



**T. C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

(Z)-1-(3-MESİTİL-3- METİLSİKLOBUTİL)-2-(PİPERİDİN-1-İL)ETANON OKSİM SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YOUSRA ALTAYEB

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2022

Her Hakkı saklıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

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.

Yousra ALTAYEB

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

(Z)-1-(3-MESİTİL-3- METİLSİKLOBUTİL)-2-(PİPERİDİN-1-İL) ETANON OKSİM SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yousra ALTAYEB

Necmettin Erbakan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ecir YILMAZ

Oksimler, olağandışı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip elektronca zengin donör merkezleri nedeniyle kayda değer kompleksleştirici ajanlardır ve çeşitli tiplerde koordineli geçiş metal iyonu bileşiklerini oluşturabilirler. Oksijen bazlı bağlar ve bunların geçiş metali kompleksleri potansiyel analitik, fotometrik ve biyometrik ajanlardır. Oksimlerin kimyasal özellikleri, döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), doğrusal tarama voltajı (LSV) gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Çeşitli elektrotlar (camsı karbon, platin ve altın) kullanıldı ve üç elektrotun yüzeyleri oksim ile modifiye ve kararlılık edilmiştir. Yüzey karakterizasyonları farklı elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksim, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Camsı Karbon Elektrodu, Platin Elektrodu, Altın Elektrodu

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF (Z)-1-(3-MESITYL-3-METHYLCYCLOBUTYL)-2- (PIPERIDINE-1-YL) ETHANONE OXIME

Yousra ALTAYEB

Necmettin Erbakan University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ecir YILMAZ

Oximes are remarkable complexing agents due to their electron-rich donor centers with unusual structural and chemical properties and can form various types of coordinated transition metal ion compounds. Oxygen-based bonds and their transition metal complexes are potential analytical, photometric and biometric agents. The chemical properties of oximes were investigated using electrochemical methods such as cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear scanning voltage (LSV), square wave voltammetry (SWV), and differential pulse voltammetry (DPV). Various electrodes (electrodes) glassy - carbon, platinum and gold) were used and the surfaces of the three electrodes were modified with oxime and their stability was checked. Surface characterizations were performed using different electrochemical, spectroscopic and microscopic techniques.

Keywords: Oxime, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Glassy Carbon Electrode, Platinum Electrode, Gold Electrode

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve desteğini esirgmeden çalışmalarım ile ilgili her türlü adımın planlanması, gerçekleştirilmesi ve sonuçlandırılması esasını öğretip, her aşamada yardımlarını ve bilgi birikimini paylaşarak yol gösteren, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ecir Yılmaz'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde laboratuvarında bulunan cihazların kullanımı konusunda ve sonuçların yorumlanmasında desteğini benden esirmeyen değerli hocam Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na teşekkür ederim.

Özellikle yapmış olduğu yönlendirmeler ile çalışmalarım her zaman katkı sağlamış, azmini ve merakını örnek aldığım kıymetli hocam Prof. Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Prof. Dr. Bedrettin Mercimek hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bana destek veren aileme, arkadaşlarıma ve babama Ahmed Albaqami teşekkür ederim.

Yousra ALTAYEB
2022

İÇİNDEKİLER

Özet	iii
Abstract	iv
Önsöz ve Teşekkür	v
İçindekiler	vi
Simgeler Dizini	x
Şekil ve Çizelgeler Dizini	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Oksimler	1
1.1.1. Oksimler Yapısı	1
1.1.2. Oksimler Sentezi	2
1.2. Elektrokimya	3
1.3. Elektrokimyasal Teknikler	3
1.3.1. Voltametri	5
1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	6
1.3.1.1.1. Tersinir reaksiyonlar	7
1.3.1.1.2. Tersinmez reaksiyonlar	11
1.3.1.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi	12
1.3.1.1.3.1. CE mekanizması	13
1.3.1.1.3.2. EC mekanizması	13
1.3.1.1.3.3. ECE mekanizması	13
1.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	14
1.3.1.3 Kare dalga voltametrisi (SWV)	15
1.3.1.4 Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)	15

1.4.	Voltametik Cihazlar	16
1.4.1.	Voltametricde Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler	17
1.4.2.	Referans Elektrotlar	17
1.4.2.1.	Standart hidrojen elektrot (SHE)	18
1.4.2.2.	Kalomel referans elektrot	18
1.4.2.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	19
1.4.2.4.	Ag/Ag ⁺ referans elektrot	19
1.4.3.	Çalışma Elektrotları	19
1.4.3.1.	Platin, altın ve diğer soy metal (Pd, Rh, Ir) elektrotlar	20
1.4.3.2.	Karbon pasta elektrot	21
1.4.3.3.	Camsı karbon elektrot	22
1.4.4.	Modifiye Elektrotlar	22
1.5.	Modifikasyon Metotları	24
1.5.1.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	24
1.5.2.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	25
1.5.3.	Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu	26
1.6.	Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	28
1.6.1.	Elektrokimyasal yöntemler	28
1.6.1.1.	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği	29
1.6.2.	Spektroskopik yöntemler	30
1.6.3.	Mikroskopik yöntemler	30
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	31
3.	MATERYAL VE METOT	37

3.1.	Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar	37
3.2.	Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması	39
3.3.	Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması	39
3.4.	Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu	40
3.5.	Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları	41
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1.	MMPEO Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu	64
4.1.1.	MMPEO GC Elektrot Yüzeyine Bağlanma Mekanizması	65
4.2.	Karakterizasyon Çalışmaları	66
4.2.1.	CV ile Ferrosen Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	66
4.2.2.	CV ile HCF(III) Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	67
4.2.3.	EIS ile HCF(II/III) Ortamında Karakterizasyon Çalışmaları	69
4.2.4.	SEM Tekniği ile Karakterizasyon Çalışmaları	70
4.3.	Madde Transferinin Difüzyon Kontrollü Olduğunun Test Edilmesi	71
4.4.	Kararlılık Çalışmaları	73
4.5.	Analitik Uygulamalar	78
4.5.1.	Kantitatif Amaçlı Kullanılacak Voltametik Tekniğin Belirlenmesi...	78
4.5.2.	İnkübasyon Zamanının Belirlenmesi	80
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
6.	KAYNAKLAR	85
	ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER DİZİNİ

SHE	Standart hidrojen elektrot
CV	Dönüşümlü voltametri
ASV	Anodik sıyırma voltametri
SWASV	Kare dalga anodik sıyırma voltametri
LSASV	Doğrusal tarama anodik sıyırma voltametri
BE	Bulk elektroliz
E_i	Başlangıç potansiyeli
E_f	Sınır potansiyeli
E_p^k	Katodik pik potansiyeli, V
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, V
Ox	Yükseltgenen tür
e^-	Elektron
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_0	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
I_p	Akım yoğunluğu, A/cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
V	Tarama hızı, V/s
C_0	O_x 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm^3
R	Ultramikro elektrodun yarıçapı
I_p	Akım yoğunluğu, (A/cm ²)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
mV	Milivolt
N	Aktarılan toplam elektron sayısı
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
°C	Derece Santigrat
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma

ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
i_1	İleri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
i_2	Geri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
T_p	Puls genişliği
f	Frekans
ES	Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı
ESW	Her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısıdır
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
I	Akım (amper)
t	Zaman (sn)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
XPS / ESCA	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
IR	Kızıl ötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
CRT Ekranı	Katot ışınları tüpü
Ψ	Yönlenme (Psi)
Δ	Eliptik derece (Delta)
R, R'	Aril veya alkil sübstüenti
DAS	Diazonyum tuzu
HBF_4	Tetrafloroborik asit
HOPG	Pirolitik grafit
MMPEO	(Z)-1-(3-mesitil-3- metilsiklobutil)-2-(piperidin-1-il)etanon oksim
GC	Camsı karbon
SPE	Ekran baskılı elektrot
Pt	Platin elektrot
Au	Altın elektrot

NBu ₄ BF ₄	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
CH ₃ CN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
H ₃ BO ₃	Borik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
CH ₃ COOH	Asetik asit
K ₃ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrisiyanür
K ₄ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrosiyanür
HCF (II)	Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat III

ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Oksimin Yapısı	1
Şekil 1.2.	Oksim molekülünün sentez mekanizması	2
Şekil 1.3.	Elektroanalitik teknikler için sınıflandırma örneği	4
Şekil 1.4.	Üç elektrotlu hücre düzeneği	6
Şekil 1.5.	A)Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametrisi için kullanılan uyarma sinyali B)Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltomogram	14
Şekil 1.6.	Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	15
Şekil 1.7.	Voltametri için potantiyostat	16
Şekil 1.8.	Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları	20
Şekil 1.9.	Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması	22
Şekil 1.10.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu	24
Şekil 1.11.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı	25
Şekil 1.12.	Amin oksidasyonu modifikasyonu	26
Şekil 1.13.	Amin oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı	26
Şekil 1.14.	Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu	27
Şekil 1.15.	Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyon voltomogramı	27
Şekil 1.16.	Ferrosen(susuz ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu	29
Şekil 1.17.	HCF(sulu ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu	30
Şekil 1.18.	EIS ile yüzey karakterizasyonu	31
Şekil 1.19.	Sem ile yüzey karakterizasyonu	32
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan cihazlar	42
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği	43
Şekil 3.3.	Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi,+ 200/+600 mV pot. arl. ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, b) HCF (III) testi, +600/+100 mV pot. arl. ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında	45
Şekil 4.1.	Çalışmada kullanılan ve MMPEO olarak kısaltılan(Z)-1-(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2-(piperidin-1-il)etanon oksim türevi. C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O	48
Şekil 4.2.	MMPEO molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (500 mV/+2700 mV pot. Aralığında , 20 döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	49

- Şekil 4.3.** GC yüzeyine M MPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında) **50**
- Şekil 4.4.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/+100.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında) **51**
- Şekil 4.5.** GC yüzeyine MMPEO 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) **52**
- Şekil 4.6.** Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri (Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400 mV s⁻¹ dir.) **53**
- Şekil 4.7.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **54**
- Şekil 4.8.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **55**
- Şekil 4.9.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **56**
- Şekil 4.10.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **57**
- Şekil 4.11.** GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğ **58**

- Şekil 4.12.** MMPEO molekülünün Au elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (+ 500 mV/+2000 mV pot. Aralığında , 30 döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında) **59**
- Şekil 4.13.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak Au yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında) **60**
- Şekil 4.14.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak Au yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/+100 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında) **61**
- Şekil 4.15.** Au yüzeyine MMPEO 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) **62**
- Şekil 4.16.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **63**
- Şekil 4.17.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **64**
- Şekil 4.18.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **65**
- Şekil 4.19.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **66**
- Şekil 4.20.** Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri **67**

Şekil 4.21.	MMPEO molekülünün Pt elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (0.5 mV/+2500 mV pot. Aralığında , 30 döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	68
Şekil 4.22.	Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak Pt yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	69
Şekil 4.23.	Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak Pt yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+700 mV/+100.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında)	70
Şekil 4.24.	Pt elektrot yüzeyine MMPEO 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)	71
Şekil 4.25.	Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt elektrot yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	72
Şekil 4.26.	Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	73
Şekil 4.27.	Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	74
Şekil 4.28.	Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	75
Şekil 4.29.	Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH ₃ CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	76
Şekil 4.30.	NMR Sonucu	77

1. GİRİŞ

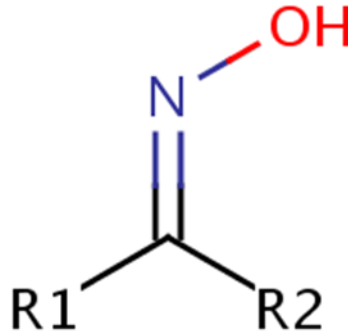
Bu tez çalışmasında, yeni sentezlenen oksimin elektrokimyasal davranışı ilk kez incelenmiştir. Geleneksel olarak kullanılan elektrokimyasal tekniklerin yanı sıra bazı yeni teknikler de bu çalışmada kullanılmıştır. Bu amaçla farklı tipte katı elektrot yüzeyleri (camsı karbon, platin, altın) oksim molekülle modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

1.1. Oksimler

Oksim kelimesi “oksi” ve “imin” olmak üzere iki kısımdan oluşur ve hidroksil grubu (OH) ve azometin grubu (C=N) üzerindeki etkisinden dolayı bu adla anılmıştır. Metal iyonlu oksimler, yüksek biyolojik aktiviteye sahip kararlı kompleksler oluşturmaktadır (Zengin ve ark.2019).

1.1.1. Oksimin Yapısı

$R_2C=NOH$ yapısındaki bileşikler, aldehitlerin veya ketonların hidroksilamin ile kondenzasyonundan türetilir. Aldehitlerden gelen oksimler, aldoksimler olarak ad verilmektedir; ketonlardan gelenlere ketoksimler Aldehitlerden gelen oksimler, aldoksimler olarak ad verilmektedir.

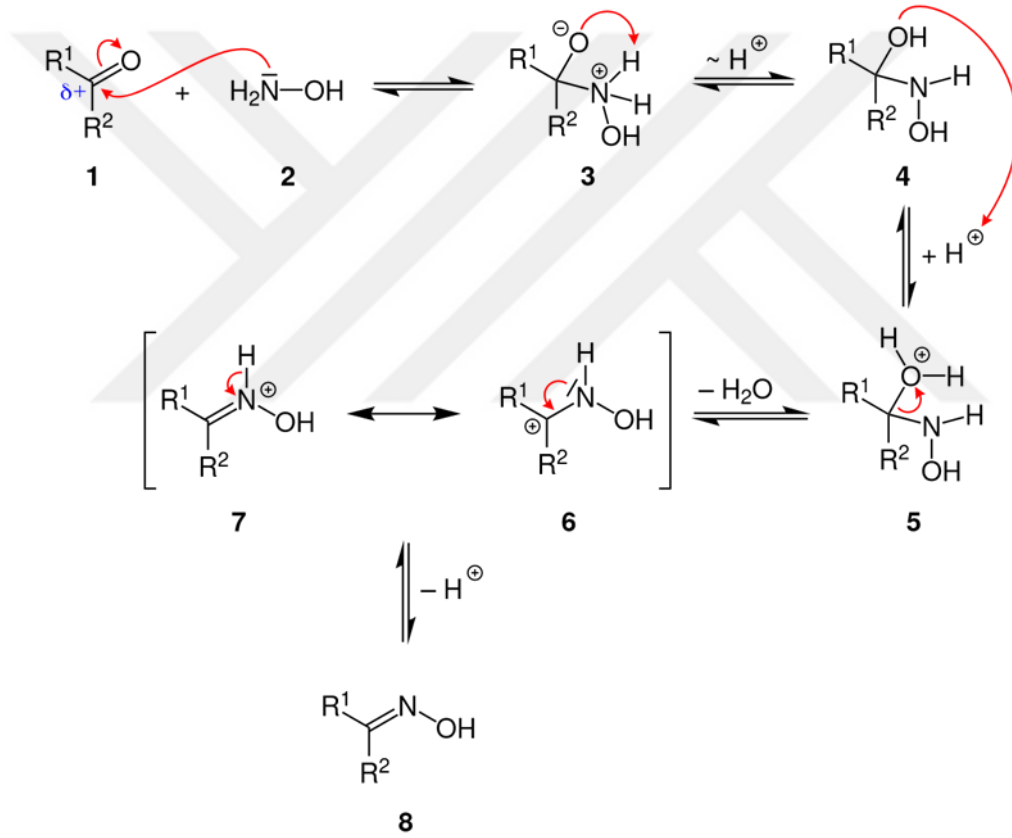


Şekil 1.1.Oksimin Yapısı

Oksimler, olağandışı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip elektronca zengin birkaç verici merkezden dolayı kayda değer kompleksleştirici ajanlardır ve farklı koordinasyon türleri oluşturabilirler. Oksim komplekslerinin kimyasal sentezi ve bunların uygulamaları hakkında geniş bir literatür mevcuttur . Metalik komplekslerin oluşumu için kullanılan çok sayıda organik ligand arasında amino asitler, koordinasyon modu ve metal iyonlarına

bağlanma özellikleri bakımından çok yönlülükleri nedeniyle çok önemli bir ligand ajanlardır. Amino asitler, bireylerde yaşamın devamlılığını sağlayan çeşitli biyokimyasal süreçler için gerekli olan ve potansiyel oksijen ve nitrojen donörü görevi görebilen tüm canlı organizmalarda mevcuttur. Ligandlar da. Biyolojik koşullar altında, amino asitler, karboksil ve amino donör atomları aracılığıyla geçiş metal iyonlarına bağlanır, böylece termodinamik olarak kararlı beş üyeli bir şelat halkası oluşturur . Amino asit biyolojik olarak aktif metal ile kompleks yapar (Öztoprak ve ark. 2020).

1.1.2. Oksimin Sentezi



Şekil 1.2. Oksim molekülünün sentez mekanizması

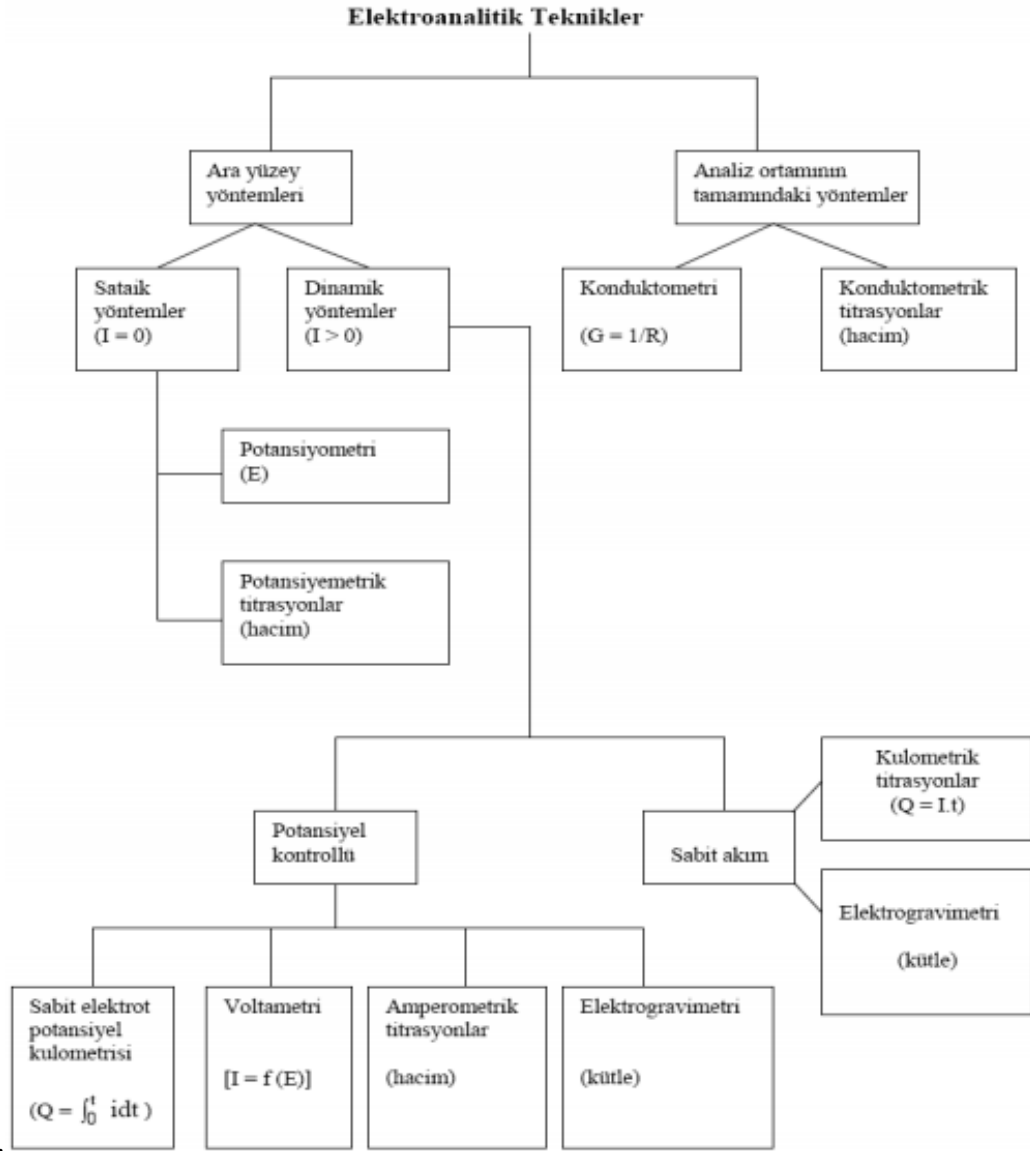
1.2.Elektrokimya

Elektriksel ve kimyasal etkiler arasındaki ilişkileriyle inceleyen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçişinden ve kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisinin üretilmesinden kaynaklanan kimyasal değişikliklerin incelenmesiyle ilgilidir. Aslında elektrokimya pek çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır.

1.3.Elektrokimyasal Teknikler:

Elektrokimyasal teknikler, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi sonucunda meydana gelen kimyasal dönüşümleri ve fiziksel değişiklikleri inceler.

Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın ve kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Şekil 1.3 'de şema halinde verilmiştir. Şemada görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler, genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır.



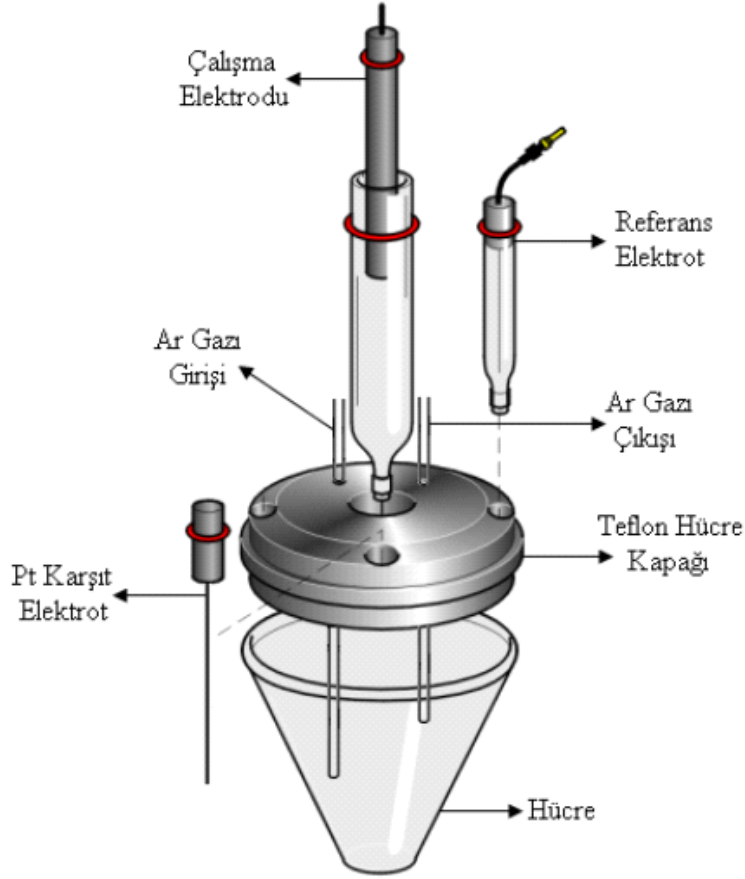
Şekil 1.3 : Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği

1.3.1.Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyeli dışında bir voltaj uygulanırsa, sistem tekrar dengeye ulaşmaya çalışır, sonra bir elektrot reaksiyonu meydana gelir ve devreden akım geçer. Potansiyometri, akımın uygulanan gerilime karşı ölçülmesine dayanan bir elektroanalitik tekniktir.

Polarizasyonu arttırmak için birçok durumda elektrotlar kullanılır.Çalışma elektrotları olarak birkaç mm² küçük yüzey alanına sahip mikroelektrotlar kullanılır. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir voltaj uygulanır, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım değişimi hücrede incelenir. Ortaya çıkan potansiyel akım grafiğine voltamogram denir. Voltametri, farklı ortamlarda meydana gelen redoks reaksiyonlarının araştırılmasında, yüzeydeki adsorpsiyonun araştırılmasında, kimyasal olarak değiştirilmiş bir elektrotun yüzeyinde meydana gelen elektron transfer mekanizmalarının aydınlatılmasında ve elektroaktif malzemelerin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltametri ölçümü, 1920'lerin başında Çek kimyager Jaroslav Hrovsky tarafından geliştirilen ve uygulanan polarizasyon tekniğine dayanan bir yöntemdir.

Şekil 1.4'de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği, Elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Sistemde, çözelti içerisine daldırılmış bir kapiler hortum yardımı ile çalışmadan önce çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika süre ile oksijeni bertaraf etmek için Ar (veya N₂) gazı geçirilmektedir.



Şekil 1.4: Üç elektrotlu hücre düzeniği

1.3.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, malzeme bilimi, fotonik, hücre biyolojisi, sinirbilim ve elektrik mühendisliği dahil olmak üzere birçok alanın geliştirilmesinde kullanılan en önemli elektrokimyasal analiz yöntemlerinden biridir. Dönüşümlü voltametri gerekliliği sonuçlar voltamogram şeklinde elde edilir. Bu teknik, elektrot yüzeyindeki elektron transferine (yük transferi) bağlıdır. (Espinoza ve ark., 2019)

Dönüşümlü voltmetrenin ölçümü, elektrot yüzeyinde meydana gelen çözeltideki aktif grupların redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ölçüm sonuçları, elektrot yüzeyinde meydana gelen birçok bilgiyi veren bir voltamogram şeklinde görünür. Dönüşümlü voltametri, aktif maddelerin boyutundan, elektrot kalınlığından, elektrolit konsantrasyonundan, sıcaklıktan ve tarama hızından etkilenir. (Kim ve ark., 2020).

Bu teknikle sistemde indirgenme ve yükseltgenme olup olmadığı, varsa hangi potansiyellerde ve hangi basamaklarda indirgendiği ve yükseltgendiği, indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olduğunu göstermektedir. (Mulazımoğlu, 2008).

Dönüşümlü voltametri ölçüm tekniği esas olarak kalitatif amaçlar için kullanılır. Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında kalitatif bilgi elde etmek için en çok kullanılan yöntem olmasının nedeni, kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olayları hakkında bilgi verilmektedir. Genellikle elektroliz çalışmalarında uygulanan ilk deneysel adımdır. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyelinin hızlı bir şekilde lokalizasyonunu ve ortamın redoks reaksiyonu üzerindeki etkisinin değerlendirilmesini sağlar. (Wang, 2000). Dönüşümlü voltametrde üçgen dalga potansiyel taraması kullanıldı. Çalışma elektroduna başlangıç potansiyelinden (E_i) sınır potansiyeline (E_f) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması uygulanır. Sonra bu potansiyel taraması E_f potansiyelinden E_i potansiyeline geri çevrilir. Dönüşümlü voltametrde ileri yönde (negatif potansiyel yönünde) tarama yapılırken madde indirgendi ise bir katodik pik (E_{pk}), geri yöndeki (pozitif potansiyel yönünde) potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik (E_{pa}) gözlenebilir. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında $(0,0592/n)$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0.0592/n \quad (1.3)$$

Madde kararlı durumdaysa, anot tepe akımı ve katot tepe akımı doğrudan taramada eşittir. Maddenin kararsız olması durumunda anodik tepe akımının değeri anketteki katodik tepe değerinden daha azdır ve ürün bittiğinde anodik tepe kaybolur.

Daha düşük elektrot etkileşim yansıması ile, katot ve anot tepe noktaları maksimum potansiyelde ve en düz olarak gözlenir. Başka bir deyişle, ΔE_p değerleri elektrot için reaksiyon hızı sabitinin bir ölçüsüdür.

1.3.4.1.1. Tersinir reaksiyonlar

Başlangıçta çözültide yalnız Ox maddesinin olduğu, tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonunun;



şeklinde olduğunu düşünelim. Burada adsorbsiyon gerçekleşmediği ve elektron aktarımı hariç hiçbir bir kimyasal reaksiyon olmadığını farz edelim. Burada iki durum söz konusudur. Birincisi, potansiyel tarama hızının çok hızlı, ikincisi ise çok yavaş olduğu durumlardır.

Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise $i-E$ grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır. Sonrasında ise akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca $i-E$ grafiği pik şeklinde gözlenir pik yüksekliğinin artması için tarama hızının da artması gerekir.

Herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabit olduğu durumlarda kararlı hâl durumu söz konusudur. Durumda tarama hızı yavaş demektir. Diğer taraftan ‘Nernst Difüzyon Tabakası’ adı verilen, derişim farkının etkisiyle oluşan, elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için $[Ox]/[Red]$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel değerı negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ($[Ox]$) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar. Konsantrasyon gradientindeki bu artış sistemde oluşan akımın artmasına sebep olur. Aşağıda verilen eşitlikten bu durumu kolayca anlaşılabilir.

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [Red] / [Ox] \quad (1.5)$$

Bu durum reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır oluncaya kadar devam eder. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek olduğu durumlarda ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve bu durumda potansiyel ile $[Ox]/[Red]$ ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Böyle durumlarda akım Ox 'un indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman başlar. Ox 'un indirgenebileceği potansiyelde ise yüzey konsantrasyonu ile çözeltili konsantrasyonu birbirine eşittir. Ox 'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki Ox konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Oluşan bu farktan dolayı elektrot yüzeyi ile ana çözeltili arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır. Potansiyel değerı negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bunun sonucunda da belli bir potansiyelde Ox 'un elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır.

Hızlı taramada akımın daha fazla olmasının sebebi, herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hâl gradientinden daha büyük olmasıdır.

Elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında i-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar Red bulunacağından E° değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde Red yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E° değerine kadar Ox indirgenmeye yani Red oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre Red yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan Red, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

CV'de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve D_{Ox} = D_{Red} = D kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463 nF (nF/RT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.6)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.7)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

v : Tarama hızı, V/s

C_o: O_x'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Bu eşitliklerden de anlaşıldığı gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Kullanılan elektrodun ultramikroelektrot olması durumunda bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$i_{ss} = 4 r nF C_o D_o \quad (1.8)$$

burada ultramikro elektrodun yarıçapı; r ile sembolize edilmiştir.

Bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlayabilmek için CV verilerinden faydalanılabilir. Eğer $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ancak bir reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlamada sadece bu yeterli değildir. Bunu anlayabilmek için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği değerler şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3. $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$
5. E_p, v den bağımsızdır.
6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

Yukarıda belirtilen değerler bir veya birkaçının geçerli olması değil, kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekir. Aksi halde sistem tersinir değildir. Böyle reaksiyonlar ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir. I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir.

Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülmesi ile ortalama akım için aşağıdaki Ilkovic eşitliği elde edilir.

$$i = 0.627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1.9)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

- i : damla ömrü sonundaki akım, A;
 n : aktarılan elektron sayısı, eq/mol;
 F : Faraday sabiti, C/eq;
 C : ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm³;
 D : difüzyon katsayısı, cm²/s;
 m : cıvanın akış hızı, g/s;
 t : damla ömrü, s.

Bir polarografik deneyde cıva sütunun yüksekliği (h) sabit tutulursa cıvanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Deney sabit sıcaklıkta yapılırsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından Ilkoviç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = kC \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte C, ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yukarıda verilen Eşitlik 2.2, koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemdir.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım adı verilir. Bazen de akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir. Bu akıma da adsorpsiyon akımı adı verilir.

1.3.4.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde hangi potansiyel olursa olsun kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından küçüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nerst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda, potansiyel tarama hızı çok düşük ise kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından daha düşüktür ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Tarama hızı arttıkça katodik ve anodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır.

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_o D_o v^{1/2} \quad (1.11)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır.

Ters tarama pikinin (anodik pik) gözlenememesi tamamıyla tersinmez bir sistemin göstergesidir. Ama bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin, elektron

basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda meydana gelen ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_{pk} , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda, v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_{pk} = K - (2.3RT) / (2 \alpha_c n \alpha F) \log v \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte, tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C 'de $30 / \alpha_c n \alpha$ mV dur.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2. $I_{pk} \propto v^{1/2}$
3. E_{pk} kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_c n \alpha$ mV dur.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n \alpha)$ mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $I_{pa} / I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_{pk} , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

1.3.4.1.3. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi

Dönüşümlü voltametri ile elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığı ve bu reaksiyonların mekanizmalarının araştırmaları yapılır. En çok rastlanan mekanizmalar CE, EC ve ECE'dir. Burada E; elektrot üzerinde tek elektron transferini, C; elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonu belirtmektedir.

1.3.4.1.3.1. CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektrokimyasal açıdan aktif maddenin oluşması daha sonrada elektron aktarımının gerçekleşmesi ‘CE mekanizması’ olarak adlandırılır.

Böyle bir mekanizmada E basamağı tersinir ve C basamağının hızı yavaş ise CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir voltamogram gözlenir. Burada gözlenen sınır akımından, kimyasal reaksiyonun hız sabitleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$I_l = -nF C_y D^{1/2} K(k_f+k_b)^{1/2} \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte K, kimyasal basamağın denge sabitidir. Kimyasal reaksiyonun hızının çok yüksek olması durumunda CV voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durum ile aynıdır.

Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur.

1. Tarama hızı arttıkça $I_{pk} / v^{1/2}$ azalır.
2. I_{pa}/I_{pk} oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

1.3.4.1.3.2. EC mekanizması

Bir elektrot reaksiyonu ilk önce elektron aktarım basamağını (E) ve ardından bir kimyasal basamaktan oluşuyorsa EC mekanizması olarak adlandırılır.

Eğer elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez ise kimyasal basamağın voltamogramda hiçbir etkisi bulunmayacağı için veriler kinetik açıdan incelenemez. Elektrokimyasal basamağın tersinir olduğu durumda kimyasal reaksiyon basamağının hız sabiti büyük ise yani hızlıysa anodik pik gözlenmez. Ancak kimyasal basamağın hızı küçük ise anodik pik gözlenir (Mülazımoğlu, 2008; İşbir, 2006).

1.3.4.1.3.3. ECE mekanizması

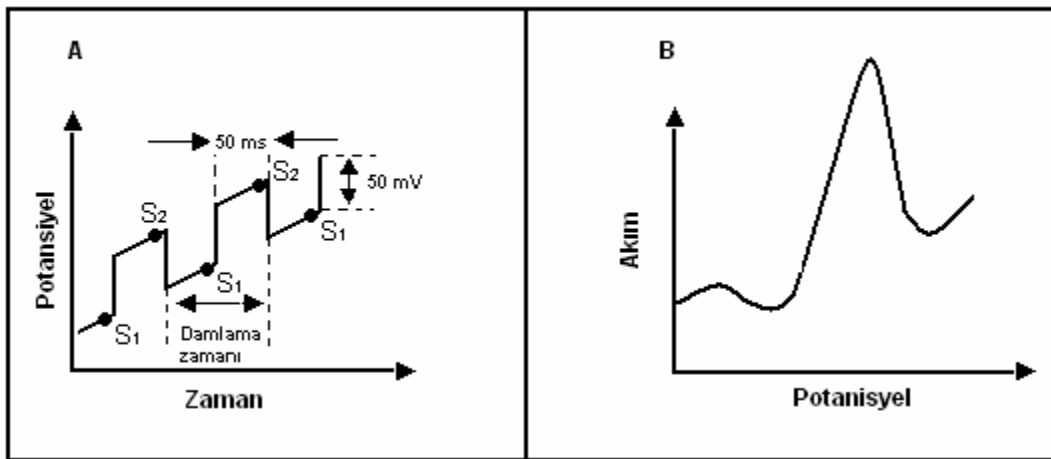
Elektrot reaksiyonunda, elektron transfer basamağını takiben homojen bir kimyasal reaksiyon ve bu homojen reaksiyonu takiben bir elektrokimyasal reaksiyon varsa, bu mekanizmaya ECE mekanizması denir. ECE mekanizması, alternatif bir potansiyometrik teknik kullanılarak belirlenebilir (İşbir, 2007).

1.3.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri yöntemi, bir damla cıva ile yapılan bir ölçümdür. Ancak bu yöntem bir damla cıva için en fazla iki kez kullanılabilir. Akımın ilk ölçümü puls uygulanmadan hemen önce, diğeri ise damla düşmeden öncedir. Ölçülen bu iki akım arasındaki farkın zaman değişimini gösteren grafik, yöntemden elde edilebilecek piki göstermektedir. Zirve, $E_{1/2}$ 'ye karşılık gelir ve zirvenin yüksekliği konsantrasyona bağlıdır. Diferansiyel puls voltmetresini ölçmek için kullanılan uyarma sinyali ve diferansiyel puls voltmetrenin voltamogramı Şekil 1.5 te verilmiştir.

Yöntemde pik akımı ile analit derişimi doğrusal olarak artar. Ek olarak, tepe akımı da darbe tepesinin genliği ile karmaşık doğrusal bir şekilde artar. Genel olarak 100 mV'den büyük darbeler, uygulamalarda tepe genişliğini ve çözünürlüğü büyük ölçüde engellediği için uygulanmaz (Özkan, 2014).

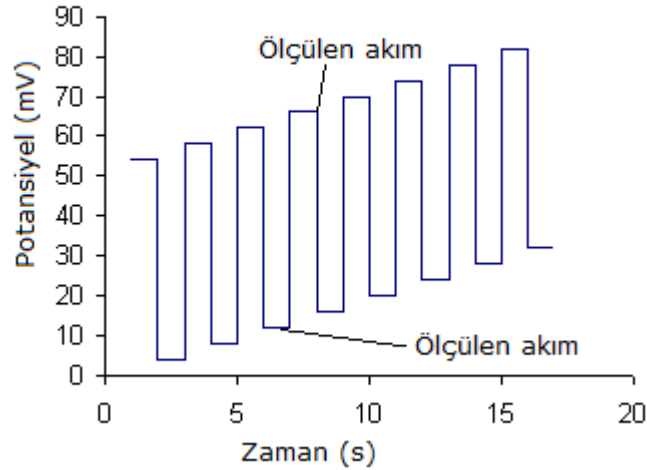
Diferansiyel puls voltametriye duyarlılık sınırı $10^{-7} - 10^{-8} M$ 'dir. Yüksek duyarlılığın iki nedeni vardır. Birincisi faradayik akımında bir artış, ikincisi ise faradik olmayan şarj akımında bir azalmadır. Potansiyel aniden arttığıında, elektrotu çevreleyen yüzey tabakasında (analit tabakası) elektriksel olarak aktif bir tip varsa, analitin konsantrasyonunu yeni potansiyelin gerektirdiği seviyeye düşüren akımda bir artış gözlenir. Ancak bu potansiyel için gerekli denge konsantrasyonuna ulaşıldığında akım, "difüzyon kontrollü akış" olarak adlandırılan difüzyonu karşılayan seviyeye düşer (Turan, 2008; İsbir, 2007; Yalçın, 2007; Skoog vd., 1998).



Şekil 1.5. A) Analog cihazlarda diferansiyel puls voltametri için kullanılan uyarma sinyali
B) Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram

1.3.4.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Potansiyometrik yöntemler arasında en hızlı ve en hassas tekniklerden biridir. Ölçüm hızı bir saniyeden az sürebilir. Ölçüm aralığı 10^{-14} - 10^{-15} M konsantrasyonlara düşürülebilir. Elde edilen voltamogram simetrik ve lineer olarak artan, yani merdiven şeklinde kare dalgalardan oluşmaktadır. Bir kare voltametrede uygulanan uyarma sinyalleri Şekil 1.6'de gösterilmiştir. Ters tepkimede kare dalgaının anodik ve katodik bölgelerindeki iki noktanın akım değerleri arasındaki fark akımı verir. Akımlardan biri negatif olduğu için akımların toplamı fark değeridir. Bu yöntem, elektrot yüzeyinde eser miktarda madde biriktiğinde tercih edilir. (Özkan, 2014). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyel bir fonksiyonu olarak çizildiğinde kare dalga voltaj diyagramı elde edilir



Şekil 1.6 Kare dalga voltametrede puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

Kare dalga voltametri ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırıldığında, tersinir ve tersinmez sistemler için kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls sonuçlarından sırasıyla 4 ve 3.3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Kılıç, 2015; Turan, 2008). ; Yalçın, 2007 Özdemir, 2006).

1.3.4.4. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)

Sabit Potansiyel elektrolizi, reaksiyonda elektrot yüzeyinden aktarılan elektronların sayısını doğrudan tespit edebildiğimiz önemli bir elektroliz tekniğidir.

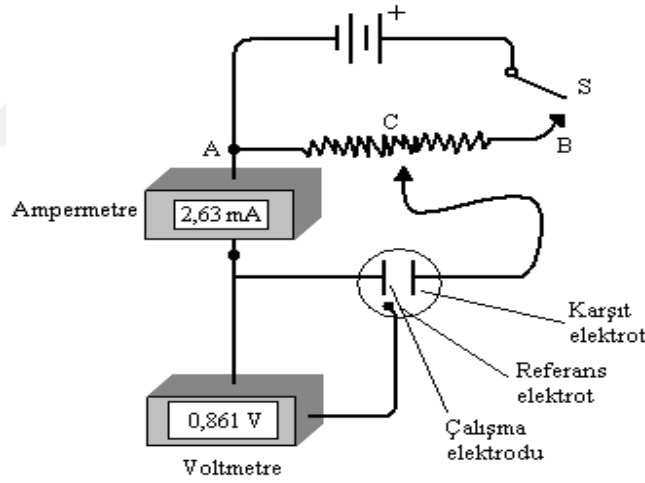
Bu teknikte analitin diğer elektroliz teknikleri (CV, SCP, NPP, NPV, DPP, DPV, SWV) ile ilk oksitlendiği veya indirgendiği potansiyel limitler belirlenir. Bu potansiyel sabit

bir değerde tutularak belirli bir süre elektroliz yapılır. Potansiyel sabit tutularak ölçüm yapıldığından bu tekniğe sabit voltaj (kontrol edilebilir) elektroliz veya toplu elektroliz denir.

Diğer yöntemlerden farklı olarak bu yöntem, çalışma elektrotunun yüzey alanının çok büyük olduğu bir yöntemdir. Çalışma süresi bir saat veya daha fazla sürebilir. Çalışma süresinin sonunda, elektroaktif türlerin konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonunun % 1'ine ulaştığında, elektrolizin tamamlanmış olduğu kabul edilir. Toplu elektroliz ile çalışacağımız madde belirli bir süre içerisinde analiz edilir ve maddeden indirgeme yüzdesi belirlenebilir (Kılıç, 2015; Yılmaz, 2012; Turan, 2008; İşbir, 2007)

1.4. Voltametrik Cihazlar

Şekil 1.7'de doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan hücre verilmiştir. Hücre, üç elektrotun destek ve analit elektrolit adı verilen aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış haldedir. Bu elektrotlar; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrottur.



Şekil 1.7. Voltametri için potansiyostat

Çalışma elektrodu, analitte redoks reaksiyonunun gözlemlendiği elektrottur. Çalışma elektrodu, içine bir bağlantı telinin gömülü olduğu Teflon veya Kel-F gibi inert bir malzemeden yapılmış küçük, düz iletken disklerdir. Bu çalışma elektrotunun potansiyeli zamanla doğrusal olarak değişir ve boyutları bu elektrotun polarizasyonunu artırmak için küçük tutulur. İkinci elektrot, referans elektrottur. Daldırıldığı çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen, elektrokimyasal uygulamalar sırasında potansiyeli dış ortamdan değişmeyen, deney boyunca sabit kalan bir elektrottur. Üçüncü elektrot, elektriğin kaynaktan çözeltinin

mikro elektrotuna aktarılmasına izin veren, helezon olarak sarılmış bir Pt tel veya bir civa havuzu şeklinde olan karşıt (yardımcı) elektrottur. Çalışma ve referans elektrotları arasına bir potansiyel uygulanır ve elektrot yerindeyken sabit kalır. Akım, çalışma elektrotundan karşıt elektrotta akar. Destek elektrolit, analizin elektrot yüzeyine gitme hızının uygulanan potansiyeldan büyük ölçüde bağımsız olmasını sağlamak için polarografik bir hücrede çözeltiliye eklenen bir tuzdur ve en yaygın olarak alkali metal tuzları kullanılır.

1.4.1. Voltametriye Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler

Elektriksel olarak aktif maddelerin elektrota transferi, difüzyonun yanı sıra iyon göçü ile sağlanır. Polarizasyonda iyon göçü istenmeyen bir olgudur ve en aza indirilmelidir. Elektriksel olarak aktif maddenin iyon göçünü önlemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolitler denir. Ortama fazla destek elektrolit eklenmelidir. Elektrolitin konsantrasyonu tepkeninkinden çok daha yüksek olduğunda, elektrot ve yüklü parçacıklar arasındaki itme ve çekimin neden olduğu iyon göçü ihmal edilebilir bir düzeye düşer ve polarizasyon istendiği gibi difüzyon kontrollü hale gelir.

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücünün ve destek elektrolitin belirlenmesi gereklidir. Seçilecek çözücünün elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal inertliği, çözünürlüğü, kimyasal inertliği, dielektrik sabiti, viskozitesi, bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılması özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan organik çözücü örnekleri şunlardır: dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), asetonitril (CH_3CN), tetrafloroamonyum (NBu_4BF_4) ve tetrafloroamonyum (NBu_4). İnorganik maddeler için su ve alkol daha uygundur (Mulazımoğlu, 2008).

1.4.2. Referans Elektrotlar

Elektrokimyasal analiz sırasında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen ve analiz süresi boyunca sabit kalan elektrotlardır. Başka bir deyişle, çalışma solüsyonundaki analit veya diğer iyonların konsantrasyonundan etkilenmez. Başka bir deyişle, potansiyeli çevrede meydana gelen etkileşime bağlı değildir. Bu elektrotlara "standart elektrotlar" da denir. Referans elektrotları da incelenen malzemeler için inerttir. Hazır olması, tersinir olması, Nernst denkleminde uyması, potansiyelini zaman içinde değiştirmemesi, çok küçük akımlara maruz kaldığında orijinal potansiyeline dönebilmesi ve sıcaklık değişimlerine tepki olarak çok

az değişiklik göstermesi aranan özellikler arasındadır. Referans elektrotlarla çalışırken dikkat edilmesi gereken bir sorun var. Bu da; Elektrotlarda bulunan gümüş ve cıva (I) iyonları çok sayıda madde ile etkileşir ve bu nedenle elektrotlar üzerindeki kontaklar bloke olabilir. Bu, referans elektrotları çalışma solüsyonlarının üzerine yerleştirilerek önlenabilir. Böylece numune solüsyonunun elektrotta girmesi engellenmiş olur. Referans elektrotlar, sabit bir potansiyele sahiptir ve karşılaştırma için kullanılırlar. Sulu ortam çalışmalarında Ag/AgCl, Hg/HgCl referans elektrotları kullanılırken susuz ortamlar için Ag/Ag⁺ referans elektrotu kullanılır.

1.4.2.1. Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

Standart hidrojen elektrot; 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulmuş, 1M hidrojen iyonu içeren çözeltiye bir platin tel batırmak suretiyle elde edilir. Bu elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilmiştir.

Elektrokimyada ilk olarak standart hidrojen elektrot kullanılmıştır. Özellikle hücre potansiyeli ve pH ölçümlerinde kullanılır. Ölçümlerde diğer referans elektrotlar SHE ye göre ayarlanır ve yanına SHE ye göre işareti konulur. Yaygın olarak kullanılan bir referans elektrottur ancak bazı dezavantajları da vardır. Saf hidrojen gazı temin etmek ve aktifliği bir olan HCl çözeltisini hazırlamak güç olduğundan pratik çalışmalarda diğer referans elektrotlar öncelikle tercih edilmektedir.

1.4.2.2. Kalomel Referans Elektrot

Doygun kalomel elektrotun hazırlanması kolaydır ve bu nedenle çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektrotta;



reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun potansiyeli ortamdaki çözünmeyen tuzun iyonunun (Cl⁻ iyonu) konsantrasyonuna bağlıdır.

Doygun kalomel referans elektrotun kullanımı tüm sistemler için elverişli değildir. Büyük sıcaklık katsayısına sahip olması en büyük dezavantajdır.

Doygun kalomel referans elektrotun elektrot potansiyeli 25 °C de standart hidrojen elektroda göre + 0.244 V 'tur. Kalomel elektrotlar 80 °C' nin üstünde kullanılmazlar.

Doygun kalomel elektrottaki "doygun" kelimesi kalomel derişimi değil, KCl'nin derişimini ifade eder ve bütün kalomel elektrotlar Hg₂Cl₂ (kalomel) yönünden doygundur.

1.4.2.3. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot

Sulu ortam referans elektrotu olan gümüş-gümüş klorür referans elektrotu oldukça yaygın kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (275 °C'ye kadar) kullanılabilmesi gümüş-gümüş klorür referans elektrotun avantajlarındanır. Ayrıca gümüş iyonları cıva (I) iyonlarına göre daha az sayıda analitle reaksiyona girerler.

Gümüş bir telin, elektrolitik yoldan AgCl ile kaplanarak Cl⁻ iyonu içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilen gümüş-gümüş klorür referans elektrotu;



reaksiyonuna dayanır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25 °C'de 0.199 V' tur.

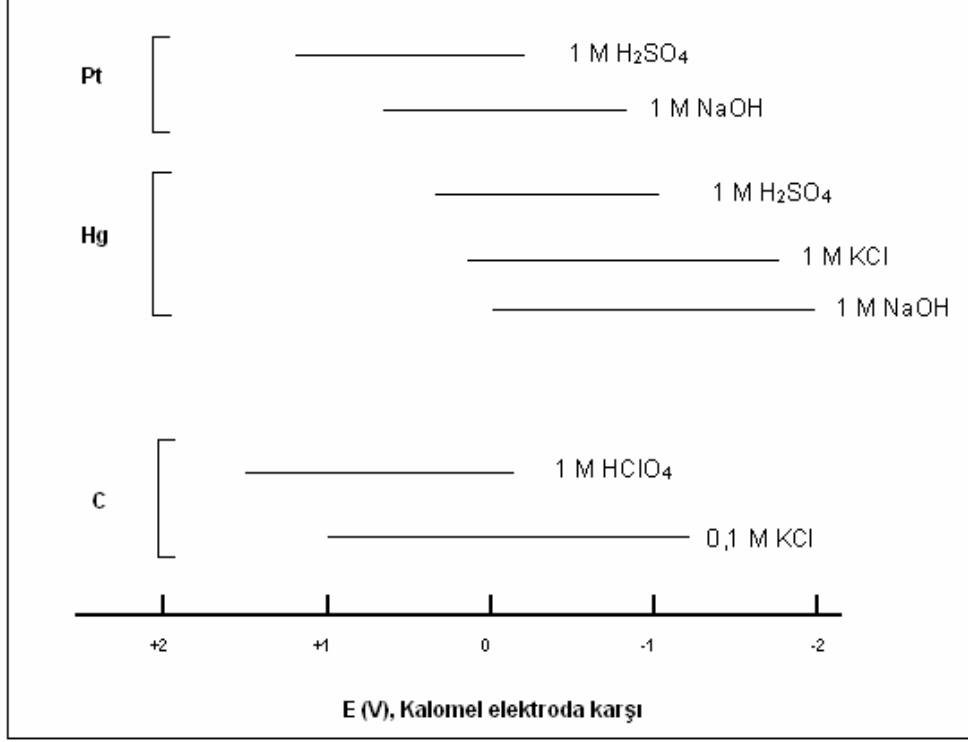
1.4.2.4. Ag/Ag⁺ Referans Elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu içerisindeki iyon yerine AgNO₃ ilave edilerek elde edilen bir referans elektrot çeşididir. Çalışmalarda susuz ortamlarda kullanılır.

1.4.3. Çalışma Elektrotları

Voltametri de kullanılan çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kareden daha küçük mikroelektrotlardır. Çalışma elektrotlarının zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişir. Çalışma elektrotlarının yüzeyinde analitin yükseltgenmesi veya indirgenmesi gerçekleşir. Yapımında platin veya altın gibi iletken bir metal, pirolitik grafit ya da camsı karbon; kalay oksit ya da indiyum oksit gibi yarı iletken veya bir cıva filmi ile kaplanmış bir metal kullanılabilir (Skoog, ve ark, 2004).

- Altın, gümüş, platin, camsı karbon, karbon pasta en sık kullanılan çalışma elektrotlarındanır. Belli potansiyellere karşı kullanılan çalışma elektrotları Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Çeşitli çalışma elektrotlarına ait çalışma potansiyeli aralıkları

1.4.3.1. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar

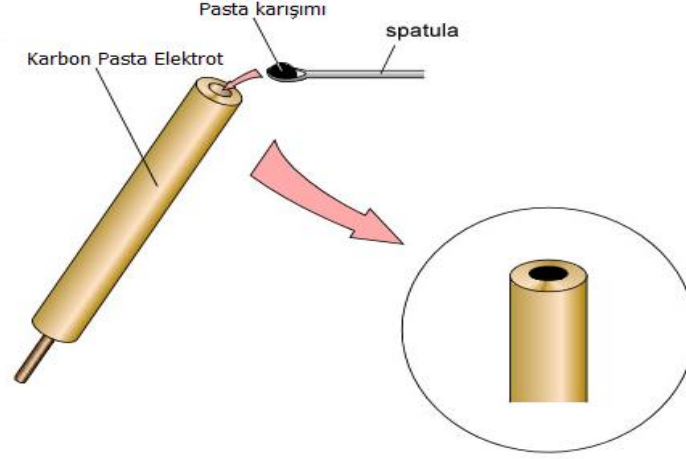
En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Bu metallerin en önemli özellikleri açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleridir. Bunun yanında çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri, istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları ve gibi özellikleri de tercih edilme sebeplerindedir. Çalışmanın içeriğine ve analitin niteliğine göre çalışmalarda istenilen doğrultuda farklı metaller tercih edilebilir. Mesela Au daha çok katodik çalışmalarda kullanılır. Bunun sebebi Au'nun hidrojeni fazla absorbe etmemesidir. Fakat diğer taraftan Pt, hidrojeni kolaylıkla absorbe eder, dolayısıyla absorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'nin gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Sulu ortam voltametri çalışmaları için Pd uygun bir metal değildir. Çünkü Hidrojen Pd metali içerisinde çözünmektedir. Sayılan metaller içerisinde Pt'in daha kolay işlenmesinden dolayı en fazla kullanılan metal olduğunu söyleyebiliriz.

1.4.3.2. Karbon Pasta Elektrot

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda herhangi bir çözünmesini ya da dağılmasını engellemek için çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Karbon pasta elektrotların iç malzemesi hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ türü maddeler kullanılmaktadır. Grafit tozu ise oluşturulan pastanın karbon kaynağıdır. Karbon pasta elektrotunun iç malzemesinin diğer bileşeni modifiye edici materyaldir. Modifiye edicinin karışımdaki oranı; maddenin pasta yüzeyine denk gelen kısımlarının aktiflik kapasitesine ve buna bağlı olarak gösterdiği performansa bağlıdır. Elektrotun elektron transfer hızı, bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı ile ters orantılıdır. Bağlayıcı olarak kullanılan maddenin karışımdaki oranı arttıkça, elektrotun elektron transfer hızı azalmaktadır (İsbir, 2007; Yalçın, 2007). Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).

Toz halindeki grafitin piyasada birçok çeşidi mevcuttur ve bunlar karbon pasta elektrot yapımında mineral yağlarla karıştırılarak ya da elektrolizde gözenekli taban olarak kullanılırlar.

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolaydır. Hazırlanan karbon pasta karışımının elektrota doldurulması Şekil 1.9'de görülmektedir. Karbon pasta elektrotta elde edilen yüzey yenilenebilir özelliktedir. Fakat karbon pasta elektrotun performansını etkileyen temel faktör yukarıda belirtilen üç temel bileşenin birleşme oranlarıdır. Bu yüzden en iyi sonucu elde etmek için dikkatli çalışıp en iyi bileşimi bulmak gerekir (Mülazımoğlu ve Yılmaz, 2010; Canpolat ve ark., 2007, Svancara ve ark., 2001).



Şekil 1.9 Tipik bir karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurulması

1.4.3.3. Camı Karbon Elektrot

Mikrometre boyutlu grafit tozu partiküllerinin, sert ve yapıştırıcı madde ile inert malzemeden yapılmış, elektrot gövdesi içerisine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Su veya hava geçirmez, analitik uygulamalarda kullanılır. Karbon materyal modifikasyondan önce temizlenmelidir. Çünkü karbon çok kolay okside olabilir. Bu oksidasyon, oksijen içeren atmosferde ısıtma ve ya oksijen içeren plazma veya lazer ışımına maruz kalma sonucunda elde edilir. Karbon pasta elektrotlarına göre daha düzgün ve pürüzsüz elektrot yüzeyleri elde edilir. Fiziksel dayanıklılığı daha fazladır (Yılmaz, 2012; İsbir, 2007; Yalçın, 2007).

1.4.4. Modifiye Elektrotlar

Elektrokimya biliminde önemli bir araştırma alanına sahip ve gelecek yıllarda biyoteknolojik uygulamalar, analitik ve katalitik amaçlar için şu anda önde gelen konular arasında yerini alan elektrot modifikasyonu; iletken bir yüzeyi belli bir amaç için kimyasal değişikliğe uğratma işlemi olarak tarif edilebilir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar (CME) ise, iletken substratlar üzerinde elektroaktif tek tabakalı yapılar ve ince filmler olarak düşünülebilir. Özellikle son yıllarda elektrokatalitik reaksiyonlara ve elektrokimyasal sensör olarak modifiye elektrotlara ilgi artmıştır. Elektrot yüzeyinin modifikasyonu ile kimyasal, elektrokimyasal, katalitik, fotokimyasal ve optik özellikler elde edilebilmektedir. Geçen on yılda, elektrokimyasal olarak karbon elektrotların modifikasyonları genellikle oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu metotlar, temelde mesela; aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi, karboksilat (Kolbe reaksiyonu), alkol ya da aminlerin oksidasyonu gibi organik fonksiyonel grupların elektrokimyasal olarak indirgenmesi veya yükseltgenmesi üzerine kuruludur. Bu

yüzden, karbon elektrotların modifikasyonu, organik bileşiklerin geniş çeşitliliği ile rapor edilebilir ve modifiye elektrotların karakteristikleri spektroskopik, elektrokimyasal ve mikroskobik metotlarla incelenebilir. Kısacası kimyasal olarak modifiye elektrotlar; elektrot sistemlerine modern bir yaklaşım sunmaktadırlar. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotların sadece yüzeyinde değişiklik yapılır ve elektrodun ana maddesi etkilenmez. Bunun yanında, voltametriye kullanılan elektrotların yüzey modifikasyonu kimyasal seçicilik ve elektrot kinetikleri gibi pek çok amaca hitap etmektedir. Çoğu durumda; yüzeye bağlı fonksiyonel gruplar, elektrostatik itme ve çekme bakımından, özel türler için bağlanma imkânı oluşturmak bakımından ya da kesin elektrokimyasal reaksiyonlar için katalizör gibi davranması bakımından seçiciliği etkileyebilir. Yüzeye bağlanan moleküllere ‘modifiye edici’ adı verilir. Bir modifikasyon işleminde modifiye edicinin seçimi de çalışmanın amacına bağlıdır. Modifikasyon ile elektrotların yüzeylerine uygun moleküller bağlanarak yüzeyin elektrokimyasal karakteri değiştirilebilir. Böylece yüzey, hem kimyasal hem de elektrokimyasal bakımdan bir değişime uğrar. Bu elektrotlar, belirli özelliklere sahip elektrotların üretilmesi amacıyla iletken substratların modifikasyonu ile hazırlanır ve hazırlanan bu elektrotların özellikleri modifiye edilmemiş olan substratından farklıdır. Modifiye elektrotlar, tersinmez adsorpsiyon, tek tabakanın kovalent bağlanması, polimer ya da diğer materyallerin filmi ile elektrodun kaplanması gibi farklı yollarla hazırlanabilir. Kuvvetli ve bazen tersinmez olan türlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu, elektrodun davranışını değiştirebilirken, elektrot yüzeyinin adsorbe tabakalarla veya filmlerle kaplanması da elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızını etkilemektedir.

Karbon elektrotlar (Camsı karbon, karbon pasta, karbon fiber vs.), Platin elektrotlar, Elmas ve Altın elektrotlar katı elektrotlara örnek olarak verilebilir. Bunlar arasında; Karbon elektrotlar, inert, iyi bir iletken ve kimyasal ya da çevresel atıklara karşı dirençli, yüzey atomlarının kimyasal bağ oluşturmaya çok yatkın olmaları ve çeşitli şekillerde modifikasyonlarının mümkün olması nedeniyle modifikasyon alanında en çok kullanılan elektrotlardır.

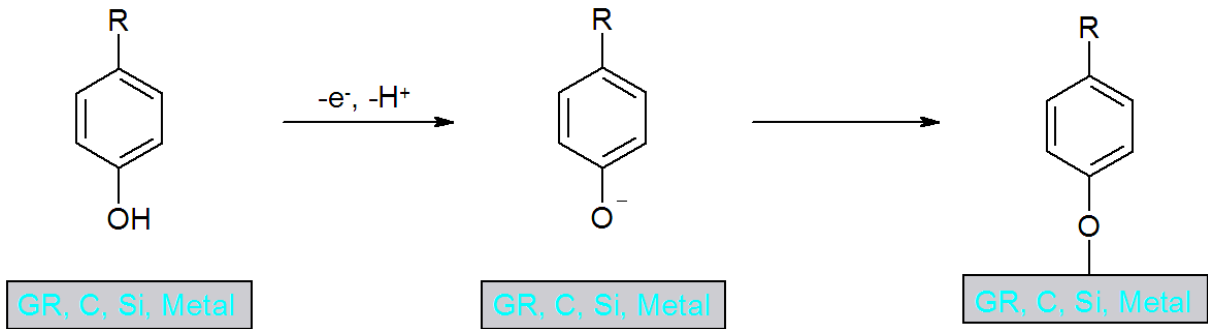
1.5. Modifikasyon Metotları

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

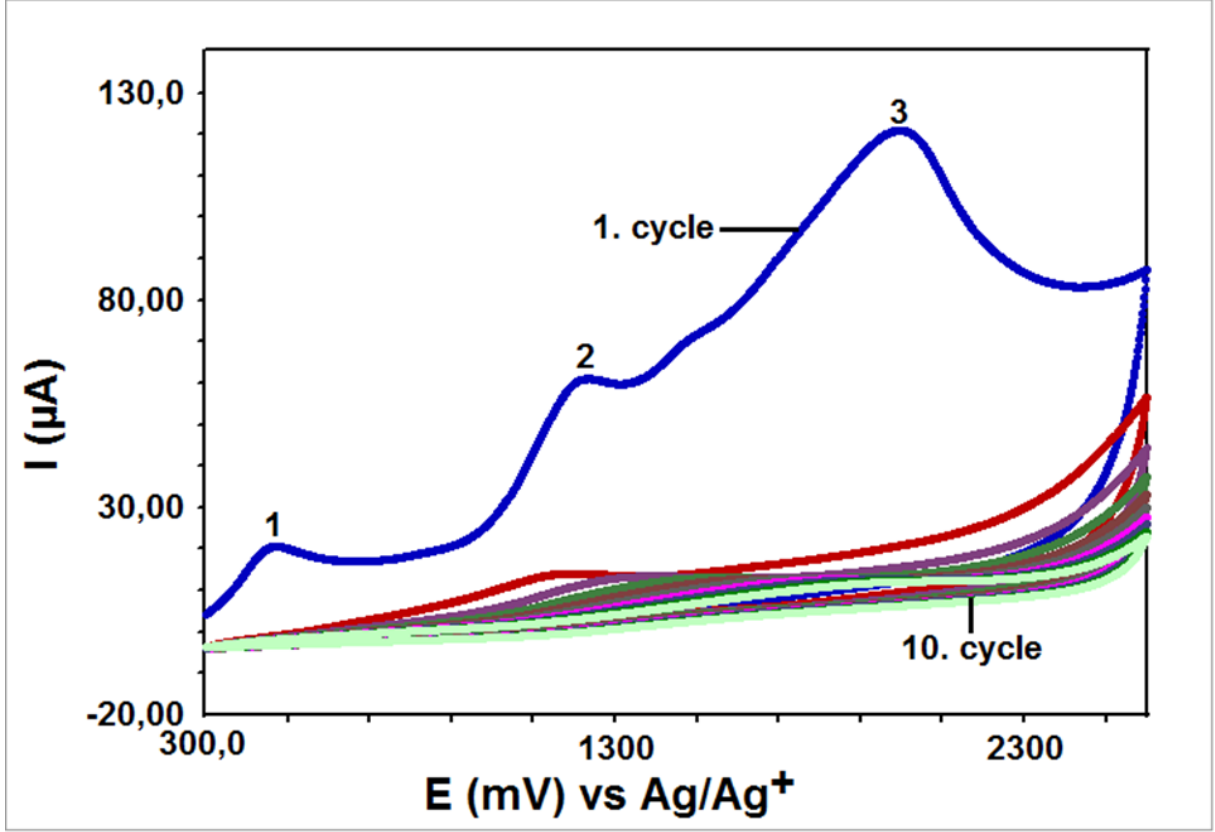
- Alkol oksidasyonu modifikasyonu,
- Amin oksidasyonu modifikasyonu,
- Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu'dur.

1.5.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve aşağıdaki şekil 1.10'de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



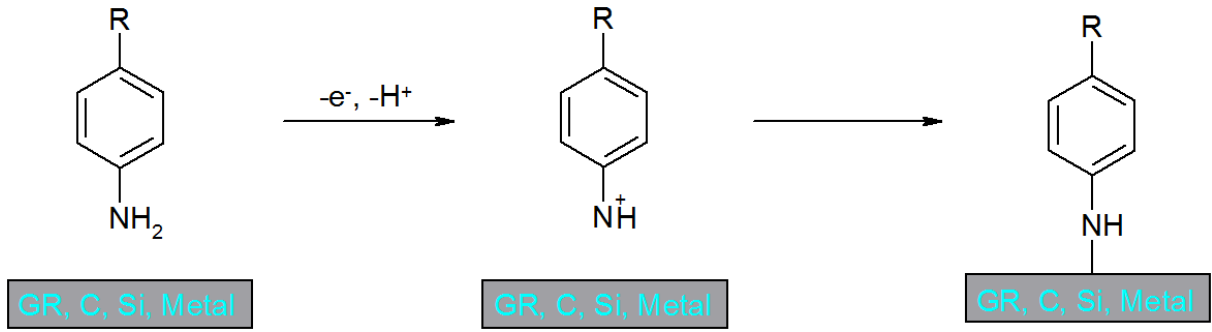
Şekil 1.10 : Alkol oksidasyonu modifikasyonu



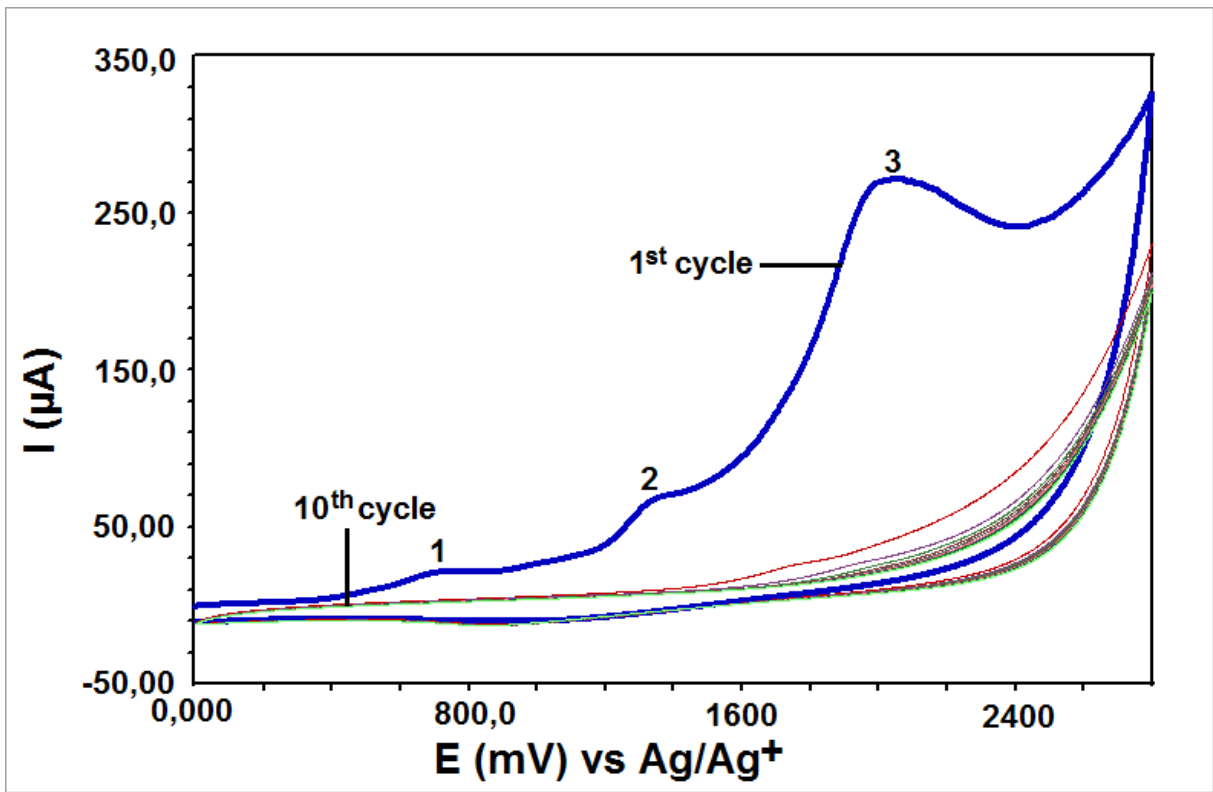
Şekil 1.11 :Alkol oksidasyonu modifikasyonu voltamogramı

1.5.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey şekil 1.12’ de görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapılarak, amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül amin oksidasyonu yöntemi ile 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.



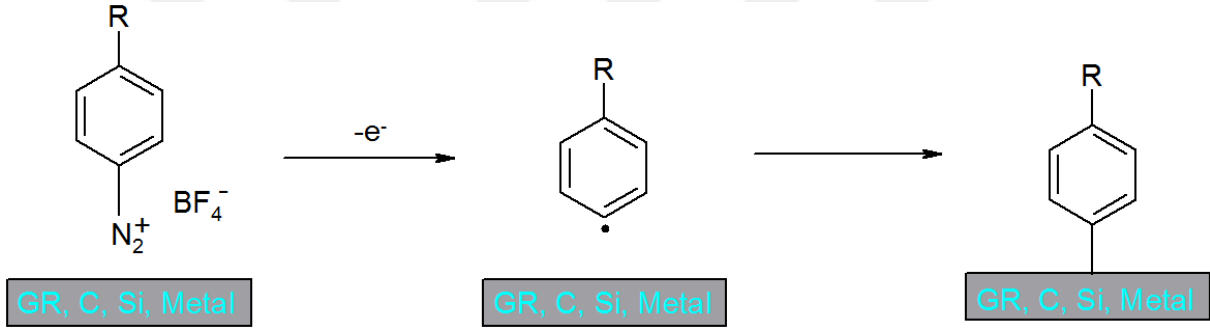
Şekil 1.5.2. :Amin oksidasyonu modifikasyonu



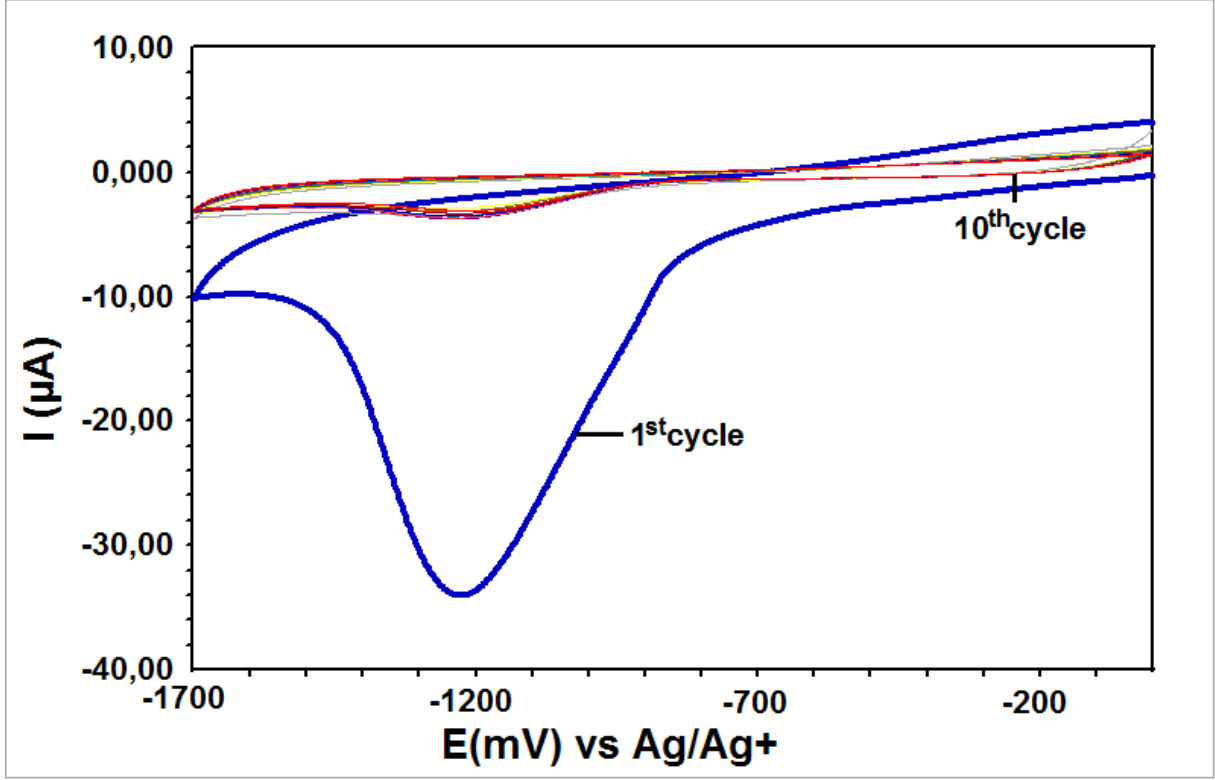
Şekil 1.12 :Amin oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı

1.5.3. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C’i 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 elektroduna modifiye edilir ve şekil 1.13’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir. Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



Şekil 1.13 :Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu



Şekil 1.13 :Diazonyum tuzu indirgenmesi oksidasyonu modifikasyonu voltomogramı

1.6.Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılmaktadır. Bu yöntemler;

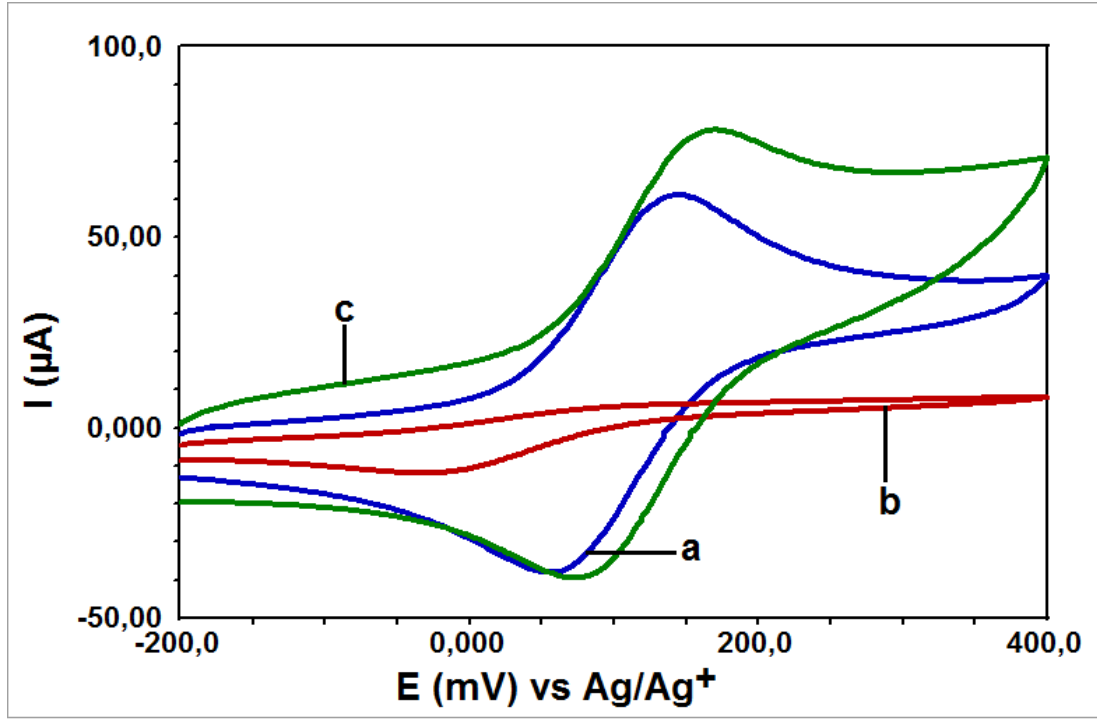
1. Elektrokimyasal yöntemler,
2. Spektroskopik yöntemler,

1.6.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Yüzey karakterizasyonu ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de kullanılmaktadır.

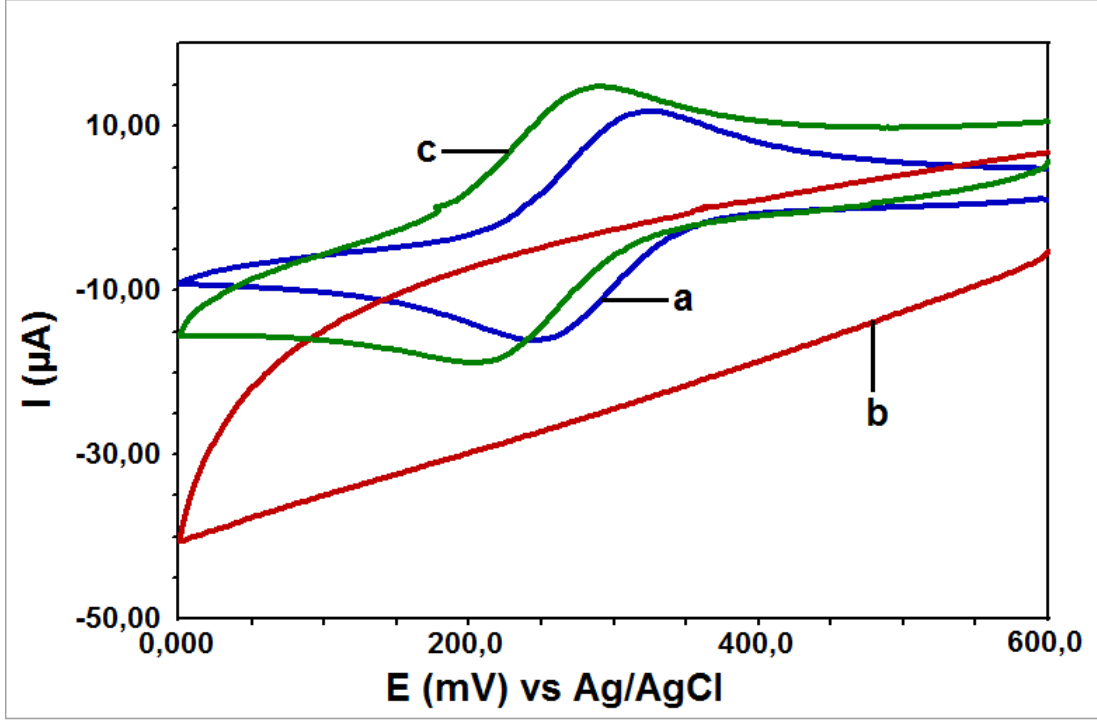
Şekil 1.14.'de yüzey karakterizasyonu olarak, susuz ortam olan ferrosen çözeltisi içerisinde, dönüşümlü voltametri tekniğinin kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu

voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.



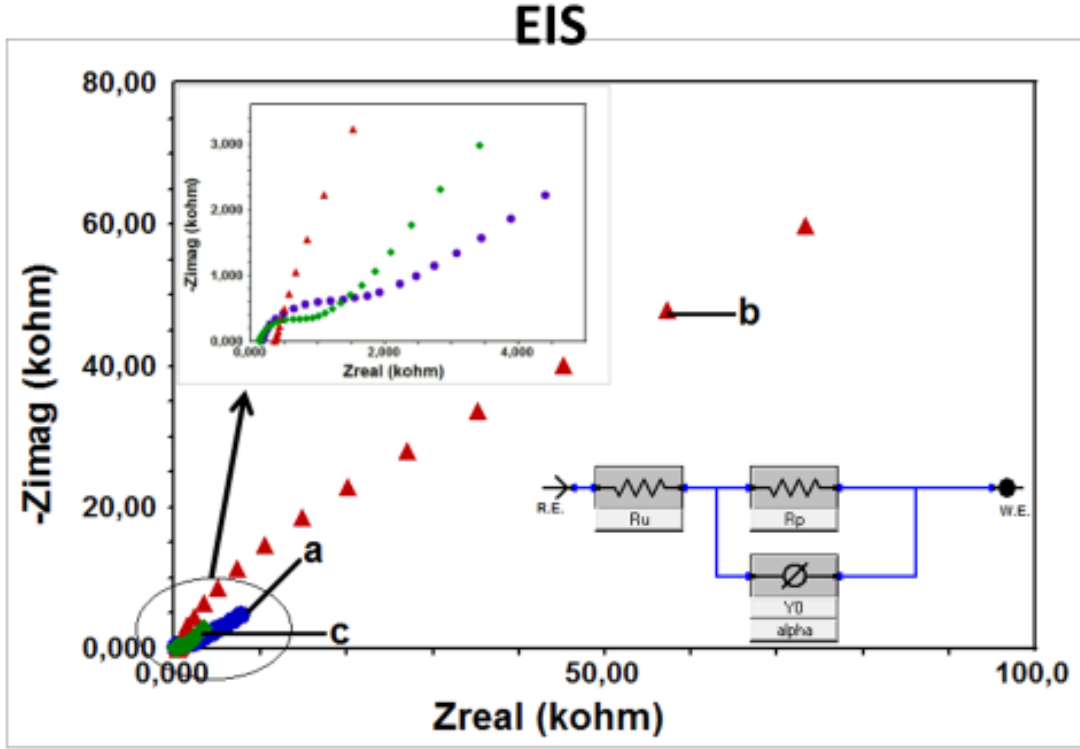
Şekil 1.14: Ferrosen(susuz ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.15 .de yüzey karakterizasyonu olarak, sulu ortam olan hcf çözeltisi içerisinde, dönüşümlü voltametri tekniğinin(CV) kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 1.15 :HCF(sulu ortam)'de CV ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.16.de yüzey karakterizasyonu olarak, elektrokimyasal impedans spektroskopisi'nin (EIS) kullanıldığı bir voltomogram yer almaktadır. Bu voltomogramda çıplak karbon elektrot (a), modifiye edilmiş karbon elektrot (b) ve modifikasyon sonrası indirgenmiş elektrot (c) yüzeylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karakterizasyon metodunda yüzeyin elektron aktarımına izin verdiği nokta bir yarım daire oluşmak üzereyken yukarı yönde harekete başladığı andır. Oluşmak üzere olan dairenin çap büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına gösterdiği direncin ölçüsüdür. Bu karşılaştırma sonucunda modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyinin (b) çıplak karbon elektrot yüzeyinden daha inaktif ancak modifiye edilmiş yüzeyin indirgenmesi sonucu elde edilen yüzeyin (c) her ikisinden de aktif olduğu açıkça görülmektedir.

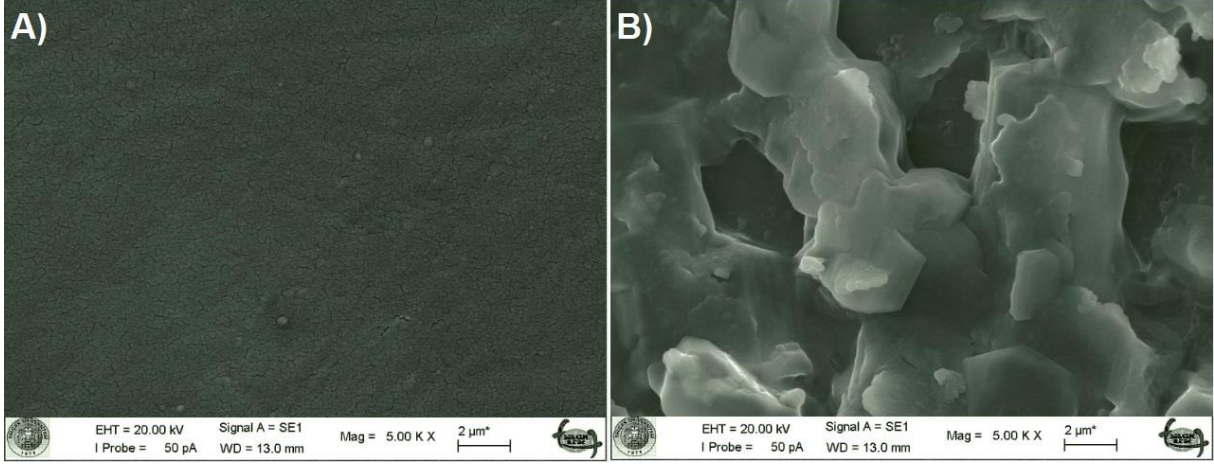


20

Şekil 1.16: EIS ile yüzey karakterizasyonu

1.6.2. Spektroskopik Yöntemler

Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM), Infrared spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir.



Şekil 1.17.: SEM ile yüzey karakterizasyonu

Şekil 1.17de yüzey karakterizasyonu olarak, Taramalı elektron mikroskopisi(SEM) kullanıldığı bir görüntü yer almaktadır. Burada çıplak karbon elektrot yüzeyi (A) ile modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyi (B) karşılaştırılmıştır. Yüzeyin modifiye olduğu görülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Pally ve ark. 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada Ni(II) iyonlarını kompleksleştirebilen fonksiyonel gruplar içeren aril diazonyum tuzları ile camsı bir karbon elektrot üzerindeki ince organik tabakaların kovalent aşılmasına odaklanmışlardır. Amaçları, sulu ortamda Ni(II) iyonlarının tayini için modifiye edilmiş bir elektrot geliştirmek olmuştur. Camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyini, 4-amino-benzamid (4-AB) ve 4-amino-benzamid-oksimden (4-ABO) sulu bir asit ortamında yerinde sentezlenen diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş GCE'nin yüzey karakterizasyonu için XPS, AFM, elipsometri ve döngüsel voltametri kullanmışlardır. Elde edilen tabakanın bariyer özellikleri, farklı pH ortamlarında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ve dopamin redoks problemleri kullanılarak döngüsel voltametri ile belirlemiş ve karşılaştırmışlardır. Modifiye edilen camsı karbonun adsorpsiyon özellikleri, Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) kasyonları için karşılaştırmışlardır. Bu modifiye edilmiş GCE'nin Ni(II) iyonlarını tayin etme yeteneği daha sonra iki aşamalı bir yöntem kullanılarak araştırmışlardır: i) aşılınmış katman tarafından Ni(II)'nin kompleksleştirilmesi, ardından ii) kompleks Ni(II)'nin elektro indirgenmesi ve daha sonra anodik kare dalga voltametri ile analizi yapmışlardır. 4-ABO aşılı camsı karbon elektrotları, mikro molar konsantrasyonda Ni(II)'yi tayin edebilmiş. Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ve Na^+ gibi iyonların mevcudiyeti, Ni(II) kantitatif tayinini etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Fenil-oksim işlevselleştirilmiş elliden fazla elektrotlar arasında, elektroanaliz yönünden iyi ve sağlamlılığını ortaya koymuşlardır.

El-Kholy ve Mostafa, 2020 tarafından, Yeni Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pt^{4+} komplekslerinden türetilen 3-(3H-1,2,4-triazol-4-(5H)-amino)bütan-2-on-oksim (L) sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. FT-IR spektrumları, L'nin kullanılan metale göre hareket ettiğini öne sürüyor farklı yöntemlere bağlı olarak (bi, tri- ve/veya tetradentat) olduğunu ortaya koymuşlardır. Elektronik spektrum ve manyetik ölçümlere bağlı olarak Ni^{2+} için dört yüzlü, Cd^{2+} için oktahedral ve Cu^{2+} ve Pt^{4+} kompleksleri için kare düzlemsel bir yapı önermişlerdir. L'in metal iyonlarıyla olan geometrisini kanıtlamak için Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pt^{4+} kompleksleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) parametrelerini kullanmışlardır. İzole edilen komplekslerin kinetik ve termodinamik parametrelerini hesaplamak için Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemlerini kullanmışlardır. Cu^{2+} kompleksinin döngüsel-voltamogram eğrisini rapor etmişlerdir. L'in biyolojik aktivitesi ve kompleksleri, üç tip kanser hücre hattına ve farklı bakteri suşlarına karşı test etmişlerdir. 3-(3H-1,2,4-triazol-4-(5H)-ylimino)bütan-2-

one-oxime (L) ve kompleksleri sentezlemiş ve kimyasal, spektral (FTIR, UV-Vis, kütle), dönüşümlü voltametri ve manyetik ölçümlerini almışlardır. Elektronik spektrum ve manyetik ölçümlere dayanarak, Ni²⁺ için dört yüzlü, Cd²⁺ için oktahedral, Cu²⁺ için kare düzlemsel ve Pt⁴⁺ için bir yapı önermişlerdir. Ayrıca, DFT parametreleri uygulaması sonuçlarına dayanarak Cu²⁺, Ni²⁺ ve Pt⁴⁺ metal iyonlarına doğru L'in yukarıda belirtilen kompleks geometrisini kanıtladığını belirtmişlerdir. Kinetik ve termodinamik izole edilmiş komplekslerin parametreleri şu şekilde hesaplamışlardır: Farklı bakteri suşlarına karşı CR ve HM yöntemleri L'in ve komplekslerin biyolojik aktivitesi üç tip kanser hücrelerine karşı test edilmiştir.

Zengin ve ark., 2019 tarafından, Yeni bir oksim türevi N-heterosiklik hidrazit ligandı, N'-[(1E,2E)-2-(hidroksilamin)-1-metilpropiliden]-2-[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-İ)tio]asetik hidrazit (1) ve mononükleer bakır(II) kompleksi sentezlenmiş ve IR, UV-Vis, NMR ve MALDI-TOF kütle spektrometri sonuçları da verilmiştir. DFT tabanlı moleküler orbital enerji hesaplamalarını ve elektrokimyasal bileşiklerin redoks potansiyelini açıklamak için bileşiklerin davranışları incelemiştir. Cu(II) kompleksinin katekolaz-mimetik aktivite oluşumunu izleyerek araştırmışlardır. 3,5-di-tetra-butil katekolden ile 3,5-di-tetra-butil-benzokininin tersinmez elektrokimyasal ligand oksidasyonu ile halka kapanması önermişlerdir. Elektrokimyasal halka kapama reaksiyonunun şu şekilde korunduğunu belirtmektedirler: Cu(II)'nin ligandın oksim parçasına koordinasyonu ve başlık kompleksi yarı tersinirdir oksidasyon ve geri dönüşümsüz indirgeme. Aerobik koşullar altında, başlık bakır(II) kompleksi 3,5-di-tetra-bütül katekolün karşılık gelen değerine oksidasyonu için etkili bir katalizör görevi görür. MeOH'de kinon türevi devir sayısı 100,1 h 1 olarak bulunduğunu belirtmişlerdir.

Rodriguez ve ark. 2020 tarafından, B6 vitaminlerinin elektrokimyasal analizleri sunulmuştur. B6 vitamini grubu ve ilgili bileşiklerin elektrooksidasyonu, camı karbon ve altın elektrotlar kullanılarak nötr pH'da gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile bu maddeler için tersinmez elektrokimyasal süreçler gözlemlenir. Birinci veya ikinci elektron transferinin hızı (E) ve/veya kimyasal adımların varlığı (C) elektrot sürecini belirler (çoğunlukla EC, CE, ECE, ECEC olarak sınıflandırılan şemalarla). Birçok durumda, Ep-Ep/2 değerleri, sürecin kinetik kontrolünden sorumlu olan ilk elektron transferini (görünür $\alpha_n < 1$) önermiş. Bu katı elektrotlar üzerindeki bu bileşiklerin reaksiyon şemaları için bir yüzey etkileşimi öneren bir yaklaşım da sunulmuş. Camı karbonun oksidasyonunda, alt-tek tabaka

seviyesinde oksijenli türlerin mevcudiyeti, özellikle çalışılan aldehitlerin (PLP, PL, P) davranışının analiz edilmesiyle ortaya çıkan belirleyici bir rol oynamalmıştır. Elektroaktif türler, hidratlı iyonize formlarında olmalıdır. Serinin bileşikleri, bu elektrot üzerindeki aynı elektroaktif grupların oksidasyon potansiyeline kıyasla nispeten düşük potansiyelerde camısı bir karbon elektrotta oksidasyon dalgaları göstermiş. Bu davranış, B-6 vitamini türevlerinin oksidasyonunun bir aktivasyonunu düşündürmüştür. Aynı şekilde, serinin bileşikleri bir polikristalin altın elektrotta oksidasyon dalgaları göstermiş. Bazı durumlarda, verimli elektrokatalitik davranış gösteren daha az anodik potansiyelde bir oksidasyon süreci de gözlenmiştir.

Roushani ve ark. 2018 tarafından, Pestisit klorpirifosun (CPS) voltametrik tayini için oldukça seçici ve hassas bir aptasensör tanımlanmıştır. Bu sensör, camısı bir karbon elektrotunun (GCE) altın nanoçubuklarla ve moleküler olarak CPS'ye karşı bir aptamer ile baskılanmıştır. Optimum çalışma koşulları altında 0,22 V kadar düşük potansiyel (Ag/AgCl'ye karşı), nano araçlar 1.0 fM - 0.4 pM CPS konsantrasyonunu kapsayan dinamik bir aralığa sahiptir. Aralığı ve algılama sınırı 0.35 fM'dir. Bu, daha önce bildirilen yöntemlerin sonuçlarından daha düşüktür. Baskılanan MIP-aptasensörün, yapısal analoglara göre seçici, kararlı ve yeterince yeniden üretilebilir olduğu ortaya konulmuştur. Çivili gıda numunelerinde CPS tayininde başarıyla uygulamışlardır.

Yao Tang ve ark. 2012 tarafından, dimetoat tayini için, altın nanoparçacıklar (AuNP'ler) ve azot katkılı grafen ile birleştirilmiş Co₃O₄ altıgen nano tabakalarla süslenmiş, oksim bazlı bir elektrokimyasal bir sensör geliştirmişlerdir. Altıgen Co₃O₄ nano tabakaları elektrokimyasal sensörlerin hassasiyetini büyük ölçüde artırmaktadır. Sentezlenen kompozitlerin yapısı ve özellikleri, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiş, 2-(4-merkaptobutoksi)-1-naftaldehit oksim ve Co₃O₄ destekli AuNP'lerin başarılı modifikasyonunu harika bir deneyde doğruladı. Ek olarak, diferansiyel darbe voltametri, geliştirilen elektrokimyasal sensörün gerçek numune analizinde mükemmel seçicilik, hassasiyet ve kararlılık sergilediğini ortaya koydu. Optimum koşullar altında, modifiye edilmiş sensör, 8,49 10⁻¹⁴ M (S/ N = 3) gibi oldukça düşük bir algılama limiti ile 1,9 x 10⁻¹⁴ M ile 1,9 x 10⁻⁶ M arasında geniş bir lineer aralıkta olduğunu ortaya koyduğunu ve dimetoat tayini için üstün bir yöntem olabileceğini belirtmektedirler.

Wang ve ark. 2017 tarafından, elektrokimyasal biyosensör üretmek için oksim kimyası yoluyla elektrot arayüzünde moleküllerin kovalent olarak yakalanmasına ve “kovalent benzeri” bir stabilite ile guanidinyum-fosfat elektronik etkileşimi yoluyla sinyal problemlerinin yüklenmesine dayalı olarak yeni bir strateji önermişlerdir. Aldolaz örnek alınarak enzim analizi, katalizlenen ürünlerin kovalent olarak yüklenmesi yoluyla gerçekleştirmişlerdir. Aminooksijen ile modifiye edilmiş altın elektrot yüzeyi ve ardından guanidinyum ile işlevselleştirilmiş şerit nanoparçacıklarının immobilizasyonu. Adolaz substratından farklı olarak hidrolize ürünler yapılarında hem karbonil grupları hem de fosfat asit grupları içerir. Karbonil grupları, oksim oluşturmak için elektrot yüzeyindeki aminoksi gruplarıyla kimyasal seçici olarak reaksiyona girerek fosfat gruplarının açığa çıkmasına neden olabilir. Daha sonra, sinyal probu guanidinyum tanıma yoluyla elektrot yüzeyine yüklenebilir ve bir elektrokimyasal akım değeri verir. Böylece enzim katalizli ürünlerin sayısı elektrot yüzeyindeki sinyal problemlerinin miktarını belirler ve aldolaz aktivitesi analiz edilebilir. Önerilen yöntem için, kemoselektif oksim ligasyonu ve oldukça kararlı guanidinyum tanıma, enzim analizinin doğruluğunu, seçiciliğini ve stabilitesini geliştirdiğini ortaya koymuşlardır.

Gabriela David ve ark. 2018 tarafından, asit-baz ve redoks dengesi ile bir asetilkolinesteraz reaktivatörü olarak mekanizması arasında korelasyonlar kurar. Obidoxime dikyonik yapısı, tautomerik izomerizasyonlar nedeniyle solvat ortamının pH'sı ile değiştirilir. Yapısını dikyonik, monokatyonik ve nötr bir tür olarak stabilize etme olasılığı, ultraviyole görünür spektrometri ve döngüsel ve diferansiyel puls voltametri ile incelenmiştir. Çözücü ortamın geniş bir pH aralığında (2.00–9.80) spektrometrik ve voltametrik çalışmalar yapılmış. Absorpsiyon ölçümleri, oksim ve nitrozo gruplarını ifade eden iki totomerik dengede yer alan üç türün varlığını ortaya çıkarmış. Nitrozo grupları taşıyan, daha yüksek pH'da stabilize edilmiş yapının, oksim grupları içeren yapıya göre nükleofilik bir ajan gibi davranması daha olasıdır, bu da asetilkolinesteraz reaktivasyonunu açıklar. Camsı bir karbon elektrotta obidoksim voltametrik davranış karmaşıktır. Hem oksidasyonu hem de indirgenmesi difüzyon kontrollü süreçlerdir. Anodik sinyaller sadece 6.50'nin üzerindeki pH değerlerinde elde edilir ve oksidasyon iki elektron ve bir proton içeren anyon oksim grubunda gerçekleşir. Obidoksim indirgenmesi pH'a bağlı olarak yalnızca nötr veya alkali ortam için pH'ya bağlıdır ve pH'ya bağlı olarak iki veya hatta dört sinyale (7.50'den yüksek pH için) yol açar. Daha az pozitif potansiyellerdeki tepe noktası her zaman iyi tanımlanmıştır.

Kazemnejadi ve ark. 2019 tarafından, oksim, imin ve karbonil bileşiklerinin H_2O_2 ve/veya O_2 varlığında alkol oksidasyonu yoluyla tek kapta hazırlanması için etkili ve çevre dostu bir oksidasyon işlemi, Fe_3O_4 üzerinde desteklenen bir melamin-Mn(III) Schiff baz kompleksi tarafından geliştirilmiştir. Oda sıcaklığında Alkolün karboksilik aside doğrudan oksidasyonu, farklı bir yaklaşımla oda sıcaklığında moleküler O_2 varlığında katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon ürünleri, mükemmel verim ve yüksek TOF'lar elde etmişlerdir. Katalizörün özellikleri Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), element analizi (C, H, N), X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), dinamik ışık saçılması (DLS) ile karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), endüktif eşleşmiş plazma (ICP), dönüşümlü voltametri (CV), nükleer manyetik rezonans (1H & ^{13}C NMR), titreşim numunesi manyetometresi (VSM), Brunauer EmmetteTeller (BET) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri ile çalışmışlardır. Oksidasyon proseslerinin mekanizması hem H_2O_2 hem de O_2 oksidanlar için araştırılmıştır. İkincil bir işlevsellik olarak katalizördeki imidazolyum parçasının rolünü de araştırmışlardır. Katalizörün kimyasal seçicilik davranışı, bazı kombinasyonlarla incelemişlerdir. Katalizör, basit bir harici mıknatıs ile reaksiyon karışımından geri dönüştürülebilir ve kayda değer bir reaktivite kaybı olmaksızın birkaç kez yeniden kullanılabilir olduğunu ortaya koymuşlardır.

Cakar ve ark. 1999 tarafından, kullanılan standart antidotlardan daha etkili asetilkolinesteraz reaktivatörleri olmayı vaat eden yeni sentezlenen oksimler, mono ve bis imidazol türevleri spektrofotometrik ve elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Elektrokimyasal araştırmalar, spektrofotometrik yöntemlerle elde edilen örtüşen dengelerin varlığını doğrulamıştır. Bu oksimlerin ayrışma sabitleri, Lavendberg-Marquardt en küçük kareler yöntemi kullanılarak örtüşen dengelerin sayısal olarak işlenmesiyle de elde edilmiş ve bazı benzer bileşikler için aynı ile karşılaştırıldığında, çok etkili asetilkolinesteraz reaktivatörleri olduğu bulunmuştur. İyon dağılımı pH değerlerine bağlı olarak incelenen oksimlerin formları, elde edilen ayrışma sabiti değerlerinden hesaplanmıştır. Sonuçlar, birçok oksim anyonunun fizyolojik pH 7.40'ta mevcut olacağını ve inhibe edilmiş asetilkolinesterazı yeniden aktive etme kabiliyetinin göreceli olarak artmasının beklenebileceğini göstermişlerdir.

Ag^+ 'nın çeşitli alanlarda giderek artan bir şekilde uygulanması potansiyel riski nedeniyle Ag^+ 'nın hassas ve düşük maliyetli tayini önemlidir. Fu ve ark. 2020 tarafından yapılan bu çalışmada, kükürt kuantum noktaları (SQD'ler) ile modifiye edilmiş Au

elektroduna dayalı Ag^+ tayini için son derece basit bir elektrokimyasal sensör rapor etmişlerdir. SQD'ler yukarıdan aşağıya bir yöntemle sentezlenmiş Au ve S atomları arasındaki yüksek afinite nedeniyle daha sonra doğrudan Au elektrot yüzey modifikasyonu için kullanılan toplu kükürt tozunun alkali dağlanması yoluyla olan yöntemini kullanmışlardır. Ag ve S arasındaki güçlü bağlanma, modifiye elektrodu Ag^+ algılamaya karşı oldukça hassas hale getirir. Teorik araştırma hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. SQD'lerin iletken olmayan doğası nedeniyle, değiştirici miktarı algılama performansı için çok önemli bir faktördür. Optimum koşullar altında, önerilen sensör, 71 pM gözlenebilir sınırları ile 0.1 nM ile 3 μ M arasında doğrusal dinamik aralığına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Almeida Silvaa ve ark. 2019 tarafından, insan serumu ve kanı gibi karmaşık matrislere sahip numunelerdeki biyomoleküllerin doğrudan elektrokimyasal algılanması, eşlik eden makromoleküllerin, özellikle proteinlerin adsorpsiyonundan kaynaklanan sensör yüzeyi biyo-kirlenmesi ile zorlanır. Bu çalışmada, düşük maliyetli bir gümüş-altın alaşımının dağıtılmasından hazırlanan nano gözenekli altın (NPG) elektrotlar, askorbik asit (AA) ve ürik asidin (UA) eşzamanlı tayini için biyolojik kirlilik önleyici elektrotlar olarak uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametrik deneylerden, üretilen NPG'nin antibiyotik-kirlenme özellikleri, redoks problemleri olarak askorbik asit ve ürik asit kullanılarak biyolojik kirlilik ajanları, fibrinojen (FN) ve sığır serum albümini (BSA) proteinlerinin varlığında araştırılmışlardır. NPG'nin gözenekli yüzeyinin, biyolojik numunelerde bulunan proteinlerin varlığında bile redoks probu için kararlı bir sinyal sağladığı göstermişlerdir. NPG'nin biyolojik kirlilik önleyici özelliği, NPG'nin morfolojisinin biyolojik eleme etkisine atfedilir, bu da büyük proteinlerin altın gözeneklerine difüzyonunu kısıtlarken, küçük elektroaktif moleküllerin verimli bir şekilde elektron alışverişi yapmasına izin verir. Optimum koşullar altında diferansiyel puls voltametri (DPV) uygulanarak, AA ve UA biyomolekülleri, sırasıyla 63.0 ve 9.0 μ M gözlenebilir sınırları ile eşzamanlı olarak belirlenmiştir. AA ve UA'nın DPV sinyalleri, biyolojik kirlilik ortamında NPG üzerinde kararlıdır ve önerilen NPG sensörü, fetal sığır serumunun (FBS) mimik insan serumu örneğinde AA ve UA'nın eşzamanlı tayini için başarıyla uygulamışlardır.

Mathieu-Scheers ve ark. 2019 tarafından Moleküler baskılı bir polimer ile işlevselleştirilmiş camsı karbon elektrot yüzeylerine dayanan, sularda eser antrasenin tayini için elektrokimyasal bir yöntem geliştirmişlerdir. Pirol monomerinin elektropolimerizasyonu, hedef molekül olarak kabul edilen antrasen olarak kabul edilen bir şablon varlığında 0.1 M

LiClO₄ içeren etanol içinde dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirmişlerdir. Nihai anodik potansiyelin MIP (moleküler baskılı polipirol) tabakasının kalınlığını ve morfolojisini güçlü bir şekilde etkilediğini kuvars mikro terazisi, AFM ve SEM karakterizasyonları ile göstermişlerdir. Şablonun dönüşümlü voltametri ile ekstraksiyonundan sonra, antrasenin elektrokimyasal tayini için MIPGCE (MIP-Glassy Carbon Electrode) elektrotlarını başarıyla kullanmışlardır. Kalibrasyon eğrisini kullanarak gözlenebilme ve tayini sınırlarını sırasıyla 12 ve 40 nM (2.12 ve 7.07 µg/L) olarak hesaplamışlardır. Sensörün seçiciliğini kontrol etmek için, çözeltiye üç girişim molekülü, izoproturon, benzo piren ve naftalin eklenmiş ve girişim yapanların konsantrasyonu antrasen ile aynı büyüklükte olduğunda hiçbir girişim etkisi gözlemlenmediğini rapor etmişlerdir.

Teferave ark. 2021 tarafından bu çalışmada, kobalt nanoparçacıkları (CoNP'ler) sentezlenmiş ve nanoparçacıkların camısı karbon elektrot üzerine damla kaplanmasıyla kobalt nanoparçacıkları modifiye camısı karbon elektrotu (CoNPs/GCE) hazırlanmıştır. Pirolün LiClO₄ çözeltisi içinde elektropolimerizasyonu kullanılarak polipirol modifiye camısı karbon elektrotu (PPy/GCE) hazırlandıktan sonra, CoNP'lerin PPy/GCE üzerine damla kaplanmasıyla kobalt nanopartiküller-polipirol kompozit modifiye camısı karbon elektrot (CoNPs/PPy/GCE) üretmişlerdir. Morfolojik yapıyı incelemek için taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, enerji dağılımlı spektroskopi, FT-IR spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri gibi farklı karakterizasyon tekniklerini kullanmışlardır. Sonuçlar, PPy zincirlerinin, donör-alıcı bağları yoluyla CoNP'lerle etkileşime girdiğini göstermiştir. Tüm elektrotlar arasında, CoNP'ler/PPy/GCE, phoxim'e karşı en yüksek elektroaktif yüzey alanı ve en düşük elektron transfer direnci sergilediğini belirtmişlerdir. Optimum koşullar altında, sensör, azalan tepe akımı ile phoxim konsantrasyonu arasında 0.025 µM–12 µM aralığında ve gözlenebilme sınırı 4.5 nM olarak hesaplayarak doğrusal bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, kompozit elektrotun, olası girişim yapan türlere karşı mükemmel tekrarlanabilirlik, iyi stabilite ve seçicilik gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Tüm bu özellikler, CoNPs/PPy/GCE'yi kare dalga voltametrisi kullanılarak su numunelerinde phoxim'in elektrokimyasal tayini için uygun bir elektrokimyasal sensör haline getirmiş olduğunu ispatlamışlardır.

Pierozynski ve Conway, 2002 tarafından, iki küçük alifatik oksim için elektrokimyasal adsorpsiyon ve indirgeme davranışının bazı yüzey örgü özgüllük örneklerini bildirmişlerdir: amidoksim (FNOH) ve asetaldehit oksim (ANOHO) için iki düşük indekste, Pt(111) ve (100),

tek kristal düzlemlerde 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi. H₂SO₄'te hem FNOH hem de ANOH, Pt(111) üzerinde upd H⁺'yi içeren elektrokatalitik indirgemeye maruz kalır; burada FNOH türü, nihayetinde Pt yüzeyinin zehirlenmesine yol açan bir tür oluştururken, ANOH, bu tür etkiler ortaya çıkmadan etilamine indirgendliğini belirtmektedirler. Bu etkiler, bu yüzeyler için dönüşümlü voltametrik profillerde çarpıcı farklılıklar olarak kendini gösteriyor. Pt(100) durumunda, FNOH'nin davranışı, türün Pt yüzeyinde (daha önce guanidin ile bulunduğu gibi) HSO₄⁻ iyonu ile tersinir işbirliğine dayalı kemisorpsiyonunu ifade eder, bu süreç indirgeyici kesmeye göre daha baskındır. FTIR spektroskopisi bulguları kemisorpsiyonun rolünü doğrulamakta olduğunu belirtmektedirler. Bununla birlikte, 0,5 M H₂SO₄ içinde Pt(111) yüzeyinde gerçekleştirilen empedans spektroskopisi, voltametrik profillerin yorumlanması ve FNOH ve ANOH moleküllerinin reaktivitesi için doğrulayıcı bilgiler sağlıyor. Difüzyon kontrolüne katılm da dahil olmak üzere elektrosorpsiyon ile birleştirilmiş Faradaik indirgemenin etkisini açıkça ayırt edilebilir olduğunu belirtmektedirler.

Topkaya ve ark. 2022 tarafından, (E)-2-(4-Hidroksifenil)-2-oksoasetaldehit oksim monohidrat (I) ve (E)-2-(4-Nitrofenil)-2-oksoasetaldehit oksimler (II), 4'-hidroksiasetofenon ve 4' den sentezlenmiş sırasıyla nitroasetofenon. Yapıları elementel analizler, ¹H-NMR ve UV-Vis ile aydınlatılmış ve ayrıca moleküler ve kristal yapıları tek kristalli X-ışını analizi ile belirlenmiş. a = 6.8198 (3) Å, b = 7.3846 (3) Å, c = 16.4706 (5) Å, β = 94.300 (3)°, Z = 4 ve V ile monoklinik sistem P 21/n uzay grubuna aittirler. = 827.15 (6) Å³ (I için) ve a = 7.1557 (3) Å, b = 14.5338 (5) Å, c = 8.6311 (3) Å, β = 108.321 (3)°, Z = 4 ve V = 852.13 (5) Å³ (II için). Kristal yapıların Hirshfeld yüzey analizleri, kristal paketlenmelerine en önemli katkıların H•••H (%35.0) ve H•••O/O•••H (%33.9) kontaklarından (I için) ve H•••O/O•••H (%40,9) ve H•••H (%19,4) kontakları (II için). Hidrojen bağı ve van der Waals temasları, kristal paketlerdeki baskın etkileşimi göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen gözlenebilme sınırının etoposid/kamptotesinin terapötik aralıkları ile karşılaştırılması, sensörler olarak hem oksim I hem de II bazlı elektrotların kullanılmasının mümkün olduğunu belirtmektedirler. Bununla birlikte, GCPE/I elektrotu, hem duyarlılık hem de gözlenebilme sınırı açısından etoposid belirlemede en iyi elektrokimyasal gelişmeyi sergilediğini belirtmektedirler.

Liu ve ark. 2010 tarafından, Kare dalga voltametri (SWV), estradiol hormonu için etiketsiz bir elektrokimyasal immünosensör geliştirmede elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karşılaştırılmıştır. İmmün sensör, arttırılmış miktarda neredeyse dik olarak hizalanmış bir anti-östradiol yakalama antikorunun hareketsizleştirilmesini

kolaylaştırmak için bir Au nanoparçacık tiyollenmiş Protein G-iskelesi ile sabitlenmiş bir Au elektrotundan oluşturmuş. Bir estradiol-sığır salin albümin kompleksi ile serbest estradiol arasındaki rekabetçi immünolojik testler bir numune daha sonra immünosensörde terfi ettirilmiş. Daha sonra, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 'nin SWV ve EIS'si immünosensörde sırayla gerçekleştirilmiş. SWV, kalibrasyonun oluşturulmasında kolayca kullanılabilen tepe akımları ile tanıdık tepe şekilli voltamogramlar vermiş. $\sim 1200 \text{ pg mL}^{-1}$ 'e kadar doğrusal dinamik aralık ve 18 pg mL^{-1} estradiol gözlenebilme sınırı olarak hesaplamışlardır. EIS'de, kalibrasyon deneylerinde Nyquist grafiklerinden tahmin edilen bir elektron transfer direnci kullanılmış ve yaklaşık 1000 pg mL^{-1} 'e kadar karşılaştırılabilir bir dinamik aralık ve 26 pg mL^{-1} estradiol gözlenebilme sınırı olarak hesaplamışlardır. Ancak, SWV'ye göre EIS belirlemelerini tamamlamak için önemli ölçüde 10 kat daha uzun bir analiz süresi ve önemli ölçüde çaba gerektiğini belirtmektedirler. Ayrıca, faz açısını içeren büyük miktarda EIS verisi toplanmış, ancak nicel belirlemeye herhangi bir yararlı bilgi katmayacağı için göz ardı etmişlerdir. Genel olarak, SWV'nin etiketsiz elektrokimyasal immünosensörlerde EIS'den daha hızlı, verimli, etkili ve düşük maliyetli bir algılama tekniği olduğunu rapor etmişlerdir.

Pal Singh ve ark. 2020 tarafından, zehirlenme vakalarında biyolojik materyalden izole edilen zehir nM miktarlarındadır, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve çinko oksit nanoparçacıkları (ZnONP) kullanılarak nM aralığında artırılmış hassasiyete sahip biosensörlerin geliştirilmesi için bir girişimde bulunulmuştur. rGO ve ZnONP'ler kimyasal olarak sentezlenmiş ve Au elektrodu üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir. AChE, hazırlanan bu nano-arayüz (ZnONPs/rGO/Au) üzerine kitosan kullanılarak immobilize edilmiş ve glutaraldehiti çapraz olarak bağlamışlardır. Üretilen sensörü, dönüşümlü voltamogram ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak adım adım karakterize etmişlerdir. Bu gelişmiş nanomalzeme tabanlı teknik, iç organlardan alınan örneklerde pestisitlerin saptanması için araştırılmıştır. Mevcut sensör için gözlenebilme sınırı (LOD), OP pestisitleri için $0,01 \text{ nM}$ olarak hesaplamışlardır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tamamı, Gamry Reference 600+ ve Series750 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) (Şekil 3.1) cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Gamry Series 750 cihazı ile 750 mA'lık akım okunabilmektedir. Impedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır.

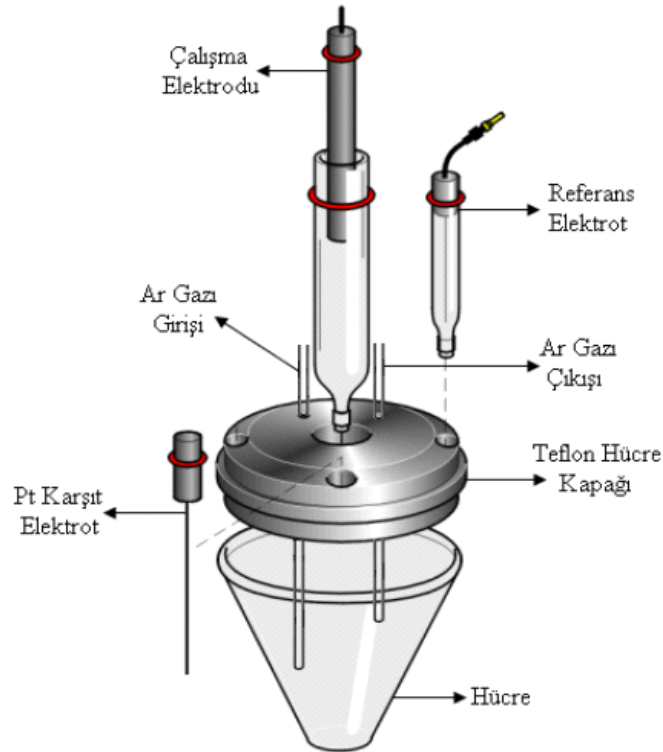


Şekil 3.1. Deneyde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm² yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrottur. Kullanılan

zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak 0.3 µm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan geleneksel üç elektrotlu sistem içerisinde referans elektrot olarak susuz ortam çalışmalarında Ag/Ag^+ (0.01 M) ve sulu ortam çalışmalarında ise $Ag/AgCl$ referans elektrotlar kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel tercih edilmiştir. Bütün voltametrik ve impedans ölçümleri için BAS marka C3 hücre standı kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan; MMPEO molekülü araştırma grubumuz içerisinde bulunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatması yapılmıştır. NBu_4BF_4 , ferrosen, potasyum ferrisiyanür, potasyum ferrosiyanür, sodyum nitrit, CH_3CN , potasyum klorür, sülfürik asit, hidroklorik asit, asetik asit, fosforik asit ve dietil eter Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından yüksek saflıkta ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Çalışmada kullanılan saf su ise 18.2 MΩ iletkenliğe sahip ultra saf sudur (İ.E. Mülazımoğlu, E. Özkan, 2008).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal deneyler ve İmpedans deneylerinin gerçekleştirildiği sistem ve üç elektrotlu hücre düzeneği

Şekil 3.2'de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma

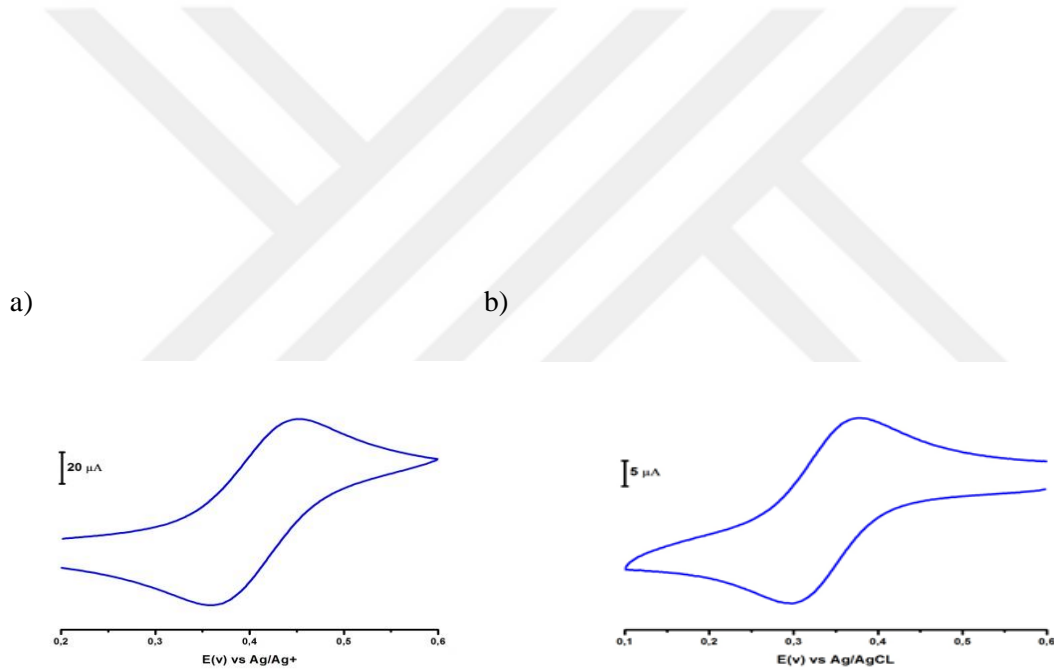
elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Deneylerde kullanılan camsı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır.

3.2. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun 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. Deneylerde 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 yüzey elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzey elde edilmiş olur.

3.3. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu görmek amacı ile susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M NBu_4BF_4 destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 0,1 M H_2SO_4 'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) (hegzasiyanoferrat) çözeltisi ile negatif tarama yapılarak yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışmada belirli sürelerle tekrarlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili veriler Şekil 3.3'te verilmiştir. Burada ferrosen yüzey testi için ΔE_p değeri 89 mV, HCF (III) için ise 92 mV olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -0,2/+0,4 V pot. aralığında ve 100 mVs^{-1} tarama hızında, b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. aralığında ve 100 mVs^{-1} tarama hızında

3.4. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ve bunların hazırlanışları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Özellikle asetonitril içerisinde hazırlanmış 0,1 M 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 hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0,0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.4 Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
$\text{NBu}_4\text{BF}_4^*$	100 mM	1000	32.927 g	Asetonitril
H_2SO_4	100mM	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
OX	1 mM	25	0.0082 g	$\text{CH}_3\text{CN}/100$ mM NBu_4BF_4

* Tetrabutylamonyum tetrafloroborat

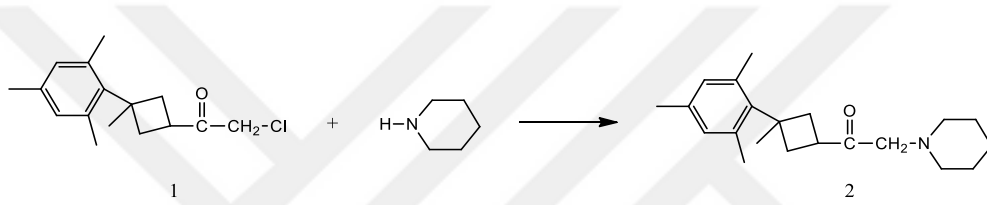
† EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

†† 4-hydroxyphenethyl-4-(4-nitrophenyl)piperazine-1-carbodithioate (HPNPC)

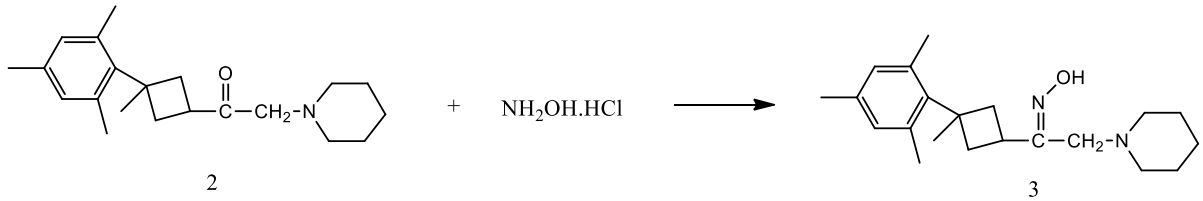
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada oksimin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Farklı elektrotlarla modifiye edilerek (Z)-1-(3-mesitil-3-metilsiklobutil)-2-(piperidin-1-il)etanon oksim Molekülü Dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterizasyon edilmiştir. Molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü bir şekilde bağlanıp bağlanmadığını incelemek için doğrusal taramalı voltametri tekniği kullanılmıştır. elektrokimyasal empedans tekniği ile farklı elektrotlarla kararlılığı incelenmiştir.

4.1. MMPEO Molekülünün Sentezi

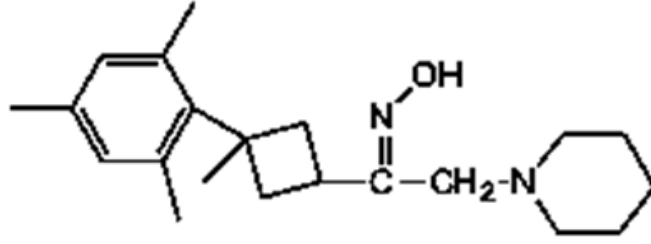


Mutlak etanol (50 ml) içindeki bir 1-mesitil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan (2.65 g, 10 mmol) ve piperidin (1.70 g, 20 mmol) solüsyonu sürekli IR spektroskopisi ile reaksiyonun gidişatının karıştırılması ve izlenmesi. Oda sıcaklığına soğutulduktan ve su (200 ml) ilave edildikten sonra, hedef ürün (I) çöktürüldü, süzüldü, bol miktarda su ile yıkandı ve havada kurutuldu. X-ışını analizi için uygun parlak kristaller, bir etanol çözeltisinin yavaş buharlaştırılmasıyla elde edildi. Verim 3.04 g, %97. M.p. 371 K. IR (cm⁻¹): 1714 (CO); ¹H NMR (CDCl₃, TMS, p.p.m.): 1.56 (s, 3H, -CH₃, siklobütan üzerinde), 2.10–2.79 (m, 10H, -CH₂-, siklobütan artı piperidin üzerinde), 2.20 (s, 9H, -CH₃ aromatikler üzerinde), 2.40 (m, 4H, -CH₂-siklobütan), 3.09 (s, 2H, -CH₂- karbonile bitişik), 3.46 (q, 1H, J = 3.29 Hz, >CH-, siklobütan üzerinde), 6.73 (s, 2H, aromatikler).



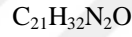
Mutlak etanol (50 ml) içindeki bir bileşik 2 (3.14 g, 10 mmol) solüsyonuna NH₂OH.HCl (0.695 g, 10 mmol) ilave edildi. Her iki reaksiyonun seyri IR ile izlendi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve hedef ürünü elde etmek için sulu seyreltik amonyak (%5) ile nötrale edildi. Filtrelendi, bol soğuk etanol ile yıkandı, etanolden yeniden

kristalleştirildi ve havada kurutuldu (verim 2.29 g, %80; m.p. 425 K). IR (KBr, \square , cm^{-1}): 3253 ($-\text{OH}$, oksim), 1613 (CN); ^1H NMR (DMSO, TMS, δ , p.p.m.): 1.26–1.65 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$ piperidin), 1.53 (siklobütan üzerinde s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.20 (s, 9H, $-\text{CH}_3$ aromatikler üzerinde) , 2.25–2.60 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$, siklobutan $-\text{CH}_2-$ artı piperidin $-\text{CH}_2-$ N'ye bitişik), 3.22 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$, oksime bitişik), 3.79 (q, 1H, $J = 3,67$ Hz, $>\text{CH}-$), 6,70–6,85 (m, 2H, aromatikler), 10,48 (s, 1H, $-\text{OH}$, D_2O değiştirilebilir). ^{13}C NMR (DMSO, TMS, δ , p.p.m.): 158.20, 144.89, 135.15, 134.15, 130.58, 60.08, 53.22, 40.81, 39.14, 28.09, 24.93, 24.42, 21.33, 21.22



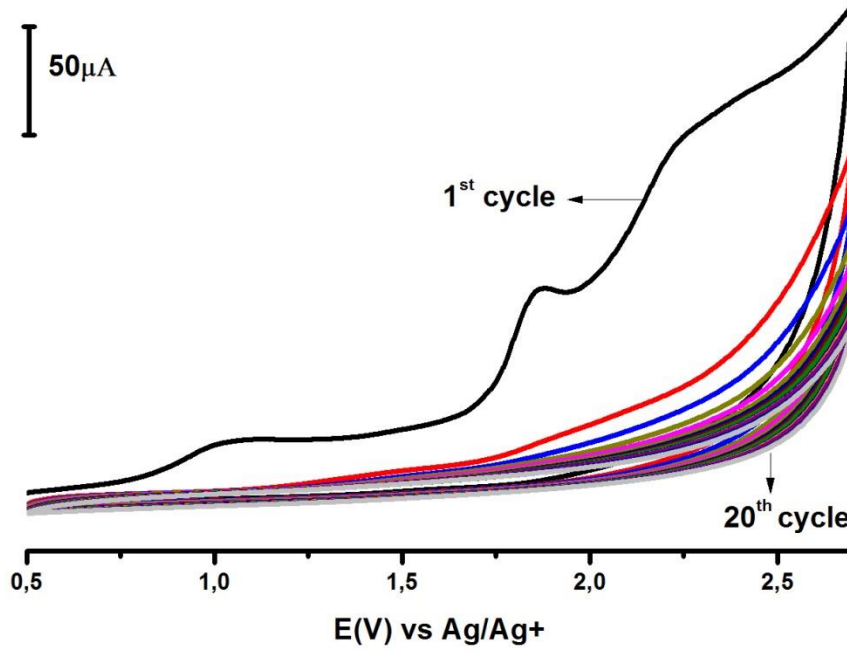
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan ve MMPEO olarak kısaltılan

(Z)-1-(3-mesitil-3- metilsiklobutil)-2-(piperidin-1-il)etanon oksim türevi.



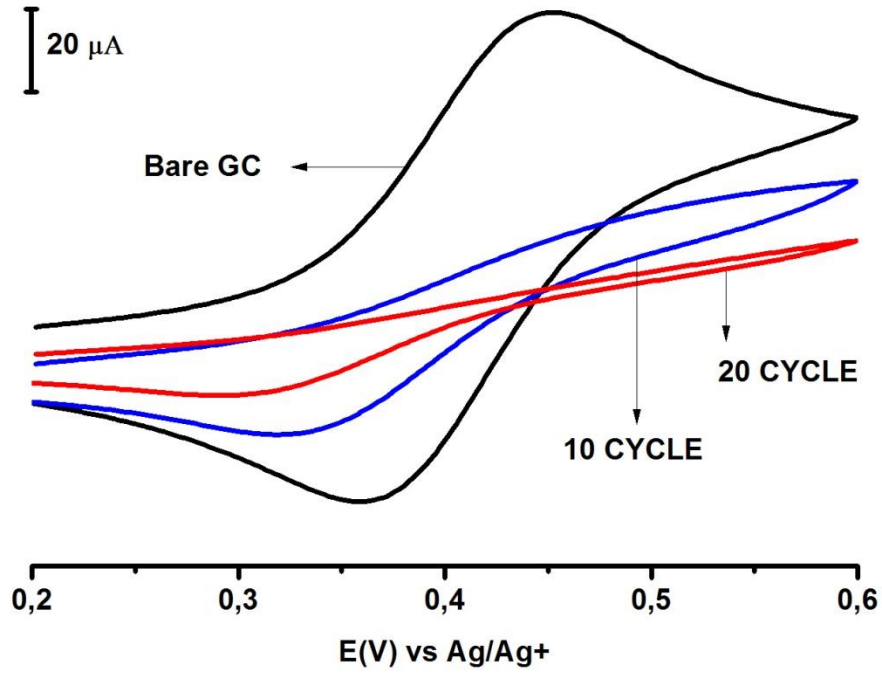
4.2. MMPEO Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

CV kullanılarak yapılan modifikasyon işlemleri, 500 ile +2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve 20 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası susuz ortamda ferrosen sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı redoks proplar kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. MMPEO molekülünün elektrot yüzeylerine difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğinin incelendiği çalışma ise LSV kullanılarak 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400 mV s^{-1} tarama hızlarında yapılmış ve sonuçlar Randless-Sevcik eşitliğine uyacak biçimde grafiğe geçirilerek verilmiştir. Modifikasyon ve karakterizasyona ait şekiller sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.2. MMPEO molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (0.5 mV/+2700 mV pot. Aralığında , 20 döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında)
 *MPEO çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

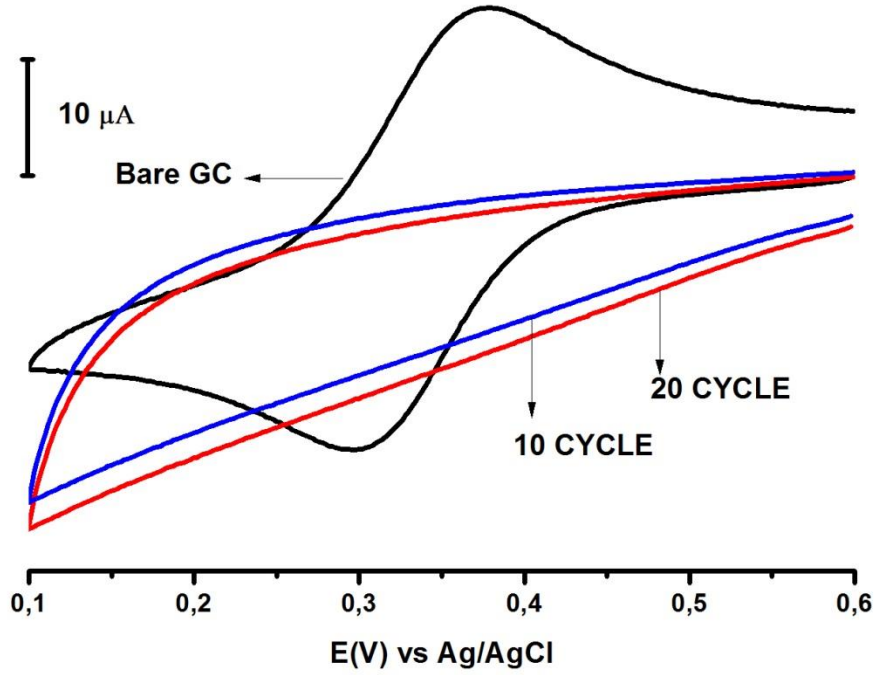
Burada modifikasyonun gerçekleşmesi için alkol oksidasyonu metodu kullanılmıştır. Gerçekleşen alkol oksidasyonu modifikasyonuna ait voltamogram Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi MMPEO molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır. Ancak çalışmada kullanılan 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 20 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Voltamogramda 500-1300 mV civarında görülen ilk pik molekülde bulunan –OH grubunun oksidasyonuna ve bir proton ile bir elektronun ayrılmasına aittir. Bu belirgin oksidasyon pikini daha yüksek potansiyelerde gerçekleştiğini bildiğimiz molekülün yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayan ve 1900-2000 mV civarında görülen bağlanma piki takip etmiştir. Voltamogramda oksidasyon ve bağlanma pikleri dışında piklerin görülmemesi molekülde indirgenebilen veya yükseltgenen başka gruplar bulunmadığını göstermektedir.



Şekil 4.3. GC yüzeyine M MPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek dögürlü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında)

*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

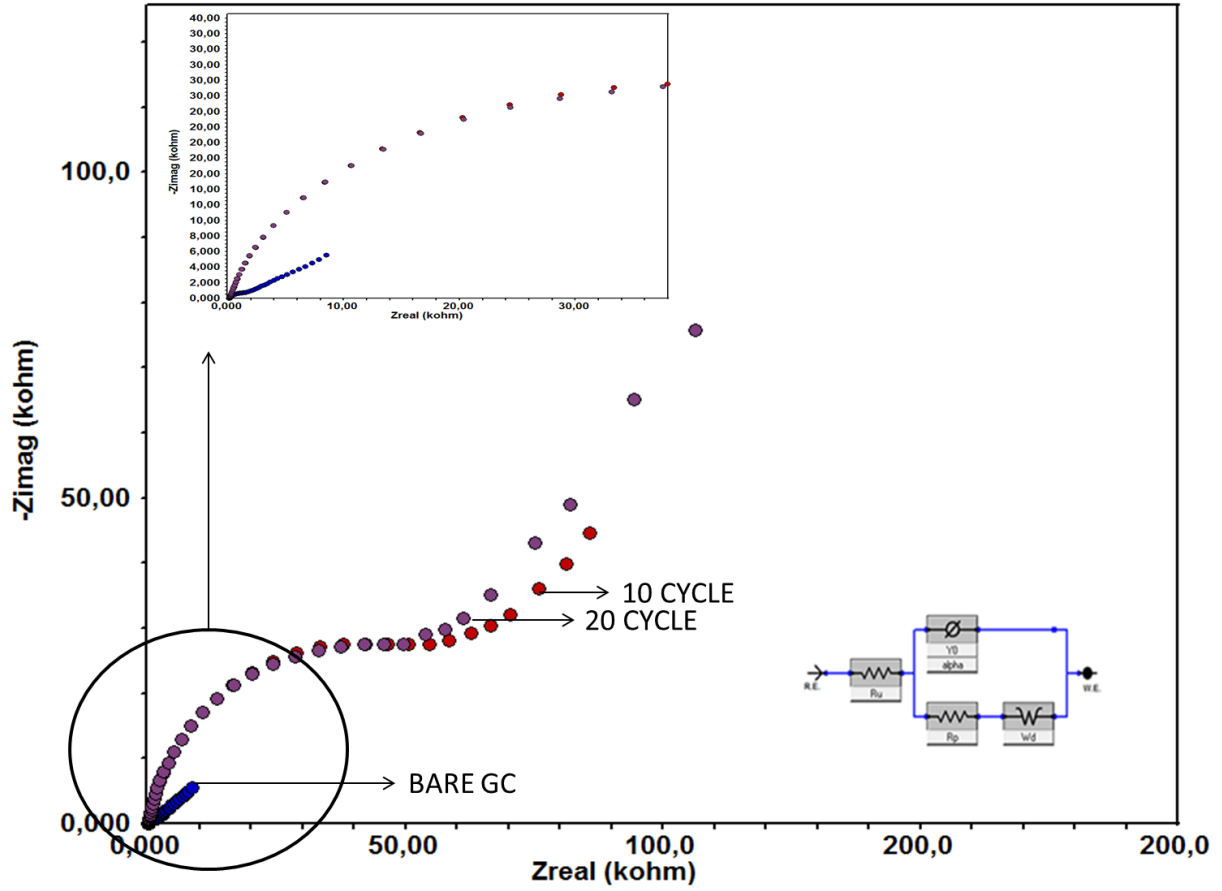
Burada kullanılan ferrosen çözeltisi tıpkı MMPEO molekülünde olduğu gibi, 1 mM olacak şekilde 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve voltamogramlar +200 mV ile +600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmıştır. Üstüste karşılaştırılmış voltamogramdan (Şekil 4.3) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe²⁺ iyonları önce Fe³⁺ iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe³⁺ iyonları Fe²⁺ iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, MMPEO modifikasyonu ile tamamen kaplanmış olan GC elektrot yüzeyinde ferrosen molekülünün yükseltgenme veya indirgenmesine ait bir pik görünmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü MMPEO molekülü tek aktif grubu olan -OH grubunu GC elektrot yüzeyine bağlanmak için kullanmış ve dolayısıyla ferrosen çözeltisinde bulunan Fe²⁺ iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak bir yüzey oluşturamamıştır.



Şekil 4.4. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/+100.0 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.

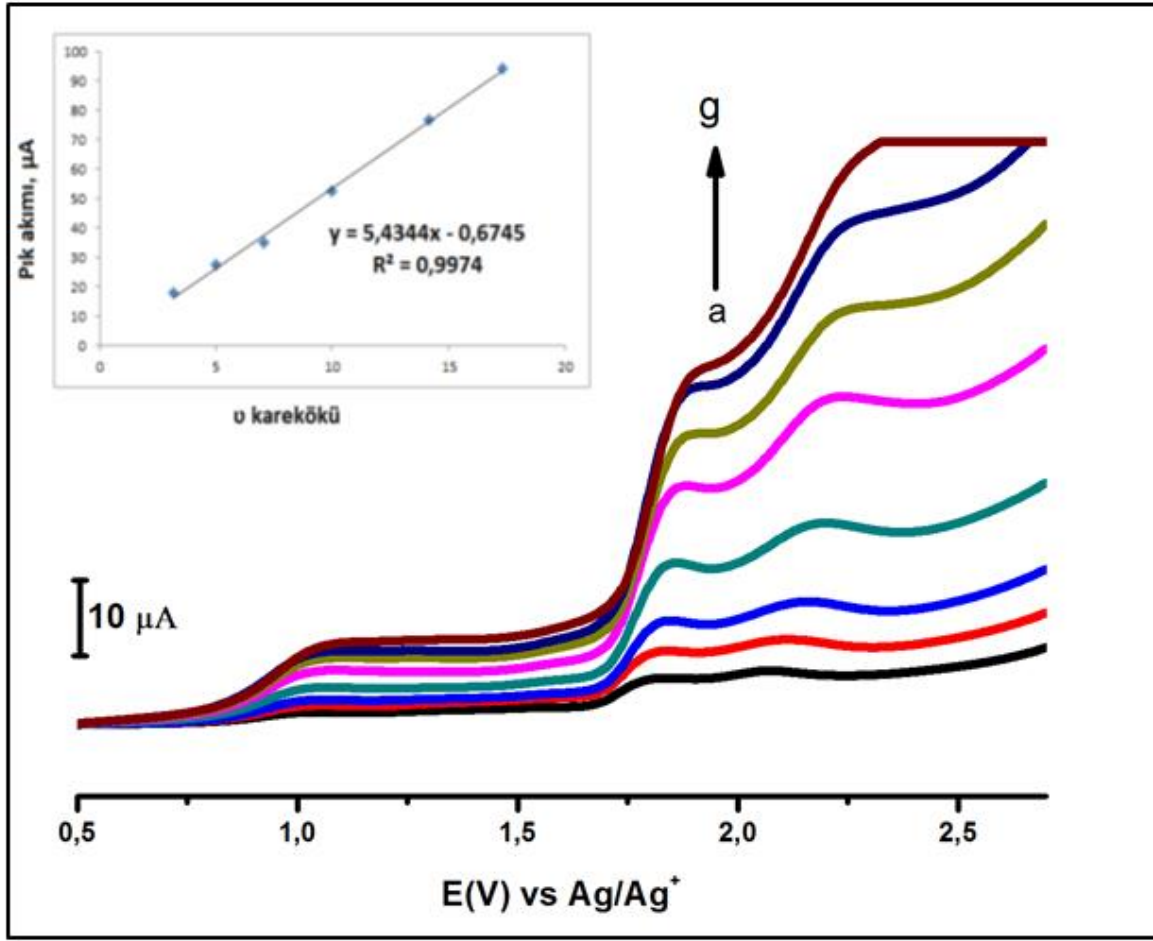
Ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında benzer bir işlem de sulu ortamda HCF(III) redoks prob kullanılarak yapılmıştır. Burada amaç, susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp görülmeyeceğinin belirlenmesidir. Burada HCF(III) redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemini 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 katodik tarama yönünde başlatılmasıdır. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, 1 mM HCF(III) redoks prob çözeltisi ortamında alınan voltamogram, +600 mV ile 100 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 görünürken, MMPEO modifiye GC elektrot yüzeyinde bu pikler tamamen gözden kaybolmuştur. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda

yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuç da birbirini desteklemektedir.



Şekil 4.5. GC yüzeyine MMPEO 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)
*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekil 4.5 incelendiğinde çıplak GC elektrot yüzeyinin MMPEO modifiye GC elektrot yüzeyine göre çok daha az direnç göstererek elektron aktarımına izin verdiği görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarı dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Öyle ki, burada yarı daire ne kadar büyük ise yüzey elektron aktarımına o derece direnç gösteriyor demektir. Çıplak yüzey ve MMPEO 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.

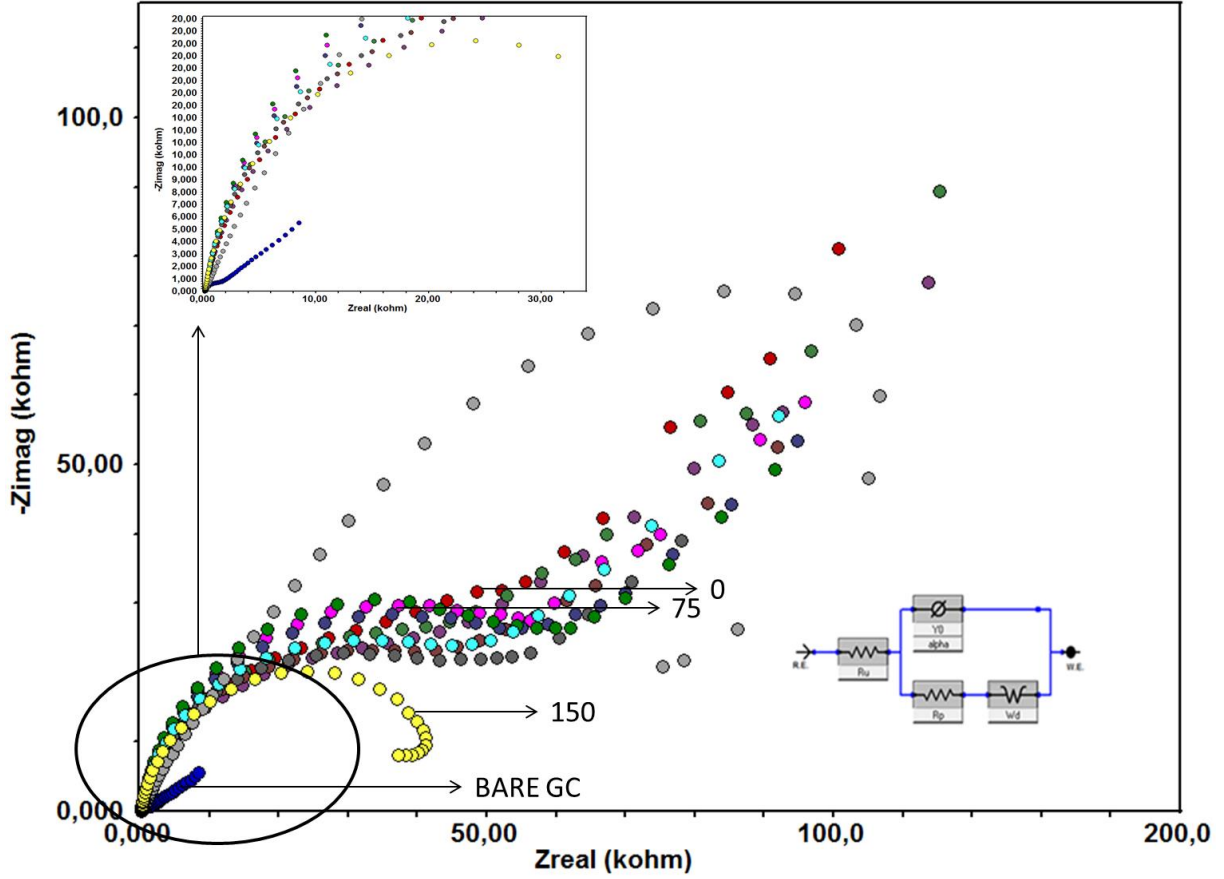


Şekil 4.6. Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri (Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400 mV s^{-1} 'dir.)

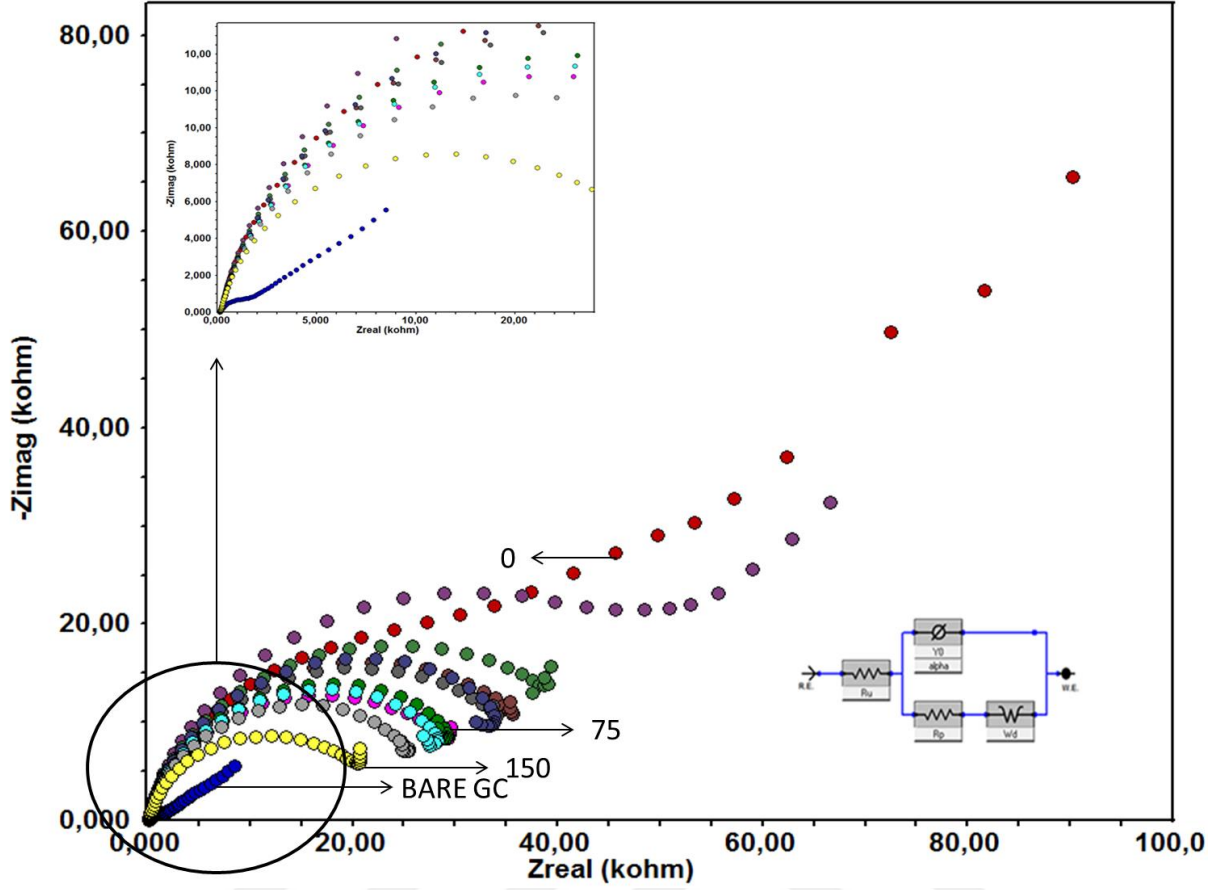
Çalışmanın bu kısmında, MMPEO molekülünün GC elektrot yüzeyine CV tekniğinde istenildiği gibi difüzyon kontrollü olarak bağlanıp bağlanmadığı incelenmiştir. Bu amaçla, taramalar tek döngülü olarak yapılmıştır. 10, 25, 100, 200, 300 ve 400 mV s^{-1} tarama hızlarında alınmıştır. Yapılan bu çalışmadan elde edilen voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü ve Randles-Sevcik Eşitliğine göre çizilmiş doğrusal grafik aşağıdaki şekilde verilmiştir. Pik akımı ile tarama hızları karekökleri arasında çizilen bu grafiğin doğrusal olması MMPEO molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığını göstermektedir.

4.3. MMPEO Molekülünün GC Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi

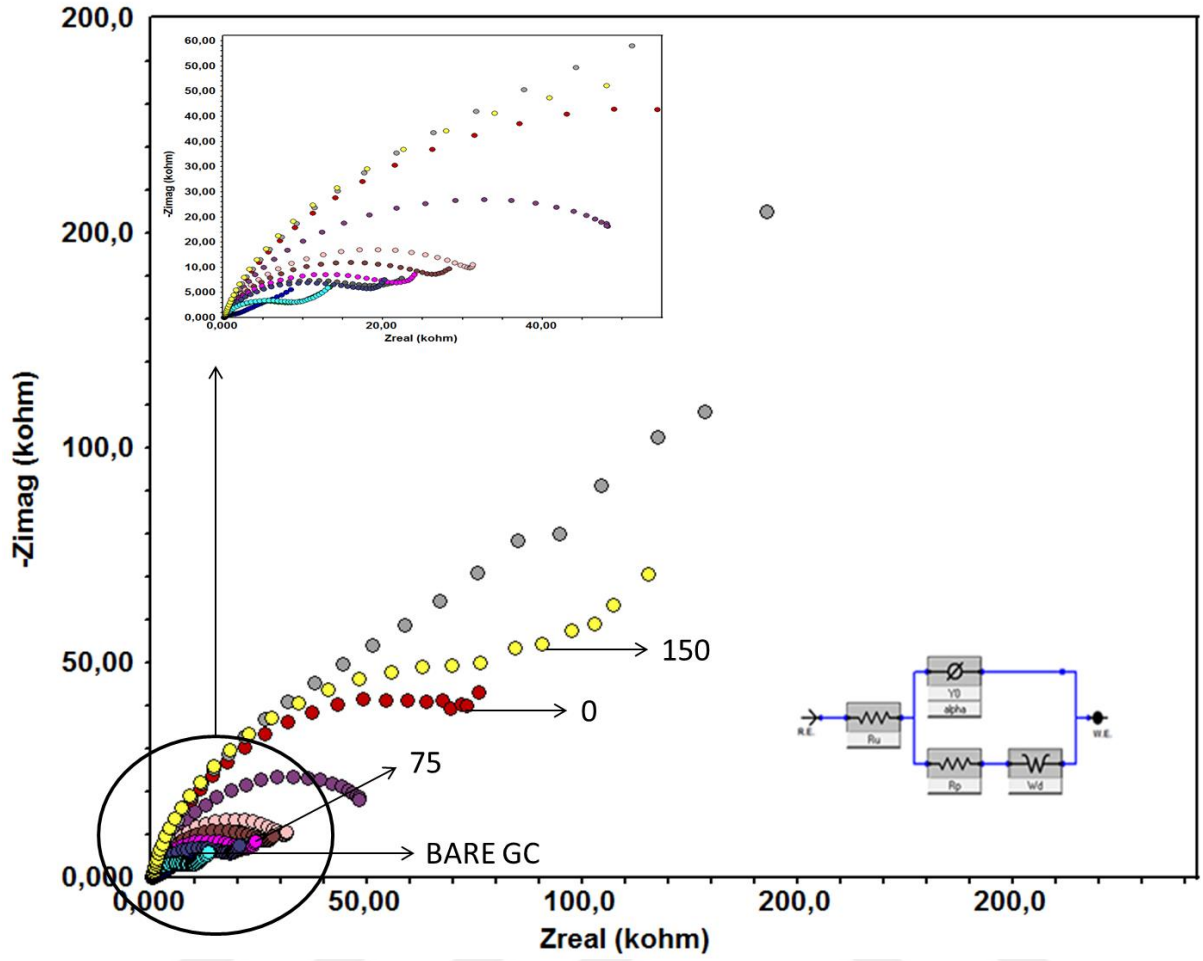
Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen elektrotlar istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su ve asetonitril ortamında sonikasyona tabi tutularak) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakika) bekletilmiş, EIS kullanılarak Nyquist eğrileri alınmıştır.



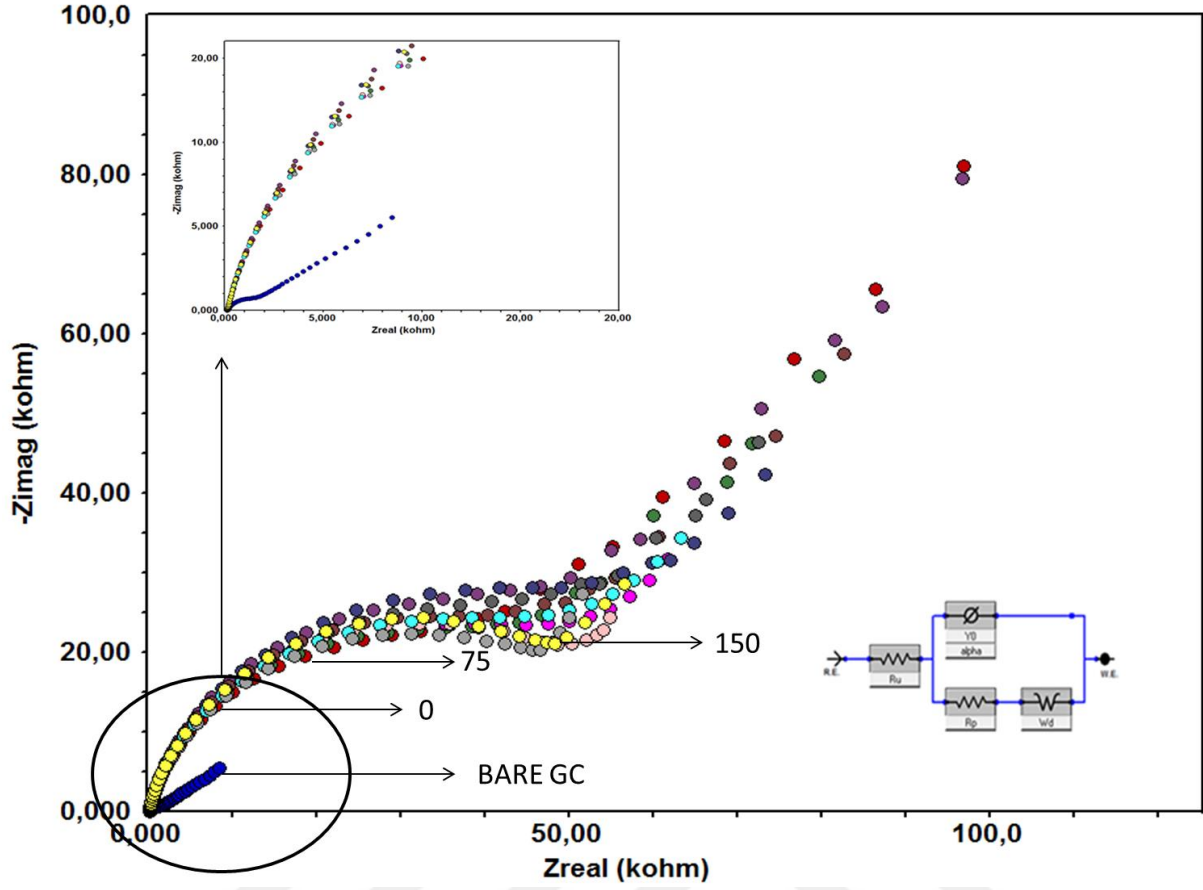
Şekil 4.7. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



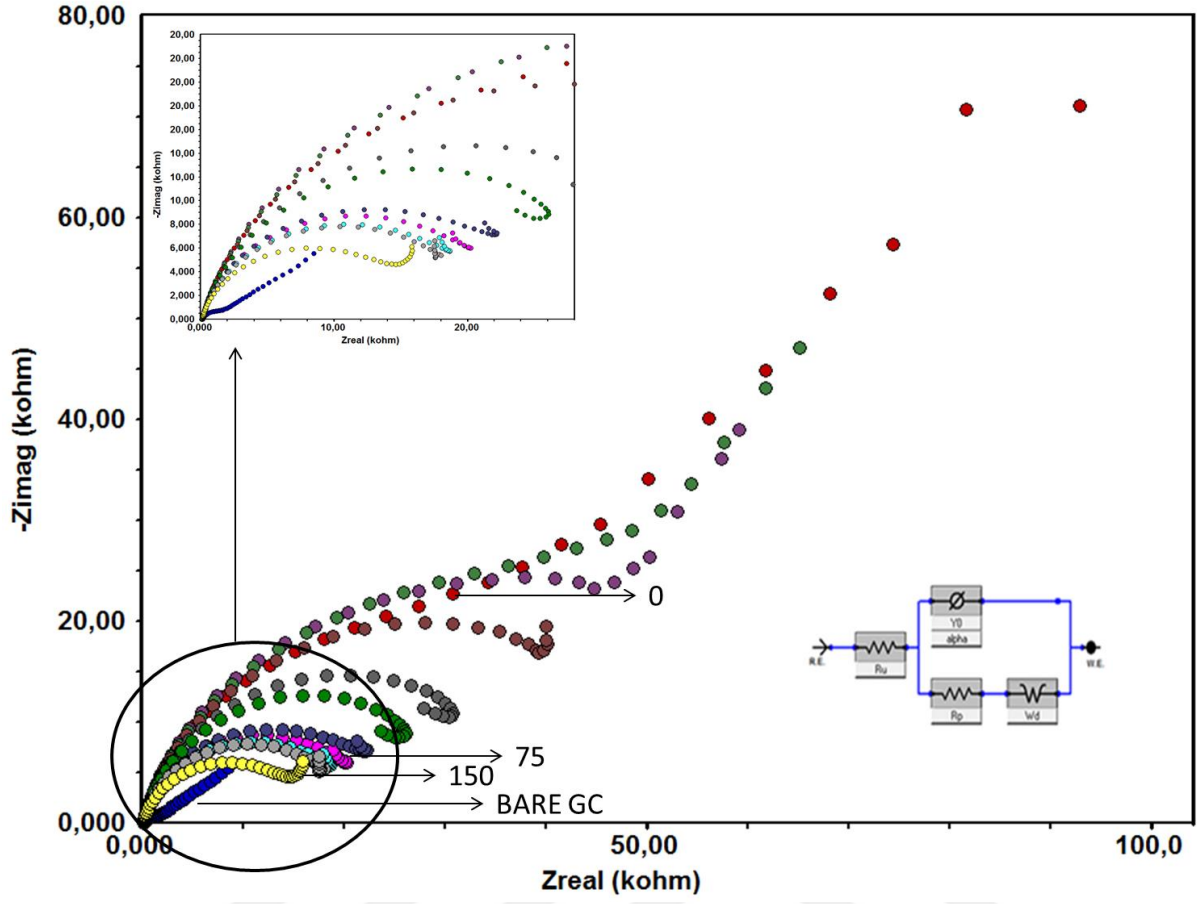
Şekil 4.8. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.9. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



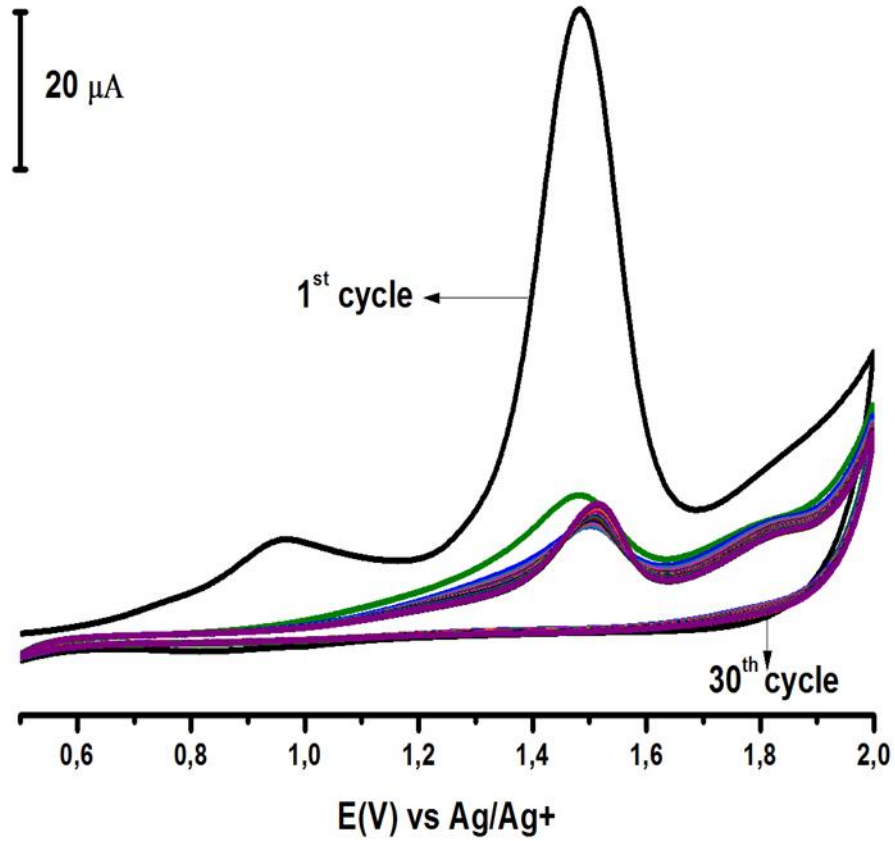
Şekil 4.10. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.11. GC yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

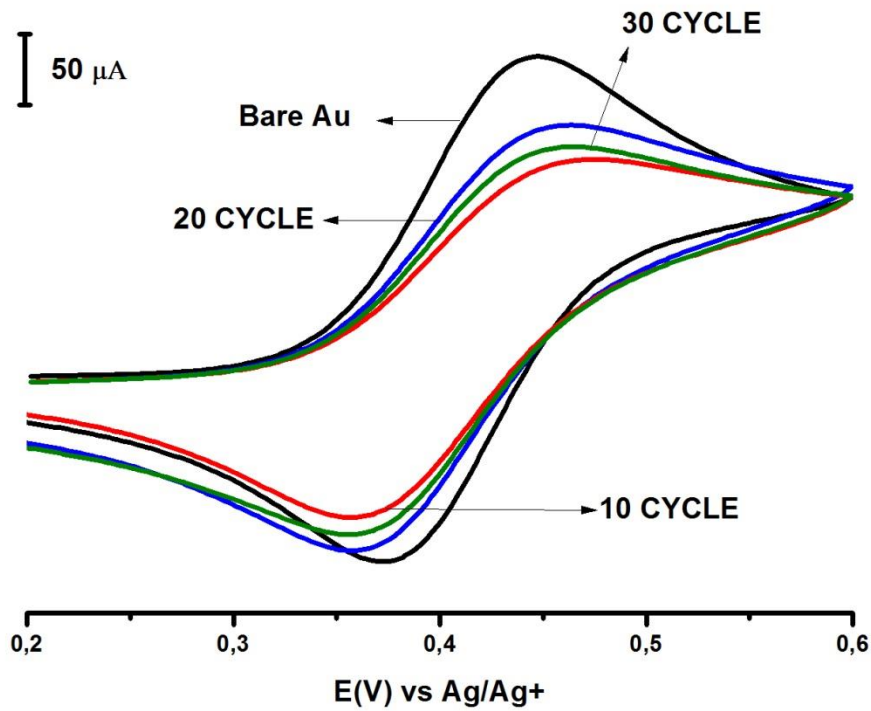
4.4. MMPEO Molekülünün Au Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

CV kullanılarak yapılan modifikasyon işlemleri, 500 ile +2000 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası susuz ortamda ferrosen sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferrosiyanür karışımı redoks probolar kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyona ait şekiller sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.12. MMPEO molekülünün Au elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (500 mV/+2000 mV pot. Aralığında , 30 döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında)*MMPEO çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

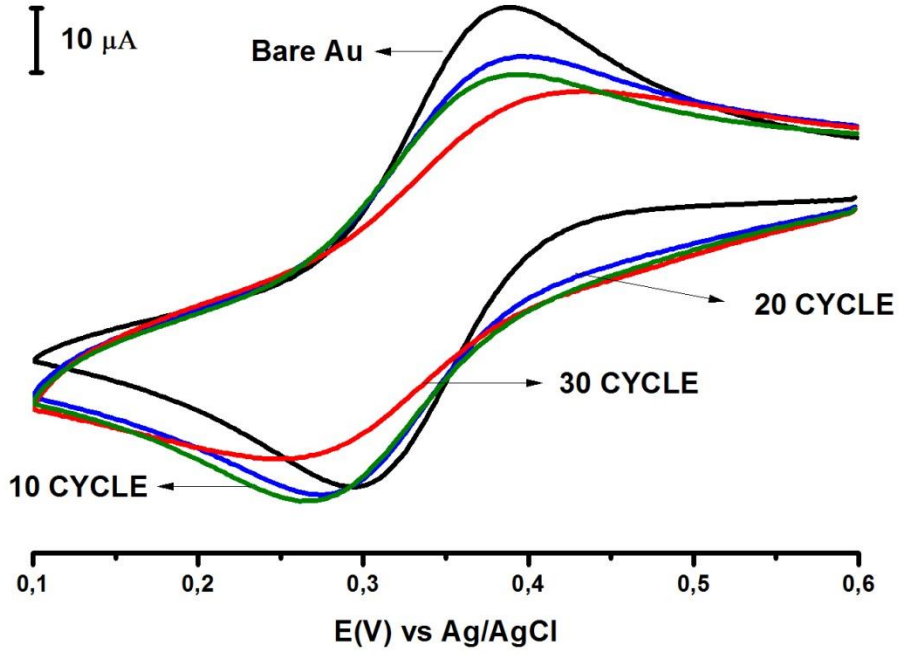
Şekilde görüldüğü gibi MMPEO molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır. Ancak elektrot yüzeyine aktif halinde görünmektedir. Voltamogramda 800-1000 mV civarında görülen ilk pik molekülde bulunan –OH grubunun oksidasyonuna ve bir proton ile bir elektronun ayrılmasına aittir. Bu belirgin oksidasyon pikini daha yüksek potansiyellerde gerçekleştiğini bildiğimiz molekülün yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayan ve 1300-1700 mV civarında görülen bağlanma piki takip etmiştir.



Şekil 4.13. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak Au yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü 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.

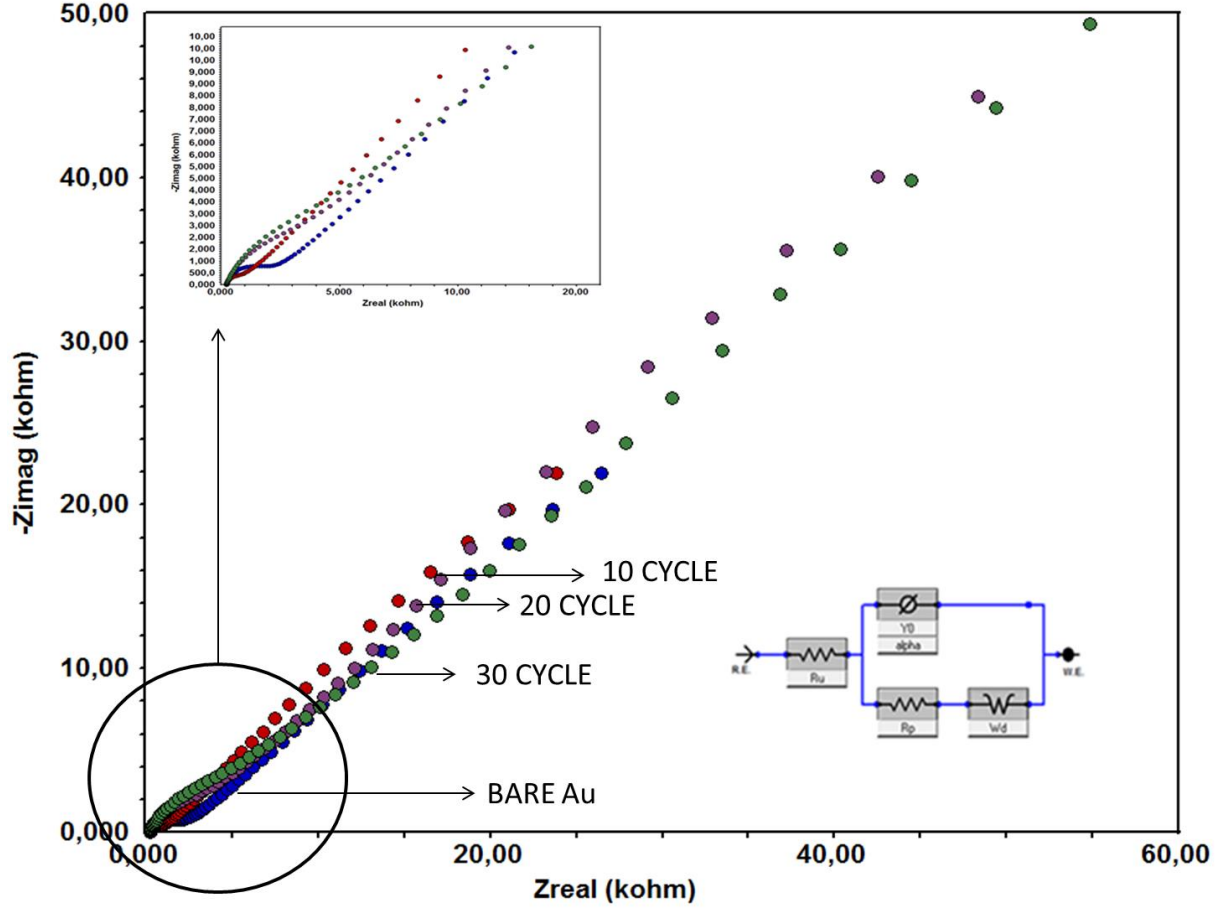
Şekil 4.13 te görüldüğü gibi çıplak Au elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonları önce Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, elektrot yüzeyine aktif halinde görünmektedir.



Şekil 4.14. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak Au yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+600 mV/+100 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.

Ferrosen voltamogramına benzer biçimde burada da çıplak Au elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler görünürken, MMPEO modifiye Au elektrot yüzeyinde bu pikler azalmış ama tamamen gözden kaybolmuştur. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuç da birbirini desteklemektedir.

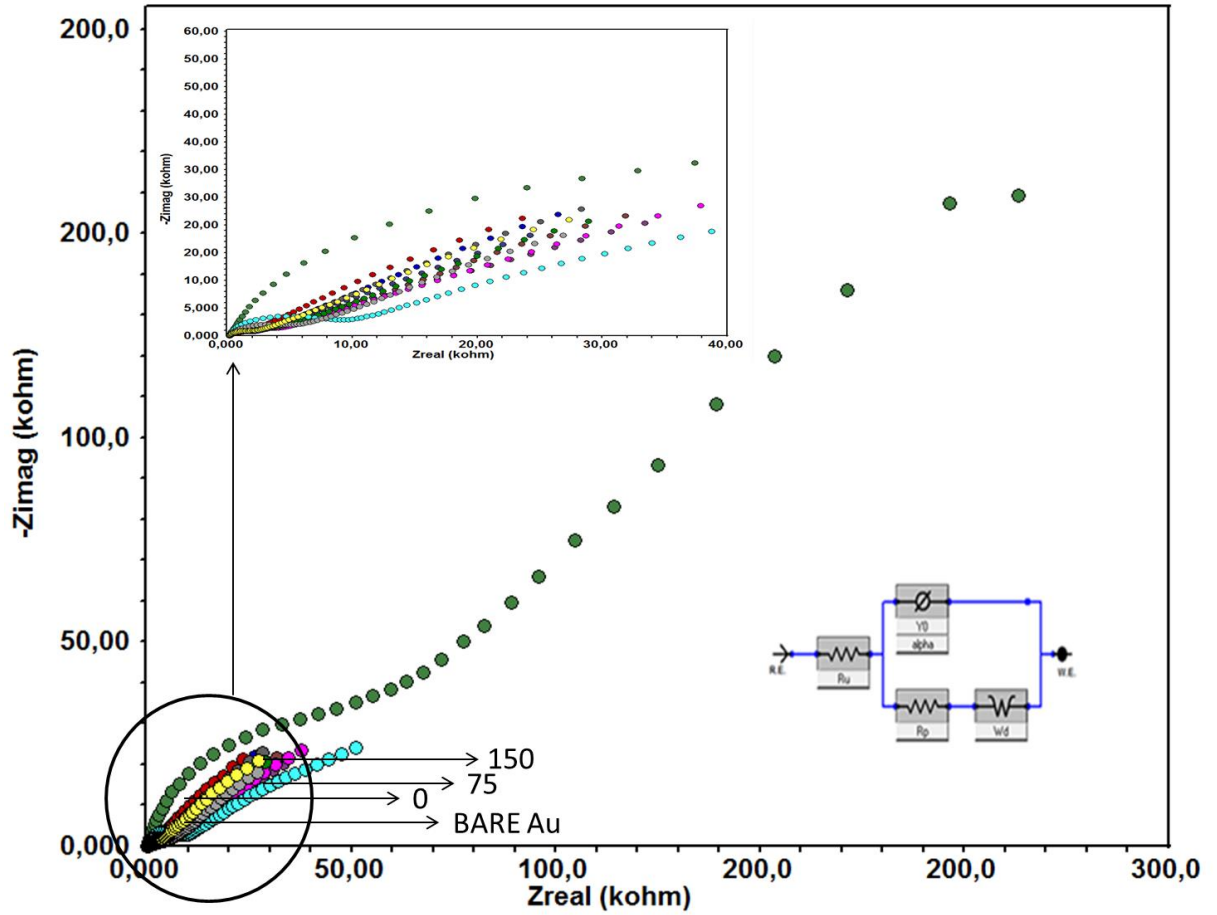


Şekil 4.15. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında) *HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

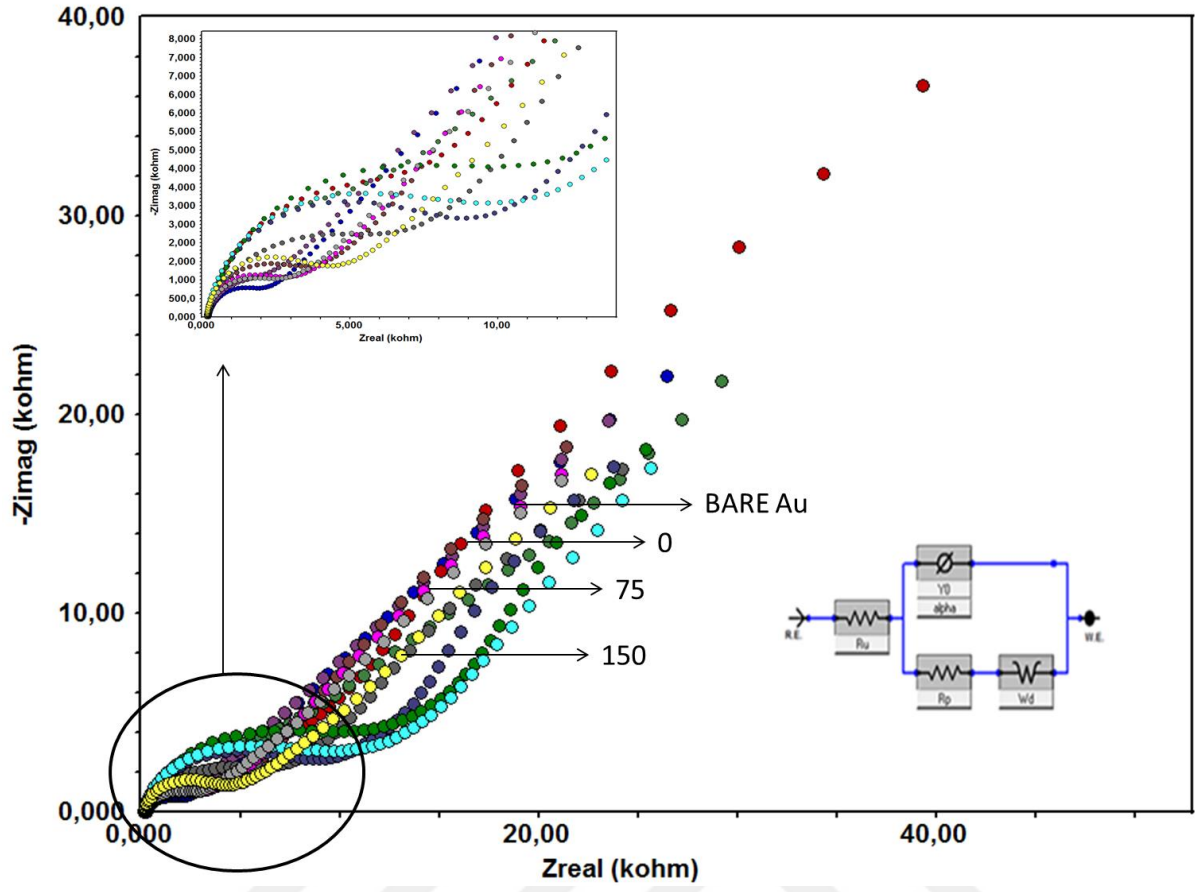
Şekil 4.15 te incelendiğinde çıplak Au elektrot yüzeyinin MMPEO modifiye Au elektrot yüzeyine göre çok az direnç görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarım dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Çıplak yüzey ve MMPEO modifiye Au elektrot yüzeyi 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.

4.5. MMPEO Molekülünün Au Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi

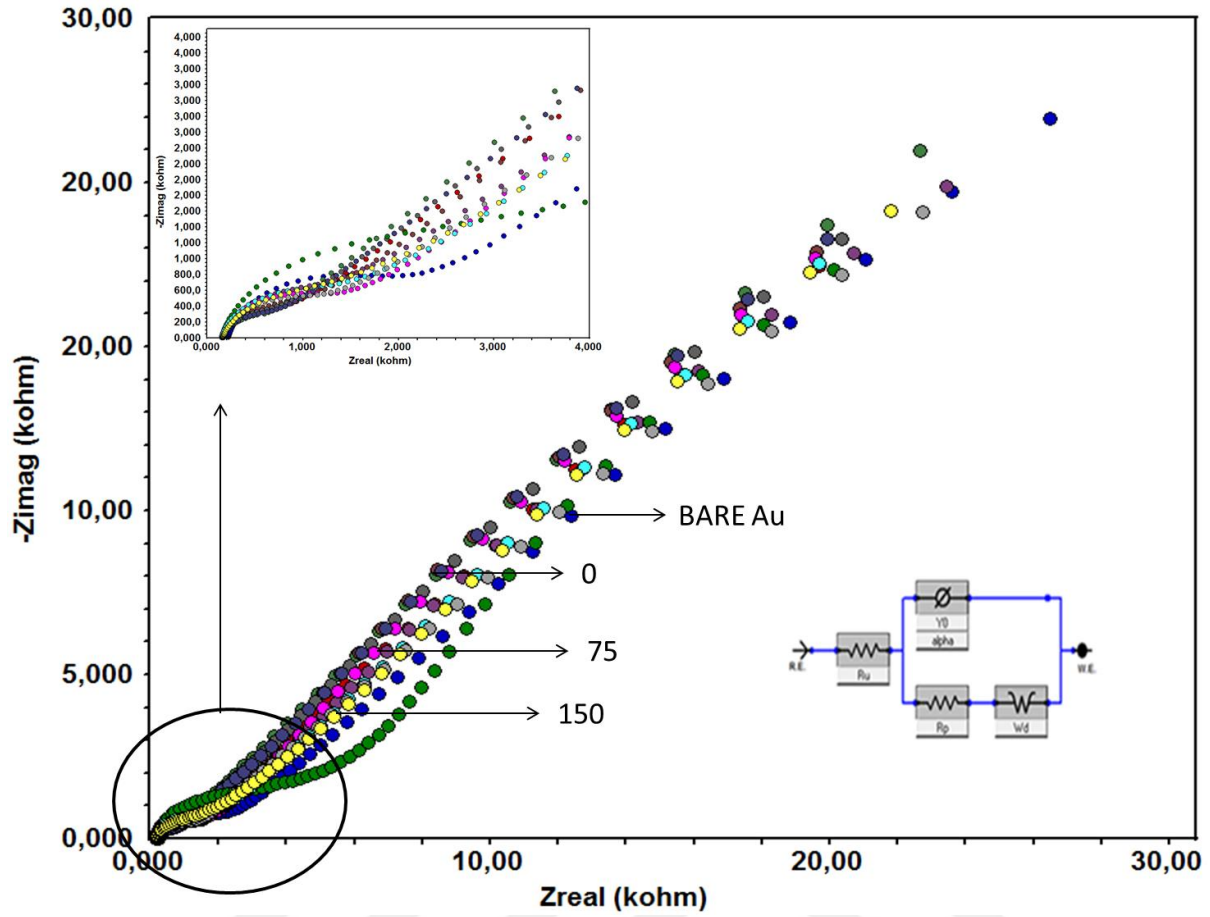
Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen Au elektrodu istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su ve asetonitril ortamında sonikasyona tabi tutularak) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakika) bekletilmiş, EIS kullanılarak nyquist eğrileri alınmıştır.



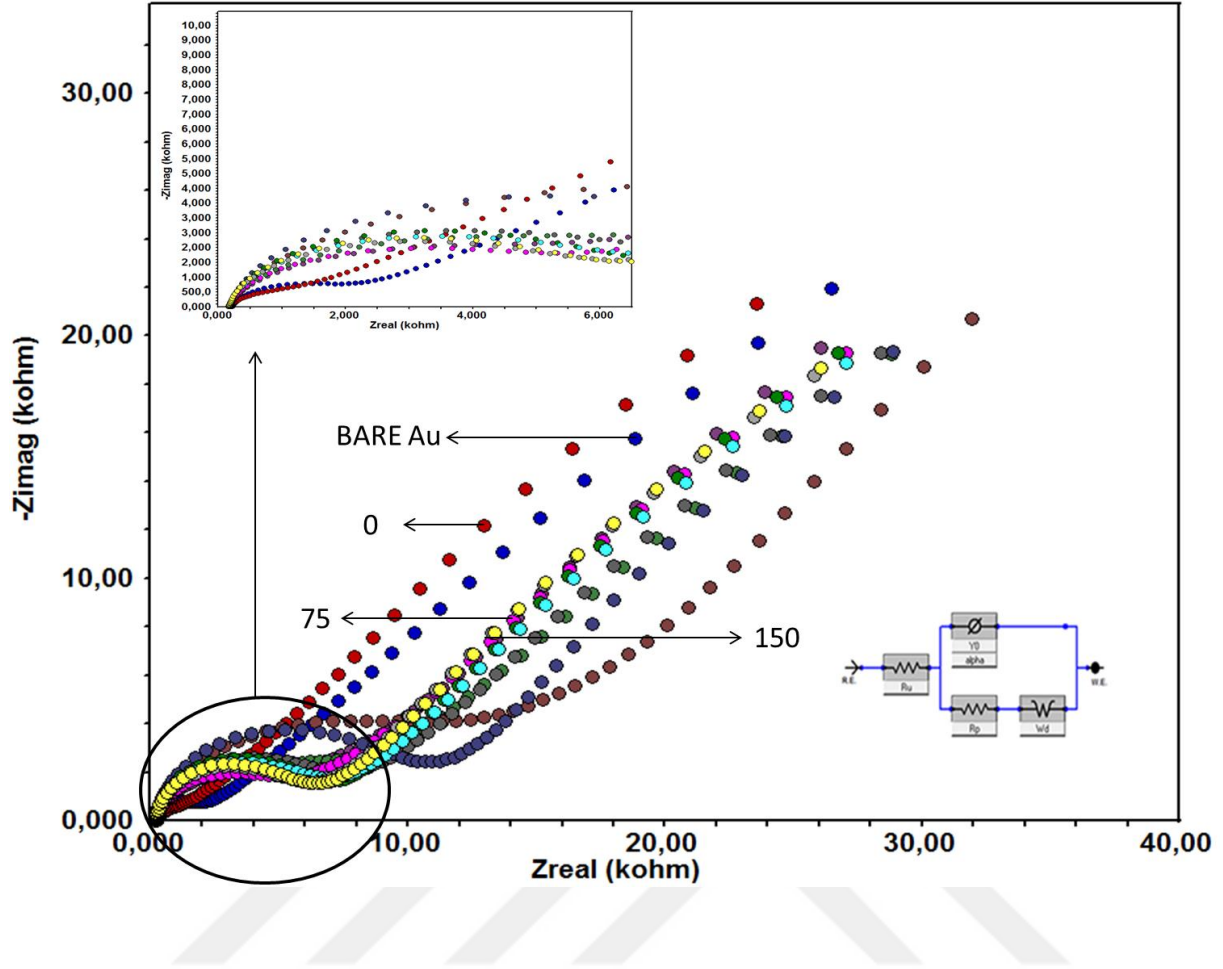
Şekil 4.16. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



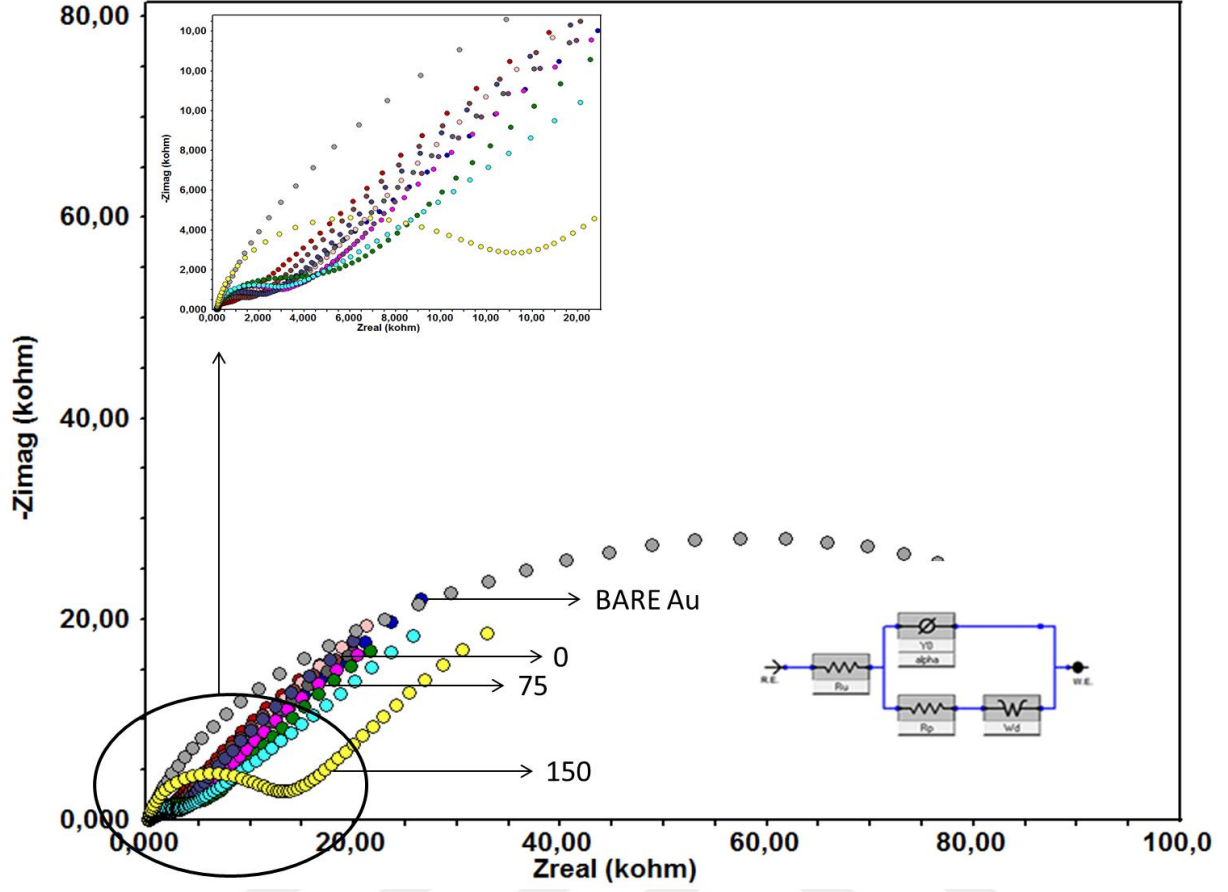
Şekil 4.17. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.18. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH₃CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



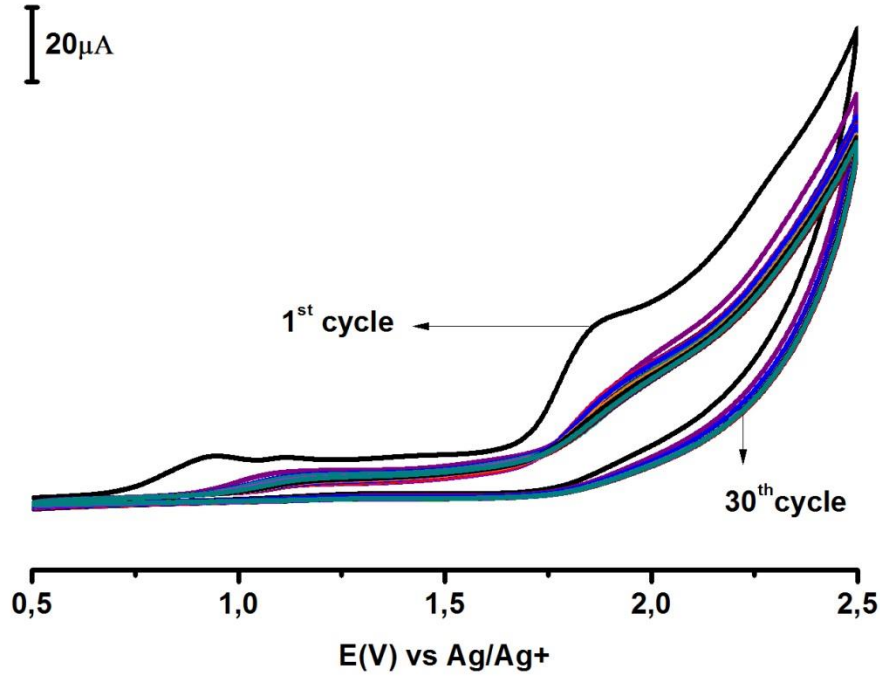
Şekil 4.19. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.20. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

4.6. MMPEO Molekülünün Pt Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

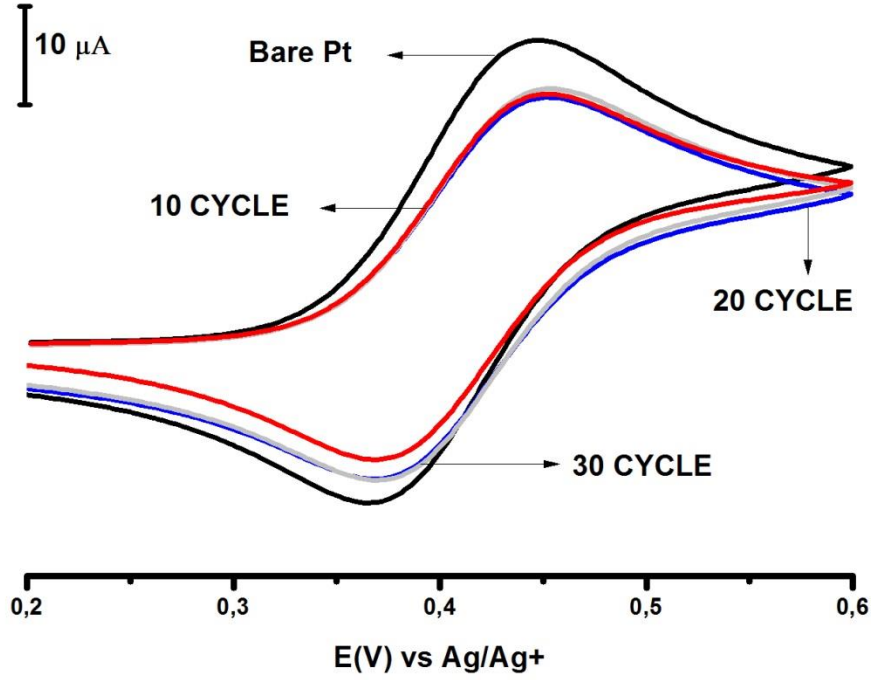
CV kullanılarak yapılan modifikasyon işlemleri, 500 ile +2500 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrası susuz ortamda ferrosen sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı redoks probolar kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyona ait şekiller sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.21. MMPEO molekülünün Pt elektrot yüzeyine CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı (0.5 mV/+2500 mV pot. Aralığında , 30 döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında)
*MPEO çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekilde görüldüğü gibi MMPEO molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır. Ancak elektrot yüzeyine aktif halinde görünmektedir. Voltamogramda 700-1000 mV civarında görülen ilk pik molekülde bulunan -OH grubunun oksidasyonuna ve bir proton ile bir elektronun ayrılmasına aittir. Bu belirgin oksidasyon

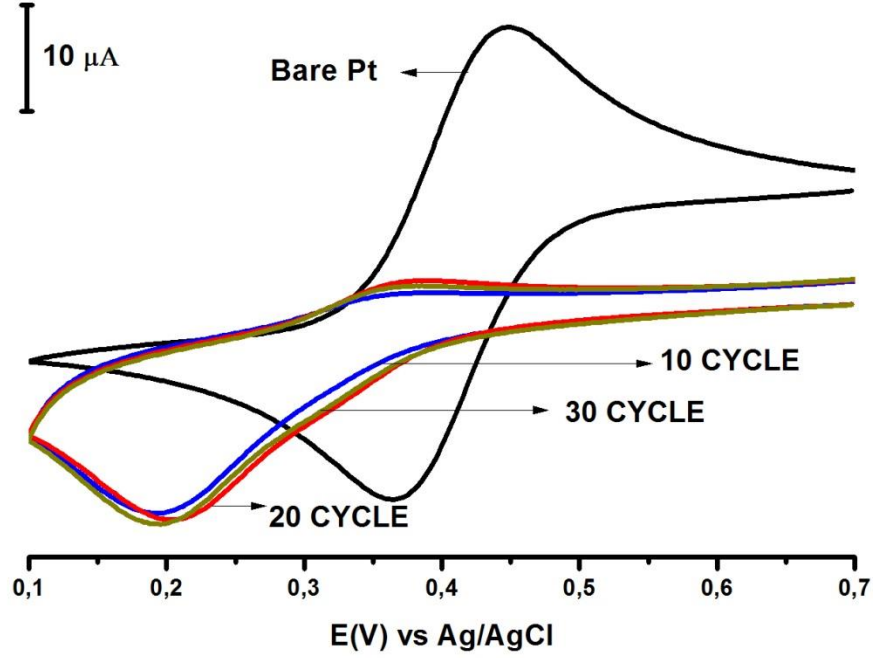
pikini daha yüksek potansiyelerde gerçekleştiğini bildiğimiz molekülün yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayan ve 1800-2000 mV civarında görülen bağlanma piki takip etmiştir.



Şekil 4.22. Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının çıplak Pt yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+200 mV/+600 mV potansiyel aralığında, tek dögülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında)

*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

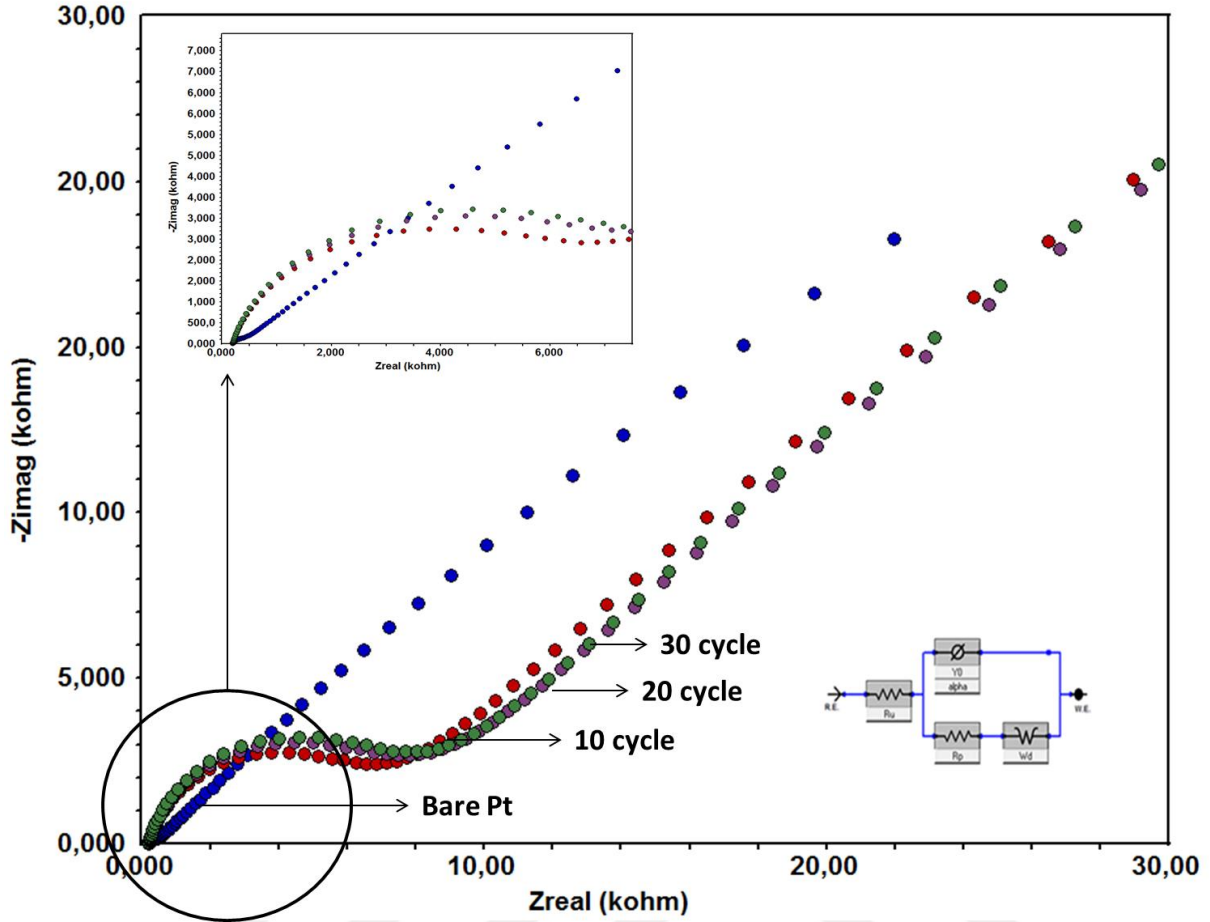
Şekilde görüldüğü gibi çıplak Pt elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe²⁺ iyonları önce Fe³⁺ iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe³⁺ iyonları Fe²⁺ iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, elektrot yüzeyine aktif halinde görünmektedir.



Şekil 4.23. Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının çıplak Pt yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+700 mV/+100.0 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.

Ferrosen voltamogramına benzer biçimde burada da çıplak Pt elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler görünürken, MMPEO modifiye Pt elektrot yüzeyinde bu pikler azalmış ama tamamen gözden kaybolmuştur. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuç da birbirini desteklemektedir.



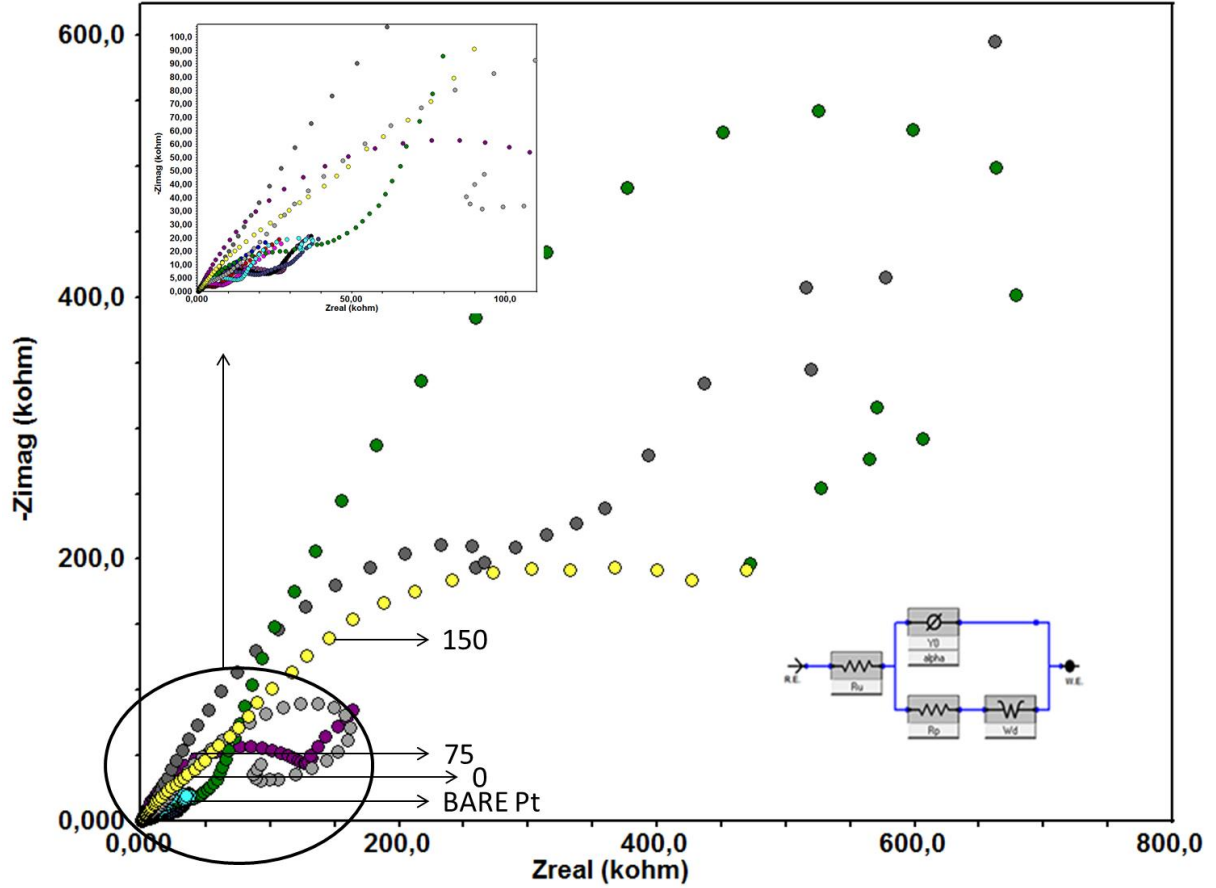
Şekil 4.24. Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)

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

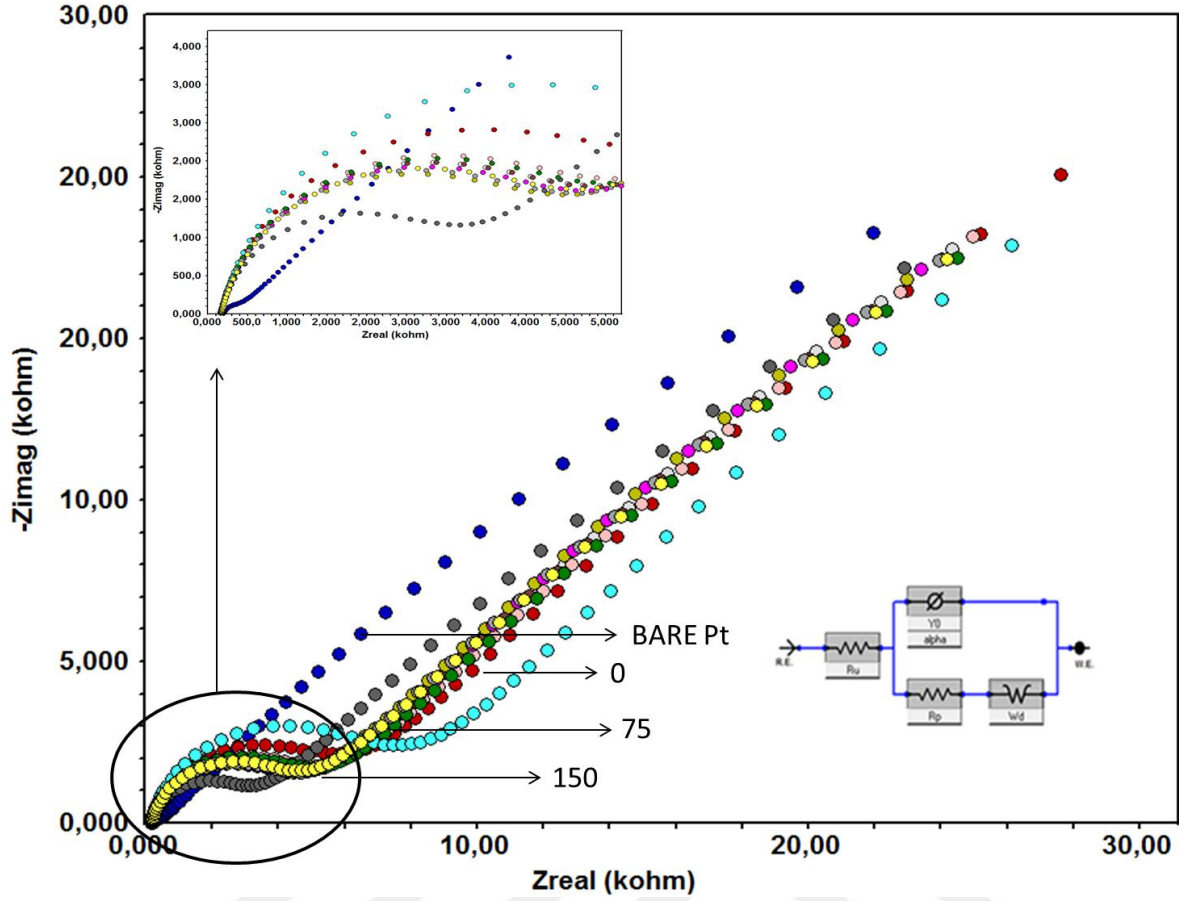
Şekil 4.15 te incelendiğinde çıplak Pt elektrot yüzeyinin MMPEO modifiye Pt elektrot yüzeyine göre çok az direnç görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarım dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Çıplak yüzey ve MMPEO modifiye Pt elektrot yüzeyi 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.

4.7. MMPEO Molekülünün Pt Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi

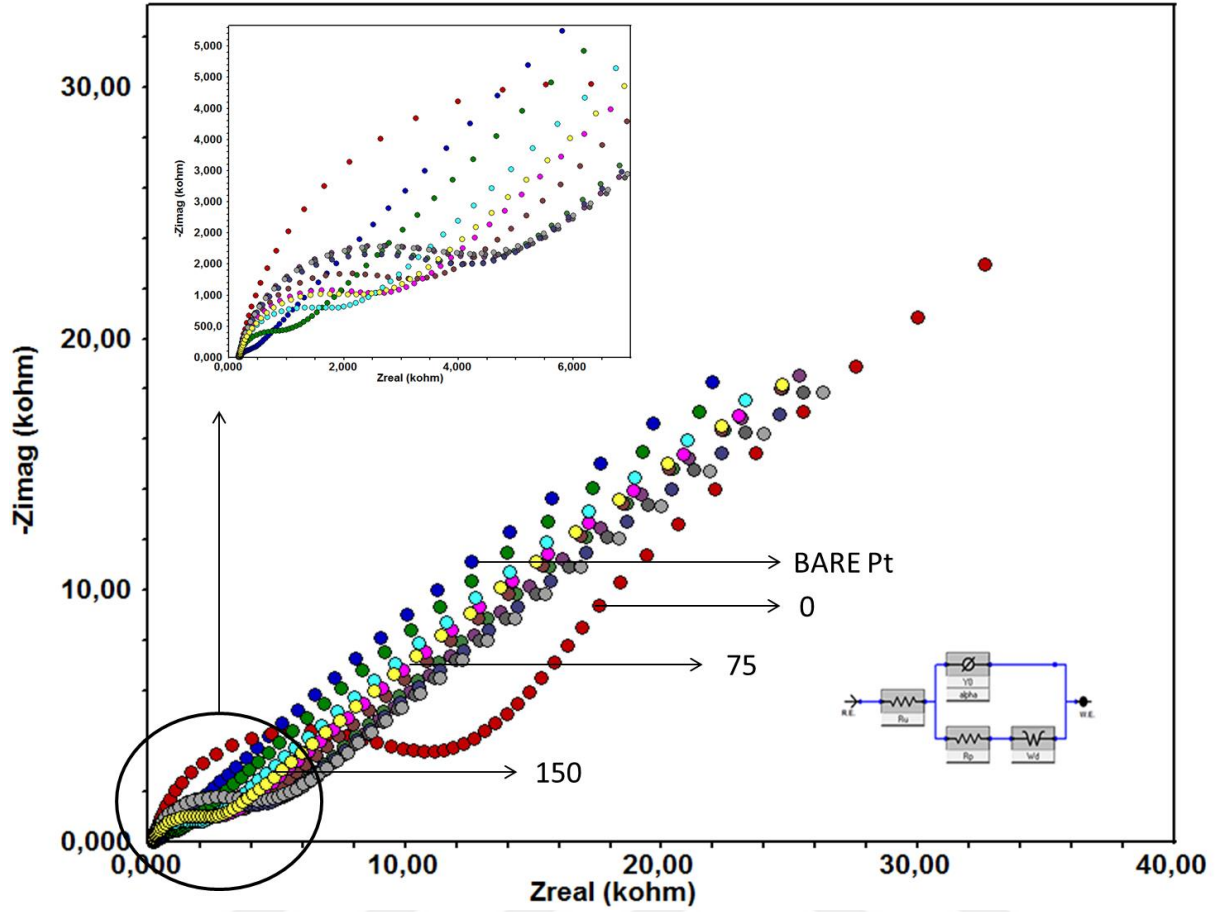
Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen Pt elektrodu istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su ve asetonitril ortamında sonikasyona tabi tutularak) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakika) bekletilmiş, EIS kullanılarak Nyquist eğrileri alınmıştır.



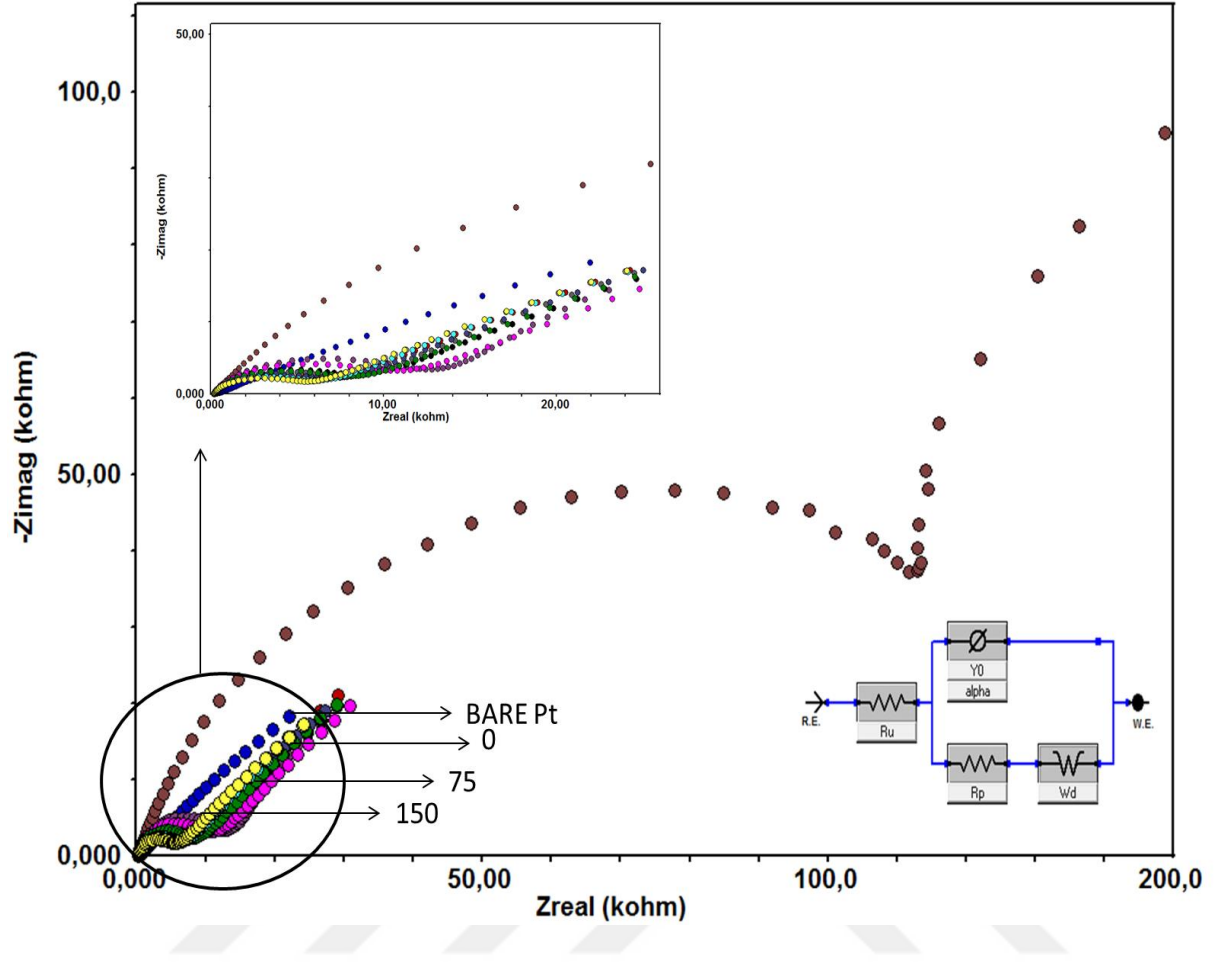
Şekil 4.25. Pt elektrot yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt elektrot yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



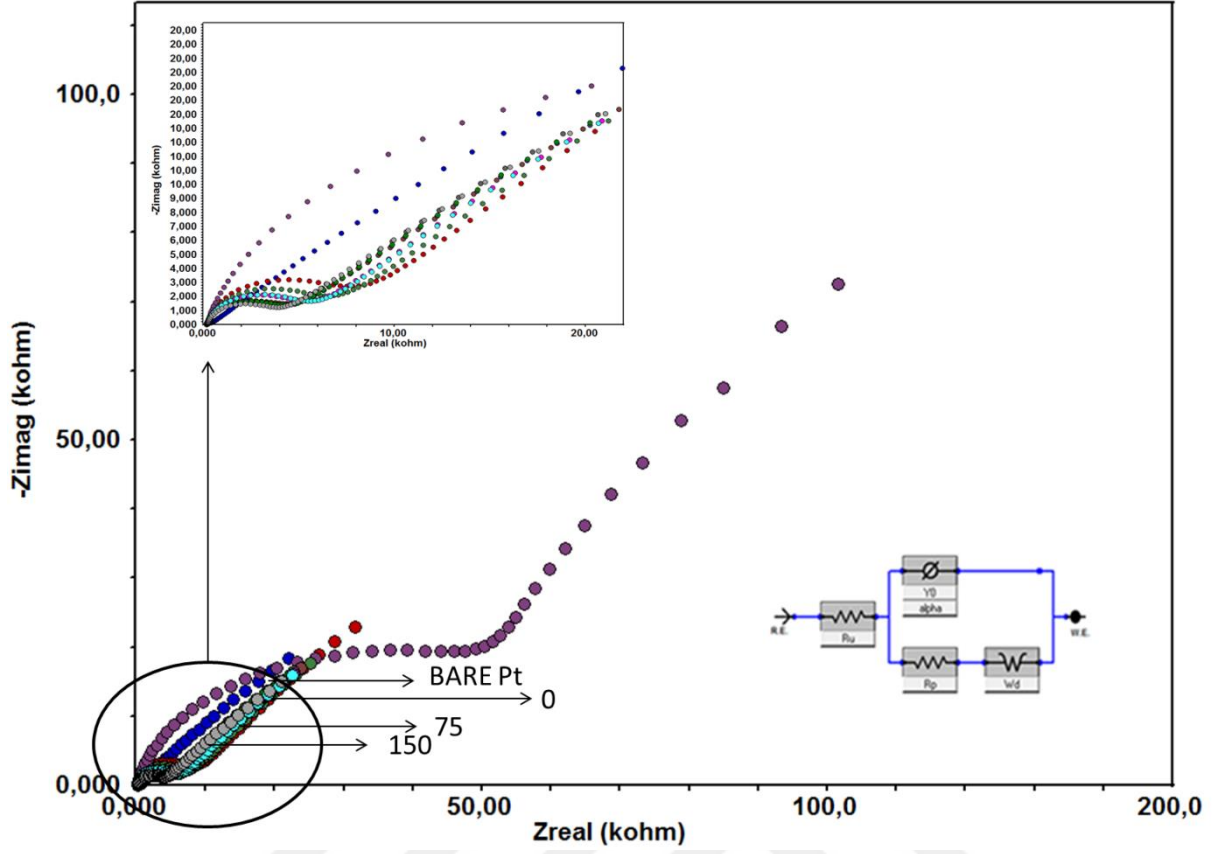
Şekil 4.26. Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



Şekil 4.27. Au yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

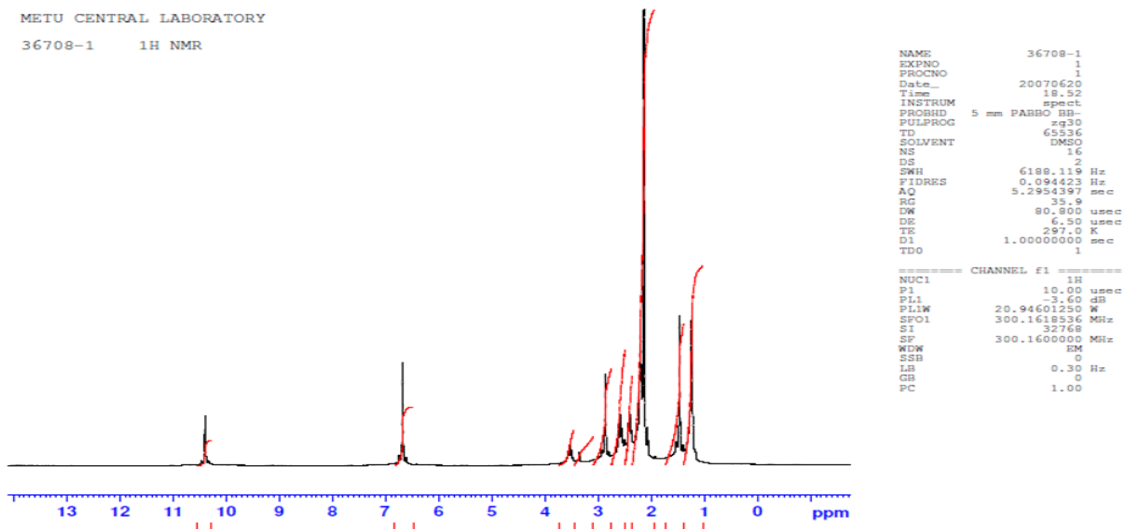


Şekil 4.28. Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüleri.

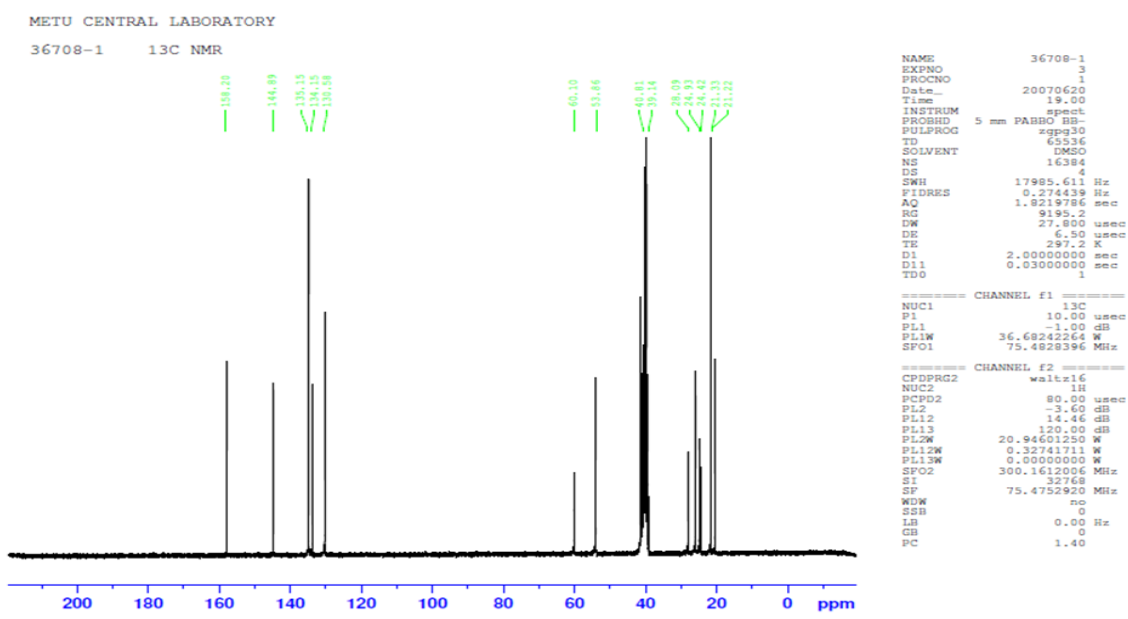


Şekil 4.29. Pt yüzeyine MMPEO modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri

(a)



(b)



Şekil 4.30. NMR Sonuçları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenen ve yapı aydınlatması yapılan ((Z)-1-(3-mesitil-3- metilsiklobutil)-2-(piperidin-1-il)etanon oksim) MMPEO olarak kısaltılan molekülünün elektrokimyasal davranışları araştırılarak başarıyla tamamlanmıştır. MMPEO'nun elektrokimsal özellikleri camı karbon, altın ve platin elektrotlar kullanılarak susuz ortamda modifiye edilmiş, çeşitli redoks problemleri kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda karakterizasyonları işlemleri yapılmış ve modifiye edilen yüzeyler için kararlılık çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar, MMPEO molekülünün tüm ortamlarda üç elektrot GC, Au ve Pt'nin yüzeyinde kararlı olduğunu ancak üç elektrot arasında camı karbon elektrot yüzeyinde daha kararlı olduğu ortaya konmuştur. Elektrotun bir sensör elektrot olarak kullanılabilmesi için DPV ve SWV teknikleri kullanılarak oksim çözeltileri kullanılarak tayinin çalışılması mümkün olmuştur. Molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü bir şekilde bağlanıp bağlanmadığını incelemek için doğrusal taramalı voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre camı karbon elektrodu üzerine yapılan modifikasyon sonucunda geliştirilen elektrodun platin ve altın elektrotlarına göre daha kararlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Modifiye GC elektrodun tayin amaçlı sensör elektrot olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz

6. KAYNAKLAR

- Abolanle S. A., Bolade O. A., Jeseelan P., Kenneth I. O., 2010, Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes–iron(III) oxide nanoparticles platform *Sensors and Actuators ,B* 148, 93–102
- Akar M.M., Vasic V.M., Petkovska , Stojic LJ.T., Avramov-Ivic M., Milovanovic G.A.,1999, Spectrophotometric and electrochemical study of protolytic equilibria of some oximes-acetylcholinesterase reactivators, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 20,655–662
- Arvind K. B., Ronald J. M., Ozma J. D., Ashis K. S., Simon D., Zineb M., Joseph D., 2015, Iron nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, dopamine and L-tyrosine, *Materials Science and Engineering, C* 57, 328–337
- Almeida Silvaa T., Karim Khanc MD.R., Fatibello-Filhoa O., Collinsonc M.M.,2019, Simultaneous electrochemical sensing of ascorbic acid and uric acid under biofouling conditions using nanoporous gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846, 113160
- DuVall S. H. and McCreery R. L., 1999, Control of catechol and hydroquinone electron-transfer kinetics on native and modified glassy carbon electrodes, *Analytical Chemistry*, 71, 4594-4602
- Fakhri, A., Shahidi, S., Agarwal, S., Gupta, V. K. 2016. “Electrocatalytic Oxidation Behavior of Cefixime Antibiotic at Bimetallic Pt-W Nanoparticle-Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode and its Determination”,*Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 1530 – 1540.
- Fua Li., Wangb A., Xiec K.,Zhud J., Chena F., Wange H.,Zhanga H., Sua W., Wange Z.,Zhouc C., Ruanb S.,2020, Electrochemical detection of silver ions by using sulfur quantum dots modified gold electrode, *Sensors & Actuators: B. Chemical* ,304,
- Gabriella Di C., Antonella C., Roberta G. T., Chiara B., Tilde De C., Giuseppina P.,Daniela Z., and Gabriel M. I., 2012, Green Synthesis of Gold–Chitosan Nanocomposites for Caffeic Acid, *Sensing Langmuir*, 28, 5471–5479
- Gabriela David I.,Corbu M.P., Cheregi M.C., David V.,2018, Spectrometric and Voltammetric Characterization of Obidoxime in Aqueous Solutions, <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1444047>
- Gonzalez-Rodriguez J., Sevilla J.M., Pineda T., Blazquez M., López-Guerrero M.M.,2020, study on the electrooxidation of vitamin B6 compounds on glassy carbon and polycrystalline gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,877

- El-Kholy D.E., Mostafa M.M., 2020, Synthesis, Characterization and Biological Studies of Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pt⁴⁺ Complexes Derived from 3-(3H-1,2,4-Triazole-4-(5H)-Ylimino)Butane-2-One-Oxime (L), *Journal of Transition Metal Complexes*, doi:10.32371/jtmc/246100
- Joanna B., Marta E. P., Luis E., 2012, Electrochemical oxidation and determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acids using a carbon nano-oxide and poly(diallyldimethylammonium chloride) composite, *Electrochimica Acta* 72, 61–67
- Kazemnejadi M., Ameneh Alavi S., Rezazadeh Z., Nasser M.A., Allahresani A., Esmailpour M., 2019, Fe₃O₄@SiO₂@Im[Cl]Mn(III)-complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime, *Journal of Molecular Structure* 1186, 230_249
- Liua X., Duckworth P.A., Wonga D.K.Y., 2010, Square wave voltammetry versus electrochemical impedance spectroscopy as a rapid detection technique at electrochemical immunosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1467–1473
- Mathieu-Scheers E., Bouden S., Grillot C., Nicolle J., Warmont F., Bertagna V., Cagnon B., Vautrin-Ul C., 2019, Trace anthracene electrochemical detection based on electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848, 113253
- Mülazımoğlu, İ. E., Solak, A. O. 2011. A novel apigenin modified glassy carbon sensor electrode for the determination of copper ions in soil samples”, *Anal. Methods*, 3, 2534-2539.
- 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
- Öztoprak U. T., Özkorucuklu S. P., Baştemur G. Y., Tunçmen M. E., Karıpcin F., Synthesis, Structural Elucidation and Electrochemical Behavior Of Some Oxime-Phenylalanine Mixed Ligand Complexes *Chemical Society of Ethiopia and The Authors* 34(3), 543-556.
- Pallya D., Bertagna V., Cagnon B., Alaaeddine M., Benoit R., Podvorica F.I., Vautrin-Ul C., 2018, Phenylamide-oxime and phenylamide nanolayer covalently grafted carbon via electroreduction of the corresponding diazonium salts for detection of nickel ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 817, 101–110
- Pal Singh A., Balayan S., Hooda V., Sarin R.K., Chauhan N., 2020, Nano-interface driven electrochemical sensor for pesticides detection based on the acetylcholinesterase enzyme inhibition, *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 3943–3952
- Pierozynski B., Conway B.E., 2002, Specificity of electrochemical reactivity of small aliphatic oximes to geometries of Pt(111) and (100) surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538_539, 87_97

- Pinson J. and Podvorica F., 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society Reviews*, 34, 429-439
- Roushani M., Nezhadali A., Jalilian Z., 2018, An electrochemical chlorpyrifos aptasensor based on the use of a glassy carbon electrode modified with an electropolymerized aptamer-imprinted polymer and gold nanorods, *Microchimica Acta*, 185: 551
- 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), E43-E46
- Solak A.O., Eichorst L.R., Clark W.J. and McCreery R.L., 2003, Modified carbon surfaces as “organic electrodes” that exhibit conductance switching, *Analytical Chemistry*, 75, 296-305
- Tang Y.Y., Kao C.L., Chen P.U., 2012, Electrochemical detection of hydrazine using a highly sensitive nanoporous gold electrode, *Analytica Chimica Acta*, 711, 32–39
- Tefera M., Tessema M., Admassie S., Ward M., Phelane L., Iwuoha E.I., Baker B.G.L., 2021, Electrochemical application of cobalt nanoparticles-polypyrrole composite modified electrode for the determination of phoxim, *Analytica Chimica Acta*: X 9, 100077
- Tesio, A. Y., Robledo, S. N., Granero, A. M., Fernández, H., Zon, M. A. 2014. “Simultaneous electroanalytical determination of luteolin and rutin using artificial neural networks”, *Sensors and Actuators B* 203, 655–662.
- Topkaya C., Aslan S., Hökelek T, Göktürk T., Kınca S., Bal Altuntas D., Güp R., 2022, Syntheses, Crystal Structures, Hirshfeld Surface Analyses and Electrochemical Etoposide/Camptothecin Sensor Applications of Acetaldehyde Oxime Derivatives, *Journal of Molecular Structure*, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133339>
- Wanga X., Liu Y., Zhang Y., Li G., 2017, Oxime chemistry-mediated covalent capturing on electrode surface with guanidinium recognition and application for aldolase activity assay, *Sensors and Actuators B* 242, 687–693
- Xi Z., Anqi W., Chenfei Y., Shishan W. and Jian S., Facile Synthesis of Molecularly Imprinted Graphene Quantum Dots for the Determination of Dopamine with Affinity-Adjustable, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1021/am5078478
- Yavuz, S., Erkal, A., Kariper, İ. A., Solak, A. O., Jeon, S., Mülazımoğlu, İ. E., Üstündağ, Z. 2016. “Carbonaceous Materials-12: a Novel Highly Sensitive Graphene Oxide-Based Carbon Electrode: Preparation, Characterization, and Heavy Metal Analysis in Food Samples”, *Food Analytical Methods*, 9, 322–331.
- Yurttaş L., Özkay Y., Duran M., Turan-Zitouni G., Özdemir A., Cantürk Z., Küçüköğlü K., Kaplancıklı Z.A. "Synthesis and Antimicrobial Activity Evaluation of New

- Dithiocarbamate Derivatives Bearing Thiazole/Benzothiazole Rings" Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 191, 1166-1173, 2016.
- Yurttaş L., Özkay Y., Demirci F., Göger G., Ulusoylar-Yıldırım Ş., Abu Mohsen U., Öztürk Ö., Kaplancıklı Z.A. "Synthesis, anticandidal activity, and cytotoxicity of some thiazole derivatives with dithiocarbamate side chains" Turk. J. Chem. 38,815- 824, 2014.
- Zeid A. A., Nausheen B., Saikh M. W., Sajjad H., 2010, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B* 146, 314–320
- Zengin A., Karaoğlu K., Emirik M., Menten E., Serbest K., 2019, Mononuclear Cu(II) complex of an oxime ligand derived from NHeterocyclic hydrazide: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculations and catecholase activity, *Journal of Molecular Structure* 1193, 444_449
- Ziping Z., Jungang Y., 2014, Sensitive detection of uric acid on partially electro-reduced graphene oxide modified electrodes, *Electrochimica Acta* 119, 32– 37