



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



**KATEŞİN'İN VOLTAMETRİK METOTLA  
MODİFİYE GC ELEKTROT YÜZEYİNDE  
KANTİTATİF OLARAK TAYİN  
EDİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Şeyma KORKMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Temmuz-2021**  
**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### KATEŞİN'İN VOLTAMETRİK METOTLA MODİFİYE GC ELEKTROT YÜZEYİNDE KANTİTATİF OLARAK TAYİN EDİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Şeyma KORKMAZ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

2021, 76 Sayfa

Yüksek lisans tez çalışması olarak planlanan ve uygulanan bu çalışmada kateşin'in elektrokimyasal davranışları ve analitik olarak tayin edilebilirliği incelenmiştir. Kateşin'in elektrokimyasal olarak tayin edilebilirliği ACPK ve DMPHP maddelerinin modifiye edici olarak kullanıldığı GC elektrot yüzeyinde incelendi. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde CV, EIS ve LSV tekniklerinin kullanıldığı çalışmada kateşin'in tayin edilebilirliği DPV tekniği ile incelendi. Çalışmalar sonucunda, ACPK ve DMPHP modifiye GC elektrot yüzeylerinin kateşin tayininde sensör elektrot olarak kullanılabileceğini ortaya koyulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Camsı Karbon Elektrot, Diferansiyel Puls Voltametri, Kateşin, Kimyasal Sensör Elektrot, Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

## **ABSTRACT**

**MS Thesis**

### **INVESTIGATION OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF CATECHIN ON A MODIFIED GC ELECTRODE SURFACE BY VOLTOMETRIC METHOD**

**Şeyma KORKMAZ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY**

**Advisor: Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU**

**2021, 76 Pages**

In this study, which was planned and implemented as a master's thesis, the electrochemical behaviors and analytical detectability of Catechin were investigated. The electrochemical detectability of Catechin was investigated on the GC electrode surface using ACPK and DMPHP as modifiers. In the study, in which CV, EIS and LSV techniques were used in the modification and characterization processes, the detectability of Catechin was examined with DPV technique. As a result of the studies, it has been revealed that ACPK and DMPHP modified GC electrode surfaces can be used as sensor electrodes for catechin determination.

**Keywords:** Glassy Carbon Electrode, Differential Pulse Voltammetry, Catechin, Chemical Sensor Electrode, Surface Modification and Characterization

## ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden itibaren eğitimimde bugün bu aşamada olmama büyük katkısı olan, tez çalışmamın tamamlanmasında yardımlarını, bilgilerini, çabalarını sabır ve anlayışlı yaklaşımını eksik etmeyen, eğitim hayatımın yanı sıra hayatımın olumlu ya da olumsuz zamanlarında hep yanımda olduğunu bildiğim, her durumda her zaman elini uzatan, ilham veren akademik başarı ve azmini takdir ettiğim, her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum benim için çok değerli olan tez danışmanım Prof. Dr. Ayşen Demir MÜLAZIMOĞLU'na,

Lisans ve lisansüstü eğitimimi kapsayan bugüne kadar ki süreçte daimi desteğini gördüğüm, soru ve sorun ne olursa olsun her kapısını çaldığımda olumlu ve hoşgörülü tavrıyla yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarım boyunca gösterdiği ilgi ve alaka ile engin bilgi ve birikimini paylaşarak hem öğrenmemi hem de tezimin tamamlanmasını sağlayan çok değerli hocam Prof. Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na

Tez çalışmam boyunca önerileri ve motive edici konuşmaları için hocam Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK'e,

Çalışmamda ihtiyaç duyduğumda bilgi, deneyim ve önerileriyle yol gösteren hocam Prof. Dr. Ecir YILMAZ'a,

Yüksek lisans eğitiminde tanışma fırsatı bulduğum çoğu zaman laboratuvarında çalışma arkadaşından çok samimiyetine inandığım, manevi desteği ile yanımda olan, deney çalışmalarımda motivasyonumu sağlayan Lütfiye AKIN'a,

Laboratuvarında birlikte çalıştığımız tez çalışmam boyunca hem deney yapma aşamalarında hem de bilgiye ihtiyaç duyduğum zamanlarda hep yardımlarını aldığım Beyza ARMAĞAN'a,

Tez çalışmalarım boyunca teşvik edici konuşmaları, bana olan inançları, sevgileri ve güvenleriyle her zaman motive olduğum, lisansüstü eğitimimi başarıyla tamamlamamı en az benim kadar isteyen ilk olarak yakın zamanda vefat eden akademik olarak iyi yerlere gelmemi çok isteyen, her daim yokluğunu hissedeceğim rahmetli babamı sevgiyle ve saygıyla anıyor, anneme, ablalarım ve enişterime,

sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Şeyma KORKMAZ  
KONYA-2021

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>v</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Serbest Radikaller .....	1
1.2. Antioksidan .....	2
1.3. Flavonoidler .....	3
1.3.2. Kateşin .....	6
1.4. Elektrokimyasal Teknikler .....	9
1.4.1. Kütle Aktarım Türleri .....	9
1.5. Elektroanalitik Yöntem Türleri .....	11
1.6. Voltametri .....	12
1.7. Voltametrik Tekniklerle Akım Türlerinin Belirlemesi .....	19
1.7.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi .....	20
1.7.2. Kare Dalga Voltametrisi .....	21
1.8. Voltametrik Cihazlar .....	21
1.8.1. Çalışma Elektrotu .....	22
1.8.2. Referans Elektrot .....	22
1.8.3. Karşıt Elektrot.....	23
1.9. Modifikasyon Metotları .....	24
1.9.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu .....	24
1.9.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu .....	25
1.9.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu .....	25
1.10. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu .....	27
1.10.1. Elektrokimyasal Yöntemler .....	27
1.10.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği .....	27
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>29</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
3.1. GC Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması .....	37
3.2. Referans Elektrotların Kalibrasyonu.....	38
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışları.....	39
3.3.1. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisinin hazırlanması.....	41
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>43</b>
4.1. GC Elektrot Yüzeyinde Kateşin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi .....	47

4.2.	ACPK GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu .....	52
4.2.1.	GC/ACPK Elektrot Yüzeyinde Kateşin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Elektrokimyasal Olarak Analiz Edilebilirliğinin Belirlenmesi .....	58
4.3.	DMPHP'nin GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu .....	60
4.3.1.	GC/DMPHP Elektrot Yüzeyinde Kateşin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Elektrokimyasal Olarak Analiz Edilebilirliğinin Belirlenmesi .....	64
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>66</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>67</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>77</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A	Elektrodun yüzey alanı, $\text{cm}^2$
D	Difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$
$i_p$	Pik akımı, (A)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), (mol/L)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
N	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
E	Uygulanan potansiyel, (V)
$E_p$	Pik potansiyeli (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$i_d$	Difüzyon akımı, (A)
$E^0$	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
$\alpha$	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
$\Gamma$	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı, ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
$k_f$	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
$k_b$	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
$k_s$	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
V	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, (V)
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, (V)
I	Akım ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
E	Potansiyel
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
Ox	Yükseltgenen tür
$e^-$	Elektron
R	Ultramikro elektrodun yarıçapı
T	Zaman (sn)

mV	Milivolt
°C	Derece Santigrat
F	Frekans

### **Kısaltmalar**

DPV	Diferansiyel puls voltametri
CV	Dönüşümlü voltametri
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
GC	Camsı karbon
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
CH <sub>3</sub> CN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
EtOH	Etil Alkol
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik asit
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Potasyum ferrisiyanür
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Potasyum ferrosiyanür
HCF (II)	Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat III
LOD	Alt tayin sınırı
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
LOQ	Tespit sınırı
CAT	Kateşin
ACPK	Aminokalkon

## ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b>	Flavonoidlerin temel yapısı	3
<b>Şekil 1.2.</b>	Flavonoidlerin hetero halkadaki (C <sub>3</sub> ) yapısına göre sınıflandırılması	5
<b>Şekil 1.3</b>	Kateşin'in molekül yapısı	6
<b>Şekil 1.4.</b>	Genel elektrokimyasal hücre şeması	9
<b>Şekil 1.5.</b>	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	12
<b>Şekil 1.6.</b>	Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri	15
<b>Şekil 1.7.</b>	Dönüşümlü voltametri de potansiyel –zaman ve potansiyel-akım grafikleri	16
<b>Şekil 1.8.</b>	Tersinir bir elektrot tepkimesi için CV tekniği elde edilen akım-potansiyel voltamogramı	17
<b>Şekil 1.9.</b>	DPV'de (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram	20
<b>Şekil 1.10.</b>	Kare dalga voltametri de potansiyel-zaman değişim voltamogramı	21
<b>Şekil 1.11.</b>	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	25
<b>Şekil 1.12.</b>	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	25
<b>Şekil 1.13.</b>	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	26
<b>Şekil 3.1.</b>	Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği GAMRY reference 600+ ve Series 750 elektrokimyasal analizörleri ve C3 hücre sistemi.	35
<b>Şekil 3.2.</b>	A&D COMPANY N92 model, 0.1 mg hasasiyete sahip analitik terazi	35
<b>Şekil 3.3.</b>	Thermo Orion Model 9206BNWP pH elektrotu ile VWR marka pH-iyon metre.	36
<b>Şekil 3.4.</b>	Üç elektrotlu hücre sistem düzeneği	36
<b>Şekil 3.5.</b>	Çıplak GC yüzeyi için fcn testi, +100/+600 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında.	39
<b>Şekil 3.6.</b>	Çıplak GC yüzeyi için HCF(III) testi, +500/-100 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında.	39

<b>Şekil 4.1.</b>	Kateşin'in molekül yapısı	43
<b>Şekil 4.2.</b>	ACPK'nın sentez mekanizması ve molekül yapısı	44
<b>Şekil 4.3.</b>	DMPHP'nin sentez mekanizması ve molekül yapısı	45
<b>Şekil 4.4.</b>	CAT molekülünün GC elektrot yüzeyine +300/+2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında, 30 döngülü CV voltamogramı	47
<b>Şekil 4.5.</b>	GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü CAT modifikasyonu sonrası fcn testi, +100 /+600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında CV voltamogramları.	48
<b>Şekil 4.6.</b>	GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü CAT modifikasyonu sonrası HCF(III) testi, +500 /-100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında CV voltamogramları	49
<b>Şekil 4.7.</b>	CAT modifiye GC elektrot yüzeyi için EIS yüzey testi	50
<b>Şekil 4.8.</b>	1 mM CAT çözeltisinin (%20 EtOH + %80 NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> destek elektrolit içerisinde) GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200, (f) 300, (g) 400 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri	51
<b>Şekil 4.9.</b>	CAT'in LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen I <sub>p</sub> -v <sup>1/2</sup> grafiği	52
<b>Şekil 4.10.</b>	ACPK molekülünün GC elektrot yüzeyine +400/+2700 mV potansiyel aralığında 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında 10 döngülü CV voltamogramı	53
<b>Şekil 4.11.</b>	GC elektrot yüzeyinde modifiye ACPK molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı (0 / -1200 mV potansiyel aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında)	54
<b>Şekil 4.12.</b>	GC yüzeyine ACPK modifikasyonu (GC/ACPK) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/ACPK-İND) sonrasında CV kullanılarak alınan fcn voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan fcn voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+100 /+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında)	55
<b>Şekil 4.13.</b>	GC yüzeyine ACPK modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III) voltamogramı, modifiye elektrodun indirgenmesi sonrası alınan HCF(III) voltamogramı ve çıplak GC yüzeyi için	55

	alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+500/-100 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında)	
<b>Şekil 4.14.</b>	GC yüzeyine ACPK modifikasyonu (GC/ACPK) ve Modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/ACPK-İND) sonrasında GC elektrot yüzeyleri ve çıplak GC yüzeyi için EIS kullanılarak alınan Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüsü ( 0.01 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)	56
<b>Şekil 4.15.</b>	1 mM ACPK çözeltisinin ( 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> destek elektrolit içerisinde) GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200, (f) 300, (g) 400 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri	57
<b>Şekil 4.16.</b>	ACPK'nın LSV voltamogramında okunan pik akımları ve tarama hızları verileri kullanılarak çizilen I <sub>p</sub> -v <sup>1/2</sup> grafiği.	57
<b>Şekil 4.17.</b>	%80 NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> + %20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan 1 mM CAT çözeltisinin +200/+1200 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı	58
<b>Şekil 4.18.</b>	BR tamponunda optimum pH belirlemek için 0.0/+700 mV, GC ile farklı pH'larda (pH=2.00-7.00) 1 mM CAT çözeltileri DPV voltamogramları	59
<b>Şekil 4.19.</b>	1 mM ile 1 µM arasında %80 NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> + %20 EtOH destek elektrolitinde hazırlanan CAT çözelti ortamına eklenen pH=3.00 BR tampon çözeltisinde hazırlanmış kateşin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları.	60
<b>Şekil 4.20.</b>	DMPHP molekülünün GC elektrot yüzeyine +300/+2500 mV potansiyel aralığında 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında 10 döngülü CV voltamogramı	61
<b>Şekil 4.21.</b>	GC elektrot yüzeyinde modifiye DMPHP molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı ( 0 / -1200 mV potansiyel aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında)	62
<b>Şekil 4.22.</b>	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu (GC/DMPHP) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/DMPHP-İND) sonrasında CV kullanılarak alınan fcn voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan fcn voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü	63

<b>Şekil 4.23.</b>	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu (GC/DMPHP) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/DMPHP-İND) sonrasında GC elektrot yüzeylerinin ve çıplak GC yüzeyi için EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüsü ( 0.01 Hz/100.000 Hz frekans aralığında)	64
<b>Şekil 4.24.</b>	%80 NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> + %20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan 1 mM CAT çözeltisinin +400/+1300 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı	65
<b>Çizelge 3.1.</b>	Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrot türleri	37
<b>Çizelge 3.2.</b>	Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri	40
<b>Çizelge 3.3</b>	Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları	41
<b>Çizelge 4.1.</b>	ACPK molekülü için <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-APT-NMR değerleri	45
<b>Çizelge 4.2</b>	DMPHP molekülü için FTIR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-APT-NMR değerleri	46

## 1. GİRİŞ

Aerobik canlıların enerji metabolizmasındaki rolü nedeniyle hayati bir öneme sahip olan oksijen molekülü, aynı zamanda canlı dokular üzerinde toksik etkiler de meydana getirmektedir. Metabolizma sonucu oluşan oksijenin büyük kısmı enerji üretimi sırasında suya indirgenirken, geriye kalan kısım reaktif oksijen türleri ve diğer serbest radikallerin oluşumuna neden olur. Yapısında eşleşmemiş elektron içeren ve son derece reaktif olan bu moleküller, başka moleküllerle reaksiyona girmeleri sonucu onların yapısında bozucu etki yaparlar. Vücut hücre yapılarının ve DNA'nın tahribatına yol açarlar. Organizmadaki hücrelere yıkıcı ve öldürücü etki yapması sonucu canlıda kalp hastalıkları, şeker hastalığı, romatoid artrit, astım, kanser, genetik hastalıklar gibi hastalıklar ile yaşlılığa neden olurlar (Şen, 2011; Antolovich ve ark., 2002).

### 1.1. Serbest Radikaller

Atom, iyon ya da moleküllerin dış orbitallerinde bir veya daha fazla sayıda ortaklanmamış elektron bulunuyorsa serbest radikaller olarak isimlendirilir. Serbest radikaller bulundukları ortaklanmamış elektronlarından dolayı oldukça kararsız ve çok reaktiftirler. Radikaller içerdiği tek elektronu farklı moleküllere verebilir ya da farklı moleküllerden bir elektron alabilir. Böylece elektron çifti meydana gelirken aynı zamanda yükseltgen ya da indirgen özelliği gösterir. Oldukça reaktif olan serbest radikaller kısa ömürlüdür ve pozitif yüklü (katyonik), negatif yüklü (anyonik) veya nötral olabilirler. En basit serbest radikal hidrojen atomu yapısında bir elektron ve bir proton bulundurmaktadır (Şen, 2011; Halliwell ve Gutteridge, 1990; Reddy ve diğ., 2010; Heves, 2008).

Düzensiz egzersiz, gıda katkı maddeleri, hava kirliliği, anestezi maddeler, pestisitler, solventler, aromatik hidrokarbonlar, sigara dumanı, yanık gıda ürünleri, alkol ve uyuşturucu olarak bilinen maddeler, stresin vücutta katekolaminin artışı ile görülen katekolamin oksidasyonu, yoğun manyetik alan ve radyasyon gibi faktörler vücutta serbest radikal türlerinin artmasına sebep olur (Evcimen ve Arslan, 2016; Gilbert ve Colton, 2002; Choe ve Min, 2006).

Son yörüngesinde eşleşmemiş elektron bulundurması serbest radikallerin diğer maddelerle hemen reaksiyona girmesine neden olur. Serbest radikallerin eşleşmemiş elektron bulundurmaları kararsız yapıda, diğer maddeler ile reaksiyona girerek kararlı

duruma geçme eğilimi olduğunu gösterir. Elektronları ortaklanmış olan atomlar veya moleküller ise kararlı bir yapıya sahip olduklarından, serbest radikallerin başka moleküller ile tepkimeye girme eğilimleri daha fazladır. Bu yüzden kararlı yapıda bulunan, eşleşmemiş elektronu bulunmayan ve serbest radikallere göre diğer maddeler ile daha zayıf reaksiyona giren türlere nonradikaller adı verilir (Karabulut ve Gülay, 2016; Halliwell ve Gutteridge, 1999; Valko ve ark., 2007).

Serbest radikaller olarak, son orbitalinde bir veya birden fazla eşleşmemiş elektron taşıyan klor ve brom gibi halojen atomlar, hidrojen atomu, sodyum, potasyum gibi alkali metal atomları, oksijen ara ürünleri süperoksid, hidroksil, peroksil ve alkoksil en bilinenleridir. Singlet oksijen, ozon, hipoklorik asit ve hidrojen peroksit gibi nonradikaller okside edici prooksidan görevini üstlenip radikalleşmeyi sağlayabilir (Evcimen ve Arslan, 2015; Wiseman ve Halliwell, 1996).

## 1.2. Antioksidan

Reaktif oksijen türlerinin meydana gelmesini ya da türler potansiyel olarak toksik olduklarından dolayı ortaya çıkardığı etki sonucu organizmada oluşan hasarın engellenmesi amacıyla reaktif ürünleri yakalama ve inhibe etme yeteneğine sahip olan maddeler antioksidan olarak isimlendirilir (Elliot, 1999). Antioksidanların etki şekilleri dört yolla olur.

1) Serbest oksijen radikallerine etki ederek ortadan kaldırma ya da daha zayıf başka moleküle dnştrrlir (antioksidan enzimler örnek verilebilir).

2) Serbest oksijen radikalleriyle etkileşerek onlara bir hidrojen transferi ile aktivitelerini dşrrlir ya da reaktif olmayan forma çevirirler. Vitaminler, flavanoidler bu etki şekline örnektir.

3) Serbest oksijen radikallerinin oluşum zincir reaksiyon mekanizmalarını bloke ederek oksidasyonu engellenir.

4) Serbest radikallerin meydana getirdiği toksik etki hasarının yok edilmesi ile onarma etkisidir (Akkuş, 1995; Burtis ve Ashwood, 1999).

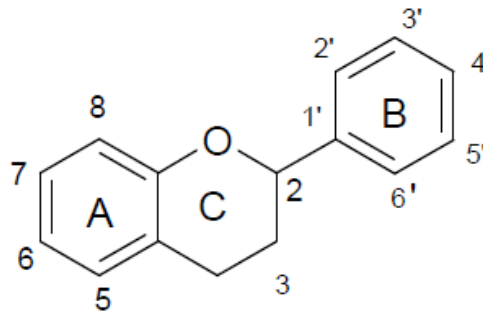
Antioksidanların vücutta üretimi gerçekleştiği gibi, besinler yardımı ile vcуда dışarıdan takviye edilebilir. İnsan hayat sağlığına oldukça yarar sağlayan besinlerin içerdiği antioksidan maddeler aynı zamanda gıda maddelerinin raf ömür süresini uzatarak, oksidasyonun gerçekleşmesini yavaşlatarak ya da bloke ederek besin değerini korumaya yardımcı olur (Nishino, 1999; Kırılan ve Eroşkun, 2004).

Besin yapısının içerdiği ve insan vücut hücrelerini serbest radikallerin olumsuz etkilerinden karşı savaştan doğal antioksidanlar en temel olarak vitaminler (C, E ve A vitaminleri), flavonoidler, karotenoidler ve polifenolik bileşiklerdir. Besinlerde bulunan antioksidan türlerinin vücuda alınmasıyla kanser, kalp ve damar hastalıklarının oranında oldukça etkili düşüş olduğu tespit edilmiştir (Rice-Evans ve diğ, 1997).

### 1.3. Flavonoidler

Flavonoidler bitkisel dokularda bol miktarda bulunan polifenolik yapıdaki bileşiklerdir. Son yıllarda flavonoidlere olan ilgi, bu maddelerin antioksidan, antiinflammatuvar, antibakteriyel ve antitümör özelliklerinden dolayı artmıştır. Bitkilerden izole edilerek bilinen dört binden fazla flavonoid bileşikleri vardır. Flavonoidler, doğada aglikonları ya da glikozitleri halinde, bitkilerin kök, gövde, çiçek, polen, kabuk, meyve ve tohumunda rastlanabilir (Mülazımoğlu, 2008; Geisman ve ark., 1969).

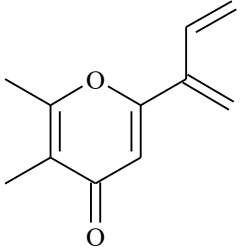
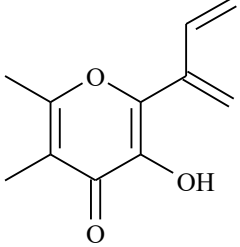
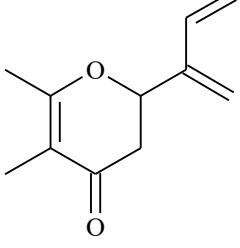
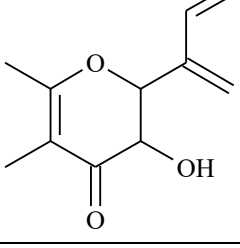
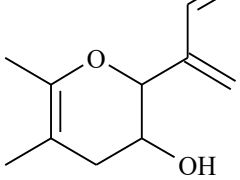
Flavonoidler 15 karbon atomu içerir. İki fenil halkası (A ve B ) propan zinciriyle birbirine bağlıdır. Bu difenilpropan ( $C_6-C_3-C_6$ ) yapısını ortaya çıkarır. Molekül bir aromatik halka (A), bir heterosiklik halka (C) ve buna bağlı ikinci bir aromatik halka (B) içerir. Halkaların karbon atomlarına çok sayıda fenolik hidroksil grupların bağlanması, bu flavonoid yapılarının antioksidan aktivite göstermelerini sağlarlar.

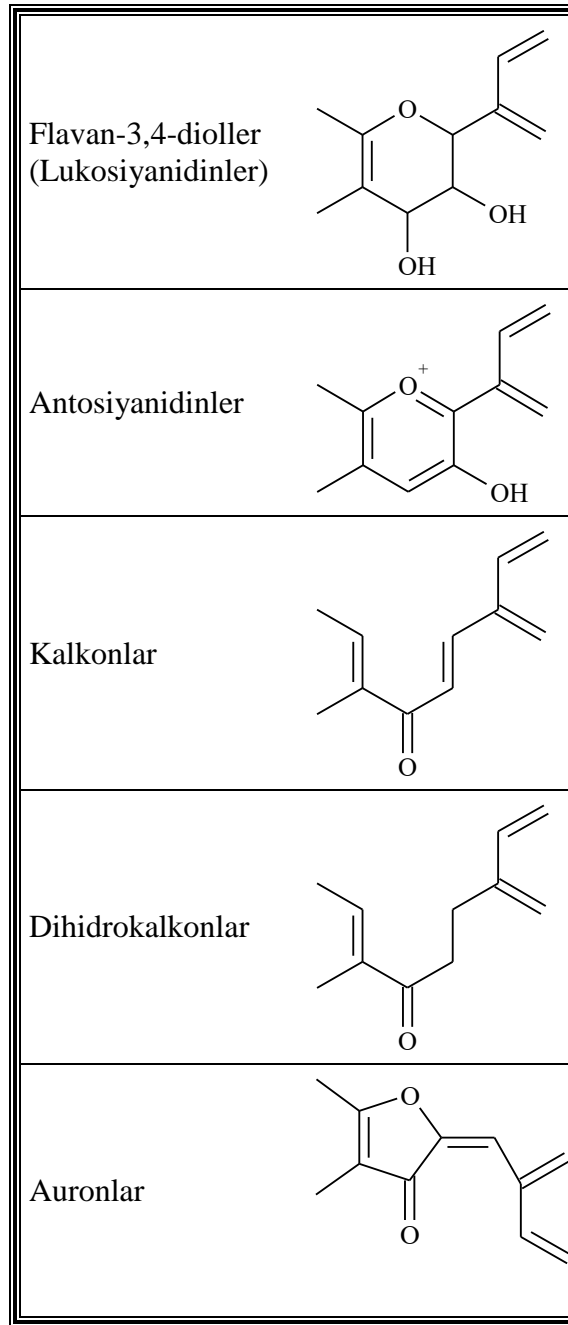


Şekil 1.1. Flavonoidlerin temel yapısı.

Bünyesinde  $C_6-C_3-C_6$  (difenilpropan) yapısı bulunduran besinler, fenil halkalarının propan halkasına farklı pozisyonlarda bağlanması nedeniyle flavonoidler, izoflavonoidler ve neoflavonoidler olmak üzere üç alt ana gruba ayrılırlar. Yine bu üç ana grup,  $C_3$  sisteminin oluşturduğu heterosiklik halkanın yükseltgenme derecesine göre flavonlar, flavonoller, flavanonlar, flavanonoller, flavan-3-oller, flavan-3,4-dioller,

antosiyamidler, kalkonlar, dihidrokalkonlar ve auronlar olmak üzere 10 farklı gruba ayrılırlar.

Flavonoid Sınıfları	-C <sub>3</sub> - yapısı
Flavonlar	
Flavonoller	
Flavanonlar (Dihydroflavonlar)	
Flavanonoller (Flavanon-3-oller)	
Flavan-3-oller (Katekinler)	



Şekil 1.2. Flavonoidlerin hetero halkadaki (C<sub>3</sub>) yapısına göre sınıflandırılması.

Flavonoidler, güneşin zararlı UV ışınlarına karşı kozmetik maddelerde koruma amaçlı kullanılmaktadır. Metal iyonları ile tepkime verebilen flavonoid bileşikleri metallerin analitik tayininde kullanılabilir (Mülazımoğlu, 2008; Guliyev ve Harmandar, 1999).

Flavonoidler bitkinin büyüme hormonuna, enerji dönüşüm olayı olan fotosenteze etkide bulunur ve antioksidan, enzim aktivitesini engelleyici, UV ışınlardan koruyucu gibi görevleri vardır (Mülazımoğlu, 2008; Smith ve Banks, 1986).

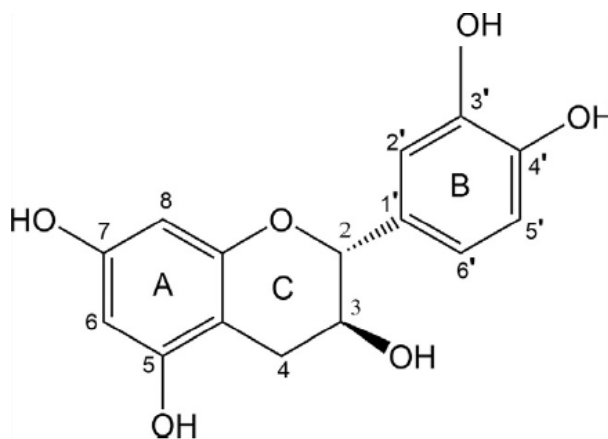
Bakteriyel genler bitkilerde bulunan azotun tutulmasında etkilidir. Flavonoidler bu genlere etki ederek aktif hale dönüştürürler. Buradan flavonoidlerin genler üzerinde etkisini olduğu görülmektedir (Mülazımoğlu, 2008; Firmin ve ark, 1986; Peters ve ark., 1986; Zaat ve ark., 1987).

### 1.3.1. Flavonoidlerin Antioksidatif Etkileri

Flavonoid bileşiklerinin yapı özellikleri ile antioksidan aktiviteleri ilişkisi araştırılmıştır. Flavonoidlerin serbest radikalleri tamamen yok edebilmesi için bazı kimyasal ölçütler taşınmalıdır. Flavonoidin yapısında 3-OH, C-2 ve C-3 atomları arasında doymamış bağ ve C-4 pozisyonunda karbonil grubu olması, C halkasındaki 2,3-çift bağın 4-okso grubuyla konjugasyonu, B halkasının elektron delokalizasyonu, A ve C halkalarında bulunan C-3 ve C-5 hidroksil grupları ise 4-okso grubu ile en yüksek seviyede serbest radikallerin uzaklaşması, bileşiğin yapısında 3',4' pozisyonlarında hidroksil fonksiyonel grubu içermesi antioksidan aktivitesini olumlu etki sağlarlar (Mülazımoğlu, 2008; Hudson ve Lewis, 1983; Das ve Pereira, 1990; Shahidi, 1991, Bors ve ark, 1990).

### 1.3.2. Kateşin

Kateşin, C<sub>3</sub> atomunda bir -OH grubu içerdiğinden flavan-3-ol olarak isimlendirilir. Flavan-3-ol'ler, 2-fenil-3,4-dihidro-2H-kromen-3-ol iskeletine sahip olan flavanların türevleridir. Kateşin'in yaygın adlandırması (2R, 3S)-2-(3,4-Dihidroksifenil)-3,4-dihidro-2 H -kromen-3,5,7-tiol şeklindedir.



Şekil 1.3. Kateşin'in molekül yapısı.

Flavonoid grubunun flavanol sınıfında yer alırlar. Flavonoid biyosentez reaksiyon mekanizmalarında ara ürün olarak görülürler. Kateşin'in yüksek antioksidan özelliğini yapısındaki hidroksil grupları ve bulunduğu pozisyon etkilidir. Kateşin'in antioksidan enzimleri arttırıcı etki yaptığı ve serbest radikal ürünleri olan süperoksit, hidroksil, peroksil radikallerin yok ettiği bilinmektedir (Samancı, 2015; Rice-Evans ve ark 1996; Zhao ve ark 1989). Suda çözünebilir bu bileşikler renksiz, tatları sert ve acıdır. Kolay okside olabilen ve metilksantinlerin de içinde olduğu çoğu diğer maddeler tepkime vererek kompleks meydana getirirler.

Flavonoidlerin içerdikleri 2,3 çift bağ nedeniyle 8 stereoizomeri bulunmaktadır:

1. (+) kateşin,
2. (-) epikateşin,
3. (+) gallokateşin,
4. (-) epigallokateşin,
5. (+) kateşingallat,
6. (-) epikateşingallat,
7. (+) gallokateşingalat,
8. (-) epigallokateşingallat.

Bu sınıflandırma içerisinde en önemlileri canlı sistemlerde yüksek antioksidan aktivite gösteren kateşin ve epikateşindir. (+) Kateşin C halkasında 3 pozisyonunda beta hidroksil (OH) grubu taşırken, (-) epikateşin C halkasında 3 pozisyonunda alfa OH grubu taşımaktadır. Flavonoidlerin antioksidan aktivitelerini –OH grubundaki protonu vererek serbest radikalleri yakalamalarıyla yaptıkları bilinirken, antioksidan aktivitenin moleküler etki mekanizması tam olarak açıklanamamıştır (Zengin, 2007).

Kateşin'lerin stabilitesinde pH ve sıcaklık etkilidir. Kateşin en iyi stabiliteyi pH'nın 4'ten düşük ( $\text{pH} < 4$ ) olduğu değerlerde gösterirken, alkali çözeltilerde ( $\text{pH} > 8$ ) oldukça kararsızdır.

Bir flavonoid türü olan kateşin'in gıda alanında tercih edilmesinin nedeni antioksidan özellik kazandırmak ve raf ömrünü uzatmak içindir. Gıda alanında özellikle lipit oksidasyonu, istenmeyen acılaşıma ve potansiyel olarak toksik reaksiyon ürünlerinin meydana gelmesine sebep olduğu için önemli bir problemdir. Lipit oksidasyonunu önlemek için sentetik antioksidan olan bütilat hidroksitoluen, bütilat hidroksianisol ve tersiyer bütil hidrokinon gibi maddeler gıdalarda koruyucu olarak

sıkça kullanılmaktadır. Bu sentetik antioksidanların kullanılmasıyla yüksek derişimler toksik etkisi olduğu belirlenmiştir. İnsan sağlığına zararlı etkisi olacağından doğal antioksidanların lipit peroksidasyonunun önüne geçmek için alternatif olarak kullanılması gündeme gelmiştir (Vuong vd., 2011).

UV ışınlar maruz kalındığında deride iritasyon, ödem, güneş yanığı gibi yan etkiler meydana gelmektedir. Ayrıca UV ışınlar DNA, lipitler ve proteinler gibi hücrel moleküllere etki ederek kansere sebep olmaktadır. Flavonoidlerin antioksidan etkilerinden dolayı foto-koruyucu özellikleri olduğu bulunmuştur. Bu şekilde (+)-kateşin ile güçlendirilmiş diyet antioksidan aktiviteyi düzenleyerek, UV'nin sebep olduğu epidermal hücrelerini hasardan korumaktadır (Jeon ve ark., 2003).

Kateşin yeşil çay, yaban mersini, elma, üzüm çekirdeği, çilek, kivi, kakao ve çikolatalar önemli bir polifenol olarak bol miktarda bulunur. Ayrıca, fenolik bileşikler olan çay yapraklarında çok fazla miktarda bulunan önemli bir antioksidandır. Bu bileşikler kardiyovasküler hastalıklar, inflamasyon, diyabet, viral enfeksiyonlar, osteoporoz ve dejeneratif hastalıklar gibi sağlık sorunlarının tedavi etmede yardımcı olurken, erken yaşlanma riskini azaltmak, sağlıklı hücreleri korumak ve aynı zamanda kanser hücrelerinin büyümesinin önlenmesinde etkilidir.

Yapılan çalışmada kateşin alınımi ile obezitenin önüne geçtiği bildirilmiştir. Kateşin'in, besinsel lipidlerin intestinal absorpsiyonunu inhibe ettiği, karaciğerdeki lipid katabolizmasını düzenlediği ve kateşin tüketilmesinin yaşlanma sonucu beyin fonksiyonlarındaki azalmayı önlediği bilinmektedir. Ayrıca yüksek yağlı diyetlerde, kateşin desteği obeziteyi baskıladığı açıklanmıştır (Unno ve ark., 2009).

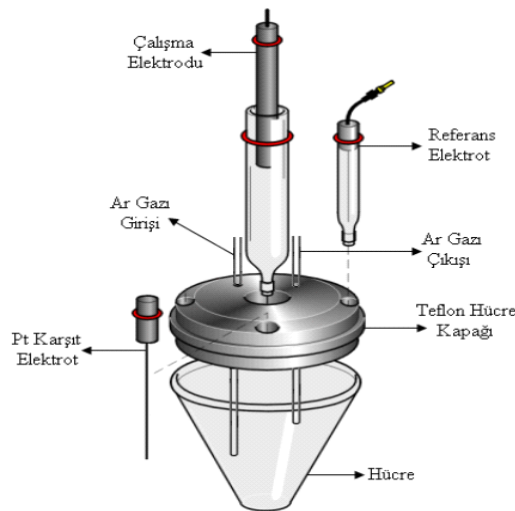
Yapılan epidemiyolojik ve in vitro çalışmaları kateşin'in insan sağlığına olumlu etkilerini olduğunu göstermiştir. Kalp, kanser, akut böbrek gibi hastalıklarda kateşin'in antioksidan özelliğinden oluşabilecek hasara karşı koruyucu etkisi olmaktadır (Korish ve Arafah, 2008).

Yapılan bir çalışmada kateşin tüketiminin antioksidan kapasitesini arttırdığı ve serbest radikalleri temizleme aktiviteleri ile insan vücudunda meydana gelebilecek tahribatları azalttığı bildirilmiştir (Singh ve ark., 2005).

## 1.4. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimya, kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceleyen kimya biliminin alt dallarından biridir. Genel anlamda bir katot ve bir anot olan hücre sisteminde, indirgenme-yükseltgenme temeline dayanan tepkimelerini inceler. İndirgenme-yükseltgenme yani redoks tepkimeleri elektron alış-verişi olan tepkimelerdir.

Elektrokimyasal metotlarla incelenecek bir hücrenin temelinde; elektrolit, elektrot ve dış devreden oluşur. Maddenin analizinin yapıldığı çözeltiye elektrolit (analit), maddenin dönüşüme uğradığı elektrot, elektrotların birbirine bağlanmasını sağlayan çevrim sistemi (dış devre) adı verilir (Yılmaz, 2012).



Şekil 1.4. Geleneksel elektrokimyasal 3 elektrotlu hücre şeması

Elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal karakterizasyonu çalışma elektrotu ile karşıt elektrotunun durumu elektrolit içindeki analitin iyonları, akım, şarj ve voltaj gibi faktörlere bağlıdır. Tüm bunlar indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilidir. Ayrıca maddelerin elektrokimyasal özelliklerindeki değişikliklerden sorumlu olacaktır.

### 1.4.1. Kütle Aktarım Türleri

Elektrokimyasal hücre sistem çalışmalarında, modifikasyonu gerçekleştirilecek analit çözeltisinde bulunan iyon ya da moleküllerin katı elektrot yüzeyine taşınabilmesi 3 farklı yolla taşınır. Bunlar difüzyon, iyonik göç ve konveksiyondur.

**Difüzyon:** Konsantrasyon farkı temeline dayanan kütle aktarım türüdür. Konsantrasyon farkı olan bir çözeltildeki iyonlar ve moleküller daima daha derişik olan bölgeden daha seyreltik olan bölgeye doğru hareket ederler. İyon ve moleküllerin bu hareketi iki yüzey arasında konsantrasyonlar eşit olunca yani denge durumu sağlanıncaya kadar devam eder. Ara yüzey ile çözelti arasındaki konsantrasyon farkı ne kadar büyükse difüzyon hızı da o kadar büyük olup doğru orantılıdır. Difüzyon hızına konsantrasyon farkının yanı sıra indirgenen veya yükseltgenen madde yapısı ve kullanılan çözücü türü de etkilidir (Mülazımoğlu, 2008).

**Göç (Migrasyon):** Elektrostatik çekim kuvveti olarak adlandırılan bir elektrik alan etkisi altında iyonların hareketi esasına dayanan kütle aktarım türüdür. Migrasyon diğer, iyonlar ve elektrotlar arasındaki elektrik alan etkisinden dolayı çözeltildeki iyonların anot ve katot elektrotları arasındaki hareketidir. İyonun hareket hızı iyon büyüklüğü ile ters, iyon yükü ile doğru orantılıdır. İki elektrot arasında elektrik akımı oluyorsa; elektron verme yeteneği yüksek olan elektrottan, elektron verme yeteneği düşük olan elektrota doğru elektron geçişi meydana gelir. İki elektrotların elektron verme yetenekleri arasındaki fark ne kadar fazla olursa elektrotlar arasında oluşan gerilim o kadar fazla olur (Mülazımoğlu, 2008).

**Karıştırma (Konveksiyon):** Kütle aktarımının elektrottan çözeltilde veya çözeltilden elektrota doğru olan kısacası çözeltilinin karıştırılmasıyla meydana gelen kütle aktarım türüdür. Difüzyon kontrollü kütle aktarımın etkisi sonucunda elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığındaki azalmaya konveksiyon neden olur. Bu sebebiyetin önlenmesi için difüzyon akımının kullanıldığı yöntemler çoğunlukla çözeltilinin karıştırılmasına ya da titreşime maruz kalmamasına dikkat edilir. Bu şekilde derişim polarizasyonun azaldığı ve sadece konsantrasyon farkından kaynaklanan bir hareket türüne ilişkin akım elde edilmiş olur (Yılmaz, 2012). Ayrıca doğal konveksiyon da moleküllerin çözeltilden elektrota ya da elektrottan çözeltilde taşınmasında sıcaklık ve yoğunluk farkı etkilidir (Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 1996).

### 1.5. Elektroanalitik Yöntem Türleri

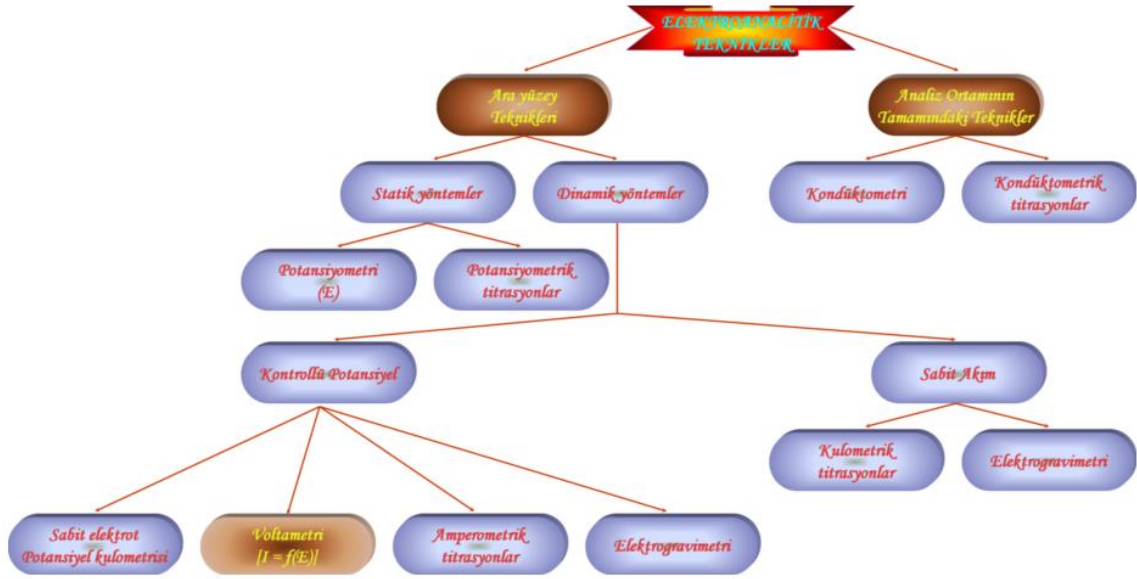
Elektroanalitik kimya, kimyasal hücrede bulunan analit çözeltisinin kantitatif analizi ile ilgili bir elektrik özelliğın ölçüldüğü yöntemleri içerir (Skoog ve ark., 1998).

Elektroanalitik tayin tekniklerinde reaksiyonun meydana geldiğı yere göre ara yüzey de gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak gruplandırılmıştır. Ara yüzey teknikleri elektrot yüzeyi ve bu yüzeye bitişı haldeki ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde meydana gelen olaylara dayanır. Şemada görüldüğü üzere ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler daha kapsamlı kullanım alanları vardır. Statik metotlar ve dinamik metotlar olarak ikiye ayrılmıştır. Statik metotlarda net akım sıfır olduğundan denge durumu vardır. Dinamik metotlarda ise gözlenebilen net bir akımın varlığından denge durumu yoktur. Dinamik yöntemler potansiyel ya da akımın kontrol edildiğı yöntemlerdir. Bu yöntemlerde parametreler büyük ya da küçük genlikli şekilde uygulanır. Büyük genlikli yöntemler diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilir (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998). Tüm analiz ortamı teknikleri analitin tamamında meydana gelen olaylara dayanır ve olabilecek ara yüzey etkilerinden engellenmesi gerekir.

Elektroanalitik metotlar elektrokimyasal metotların çalışılabildiğı sistemin özellikleri hakkında kantitatif ve kalitatif analizleri, arayüzdeki yük aktarımının hız ve stokiyometrisi, adsorpsiyon olayları, elektrokimyasal ve kimyasal tepkimelerin hız ve denge sabitleri, kütle aktarım hızı gibi çoğı alan hakkında bilgi verir.

Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan cihazın ucuz olması, az miktar numune ile çalışılabilmesi, çoğunlukla doğru akım kullanılması, kimyasal türün konsantrasyonundan çok aktivitesi hakkında bilgi vermesi, alt tayin sınırının düşük olması, daha hassas ve hızlı olması diğer analitik tekniklere göre kullanımında üstünlük sağlamaktadır (Yılmaz, 2012).

Elektroanalitik yöntemler çeşitli şekillerde gruplandırılmıştır. Yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıdaki şemada gösterilmiştir. (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.5. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.

## 1.6. Voltametri

Akım – voltaj eğrileri, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülen akımı irdeler. İndikatör elektrotun polarize olduğu şartlarda uygulama yapılır. Voltametik yöntemlerde çalışma elektrotlarının yüzey alanlarının küçük olması polarizasyonun artması yönünde etki eder. Yüzey alanı  $\text{mm}^2$  boyutlarda olup mikroelettrot olarak adlandırılır.

Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında polarografi tekniğine dayalı olarak voltametri metodunu geliştirmiştir (Mülazımoğlu, 2008). Heyrovsky, iyi polarize olabilen bir çalışma elektrona uygulanan potansiyel sonucunda oluşan akım şiddetinin ölçülmesi ile elde edilen grafiğe polarografi adını vermiştir. Analizlerinde polarizerliği iyi olan civa elektrotunu kullanmıştır (Skoog. ve ark., 2004).

Voltametri elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği denge halindeki bir sisteme denge durumunu değiştirecek şekilde dışarıdan bir potansiyel uygulanırsa sistem tekrardan denge durumuna gelmeye çalışır. Bu esnada bir elektrot tepkimesi meydana gelir ve devrede geçen akımın ölçülmesi temeline dayanan elektroanalitik bir tekniktir (Mülazımoğlu, 2008).

Voltametri çalışmalarda, analitte oluşan redoks reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olaylarının, kimyasal yollarla modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının belirlenmesi ve türlerin

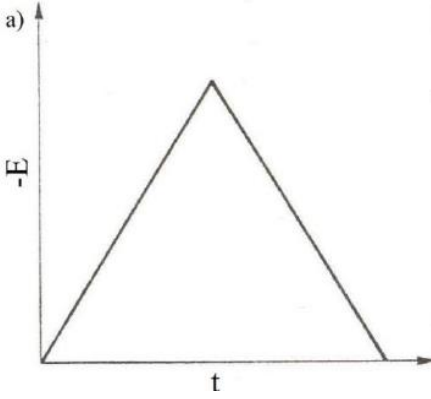
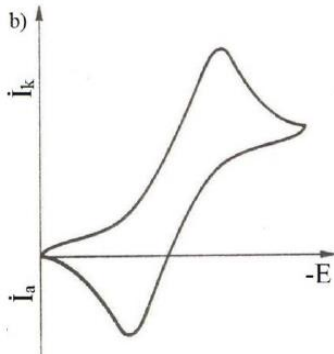
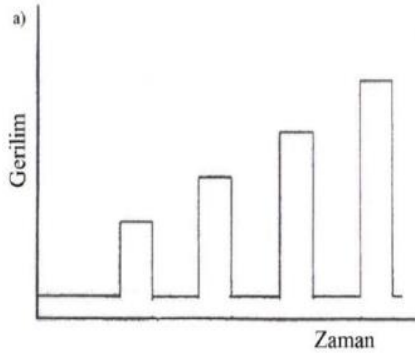
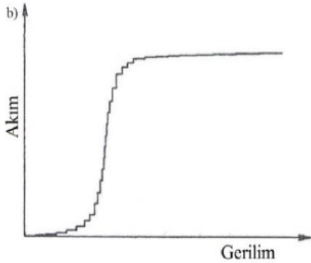
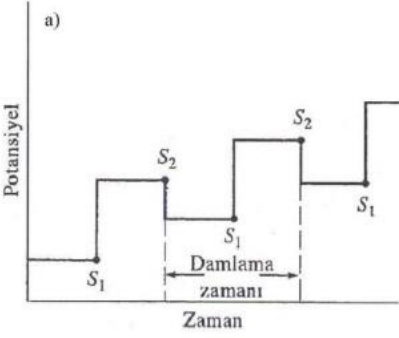
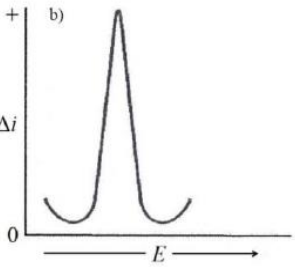
çözelti ortamındaki kararlılıkları gibi aktif türlerin tayinleri için kullanılan yaygın tekniktir (Skoog, 1998).

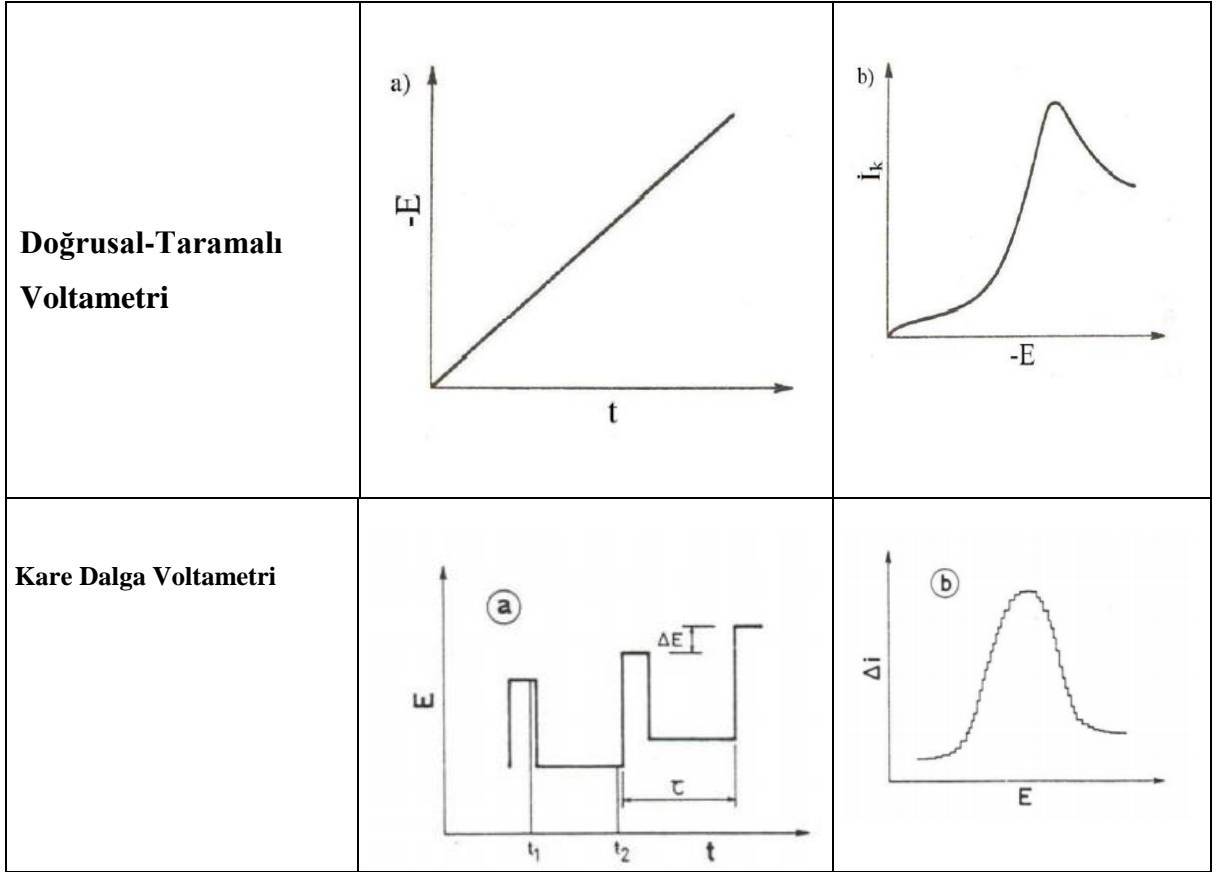
Voltametrik uygulamalarda civa, nikel, altın, camsı karbon, karbon pasta gibi çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrotları kullanılır.

Voltametri tekniğinde elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu veya üç elektrotlu sistemler olarak gruplandırılabilir. İki elektrotlu sistemlerde referans ve çalışma elektrotu bulunur. Referans elektrot potansiyeli, çözülden akım geçişiyle değişmez, sabittir. Ancak bazı durumlarda çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değiştiğinden, çözelti direncinin düşük olmamasına ya da elektrodun birbirine değmeyecek şekilde yakın yerleştirilmesine dikkat edilir. Bu problemlerin ortadan kaldırılmasına çözüm olarak üç elektrotlu hücreler gelişmiştir. Üç elektrotlu sistemlerde referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrot bulunur. Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ve referans elektrotun yerleşmeleri oldukça kolaydır. Ayrıca referans elektrot üzerinden akım geçişi olmaz. Üç elektrotlu hücre sistemi; çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına uygulanan ve zamanla değişen bir potansiyelin, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan hücre akımının ölçülmesi prensibine dayanır.

Voltaj- zaman eğrileri, uygulanan potansiyel fark ile zaman arasındaki fonksiyonudur, **uyarma sinyali** adı verilir. Voltametrik yöntemlerde, elektrokimyasal hücredeki çalışma elektroduna potansiyeli farklı şekilde değiştirilerek uyarma sinyalleri uygulanır. Bu değiştirilebilen potansiyelde uygulanan uyarma sinyallerinin çeşitine göre sistemden farklı akım cevapları ölçülür. Voltametrik tekniklerde çalışma elektrotuna ileri – geri doğrultuda potansiyel tarama uygulanır. Oluşan akım-potansiyel eğrisine **voltamogram** adı verilir (Skoog ve ark., 1998). Voltametri akım-potansiyel bağıntısından yola çıkarak, kendilerine özgü karakteristik akım sinyalleri oluşturan dört çeşit uyarıcı sinyalleri vardır. Bunlar;

1. Doğrusal-taramalı voltametri
2. Dönüşümlü voltametri
3. Puls voltametrisi
  - a. Normal puls voltametrisi
  - b. Diferansiyel puls voltametrisi
4. Kare dalga voltametrisidir.

İsim	Uyarma sinyali	Elde edilen voltamogram
<b>Dönüşümlü voltametri</b>	<p>a)</p> 	<p>b)</p> 
<b>Normal puls voltametri</b>	<p>a)</p> 	<p>b)</p> 
<b>Diferansiyel Puls Voltametri</b>	<p>a)</p> 	<p>b)</p> 



Şekil 1.6. Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri

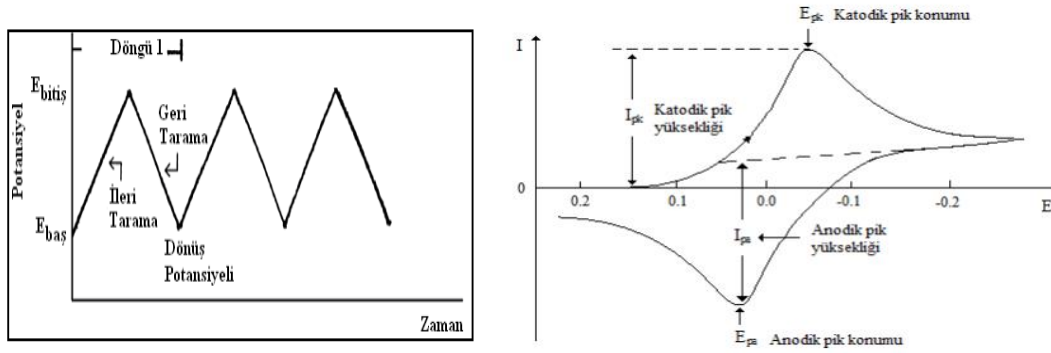
### 1.6.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, analit ve analit-elektrot arayüzeyinde aktif türlerin incelenmesi için temel elektrokimyasal tekniktir.

Elektrokimyasal bir hücrede elektroaktif bir tür içeren analit çözeltisinde bulunan çalışma elektrotun zamanla doğrusal olarak artan ileri ve geri (pozitiften negatife ve negatiften pozitif) yön doğrultusunda uygulanan potansiyel taramanın oluşturduğu devreden geçen akım sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltametri denir. Bu teknikten elde edilen bilgiler elektroaktif maddenin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir. Dönüşümlü bir voltamogram grafiği eğrisinde, elektrotun kapasitif davranışını öngörerek, maddenin indirgenme-yükseltgenme pikleri olan redoks piklerini verir. Böylece maddenin azaldığı ve okside olduğu potansiyel bulunabilir.

Bu teknik, çalışma elektrotuna bir başlangıç potansiyeli ( $E_{baş}$ ) ve bitiş potansiyeli ( $E_{bitiş}$ ) arasında potansiyel tarama uygulanarak yapılır. Potansiyel tarama başlangıç

potansiyel değerinden bitiş potansiyel değerine belli hızla yapılır. Bitiş potansiyeline varıldığında aynı tarama hızında ilk tarama yönüne göre ters yönde bir potansiyel tarama yapılırsa başlangıç potansiyeline ulaşır. Döngüsel olarak yapılan bu potansiyel taramaya dönüşümlü voltametri denir. Potansiyel tarama işlemi tek bir döngü ya da ardışık döngülerle de yapılabilir.



Şekil 1.7. Dönüşümlü voltametri potansiyel –zaman ve potansiyel-akım grafikleri.

Bir dönüşümlü voltametri grafiğinde uygulanan ileri yöndeki potansiyel tarama sırasında tür indirgenir ve bir katodik pik ( $E_{p_k}$ ) meydana gelir. Geri yöndeki potansiyel taramasında ise indirgenmenin meydana geldiği türün elektrotta tekrar yükseltgenir ve bir anodik pik ( $E_{p_a}$ ) izlenir.

Bu teknikteki amaç reaksiyon mekanizmaları ve adsorpsiyon süreçleri çalışmaları, kantitatif uygulamalar, reaksiyon ürünlerinin stabilitesi, redoks reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığının belirlenmesi, reaksiyon kinetiğinin, bir reaksiyonun tersinir olmasının ve elektron transfer kinetiğinin incelenmesidir (Wang, 2001).

Dönüşümlü voltametri polarografik yarı dalga potansiyelleri ile tersinir reaksiyonların voltamogram eğrilerinden ölçülen pik potansiyelleri arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$E_P = E_{1/2} \pm 1,109 (RT/nF) \quad (1)$$

T = 298 <sup>0</sup>K için denklem,

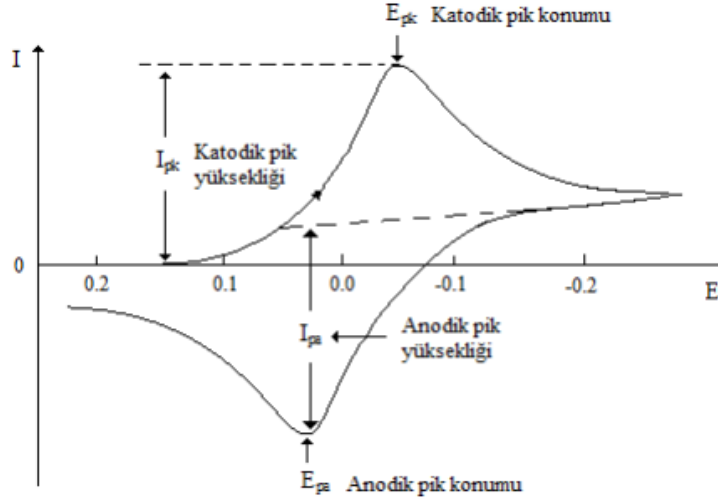
$$E_P = E_{1/2} \pm (0,0295/n) \quad (2)$$

$$E_{p_a} = E_{1/2} + (0,0295/n) \quad (3)$$

$$E_P = E_{1/2} - (0,0295/n) \quad (4)$$

$$\Delta E_P = E_{p_a} - E_{p_k} = 0,0592/n \quad (5)$$

Bağıntıya göre tersinir bir elektrot tepkimesi için bir mol elektronun aktarabilmesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyel arasında  $(0,0592/n)$  V'luk bir potansiyel fark olmalıdır.



Şekil 1.8. Tersinir bir elektrot tepkimesi için CV tekniği elde edilen akım-potansiyel voltamogramı.

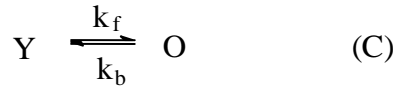
Yük + ne<sup>-</sup> → İnd tepkimesi için çözültide sadece Yük'ün bulunduğu çeşitli dönüşümlü voltamogram şekilde gösterilmektedir. Eğri 1, Yük + ne<sup>-</sup> → İnd tepkimesinin sistemin tersinir olduğu durumda gözlenir. İleri yönde taramada, doğrusal taramalı voltametrideki (LSV) gibi, Yük'ün İnd'e indirgenmesi katodik pik akımını elde edilir. Geri yönde yapılan tarama, ileri yönde tarama ile oluşan İnd'in Yük'e yükseltgenmesinden dolayı anodik pik akımı elde edilir. Tersinir tepkimeler için anodik pik akım ( $i_p^a$ ) ile katodik pik akım ( $i_p^k$ ) büyüklükleri ( $|i_p^a| = |i_p^k|$ ) eşittir ve oluşan ürün kararlıdır. Elektrot tepkimesinin tersinirliğinin azalması ile katodik ve anodik pik potansiyeli arasındaki fark artar ve pikler birbirinden daha uzak potansiyelerde gözlemlenir. Eğri 2, sistem tamamen tersinmez ise ürün tamamen kararlı olmadığından katodik pik akımı değeri anodik pik akımı değerinden daha büyüktür. Ayrıca ürünün çok hızlı tüketildiği durumlarda geri yön taramada oluşan anodik pik akımı ölçülebilen potansiyel aralığında tamamen görülmez. Eğri 3, İnd'in tersinir olarak Yük'e tekrar yükseltgenebildiği, tekrar yükseltgenmeden önce, İnd'in bir kısmının elektroaktif A türüne dönüşebildiği bir durum içindir (Yük ↔ İnd A ). Katodik pik Eğri 1'deki gibi aynı şekil gibidir. Ancak anodik pik akımı Eğri 1'dekinden daha küçük olur. Elektrot tepkimesindeki k hız sabitini anodik pik akımındaki azalma ile elde edebiliriz (Izutsu, 2002).

### 1.6.1.1. Elektrot Mekanizmasının CV ile İncelenmesi

Elektrot akımına eşlik eden kimyasal tepkimenin varlığını meydana gelen bu tepkimelerin mekanizmalarının incelenmesinde dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılır. Mekanizma tespit çalışmaları yapılırken mümkün olduğunca tarama hız olarak geniş aralıklarda çalışılır. Çoğunlukla CE, EC ve ECE mekanizmaları mevcuttur. Elektrot üzerinde tek elektron transferini "E", elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonu "C" ile ifade edilmektedir.

#### CE Mekanizması

Bir reaksiyon elektrot yüzeyinde gerçekleşirken elektron transfer basamağından önce elektroaktif türün oluşumunu sağlayarak kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi "CE" mekanizmasıdır.



Mekanizmada C basamağının kimyasal reaksiyon hızı çok yavaştır. Devamında oluşan elektroaktif maddenin elektron transferi tersinir olduğunda dönüşümlü voltametrde pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki damlayan civa polarogramına benzer olan bir voltamogram ortaya çıkar. Bu voltamogramdaki sınır akımdan kimyasal tepkimelerin hız sabitleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

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

Kimyasal basamağın denge sabiti "K" ifade eder.

CE mekanizmasının gerçekleştiği bir elektrot reaksiyonunda,

1. Tarama hızı artarsa  $I_p^k / \nu^{1/2}$  azalır.
2.  $I_p^a / I_p^k$  oranı  $\nu$  ile artar. u oran  $\geq 1$  dir (Mülazımoğlu, 2008).

#### EC Mekanizması

Bir reaksiyon elektrot yüzeyinde gerçekleşirken ilk olarak elektron aktarım basamağı (E) daha sonra bir kimyasal basamaktan (C) meydana gelmesi "EC" mekanizması adı verilir.



Elektrokimyasal basamak tamamen tersinmez ise kimyasal reaksiyon basamağının voltamogramda hiçbir etkisi bulunmayacaktır. Bundan dolayı veriler kinetik açıdan değerlendirilmez. Elektrokimyasal basamak tersinir bir sistem ise kimyasal reaksiyon basamağının voltamogramı incelendiğinde hız sabitinin büyük olması sebebiyle anodik pik akımının oluşumu gözlenmez. Sadece kimyasal reaksiyon basamağının hız sabiti küçük ise anodik pik akımı oluşumu gözlenir (Mülazımoğlu, 2008; İsbir, 2007).

### **ECE Mekanizması**

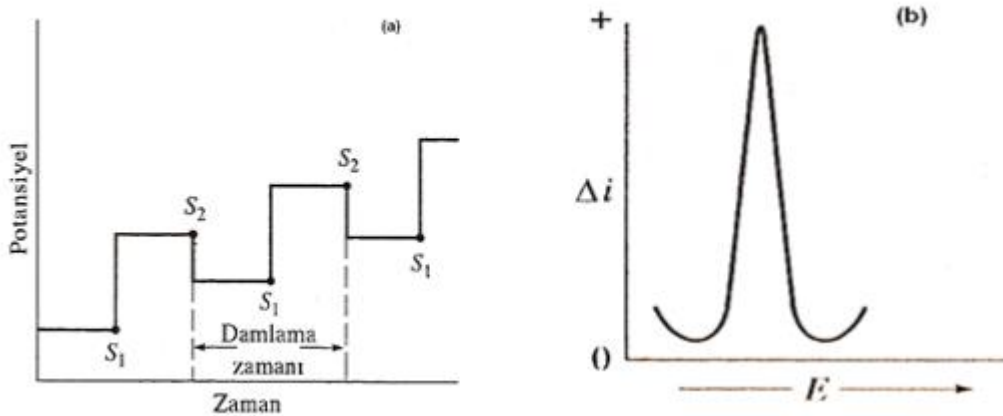
Bir reaksiyon elektrot yüzeyinde gerçekleşirken iki elektroaktif maddeyi meydana getirecek elektrokimyasal reaksiyon basamaklar arasında meydana gelen homojen bir kimyasal tepkinin oluşturduğu üç basamaklı mekanizmalara "ECE" mekanizması adı verilir. Bir elektrot reaksiyonun ECE mekanizması ile meydana geliyorsa ancak CV tekniğinin verileri yardımıyla belirlenebilir (İsbir, 2007).

### **1.7. Voltametrik Tekniklerle Akım Türlerinin Belirlenmesi**

Elektrokimyasal bir hücre sisteminde indirgenme- yükseltgenme sonucu devrede oluşan akım türünün belirlenmesi voltametri tekniğinde önemlidir. Devrede meydana gelen akım difüzyon kontrollü ise puls tekniklerinin, akım adsorpsiyon kontrollü ise sıyırma tekniklerinin kullanımını gerektirir. Voltametri tekniği akımın türünü çok basit ve kısa sürede belirlenmesinde yardımcı olur. Voltametrizde puls teknikleri olarak normal puls voltametrisi (NPV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) bilinmektedir. Puls tekniklerinin akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın küçük olması diğer tekniklerden göre üstünlüğünü ortaya koyar. Bu sayede sinyal/gürültü oranı düşürülerek, düşük konsantrasyonlarda tayin imkanı sağlar.

### 1.7.1. Diferansiyel Puls Voltametri

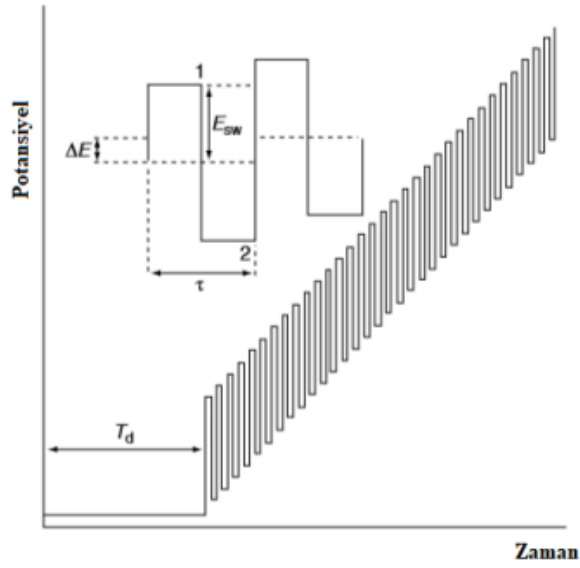
Diferansiyel Puls Voltametri, analitin içerdiği eser miktardaki organik, inorganik ve metalik iyonların tayinlerinde kullanılan puls tekniğidir. Elektroanaliz ve elektrokimyasal çalışmalarda normal puls voltametrisinde puls sonundaki faradayik akım düşükte olsa kapasitif akım mevcuttur, faradayik akımın kapasitif akıma oranı yüksektir. Faradayik akımın içerdiği kapasitif akım payını azaltmak, duyarlılığın artmasını sağlamak için başlangıçta ve sonda ölçülen puls akımlarının farkları diferansiyel puls voltametri tekniğinin temel prensibidir. Diferansiyel puls voltametrisinde duyarlılık sınırı  $10^{-7} - 10^{-8}$  M olup normal puls voltametrisine göre daha duyarlıdır. İstenilen aralıklarda çalışma elektrotuna uygulanan her bir puls için iki ölçüm alınır. İlk ölçüm puls uygulamadan hemen önce alınırken, son ölçüm puls uygulamasının sonuna doğru alınır ve akım değerleri ile bir voltamogram elde edilir. Ölçülen iki akım arasındaki fark net akımdır ve yapılan fark alma işlemi faradayik akımdaki kapasitif akımın yok edilmesidir (Çetinkol, 2015; Zorluoğlu, 2012; Scholz 2010; Bard ve Faulkner, 2001). Oluşan pikin tepe noktasındaki gerilim, pik gerilimidir. Pikin yüksekliği de analitin derişimi arttıkça pikteki yükseklikte artmaktadır (Kır, 2017; Perçin, 2008). Şekil diferansiyel puls voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna uygulanan uyarma sinyali ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.9. DPV’de (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram ( $\Delta i=ES_2-ES_1$ ).

### 1.7.2. Kare Dalga Voltametrisi

Bir çalışma elektrotu üzerine simetrik kare dalga formunda potansiyel uygulanır. Her bir kare dalga döngüsünde ileri yönde uygulanan pulsun ve geri yönde uygulanan pulsun bitişi ile iki kez akım ölçülür. Bu iki akımın farkı net akım değerini verir. Net akım uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi ile kare dalga voltamogramı elde edilir. Net akım doğrudan konsantrasyon ile orantılıdır (Aydar, 2019).



**Şekil 1.10.** Kare dalga voltametri potansiyel-zaman değişim voltamogramı (ESW: puls genişliği,  $\Delta E$ : basamak yüksekliği,  $\tau$ : periyot,  $T_d$ : bekleme süresi, 1-2: akımın ölçüldüğü noktalar).

Kare dalga voltametrisi ile ölçümler hızlı ve yüksek duyarlılıkta olması diğer tekniklere göre en çok tercih edilen tekniktir. Voltamogramlar çok düşük konsantrasyonlarda 10 ms kadar kısa bir sürede elde edilir. Bundan dolayı analizi birkaç dakikada sürebilen DPV tekniğine göre daha avantajlıdır. Hızlı ölçüm avantajı tekrarlanabilir analizler ile kesinliğini artırır (Skoog ve ark., 2007; Erden, 2009).

### 1.8. Voltametrik Cihazlar

Elektroanalitik yöntemler; bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektriksel özellikleri olan akım, potansiyel, direnç, yük gibi niceliklerin ölçümü ile elektriksel niceliklerin kimyasal parametreler ile arasındaki bağlantıyı araştıran bilim

dalıdır. Elektroanalitik ölçümlerin potansiyometrik ve potansiyostatik olarak iki tür teknik vardır. Tekniklerde, bir elektrokimyasal hücrede en az iki elektrot (iletken) ve iletken çözelti (elektrolit) olması gerekir. Bu iyonik ve elektronik iletken arasındaki bağlantıyı elektrot yüzeyinde gerçekleşmesini sağlar (Wang, 2006). Teknikler genelde potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Gerilim kontrollü teknikler arasında yer alan voltametrik metotlarda, analit ve destek elektrolit olarak bilinen iletken çözeltinin aşırısını bulunduran çözeltiliye daldırılmış üç elektrot içeren elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrot sisteminde çalışma (indikatör) elektrotu, referans (karşılaştırma) elektrotu ve karşıt (yardımcı) elektrot bulunur.

### **1.8.1. Çalışma Elektrotu**

Çalışma elektrotu, yüzeyinde analizi yapılacak analitin redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrot potansiyeli zamanla doğrusal olarak değiştiğinden polarize olabilen elektrotlar kullanılır. Polarizerliği arttırmak için minimum boyutlarda mikro elektrotlar kullanılır. Çalışma elektrotları olarak inert metaller (Pt, Au, Pd gibi), civa elektrotlar ve karbon bazlı (Camsı, Grafen, Nanotüp, Pasta, vb.), membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) en çok kullanılmaktadır. Bu elektrotlar analiz ölçümlerinde direkt kullanılırken; yüksek gerilimi düşürme, tayin sınırını azaltma gibi iyi analiz sonuçları elde etmek için çeşitli bileşiklerle modifiye edilen elektrotlar da kullanılabilir.

### **1.8.2. Referans Elektrot**

Elektrokimyasal analiz çalışmalarında potansiyeli dış ortamdan etkilenmeyen metal-metal iyonu elektrotlardır. Çözeltinin içerdiği elektrolitin ya da diğer iyonların derişimlerinden etkilenmeyen inert özellik gösteren bu elektrotlar çalışma boyunca potansiyeli sabit kalır. Kolayca hazırlanabilme, potansiyelin sıcaklık değişimlerine karşı çok düşük olma, düşük bir akım etkisi dahi olsa eski gerçek potansiyellerine geri dönme, belli akım aralığında tersinir olma, Nerst eşitliğine uyma, sabit potansiyelde olma bir referans elektrotunun taşıması gereken özelliklerdir.

### Referans elektrot çeşitleri

- Standart Hidrojen Elektrot (SHE)
- Kalomel Referans Elektrot
- Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot
- $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Referans Elektrot

Sulu ortam analizlerinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}/\text{HgCl}$  referans elektrotu; susuz ortam analizlerinde  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektrotu kullanılır.

### 1.8.3. Karşıt Elektrot

İki elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminde polarlanmayan elektrot, akıma maruz kaldığında yüksek akımlarda polarlanır. Şayet çözelti direnci yüksek ise potansiyel bu direnci yenmek için çok artacağından çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli yanlış ölçülmesine sebep olabilir. Bu karışıklığı engellemek adına üçüncü bir elektrotun kullanılması yani karşıt elektrotta ihtiyaç vardır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrottan akım geçtiğinde çalışma elektrotunun potansiyeli karşıt elektrotuna karşı sıfır olduğu akımda ölçülür. Karşıt elektrot üzerinden geçecek akımdan dolayı kullanılan elektrotların platin, grafit, tantal ve tungsten gibi soy metal olmaları gerekmektedir. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında karşıt elektrottaki ürünlerin çalışma elektrotunda girişim yapmayacağı ve çalışma elektrotunun alanının minimum 50 katı olan elektrotlar tercih edilmelidir. Helezon şeklinde sarılmış veya düz şekildeki bir Pt tel, elektriğin kaynaktan gelerek analitten mikroelektrota geçişini yapan karşıt elektrot olarak çalışır. Çalışma elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimeye karşıt elektrotun etkisi yoktur, yalnızca çalışma elektrotunu elektron katkısı sağlar (Çimenkaya, 2015; Türe, 2008).

### 1.8.4. Voltametrde Kullanılan Destek Elektrolit

Çözelti ortamındaki elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olmanın yanı sıra iyonik göç ile de taşınma olur. Voltametrde iyonik göçün meydana gelmesi istenmediğinden bu durumu en aza indirmek gerekir. Elektroaktif türün

elektrota sadece difüzyon kontrollü taşınması için analiz ortamına iyonik göçün gerçekleşmesinin önüne geçilmek şartıyla eklenen çözeltilere destek elektrolit denir.

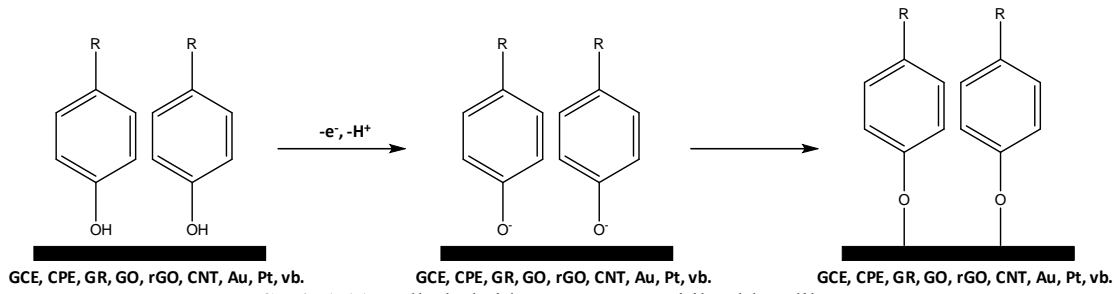
Elektrokimyasal çalışmalarda öncelikle deneyde kullanılacak çözücü ve destek elektrolit belirlenmelidir. Kullanılacak çözücünün çözme gücü, elektriksel ve kimyasal inertliği, dielektrik sabiti, viskozite, kolay saflaştırılabilme özellikleri iyi bilinmelidir. Destek elektrolit olarak KCl, KNO<sub>3</sub> gibi bir inorganik tuz, LiClO<sub>4</sub>, tetrabutil amonyum perklorat (NBu<sub>4</sub>BP<sub>4</sub>), asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>) ortama eklenebilir (Mülazımoğlu, 2008). Britton-Robinson (BR), asetat (HAc/NaAc), fosfat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) tamponları pH kontrolünün olduğu çalışmalarda destek elektrolit olarak kullanılabilir (Mülazımoğlu, 2008).

## 1.9. Modifikasyon Metotları

Elektrokimyasal çalışmalar organik bir molekülün elektrot yüzeyine modifikasyonu ile işlem başlar. Modifikasyonu gerçekleştiren maddelerin molekül şekli ve yapılarında bulunan substratlara göre yüzeyine bağlanmasında kullanılacak elektrotlar ve modifikasyon için belirlenecek potansiyel fark aralıkları doğru seçilmelidir. Karbon pasta, camsı karbon, altın ya da platin gibi elektrot çeşitlerinin yüzeyine moleküllerin modifikasyonlarında farklı metotlar uygulanabilir. Alkol oksidasyonu, amin oksidasyonu, diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu metotlardan bazılarıdır.

### 1.9.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

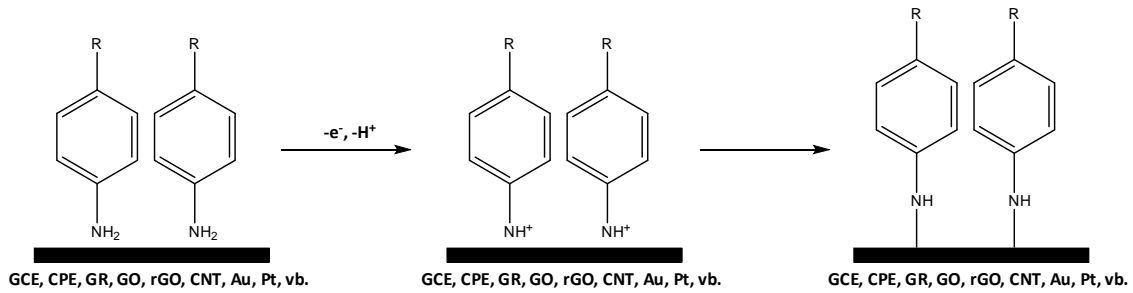
Alkol oksidasyon modifikasyonu, bir organik molekülün içerdiği (-OH) hidroksil fonksiyonel grubunun sulu ortamda CV tekniği ile bir çalışma elektrot yüzeyine bağlanması ile meydana gelir. Şekil 1.11’de alkol oksidasyonu metodu ile elde edilen elektrot yüzeyi gösterilmiştir. Modifiyeli elektrotun tekrardan kullanımı temizliği ile mümkündür. Zımpara kağıdı ve alümina tozu kullanılarak temizliği yapılır. Alümina tozu ile zımparalanan elektrot sırasıyla su ve asetonitril ile sonikasyona tabi tutulur. N<sub>2</sub> gazının yüzeyden geçirilmesi ile elektrot modifikasyon kullanımına uygun olur.



**Şekil 1.11.** Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey.

### 1.9.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, bir organik molekül içerdiği amin ( $\text{NH}_2$ ) fonksiyonel grubunun sulu ortamda CV tekniği ile bir çalışma elektrot yüzeyine modifikasyonu ile meydana gelir.



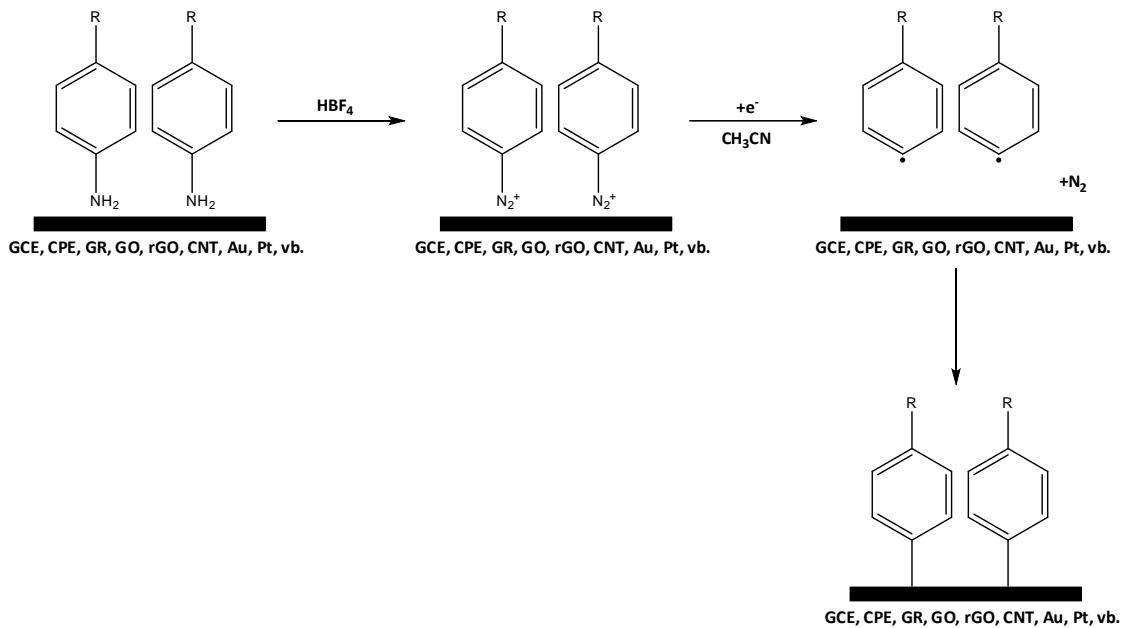
**Şekil 1.12.** Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey.

CV ile pozitif yönde tarama uygulandığında voltamogramda görülen pik amin bileşiğinin elektrot yüzeyine bağlanma pikine ait olup, pikin oldukça belirgin olduğu gözlemlenir. Amin grubunun elektrot yüzeyine tutunması ilk taramada gerçekleşir, pik gözlemlenir ve sonraki döngülerde tutunma piki zamanla azalarak pik gözlenmez. Ancak tarama esnasında voltamogramda pik oluşumu izlenmese dahi, döngü sayısının artmasıyla, elektrot yüzeyinde çoklu tabakalar da meydana gelebilir. Amin oksidasyonu modifiyeli elektrot yüzeyi kararlı yapıya sahip olmadığından yüzeyin modifiye edilmesinden sonra bekletilmeden kullanılması gerekmektedir. Modifiye edilmiş elektrot, alkol oksidasyonu modifikasyonu temizliği aşamaları uygulanarak tekrardan modifikasyona uygun hale getirilir.

### 1.9.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu

Bu modifikasyona göre, amin grubu bağlı olan bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezi esnasında sıcaklığın  $0^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesi dikkat

edilmesi gereken en önemli noktadır. Sıcaklık unsuru sebebiyle ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asit ( $\text{HBF}_4$ ) ile çözünerek, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu sentezlenmiş olur. Meydana getirilen diazonyum tuzu, susuz ortamda CV tekniği ile çalışma elektrotunun yüzeyine modifiye edilir. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Yüzeğe bağlanacak moleküllerin modifikasyonu genellikle birden fazla döngü sayısı olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot yüzeyinde pinholler oluşabilir ve tam kaplanma olmayabilir. İlk taramada tam kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanan elektrot modifiye elektrot olarak isimlendirilir.



Şekil 1.13. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey.

Diazonyum tuzu sentezi ile, amin fonksiyonel grup içeren molekülün amin grubu,  $\text{N}_2^+$  grubuna dönüşür ve elektrot yüzeyine bağlanması esnasında,  $\text{N}_2^+$  grubu ayrılır. Molekül elektrot yüzeyine karbon atomu tarafından bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektrot yüzeyine bağlanırken azot atomu tarafından bağlanır. Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki diğer bir fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonu susuz ortamda gerçekleşirken, amin oksidasyonu modifikasyonu sulu ortamda gerçekleşmektedir (Mülazımoğlu, 2008).

Diazonyum tuzu modifiyeli elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu yardımıyla elektrot yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Elektrot ardından sırasıyla su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulur. Elektrot yüzeyinden  $\text{N}_2$  gazı

geçirilerek temizlenmesi tamamlanan elektrot yeniden modifikasyon kullanımı için uygundur.

## **1.10. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu**

Bir çalışma elektrot yüzeyine modifiye edilmiş maddenin, elektrokimyasal teknikler ve spektroskopik tekniklerin kullanımı ile genel olarak iki metotla karakterizasyon çalışmaları yapılmaktadır.

### **1.10.1. Elektrokimyasal Yöntemler**

Elektrokimyasal teknikler elektrot yüzey karakterizasyonu belirleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Temelde bu teknikler, çıplak çalışma elektrot yüzey ile modifiyeli çalışma elektrot yüzey karşılaştırılması ile iki yüzey arasındaki farklılıkları inceler.

Çalışmalarımızda kullandığımız dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri birçok elektroskopik ya da spektroskopik teknikle yüzeylerin karakterizasyonu gerçekleştirilebilir.

### **1.10.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği**

Elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırılmasında impedans spektroskopisi etkili bir tekniktir. EIS, hacim araştırmalarında ve dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey çalışmalarında uygulanmasından dolayı elektrokimyasal tekniklerden farklıdır (Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001).

İmpedans ölçümleri, yüksek frekans uygulandığında değişikliklerden etkilerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi olarak adlandırılır. Devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği direnç elektriksel dirençtir. İmpedansın direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesiyle ölçülen direnç olmasından dolayı benzetilmektedir. İmpedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmaması sebebiyle dirençten farklıdır ( Mülazımoğlu, 2008).

Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin elektrotların yüzey özellikleri incelenmesinde çok kullanılan güçlü bir tekniktir. EIS, film yoğunluğunu ve elektron

aktarım kinetiğini dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha iyi sonuç verir. Hassas bir teknik olmasının yanında, modifiye yüzeydeki moleküllerin zarar görmeden karakterizasyonu gerçekleştirir. Çünkü uygulanan potansiyelin genliği oldukça düşüktür. CV tekniğinde oldukça büyük bir potansiyel aralığı kullanılması, yüzeyin hasar görme riski oluştururken, EIS’de uygulanan potansiyel genliği oldukça düşüktür (Mülazımoğlu, 2008; Üstündağ, 2008; Çiftçi, 2009).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Abdullah ve ark. (2018), katodik olarak ön işlem görmüş bor katkılı elmas elektrotta adsorptif sıyırma voltametri kullanılarak katekol içeren flavonoid türevi kuersetinin belirlenmesi için elektroanalitik yöntemler geliştirmişlerdir. Dönüşümlü voltametri de bileşik, düşük pozitif potansiyellerde bir çift oksidasyon /indirgeme pik ve daha pozitif potansiyellerde ilave iki oksidasyon pikler göstermiştir. Sıyırma voltametrik ölçümlerin duyarlılığı katyonik yüzey aktif madde, setiltrimetilamonyum bromür'ün (CTAB) elektrolit çözeltisinde bulunduğu önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Kare dalga sıyırma metodu kullanılarak, +0.37 V'da (vs. Ag/AgCl) (açık devre durumunda 30 saniye biriktikten sonra)  $3 \times 10^{-4}$  M CTAB içeren 0.1 M asetat tampon çözeltisinde (pH 4.7) 0.5 ile 200 ng mL<sup>-1</sup> aralığında 132 ng mL<sup>-1</sup> tayin sınırı ile kuersetin tayini için doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Örnek olarak, önerilen yöntemin pratik uygulanabilirliği, ticari elma suyu örneklerinde kuersetin konsantrasyonunun ölçümü ile başarılı bir şekilde test edilmiştir.

Ziyatdinova ve ark. (2019) bu çalışmada galvinoksil radikali (GO\*) modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyini antioksidan aktivitelerin tayinini voltametrik olarak ilk kez uygulamışlardır. Radikal modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyinde galvinoksil radikalının indirgenmesiyle redoks akımların arttığı gözlenmiştir. Bu cevapların hassaslığı antioksidan aktivitenin belirlenmesini mümkün kılmıştır. Katyonik setilpridinyumbromür (CPB) ortamındaki CeO<sub>2</sub> nanopartiküllerin dağılımıyla oluşturulan galvinoksil radikali modifiye camı karbon elektrot yüzeyinin indirgenmesi uygulaması belirli pH'daki destek elektrolit ortamında redoks akımların artışına neden olmaktadır. Bu sayede doğal fenoliklerdeki antioksidan aktivitesinin tayini için bir elektrot geliştirilmiştir. Çalışma sonucunda doğal fenoliklerin antioksidan aktiviteleri morin > kuersetin = ferulik asit > gallik asit > tannin = kateşin şeklinde azalmaktadır. Bu metodun avantajı inkübasyon zamanının ve renkli numuneler için gözlenebilme sınırlarının düşük olmasıdır.

Liang ve ark. (2017), çok duvarlı karbon pasta elektrotuna dayalı flavonoidlerin belirlenmesi için kolay ve hassas bir elektrokimyasal sensör, setiltrimetil amonyum bromür-karboksilik çok duvarlı karbon nanotüplerin (CTAB-cMWCNT) kompozitinin benzersiz özelliği ile üretmişlerdir. cMWCNT'lere CTAB eklenmesi, cMWCNT'lerin elektro-katalitik özelliğini etkili bir şekilde kullanmak için iletken ve en önemlisi elektrokimyasal performansı artırmak için modifiye elektrot yüzeyindeki flavonoidlerin

konsantrasyonunu zenginleştirmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, MWCNT'lerin, CTAB-cMWCNT'ler kompozitinin homojen olarak dağıldığı MWCPE içindeki grafit tozlarıyla iyi karıştırıldığını göstermiştir. MWCPE ve cMWCNT'ler ile modifiye edilmiş MWCPE ile karşılaştırıldığında, CTAB-cMWCNTs/MWCPE modifiye elektrot, CTAB-cMWCNT'lerin kompozitinin sensörün elektrokatalitik aktivitesi üzerinde sinerjik bir etki yaptığını gösteren, kamferol (KA) ve kuersetin'e (QU) karşı daha yüksek iletkenlik ve anodik pik akımları göstermiştir. Optimum koşullar altında, KA için tayin aralığı 0.02 ile 2.0  $\mu\text{M}$  ve 5.0 ile 50.0  $\mu\text{M}$ 'dır. QU'nun doğrusal tayin aralığı 0.01 ile 1.0  $\mu\text{M}$  ve 2.0 ile 20.0  $\mu\text{M}$ 'dır. Ayrıca KA ve QU'nin tayin sınırı sırasıyla 12.7 nM ve 5.3 nM'dır. Nihayetinde, modifiye edilmiş elektrot *dogbane yaprağında* ve *Impatien*'de KA'nın ve *Styphnolobium japonicum* (L.) Schott.'ın tomurcuklarını ve *Rhizoma kaempferiae*'da QU tayin etmek için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Guo ve ark. (2020), rutin tanınması ve miktarının belirlenmesinde, farmasötik kalite kontrol ve farmakokinetik çalışma için önemlidir. Burada, hassas ve seçici rutin tespiti için grafen (Gr)-altın nanopartiküllerin (AuNPs) ve moleküler baskılı polimerlerin (MIPs) kompozit modifiye perde baskılı elektrotların (SPEs) yerinde ve kontrol edilebilir sentezine dayanan tek kullanımlık bir elektrokimyasal sensör hakkında rapor verilmiştir. Hem Gr-AuNPs hem de MIPs, polimerizasyon süreçleri ve elektrokimyasal indirgeme aracılığı ile SPE'ler üzerinde adım adım oluşturulmuştur. Kompozitin bileşimleri, özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Deneysel koşulların optimizasyonundan sonra, rutin'e SPEs | Gr-AuNPs/MIPs elektrotunun akım cevapları tarafından kaydedilen doğrusal tayin aralığı 0.04 ile 60.0  $\mu\text{M}$  ( $R=0.9988$ ) iken tayin sınırı 0.014  $\mu\text{M}$  ( $S/N=3$ )'dür. Gr-AuNP'ler ve MIP'lerin elektrokimyasal performansından dolayı, elektrokimyasal sensör olarak uzun süre kararlı ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Sonuçta tıbbi tabletlerde rutin analizi için başarıyla çalışılmıştır.

Fu ve ark. (2018), luteolin, birçok bitkide bulunan tıbbi bir flavonoiddir. Doğru, hızlı ve düşük maliyetli luteolin'in tayini geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu çalışmada, luteolin oksidasyonuna karşı yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip bor nitrür nano tabakalar (BANNS) üzerine AuNP'ler yüklemek için basit bir mikrodalga yaklaşımı önerilmiştir. Daha sonra kare dalga voltametri luteolin'in kantitatif tayini için kullanılmıştır. Önerilen BNNS-Au NP'ler modifiye edilmiş camı karbon elektrot, 1.7 pM'lık düşük tayin sınırı ile 0.02 ile 10  $\mu\text{M}$  ve 5 ile 1200 pM aralığında geniş bir doğrusal tayin aralığı göstermiştir. Gerçek numune analizi için, perilla'da luteolin tayini

ilk defa elektrokimyasal teknik kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, önerilen sensör, yer fıstığı gövdelerinde luteolin'i belirlemek için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Duran ve ark. (2019), etkili bir elektrokimyasal sensör, kateşin'in (Cat) tayini için seçici membran olarak triaminotriazin bazlı poliimid (PI) filmler geliştirmişlerdir. İlk olarak, triaminotriazin bazlı PI filmler farklı monomer oranları ile termal imidizasyon yöntemi ile 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (TAT) ve piromelitik dianhidritten sentezlenmiştir. Sentezlenen PI filmlerinin yapı ve morfolojik özellikleri FTIR, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan poliimid filmler, modifiye elektrotların hazırlanması için membran olarak kullanılmıştır. Poliimid modifiyeli Pt elektrotların kateşin (Cat) seçicilik davranışı diferansiyel puls voltametri (DPV) ile araştırılmıştır. DPV voltamogramları, modifiye edilmiş elektrotun pik akımları Cat konsantrasyonundaki artış ile orantılı bir şekilde arttığını göstermiştir. TAT-PI-1/1 sensörü, çoklu interferent türlerin (1 mM kumarik asit, askorbik asit, gallik asit, laktoz, sukroz, fruktoz, maltoz ve glikoz) varlığında kateşin tayini için yüksek seçicilik, yüksek bir regresyon katsayısı (R değeri = 0.9982), iyi tekrarlanabilirlik (%2.15'lik RSD) ve tayin sınırı 0.0152 mM göstermiştir. Ayrıca, TAT-PI-1/1 sensörü gerçek numunede Cat tayin etmek için çalışılmıştır.

Yao ve ark. (2015), basit, hassas ve güvenilir bir karboksilik grup fonksiyonelleştirilmiş tek duvarlı karbon nanotüpler (*f*-SWCNT'ler)/poli(hidroksimetile - 3,4 etilendioksitiofen) (PEDOTM) modifiye camı karbon elektrot (GC) kateşin'in (CAT) elektrokimyasal tayini için başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. PEDOTM'in olağanüstü iletkenliği ve *f*-SWCNT'lerin mükemmel elektrokatalitik özelliği göz önüne alındığında, *f*-SWCNTler/PEDOTM/GCE ile modifiye edilmiş elektrot, CAT'n oksidasyonu için güçlü bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, önerilen modifiye elektrot, 0.013  $\mu$ M'lık düşük bir tayin sınırı ile 0.039 ve 40.84  $\mu$ M konsantrasyon aralığı arasında CAT için geniş bir doğrusallık göstermiştir. Ayrıca, modifiye edilmiş elektrot aynı zamanda iyi bir tekrarlanabilirlik ve uzun süreli kararlılığın yanı sıra, ticari yeşil çayda CAT'in elektrokimyasal tayini ve analizi için iyi yüksek seçicilik göstermiştir.

Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu (2012) çalışmalarında, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile yapısal olarak farklı 10 değişik flavonoid türevinin camı karbon elektrot yüzeyindeki davranışlarını ve antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. Aktiflik sıralaması şu şekilde ortaya çıkmaktadır: kuersetin > galanjin > krisin > 3-hidroksiflavon > naringenin > luteolin > apigenin > flavon > kamferol > naringin.

Demir Mülazımoğlu ve Mülazımoğlu (2013), bu çalışmada 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) modifiye camısı karbon elektrot'un Kuersetin (Que), Galangin (Gal), Hidroksiflavon (Flv) ve Krisin (Chr)'in tayinininde kullanılabilirliğini dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Modifiye elektrot yüzeyi elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi, mikroskopik olarak taramalı elektron mikroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. AHP modifikasyonu -150 ile +600 mV potansiyel aralığında 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ve 30 döngülü yapılmıştır. Modifiye elektrot yüzeyinde flavanoid türevlerinin incelenmesi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak +300 ile +1700 mV potansiyel aralığında 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ve 10 döngülü olarak uygulanmıştır. Çalışmada, Kare dalga voltametri tekniğinin bazı flavanoidlerin belirlenmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Sonuçta AHP modifiye camısı karbon elektrotla Que, 3HF ve Chr; Gal, 3HF ve Chr; 3HF ve Chr'in eş zamanlı olarak tayin edilebilirliği ortaya konulmuştur.

Vasilescu ve ark. (2015), zeytinyağının antiradikal özelliklerini saptanması için DPPH (2,2'-diphenyl-1-picrylhidrazyl) kullanımına bağlı olarak elektrokimyasal metod geliştirilmiştir. Platin çalışma elektrotu ile diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılmıştır. DPV pik akımı 160 mV olarak ölçülmüştür. Platin çalışma elektrotunda sırasıyla  $\alpha$ -  $\delta$ - ve  $\gamma$ - tokoferol ve zeytinyağı numuneleri için elektrokimyasal çalışmaları yapmıştır. DPV tekniği ile elde edilen sonuçlar HPLC ile elde edilen sonuçlara yakındır. Elektrokimyasal yöntemin, kullanımı daha kolay ve uygulanabilir olması bu tekniğe avantaj sağlamıştır.

Shirinzadeh ve ark. (2010), elektrokimyasal tekniklerin ilaç keşfinde kullanılan önemli yöntemlerden biri olduğu belirtilmiştir. Çalışmada insan vücudundaki metabolizmayı ilaçların nasıl etkilediği ve meknizmaları hakkında bilgi verilmiştir. Birçok fizyolojik süreçler redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Elektron transferi ile ilgili elektrokimyasal ve biyolojik reaksiyonlar arasındaki ilişkileri bulmak zor değildir. 1-metilindol-3-karboksaldehid hidrazon izonicotinoyl ve 5-kloro-1 H-indol-3-karboksaldehit izonicotinoyl hidrazon, özelliği, sentez ve elektrokimyasal olarak olası biyolojik davranışlarını değerlendirmek için araştırılmış, farklı voltametrik teknikler kullanılarak incelenmiştir. İlgili elektrot reaksiyonunun özellikleri tartışılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin düşük tayin sınırı ve duyarlılığı voltametri tekniği ile başarılı bir şekilde belirlenmiştir.

Gonzalez ve ark. (2017), kuersetin ve luteolin, kırmızıbiberde fazla miktarda bulunan flavonoidler, kemometri ve elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir. Her iki

türün elektrokimyasal oksidasyon mekanizmaları, camı karbon elektrot kullanılarak doğru akım (DC) voltametri, diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleriyle çalışılmıştır. Miktar tayini için seçilen son teknik, SWV'ye göre yüksek tekrarlanabilirliğinden dolayı DPV'dir. Kimyasal değişkenler ve deneysel parametreler optimize edilmiş ve çalışılan en son şartlar etanol: su (20:80), 0.75 mol dm<sup>-3</sup> HCl ve 50 mV'luk bir puls genliğidir. Her iki türün oksidasyon potansiyelinin oldukça benzer olmasından dolayı, DPV pikleri karşılaştırılmıştır ve ayrıca elektrokimyasal süreç esnasında analitlerin etkileşimi sinyallerin toplanmamasına sebep olduğundan dolayı, pik yoğunluğunun direkt ölçümü ile ayrı ayrı ölçülememiştir. Bu nedenle, bir kemometrik algoritma uygulanmıştır (PLS-2 modalitesinde kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu). Bu durumda numunelerin geçerliliği, uygun kalibrasyon ve doğrulama setleri oluşturulmuş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem gerçek kırmızıbiber örneklerine uygulanmış ve sonuçlar daha önce bildirilen HPLC yöntemiyle elde edilen verilerle benzerlik göstermiştir.

Guss ve arkadaşları (2020), karbon nanofiberler ve polietimolftalein ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot üzerinde eşzamanlı kuersetin ve rutin'in tayini için voltametrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Kuersetin ve rutin'in 136 mV'ye eşit oksidasyon potansiyellerinde maksimum farklılığı sağlayan timolftaleinin potansiyodinamik elektrolizinin koşulları bulunmuştur. Timolftaleinin elektropolimerizasyonu, pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 75 mV/s'lik tarama hızında, 0-1,7 V potansiyel aralığında 10 döngülü olarak 100 µM çözeltide çalışma yürütülmüştür. Politimolftalein ile modifiye edilmiş elektrot, taramalı elektron mikroskopu, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans ile karakterize edilmiştir. Kuersetin oksidasyonunun tersinmez olarak ilerlediği ve rutin'in oksidasyonunun, iki elektron ve iki protonun katılımıyla yarı-tersinir olduğu ve elektrot yüzeyindeki analitlerin adsorpsiyon tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır. Çalışma aralığı her iki tür için 0.025–1.00 µM'dır ve tayin sınırları kuersetin için 7.3 nM, rutin için 4.7 nM'dır. İnorganik iyonlar, sakkaritler, askorbik ve p-kumarik asitlerin varlığında kuersetin ve rutin'e elektrot cevabının seçiciliği gösterilmiştir. Geliştirilen metotlar gerçek numuneler (Tilia L. ıhlamur çiçek ve soğanlarında) üzerinde test edilmiştir.

Cao ve arkadaşları (2018), bu çalışmalarında, porfirin bazlı zirkonyum MOF (MOF-525)/makro gözenekli karbon (MPC) kompozitleri ilk kez konvansiyonel solvotermal reaksiyon ile başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Yapısal özellikler ve

deneysel çalışmalar, MOF-525/MPC kompozitlerinin, geniş BET yüzey alanı, büyük gözenek boyutu, mükemmel iletkenlik ve porfirin yüksek katalitik aktivitesine sahip olan MOF-525 ve MPC'nin avantajlarını birleştirdiğini göstermiştir. Luteolin'in oksidasyonuna üstün elektrokatalitik aktivite sunan MOF-525/MPC'ye dayanan yeni bir elektrokimyasal sensör üretilmiştir. Aynı zamanda, MOF-525/MPC modifiye camı karbon elektrotu (GC) üzerindeki luteolin'in reaksiyon mekanizması araştırılmıştır. Elektrokimyasal tayin luteolin sensörünün 0.1 – 5  $\mu\text{M}$  ve 5 nM – 0.1  $\mu\text{M}$  aralığında iki doğrusal aralık ile 0.35 nM'lik düşük tayin sınırı olduğunu göstermiştir. Önerilen sensör, gerçek numunelerde ayrıca luteolin'in tayini için kullanılmıştır ve sonuçlar sensörün pratik uygulamalarda yüksek potansiyelini ortaya çıkarmıştır.

Juárez-Gómez ve ark. (2020) bu çalışmada süperoksit radikaller temel alınarak içeceklerin antioksidan kapasitelerini değerlendirmek için yeni bir metot geliştirmiştir. Karbon pasta elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile ticari olarak kullanılan numuneler ve standart çözeltilerdeki asetilkolinesteraz ve okside olmuş hidroksiantin molekülleri arasındaki enzimatik reaksiyonlar sonucu radikalik antioksidan molekülleri incelenmiştir. Bu metotla kırmızı şarap, kahve ve yeşil çayın Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAC) sırasıyla ( $1.20 \pm 0.06$ ), ( $0.90 \pm 0.02$ ) ve ( $0.65 \pm 0.02$ ) olarak belirlenmiştir. Spektrofotometrik metotla DPPH kullanılarak ortaya konulan  $\text{TEAC}_{\text{kırmızı şarap}} > \text{TEAC}_{\text{kahve}} > \text{TEAC}_{\text{yeşil çay}}$  sıralaması bu teknik için de geçerlidir. Ancak bu elektrokimyasal metot hızlı ve basittir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Voltametrik ölçümler Gamry Series 750 ve Reference 600+ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) cihazları ile çalışma analizleri yapılmıştır. Kullanılan ölçüm cihazları Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar mevcuttur.

Analizlerde kullanılan tampon çözeltilerinin pH ölçümleri VWR MARKA pH elektrodu ile bağlı bulunduğu Thermo Orion Model 9206BNWP pH-iyon metre cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Sulu ortam çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su için Mp Minipure Marka Ultra Saf Su cihazı ile kullanılmıştır. Çözelti hazırlamada kullanacağımız katı madde için tartımları 0.1 mg hassasiyette A&D COMPANY N92 model elektronik terazi ile yapılmıştır.



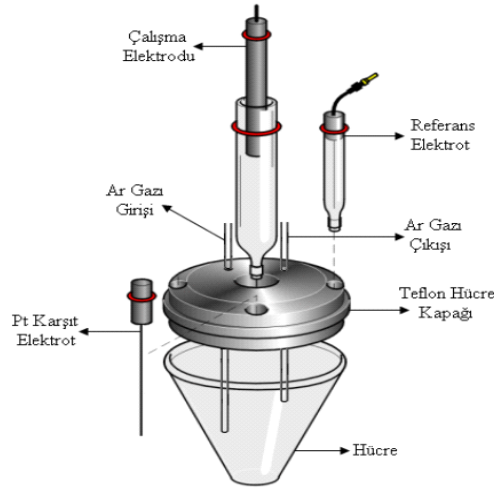
**Şekil 3.1.** Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği GAMRY reference 600+ ve Series 750 elektrokimyasal analizörleri ve C3 hücre sistemi.



**Şekil 3.2.** A&D COMPANY N92 model, 0.1 mg hassasiyete sahip analitik terazi.



Şekil 3.3. Thermo Orion Model 9206BNWP pH elektrotu ile VWR marka pH-iyon metre.



Şekil 3.4. Üç elektrotlu hücre sistem düzeneği.

Şekilde verilen üç elektrotlu düzenek, analizi yapılacak çözeltinin konulduğu cam bir hücre ve hücre içerisindeki çözeltiliye referans elektrot, karşıt elektrot, çalışma elektrotunun daldırılmasıyla oluşan bir hücre sistemidir. Ayrıca düzenekte çözeltiliye daldırılmış kapiler hortum bulunur. Kapiler hortum aracılığıyla analiz öncesi çözelti içerisinde yaklaşık olarak 10 dakika süre ile Argon gazı geçirilir. Ar gazının geçirilmesinin nedeni negatif bölge analizlerinde (-700/-800 mV civarında) gerçekleştirilen voltametrik taramalarda özellikle oksijeni bertaraf etmektir. Ancak analizlerimiz tümüyle pozitif bölge çalışmaları olduğu için oksijen girişimi gerçekleşmediğinden Argon gazı kullanımı olmamıştır.

Deney çalışmalarında kullanılan elektrot çeşitleri ve özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrot türleri.

Elektrot Çeşiti	Elektrot adı	
Referans Elektrot	Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrot Susuz ortam referans elektrotu	BAS Model MF-2042 marka Ag/Ag <sup>+</sup> (10 mM AgNO <sub>3</sub> in 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> ) elektrot
	Ag/AgCl referans elektrot Sulu ortam referans elektrotu	BAS Model MF-2063 marka Ag/AgCl/ 3 M KCl elektrot
Karşıt Elektrot	Karşıt elektrot	BAS Model MW-1032 marka platin tel
Çalışma Elektrotu	Camsı karbon (GC) elektrot	BAS marka MF-2012 GC elektrot

Üç elektrotlu sistem düzenek deneylerinde kullanılan karşıt ve referans elektrotların temizliği analiz aşamasında çözelti ortamının sulu veya susuz ortam olmasına bağlı olarak; susuz ortam çözeltilerinde asetonitril, sulu ortam çözeltilerinde saf su ile yıkama yapılarak yeni bir ölçüm yapılabilir. Çalışma elektrotu olarak kullanılan camsı karbon elektrot elektrotun belirli aşamalarda temizliği yapılmaktadır.

### 3.1. GC Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Voltametik tayinlerde çözeltinin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi çalışma elektrotunun yüzeyinde gerçekleşir. Elektrot yüzeyinde azda olsa kirliliğin olması voltamogram sonuçlarındaki pik akımında düşüklüğe ve pik potansiyel seviyelerinde kayma gibi sebebiyetlere yol açarak çalışmaların doğruluğu ve güvenilirliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle elektrot yüzeyinin temiz olması önemlidir. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi ile elektronun taşınmasını engelleyen, yüzeyde adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilmiş olur.

Çalışma elektrot yüzeyinin temizlenmesinde ilk olarak 2400 sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıdı kullanılmıştır. Yüzeyi zımparalanan elektrot saf su ile yıkanarak alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Alümina tozları üzerinde elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi olacak şekilde, eşit sürede dairesel hareketler ile temizlenmiştir. Zımpara kâğıdına sırasıyla 1.0 µm, 0.3 µm ve 0.05 µm boyutlarında süspansiyon halindeki alümina tozları ilave edilir. Kullanılan her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işlemleri sonrası farklı boyuttaki toz taneciklerinin birbirine karışmasını

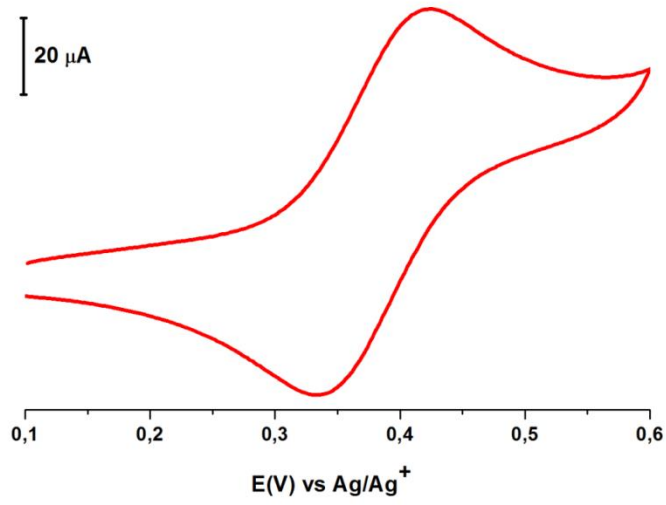
engellemek için çalışma elektrotunun yüzeyi saf suyla yıkanır. Son işlem aşaması olarak 0.05 µm boyutundaki süspansiyon halindeki alümina tozu ile temizlenen elektrot yüzeyi ilk olarak saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine, son olarak asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu temizleme mekanizması ile tamamen temiz ve parlak bir yüzey elde edilmiş olup yeni modifiye etmede kullanılacak çalışma elektrotu hazır hale getirilmiş olur.

### 3.2. Referans Elektrotların Kalibrasyonu

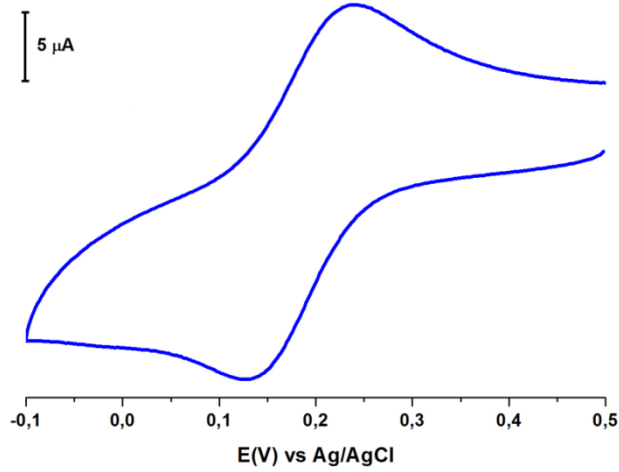
Kalibrasyon voltametrik bir tayinde referans elektrotun, çalışma elektrotunun, karşıt elektrotun analiz ölçümünde kullanılabilirliğini test etmek için yapılan işlemdir.

Elektrotların kalibrasyonu susuz ortamda 1mM fcn çözeltisi kullanılarak anodik tarama ile sulu ortamda 1mM HCF(III) çözeltisi kullanılarak katodik tarama ile yapılmıştır. Cam hücre içerisindeki fcn veya HCF(III) çözeltilerine daldırılmış halde bulunan üç elektrota uygulanan 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarından okunan anodik ve katodik pik potansiyellerinin arasındaki fark teorikte 59 mV değerinden küçük ve 118 mV değerinden büyük olmamalıdır. Çünkü Nerst eşitliği olarakta bilinen, Faraday bir mol elektron transferi için gerekli minimum potansiyel farkı ( $\Delta E_p$ ) 59 mV olarak hesaplamıştır.

Teorikte  $\Delta E_p$  değeri 59 mV iken çalışmalarda yaklaşık olarak 65 – 80 mV aralığında olması uygundur. Deneysel çalışmalarda tekrarlanan fcn ve HCF(III) için yüzey testleri aşağıdaki voltamogramlarda gösterilmiştir. Fcn yüzey test voltamogramında hesaplanan  $\Delta E_p$  değeri 82 mV, HCF(III) yüzey test voltamogramında hesaplanan  $\Delta E_p$  değeri 84 mV'tur.



**Şekil 3.5.** Çıplak GC yüzeyi için fcn testi, +100/+600 mV potansiyel aralığında ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında.



**Şekil 3.6.** Çıplak GC yüzeyi için HCF(III) testi, +500/-100 mV potansiyel aralığında ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında.

### 3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışları

Çalışma süresince kullanılan kimyasal maddeler ve hazırlanma şartları verilmiştir. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmış olup tüm deneysel çalışmalar oda koşullarında ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır.

**Çizelge 3.2.** Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri

<b>Kullanılan Kimyasal Madde</b>	<b>Saflık Derecesi</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>
Tetrabütülamonyum tetrafloroborat	% 99	Aldrich
Potasyum ferrisiyanür	$\geq$ % 99,0	Aldrich
Potasyum ferrosiyanür	$\geq$ % 99,0	Sigma-Aldrich
Ferrosen	% 98	Sigma-Aldrich
Potasyum klorür	%99,9	Merck
Asetonitril	% 99,9	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit	% 100	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit	% 99	Merck
Kateşin	% 98	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2’de verilen kimyasallar kullanılarak çalışma için gerekli çözeltiler ve hazırlanma koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları.

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	100 mM	1000	32,927 g	CH <sub>3</sub> CN
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g	BR Tamponu
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> / K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> *	1 mM	50	0,0165 g 0,0211 g	100 mM KCl
KCl	100 mM	500	3,727 g	Su
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	CH <sub>3</sub> CN/100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
Kateşin	1 mM	25	0,0072 g/mol	% 20 EtOH + %80 NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
ACPK	1 mM	25	0,0055 g/mol	CH <sub>3</sub> CN/ 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
DMPHP	1 mM	25	0,0071 g/mol	CH <sub>3</sub> CN/ 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>

\* EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

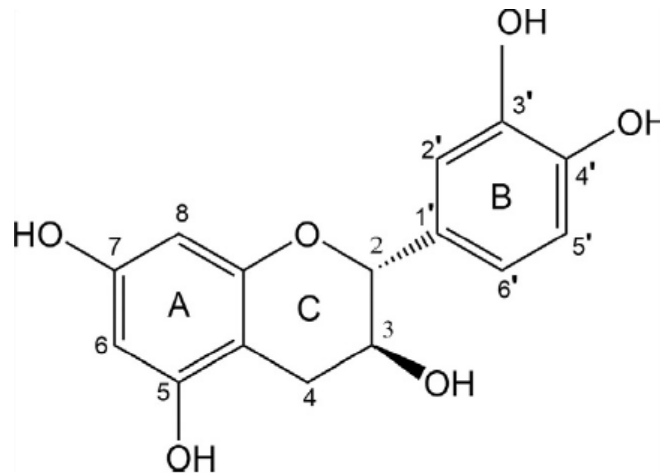
### 3.3.1. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisinin hazırlanması

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi geniş pH aralığında (pH 1.81- pH 11.98) çalışma imkanı sağlar. BR tampon çözeltisi 1 litrelik balon joje içerisine bir miktar saf su koyulduktan sonra 2.69 mL fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 2.29 mL asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) ve 2.472 g borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ilave edilir. Bir miktar daha saf su ilavesi ile sonra iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0.1 M KCl eklenir. Saf su ile 1litreye

tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 0.02 M, 0.1 M veya 1.0 M'lık NaOH çözeltisinden ilavesiyle istenilen pH ayarlanır.

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans tez çalışması olarak hazırlanan bu çalışmada, tıpkı kuersetin, kamferol, rutin, morin, vb. gibi bir polifenol ve aynı zamanda güçlü bir antioksidan olan kateşin'in elektrokimyasal olarak farklı modifiye camısı karbon elektrot yüzeyleri sayesinde kantitatif olarak analiz edilebilirliği ortaya konulmaya çalışılmıştır. Kateşin, tıpkı diğer antioksidan türevlerinde olduğu gibi yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde oldukça güçlü bir antioksidandır ve özellikle kırmızı meyvelerde (özellikle de siyah üzümde), yeşil çayda ve kahvede bol miktarda bulunur. Bu bağlamda kateşin, günlük kullanımda karşımıza sıklıkla çıkmakta ve bol miktarda tüketilmektedir ki bu nedenle de uzun yıllardır değişik analitik tekniklerle tayini yapılagelmiştir.

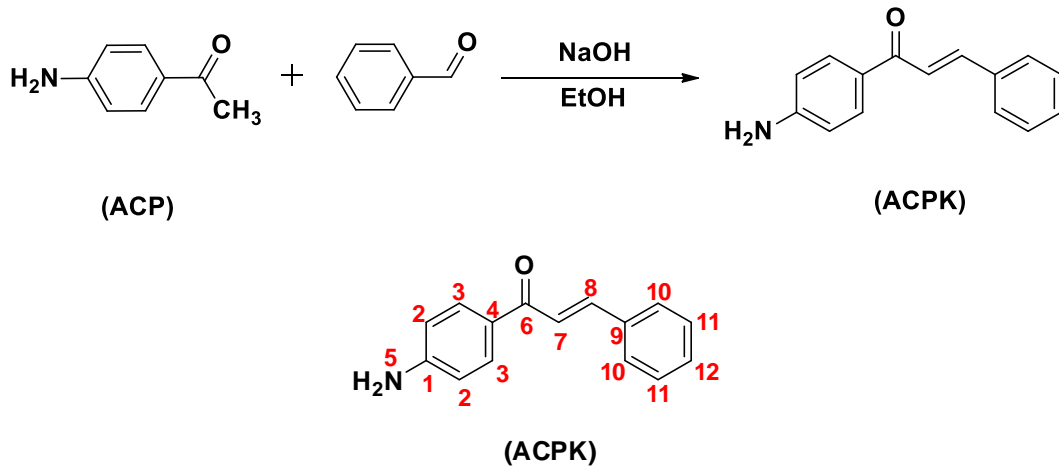


Şekil 4.1. Kateşin'in molekül yapısı.

Bu çalışmada, kateşin'in elektrokimyasal olarak voltametrik tekniklerle de tayin edilebilirliği incelenmiştir. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri yanında analitik tayinler için diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılmıştır. Çalışmada, kateşin'in elektrokimyasal olarak tayin edilebilirliğinin belirlenmesi amacı ile aşağıda molekül yapıları, sentez mekanizmaları ve yapı aydınlatmaları verilen (E)-1-(4-aminofenil)-3-fenilprop-2-en-1-on (ACPK) ve 3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)-prop-2-en-1-on (DMPHP) maddeleri camısı karbon elektrot için modifiye edici olarak kullanılmışlardır. Maddeler, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatmaları yapılmıştır.

### ACPK Molekülünün Sentezi, Reaksiyon Mekanizması ve Molekül Yapısı

İçerisinde 80 mL etil alkol bulunan 250 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna, 22 mmol 4'-aminoasetofenon (ACP) ilave edildi ve ardından %40'lık NaOH çözeltisinden yaklaşık 15 mL karışıma ilave edilerek 30 dk karıştırıldı. Üzerine 22.37 mmol benzaldehit ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka ile takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonun tamamlanması için gereken süre yaklaşık 12 saattir. Reaksiyon durdurulduktan sonra etilalkolün bir kısmı buharlaştırıldı ve 500 mL'lik suda çöktürüldü, karışımın pH'ı 2 M'lık HCl çözeltisi ile 4-5 arasına getirildiğinde çökme tam olarak gözlemlendi. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve ılık su ile bolca yıkandı. Sarı renkli katı ürün elde edildi. Ürünün verimi %92 dir (Appelquist ve ark., 1981; Funiss ve ark., 2004).



Şekil 4.2. ACPK'nın sentez mekanizması ve molekül yapısı.

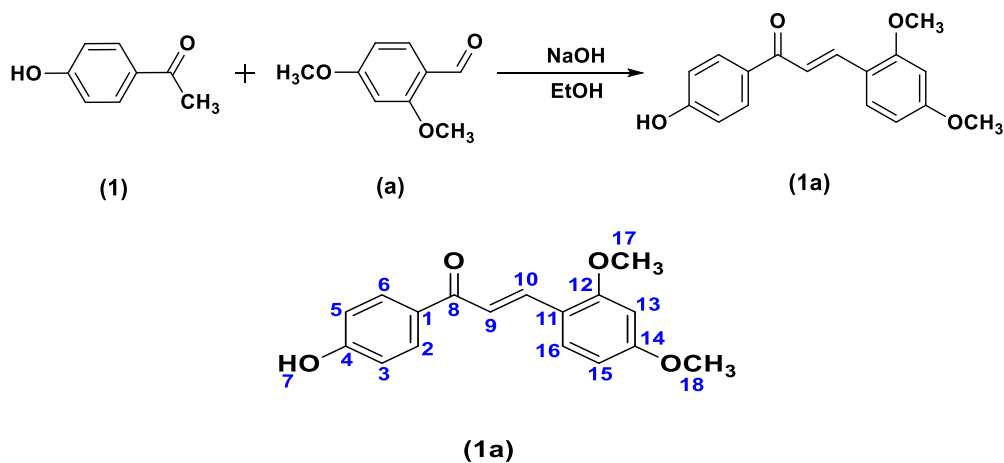
Aşağıda ACPK molekülünün sentezinin yapı aydınlatmasına ait  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  ve FTIR sonuçları Ek 1, Ek 2 ve Ek 3'te sırasıyla verilmiştir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  sonuçları çizelge halinde de (Çizelge 4.1) verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** ACPK molekülü için  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  değerleri.

$^1\text{H-NMR}$ (ppm)	$^{13}\text{C-APT-NMR}$ (ppm)
6.21 (2H, s, $\text{H}^5$ , $-\text{NH}_2$ ),	154.40 $\text{C}^1$ ,
6.2-6.64 (2H, d, $J=7.6$ Hz, $\text{H}^2$ ),	117.17 $\text{C}^2$ ,
7.44-7.46 (3H, m, $\text{H}^{11}$ , $\text{H}^{12}$ ),	131.64 $\text{C}^3$ ,
7.61-7.65 (1H, d, $J=15.6$ Hz, $\text{H}^7$ ),	125.71 $\text{C}^4$ ,
7.85-7.87 (2H, d, $J=8$ Hz, $\text{H}^{10}$ ),	186.28 $\text{C}^6$ ,
7.87-7.91 (1H, d, $J=15.6$ Hz, $\text{H}^8$ ),	122.82 $\text{C}^7$ ,
7.94-7.96 (1H, d, $J=15.6$ Hz, $\text{H}^3$ )	141.88 $\text{C}^8$ ,
	135.62 $\text{C}^9$ ,
	128.99 $\text{C}^{10}$ ,
	129.33 $\text{C}^{11}$ ,
	130.47 $\text{C}^{12}$

### ***DMPHP Molekülünün Sentezi, Reaksiyon Mekanizması ve Molekül Yapısı***

İçerisinde 80 mL etil alkol bulunan 250 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna, 22 mmol 4'-hidroksiasetofenon (Funiss ve ark., 2004) ilave edildi ve ardından %40'lık NaOH çözeltisinden yaklaşık 15 mL karışıma ilave edilerek 30 dk karıştırıldı. Üzerine 22.37 mmol 2,4-dimetoksibenzaldehit (**a**) ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka ile takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonun tamamlanması için gereken süre yaklaşık 12 saattir. Reaksiyon durdurulduktan sonra etilalkolün bir kısmı buharlaştırıldı ve 500 mL'lik suda çöktürüldü, karışımın pH'ı 2 Molar'lık HCl çözeltisi ile 4-5 arasına getirildiğinde çökme tam olarak gözlemlendi. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve ılık su ile bolca yıkandı. %83 verimle madde elde edildi (Chimenti ve ark., 2004; Doğan ve ark., 2020). Mol kütlesi ( $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ) 284.31 g/mol.



**Şekil 4.3.** DMPHP'nin sentez mekanizması ve molekül yapısı.

Aşağıda DMPHP molekülünün sentezinin yapı aydınlatmasına ait  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  ve FTIR sonuçları Ek 4, Ek 5 ve Ek 6'da sırasıyla verilmiştir. Ayrıca FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  sonuçları çizelge halinde de (Çizelge 4.2) verilmiştir.

Çizelge 4.2 DMPHP molekülü için FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  değerleri.

FT-IR (cm-1)		$^{13}\text{C-APT NMR}$ (ppm)		$^1\text{H-NMR}$ (ppm)
$\nu_{\text{OH}}$ 3144	$\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$ 2835, 2934	129.96 $\text{C}^1$ ,	162.35 $\text{C}^{12}$	3.85 (3H, s, $\text{H}^{18}$ ), 3.91 (3H, s, $\text{H}^{17}$ ), 6.64-6.65 (2H, m, $\text{H}^{13}$ , $\text{H}^{15}$ ), 6.89-6.91 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}^3$ ), 7.72-7.76 (1H, d, $J=15.6$ Hz, $\text{H}^9$ ), 7.89-7.91 (1H, d, $J=8.8$ Hz, $\text{H}^{16}$ ), 7.93-7.97 (1H, d, $J=15.6$ Hz, $\text{H}^{10}$ ), 8.02-8.05 (2H, d, $J=8.4$ Hz, $\text{H}^2$ ), 10.36 (1H, s, $\text{H}^7$ )
$\nu_{\text{C-H(Aromatik)}}$ 3005, 3013	$\nu_{\text{C=C}}$ 1506, 1541, 1569, 1590, 1600	131.37 $\text{C}^{2,6}$ ,	098.74 $\text{C}^{13}$	
	$\nu_{\text{C=O}}$ 1645	115.77 $\text{C}^{3,5}$ ,	160.22 $\text{C}^{14}$	
		163.28 $\text{C}^4$ ,	106.70 $\text{C}^{15}$	
		187.65 $\text{C}^8$ ,	130.35 $\text{C}^{16}$	
		119.55 $\text{C}^9$ ,	056.26 $\text{C}^{17}$	
		137.93 $\text{C}^{10}$ ,	055.98 $\text{C}^{18}$	
		116.55 $\text{C}^{11}$		
		<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>		
		$^{13}\text{C-APT}$ : 39 ppm		
		$^1\text{H-NMR}$ : 2.51 ve 3.36 ppm		

**1b** Bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik pikler Tablo 3.2'de verilmiştir. 2,4-Dimetoksibenzaldehit'e ait aldehit karbonili (C=O) gerilme titreşimi **1a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Ayrıca olefin titreşimleri (C=C) 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik olarak oluştuğu görülmektedir. **1a** Bileşiğinin yapındaki C=O gerilme titreşimi 1645  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

**1a** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapısın olan -OH protonlarının (10.36 (1H, s,  $\text{H}^7$ )), olefin protonlarının (7.72-7.76 (1H, d,  $J=15.6$  Hz,  $\text{H}^9$ ), 7.93-7.97 (1H, d,  $J=15.6$  Hz,  $\text{H}^{10}$ ) ve metoksi protonlarının (3.91 (3H, s,  $\text{H}^{17}$ ) ve 3.85 (3H, s,  $\text{H}^{18}$ )), varlığı ve integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 2,4-dimetoksibenzaldehit'e ait aldehit protonunda spektrumda gözlenmemiştir.

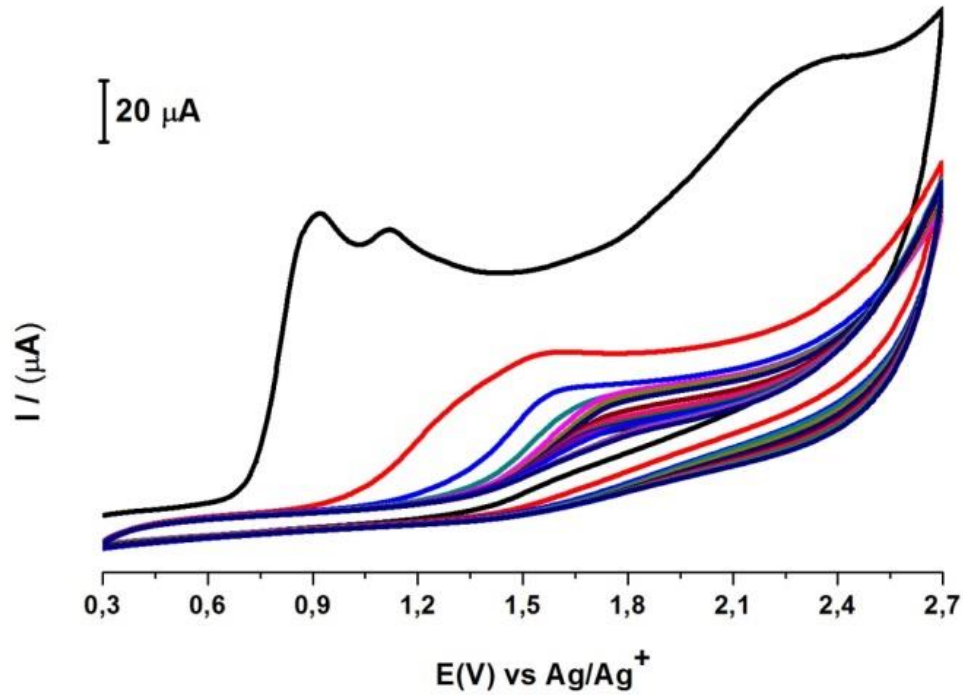
**1a** Bileşiğinin yapısında sadece primer, tersiyer ve kuarterner ( $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{C}$ ) karbon atomlarının olması  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  spektrumunun alınması yapı karakterizasyonunu kolaylaştırmıştır.  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  spektrumu yapıdaki primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner karbonların kolaylıkla belirlenmesinde ve bileşiğin desteklenmesinde önemlidir. **1a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  spektrumu incelendiğinde yapıya ait C=O karbonunun (187.65  $\text{C}^8$ ), olefin karbonlarının (119.55  $\text{C}^9$ , 137.93  $\text{C}^{10}$ ), metoksi karbonlarının (56.26  $\text{C}^{17}$  ve 55.98  $\text{C}^{18}$ ), -OH grubunun bağlı olduğu ipso karbonunun (163.28  $\text{C}^4$ ) ve yapıdaki aromatik karbonlarının varlığı yapının oluştuğunun

göstergesidir. **1a** Bileşiğinin yapısındaki 2 ile 6 ve 3 ile 5 numaralı karbonlar eşdeğer ve simetrik olduğundan karbon NMR spektrumunda 17 karbon yerine 15 adet karbon piki görülmektedir.

#### 4.1. GC Elektrot Yüzeyinde Kateşin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

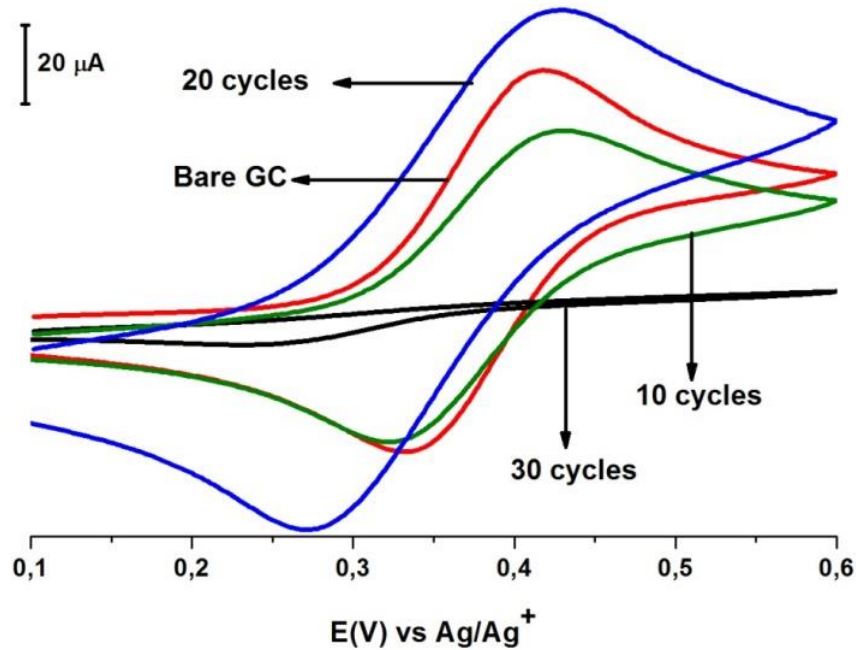
Çalışmalarımızda, camısı karbon (GC) elektrot kullanılarak kateşin bileşiğinin elektrokimyasal modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri kullanılmıştır.

Destek elektrolit çözeltisi içerisinde (%20 EtOH + %80 100 mM NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> içeren asetonitrilde) hazırlanmış olan 1 mM kateşin (CAT) çözeltisinin GC elektrot yüzeyine elektrokimyasal modifikasyonu CV tekniği kullanılarak +300/+2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ve 30 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyona ait voltamogram görüntüsü Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. CAT molekülünün GC elektrot yüzeyine +300/+2700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında, 30 döngülü CV voltamogramı.

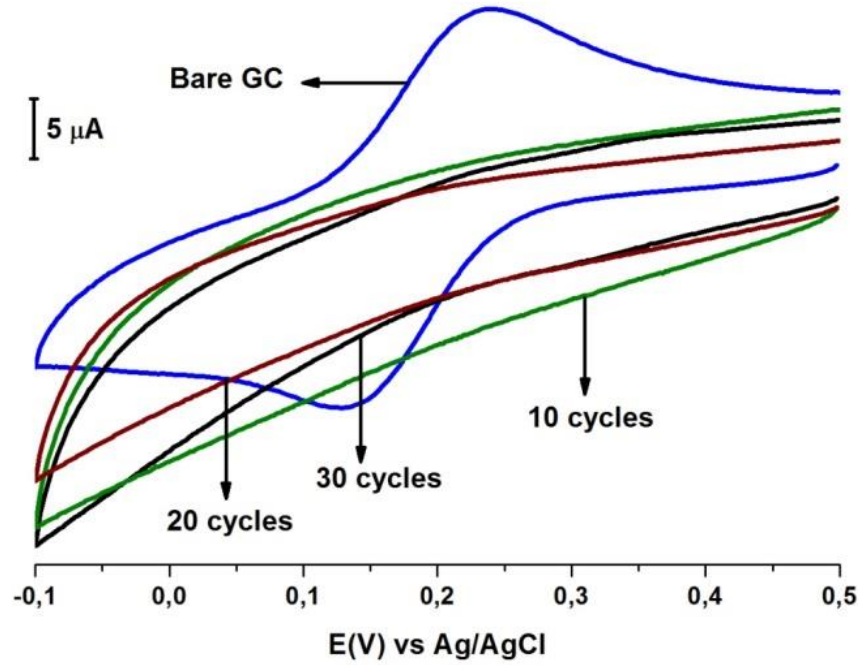
Kateşin molekülü A, C, B halkalarından oluşmaktadır. Molekülde B halkası üzerinde 3' ve 4' pozisyonlarında, C halkası üzerinde 3 pozisyonunda ve A halkası üzerinde de 5, 7 pozisyonlarında –OH grupları bulunmaktadır (Şekil 4.1). Kateşin'in modifikasyon voltamogramına göre (Şekil 4.4) yaklaşık 900 ve 1100 mV potansiyellerindeki iki pik molekülde B halkasındaki 3' ve 4' pozisyonlarında bulunan –OH gruplarının çözelti içerisinde okside olmalarına ve dolayısıyla kinon yapısına dönüşmelerine aittir. Yaklaşık 2200 mV potansiyelde görülen pik ise kateşin'in C halkasında 3 pozisyonunda bulunan –OH grubunun oksidasyonu ve sonrasında molekülün elektrot yüzeyine bağlanmasına aittir. Oksidasyon sonrası radikalik kateşin molekülü GC elektrot yüzeyine C-O kovalent bağı ile bağlanır. Bu durum kateşin molekülü için elektroanalitik kimya'da modifikasyon tekniklerinden biri olan ve sıklıkla kullanılan GC elektrot yüzeyine alkol oksidasyonu modifikasyonu ile örtüşmektedir.



Şekil 4.5. GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30 dögülü CAT modifikasyonu sonrası fcn testi, +100 /+600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında CV voltamogramları.

Kateşin'in dönüşümlü voltametri yöntemi ile GC elektrot yüzeyine elektrokimyasal modifikasyonu 30 dögüde gerçekleşmiştir. Elektrot yüzeyine 10, 20, 30 dögüde uygulanan modifikasyon işlemleri sonrasında fcn voltamogramları alınmış,

yapılan çakıştırma sonucunda (şekil 4.5) modifikasyonun 30 döngü ile yapıldığında kateşin'in GC elektrot yüzeyini daha iyi kapladığı belirlenmiştir.

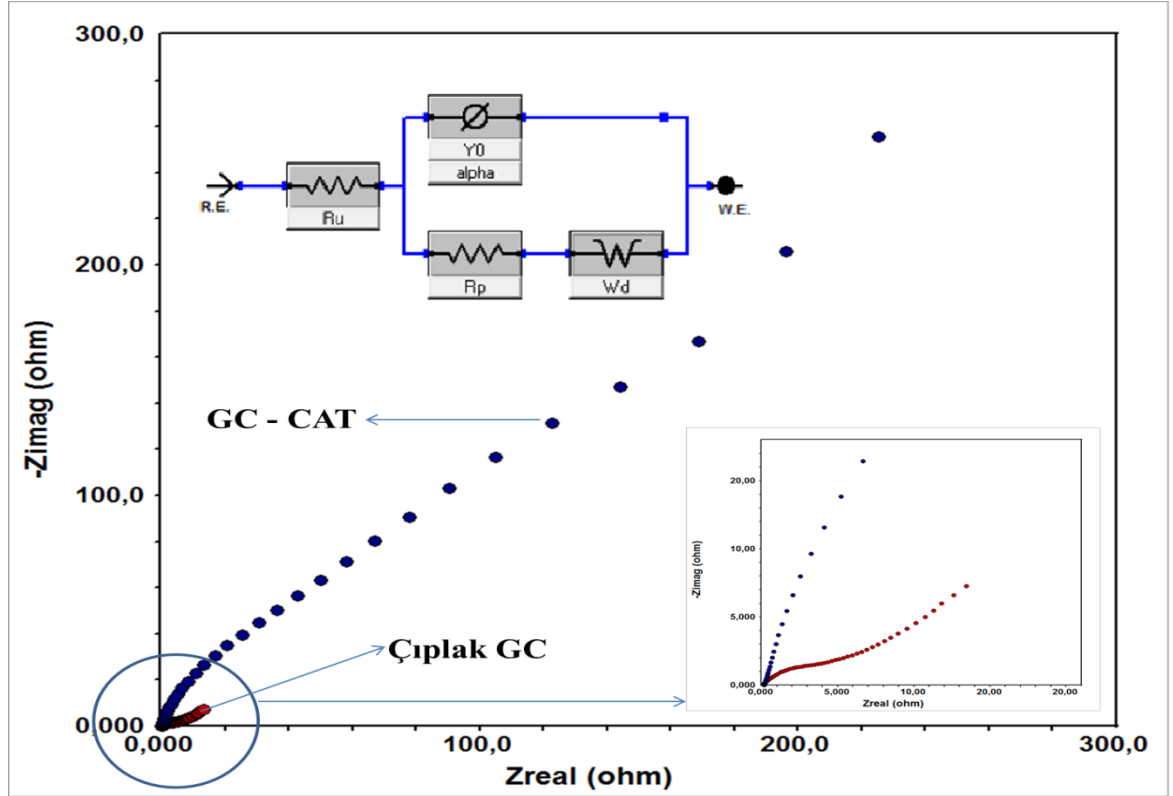


**şekil 4.6.** GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü CAT modifikasyonu sonrası HCF(III) testi, +500 /- 100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında CV voltamogramları.

Susuz ortamda yapılan fcn testi sonrası benzer bir işlem de sulu ortamda HCF(III) redoks prob zltisi kullanılarak yapılmıştır. Burada amaç, susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp grlmeyeceğinin belirlenmesidir. 1 mM olacak şekilde HCF(III) zltisi pH 2.00 BR tampon zltisi içerisinde hazırlanmıştır. Kateşin'in elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngüde uygulanan modifikasyon işlemleri sonrasında alınan HCF(III) voltamogramları st üste çakıştırılmıştır. şekil 4.6'da görüldüğü üzere 30 döngü ile yapılan modifikasyon sonucu yüzey, elektron aktarımına kapalıdır.

Elektrokimyasal olarak modifiye edilen yüzeyler için diğer bir karakterizasyon çalışması da EIS tekniği kullanılarak yapılan frekans değişimlerine bağlı olan ve çok düşük potansiyelerde gerçekleştirilen yüzeylerin elektron aktarımına karşı gösterdiği dirençlerin ölçüldüğü impedans çalışmalarıdır. EIS tekniği ile 1 mM HCF(II/III) redoks prob karışımı kullanılarak yapılan impedans çalışmalarından elde edilen Nyquist eğrilerinden (şekil 4.7) okunan değerlere göre, ıplak GC elektrot yüzeyi belli bir

değere kadar elektron aktarımına direnç gösterirken modifiye GC elektrot yüzeyi elektron aktarımına izin vermemektedir. Bu durum hem susuz ortamda ferrosen redoks prob kullanılarak yapılan hem de HCF(III) kullanılarak sulu ortamda yapılan karakterizasyon çalışmalarını desteklemektedir ki beklenen ve istenen durumda budur.

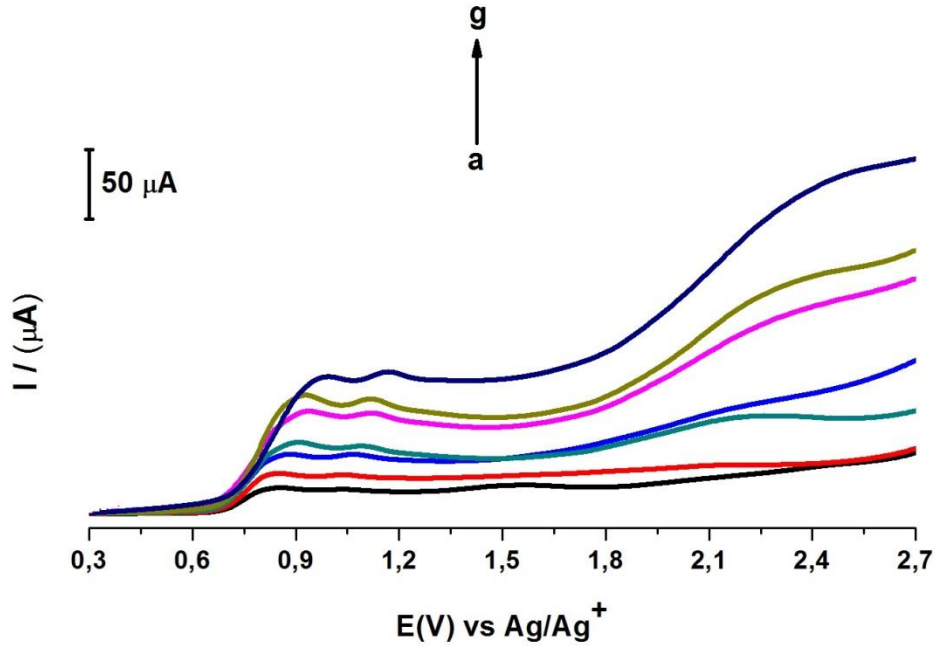


Şekil 4.7. CAT modifiye GC elektrot yüzeyi için EIS yüzey testi.

Voltametrik çalışmalarda moleküllerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde molekülün çözelti ortamında elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak taşınıp taşınmadığının belirlenmesi önemlidir. 4.1 ve 4.2’de verilen Randles-Sevcik ve Cottrel eşitlikleri bir çözeltide bulunan molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü taşınıp taşınmadığını gösterir. Randles-Sevcik ve Cottrel eşitlikleri pik akımlarının hem tarama hızı hem de konsantrasyonu ile olan doğrusal ilişkilerini gösterir.

$$I_p = 268.600 \times n^3 \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (4.1)$$

$$I = n \times F \times c_j \times O \times \sqrt{D_j} \times \sqrt{\pi \times t} \quad (4.2)$$



**Şekil 4.8.** 1 mM CAT çözeltisinin (%20 EtOH + %80 NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> destek elektrolit içerisinde) GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200, (f) 300, (g) 400 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri.

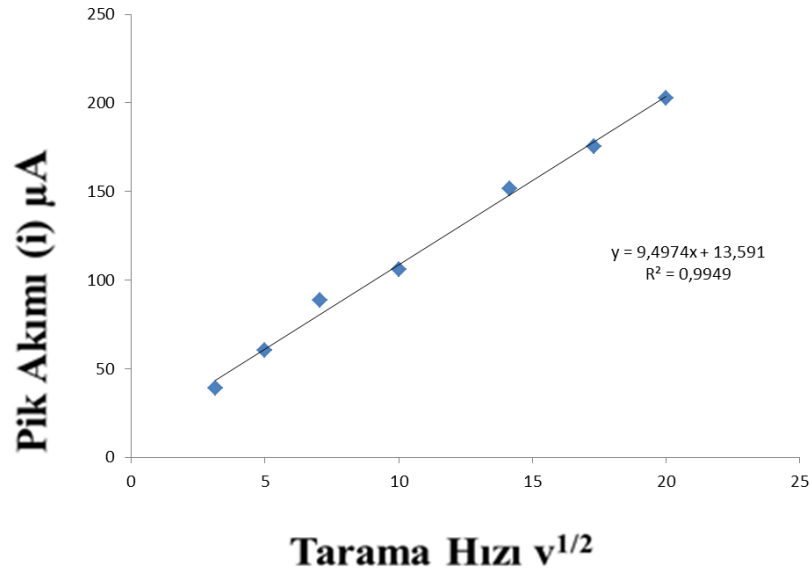
Doğrusal taramalı voltametri (LSV) tarama hızı çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir tekniktir. LSV ile analit içerisinde bulunan molekülün elektrot yüzeyine (redoks tepkimelerinin gerçekleştiği elektriksel çift tabaka) difüzyon kontrollü olarak ulaşım ulaşmadığı kontrol edilebilir. Bu durum aynı zamanda bir madde taşınması olayıdır ve bu tip çalışmalarda maddenin elektrot yüzeyine konveksiyon ya da göç yoluyla değil difüzyon yoluyla taşınması istenir.

Deneysel çalışmamızda molekülün elektrot yüzeyine taşınmasının nasıl gerçekleştiğini belirlemek amacıyla farklı tarama hızları kullanılarak GC elektrot yüzeyinde LSV tekniği ile oksidasyon voltamogramları alınmıştır.

Bu amaçla, 1 mM CAT çözeltisinin (%80 NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + %20 EtOH destek elektrolit içerisinde) +300/+2700 mV potansiyel aralığında 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında LSV voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.8'te 10 mV s<sup>-1</sup> ile 400 mV s<sup>-1</sup> aralığında alınan farklı tarama hızlarındaki pik akımlarına nasıl etki ettiğini Şekil 4.9'da verilen doğrusal grafik ve bu doğrudan elde edilen denklem

göstermektedir. Molekülün GC elektrot yüzeyine difüzyon yoluyla bağlandığının iddia edilebilmesi için Randles–Sevcik denkleminin göre;

1. Pik akımı ile tarama hızlarının kareköklerinin grafiğinin doğrusal olması
2.  $\log I_p$ 'ye karşı  $\log v$  değerine ait doğru denkleminin eğiminin yaklaşık 0,5 değerinde olması şartlarından birini taşıması yeterlidir.

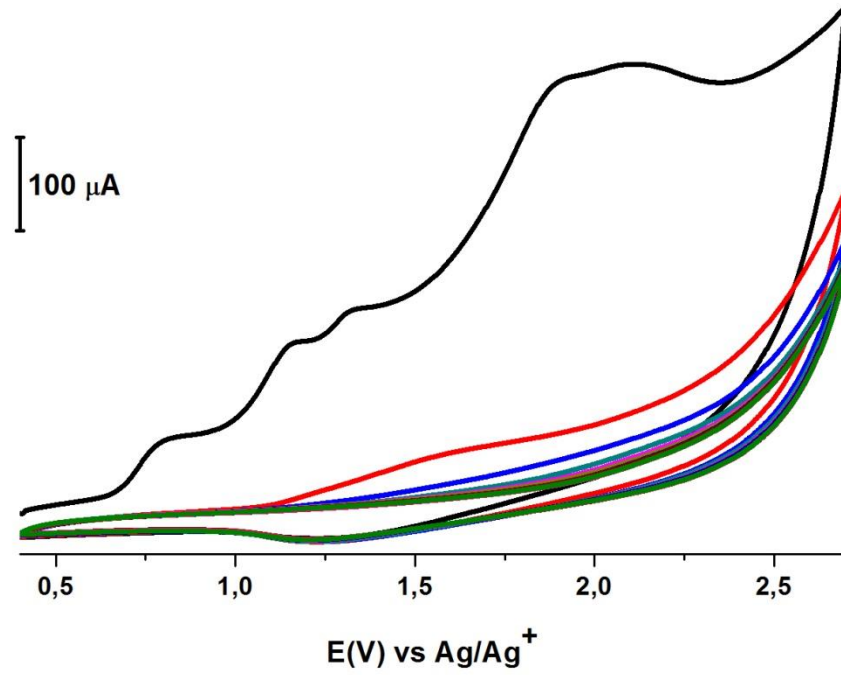


**Şekil 4.9.** CAT'in LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen  $I_p-v^{1/2}$  grafiği.

Deneysel çalışmamızda pik akımına karşı tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafik doğrusaldır. Randles-Sevcik eşitliğine göre bu durum molekülün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığını göstermektedir.

#### 4.2. ACPK GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

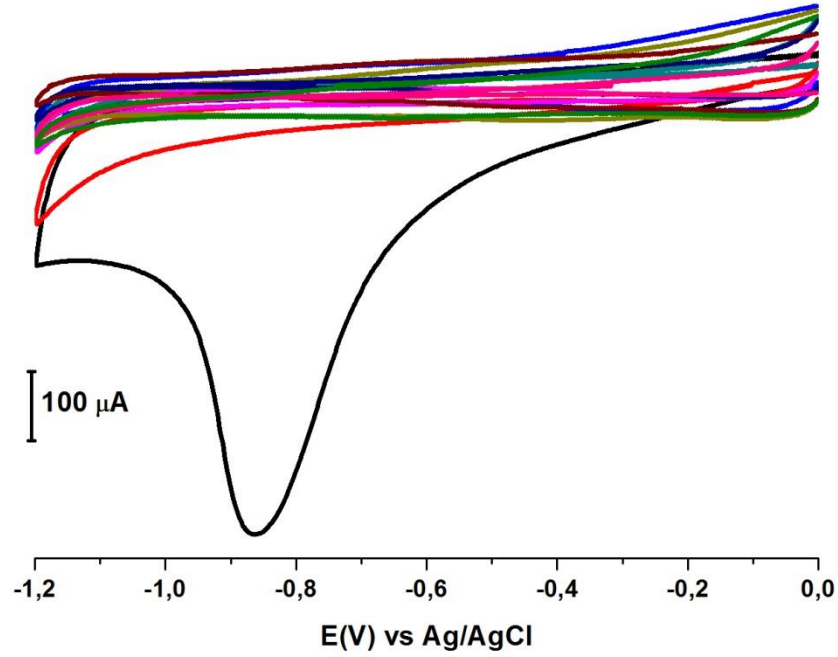
Yeni sentez maddesi olan ACPK molekülünün elektrokimyasal özellikleri ve davranışları incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle susuz ortamda 100 mM  $NBu_4BF_4$  ( $CH_3CN$  içerisinde) destek elektrolit çözeltisinde hazırlanmış olan 1 mM ACPK çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile +400/+2700 mV potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak modifikasyonu yapılmıştır (Şekil 4.10).



**Şekil 4.10.** ACPK molekülünün GC elektrot yüzeyine +400/+2700 mV potansiyel aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 10 döngülü CV voltamogramı.

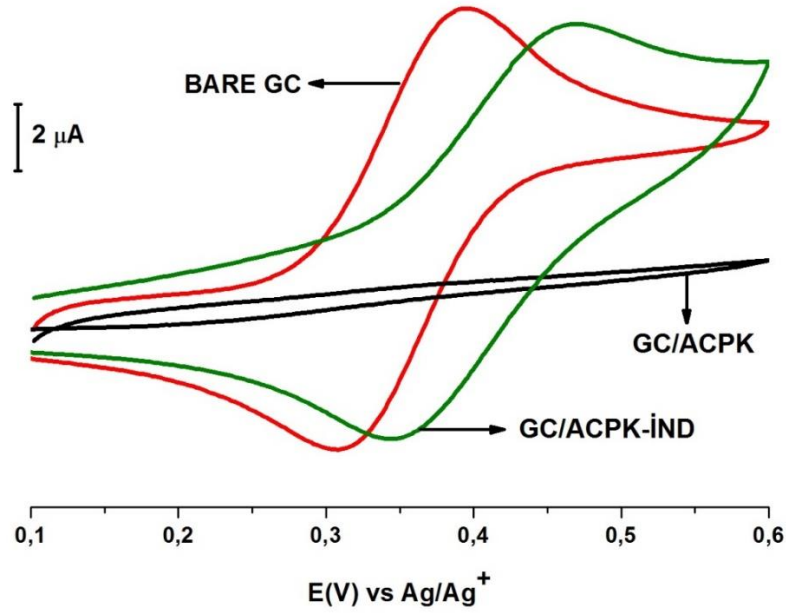
700 mV civarında olan ilk pik ACPK molekülünün yapısındaki  $-\text{NH}_2$  grubundan kaynaklanır. Bu  $-\text{NH}_2$  grubundan proton ayrılmasıyla çözelti içerisinde ilk olarak elektrokimyasal oksidasyonu meydana gelir ve ACPK molekülü GC elektrot yüzeyine amin oksidasyonu ile modifiye olarak kovalent bağ ile bağlanır.

ACPK modifikasyonu sonrası GC elektrot yüzeyinde bulunan molekül  $0,100 \text{ M}$  HCl ortamında  $0 / -1200 \text{ mV}$  potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 10 döngülü olarak dönüşümlü voltametri ile indirgenmiştir.

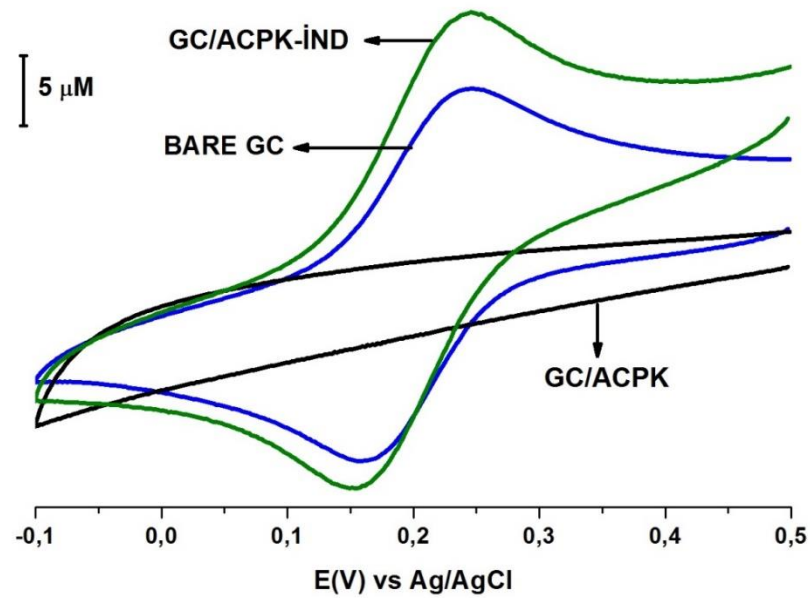


**Şekil 4.11.** GC elektrot yüzeyinde modifiye ACPK molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı (0 / -1200 mV potansiyel aralığında, 10 döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında).

1 mM ACPK çözeltisi (100 mM  $\text{NBU}_4\text{BF}_4$  destek elektrolit içerisinde hazırlanan) kullanılarak CV tekniği ile 10 döngülü olarak +400/+2700 mV potansiyel aralığında gerçekleştirilen modifikasyon işlemi ile elde edilen yüzey Şekil 4.10'te verilmiştir. Yüzeyde bulunan molekülün indirgenerek elektroaktif hale getirilmesi için 0,100 M HCl ortamında 0 /-1200 mV potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 10 döngülü olarak voltamogram alınmıştır (Şekil 4.11). fcn ve HCF(III) voltamogramlarına göre ACPK modifikasyonu sonrası elektrot yüzeyinin elektron aktarımına kapalı olduğu görülmektedir. Modifikasyon sonrası 0,100 M HCl ortamında indirgenme ile elde edilen elektrot yüzeyi ise çıplak GC elektrot yüzeyinden daha elektroaktif bir yüzey olarak görülmektedir.

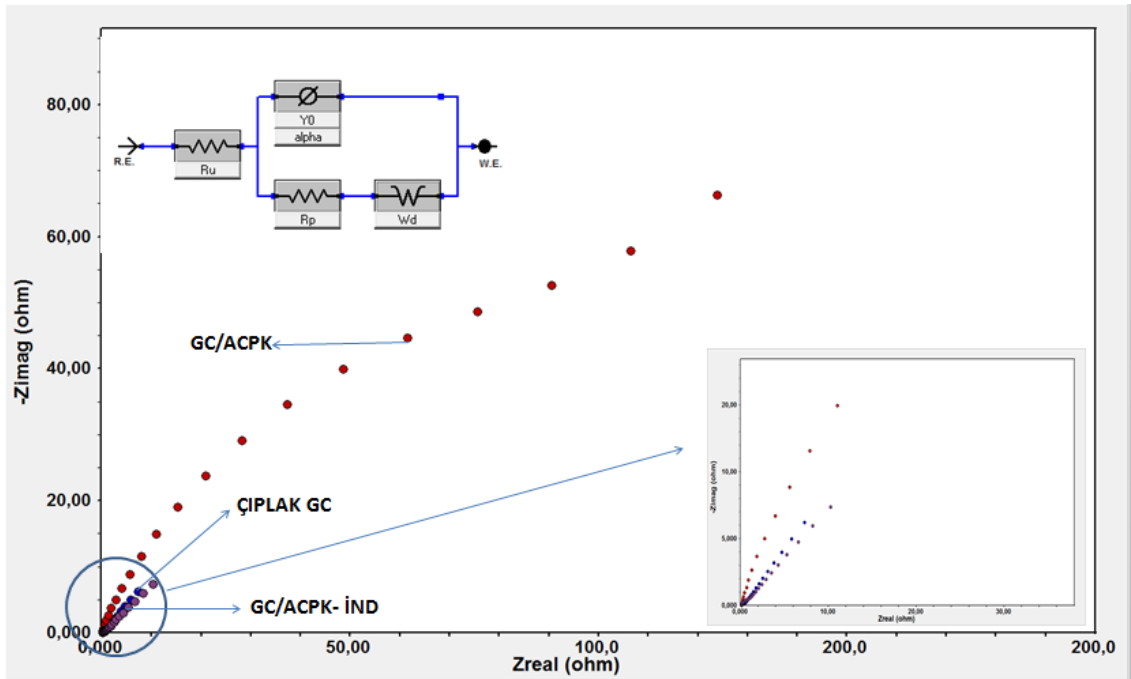


**Şekil 4.12.** GC yüzeyine ACPK modifikasyonu (GC/ACPK) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/ACPK-İND) sonrasında CV kullanılarak alınan fen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan fen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+100 /+600 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında).

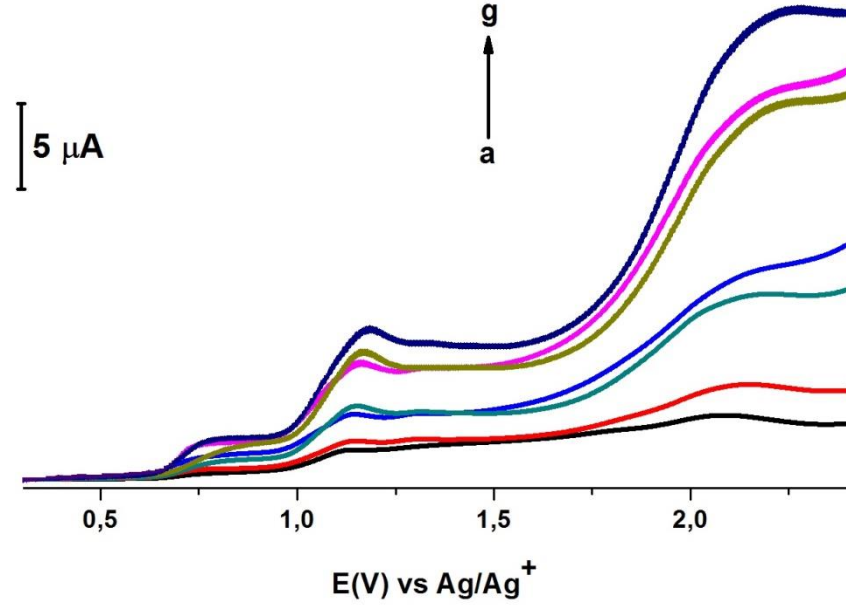


**Şekil 4.13.** GC yüzeyine ACPK modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III) voltamogramı, modifiye elektrodun indirgenmesi sonrası alınan HCF(III) voltamogramı ve çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü (+500/-100 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında).

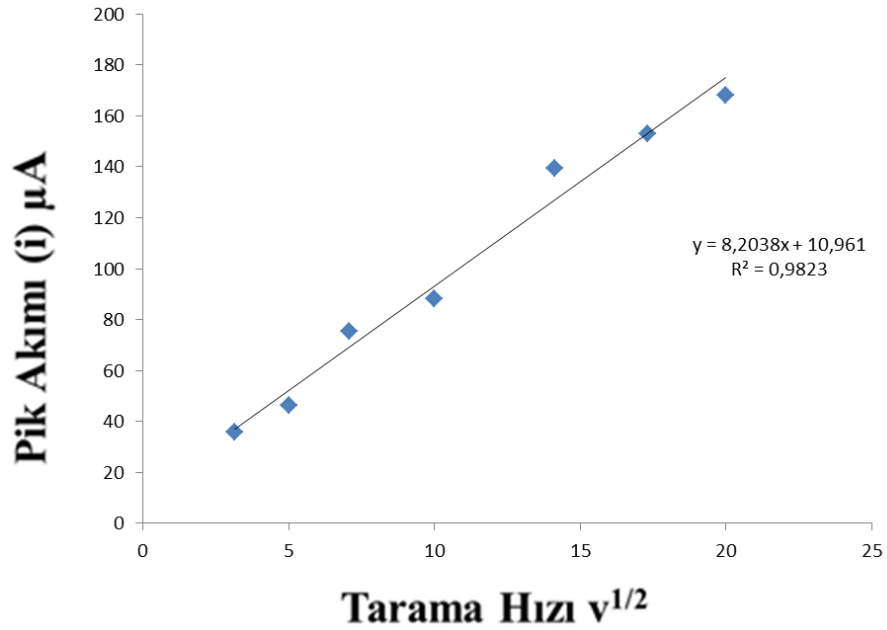
EIS ölçümlerinden ile elde edilen Nyquist eğriler üstüste çakıştırıldığında, çıplak GC elektrot yüzeyi elektron transferine başta izin vermezken belli bir değer sonrası elektron transferine izin vermektedir. ACPK modifikasyonu sonrası elektron GC elektrot yüzeyine ulaşamadığından elektrot yüzeyi tamamen elektron transferine kapalıdır. Bu da elektrot yüzeyinin ACPK molekülleri tarafından tamamen kaplandığını göstermektedir. ACPK modifikasyonu sonrası elektrot yüzeyi 0,100 M HCl ortamında indirgenmesi ile çıplak GC elektrot yüzeyine göre elektron transferine izin veren daha aktif yüzey meydana gelmiştir. HCF(III) ve fcn çözeltilerinde CV kullanılarak alınan yüzey testleri EIS tekniği ölçümleri ile uyumlu olduğu ve sonuçlar birbirlerini destekler niteliktedir.



**Şekil 4.14.** GC yüzeyine ACPK modifikasyonu (GC/ACPK) ve modifikasyonu sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/ACPK-İND) sonrasında GC elektrot yüzeyleri ve çıplak GC yüzeyi için EIS kullanılarak alınan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüsü ( 0.01 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).



**Şekil 4.15.** 1 mM ACPK çözeltisinin ( 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektrolit içerisinde) GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 100, (e) 200, (f) 300, (g) 400  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri.

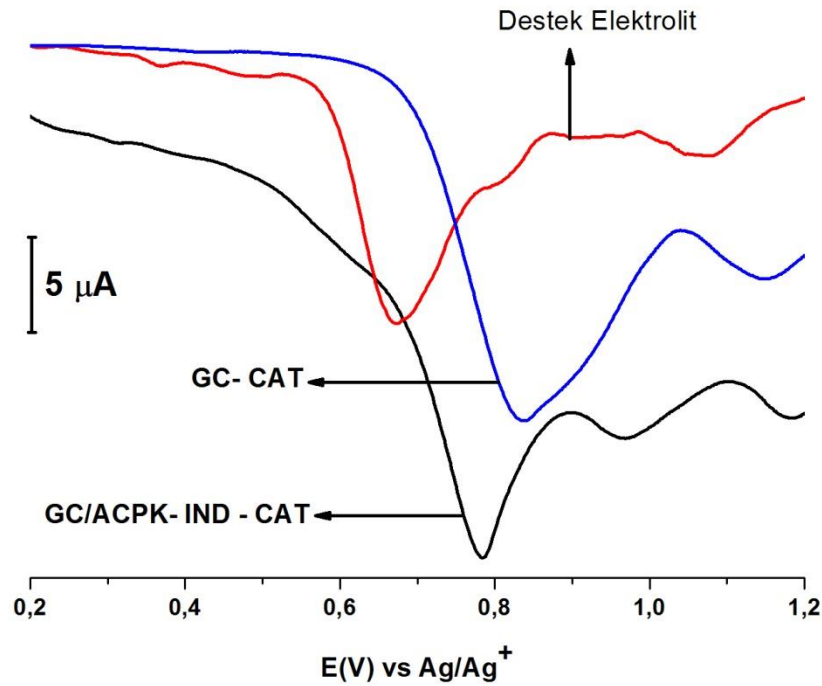


**Şekil 4.16.** ACPK'nın LSV voltamogramında okunan pik akımları ve tarama hızları verileri kullanılarak çizilen  $I_p-v^{1/2}$  grafiği.

Voltamogramlar; 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızlarında, +400/+2700 mV potansiyel aralığında alınmıştır (Şekil 4.15). Randles-Sevcik eşitliğine göre pik akımı ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak taşındığını göstermektedir (Şekil 4.16).

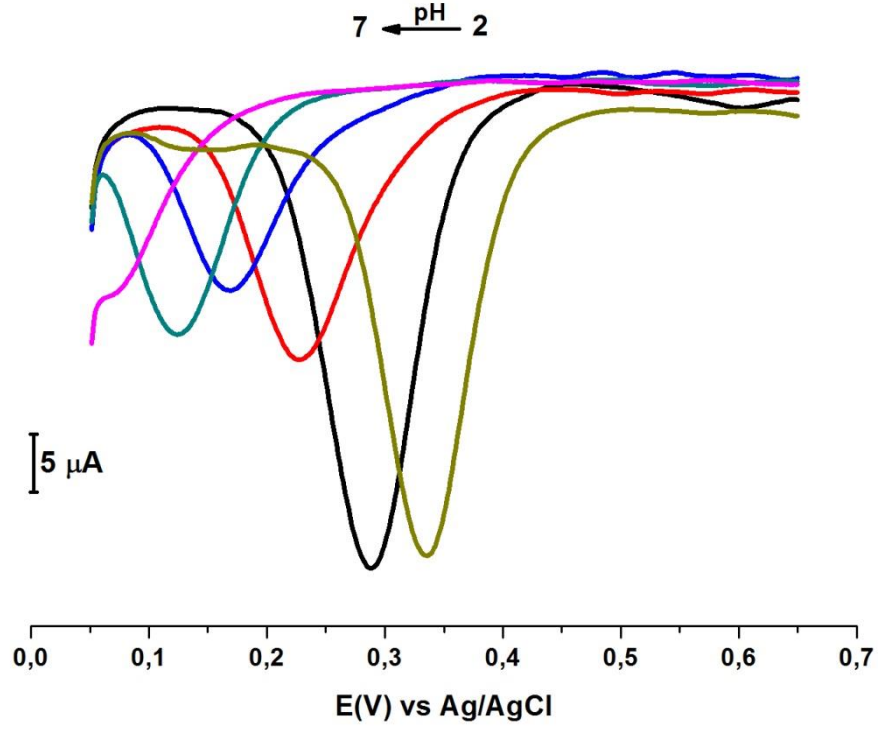
#### 4.2.1. GC/ACPK Elektrot Yüzeyinde Kateşin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Elektrokimyasal Olarak Analiz Edilebilirliğinin Belirlenmesi

ACPK molekülünün GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ve karakterizasyonu için çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılmıştır. 1 mM olacak şekilde aminokalkon çözeltisi 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  (asetonitril içerisinde) destek elektrolit içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan aminokalkon çözeltisi GC elektrot yüzeyine modifiye edildikten sonra, modifiyeli elektrot yüzeyi 0,100 M HCl ortamında indirgenmiştir. 1 mM Cat'in %80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ +%20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan çözeltisi ile indirgenmiş elektrot yüzeyi üzerinde +200/+1200 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı alınmıştır.



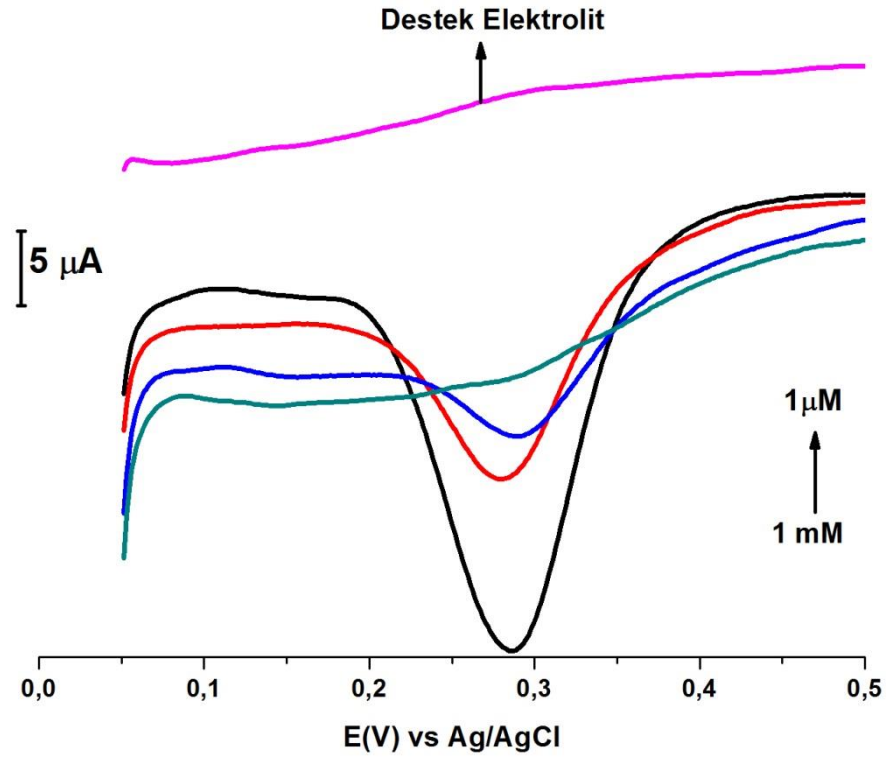
Şekil 4.17. %80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + %20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan 1 mM CAT çözeltisinin +200/+1200 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı.

ACPK molekülü kateşin için sensör elektrot olarak kullanılmıştır. Şekil 4.17'e ait voltamogramda görülen pik kateşin maddesinin ACPK sensör elektrot yüzeyine duyarlı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.18.** BR tamponunda optimum pH belirlemek için 0.0/+700 mV, GC ile farklı pH'larda (pH=2.00-7.00) 1 mM CAT çözeltileri DPV voltamogramları.

Voltamograma göre BR tamponu için alınan DPV voltamogramında pik akımının en yüksek olduğu pH değeri CAT molekülünün konsantrasyon çalışmasının yapılacağı pH değeridir. Şekil 4.18'ye göre en uygun değer pH=3.00'dır.

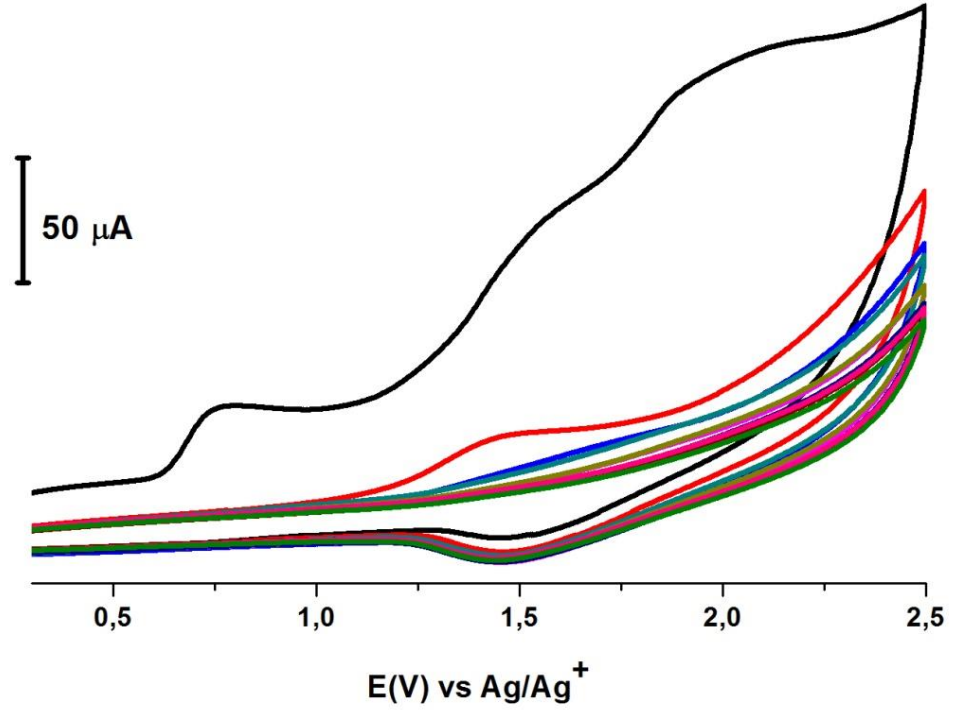


**Şekil 4.19.** 1 mM ile 1  $\mu$ M arasında %80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + %20 EtOH destek elektrolitinde hazırlanan CAT çözelti ortamına eklenen pH=3.00 BR tampon çözeltisinde hazırlanmış kateşin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları.

%80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + %20 EtOH destek elektrolitinde hazırlanmış 1 mM ile 1  $\mu$ M aralığında birbirinden seyreltilerek pH 3.00 BR tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanan CAT çözeltileri kullanılarak DPV voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.19'te 1  $\mu$ M CAT seviyesine kadar pik varlığı tespit edilmiştir. Bu durum GC/ACPK elektrot'un kateşin için uygun bir sensör elektrot olabileceğini göstermiştir.

### 4.3. DMPHP'nin GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

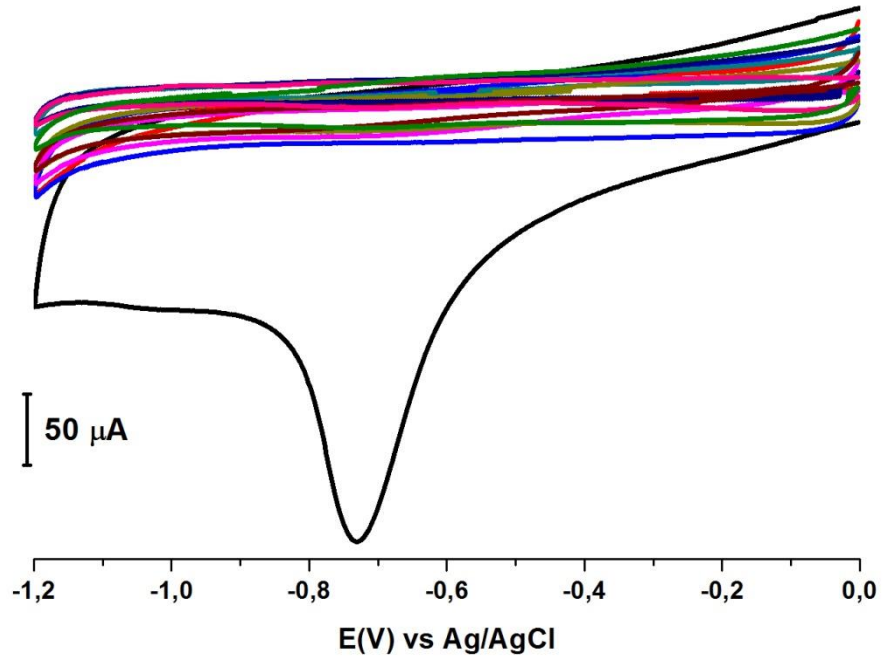
Literatürde bulunmayan ve yeni sentez maddesi olan DMPHP molekülünün elektrokimyasal özellikleri ve davranışları incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle susuz ortamda 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde) destek elektrolit çözeltisinde hazırlanmış olan 1 mM DMPHP çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile +300 /+2500 mV potansiyel aralığında, 100  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak modifikasyon gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.20.** DMPHP molekülünün GC elektrot yüzeyine +300 / +2500 mV potansiyel aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 10 döngülü CV voltamogramı

Şekil 4.20’de ait voltamogramda 800 mV civarlarında görülen ilk pik DMPHP molekül yapısında bulunan  $-\text{OH}$  grubundan proton ayrılmasıyla elde edilen piktir. 2100 mV civarlarında görülen pik proton ayrılmasıyla nükleofilik olarak kalan yapının GC elektrot yüzeyine modifikasyonunu anlatmaktadır.

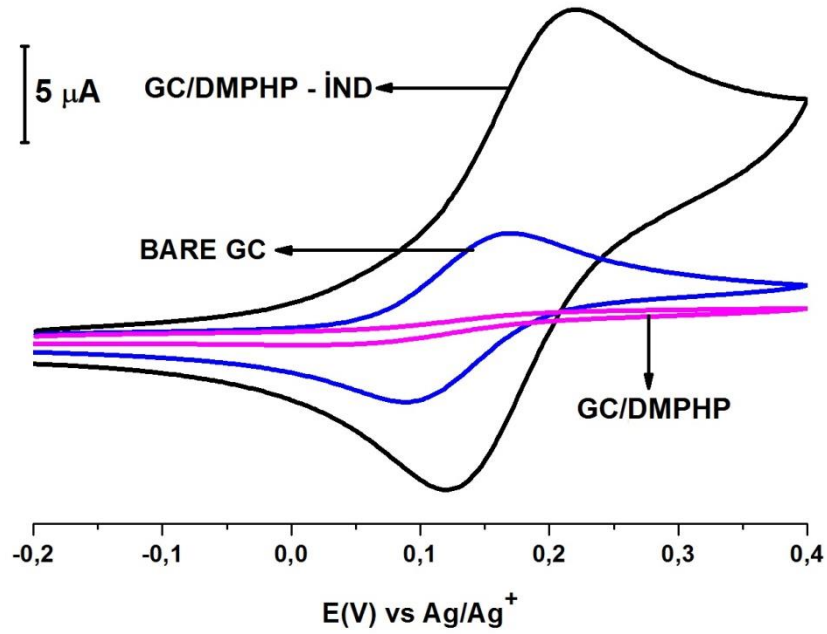
DMPHP modifikasyonu sonrası GC elektrot yüzeyindeki molekül  $0,100 \text{ M HCl}$  ortamında  $0 / -1200 \text{ mV}$  potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 10 döngülü olarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak indirgenmiştir (Şekil 4.21).



**Şekil 4.21.** GC elektrot yüzeyinde modifiye DMPHP molekülünün CV tekniği kullanılarak alınan indirgenme voltamogramı (0 / -1200 mV potansiyel aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında).

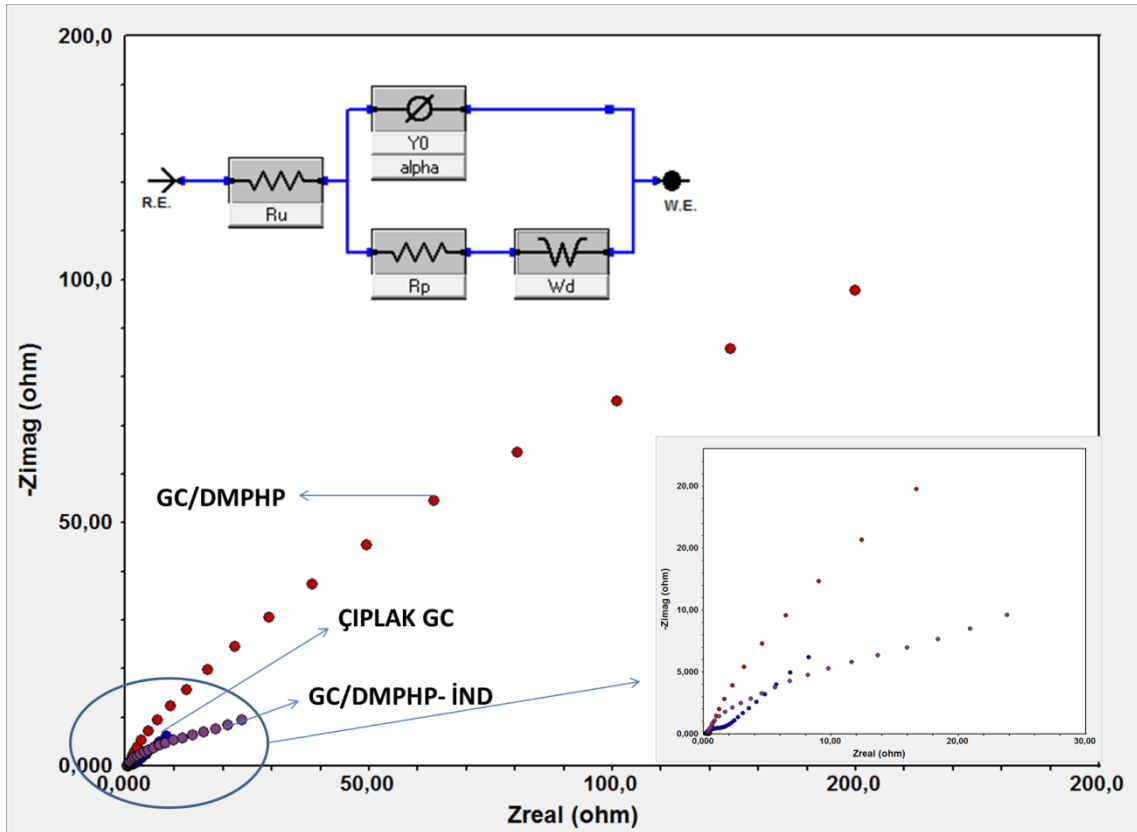
DMPHP molekülünün dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifikasyonu sonrası karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmasında DMPHP maddesinin GC elektrot yüzeyine modifikasyonunun olup olmadığını anlamak için elektrot yüzey testleri yapılmıştır. Susuz ortamda fcn redoks prob çözeltisinde sonra da sulu ortamda HCF(III) redoks prob çözeltisinde CV tekniği ile voltamogramlar, sulu ortamda HCF(II/III) redoks prob karışımında EIS tekniği ile Nyquist eğrileri alınmıştır.

1 mM fcn voltamogramları DMPHP modifiye GC elektrot kullanılarak, 100 mM NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisinde hazırlanarak -200/+400 mV s<sup>-1</sup> potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında tek döngülü olarak alınmıştır. Voltamogramlar karşılaştırıldığında çıplak GC elektrot yüzeyi fcn çözeltisindeki Fe<sup>2+</sup> iyonlarının önce yükseltgenip sonradan indirgenmesiyle elektron aktarımına izin vermektedir. DMPHP modifikasyonu ile molekülün GC elektrot yüzeyini tamamen kapladığını fcn voltamogramında pik görülmemesi açıklamaktadır ve son olarak DMPHP modifiye elektrot yüzeyi 0,100 M HCl ortamında indirgenerek çıplak GC yüzeyine göre daha aktif bir GC elektrot yüzeyi meydana getirmiştir.



**Şekil 4.22.** GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu (GC/DMPHP) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/DMPHP-İND) sonrasında CV kullanılarak alınan fcn voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan fcn voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüsü.

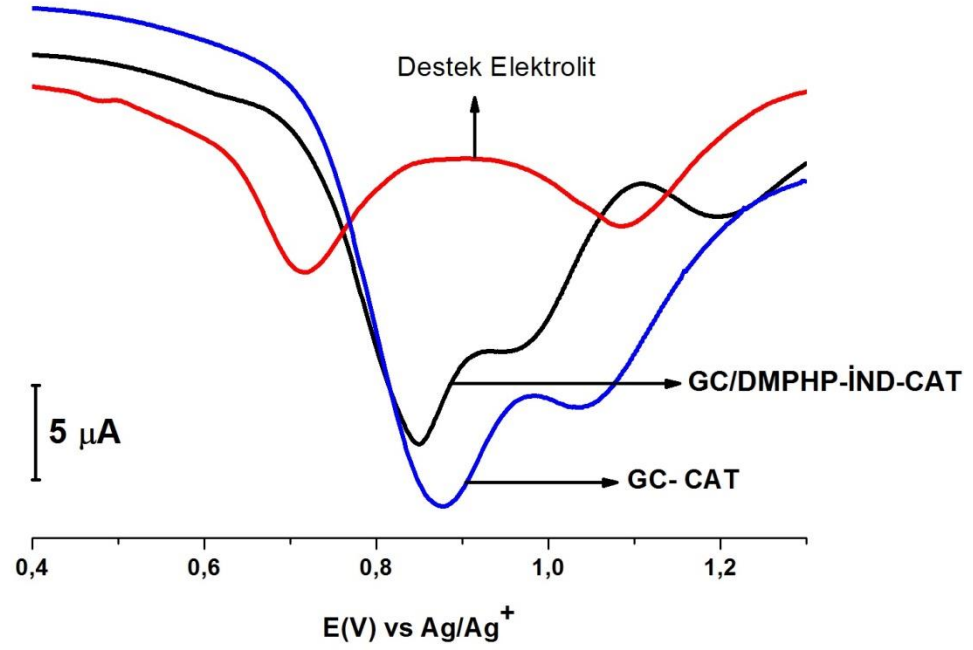
EIS tekniği ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerine göre, çıplak GC elektrot yüzeyi elektron transferine karşı çok küçük miktarda direnç gösterirken belli bir değerden sonra elektron transferine izin vermektedir. DMPHP modifikasyonu sonrası molekül, elektrot yüzeyini yeterince kapladığından yüzeyde elektron transferine izin verilmemektedir. DMPHP modifikasyonu sonrası elektrot yüzeyindeki molekülün 0,100 M HCl ortamında indirgenmesi ile çıplak GC elektrot yüzeyine göre daha aktif, elektron transferine izin veren elektrot yüzeyi meydana gelmiştir.



Şekil 4.23. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu (GC/DMPHP) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (GC/DMPHP-İND) sonrasında GC elektrot yüzeylerinin ve çıplak GC yüzeyi için EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüsü ( 0.01 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

#### 4.3.1. GC/DMPHP Elektrot Yüzeyinde Katesin'in Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Elektrokimyasal Olarak Analiz Edilebilirliğinin Belirlenmesi

Katesin'in tayininde sensör elektrot olarak DMPHP maddesi de kullanılmıştır. 1 mM olacak şekilde DMPHP çözeltisi 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde) destek elektrolit içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan DMPHP çözeltisi GC elektrot yüzeyine modifiye edildikten sonra, modifiye elektrot yüzeyi 0,100 M HCl ortamında indirgenmiştir. 1 mM Cat'in %80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + %20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan çözeltisi ile indirgenmiş elektrot yüzeyi üzerinde +400/+1300 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı alınmıştır.



**Şekil 4.24.** %80  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  + %20 EtOH destek elektrolit ile hazırlanan 1 mM CAT çözeltisinin +400/+1300 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramı.

Şekil 4.24'teki voltamogramda görülen pik kateşin'e aittir. Kateşin molekülünün DMPHP modifiye elektrot yüzeyine duyarlı olduğu ve analitik tayin yapılabilirliğinin bulunduğu görülmüştür.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tip elektroanalitik çalışmalar, özellikle yeni sentezlenmiş moleküllerin elektrokimyasal davranışlarının farklı voltametrik teknikler kullanılarak incelenmesi açısından başlı başına değerli çalışmalardır ve literatürün bu tip çalışmalara daima ihtiyacı vardır. Bu çalışmada da yeni sentezlenmiş moleküller kullanılarak yapılan modifikasyon ve karakterizasyon çalışmaları önemlidir. Çalışmada, ACPK ve DMPHP maddeleri GC elektrot için modifiye edici olarak kullanılmış, CV ve EIS teknikleri kullanılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu tip voltametrik çalışmaların önemli bir aşamasını oluşturan, maddenin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaşım ulaşımadığının belirlendiği, LSV çalışmaları da yine her bir molekül için başarılı biçimde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sürecinde modifikasyon aşamalarında bazen oksidasyon işlemleri gerçekleştirilirken bazen de yüzeylerin elektroaktif hale getirilebilmesi için indirgenme işlemlerine başvurulmuştur. DPV ve SWV tekniklerinin kullanıldığı çalışmalarda, DPV sonuçları daha başarılı bulunmuş ve bu değerler üzerinden yorumlar yapılmıştır. İyi bir antioksidan olan kateşin'in voltametrik olarak analiz edilebilirliğinin belirlenmesinin amaçlandığı çalışmada, kullanılan bu iki molekül ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin kateşin için birer sensör elektrot olabileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sonraki aşamalarında, istenirse farklı konsantrasyonlarda kateşin çözeltileri hazırlanıp belirlenen optimum şartlarda kalibrasyon grafikleri çizilerek analitik tayin yapılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abdullah, A.A., Yardım, Y. and Şentürk, Z., 2018, The performance of Cathodically pretreated boron-doped diamond electrode in Cationic surfactant media for enhancing the adsorptive stripping voltammetric determination of Catechol-containing flavonoid quercetin in apple juice, *Talanta*, 187, 156 – 164.
- Akkuş, İ., 1995, Serbest radikaller ve fizyopatolojik etkileri, *Mimoza Yayınları*, Konya.
- Antolovich, M., Prenzler, P. D., Patalides, E., McDonald, S., Robards, K., 2002, Methods for testing antioxidant activity, *Analyst*, 127, 183-192.
- Applequist, D.E., Gdanski, R.D., 1981., Kinetic study of the homolytic brominolysis of 1,2-Diarylcyclopropanes, *J. Org. Chem.*, 46, 2502-2510.
- Aydar, S., 2019, Modifiye karbon pasta elektrotlar kullanılarak bazı kozmetik ürünlerde kullanılan maddelerin voltametrik tayini, Doktora Tezi, *Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, İstanbul, 116.
- Bard, A. J. and Faulkner L. R., 2001, Electrochemical Methods, 2nd edition, *John Wiley & Sons*, New York.
- Bors, W., Heller, W., Michel, C. and Saran, M., 1990, “Flavonoids as antioxidants: determination of radical-scavenging efficiencies”, *Methods Enzymol.*, 186, 343.
- Burtis, C.A., Ashwood, E.R., 1999, Tietz textbook of clinical chemistry, W.B. *Saunders Company, Philadelphia*, Pennsylvania.
- Cao, M., Yin, X., Bo X., Guo L., 2018, High-performance electroCatalyst based on metal-organic framework/macroporous carbon composite for efficient detection of luteolin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 824, 153-160.

- Chimenti, F., Bolasco, A., Manna, F., Secci, D., Chimenti, P., Befani, O., Turini, P., Giovannini, V., Mondov, B., Cirilli, R., & Torre, F. L. (2004). Synthesis and selective inhibitory activity of 1-acetyl-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-(1H)-pyrazole derivatives against monoamine oxidase. *Journal of Medicinal Chemistry*, 47(8), 2071–2074. <https://doi.org/10.1021/jm031042b>.
- Choe, E., Min, D.B., 2005, Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods, *Journal Of Food Science*, Vol. 70, Nr. 9.
- Çetinkol, T., 2015, Nafazolin Hidroklorür'ün Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ, 51.
- Çiftçi, A., 2009, Diazonyum tuzu indirgenmesi ile hazırlanan yüzeylerin elipsometrik ve elektrokimyasal metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-22.
- Çimenkaya, A., 2015, Moleküler baskılanan aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlar ile sülfonamidlerin elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyonu ve voltametrik tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 20.
- Das, N. P. and Rereira, T. A. J., 1990, “Effects of flavonoids on thermal autoxidation of palm oil: Structure-activity relationships”, *Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 255.
- Demir Mülazımoğlu, A., Mülazımoğlu, İ. E. 2013. “Electrochemical properties of MDA/GC electrode and investigation of usability as sensor electrode for determination of Que, Kae, Lut and Gal using CV, DPV and SWV, *Food Anal. Methods*, 6:141–147.
- Demir Mülazımoğlu A., and Mülazımoğlu İ.E., 2012, Investigation of sensitivity against different flavonoid derivatives of aminophenyl-modified glassy carbon sensor electrode and antioxidant activities, *Food Analytical Methods*, 5(6), 1419-1426.

- Doğan, H., Bahar, M.R., Çalışkan, E., Tekin, S., Uslu, H., Akman, F., Koran, K., Sandal, S., Görgülü, A.O. 2020. Synthesis and spectroscopic characterizations of hexakis[(1-(4'-oxyphenyl)-3-(substituted-phenyl)prop-2-en-1-one)]cyclotriphosphazenes: their *in vitro* cytotoxic activity, theoretical analysis and molecular docking studies. doi.org/10.1080/07391102.2020.1846621.
- Duran, S.T., Ayhan, N., Aksoy, B., Köytepe, S., Paşahan, A., 2019, Preparation of triaminotriazine-based polyimide-modified electrodes and their use for selective detection of Catechin in green tea samples, *Polymer Bulletin*.
- Elliot, J.G., 1999, Application of antioxidant vitamins in foods and beverages, *Food Technology*, 53(2), 46-48.
- Erden, S., 2009, Ateşli silah atış artıklarında voltametrik sıyırma yöntemleri ile antimon, baryum ve kurşunun tayini, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Evcimen, E., Arslan, R., 2015, Yaygın kullanıma sahip tıbbi aromatik bitkilerdeki bazı antioksidan fitokimyasalların fizyolojik etkileri, *Kocatepe Veteriner Dergisi*, 8(2): 65-78.
- Firmin J. L., Wilson K. E., Rossen L. ve Jhonston A. W. B., 1986, "Flavonoid activation of nodulation genes in *Rhizobium* reversed by other compounds present in plants", *Nature*, 324, 90.
- Fu, L., Liu, Z., Huang, Y., Lai, G., Zhang, H., Su, W., Yu, J., Wang, A., Lin, C., Yu, A., 2018, Square wave voltammetric quantitative determination of flavonoid luteolin in peanut hulls and Perilla based on Au NPs loaded boron nitride nanosheets, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817, 128-133.
- Funiss, B.S., Hannford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 2004., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, (5th ed.). London: Longman. pp 1032–1035.

- Geisman, T. A. and Crout, D. H. G., 1969, "Organic chemistry of secondary plant metabolism", *Freeman, Cooper and Company*, California.
- Gilbert, D.L., Colton, C.A., 2002, Reactive oxygen species in biological systems: an inter disciplinary approach: *Kluwer Academic Publishers*.
- Gonza'lez, F. C., Maran, M. O. and Teresa Galeano-Di'az T. G., 2017, Determination of quercetin and luteolin in paprika samples by voltammetry and partial least squares calibration, *Electroanalysis*, 29, 1 – 10.
- Gomez,J. J., Silva, R. T. M., Hernandez, G. S. D., Romo, R. M., Pardave, P. M., 2020, Novel electrochemical method to evaluate the antioxidant capacity of infusions and beverages, based on in situ formation of free superoxide radicals, *Food Chemistry*, 332, 127409.
- Guss, E.V., Ziyatdinova, G.K., Zhupanova, A.S. et al., 2020, Voltammetric determination of quercetin and rutin on their simultaneous presence on an electrode modified with polythymolphthalein, *Journal of Analytical Chemistry*, 75, 526-535.
- Guo, Q., Hu, F., Yang, X., Yang, J., Yang, S., Chen, X., Wu, F., Minter, S. D., 2020, In-situ and controllable synthesis of graphene-gold nanoparticles/molecularly imprinted polymers composite modified electrode for sensitive and selective rutin detection, *Microchemical Journal*, 105254.
- Heves, M.D., 2008, Akyıldız (Ornithogalum sigmoideum freyn et sint.)'in antioksidan aktivitesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı.
- Hallıwell, B., Gutteridge, J.M.C., 1990, Role of free radicals and Catalytic metal ions in human disease: an overview, in: methods in enzymology, 186, Packer, L., Glazer, A.N. (Eds.), *Academic Press, San Diego*, Isbn: 0121820874, Pp. 1-85.

- Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C, 1999, Free radicals in biology and medicine, 3rd ed. *New York: Oxford University Press*, 10-121.
- Hudson, B. J. F. and Lewis, J. I., 1983, "Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils. structural criteria for activity", *Food Chemistry*, 10, 47.
- Liang, Z., Zhai, A., Chen, Z., Wang, S., Wang, H., Wang, S., 2017, A sensitive electrochemical sensor for flavonoids based on a multi-walled carbon paste electrode modified by cetyltrimethyl ammonium bromide-carboxylic multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 897-906, Volume 244.
- Lv, P., Li, H., Xue, J., Shi, L., Zhu, H., 2009, Synthesis and biological evaluation of novel luteolin derivatives as antibacterial agents, *European Journal Of Medicinal Chemistry*, 44: 908-914.
- İsbir, A.A., 2007, Bazı dibenzo- bis- imino podandların camsı karbon ve modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.
- Izutsu, K., 2002, Electrochemistry in nonaqueous solutions, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Weinheim.
- Jeon, S.E., Choi-Kwon, S., Park, K.A., Lee, H.J., Park, M.S., Lee, J.H., Kwon, S.B., Park, K.C., 2003, "Dietary supplementation of (+)- Catechin protects againts UVB-induced skin damage by modulating antioxidant enzyme activities", *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, 19:235-241.
- Karabulut, H., Gülay, M.Ş., 2016, Serbest radikaller, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1): 50-59.
- Kır, B., 2017, Yalın ve modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak bakır (II) iyonunun elektrokimyasal davranışının incelenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

- Kıralan, M., Ercoşkun, H., Işıksal, S., 2004, Gıda antioksidan ve etki mekanizmaları, *Akademik Gıda*, 2, 5-14.
- Korish, A.A., Arafah, M.M., 2008, "Catechin combined with vitamins C and E ameliorates insulin resistance (IR) and atherosclerotic changes in aged rats with chronic renal failure (CRF)", *Archives of Gerontology and Geriatrics*, 46: 25-39.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 17-45.
- Mohrig, J.R., Morrill, T.C., Hammond, C.N., Neckers, D.C., 1997, "Synthesis 5:Synthesis of the dye para red from aniline", *Experimental Organic Chemistry*, New York, NY : Freeman, ss. 456-467.
- Nishino, H., 1999, *Cancer Prevention By Natural Carotenoids*, In: Antioxidant Food Supplements In Human Health, Ed. Packer, L., Hiramastu, M., Yoshikawa, T., *Academic Press*, Usa, 231-238.
- Perçin, S., 2008, Bazı sülfonamidlerin elektrokimyasal ve kromatografik davranışlarının incelenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, 170, Isparta.
- Peters, N. K., Frost, J. W., and Long, S. R., 1986, "A plant flavone, luteolin, induces expression of Rhizobium meliloti nodulation genes", *Science*, 233, 977.
- Pinson J. and Podvorica F., 2005, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429.
- Reddy, S.V., Suchitra, M.M., Reddy, Y.M., Reddy, P.E., 2010, Beneficial and detrimental actions of free radicals: a review, *Journal Of Global Pharma Technology*, 2, 3-11.

- Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G., 1997, Antioxidant properties of phenolic compounds, *Trends In Plant Science*, 2, 152-159.
- Samancı, T.Ç., 2015, Kateşin ve gallik asitin sıçan karaciğer yağlanmasına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, 27, Aydın.
- Scholz, F., 2010, Electroanalytical methods guide to experiments and applications, *Second Edition*, Greifswald, Germany.
- Shahidi, F., Wanasundara, P., and Hong, C., 1991, “Antioxidant activity of phenolic compound in meat model systems. In: Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health”, *American Chemical Society*, Washington DC, 214.
- Shirinzadeh, H., Yilmaz, A.D., Gumustas, M., Sibel, S., Seckin, O., Ozkan, S.A., 2010, Electrochemical behavior of indole-3-carboxaldehyde izonicotinoyl hydrazones: discussion on possible biological behavior, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 13, 619-627.
- Singh, D., Chander, V., Chopra, K., 2005, “Protective effect of Catechin on ischemiareperfusion-induced renal injury in rats”, *Pharmacological Reports*, 57: 70-76.
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J., 1996, Fundamentals of analytical chemistry, *Sounders Collage Publishing*, Orlando, Florida.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Skoog ve arkadaşları, 2004, Analitik kimya temel ilkeler, 8.baskı, Prof Dr. Esmâ Kılıç-Prof Dr. Hamza Yılmaz, *Bilim yayıncılık*, Ankara, 666-667.

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Crouch S.R., 2007, Principles of instrumental analysis, sixth edition, *Thomson Higher Education 10 davis drive*, Canada, USA. Pp. 717-754.
- Smith, D. A., and Bank, S. W., 1986, "Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical, Pharmacological and Structure-Activity Relationship", Alan R. Liss Inc, New York.
- Şen, M., 2011, Üvez meyvalarının antioksidan aktivitesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4, İstanbul.
- Türe, M., 2008, FenilefrinHidroklorür'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve ticari ilaç formlarından miktarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, 99.
- Unno, K., Yamamoto, H., Maeda, K., Takabayashi, F., Yoshida, H., Kikunaga, N., Takamori, N., Asahina, S., Iguchi, K., Sayama, K., Hoshino, M., 2009, "Protection of brain and pancreas from high-fat diet: Effects of Catechin and caffeine", *Physiology and Behavior*, 96: 262-269.
- Üstündağ, Z., 2008, Katyonlarda duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-57.
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncola, J. and ark., 2007, Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease, *Int J Biochem Cell Biol*, 39, 44-84.
- Vasilescu, I., Eremia, S.A.V., Albu, C., Radoib, A., Litescu, S.C., Radu, G.L., 2015, Determination of the antiradical properties of olive oils using an electrochemical method based on DPPH radical, *Food Chemistry*, 166, 324-329.

- Vuong, V.Q., Stathopoulos, E.C., Nguyen, H.M., Golding, B.J., Roach, D.P. (2011). Isolation of green tea Catechins and their utilization in the food industry, *Food Rev. Int.*, 27:3,227-247.
- Wang, J. (2001). Analytical electrochemistry (2nd ed.): Wiley-VCH. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(96\)90116-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(96)90116-8).
- Wang, L., Zhang, Z., Baoxian, Y. B., 2006, Study on the electrochemical behaviour of the anticancer herbal drug emodin, *Electrochimica Acta*, 51, 5961– 5965.
- Wiseman, H., Halliwell, B., 1996, Damage to DNA by reactive oxygen and nitrogen species: role in inflammatory disease and progression to cancer, *Biochemical Journal*, 313: 17-29.
- Yao, Y., Zhang, L., Wen, Y., Wang, Z., Zhang, H., Hu, D., Xu, J., Duan, X., 2015, Voltammetric determination of Catechin using single-walled carbon nanotubes/poly(Hydroxymethylated-3,4-Ethylenedioxythiophene) composite modified electrode, *Ionics*, 21 (10), 2927–2936.
- Yılmaz S., 2012, Uygulama örnekleriyle elektroanalitik kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-261.
- Zaat, S. A. J., Wijffelman, C. A., Spaink, H. P., Van Brussel A. A. N., Okker, R. J. H. and Lugtenberg, B. J. J., 1987, “Induction of the nodA promoter of rhizobium leguminosarum sym plasmid pRli1 by plant flavanones and flavones”, *J. Bacteriol.*, 169.
- Zengin, A., 2007, Sıçan frenik sinir-hemidiyafram preparatına antioksidan resveratrol, kateşin ve epikateşinin etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 16.
- Ziyatdinova, G., Zelenova, Y., Budnikov, H., (2019), Novel modified electrode with immobilized galvinoxyl radical for the voltammetric determination of antioxidant activity, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856, 113677.

Zorluoğlu, S.L., 2012, Metoprolol ile hidroklorazit içeren ilaçlarda etken maddelerin tayini için voltametrik yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 66.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Şeyma KORKMAZ  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Hatay, 10.05.1994  
**Telefon** : 05065803967  
**Faks** :  
**e-mail** : seymakrkmz@gmail.com

### EĞİTİM

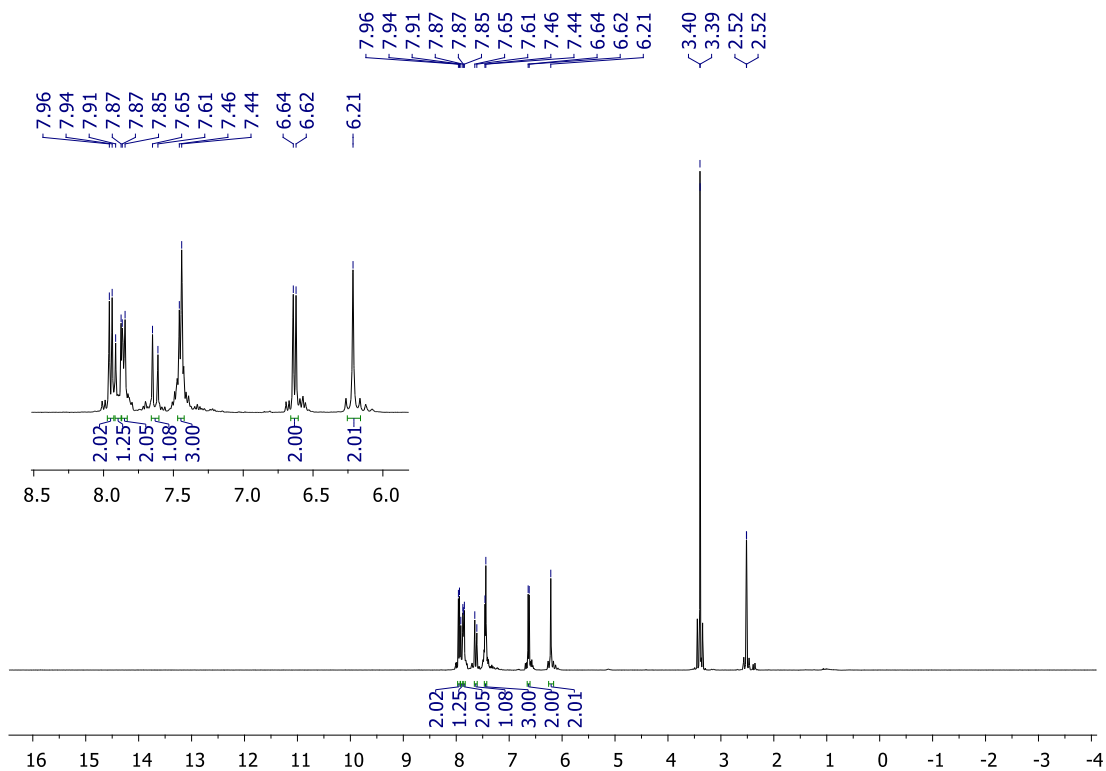
Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özbuğday Lisesi, Antakya, Hatay	2012
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2017
Yüksek Lisans :		
Doktora :		

### YABANCI DİLLER

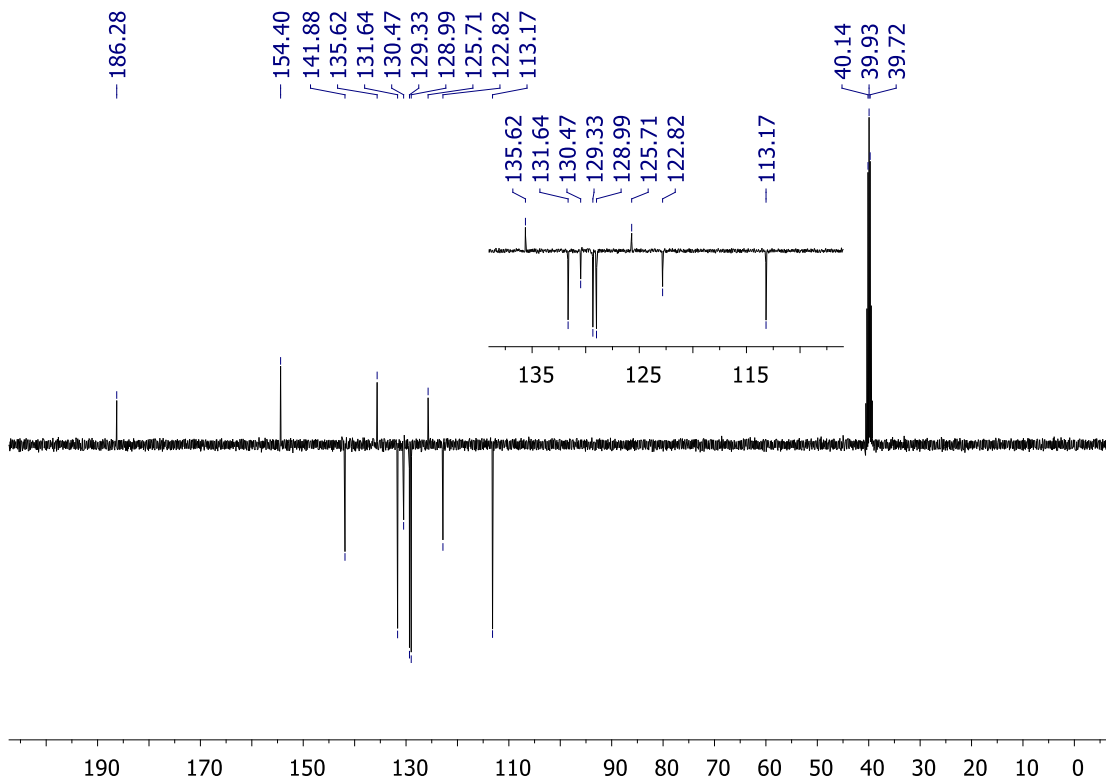
- İngilizce

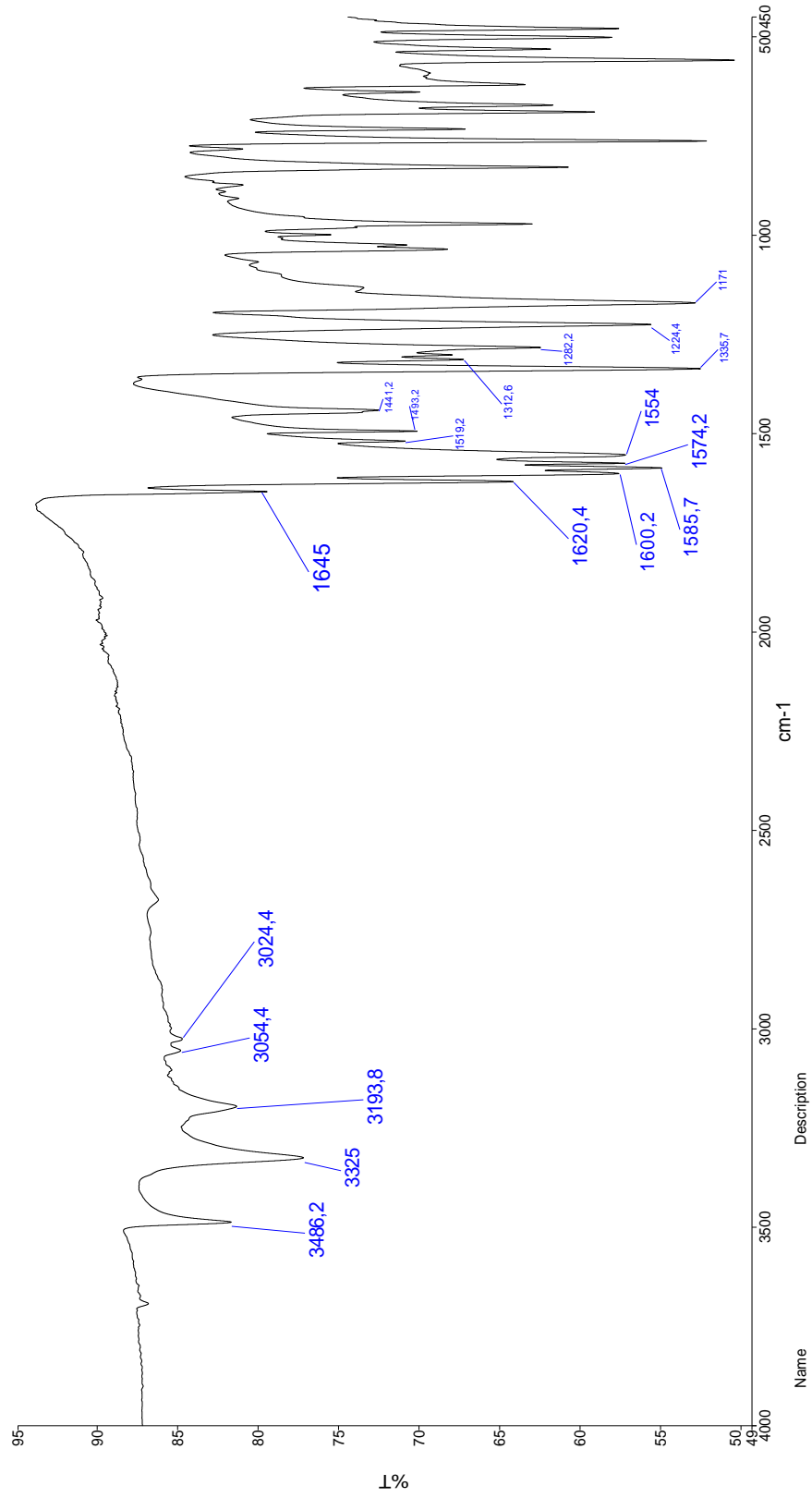
## EKLER

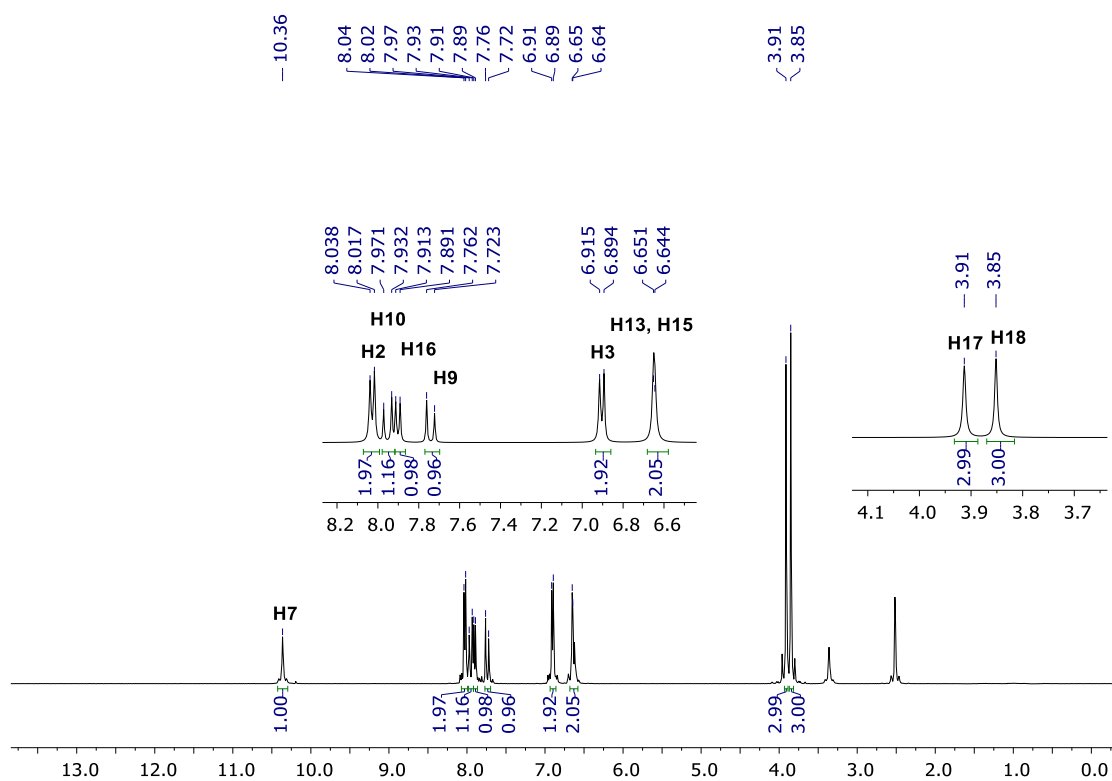
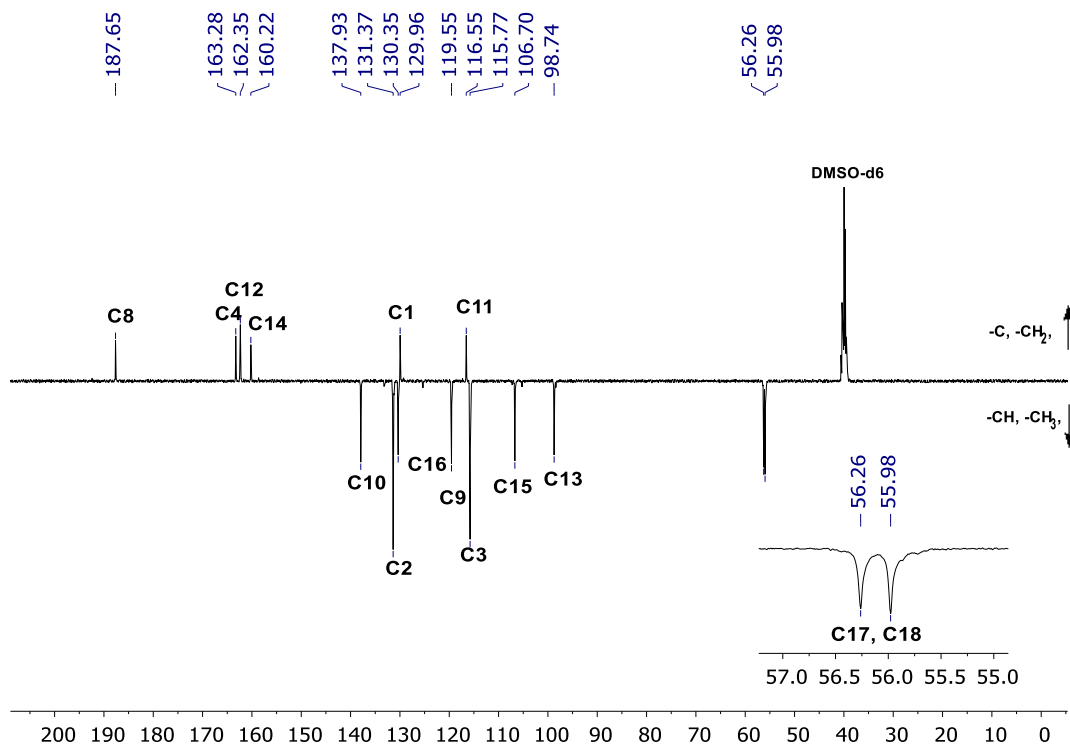
**Ek 1.** ACPK molekülüne ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )



**Ek 2.** ACPK molekülüne ait  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )



**Ek 3.** ACPK molekülü için alınan FTIR spektrumu

**Ek 4.** DMPHP molekülüne ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

**Ek 5.** DMPHP molekülüne ait  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)


**Ek 6.** DMPHP molekülü için alınan FTIR spektrumu