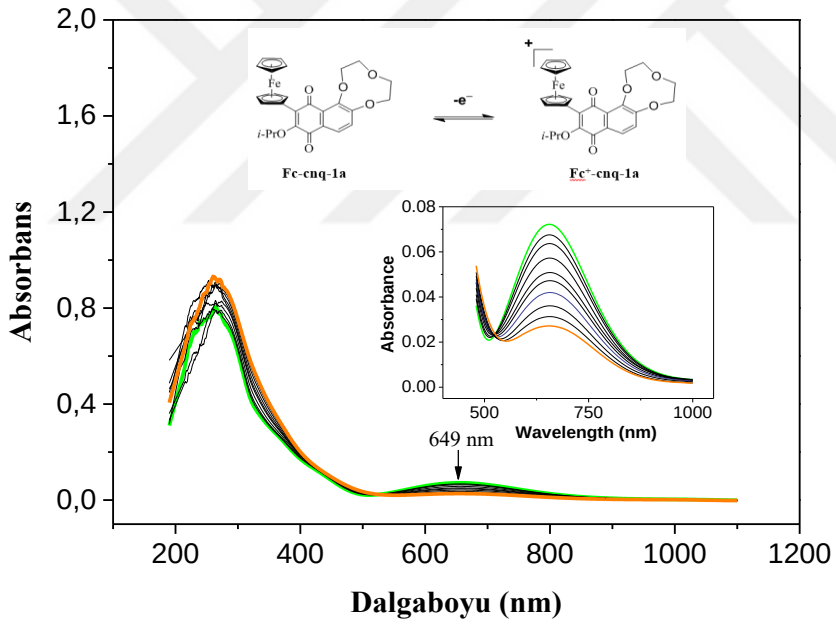
Şekil 3.47'de **Fc–cnq–1b** bileşiği üzerine sırasıyla; 3,5 x 10^{-4} M konsantrasyonunda ve Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} iyonları ilave edilmiştir. Görüldüğü gibi; çalışılan metal iyonları ile ligand arasında önemli bir etkileşim meydana gelmemiştir.



Şekil 3.47 : Fc–cnq–1b molekülünün çeşitli geçiş metallerinin (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} (3,5 x 10^{-4} M)) ile etkileşimi sonucu gerçekleşen döngülü voltamogramları.

3.5.4 Fc–cnq–1a bileşiğinin *eş zamanlı* - spektroelektrokimyasal çalışmaları

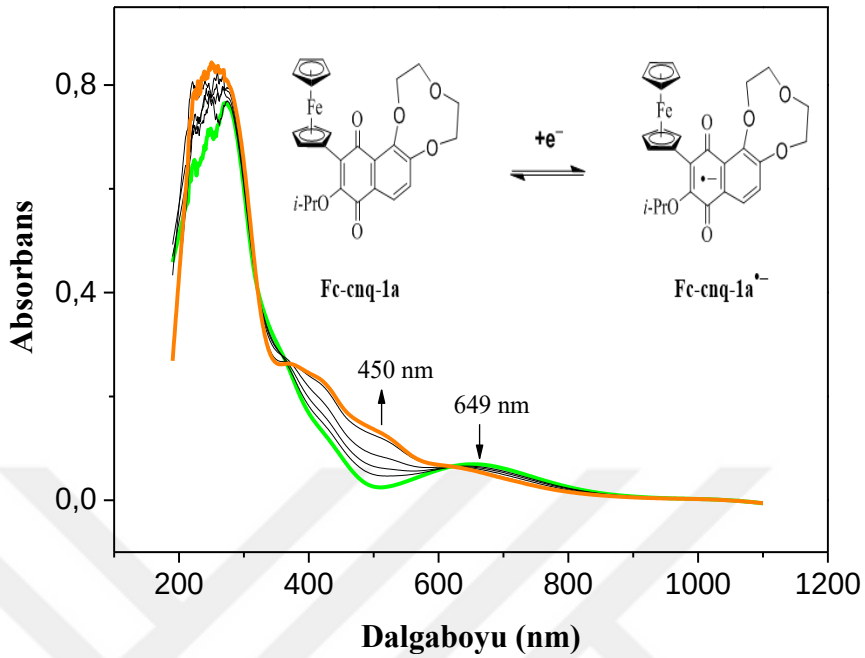
Be^{2+} iyonu ve **Fc–cnq–1a** molekülünün elektrokimyasal olarak indirgenmiş türleri arasındaki iyon çiftlenme etkileşimini doğrulamak için *eş zamanlı* spektroelektrokimyasal deneyi **Fc–cnq–1a** molekülü üzerinde ince tabaka hücresinde yapılmıştır [13,18–20,27]. Bu deney, **Fc–cnq–1a** molekülünde Be^{2+} iyonu eklenmeden önce ve eklendikten sonra monoanyon **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** ve iyon çiftlenme kompleksi **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}]** arasındaki UV-Vis spektrumunu karşılaştırmak için gerçekleştirilmiştir. **Fc–cnq–1a**'nın döngülü voltamogramlarından *eş zamanlı*-spektroelektrokimyasal reaksiyonlarda uygulanacak uygun potansiyeller bulunmuştur [54]. 0,2 M *n*-Bu_4NClO_4 destek elektrolit içeren DMF çözücü ortamında yükseltgenme potansiyeli E_{app} = 0,700 V, 1. indirgenme potansiyeli E_{app} = -1,75 V olarak belirlenmiştir. **Fc–cnq–1a** molekülünün yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerinin UV-Vis' deki spektral değişimleri Şekil 3.48 ve Şekil 3.49'da gösterilmiştir.



Şekil 3.48 : **Fc–cnq–1a** bileşiğinin ferrosenyum katyonu oluşurken, zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri.

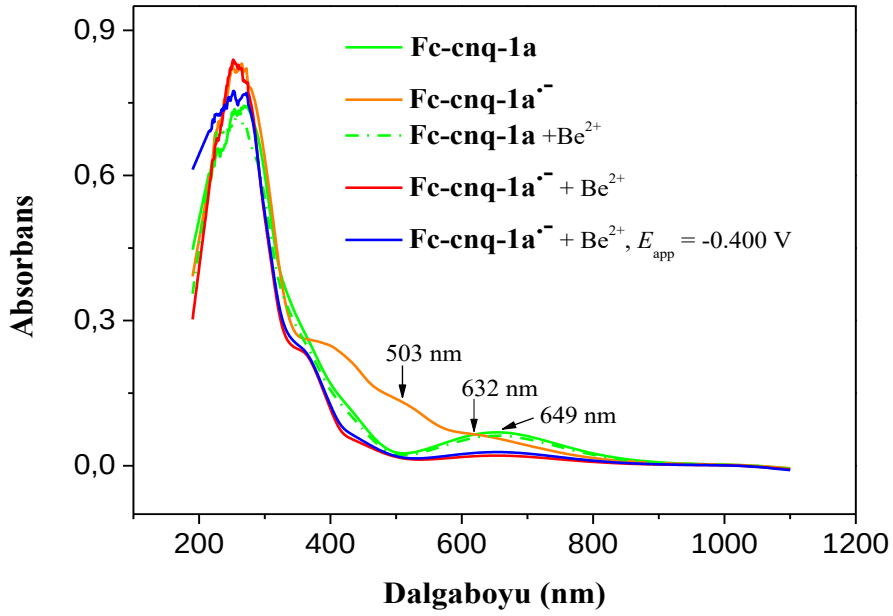
Şekil 3.48'de **Fc–cnq–1a** bileşiğinin ferrosenyum katyonu oluşurken, zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri verilmiştir. İç şekil; ferrosenyum katyonunun 480 nm–1000 nm aralığında alınan büyütülmüş spektrumudur. [eπ (HOMO–Fc) → eπ* (LUMO–cnq)] molekül içi yük transfer bandı 649 nm' de gözülmektedir. Potansiyel uygulandıkça Fc → Fc^+' ya dönüşeceğinden 649 nm'deki band şiddeti azalmıştır. Şekil 3.49' da uygulanan 1. indirgenme potansiyeli boyunca 649 nm' deki [eπ (HOMO–Fc)

→ eπ∗ (LUMO–cnq)] molekül içi yük transfer bandı enerji seviyesinin artmasından dolayı daha düşük dalgaboyuna kaymıştır.



Şekil 3.49 : Monoanyon radikal ürününün oluşumu sırasında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri.

Yükseltgenmiş ve indirgenmiş ürünlerin spektrumu, ferrosenyum **Fc⁺–cnq–1a** ve semikinon radikal anyon **Fc–cnq–1a•⁻** için daha önceden tanımlanmış ferrosen-benzokinon /naftakinon sistemleri ile uyumlu karakteristik görüş sunmuştur [10,13].



Şekil 3.50 : Fc–cnq–1a bileşiğinin Be^{2+} iyonu varlığında zamana bağlı UV-Vis spektral değişimleri (E_{app} = –1,75 V).

DMF çözeltisi içinde, aşırı Be^{2+} iyonu varlığında **Fc–cnq–1a** molekülünün E_{app}= –1,75 V'ta 1. indirgenme prosesi boyunca zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimlerini kaydettiğimizde; Be^{2+} iyonu varlığında indirgenmiş ürünün **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}]** (kırmızı sürekli çizgi) spektrumu ile ortamda ortamda Be^{2+} iyonu olmadığında indirgenmiş formun **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** spektrumları kıyaslandığında (turuncu sürekli çizgi) absorbans değerinde dikkat çekici değişimler gözlenmiştir. Ek olarak; **Fc–cnq–1a** (yeşil çizgi) molekülünün orijinal spektrumu, spektroelektrokimyasal zaman skalası boyunca geri yükseltgenme işlemi (E_{app} = –0,400 V) ile oluşan spektrumla çakışmamıştır (Şekil 3.50).

Bu sonuçlar; **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** semikinon radikal anyon ve Be^{2+} iyonu arasındaki deney boyunca kararlı kalmayan iyon çifti oluşumu etkileşimini **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}]** tamamen doğrulamıştır.

3.6 Fc–cnq–1a, Fc–cnq–1b ve Fc–cnq–1c Bileşikleri İçin Sensör Çalışmaları

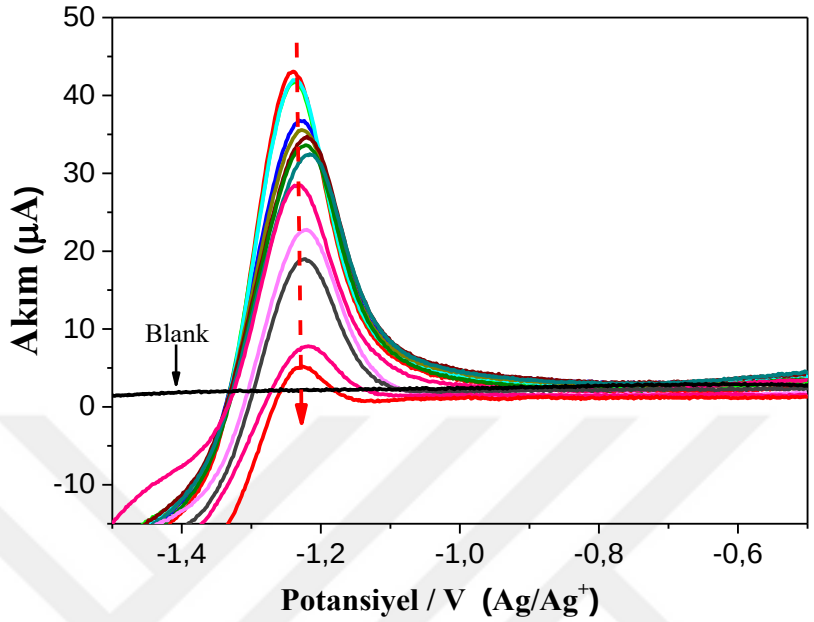
Ferrosenil naftakinon benzo-9-taç-3 **(Fc–cnq–1a)** ve taç-eter grubu içermeyen ferrosenil naftakinon bileşiklerinin **(Fc–cnq–1b ve Fc–cnq–1c)** elektrokimyasal davranışları SWV yöntemi ile incelenmiştir. **Fc–cnq–1a** veya **Fc–cnq–1b/Fc–cnq–1c**' nin elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikalleri ve Be^{2+} arasındaki güçlü iyon çifti oluşumu reaksiyonuna dayalı olarak, analizleri yapılan çeşitli metal iyonları arasında Be^{2+} iyonunu seçici olarak algılayabildiğini göstermiştir. Birinci indirgenme prosesi için **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$**, **Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$** ve **Fc–cnq–1c$^{\bullet-}$** 'nin anodik akımı, artan miktarda Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak kademeli olarak azalmıştır. Bundan dolayı hassasiyet çalışması yapılırken birinci indirgenme anodik piki üzerinde çalışılmıştır ve Be^{2+}'ye hassasiyetini göstermek için; 0,2 M TBAP ve DMF çözücü ortamında kare dalga voltametri (SWV) yöntemi ile yavaş yavaş (2'şer μL) ilave edilen Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} metal katyonlarının ligand üzerindeki etkisi gözlenmiştir.

3.6.1 Ferrosenil naftakinon benzo-9-taç-3 bileşiğinin (Fc–cnq–1a) sensör çalışmaları

3.6.1.1 Fc–cnq–1a bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi

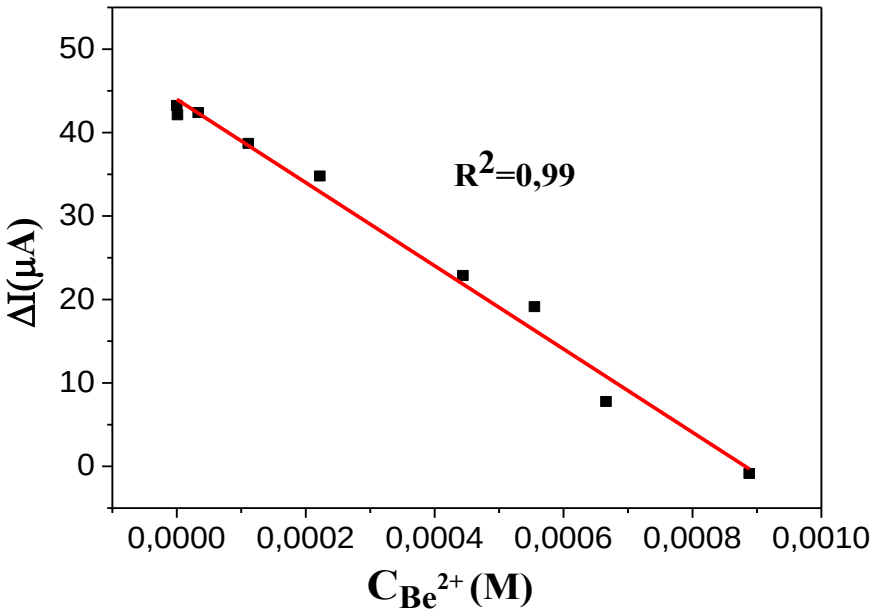
Şekil 3.51' de görülebileceği gibi, radikal monoanyon **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** ya karşılık gelen

birinci anodik pik akımı, artan Be^{2+} miktarına bağlı olarak derece derece azalmıştır. Akım için ΔIa (1.indirgenme anodik pikinin akımından, kör çözeltinin akımı çıkarılarak elde edilen değer) ve [Be^{2+}] iyonunun grafiği Şekil 3.52'de gösterilmiştir.



Şekil 3.51 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2.5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimleri.

SWV tekniği ile Be^{2+} iyonu analiz edilmiştir ve bu ölçümler için parametreleri 0,01 s için pulsun yüksekliği/ genişliği oranı (PH/PW) : 0,025 V, adım yüksekliği: 2,00 mV, tarama hızı: 0,100 V s^{-1} 'dir. . **Fc–cnq–1a** sensörünün doğrusal aralığı 1,1 × 10^{-6} M-8,8 × 10^{-4} M aralığında bulunmuştur.



Şekil 3.52 : Fc–cnq–1a molekülünün SWV için [Be^{2+}] karşı ΔIa grafiği.

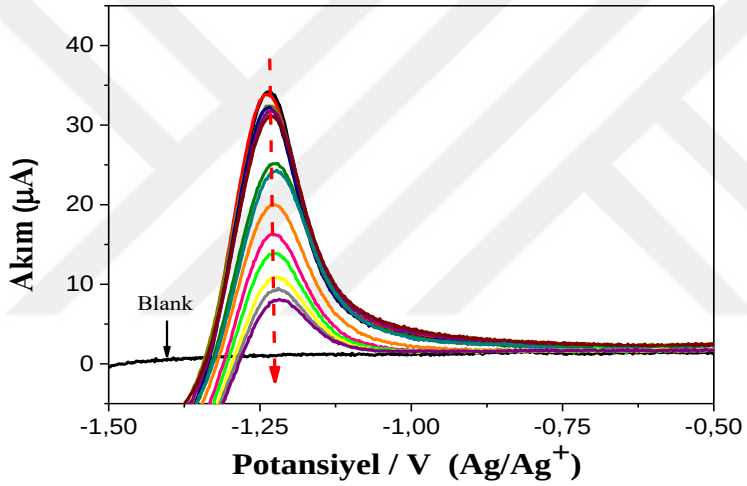
Be^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,986 ile y = -49876x + 44,0' dır. Gözlenebilme sınırı (LOD) şu şekilde hesaplanmıştır [85,179–182].

$$\boldsymbol{LOD = 3\alpha / eğim} \quad (3.1)$$

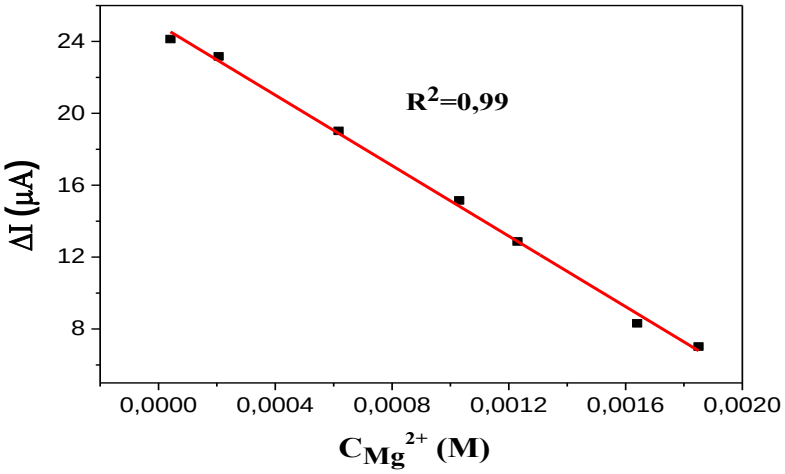
α: standart sapma Aynı şartlarda; standart sapma ligand çözeltisinin 10 kez SWV voltamogramının alınması ile hesaplanmıştır ve 0,00634 bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD) 3,9 × 10^{-7} M (3,6 ppb) olarak hesaplanmıştır. Bu değer; Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından bildirilen sudaki kritik Be^{2+} (4 ppb) seviyesinin altındadır.

3.6.1.2 Fc–cnq–1a bileşiğinin Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile etkileşiminin analizleri

Fc-cnq – 1a, aynı deneysel koşullarda Mg^{2+} iyonu (2'şer µL ekleyerek) ile titre edilmiştir.



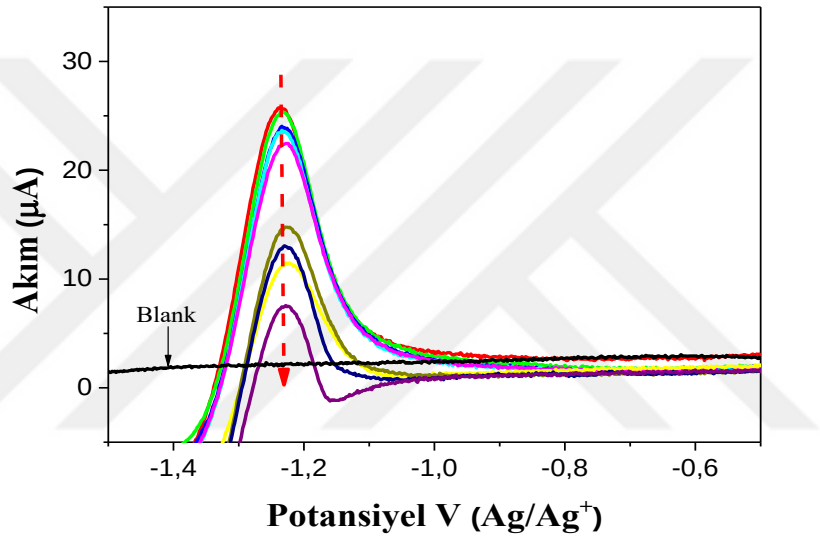
Şekil 3.53 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi.



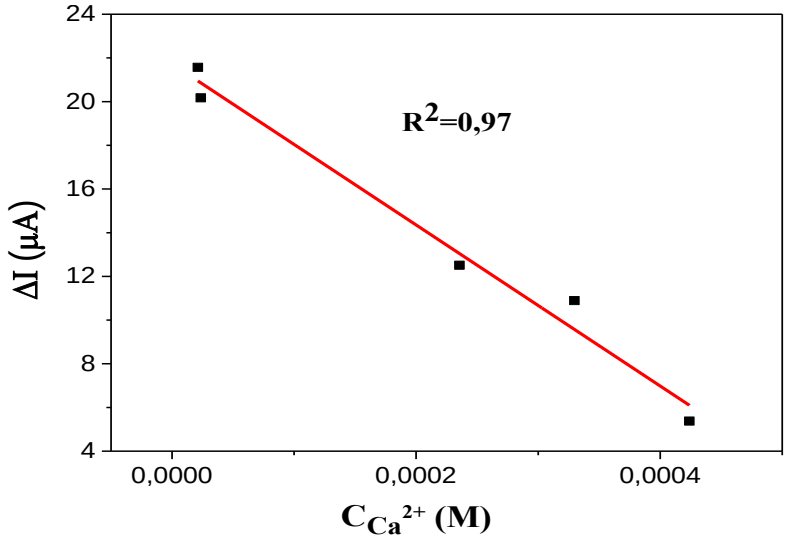
Şekil 3.54 : Fc–cnq–1a molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği.

Şekil 3.53' te görüldüğü gibi, **Fc–cnq–1a**$^{\bullet-}$ 'nın 1. anodik pik akıımı; artan Mg^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak yavaş yavaş azalmıştır ve [Mg^{2+}]' ye karşı ΔIa doğrusal grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.54). Mg^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,997 ile y = -9809,5x + 24,93' tür. Mg^{2+} iyonunun tayini için **Fc–cnq–1a** sensörünün doğrusal aralığı 1,0 × 10^{-5} M – 1,9 × 10^{-3} M olarak bulunmuştur.

Fc-cnq – 1a, aynı deneysel koşullarda Ca^{2+} iyonu (2'şer µL ekleyerek) ile titre edilmiştir. Şekil 3.55' te görüldüğü gibi, **Fc–cnq–1a**$^{\bullet-}$ 'nın 1. anodik pik akıımı; artan Ca^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak yavaş yavaş azalmıştır ve [Ca^{2+}]' ye karşı ΔIa doğrusal grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.56).



Şekil 3.55 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1a** molekülünün Ca^{2+} **(b)** iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi.



Şekil 3.56 : Fc–cnq–1a molekülünün Cs^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Ca^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği.

Ca^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,975 ile y = -36861,4x + 21,7' dir. Ca^{2+} iyonunun tayini için **Fc–cnq–1a** sensörünün doğrusal aralığı 2,1 × 10^{-5} M – 4,2 × 10^{-4} M olarak bulunmuştur.

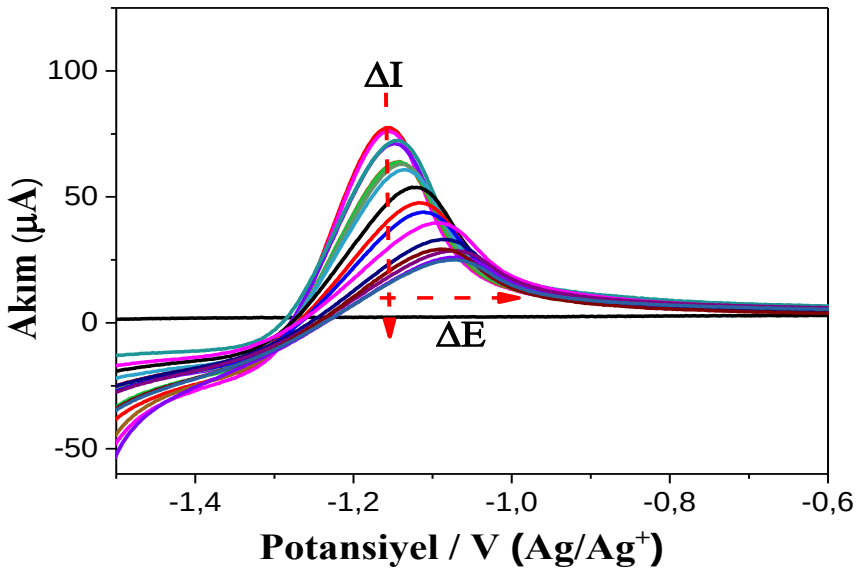
Doğrusal aralıklara bakıldığında; **Fc–cnq–1a'** nın hassasiyet sıralaması şöyledir: **Be^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} .** Bu sonuca bakıldığında; **Fc–cnq–1a** sensörünün Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını seçici olarak elektrokimyasal tanımasının yanı sıra, diğer metal iyonları arasında ultra eser miktarda Be^{2+} için daha hassas performans için kullanılabileceğini göstermektedir.

3.6.2 Taç-eter grubu içermeyen ferrosenil bileşiği Fc–cnq–1b ile ilgili sensör çalışmaları

3.6.2.1 Fc–cnq–1b bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi

Fc–cnq–1b sensörünün Be^{2+}, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları varlığında titrasyon deneyleri SWV tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

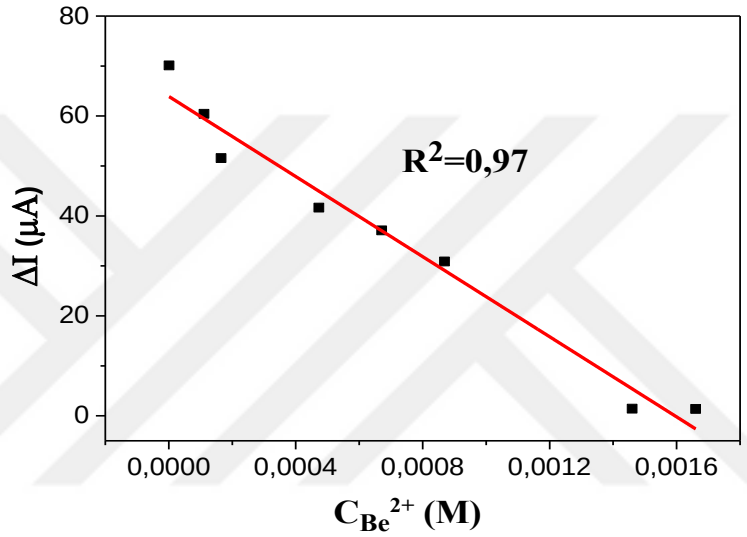
Şekil 3.57'de görüldüğü gibi; **Fc–cnq–1a** sensöründe gözlenen benzer elektrokimyasal cevaplar elde edilmiştir. Ancak **Fc–cnq–1b** sensörüne kademe kademe Be^{2+} iyonu eklendikçe hem akımda azalma, hem de potansiyelinde anodik kayma meydana gelmiştir. Bundan dolayı iki tane doğrusal grafik elde edilmiş olup kıyaslama yapılmıştır.



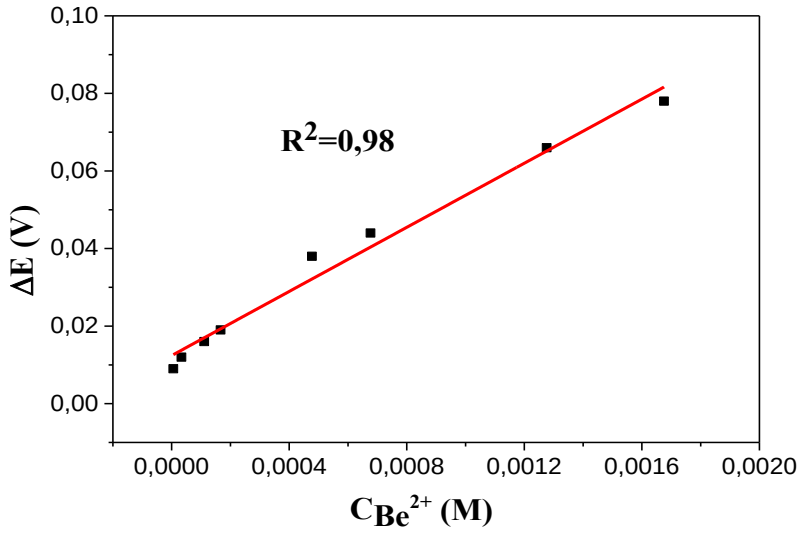
Şekil 3.57 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimleri.

Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$ 'nın birinci indirgenme anodik pikinden farklı olarak, **Fc–cnq–1b**$^{\bullet-}$ radikalinin 1.indirgenme anodik piki artan Be^{2+} konsatrasyonuna bağlı olarak kademeli olarak anodik tarafa kaymıştır (Şekil 3.57).

Şekil 3.58, [Be^{2+}]'ye karşı ΔIa (1.indirgenme anodik pikinin akımından, blank çözeltisinin akımı çıkarılarak elde edilen değer) grafiği ve Şekil 3.59'daki [Be^{2+}]'ye karşı ΔE (1.indirgenme anodik pikinin potansiyelinden blank çözeltisinin potansiyelinin çıkarılması ile elde edilen değer) grafiğinde iki ayrı doğrusal grafik elde edildiği gözükmektedir.



Şekil 3.58 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** ($5,0 \times 10^{-3}$ M) molekülünün Be^{2+} iyonu ($0\text{-}2,5 \times 10^{-3}$ M) ile titre edilmesiyle SWV için [Be^{2+}]'ye karşı ΔIa grafiği.

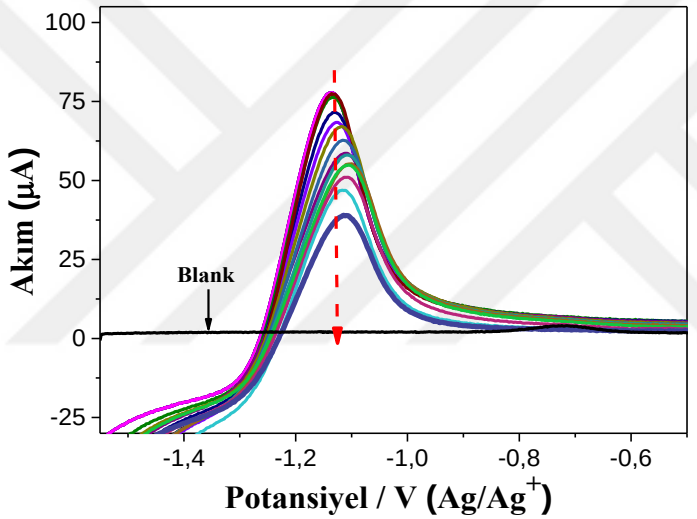


Şekil 3.59 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** ($5,0 \times 10^{-3}$ M) molekülünün Be^{2+} iyonu ($0\text{-}2,5 \times 10^{-3}$ M) ile titre edilmesiyle SWV için [Be^{2+}]'ye karşı $\Delta E^{(1)}$ grafiği.

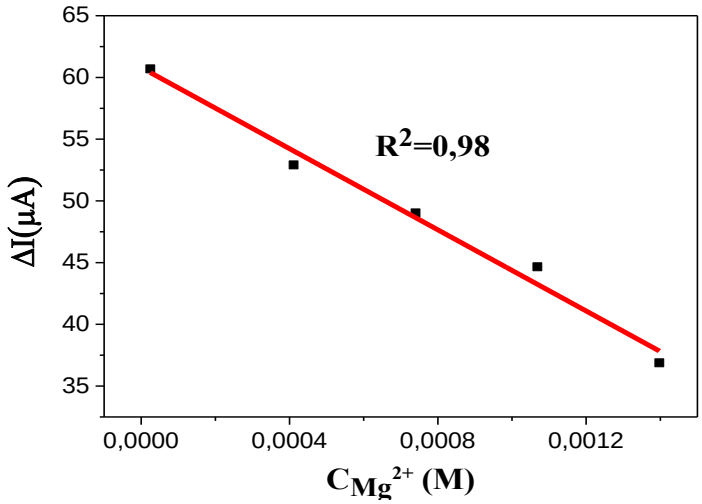
Şekil 3.58'deki grafikten elde edilen **Fc–cnq–1b**'nin Be^{2+} tayini için doğrusal aralığı $1,0 \times 10^{-6}$ M – $1,7 \times 10^{-3}$ M ve gözlenebilme sınırı (LOD) $4,7 \times 10^{-7}$ M (4,5 ppb) olarak bulunmuştur. Be^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,969 ile y = -40081x + 63,9' dur. Şekil 3.59'daki grafik; anodik pik için [Be^{2+}]'ye karşı $\Delta E^{(1)}$ grafiğini göstermektedir. Sensörünün doğrusal aralığı $5,6 \times 10^{-6}$ M – $1,7 \times 10^{-3}$ M' dır ve bu aralık Şekil 3.58'deki [Be^{2+}]' ye karşı ΔIa grafiğinden hesaplanan doğrusal aralığa yakın bulunmuştur.

3.6.2.2 Fc–cnq–1b bileşiğinin Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile etkileşiminin analizleri

Fc-cnq–1b, aynı deneysel koşullarda Mg^{2+} iyonu (2'şer µL ekleyerek) ile titre edilmiştir.



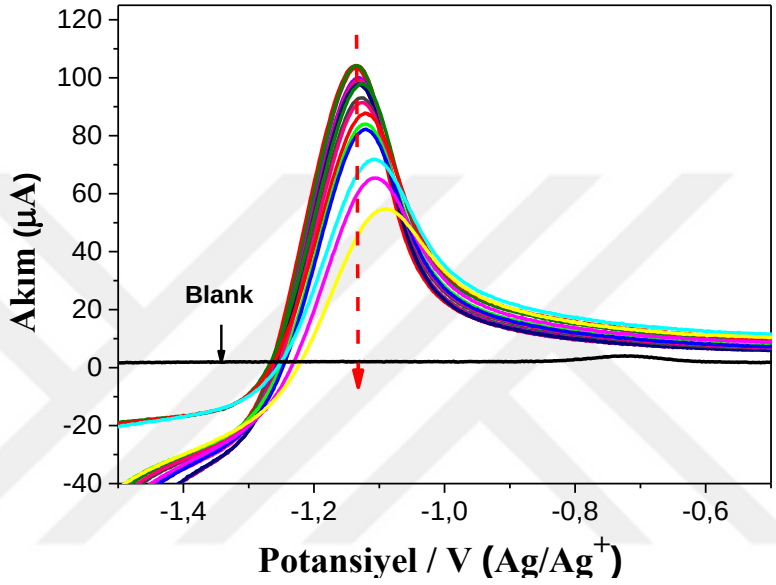
Şekil 3.60 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-$2,0 \times 10^{-3}$ M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi.



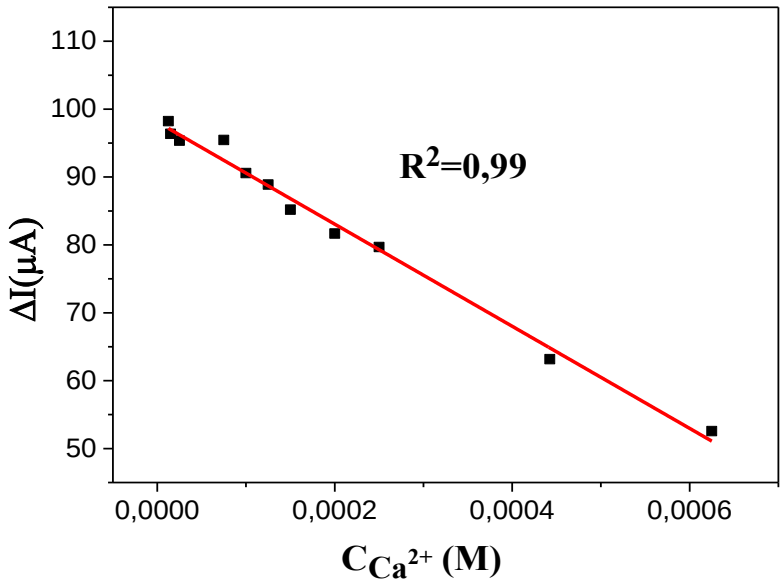
Şekil 3.61 : Fc–cnq–1b molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-$2,0 \times 10^{-3}$ M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}] karşı Δ*I*a grafiği.

Mg^{2+} iyonunun eklenmesi ile potansiyelde herhangi bir kayma gözlenmemiş olup; akım azalması meydana gelmiştir (Şekil 3.60). Bu grafikten elde edilen ΔIa'ya $[Mg^{2+}]$ iyonunun grafiği Şekil 3.61'de verilmiştir.

Fc-cnq–1b, aynı deneysel koşullarda Ca^{2+} iyonu (2'şer μL ekleyerek) ile titre edilmiştir. Ca^{2+} iyonunun eklenmesi ile potansiyelde herhangi bir kayma gözlenmemiş olup; akım azalması meydana gelmiştir (Şekil 3.62). Akım azalmasını kullanarak ΔIa'ya karşı $[Ca^{2+}]$ iyonu grafiği çizilmiştir (Şekil 3.63).



Şekil 3.62 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1b** molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi.



Şekil 3.63 : Fc–cnq–1b molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için $[Ca^{2+}]$ karşı Δ*I*a grafiği.

Fc-cnq–1b sensörünün Mg^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,980 ile y = -16431x + 60,8 ve Ca^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,989 ile y = -75209x + 98,0'dır. Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları için doğrusal aralıkları sırasıyla; 2,5 × 10^{-5} M – 1,4 × 10^{-3} M ve 1,3 × 10^{-6} M – 6,3 × 10^{-4} M'dır. **Fc–cnq–1b** sensörünün hassasiyet sıralaması **Fc–cnq–1a** sensörü ile aynı olup şu şekildedir. Be^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}.

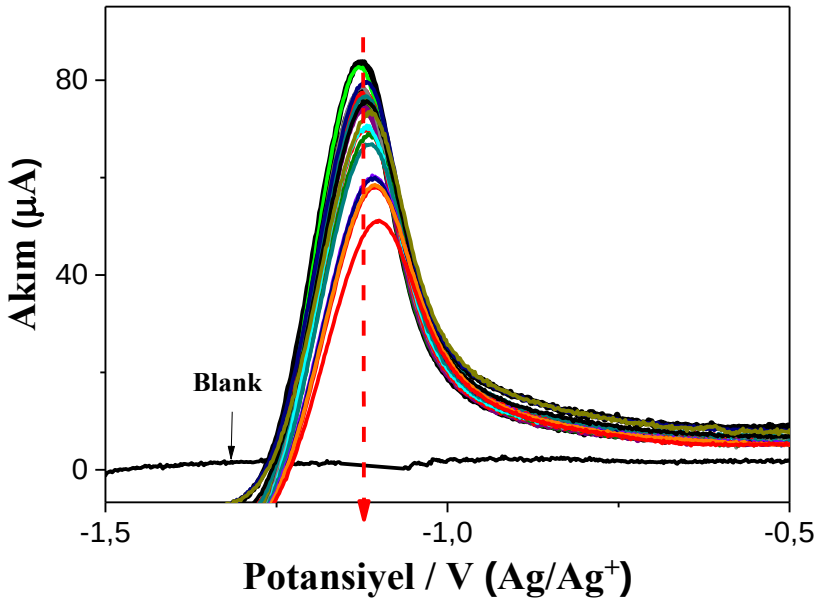
3.6.3 Taç-eter grubu içermeyen dimetoksi grubuna sahip ferrosenil naftakinon bileşiği Fc–cnq–1c ile ilgili sensör çalışmaları

Fc–cnq–1c bileşiğinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Farklı tarama hızları ile döngülü voltamogramları alınmıştır. Sensör konsantrasyonu 5 × 10^{-3} M olarak hazırlanmıştır. Çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,2 M tetra-n-butilamonyum perklorat (TBAP) hazırlanmıştır.

Fc–cnq–1c sensörünün Be^{2+}, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları varlığında titrasyon deneyleri SWV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** sensöründe gözlenen benzer elektrokimyasal cevaplar elde edilmiştir.

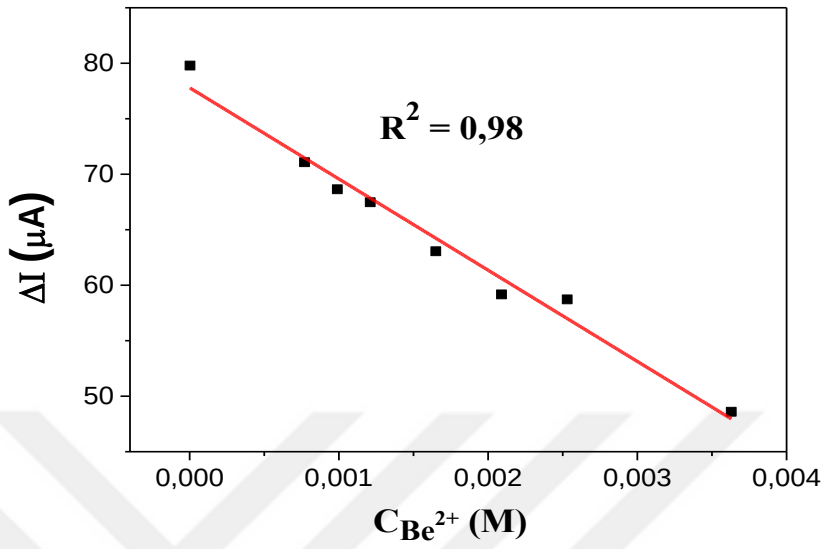
3.6.3.1 Fc–cnq–1c bileşiğinin Be^{2+} iyonu ile etkileşiminin analizi

Şekil 3.63' te görülebileceği gibi, **Fc–cnq–1c**$^{\bullet-}$ radikal monoanyonuna karşılık gelen birinci anodik pik, artan Be^{2+} miktarına bağlı olarak tıpkı **Fc–cnq–1a**$^{\bullet-}$ ve **Fc–cnq–1b**$^{\bullet-}$ radikal monoanyonlarındaki birinci anodik pikler gibi derece derece azalmıştır.



Şekil 3.64 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV değişimi.

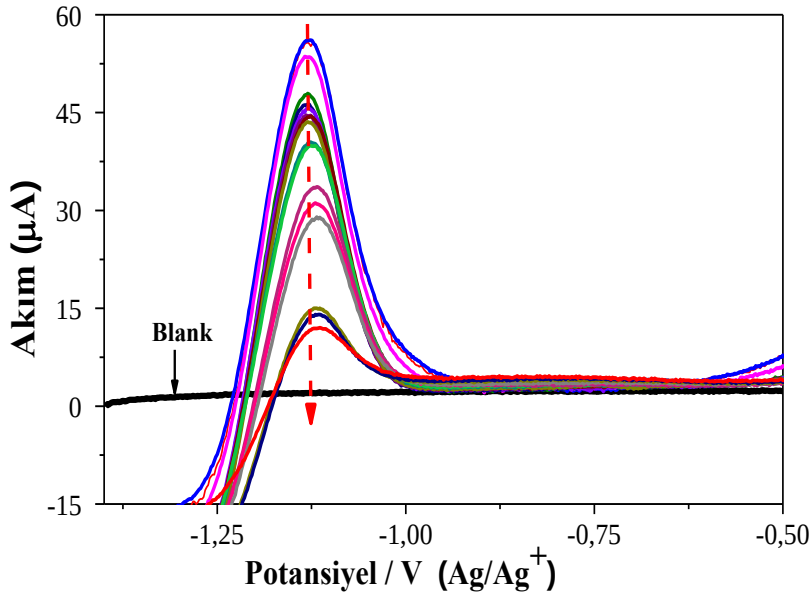
Akım için ΔIa'ya [Be^{2+}] iyonlarının grafiği Şekil 3.65' te verilmiştir. SWV tekniği ile Be^{2+} iyonunu belirlemek için **Fc–cnq–1c** sensörünün doğrusal aralığı 2,2 × 10^{-6} M – 3,6 × 10^{-3} M aralığında bulunmuştur.



Şekil 3.65 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Be^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Be^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği.

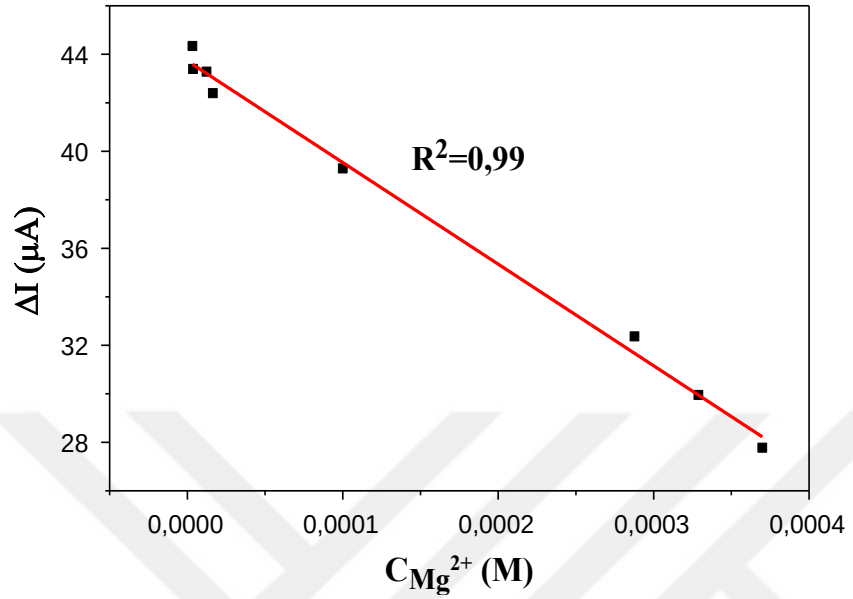
Be^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,986 ile y = -8219x + 77,9' dur. Tayin sınırı LOD, 5,3 × 10^{-7} (5 ppb) değerindedir.

Fc-cnq – 1c, aynı deneysel koşullarda Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları ile titre edilmiştir. Şekil 3.66' da görüldüğü gibi, **Fc–cnq–1c**$^{\bullet-}$'nın 1. anodik piki, artan Mg^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak yavaş yavaş azalmıştır.



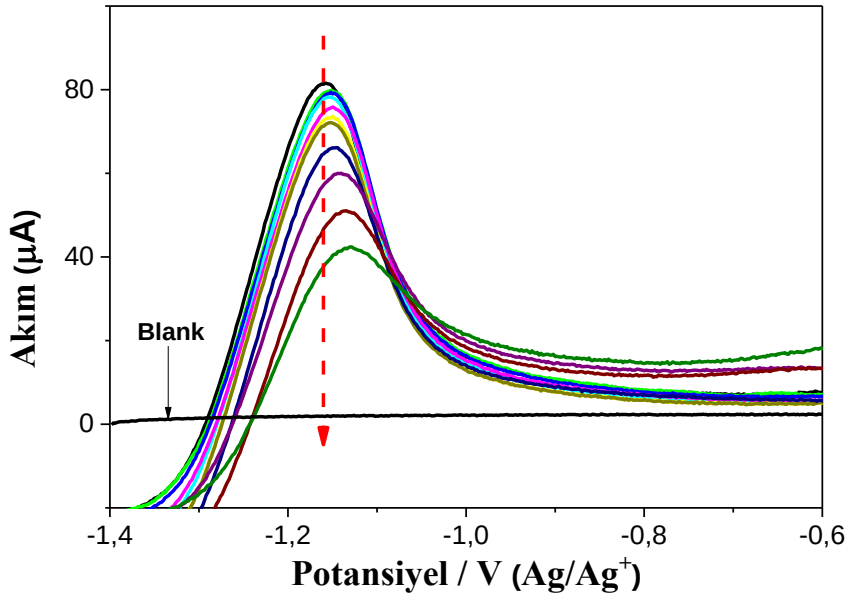
Şekil 3.66 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimi.

[Mg^{2+}]' ye karşı ΔIa doğrusal grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.67). **Fc–cnq–1c** sensörünün Mg^{2+} iyonu için doğrusal aralığı 3,3 × 10^{-6} M – 3,7 × 10^{-4} M, Mg^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,990 ile y = -41896x + 43,7 'dir.

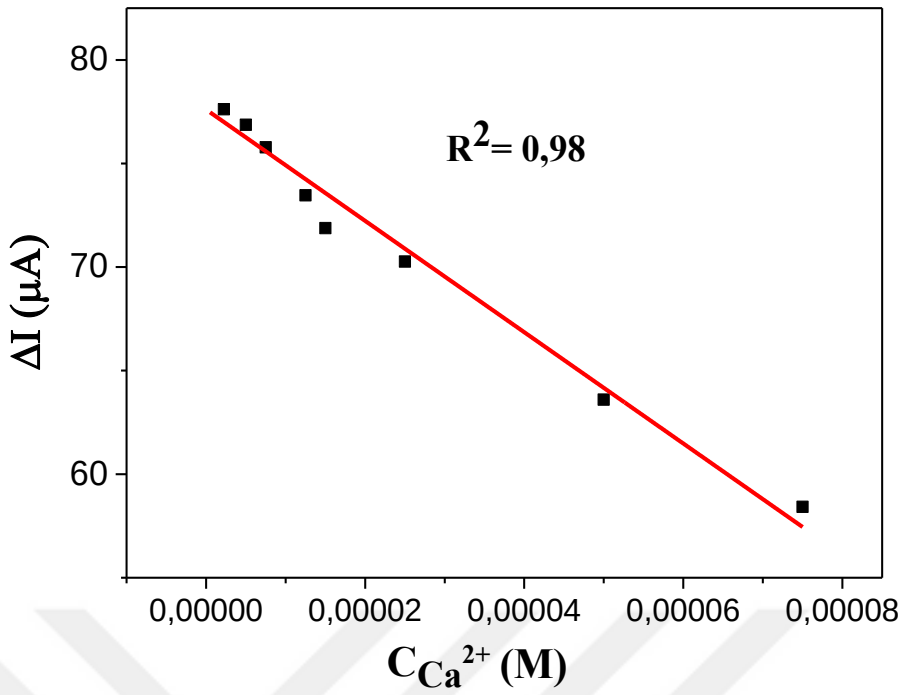


Şekil 3.67 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Mg^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Mg^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği.

Şekil 3.68' de görüldüğü gibi, **Fc–cnq–1c**$^{\bullet-}$ ' nın 1. anodik piki, artan Ca^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak yavaş yavaş azalmıştır ve [Ca^{2+}]'ye karşı ΔIa doğrusal grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.69).



Şekil 3.68 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** (5,0 × 10^{-3} M) molekülünün Ca^{2+} iyonu (0- 2,0 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV voltamogram değişimleri.



Şekil 3.69 : DMF çözücü ortamında **Fc–cnq–1c** molekülünün Ca^{2+} iyonu (0-2,5 × 10^{-3} M) ile titre edilmesiyle oluşan SWV için [Ca^{2+}]'ye karşı ΔI grafiği.

Ca^{2+} için doğrusal regresyon denklemi, R^2 = 0,977 ile y = -268730x + 77,6 ve Ca^{2+} için doğrusal aralığı ise 2,2 × 10^{-6} M – 7,5 × 10^{-5} M' dır. Sonuçlara bakıldığında; **Fc–cnq–1c** sensörünün hassasiyet sıralaması **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** ile benzerdir ve şu şekildedir: Be^{2+} > Ca^{2+}> Mg^{2+}.

Yeni sensörler **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b *ve* Fc–cnq–1c**'nin LOD değerleri, Be^{2+} iyon tayini için çeşitli elektrokimyasal yöntemlere (Potansiyometri, Adsorptif Sıyırma Kare Dalga Voltametrisi, Adsorptif Voltametri, Adsorptif Sıyırma Voltametrisi, Polarografi) dayanan önceki sensörlerle kıyaslanmıştır. **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b *ve* Fc–cnq–1c** sensörlerinin LOD değerleri sırasıyla; 3,9 × 10^{-7} M (3,6 ppb), 4,7 × 10^{-7} M (4,5 ppb), 5,3 × 10^{-7} M (5 ppb)'dır. **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** sensörlerinin doğrusal aralıkları ise; ,1 × 10^{-6} – 8,8 × 10^{-4} M, 5,6 × 10^{-6} M – 1,7 × 10^{-3} M, 2,2 × 10^{-6} M – 3,6 × 10^{-3} M' dır. Bu sensörlerin ortalama bir analitik performansa sahip olduğu Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 : Elektrokimyasal yöntemlerle Be^{2+} iyonu ölçümü yapılan sensörlerle **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** sensörlerinin kıyaslanması.

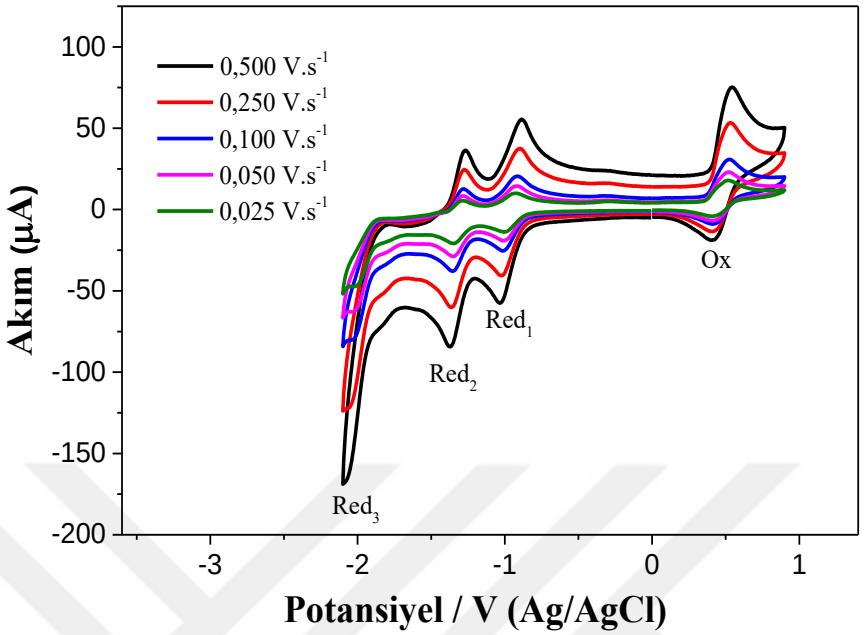
Sensör	Doğrusal Aralık	LOD	Elektrokimyasal Yöntem	Kaynak
4-Nitrobenzo-9-taç-eter (NBCE)	1×10^{-10} - 1×10^{-4} M	$3,5 \times 10^{-11}$ M	Potansiyometri	[183]
Berilyum–arsenazo-I kompleksi	10 - 60 μg/L	0,25 μg/L	Adsorptif Sıyırma SWV	[1]
Beryllon III	1×10^{-9}- 8×10^{-8} M	5×10^{-10} M	Adsorptif Voltametri	[21]
Thorin	-	3×10^{-9} M (30 ng/L)	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi	[22]
o- (2-hidroksi-5-metil-fenil azo benzoik asit	-	10^{-9} M	Polarografi	[184]
Fc–cnq–1a	**$1,1 \times 10^{-6}$ – $8,8 \times 10^{-4}$ M**	**$3,9 \times 10^{-7}$ M (3.6 ppb)**	**SWV**	**Bu çalışma**
Fc–cnq–1b	**$5,6 \times 10^{-6}$ M – $1,7 \times 10^{-3}$ M**	**$4,7 \times 10^{-7}$ M (4.5 ppb)**	**SWV**	**Bu çalışma**
Fc–cnq–1c	**$2,2 \times 10^{-6}$ M – $3,6 \times 10^{-3}$ M**	**$5,3 \times 10^{-7}$ M (5 ppb)**	**SWV**	**Bu çalışma**

3.7 Polimerik-Çinko Ftalosiyanin Molekülünün Elektrokimyasal Çalışmaları

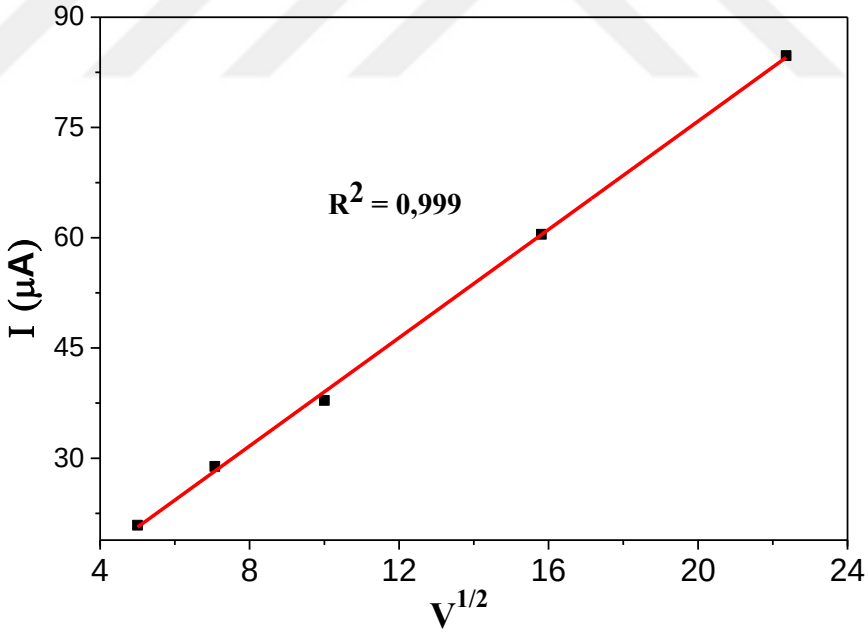
Polimerik çinko-ftalosiyanin **P-CfZnPc**' nin voltametrik sensör kabiliyeti; Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} ve Zn^{2+} metallerine karşı eser miktarda seçici Be^{2+} iyonu tayini çalışılmıştır. İlk olarak, **P-CfZnPc**' nin elektrokimyasal çalışmaları döngülü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 3.70'de, **P-CfZnPc**'nin farklı tarama hızlarındaki döngülü voltamogramı verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.71'deki grafikte; **P-CfZnPc**' nin tarama hızının kareköküne karşı birinci indirgenmenin katodik akımının grafiği gösterilmektedir. Doğrusal bir

grafik veren $v^{1/2}$ ve Ic grafiği redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir [10,13,19,159].



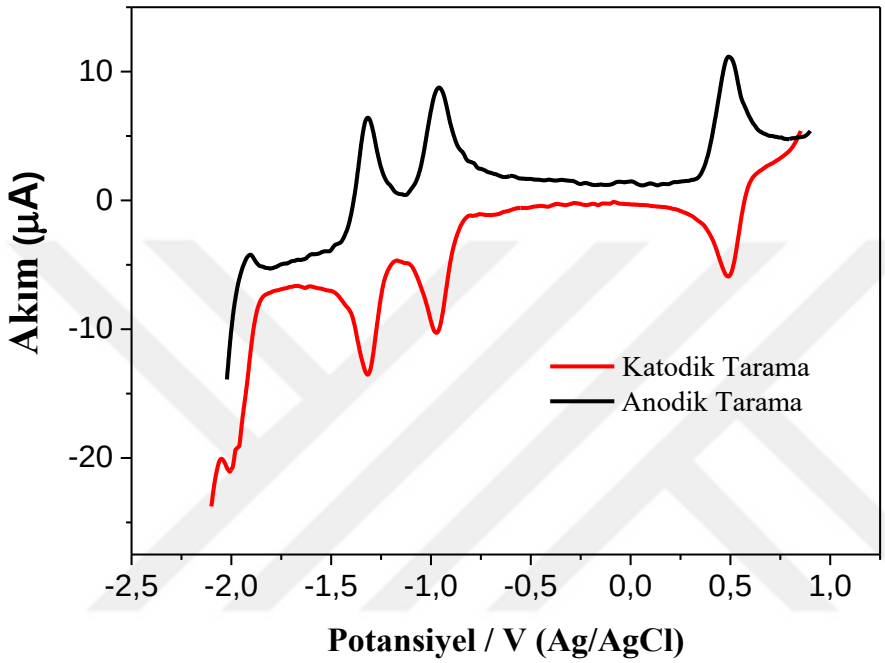
Şekil 3.70 : DMF çözücü ortamında **P-CfZnPc** molekülünün değişik tarama hızlarında (0,025- 0,500V.s^{-1}) döngülü voltamogramı.



Şekil 3.71 : Birinci indirgenme prosesinin $v^{1/2}$ 'ye karşı Ic grafiği.

Şekil 3.72'de görüldüğü gibi; **P-CfZnPc**'nin DMF çözücü ortamında Ag/AgCl elektrot sistemi kullanılarak alınan diferansiyel puls voltamogramında üç tane iyi bilinen indirgenme pikleri ve bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bunun sebebi; makrosiklik yapıya koordine edilmiş elektroinaktif Zn metaline sahip ftalosiyanin

halkasıdır. Tüm redoks pikleri DPV'den de açıkça görülmektedir. Birinci (Red_1), ikinci (Red_2) indirgenme pikleri ve birinci yükseltgenme (Oxd) piki tersinir tek elektronlu indirgenmeler ve anodik piklere karşılık gelen yükseltgenmeler sergilerken, üçüncü indirgenme yarı tersinir olarak gerçekleşmiştir. DPV ile yapılan analizin parametreleri şunlardır: 50 ms için pulsun yükseklik/genişlik oranı (PH/PW) 0,025 V, adım yüksekliği 2,00 mV, adım zamanı 100,0 ms, tarama hızı 0,020 $V.s^{-1}$'dir.



Şekil 3.72 : P-CfZnPc molekülünün anodik- katodik diferansiyel puls voltamogramları.

Bu çalışmada elde edilen veriler ve literatürden seçilmiş bazı veriler Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. Red_1, Red_2, and Oxd pikleri için katodik-anodik pik farkının (ΔE_p) uygun değerleri ve katodik pikin anodik pik akıma oranları (I_{pc}/I_{pa}) DMF çözeltisinde tüm redoks prosesleri için tersinir karakterde olduğu tayin edilmiştir. Öte yandan, geniş ΔE_p değerine sahip üçüncü indirgenme piki (Red_3), muhtemelen üç anyonik türün düşük difüzyonuna bağlı olarak yarı-tersinir elektron indirgenme prosesi olarak gözlenmiştir. Bu dalgalar (**Red_1**, Red_2, Red_3, ve Oxd) Pc(2-) / Pc(3-), Pc(3-) / Pc(4-), Pc(4-) / Pc(5-), and Pc(2-) / Pc(-) çiftleri sırasıyla Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Birinci indirgenmenin pik potansiyeli ile birinci yükseltgenmenin pik potansiyeli arasındaki fark (ΔE), birinci indirgeme ve ikinci indirgeme potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_2) ve **P-CfZnPc** için ikinci ve üçüncü indirgeme potansiyelleri (ΔE_3) arasındaki farklar, seçilen çinko ftalosiyaninler ile uygundur (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 : P-CfZnPc molekülünün elektrokimyasal yarım dalga potansiyelleri ve literatürden seçilen bazı çinko ftalosiyaninler.

			İndirgenmeler		Yükseltgenme				
Kompleksler	Pc^{5-}/Pc^{6-}	Pc^{4-}/Pc^{5-}	Pc^{3-}/Pc^{4-} $E_{1/2}$(V)[a]	Pc^{2-}/Pc^{3-} $E_{1/2}$ (V)[a]	Pc^{-}/Pc^{2-} $E^{a}_{1/2}$(V)[a]	ΔE[c] (V)	ΔE_2[d] (V)	ΔE_3[e] (V)	Ref
P-CfZnPc		-1,94 (0,18)[b] (0,78)[f]	-1,31 (0,060)[b] (0,83)[f]	-0,98 (0,070)[b] (0,93)[f]	0,49 (0,060)[b] (0,90)[f]	1,47	0,33	0,63	**Tez**
ZnPc	-2.25	-1,85	-1,30	-0,86	0,67	1,53	0,44	0,55	[24]
$ZnPc(SC_2H_4OH)_8$		-1,76	-1,11	-0,74	0,64	1,38	0,37	0,65	[185]

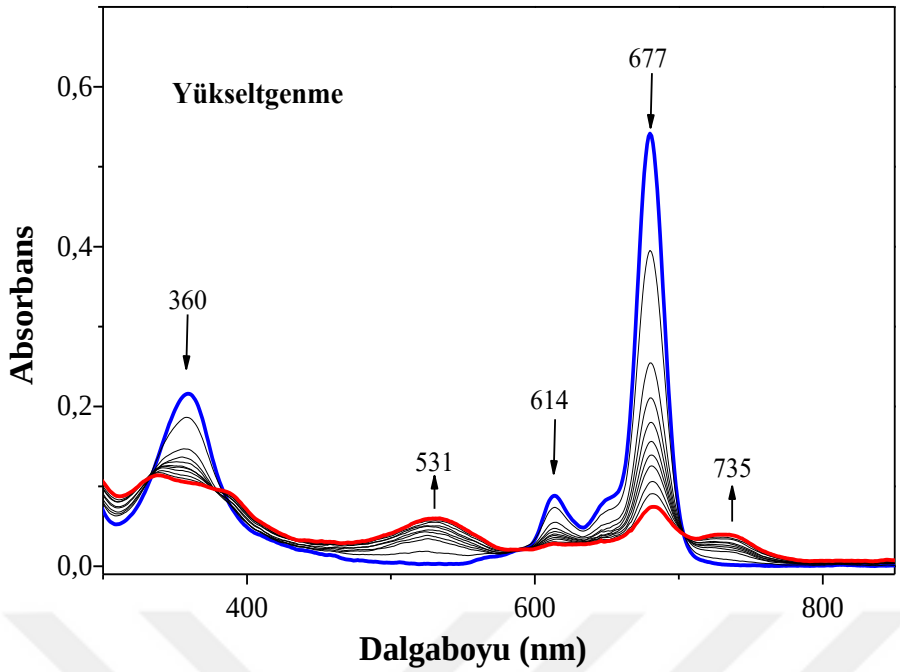
[a]$E_{1/2}$(V) = E_{pa}+E_{pc} / 2, [b]ΔE_p = (E_{pa}-E_{pc}); [c]ΔE = $E_{1/2}(ox_1)$- $E_{1/2}(red_1)$; [d]ΔE_2 = $E_{pc}(red_1)$- $E_{pc}(red_2)$; [e]ΔE_2 = $E_{pc}(red_2)$- $E_{pc}(red_3)$; [f]I_c/I_a.

Ölçüm **P-CfZnPc**'nin (5,0 x 10^{-3} M) yüksek konsantrasyonlu DMF çözücü ortamında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, çözelti içindeki kararlı **P-CfZnPc**'nin polimerik yapısı nedeniyle, agregasyon/ disagreagasyon gözlenmemiştir. Bu olay; **P-CfZnPc** ftalosiyanin moleküllerinin çözücü kaynaklı agregasyonunu önler.

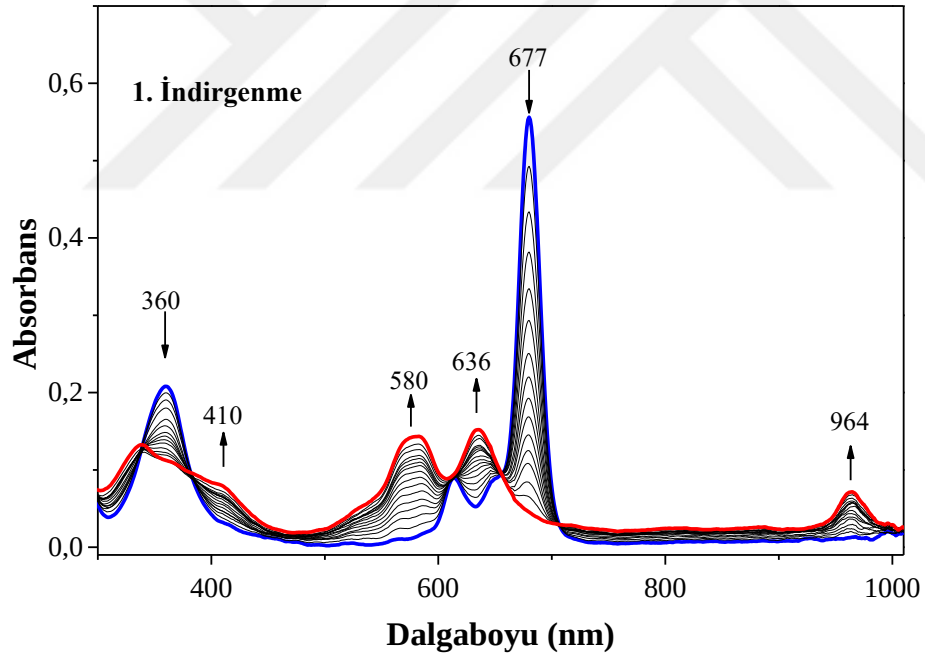
3.7.1 Polimerik-çinko ftalosiyanin molekülünün *eş zamanlı*-spektroelektrokimyasal çalışmaları

CV ve DPV ile analizi yapılan **P-CfZnPc** molekülünün elektrokimyasal proseslerini daha ayrıntılı doğrulamak için elektro-yükseltgenmiş $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(-)]^{+}$ ve elektro-indirgenmiş türlerin $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(3-)]^{-}$ ve $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(4-)]^{2-}$ UV-Vis spektral değişimleri; 0,2 M TBAP içeren DMF çözeltisi içindeki ince tabaka hücresine potansiyel uygulanarak (E_{app} = 0,90 V, -1,20 V ve -1,70 V) *eş zamanlı* spektroelektrokimyasal tekniği ile kaydedilmiştir. (Şekil 3.73, Şekil 3.74 ve Şekil 3.75).

Yükseltgenme için uygulanan kontrollü potansiyel boyunca, 677 nm'deki Q bandının absorbans şiddeti azalarak daha yüksek dalgaboyuna 735 nm'ye kaymıştır. (Sistem e^{-} kaybetmiştir.) Metal-Ligand Yük Transfer (MLCT) geçişine bağlı olarak bir elektronun mevcut sistemden çıkarılması ile moleküler orbitalin yeniden düzenlenmesi sonucunda 531 nm'de yeni band ortaya çıkmıştır. Bu değişiklikler, ZnPc kompleksleri için halka bazlı bir yükseltgenmenin tipik halidir [160]. Bu işlem, elektro-yükseltgenmiş $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(-)]^{+}$ türün net oluşumunu gösteren spektrumda 344 nm, 382 nm, 590 nm ve 703 nm'de uygun izosbestik noktalarda meydana gelmiştir (Şekil 3.73).



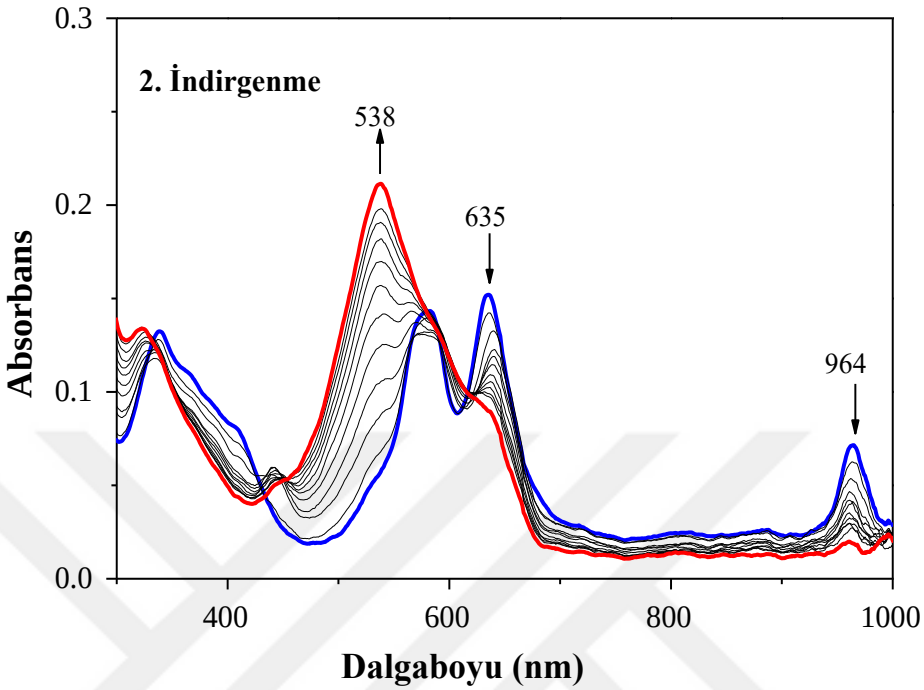
Şekil 3.73 : P-CfZnPc molekülünün yükseltgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri.



Şekil 3.74 : P-CfZnPc molekülünün 1. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri.

P-CfZnPc'nin birinci indirgemesindeki UV-Vis spektral değişimi, 677 nm'deki Q-bandının potansiyel uygulandığı sırasında kaybolduğu ve 580 nm ve 636 nm' ye kaydığı görülmüştür. 360 nm'deki B bandının absorbans şiddeti azalmıştır (Şekil 3.74). Bu bantlar nötral **P-CfZnPc** molekülünden $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(3-)]^{-}$ türünün oluşması ile meydana gelmiştir. DMF çözeltisinde nötr ve indirgenmiş türler olduğunda agrege

türlerin olmadığı açıktır. 964 nm'de gözlenen bant, [P-CfZn(2+)Pc(3-)]$^{-}$ 'in birinci indirgenme üzerine indirgenmiş türün DMF çözücüsünde mono-anyonik form olarak bulunduğunu gösterir.



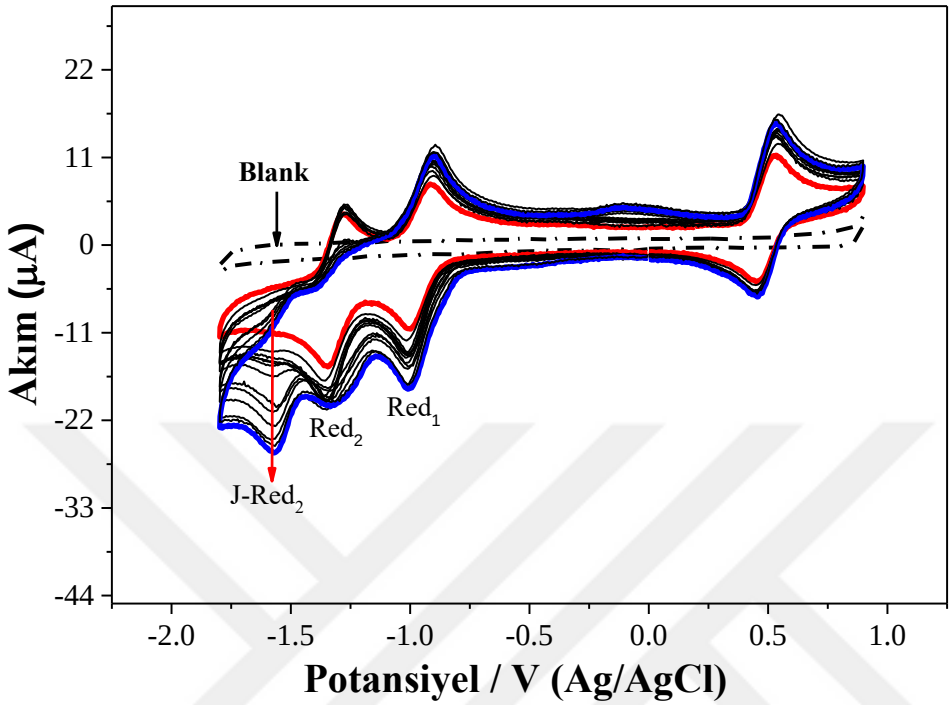
Şekil 3.75 : P—CfZnPc molekülünün 2. indirgenmiş türüne ait zaman ayarlı UV-Vis spektral değişimleri.

635 ve 964 nm'deki bantların azalması ve 538 nm'de yeni bandın gözlenmesi (HOMO-LUMO enerji seviyesi artacağından dolayı Q bandı daha düşük dalgaboyuna kaymıştır.) dianiyonik [P-CfZn(2+)Pc(4-)]$^{2-}$ türün oluşumunu göstermiştir (Şekil 3.75). [P-CfZn(2+)Pc(3-)]$^{-}$ ve [P-CfZn(2+)Pc(4-)]$^{2-}$ türler için gözlenen bu spektral değişiklikler; makrosiklik halkaya bağlı bir ve iki kere indirgenmiş mono ftalosiyaninler için tipiktir [18]. Redoks reaksiyonlarının izlenmesi, yükseltgenme ve indirgeme işlemlerinin spektroelektrokimyasal zaman çizelgesinde tersinir olduğu sonucuna varılmaktadır. Nötr kompleks **P-CfZnPc**'nin orijinal spektrumu (ve rengi) yeniden yükseltgenme ve yeniden indirgenme üzerine elde edilmektedir. Böylece, indirgenmiş ftalosiyanin, deney boyunca tamamen sabit kalmıştır.

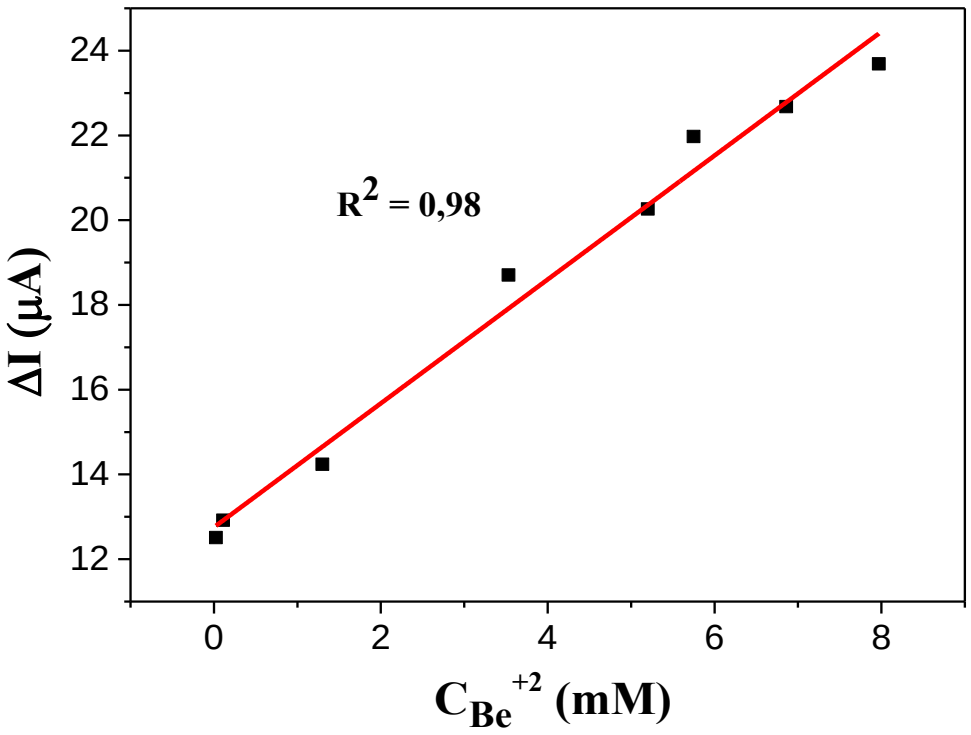
3.7.2 P-CfZnPc sensörü ile voltametrik Be^{2+} iyonu analizi

P-CfZnPc, DMF/TBAP elektrolit sisteminde 0,100 V.s^{-1} tarama hızında Be^{2+} iyonu ile titre edildiğinde dikkate değer bir voltametrik değişim göstermiştir. Şekil 3.76' da gösterildiği gibi; ikinci indirgenme pikinden sonra oluşan yeni bir katodik indirgenme piki **(J-Red$_2$)** ortaya çıkmıştır. Bu pik, Be^{2+} iyonu varlığında **P-CfZnPc**'nin iki kere

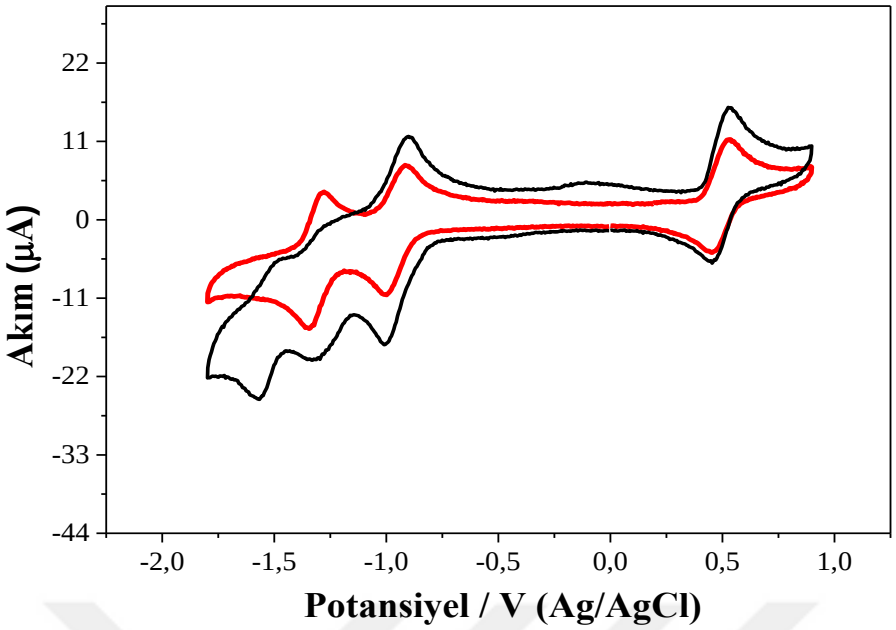
indirgenmiş J-agregasyona sahip polimerik türün disagerasyonunun bir sonucudur [8]. J-Red_2 dalgasının katodik pik akımı, artan Be^{2+} iyonu ile doğrusal olarak artmıştır (Şekil 3.77).



Şekil 3.76 : **P-CfZnPc** molekülünün Be^{2+} iyonu ile yapılan titrasyonu sonucunda döngülü voltamogramdaki değişimleri.

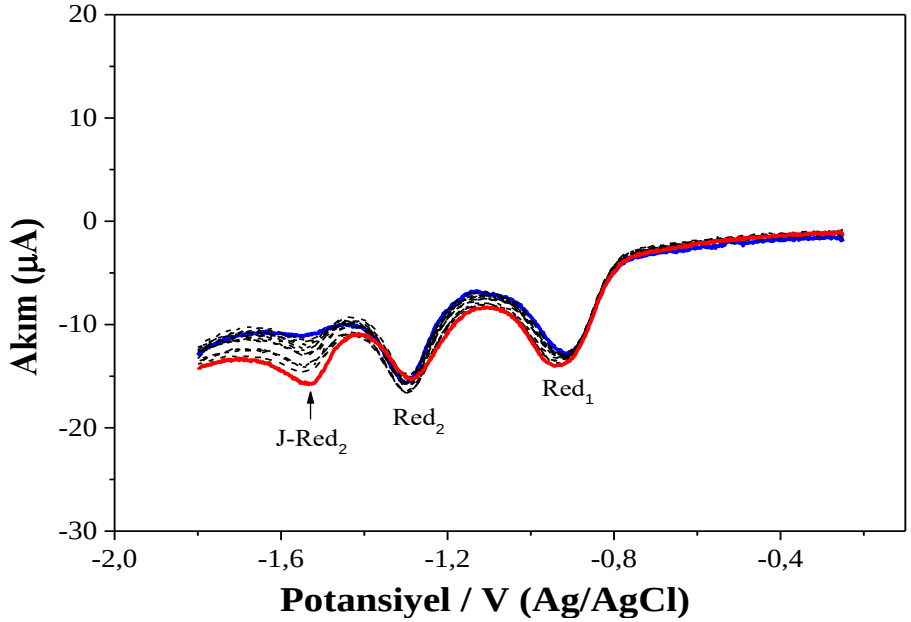


Şekil 3.77 : J-Red_2 piki için *Ic* - [Be^{2+}] grafiği.



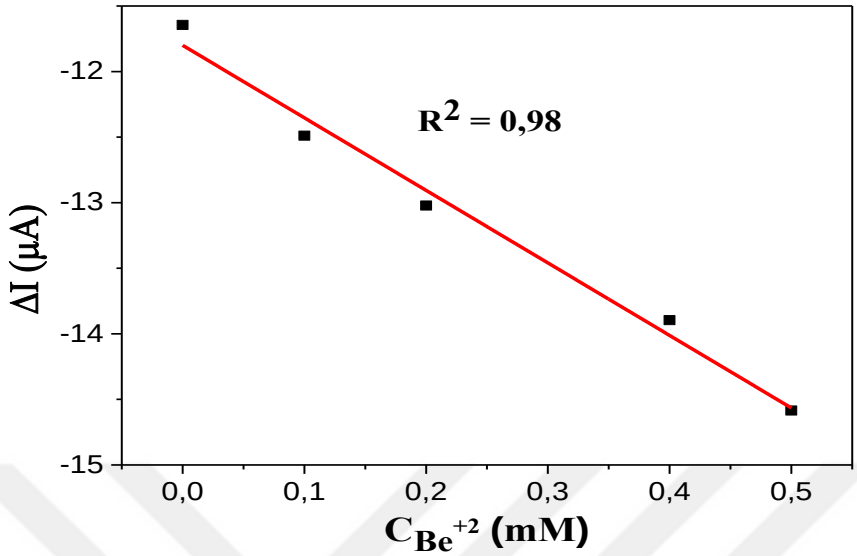
Şekil 3.78 : P-CfZnPc molekülünün normal döngülü voltamogramı (kırmızı çizgili) ve Be^{2+} iyonu varlığındaki döngülü voltamogramın (siyah çizgili) kıyaslanması.

Katodik taramaya devam edildiğinde, Be^{2+} iyonu varlığında üçüncü indirgenme prosesinde üçüncü indirgenme pik potansiyelinde/akımında neredeyse hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Kırmızı çizgili normal döngülü voltamogram ve siyah çizgili ise Be^{2+} iyonu varlığındaki döngülü voltamogramıdır (Şekil 3.78). Ek olarak, titrasyon deneyi aynı koşullarda ultra-eser Be^{2+} iyon miktarını belirlemek için katodik taramalı kare-dalga voltametrisi (SWV) ile de yapılmıştır (Şekil 3.79).



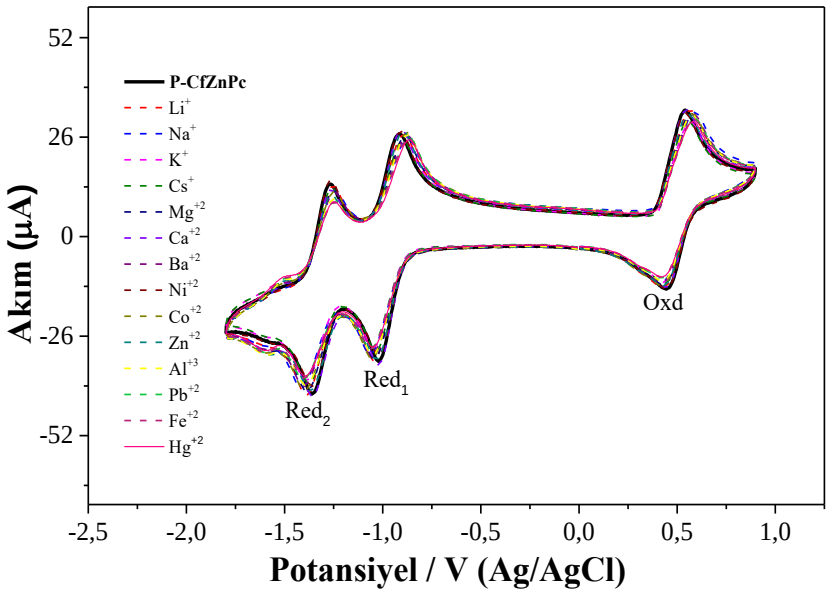
Şekil 3.79 : P-CfZnPc molekülünün Be^{2+} iyonu ile titre edilmesi sonucunda SWV değişimleri.

SWV için deneysel parametreler; tarama hızı: 0,100 $V.s^{-1}$, pulsun PH/PW değeri: 0,025 V, 0,01 s için adım yüksekliği: 2,00 m'dir.



Şekil 3.80 : *J*-Red_2 piki için *Ic* - [Be^{2+}] grafiği.

J-Red_2 piki için ΔIc ve [Be^{2+}] iyon grafiği Şekil 3.80'de verilmiştir. Hem CV hem de SWV teknikleriyle Be^{2+} iyonunun ölçülmesi sonucunda sensörün LOD değeri 2,6 × 10^{-7} M (2,36 ppb) olup; doğrusal aralığı 5,5 × 10^{-7} – 8,0 × 10^{-3} M aralığında bulunmuştur. Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, ve Zn^{2+} (1 x 10^{-5} M) çeşitli metal iyonlarının varlığında **P-CfZnPc**'nin CV'leri verilmiştir (Şekil 3.81).



Şekil 3.81 : DMF çözücü ortamında **P-CfZnPc** molekülünün (1,5 x 10^{-3} M) çeşitli metal iyonları (1,5 x 10^{-3} M) varlığında döngülü voltamogramı.

DMF içinde 0,2 M TBAP destek elektrolit içeren çözeltide 0,100 $V.s^{-1}$ tarama hızında CV alınmıştır. **P-CfZnPc**'ye karşılık gelen redoks proseslerinin mevcut potansiyellerinde veya akımlarında gözle görülür bir değişiklik gözlenmemiştir ve **P-CfZnPc** sensörünün çalışılan metal iyonlarına karşı voltametrik bir cevap vermediği açıkça ortaya çıkmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ferrosenil naftakinon (**Fc–cnq–1a, Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c**) ve taç eter ile modifiye edilmiş polimerik çinko ftalosiyanin (**P-CfZnPc)** bileşikleri kullanılarak; Be^{2+} iyonu tayini için voltametrik sensör davranışları üzerinde çalışmalar yapılmış ve analitik olarak geliştirilmiştir.

Tez çalışmasının ilk basamağında, araştırma grubumuzca daha önce sentezlenmiş ve literatür bilgisi paylaşılmış olan fonksiyonel ferrosenil naftakinon bileşikleri kullanılmıştır [7,13]. Bu moleküllerin elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikal (**Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$)** ve dianyon ürünleri (**Fc–cnq–1a^{2-})** ile çok sayıda metal iyonları arasındaki iyon çifti oluşumu; CV, SWV ve *eş-zamanlı* spektroelektrokimya yöntemleri kullanılarak ilk kez ayrıntılı olarak çalışılmıştır.

Fc–cnq–1a ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin alkali metal iyonları varlığında DMF çözücü ortamında döngülü voltamogramları benzerdir. Karşılaştırma molekülünde **Fc–cnq–1b**, dianyonik tür **(Fc–cnq–1b^{2-})** pik potansiyeli 2 ekivalent alkali metal iyonları varlığında anodik bölgeye kaymıştır. Bunun sebebi de negatif yüklü oksijenin bulunduğu dianyonik tür ile metal katyonları arasında oluşan iyon çifti oluşumundan dolayıdır. **Fc–cnq–1b^{2-}** türünde en büyük kaymanın Li^+ iyonu varlığında gözlenmesinin sebebi; alkali metaller arasında en yüksek yük yoğunluğuna (98 C. mm^{-3}) sahip olmasıdır. **Fc–cnq–1a^{2-}** dianyonik türün pik potansiyeli, **Fc–cnq–1b^{2-}** dianyonik türe göre Li^+ iyonu varlığında anodik bölgeye daha az kaymıştır. Sebebi; taç eter ve küçük atom yarıçaplı (73 pm) Li^+ iyonu arasındaki komplekleşme reaksiyonunda dolayı, dianyonik tür **Fc–cnq–1a^{2-}** ve Li^+ iyon arasında zayıf iyon çifti oluşumudur [178]. Yapılan deneyler; alkali metaller Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+ ve Ba^{2+} metal iyonunun, **Fc–cnq–1a^{2-} / Fc–cnq–1b^{2-}** dianyon türleri üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğunu; ancak semikinon radikal türler **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$/Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$** üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Fc–cnq–1a ve Fc–cnq–1b bileşiği üzerine 3,5 x 10^{-4} M konsantrasyonunda Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} iyonları ilave edilerek voltametrik cevabına bakılmış ve voltamogramda önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. DMF çözücü ortamında Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları

varlığında; elektrokimyasal olarak indirgenmiş monoanyon radikalleri **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$/ Fc–cnq–1b$^{\bullet-}$** ve bu iyonlar arasındaki kuvvetli iyon çifti oluşumundan belirgin bir şekilde etkilendiği görülmüştür. Öte yandan; bu oluşum üzerindeki en belirgin etkileşim çalışılan metal iyonları arasında Be^{2+} iyonu varlığında gerçekleşmiştir. Bu etkileşim; *eş zamanlı*-spektroelektrokimya tekniği ile de ortaya koyulmuştur. Yükseltgenmiş ve indirgenmiş ürünlerin alınan spektrumların, ferrosenyum **Fc^{+}–cnq–1a** ve semikinon radikal anyon **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** için daha önceden tanımlanmış ferrosen-benzokinon/naftakinon sistemleri ile uyumlu olduğu görülmüştür [10]. **Fc–cnq–1a$^{\bullet-}$** semikinon radikal anyon ve Be^{2+} iyonu arasındaki iyon çifti oluşumu etkisi **[(Fc–cnq–1a)$_2^{\bullet-}$–Be^{2+}]** tamamen doğrulanmıştır. **Fc–cnq–1a** ve **Fc–cnq–1b** moleküllerinin 1. indirgenme prosesi için maksimum anodik kayma (I_c^I), 1A alkali ve 2A toprak alkali metalleri arasında en çok Be^{2+} iyonunda gözlenmiştir. Bu da Be^{2+} iyonunun iyon çifti oluşumu için, en yüksek reaktiviteye sahip olduğunu doğrulamıştır. Bu sonuçlar; alkali ve toprak alkali metaller arasında Be^{2+} iyonunun, indirgenmiş monoanyon türler ile Be^{2+} iyonu arasında güçlü iyon çifti oluşumuna dayanan voltametrik titrasyon tekniği ile seçici olarak tayin edilebileceğini göstermiştir. İlk kez bu çalışmada; radikaller ve Be^{2+} iyonu arasında güçlü bir iyon çifti oluşum reaksiyonuna dayanan SWV titrasyon tekniği kullanılarak Be^{2+} iyonunun seçici bir şekilde belirlenmesi sağlanmıştır. Yapılan analizlerde, bileşiklerin hassasiyet sıralamasının şu şekilde olduğunu göstermiştir: Be^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}. Böylece; Be^{2+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının elektrokimyasal tanınmasının yanı sıra; diğer metal iyonları arasında ultra eser Be^{2+} iyonu miktarının tayini için **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** moleküllerinin kullanılabileceği görülmüştür. **Fc–cnq–1a** molekülü için LOD değeri Be^{2+} = 3,9 × 10^{-7} M (3,6 ppb)' dır. Bu değer ; Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından bildirilen sudaki kritik Be^{2+} (4,0 ppb) seviyesinin altındadır [38]. **Fc–cnq–1a**, **Fc–cnq–1b** ve **Fc–cnq–1c** sensörlerinin LOD değerleri, Be^{2+} iyon tayini için elektrokimyasal yöntemlere dayanan önceki sensörlere kıyaslandığında ortalama bir analitik performansa sahiptir. Son zamanlarda; çok fonksiyonlu gruplara sahip malzemelerin sentezi ve analizleri üzerinde yoğun çalışmalar vardır. Bu proje kapsamında çalışılan bileşiklerin çoklu fonksiyonel özellikleri kullanılarak organik çözücülerde Be^{2+} iyonuna karşı sensör özelliğinin incelenmesi başarı ile sonuçlanmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin apolar protik çözücü ortamında yapılan ayrıntılı elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal sonuçları; çözünmüş oksijen sensör olarak da kullanılabileceğini göstermiştir.

Tez çalışmasının ikinci basamağında; laboratuvar grubumuzca daha önce sentezlenmiş ve literatür bilgisi paylaşılmış olan tek boyutlu oktahedral kristal yapılı polimerik taç eter modifiye edilmiş çinko ftalosiyanin (**P-CfZnPc)** kullanılmıştır [8].

P-CfZnPc molekülü ile döngülü voltametri, kare dalga voltametri (SWV) ve *eş zamanlı* spektroelektrokimyasal yöntem kullanılarak berilyum tayini yapılmıştır. Sensör **P-CfZnPc** için; Pc çekirdeği 18-π-elektron sistemine sahip olup; zengin elektron transfer prosesinden dolayı redoks potansiyeline sahip bu iskelet yapısı tercih edilmiştir. Pc 'nin bu özelliği, Be^{2+} iyonunu tanımak için voltametrik ölçümlerde tespit edilebilir değişiklikler üretmektedir. Literatürde 9-taç-3 eter makrosiklik yapısının halka büyüklüğü (yaklaşık 0,26 Å) ve uygun konformasyonu ile Be^{2+} iyonunu seçici olarak bağlama yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir [27–30]. Be^{2+} iyonu için tasarlanan kimyasal sensörün seçiciliği, bu ftalosiyanine bağlanmış 9-taç-3 eter birimleri aracılığı ile sağlanmıştır.

P-CfZnPc' nin voltametrik sensör kabiliyeti; Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al3+, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} ve Zn^{2+} metallerine karşı eser miktarda seçici Be^{2+} iyonu tayini çalışılmıştır. İlk kez **P-CfZnPc'** nin elektrokimyasal çalışmaları döngülü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. **P-CfZnPc**, DMF / TBAP elektrolit sisteminde 0,100 $V.s^{-1}$ tarama hızında Be^{2+} iyonu ile titre edildiğinde dikkate değer bir voltametrik değişim göstermiştir. İkinci indirgenme pikinden $[P\text{-}CfZn(2+)Pc(4-)]^{2-}$ sonra oluşan yeni bir katodik indirgenme piki **(J-Red$_2$)** ortaya çıkmıştır. Bu pik, Be^{2+} iyonu varlığında **P-CfZnPc**'nin iki kere indirgenmiş J-agregasyona sahip polimerik türün disagerasyonunun bir sonucudur. J-Red_2 dalgasının katodik pik akımı, artan Be^{2+} iyonu ile doğrusal olarak artmıştır.

Ek olarak, titrasyon deneyi aynı koşullarda ultra-eser Be^{2+} iyon miktarını belirlemek için katodik taramalı kare-dalga voltametrisi (SWV) ile de yapılmıştır. Hem CV hem de SWV teknikleriyle Be^{2+} iyonunun ölçülmesi sonucunda sensörün LOD değeri 2,6 $\times$ 10^{-7} M (2,36 ppb) olup; doğrusal aralığı 5,5 $\times$ 10^{-7} – 8,0 $\times$ 10^{-3} M aralığında bulunmuştur**.** Bu sonuçlar bize **P-CfZnPc** sensörünün Be^{2+} iyonunun diğer metal katyonlarına göre tayininde ve spektrofotometrik tayinler arasında elektrokimyasal olarak yüksek düzeyde seçici ve hassas tayini için kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Wang, J., Thongngamdee, S. ve Lu**, **D.** (2006). Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace beryllium at the mercury film electrode, *Anal. Chim. Acta*., *564*, 248–252.

[2] **Emsley**,**J. (**2011). Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements.

[3] **Ernest, E.B., Sandell, B. ve Ōnishi H.** (1978). *Photometric determination of traces of metals*, New York, NY: Wiley.

[4] **Agnihotri, N.K., Singh, H.B., Sharma, R.L. ve Singh, V.K.** (1993). Simultaneous determination of beryllium and aluminium in mixtures using derivative spectrophotometry, *Talanta, 40*, 415–423.

[5] **Vin, Y.Y. ve Khopkar, S.M.** (1988). Extraction - Chromatographic separation of beryllium with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Analyst, 113*, 175–177.

[6] **Slack, J. F., Kimball, B.E. ve Shedd, K.B.** (2017). Niobium and Tantalum Chapter M of Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply Professional Paper 1802 United States—Economic Environ. Geol. Prospect. Futur. Supply. 1

[7] **Alcay, Y., Yavuz, O., Gelir, A., Kirlangic Atasen, S., Karaoglu, K., Yucel, B. Senyurt Tuzun, N. Ve Yilmaz, I.** (2018). New ferrocenyl naphthoquinone fused crown ether chemosensors: Highly selective, kinetically and regio controlled colorimetric, beryllium ion recognition, *J. Organomet. Chem.*, *868*, 131–143.

[8] **Yavuz, O., Alcay,Y., Kaya, K., Sezen, M., Kirlangic Atasen, S., Yildirim, M.S. Ozkilic, Y., Tuzun, N.Ş. ve Yilmaz, I.** (2019). Superior Sensor for Be2+ Ion Recognition via the Unprecedented Octahedral Crystal Structure of a One-Dimensional Coordination Polymer of Crown Fused Zinc Phthalocyanine, *Inorg. Chem., 58*, 909–923.

[9] **Patai, S., Rappoport, Z.** (editors). (1988). *The Quinonoid Compounds:* (Vol. 2) UK, John Wiley & Sons.

[10] **Dagdevren, M., Yilmaz, I., Yucel, B. ve Emirik**, **M.** (2015). A Novel Ferrocenyl Naphthoquinone Fused Crown Ether as a Multisensor for Water Determination in Acetonitrile and Selective Cation Binding, *J. Phys. Chem. B.*, *119*, 12464–12479.

[11] **Jin, B., Huang, J., Zhao, A., Zhang, S., Tian, Y. ve Yang, J.** (2010). Direct evidence of hydrogen-bonding and/or protonation effect on p-benzoquinone electrochemical reduction by in situ IR spectroelectrochemical study, *J. Electroanal. Chem. 650*, 116–126.

[12] **Lehmann, M.W. ve Evans, D.H.** (2001). Mechanism of the electrochemical reduction of 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. Evidence for a concerted electron and proton transfer reaction involving a hydrogen-bonded complex as reactant, *J. Phys. Chem. B., 105*, 8877–8884.

[13] **Yucel, B., Sanli, B., Soylemez, H. ve Yilmaz, I.** (2011). Synthesis and electro-spectroelectrochemistry of ferrocenyl naphthaquinones, *Tetrahedron. 67*, 1406–1421.

[14] **Hoshino, T., Oyama, M. ve Okazaki, S.** (2000). Substituent effect on ion pair formation reactions between 1,4-benzoquinone derivative anion radicals and metal cations, *Electroanalysis. 12*, 1373–1378.

[15] **Oyama, M., Takei, A. ve Okazaki, S.** (1995). Direct observation of ion pair formation between 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone dianion and sodium ion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1909–1910.

[16] **Oyama, M., Marken, F., Webster, R. D., Cooper, J. A., Compton, R.G. ve Okazaki, S.** (1998). Ion pair formation between the electrogenerated 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone dianion and the sodium ion at platinum surfaces, *J. Electroanal. Chem., 451*, 193–201.

[17] **Oyama, M., Webster, R. D., Suárez, M., Marken, F., Compton, R. G. ve Okazaki, S.** (2002). Mechanistic aspects of the electrochemical reduction of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane in the presence of Mg^{2+} or Ba^{2+}, *J. Phys. Chem. B., 102*, 6588–6595.

[18] **Yilmaz, I., Arslan, S., Guney, S. ve Becerik, I.** (2007). Synthesis, electro-spectroelectrochemical characterization and electrocatalytic behavior towards dioxygen reduction of a new water-soluble cobalt phthalocyanine containing naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt, *Electrochim. Acta., 52*, 6611–6621.

[19] **Yilmaz, I.** (2008). In situ monitoring of metallation of metal-free phthalocyanine via UV-Vis and steady-state fluorescence techniques. Thin-layer UV-Vis and fluorescence spectroelectrochemistry of a new non-aggregating and electrochromic manganese(3+) phthalocyanine, *New J. Chem., 32*, 37–46.

[20] **Lin, X.Q. ve Kadish, K.M.** (1985). Vacuum-tight thin-layer spectroelectrochemical cell with a doublet platinum gauze working electrode, *Anal. Chem., 57*, 1498–1501.

[21] **Sun, C., Wang, J. Hun, W., Xie, T. ve Jin, W.** (1992). Adsorption voltammetry of beryllium in the presence of 4-[(4-diethylamino-2-hydroxyphenyl) azo]-5-hydroxy- naphthalene-2,7-disulphonic acid (Beryllon III), *Anal. Chim. Acta., 259*, 319–323.

[22] **Wang, J. ve Tian, B.** (1992). Trace measurements of beryllium by adsorptive stripping voltammetry and potentiometry, *Anal. Chim. Acta. 270*, 137–141.

[23] **Jose, J., Datta, R. ve Sreeja, P. B.** (2017). Fabrication of anchored complexes as electrodes for sensing heavy metal ions by electrochemical method, *Orient. J. Chem., 33*, 1438–1446.

[24] **Lever, G., Milaeva, A. B. P. ve Speier, E. R.** (1993). *In Phthalocyanines : properties and applications*, New York.

[25] **Dini, M. ve Hanack, D.** (2003) .*The Photophysical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds*, Academic Press.

[26] **Wagner-Wysiecka, E., Rzymowski, Szarmach, T. M., Fonari, M.S. ve Luboch, E.** (2013). Functionalized azobenzocrown ethers as sensor materials - The synthesis and ion binding properties, S*ensors Actuators, B Chem.*, *177*, 913–923.

[27] **L'her, M. ve Pondaven, A.** (2003) .*Electrochemistry of Phthalocyanines*, Elsevier Ltd. Academic Press: Boston.

[28] **Ganjali, M. R. Moghimi, A. ve Shamsipur, M.** (1998). Beryllium-selective membrane electrode based on benzo-9-crown-3, *Anal. Chem., 70*, 5259–5263.

[29] **Peng, R.P., Chen, B. Ji, H. F. Wu, L. Z. ve Tung, C. H. (**2012). Highly sensitive and selective detection of beryllium ions using a microcantilever modified with benzo-9-crown-3 doped hydrogel, *Analyst, 137*, 1220–1224.

[30] **Matsumiya, H,. Hoshino, H. ve Yotsuyanagi, T.** (2001). A novel fluorescence reagent, 10-hydroxybenzo[h]quinoline-7-sulfonate, for selective determination of beryllium(II) ion at pg cm-3 levels, *Analyst, 126*, 2082–2086.

[31] **IARC,** *International Agency for Research on Cancer* (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans (Lyon, France).

[32] **McCanlies, E. C., Kreiss, K., Andrew, M. ve Weston, A.** (2003). HLA-DPB1 and chronic beryllium disease: A Huge review, *Am. J. Epidemiol. 157*, 388–398.

[33] **Meyer, K.C.** (1994). Beryllium and lung disease, *Chest., 106*, 942–946.

[34] **Koller, P.C.** (1967). Cancer Research, *Nature, 214*, 637–637.

[35] **Sawyer, R.T., Day, B. J., Fadok, V.A., Chiarappa-Zucca, M., Maier, L.A., Fontenot, A.P. Silveira, L. ve Newman, L.S.** (2004). Beryllium-Ferritin, *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, *31*, 470–477.

[36] **Stoeckle, J. D. Hardy, H. L. ve Weber, A. L.** (1969). Reviews Chronic Beryllium Disease, *Am. J. Med., 46*, 545–561.

[37] **Machackova Z. M. L.** (2012) Cloud point extraction for preconcentration of trace beryllium and chromium in water samples prior to electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods., 4*, 4042–4048.

[38] **WHO**, *World Health Organization* (2001). Beryllium and beryllium compounds. Concise international chemical assessment document No. 32, Geneva.

[39] **Shaw, M. J. Hill, S., Jones, J. P. ve Nesterenko, P. N.** (2000). Determination of beryllium in a stream sediment by high-performance chelation ion chromatography, *J. Chromatogr. A., 876*, 127–133.

[40] **Matsumiya, H. ve Hoshino, H. T.** (2003). Selective Determination of Beryllium (II) Ion at Picomole per Decimeter Cubed Levels by Kinetic Differentiation Mode Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Fluorometric Detection Using 2- (2 ′- Hydroxyphenyl)-10-hydroxybenzo [h], *Anal. Chem.*, *75*, 413–419.

[41] **Bashir, W. ve Paull, B.** (2001). Sensitive and selective ion chromatographic method for the determination of trace beryllium in water samples, J. *Chromatogr. A, 910*, 301–309.

[42] **Measures, C. I. ve Edmond, J. M.** (1986). Determination of beryllium in natural waters in real time using electron capture detection gas chromatography, *Anal. Chem.*, *58*, 2065–2069.

[43] **Burguera, B. M. R. ve P. de P., J. L., Burguera., M, Rondon, C. ve Carrero, P.** (2000). Determination of beryllium in natural and waste waters using on-line flow-injection preconcentration by precipitation / dissolution for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, *52*, 27–37.

[44] **Qin, J., Dong, B., Cao, L. ve Wang, W.** (2018). Photonic hydrogels for the ultratrace sensing of divalent beryllium in seawater, *J. Mater. Chem. C.*, *6*, 4234–4242.

[45] **Ganjali, M.R., Daftari, A., Faal-rastegar, M. ve Moghimi, A.** (2003). Novel potentiometric sensor for monitoring beryllium based on naphto-9-crown-3, *Anal. Science*, *19*, 353–356.

[46] **Ganjali, M.R., Akbar, V., Norouzi, P., Moghimi, A. ve Sepehrifard, A.** (2005) Be(II) graphite coated membrane sensor based on a recently synthesized benzo-9-crown-3 derivative, *Electroanalysis*, *17*, 895–900.

[47] **Shi,W., Bai, L., Guo, J., Wang, X., Xue, N., Zhou, C. ve Zhao, Y.** (2016). Self-assembly film of azobenzene and layered double hydroxide and its application as a light-controlled reversible sensor for the detection of Be2+, *Sensors Actuators, B Chem.*, *223*, 671–678.

[48] **Gupta, V.K., Singh, A.K. ve Mergu, N.** (2012). A new beryllium ion-selective membrane electrode based on dibenzo (perhydrotriazino) aza-14-crown-4 ether, *Anal. Chim. Acta.*, *749*, 44–50.

[49] **Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T. ve Dempsey, J.L.** (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.*, *95*, 197–206.

[50] **Compton, R.G. Laborda, E. ve Ward, K.R.** (2011). *Understanding voltammetry : simulation of electrode processes* (2nd edn.), London, NY: Imperial College Press.

[51] **Andrienko, D.** (2008). Cyclic Voltammetry (chapter 1). Retrieved from http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf.

[52] **Bard, A. J ve Faulkner, L. R** (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd edn.). New York, NY: John Wiley & Sons.

[53] **Klingler, R.J. ve Kochi, J.K.** (1981). Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility, *J. Phys. Chem.*, *85*, 1731-1741.

[54] **Mabbott, G.A.** (1983). An introduction to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ. 60*, 697-702.

[55] **Park, S.** (2003). Electrochemical Impedance Spectroscopy., *Anal. Chem*., 455–461.

[56] **Biesheuvel, P.M. ve Dykstra, J.E.** The difference between Faradaic and Nonfaradaic processes in Electrochemistry, 1–10. Retrieved from https://arxiv.org/abs/1809.02930.

[57] **Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.** (1998). Principles of instrumental analysis, Saunders College Pub.

[58] **Dryhurst, G.** (1977). *Electrochemistry of biological molecules*, Academic Press.

[59] **Daldal S.** (2010). *Siklik ketonların çeşitli aminlerle aynı elektorimyasal hücrede camsı karbon elektrot üzerinde ve susuz ortamdaki indirgen aminasyon reaksiyonlarının elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[60] **Pujol, L., Evrard, D., Groenen-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A. ve Gros, P.** (2014). Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution, *Front. Chem., 2,* 1–24.

[61] *Potentiostat Fundamentals*, Gamry Instruments. (2015). 1–3. Retrieved from https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Potentiostat Fundamentals.pdf.

[62] **Suroviec, A.H.** (2013). Chronocoulometry, Cyclic Voltammetry, Electro-chemistry, Analytical Chemistry, J. *Lab. Chem. Educ.*, 45–48.

[63] **Kounaves, S.P.** (1997) *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Voltammetric Techniques* (Chapter 37), Prentice Hall, pp. 709–726.

[64] **Wang, J.** (2006). *Analytical electrochemistry*, (3rd ed.), New Jersey, Wiley

[66] **Tepeli, Y.** (2015). *Kanser hücresi belirlenmesine yönelik elektrokimyasal yöntemlerin ve elektrokimyasal platformların geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

[66] **Yamada, H. ve Sato, S.,** (1962). Some physical properties of glassy carbon, *Nature, 193,* 261–262.

[67] **Url-1** <https://www.als-japan.com/1408.html#defaultTab11>, erişim tarhi 20.06.2019.

[68] **Ferreira, S.H., Moncada, S. ve Vane, J.R.** (1971). Structure of Glassy Carbon, *Nature, 232*, 655–657.

[69] **Aşangil, D.** (2014). *Aripiprazol tayini için elektrokimyasal yöntemler geliştirilmesi ve analitik uygulamalar (*Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[70] **Kahlert**, **H.,** (2010). *Electroanalytical methods* (Chapter 3). Referense Electrodes., (2nd ed.), Berlin.

[71] **Bott, A.** (1995). Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry, *Curr. Sep. 14*, 64–68.

[72] *Reference electrodes and their usage*, (2015). Retrieved from https://www.ecochemie.nl/index.html.

[73] **Sawyer, D.T., Sobkowiak, A., ve Roberts, J.L. (1995).** *Electrochemistry for chemists*, Wiley.

[74] **Url-2** <https://www.als-japan.com/1389.html#defaultTab12> , erişim tarihi 20.06.2019.

[75] **Tsierkezos, N.G. ve Ritter, U.** (2012). Influence of concentration of supporting electrolyte on electrochemistry of redox systems on multi-walled carbon nanotubes, *Phys. Chem. Liq,. 50*, 661–668.

[76] **Dickinson,, E.J.F. Limon-petersen, J.G.N., Rees, V. ve Compton, R.G.** (2009). Quantitatively "Diffusional " A Theoretical and Experimental Investigation, *J. Phys. Chem. C*., *113*, 11157–11171.

[77] **Protti, P.** (2001). *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisys Techniques*, (4. Edt).

[78] Introduction and Overview of Cyclic Voltammetry and its Theoretical, Retrieved fromhttps://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/88264/10/10_chapter%201.pdf.

[79] **Tabares, J.S.F., Blas, M.L., Sereno, L.E., Silber, J.J., Correa, N.M. ve Molina, P.G.** (2011). Electrochemistry in large unilamellar vesicles. the distribution of 1-naphthol studied by square wave voltammetry, *Electrochim. Acta., 56*, 10231–10237.

[80] **Mirceski, L., Skrzypek, V. ve Stojanov, S.** (2019). Square-wave voltammetry, *ChemTexts., 4*, 4–17.

[81] **Hibbert, D.B.** (1993). *Electroanalytical chemistry: voltammetry and coulometry, in: Introd. to Electrochem.*, Macmillan Education UK, London,: pp. 221–253.

[82] **Tsierkezos, N.G.** (2007). Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K, *J. Solution Chem., 36*, 289–302.

[83] **Kissinger, P.T., Lafayette, W. ve Heineman, W.R.** (1983). Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ., 60*, 702–706.

[84] *Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles*, <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>, Erişim tarihi, 21.06.2019.

[85] **Wu, J.J., Wang, W.T., Liu, H. ve Pan, H.C.** (2016). Electrochemical behavior and direct quantitative determination of tanshinone IIA in micro-emulsion, *Int. J. Electrochem. Sci., 11*, 5165–5179.

[86] **Url-3** <http://alpha.chem.umb.edu/chemistry/ch371/documents/7Cyclicvoltammetry.pdf > , Erişim tarihi 21.6.2019.

[87] **Speiser, B.** (2007). *Methods to Investigate Mechanisms of Electroorganic Reactions*, Tübingen, Germany.

[88] **Greef, J., Peat, R., Peter, R., Pletcher, L.M. ve Robinson, D.** (1990). *Instrumental methods in electrochemistry.*

[89] **Jarosz, T.** (2016). In Situ Spectroelectrochemical Techniques as Tools for Investigating the Properties of Electroactive Systems, *Disp. Imaging., 2*, 229–248.

[90] **Shtoyko, T., Stuart, D. ve Gray, H. N.** (2009). Spectroelectrochemical Sensing of Aqueous Iron, *J. Chem. Educ., 84*, 1467.

[91] **Plieth, C.G. de la F. W. ve Wilson, G. S.** (1998). Spectroelectrochemıstry: a survey of ın sıtu spectroscopıc technıques, *Pure Appl. Chem.*, ***70*** 1395–1414.

[92] **Guy, O.J. ve Walker, K.D.** (2016). *Graphene Functionalization for Biosensor Applications* (Second Edc), N.Y: Elsevier Inc.

[93] **Heineman, W.R.** (2009). Spectroelectrochemistry: The combination of optical and electrochemical techniques, *J. Chem. Educ.*, *60*, 305.

[94] **Url-4** <http://www.ijcambria.com/SEC-C.htm >, Erişim tarihi 25.06.2019.

[95] **Url-5 <**www.als-japan.com> , Erişim tarihi 24.06.2019.

[96] **P.W. Atkins.** (2010). *Inorganic chemistry*, Oxford University Press.

[97] **Togni, A. ve Halterman, R.L.** (1998). *Metallocenes : synthesis, reactivity, applications*, Wiley-VCH.

[98] **Kealy, T.J. ve Pauson, P.L.** (1951). Theoretical determination of electron density in organic molecules, *Nature, 168*, 1039–1040.

[99] **Wilkniinson, G., Rosenblum, M. Whiting, M.C. ve Woodward, R.B.** (1952)**.** Ferrocene Structure, *Commun. To Ed., 74*, 2125–2126.

[100] **Metzler-Nolte, M. ve Salmain, N.** (2008). *Ferrocenes : ligands, materials and biomolecules*, J. Wiley, Prague.

[101] **Fouda, A.A., Abd-Elzaher, M. F. R., Abdelsamaia, M. M. ve Labib, R. A.** (2007). On the medicinal chemistry of ferrocene, *Appl. Organomet. Chem., 21,* 613–625.

[102] **Beer, P.D.** (1992). Towards new molecular sensory devices: charged guest recognition by redox responsive ligand systems, *Endeavour, 16*, 182–189.

[103] **Atwood, J.L., Medina, J.C., Goodnow,T.T., Rojas, M.T., Lynn, B.C., Kaifer, A.E ve Gokel, G.W.** (1992). Ferrocenyl Iron as a Donor Group for Complexed Silver in Ferrocenyldimethyl[2.2]cryptand: A Redox-Switched Receptor Effective in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 10583–10595.

[104] **Gagne, R.R., Koval, C.A. ve Lisensky, G.C.** (1980) Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements, *Inorg. Chem., 19*, 2854–2855.

[105] **Powis, G.** (1987). Metabolism and reactions of quinoid anticancer agents, *Pharmacol. Ther., 35*, 57–162.

[106] **Pfennig, A**. (1991). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 1). New York, N.Y: John Wiley.

[107] **Abraham, I., Joshi, R., Pardasani, P. ve Pardasani, R.T.** (2011). Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry, *J. Braz. Chem. Soc., 22*, 1–37.

[108] **Thomson, R.H. (**1971). *Naturally occurring quinones* (2nd ed.), Academic Press, Burlington.

[109] **Chambers, J.Q.** *Electrochemistry of quinones, in: Quinonoid Compd.* Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK, pp. 719–757.

[110] **Lehmann, M.W. ve Evans, D.H.** (2001). Mechanism of the electrochemical reduction of 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. Evidence for a concerted electron and proton transfer reaction ınvolving a hydrogen-bonded complex as reactant, *J. Phys. Chem. B., 105*, 8877–8884.

[111] **Wain, A.J., Wildgoose, G.G. ve Heald, C.G.R.** (2005). Electrochemical ESR and voltammetric studies of lithium ion pairing with electrogenerated 9, 10-anthraquinone radical anions either free in acetonitrile solution, *J. Phys. Chem. C., 109*, 3971–3978.

[112] **Jin, B., Huang, J., Zhao, A., Zhang, S., Tian, Y. ve Yang, J.** (2010). Direct evidence of hydrogen-bonding and/or protonation effect on p-benzoquinone electrochemical reduction by in situ IR spectroelectrochemical study, *J. Electroanal. Chem., 650*, 116–126.

[113] **Alligrant, T.M. ve Alvarez, J.C.** (2011). The role of intermolecular hydrogen bonding and proton transfer in proton-coupled electron transfer, *J. Phys. Chem. C., 115*, 10797–10805.

[114] **Fujihira, S. ve Hayano, M.** (1972). Solvent effect on vısıble absorption-spectra of radical anion and dianion of anthraquinone, *Bull. Chem. Soc. Jpn., 45*, 644–645.

[115] **Rodríguez-Fernández, T., Ugalde-Saldívar, V.M., González, I., Escobar, L.I. ve García-Valdés, J.** (2012). Electrochemical strategy to scout 1,4-naphthoquinones effect on voltage gated potassium channels, *Bioelectrochem., 86*, 1–8.

[116] **Ibis, C., Ayla, S.S. ve Asar, H.** (2014). Synthesis and spectral and electrochemical characterization of novel substituted 1,4-naphthoquinone derivatives, *Synth. Commun., 44*, 121–126.

[117] **Pedersen, C.J.** (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc., 89*, 7017–7036.

[118] **Gokel, G.W., Leevy, W.M. ve Weber, M.E.** (2004). Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models, *Chem. Rev., 104*, 2723–2750.

[119] **Zhu, C.Y., Bradshaw, J.S. Oscarson, J.L. ve Izatt, R.M.** (1992). Evaluation of a direct 1H NMR method for determining logK and pH values for

crown ether -alkylammonium cation complexation, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, *12*, 275–289.

[120] **Knipe, A.C.** (1976). Crown ethers. A new aid to synthesis and to elucidation of reaction mechanisms, *J. Chem. Educ.*, *53*, 618.

[121] **Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines containing macrocycles, *Appl. Organomet. Chem.*, *10*, 605–622.

[122] **Chehardoli, G. ve Bahmani, A.** (2019). The role of crown ethers in drug delivery, *Supramol. Chem.*, *31*, 221–238.

[123] **Fabbrizzi, L. & Poggi, A.** (1994). *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Netherlands, N.Y: Springer.

[124] **Kimura,K., Oishi, H., Miura, T. ve Shono, T.** (1987). Lithium ion selective electrodes based on crown ethers for serum lithium assay, *Anal. Chem.*, *59*, 2331–2334.

[125] **Beer, P.D., Gale, P.A. ve Chen, G.Z.** (1999). Mechanisms of electrochemical recognition of cations, anions and neutral guest species by redox-active receptor molecules, *Coord. Chem. Rev., 185–186*, 3–36.

[126] **Boulas, P.L., Gómez-Kaifer, M. ve Echegoyen, L.** (1998). Electrochemistry of Supramolecular Systems, *Angew. Chemie Int. Ed.*, *37*, 216–247.

[127] **Fabre, B. ve Simonet, J.** (1998). Electroactive polymers containing crown ether or polyether ligands as cation-responsive materials, *Coord. Chem. Rev.*, *178–180*, 1211–1250.

[128] **Zora, M., Yucel, B. ve Acikalin, S.** (2003). Synthesis of ferrocenyl quinones, *Tetrahedron Lett.*, *44*, 2237–2241.

[129] **Chan, K.S. ve Zhang, H.** (1995). Synthesis of Ferrocenyl Quinones by Benzannulation with Fischer Carbene Complexes, *Synth. Commun.*, *25*, 635–639.

[130] **Beer, P.D.** (1994). Transition Metal Redox Active Ligand Systems for Recognising Cationic and Anionic Guest Species, *Transit. Met. Supramol. Chem.*, 33–54.

[131] **Beer, P.D.** (1989). Redox responsive macrocyclic receptor molecules containing transition metal redox centres, *Chem. Soc. Rev.*, *18*, 409.

[132] **Tendero, M.J.L., Benito, A., Martínez-Máñez, R., Soto, J., Payà, J., Edwards, A.J. ve Raithby, P.R.** (1996).Tuning of the electrochemical recognition of substrates as a function of the proton concentration in solution using pH-responsive redox-active receptor molecules, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 343–351.

[133] **Grossel, M.C, Hamilton, D.G., Fuller, J.I. ve Millan-Barios, E.** (1997). Alkali-metal binding properties of simple ferrocenyl- and ruthenocenyl-substituted aza-crown ethers, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, *19*, 3471–3477.

[134] **Beer P.D., Gale, P.A. ve Chen, G.Z.** (1999). Electrochemical molecular recognition: pathways between complexation and signalling, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1897–1910.

[135] **Colbran, S.B., Tae Lee, S., Lonnon, D.G., Maharaj, F.J.D., McDonagh, A.M., Walker, K.A. ve Young, R.D.** (2006). Covalently linked ferrocenyl quinones: proton-dependent redox behavior and charge redistribution, *Organometallics*, *25*, 2216-2224.

[136] **Lafitte, V.G.H., Wang, W., Yashina, A.S. ve Lawrence, N.S.** (2008). Anthraquinone–ferrocene film electrodes: Utility in pH and oxygen sensing, *Electrochem. Commun.*, *10*, 1831–1834.

[137] **Delgado, M., Wolf, R.E., Hartman, J.R., McCafferty, G., Yagbasan, R., Rawle, S.C., Watkin, D.J. ve Cooper, S.R.** (1992). Redox-active crown ethers. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies on alkali metal complexes of quinone crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 8983–8991.

[138] **Delgado, M., Gustowski, D.A., Yoo, H.K., Gatto, V.J., Gokel, G.W. ve Echegoyen, L.** (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, *J. Am. Chem. Soc.*, *110*, 119–124.

[139] **Gustowski, D.A., Delgado, M., Gatto, V.J., Echegoyen, L. ve Gokel, G.W.** (1986). Electrochemical switching in anthraquinone-substituted carbon-pivot lariat ethers and podands: chain length effects in geometric and electronic cooperativity, *J. Am. Chem. Soc.*, *108*, 7553–7560.

[140] **Diewald, W., Kalcher, K., Neuhold, C., Švancara, I. ve Cai, X.** (1994).Voltammetric behaviour of thallium (III) at a solid heterogeneous carbon electrode using ion-pair formation, *Analyst*, *119*, 299–304.

[141] **Méndez De Leo L.P., Bianchi H.L. ve Fernández-Prini R.** (2005). Ion pair formation in copper sulfate aqueous solutions at high temperatures, *J. Chem. Thermodyn.*, *37*, 499–511.

[142] **Kalinowski, M.K. ve Tenderende-Gumińska, B.** (1974). Ion-pair effects in the electrochemistry of aromatic compounds, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, *55*, 277–286.

[143] **Oyama, M., Marken, F. Webster, R.D., Cooper, J.A., Compton, R.G. ve Okazaki, S.** (1998). Ion pair formation between the electrogenerated 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone dianion and the sodium ion at platinum surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, *451*, 193–201.

[144] **Oyama, M., Webster, R.D. Suárez, M., Marken, F., Compton, R.G. ve Okazaki, S.** (1998). Mechanistic aspects of the electrochemical reduction of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane in the presence of Mg^{2+} or Ba^{2+}, *J. Phys. Chem. B.*, *102*, 6588-6595.

[145] **Oyama, M., Hoshino, T. ve Okazaki, S.** (1996). Solvent effect on the ion pair formation between 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone anion radical and Mg^{2+} measured using a pulse electrolysis stopped flow method, *J. Electroanal. Chem.*, *401*, 243–246.

[146] **Oyama, M., Nozaki, K. ve Okazaki, S.** (1991). Pulse-electrolysis stopped-flow method for the electrospectroscopic analysis of short-lived intermediates generated in the electrooxidation of triphenylamine, *Anal. Chem., 63,* 1387–1392.

[147] **Nagaoka, T. ve Okazaki, S**. (1983). Ion-pairing between anthanthrone anions wainand divalent metal cations and adsorption of ion-pairs on mercury electrodes in N,N-dimethylformamide, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem,. 158*, 139–151.

[148] **Hoshino, T., Kamei, S., Yu, D., Oyama, M. ve Okazaki, S.** (2000). Analysis of deposition and desorption processes of ıon pairs using cyclic voltammetry with varied scan rates: two-step formation of barium salt of chloranil anion radical on electrode surface, *Electroanalysis, 12*, 553–558.

[149] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine research and applications,* CRC Press,

[150] **Braun, A. ve Tcherniac, J.** (1907)**.** Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft, 40*, 2709–2714.

[151] **Byrne, G.T., Linstead, R.P. ve Lowe, A.R.** (1934). Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *J. Chem. Soc.,* 1017-1022.

[152] **Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G.** (1996). Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coord. Chem. Rev., 147,* 41–86.

[153] **Sakamoto, K., Ohno-Okumura, E., Sakamoto, K. ve Ohno-Okumura, E.** (2009). Syntheses and functional properties of phthalocyanines, *Materials, 2,* 1127–1179.

[154] **Sakamoto, K. ve Ohno, E.** (1998). Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives, *Dyes Pigm., 37*, 291–306.

[155] **Chen, Y., Cao, W., Wang, K. ve Jiang, J.** (2015). Unprecedented phthalocyanines bearing eight di-butylamino peripheral substituents: Synthesis, spectroscopy, and structure, *Inorg. Chem., 54*, 9962–9967.

[156] **Manivannan, V., Nevin, W.A., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P**. (1988). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of polynuclear zinc phthalocyanines: Formation of mixed valence cation radical species, *J. Coord. Chem., 19*, 139-158.

[157] **Yilmaz, I., Gürek, A. ve Ahsen V.** (2005). Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of tetrakis(13,17-dioxa nonacosane-15-sulphanyl) phthalocyaninato zinc(II), *Polyhedron, 24*, 791–798.

[158] **Nakanishi, T., Yilmaz, I., Nakashima, N. ve Kadish, K. M.** (2003). Thermodynamic study of ıon-pairing effects between reduced double-decker lutetium(ıı) phthalocyanines and a cationic matrix, *J. Phys. Chem. B., 107*, 12789–12796.

[159] **Kadish, K. M., Nakanishi, T., Gürek, A., Ahsen, V. ve Yilmaz, I.** (2001). Electrochemistry of a double-decker lutetium (ıı) phthalocyanine in

aqueous media . The first evidence for five reductions, *J. Phys. Chem. B., 105*, 9817–9821.

[160] **Yilmaz, I., Nakanishi, T. Gürek, A. ve Kadish, K.M.** (2003). Electrochemical and spectroscopic investigation of neutral, oxidized and reduced double-decker lutetium(III) phthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocyanines, 7*, 227–238.

[161] **Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T.** (2003). Electrochemical behaviour of thiol-derivatised zinc (II) phthalocyanine complexes and their self-immobilised films at gold electrodes, *Microchem. J., 75*, 241–247.

[162] **Biyiklioğlu, Z., Koca, A. ve Kantekin, H.** (2009). Synthesis, electrochemical, in situ spectroelectrochemical and in situ electrocolorimetric characterization of new phthalocyanines peripherally fused to four flexible crown ether moieties, *Polyhedron, 28*, 2171–2178.

[163] **Ou, Z., Jiang, Z., Chen, N., Huang, J., Shen, J. ve Kadish, K.M.** (2009). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of tetra-α-substituted metallophthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocyanines, 12*, 1123–1133.

[164] (a) **Dini, D. ve Hanack, M.** (2003). *"Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials"*. The Porphyrin Handbook. Kadish, K., Guilard, R., Smith, K. M. Boston: Academic Press (b) **Ishi, K. ve Kobayashi, N.** "The photophysical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds". The Porphyrin Handbook. Kadish, K., Guilard, R., Smith, K. M. Boston: Academic Press (c) **Kobayashi N.** (2003). "Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Anologs". In The Porphyrin Handbook. Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R., Boston: Academic Press.

[165] **Bekaroğlu, Ö., Koray, A.R. ve Ahsen, V.** (1986). Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 932–933.

[166] **Kobayashi, N. ve Nishiyama, Y.** (1986). A copper phthalocyanine with four crown ether voids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1462–1463.

[167] **Hendriks, R., Sielcken, O.E., Drenth, W. ve Nolte, R.J.M**. (1986). Polytopic ligand systems: Synthesis and complexation properties of a "crowned" phthalocyanine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1464–1465.

[168] **Kobayashi, N.** Properties of Phthalocyanines, (2002). *Chem. Soc. Japan., 75*, 1–19.

[169] **Sielcken W., Schrama, 0. E., Nolte, J., Schoonman, R. J. M.,ve Drentha, J.** (1988). Electrical conductivity in complexes of 'crowned'-phthalocyanines with metal salts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. Soc.*, 108–109.

[170] **Ahsen, V., Yilmazer, E. Bekaroğlu, Ö. ve Gül, A**. (1987). Preparation of a novel polymeric copper phthalocyanine containing crown ether moieties and its alkali metal binding property, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun., 8,* 243–246.

[171] **Wright, J.D., Roisin, P., Rigby, G.P., Nolte R.J.M., Cook, M.J. ve Thorpe, S.C.**, (1993). Crowned and liquid-crystalline phthalocyanines as gas-sensor materials, *Sensors Actuators B. Chem.*, *13*, 276–280.

[172] **Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H.** (1996). Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced supermolecules, *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 1073–1085.

[173] **Topal, S.Z., Atilla, Ertekin, D. K., Tommasino, J.B., Luneau, D. ve Gürek, A.G.** (2013). Investigation of optical and electrochemical properties as well as metal ion sensitivities of different number of crown ether appended phthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, *17*, 682–690.

[174] **Wang, R., Liu, W., Chen, Y., Zuo, J. ve You, X.** (2009). The synthesis and electrochemical properties of a new tetra- (crown-ether- thiafulvalene) -annulated phthalocyanine derivative, *Dye. Pigment.*, *81*, 40–44.

[175] **Arslanoglu, Y., Koca, A. ve Hamuryudan, E.** (2011). The synthesis and electrochemical study of novel phthalocyanines substituted with a crown ether and alkyl chains, *Dye. Pigment.*, *88*, 135–142.

[176] **Yarasir, M.N., Kandaz, M., Senkal, B.F., Koca, A. ve Salih, B**. (2007). Metal-ion sensing and aggregation studies on reactive phthalocyanines bearing soft-metal receptor moieties; synthesis, spectroscopy and electrochemistry, *Polyhedron*, *26*, 5235–5242.

[177] **Çeken, B., Kandaz, M. ve Koca, A.** (2012). Electrochemical metal-ion sensor based on a cobalt phthalocyanine complex captured in Nafion ® on a glassy carbon electrode, *J. Coord. Chem.*, *65*, 3383–3394.

[178] **Petrucci, R.H ve Herring, F.G.** (2010). *General Chemistry Principles and Modern Applications* (10th ed.), Prentice Hall, Canada, Toronto.

[179] **Desimoni, E. ve Brunetti, B.** (2013). Presenting analytical performances of electrochemical sensors. some suggestions, *Electroanalysis*, *25*, 1645–1651.

[180] **Lin, X., Lu, Z., Zhang, Y., Liu, B., Mo, G., Li, J. ve Ye, J.** (2018). A glassy carbon electrode modified with a bismuth film and laser etched graphene for simultaneous voltammetric sensing of Cd(II) and Pb(II), *Microchim. Acta.*, *185*, 438.

[181] **Rocha, D.P., Cardoso, R.M., Mendonça, D.M.H., Richter, E.M., Silva, S.G., Batista, A.D. ve Muñoz, R.A.A.** (2018). Solenoid micro-pumps: A new tool for sample ıntroduction in batch ınjection analysis systems with electrochemical detection, *Electroanalysis*, *30*, 180–186.

[182] **Al-Harbi, E.A. ve El-Shahawi, M.S.** (2018). Square wave-anodic stripping voltammetric determination of copper at a bismuth film/glassy carbon electrode using 3-[(2-mercapto-vinyl)-hydrazono]- 1,3-dihydro-ındol-2-one, *Electroanalysis*, *30*, 1829–1838.

[183] **Ganjali, M.R., Norouzi, P., Dinarvand, R., Faribod, F. ve Moghimi, A.** (2008). Subnanomolar determination of a beryllium ion by a novel Be(II) microsensor based on 4-nitrobenzo-9-crown-3-ether, *J. Anal. Chem.*, *63*, 684–689.

[184] **Blasius, E., Janzen, K.P. ve Fallot-Burghardt, W.** (1971). Polarographische bestimmung von beryllium mit o-(2-hydroxy-5-methyl-phenylazo)-benzoesäure, *Talanta*, *18*, 273–278.

[185] **Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayır, Z.A. ve Bekaroğlu, Ö**. (2000). Electrochemical properties of octakis(hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, *04***,** 689–697.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Seçil KIRLANGIÇ ATAŞEN

Doğum Tarihi ve Yeri : 22 Nisan 1986 EMİNÖNÜ

E-posta : kirlangics@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM

- 2014-2019 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Metal-Organik Malzemeler ve Spektroelektrokimya Araştırma Grubu bünyesinde çalıştı. İki tane TÜBİTAK 1001 projesinde araştırmacı olarak görev aldım.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Seçil Kırlangıç Ataşen,** Yusuf Alçay, Özgür Yavuz, Barış Yücel, İsmail Yılmaz. "Beryllium ion sensing through the ion pair formation between the electrochemically reduced ferrocenyl naphthoquinone radicals and Be^{2+} ions." *J. Chem. Sci.,* Volume 131, Issue 5, 09 Mayıs 2019. DOI: 10.1007/s12039-019-1616-7.

- Özgür Yavuz, Yusuf Alçay, Kerem Kaya, Mustafa Sezen, **Seçil Kırlangıç Ataşen**, Mustafa Semih Yıldırım, Yılmaz Özkılıç, Nurcan Şenyurt Tüzün, İsmail Yılmaz, "Superior Sensor for Be^{2+} Ion Recognition via the Unprecedented Octahedral Crystal Structure of a One- Dimensional Coordination Polymer of Crown Fused Zinc Phtalocyanine", Inorg. Chem., Volume 58 Issue:1, 7 Jan. 2019, 909-923. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03038.

- Yusuf Alçay, **Seçil Kırlangıç**, Özgür Yavuz, İsmail Yılmaz, " Ion pair formation between the electrogenerated ferrocenyl napthaquione anions and alkali and alkaline earth metal cations". *18th JCF- Frühjahrssymposium,* 16-19 Mart 2016, Kiel, Almanya.

- Özgür Yavuz, Mustafa Sezen, Yusuf Alçay, Zeliha Mermer, **Seçil Kırlangıç Ataşen**, Mustafa Semih Yıldırım, İsmail Yılmaz, "Highly selective and sensitive determination of Be^{2+} ion by double channel sensor based on crown fused zinc(II) phtalocyanine", 26-27 Nisan 2018, Ankara, Türkiye.

DİĞER YAYINLAR VE SUNUMLAR;

- Yusuf Alçay, Özgür Yavuz, Ali Gelir, **Seçil Kırlangıç Ataşen**, Kaan Karaoğlu, Barış Yücel, Nurcan Şenyurt Tüzün**,** İsmail Yılmaz, "New ferrocenyl naphthoquinone fused crown ether chemosensors: Highly selective, kinetically and regio controlled colorimetric, beryllium ion recognition", Journal of Organometallic Chemistry, Volume 868, 1 Ağustos 2018, 131-143.

- Özgür Yavuz, Yusuf Alçay, Mustafa Sezen, Zeliha Mermer, **Seçil Kırlangıç Ataşen**, Mustafa Semih Yıldırım, İsmail Yılmaz, "Trace-amount Beryllium(II) ion determination with new water soluble asymmetric zinc (II) phtalocyanines", 26-27 Nisan 2018, Ankara, Türkiye.

- Alçay, Y., **Kırlangıç S.**, Dağdevren M., Yücel B., Yılmaz İ., 2014. Çok-fonksiyonlu ferrosenil naftakinon bileşiklerinin sentezi. *2. UIusal Organik Kimya Kongresi,* 24-26 Eylül 2014 Ankara, Türkiye.

- Alçay Y., Yavuz Ö., **Kırlangıç S**., Dağdevren M., Yücel B., Yılmaz İ., 2015, Be^{2+} iyonuna seçici ferrosenil naftakinon tabanlı kimyasal sensör. *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi,* 22-25 Mart 2015 Mersin, Türkiye.

- Özgür Yavuz, Kerem Kaya, Mustafa Sezen, Yusuf Alçay, Zeliha Mermer, **Seçil Kırlangıç Ataşen**, Mustafa Semih Yıldırım, İsmail Yılmaz," Unprecented one dimensional coordination octahedral polymeric structure of crown fused zinc (II) phtalocyanine", 26-27 Nisan 2018, Ankara, Türkiye.