T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

8-{4-(AZİDOMETİL) FENİL}-4,4-DİFLORO-1,3,5,7-TETRA METİL-4-BORA-3a,4a-DİAZA-S-İNDASEN (BODIPY-I) BİLEŞİĞİNİN FARKLI ELEKTROT YÜZEYLERİNDE MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Tuğrul GÖVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

8-{4-(AZİDOMETİL) FENİL}-4,4-DİFLORO-1,3,5,7-TETRA METİL-4-BORA-3a,4a-DİAZA-S-İNDASEN (BODIPY-I) BİLEŞİĞİNİN FARKLI ELEKTROT YÜZEYLERİNDE MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Tuğrul GÖVER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2020, 81 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada yeni sentezlenmiş olan BODIPY-I bileşiğinin camsı karbon (GC) ve altın (Au) elektrot yüzeylerine modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve modifiye yüzeylerdeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) gibi farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak modifiye yüzeylerin karakterizasyonu yapılmıştır. Yüzeylerin hazırlanması ve analizler için optimum şartlar belirlenip, tespit edilen optimum şartlarda işlemler gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak camsı karbon ve altın elektrotlar, referans elektrot olarak Ag/AgCl (sulu ortamda) ve Ag/Ag+ (susuz ortamda) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Yalın ve modifiye elektrot yüzeylerinin morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen yeni yüzeylerin uygulama alanlarını belirlemek için çeşitli metal çözeltileri kullanılarak modifiye yüzeylerin metal adsorplama özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: BODIPY, elektrokimyasal karakterizasyon, modifikasyon, voltametri

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS AND MODIFICATION OF 8-{4-(AZIDOMETHYL) PHENYL}-4,4-DIFLUORO-1,3,5,7-TETRA METHYL-4-BORA-3a,4a-DIAZA-S-INDACENE (BODIPY-I) COMPOUND ON DIFFERENT ELECTRODE SURFACES

Tuğrul GÖVER

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

Advisor: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2020, 81 Pages

Jury
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Prof. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

In this study, modification of newly synthesized BODIPY-I compound to glassy carbon (GC) and gold (Au) electrode surfaces was realized and their electrochemical behaviors on modified surfaces will be examined. Modified surfaces were characterized using different electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Optimum conditions for surface preparation and analysis were determined and processes were performed under established optimum conditions. Glassy carbon and gold electrodes, Ag/AgCl (in aqueous medium) and Ag/Ag^{+} (in non-aqueous medium) and a Pt wire were intended to be used as working, reference and counter electrodes, respectively. Morphologies of bare and modified electrode surfaces were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), Atomic Force Microscope (AFM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The metal adsorption properties of the modified surface were investigated by using various metal solutions to determine the application area of these modified electrodes.

Keywords: BODIPY, electrochemical characterization, modification, voltammetry

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmam sırasında ve tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e,

Çalışma sürecimde manevi desteklerinin yanı sıra her tür soruma yanıt bulmamda yardımcı olan Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN'e,

Çalışma sürecimde benden manevi desteğini esirgemeyen iş arkadaşlarım Mehmet YOLDAŞ, Bayram KUTLU ve Ahmet HANCI'ya,

Bu tez çalışmasını 20201012 Numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne,

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren, her zaman yanımda olan sevgili eşim Burcu'ya, çocuklarıma, anneme, babama ve ablama sonsuz teşekkür ederim.

Tuğrul GÖVER
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ..... **vi**

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kuramsal Temeller 2
1.2. Elektrokimya 3
1.3. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Yolları 6
1.4. Elektrokimyasal Tabakalar 8
1.5. Elektrokimyasal Bir Olayda Akımlar 8
1.6. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması 9
1.6.1. Voltametri 11
1.7. Yüzey Analizi 31
1.7.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi 31
1.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 31
1.7.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 32

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **34**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **36**

3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi 36
3.2. Deneylerde Kullanılan Elektrotlar 37
3.3. Çalışma Elektrotlarının Yüzeylerinin Temizlenmesi 37
3.4. Deneylerde Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler 38
3.5. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 38
3.6. İncelenen BODIPY Maddesinin Sentezi 39
3.7. Kullanılan Çözeltiler 40
3.7.1. Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması 40
3.7.2. İncelenen BODIPY-I bileşiğinin çözeltisinin hazırlanması 40
3.7.3. Metal uygulaması için $CuCl_2$ çözeltisinin hazırlanması 40
3.7.4. Deneyde kullanılan diğer çözeltilerin hazırlanması 41

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **42**

4.1. BODIPY-I bileşiğinin Camsı Karbon (GC) ve Altın (Au) Elektrot Yüzeylerindeki Elektrokimyasal Davranışlarının Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile İncelenmesi 42
4.1.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu 42
4.2. Yalın GC, Yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au Yüzeylerinin Karakterizasyonu 44
4.2.1. Yalın GC, yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au yüzeylerinin elektrokimyasal karakterizasyonu 44
4.2.2. Yalın GC, yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au yüzeylerinin spektroskopik karakterizasyonu ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi 49
4.3. Metal Uygulaması 54

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57

5.1. Sonuçlar 57
5.2. Öneriler 58

KAYNAKLAR 59

ÖZGEÇMİŞ 65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Analitik kimyanın diğer kimya dalları ve başka bilim dallarıyla ilişkisi (Skoog ve ark., 2004a).

Şekil 1.2. Üç elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterim (Bard ve Faulkner, 2001).

Şekil 1.3. Elektrokimyasal hücre için genel sistem(Bansod ve ark., 2017).

Şekil 1.4. Difüzyon yöntemi

Şekil 1.5. Göç yöntemi

Şekil 1.6. Konveksiyon yöntemi

Şekil 1.7. Elektrot Yüzeyindeki Tabakaların Şematize Olarak Gösterilmesi.

Şekil 1.8. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti. (I= akım, R= direnç, t= zaman, G= iletkenlik, E= potansiyel, Q= yük miktarı, hacim=standart çözelti hacmi, ağırlık=elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı) (Skoog ve ark., 2000).

Şekil 1.9. Voltametride kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri (Skoog ve ark., 2004b)

Şekil 1.10. Normal puls voltametrisinin uyarma dalga şekli (Gebregiorgis, 2011)

Şekil 1.11. Diferansiyel puls voltametrisi için potansiyel dalga şekli (Anonymous, 2020)

Şekil 1.12. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. (a)'daki uyarma sinyali (b)'deki puls taraması ile (c)'deki kare dalga uyarma sinyalini elde edecek şekilde toplanıyor (Skoog ve ark., 2004b).

Şekil 1.13. Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali (Skoog ve ark., 2004b)

Şekil 1.14. (Sol) Dönüşümlü voltametrik dalga şeklini ölçen üç elektrotlu bir sistem. (Sağ) Tersinir difüzyon kontrollü bir reaksiyonun dönüşümlü voltamogramları için ideal şekli (Rusling ve Suib, 1994).

Şekil 1.15. Standart Hidrojen Elektrot

Şekil 1.16. Gümüş/gümüş klorür referans elektrodu

Şekil 1.17. Tuz köprüsü ile Ag/Ag^+ referans elektroduna bir örnek (Izutsu, 2013)

Şekil 1.18. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması (Gençdağ, 2013)

Şekil 1.19. Altın (sol) ve platin (sağ) çalışma elektrotları.

Şekil 1.20. Camsı karbon çalışma elektrodu

Şekil 1.21. Rastgele, iç içe, amorf doğasını gösteren camsı karbon yapısının şeması. La ve Lc parametreleri sırasıyla düzlemiçi ve düzlemlerarası mikrokristalin boyutunu temsil eder (Jenkins ve Kawamura, 1971).

Şekil 1.22. Bor katkılı elmas çalışma elektrodu

Şekil 1.23. BDD için önerilen katı hal yapısal kafes. Siyah noktalar sp^3 hibritleştirilmiş karbon atomlarını temsil eder ve kırmızı noktalar elektron hareketi için delikler oluşturan atomik bor katkısını temsil eder (Anonymous, 2009).

Şekil 1.24. Allotropik karbon türlerini gösteren şematik diyagram. Üst: grafen - bazıları tarafından tüm karbon malzemelerin başı olarak tanımlanır. Sol alttaki: Buckminster fulleren - esas olarak bir toptaki bir grafen tabakasıdır, ancak bu yapılar mükemmel yapısal stabilite için beşgenler ve altıgenler sergiler. Alt orta: karbon nanotüp - yuvarlanmış bir grafen levha. Sağ alttaki: grafit - istiflenmiş grafen tabakaları (Geim ve Novoselov, 2007).

Şekil 1.25. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan tekniklerin sınıflandırılması (Yilmaz ve ark., 2016).

Şekil 1.26. Kompozit bir elektrodun üretimi için damla kaplama işleminin adım adım gösterilmesi (Randviir, 2014).

Şekil 1.27. Perde baskılı elektrot.

Şekil 1.28. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik görünümü (Goldstein, 1992; Chester ve Derouane, 2001).

Şekil 1.29. SEM cihazı (a: sütun, b: örnek odası, c: elektronik konsol, d: görsel ekran monitörleri) (NAZARUDIN, 2014)

Şekil 1.30. Prob ucu-numune etkileşiminin konsol sapmasına yol açtığı AFM'nin çalışma prensibi için şematik bir diyagram (Quenet).

Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışmaların gerçekleştirildiği sistem

Şekil 4.1. 8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY-I) bileşiğinin yapısı

Şekil 4.2. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I bileşiğinin GC elektrot yüzeyindeki 50 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.3. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I bileşiğinin Au elektrot yüzeyindeki 50 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.4. BODIPY-I bileşiği ile elektrot yüzeylerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Şekil 4.5. Yalın GC ve 50 döngüde BODIPY-I ile modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.6. Yalın Au ve 50 döngüde BODIPY-I ile modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.7. Yalın GC ve farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.8. Yalın Au ve farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.9. Yalın GC ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.10. Yalın Au ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.11. Yalın GC ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin Rutenyum Hegzaamin (III) klorür voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.12. Yalın Au ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin Rutenyum Hegzaamin (III) klorür voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Şekil 4.13. Farklı tarama hızlarında, -1,5/+1,5 V tarama aralığında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinde GC elektrot yüzeyine ait dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.14. Tersinirlik çalışması için, tarama hızının logaritmasına karşılık, pik akımının logaritması grafiği (GC elektrot yüzeyine ait)

Şekil 4.15. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği (GC elektrot yüzeyine ait)

Şekil 4.16. Farklı tarama hızlarında, -1,8/+0,5 V tarama aralığında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinde Au elektrot yüzeyine ait dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.17. Tersinirlik çalışması için, tarama hızının logaritmasına karşılık, pik akımının logaritması grafiği (Au elektrot yüzeyine ait)

Şekil 4.18. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği (Au elektrot yüzeyine ait)

Şekil 4.19. (a) Yalın GC ve **(b)** BODIPY-I/GC elektrotların Nyquist eğrileri. 100000-0,05 Hz frekans aralığında $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ çözeltisinde tarama hızı Ag/AgCl/KCl(doy.) referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.20. (a) Yalın Au ve **(b)** BODIPY-I/Au elektrotların Nyquist eğrileri. 100000-0,03 Hz frekans aralığında $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ çözeltisinde tarama hızı Ag/AgCl/KCl(doy.) referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.21. (a) Yalın GC ve (b) BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.22. (a) Yalın Au ve (b) BODIPY-I/Au elektrotlar yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.23. (a) Yalın GC ve (b) BODIPY-I/GC elektrotlar yüzeylerinin AFM görüntüleri

Şekil 4.24. (a) Yalın Au ve (b) BODIPY-I/Au elektrotlar yüzeylerinin AFM görüntüleri

Şekil 4.25. BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin Cu^{+2} çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

Şekil 4.26. BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin Cu^{+2} çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

Şekil 4.27. BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin pH 5,0 tampon çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

Şekil 4.28. BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin pH 5,0 tampon çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması

Çizelge 1.2. Elektrot kompozit malzemeleri ve kullanımları.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Çizelge 4.1. Farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımı yükseklikleri

Çizelge 4.2. Farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımı yükseklikleri

Çizelge 4.3. $CuCl_2$ ve pH=5,0 ortamında bekletilen BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin DPV voltamogramlarından elde edilen pik akım yüksekliklerinin farkı

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:	Elektrot yüzey alanı
Au	:	Altın
c	:	Derişim
CH_3CN	:	Asetonitril
CH_3COOH	:	Asetik asit
$CuCl_2$	:	Bakır(II)klorür
D	:	Difüzyon katsayısı
E	:	Potansiyel
E_{pa}	:	Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	:	Katodik pik potansiyeli
$Fe(CN)_6^{-3}$	:	Ferrisiyanür iyonu
$Fe(CN)_6^{-4}$	:	Ferrosiyanür iyonu
G	:	İletkenlik
GC	:	Camsı karbon
H_3BO_3	:	Borik asit
HCl	:	Hidroklorik asit
HCF(III)	:	$Fe(CN)_6^{-3}$
HCF(II)	:	$Fe(CN)_6^{-4}$
H_3PO_4	:	Fosforik asit
H_2SO_4	:	Sülfürik asit
I	:	Akım
i_{geri}	:	Geri akım
i_{ileri}	:	İleri akım
i_{net}	:	Net akım
i_{pa}	:	Anodik pik akımı
i_{pc}	:	Katodik pik akımı
KCl	:	Potasyum klorür
n	:	Elektron
NaOH	:	Sodyumhidroksit
Pt	:	Platin
Q	:	Yük miktarı
R	:	Direnç
t	:	Zaman
v	:	Tarama hızı (V/s)
V_x	:	Hidrodinamik hızı
τ	:	Puls süresi

Kısaltmalar

AC	:	Alternatif akım
ACN	:	Asetonitril
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
BAS	:	Bioanalitical system
BDD	:	Bor katkılı elmas
BR	:	Britton-Robinson
BODIPY-I	:	(8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (bodipy-ı))
CV	:	Dönüşümlü voltametri
DC	:	Doğru akım
DME	:	Damlayan cıva elektrodu
DPV	:	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	:	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
HPLC	:	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
NPV	:	Normal puls voltametrisi
SCE	:	Standart kalomel elektrot
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	:	Standart hidrojen elektrot
SWV	:	Kare dalga voltametrisi
TBATFB	:	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TEA	:	Trietilamin

1. GİRİŞ

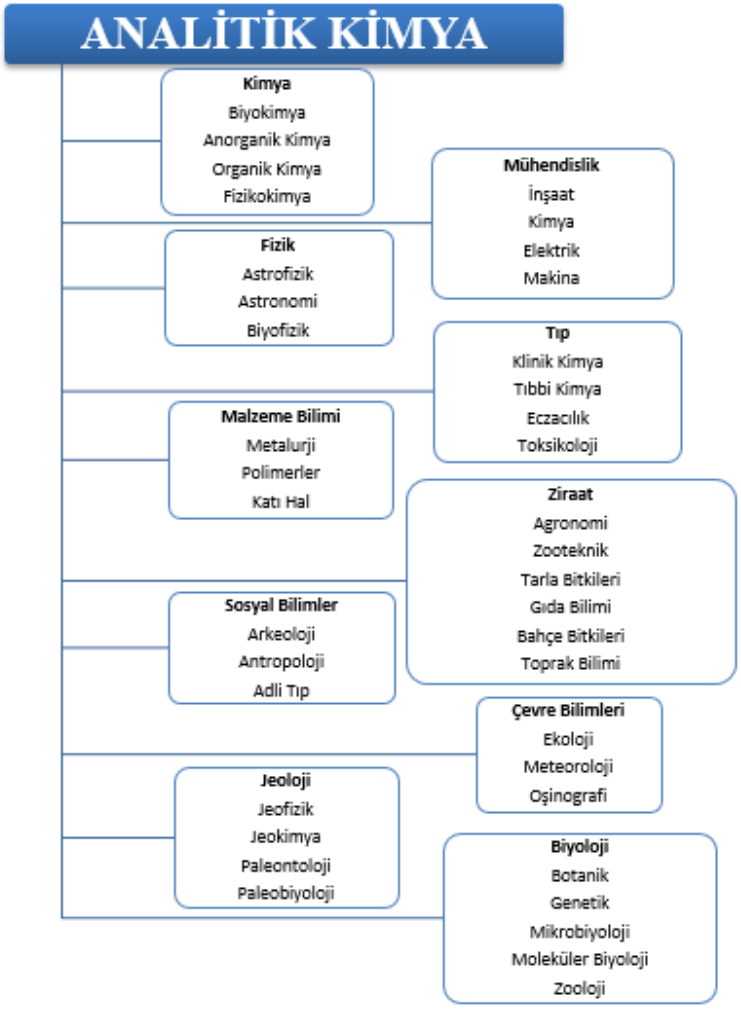
Son yıllarda önemi hızla artan ve günümüzde de çok çalışılan floresan organik bileşiklerden olan Bordiflorodipirin (BODIPY) boyalar, Treibs ve Kreuzer tarafından ilk Bodipy boyası olarak rapor edilmiştir ve birçok BODIPY sentezlenerek çoğu farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Bu boyaların organik çözücülerdeki çözünürlükleri sudaki çözünürlüklerine göre daha iyidir (Treibs ve Kreuzer, 1968; Şahin, 2015). BODIPY'ler, nispeten keskin emisyon spektrumları ve doğrudan işlevselleştirme, yüksek floresans kuantum verimleri (0,6-1,0) ve absorpsiyon katsayıları (60000-80000$M^{-1}cm^{-1}$) gibi dikkat çekici özelliklere sahip floresan boyalardır. Ayrıca, her çözücü polaritesi ve pH'ya karşı düşük duyarlılığa ve mükemmel fotostabiliteye sahiplerdir (Ulrich ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2013; Kowada ve ark., 2015; Turksoy ve ark., 2019). Bu harika özellikler nedeniyle, BODIPY boyaları, özellikle biyoetiketleme, biyogörüntüleme, PDT, kanserin fotodinamik tedavisi vb. gibi tıbbi uzmanlık ve güneş enerjisi dönüşümü, kimyasal algılama, optoelektronik cihazlar, lazer boyaları gibi alanlarda yaygın olarak uygulanan tamamen farklı uygulama alanlarında kullanılır (Bonardi ve ark., 2008; Erten-Ela ve ark., 2008; Lim ve ark., 2010; Kim ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2011; Ni ve Wu, 2014; Kue ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019; Cetindere, 2020).

BODIPY boyaları, aromatik hidrokarbonlarınkiyle karşılaştırılabilir elektrokimyasal özelliklere sahip benzersiz malzemelerdir. Elektrokimyasal çalışmalar bu komplekslerin redoks özelliklerini anlamak için faydalıdır (Lai ve Bard, 2003; Bura ve Ziessel, 2010). BODIPY araştırmalarının çoğu, onların özellikleri ile ilgilidir ve elektrokimyasal özellikleri hakkında daha az çalışma vardır (Niu ve ark., 2011; Lakshmi ve ark., 2014). Fakat son zamanlarda, düşük bant aralıklı polimerler, elektrokromik malzemeler üretmek amacıyla elektroaktif gruplar içeren BODIPY boyalarının elektropolimerizasyonu araştırılmıştır (Forgie ve ark., 2009; Nöll ve ark., 2011; Algi ve Cihaner, 2012; Biyiklioglu ve Keleş, 2017).

Yapılan bu tez çalışmasında, Doç. Dr. Ahmed Nuri Kurşunlu ve araştırma grubu tarafından Selçuk Üniversitesi'nde sentezlenen orjinal BODIPY türevinin (8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-ndasen(BODIPY-I)) altın ve camsı karbon elektrot yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışlarının spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerle (dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi) araştırılması amaçlandı.

1.1. Kuramsal Temeller

Analitik kimya, hastalıkların teşhis ve tedavisi için kan numunesinde oksijen ve karbon dioksit derişimlerinin tayini, otomobil eksoz gazındaki karbon monoksit, hidrokarbon ve azot oksitlerin derişimlerinin ölçümü, kan serumunda kalsiyum iyonunun tayini yapılarak insanlarda paratiroid hastalığının teşhis edilmesi, besinlerde azot içeriğinin nicel tayini yapılarak protein oranının belirlenmesi ve besleyicilik değerinin bulunması, çelikte istenilen düzeyde sağlamlık, korozyon direnci, işlenebilirlik ve sertlik gibi özelliklerini geliştirmek için nikel, karbon, krom gibi elementlerin çelik üretimi esnasında sürekli analiz yapılarak oranlarının ayarlanması, hem kötü koku hem de tehlikeli kaçaklara karşı uyarı sağlaması için gaz yakıttaki merkaptan oranının ölçülmesi, bitkilerin ve üzerinde yetiştirdikleri toprakların düzenli olarak nicel analizi yapılarak, çiftçilerin değişen mevsime göre bitkilerin ihtiyaçlarını karşılamak üzere gübreleme ve sulama programlarını ayarlaması gibi ziraat, endüstri, fen bilimleri, tıp, çevre, eczacılık (Şekil 1.1.) gibi çeşitli alanlarda kullanılır (Skoog ve ark., 2004a).



Şekil 1.1. Analitik kimyanın diğer kimya dalları ve başka bilim dallarıyla ilişkisi(Skoog ve ark., 2004a).

1.2. Elektrokimya

Elektroanalitik kimya, çözeltideki bir analiti incelemek için elektrokimyasal teknikleri kullanan analitik kimyanın bir dalıdır. Elektrokimya, bir elektrokimyasal hücreye dahil edilen elektrik sinyalleri ile kimyasal sistemler arasındaki ilişkinin incelenmesi olarak tanımlanır. Elektroanalitik kimya, bilinen kulometri, potansiyometri ve voltametri yöntemleri ile geleneksel analit tespiti ve miktar tayinini aynı zamanda ileri teknolojiye dayalı enstürmantasyon, yeni nanomalzemeler ve uygun teorik modelleme kullanılarak makro veya gerçekten atomistik veya moleküler düzeyde elektrokimyasal yükseltgeme/indirgeme işlemlerinin mekanik çalışmalarını da kapsayabilir. Elektrokimyasal algılama alanı, ağır metal iyonu algılamasından, modifiye edilmemiş, nanoyapılı veya kimyasal olarak işlevselleştirilmiş yüzeylerde dopamin ve gaz algılaması gibi nörotransmitterlerin saptanmasına kadar çok geniştir.

Elektrokimyasal yöntemler, elektrokemilüminesans (bir elektrot yüzeyinde bir elektrokimyasal reaksiyonla indüklenen lüminesans) alanının son derece düşük analit seviyelerinin seçici olarak saptanması için uygun bir yöntem olarak gösterildiği fotokimya ile de birleştirilebilir (Chau ve Leung, 2000; Guth ve ark., 2009; Hu ve Xu, 2010; Privett ve ark., 2010).

Elektroanalitik kimyada ayrıca, nanoelektrotlar kullanılarak araştırmaların yapılabileceği nanoölçekte ve ayrıca tek tek moleküllerin elektrokimyasal olarak tespit edildiği derişim seviyelerinde çalışan ve çarpışma voltametrisi kullanarak tek nanoparçacık seviyesinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektrokimyasal mikroskopi ve son zamanlarda taramalı elektrokimyasal hücre mikroskopisi gibi elektrokimyasal enstrümantasyondaki gelişmeler, yüzeylerin son derece yüksek çözünürlükte sorgulanmasına izin vermiştir. Son olarak, elektroanalitik kimyanın geniş tanımı verildiğinde, biyolojik sistemlerin incelenmesi, immobilize edilmiş proteinlerin ve enzimlerin redoks aktivitesini içeren, lokalize elektrokimyasal teknikler kullanılarak hücre solunumu, membranlar arasında iyon taşınması, nanomalzemelerin biyolojik sentezinin izlenmesi, sinir hücresi büyümesinin elektriksel uyarılması ve elektrokimyasal DNA sensörleri gibi başka önemli çalışma alanların belirlenmesi gerekir (Xiao ve ark., 2008; Mirkin ve ark., 2011; Patil ve Davis, 2011; Ebejer ve ark., 2013; Lemay ve ark., 2013; O'Mullane, 2013).

Elektroanaliz, spektrofotometrik veya ayırma tekniklerine kıyasla pahalı olmayan cihazlar kullanarak yüksek hassasiyet, kısa analiz süreleri ve çözücü, numune hacmi tüketimi ve numune hazırlama süresinde azalma sağlayan çok yönlü tekniktir (Hoyos-Arbeláez ve ark., 2017; Poza-Nogueiras ve ark., 2019).

Elektrokimya alanında, kimyasal fazlar arasındaki ara yüzey boyunca oluşan yük aktarımını etkileyen nedenler ve bu süreç incelenir. Kimyasal fazlardan biri; elektrolit olarak adlandırılan, iyonların hareketi ile yükün taşındığı kısım ve bir diğer faz ise; elektrot olarak adlandırılan, elektronik hareketle (elektron hareketi) yükün taşındığı kısımdır.

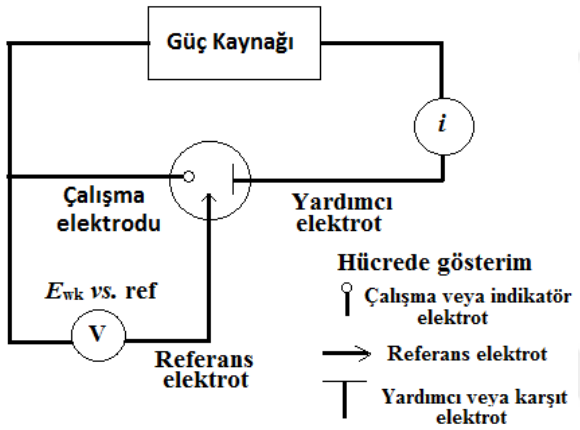
Elektrokimyasal hücre; elektrot – elektrolit arasında oluşan ara yüzeyin toplam özelliklerinin çalışıldığı sistemdir. Hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen, elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan (çalışma, referans ve karşıt elektrot) oluşmuştur.

Birinci elektrot; elektroanalitik kimyada, üzerinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği, potansiyeli zamanla doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur. Bunun polarize olmasını artırmak için boyutları küçük tutulur.

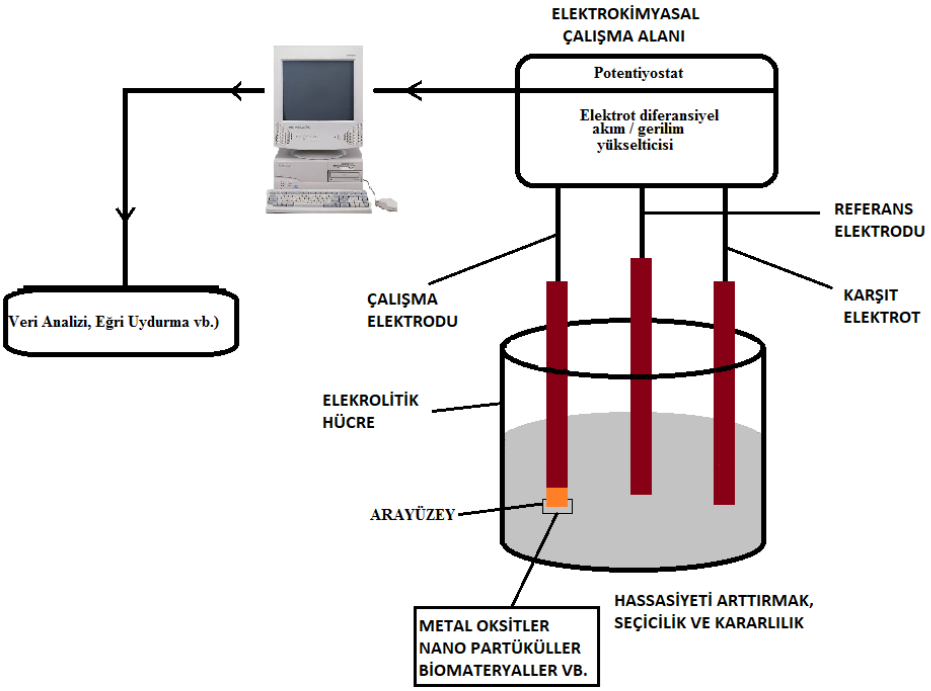
İkinci elektrot; deney süresi boyunca potansiyeli sabit kalan referans elektrot.

Üçüncü elektrot ise, ya helezon şeklinde sarılmış pilatin (Pt) tel ya da bir cıva havuzu şeklindeki ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikroelektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur.

Potansiyel, çalışma ve referans elektrotlar arasında kontrol edilir. Çalışma ve karşıt elektrot arasından elektroliz akımı geçer (Şekil 1.2 ve 1.3) (Skoog ve ark., 2004b; Özkan ve Doğan Topal, 2011).



Şekil 1.2. Üç elektrotlu hücre ve farklı elektrotlar için gösterim(Bard ve Faulkner, 2001).



Şekil 1.3. Elektrokimyasal hücre için genel sistem (Bansod ve ark., 2017).

1.3. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Yolları

Faradaik akım, elektrotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon hızının doğrudan bir ölçüsüdür. Ayrıca, akım iki şeye bağlıdır;

- malzemenin çözelti hacminden elektrotlara ulaşma hızı, yani kütle aktarımı ve,
- elektronların arayüz boyunca aktarılma hızı veya yük aktarım kinetiği.

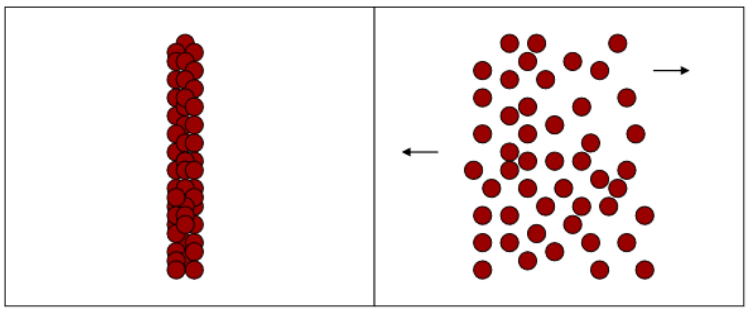
Bu iki işlem, akım akışında dosdoğru olarak iç içe geçmiştir.

❖ Üç temel kütle aktarım yöntemi vardır:

- *Difüzyon*: Herhangi bir malzemenin bulunduğu yerden olmayan yere doğru kendiliğinden hareketi olarak tanımlanır.
- *Göç*: Yüklü parçacıkların elektrik alanındaki hareketi
- *Konveksiyon*: Karıştırılan (hidrodinamik) çözeltinin birim elemanı içinde bulunan malzemenin hareketi

Difüzyon

Şekil 1.4' te gösterildiği gibi moleküllerin yüksek derişimli bir bölgeden düşük derişimli bölgelere rastgele hareketine difüzyon denir. Bir molekülün difüzyon hızı, derişim gradyanı adı verilen çözelti içinde iki nokta arasındaki derişim farkına ve sabit sıcaklıkta belirli bir çözelti türü için karakteristik bir değere sahip olan difüzyon katsayısına (D) bağlıdır.



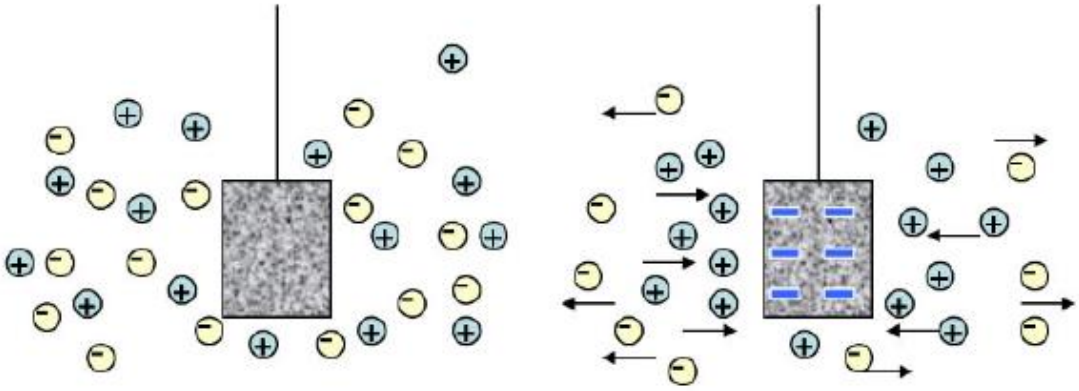
Şekil 1.4. Difüzyon yöntemi

Bir derişim gradyanının etkisi altındaki bir kimyasal türün bu hareketi birinci Fick kanunu ile açıklanır. Bir parçacık (i), seçilen alandaki derişim gradyanının bir fonksiyonu olarak bir kesit alanı boyunca yayılacaktır. Akış, parçacık (i) için difüzyon katsayısı (D_i) ve derişim gradyanını ifade eden $\partial C_i / \partial x$ değerine göre J_i olarak Eşitlik 1.1'deki gibi ifade edilir.

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$ Eşitlik 1.1

Göç

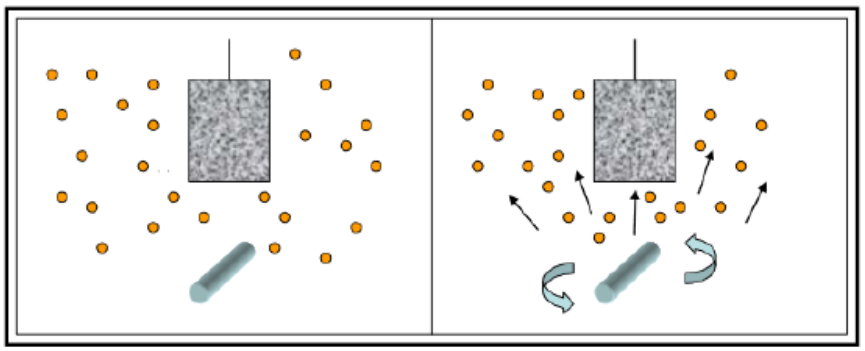
Yerel bir elektrik alanına karşılık olarak yüklü parçacıkların hareketine göç denir. Toplam akışa göçün katkısı, iyonun yükü, iyon derişimi, difüzyon katsayısı ve iyonun deneyimlediği elektrik alan gradyanının büyüklüğü ile orantılıdır. İyonlar içeren bir çözeltide katı bir elektroda uygulanan potansiyeldeki bir değişiklik, elektrot yüzeyindeki negatif yükü arttırmak için Şekil 1.5'te gösterildiği gibi yük göçünü etkiler.



Şekil 1.5. Göç yöntemi

Konveksiyon

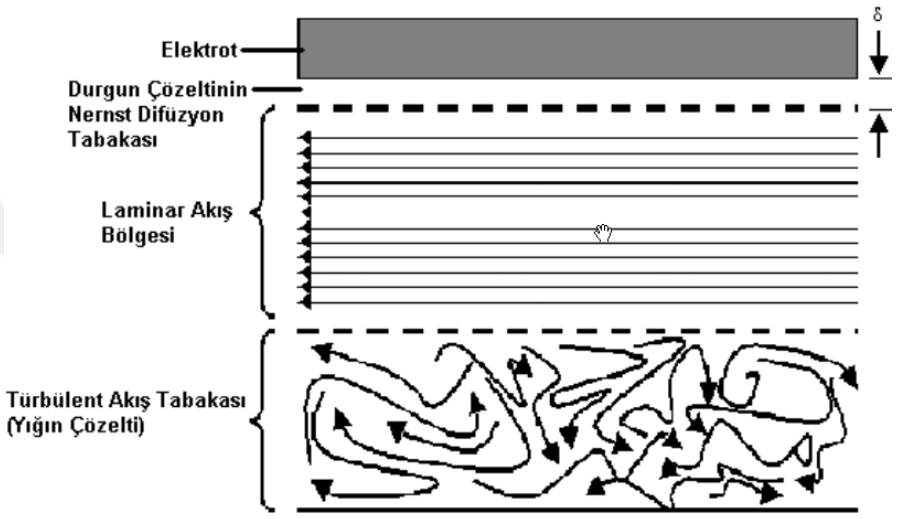
Akışkanların hareketi hidrodinamik ile tanımlanır. Elektrokimya için geçerli olan konveksiyon, mekanik (karıştırma) veya diğer yollarla çözelti türlerinin zorla hareket ettirilmesidir. Bir çözeltinin karıştırılma hızı genellikle hidrodinamik hızı (v_x) bakımından tanımlanan bir türün toplam akışına konvektif katkı ile (bir boyutta) kontrol edilebilir. Bir çözeltinin karıştırılmasının etkisi Şekil 1.6'da gösterilmektedir (Chemistry, 2019).



Şekil 1.6. Konveksiyon yöntemi

1.4. Elektrokimyasal Tabakalar

Analit çözeltisi ile elektrot yüzeyi arasında elektrokimyasal ölçümler uygulanırken heterojen tabakalar oluşmaktadır. Çözelti tabakası ile elektrot bitişik olduğu için, elektrodun çözelti tabakasındaki bir türe elektron verebilmesi veya oradan elektron alabilmesi bunun nedeni olarak gösterilir. Aşağıdaki Şekil 1.7'de genel olarak karıştırılan sistemlerdeki heterojen tabakaların bileşimi görülmektedir.



Şekil 1.7. Elektrot Yüzeyindeki Tabakaların Şematize Olarak Gösterilmesi.

Türbülent akış tabakası: Elektrottan uzak çözelti yığınında gözlenir.

Laminer akış bölgesi: Yüzeye yaklaştığında bir laminer akışa geçiş olur. Laminer akışta sıvı tabakaları elektrot yüzeyine paralel bir yönde birbiri üzerine kayarlar.

Nernst difüzyon tabakası: Elektrot yüzeyinden δ cm uzakta, sıvı ile elektrot arasındaki sürtünmeden dolayı laminer akımının hızı sıfıra yaklaşır ve bunun sonucunda da elektrot çevresinde ince, durgun bir çözelti tabakası oluşur. Genellikle bu çözelti tabakası, 10^{-2} – 10^{-3} cm kalınlığında olabilir (Karadeniz, 2004).

1.5. Elektrokimyasal Bir Olayda Akımlar

Faradik akım ve kapasitif akım

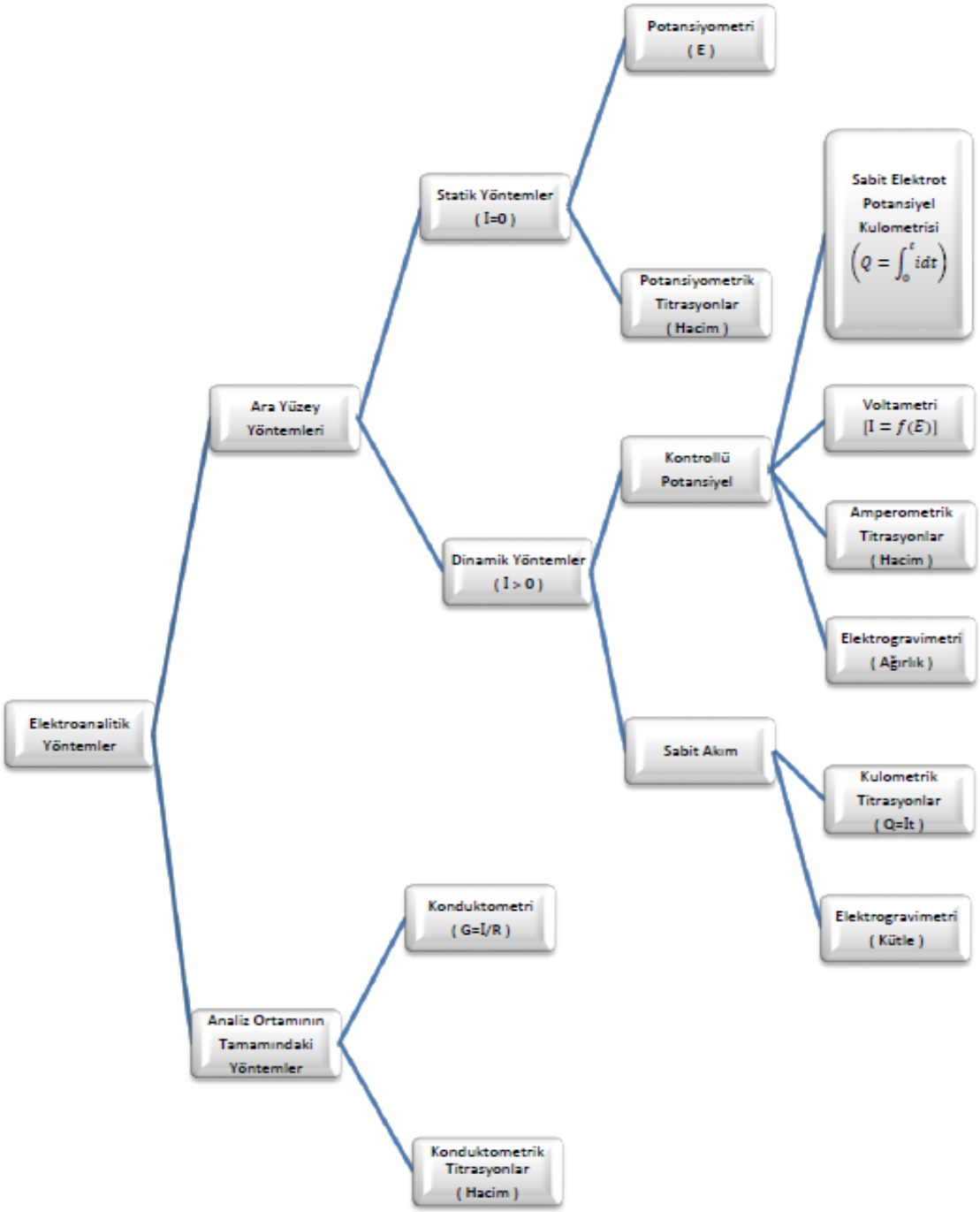
Çoğu durumda, akım akışı reaktif olaylara (olası değişim dahil) ve/veya elektrotlardaki birikim olaylarına uyumludur. Karmaşık bir iş olsa da, özellikle adsorpsiyon meydana gelirse, akım ikiye ayrılabilir:

- Elektrotlarda tüketilen ve üretilen türlerle reaktif olaylara bağlı *faradik akım* (bu bileşen FARADAY yasasına uygun olduğu için adlandırılır)
- Arayüzlerdeki yük birikimi olaylarına bağlı olan *kapasitif akım* (moleküler ölçekte düzlem bir kapasitörün basitleştirilmiş modelinden dolayı adlandırılır).

Birçok durumda, akımın kapasitif bileşeni ihmal edilebilir ve bu özellikle elektrokimyasal sistemlerde akım sirkülasyonunu içeren endüstriyel uygulamaların yarı-bütünlüğünde böyledir (Lefrou ve ark., 2012).

1.6. Elektroanalitik Yöntemler ve Sınıflandırılması

❖ Elektroanalitik tekniklerin birçok farklı metotlara göre sınıflandırılması Şekil 1.8.'de verilmiştir. Elektrik devresinden akım geçmesine izin verilmeyen statik teknikler ve elektrik devresinden akım geçmesine izin verilen dinamik teknikler olmak üzere elektroanalitik teknikler iki gruba ayrılmıştır (Aydoğan, 2014).



Şekil 1.8. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti. (I= akım, R= direnç, t= zaman, G= iletkenlik, E= potansiyel, Q= yük miktarı, hacim=standart çözelti hacmi, ağırlık=elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı)(Skoog ve ark., 2000).

❖ Susuz ortamda uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması:

Farklı bir şekilde sınıflandırılan elektrokimyasal tekniklerin örneği Çizelge 1.1.'de verilmiştir (Izutsu, 2002).

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması

I. Elektrot reaksiyonlarını temel alan yöntemler
A; İncelenen elektroaktif türlerin tamamen elektrolizlendiği yöntemler
B; Elektroaktif türlerin kısmen elektrolizlendiği yöntemler:
Polarografi ve voltametri (doğru akım (DC), alternatif akım (AC), kare dalga (SW), puls yöntemler için); amperometri; kronopotansiyometri; birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltisinin (ITIES) ara yüzeyindeki polarografi ve voltametri
C; İncelenen elektroaktif türlerin elektroliz olmadığı yöntemler
II. Elektrot reaksiyonlarını temel almayan yöntemler
Kondüktometri, yüksek frekans yöntemi

Kimyanın birçok alanında önemli rol oynayan polarografi ve voltametrinin, 1950'li yılların sonunda susuz çözeltilerde yapılan çalışmaları popüler oldu. Birçok madde suda çözünmeyip veya kararsız yapıya sahip olup, bunlar susuz çözücülerde çözünebilmekte veya kararlı halde kalabilmektedir. Polarografi ve voltametrinin susuz çözeltilerdeki çalışmaları aşağıdaki çeşitli problemlerin araştırılmasında oldukça fayda sağlamıştır:

- İyon solvasyonu
- Elektrotlarda kararsız reaksiyon ürünlerinin veya ara ürünlerin reaktiflikleri
- Anorganik ve organik türlerin elektronik özellikleri.

Akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yönünden bu yöntemler aynıdır. IUPAC' a göre; çalışma elektrot yüzeyi periyodik ya da sürekli olarak yenilenen, damlayan ya da akan cıva elektrot olduğu zaman polarografi terimi, indikatör elektrot olarak başka elektrotlarla çalışıldığı zaman voltametri terimi kullanılmaktadır (Izutsu, 2002; KILIÇ ve DEMİREL ÖZEL, 2007).

1.6.1. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrodunun veya indikatör elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle analit hakkında bize bilgi veren elektroanalitik yöntemlerin bir çeşitidir. 1920'lerin başında Çekoslavak bir kimyacı olan Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilip, polarografi gibi

voltametrinin özel bir türü olan tekniğe dayanılarak ilerleme sağlanmıştır. Polarografinin, voltametrik tekniklerden en büyük farkı, çalışma mikroelektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DME) kullanılmasıdır (Heyrovsky, 1922; Bard ve Zoski, 2000).

Voltametri, kimyanın farklı dallarında;

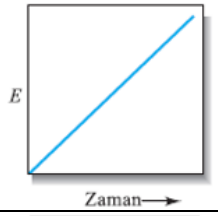
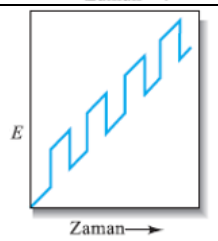
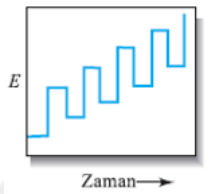
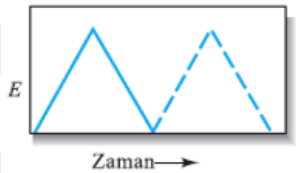
- ✓ farklı ortamlarda oluşan indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin analizi,
- ✓ yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve
- ✓ kimyasal yöntemlerle modifiye olmuş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının açıklanması gibi çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Voltametrinin farklı uygulama çeşitleri vardır ve analitik amaçlarla kullanılmaktadır. Örneğin:

- Çevre numunelerinin metal tayini için; sıyırma voltametrisi,
- Farmasötik numunelerdeki tayinler için; diferansiyel puls polarografisi ve hızlı taramalı voltametri,
- Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ve kapiler elektroforez tekniklerinde voltametrik ve diğer elektrokimyasal dedektörler,
- Sensör teknolojisinde, biyolojik açıdan önemli reaksiyonların ve titrasyonların incelenmesinde: amperometrik teknikler,
- İndirgenme/yükseltgenme ve adsorpsiyon işlemlerinde; modern voltametrik yöntemler kullanılmaktadır (Smyth ve Vos, 1992; Dean ve Dean, 1995; Kissinger ve Heineman, 1996; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 2004b).

1.6.1.1. Voltametride uyarma sinyalleri

Voltametride, mikroelektrot içeren bir elektrokimyasal hücre üzerinde değişken bir potansiyel uyarma sinyali oluşturulur. Bu uyarma sinyali, yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı ortaya çıkarır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak, voltametri dört gruba ayrılır: Doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri. Şekil 1.9.'da voltametride kullanılan uyarma sinyallerinin bu dört dalga şekli gösterilmiştir (Skoog ve Leary, 1992; Yazdani, 1997).

İsim	Dalga Şekli	Voltametrinin Tipi
Doğrusal taramalı voltametri		Polarografi Hidrodinamik voltametri
Diferansiyel puls voltametrisi		Diferansiyel puls polarografisi
Kare dalga voltametrisi		Kare dalga voltametrisi
Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 1.9. Voltametride kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri (Skoog ve ark., 2004b)

Voltametri genellikle, uygulanan potansiyeli doğru bir şekilde kontrol eden üç elektrotlu bir potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilir. Redoks reaksiyonu çalışma elektrodunda gerçekleşir çünkü, çalışma elektrodu ilgili reaksiyonun veya transferin gerçekleştiği yerdir. Bu elektrot birkaç malzemeden oluşabilir. Genellikle, elektrik devresinin getirdiği potansiyeli hızlı ve doğru bir şekilde kabul etmek için çok az bir yüzeye sahiptir. Çalışma elektrodu platin, altın veya camsı karbon gibi katı elektrotlar olabilir. Elektrot, kapilerden ritmik olarak düşen bir civa damlasıyla oluşursa, analitik tekniğe polarografi denir. İkinci elektrot, deneyler boyunca sabit bir potansiyeli olan referans elektrot ve üçüncü elektrot elektrik devresini tamamlayan karşıt elektrottur. Yardımcı elektrot olarak da bilinen karşıt elektrot, elektrot yüzeyindeki akım yoğunluğunu en aza indirmek için genellikle çalışma elektrodundan çok daha büyüktür (LaCourse, 1997; Proti, 2001).

Tüm voltametrik tekniklerin ortak özelliği, bir elektroda bir potansiyel (E) uygulanmasını ve elektrokimyasal hücre içinden ortaya çıkan akımın (i) izlenmesini

içermesidir. Çoğu durumda, uygulanan potansiyel değiştirilir veya akım bir süre (*t*) boyunca izlenir. Böylece, tüm voltametrik teknikler *E, i* ve *t* 'nin bazı fonksiyonları olarak tarif edilebilir. Aktif teknikler (potansiyometri gibi pasif tekniklerin aksine) olarak kabul edilirler çünkü uygulanan potansiyel, elektrokimyasal olarak indirgeyerek veya yükseltgeyerek elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin derişiminde, bir değişime zorlar (Bedioui ve ark., 1996).

Çeşitli voltametrik tekniklerin analitik avantajları vardır. Bunlar;

- çok sayıda kullanışlı çözücü ve elektrolitler,
- izin verdikleri geniş bir sıcaklık aralığı,
- analitlerin aynı anda belirlenmesi için hızlı analiz süreleri (saniye),
- kinetik ve mekanik parametreleri belirleyebilme,
- iyi gelişmiş bir teori ve böylece bilinmeyen parametrelerin değerlerini makul bir şekilde tahmin etme yeteneği,
- farklı potansiyel dalga şekillerinin oluşturulduğu ve küçük akımın ölçülebildiği durum,
- hem inorganik hem de organik türler için çok geniş doğrusal derişim aralığı ile mükemmel hassasiyet (10^{-12} - 10^{-1} M).

Voltametrik tekniklerin kullanımı, çeşitli elektrokimyasal olaylarla ilgili yasaların anlaşılmasının temelidir ve aşağıdaki gibi birçok teknolojik alanda büyük öneme sahiptir:

  - korozyona dayanıklı malzemelerin araştırılması (korozyon bir dizi elektrokimyasal reaksiyonun bir sonucudur),
  - kimya endüstrileri için yeni elektrodik işlemlerin araştırılması (aslında örneğin, milyonlarca ton alüminyum, klor, soda elektrokimyasal reaksiyonlarla üretilir)
  - hızla yüksek miktarda enerji depolayabilen yeni tip pillerin üretimi.

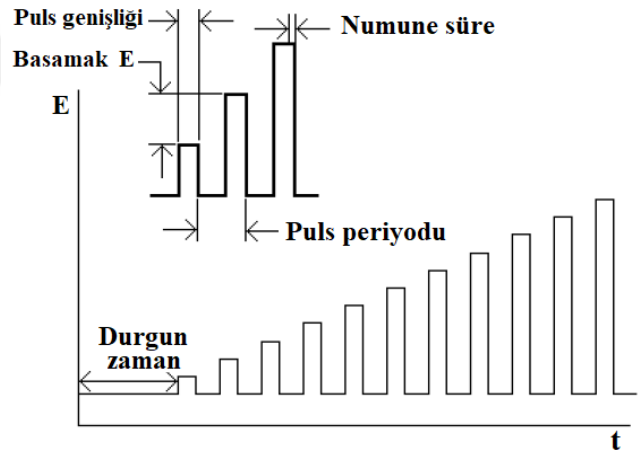
Aynı zamanda ug/L veya daha düşük seviyelerde yükseltgenebilir veya indirgenebilir kimyasallardan oluşan metallerin eser miktar analizinde de kullanılır (Proti, 2001; Gebregiorgis, 2011).

1.6.1.2. Puls metotları

Hız ve hassasiyeti artırmak için, yıllar boyunca pek çok potansiyel modülasyon (sadece basit bir merdiven rampası dışında) şekli denenmiştir.

- ***Normal puls voltametrisi (NPV)***

Bu teknikte, genliği artan bir dizi potansiyel pulslar uygulanır (Şekil 1.10). Akım ölçümü, şarj akımının azalması için zaman tanıyan her bir pulsun sonuna yakın yapılır. Normal puls voltametrisi genellikle, ya katı elektrotlarda ya da damlayan cıva elektrotlarda (normal puls polarografisi denir) karıştırılmamış bir çözelti içinde yapılır. Potansiyel bir başlangıç potansiyeli E_i'den temel alınır. Puls süresi, τ, genellikle 1 - 100 milisaniyedir ve pulslar arasındaki aralık tipik olarak 0.1 - 5 saniyedir. Elde edilen voltammogram, dikey eksende akımı ve yatay eksende basamaklanmış puls olan potansiyeli gösterir (Kounaves, 1997).

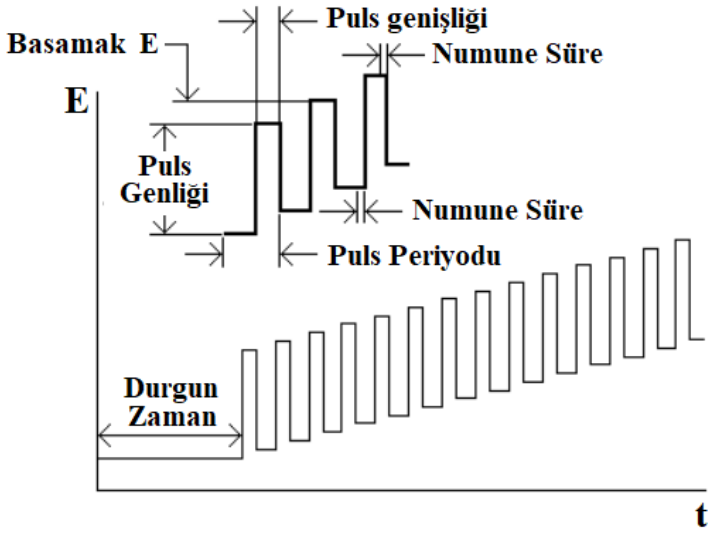


Şekil 1.10. Normal puls voltametrisinin uyarma dalga şekli (Gebregiorgis, 2011)

- ***Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)***

Bu teknik, potansiyelin bir dizi puls ile taranmasında normal puls voltametrisiyle karşılaştırılabilir (Şekil 1.11). Bununla birlikte, normal puls voltametrisinden farklıdır, çünkü her potansiyel puls sabittir, küçük genliğe sahiptir (10 ila 100 mV) ve yavaş yavaş değişen temel bir potansiyel üzerine uygulanır. Akım, her puls için iki noktada ölçülür, ilk nokta (1) pulsun uygulanmasından hemen önce ve ikincisi ise (2), pulsun sonunda. Bu numune alma noktaları, faradayik olmayan (yükleme) akımının azalmasına

izin verecek şekilde seçilir. Her puls için bu noktalardaki akım ölçümleri arasındaki fark belirlenir ve temel potansiyele karşı grafik çizilir (Kounaves, 1997).

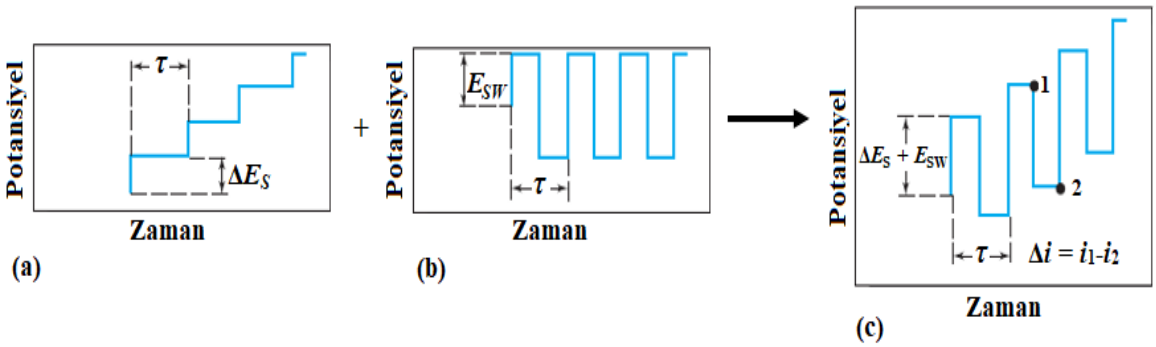


Şekil 1.11. Diferansiyel puls voltametrisi için potansiyel dalga şekli (Anonymous, 2020)

- ***Kare dalga voltametrisi (SWV)***

Kare dalga voltametrisindeki uyarma sinyali, kare dalganın ileri pulsunun merdiven basamağına denk geldiği basamak yüksekliği Δ*E*'nin merdiven bir dalga şekli üzerine bindirilen, genlik E_{sw}'nin simetrik bir kare dalga pulsundan oluşur (Şekil 1.12.). Net akım, i_{net}, ileri ve geri akımlar ($i_{ileri} - i_{geri}$) arasındaki fark alınarak elde edilir ve redoks potansiyeli üzerinde merkezlenir. Pik yüksekliği, elektroaktif türlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve 10^{-8} M kadar düşük gözlenebilme sınırları vardır.

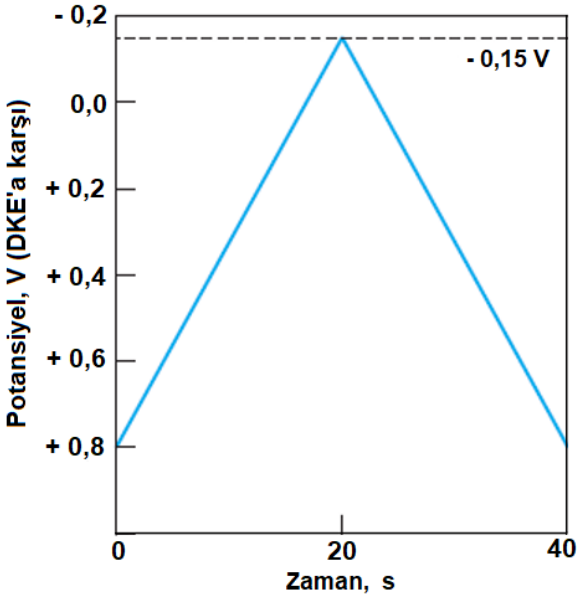
Kare dalga voltametrinin birçok avantajı mevcuttur. Bunlar arasında mükemmel hassasiyet ve arka plan akımlarının reddedilmesi vardır. Bir diğeri hızdır (örneğin, damlayan cıva elektrodu ile polarografi sırasında bir damla üzerinde voltaj aralığını tarama yeteneği). Bu hız, bilgisayar kontrolü ve sinyal ortalaması ile birleştiğinde, deneylerin tekrar tekrar yapılmasını sağlar ve sinyal-gürültü oranını arttırır. Kare dalga voltametri uygulamaları, önceki, takip eden veya katalitik homojen kimyasal reaksiyonlar, bazı türlerin eser miktarda belirlenmesi ve HPLC'de elektrokimyasal tespit ile kullanımı açısından elektrot kinetiklerinin çalışmasını içerir (Kounaves, 1997).



Şekil 1.12. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. (a)'daki uyarma sinyali (b)'deki puls taraması ile (c)'deki kare dalga uyarma sinyalini elde edecek şekilde toplanıyor (Skoog ve ark., 2004b).

1.6.1.3. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), kimyanın birçok alanında önemli ve yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Nadiren kantitatif tayinler için kullanılır, ancak redoks işlemlerinin incelenmesi, reaksiyon ara ürünlerinin anlaşılması ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının elde edilmesi için yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, akımı izlerken hem ileri hem de geri yönde (bazı tarama hızlarında) bir çalışma elektrodunda uygulanan potansiyeli değiştirmeye dayanır. Analize bağlı olarak dönüşümü voltametri deneyinde, tek bir tam döngü, bir yarım döngü veya birçok döngü kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri analizinde, durgun bir çözeltide durgun küçük boyutlu bir elektrot Şekil 1.13.'deki gibi bir dalga şekline sahip bir potansiyel değişimi uygulanarak, bir akım sinyali vermesi sağlanır. Üçgen dalga şekli, ileri ve geri yöndeki potansiyel taramasını ifade eder.



Şekil 1.13. Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali (Skoog ve ark., 2004b)

Dönüşümlü bir voltammogramdaki önemli parametreler, sırasıyla katodik ve anodik piklerin, pik potansiyelleri (E_{pc}, E_{pa}) ve pik akımlarıdır (i_{pc}, i_{pa}).

Elektron transfer işlemi diğer işlemlere (difüzyon gibi) kıyasla hızlıysa, reaksiyonun elektrokimyasal olarak tersinir olduğu söylenir ve pik ayrımı Eşitlik 1.3.'deki gibi gösterilir:

$$\Delta E_p = \mid E_{pa} - E_{pc} \mid = 2{,}303\ RT\ /\ nF$$ Eşitlik 1.3.

Bu nedenle, n elektron ile 25 °C'de tersinir bir redoks reaksiyonu için ΔE_p, bir elektron için 0,0592/n V veya yaklaşık 60 mV olmalıdır. Uygulamada, hücre direnci gibi faktörler nedeniyle bu değere ulaşmak zordur. Yavaş bir elektron aktarım hızı nedeniyle tersinmezlik, bir elektron reaksiyonu için ΔE_p > 0,0592/n V'da, örneğin 70 mV'dan daha yüksek sonuç verir.

Tersinir bir çift için standart indirgenme potansiyeli ($E°$), Eşitlik 1.4. ile verilir.

$$E^\circ = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$ Eşitlik 1.4.

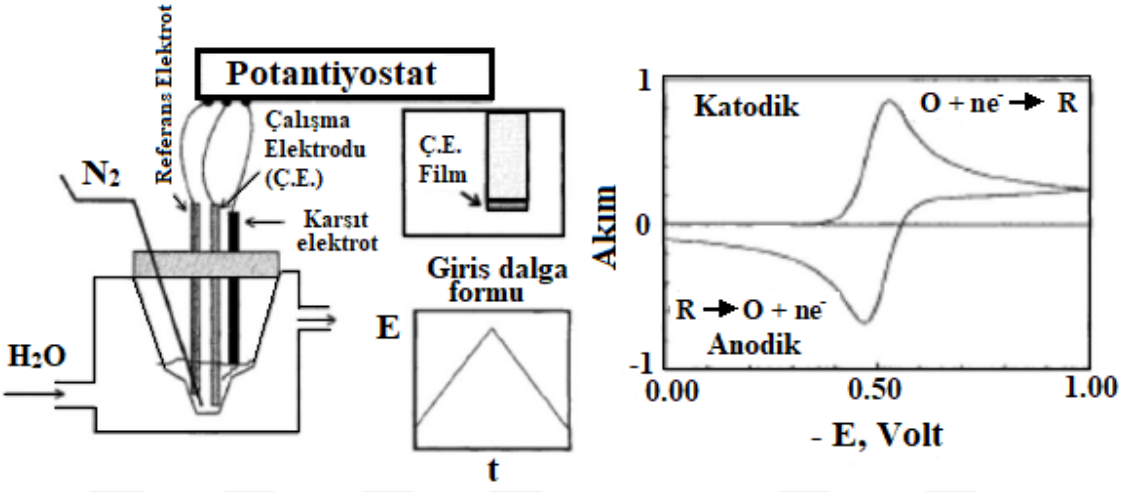
Tersinir bir reaksiyon için 25 °C'de, derişim Randles – Sevcik eşitliği kullanılarak pik akımıyla ilişkilendirilir (Eşitlik 1.5.):

$$i_p = 2{,}686 \times 10^5 n^{3/2} A c^0 D^{1/2} v^{1/2}$$ Eşitlik 1.5.

i_p: Pik akımı (Amper)

A: Elektrodun yüzey alanı (cm^2)
v: Tarama hızı (V/s)
D: Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
c: Derişim (mol/cm^3)

Dönüşümlü voltametri difüzyon kontrolünü sağlamak için durgun çözeltide gerçekleştirilir. Üç elektrotlu bir sistem kullanılır (Şekil 1.14.). Cıva film elektrotları, iyi negatif potansiyel aralığı nedeniyle kullanılır. Diğer çalışma elektrotlar arasında camsı karbon, platin, altın, grafit ve karbon pasta bulunur (Kounaves, 1997).



Şekil 1.14. (Sol) Dönüşümlü voltametrik dalga şeklini ölçen üç elektrotlu bir sistem. (Sağ) Tersinir difüzyon kontrollü bir reaksiyonun dönüşümlü voltamogramları için ideal şekli (Rusling ve Suib, 1994).

1.6.1.4. Sıyırma yöntemleri

Sıyırma yöntemleri, ön deriştirme basamağı elektrolizle gerçekleştirilen ve sonrasında voltametrik yöntemler gerektiren birçok elektrokimyasal işlemi içerir. Önce bir elektrot üzerine karıştırılan bir çözeltide bulunan analit biriktirilir. Çoğu zaman asılı bir cıva damla veya ince bir cıva filmi ile gerçekleştirilir. Yüksek duyarlılıkla, belirlenen sürede elektrot yüzeyinde analit biriktirildikten sonra elektroliz durdurulur ve analitin tayini voltametrik metotlardan biri kullanılarak yapılır. İkinci basamaktaki analizde; elektrot yüzeyinden analit sıyrılır veya geri çözdürülür. Bu metoda sıyırma yöntemleri denir. *Anodik sıyırma yönteminde*, biriktirme basamağı sırasında çalışma elektrodu bir katot olarak, analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır.

Katodik sıyırma yönteminde, biriktirme basamağı sırasında çalışma elektrodu bir anot, sıyırma işlemi esnasında da katot olarak davranır.
Maddenin biriktiği hacim biriktirme basamağında 100-1000 kat deriştirilebilir çünkü, ana çözelti hacmine göre çok küçüktür (Bond, 1980; Wang, 1985; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 2004b).

1.6.1.5. Voltametrik analizde kullanılan elektrotlar

Çalışma elektrodu hedef analite cevap verir. Çeşitli geometrilerde ve malzemelerde bulunan çalışma elektrotları vardır ve genellikle inert metallerden (örn. Altın, platin), inert karbondan (örn. Camsı karbon, pirolitik karbon) veya bir cıva damlasından oluşur. Karşıt veya yardımcı elektrot, yüzeyde ilgili herhangi bir işlem meydana gelmediğinden, yalnızca hücreden akan akımı taşımak için kullanılır. Bu elektrot, akım yoğunluğunu azaltmak için çok geniş bir yüzey alanına sahip olmalı ve inert bir metalden (örn. altın, platin) yapılmalıdır (McNaught ve Wilkinson, 1997).

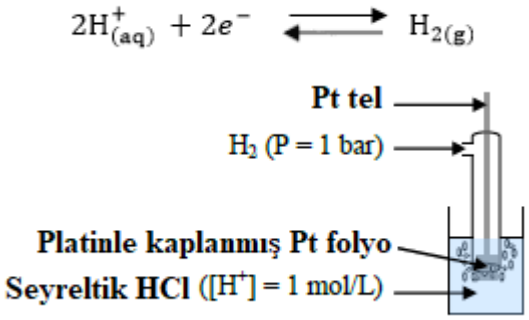
Voltametrik analizler potansiyellerin farkını ölçer ve böylece çalışma/karşıt elektrot sisteminin potansiyeli, iyi bilinen bir potansiyelin sonunda analit potansiyeline erişmesi için çıkarılabildiği bir referans elektroda karşı ölçülmelidir. Bu nedenle, ideal olarak polarize edilemeyen referans elektrot, kullanılan türler veya derişimleri ne olursa olsun sabit bir potansiyele sahip olmalıdır. En yaygın olarak kullanılan standart elektrotlar Standart Hidrojen Elektrot (SHE), gümüş/gümüş klorür elektrot, Ag/Ag^+ referans elektrot (susuz ortamlar için) ve Standart Kalomel Elektrottur (SCE) (Delcourt-Lancon, 2011; Izutsu, 2013).

- **Referans elektrotlar:**

Standart hidrojen elektrodu

Bağıl elektrot potansiyellerini ölçmek için belirlenmiş standart, Standart Hidrojen Elektrodudur (SHE). Standart koşullar altında (T = 298 K), standart elektrot potansiyeli (H^+ / H_2) sıfırdır. Hidrojen gazı gözenekli platin üzerinden akarken, çözelti içindeki hidrojen molekülleri ve hidrojen iyonları arasında bir denge kurulur (Şekil 1.15.).

Reaksiyon platin tarafından katalizlenir:



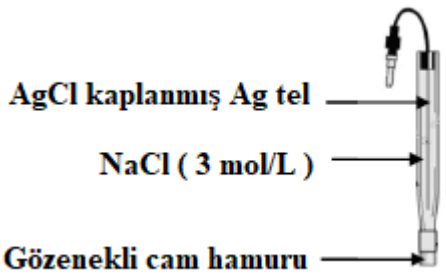
Şekil 1.15. Standart Hidrojen Elektrot

Gümüş / Gümüş Klorür referans elektrodu

Gümüş/gümüş klorür elektrodunun kullanımı, SHE'den çok daha kolaydır. Doymuş potasyum (veya sodyum) klorür çözeltisine daldırılmış gümüş klorür ile kaplanmış gümüş bir telden oluşur. Referans elektrot çözeltisi ile numune çözeltisi arasındaki bağlantı için gözenekli bir cam hamuru kullanılır (Şekil 1.16.). Bu elektrot için redoks işlemi:

$$AgCl_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-_{(aq)}$$

SHE'ye karşı potansiyel, E^0 = 0,22 V



Şekil 1.16. Gümüş/gümüş klorür referans elektrodu

Standart kalomel elektrot (SCE)

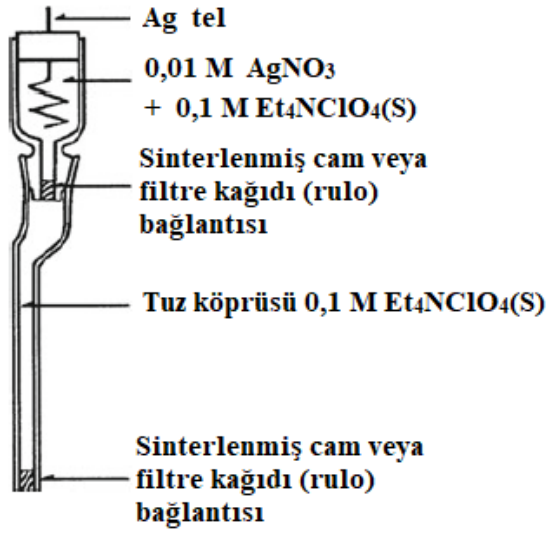
Gümüşün yerini cıva alması ile, kalomel elektrodu gümüş/gümüş klorür elektroduna benzer. Cıvanın çok zehirli olduğuna karar verilmeden önce genellikle referans bir elektrot olarak kullanılmıştır (Delcourt-Lancon, 2011).

$$Hg_2Cl_{2\,(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

Ag/Ag^+ referans elektrodu

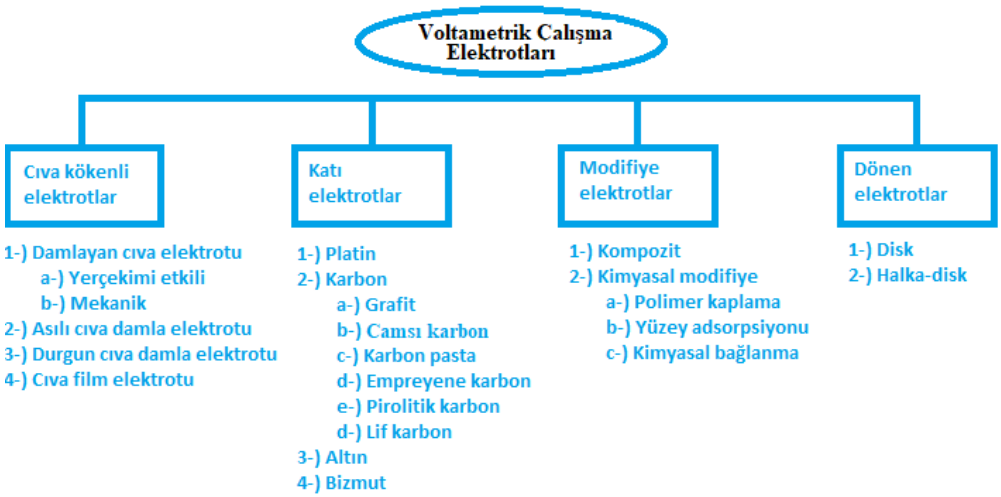
Susuz çözeltilerde kullanılan bir referans elektrot çeşididir. $AgBF_4$, $AgAsF_6$, $AgSO_3CF_3$, vb. olsa da, gümüş tuzu olarak daha çok $AgNO_3$ ve $AgClO_4$ kullanılmıştır.

Elektrodun basit bir yapısı Şekil 1.17.'de gösterilmiştir. Gümüş tuzu incelenen çalışmada çözücü içinde çözünerek ve Ag bir teli kullanarak bu yapı kolayca oluşturulabilir (Pleskov, 1948).



Şekil 1.17. Tuz köprüsü ile Ag/Ag^{+} referans elektroduna bir örnek (Izutsu, 2013)

- **Çalışma elektrotları:**



Şekil 1.18. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması (Gençdağ, 2013)

Altın ve platin elektrotlar

Metal çalışma elektrodunun en yaygın kullanılan iki türü, Şekil 1.19.'da gösterilen altın ve platin elektrotlardır. Genellikle kimyasal olarak inert olduklarından bazı durumlarda özellikle tercih edilirler. Her iki elektrot, özellikle katodik bölgede çok hızlı elektron aktarım hızı kinetiği sergilediği geniş bir analitik aralıkta kullanışlıdır. Ne yazık ki, hidrojen çıkış reaksiyonu hem platin hem de altın için anodik bölgedeki düşük

potansiyellerde ilerlemektedir, bu nedenle kullanımları özellikle sulu ortam koşullarında sınırlıdır. Yüzey oksitleri metal elektrotların yüzeyi üzerinde oluşabilir; eski elektrotlarda bu dikkate alınmalıdır. Metal elektrotların en büyük avantajı organik ortamda kullanılmasıdır. Birçok metalik olmayan elektrot, elektrot pasivasyonu ve hatta çözünmesi nedeniyle organik ortamda kullanılamaz, ancak bu altın veya platin ile ilgili değildir.



Şekil 1.19. Altın (sol) ve platin (sağ) çalışma elektrotları.

Metal elektrot kullanılmadan önce uygun şekilde hazırlanmalıdır. Tüm elektrokimyasal yöntemlerde dikkat edilmesi gereken en önemli şey, yüzey homojenliği konusudur. Elektrokimya esasında yüzey temelli bir bilimdir ve yüzey türlerine (oksitler, karboksilik asitler, ketonlar) ve yüzey morfolojisine çok duyarlıdır; ikincisi ayrıca elektronik olarak anizotropik etkiler içerebilir. Bu nedenle, bir elektrodu doğada homojen tutmak için, kullanıcının kullanımdan önce elektrot yüzeyini titizlikle parlatması gerekir. Metal elektrotlar olduğu zaman, parçacık boyutları (1,00 – 0,05 mikron arasında değişir) azalan bulamaçlar kullanılmasıyla, topaklanmış alümina bulamacı parlatma için tercih edilen kimyasaldır. Elektrotlar kullanılmadan önce yüksek dirençli deiyonize su ile yoğun bir şekilde temizlenir (Randviir, 2014).

Karbon elektrotlar

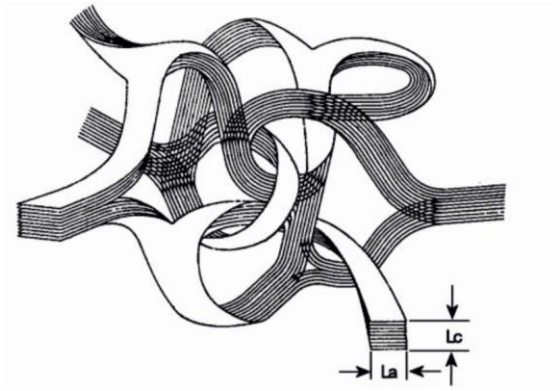
Elektrot malzemesi seçimi sadece metalik elektrotlarla sınırlı değildir. Metalik olmayan birçok malzeme, literatürde oldukça popüler olduğu kanıtlanan birçok karbon formu da dahil olmak üzere çalışma elektrotları olarak kullanılabilir. Karbon elektrotlarının belirgin popülaritesi, düşük maliyet ve anodik aralıkta daha fazla tarama yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikle camsı karbon gibi reaktif olmayan karbonlar için geçerlidir (Randviir, 2014).

Camsı karbon

Camsı karbon elektrot (Şekil 1.20.), hem sp^2 hem de sp^3 hibritleştirilmiş karbon konformasyonlarından oluşan, ancak Şekil 1.21.'de gösterildiği gibi belirgin bir kafes veya kristal yapıya sahip olmayan amorf bir karbon elektrottur. Bu gözenekli olmayan yapı yüzeye aynaya benzer camsı bir cila görünümü verir, dolayısıyla camsı karbon adını alır. Camsı karbon elektrotlar çok kullanışlıdır, çünkü sulu ve organik çözücüler içeren çeşitli ortamda ve elektrot yüzeyini çözmeyen veya kimyasal olarak delmeyen iyonik sıvılar içinde kullanılabilirler. Camsı karbon elektrotlar, metal elektrotlardan çok daha ucuzdur, bu nedenle maliyet ve çok yönlülüğün kombinasyonu, camsı karbonu, platin veya altın elektrotlara kıyasla daha yavaş elektron aktarım hızı kinetiğine rağmen, çok popüler bir elektrot haline getirir(Randviir, 2014).



Şekil 1.20. Camsı karbon çalışma elektrodu



Şekil 1.21. Rastgele, iç içe, amorf doğasını gösteren camsı karbon yapısının şeması. La ve Lc parametreleri sırasıyla düzlemiçi ve düzlemlerarası mikrokristalin boyutunu temsil eder (Jenkins ve Kawamura, 1971).

Camsı karbon elektrotlar genellikle metal elektrotlarla aynı şekilde hazırlanır. Yüzey, alümina bulamacı (alümina ile azalan partikül boyutuna göre) veya elmas spreyi kullanılarak parlatılabilir (Randviir, 2014).

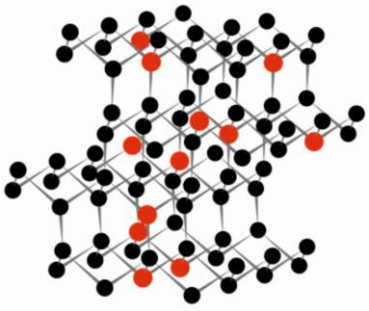
Bor katkılı elmas

Şekil 1.22.'de gösterilen Bor Katkılı Elmas (BDD), daha az kullanılan ancak kendi yararları olan başka bir karbon elektrot türüdür. BDD'nin yapısı, kafes içine delikler veya Schottky kusurlar getiren atomik bor ile katkılı, son derece kristalli sp^3 hibritleşmiş karbondur (yani elmas). BDD'nin katı hal yapısı Şekil 1.23.'de gösterilmiştir. Delikler elektronların kabul edilebildiği alanlardır - borun böyle bir elektronik geçiş için pi alıcı orbitalleri olduğu iyi bilinmektedir. Aslında, bu deliklerin girişi elmas yapısının iletken olmasını sağlar ve bu nedenle katkılama seviyesi elektrot kullanılırken etkili hız sabitini belirler. BDD, camsı karbon gibi diğer karbon elektrotları kadar iletken değildir, ancak normal hidrojen elektroduna göre son derece geniş bir sulu potansiyel pencereye sahip olma avantajı vardır. Yüzey aktivitesinin olmaması bir avantajdır çünkü yüzey çok kolay kirlenmez. BDD elektrotları diğer elektrotların aksine herhangi bir yüzey pi karakteri içermez, bu nedenle pi-pi istifleme yoluyla organik moleküllerin yüzeye adsorbe olma olasılığı neredeyse sıfırdır, bu da bir avantaj olarak kabul edilir.

Bununla birlikte, BDD genellikle daha küçük akımlar üretir ve nispeten kararsız yüzeyin bir sonucu olarak daha büyük aktivasyon potansiyelleri sergiler; bu BDD'nin bir dezavantajı olarak görülebilir ve bu nedenle bu faktörler BDD'yi tercih edilen bir elektrot olarak seçmeden önce dikkate alınmalıdır (Randviir, 2014).



Şekil 1.22. Bor katkılı elmas çalışma elektrodu

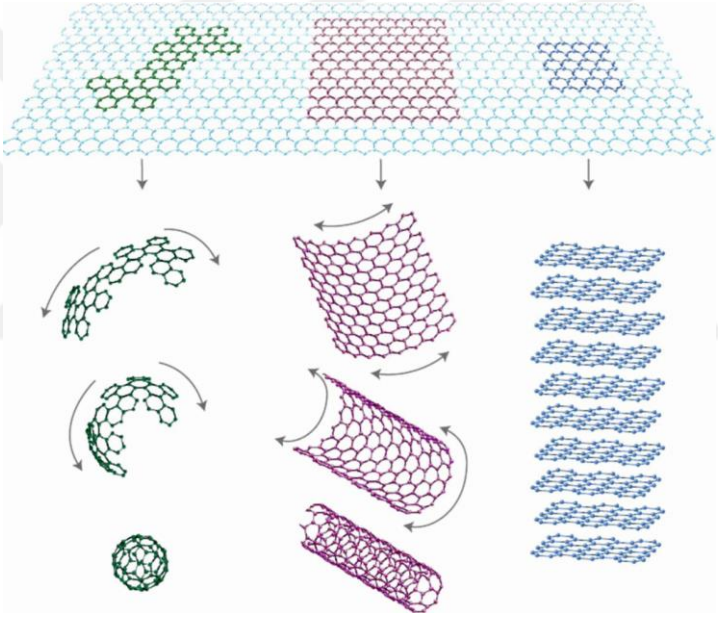


Şekil 1.23. BDD için önerilen katı hal yapısal kafes. Siyah noktalar sp^3 hibritleştirilmiş karbon atomlarını temsil eder ve kırmızı noktalar elektron hareketi için delikler oluşturan atomik bor katkısını temsil eder (Anonymous, 2009).

Anizotropik karbon malzemeleri

Karbon, elektronik anizotropisi nedeniyle çok ilginç bir elektrot malzemesidir. Yani, belirli karbon türleri farklı geometrik düzlemlerde farklı elektronik özellikler sergiler. Bu özellikle sp^2 hibritleştirilmiş grafitik yapılar için geçerlidir ve sonuç olarak elektrotlar yaygın olarak grafitik malzemelerden üretilir.

Grafit, sp^2 hibritleşmiş atomik karbonun düzlemsel, katmanlı altıgen bir yapısıdır (Şekil 1.24.). Grafit, farklı düzlemlerde farklı elektronik özellikler sergilediğinden elektronik olarak anizotropik bir malzemedir (Randviir, 2014).



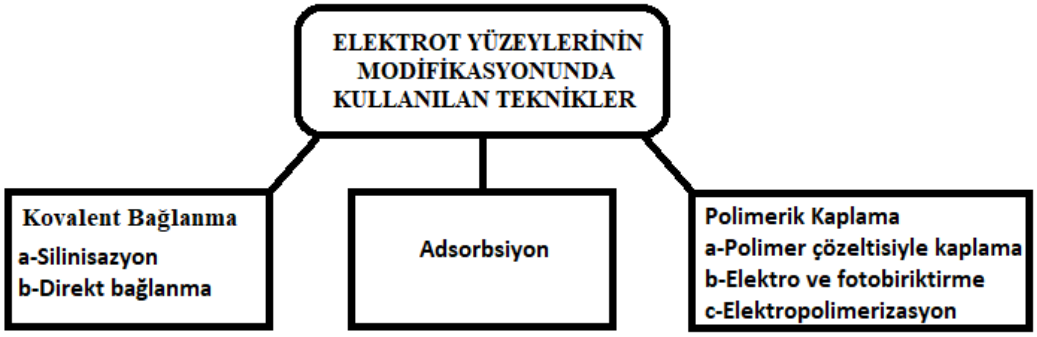
Şekil 1.24. Allotropik karbon türlerini gösteren şematik diyagram. Üst: grafen - bazıları tarafından tüm karbon malzemelerin başı olarak tanımlanır. Sol alttaki: Buckminster fulleren - esas olarak bir toptaki bir grafen tabakasıdır, ancak bu yapılar mükemmel yapısal stabilite için beşgenler ve altıgenler sergiler. Alt orta: karbon nanotüp - yuvarlanmış bir grafen levha. Sağ alttaki: grafit - istiflenmiş grafen tabakaları (Geim ve Novoselov, 2007).

Modifiye elektrotlar

Voltametride kullanılan elektrotların çeşitliliğinin az olmasından dolayı elektrotların çalışma koşullarını geliştirmek için kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilmiştir. Elektrokimyada kimyasal olarak değiştirilmiş elektrotlar ile yapılan çalışmalar yıllardır çok ilgi çekici bir araştırma alanı olmuştur. Bu elektrotlar genellikle belirli reaksiyonları veya işlemleri gerçekleştirmek için bir elektrot üretmek üzere karbon

veya metal substratların modifikasyonu ile hazırlanır (Murray ve ark., 1987; Pournaghi-Azar ve Dastangoo, 2003; Hurley ve McCreery, 2004; Mengü, 2017).

Metal yüzeylerin organik bazlı malzemelerle modifikasyonu için çeşitli yöntemler mevcuttur (Şekil 1.25.). Korozyona karşı direnç, reaksiyon ürünleri ile kirlenmeye karşı direnç ve çözelti türleri ile elektrot yüzeyi arasında daha iyi etkileşim gibi özellikler kazandırmak için metal yüzeylerin polimerik malzemelerle modifikasyonuna büyük ilgi duyulmaktadır. Polianilin, polipirol ve politiyofen ve türevleri özellikle korozyon inhibitörleri ve elektrokimyasal algılama için en çok kullanılan iletken polimerlerdir (Zhou ve Wipf, 1997; Mark ve Rubinson, 1999; Üstündağ ve Solak, 2009).



Şekil 1.25. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan tekniklerin sınıflandırılması(Yilmaz ve ark., 2016).

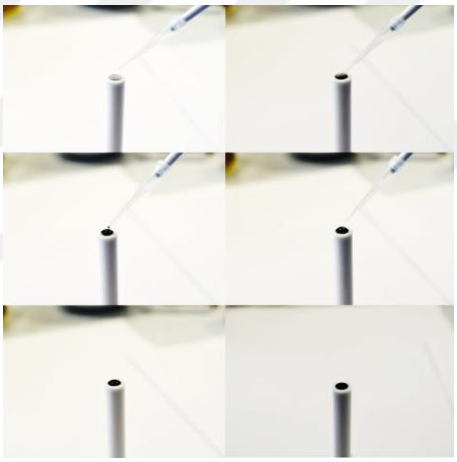
Kompozit elektrotlar

Kompozit bir elektrot, birkaç malzemeden imal edilmiş bir elektrottur, bu nedenle elektroaktif türlere maruz kalan son yüzey, orijinal başlangıç elektrot malzemesinden farklıdır. Kompozit elektrotlar için çeşitli malzemeler ve yöntemler kullanılır. Tablo 1.1. , bazı elektrot kompozitlerini vermektedir. Elektrot kompozitleri son derece kullanışlıdır, çünkü normalde laboratuarda imal edilmesi kolaydır, belirli bir hedef analit için seçici olan özellikler içerir, voltametrik sinyalleri ayırabilir ve pik kararlılığını artırabilir. Bir elektrot kompozitinin üretilmesi için tipik bir yöntem, bir çözelti-esaslı elektrot kompozit malzemesinin bir elektrot yüzeyi üzerine damlatarak kaplamak ve çözücüyü buharlaştırmak için azot altında bırakmaktır; bu işlem Şekil 1.26.'da gösterilmektedir. Böylece kompozit malzeme elektrot yüzeyinde olacak ve elektron transferinden sorumlu olacak. Başka bir yöntem, bir elektrodu bir çözelti içinde bırakmak ve kompozitin elektrot yüzeyi üzerine kendi kendine birleşmesine izin

vermektir. Bu yöntemle yalnızca altın bir elektrot üzerinde kükürt içeren bileşikler gibi belirli moleküller veya güçlü pi-pi etkileşimleri olan moleküller için çalışılır (Randviir, 2014).

Çizelge 1.2. Elektrot kompozit malzemeleri ve kullanımları.

Elektrot Kompozit	Tespit edilen türler	Ref.
Nafyon/grafen filmi	Kurşun, kadmiyum	Li ve ark., 2009
Karbon nanotüp/glikoz oksidaz (sol jel)	Glikoz	Salimi ve ark., 2004
Grafit / poliüretan	İndol-3-asetik asit	Toledo ve Vaz, 2007
Bakır oksit modifiye karbon sol jel	Karbonhidratlar	Hua ve ark., 2000
12- tungstosilisik asit filmi	Nitrit	Liu ve ark., 1998
Çok duvarlı karbon nanotüp/ nafyon/bizmut	Kurşun, kadmiyum	Xu ve ark., 2008
Parafin filminde kobalt ftalosiyanin	Epinefrin	Moraes ve ark., 2010



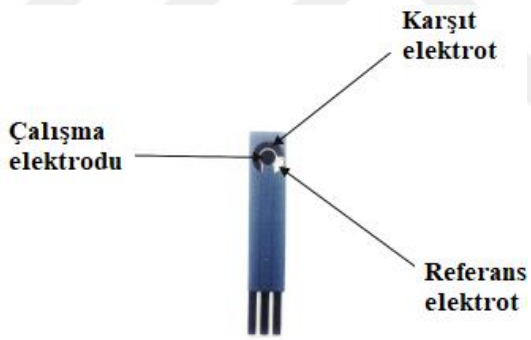
Şekil 1.26. Kompozit bir elektrodun üretimi için damla kaplama işleminin adım adım gösterilmesi (Randviir, 2014).

Perde baskılı elektrotlar

Elektrokimyasal yöntemler genellikle düşük maliyetli ve uygulanması kolay küçük ölçekli deneylerdir.

Altın, platin vb. gibi elektrotlar pahalıdır. Tek kullanımlık, seri üretilebilir elektrotlar oluşturmak için bir yönteme ihtiyaç duyulmuştur. Perde baskılı elektrotlar seri üretilebilir, hafif, düşük maliyetlidir ve ön işlem gerektirmez ve diğer elektrotlarla aynı şekilde kullanılırlar. Perde baskılı karbon elektrotlar, karbon mürekkebi gibi bir tiksotropik sıvı kullanılarak üretilir. Bir karbon mürekkebi genellikle özel olarak bir grafit, karbon karası, çözücüler ve polimerik bağlayıcıların uygun hale getirilmiş bir

karışımıdır. Perde tasarımı, çalışma, karşıt ve referans elektrotlarını (elektrotların konumu ve boyutu açısından) tanımlar. Elektrotlar daha sonra mürekkebin kuruması için yaklaşık 30 dakika boyunca 60 ^{o}C'de bir fırında kurutulur. Karşıt elektrot normalde sadece karbon mürekkebidir, dolayısıyla karşıt elektrot için başka baskı veya modifikasyona gerek yoktur. Ancak çoğu durumda, çalışma ve referans elektrotlarının ilk karbon tabakasının üstüne basılması gerekir. Karbon mürekkebinin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı bazı durumlar vardır, bu nedenle başka çalışma elektrot baskısına da gerek yoktur. Bununla birlikte, referans elektrodun, sabit, bilinen bir potansiyelin bir redoks sistemi olması gerekmektedir. Bir Ag/AgCl pasta, perde baskılı elektrotlar için kullanılan yaygın bir referans malzemedir. Pasta, sadece referans elektrodun tanımlandığı farklı bir perde kullanılarak elektrodun referans bölümünün üstüne basılır. Son olarak, elektrotları belirlemek ve bağlantıları korumak için katmanların üstüne bir dielektrik pasta basılır. Şekil 1.27. perde baskı işleminin sonunda oluşan ürünü gösterir (Metters ve ark., 2011; Randviir, 2014).



Şekil 1.27. Perde baskılı elektrot.

1.6.1.6. Voltametrik analizi etkileyen parametreler

- ***Destek elektrolitin seçimi***

Yeterince saf olan destek elektrolit voltametrik çalışmalarda kullanılmalıdır. Eğer bir safsızlık varsa ve analit derişiminin %1'ini geçiyorsa, saflaştırma işlemi uygulanmalıdır. Destek elektrolit çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Numunede birden fazla analit olduğu zaman ve bazılarının voltametrik dalgaları çakıştığında, bu çakışmayı önleyen destek elektrolit seçilmelidir.

- **pH ayarı**

Voltametrik çalışmalarda çözeltilerin tamponlanması gerekir. Kullanılan tampon çözelti çalışma aralığını daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Katodik yönde çalışma potansiyel aralığı genişletilmek istendiğinde bazik tampon çözeltiler kullanılmalıdır.

- **Sıcaklık kontrolü**

Difüzyon katsayısı (D) bütün voltametrik sınır akım eşitliklerinde bulunduğundan akım şiddeti sıcaklıkla değişir. Sıcaklığın 1 ºC'lik değişime uğraması, elektroaktif türlerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değişmesine neden olur. Bu sebeple, sıcaklık ± 0,5 ºC aralığında sabit tutularak, termostatik şartlarda çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

- **Oksijenin uzaklaştırılması**

İndirgenme dalgalarını geniş bir aralıkta vermesi ve yükseltgenliğinin kuvvetli olması nedenleriyle, voltametrik çalışmalarda oksijen, aşağıdaki sorunlara sebep olur;

- O_2'nin indirgenmesi ek bir faradayik akım oluşturur.
- O_2 geniş bir potansiyel aralığında indirgenme dalgalarına sahip olduğu için, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- Bazı analitler oksijenle reakiyona girebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine sebep olur.

Bu nedenlerden dolayı deneye başlamadan önce, çözünmüş oksijenin çözeltiden uzaklaşması için birkaç dakika inert bir gaz (N_2, He, CO_2 gibi) geçirilmesi yeterli olacaktır. Pratikte, oksijene ait oluşan dalgalar tamamen yok olana dek gaz geçirme işlemine devam edilir. Bazik çözeltilerle çalışıldığı zaman, oksijen sodyum sülfit ile de giderilebilir.

- **Polarografik maksimumların giderilmesi**

Damlayan cıva elektrot kullanıldığı zaman, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle değişmeyen akım değişimlerinden oluşan ve polarografik maksimum denilen tepecikler meydana gelir. Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz.

Derişimle maksimumların yüksekliği doğru orantılı değildir ve bu oluşumlar difüzyon akımının doğru bir şekilde ölçülmesine de engel olur. Bu nedenle, jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey aktif maddeler ortama ilave edilerek giderilmeleri sağlanır. Yüzey aktif maddelerinin ortamdaki derişimleri % 0,002 - % 0,001 aralığında olmalıdır, çünkü aşırısı, sınır akım yüksekliğinin düşmesine neden olur (Tural ve ark., 2003; Gençdağ, 2013).

1.7. Yüzey Analizi

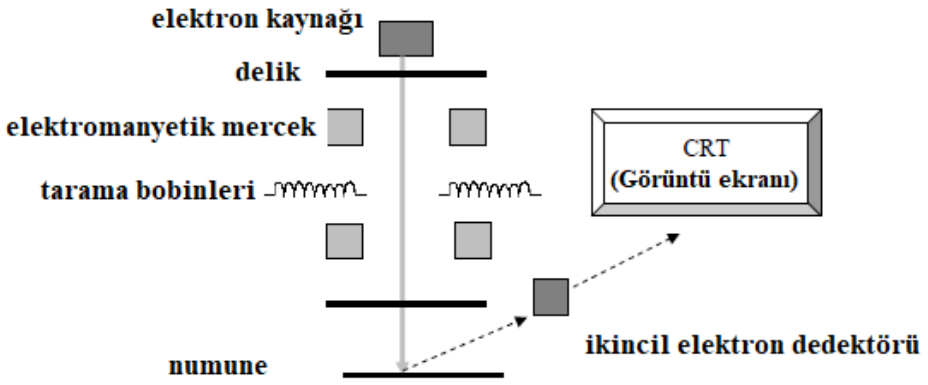
1.7.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ilk başlarda çift tabakanın belirlenmesi için kullanıldı, ve karmaşık arayüzlerde elektrot işlemlerinin karakterizasyonu için tamamlayıcı bir teknik olarak son yıllarda çok popüler hale geldi. EIS, denge noktası çevresindeki küçük bir akım bozulmasına elektrokimyasal bir hücrenin tepkisini incelemekten oluşur. Bu ölçümler, farklı frekanslarda sinüzoidal voltaj kullanılarak gerçekleştirilir. Fiziksel özelliklerle ilişkilendirilmesi ve analiz edilmesi için, ölçülen impedans cevabı eşdeğer bir elektronik devrede taklit edilir. EIS analizi arayüzey, yapısı ve orada meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi verir.

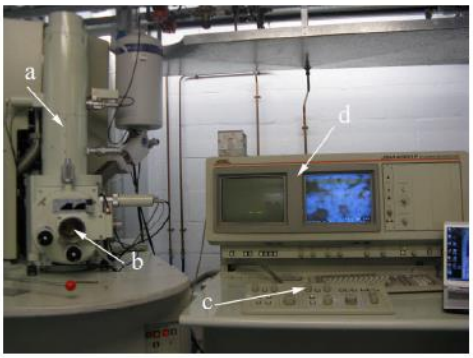
İmpedans kavramına giriş, bir direnç ve bir kapasitörden oluşan standart bir elektronik devre için bilgi verir, çünkü onlar elektrokimya için eşdeğer bir devrenin yapımında kullanılan ana elemanlardır (Lasia ve ark., 1999; Bard ve Faulkner, 2001; Delcourt-Lancon, 2011).

1.7.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tarama elektron mikroskobu (SEM) katı numunelerden görüntü elde etmek için kullanılır. Temel olarak, SEM, yüksek enerjili elektronların odaklanmış bir ışını kullanılarak katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretir. Elektron-numune etkileşimleri ile üretilen sinyaller, dış morfolojisi (dokusu), kimyasal bileşimi ve kristalin yapısı, ayrıca numuneyi oluşturan materyallerin oryantasyonu dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir. Numune üzerinde seçilen nokta yerlerinde, SEM ayrıca kimyasal bileşimlerin analizlerini yapabilir; kalitatif veya yarı kantitatif tayin. SEM ekipmanı Şekil 1.29.'de görülebilirken, SEM şeması Şekil 1.28.'de gösterilmiştir (Goldstein, 1992; Chester ve Derouane, 2001; Egerton, 2005; NAZARUDIN, 2014).



Şekil 1.28. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik görünümü (Goldstein, 1992; Chester ve Derouane, 2001).



Şekil 1.29. SEM cihazı (a: sütun, b: örnek odası, c: elektronik konsol, d: görsel ekran monitörleri) (NAZARUDIN, 2014)

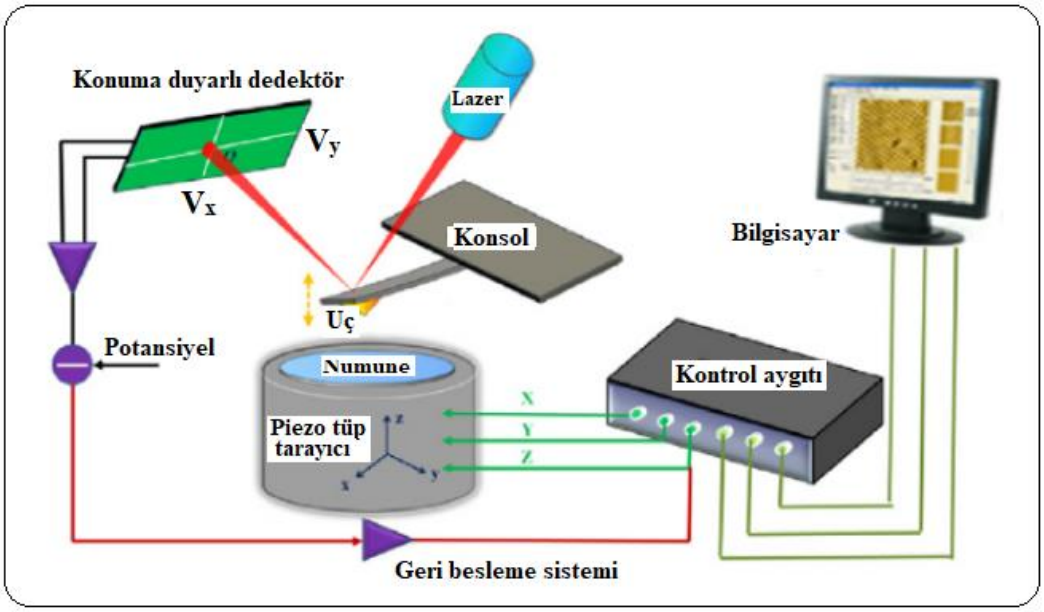
1.7.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), malzemelerin özelliklerini atomik ölçekte incelemek için gelişmiş bir tekniktir. Teknik; malzeme bilimi, moleküler biyoloji ve katı hal fiziği gibi bilim alanlarında büyük rol oynamıştır. Atomik kuvvet mikroskopisinin (AFM), öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobundan (STM) ortaya çıkmıştır. STM 1982 yılında Binning ve arkadaşları tarafından iletken malzemelerin yüzeylerini araştırmak için icat edildi. STM, sadece metaller ve yarı iletkenler gibi iletken malzemelerle sınırlandırılmıştır. İletken olmayan materyalleri incelemek için AFM 1986 yılında G.Binning, C.F. Quate ve Ch.Gerber tarafından icat (Binnig ve ark., 1982; Binnig ve ark., 1986).

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nano ölçekli bir malzemenin özelliklerini incelemek ve topografyayı haritalamak için kullanılan bir tekniktir. AFM, malzeme

(numune) ile etkileşime geçmek için yaya benzeyen bir konsolun bir ucunda bir prob ucu kullanır (Şekil 1.30.). Numune ve uç arasındaki etkileşim, ya çekici veya da itici kuvvetlere yol açar. Bu kuvvetler numunenin topografyası hakkında bilgi verir.

Uç ve numune birbirine yakınsa, çekici kuvvet numuneye doğru konsolun yönünü değiştirir ve uç numune ile temas ettirildiği zaman, itici kuvvet konsolu numuneden uzağa çevirir.



Şekil 1.30. Prob ucu-numune etkileşiminin konsol sapmasına yol açtığı AFM'nin çalışma prensibi için şematik bir diyagram (Quenet).

AFM genelde iki modda çalışır: temas modu olarak bilinen statik mod ve dinamik mod (temassız mod ve hafifçe vurma modu). Her bir modda, baskın bir etkileşim kuvveti vardır. İtici kuvvetler temas modunda görülür, çekici kuvvetler temassız modda gözlenir. Yüksek frekanslarda hafifçe vurma modunda hem itici hem de çekici modu görebiliriz (KYEYUNE, 2017).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nepomnyashchii ve Bard'ın (2012) yaptıkları bir çalışmada, bazı BODIPY boyaların elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak inceledikleri BODIPY boyalarının elektrokimyasal özelliklerinin, mezo, α ve β pozisyonlarındaki sübstitüsyonun yapısına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. İyi bir elektrokimyasal davranış gösteren bu boyaların analitik uygulamalarda da kullanılabileceğini tespit etmişlerdir.

Nepomnyashchii ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları bir çalışmada, bazı BODIPY bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerini, CH_2CI_2 ve sulu CH_3CN çözeltilerinde iyice karakterize etmişlerdir. Herbir bileşiğin tek elektron yükseltgenme ve indirgeme pikleri gösterdiğini belirlemişler ve daha yüksek tarama hızlarında, dimerizasyon kinetiğinin baskılanması nedeniyle oksidasyonun daha tersinir göründüğünü tespit etmişlerdir.

Ooyama ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları bir çalışmada, dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak, iki BODIPY (OMK-PY ve OMK-CA) boyasının iki tersinir oksidasyon piki gösterdiğini ve böylece bu maddelerin redoks işlemlerinin son derece kararlı olduğunu, iki maddenin karşılaştırılabilir HOMO enerji seviyelerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışma ile, uyarılmış boyadan TiO_2 elektrodunun iletken yüzeyine elektron aktarımının termodinamik olarak zor olduğunu belirlemişlerdir.

Biyiklioglu ve Keleş (2017) yaptıkları bir çalışmada, BODIPY bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonunu voltametrik ölçümlerle gerçekleştirmişlerdir. 4-morfolin-4-il-benzil ve 4- (dimetilamino) -1-naftil grupları içeren 1, 2, 3 ve 4 BODIPY boyar maddelerinin, anodik potansiyel tarama sırasında farklı redoks tepkileri gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bu substituentlerin, oksidatif elektropolimerizasyon reaksiyonları ile çalışma elektrodu üzerine komplekslerin, kaplanmasının gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, BODIPY boyalarının elektrokimyasal sonuçlarının fotovoltaik uygulamalar için ilgi çekici olabildiği sonucuna varmışlardır.

Thompson ve Heiden'in (2018) yaptıkları bir araştırmada, BODIPY boyaların, ferrosen / ferrosenyum'a karşı -1,53 V'luk ortalama indirgeme potansiyelinde, indirgeme kapasitesine sahip olduğunu ve BODIPY boyaların tersinir oksidasyon sergileyebildiğini, ortalama 610 mV oksidasyon potansiyeline sahip olduğunu belirlemişler. BODIPY boya moleküllerinin bu özelliklerinden dolayı biyoloji ve kimya sentezleri, redoks – aktif ligantlar, redoks akış pilleri olarak kullanım için uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

Ndebele ve arkadaşlarının (2019) yaptıkları bir çalışmada, camsı karbon elektrot yüzeyine BODIPY maddesi damlatılarak elektrodu modifiye etmişler. Dönüşümlü voltametri ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak modifiye ve yalın elektrot yüzeylerini karakterize etmişlerdir. Hazırlanan bu elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametrisi ve kronoamperometri teknikleri ile glikoz tayinini yapmışlardır. Gözlenebilme sınırını 1,42 µM. olarak belirlemişlerdir. Bu çalışma ile boyanın glikoza karşı seçici ve duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Cihaner ve Algı (2008) yaptıkları bir çalışmada, SNS-BODIPY'nin elektropolimerizasyonunu ve redoks davranışını dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak incelemişlerdir. İlk anodik tarama sırasında dört tersinmez oksidasyon piki gözlemlemişlerdir. SNS monomeri 0,94; 1,65 ve 1,96 V'de üç oksidasyon piki sergilediğini belirlemişlerdir. Sonraki taramalar sırasında iki tersinir redoks çifti gözlemlemişlerdir. Bu, BODIPY uzantıları dahil PSNS (polimerleşmiş SNS-BODIPY) zincirinin oluşumunu gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, bu tersinir piklerin, elektrot yüzeyi üzerinde bir elektroaktif polimer filmin oluşumunu açıkça gösteren ardışık döngülerden sonra yoğunlaşmaya devam ettiği kaydedilmiştir(Cihaner ve Algı, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

BODIPY maddesinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışmada, dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) teknikleri için Gamry Reference 600 ve Series G 750 potantiyostat/galvonastat/ZRA cihazları kullanılırken elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniğinin uygulamaları EIS 300 ile yapılmıştır. Uygulanan voltametrik teknikleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğini otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki Gamry Framework, Echem Analyst, PHE 200, PV 220 ve EIS 300 yazılımlarından yararlanıldı. Çalışma, referans ve karşıt elektrotların birlikte kullanılabildiği elektrokimyasal çalışmalar için üç elektrotlu Bioanalytical system (BAS) C3 hücre sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışmaların gerçekleştirildiği sistem

Deneye başlamadan önce bu sistemlerde, hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Deney sırasında adsorpsiyonu önlemek ve çözeltide bulunabilecek oksijeni uzaklaştırmak için inert bir ortam sağlanarak % 99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi yapılabilmiştir. Deney parametreleri uygun şekilde girildikten sonra deneyin bitiminde veriler grafik şeklinde

elde edilebilmekte ve grafikler daha önceden elde edilen grafiklerle üst üste çakıştırılarak karşılaştırılabilmektedir. Sistemde kullanılan yazılımlar, gerekli olduğu zaman deney verilerinin Microsoft Excel, PowerPoint, Paint gibi programlara kopyalanarak başka bilgisayarlara aktarılıp yararlanma olanağı sağlamaktadır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrotları:	• Altın (Au) elektrot (BAS-MF2013) • Camsı Karbon (GC) elektrot (BAS MF–2012)
Referans Elektrotları:	• Sulu ortamlarda Ag/AgCl/$KCl_{(doy.)}$ (BAS MF-2052) • Susuz ortamda, içerisinde CH_3CN'de 0,01 M $AgNO_3$ ve 0,1 M TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları (BAS MF-2062)
Yardımcı (Karşıt) Elektrot:	Pt tel

3.3. Çalışma Elektrotlarının Yüzeylerinin Temizlenmesi

Elektrot yüzeyindeki en ufak kirlilik, voltamogramlardaki pik akımında düşüş ve pik potansiyelinde negatif ya da pozitif kaymalar gibi olumsuz etkilere sebep olabilir. Elektrokimyasal deneylere başlamadan önce kullanılacak çalışma elektrotlarının yüzeylerinin temiz olması gerekir. Elektrot yüzey temizleme işlemlerindeki amaç, elektron transferine engel olan yüzeye adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması olarak açıklanabilir (Bilici 2012). Bu amaçla camsı karbon (GC) ve altın (Au) elektrotlar ilk önce 0,1 M H_2SO_4 çözeltisiyle GC elektrot için -1,5/+1,5 V; Au elektrot için -0,2/+1,8 V potansiyel aralığında 10 döngü olacak şekilde elektrokimyasal olarak temizlendi. Daha sonra kadife bir yüzeyin iki farklı bölgesine farklı boyutlarda (0,3 μm ve 0,05 μm) süspansiyon halinde olan alümina tozları konulup, sırasıyla bu elektrotlar eşit sayıda dairesel hareketlerle (hem saat yönü hem de saat yönünün tersi yönde), önce büyük boyuttaki sonra küçük boyuttaki alümina tozları ile temizlenmiştir. Alümina ile temizleme işlemi bittikten sonra elektrot yüzeyleri saf su ile yıkanarak yüzeyde kalabilecek alümina tozları giderilmiştir. Daha sonra da elektrotlar saf suda ve asetonitrilde üçer dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.4. Deneylerde Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler

Çözelti hazırlamak için yapılan tartım işlemleri AND GR Analytical Balance marka 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi ile gerçekleştirildi.

Gerçekleştirilen işlem basamaklarında, kullanılan camsı karbon ve altın elektrot yüzeylerini temizlemek için sonikatör olarak BANDELIN marka RK 100 model Ultrasonik banyodan yararlanıldı.

Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sını ölçmek için pH elektrodu ve onun bağlı bulunduğu JENWAY marka 3010 model pH metre kullanıldı. pH metre, pH'ları sırasıyla 4,01 ve 7,00 olan tampon çözeltilerle 25 °C'de kalibre edildi. Çözeltileri karıştırmak için LABART marka SH-5 Model magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sulu çözeltiler, saf su cihazından elde edilen bidestile su ile hazırlandı.

Elektrotların yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla SEM ve AFM görüntü analizleri için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan cihazlar ve uzmanlardan destek alınmıştır.

3.5. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1'de kullanılan kimyasal maddeler, alfabetik sırayla verildi.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık**
Argon gazı	Doğan Oksijen	% 99,99
Asetik asit (CH_3COOH)	Macron	%99,5
Asetonitril (CH_3CN)	J.T.Baker	%99,9
Bakır(II)klorür ($CuCl_2$)	Merck	%98,0
Borik asit (H_3BO_3)	Merck	%99,8
Fosforik asit (H_3PO_4)	Merck	%85,0
Hidroklorik asit (HCl)	Tekim	%30
Potasyum Ferrisiyanür	Alfa Aesar	%98,0
Potasyum Ferrosiyanür	Alfa Aesar	%98,
Potasyum klorür (KCl)	Riedel-De Haen	%99,0
Rutenyum hegza amin (III) klorür	Aldrich	%98

Sodyumasetattrihidrat	Analar Normapur	%99,6
Sodyumhidroksit (NaOH)	Merck	
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck	%95,0
Tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB)	Aldrich	%99,0

3.6. İncelenen BODIPY Maddesinin Sentezi

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal davranışı incelenen 8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY-I) bileşiği Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında Doç. Dr. Ahmed Nuri Kurşunlu ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi (Bastug ve ark., 2020). Sentezin nasıl yapıldığı aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

İlk olarak 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiği sentezlenmiş. Oda sıcaklığında argon atmosfer ortamında Knorr pirolün (1,65 mL) DCM (100 mL) içindeki bir çözeltisine 4-(klorometil) benzoil klorür (7,9 mmol) eklenmiş. Çözelti 6 saat karıştırıldıktan sonra, soğutulmuş daha sonra karışıma 10 mL TEA (trietilamin) ilave edilmiş. Sonra oda sıcaklığında bir saat karıştırılmış ve $BF_3.OEt_2$ (10 mL) şırınga ile enjekte edilmiş. Karışım, 5 saat boyunca 55 °C'ye kadar geri soğutucu altında kaynatılmış ve ürün, 7: 1 oranında bir sikloheksan/etilasetat çözeltisi ile saflaştırılmış (1,12 g, Ürün % 38). Daha sonra elde edilen 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiği (0,1 mmol) ve NaN_3 (0,2 mol), DMF (15 mL) içerisinde çözülmüş ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında 18 saat boyunca karıştırılmış. Ürün, dietileter / su ile ekstrakte edilmiş. Sonra dietileter fazları toplanmış ve $MgSO_4$ ile kurutulmuş. Dietileter buharlaştırıldıktan sonra çökelti, kolonda saflaştırılmış (etilasetat/petrol eteri 1:4) ve 8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşiği elde edilmiş. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi enstrümental analiz yöntemleriyle aydınlatılmış(Bastug ve ark., 2020).

3.7. Kullanılan Çözeltiler

3.7.1. Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortamda yapılan çalışmalarda 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi destek elektrolit olarak kullanıldı. Bu amaçla, gerekli miktarda tartımı alınan tetrabütilamonyum tetrafloroborat, çözelti hacmi 500,0 mL olacak şekilde asetonitril (ACN) çözücüsü ilave edilerek çözüldü.

Sulu ortamda yapılan çalışmalarda ise,

- Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi destek elektrolit olarak kullanıldı. Bu tampon; 2,29 mL saf asetik asit (CH_3COOH), 2,69 mL %85'lik fosforik asit (H_3PO_4), 2,472 g borik asit (H_3BO_3) ve 0,1 M potasyum klorürün (KCl) saf suyla hacmi litreye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 1,0 M hidroklorik asit (HCl) ve 1,0 M sodyumhidroksit (NaOH) çözeltileri uygun hacimlerde ilave edilerek, farklı pH'larda BR tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

- Elektrot yüzeylerinin metal adsorplama özelliklerini incelemek için hazırlanan bakır çözeltisinde destek elektrolit olarak pH'sı 5,0 olan asetik asit/sodyumasetat tampon çözeltisi kullanıldı. Bunun için; 0,712 mL saf asetik asit (CH_3COOH) ve 3,4 g sodyumasetattrihidrat alınarak saf suyla 250 mL' ye tamamlandı.

3.7.2. İncelenen BODIPY-I bileşiğinin çözeltisinin hazırlanması

BODIPY-I maddesinden uygun miktarda tartım alındı ve 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren ACN ortamında çözülerek 25 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisi hazırlandı.

3.7.3. Metal uygulaması için $CuCl_2$ çözeltisinin hazırlanması

Gerekli miktarda tartımı alınan $2,0 \times 10^{-3}$ M $CuCl_2$, çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde pH'sı 5,0 olan asetik asit/sodyumasetat tampon çözeltisi ilave edilerek çözüldü.

3.7.4. Deneyde kullanılan diğer çözeltilerin hazırlanması

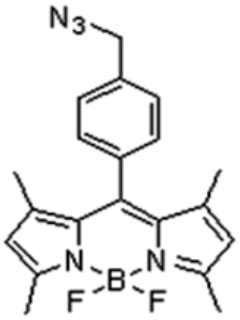
Elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere, sulu ortam redoks probu olmasından dolayı 1mM $Fe(CN)_6^{-3}$ (HCF (III)) çözeltisi, pH'sı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal yüzey analizlerinde kullanmak üzere, sulu ortam redoks probu olmasından dolayı 1mM Rutenyum hegza amin (III) klorür çözeltisi 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

EIS analizlerinde kullanılmak üzere 1 mM olacak şekilde $Fe(CN)_6^{-4}$ (HCF(II)) ve $Fe(CN)_6^{-3}$ (HCF(III)) kimyasallarının çözeltisi, 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması, Şekil 4.1'de açık formülü verilen 8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY-I) bileşiğinin camsı karbon ve altın elektrot yüzeylerindeki elektrokimyasal çalışmalarını incelemek ve hazırlanan elektrotların metal uygulamalarda kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak amacıyla yapılmıştır.



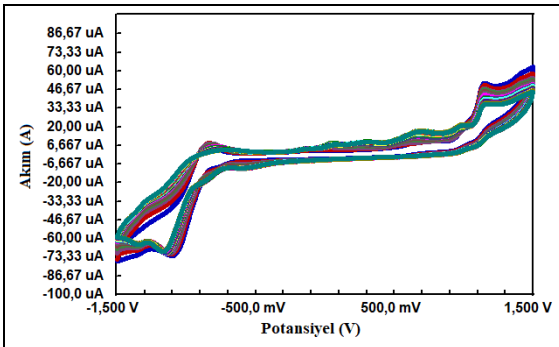
Şekil 4.1. 8-{4-(azidometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY-I) bileşiğinin yapısı

4.1. BODIPY-I bileşiğinin Camsı Karbon (GC) ve Altın (Au) Elektrot Yüzeylerindeki Elektrokimyasal Davranışlarının Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile İncelenmesi

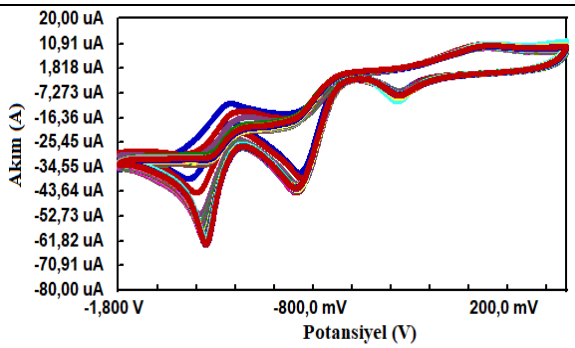
4.1.1. Elektrotların yüzey modifikasyonu

Bu çalışmada, GC ve Au elektrot yüzeylerine BODIPY-I maddesinin modifikasyonu hem elektrokimyasal olarak hem de farklı miktarlarda damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle uygun çözücü ortamı daha sonrada en iyi modifikasyonu sağlayan yöntem belirlenmiştir.

Sulu ortamda çözünmediği için, BODIPY-I bileşiği susuz ortamda çalışılarak uygun çözücü ortamı belirlenmiştir. Susuz ortam olarak; 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren ACN çözeltisi kullanılmıştır. İlk önce elektrotların bu çözeltide GC elektrot için -1,5/+1,5 V'da; Au elektrot için -1,8/+0,5 V'da belirlenen potansiyel aralıklarında, farklı döngülerde ve tarama hızlarında elektrokimyasal olarak modifikasyon için denemeler yapılmıştır (Şekil 4.2 ve 4.3).



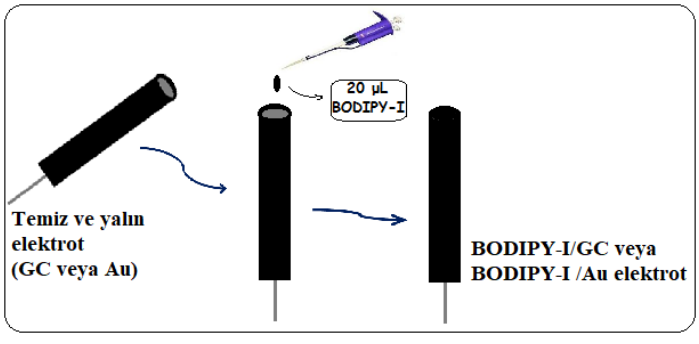
Şekil 4.2. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I bileşiğinin GC elektrot yüzeyindeki 50 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I bileşiğinin Au elektrot yüzeyindeki 50 döngülü voltamogramı. Tarama hızı Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Şekil 4.2. ve 4.3.'te görülen BODIPY-I modifikasyon voltamogramlarında ilk döngüde görülen pikler daha sonraki döngülerde de görülmüştür. Döngü sayısı arttıkça zamanla pik akımlarında çok fazla bir azalma görülmemiştir ve yüzeylerin tamamen BODIPY-I ile kaplanmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen yüzeylerin prob testlerle de yüzey karakterizasyonu yapıldığında elektrokimyasal olarak modifikasyonun yeterli olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5 ve 4.6.).

Bir diğer yöntem ise; BODIPY-I bileşiği ile hazırlanan çözelti elektrot yüzeylerine farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) damlatılarak, sonrasında yüzeyler oda sıcaklığında kuruması için bekletilmiştir (Şekil 4.4). Elde edilen elektrot yüzeylerinin prob testlerle yapılan analizlerde daha iyi sonuç verdiği ve yüzeylerin çok iyi kaplandığı gözlemlenmiştir. Farklı tarama hızlarında denemeler yapılıp, modifikasyon için en uygun tarama hızının 100 mV/s ve yüzeylerin kaplanması için uygun miktarın 20 µL olduğu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra hazırlanan yüzeyler BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au olarak tanımlanmıştır.

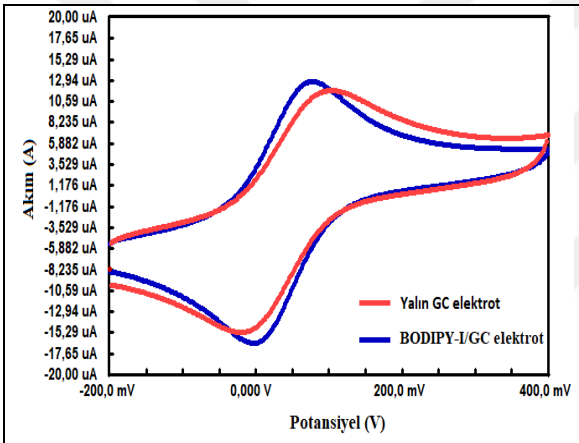


Şekil 4.4. BODIPY-I bileşiği ile elektrot yüzeylerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

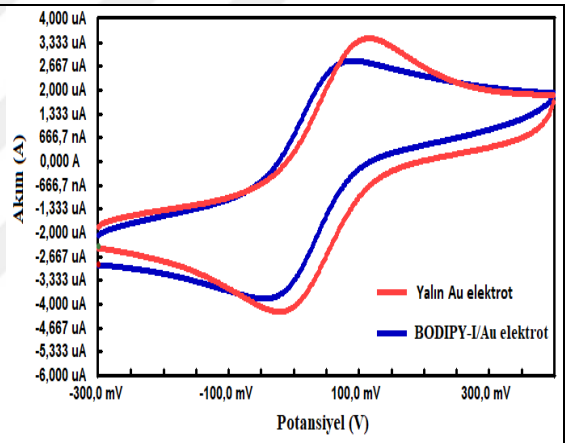
4.2. Yalın GC, Yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au Yüzeylerinin Karakterizasyonu

4.2.1. Yalın GC, yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au yüzeylerinin elektrokimyasal karakterizasyonu

Yukarıda anlatıldığı gibi 50 döngüde elektrokimyasal olarak modifiye edilen GC ve Au elektrot yüzeyleri, bir redoks prob varlığında (pH=2,0 BR tampon çözeltisinde hazırlanan $1{,}0\times10^{-3}$ M HCF (III) çözeltisi gibi) dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.5 ve 4.6.).



Şekil 4.5. Yalın GC ve 50 döngüde BODIPY-I ile modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

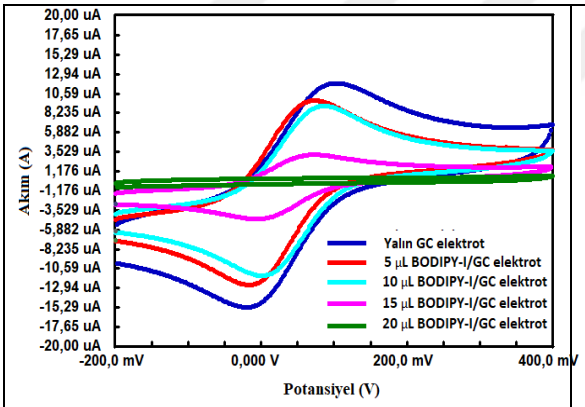


Şekil 4.6. Yalın Au ve 50 döngüde BODIPY-I ile modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

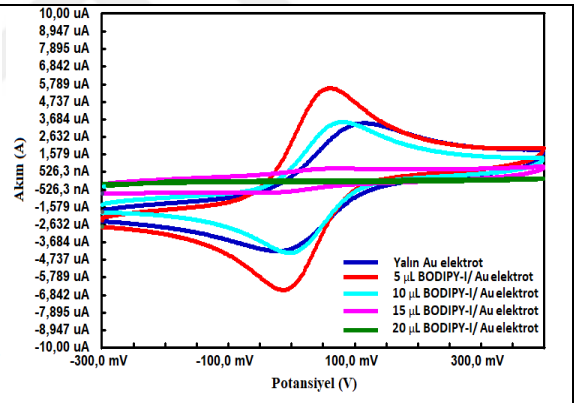
0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinde, 50 döngüde GC elektrot yüzeyinin -1,5/+1,5 V; Au elektrot yüzeyinin -1,8/+0,5 V tarama aralığında ve 100 mV/s tarama hızında modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için gerçekleştirilen deneylerden alınan sonuçlardan BODIPY-I maddesinin yüzeye modifiye olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonuçları redoks problar ile yapılan yüzey testleri ile desteklenmiştir.

BODIPY-I ile modifikasyon işlemi uygulanan elektrot yüzeyleri ile yalın elektrot yüzeylerinin HCF (III) redoks probları varlığındaki voltamogramlarının çakıştırması yukarıda verilmiştir (Şekil 4.5 ve 4.6). Şekillerden de görüldüğü gibi hem yalın elektrot yüzeyleri hem de elektrokimyasal modifikasyon işlemi uygulanmış elektrot yüzeylerinden elde edilen voltamogramların pik akımlarında fazla bir azalma olmadığı için HCF (III) elektron transferine izin verdiği görülmüştür. Eğer yüzeyler modifiye olsaydı elektron tranferine izin vermezdi. Bu yüzden yapılan yüzey modifikasyonu işleminin çok iyi sonuç vermediği, elektrot yüzeylerinde, yalın yüzeylerden farklı bir yüzey elde edilmediği görülmüştür.

BODIPY-I bileşiği ile hazırlanan çözelti elektrot yüzeylerine farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) damlatılarak, sonrasında yüzeyler oda sıcaklığında kuruması için bekletilerek yüzeyler modifiye edilmiş ve en iyi damlatma miktarına karar vermek için sonuçlar, HCF (III) redoks probu ile yapılan yüzey testiyle incelenmiştir (Şekil 4.7. ve 4.8.).



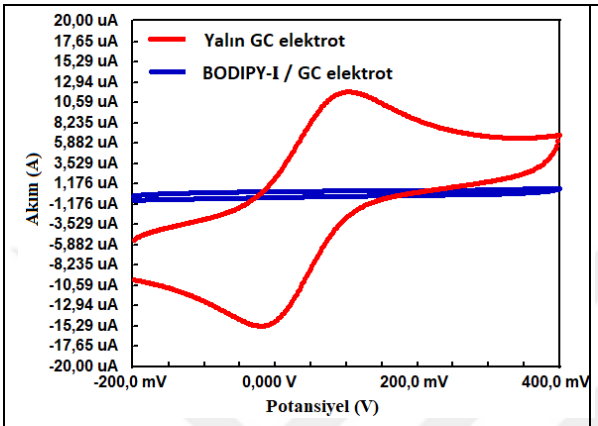
Şekil 4.7. Yalın GC ve farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).



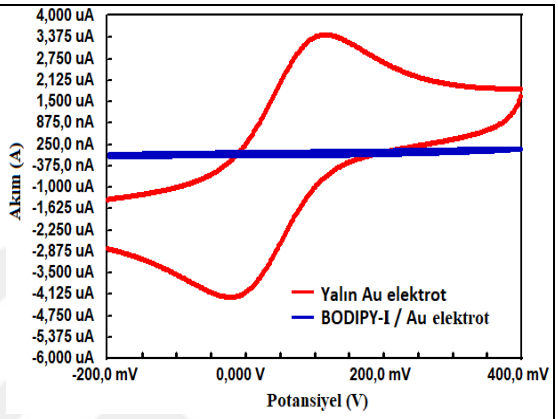
Şekil 4.8. Yalın Au ve farklı mikrolitrelerde (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

Elektrot yüzeylerine 20 µL BODIPY-I maddesi damlatmayla elde edilen modifiye elektrot yüzeylerinde HCF(III)' e ait pik akım ve potansiyellerinin belirlenememesi nedeniyle, elektrot yüzeylerinin 20 µL BODIPY-I maddesi ile kaplamanın daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır(Ndebele ve ark., 2019). Bundan sonraki çalışmalara 20 µL kaplamayla devam edilmiştir.

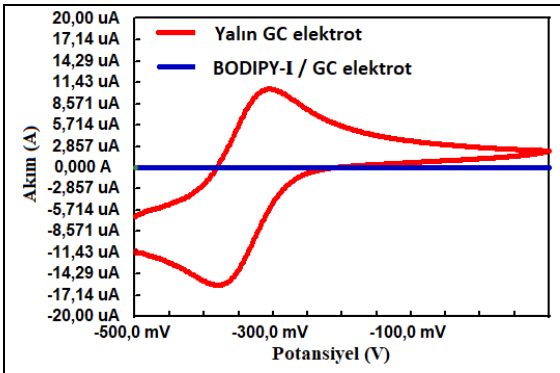
BODIPY-I bileşiği ile hazırlanan çözelti elektrot yüzeylerine 20 µL damlatılarak elde edilen modifiye yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışlarını incelemek için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlardan BODIPY-I maddesinin yüzeye modifiye olup olmadığı araştırılmış ve yapılan çalışma sonuçları redoks problar ile yapılan yüzey testleri ile desteklenmiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlardan elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar yorumlanmaya çalışılmıştır.



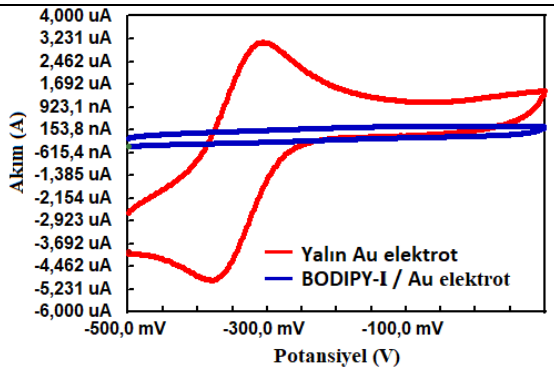
Şekil 4.9. Yalın GC ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).



Şekil 4.10. Yalın Au ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin HCF (III) voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).



Şekil 4.11. Yalın GC ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş GC (BODIPY-I/GC) elektrot yüzeylerinin Rutenyum Hegzaamin (III) klorür voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

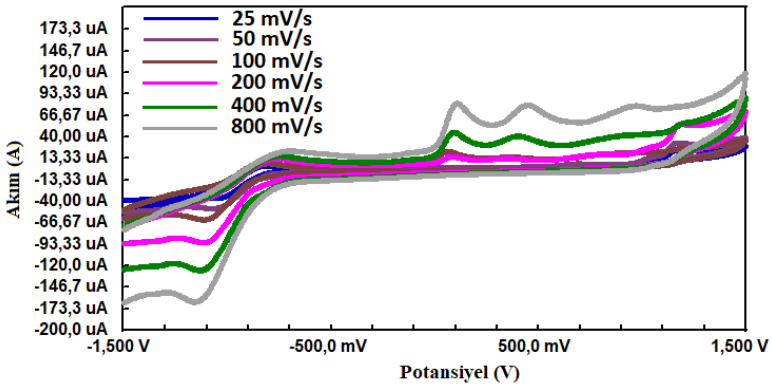


Şekil 4.12. Yalın Au ve 20 µL BODIPY-I damlatılarak modifiye edilmiş Au (BODIPY-I/Au) elektrot yüzeylerinin Rutenyum Hegzaamin (III) klorür voltamogramlarının karşılaştırılması (Ag/AgCl referans elektroduna karşı 100mV/s tarama hızında uygulanmıştır).

20 µL BODIPY-I damlatılmasıyla uygulanan modifikasyon işleminden sonra elde edilen elektrot (BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au) yüzeyleri ile yalın elektrot (Yalın GC ve Yalın Au) yüzeylerinin HCF (III) ve Rutenyum Hegzaamin (III) klorür

redoks probları varlığındaki voltamogramlarının karşılaştırması yukarıda verilmiştir (Şekil 4.9. ,4.10., 4.11. ve 4.12.). Şekillerden de görüldüğü gibi modifiye elektrot yüzeylerinin pik akımları ve pik potansiyellerinin belirlenememesinden dolayı elektron transferi engellenmiştir. Yalın elektrot yüzeyleri HCF(III) ve Rutenyum Hegzaamin (III) klorür için elektron transferine izin verirken, BODIPY-I ile kaplı modifiye elektrot yüzeyleri elektron transferine izin vermemiştir. Böylelikle, yalın elektrot yüzeylerinden farklı bir yüzey elde edildiği yapılan yüzey modifikasyonu sonucunda belirlenmiş oldu. Elektrot yüzeylerinde HCF(III) ve Rutenyum Hegzaamin (III) klorür piklerinin akım ve potansiyellerinin belirlenememesi nedeniyle, elektrot yüzeylerinin BODIPY-I maddesi ile modifiye olduğunu göstermektedir. Ayrıca, BODIPY boyası yakın düzlemsel bir π-sistemi içerdiğinden bor atomunun tetrahedral geometrisi ile iki pirol halkası eş düzlemli tutulduğundan, ftalosiyaninler ile tarif edilene benzer bir şekilde π-π istifleme yoluyla elektrot üzerine adsorpsiyon için bir olanak sağlar (Nyoni ve ark., 2014; Centane ve ark., 2017; Ndebele ve ark., 2019) . BODIPY-I bileşiğinde bulunan, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin elektrot yüzeylerine tutunduğunu söyleyebiliriz.

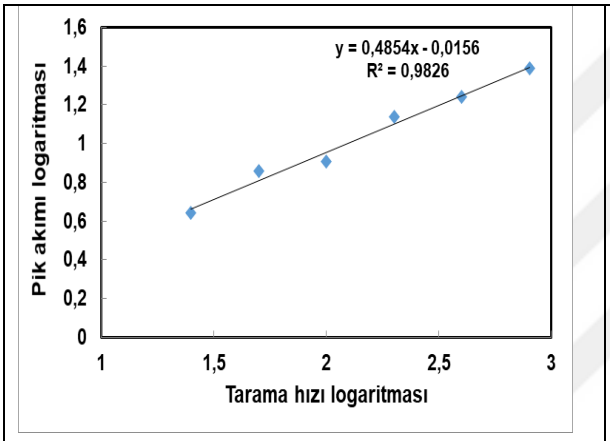
BODIPY-I ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde oluşan reaksiyonun tersinirlik veya tersinmezlik durumunu ve yüzeylerdeki redoks süreçlerinin difüzyon yada adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını inceleyebilmek için $1,0 \times 10^{-3}$ M derişiminde BODIPY-I bileşiği hazırlanmış ve farklı tarama hızlarında GC elektrot yüzeyinin -1,5/+1,5 V; Au elektrot yüzeyinin -1,8/+0,5 V tarama aralığında 1 döngülü ölçümleri alınmıştır. Oluşan voltamogramlardan, pik akım yükseklikleri kaydedilmiş (Tablo 4.1. ve 4.2.) ve grafiğe geçirilmiştir. Oluşan voltamogramların çakıştırmaları ve grafikler Şekil 4.13., 4.14., 4.15., 4.16., 4.17. ve 4.18.'de gösterilmiştir.



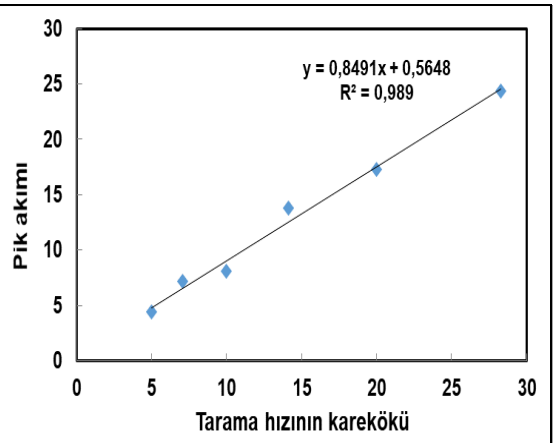
Şekil 4.13. Farklı tarama hızlarında, -1,5/+1,5 V tarama aralığında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinde GC elektrot yüzeyine ait dönüşümlü voltamogramlar

Tarama Hızı	Pik Yüksekliği
25 mV/s	4,37
50 mV/s	7,185
100 mV/s	8,071
200 mV/s	13,78
400 mV/s	17,32
800 mV/s	24,41

Çizelge 4.1. Farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımı yükseklikleri

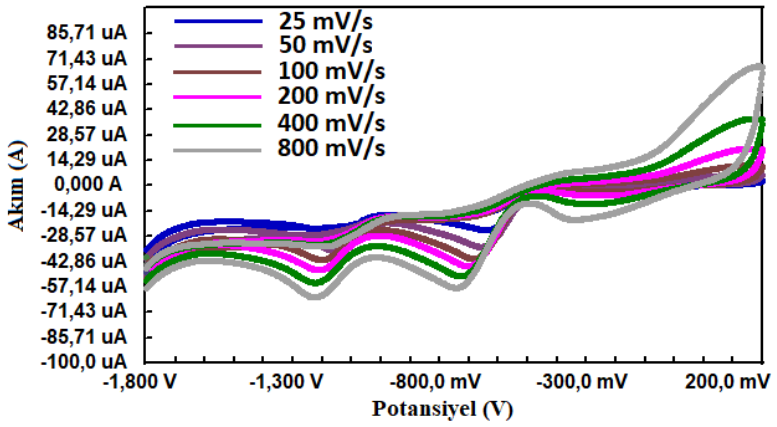


Şekil 4.14. Tersinirlik çalışması için, tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği (GC elektrot yüzeyine ait)



Şekil 4.15. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği (GC elektrot yüzeyine ait)

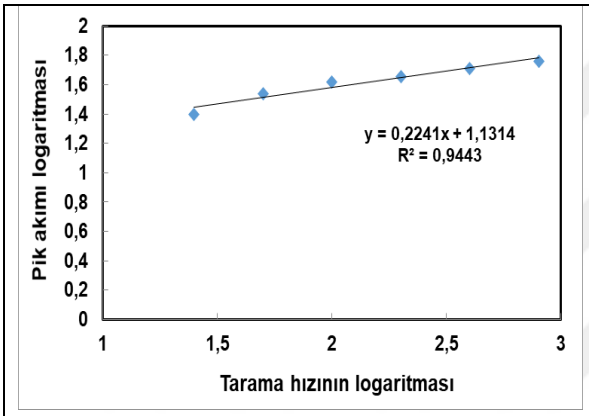
Şekil 4.14.'te gösterilen grafikte, eğimin 0,5'e çok yakın olmasından dolayı, yüzeyde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.15.'te, elde edilen R^2 değerinin 1'e yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon gösterir (GÖKMEŞE ve SOLAK, 2004; ÖZTEKİN ve YAZICIGİL, 2008).



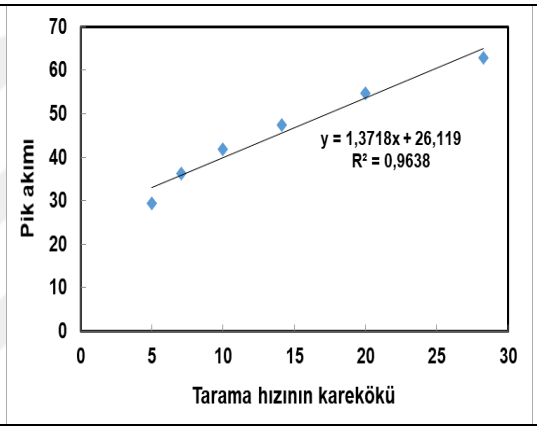
Şekil 4.16. Farklı tarama hızlarında, -1,8/+0,5 V tarama aralığında 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinde Au elektrot yüzeyine ait dönüşümlü voltamogramlar

Tarama Hızı	Pik Yüksekliği
25 mV/s	25,05
50 mV/s	34,55
100 mV/s	41,27
200 mV/s	45,45
400 mV/s	51,1
800 mV/s	57,62

Çizelge 4.2. Farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımı yükseklikleri



Şekil 4.17. Tersinirlik çalışması için, tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği (Au elektrot yüzeyine ait)



Şekil 4.18. Tersinirlik çalışmasında, pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği (Au elektrot yüzeyine ait)

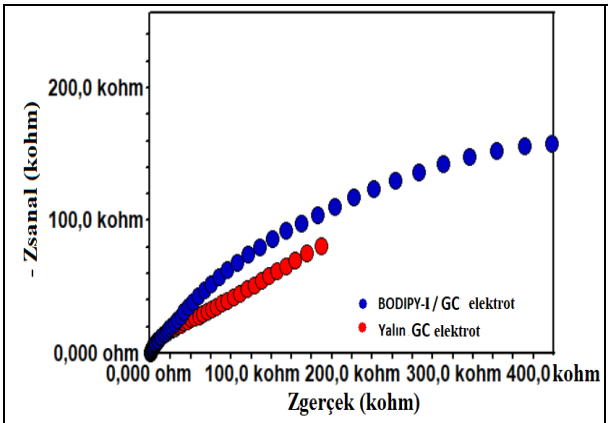
Şekil 4.17.'de gösterilen grafikte, eğimin 0,5'e yakın olmamasından dolayı, yüzeyde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü olmadığını gözlenmektedir. Şekil 4.18.'te, elde edilen R^2 değerinin 1'e çok yakın olmaması da reaksiyonun tam tersinir bir reaksiyon olmadığını gösterir.

4.2.2. Yalın GC, yalın Au, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au yüzeylerinin spektroskopik karakterizasyonu ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi

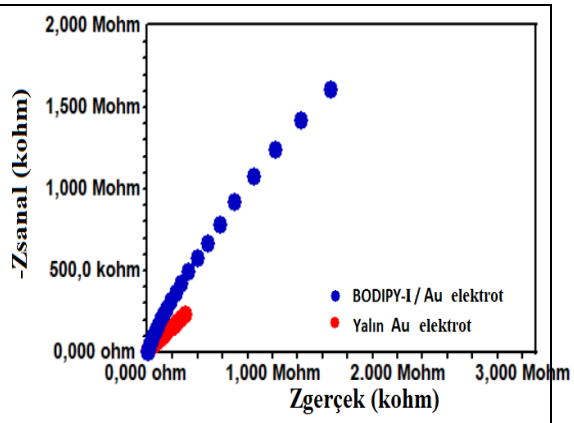
4.2.2.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterizasyon

0,1 M TBATFB içeren CH_3CN ortamındaki $1{,}0\times10^{-3}$ M BODIPY-I çözeltisinin elektrot yüzeylerine 20 µL damlatılmasıyla hazırlanan BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeyleri ile yalın elektrot (Yalın GC ve Yalın Au) yüzeylerinin EIS tekniği ile

spektroskopik olarak karakterizasyonları yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.19 ve 4.20).



Şekil 4. 19. (a) Yalın GC ve **(b)** BODIPY-I/GC elektrotların Nyquist eğrileri. 100000-0,05 Hz frekans aralığında $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ çözeltisinde tarama hızı Ag/AgCl/KCl(doy.) referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

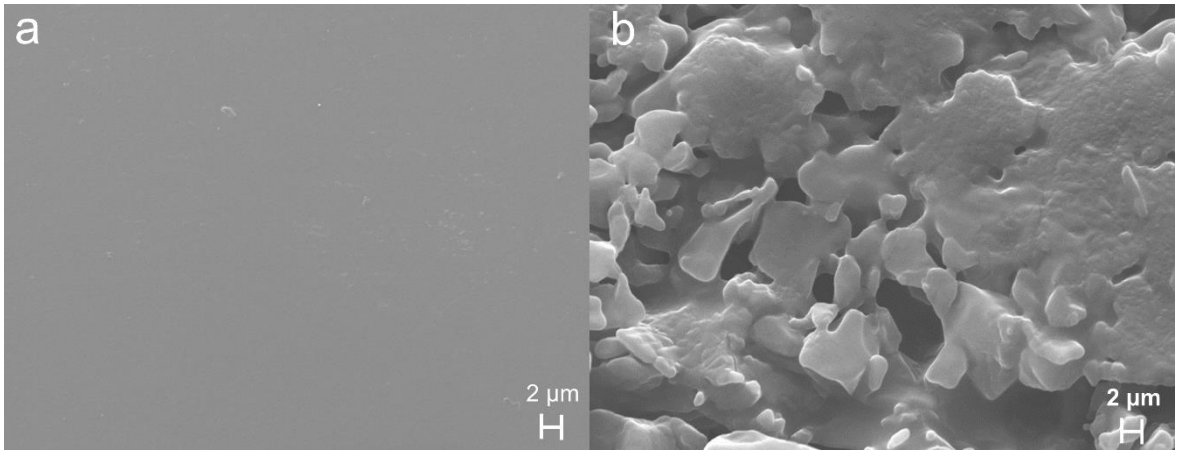


Şekil 4. 20. (a) Yalın Au ve **(b)** BODIPY-I/Au elektrotların Nyquist eğrileri. 100000-0,03 Hz frekans aralığında $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ çözeltisinde tarama hızı Ag/AgCl/KCl(doy.) referans elektroduna karşı 100mV/s olarak alınmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon sonucunda oluşan veriler değerlendiğinde; modifiye edilen elektrot yüzeylerinin yalın elektrot yüzeylerine göre; $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ redoks çiftinin elektron transferine karşı daha fazla direnç gösterdiği görülmüştür. Bu da göstermektedir ki BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerde BODIPY-I bileşiği bir film oluşturmuştur ve bu verilerin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlarla desteklenebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

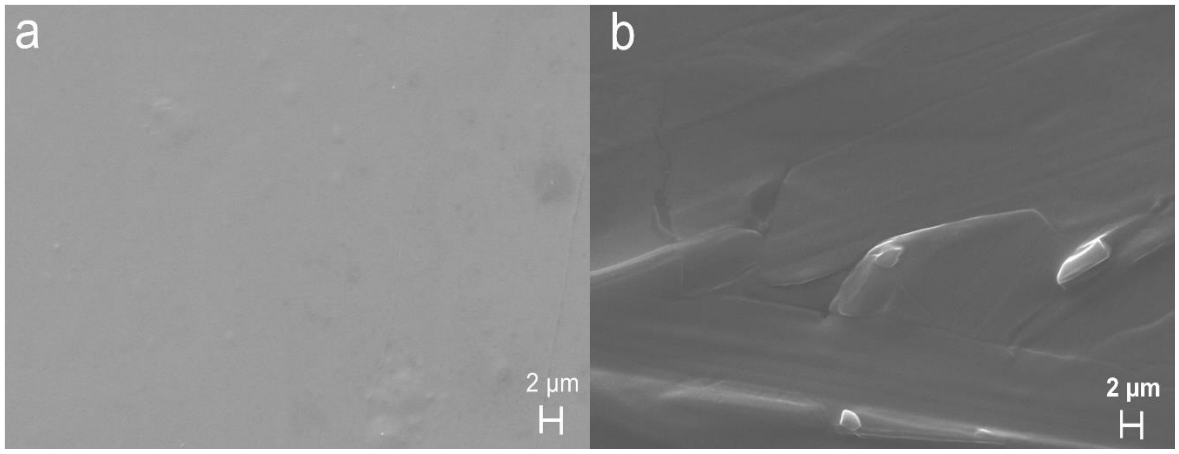
4.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojilerinin incelenmesi

Elektrot yüzeylerinin yüzey görüntülerini almak, elektrotların yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak ve elektrot yüzeylerindeki fiziksel değişiklikleri gözlemlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniğinden faydalanılmıştır (Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.) (Del Rosso ve ark., 2019).



Şekil 4. 21. (a) Yalın GC ve (b) BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri

BODIPY-I kaplanmış GC yüzeyin morfolojisi SEM (ZEISS EVO LS 10) ve AFM (NT-MDT Nano Solaris) ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde boş GC yüzeyin (Şekil 4.21.(a)) kaplama öncesinde düz ve pürüzsüz yapısı, kaplamadan sonra ise (Şekil 4.21.(b)) GC yüzeyinde BODIPY-I maddesine ait birikmelerin olduğu açıkça görülmektedir. Kaplama sonrası yüzeyde oluşan BODIPY-I film tabakası yüzeyde gözenekler oluşturmuş, bu da elektrotun mikroskopik alanının arttırılmasına ve analit türlerinin katmanlar arası difüzyonunu kolaylaştırmıştır (Şenocak ve ark., 2019).



Şekil 4.22. (a) Yalın Au ve (b) BODIPY-I/Au elektrotlar yüzeylerinin SEM görüntüleri

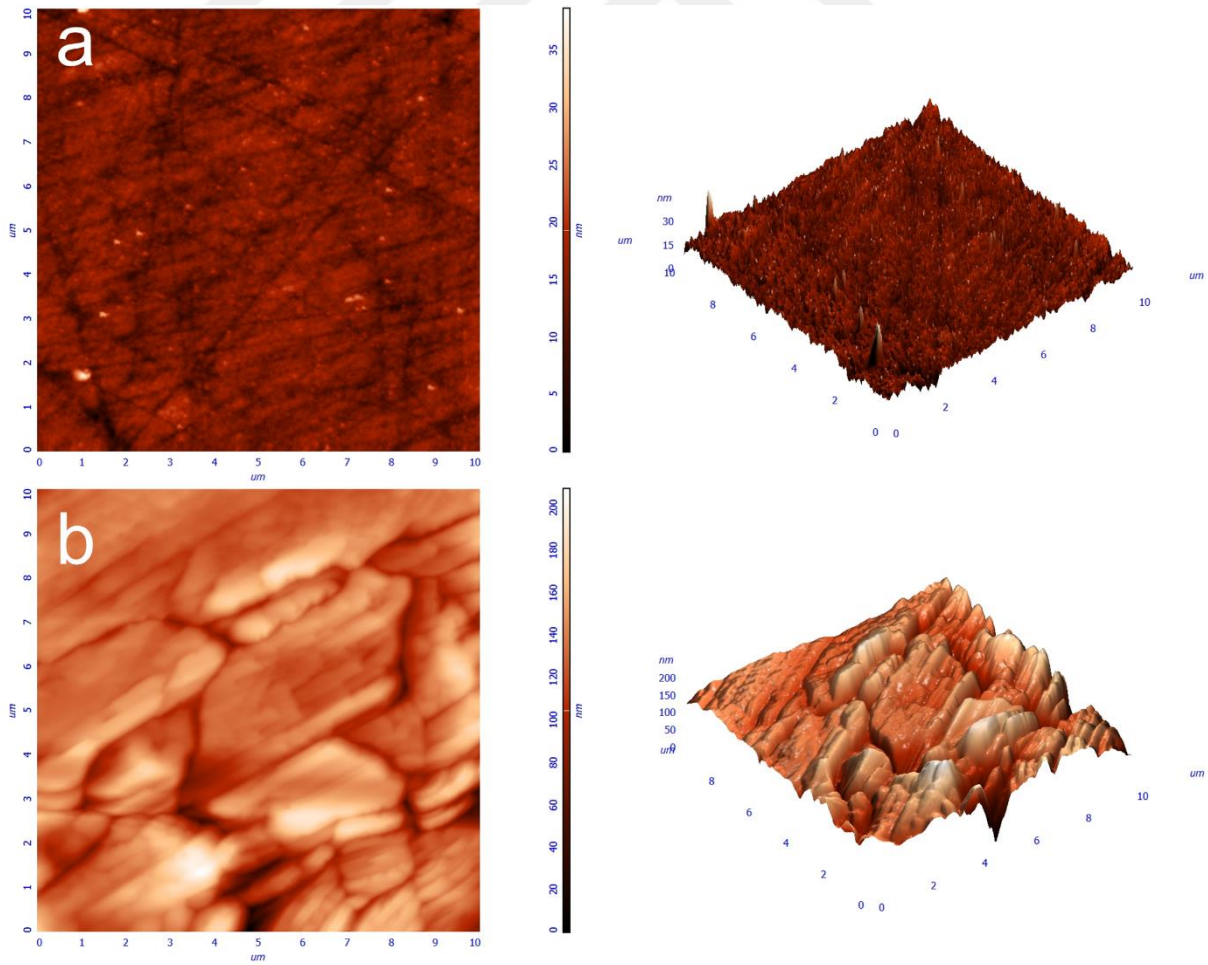
Aynı çalışmayı altın yüzeyinde yaptığımızda ve SEM görüntüleri incelendiğinde boş altın yüzeyinin (Şekil 4.22.(a)) kaplama öncesinde düz ve pürüzsüz yapısı, kaplamadan sonra ise (Şekil 4.22.(b)) altın yüzeyinde BODIPY-I maddesine ait

birikmelerin olduğu açıkça görülmektedir. Kaplama sonrası yüzeyde oluşan BODIPY-I film tabakası yüzeyde gözenekler oluşturmuş, bu da elektrotun mikroskopik alanının arttırılmasına ve analit türlerinin katmanlar arası difüzyonunu kolaylaştırmıştır (Şenocak ve ark., 2019).

Yukarıdaki şekillerden de görüldüğü gibi, modifiye elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüleri, yalın elektrotların görüntüleri ile karşılaştırıldığında, yüzey görüntülerinin farklı olduğu görülmüştür. Yüzey görüntüleri elektrotların BODIPY-I ile modifiye edildiğini kanıtlıyor.

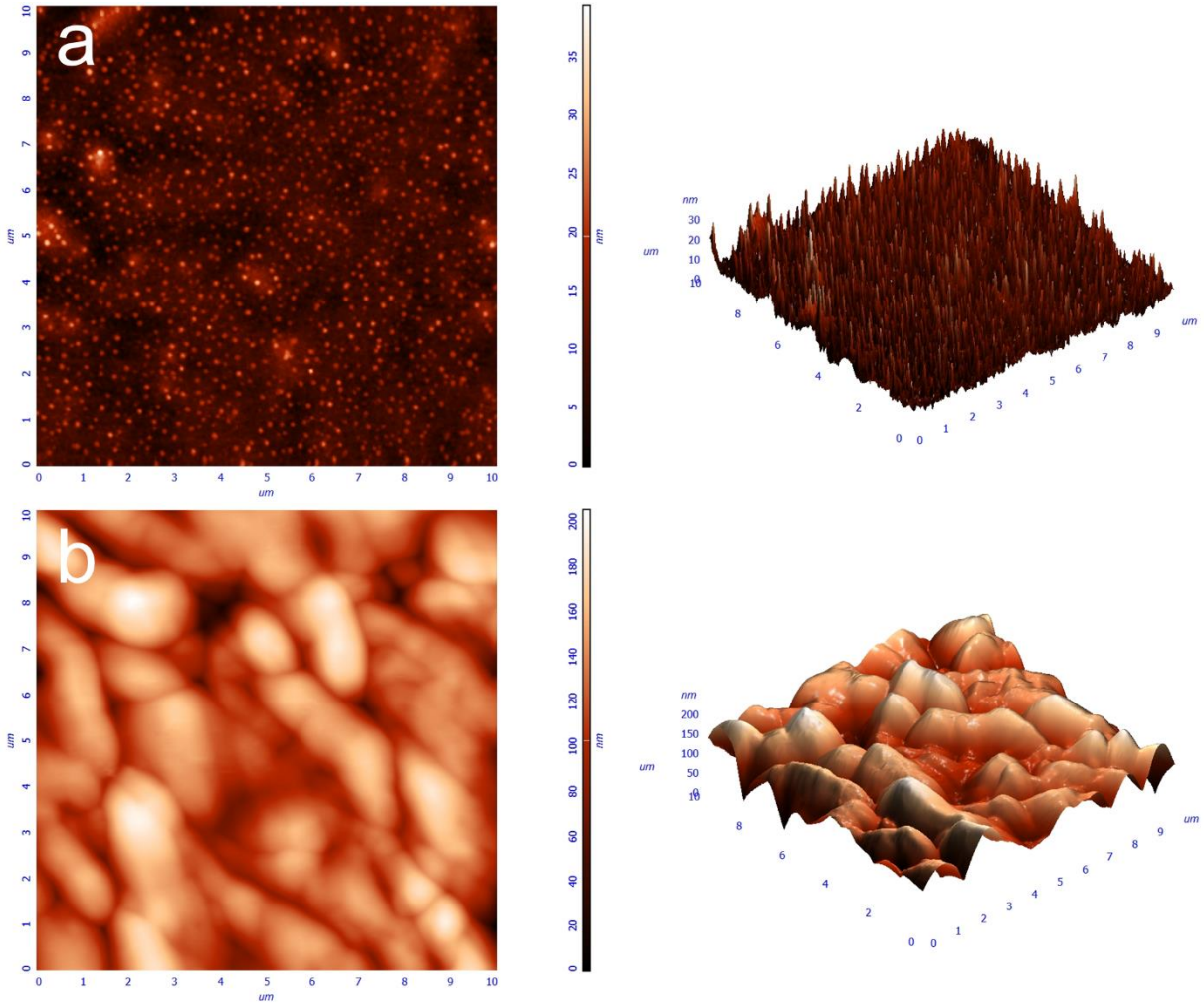
4.2.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey topografyasının incelenmesi

BODIPY-I ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin topografyası Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışmaları ile de araştırılmıştır. BODIPY-I maddesinin elektrot yüzeylerindeki varlığı, AFM görüntülerinden açıkça kanıtlanmıştır (Şekil 4.23.).



Şekil 4.23. (a) Yalın GC ve (b) BODIPY-I/GC elektrotlar yüzeylerinin AFM görüntüleri

GC yüzeyine ait kaplamanın SEM görüntülerinin yanında AFM analizleri de yapılmış ve Şekil 4.23.'de hem iki boyutlu hem de üç boyutlu görüntüler verilmiştir. Kaplama sonrası GC yüzeyindeki pürüzlülüğün önemli ölçüde artması BODIPY-I moleküllerinin bağlandığını göstermektedir. Ortalama pürüzlülük değerleri (root mean square, rms) boş GC yüzeyi (Şekil 4.23.(a)) için 2,47 nm iken kaplamadan sonra (Şekil 4.23.(b)) 21,95 nm'ye çıkmıştır. Modifiye edilmiş bu elektrot kullanılarak, elektrokimyasal ölçümlerde daha yüksek hassasiyetler beklenilebilir (Uzun ve ark., 2014).



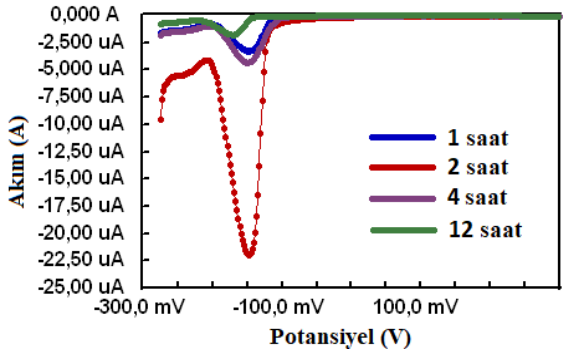
Şekil 4.24. (a) Yalın Au ve (b) BODIPY-I/Au elektrotlar yüzeylerinin AFM görüntüleri

Aynı çalışmayı altın yüzeyinde yaptığımızda kaplama sonrası altın yüzeyindeki pürüzlülüğün önemli ölçüde artması BODIPY-I moleküllerinin bağlandığını göstermektedir. Ortalama pürüzlülük değerleri (root mean square, rms) boş altın yüzeyi (Şekil 4.24.(a)) için 3,81 nm iken kaplamadan sonra (Şekil 4.24.(b)) 28,40 nm'ye

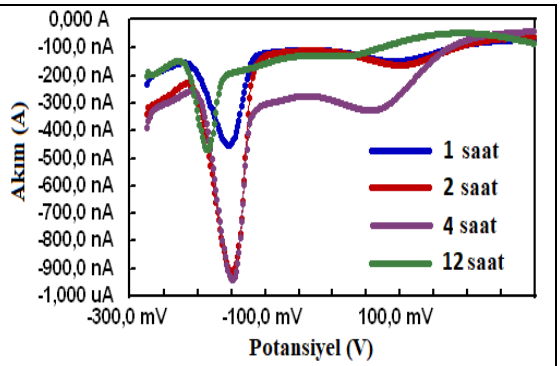
çıkmıştır. Modifiye edilmiş bu elektrot kullanılarak, elektrokimyasal ölçümlerde daha yüksek hassasiyetler beklenilebilir (Uzun ve ark., 2014).

4.3. Metal Uygulaması

Hazırlanan BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin uygulama alanlarını bulabilmek ve yüzeye modifiye edilen BODIPY-I maddesinin metal tutuculuğunu inceleyebilmek için, asetikasit/sodyumasetat tampon çözeltisi (pH=5,0) ortamında hazırlanmış 2,0 x 10^{-3} M $CuCl_2$ çözeltisi kullanılarak, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrotlar bu çözeltiye daldırılıp yaklaşık 1 saat bekletildi. Daha sonra dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak indirgenip, diferansiyel puls voltametrisi tekniği uygulanarak da yüzeylerde tutulan bakır sıyrılıp, hazırlanan elektrotların metal tutuculuğu incelendi. Elektrot yüzeylerinde bakırın tutulduğu analizler sonucunda tespit edildi ve yüzeylerdeki bakırın tutunma kararlılığının zamanla değişiminin incelenmesi amacıyla, modifiye edilmiş elektrotların (BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au) yüzeyleri 2,0x10^{-3} M $CuCl_2$ çözeltisine daldırılarak 2; 4 ve 12 saat bekletildi, sonra BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrotlar -0,9/+0,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile indirgendi. Son olarakta, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrotlar -0,3/+0,3 V potansiyel aralığında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile sıyrılmıştır. Şekil 4.25. ve 4.26. gösterilen diferansiyel puls voltamogramlarının, pik akımı yüksekliklerinden, elektrot yüzeylerinde bakırın tutunma kapasitesinin zamanla değişimi incelenmiştir.

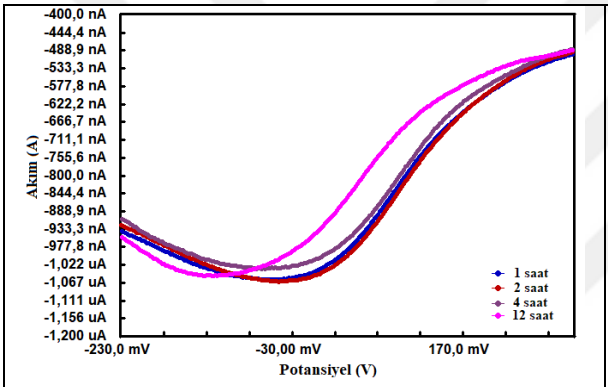


Şekil 4.25. BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin Cu^{+2} çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

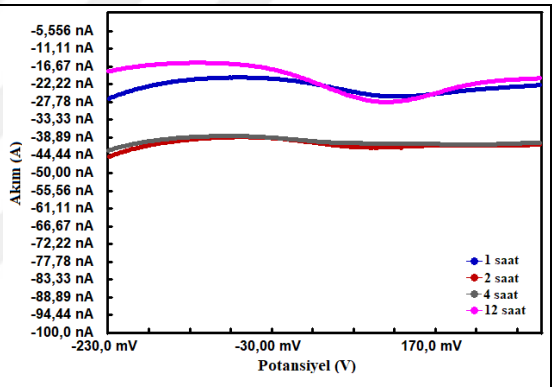


Şekil 4.26. BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin Cu^{+2} çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

Yüzeyden sıyrılan maddenin bakır mı yoksa BODIPY-I bileşiğindeki fonksiyonel gruplar mı olup olmadığını anlayabilmek için, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin aynı zaman dilimlerinde pH 5,0 tampon çözelti ortamında bekletilerek, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrotlar -0,9/+0,9 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile indirgendi. Son olarakta, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrotlar -0,3/+0,3 V potansiyel aralığında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniği ile yüzeylerdeki BODIPY-I sıyrılmıştır. Oluşan voltamogramlar çakıştırılarak (Şekil 4.27. ve 4.28.), elde edilen pik akımı yükseklikleri, Cu sıyrılması ile elde edilen pik akımı yükseklikleri ile karşılaştırıldı (Tablo 4.3.) ve böylelikle yüzeyde bakır tutunmasının zamanla değişiminin daha net olarak incelenmesi sağlanmış oldu.



Şekil 4.27. BODIPY-I/GC elektrot yüzeylerinin pH 5,0 tampon çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları



Şekil 4.28. BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin pH 5,0 tampon çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle elde edilen DPV sıyrılma voltamogramları

Çizelge 4.3. $CuCl_2$ ve pH=5,0 ortamında bekletilen BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin DPV voltamogramlarından elde edilen pik akım yüksekliklerinin farkı

	Zaman	**Cu Çözeltisi (Pik akım yüksekliği)**	**pH=5,0 Tampon çözelti (Pik akım yüksekliği)**	**Akım Farkı**
BODIPY-I/GC	1 saat	3,199	1,037	2,162
	2 saat	22,050	1,069	20,981
	4 saat	4,380	1,025	3,355
	12 saat	1,772	1,022	0,75
BODIPY-I/Au	1 saat	452,8	25,71	427,09
	2 saat	913,4	42,91	870,49
	4 saat	939,0	41,14	897,86
	12 saat	470,5	28,00	442,50

Cu ve asetik asit/sodyum asetat tampon (pH 5,0) çözelti ortamında bekletilen BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinden alınan sonuçlar, Tablo 4.3.'te

görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre; BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin metal tutma yönünden aktif bir elektrot olduğu belirlenmiştir. Bakır çözeltisi ortamında yapılan deney sonuçlarına göre, camsı karbon elektrot yüzeyi iki saate kadar yüzeyde bakırı tutmuş, 2. saatten sonra yüzeyde daha fazla bakır tutunamayıp yüzeyden kendiliğinden bakır sıyrılmıştır. Altın elektrot yüzeyi ise, 4 saate kadar yüzeyde bakırı tutmuş, 4. saatten sonra yüzeyde daha fazla bakır tutunamayıp yüzeyden kendiliğinden bakır sıyrılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan bu tez çalışmasında uygun çözücüyü belirleyebilmek için saf suda, farklı pH'lardaki tampon çözeltilerde ve susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN çözelti ortamında BODIPY-I maddesinin çözeltileri hazırlanmıştır. Fakat sulu ortamda çözünmediği sadece susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren CH_3CN çözelti ortamında çözündüğü gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, GC ve Au elektrot yüzeylerine BODIPY-I maddesinin modifikasyonu hem elektrokimyasal olarak hem de farklı miktarlarda damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yüzeyin elektrokimyasal olarak modifiye edilmediği gözlenmiştir. Bu yüzden farklı miktarlarda (5 µL, 10 µL, 15 µL, 20 µL) yüzeye BODIPY-I maddesinin damlatılıp oda koşullarında çözücünün uzaklaşması için bekletilmiştir. Prob testlerle yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerden modifikasyon için en iyi miktarın 20 µL olduğuna karar verilmiştir. BODIPY boyası yakın düzlemsel bir π-sistemi içerdiğinden bor atomunun tetrahedral geometrisi ile iki pirol halkası eş düzlemli tutulduğundan, ftalosiyaninler ile tarif edilene benzer bir şekilde π-π istifleme yoluyla elektrot üzerine adsorpsiyon için bir olanak sağlar (Ndebele ve ark., 2019). Azit üzerindeki donör atomlarının elektrot yüzeylerine dipol-dipol ya da Hidrojen bağı etkileşiminden dolayı yüzeye tutunduğunu da söyleyebiliriz. Hazırlanan yeni elektrot yüzeyleri BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au olarak adlandırılmıştır. Daha sonra bu yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik olarak karakterizasyonları yapılmış, elde edilen veriler yalın elektrot yüzeyleri ile karşılaştırılmıştır. Yüzeylerin yalın GC ve Au elektrotlara göre farklı voltamogramlar verdiği görülmüştür. Modifikasyon sonucunda modifiye elektrot yüzeylerinin HCF(III) ve Rutenyum Hegzaamin (III) klorür için elektron transferine izin vermediği gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçları karşılaştırıldığında, BODIPY-I/GC ve BODIPY-I/Au elektrot yüzeylerinin elektron transferine karşı en fazla direnç gösterdiği görülüştür. Yani, BODIPY-I maddesi ile elektrot yüzeylerine kaplama olduğu spektroskopik teknikle de kanıtlanmıştır.

Yüzeylerin BODIPY-I maddesi ile kaplandığının doğrulanmasından sonra, yüzeylerde oluşan reaksiyon mekanizmalarını inceleyebilmek için farklı tarama

hızlarında modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Voltamogramlardan gözlenen pik akım yükseklikleri ile tarama hızlarının grafiklerinden, yüzeylerdeki reaksiyonun, tersinir ve difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu tespit edilmiştir. Yüzey morfolofilerini incelemek için alınan SEM ve AFM görüntülerinden de BODIPY-I maddesinin elektrot yüzeylerindeki varlığı kanıtlanmıştır.

Modifiye olan elektrot yüzeylerinde hem BODIPY-I maddesinin varlığını metalin bağlanması ile ispat etmek ve hem de bir uygulama oluşturmak için gerçekleştirilen metal uygulaması deneylerinde oluşan DPV voltamogramları elektrot yüzeylerinde BODIPY-I maddesinin varlığını da ispat edecek niteliktedir. Ayrıca, yüzeylerde bakırın camsı karbon elektrot yüzeyi için 2 saat süreyle kararlı olduğu, altın elektrot yüzeyi için 4 saat süreyle kararlı olduğu ve bu saatlerden sonra fiziksel etmenlerle yüzeylerden sıyrıldığı belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu zamana kadar yapılan deneysel çalışmalarda sentez maddesi olarak kullanılan BODIPY-I maddesinin elektrokimyasal olarak ve elektrot yüzeylerindeki etkilerinin incelenmesi bakımından önemlidir. Bundan sonra BODIPY türevleri ile birçok gerçek numune ortamında deneysel çalışmalar yapılacak olup, BODIPY-I maddesinin çalışılmış yüzeyleri ile karşılaştırılacaktır. Yapılan deneyler ve metal tutuculuk çalışmaları bundan sonraki yeni çalışmalara ve literatürlere ışık tutabilecek bir çalışma olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Algi, F. ve Cihaner, A., 2012, A novel terthienyl based polymer electrochrome with peripheral BODIPY, *Polymer*, 53 (16), 3469-3475.

Anonymous, 2009, A diamond-like material with unique properties, http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight77: [25 Feb].

Anonymous, 2020, Pulse Voltammetric Techniques, https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse: [27 Aug].

Aydoğan, H., 2014, Bazı antibiyotiklerin voltametrik davranışlarının incelenmesi ve kantitasyon koşullarının belirlenmesi, *Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Bansod, B., Kumar, T., Thakur, R., Rana, S. ve Singh, I., 2017, A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms, *Biosensors and Bioelectronics*, 94, 443-455.

Bard, A. J. ve Zoski, C. G., 2000, Voltammetry Retrospective, ACS Publications.

Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., 2001, Fundamentals and applications, *Electrochemical Methods*.

Bastug, E., Kursunlu, A. N. ve Guler, E., 2020, A fluorescent clever macrocycle: Deca-bodipy bearing a pillar [5] arene and its selective binding of asparagine in half-aqueous medium, *Journal of Luminescence*, 117343.

Bedioui, F., Devynck, J. ve Balkus, K. J., 1996, Comment on "Zeolite-Modified Electrodes: Intra-versus Extrazeolite Electron Transfer, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (20), 8607-8609.

Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. ve Weibel, E., 1982, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical review letters*, 49 (1), 57.

Binnig, G., Quate, C. F. ve Gerber, C., 1986, Atomic force microscope, *Physical review letters*, 56 (9), 930.

Biyiklioglu, Z. ve Keleş, T., 2017, Synthesis and electrochemical characterization of BODIPY dyes bearing polymerizable substituents, *Inorganica Chimica Acta*, 466, 130-138.

Bonardi, L., Kanaan, H., Camerel, F., Jolinat, P., Retailleau, P. ve Ziessel, R., 2008, Fine-tuning of yellow or red photo-and electroluminescence of functional difluoro-boradiazaindacene films, *Advanced Functional Materials*, 18 (3), 401-413.

Bond, A. M., 1980, Modern polarographic methods in analytical chemistry, CRC Press, p.

Bura, T. ve Ziessel, R., 2010, Design, synthesis and redox properties of a fluorene platform linking two different Bodipy dyes, *Tetrahedron Letters*, 51 (21), 2875-2879.

Centane, S., Achadu, O. J. ve Nyokong, T., 2017, Effects of substituents on the electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanines when conjugated to graphene quantum dots, *Electroanalysis*, 29 (11), 2470-2482.

Cetindere, S., 2020, BODIPY Dyes for Biomedical Applications: Recent Advances, *American Journal of Biomedical Science & Research*, 7 (2), 93-95.

Chau, F. ve Leung, A., 2000, 'Application of wavelet transform in electrochemical studies, Elsevier Science, Amsterdam, p.

Chemistry, L., 2019, Fundamentals of Electrochemistry, https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/03_Fundam

entals_of_Electrochemistry/B%3A_The_Electrode_Process/03_Mass_Transport_Mechanisms: [3 Jun].

Chester, A. ve Derouane, E., 2001, Zeolite Characterization and Catalysis. vi, Springer.

Cihaner, A. ve Algı, F., 2008, A new conducting polymer bearing 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY) subunit: synthesis and characterization, *Electrochimica Acta*, 54 (2), 786-792.

Dean, J. A. ve Dean, J., 1995, Analytical chemistry handbook, McGraw-Hill New York, p.

Del Rosso, M., Brodie, C. H., Ramalingam, S., Cabral, D. M., Pensini, E., Singh, A. ve Collier, C. M., 2019, Characterisation of graphene electrodes for microsystems and microfluidic devices, *Scientific reports*, 9 (1), 1-8.

Delcourt-Lancon, A., 2011, Electrochemical analysis supported by macro and microelectrode array, *Durham University*.

Ebejer, N., Guell, A. G., Lai, S. C., McKelvey, K., Snowden, M. E. ve Unwin, P. R., 2013, Scanning electrochemical cell microscopy: a versatile technique for nanoscale electrochemistry and functional imaging, *Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif)*, 6, 329-351.

Egerton, R., 2005, Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM.

Erten-Ela, S., Yilmaz, M. D., Icli, B., Dede, Y., Icli, S. ve Akkaya, E. U., 2008, A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitizer for dye-sensitized solar cells, *Organic letters*, 10 (15), 3299-3302.

Forgie, J. C., Skabara, P. J., Stibor, I., Vilela, F. ve Vobecka, Z., 2009, New redox stable low band gap conjugated polymer based on an EDOT− BODIPY− EDOT repeat unit, *Chemistry of Materials*, 21 (9), 1784-1786.

Gebregiorgis, T., 2011, Stripping square wave voltammetry for the determination of uric acid in human urine using Fe3+ doped zeolite graphite powder composite modified glassy carbon electrode, *ADDIS ABABA UNIVERSITY*.

Geim, A. ve Novoselov, K., 2007, Nature Materials, *J*, 6, 183.

Gençdağ, K., 2013, Adsorptif sıyırma voltametrisi ile bazı eser elementlerinin miktar tayini, *Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Goldstein, J., 1992, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists, Plenum Publishing Corporation, p.

GÖKMEŞE, F. Y. ve SOLAK, A. O. T. D., 2004, BAZI NAFTALDİMİN VE SALİSİLALDİMİNLERİN ÇEŞİTLİ VOLTAMETRİK TEKNİKLERLE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ, *ANKARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI*.

Guth, U., Vonau, W. ve Zosel, J., 2009, Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review, *Measurement Science and Technology*, 20 (4), 042002.

Heyrovsky, J., 1922, Electrolysis with the dropping mercury electrode, *Chemické listy*, 16, 256-304.

Hoyos-Arbeláez, J., Vázquez, M. ve Contreras-Calderón, J., 2017, Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review, *Food chemistry*, 221, 1371-1381.

Hu, L. ve Xu, G., 2010, Applications and trends in electrochemiluminescence, *Chemical Society Reviews*, 39 (8), 3275-3304.

Hurley, B. L. ve McCreery, R. L., 2004, Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (5), B252-B259.

Izutsu, K., 2002, Electrochemistry in nonaqueous solutions, Wiley-VCH.

Izutsu, K., 2013, Reference electrodes for use in nonaqueous solutions, In: Handbook of Reference Electrodes, Eds: Inzelt, G., Lewenstam, A. ve Scholz, F.: Springer, p. 145-187.

Jenkins, G. ve Kawamura, K., 1971, Structure of glassy carbon, *Nature*, 231 (5299), 175.

Karadeniz, H., 2004, DNA Analizlerine Yönelik Elektrokimyasal Genosensörün Tasarımı ve Uygulamaları, *T.C. Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*.

KILIÇ, E. T. D. ve DEMİREL ÖZEL, A. Y., 2007, Bazı hidrazonların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve analitik amaçlı kullanılması, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*.

Kim, T. I., Park, J. ve Kim, Y., 2011, A Gold Nanoparticle-Based Fluorescence Turn-On Probe for Highly Sensitive Detection of Polyamines, *Chemistry-a European Journal*, 17 (43), 11978-11982.

Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., 1996, Laboratory techniques in electroanalytical chemistry.

Kounaves, S. P., 1997, Voltammetric techniques, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, 709-726.

Kowada, T., Maeda, H. ve Kikuchi, K., 2015, BODIPY-based probes for the fluorescence imaging of biomolecules in living cells, *Chemical Society Reviews*, 44 (14), 4953-4972.

Kue, C. S., Ng, S. Y., Voon, S. H., Kamkaew, A., Chung, L. Y., Kiew, L. V. ve Lee, H. B., 2018, Recent strategies to improve boron dipyrromethene (BODIPY) for photodynamic cancer therapy: an updated review, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17 (11), 1691-1708.

KYEYUNE, B., 2017, Atomic Force Microscopy, *Lappeenranta University Of Technology, Finland*.

LaCourse, W. R., 1997, Pulsed electrochemical detection in high performance liquid chromatography, Wiley New York, p. 47-48.

Lai, R. Y. ve Bard, A. J., 2003, Electrogenerated chemiluminescence 71. Photophysical, electrochemical, and electrogenerated chemiluminescent properties of selected dipyrromethene− BF2 dyes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (21), 5036-5042.

Lakshmi, V., Lee, W.-Z. ve Ravikanth, M., 2014, Synthesis, structure and spectral and electrochemical properties of 3-pyrrolyl BODIPY-metal dipyrrin complexes, *Dalton Transactions*, 43 (42), 16006-16014.

Lasia, A., Conway, B., Bockris, J. ve White, R., 1999, Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 32, Springer**:** 143.

Lefrou, C., Fabry, P. ve Poignet, J.-C., 2012, Electrochemistry: the basics, with examples, Springer Science & Business Media, p.

Lemay, S. G., Kang, S., Mathwig, K. ve Singh, P. S., 2013, Single-Molecule Electrochemistry: Present Status and Outlook, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2), 369-377.

Lim, S. H., Thivierge, C., Nowak-Sliwinska, P., Han, J., Van Den Bergh, H., Wagnieres, G., Burgess, K. ve Lee, H. B., 2010, In vitro and in vivo photocytotoxicity of boron dipyrromethene derivatives for photodynamic therapy, *Journal of medicinal chemistry*, 53 (7), 2865-2874.

Mark, H. ve Rubinson, J., 1999, Conducting polymer films as electrodes, *Interfacial electrochemistry; principles and applications. Marcel Dekker, New York*, 839, 689.

McNaught, A. D. ve Wilkinson, A., 1997, Compendium of chemical terminology, Blackwell Science Oxford, p.

Mengü, D., 2017, Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Sülfametoksazol'ün Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.

Metters, J. P., Kadara, R. O. ve Banks, C. E., 2011, New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments, *Analyst*, 136 (6), 1067-1076.

Mirkin, M. V., Nogala, W., Velmurugan, J. ve Wang, Y., 2011, Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: five years after, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (48), 21196-21212.

Murray, R. W., Ewing, A. G. ve Durst, R. A., 1987, Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis, *Analytical chemistry*, 59 (5), 379A-390A.

NAZARUDIN, N., 2014, INTRODUCTION TO SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY.

Ndebele, N., Mack, J. ve Nyokong, T., 2019, A 3, 5-DistyrylBODIPY Dye Functionalized with Boronic Acid Groups for Direct Electrochemical Glucose Sensing, *Electroanalysis*, 31 (1), 137-145.

Ni, Y. ve Wu, J., 2014, Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging, *Organic & biomolecular chemistry*, 12 (23), 3774-3791.

Niu, S., Ulrich, G., Retailleau, P. ve Ziessel, R., 2011, BODIPY-bridged push–pull chromophores: optical and electrochemical properties, *Tetrahedron Letters*, 52 (38), 4848-4853.

Nöll, G., Daub, J. r., Lutz, M. ve Rurack, K., 2011, Synthesis, spectroscopic properties, and electropolymerization of azulene dyads, *The Journal of organic chemistry*, 76 (12), 4859-4873.

Nyoni, S., Mugadza, T. ve Nyokong, T., 2014, Improved l-cysteine electrocatalysis through a sequential drop dry technique using multi-walled carbon nanotubes and cobalt tetraaminophthalocyanine conjugates, *Electrochimica Acta*, 128, 32-40.

O'Mullane, A., 2013, Electrochemistry. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.

Özkan, S. A. T. D. ve Doğan Topal, B. Y., 2011, Bazı antiviral ve antineoplastik ilaç etken maddelerinin DNA ile etkileşimi ve elektrokimyasal analizleri, *Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı*.

ÖZTEKİN, Y. ve YAZICIGİL, Z., 2008, 1, 10-Fenantrolin Mono Hidrat'in Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 2 (31), 1-8.

Patil, A. ve Davis, J., 2011, Molecular scale bioelectrochemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (17-18), 1970-1980.

Pleskov, V., 1948, ELEKTRODNYE POTENTSIALY V ATSETONITRILE, *ZHURNAL FIZICHESKOI KHIMII*, 22, 351.

Pournaghi-Azar, M. ve Dastangoo, H., 2003, Electrochemical behavior of a novel palladium pentacyanonitrosylferrate modified aluminum electrode, *Electrochimica Acta*, 48 (13), 1797-1805.

Poza-Nogueiras, V., Pazos, M., Sanromán, M. Á. ve González-Romero, E., 2019, Double benefit of electrochemical techniques: Treatment and electroanalysis for

remediation of water polluted with organic compounds, *Electrochimica Acta*, 320, 134628.

Privett, B. J., Shin, J. H. ve Schoenfisch, M. H., 2010, Electrochemical sensors, *Analytical chemistry*, 82 (12), 4723-4741.

Proti, P., 2001, Introduction to modern voltammetric and polarographic analysis techniques, *IV*.

Quenet, D., Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications, *Physics D Applied Physics*.

Randviir, E. P., 2014, The voltammetric applications and frequency-dependent properties of screen-printed electrodes and carbon nanomaterial electrodes, *Manchester Metropolitan University*.

Rusling, J. F. ve Suib, S. L., 1994, Characterizing materials with cyclic voltammetry, *Advanced Materials*, 6 (12), 922-930.

Skoog, D. ve Leary, J., 1992, Principles of instrumental analysis. Saunders College Publ., Philadelphia, *Principles of instrumental analysis. 4th ed. Saunders College Publ., Philadelphia.*, 535-578.

Skoog, D., Holler, F., West, M. ve Crouch, S., 2004a, Analitik Kimya Temel İlkeleri, 8, *Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara*.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2000, Enstrümantal analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık, p.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. ve Crouch, S. R., 2004b, Fundamentals of analytical chemistry, Nelson Education, p.

Smyth, M. R. ve Vos, J. G., 1992, Analytical voltammetry, Elsevier, p.

Şahin, E., 2015, Bodipy temelli fonksiyonel ligandların sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Şenocak, A., Köksoy, B., Akyüz, D., Koca, A., Klyamer, D., Basova, T., Demirbaş, E. ve Durmuş, M., 2019, Highly selective and ultra-sensitive electrochemical sensor behavior of 3D SWCNT-BODIPY hybrid material for eserine detection, *Biosensors and Bioelectronics*, 128, 144-150.

Treibs, A. ve Kreuzer, F. H., 1968, Difluorboryl-komplexe von di-und tripyrrylmethenen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718 (1), 208-223.

Tural, H., Gökçel, H. İ. ve Ertaş, F. N., 2003, Enstrümental analiz I: elektroanalitik yöntemler, Ege Üniversitesi, p.

Turksoy, A., Yildiz, D. ve Akkaya, E. U., 2019, Photosensitization and controlled photosensitization with BODIPY dyes, *Coordination Chemistry Reviews*, 379, 47-64.

Ulrich, G., Ziessel, R. ve Harriman, A., 2008, The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (7), 1184-1201.

Uzun, D., Arslan, H., Gündüzalp, A. B. ve Hasdemir, E., 2014, Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization, *Surface and Coatings Technology*, 239, 108-115.

Üstündağ, Z. ve Solak, A. O., 2009, EDTA modified glassy carbon electrode: preparation and characterization, *Electrochimica Acta*, 54 (26), 6426-6432.

Wang, J., 1985, Stripping analysis. Deerfield Beach, Florida, VCH Publishers, Inc.

Xiao, X., Fan, F.-R. F., Zhou, J. ve Bard, A. J., 2008, Current transients in single nanoparticle collision events, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (49), 16669-16677.

Yazdani, N., 1997, Information gain study for cyclic voltammetry, *San Jose State University, California*.

Yilmaz, S., Bas, Z., Sadikoglu, M., Yagmur, S. ve Saglikoglu, G., 2016, Sensitive voltammetric determination of paracetamol on poly (4-Aminobenzene Sulfonic Acid) modified glassy carbon electrode, *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 6244-6255.

Zhang, C., Zhao, J., Wu, S., Wang, Z., Wu, W., Ma, J., Guo, S. ve Huang, L., 2013, Intramolecular RET enhanced visible light-absorbing bodipy organic triplet photosensitizers and application in photooxidation and triplet–triplet annihilation upconversion, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (28), 10566-10578.

Zhang, D., Martín, V., García-Moreno, I., Costela, A., Pérez-Ojeda, M. E. ve Xiao, Y., 2011, Development of excellent long-wavelength BODIPY laser dyes with a strategy that combines extending π-conjugation and tuning ICT effect, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (28), 13026-13033.

Zhang, T., Ma, C., Sun, T. ve Xie, Z., 2019, Unadulterated BODIPY nanoparticles for biomedical applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 390, 76-85.

Zhou, J. ve Wipf, D. O., 1997, Deposition of conducting polyaniline patterns with the scanning electrochemical microscope, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (4), 1202-1207.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğrul GÖVER
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Niğde 01.02.1987
Telefon : 0542 510 1986
e-mail : tugrulgover@windowslive.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Üniversite	:	T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ, SELÇUKLU, KONYA	2013
Yüksek Lisans	:	T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ, SELÇUKLU, KONYA	2018- 2020

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-DEVAM EDİYOR	ULUSAN ALÜMİNYUM A.Ş.	YÜZEY İŞLEMLER YÖNETİCİSİ

UZMANLIK ALANI

YÜZEY KAPLAMA

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Microsoft Certified Professional Developer (MCPD)

İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlığı (C Sınıfı)

YAYINLAR

Tuğrul Göver, Zafer Yazıcıgil, Tuğçe Göver, Ahmed Nuri Kurşunlu, Ersin Guler. Investigation of Electrochemical Behaviors and Modification of 8-{4-(azidomethyl)phenyl}-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetra methyl-4-bora-3a,4a-diaza-sindacene (BODIPY-I) Compound on Glassy Carbon Electrode Surface, 2nd International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry, 11-14 Mart 2020, Antalya-Turkey. Poster Sunumu. (YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN)