



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**APİGENİN'İN KANTİTATİF TAYİNİNDE SCHIFF BAZI
TÜREVLERİNİN KULLANIMI VE ELEKTROKİMYASAL
UYGULAMALARI**

HACI HASAN ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

NİSAN 2016
KONYA
HER HAKKI SAKLIDIR

TEZ ONAYI

Danışman: Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

Juri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

Tez Savunma Tarihi: 22/04/2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların farklı bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya farklı bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

DECLARATION PAGE

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

Hacı Hasan ÇELİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Apigenin'in Kantitatif Tayininde Schiff Bazı Türevlerinin Kullanımı ve Elektrokimyasal Uygulamaları

Hacı Hasan ÇELİK

Necmettin Erbakan Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

2016, 84 Sayfa

Juri

Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan bu çalışmanın amacı, çalışmada kullanılan [2-(2-(1,3-diokso-3,3a-dihidro-1*H*-isoindol-2(7*aH*)-il)-1-(metil3-fenilsiklobütil) dietilen) hidrazin karboksamit] (DDPHC) Schiff bazı kullanılarak sentezlenen DDPHC diazonyum tuzu (DDPHC-DAS) ile modifiye edilmiş elektrotun kuvvetli bir antioksidan olan Apigenin için bir kimyasal sensör elektrot olarak kullanılabilirliğinin gösterilmesidir. Bu amaçla değişik katı elektrot yüzeyleri (camsı karbon, Altın ve Platin), polifenollerin önemli bir üyesi olan ve son dönemlerde sıkça adını duyar olduğumuz flavonoid türevlerinden antioksidanların önemli bir üyesi olan Apigenin için seçici olabileceği düşünülen DDPHC-DAS ile modifiye edilerek Apigeninin kantitatif tayini elektrokimyasal metotlar kullanılarak yapılmaya çalışılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopinin kullanıldığı çalışmada, analitik tayinlere yönelik yapılan çalışmalarda kare dalga voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda standart Apigenin çözeltileri kullanılarak 1×10^{-3} M ile 1×10^{-14} M konsantrasyon değerleri ile pik akımları arasında başarılı bir kalibrasyon grafiği çizilmiş ve Apigenin molekülünün kantitatif olarak tayin edilebilirliği ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Voltametri, DDPHC-DAS, Karakterizasyon, Yüzey Modifikasyonu, Apigenin, Kare Dalga Voltametrisi

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

Using of Schiff Base Derivatives on the Quantitative Determination of Apigenin and Electrochemical Applications

Hacı Hasan Çelik

The Graduate School of Natural and Applied Science of Necmettin Erbakan University
Subdepartment of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

2016, 84 Pages

Jury

Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

It was aimed with study to search the usability of [2-(2-(1,3-dioxo-3,3a-dihydro-1*H*-isoindol-2(7*aH*)-yl)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl) ethylidene) hydrazinecarboxamide] diazonium salt, (DDPHC-DAS) for the quantitation of an antioxidant, Apigenine by modification on the surface of a solid electrode. DDPHC was used to synthesize diazonium salt, a Schiff base. For this purpose various solid electrodes such as glassy carbon, gold and platinum were modified with DDPHC-DAS molecule for the determination of Apigenine which is an important member of an anti-oxidant compounds and commonly used. Modification and characterization processes have been carried out using Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. For the analytical application Square Wave and Differential Pulse Voltammetric techniques were used. For the quantitation process, a series of standard solutions of Apigenine was prepared starting from 1×10^{-3} M to 1×10^{-14} M. A very good calibration plot was obtained by drawing peak current values versus standards concentrations. Thus, Apigenine determination was successfully conducted.

Keywords: Voltammetry, DDPHC-DAS, Characterization, Surface Modification, Apigenin, Square Wave Voltammetry



ÖNSÖZ

Tez çalışmamı yöneten, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan ve sorduğum her soruyu cevaplayarak bilgisini benden hiç esirgemeyen, danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez oluşmasında ve özellikle deneylerimin sonuçlanmasında emeği son derece fazla olan ve her zaman tereddütsüz destek sağlayan Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU çok teşekkür ederim. Ayrıca yine bilgi ve tecrübelerini bizden esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Ecir YILMAZ ve Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda sentezlediği maddelerle bize destek olan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi'nden Prof.Dr. İbrahim YILMAZ hocama da teşekkür ederim.

Tez çalışmama 151310004 numaralı Tez Projeleri ile maddi destek sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince fedakarlık gösteren maddi ve manevi desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim canım anneme ve babama, göstermiş olduğu sabır, anlayış ve fedakarlıklar için nişanlım Tuğba Hanım'a, yeğenlerime özellikle Rumeysa ÇELİK ve Zekeriya ÇELİK'e, abim ve ablalarım teşekkür ederim.

Hacı Hasan ÇELİK

Nisan, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazları (İminler).....	1
1.2 Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri.....	1
1.3 Schiff Bazlarının Sentezi.....	2
1.3.1 Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden	2
1.3.2 Oksidasyon Yönteminden	3
1.4 Schiff Bazlarına pH Etkisi	4
1.5 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları.....	4
1.6 Diazonyum Tuzu.....	6
1.7 Elektroanalitik Kimya	7
1.7.1 Voltametri	9
1.7.2 Dönüşümlü Voltametri	15
1.7.3 Puls Teknikleri	20
1.7.4 Hidrodinamik Voltametri	22
1.7.5 Sabit Potansiyelli Kulometri	22
1.8. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	23
1.9.Voltametri Tekniğinde Kullanılan Elektrotlar	24
1.9.1 Civa Elektrot	24
1.9.2 Platin, Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar	25
1.9.3 Karbon Elektrotlar.....	26
1.9.4 Yarı İletken ve Diğer Metal Elektrotlar	27
1.10 Modifiye Elektrotlar.....	27
1.10.1 Elektrotların Modifikasyon Metotları	28
1.10.2 Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları	31
1.10.3 Mikroskobik Yöntemler	32
1.11 Voltametri Kullarılan Çözücüler ve Destek Elektrolit.....	38
1.12 Flavonoidler	40
1.12.1. Flavonoidlerin Yapı Özellikleri ve Sınıflandırılması	41
1.12.2 Apigenin.....	43
2. KAYNAK ÖZETLERİ	44
3. MATERYAL VE METOT	51

3.1 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri.....	51
3.2 Deneyleerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler	52
3.2.1 Voltametri cihazı	52
3.2.2 Kullanılan Malzemeler	53
3.3 Çözeltilerin Hazırlanışı	54
3.4 Ag/AgCl Sulu Ortam Referans Elektrotunun Hazırlanması ve Performans Kontrolü.....	55
3.5 Ag/Ag ⁺ Susuz Ortam Referans Elektrotunun Hazırlanması ve Performans Kontrolü.....	57
3.6 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

Çizelge 3.1. Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları 54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

Şekil 1.1. Azometin ve imin reaksiyonu	1
Şekil 1.2. NS, ONS, ONO, N ₂ O ₂ ve NO tipi Schiff bazları.....	2
Şekil 1.3. Schiff bazı oluşumunun ilk basamağı.....	2
Şekil 1.4. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı.....	3
Şekil 1.5. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırması	8
Şekil 1.6. Polarografi de ilk başta kullanılan düzenek.....	10
Şekil 1.7. Voltamogram Türleri (a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Dogrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar)	11
Şekil 1.9. Katı çalışma elektrotu örneği.....	13
Şekil 1.10. Ag/AgCl referans elektrot.....	14
Şekil 1.11. Karşıt Pt elektrot türleri	15
Şekil 1.13. Dönüşümlü voltametricde alınan pik türleri.....	16
Şekil 1.14. Kare dalga voltametricinde zamana karşı ölçülen akım ve uygulanan potansiyel voltomogramı	21
Şekil 1.15. Diferansiyel puls voltametricdeki potansiyel dalga formu	21
Şekil 1.16. Örnek bir elementin modifikasyondan önce (a) ve modifikasyondan sonra (b) alınan impedans spektroskopisi	23
Şekil 1.14. Civa damla elektrot çeşitleri (a) HMDE, (b) DME ve (c) SMDE	25
Şekil 1.18. Au elektrot ve yüzeyinin görünüşü.....	25
Şekil 1.19. İlk karbon damla elektrot.....	27
Şekil 1.20. Bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektrota doldurulması.....	27
Şekil 1.21. Herhangi bir katı elektrot yüzeyinin modifikasyonu öncesi (a) ve sonrası (b).....	28
Şekil 1.22. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	29
Şekil 1.24. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	31
Şekil 1.25. SEM düzeneği.....	34
Şekil 1.26. AFM tekniğiyle yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram.....	38
Şekil 1.27. Üç elektrotun farklı destek elektrolitleri içindeki potansiyel aralığı	39
Şekil 1.28. Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar.....	41
Şekil 1.29. Apigenin'in molekül yapısı	43
Şekil 3.1. Deneyde kullanılan voltametri ve C3 sistemi	52
Şekil.3.2. deneyde kullanılan hücre sistemi.....	53
Şekil 3.3. Deneyde kullanılan BAS marka Ag/AgCl referans elektrotu.....	55
Şekil 3.4. Ag/AgCl referans elektrotunun ferrisiyanür voltomogramı	56
Şekil 3.5. Ag/Ag ⁺ referans elektrotunun Ferrosen voltomogramı	58
Şekil 4. 1. DDPHC-DAS molekülünün DDPHC molekülünden sentez mekanizması	60
Şekil 4. 2. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak GC elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı	61
Şekil 4. 3. DDPHC-DAS molekülünün GC elektrot yüzeyine modifikasyon mekanizması	61
Şekil 4. 4. Çıplak GC ve DDPHC/GC elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	62

Şekil 4. 5. Çıplak GC ve DDPHC/GC elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak sulu ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	63
Şekil 4. 6. GC yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.....	65
Şekil 4. 7. 1 mM DDPHC* (100 mM NBu ₄ BF ₄ içerisinde hazırlanmış) çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile +2600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak GC elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı	66
Şekil 4. 8. Çıplak GC, DDPHC ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	67
Şekil 4. 9. Çıplak GC, DDPHC ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	67
Şekil 4. 10. GC yüzeyine DDPHC ve DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.	68
Şekil 4. 11. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak Au elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı	69
Şekil 4. 12. Çıplak Au ve DDPHC/Au elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	69
Şekil 4. 13. Çıplak Au ve DDPHC/Au elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak sulu ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	70
Şekil 4. 14. Au yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.....	70
Şekil 4. 15. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak Pt elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı	71
Şekil 4. 16. Çıplak Pt ve DDPHC/Pt elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	71
Şekil 4. 17. Çıplak Pt ve DDPHC/Pt elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	72
Şekil 4. 18. Pt yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.....	72
Şekil 4. 19. Modifikasyon olayının difüzyon kontrallü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri. Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50 ve 100 mV s ⁻¹ dir.	74

Şekil 4. 20. 1 mM Api çözeltisi ortamında SWV tekniği kullanılarak DDPHC/GC, DDPHC/Pt ve DDPHC/Au yüzeylerinde alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü.	75
Şekil 4. 21. 1 mM Api çözeltisi ortamında DPV tekniği kullanılarak DDPHC/GC, DDPHC/Pt ve DDPHC/Au yüzeylerinde alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü.	75
Şekil 4. 22. 1 mM Api çözeltisi ortamında SWV tekniği kullanılarak DDPHC/GC yüzeyinde alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü.....	76
Şekil 4. 23. 1 mM Api çözeltisi ortamında DPV tekniği kullanılarak DDPHC/GC yüzeyinde alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü.....	76
Şekil 4. 24. A) DDPHC/GC elektrot yüzeyinde 1×10^{-3} M ile 1×10^{-14} M Api çözeltileri kullanılarak SWV tekniği ile alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri ve B) pik akımları ike konsantrasyonlar arasında çizilen kalibrasyon grafiği.	77



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektrotun yüzey alanı, cm^2
D	Difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
i_p	Pik akımı, (A)
n	Aktarılan elektron sayısı, (eq mol ⁻¹)
na	Hız belirliyen basamakta aktarılan elektron sayısı, (eq mol ⁻¹)
F	Faraday sabiti, (C eq ⁻¹)
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
t	Damla ömrü, s
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol cm^{-3}), (mol L ⁻¹)
i_d	Difüzyon akımı, (A)
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarıpik potansiyeli, (V)
$E_{1/2}$	Yarıdalga potansiyeli (SCP), (Volt)
E^0	Standart potansiyel, (V)
T	Sıcaklık, (K)
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm s^{-1})
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm s^{-1})
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm s^{-1})
v	Tarama hızı(V/S), (mV S^{-1})
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_{pk}	Katodik pik akımı, (V)
E_{pc}	Katodik pik akımı, (V)
i_p	Akım yoğunluğu, (A cm^{-2})
s	Standart sapma, (İstatistik metot için)
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
ΔE_{SW}	Kare dalga genliği, (SWV), (V)
ΔES	Basamaklı adım yüksekliği, (SWV), (V)
PA	Puls genliği, (DPV), (V)
E_b	Başlangıç potansiyeli, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (V)
E_{uy}	Uygulanan potansiyel, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (V)
τ	Peryot, (Kronoamperometri, Kronokulometri), (s)
$S_{Cottrel}$	Cottrell eşitliğine ait değişimin eğimi, (Kronoamperometri)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
CPE	Karbon Pasta Elektrot
WE	Çalışma Elektrotu

UME	Ultramikroelektrot (UME)
SKB	Bor Kaplı Elmas
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp
RDE	Döner disk elektrot
RRDE	Döner-halka disk elektrot
HMDE	Asılı Civa Damla Elektrot
DME	Damlayan Civa Elektrotu
RE	Referans elektrot
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
RHE	Tersinir Hidrojen Elektrot
CSE	Bakır-Bakır(II) Sülfat Elektrot
DHE	Dinamik Hidrojen Elektrot
AE	Karşıt Elektrot-Yardımcı Elektrot
SMDE	Statik Civa Damla Elektrot
HCFIII	Potasyum hegzasiyaniferrat
HCFII	Potasyum hegzasiyanoferrat
SECM	Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresans
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskopi
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopisi
STEM	Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
FTIR	İnfrared spektroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
CV	Dönüşümlü Voltametri
NBu ₄ BF ₄	Tetrabutülamonyum tetraflorborat
CH ₃ CN	Metil Siyanür
DDPHC	2-(2-(1,3-diokso-3,3a-dihidro-1 <i>H</i> -isoindol-2(7 <i>aH</i>)-il)-1-(metil3-fenilsiklobütil) dietilen)hidrazin karboksamit
DAS	Diazonyum tuzu
DDPHC-DAS	DDPHC diazonyum tuzu
PQ	Parakuat
Met	Metformin
BZF	Bezafibrat
BEN	Benidipin

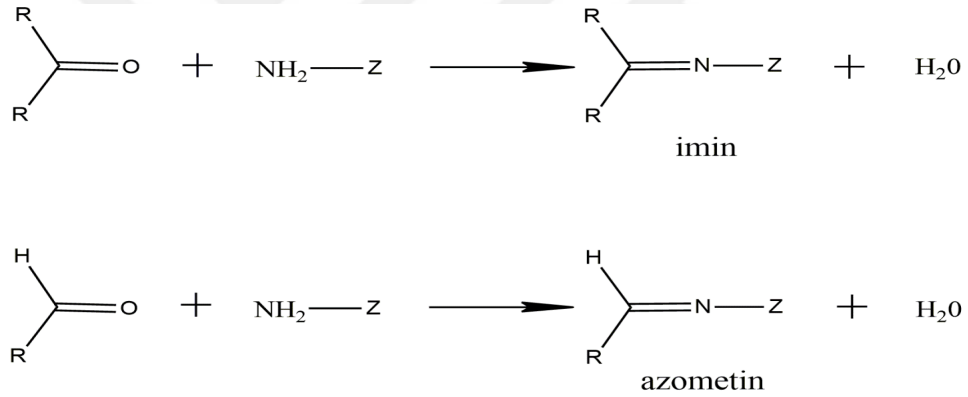
DHP	Dihekzadesil Hidrojen Fosfat
SLS	Sodyum Lauril Sülfat
MB	Metilen Mavisi
NP-DAS	Nitrofenil Diazonyum Tuzu
DPPH	2,2'-Difenil-1-Pikrilhidrazil
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPLC-ED	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Elektrokimyasal Dedeksiyon
RP-LC	Ters Fazlı Sıvı Kromatografisi
BR	Britson Robinson Tampon Çözeltisi
GC	Camsı Karbon Elektrot
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
mM	Milimolar
mm	Milimetre

1.GİRİŞ

1.1 Schiff Bazları (İminler)

Schiff bazları aldehit ve ketonların bir primer aminle reaksiyonu sonucunda oluşan kondenzasyon ürünleridir. Kondenzasyon sonucunda oluşan karbon azot çift bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff, 1869). Schiff bazları, ilk kez Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir.

Schiff bazları 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer ve ark.,1937). Schiff bazları genel formülüyle RCH=NR' ile gösterilebilir. Bu formülde alkil veya R ve R' aril sübtütientleridir.

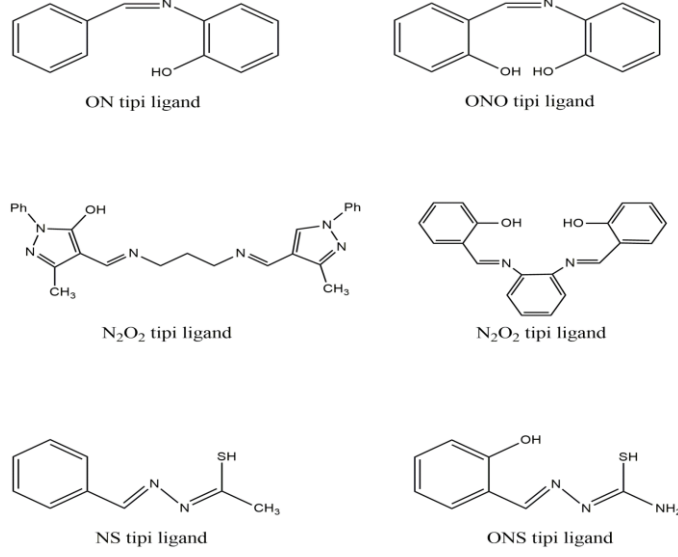


(R: Alkil ya da aril, Z: Alkil, aril, hidroksil haricindeki moleküller)

Şekil 1.1. Azometin ve imin reaksiyonu

1.2 Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Schiff bazlarında genellikle N₂O₂ veya NO donör atomları bulunur fakat buradaki oksijen atomu yerine kükürt, azot gibi bazı atomlarda bulunabilir. Schiff bazların yapısında N, S ve O donör atomları vasıtasıyla kompleks oluşturabilir. Donör atomların türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları; NO, N₂O₂, ONO, ONS ve NS tipi olarak tanımlanır (Cozzi, 2004).



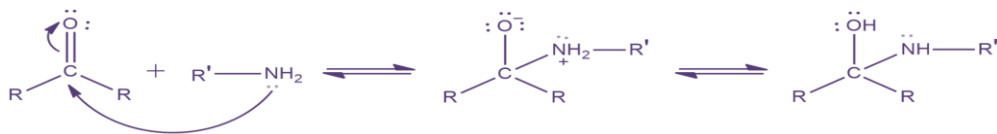
Şekil 1.2. NS, ONS, ONO, N₂O₂ ve NO tipi Schiff bazları

1.3 Schiff Bazlarının Sentezi

1.3.1 Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden

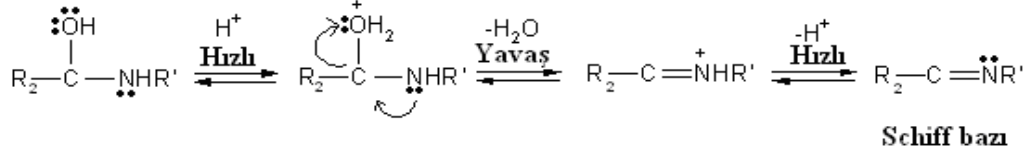
1. Katılma Mekanizması

Tepkimenin ilk basamağı, karbon-oksijen π bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir saldırıdır. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün meydana getirirler. Ara üründe azottan oksijene hızlı bir proton geçişi olur. Meydana gelen karbonilamin orta derecede kararlı bir ara üründür.



Şekil 1.3. Schiff bazı oluşumunun ilk basamağı

2. Ayrılma Mekanizması



Şekil 1.4. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

Bir sonraki basamakta OH grubu protonlanır ve sonra H₂O ayrılır. Karbonilamin ara ürününün azot ve oksijen atomu çok az baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asit meydana getirilir. Protonlandırılmış karbonilamin ayrılması kolay olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden su uzaklaşır. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot π bağı meydana gelir. Meydana gelen protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı oluşur.

1.3.2 Oksidasyon Yönteminden

Schiff bazları oluşum reaksiyonundan sonra bir mol su oluşur. Bu da reaksiyonun sola kaymasına sebep olur. Reaksiyon sonunda ortamın susuz olması gerekmektedir (Pfeiffer ve ark.,1937). Suyun uzaklaşması ile denge tekrar sağa kaydırılır. Suyun uzaklaştırılması için azeotropik damıtma ya da Na₂SO₄ gibi nem çekici madde ile reaksiyon sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için reaksiyonlar özellikle su ile azeotropik karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücü ile yapılır.

Schiff bazlarının sentezi için ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan faydalanılacaksa sıcaklığı yüksek, reaksiyon süresi uzun olan bir katalizör gereklidir. Böyle reaksiyonlarda asidik katalizörler kullanılır. Asitliği zayıf olan ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon

yapabilirler. Aldehitlerden oluşan Schiff bazları polimerizasyona uğrar, bunun sebebi doymamış karakterli olduklarından ve siklik trimer bileşiklerini oluştururlar.

Schiff bazları oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi çok fazladır. Fakat kullanılan aldehit miktarlarının da önemli olduğu bilinmektedir. Örneğin; *o*-nitroanilin benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff bazı oluşur. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin'in fazlası ile yapıldığında Schiff bazı meydana gelmektedir (Karadeniz, 2008).

1.4 Schiff Bazlarına pH Etkisi

Schiff bazı oluşma reaksiyonlarında bulunduğu ortamın pH değeri çok önemlidir. Schiff bazlarının yani iminlerin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genellikle pH 4-5 arasında çok hızlı gerçekleşir. Eğer reaksiyon mekanizması incelenirse niçin asidik katalizör kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bu mekanizmada en önemli basamak protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu olduğu basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak zor ayrılan grup olan (-OH) kolay ayrılan (-OH₂⁺)'ye çevirir. Eğer hidronyum iyon derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş yürür. Çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkiye sahiptir. Hidronyum iyonunun derişimi az ise, tepkime yine yavaş olur. Çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH=4 ve pH=5 arasındaki pH en uygun aralıktır.

1.5 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları

Aromatik Schiff bazları veya onların metal kompleksleri oksidasyon, elektro-reduksiyon, hidroliz ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Dört koordinasyonlu Co(II) Schiff baz şelat kompleksleri alkenlerin oksidasyonunda katalitik aktivite göstermişlerdir. C=N grubuna sahip metaloporfirinler naftoller veya fenollerini okside etmişlerdir. Bakır Schiff bazı komplekslerinin saf bakır iyonuna oranla

aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında arttırmıştır. Schiff bazı bağlanmış polimerlerin bazı metal kompleksleri hidrojen peroksit ve askorbik asitin oksidatif bozunmaları üzerine katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Siyanohidrinlerin kobalt kompleksleride katalitik aktivite göstermiştir (Li-Juan ve ark., 2009).

Polimerler ile desteklenmiş Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik aktiviteye sahip oldukları ve özellikle alkenlerin, alkollerin ve siklo alkanların oksidasyon reaksiyonları üzerinde katalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan birçok araştırma literatürde yerini almıştır. Metal içeren Schiff bazı kompleksleri, selüloz poliesterlerin ve polifiberlerin boyanmasında kullanılmıştır. Ayrıca salisilaldehit ve diaminlerin kobalt komplekslerinin; ışığa ve asidik gazlara direnç artırıcı ve karşı koruyucu etki göstermiştir.

Literatürdeki çalışmalara göz atıldığında metal iyonu Schiff bazı komplekslerinin çoğunun, özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Kiral Schiff bazı kompleksleri oksidasyon, hidroksilasyon, aldol kondenzasyonu ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda seçici etkiye sahiptir. Örneğin piridil-bis(imid) ve piridin-bis(imin)'in kobalt(II) ve demir(II) kompleksleri etilen ve propilenin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Schiff bazı metal kompleksleri; sülfidlerin, tiyoanisollerin, aldehitlerin, fenollerin ve stirenin oksidasyonunda katalitik aktivite göstermiştir. Schiff bazı kompleksleri; aynı zamanda alilik akrilasyon, hidroksilasyon, hidrojen peroksidin bozunmasında, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde önemli bir aktiviteye sahiptir (Paşa, 2010).

Schiff bazları ve metal kompleksleri ile değişik çalışmalar yapılarak, farklı alanlarda kullanılmaktadır. İlaç ve parfüm sanayisinde Schiff bazlarından yararlanılmıştır (Vyas ve ark., 2011, Chaudhary ve ark., 2007). Boya endüstrisinde ve plastik sanayisinde de yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılmak üzere Schiff bazlarıyla çeşitli çalışmalardan yararlanılmıştır (Vanco ve ark., 2004, Bartholomew ve Farrauto, 2005).

Schiff bazlarının metallere kompleks yapabilme özelliklerine sahip olmalarından dolayı metal tayininde de kullanımı artmıştır. Bunun yanı sıra Schiff bazları böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de yer almaktadır.

Schiff bazlarının antifungal ve antibakteriyel aktivite göstermeleri ile ilgili bir çok farklı çalışmalar yapılmıştır (Prakash ve ark., 2012; Noreen ve ark., 2013; Sondhi ve ark., 2012). Bazı Schiff bazları spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

Bazı Schiff bazları tümör yok edici ve Schiff bazı komplekslerinin tümör büyümesini azalttığı ile ilgili bir çok çalışma yer almaktadır (Jian ve ark., 2006). Elektrokimyasal olarak, yüzey modifikasyonu gibi farklı amaçlarla çalışmalar devam etmektedir (Agnieszka ve ark., 1999; Sarapuu ve ark., 2003; Mülazimoğlu ve ark., 2011).

Poli-Schiff bazlarının sıvı doğal kauçuğun korunmasında ve özellikle fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin artırılmasında etkin rol oynadığı anlaşılmıştır.

Schiff bazlarının biyolojik yönden önemi oldukça fazladır. Vitamin olan koenzimler, enzimlerin işleyişi için gereklidir. B₆ vitamini koenzim olarak davrandığında, enzimin yapısındaki amino grubu ile imin bağı olduğu görülür. Yapısındaki aldehit grubunu kullanarak bu bağ oluşur. Böylece enzime bağlanan koenzim, transaminasyon reaksiyonları için gereklidir. Transaminasyon reaksiyonları amino grubunun bir aminoasitten diğerine transfer edildiği, metabolizma ve aminoasitlerin biyosentezi için önemli bir reaksiyondur. A vitamininin aldehit grubu ile göz retinasında yer alan opsin proteininin amino grubu arasında imin bağı oluşumu görme yeteneğinde önemli rol oynar (Ege, 1999).

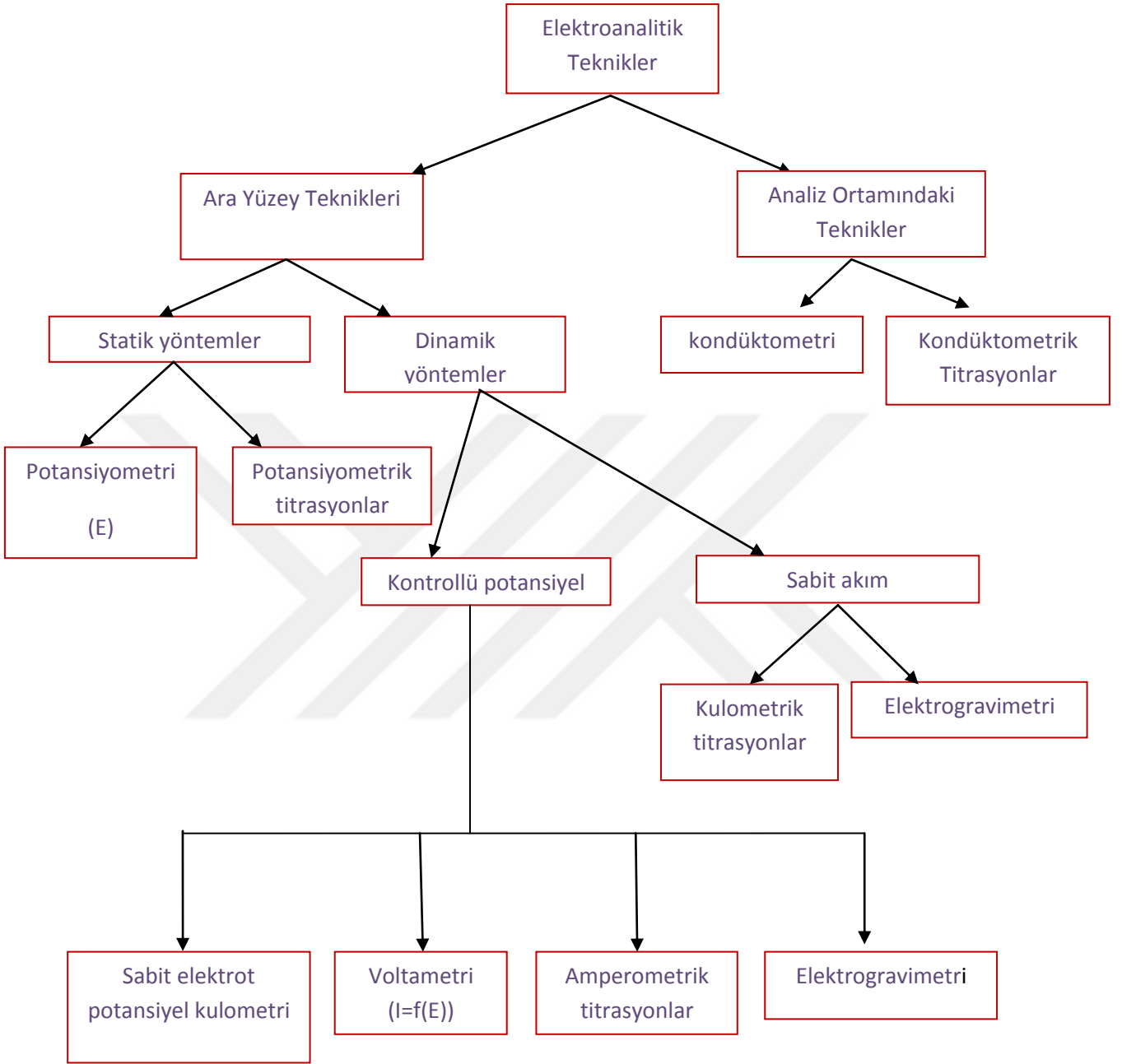
1.6 Diazonyum Tuzu

Aromatik aminlerin diazolama reaksiyon mekanizması aslında Hughes, Ingold ve Ridd tarafından 1958 yılında açıklanmıştır (Özcan 1976, Hughes 1958). Aromatik bir sistemin bir hidrojenin yerinde, azotlar arasında üçlü bağa sahip fonksiyonel grup

bulunduran bileşikler diazonyum tuzları olarak adlandırılır. Diazonyum tuzları adlandırılırken önce amino grubunun bağlandığı hidrokarbonun adı, sonra diazonyum kelimesi en sonra da anyon söylenir. Bileşiklerin anyon kısımları renksiz ise diazonyum tuzlarında renksizdir. Aromatik diazonyum tuzlarının yapısında pH'da önemlidir.

1.7 Elektroanalitik Kimya

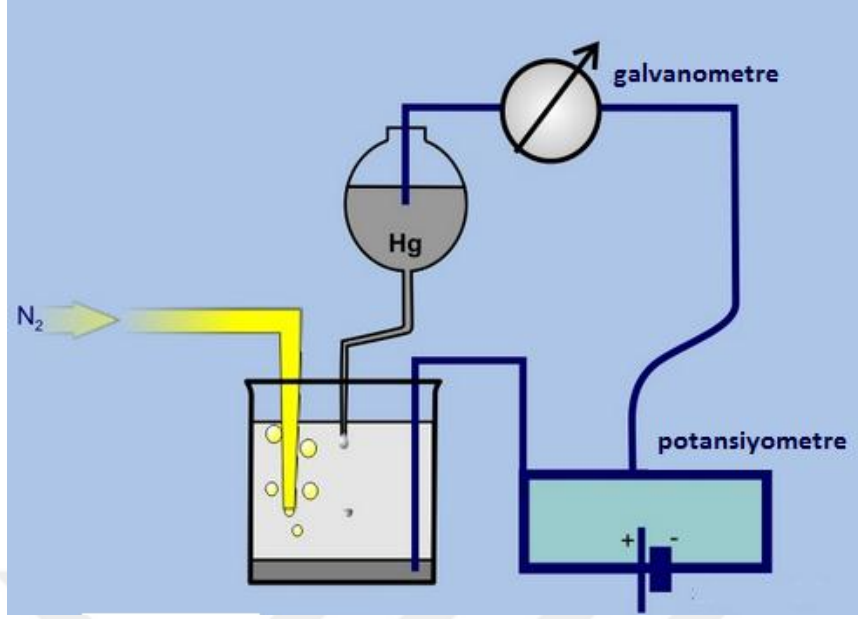
Elektroanalitik kimya elektriksel özellik gösteren bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin yük, potansiyel veya akım gibi elektriksel parametreler arasındaki ilişkileri inceleyen bir bilim dalıdır. Hücrenin potansiyel değişimini temel alan "Potansiyometri" ve uygulanan anodik ya da katodik potansiyel ile akım değişimini inceleyen "Voltametri" olmak üzere iki alt bilim dalını kapsar. Her iki alt bilim dalında bir elektrot ile çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin reaksiyonu ölçülür. Verilen bu reaksiyonda ile sistemin genel özellikleri belirlenmeye çalışılır. Elektroanalitik yöntemler net akımın sıfır olduğu denge anındaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net bir akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere iki grupta incelenir. Ölçülebilir olan dinamik tekniklerin neredeyse hepsi potansiyel ya da akım kontrollüdür. Akım ya da potansiyelin kontrol edildiği bu tekniklerde parametreler büyük veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli metotlar en yaygın olanıdır (Bard ve Faulkner, 2001). Birçok bilim insanı tarafından elektroanalitik yöntemler sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.5. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırması

1.7.1 Voltametri

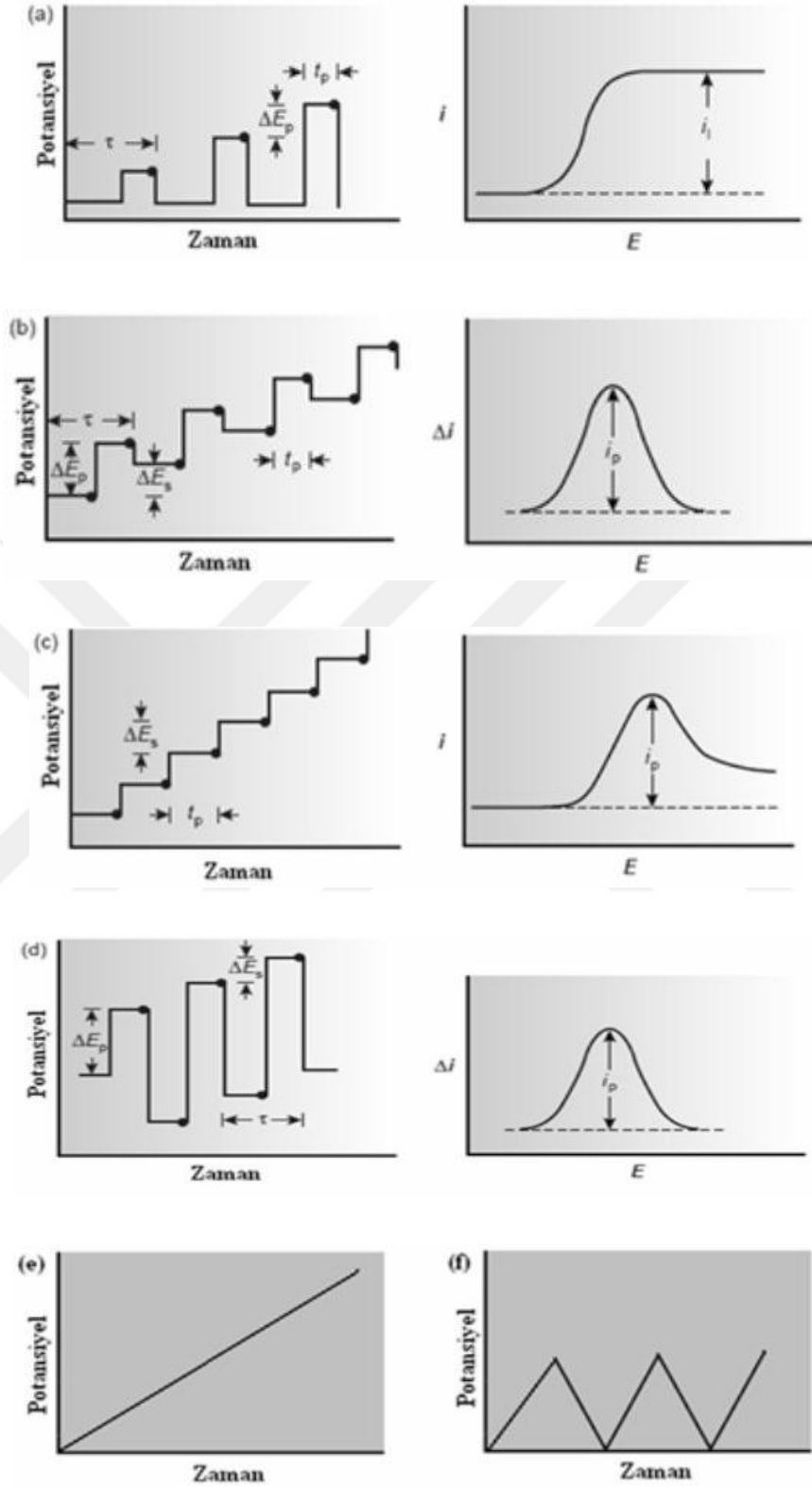
Denge halinde olan elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem etkiye tepki göstererek yeniden dengeye ulaşmaya çalışacaktır. Sistem ilk dengesini tekrar oluşturmak için elektrot tepkimesi oluşturur ve böylece devreden bir akım geçmiş olur. Voltametri, uygulanan denge potansiyelinden farklı bir potansiyele karşı akımın ölçülmesi ilkesine dayanan bir elektroanalitik tekniktir. Voltametri tekniğinde üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar: çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrotur. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında sistemin denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında çalışma elektrotu ile yardımcı yani karşıt elektrot arasında oluşan akımın ölçülmesi ile sistem hakkında bilgi alınır. Mikro ve makro olmak üzere iki tür çalışma elektrotu yöntemde kullanılır. Çalışma elektrotunun tam polarize olduğu durumlarda ölçüm yapıldığı için polarize özelliği yüksek olan mikro çalışma elektrotu kullanılması oldukça önemli bir yere sahiptir. Kullanılan bu teknik 1920'li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky'nin polarografi yöntemini buluşuyla geliştirilmiştir. Heyrovsky çalışma elektrotu olarak polarizeliği oldukça iyi olan civa damlasından yararlanmış ve mikro civa damla elektrotu birçok maddenin analizinde kullanmıştır. Kullanılan bu yöntem polarografi adını vermiştir. Yaptığı polarografi çalışmalarından dolayı 1959 yılında Nobel ödülünün sahibi olmuştur.



Şekil 1.6. Polarografi de ilk başta kullanılan düzenek

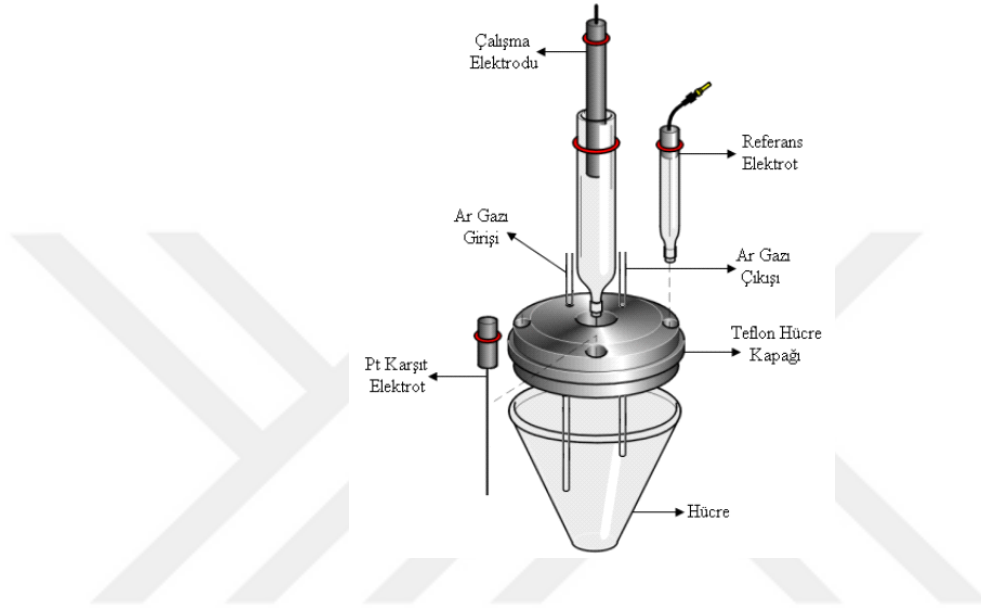
Voltametri tekniği ile yüzey adsorpsiyon olaylarının araştırılması farklı ortamlardaki redoks tepkimelerinin incelenmesi kimyasal modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde oluşan elektron transfer mekanizmalarının araştırılması ve elektroaktif madde tayinlerinde çok sık kullanılmasıdır.

Voltametri de çalışmak için seçilen çalışma elektrotuna ileri ve geri yönde bir potansiyel uygulandığında meydana gelen akım-potansiyel eğrisinin adı voltamogramdır. Elde ettiğimiz bu voltamogramın şekli kullanılan voltametri tekniğinin türüne göre farklılık gösterir. Voltametrde en sık kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve voltamogramları Şekil 1.7 (a-b-c-d-e-f)'de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.7. Voltamogram Türleri (a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar)

Voltametri de difüzyon akımın yarısına karşılık gelen potansiyele yarı dalga potansiyeli denir. Her tür için özeldir. Herhangi bir maddenin voltamtride, elektrokimyasal davranışını incelemek için elektrota uygulanabilen potansiyel aralığının sınırları, çalışma elektrotu, çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.



Şekil 1.8. Genel elektrokimyasal hücre şeması

Yukarıdaki Şekil 1.8’de elektrokimyasal hücresi ve voltametrik ölçme sistemini göstermektedir. Bir mikro çalışma elektrotu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot sistemde yer alır. Akım, çalışma ve karşıt elektrotlar arasında akar; çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel ölçülür.

Voltametri tekniğinde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir;

Çalışma Elektrotu: Ölçüm esnasında potansiyeli farklılık gösteren elektrottur. Voltamtride kullanılan çalışma elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

- İletken olmalı,
- Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,

- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Kullanılan belli başlı çalışma elektrotu türleri aşağıdaki gibidir.

- Karbon esaslı (camsı, grafen, nanotüp, pasta, vb.)
- Metalik (Pt, Au, ...)
- Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...)
- ISFET (İyon seçici alan etkili transistörler)
- Ultramikroelektrot (UME)
- Döner disk elektrot (RDE)
- Döner-halka disk elektrot (RRDE)
- Asılı civa damla elektrot (HMDE)
- Civa damla elektrot (DME)



Şekil 1.9. Katı çalışma elektrotu örneği

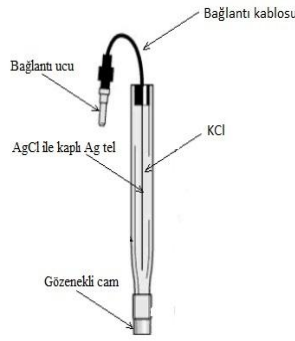
Referans Elektrotu: Ölçüm safhasında potansiyeli sabit kalan elektrottur. Her zaman anottur ve üzerinden akım geçmemesi için çok yüksek dirence sahiptir. Voltametri tekniğinde referans elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

- Nernst eşitliğine uymalı ve tersinir olmalıdır.
- Potansiyeli zamanla değişmemeli, sabit olmalıdır.
- Küçük miktarda akım geçmesi ile potansiyelinde değişme olmamalıdır.

- Potansiyeli, sıcaklık farklılıklarından fazla etkilenmemelidir.

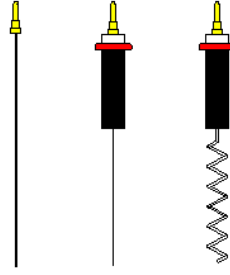
Kullanılan temel çalışma elektrotu türleri aşağıdaki gibidir.

- Ag/AgCl Referans Elektrot
- Standart Hidrojen Elektrot (SHE) ($E=0,000$ V) aktivite $[H^+]=1$
- Normal Hidrojen Elektrot (NHE) ($E \approx 0,000$ V) konsantrasyon $[H^+]=1$
- Tersinir Hidrojen Elektrot (RHE)
- Doymuş Kalomel Elektrot Hg/Hg₂Cl₂ (SCE)
- Bakır-Bakır(II) Sülfat Elektrot (CSE)
- Gümüş – Gümüş Klorür Referans Elektrot
- pH-elektrot (pH şartlarında tampon çözeltilerde)



Şekil 1.10. Ag/AgCl referans elektrot

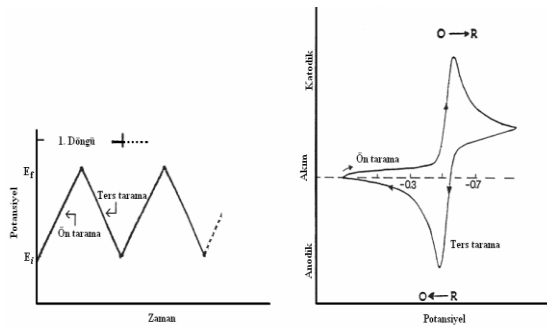
Karşıt Elektrot (Yardımcı Elektrot): Elektronlar için kaynak ya da havuz oluşturan elektrottur. Elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden mikroelektrota aktarılmasını sağlayan elektrottur. Genellikle soy metallere seçilen karşıt elektrotun potansiyeli bilinmez ve ölçülemez. Bir civa havuzu şeklinde ya da helezon şeklinde sarılmış bir platin (Pt) tel olabilir



Şekil 1.11. Karşıt Pt elektrot türleri

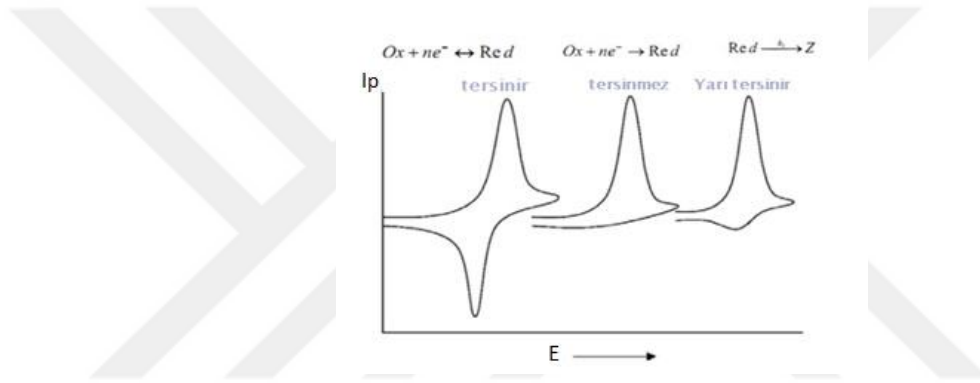
1.7.2 Dönüşümlü Voltametri

Kullanılan yöntem ileri ve geri yönde potansiyelin uygulanması esnasında akımın izlenmesi prensibidir. Dönüşümlü voltametri tekniği çözelti-elektrot ara yüzeyinde ve çözeltide elektroaktif türlerin karakterizasyonu, modifiye yüzeylerin elde edilmesinde en çok tercih edilen ve en uygun olan elektroanalitik yöntemlerdir. Elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığının ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik redoks reaksiyon mekanizmalarının bilinmesine ve bileşiklerin redoks özelliklerinin incelenmesine çok uygundur. Dahası bu teknik ile bir sistemin hangi potansiyellerde kaç adımda indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu verdiği ve bu ürünlerin kararlı olup olmadığını anlamamızı sağlar. Dönüşümlü voltametri elde edilen akım-potansiyel eğrisi dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel-zaman ilişkisi ve voltamogram Şekil 1.12'deki gibidir.



Şekil 1.12. Dönüşümlü voltametri elde edilen potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Çalışma elektrotuna ilk önce başlangıç potansiyelinden (E_B) sınır potansiyeline (E_s) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması yapılır. Buna ilaveten yapılan bu potansiyel taramasının tam tersi fakat aynı tarama hızı ile geri potansiyel taraması (E_s potansiyelinden E_B potansiyeline) yapılır. Bu potansiyel taraması sırasında sistem ileri taramada yükseltgenmekte ise tersi yöndeki taramada indirgenmektedir. Maddenin indirgenmesinde oluşan pik katodik pik (E_{pk}), bu indirgenmiş türün geri potansiyel taraması sırasında tekrar yükseltgenmesinden dolayı anodik pik (E_{pa}) gözlenebilir. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi bu durum tersinir reaksiyonlu maddeler için geçerlidir. Tersinmez reaksiyonlu maddeler ise tek bir bölgede pik verirler.



Şekil 1.13. Dönüşümlü voltametri de alınan pik türleri

Anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında bir potansiyel farkı ($0,0592/n$) V' luk olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,0592/n \quad (1)$$

İleri yöndeki tarama esnasında meydana gelen ürün kararlı ise anodik pik akımı katodik pik akımına eşit, kararlı değil ise anodik pik akımı daha küçük olur ve çok hızlı olarak harcanıyorsa anodik pik tamamen yok olur. Elektrot tepkimesinin tersinirliği arttıkça katodik ve anodik pik birbirlerine yakın potansiyellerde ve daha dik gözlenir. Yani ΔE_p elektrot reaksiyonunun hız sabitinin bir ölçüsüdür.

Sıradan bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Böyle bir reaksiyon için dönüşümlü voltametri de pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile elde edilir. Randles-Sevcik eşitliği Eşitlik 3’de verilmiştir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

Eşitliğe göre;

$$i_p = \text{Akım yoğunluğu (A/cm}^2\text{)}$$

$$D = \text{Difüzyon katsayısı (cm}^2\text{/s)}$$

$$C_0 = \text{O'nun ana çözelti konsantrasyonu (mol/cm}^3\text{)}$$

$$v = \text{Tarama hızı (V/s)}$$

Böyle bir sistemin tersinirliği için birtakım şartlar mevcuttur. Bu şartlar aşağıdaki gibidir:

i. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$

ii. $|E_p - E_{p/2}| = 56,5/n \text{ mV}$

iii. $|i_p^a / i_p^k| = 1$

iv. $i_p \propto v^{1/2}$

v. E_p, v 'den bağımsızdır.

vi. E_p 'den daha negatif veya daha pozitif potansiyelerde $i^2 \propto t$ 'dir.

Tersinmez sistemlerde ise aşağıdaki şartları oluşturulmalıdır.

i. Anodik pik gözlenmez.

ii. $i_p^k \propto v^{1/2}$

iii. Tarama hızındaki on birimlik artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n \alpha$ ' dir.

iv. Tarama hızı on kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha) \text{ mV}$ 'tur.

Böyle bir sistemde hem elektron transferi hem de kütle transferi ile akım meydana geliyor ise sistem yarı tersinirdir. Yarı tersinir sistemlerde istenen şartlar aşağıdaki gibidir.

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

Sistemde kullanılan çözeltilerin ürünleri elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramda pik verirler ve elektron aktarım mekanizmasının aydınlatılmasına yararlı olurlar.

1.7.2.1 CV ile Elektrot Mekanizmasının İncelenmesi

Elektron transferini sağlayan kimyasal reaksiyonların saptanmasında kullanılan CV çok önemli bir tekniktir. CV ile mümkün olabilen geniş potansiyel aralığında ve çeşitli tarama hızlarında potansiyel taraması yapılarak mekanizmanın aydınlatılması sağlanır. En fazla tercih edilen mekanizmalar CE, EC ve ECE mekanizmalarıdır. **E**; elektrot üzerinde tek elektron transferini, **C**; ise elektrot reaksiyonunun yanında eşlik eden kimyasal reaksiyona karşılığıdır.

1.7.2.1.1 CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektroaktif maddenin meydana gelmesinden sonra elektron aktarım basamağının oluşun mekanizma türüdür. Kimyasal reaksiyon basamağı çok yavaş ve tek elektron transferi basamağı tersinir ise akım hız kontrollü oluşur. Bu şekilde herhangi bir pik gözlenmez ve akım değişen potansiyel ile sınır değerine ulaşır.

CE mekanizmasının istenen şartları aşağıdaki gibidir.

- i.* Tarama hızı arttıkça $i_p^k / v^{1/2}$ azalır.
- ii.* $i_p^a / i_p^k > 1$ dir ve bu oranı v ile artar.

1.7.2.1.2 EC Mekanizması

Elektrot reaksiyonunda ilk önce bir elektron aktarım basamağı ardından kimyasal reaksiyon meydana geldiğinde bu mekanizma geçerlidir. Elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez olduğu zaman veriler kinetik olarak incelenemez. Kimyasal reaksiyon basamağı hızı düşük olduğu zaman anodik pik gözlemek mümkündür.

EC mekanizmasının kriterleri aşağıdaki gibidir;

- i.* $|i_p^a / i_p^k| < 1$ dir ve bu oranı v arttıkça 1'e yaklaşır.
- ii.* $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v 'nin artması ile çok azda olsa azalır.
- iii.* E_p^k tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
- iv.* v artışı ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve reaksiyon birinci dereceden olduğunda kinetik bölgede v 10 kat arttığında $30/n$ mV, reaksiyon ikinci dereceden ise $19/n$ mV kaymaya sebep olur.

1.7.2.1.3 EC_{katalitik} Mekanizması

EC mekanizmasının spesifik halidir. Bu mekanizmada elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe (indirgenme veya yükseltgenme) uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyon ile tekrar açığa çıkar. $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v 'nin azalmasıyla arttığı tek mekanizma çeşididir.

$EC_{katalitik}$ mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir;

i. $|i_p^a / i_p^k| < 1$ dir.

ii. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı v 'nin artması ile azalır.

iii. i_p^k değeri Randless-Sevcik eşitliğinde istenilenden daha büyüktür.

iv. i_p^k , düşük tarama hızlarında limit değere ulaşabilir.

1.7.2.1.4 ECE Mekanizması

Bu mekanizmaya göre elektroaktif tür indirgindikten sonra yine bir kimyasal reaksiyon sonucu indirgenebilen diğer bir elektroaktif maddeye dönüşür. $i_p^k / v^{1/2}$ değeri tarama hızı ile ters orantılıdır. Yüksek ve düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşır.

ECE mekanizmasının kriterleri aşağıdaki gibidir.

i. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı v ile değişkendir ve $|i_p^k / v^{1/2}|_{(düşük v)} > |i_p^k / v^{1/2}|_{(yüksek v)}$ olur.

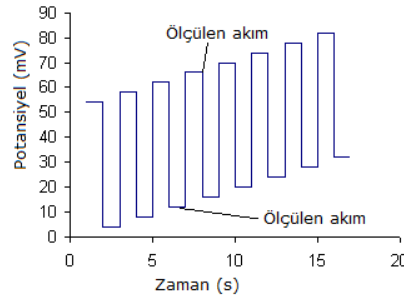
ii. i_p^a / i_p^k oranı tarama hızı ile doğru orantılıdır. Yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır. Bu duruma özellikle organik elektrokimyada çok rastlanır (Bard ve Faulkner, 2001).

1.7.3 Puls Teknikleri

1.7.3.1 Kare Dalga Voltametri (SWV)

Voltametrik yöntemler arasında en hızlı ve duyarlı tekniklerden birisidir. Ölçüm hızı bir saniyeden daha az sürede alınabilir. 10^{-14} M konsantrasyonlara kadar inilebilmektedir. Oluşan voltamogram birbirine simetrik ve doğrusal olarak artan kare dalgalardan oluşmuş yani merdiven görünümüne benzemektedir. Tersinir bir

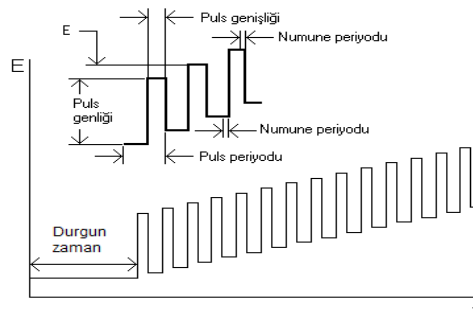
reaksiyonda kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktadaki akım değerlerinin farkları akımı verir. Akımlardan biri negatif olmasından dolayı akımların toplamı fark değeridir. Dolayısıyla özellikle tersinir sistemlerde duyarlılık diğer yöntemlerden daha çöktür. Yöntem elektrot yüzeyinde çok az miktarda madde biriktiği durumlarda tercih edilir.



Şekil 1.14. Kare dalga voltametrisinde potansiyel-zaman eğrileri

1.7.3.2 Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Kullanılan bu yöntemle akımın değeri puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasından hemen sonra ölçülür. Ölçülen bu iki akım arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçilerek bir voltamogram oluşturulur. DPV pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değişir.



Şekil 1.15. Diferansiyel puls voltametri potansiyel-zaman eğrileri

DPV yönteminde civa damlasının ömrünün sonuna doğru sabit voltta pulslar uygulanır ve bir civa damlasının ömründe iki kez akım ölçülür. Ölçülen ilk akım puls uygulanmadan hemen önce diğeri ise damla düşmeden öncedir. Elde edilen bu iki akım arasındaki farkın zamana göre grafiği yöntemde oluşacak piki ortaya çıkarır. Pik, $E_{1/2}$ 'ye karşılık gelir ve pikin yüksekliği konsantrasyona bağlıdır. Pik akımı analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Dahası pik akımı da doğrusal ve karmaşık bir şekilde olmak üzere pik puls genliği ile de artar. Genellikle uygulamalarda pik genişliğini ve çözünürlüğü önemli ölçüde engellediği için 100 mV'dan daha büyük pulslar uygulanmaz.

1.7.4 Hidrodinamik Voltametri

Elektrotun çözültide hareket ettiği ya da çözültinin sabit bir elektrot üzerinden akıtıldığı sistemleri kapsayan voltametri tekniğidir. Hidrodinamik metotların en büyük yararı kararlı hallerde çok hızlı bir şekilde sağlanabilmesidir. Bu kararlı hal durumu çok hassas ölçümler yapılmasına ve çift tabaka yüklenmesi sorununun ortadan kaldırmasını sağlar. Üstelik kütle aktarımının difüzyon ile aktarımında çok daha hızlı bir şekilde meydana gelmesi nedeni ile kütle aktarımının elektron aktarım kinetiğine yaptığı bağlı etki oldukça küçüktür. Bu konvektif metotlarda zaman değişkeni yokmuş gibi anlaşılabilir da zaman dönme hızı veya çözültinin elektrota göre olan bağlı hızında deneysel bir parametredir. Hidrodinamik voltametri akış düzgün ve kararlı yani sabit hızlara sahip tabakalı ise oluşan akıma laminer (tabakalı) akım; akım kararsız ve karmaşık lakin belli bir yöne doğru açık bir akış oluşturuyorsa oluşan akıma türbülant akım denir. Akışa herhangi bir engel olmadığına meydana gelen akım her daim laminer akımdır.

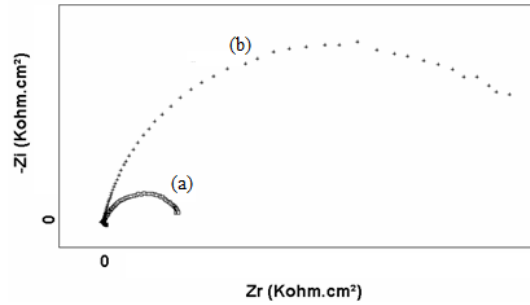
1.7.5 Sabit Potansiyelli Kulometri

Bu teknikte çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre sabit tutulmaya çalışılır. Kontrol edilen bu parametreler (akım ya da potansiyel) elde edilen miktarlar ile karakterize edilir. Fakat bu teknikler çözelti direnci etkisini gidermek için

çok kararlı referans elektrotların kullanılmasını gerektirir. Karşıt elektrot ise çalışma elektrotunun yüzeyinde düzenli bir akım sağlamak için iyon değiştirici membran veya başka bir ayırıcı ile ayrılmış olan bölüme yerleştirilir. Sabit potansiyelli kulometre geniş skaladaki elektro-akış sentezleri, yakıt pilleri, elektro-kaplama ve galvanik pillerin uygulamalarını kapsar.

1.8. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden birisidir. Ölçümler frekans değişimlerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Yöntemin temelinde geçerli olan kanun Ohm ve yüksek frekanslar uygulandığında zaman, kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen bir direncin ölçümüne dayanmaktadır. Burada elektriksel direnç devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği direnç; impedans ise elektriksel akıma karşı devrenin direnç göstermesiyle ölçülen değerdir. Direnç ile impedans arasındaki fark impedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır.



Şekil 1.16. Örnek bir elementin modifikasyondan önce (a) ve modifikasyondan sonra (b) alınan impedans spektroskopisi

Tekniğin en önemli avantajı voltametrik tekniklerin zıttına elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesi olayıdır. Elektrokimyasal sisteme bir sinyal gönderilir ve bu sinyale verilen cevap ölçülür. İmpedans spektroskopisinde düşük genlikli potansiyelle sahiptir (yaklaşık 5 mV civarındadır). Bu düşük genlikli potansiyel

sistemin denge durumunu bozamaz. Potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır (Bard ve Faulkner, 2001). İmpedans spektroskopisi ile ölçümün dezavantajları şunlardır:

- Deney süresi oldukça uzun sürmektedir.
- Denge halinde ölçüm alındığı için sistemin dengesini bozacak herhangi bir etki hataya neden olur.

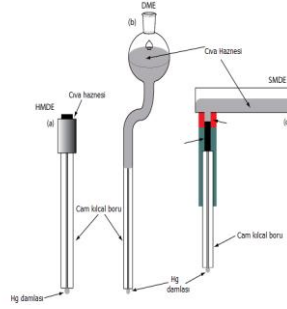
Denge halini bozucu etkiler çözeltideki safsızlıkların adsorbe olması, oksitlenmiş bir tabakanın oluşumu, reaksiyon ürünlerinin oluşumu, sıcaklığın değişmesi, modifikasyonun eksilmesi ya da zedelenmesi gibi nedenler olabilir. EIS modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde, biyosensör çalışmalarında, asitlik sabiti tayinlerinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, metal kaplama çalışmalarında, yarı iletken elektrotların ve polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılır.

1.9.Voltametri Tekniğinde Kullanılan Elektrotlar

1.9.1 Civa Elektrot

Civanın en belirgin özelliği çok düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tek metaldir. Civa elektrotu diğer metallerin yüzeyini ince bir film tabakası şeklinde kaplanmasıyla civa film elektrotlar elde etmek mümkündür. Bu civa film elektrotlar diğer civa elektrot türleriyle benzer özellik gösterir. Akan veya damlayan civa elektrotlar kullanıldığında her defasında yeni bir elektrot yüzeyi elde edilebildiğinden oluşan ürünler veya ortamdaki kirliliklerin adsorpsiyonuyla elektrot yüzeyinin kirlenmesi önlenmiş olur. Civa film yüzeyi düzgün olduğunda ise katı elektrotlardaki gibi yüzey temizleme amaçlı herhangi bir ön işlem gerekmez. Civanın damla ya da film elektrot olarak kullanıldığında düzgün ve temiz bir yüzeyinin olması hidrojen çıkışı nedeni ile aşırı gerilimin yüksekliğini sağlayarak özellikle katodik reaksiyonlar için vazgeçilmez olmuştur. Civa elektrotların içindeki kirlilikler HNO_3 ile kolayca temizlenebilir. Böylelikle elektrot defalarca kullanılır. Bu elektrotun tek dezavantajı

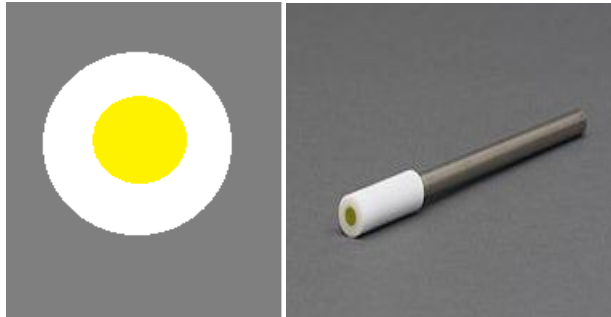
kükürt içeren bileşiklerde olduğu gibi bazı maddelerin civa yüzeyie çok kolay adsorbe olabilir.



Şekil 1.14. Civa damla elektrot çeşitleri (a) HMDE, (b) DME ve (c) SMDE

1.9.2 Platin, Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar

Elektrot yapımında en fazla kullanılan soy metal elektrotlar platin ve altındır. Bu metallerin çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri kolay işlenebilmeleri ve şekillendirilebilir olmaları en çok tercih edilmelerine sebep olur. Platin elektrot hidrojeni çok kolay adsorbe ettiğinden dolayı adsorplanmış hidrojen miktarından faydalanılarak platin elektrotun gerçek yüzey alanı hesaplanabilir. Altın; hidrojen aşırı gerilimi yüksek olduğundan dolayı hidrojeni fazla adsorbe edemez. Bu sebeple katodik çalışmalarda öncelik olarak Au elektrot tercih edilir. Hidrojenin Pd metal içerisinde çözünmesinden dolayı Pd elektrot sulu ortam voltametrik çalışmaları için uygun değildir. Tüm bu özelliklere rağmen en fazla kullanılan soy metal platindir.



Şekil 1.18. Au elektrot ve yüzeyinin görünüşü

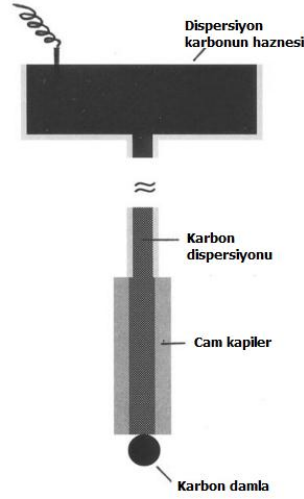
1.9.3 Karbon Elektrotlar

Karbonun sert element olması, iyi iletken olması ucuz ve geniş potansiyel aralığa sahip olmasından dolayı elektrot yapımında çok fazla tercih edilenler arasındadır (Dryhust ve McAllister, 1984). Karbonun en fazla tercih edilen elektrot türleri karbon siyahı, karbon pasta elektrot, camsı karbon ve toz haline getirilmiş grafit elektrottur.

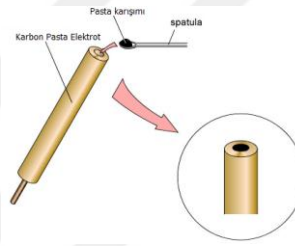
Camsı karbon elektrot amorf bir yapıdadır. Karbon çok kolay okside olmasından dolayı elektrot her kullanım öncesi temizlenmelidir. Bilhassa modifiye elektrot kullanılan sistemlerde temizlik daha fazla öneme sahiptir. Camsı karbon elektrot farklı maddelerle modifikasyonu yapılarak daha kararlı ve hassas ölçümler alınabilmektedir.

1.9.3.1 Karbon Pasta Elektrot

Karbon pasta elektrotlar ilk defa Adams (1958) tarafından bulunmuştur. Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda herhangi bir maddede çözünmesini ya da dağılmasını engellemek amacıyla çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanır. Böylece kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Karbon pasta elektrotlar hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ kullanılmaktadır. Grafit tozu ise materyalin karbon kaynağıdır. Karbon pasta elektrotunun iç malzemesinde kullanılan diğer bileşeni modifiye edici materyaldir. Modifiye edicinin karışımdaki oranı; maddenin pasta yüzeyine denk gelen kısımlarının aktiflik kapasitesine ve buna bağlı olarak gösterdiği performansa bağlıdır. Bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici, % 50-63 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).



Şekil 1.19. İlk karbon damla elektrot



Şekil 1.20. Bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektrota doldurulması

1.9.4 Yarı İletken ve Diğer Metal Elektrotlar

Bu elektrotların akım-potansiyel eğrileri elektrot yapısını oluşturan metal türüne göre farklılık gösterir. Bunun sebebi elektrotun düzensiz iç potansiyeline karşılık gelen iç dirençtir.

1.10 Modifiye Elektrotlar

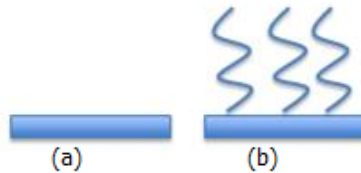
Kullanılan elektrot materyallerinin sınırlı olmasından dolayı çeşitli elektrot yüzeyleri kimyasal reaksiyonlar ile yüzeylere bağlanarak yeni elektrot yüzeyleri elde edilebilmektedir. Yüksek kararlılığa sahip olmaları için elektrot yüzeylerine modifiye

olacak maddelerin kovalent bağlanması tercih edilir. Bu tür elektrotlar elektron aktarım reaksiyonlarını hızlandırmaları ve sensör özellik göstermelerinden dolayı elektrokimyasal yöntemlerde yüksek duyarlık ve seçicilik sağlarlar (Wang, 2000).

1.10.1 Elektrotların Modifikasyon Metotları

Modifikasyon ile elektrotların yüzeyine hedefe uygun yapılar modifiye yüzeyin elektrokimyasal özellikleri değiştirilir. Yüzeğe bağlanan böyle yapılara ‘modifikasyon’ denir. Bir modifikasyon tamamen kullanım amacımıza göredir. Üç farklı şekilde elektrot modifikasyonu yapılabilir:

- ✓ Fiziksel adsorpsiyon; modifikasyonun elektrot yüzeyine fiziksel bağlanma yapmasıdır. Modifiye edici ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşime göre tutunma çok kuvvetli (tersinmez adsorpsiyon) veya çok zayıf (tersinir adsorpsiyon) olabilir.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyon; modifikasyonun elektrot yüzeyine kimyasal bağ ile tutunmasıdır. Genellikle karbon elektrot türleri (en önemlileri camsi karbon ve karbon fiber elektrotlar) yüzey atomları bir kimyasal bağ oluşturmaya çok yatkın olduğu için en fazla tercih edilen elektrotlar arasındadır (McCreery, 1991).
- ✓ İletken film halinde yüzeyde biriktirme; özellikle iletken karaktere sahip polimer türü maddeler değişik sayıda katmanlar halinde yüzeye fiziksel ya da kimyasal türde bağlanma ile tutturulur. Bu yöntemin diğer tekniklerden ayırt eden farkı tutunmanın tabakalı olmasından kaynaklanır (Fagan ve ark., 1985; McCreery, 1991; Lyons, 1994).



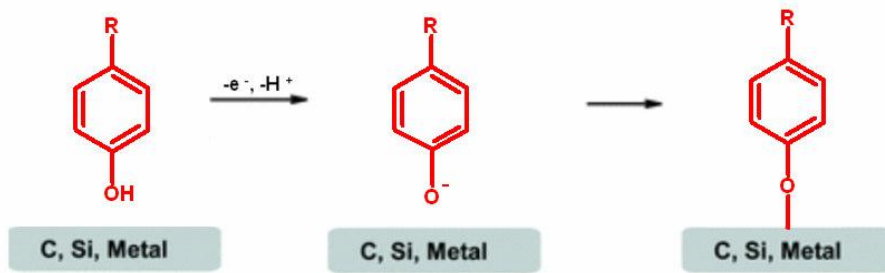
Şekil 1.21. Herhangi bir katı elektrot yüzeyinin modifikasyonu öncesi (a) ve sonrası (b)

Bir modifikasyon işleminde çalışma amacımıza göre modifiye edicinin yani yüzeye bağlanan moleküllerin seçilmesi gerekir. Elektrotların modifikasyonunda çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar metodlar şunlardır;

- Alkol oksidasyonu modifikasyonu,
- Amin oksidasyonu modifikasyonu,
- Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu'dur.

1.10.1.1 Alkol oksidasyonu modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.22'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir. Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda sulu ortamda çalışılır. Modifiye edilen elektrotun temizliği için zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılır. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N₂ gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

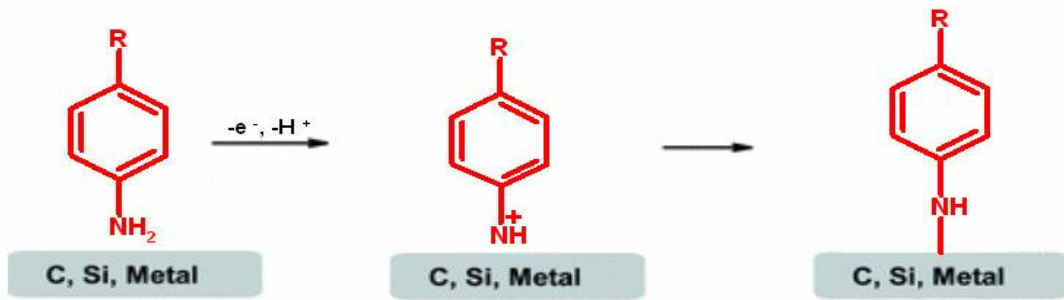


Şekil 1.22. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.10.1.2 Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.23'de

görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapıldığında, amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Bu yöntemle molekül elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir. Amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun kullanım ömrü çok uzun değildir bu nedenle kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, Bu modifiye elektrodun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrotun temizliği gibidir.

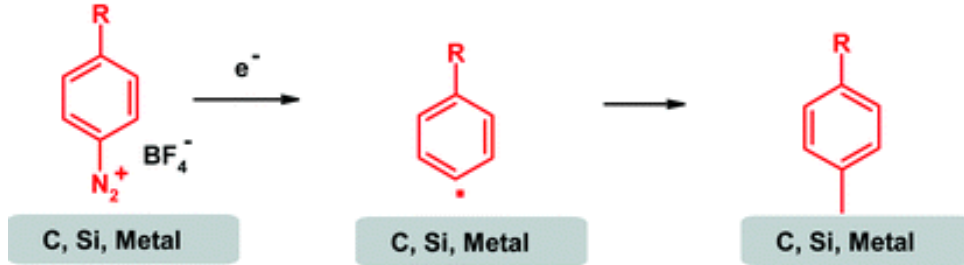


Şekil 1.23. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

1.10.1.3 Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken sıcaklığın 0 °C'yi geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektrotuna modifiye edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerine tam olarak kaplanmayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır. Amin oksidasyonu modifikasyonu ile modifiye edilen elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrotun, modifiye edildikten sonra kullanılması gerekmektedir, yani kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu molekül elektrota karbon atomundan bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektrota azot atomundan bağlanır. Diazyum

tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunu susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunu ise sulu ortamda gerçekleşmesidir.



Şekil 1.24. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Modifiye edilen elektrotun temizliği için zımpara kağıdı ve alümina tozu kullanılır. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N₂ gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

1.10.2 Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları

1.10.2.1 Elektrokimyasal Metotlar

Dönüşümlü voltametri, EIS, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ilave olarak elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de kullanıldığı bilinmektedir (Mülazımoğlu, 2008).

1.10.2.2 Spektroskopi Metotları

Madde karakterizasyonu için kullanılan yaklaşık olarak tüm yöntemler modifiye yüzeyler için de başarıyla uygulanabilmektedir. Bunlar; X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Elipsometri, İnfrared spektroskopisi

(FTIR), Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Floresans (XRF), spektroskopisi gibi teknikler.

1.10.3 Mikroskopik Yöntemler

Kimyada, malzeme biliminde, jeoloji ve biyoloji alanlarında çalışma yaparken, katı yüzeyin fiziksel özelliklerinin bilinmesi büyük öneme sahiptir. Bu bilgiyi elde etmek için yüzey analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Mikroskopik yüzey analiz yöntemlerinde görüntü, örnek yüzeyinin bir elektron demetiyle raster düzeninde taranması yöntemiyle elde edilir. Bu çalışmada Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (STEM), Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopisi (SECM) yöntemleri açıklanmıştır.

1.10.3.1 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle incelenen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar.

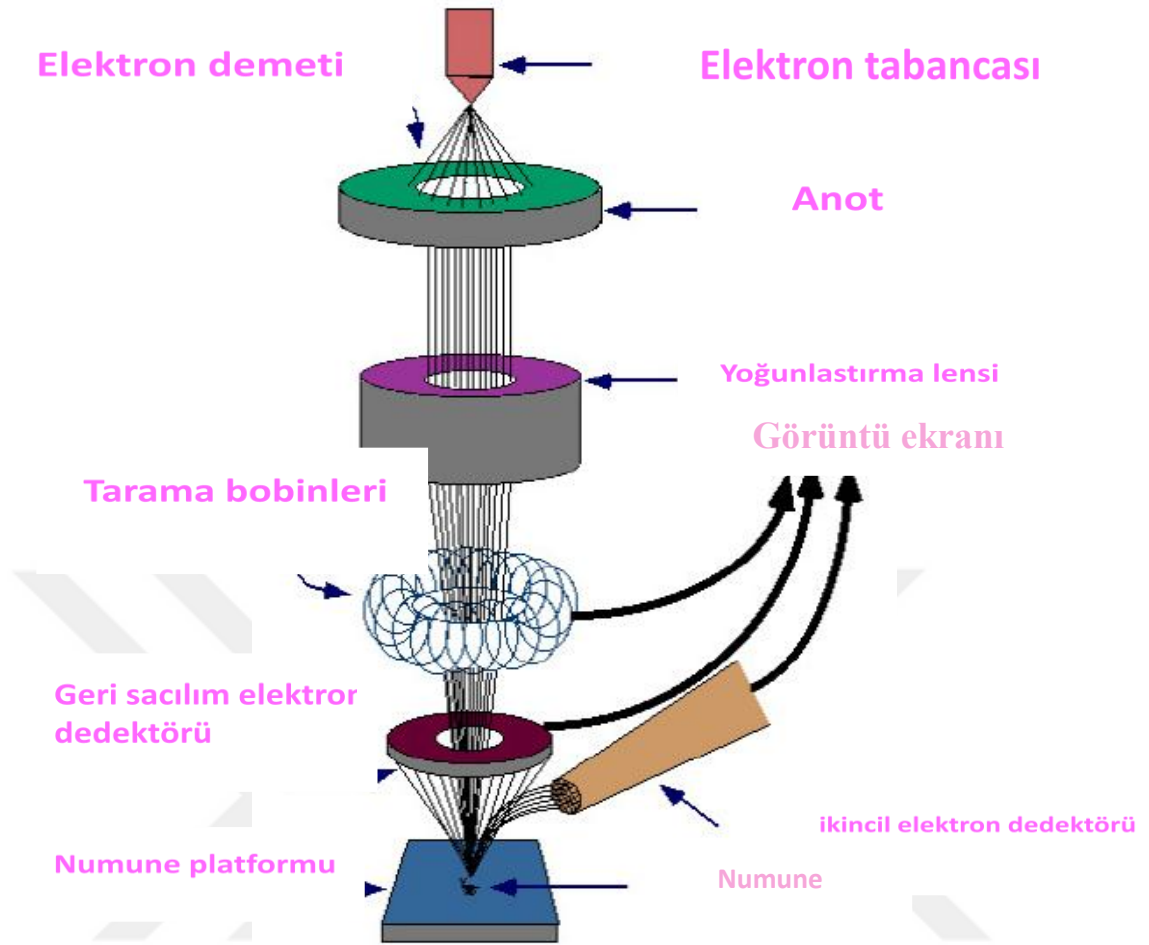
- 1878 Abbe Isık siddet sınırını buldu.
- 1923’de Broglie elektronların dalga davranışına sahip olduğunu gösterdi.
- 1926 Busch elektronların magnetik alanda saptığını gösterdi.
- 1932 Von Borris ve Ruska TEM’i icat etti.
- 1935 Max Knoll ilk SEM’i üretti.
- 1938 Siemens ilk ticari TEM üretti.
- 1965 ilk ticari SEM üretildi.

Son yıllarda SEM’lerde ortaya çıkan gelişmeler SEM’in kullanım alanlarını genişletmiş ve malzeme analizinde artık birincil araç olarak kullanılmaya başlanmıştır. Son gelişmeler örneğin;

- 0.5 kV hızlandırma geriliminin kullanılması,
- Bilgisayarların efektif kullanımı ile dijital resimleme, kolon ve hassas elektronik kontroller,
- Düşük vakum altında biyolojik ve hassas numunelerin yüksek çözünürlükle incelenmesi vb.

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişinin sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Elektron demeti: Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 1.25. SEM düzeneği

SEM donanımı;

- Vakum sistemi
- Elektron tabancası
- Elektromagnetik mercekler
- Aperturler
- Numune haznesi

Vakum sistemi: SEM’de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Elektron yayan yüzeylerin koroze olmasını engellemek amacıyla düşük olması istenir. Tungsten filamant için 10^{-5} torr olması ve LaB_6 filamant içinse 10^{-5} ile 10^{-6} torr arası ve FEG filament için 10^{-9} torr’dur. Eğer iyi bir yüzeyde vakum yoksa pislikler birikecektir. Bu

tür pislikler elektron tabanca haznesinde birikip performansını etkileyecektir. Bundan dolayı bu tür yüzeyler voltaj ölçümlerinin hassasiyetini azaltır. Elektron tabancasının haznesi ve kolon ortak olarak vakuma alınır.

SEM'lerde difüzyon pompası kullanılır ve bazende rotary pompalarla desteklenir. Yüksek vakum için FEG iyon pompaları kullanılır.

Elektron tabancaları: Elektron tabancaları numune üzerine yoğunlaştıracak kadar elektron üreten kaynaklardır.

Elektromağnetik mercekler: Manyetik kondansatör mercekler sistemi, görüntüyü 5-200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görür. Bu sistem bir ve ya daha çok sayıda silindirik mercekten oluşabilir. Bu mercekler elektron demetinin, manyetik objektif merceklerle yönlendirilmesini sağlar. Manyetik objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur.

Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişinin sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyindeki elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Katot ışınları tüpü: Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda CRT dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. Bu tarama yöntemiyle numunenin bir haritası oluşturulur.

Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonunda üretilen sinyaller şunlardır:

- Auger Elektronları
- Sekonder (ikincil) Elektronlar
- Geri Saçılan Elektronlar
- X-Işınları

Auger Elektronlar: Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşur. Yüzey mühendisliği açısından önemlidir, SEM’de değerlendirilmez.

Sekonder (İkincil) Elektronlar: Yüksek enerjili elektronlar kullanarak bir katı yüzeyi bombardıman edildiğinde, yüzeyden geri saçılan elektronların yanında enerjisi 50 keV’in altında olan ve ‘sekonder elektron’ olarak adlandırılan elektronlar saçılır. Sekonder elektronlardan elde edilen sinyaller topografik kontrast görüntüyü (SEM resmi) oluşturmak üzere kullanılır. Bu resmin karakteristik özelliği, derinlik hissinin olmasıdır.

Geri Saçılan Elektronlar: Enerjileri 50 eV’tan yüksektir. Elastik çarpışmalar sonucu oluşur, bileşim kontrastı görüntüsü için kullanılır. Bileşimin karşıt görüntüsünde zıt mekanizması atom numarasına bağlıdır. Eğer çalışılan yerdeki elementin atom numarası büyükse, yüksek oranda geri saçılan elektronlar üretilir ve bunlar açık renkte görünürler. Atom numarası küçükse koyu renkte görünürler. Böylece renk farkından dolayı büyük ve küçük atom numaralı bölgeler bulunabilir; ama elementlerin tek tek ayırımı yapılamaz.

X-Işını emisyonu: Numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan üründür.

Numune hazırlanması:

- Numunenin büyüklüğü, numuneyi koyacak veya tutacak yere uyması için küçültülmelidir.

- Madde SEM içindeki yüksek vakuma karşı koyabilmelidir. Maddenin şekli değişmemeli ve fazla gaz çıkarmamalıdır.
- Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır.
- Numune Stub'ı (Holder) yer potansiyeli iyi bir elektrik temasında olmalıdır.
- Numunenin yüzeyi ile numunenin Stub'ı arasında iyi bir elektrik teması olmalıdır.
- Küçük parçacıklar en az Background sinyal vermesi için Mass foil'e çok iyi monte edilir.
- Numune, numune tutucusuna (Stub) iliştilirilmeli; böylelikle elektron ısınmaya maruz bırakıldığında hareket etmez.

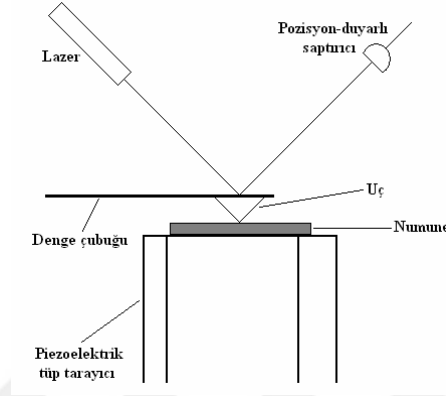
1.10.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)

1986'da Binnig, Quate ve Gerber'in çalışmalarıyla başlar. Çalışmalarında, iğne ve örnek arasındaki akımın yerine yay ve örnek arasındaki atomik kuvvetlerin geri besleme sinyali olarak kullanılabilceği bir mikroskop geliştirmişlerdir.

AFM, katı veya sıvı yüzeylerinin nanometre (nm) seviyesinde topografik görüntülenmesinde kullanılan bir taramalı prob mikroskopi tekniğidir. Supstratın yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olması iyi bir görüntü elde etmenin temel ilkesidir.

AFM'de; numunesi hazırlanması ve cihazın kullanımı kolaydır. Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntü elde edilebilir. Numunenin iletken olma şartına gerek yoktur. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. Görüntüleme, iğne ucunun yüzeyi ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Farklı amaçlar için değişik iğne uçları kullanılır. Maddenin yapıtaşlarını görmemize yarayan en önemli teknolojilerindendir. Kullanılan sivriltilmiş ucu, çıplak gözle görmek mümkün olmaz. Buradaki denge çubuğu ucundaki iğne, bir yüzeye yaklaştırıldığında, iğne yüzeye temas ettiği anda cetvel bükülmeye başlar. Oluşan bükülme yüzeydeki atom ve moleküllerin

oluşturduğu tepe ve çukurları algılar. Bilgisayar yardımıyla bu bükülmeler kaydedildiği zaman yüzeyin şekli de bulunmuş olur.

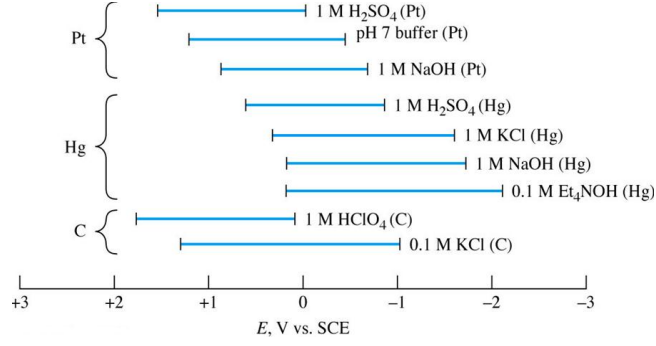


Şekil 1.26. AFM tekniğiyle yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram

AFM'nin kullanıldığı endüstriler: elektronik, iletişim, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay, enerji, telekomünikasyon, nanoteknoloji gibi endüstrilerdir. Uygulama alanları; aşınma, temizlik, sürtünme, kaplama, korozyon ve parlaklıktır. İncelenen malzemeler; kompozitler, camlar, metaller, polimerler, yarıiletkenler, sentetik ve biyolojik membranlardır.

1.11 Voltametri Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolit

Elektrokimyasal çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de çalışılacak yönteme en uygun destek elektroliti belirlemektir. Bunun en önemli nedenlerinden birisi destek elektrolit ile elektrot sisteminin çalışmasında elde edilecek voltamogramların skalasını belirleyen tek parametre olmasındandır. Genel olarak elektrot çeşitliliklerine göre destek elektrolit sisteminin çalışma aralıkları aşağıdaki gibi belirlenmiştir (Bard ve Faulker, 1980)



Şekil 1.27. Üç elektrotun farklı destek elektrolitleri içindeki potansiyel aralığı

Voltametik çalışmalar destek elektrolit-çözücü bileşimi içerisinde yapılmasıdır. Deneylerde çok düşük derişimlere inilebildiği ve çok hassas olduğu için kullanılan destek elektrolit ve çözücülerin saflığı çok fazla önem arz etmektedir. En çok kullanılan çözücüler inorganik maddeler için su, etil alkol ve metil alkol vs. organik maddeler için genellikle dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril çok fazla tercih edilir. Voltametrde çözücü seçimi yapılırken kullanılacak maddenin aşağıdaki özelliklerinin bilinmesi gerekir (İsbir, 2007).

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

1.12 Flavonoidler

Sarı renk olmaları nedeniyle Latince ‘sarı’ anlamına gelen ‘falavus’ sözcüğünden türetilerek ‘flavonoid’ adını almışlardır. Flavonoidler aslında her bitkide bulunan, bitkiler parlak sarı, turuncu ve kırmızı renkleri veren maddelerdir. Çoğu flavonoid insan bedeninde antioksidan işlevi görmektedir. Bu işlevleriyle oksijen içeren aşırı tepkimeli moleküllerin nötralize edilmelerini sağlayarak hücrelerin zarar görmesini engellemektedirler.

Flavonoidler doğada bir milyar yıldan beri bulunmaktadırlar. Bu uzun zaman sürecinde, gelişen organizmalarla karşılıklı etkileşimde buldukları düşünülmektedir. Flavonoidler, muhtemelen doğada birçok önemli göreve sahip olduklarından, geçmişten günümüze kadar damarlı bitkilerde korunup saklanmışlardır.

Flavonoidler bitkilerde antoksidan, enzim inhibitörü ve aynı zamanda ışıktan koruma gibi bir dizi önemli fonksiyonlara sahiptir. Bunlardan başka flavonoidler, bitkilerde enerjinin dönüşümüne ve büyüme hormonlarına etki ederler. Ayrıca solunumu ve fotosentezi düzenleme ve bulaşıcı hastalıklara karşı savunma fonksiyonlarına sahiptirler (Smith ve Banks, 1986).

Flavonoidlerin bitkilerde azotun tutulmasını düzenleyen bakteriyel genlerin aktifleştirilmesinde yer aldıklarını da ispatlanmıştır (Firmin ve ark, 1986; Peters ve ark., 1986; Zaat ve ark., 1987). Bu ise, flavonoidler ile genler arasında belirgin bir ilişki olduğunu anlatmaktadır.

Geleneksel tıpta, son otuz yılda flavonoidlere karşı ilgi artmış ve gerçekleştirilen geniş çaplı araştırmalar sonucu, flavonoidlerin çok yönlü biyokimyasal ve farmakolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. Bu tür bileşiklerin çok güçlü antioksidan (Larson, 1988) ve antimikrobiyal (Pratt ve Hudsn, 1990) özellikleri vardır.

Reçeteli ilaçların flavonoidler üzerindeki etkisi incelenmemiştir. Ancak flavonoidlerin ilaçları nasıl etkilediğini araştırmacılar greyfurt suyundaki narinjin flavonoidi nifedipine, felodipin ve verapamil gibi kalp rahatsızlıkları durumunda

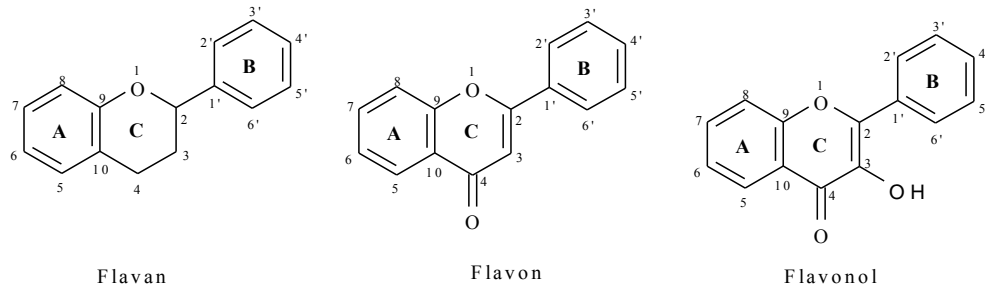
kullanılan bazı ilaçların ve antihistamine terfenadine emilimini kolaylaştırdığını söylemektedirler (Yalçın 2013).

Bugünkü araştırmalar C vitaminiyle flavonoidlerin uyumlu ilişki içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu ilişkide her madde ötekini antioksidan faaliyetini güçlendirmekte ve C vitamininin işlevlerinin çoğu flavonoidlerin varlığını gereksinmektedir.

Bazı flavonoidler, UV-ışınlarından koruma özelliklerine sahip olmaları sebebiyle kozmetik ürünlerinde, özellikle kremlerde önemli katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Metal iyonları ile reaksiyon verme yeteneğine sahip olduklarından analitik amaçla, uranyum, zirkonyum, titan ve diğer metallerin tayinlerinde kullanılabilirler.

1.12.1. Flavonoidlerin Yapı Özellikleri ve Sınıflandırılması

Flavonoidler bitkilerin sekonder metabolitlerinin önemli bir sınıfıdır. Günümüze kadar bitkilerden izole edilen dörtbinden fazla flavonoid özellikli bileşik bilinmektedir. Flavonoidlerin karbon iskeletini, iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren, difenilpropan ($C_6 - C_3 - C_6$) yapısı teşkil eder. Fenil halkalarının propan zincirine farklı pozisyonlarda bağlanması nedeniyle, flavonoidler alt sınıflara ayrılırlar. Bunlardan birisi 2-fenilkroman veya fenilbenzopiran iskeletine sahip **flavan**, diğeri ise 2-fenilbenzo- γ -piron iskeleti içeren **flavon**dur. C-3 pozisyonunda bir OH bulunması yapıyı **flavonol** haline getirir (Şekil 1.28.).



Şekil 1.28. Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar

Genellikle flavon türevlerine flavonoidler, flavan türevlerine ise flavanoidler denir. Flavan ve flavon yapılarındaki aromatik halkalar **A** ve **B**, hetero halka ise **C** ile gösterilir. A ve C halkalarındaki (benzopiran çekirdeğinde) karbon atomları oksijen atomundan başlayarak numaralandırılır. B halkasındaki atomlar ise, üssü (') rakamlarla numaralandırılır.

Flavonoidlerden, flavanonlar (dihidroflavonlar), flavanonoller (flavanon-3-oller), flavan-3-oller (katekinler), flavan-3,4-dioller (lökosiyanidinler) 2-fenilbenzopiran iskeleti içerirler ve flavan türevidirler. Kalkanoid, dihidrokalkanoid ve auronoidler ise 2-fenilkroman iskeleti içerdiklerinden, gerçekte flavonoid değildirler. Ancak, bu bileşikler kimyasal yapı ve biyosentetik yönden flavonoidlere benzer olduklarından flavonoidler sınıfına dahil edilirler.

Flavonoid yapılarında yer alan en yaygın substituentler hidroksil gruplarıdır. Flavonoidlerin yapılarında hidroksil gruplarının bulunması biyosentetik yolun sonucudur. Doğal flavonoidlerin yapısında en fazla yedi hidroksil grubunun bulunduğu bilinmektedir. A halkasının genellikle floroglusin tipi hidroksillenmeye (C-5 ve C-7 pozisyonlarında) yatkın olduğu gözlenmiştir. Ancak, A halkasının başka pozisyonlarda da hidroksillendiği flavonoidler doğada yaygındır. Mesela, C-6 ve C-8 pozisyonlarının hidroksillendiği flavonoidler de çeşitli bitki türlerinde bulunmuştur. B halkasında ise, genellikle C-4' pozisyonu, çoğu zamanda C-3' ve C-5' pozisyonları hidroksillenmiştir. C-3' ve C-5' pozisyonlarındaki hidroksil grupları çoğu kez metillenmiş halde bulunurlar. Aromatik halkalarda hidroksil grubu içermeyen veya C-2' pozisyonu hidroksillenmiş flavonoidler doğada çok az bulunurlar.

Flavonlar, flavonoidlerin bitki aleminde yaygın olarak rastlanan sınıfıdır. Bu bileşiklerin hetero halkasında C-2 ve C-3 atomları arasında çift bağın bulunması karakteristiktir. Flavonlar, flavanonların 2,3-dihidro türevleridir. Bitkilerde hem serbest (aglikon), hem de glikozitleri halinde bulunurlar.

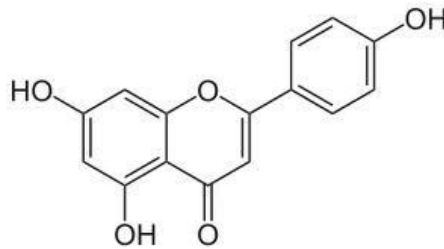
Flavonoller, C halkasının en fazla yükseltgendiği flavonoid sınıfıdır. Bunlar C-3 pozisyonunda hidroksil grubu içeren 2-fenilbenzo- γ -piran çekirdeği içerirler. Bu nedenle, flavonollere 3-hidroksiflavonlar da denilebilir. Flavonoller, flavonoidlerin bitkilerde en çok rastlanan ve yapı çeşidi en fazla olan sınıfıdır.

1.12.2 Apigenin

Birçok meyve ve sebze de yüksek oranlarda bulunan sarı-beyaz pigmentlerdir. Bitkilerin çoğunda bulunan bu antioksidan, yine antioksidan olan C ve E vitamininden çok daha fazla miktarlarda bulunduğu için özellikle meyve ve sebze ağırlıklı bir diyet ile vücuda fazla miktarlarda alınabilir. Elma, çilek, üzüm gibi meyveler, çikolata ve özellikle çayda belli oranlarda antioksidan bulunur.

Flavonoid türevi olan apigenin güçlü bir antioksidandır. Antioksidan veya yükseltgeme önleyici, yağların otoksidasyonunu yavaşlatan maddedir. Canlılarda, kimyasal süreçler özellikle oksitlenme, serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Yüksek derecede reaktif olan serbest radikaller farklı moleküller ile kolayca reaksiyona girebilir ve böylece hücrelere, canlıya zarar verebilir. Antioksidanlar serbest radikallerle reaksiyona girerek hücrelere zarar vermelerini önler. Bu özellikleriyle hücrelerin anormalleşme ve sonuç olarak tümör oluşturma risklerini azalttıkları gibi, hücre yıkımını da azalttıkları için, daha sağlıklı ve yaşlılık etkilerinin minimum olduğu bir hayat yaşama şansını yükseltir. Antioksidan özelliği keşfedilen birçok farklı madde vardır. Bu maddelerin bir kısmını diyetimizde (özellikle bitkilerden) alırken, bir kısmını vücut kendisi, serbest radikallere karşı bir savunma sistemi olarak üretir.

Apigenin'in birçok araştırmada kanser hücrelerinin yok edilmesinde önemli etkiye sahip olduğunu görülmüştür. Apigenin insan servikal karsinoma hücrelerinin büyümesini inhibe ettiğini ve apoptotik yol ile rapor edilmiştir. Sonuçlar apigeninin, anlamlı HeLa hücrelerinin canlılığı azaltmış olduğunu göstermiştir (Sahelian, 2015).



Şekil 1.29. Apigenin'in molekül yapısı

Apigenin diğerk antioksidan türlerinde olduğu gibi; renkli meyve sebzelerde bulunur. Apigenin çok güçlü bir anti-kanser bileşimidir. Bu avantajı kanserli olmayan hücrelerin zıttı olan kanser hücreleri için yüksek bir seçiciliğe sahiptir ve kanserli hücrelere karşı koruma sağlar. Aynı zamanda, çok kuvvetli bir antioksidandır ve aktif (anti- kanser) doz, sebze ve meyve açısından zengin bir diyet yoluyla elde edilebilir (Lin ve ark., 2002).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Demir Mülazımoğlu ve Mülazımoğlu (2012) bu çalışmalarında, camsı karbon elektrot kullanarak 10 farklı flavonoid türevlerinin (kuersetin, galangin, krisin, 3-hidroksiflavon, naringenin, lüteolin, apigenin, flavon, kaemferol, naringin) dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada p-nitrofenil'den diazonyum tuzu sentezlemişlerdir. NPDAS camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilerek flavonoidlerin antioksidan aktiviteleri dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarla aktivite sırası, kuersetin > galangin > krisin > 3-hidroksiflavon > naringenin > lüteolin > apigenin > flavon > kaemferol > naringin olarak belirlemişlerdir.

Oana ve arkadaşları (2013), apigenin ve asasetin elektrokimyasal davranışını incelenmesinde camsı karbon elektrot kullanmışlardır. Geniş bir pH aralığı içinde araştırmışlardır. Camsı karbon yüzeyinde apigenin ve acacetin adsorpsiyonu değerlendirilmiştir. Bu çözelti konsantrasyonu veya adsorpsiyonu zamana bağlı olduğunu göstermişlerdir. Moleküllerin pik potansiyelleri ve bunların redoks davranışlarını etkileyen farklı etkenler vardır. Apigenin ve acacetin redoks özellikleri izomer olan genistein için fonksiyonel grupların yapılarına bağlılığını tartışmışlardır.

Sebojka ve arkadaşları (2013) bu çalışmada, flavonoid türevi olan mirisetin ve dihidromirisetin elektrokimyasal davranışlarını incelenmesinde dönüşümlü ve kare dalga voltametri tekniği kullanmışlardır. Dönüşümlü voltametrizde görülen ilk pik oksidasyon piki olduğu ikinci pikin bağlanma piki olduğu görülmüştür. Sonuç olarak uygulanan tekniğin antioksidan tayini için yararlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Demir Mülazımoğlu ve arkadaşları (2012) bu çalışmada, kuersetinin elektrokimyasal davranışını camsı karbon elektrot kullanarak CV, EIS teknikleri kullanarak incelemiştir. Susuz ortamda yapılan bu çalışma dithiyoksaamit GC yüzeyine 0.0 mV ve +800 mV potansiyel aralığında 20 döngülü olarak modifiye edilmiştir. Kuersetin hem dithioksaamit ile modifiye GC yüzeyine hem de çıplak karbon elektrot yüzeyine +300 mV ve +2800 mV potansiyel aralığında 10 döngülü olarak modifiye edilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile hem susuz hem de sulu ortamda ve EIS ile sulu ortamda kuersetinin yüzey karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Javanbakht ve arkadaşları (2007), organofonksiyonel silika ile CPE modifikasyonu yaparak elektrotun ömrünü uzatıp daha sağlıklı Cu(II) tayini için potansiyometrik metot geliştirmişlerdir. Bu çalışmadaki benzer modifikasyon tekniğinin uygulanması ile voltametrik Cu tayini ($\approx 10^{-9}$ M) ise 2001 yılında Etienne ve arkadaşları tarafından yapılmıştır.

Eric ve Ren (2013) yaptıkları bu çalışmada, bitkiler aleminde yaygın olan flavonoidlerin antioksidan aktivitelerini incelemilerdir. Flavonoidler C-15 iskeletinden oluşur ve A,B ,C olmak üzere üç gruba ayrılır. C grubu oksijen zenginliği bakımından diğerlerinden daha heterosiklidir. A ve B grupları aromatik halkalara bağlı dört farklı türü vardır. Bunlar hidroksil, metoksil, prenil ve glikozitlerdir. Bu flavonoidlerin antikanser ve antioksidan aktivitelerini incelemek için voltametri tekniği ile karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır.

Mülazımoğlu ve zkan (2008), NPDAS kullanılarak susuz ortamda modifiye edilen ve sonrasında aminofenil modifiye camsı karbon elektrot haline getirilen yüzeye bağlanan kuersetin molekülünün elektrokimyasal ve spektroskopik davranışları incelemişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler ve literatürlerden reaksiyon mekanizmasının bir EC mekanizması olduğu belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan modifikasyon işlemi sonucu elde edilen voltamogramdan kuersetin'in aminofenil modifiye elektrot yüzeyine susuz ortamda bağlandığı ve bu bağlanmanın oldukça kararlı olduğu grlmştir.

Vasilescua ve arkadaşları (2015) yaptıkları bu çalışmada, zeytinyağının antiradikal özelliklerini tayini için DPPH (2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil) kullanımına bağlı olarak elektrokimyasal metot geliştirilmiştir. Platin alışma elektrotu ile

diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. DPV pik akımı 160 mV olarak ölçülmüştür. Platin alışma elektrotunda sırasıyla α - δ - ve γ -tokoferol ve zeytinyağı numunelerinin elektrokimyasal çalışmalarını yapmıştır. DPV tekniği ile elde edilen sonuçlar HPLC ile elde edilen sonuçlara yakındır. Elektrokimyasal yöntemin hızlı, kullanımı daha kolay ve uygulanabilir olması bu tekniğe avantaj sağlamıştır.

Ricardo ve arkadaşları (2014), stren tayini voltametrik tekniklerinden SWV ve DPV tekniği kullanmıştır. Çalışma elektrotu olarak bor kaplı elmas elektrot (BDD) kullanılmıştır. 0.20 -0.10 den 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve 0.20 , 0.10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sırası ile SWV ve DPV yöntemleri ileri farklı su matrikslerinde stren tayinleri başarılı şekilde tayin etmiştir. Elde edilen sonuçlar HPLC/UV-Vis ile bulunan değerlere paralellik göstermiştir.

Jarczewska ve ark. (2015) yaptıkları bu çalışmada, kurşun tayini için guanince zengin olan oligankleotidin bazla modifiye edilmiş altın elektrot kullanılmıştır. Guaninler ile metal iyonu arasında elektron etkileşimini elektrokimyasal impedans spektroskopisi araştırmaları ile doğrulanmıştır. Bunun dışında metilen mavisi ile katyonik redoks uyarısı için analitik sinyal üretimi için voltametrik çalışmalar yapılmıştır. Metilen mavisi (MB) ile elektrot yüzeyi arasında elektron transferi nedeniyle G-dörtlü katman oluştuğu göstermiştir. Bu katman oligonükleotid olarak tanımlanmıştır. MB akım sinyali 0.05 ile 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ kurşun iyonu konsantrasyona bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Geliştirilen biyosensör elektrot Pb^{+2} ye yüksek seçicilik göstermiştir.

Jain ve ark. (2012), bu çalışmada, camsı karbon elektrot kullanarak midazolam'ın elektrokimyasal davranışlarını CV, DPV, SWV teknikleri ile incelemişlerdir. Çalışma pH 2.5, % 0.1 SLS (sodyum lauril sülfat), Britton-Robinson tampon çözeltisinde yapılmıştır. İndirgenme pik akımına göre DPV tekniği ile midazolam tayini yapılmıştır. Elde edilen katodik pik akımının korelasyonu 0.99'dir. Midazolam'ın konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu görülmüştür.

Karadaş ve ark. (2012), benidipine (BEN) elektrokimyasal davranışını CV, DPV, SWV tekniği ile camsı karbon (GC) ve bor kaplı elmas (SKB) elektrot kullanarak incelenmişlerdir. pH değerleri ve çalışma elektrotlarına bağlı olarak BEN birden fazla keskin oksidasyon pikler gösterdi. Optimum şartlarda, pik akımı 3.25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında

konsantrasyon ile doğrusal bir sonuç ortaya çıkmış ve bu sonuca göre DPV ve SWV teknikleri uygulanmıştır. Sırasıyla $1.08 \mu\text{g mL}^{-1}$ ile $54.20 \mu\text{g mL}^{-1}$ elde etmiştir. Bu çalışmada, asit ayrışma sabit (pKa) değeri, ters fazlı sıvı kromatografisi (RP-LC) yöntemi kullanılarak, hareketli fazın pH değerine bağlı olarak belirlenmiştir.

Garciaa ve ark. (2013) tarafından yapılan bu çalışmada, kare dalga voltametik tekniği ile doğal su örneklerindeki paraquat'ın (PQ) kantitatif tayini yapmışlardır. Diheksadesil hidrojen fosfat (DHP) film içinde hareketsiz işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) ile modifiye edilmiş bir camı karbon elektrotu hazırlanmış; dönüşümlü, diferansiyel puls ve kare dalga voltametri teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Kare dalga voltametri elde edilen sonuçlar 1.5×10^{-6} 'den $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ paraquat konsantrasyon aralığında çıkmıştır. Tayin sınırı $(5.0 \times 10)^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve sonuçlar % 95 güven seviyesinde olduğunu belirtmişlerdir. Paraquat'a karşı duyarlı bir kimyasal sensor geliştirmiştir.

Ardila ve ark. (2013) bu çalışmalarında, bor katkılı elmas elektrot kullanarak kare dalga voltametik tekniği ile farmasötik formülasyonlarda bezafibrat (BZF) tayini yapmışlardır. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi pH 2.0 de çalışılmıştır. Optimize SWV koşullar altında, $0.10\text{-}9.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ BZF konsantrasyon aralığı elde etmiştir. Elde edilen sonuçlar % 93.4' den % 108 arasında değişir. Bir spektrofotometrik yöntem ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında birbirine çok yakın bulunmuştur. Yapılan bu çalışma başarılı bir şekilde çok sayıda farmasötik formülasyonlar tabletlerde BZF tayininde (%95'lik bir güven seviyesinde) kullanılabilceğini deney sonuçları ile göstermişlerdir.

Shirinzadeh ve ark. (2010), elektrokimyasal teknikler ilaç üretiminde kullanılan önemli yöntemlerden biridir. İnsan vücudundaki metabolizmasını ilaçların nasıl etkilediğini ve meknizmaları hakkında bilgi vermesidir. Birçok fizyolojik süreçler Oksido-indirgenme reaksiyonlarına bağlıdır. Bu elektron transferi ile ilgili elektrokimyasal ve biyolojik reaksiyonlar arasındaki ilişkileri bulmak zor değildir. Bu iki bileşik, 1-metilindol-3-karboksaldehit hidrazon izonikotinol ve 5-kloro-1 H-indol-3-karboksaldehit izonikotinol hidrazon sentezlenmiş,elektrokimyasal ve biyolojik davranışlarını değerlendirmek için farklı voltametik teknikler kullanılarak incelemişlerdir. İlgili elektrot reaksiyonunun özelliklerini tartışmışlardır. Sentezlenen

bileşiklerin düşük tayin sınırı ve duyarlılığı voltametri tekniği ile başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.

Begano ve ark. (1995) bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemlerden SWV, DPV teknikleri kullanarak Loop diüretikleri; Piretanik, Furosemid idrarda kantitatif tayinleri yapmışlardır. Metanol ve su içersinde destek elektrotu BR sırası ile 0.3-13 ve 0.5-13 pH aralığında incelemişlerdir. Piretanik, Furosemid pH 4.5-5 aralığında DPV, SWV tekniği ile tayin etmişlerdir. Pik akımı 25 mg L⁻¹'de piretanik için 6.9×10^{-5} furosemik için de 5.5×10^{-6} konsantrasyonu ile doğrusal bir ilişki göstermişlerdir. 50 ng L⁻¹ bir tayin sınırı için Piretanik 1.51×10^{-7} , Furosemik içinse bu tayin sınırı 1.38×10^{-7} elde etmişlerdir.

Bagher ve ark. (2013) bu çalışmada, CPE kullanarak CV, DPV tekniği ile Schiff bazı olan metformin (Met) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Met özellikle de bakır (II), nikel (II), kobalt (II) ve platin (II) metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedir. Karbon pasta elektrotu Met modifiye edilerek DPV tekniği ile bakırın yüzeye tutunduğu gözlemişlerdir.

He ve arkadaşları (2007), kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu ve grafit çalışma elektrotu yüzeyine modifikasyonu, modifiye elektrot yüzeyinde ürik asit ve askorbik asitin katalitik davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmada kuersetinin elektrot yüzeyine iki aşamada modifiye olduğu belirtilmektedir ki; birinci basamakta B halkasındaki hidroksil grupları o-kinon oluşturacak şekilde hidrojen kaybetmektedir, sonraki aşamada ise nükleofilik atakla yine B halkasında çift bağ açılmakta ve kısmi pozitif olan bu kısım üzerinden sulu ortamda hidrolize uğramış elektrot yüzeyine oksijen üzerinden eter bağı ile elektrokimyasal olarak bağlanmaktadır. Çalışmanın bundan sonraki aşaması yüzey analizleri ile ilgilidir ve bu amaçla kuersetin modifiye elektrot yüzeyi hem impedans spektroskopisi tekniği ile ve hem de ürik asit ve askorbik asit kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmeye çalışmışlardır.

Adrian M.G., ve arkadaşları (2014), fıstıkta luteolin tayini için polietilenimin içinde dağılmış çok duvarlı karbon nanotüplerin modifiye camsi karbon elektrot kullanarak dönüşümlü ve kare dalga voltametri tekniği elektrokimyasal sensör geliştirmişler. Çalışma 1.0 mol L⁻¹ HClO₄ tampon çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışma ile luteolin 5×10^{-10} M düzeyinde tayin sınırını belirlemişlerdir.

Ortiz ve arkadaşları (1998), 4-nitrofenil ile modifiye edilmiş elektrotların elektroaktif türlerin bulunduğu ve bulunmadığı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yüzeyin bloke etme özelliğinin 4-nitrofenilin indirgenmesiyle değiştiğini, indirgenmenin nitrozofenil, hidroksiaminofenil ve aminofenil grupları oluşturduğunu ve 4-nitrofenilin indirgenmesine bağlı olan redoks piklerinin nitrozofenil/hidroksiaminofenil ara dönüşümüyle ilişkili olarak 0.42 V civarında gözlendiğini tespit etmişlerdir.

DuVall ve McCreery (1999), dopamin, 4-metilkatekol, dihidroksifenil asetikasit, dihidroksifenil etilenglikol ve hidrokinonun elektrokimyasal oksidasyonunu, çıplak ve modifiye camı karbon elektrot yüzeyinde incelemişlerdir. Çalışmada dönüşümlü voltametri kullanılarak küçük ΔE_p potansiyellerinde hızlı elektron transfer kinetikleri incelenmiştir. Camı karbon yüzeyindeki nitrofenil veya triflorometilfenil gruplarının tek tabakalarındaki katekollerden elektron transferi dönüşümlü voltametride görülmüştür.

Pinson ve Podvorica (2005), yüzeye kovalent bağlarla tutunmuş aromatik organik tabakaların oluşumuna bağlı olarak metal, silikon ve karbon yüzeylerde aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Yüzey ve aril grupları arasındaki kovalent bağlanma ve oluşum mekanizması tartışılmış, yüzey üzerinde oluşan tabakaların tek ya da çoklu tabaka olmasının reaksiyon şartlarına bağlı olduğuna karar verilmiştir.

Solak ve ark. (2002), karbon ve civa arasında moleküler birleşme ile 10-15 Å kalınlığında organik tek tabakalı yapıları incelemişlerdir. Çalışmada öncelikle civa ortamında karbon yüzeye negatif potansiyel uygulanarak dirençte ani büyük bir düşüş sağlanmış ve sonra pozitif tarama ile yüksek direnç sağlanmıştır. Çalışmada fenil halkası içeren yapıların tektabaka oluşturmaları sağlanmıştır. Çalışmada sadece yüksek iletkenlik ve mümkün olan moleküler uygulamalar değil aynı zamanda grafit substratın tek tabaka yüzeyinde incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda önerilen mekanizma kuru elektrokimyasal ortamında, yüksek elektrik alanı etkisi altında ve herhangi bir çözücü ve elektrolit ortamı olmaksızın verilmiştir.

Brett ve Ghica (2003), camı karbon elektrot yüzeyinde kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonunun mekanizmasını dönüşümlü, diferansiyel puls ve kare

dalga voltametri ile farklı pH'larda çalışmıştır. Çalışmada B halkasındaki iki katekol hidroksil grubu ve A ve C halkasındaki üç hidroksil grubunun elektroaktivitesi ve bu grupların pH'ya bağlı özellikleri incelenmiştir. Çalışma pH 1.6 ile 12.1 aralığında değişik tamponlar kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan kuersetin için konsantrasyon 1×10^{-5} M'dir. Çalışma sonucuna göre kuersetin, elektrot yüzeyine adsorbe olur, elektrot yüzeyini tamamen kaplar ve yüzeyin elektroaktif olduğunu belirtmişlerdir.

Mülazımoğlu ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bu çalışmada, fenolün kantitatif tayinine yönelik olarak camısı karbon elektrot 3,3-diaminobenzidin ile modifiye edilmiş ve fenole karşı duyarlı bir kimyasal sensor elektrot elde edilmiştir. pH 12'de yapılan çalışma ile fenol 1×10^{-10} M düzeyinde bir belirtme sınırı ile tayin edilebilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri

Tayinlerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, GAMRY Reference PCI4/750 Series Potentiostat/Galvanostat/ZRA elektrokimyasal analizörü cihazında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan teknikler ise aşağıdaki gibidir.

- 1. Dönüşümlü Voltametri (CV)**
- 2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)**
- 3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)**
- 4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)**

Bu çalışmada, GAMRY Reference PCI4/750 Series Potentiostat/Galvanostat/ZRA elektrokimyasal analizörü cihazı ile birlikte aşağıdaki elektrot, bilgisayar ve diğer aksesuarlar kullanılmıştır.

- 1. Faraday Kafesli BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi**
- 2. Analitik Terazî**
- 3. Üçlü elektrot sistemi**

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

3.2.1 Voltametri cihazı

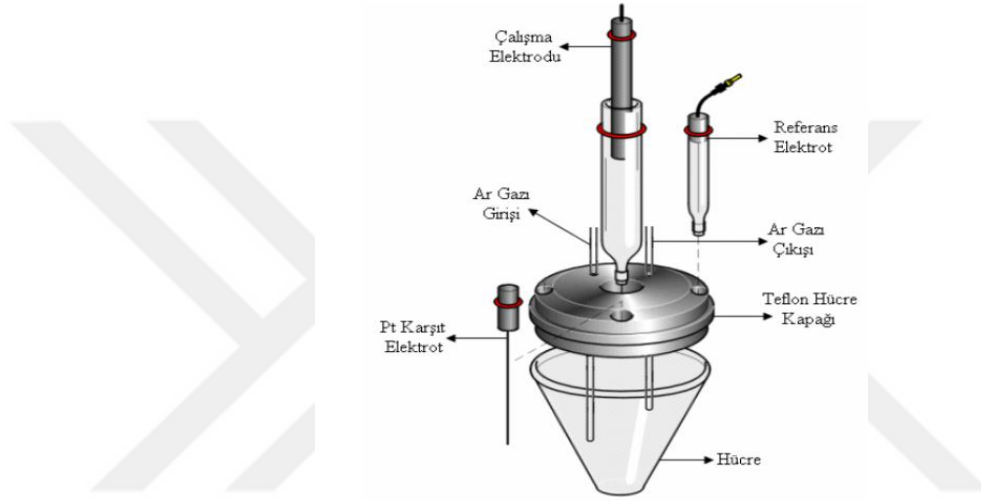
Yukarıda bahsedildiği gibi voltametri cihazı olarak çalışmalarda GAMRY Reference PCI4/750 Series Potentiostat/Galvanostat/ZRA elektrokimyasal analizörü kullanılmıştır. Bu cihaz ile 750 mA'lık akımlar okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 100 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazlarda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır. alışmalar  l  elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.1. Deneyde kullanılan voltametri ve C3 sistemi

- a. Susuz ortam çalışmaları için referans elektrot, Ag/Ag⁺ (10 mM AgNO₃ in 100 mM NBu₄BF₄) (BAS Model MF-2042)

- b. Sulu ortam çalışmaları için referans elektrot Ag/AgCl/ 3 M KCl (BAS Model MF-2063)
- c. Karşıt elektrot olarak platin tel elektrot (BAS Model MW-1032)
- d. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, Altın ve Platin elektrot (BAS Model MF-2012)



Şekil.3.2. Deneyde kullanılan hücre sistemi

3.2.2 Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmaları süresince 50 mL, 100 mL, 250 mL ve 1000 mL hacim kapasiteli cam balon jojeler kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin temizlenmesi için asit banyosu (%5 HNO₃/saf su) hazırlanmıştır. Her türlü seyrelmeyi önlemek amacıyla voltammetrik hücreler, erlenler, balon jojeler gibi cam malzemelerin kurutulması için etüv kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında voltametri cihazına yerleştirilen ve içerisinde çalışma çözeltisinin bulunduğu hücre camdan yapılmış özel bir voltammetrik deney hücresidir.

3.3 Çözeltilerin Hazırlanışı

Çalışmada kullanılan tüm çözeltiler oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Asetonitril içerisinde hazırlanmış 100 mM konsantrasyona sahip ve bütün susuz ortam çalışmaları için destek elektrolit olarak kullanılan NBu_4BF_4 içerisinde hazırlanan çözeltiler, mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük hazırlanmışlardır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0.0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapılmıştır. Deneyler için hazırlanan diğer çözeltiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
NBu_4BF_4	100 mM	1000	32.927 g	CH_3CN
KCl	100 mM	500	3.727 g	Su
H_2SO_4	100 mM	500	2.72 mL	Su
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g	100 mM H_2SO_4
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1 mM	50	0.0165 g 0.0211 g [†]	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0.0164 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4
DDPHC-DAS	1 mM	50	0.01331 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4
Apigenin	1 mM	50	0.0131 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4

3.3.1.1 Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

pH 2-12 aralığında çalışma imkanı sağladığı için tampon çözelti olarak BR) tampon çözeltisi seçilmiştir. Bu tampon çözelti: 2.69 mL fosforik asit (H_3PO_4), 2.29 mL asetik asit (CH_3COOH), 2.472 g borik asit (H_3BO_3) 1 litrelik erlene konur ve damıtılmış su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 100 mM veya 1000 mM'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974). Çalışmalar sırasında hazırlanan bu BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 100 mM KCl eklenmiştir.

3.4 Ag/AgCl Sulu Ortam Referans Elektrotunun Hazırlanması ve Performans Kontrolü

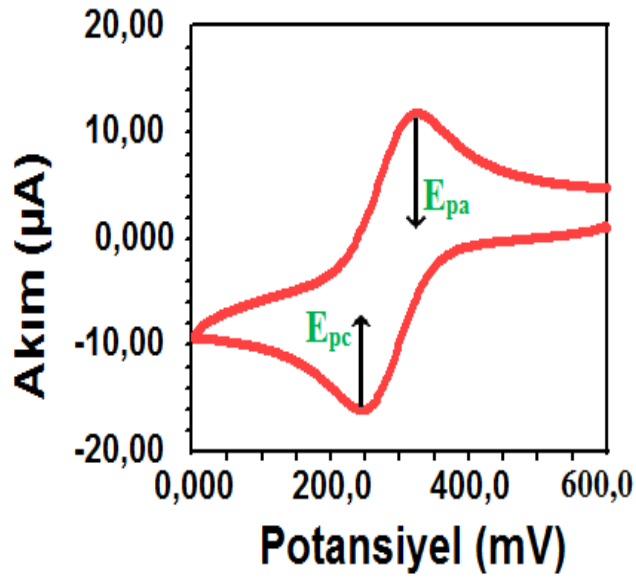
Sulu ortam referans elektrotunun hazırlanması ve periyodik olarak kararlılığının ölçülmesi elektrokimyasal çalışmalarda çok önemlidir. Bunun başlıca sebebi elektrot reaksiyonlarında elektrot potansiyelindeki değişimin deney gidişatına olan etkisidir. Şekil 3.3'te referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl referans elektrotu görülmektedir.



Şekil 3.3. Deneyde kullanılan BAS marka Ag/AgCl referans elektrotu

Referans elektrotların kalibrasyonu elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmelerde deneyin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden

periyodik olarak en azından ayda bir, ferrosiyanyür gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belli olan bir redoks prob kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bundan dolayı çalışmalarda Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak CV tekniği ile ferrosiyanyür maddesinin anodik potansiyeli (E_{pa}) ile katodik potansiyeli (E_{pc}) arasındaki fark ölçülmüştür. Elde edilen voltamogram Şekil 3.4’te mevcuttur.



Şekil 3.4. Ag/AgCl referans elektrotunun ferrosiyanyür voltamogramı

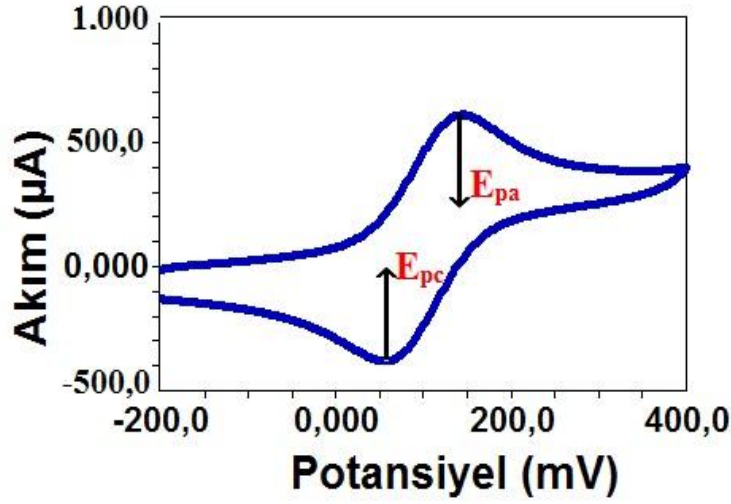
Nernst eşitliğine göre teorik olarak 59 mV’tur ve deneysel çalışmalarda optimum değeri yaklaşık 65-80 mV aralığında olması beklenir. Fakat deneysel çalışmalarda 100 mV’a kadar alınan değerler de kabul edilebilir. Bu çalışmada potansiyel fark 75 mV’dur ve referans elektrotun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrotun gözenekli membranında kirlilik sebebiyle meydana gelen tıkanmalar, iç çözelti konsantrasyonundaki değişimler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması ve benzeri sebeplerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiş ve uygun değer çıkmadığı takdirde elektrot ultrasonik banyoda 5-10 dakika bekletilmiştir. Eğer hala kalibrasyon hatalı ise elektrotta sızıntı olduğu kabul edilip değiştirilmiştir.

Ayrıca sulu ortam çalışmalarında elektrot kalibrasyonunda dikkat edilmesi gereken diğer bir noktada kapasitif akımın susuz ortamlara göre daha fazla olmasından dolayı voltamogramın başlangıç akımı sıfırdan az ya da daha fazla çıkabilmektedir. Şekil 3.3'te görüldüğü üzere kapasitif akımın oluşmasından dolayı voltamogramın başlangıç akımı negatif bölgededir.

3.5 Ag/Ag⁺ Susuz Ortam Referans Elektrotunun Hazırlanması ve Performans Kontrolü

Yukarıda bahsedilen sulu ortam referans elektrotunun hazırlanması ve periyodik olarak kararlılığının ölçülmesi elektrokimyasal çalışmalarda çok önemli olduğu gibi susuz ortam referans elektrotunun kalibrasyonunda çok önemlidir. Bunun başlıca sebebi elektrot reaksiyonlarında elektrot potansiyelindeki değişim deneyin devamına olan etkisidir.

Referans elektrotların kalibrasyonu elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmelerde deneyin tekrarlanabilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden periyodik olarak en azından ayda bir, ferrosen gibi tersinir ve pik potansiyelleri arasındaki farkı belli olan bir redoks prob kullanılarak pik potansiyelindeki kayma belirlenmelidir. Bundan dolayı çalışmalarda Ag/Ag⁺ referans elektrotu kullanılarak CV tekniği ile ferrosen maddesinin anot potansiyeli (E_{pa}) ile katot potansiyeli (E_{pc}) arasındaki fark ölçülmüştür. Bu fark teorik olarak 59 mV'tur ve deneysel çalışmalarda optimum değeri yaklaşık 65-80 mV aralığındadır. Fakat deneysel çalışmalarda 100 mV kadar alınan değerler kabul edilebilirdir. Çalışmada elde edilen değer 82 mV'dur. Elde edilen voltamogram Şekil 3.4'de mevcuttur.



Şekil 3.5. Ag/Ag⁺ referans elektrotunun Ferrosen voltomogramı

Bu fark referans elektrotun kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Referans elektrotun gözenekli membranında kirlilik sebebiyle meydana gelen tıkanmalar, iç çözelti konsantrasyonundaki değişimler, çalışma ortamı çözeltisinin elektrot iç çözeltisine sızması ve benzeri sebeplerden dolayı deneysel sonuçları olumsuz olarak etkileyeceğinden bu işlem ayda bir tekrar edilmiş ve uygun değer çıkmadığı takdirde elektrot ultrasonik banyoda 5-10 dakika bekletilmiştir. Eğer hala kalibrasyon hatalı ise elektrotta sızıntı olduğu kabul edilip değiştirilmiştir.

3.6 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

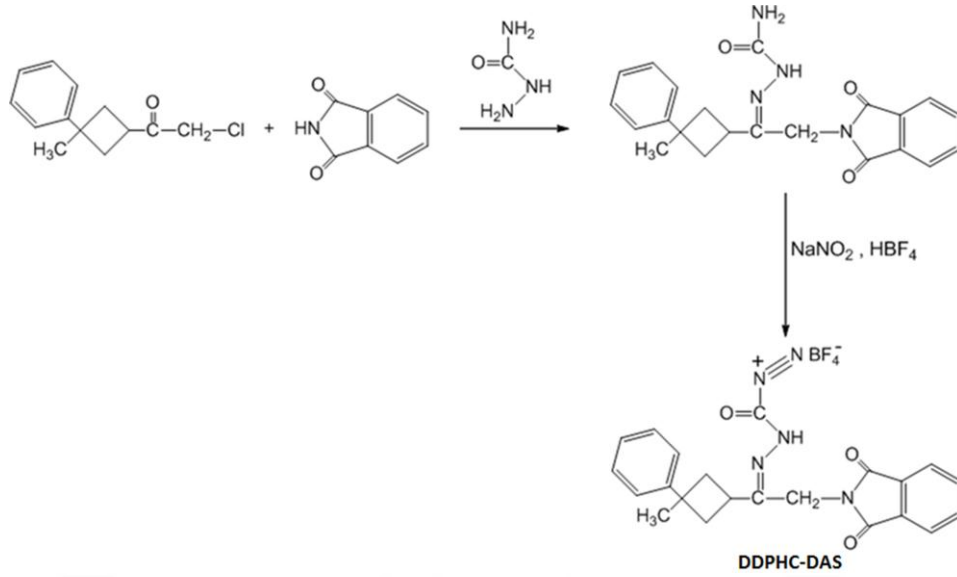
Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrotunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Bunun için GC elektrot önce zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Deneyselerde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1.0 µm, 0.3 µm ve 0.05 µm tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. En son 0.05 µm tanecik boyutuna

sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun olan yüzeyler elde edilmiş olur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Meyve ve sebzelerde özellikle de renkli olanlarında bol miktarda bulunduğu bilinen ve antioksidan ailesinin güçlü bir üyesi olan Apigenin (Api) molekülünün kantitatif olarak tayin edilebilirliğinin ortaya konulmasının amaçlandığı bu tez çalışmasında, Api molekülünün tayini amacıyla DDPHC-DAS olarak kısaltılan ve bir Schiff bazı türevi olan DDPHC molekülünden sentezlenen madde kullanılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinin ağırlıklı olarak CV kullanılarak yapıldığı çalışmada, yine karakterizasyon işlemleri için elektrokimyasal olarak EIS teknikleri kullanılmıştır. Çalışmanın analitik uygulama kısımları SWV tekniği kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada optimum şartlarının belirlenmesi işlemlerine çalışma elektrotlarından başlanmış ve bu amaçla çalışmada kullanılan GC elektrot yanı sıra Platin ve Altın elektrot yüzeyinde modifiye edici olarak kullanılan diazonyum tuzunun elektrokimyasal davranışları da incelenmiştir.

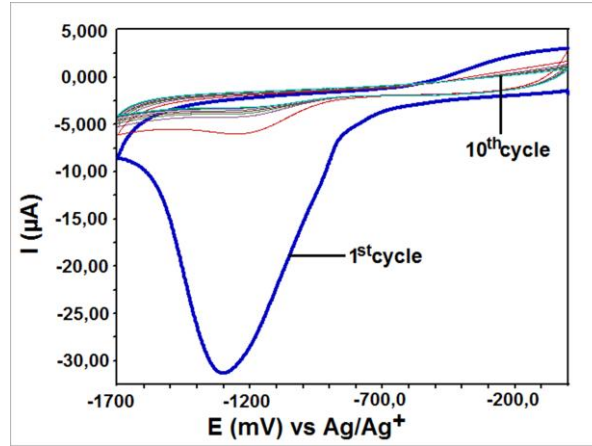
Çalışmada kullanılan DDPHC-DAS molekülü literatüre uygun biçimde (Solak ve ark., 2003; Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu, 2012, MacDonald, 2006) Yılmaz ve ark. (2012) tarafından sentezlenmiş olan ve DDPHC olarak kısaltılan 2-(2-(1,3-dioksa-3,3a-dihidro-1*H*-isoindol-2(7*aH*)-il)-1-(metil3-fenilsiklobütil) dietilen)hidrazin karboksamit molekül kullanılarak sentezlenmiştir. DDPHC-DAS molekülünün sentezine ait mekanizma Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. DDPHC-DAS molekülünün DDPHC molekülünden sentez mekanizması

Çalışmada analitik uygulamalar öncesinde, literatürde bulunmayan ve yeni bir madde olan DDPHC-DAS molekülü elektrokimyasal özellikleri ve davranışları bakımından ayrıntılı bir biçimde incelenmiş ve veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla öncelikle susuz ortamda 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 1 mM DDPHC-DAS çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyine CV tekniği ile 0.00 mV/-1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak DDPHC-DAS molekülü indirgenme ile N₂ grubunun molekül üzerinden ayrılması sonucunda elektrot yüzeyine C-C bağı ile kovalent olarak bağlanmış ve bu sayede modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Burada modifikasyonun gerçekleşmesi için diazonyum indirgenmesi metodu kullanılmıştır. Gerçekleşen diazonyum indirgenmesi modifikasyonuna ait voltamogram Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi DDPHC-DAS molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır. Ancak çalışmada kullanılan molekülün büyük olmasından dolayı modifikasyon işlemi molekülün elektrot yüzeyine daha homojen dağılmış halde bağlanabilmesi ve bu sayede pin hole adı verilen küçük boşlukların kalmaması amacıyla bu tip modifikasyonlarda neredeyse artık klasikleşmiş olarak alınan 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Voltamogramda -1300 mV civarında görülen net pik molekülde bulunan N₂ grubunun indirgenmesine ve buna bağlı olarak molekülün elektrot yüzeyine modifikasyonuna aittir. Voltamogramda indirgenme ve bağlanma piki dışında pikler

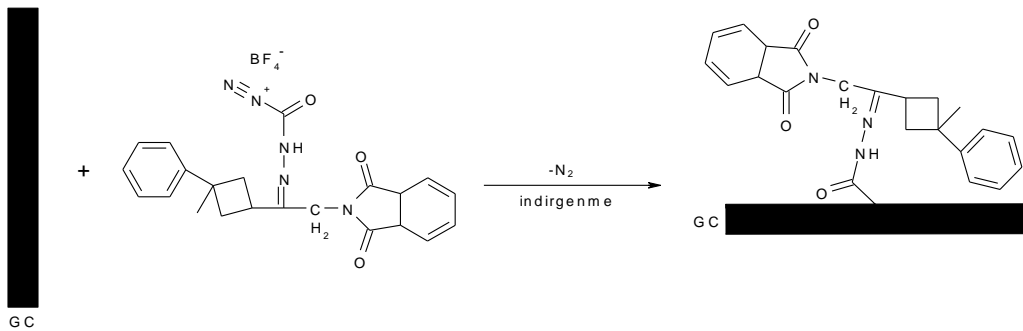
görülmemesi molekülde indirgenebilen veya yükseltgenebilen başka gruplar bulunmadığını göstermektedir.



Şekil 4. 2. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak GC elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı

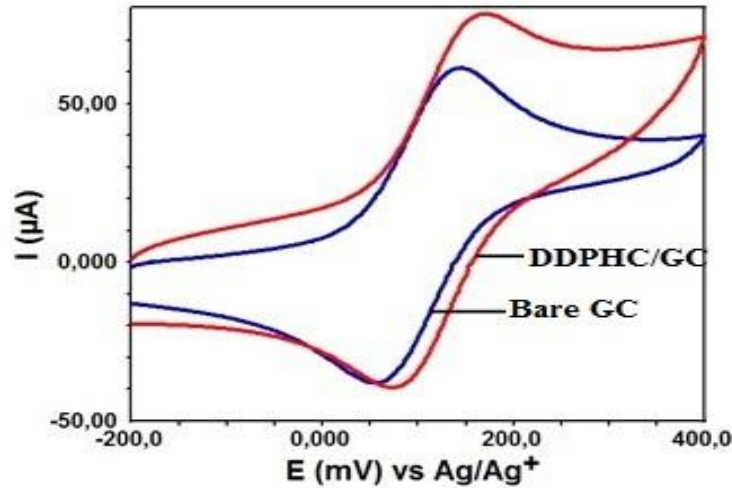
*DDPHC-DAS çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekil 4. 2’de verilen modifikasyon işlemine ait EC mekanizması Şekil 4. 3’te verilmiştir. Verilen bu mekanizma tahmin edilen en yüksek ihtimalli mekanizmadır. Mekanizmanın tam olarak nasıl olduğuna karar verebilmek için daha üst düzey teknikler olan XPS veya Raman ölçümlerinin de alınmış olması gerekir. Ancak analitik uygulama amaçlı olarak yapılan bu çalışmada mekanizma yazmak için nispeten pahalı olan bu tekniklere başvurulmamış eldeki veriler doğrultusunda mekanizma yazılmıştır.



Şekil 4. 3. DDPHC-DAS molekülünün GC elektrot yüzeyine modifikasyon mekanizması

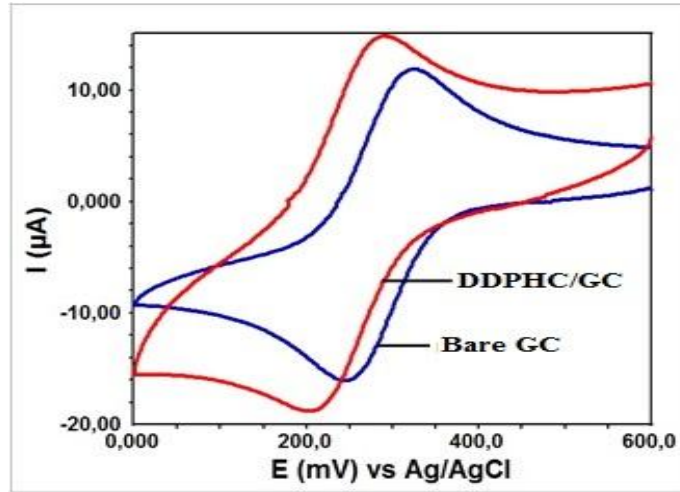
Elektrot yüzeyine DDPHC molekülünün susuz ortamda CV kullanılarak modifikasyonu sonrası karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Bu amaçla yine CV kullanılarak önce susuz ortamda ferrosen redoks prob çözeltisi ile sonra da HCF(III) redoks prob çözeltisi ile sulu ortamda tek döngülü voltamogramlar alınmış ve bu voltamogramlar çıplak GC elektrot yüzeyi için alınmış olan voltamogramlarla karşılaştırılmak suretiyle sonuçlar karşılaştırılmıştır. Burada kullanılan ferrosen çözeltisi tıpkı DDPHC-DAS molekülünde olduğu gibi, 1 mM olacak şekilde 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve voltamogramlar -200 mV ile +400 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmıştır. Üstüste karşılaştırılmış voltamogramdan (Şekil 4.4) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonları önce Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına indirgenmektedir. DDPHC-DAS modifikasyonu ile tamamen kaplanmış olan GC elektrot yüzeyinde ferrosen molekülünün yükseltgenme veya indirgenmesine ait pik çıplak GC yüzeydekine göre çok daha iyi durumdadır. Bu durum DDPHC/GC elektrot yüzeyinin çıplak GC elektrot yüzeyinden daha aktif bir yüzey olduğunu ve sensör elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 4. Çıplak GC ve DDPHC/GC elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında benzer bir işlem de sulu ortamda HCF(III) redoks prob kullanılarak yapılmıştır. Burada amaç, susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp görülmeceğinin belirlenmesidir. Bu amaçla, 1 mM olacak şekilde HCF(III) çözeltisi BR pH 2 tampon çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve bu çözelti içerisine daldırılan çıplak GC ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeylerinin voltamogramları ayrı ayrı alınmıştır. Burada HCF(III) redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemi ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işleminden ayıran en önemli özellik, sulu ortamda yapılmasının yanında çözelti içerisinde Fe^{3+} iyonlarının bulunması ve dolayısıyla öncelikle indirgenmenin gerçekleşmesi için voltamogramın anodik tarama yönünde başlatılmasıdır. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, 1 mM HCF(III) redoks prob çözeltisi ortamında alınan voltamogram, +600 mV ile 0.0 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve tek döngülü olarak alınmıştır. Ferrosen voltamogramına benzer biçimde burada da çıplak GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler ve DDPHC modifiye GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler çok net olarak gözlemlenmiş, ferrosen voltamogramlarında olduğu gibi DDPHC modifiye GC elektrot yüzeyi daha elektroaktif bir yüzeydir. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuçta birbirini desteklemektedir.



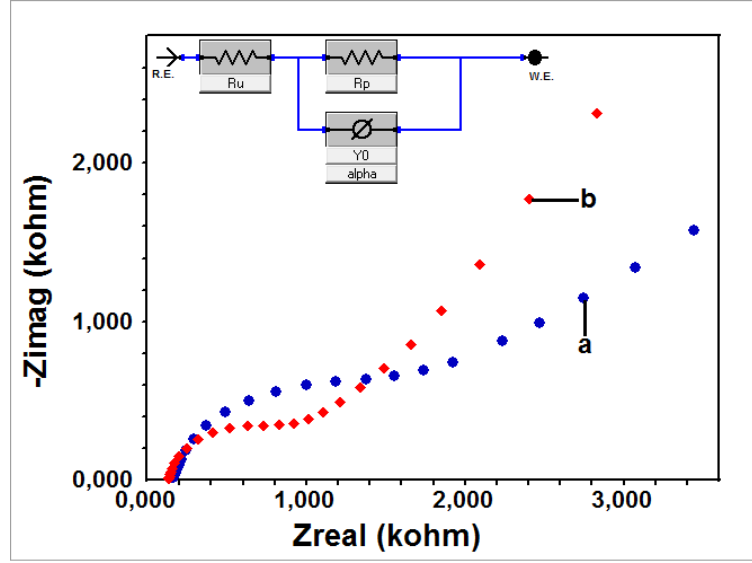
Şekil 4. 5. Çıplak GC ve DDPHC/GC elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak sulu ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

*HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalar teorik olarak Nernst eşitliğine (Eşitlik 1) bağlıdır ve bu eşitliğe uygun olmalıdır. Gerek ferrosen redoks prob kullanılarak ve gerekse HCF(III) redoks prob kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramlardan okunan anodik ve katodik pik potansiyel farklarının Nernst eşitliğine göre 1 elektron transfer mantığıyla 59 mV'dan büyük ve dolayısıyla 118 mV'dan küçük olması gerekir.

$$E=E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{\text{yük.}}}{a_{\text{ind.}}} \quad (4.1)$$

Bu işlemler sonrası çıplak GC elektrot için susuz ve sulu ortamda ΔE_p değerleri sırasıyla 82 mV ve 75 mV olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalarda bu değerler belirli aralıklarla kontrol edilmiş ve elektrotların daima kararlı olması sağlanmıştır. CV kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri sonrası yine elektrokimyasal bir teknik olan EIS tekniği kullanılarak da yüzey karakterizasyonları yapılmış ve CV ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri ile ne ölçüde örtüştüğü incelenmiştir. Burada beklenen hem CV hem de EIS tekniği ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinin birbirlerini destekleyen sonuçlar vermesidir. EIS tekniği ile yapılan işlemlerden elde edilen eğriler Nyquist eğrileri olarak adlandırılırlar. Bu eğrilerin genel görünüşüne bakılarak yüzeyde bulunan molekülün elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiği diğer bir ifade ile elektron aktarımına ne derece izin verdiği yorumlanabilir. Bu amaçla HCF(II) ve HCF(III) çözeltileri 1:1 oranında 1 mM olacak şekilde 100 mM KCl destek elektrolit çözeltisi içerisinde karışım olarak hazırlanmışlardır. Hem çıplak GC elektrot hem de DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeylerinde 0.01 Hz ile 100.000 Hz frekans aralığında ve yaklaşık 10 mV kadar potansiyel altında impedans ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist eğrileri üst üste çakıştırılmıştır (Şekil 4.6).



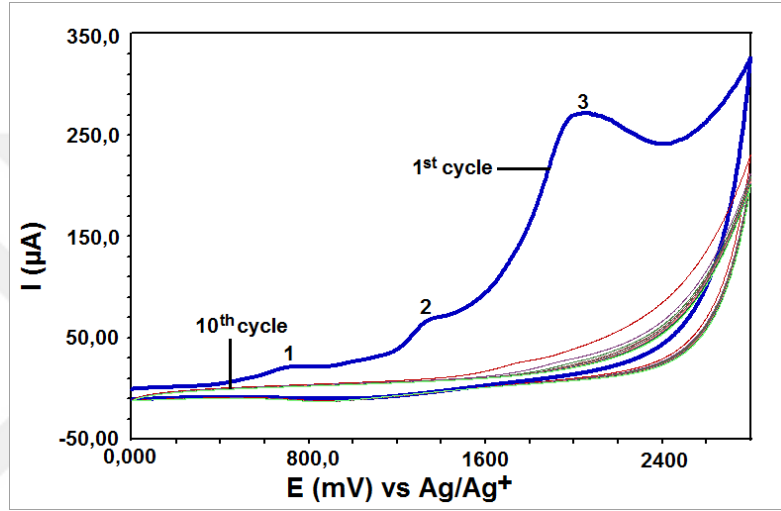
Şekil 4. 6. (b) GC yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak (a) GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.

*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekil 4.6 incelendiğinde DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyinin çıplak GC elektrot yüzeyine göre çok daha az direnç göstererek elektron aktarımına izin verdiği görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarım dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Öyle ki, burada yarım daire ne kadar büyük ise yüzey elektron aktarımına o derece direnç gösteriyor demektir. Çıplak yüzey ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyi için alınan impedans ölçümlerinin hem ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınan yüzey karakterizasyon voltamogramları ile hem de HCF(III) kullanılarak sulu ortamda alınan yüzey voltamogramları ile uyumlu olduğu ve sonuçların birbirleri ile örtüştüğü görülmektedir.

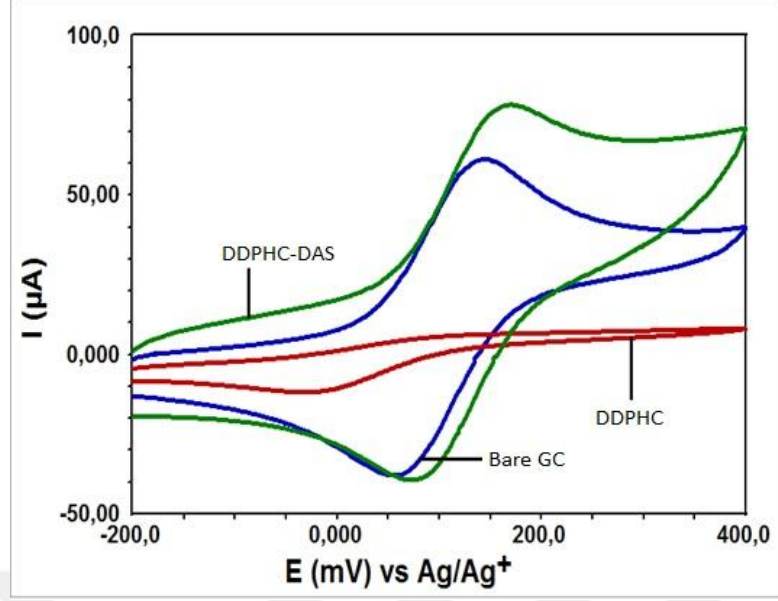
Aşağıda, diazonyum tuzu kullanılması durumunun sadece DDPHC molekülünün kullanılması durumuna göre üstünlüğünü görmek için bir takım modifikasyon ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları yüzey karakterizasyonları açısından karşılaştırılabilmesi için DDPHC-DAS modifiye yüzey için yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir. Şekil 4.7, 8, 9 ve 10'da sırasıyla GC yüzeyine susuz ortamda DDPHC modifikasyonu, ferrosen voltamogramları, HCF(III) voltamogramları ve impedans görüntülerinin

çakıştırılmış şekilleri verilmiştir. DDPHC molekülü alkol oksidasyon yöntemi ile elektrot yüzeyine modifiye olmaktadır. Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmalar dikkate alındığında değişik türlerin tayininde kullanılabilmesi muhtemeldir. Ancak yüzey voltamogramlarının çakıştırılmış görüntülerinden de açıkça anlaşılmaktadır ki DDPHC-DAS modifiye yüzeyi çıplak GC yüzeyine göre dahi daha elektroaktif bir yüzeydir ve çok daha rahat bir biçimde sensör elektrot olarak kullanılabilir.



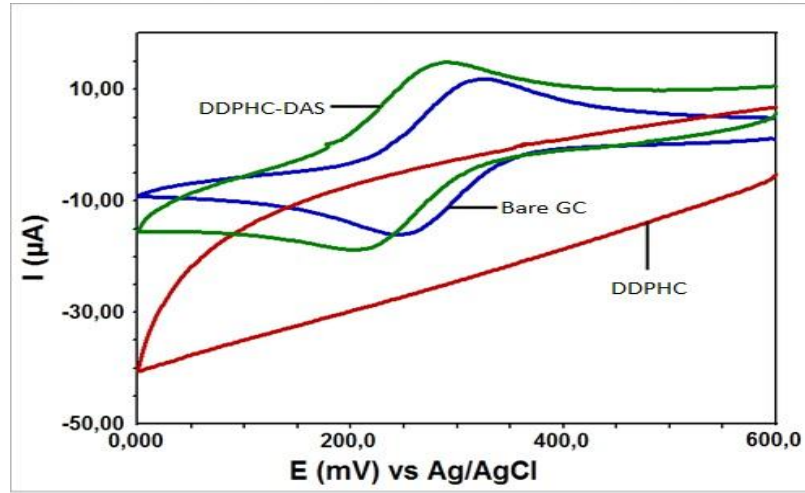
Şekil 4. 7. 1 mM DDPHC* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile +2600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak GC elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı

*DDPHC çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



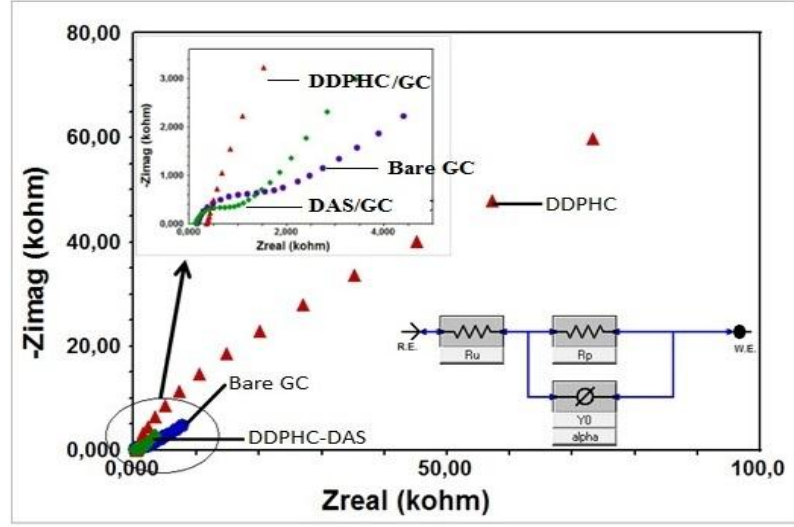
Şekil 4. 8. Çıplak GC, DDPHC ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek dögülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

*Ferrosen redoks prob çözeltisi $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$ (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 9. Çıplak GC, DDPHC ve DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek dögülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

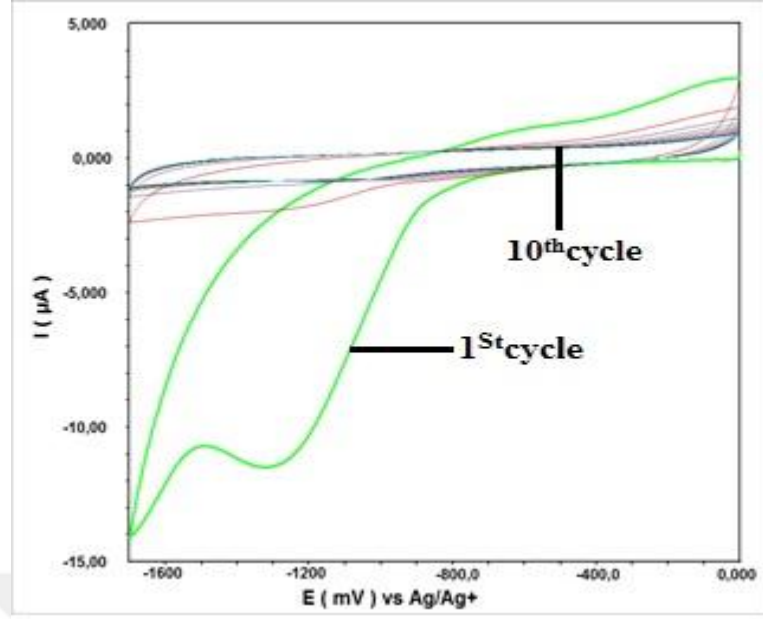
**HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 10. GC yüzeyine DDPHC ve DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.

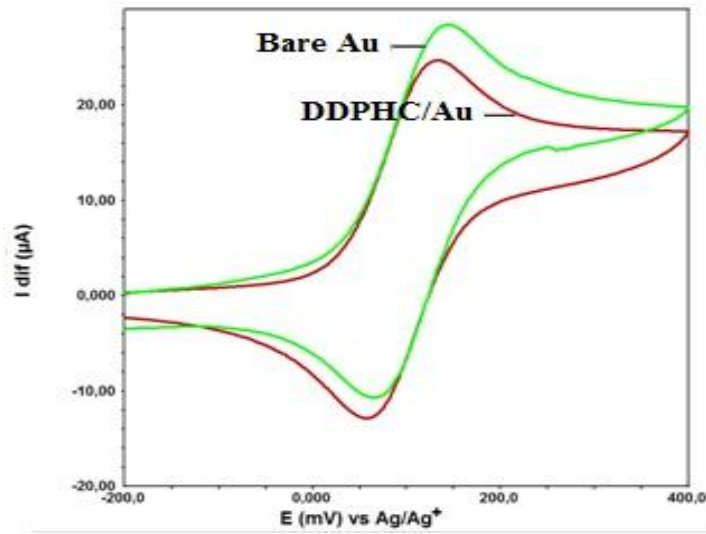
*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Çıkış maddesi ile diazonyum tuzu arasında elektrokimyasal modifikasyon ve karakterizasyonların farkının ortaya koyulmasından sonra DDPHC-DAS molekülünün Au (Şekil 4.11, 12, 13) ve Pt (Şekil 4.14, 15, 16) çalışma elektrotları yüzeylerindeki davranışları da incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında Au ve Pt yüzeyinde de GC yüzeyindeki kadar olmasa da GC yüzeyi için yapılan şartlarda modifikasyonların gerçekleştiği ancak GC yüzeyi kadar çıplak yüzeylere göre daha iyi sonuçlar vermediği ama yine de yüzey karakterizasyon işlemlerine göre modifiye yüzeylerin elektroaktif olduğu belirlenmiştir. Burada GC ile yapılacak olan analitik tayine yönelik çalışmaların Au ve Pt yüzeylerinde de denenmesi gerektiği açıktır. Öyle de yapılmıştır. Şekil 4.20 ve 4.21’de alınan SWV ve DPV voltamogramları DDPHC-DAS molekülün GC, Pt ve Au elektrot yüzeylerinde modifikasyonları sonrasında Api çözeltisi içerisinde alınmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir, ancak görülmüştür ki DDPHC-DAS modifiye Au ve Pt yüzeyleri gerek SWV ve gerekse DPV teknikleri kullanılarak alınan voltamogramlara göre Api için istenilen cevabı vermemiş ve sensör elektrot özelliği göstermemiştir. Bu nedenle çalışmada sadece DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyi kullanılmıştır.



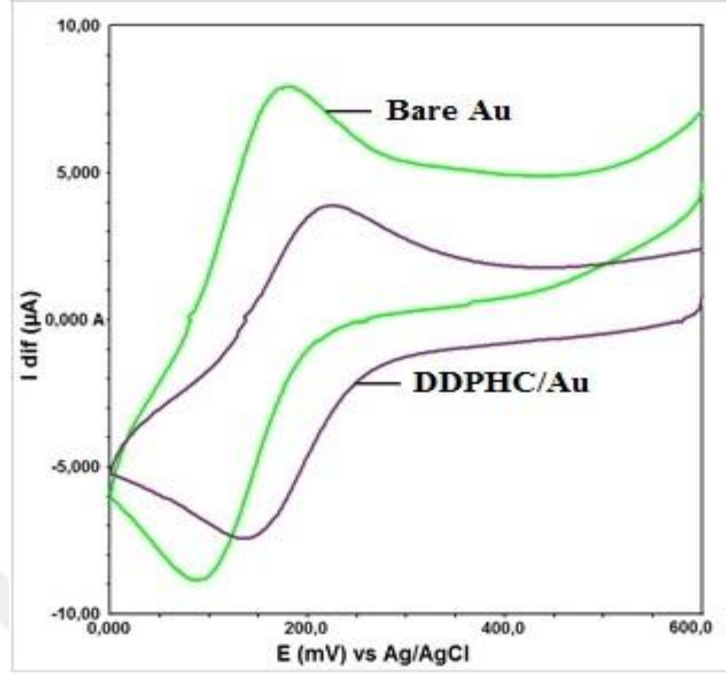
Şekil 4. 11. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak Au elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı

*DDPHC-DAS çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



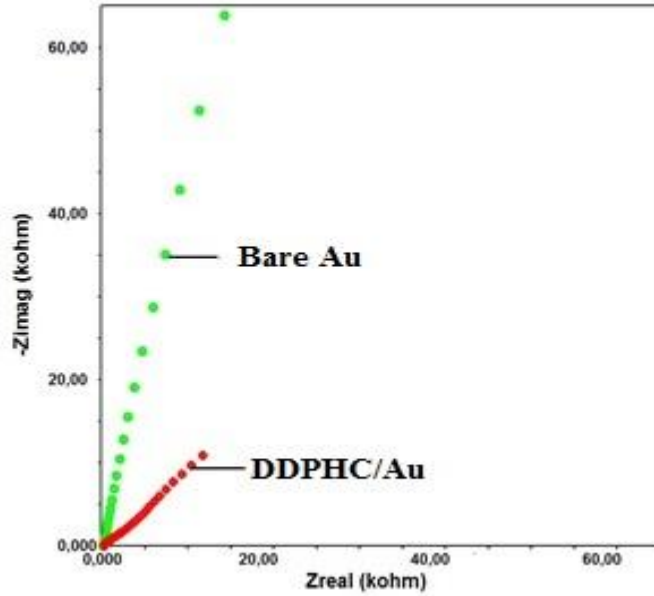
Şekil 4. 12. Çıplak Au ve DDPHC/Au elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



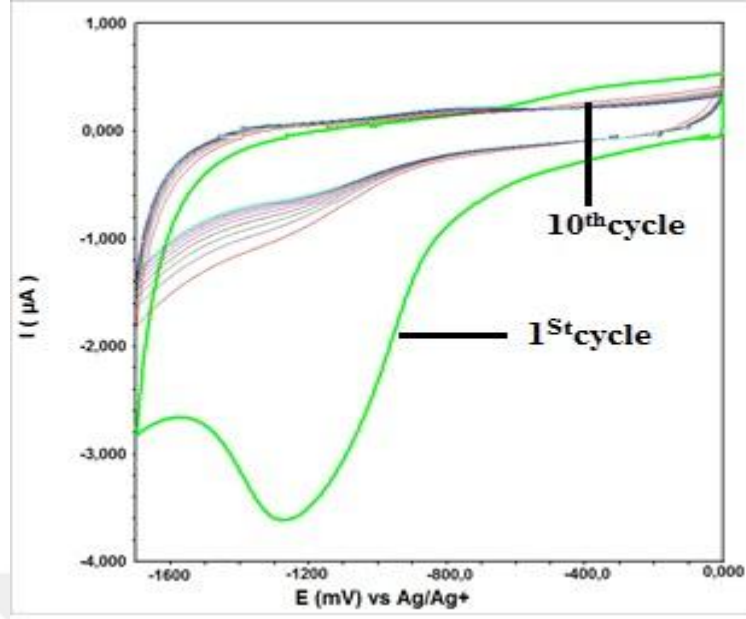
Şekil 4. 13. Çıplak Au ve DDPHC/Au elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak sulu ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

**HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



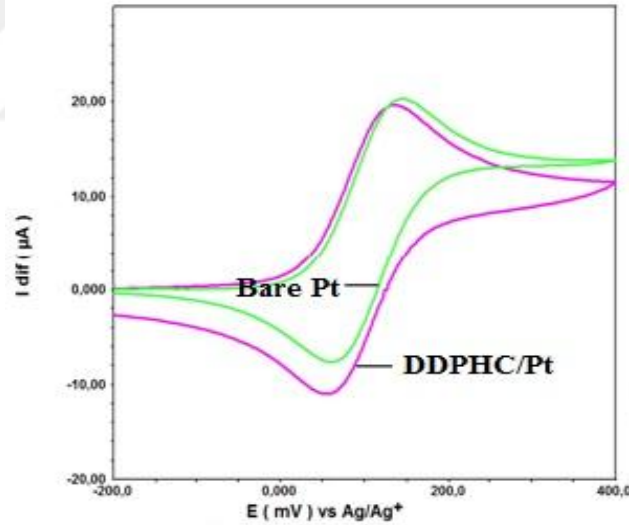
Şekil 4. 14. Au yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında

*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



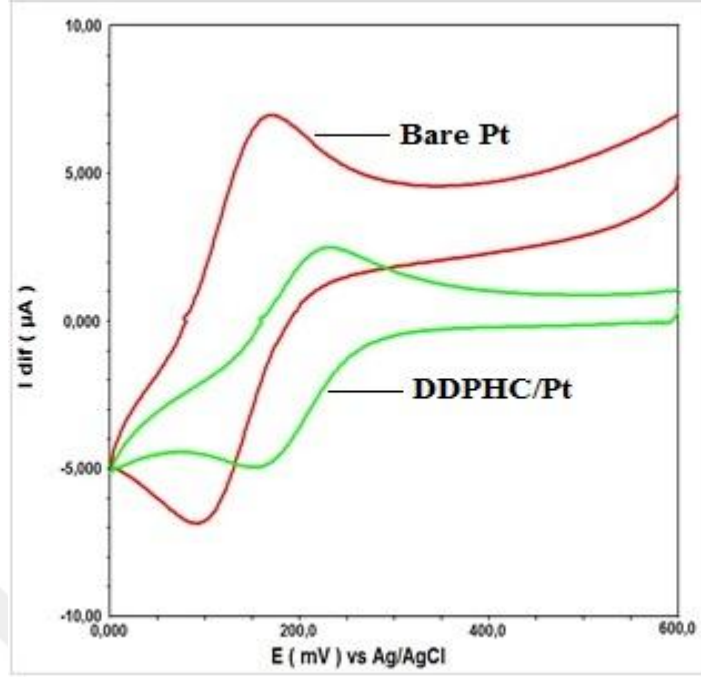
Şekil 4. 15. 1 mM DDPHC-DAS* çözeltisi kullanılarak 0.00 mV ile -1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 10 döngülü olarak Pt elektrot yüzeyinde alınan modifikasyon voltamogramı

*DDPHC-DAS çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



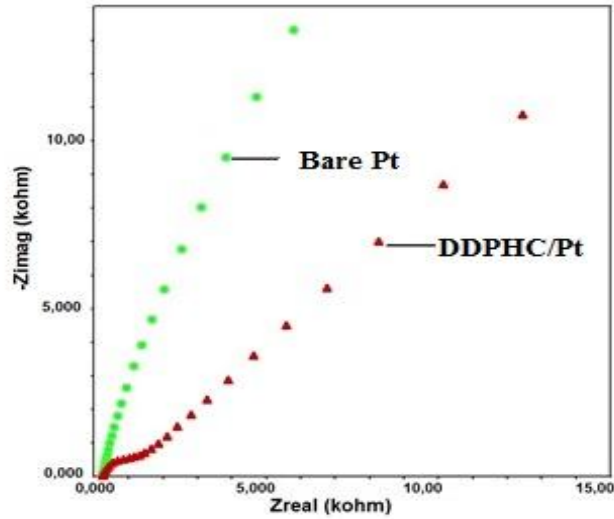
Şekil 4. 16. Çıplak Pt ve DDPHC/Pt elektrot yüzeyleri için ferrosen* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 17. Çıplak Pt ve DDPHC/Pt elektrot yüzeyleri için HCF(III)* redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınmış olan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.00 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında.

**HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4. 18. Pt yüzeyine DDPHC-DAS modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.

*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

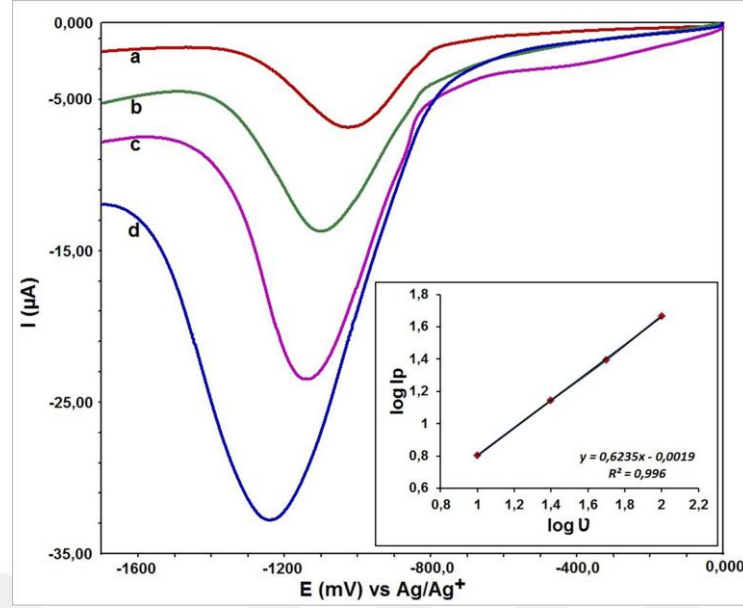
Voltametik çalışmalar Nernst eşitliğine uygun olmak kaydıyla üç temel denklem üzerine oturur. Bu denklemler sırasıyla Eşitlik 4. 2, 3 ve 4’de verilen İlkoviç, Randles-Sevcik ve Cottrell eşitlikleridir.

$$I_d = k \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_r^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c \quad (4.2)$$

$$I_p = 268600 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \cdot \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (4.4)$$

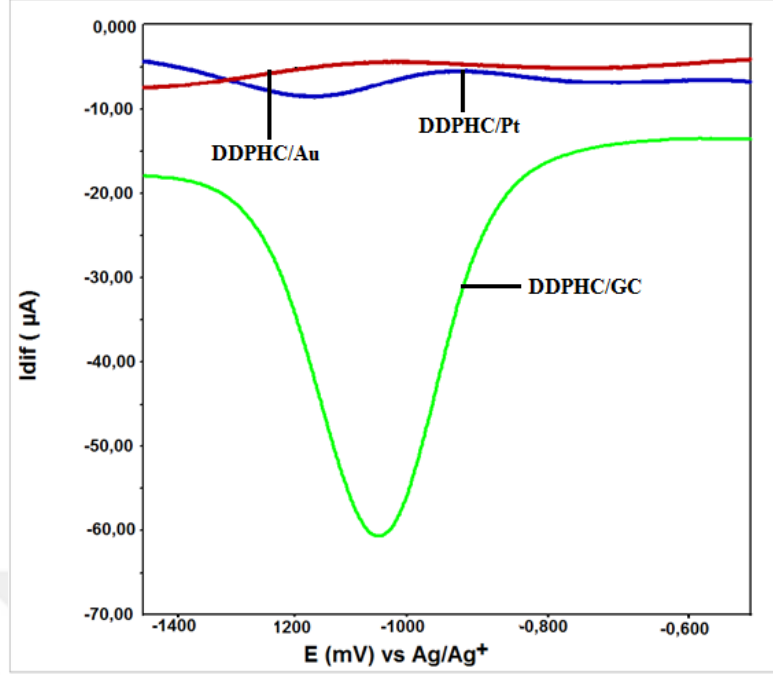
Burada verilen ilk eşitlik olan İlkoviç (4.2) eşitliği polarografik çalışmalar için kullanılır ve damlayan civa çalışma elektrotu olmak üzere difüzyon akımı ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Randles-Sevcik (4.3) ve Cottrell (4.4) eşitlikleri ise daha çok voltametik çalışmalarda kullanılırlar ve pik akımlarının hem tarama hızı karekökü hem de konsantrasyonla olan doğrusal ilişkilerini gösterirler. Şekil 4.19’da verilen üst üste çakıştırılmış voltamogramlar, DDPHC-DAS molekülünün çözelti içerisinde GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanması ile difüzyon kontrollü olarak bağlanıp bağlanmadığını göstermektedir. Bu amaçla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100 V s⁻¹) yapılan modifikasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramları üst üste çakıştırılmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Randles eşitliğine göre pik akımları logaritmaları ile tarama hızları logaritmaları arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve eğiminin yaklaşık 0.5 civarında olması DDPHC-DAS molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığını göstermektedir. Bu dönüşümlü voltametri için beklenen ve istenen bir durumdur. Öyle ki, dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalarda maddenin elektrot yüzeyine konveksiyon veya göç yoluyla gitmesi istenmeyen bir durumdur ve burada da gerçekleşmemiştir.



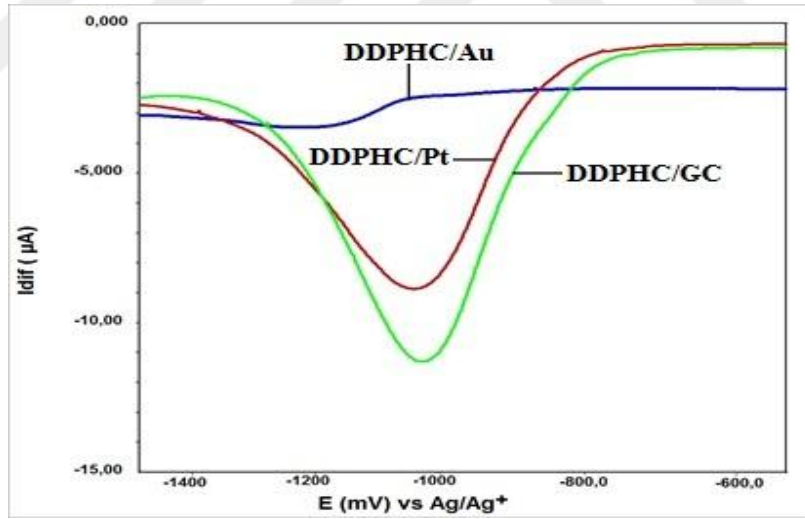
Şekil 4. 19. Modifikasyon olayının difüzyon kontrallü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri. Kullanılan tarama hızları: (a)10, (b) 25, (c) 50 ve (d) 100 mV s⁻¹'dir.

DDPHC-DAS molekülünün elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir. Burada elde edilen DDPHC /GC elektrotun doğal numuneler içerisinde bulunan Api molekülünün kantitatif tayinlerinde kullanılıp kullanılmayacağı standart numuneler kullanılarak incelenmiştir.

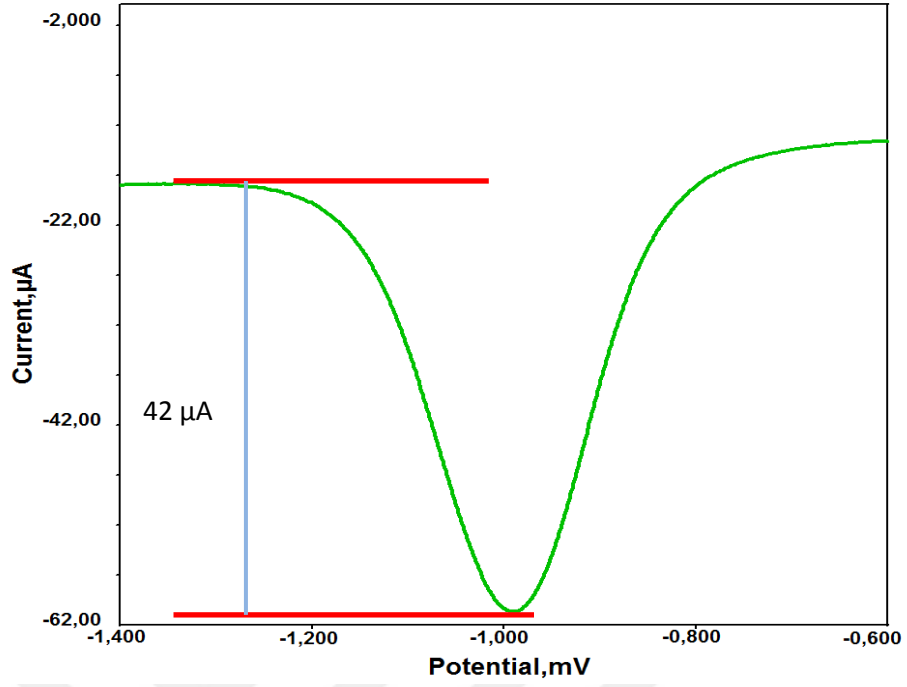
Bu tip çalışmalarda kantitatif amaçlı olarak en yaygın kullanılan iki teknik SWV ve DPV teknikleridir. Öncelikle DDPHC/GC sensör elektrot yüzeyinde ve DDPHC/Pt, DDPHC /Au elektrot yüzeylerinde katı Api'nin 1 mM çözeltisi kullanılarak SWV tekniği ile -1400 mV ile -600 mV aralığında voltamogram alınmış ve bu voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Sonrasında aynı çalışma DPV ile -1600 mV ile -600 mV aralığında yapılmış ve buradan elde edilen voltamogramda Şekil 4.21'de verilmiştir. Her iki şekilde dikkatle incelendiğinde SWV ile alınan voltamogramın DPV ile alınan voltamograma göre çok daha düzgün ve daha geniş bir pik akımı aralığında olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapılan bu ön çalışma sonrası DDPHC-DAS modifiye GC elektrot yüzeyinin Api molekülüne duyarlı olduğu ve bu kantitatif analiz çalışmasının SWV tekniği kullanılarak rahatlıkla yapılabileceği sonucuna varılmıştır.



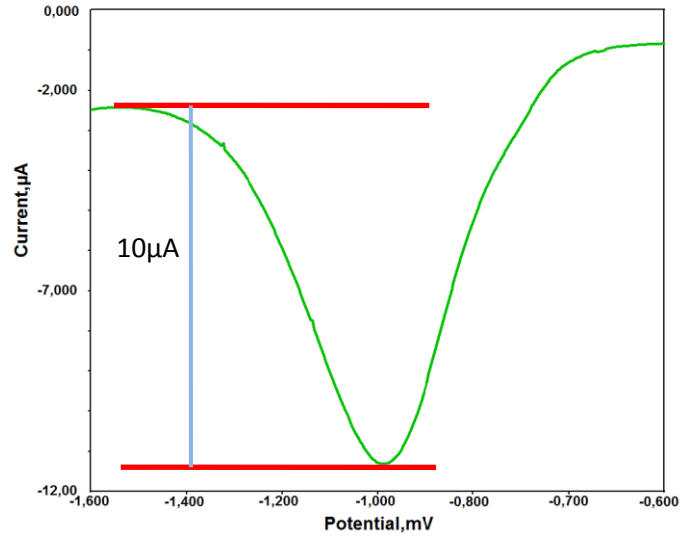
Şekil 4. 20. 1 mM Api çözeltisi ortamında SWV tekniği kullanılarak DDPHC/GC, DDPHC/Pt ve DDPHC/Au yüzeylerinde alınan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü.



Şekil 4. 21. 1 mM Api çözeltisi ortamında DPV tekniği kullanılarak DDPHC/GC, DDPHC/Pt ve DDPHC/Au yüzeylerinde alınan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü.



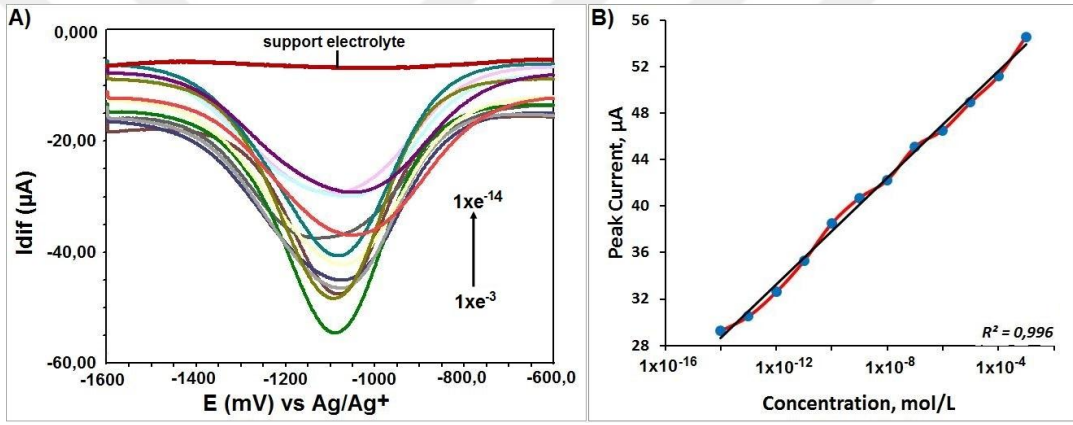
Şekil 4. 22. 1 mM Api çözeltisi ortamında SWV tekniği kullanılarak DDPHC/GC yüzeyinde alınan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü.



Şekil 4. 23. 1 mM Api çözeltisi ortamında DPV tekniği kullanılarak DDPHC/GC yüzeyinde alınan voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü.

Yapılan bu ön çalışmalar sonrasında SWV tekniği ile yapılacak olan çalışmalar sayesinde DDPHC/GC elektrot yüzeyinin Api tayini için sensör elektrot olarak kullanılabilceği belirlenmiştir. Bu aşamada yapılan, 1×10^{-3} M ile 1×10^{-14} M

konsantrasyon aralığında Api çözeltilerinin 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektroliti içerisinde hazırlanması ve bu çözeltiler kullanılarak SWV tekniği ile voltamogramlar alınmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.24 a'da verilmiştir. Voltamogramlardan farklı konsantrasyonlar için okunan pik akımları ile konsantrasyonlar arasında kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 4.24 b). Şekil 4.24 b'de verilen kalibrasyon grafiği kullanılarak doğal numunelerde bulunan Api tayini çok rahat bir biçimde yapılabilecektir. Makale yazılması noktasında devam eden çalışmanın bundan sonraki aşamasında doğal numuneler üzerinde analitik tayinler yapılmaya çalışılacaktır.



Şekil 4. 24. A) DDPHC/GC elektrot yüzeyinde 1×10^{-3} M ile 1×10^{-14} M Api çözeltileri kullanılarak SWV tekniği ile alınan voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri ve B) pik akımları ile konsantrasyonlar arasında çizilen kalibrasyon grafiği.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmada özellikle renkli meyve ve sebzelerde bulunan Api molekülünün kantitatif analizi için yeni bir kimyasal sensör elektrot geliştirilmesi hedeflenmiş ve bu amaçla kullanılan DDPHC modifiye sensör elektrot amaçlar doğrultusunda başarılı bir biçimde kullanılmıştır. Doğal numunelerde bulunan antioksidan türlerin (ki Apigenin bu grubun önemli bir üyesidir) kantitatif olarak belirlenebilmesi diğer tüm kimyasal analizlerde olduğu gibi elektroanalitik kimya alanında da oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada da oldukça düşük bir sınırdaki standart çözeltiler kullanılarak analizler yapılabilmiş ve kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çalışma bu yönüyle hem literatüre bir katkı sağlayacak hem de rutin olarak yapılacak Apigenin molekülünün kantitatif analizi konusunda kolaylık sağlayacak niteliktedir. Elektroanalitik olarak yapılan analizlerin sonuçlarının son derece güvenilir olması yapılan bu çalışmanın diğer bir artısı olarak değerlendirilmelidir. Çalışmadan elde edilen veriler kullanılarak yazılacak olan makalelerin literatüre kazandırılması ülkenin bilimsel değerlerine katkı sağlayacak niteliktedir. Elde edilen sensör elektrot sayesinde doğal numunelerde bulunan Apinin kolaylıkla kantitatif olarak tayin edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adams R. N.**, 1958, Carbon Paste Electrodes, *Analytical Chemistry*, 30(9), 1576-1576.
- Adrian M. G., Nelio R. V., Nancy F., Gustavo A. R., Héctor F., María A. Z.**, 2014 , Development of an electrochemical sensor for the determination of the flavonoid luteolin in peanut hull samples, *Microchemical Journal* 115, 100–105
- Agnieszka J.**, 1999, Modified electrode surfaces for catalytic reduction of carbon dioxide, *Analytica Chimica Acta*, 396, 1-12
- Ardila J. A., Elen R. S., Romeu C. R. F., Orlando F.-F.**, 2013, Square-wave voltammetric determination of bezafibrate in pharmaceutical formulations using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 103, 201-206.
- Bard A.J. and Faulkner L.R.**, 2001, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons Ltd.*, p. 864, New York.
- Behzad L. M., Bagher M. G.** , 2013, Differential pulse voltammetric determination of metformin using copper-loaded activated charcoal modified electrode, *Analytical Biochemistry*, 438, 53-60
- Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J.**, 2005, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, ISBN: 978-0-471-45713-8. 2nd. Edition, p.996
- Begoña B. M., Rosa M. A., Rosa M. J.**, 1995, Electrochemical determination of the loop diuretics piretanide and furosemide in pharmaceutical formulations and urine. *Analytica Chimica Acta*, 305, 332-339.
- Brett A. M. O. and Ghica M. E.**, 2003, Electrochemical Oxidation of Quercetin, *Electroanalysis*, 15, 1745-1750
- Chaudhary, A., Joshi, S.C., Singh, RV.**, 2007, Investigations on new revolutionary plant growth regulators and fertility inhibitors tetraazamacrocyclic complexes of lead(II), *Main Group Metal Chemistry*, 30, 157-176.
- Chen L. J., Ming F. M., Li G. X.**, 2009, Co(II) Schiff base complexes on silica by sol-gel method as heterogeneous catalysts for oxidative carbonylation of aniline, *Catalysis Communication*, 10, 981-985.
- Cozzi P. G.**, 2004, Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspect, *Chemical Society Review*, 33, 410–421
- Demir Mülazımoğlu A. and Mülazımoğlu İ. E.**, 2012, Investigation of Sensitivity Against Different Flavonoid Derivatives of Aminophenyl-Modified Glassy Carbon Sensor Electrode and Antioxidant Activities, *Food Analytical Methods*, 5, 1419-1426

Dryhurst G. and McAllister D.L., 1984. Carbon Electrodes” in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. P.T. Kissinger and W.R. Heindman (editörler), *Marcel Dekker Inc.*, New York, p.289

Ege S. N., Organic Chemistry Structure and Reactivity, 4. Edition, Houghton.

Eric S. G., Renê O. C.,2013, Flavonoid electrochemistry: a review on the electroanalytical applications, *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 3, 1-23

Firmin J. L., Wilson K. E., Rossen L. and Jhonston A. W. B., 1986, Flavonoid activation of nodulation genes in Rhizobium reversed by other compounds present in plants, *Nature*, 324, 90-92

Gang S., 1991, Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators, Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City.

Garcia L. L. C., Soares L. C., Oliveira G. G., Orlando F., Craig E. B., 2013, Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 306-311.

Gülsüm T. Y., 2013, Flavonoidlerin Kanser Hücrelerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü

He J. B., Jin G. P., Chen Q. Z., Wang Y., 2007, A quercetin-modified biosensor for amperometric determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 337-343

Ha S. K, Lee P., Park A. J., Oh R. H, Lee S. Y., Park J., Ryu H.J., Lee R. K., Kim S., 2015, Apigenin inhibits the production of NO and PGE2 in microglia and inhibits neuronal cell death in a middle cerebral artery occlusion-induced focal ischemia mice model, *Neurochemistry International*, 52, 878–886

Hughes, E. D., Ingold, C. K., and Ridd, J. H., 1958, Nitrosation, diazotisation, and deamination. Part I. Principles, background, and method for the kinetic study of diazotisation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1958, 58-65

İsbir A. A.,2007, Bazı Dibenzo-bis-imino Podandların Camsı Karbon ve Modifiye Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Jain R., Yadav R. K., 2012, Voltammetric behavior of sedative drug midazolam at glassy carbon electrode in solubilized systems, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2, 123-129.

Jian L., Tingting L., Sulan C., Xin W., Lei L. and Yongmei W., 2006, Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1888-1896.

- Jarczewska M., Kierzkowska E., Ziolkowski R., Łukasz G., Malinowska E.,** 2015, Electrochemical oligonucleotide-based biosensor for the determination of lead ion, *Bioelectrochemistry*, 101, 35-41.
- Javanbakht, M., Badiei, A., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Hasheminasab A. and Abdouss M.,** 2007, Use of Organofunctionalized Nanoporous Silica Gel to Improve the Lifetime of Carbon Paste Electrode for Determination of Copper(II) Ions, *Analytical Chimica Acta*, 601(2), 172-182.
- Karadaş N., Şanlı S., Gumustas M., Ozkan S. A.,** 2012, Voltammetric and RP-LC assay for determination of benidipine HCl, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 66, 116-125
- Karadeniz Ş.,** 2008, Yeni bazı imin grubu içeren benzocrown eterlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 30.
- Komorsky-Lovrić S., Novak I.,** 2013, Abrasive stripping voltammetry of myricetin and dihydromyricetin, *Electrochimica Acta*, 98, 153–156
- Larson R. A.,** 1988, The antioxidants of higher plants, *Photochemistry*, 27, 969-978
- Lin C. M., Chen C. T., Lee H. H., Lin J. K.,** 2002, 1 Prevention of cellular ROS damage by isovitexin and related flavonoids, *Planta Med*, 68(4),365-7.
- Macdonald D. D.,** 2006, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 51, 1376-1388
- Mülazımoğlu, İ.E.,** 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Mülazımoğlu, İ., Özkan, E.,** 2008, NPDAS ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Kuersetin'in Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi*, 25, 201-216.
- Mülazımoğlu Demir A., Mülazımoğlu İ. E, Yılmaz E.,** 2012, Dithiooxamide Modified Glassy Carbon Electrode for the Studies of Non-Aqueous Media: Electrochemical Behaviors of Quercetin on the Electrode Surface, *Sensors*, 12, 3916-3928;
- Noureen A., Fatima T., Mirza B.,** 2013, Synthesis characterization, biological evaluation and QSAR of some Schiff base esters: Promising new antitumor, antioxidant and antiinflammatory agents, *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 26, 113-123
- Oana M. P., Victor C. D.,** 2013, On the adsorption and electrochemical oxidation of flavones apigenin and acacetin at a glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 708, 108–115
- Özcan, E. Ve Dölen, E.,** Anorganik Kimya laboratuvarı, I.Cilt, İstanbul,1976.

- Ortiz B., Saby C., Chamagne G. Y., Belanger D.**, 1998, Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, 75-81
- Paşa, S.** 2010, Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Peters N. K., Frost J. W. and Long S. R.**, 1986, A plant flavone, luteolin, induces expression of Rhizobium meliloti nodulation genes, *Science*, 233, 977-80
- Pinson J. and Podvorica F.**, 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, The Royal Society of Chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 429-439
- Pfeiffer P., Hesso T., Pfitzner H., School W. and Thielert H.**, 1937, Innere Komplexalze der Aldimin und Azzoreihe, 149, 217-296
- Prakash CR., Raja S., Saravanan G.**, 2012, Design and synthesis of 4-(1-(4-cholorobenzyl)-2,3-dioxoindolin-5-yl)-1-(4-substituted/unsubstituted benzylidene) semicarbazide: Novel agents with analgesic, anti-inflammatory and ulcerogenic properties, *Chinese Chemical Letters*. 23, 541-544
- Pratt D. E. and Hudson B. J. F.**, 1990, Food Antioxidants, *Elsevier*, London, 171-191
- Ray Sahelian**, 2015, M.D Apigenin flavonoid health benefit and research Use in cancer and leukemia, <http://www.raysahelian.com/apigenin.html>, [Ziyaret Tarihi: 11 Şubat 2016]
- Ricardo F. B., Romeu C. R.-F., Sonia R. B., Bocchi N.**, 2014, DPV and SWV Determination of Estrone Using a Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis*, 26, 1588-1597.
- Sarapuu A., Vaik K., Schiffrin D. J. and Tammeveski K.**, 2003, Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 23-29
- Schiff H.**, 1869, Untersuchungen Über Salicinderivate, *Analytical Chemistary*, 150-197
- Shirinzadeh H., Yılmaz D. A., Gumustas M., Suzen S., Ozden, S., Ozkan S. A.**, 2010, Electrochemical Behavior of Indole-3-Carboxaldehyde Isonicotinoyl Hydrazones: Discussion on Possible Biological Behavior, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 13, 619-627
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J.**, 1996, Fundamentals of Analytical Chemistry, Sounders Collage Publishing, Orlando, Florida.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A.**, 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri (Çev., E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), *Bilim Yayıncılık*, Ankara.

Smith D. A. and Bank S. W., 1986, Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity Relationship, Alan R. Liss Inc, New York

Sondhi , S.M., Arya, S., Kumar, N., Roy, P., 2012, Synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of some mono-and bis-Schiff bases, *Medicinal Chemistry Research*, 21, 3620-3628

Solak A. O., Ranganathan S., Itoh T., McCreery R. L., 2002, A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (8), 43

Solak A. O., Eichorst L. R., Clark W. J., McCreery R. L., 2003, Modified Carbon Surfaces as “Organic Electrodes” That Exhibit Conductance Switching, *Anal. Chem.*, 75(2), 296-305

Vasilescua I., Sandra A., Eremiaa V., Camelia A., Radoib A., Litescua S. C., Radua G. L., 2015, Determination of the antiradical properties of olive oils using an electrochemical method based on DPPH radical, *Food Chemistry*, 166, 324-329.

Vanco, J., Svajlenova, O., Racanska, E., Muselik, J., Valentova, J., 2004, Antiradical activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxaninduced diabetes, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18, 155-161

Vyas K.M., Jadeja R.N., Gupta V. K., Surati K.R., 2011, Synthesis, characterization and crystal structure of some bidentate heterocyclic Schiff base ligands of 4-toluoyl pyrazolones and its mononuclear Cu(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 990, 110-120.

Wang, J., 2000, Analytical Electrochemistry, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication, 223 s, New York.

Yilmaz B., Saracoglu H., Caliskan N., Yilmaz I., Cukurovali A., 2012, X-Ray Diffraction and Theoretical Approach to the Molecular Structure of (E)-2-(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-1-(3-phenyl-3-methylcyclobutyl)ethylidene)hydrazine carboxamide, *Journal of Chemical Crystallography*, 42(8), 897-904

Zaat S. A. J., Wijffelman C. A., Spaink H. P., Van Brussel A. A. N., Okker R. J. H. and Lugtenberg B. J. J., 1987, Induction of the nodA promoter of *Rhizobium leguminosarum* Sym plasmid pRL1JI by plant flavanones and flavones, *Journal of Bacteriology*, 169, 198-204

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hacı Hasan ÇELİK

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Şarkikaraağaç, 11.02.1984

Telefon : 05438040029

e-mail : hacihasançelik@gmail.com

EĞİTİM

Derece Adı, İlçe, İl Bitirme Yılı

Lise : Mimar Sinan Anadolu Öğretmen Lisesi /Kayseri , 2001

Üniversite : Necmettin Erbakan Üniversitesi A.K Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü,
2013.

Yüksek Lisans : -

Doktora : -

İŞ DENEYİMLERİ

YABANCI DİLLER: İngilizce