



T. C.  
NECMETTİN ERBAKAN  
ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**4-(2-((6-NİTRO-1H-BENZO[d]İMİDAZOL-2-İL)TİYO)ETİL)FENOL'ÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**LÜTFİYE AKIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEMMUZ-2021**

**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır.**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### 4-(2-((6-NİTRO-1*H*-BENZO[d]İMİDAZOL-2-İL)TİYO)ETİL)FENOL'ÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Lütfiye AKIN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

2021, 70 Sayfa

4-(2-((6-nitro-1*h*-benzo[d]imidazol-2-il)tiyo)etil)fenol'ün (NBİTEP) molekülü-nün sentezinin ve yapı aydınlatmasının yapıldığı, elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışma Yüksek Lisans Tez çalışması olarak sunulmuştur. Elektrokimyasal çalışmalarda camı karbon elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinin kullanıldığı çalışmada modifiye yüzeyin As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn metalleri için sensör elektrot olarak kullanılabilirliği kare dalga sıyrma voltametri tekniği ile incelenmiştir. BR tampon çözeltisi ortamında yapılan çalışmalar Hg metali için daha ayrıntılı incelenmiş ve NBİTEP modifiye camı karbon elektrot yüzeyinin bu metal için sensör elektrot olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Sensör elektrot, SWSV, NBİTEP, yüzey modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu

## ABSTRACT

MS Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 4-(2-((6-NITRO-1H-BENZO[d]IMIDAZOL-2-YL)THIO)ETHYL)PHENOL AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS

Lütfiye AKIN

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

Advisor: Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

2021, 70 Pages

This study, in which the synthesis and structure elucidation of the molecule of 4-(2-((6-nitro-1h-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)ethyl)phenol (NBITEP) and its electrochemical behaviors are examined, is considered as a Master's Thesis presented. Glassy carbon electrode was used as working electrode in electrochemical studies. In the study, in which cyclic voltammetry, linear scanning voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques were used in the modification and characterization processes, the usability of the modified surface as a sensor electrode for As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn metals was investigated with the square wave stripping voltammetry technique. Studies conducted in BR buffer solution environment have been examined in more detail for Hg metal and revealed that the NBITEP modified glassy carbon electrode surface can be used as a sensor electrode for this metal.

**Keywords:** Sensor electrode, SWSV, NBITEP, surface modification, surface characterization

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamda, her konuda desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar her konuda destek olan, yapacağım çalışmalar konusunda yönlendiren olan kıymetli hocam Prof. Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında kullandığım maddenin sentezi hususunda emeklerini ve paylaşımını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmamın deney kısmında sonuç kısmına kadar desteğini hiç bir zaman eksik etmeyen değerli arkadaşım Şeyma Korkmaz'a teşekkür ederim.

Emek ve sabır isteyen bu yolda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bu süreçte hep yanımda olan annem Ayşe Akın'a, babam Yakup Akın'a, nişanlım Metin Büyükyılmaz'a ve kardeşim Yiğit Akın'a çok teşekkür ederim...

Lütfiye AKIN  
KONYA-2021

## İçindekiler

ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	vi
ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimya.....	1
1.3. Elektrokimyasal Teknikler .....	2
1.3.1. Kulometri .....	4
1.3.2. Kondüktometri .....	4
1.3.3. Potansiyometri .....	4
1.3.4. Voltametri .....	5
1.3.5. Dönüşümlü Voltametri.....	6
1.3.5.1. Tersinir Reaksiyonlar .....	8
1.3.5.2. Tersinmez Reaksiyonlar.....	9
1.3.5.3. Elektrot Mekanizmasının CV ile İncelenmesi .....	11
1.3.5.3.1. CE Mekanizması .....	11
1.3.5.3.2. EC Mekanizması .....	12
1.3.5.3.3. ECE Mekanizması.....	13
1.3.6. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) .....	13
1.3.7. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) .....	14
1.3.8. Sıyırma Voltametrisi .....	15
1.4. Voltametrizde Kullanılan Referans Elektrotlar.....	16
1.4.1. Kalomel Referans Elektrot.....	16
1.4.2. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot.....	17
1.4.3. Ag/Ag <sup>+</sup> Referans Elektrot .....	18
1.5. Voltametrizde Kullanılan Karşıt/Yardımcı Elektrot .....	18
1.6. Voltametrizde Kullanılan Çalışma Elektrotlar.....	19
1.6.1. Civa Elektrot .....	20
1.6.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar.....	20
1.6.3. Karbon Pasta Elektrot .....	21

1.6.4. Camsı Karbon Elektrot.....	21
1.7. Modifiye Elektrotlar.....	23
1.8. Modifikasyon Metotları .....	24
1.8.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu .....	24
1.8.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu .....	24
1.8.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu .....	25
1.9. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	26
1.10.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri.....	27
1.10.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	28
1.10.2.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden Sentezi.....	28
1.10.2.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) Yönteminden Sentezi .....	29
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	31
3. MATERYAL VE METOT .....	38
3.1. DeneYlerde Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri .....	38
3.2. DeneYlerde Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar .....	38
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi.....	40
3.4. DeneYlerde Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu.....	41
3.5. Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	42
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	44
4.1. 4-(2-((6-nitro-1 <i>H</i> -benzo[d]imidazol-2-il)etil)fenol Molekülünün Sentezi .....	44
4.2. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları .....	45
4.3. NBITEP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi .....	51
4.4. Analitik Uygulamalar.....	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	66
6. KAYNAKLAR .....	66
ÖZGEÇMİŞ .....	71

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### SİMGELER

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 çözeltildeki 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

### **KISALTMALAR**

DPV	Diferansiyel puls voltametri
SWV	Kare dalga voltametri
SWSV	Kare dalga sıyrma 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
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
Hg	Civa
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

## ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Voltametrizde yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri	6
Şekil 1.2.	Dönüşümlü voltametrizde potansiyel-zaman ve potansiyel-akım voltamogramları	7
Şekil 1.3.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması	10
Şekil 1.4.	Dönüşümlü voltametrizde pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi	11
Şekil 1.5.	DPV’de Puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	14
Şekil 1.6.	Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram	14
Şekil 1.7.	Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu	15
Şekil 1.8.	Kalomel kristalinin şematik görünüm ve tipik bir kalomel elektrot	17
Şekil 1.9.	a) Bir gümüş/gümüş klorür elektrodun ve b) laboratuarda hazırlanabilen gümüş/gümüş klorür elektrodun şematik görünümü	18
Şekil 1.10.	Platin tel yardımcı elektrot	18
Şekil 1.11.	Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. ÇE: çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot	19
Şekil 1.12.	Civa damla elektrot çeşitleri; (a) civa damla elektrodu, (b) statik civa damla elektrodu, (c) asılı civa damla elektrodu	20
Şekil 1.13.	Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması	21
Şekil 1.14.	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	24
Şekil 1.15.	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	25
Şekil 1.16.	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	26
Şekil 1.17.	Azometin ve imin reaksiyonu	27
Şekil 1.18.	NO, N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları	28
Şekil 1.19.	Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı	29
Şekil 1.20.	Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı	29
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan cihazlar	38

Şekil 3.2.	Deneylerde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi	40
Şekil 3.3.	Çıplak GC yüzeyi için ferrosen testi 0/+0,7 V pot. aralığında ve 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, ferrosen yüzey testi, ΔE <sub>p</sub> değeri 82 mV	41
Şekil 3.4.	Çıplak GC yüzeyi için HCF (III) testi +0,5/-0,2 V pot. aralığında ve 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, HCF (III) yüzey testi, ΔE <sub>p</sub> değeri 89 mV	42
Şekil 4.1.	NBITEP molekülünün sentez mekanizması	45
Şekil 4.2.	NBITEP modifikasyon voltamogramı. 0.0 V ile +2.3 V potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 10 döngülü	46
Şekil 4.3.	GC elektrot yüzeyinde modifiye NBITEP molekülü CV tekniği kullanılarak 200 mV/-100 mV potansiyel aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında alınan indirgenme voltamogramı	47
Şekil 4.4.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyonu (b) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (c) sonrasında CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının ve çıplak GC yüzeyi (a) için alınan +100 mV/+800 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ferrosen* voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü	48
Şekil 4.5.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyonu (b) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (c) sonrasında CV kullanılarak alınan HCF(III)* voltamogramının ve çıplak GC yüzeyi için (a) alınan +700 mV/+100.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında HCF(III) voltamogramların çakıştırılmış görüntüsü	48
Şekil 4.6.	Çıplak GC, GC yüzeyine SN1 modifikasyonu ve GC/SN1 modifikasyon sonrası indirgenme işlemi sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü	49
Şekil 4.7.	Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri. (10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarında)	50
Şekil 4.8.	NBITEP'in LSV voltamogramından okunan pik akımları ve tarama hızları verileri kullanılarak çizilen I <sub>p</sub> -v <sup>1/2</sup> grafiği.	51
Şekil 4.9.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile çakıştırılmış görüntüleri	52
Şekil 4.10.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45,60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile çakıştırılmış görüntüleri	53

Şekil 4.11.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan ferrosen voltamogramlar ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	54
Şekil 4.12.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlar ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	55
Şekil 4.13.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan ferrosen voltamogramlar ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri	56
Şekil 4.14.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	57
Şekil 4.15.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	58
Şekil 4.16.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	59
Şekil 4.17.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	60
Şekil 4.18.	GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri	61
Şekil 4.19.	BR tamponunda (pH=5.00 As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, pH=9.00 Zn ) 1 mM metal çözeltileri ile alınmış SWSV voltamogramları	62
Şekil 4.20.	BR tamponunda (pH=5.00) 1 mM Hg metalinin saniye belirleme SWSV voltamogramı	63
Şekil 4.21.	PBS tamponunda(pH=7.00) 1mM Hg metalinin 360 saniyede ki SWSV voltamogramı	64
Şekil 4.22.	-0.2-+0.4 V aralığında $1.10^{-3}$ , $5.10^{-4}$ , $1.10^{-4}$ , $5.10^{-5}$ , $1.10^{-5}$ , $1.10^{-6}$ , sıralamasında PBS tamponunda (pH=7.00) 1mM Hg metalinin 360 saniyede ki konsantrasyon SWSV voltamogramı	65

Çizelge 1.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	3
Çizelge 1.2. Voltametrizde kullanılan elektrotların sınıflandırılması	22
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanması	43



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Elektrokimya

Elektrokimya, bir anot ve bir katot bulunan hücre sisteminde kimyasal dönüşümün indirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonları ile gerçekleşmesini inceleyen bilim dalıdır. İndirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonları elektron alışverişi esasına dayanmaktadır. Katot indirgenme, anot yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrotlardır.

Elektrokimyasal bir tepkimenin incelenmesi için, analizi yapılacak maddeyi içeren ve iletkenliği sağlayacak olan bir çözelti, maddenin kimyasal dönüşüme uğramış olduğu elektrot sistemi ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevrim sistemi olmalıdır (İpekçi, 2014).

Elektrokimyasal bir hücrede anot ve katot elektrotları farklı potansiyellere sahiptir. Anot ve katot elektrotları bir iletken ile güç kaynağına bağlanır. Devre kapandığı zaman güç kaynağı bir akım oluşturması ile anottan katot elektroda doğru elektron göçü başlar. Anot elektron vererek yükseltgenirken, katot elektron alarak indirgenir.

Elektrokimya birçok analizlerde kullanılmaktadır. Bunlar; redoks titrasyonları, piller, elementlerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının belirlenmesi, kimyasal reaksiyonların denge ve hız sabitleri, eser madde analizleri gibi birçok tayinlerde kullanılır. Elektroanalitik yöntemlerin günümüzde daha çok tercih ediliyor olmasında;

-hassas

-duyarlı

-seçici

-hızlı

-tekrarlanabilir

-düşük tayin sınırı

-ekonomik olması yer almaktadır.

## 1.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlarda Kütle Aktarım Çeşitleri

Elektrokimyasal hücrelerde, elektrot yüzeyine modifikasyon işlemi iyon veya moleküllerin transferi; konveksiyon (karıştırma), göç (migrasyon), difüzyon ile sağlanır.

**Konveksiyon (Karıştırma):** Çözeltinin karıştırılması ile gerçekleşen bir kütle aktarım çeşididir. Kütle aktarımı çözeltilerden elektroda ya da elektrottan çözeltilere olarak her iki şekilde de gerçekleşir. Konveksiyon, bazı yöntemlerde kütle aktarımının etkisi ile elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığının azalmasına etki edebilir. Bu etkinin oluşmaması için difüzyon akımının olduğu yöntemlerde çözelti karıştırılmaz (Yılmaz, 2012).

**Göç (Migrasyon):** Bir elektrik alanı etkisiyle iyonların hareket ettiği elektrostatik çekim gücüne dayalı kütle aktarım çeşitlerindedir. Bir iyonun hareket hızı, iyonun büyüklüğü ile ters, iyonun yükü ile doğru orantılıdır. İki elektrot arasında iyon transferi sonucunda elektrik akımı oluşuyorsa elektron verme isteği yüksek olan elektrottan düşük olan elektrota doğru bir elektron akışı oluşmaktadır. Elektrotların elektron verme istekleri arasındaki fark arttıkça iyonun göç hızı da o kadar artmaktadır (Mülazımoğlu, 2008).

**Difüzyon:** Konsantrasyon farkı bulunan bir çözeltilerde iyonların ve moleküllerin derişik bölgeden seyreltik bölgeye hareket ederler. Konsantrasyon farkı eşit oluncaya kadar bu hareket devam eder. Difüzyon ile kütle aktarım hızına etki eden unsurlar; konsantrasyon farkı, elektroaktif türün yapısı ile kullanılan çözücü olarak saptanmıştır (Mülazımoğlu, 2008).

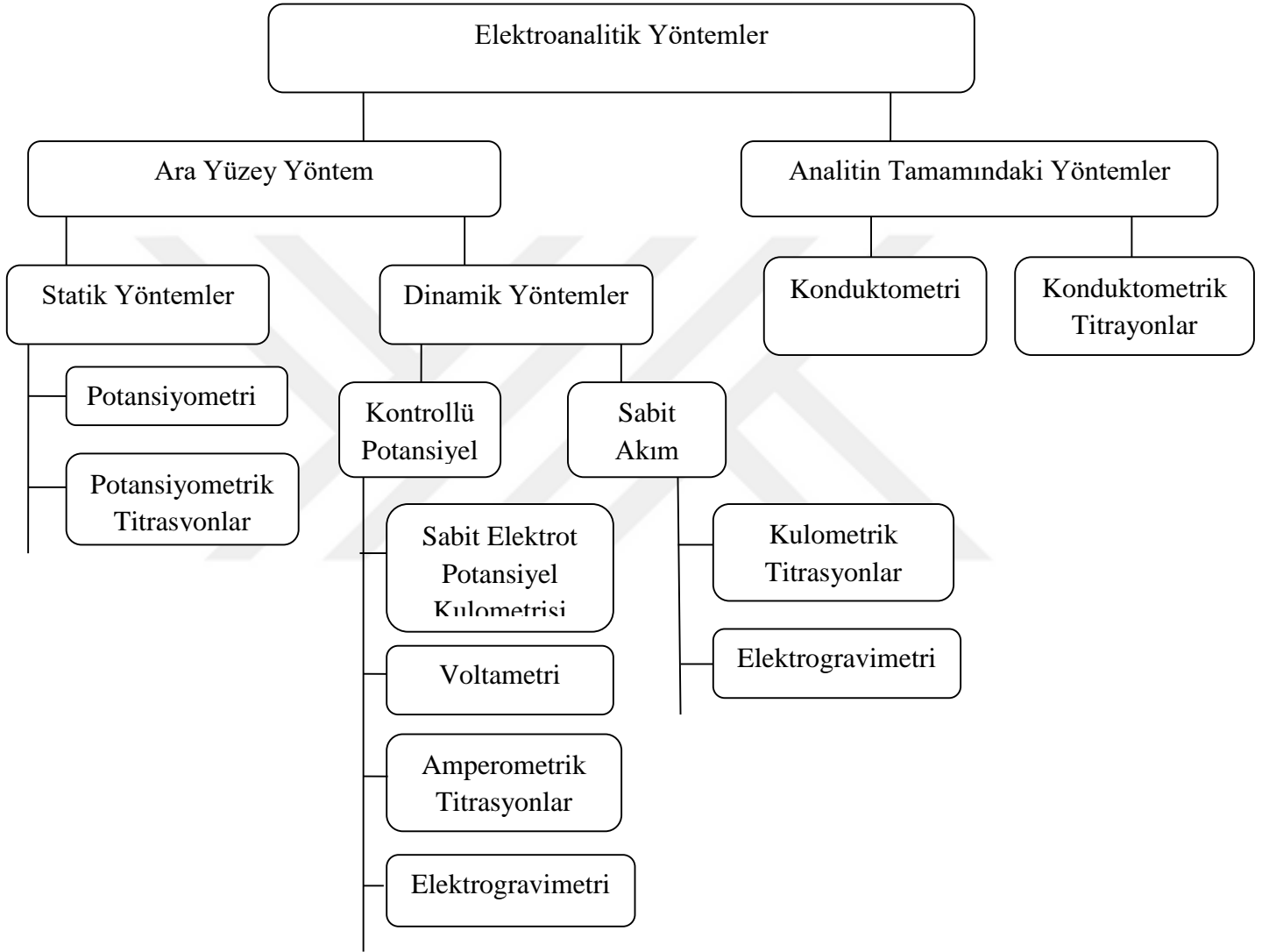
## 1.3. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, maddenin elektrik enerjisi ile reaksiyonu ile ortaya çıkan kimyasal dönüşüm ve fiziksel değişme sonucu kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesidir (Yağcı, 2011).

Birçok elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, zaman ve akım parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Elektrokimyasal tekniklerde,

elektrot-çözelti sistemine elektrik uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir.

Elektroanalitik yöntemlerin en yaygın ve kabul görmüş sınıflandırılması aşağıdaki çizelgede yer almaktadır.



Çizelge1.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Çizelgede görüldüğü gibi elektroanalitik teknikler genel olarak statik ve dinamik olmak üzere ayrılır. Statik yöntemlerde net akım sıfır dinamik yöntemlerde ise tespit edilebilen net akım vardır. Sistemin dinamik olması demek denge koşullarından uzaklaşması demektir. Çizelgede gösterilen tekniklerin birçoğunda

akım gözlenir ve çoğunlukla potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).

Çalışmamızda; voltametri yöntemi kullanıldığı için detaylı olarak ele alınmış olup; kulometri, kondüktometri ve potansiyometri tekniklerinden ise yüzeysel bahsedilmiştir.

### **1.3.1. Kulometri**

Elektrot yüzeyinde gerçekleşecek olan kimyasal tepkimenin elektrik yükü miktarı ile ölçüşmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemdeki tepkimeler Faraday Yasaları'na dayanır.

### **1.3.2. Kondüktometri**

Elektrik akımının, elektrolit çözeltilerde iletilmesi esasına dayanmaktadır. Elektrolit bir çözeltide akımın iletilmesi; anyonların anyona, katyonların katoda doğru hareketi ile gerçekleşir.

Sıcaklığın artması ile taneciklerin kinetik enerjileri de artmaktadır. Bundan dolayı çözeltilerin, erimiş tuzların ve katı yarı iletkenlerin sıcaklığını arttırdığımızda iletkenliği de artmış olmaktadır.

### **1.3.3. Potansiyometri**

Potansiyometri yöntemi, akım sistemden geçirilmeden elektrokimyasal hücrelerin potansiyellerinin ölçülmesi ile gerçekleşir. Titrimerik analizlerde potansiyometrik teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan araç-gereçler ucuz ve basittir. Ayrıca kullanılan cihazlara ise potansiyometre denir. Potansiyometre üç temel kısımdan oluşur:

- İndikatör (Çalışma) Elektrot
- Referans Elektrot
- Potansiyel ölçme cihazıdır.

### 1.3.4. Voltametri

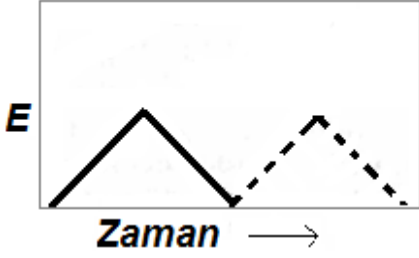
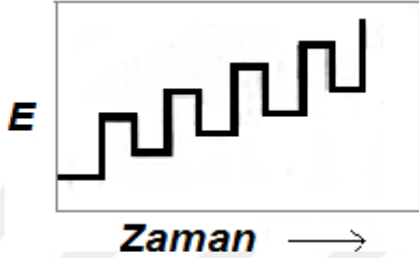
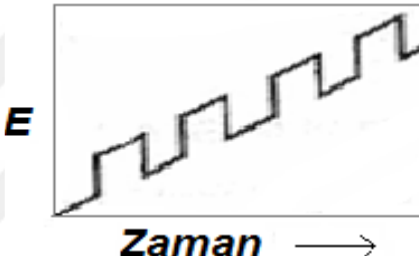
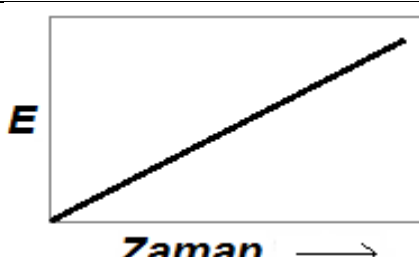
Dengede bulunan bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan bu dengeyi bozacak kendi potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanır. Buna karşılık sistem dengeye ulaşmaya çalışır ve elektrot tepkime oluşturur, böylece sistemden akım geçer. Voltametri, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım ilkesine dayanan bir yöntemdir. Voltametri, 1920'lerin başında Çek kimyacı J.Heyrovsky tarafından geliştirilen ve uygulanan palografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

Voltametri yönteminde çalışma elektrotu olarak, polarizasyonu arttırmak amacı ile yüzey alanı birkaç mm<sup>2</sup> olan mikroelektrotlar kullanılmaktadır.

Çalışmamızda, voltametri tekniğinin üç elektrotlu sistemi kullanılmıştır. Üç elektrotlu sistemde, çalışma, referans ve karşıt elektrotlar kullanılır. Bu sistemin çalışma prensibi çalışma elektrodu ve referans elektroda uygulanan potansiyelin zaman ile çalışma ve karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi esasına dayanmaktadır. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine ise **voltamogram** denir. Voltamogramlar, uygulanan voltametri tekniğine göre değişmektedir.

Voltametri yönteminde hücrede yer alan çalışma elektroduna farklı potansiyeller uygulanarak akım ölçülür. Uygulanan potansiyel fark-zaman fonksiyonuna **uyarma sinyali** adı verilir. Uyarma sinyallerine göre de farklı akımlar oluşmaktadır. Voltametri yönteminde en çok tercih edilen uyarma sinyalleri; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalgadır. Bu dört uyarma sinyaline ait dalga şekilleri aşağıdaki şekil 1.1'de gösterilmiştir (Skoog ve ark., 1998).

Voltametride tekniğinde kullanılan çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu bulunmaktadır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon, karbon pasta vb. elektrotları olarak örnek verilebilir.

İsim	Dalga Şekli
Üçgen	
Kare Dalga	
Diferansiyel Puls	
Doğrusal Taramalı	

Şekil 1.1. Voltametriye yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri

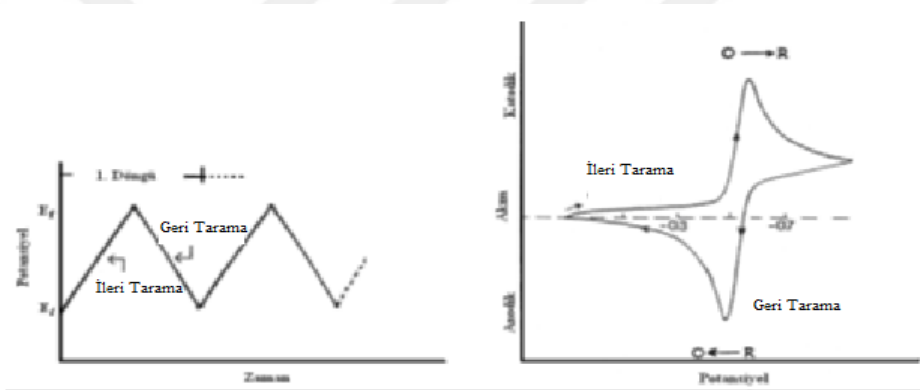
### 1.3.5. Dönüşümlü Voltametri

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemi olarak en çok tercih edilen dönüşümlü voltametri tekniği, elektrokimyasal açıdan aktif olan türlerin elektrodun yüzeyinde redoks tepkime mekanizmalarını incelemek için kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sistemin hangi potansiyellerde ve kaç

adımında indirgenip yükseltgendiğini, oluşan ürünlerin kararlılığını anlamak mümkündür (Mülazımoğlu, 2008).

Bu teknikte, çözelti içerisinde bulunan çalışma elektroduna potansiyel uygulandığı zaman ortaya çıkan akım-potansiyel eğrisine **dönüşümlü voltamogram** denir.

Dönüşümlü voltametri nitel amaçlı kullanımda daha çok tercih edilmektedir. Bu tercih sebebi ise adsorpsiyon ve kimyasal tepkimeler ile ilgili bilgileri daha hızlı bir şekilde sağlamasında kaynaklanmaktadır. Elektroanalitik çalışmalarda deneysel olarak uygulanan ilk adımdır. Dönüşümlü voltametricde potansiyel-zaman ile tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım voltamogramları şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Dönüşümlü voltametricde potansiyel-zaman ve potansiyel-akım voltamogramları

Dönüşümlü voltametricde çalışma elektroduna ilk olarak başlangıç potansiyelinden (E<sub>i</sub>), sınır potansiyeline (E<sub>f</sub>) kadar doğrusal artarak giden bir potansiyel taraması uygulanır. Daha sonra potansiyel taraması sınır potansiyelinden (E<sub>f</sub>) başlangıç potansiyeline (E<sub>i</sub>) geri çevrilir. İleri yönde (negatif potansiyel yönünde) potansiyel tarama uygulanırken madde indirgeni ise katodik pik (Ep<sub>k</sub>), geri yönde (pozitif potansiyel yönde) potansiyel tarama uygulanırken indirgenmiş olan maddenin tekrar yükseltgenmesi ile bir anodik pik (Ep<sub>a</sub>) gözlenebilir.

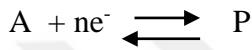
Tersinir olan bir elektrot reaksiyonu için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında 0,00592/n V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_k} = 0.0592/n \quad (1.1.)$$

İleri yöndeki potansiyel tarama esnasında oluşan ürün kararlı olduğunda anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Oluşan ürünün kararlı olmadığı durumda ise anodik pik akımı, katodik pik akımının değerinden daha küçük olur ve ürünün hızlı bir şekilde tüketildiği durumda anodik pik akımı tamamen kaybolur.

### 1.3.5.1. Tersinir Reaksiyonlar

Tersinir bir indirgenme elektrot tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Başlangıçta çözeltide yalnız A maddesi olduğunu ve elektron transferi dışında başka bir kimyasal tepkime gerçekleşmediğini kabul edersek iki durum söz konusudur. Potansiyel tarama hızı ya yavaştır ya da hızlıdır.

Potansiyel tarama hızı yavaş olduğu durumda i-E grafiği bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız olur. Potansiyel tarama hızı arttırıldığında i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve bu pik yüksekliğinin artması için potansiyel tarama hızının da artması gerekmektedir. Çalışma elektrodunun yüzeyinde bulunmayan reaktif konsantrasyonu sabit olan herhangi potansiyelde kararlılık durumu söz konusudur. Bu durumda da tarama hızı yavaştır.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna varabilecek kadar yüksek değildir. Bundan dolayı konsantrasyon profili doğru olmaz ve  $[A]/[P]$  ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilmediği için akım A'nın indirgeyebileceği potansiyele ulaştığında başlar.

Tersinir tepkimelerde CV'de ki pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile sağlanmaktadır. Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki verilmiştir.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.2.)$$

Eşitlikte yer alan :

$I_p$  : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>

D : Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

$v$  : Tarama hızı, V/s

$C_o$ :  $O_x$ 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

Tersinir tepkimelerin olması için bazı şartların sağlanması gerekir. Bu şartlar aşağıda sıralanmıştır.

1.  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$

2.  $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$

3.  $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$

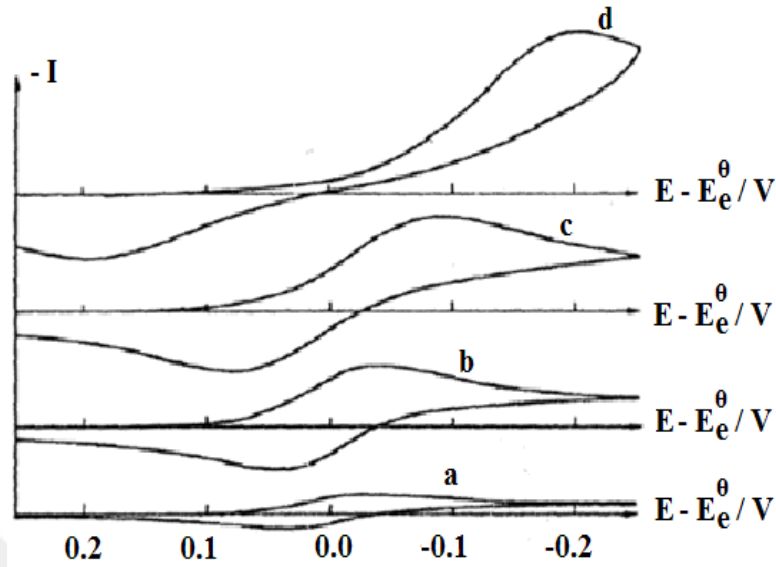
4.  $I_p \propto v^{1/2}$

5.  $E_p$ ,  $v$  den bağımsızdır.

6.  $E_p$ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$ 'dir.

### 1.3.5.2. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir reaksiyonlarda, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızında bütün potansiyellerde yüksektir. Ayrıca elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir. Tersinmez reaksiyonlarda ise elektron aktarım hızı yeterli derecede büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Tersinmez sistemlerde, potansiyel tarama hızı düşük olduğunda elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve tersinir reaksiyon gibi gözlenebilir. Potansiyel tarama hızı arttığında kütle aktarım hızı da artar ve elektron aktarım hızıyla aynı seviyede olur. Böylece potansiyel tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşmış olur (Şekil 1.3.).



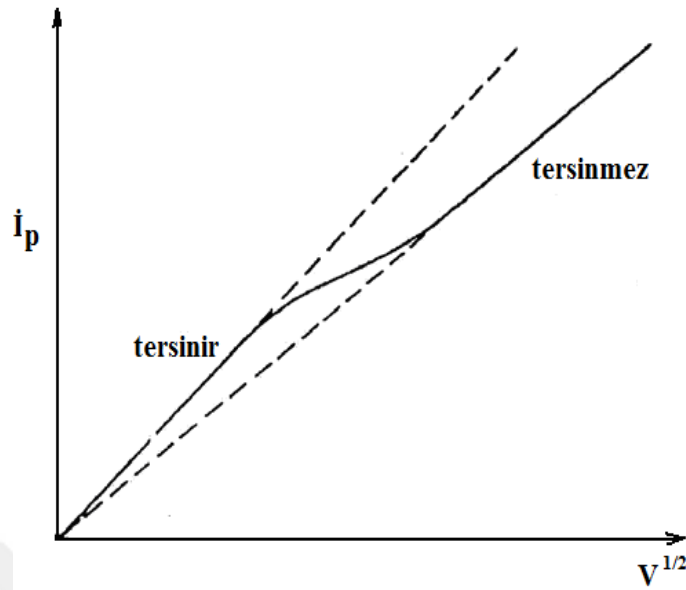
**Şekil 1. 3.** Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; **a)** 0,13 V/s, **b)** 1,3 V/s, **c)** 4 V/s, **d)** 13 V/s

Tersinmez tepkimeler için aşağıdaki şartlar oluşturulmalıdır.

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

Yarı tersinir tepkimelerde akım, difüzyon hızı ve elektron aktarım hızıyla birlikte kontrol edilir. Yarı tersinir reaksiyonlar için aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır.

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



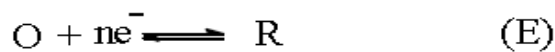
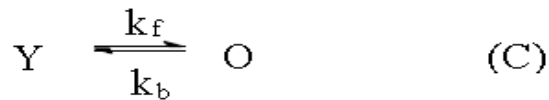
Şekil 1. 4. Dönüşümlü voltametri de pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi

### 1.3.5.3. Elektrot Mekanizmasının CV ile İncelenmesi

Dönüşümlü voltametri tekniğinde; CE, EC ve ECE kısaltmaları ile ifade edilen, elektron transferinde oluşan kimyasal reaksiyonların varlığı ve bu reaksiyonların gerçekleşme adımlarını açıklayan mekanizmalar mevcuttur (Kısaltmalarda kullanılan E; elektrot üzerinde tek elektron transferini, C; elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonu belirtmektedir.).

#### 1.3.5.3.1. CE Mekanizması

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda önce elektroaktif türün oluşumunu sağlayan bir kimyasal reaksiyon daha sonra elektron aktarım basamağının gerçekleştiği mekanizmalara **CE mekanizması** adı verilir.



Mekanizmada ilk basamak olan kimyasal reaksiyon basamağı (C) ve sonrasında meydana gelen elektron aktarım basamağı (E) tersinir olduğunda dönüşümlü voltametriye pik gözlenmez. Akım, sabit olmayan potansiyel ile birlikte belirli bir sınır değerine ulaşır.

CE mekanizmasındaki elektrot reaksiyonunun aşağıdaki şartları sağlaması gerekir.

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

### 1.3.5.3.2. EC Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektron aktarım basamağını (E) ve ardından kimyasal bir basamaktan oluşuyor ise EC mekanizması olarak adlandırılır.



Böyle bir mekanizmada E basamağının tamamen tersinmez olduğu durumda kimyasal basamağın voltamogramda hiçbir etkisi bulunmayacağı için kinetik verileri incelenemez. E basamağının tersinir olduğu durumlarda C basamağının hız sabiti büyük ise anodik pik yine gözlenemez. Fakat hız sabiti küçük ise anodik pik gözlenir (Mülazımoğlu, 2008).

EC mekanizmasının sağlaması gereken şartlar aşağıda verilmiştir.

1.  $|i_p^a / i_p^k| < 1$ 'dir. Bu değer  $v$  arttıkça 1'e yaklaşır.
2.  $i_p^k / v^{1/2}$  oranı  $v$ 'nin artmasıyla az da olsa azalır.
3.  $E_p^k$  tersinir durumdakine göre daha pozitifdir.
4.  $v$  artışı ile  $E_p^k$  negatif bölgeye doğru kayar ve reaksiyon birinci dereceden ise kinetik bölgede  $v$ 'nin 10 kat artması 30/n mV kaymaya, reaksiyon ikinci dereceden ise 19/n mV kaymaya sebep olur.

### 1.3.5.3.3. ECE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektrot aktarım basamağı sonrasında kimyasal reaksiyon ve onu takip eden elektrokimyasal reaksiyon içeren mekanizmalara ECE mekanizması denir.

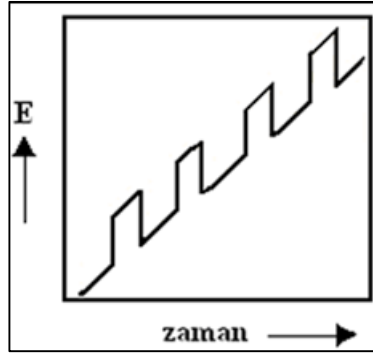


ECE mekanizmasının şartları aşağıdaki gibidir.

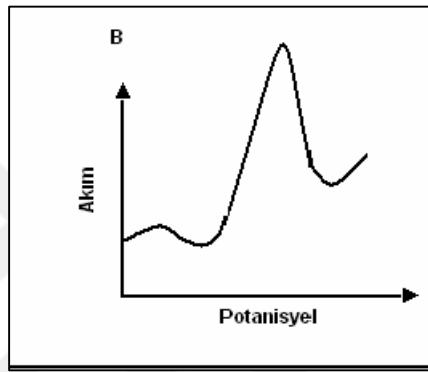
1.  $|i_p^k / v^{1/2}|$  oranı tarama hızıyla değişkenlik gösterir ve  $|i_p^k / v^{1/2}|_{(düşük v)} > |i_p^k / v^{1/2}|_{(yüksek v)}$  olur.
2.  $i_p^a / i_p^k$  oranı tarama hızı ile doğru orantılıdır ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır (Mülazımoğlu, 2008).

### 1.3.6. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri, tayin sınırlarının  $10^{-8}M$ 'a kadar düşürüldüğü eser miktardaki maddelerin analizinde kullanılan bir voltametrik yöntemdir. Bu voltametriye tayin sınırının  $10^{-8}M$  olmasının iki sebebi vardır. Birincisi faradayik akımın artması, ikincisi faradayik olmayan akımın azalmasıdır. DPV'de doğrusal artan potansiyelde pulslar uygulanır.(Şekil 1.5.). Bu voltametriye akım iki kez ölçülür. İlk ölçülen akım, puls uygulanmadan hemen önce ikinci ölçülen akım ise puls bitmesine yakın yapılır. Bu ölçülen iki akım arasındaki fark ile uygulanan potansiyel grafiğe geçirilerek diferansiyel puls voltamogramı elde edilir.(Şekil 1.6.). Voltamogramdaki pik akımı analit konsantrasyonu da doğru orantılı bir şekilde artar.



Şekil 1.5. DPV'de Puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

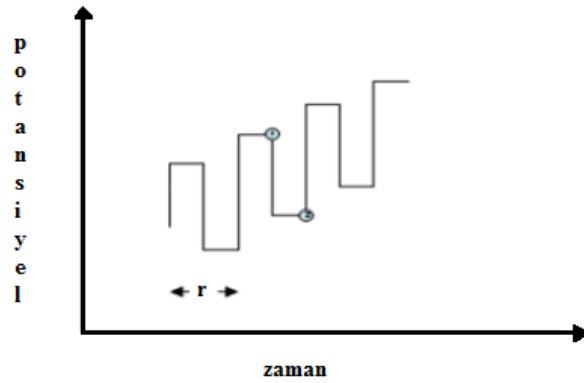


Şekil 1.6. Diferansiyel puls voltametrisine ait bir voltamogram

### 1.3.7. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi, yüksek duyarlılığı ve 10 ms'den daha kısa bir sürede voltamogram elde edilmesinden dolayı diğer yöntemlere göre daha çok alanda kullanılır. SWV  $10^{-14}$ - $10^{-15}$  M kadar düşük konsantrasyonlarda tayin yapabilme imkanı verir. Analiz sonucunda elde edilen voltamogram simetrik ve doğrusal artan kare dalgalar şeklindedir (Şekil 1.7.). Tersinir bir reaksiyonda kare dalga, katodik ve anodik bölgedeki iki noktaya ait olan akımların farkı ile uygulanan potansiyel grafiğe geçirilerek voltamogram elde edilir.

Kare dalga voltametrisinde analiz sonuçlarına hızlı bir şekilde ulaşıldığı için yapılan analiz sayısını arttırdıkça elde edilen sonuçların kesinliğini de arttırmak mümkündür.



Şekil 1. 7. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu

### 1.3.8. Sıyırma Voltametri

Sıyırma voltametri, eser miktardaki maddelerin tayini için sıkça tercih edilmektedir. Elektroanalikte yer alan metotlar içerisinde en duyarlıdır. Bu metotta öncelikle analit karıştırılan bir çözeltide elektrot yüzeyinde biriktirilir. Biriktirme süresi sonunda elektroliz ve karıştırma olayı durdurulur. Daha önceden tespit edilmiş tayin tekniği ile analit elektrot yüzeyinden sıyırılırken yani çözülürken analiz edilir. İki aşamada gerçekleştirilen bu metotta; birinci basamak, analizi yapılacak olan madde ilk olarak çalışma elektrodu üzerine deriştilir. Bu işleme önderişirme yada biriktirme adı verilir. Bu basamakta potansiyel değeriindeki çözelti ile önceden belirlenen süre ile gerçekleştirilir. İkinci basamakta ise, elektrodun yüzeyinde biriktirilmiş olan analit belirli bir potansiyel kullanılarak yüzeyden sıyırılır. Bu basamakta kare dalga, diferansiyel puls gibi voltametrik yöntemler kullanılabilir. Biriktirme ve sıyırma aşamasındaki potansiyelin tarama yönüne göre anodik sıyırma voltametri ve katodik sıyırma voltametri olarak adlandırılır.

Anodik sıyırma voltametrisinde, potansiyel anodik ilerlerken metal iyonları elektrot yüzeyinde indirgenerek biriktirme basamağı oluşur daha sonra iyonların yükseltgenmesi ile sıyırma basamağı gerçekleşir. Anodik sıyırmada çalışma elektrodu biriktirme basamağında katot, sıyırma basamağında anot olarak davranır.

Katodik sıyırma voltametri, molekül ve anyonların tayininde kullanılır. Buradaki biriktirme basamağında ise elektrot yüzeyinde madde yükseltgenir iken

sıyırma basamağında ise indirgenir. Katodik sıyırmada çalışma elektrodu biriktirme basamağında anot, sıyırma basamağında katot olarak davranır.

#### 1.4. Voltametrیده Kullanılan Referans Elektrotlar

Analiz esnasında potansiyeli değişmeyen ve çözelti bileşiminden etkilenmeyen elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. Referans elektrotlara, potansiyeli ortamdaki reaksiyona bağlı olmadığı için standart elektrot da denir. İdeal bir referans elektrotun aşağıdaki özelliklere uyması gerekir.

- Tersinir özellikte davranmalı ve Nernst eşitliğine uymalıdır.
- Analizi yapılan maddelere karşı inert davranmalıdır.
- Potansiyeli değişmemeli sabit kalmalıdır.
- Küçük bir akım uygulandığında hemen eski potansiyeline dönmelidir.
- Sıcaklığa karşı küçük değişim göstermelidir.
- Kolay hazırlanabilir olmalıdır.

##### 1.4.1. Kalomel Referans Elektrot

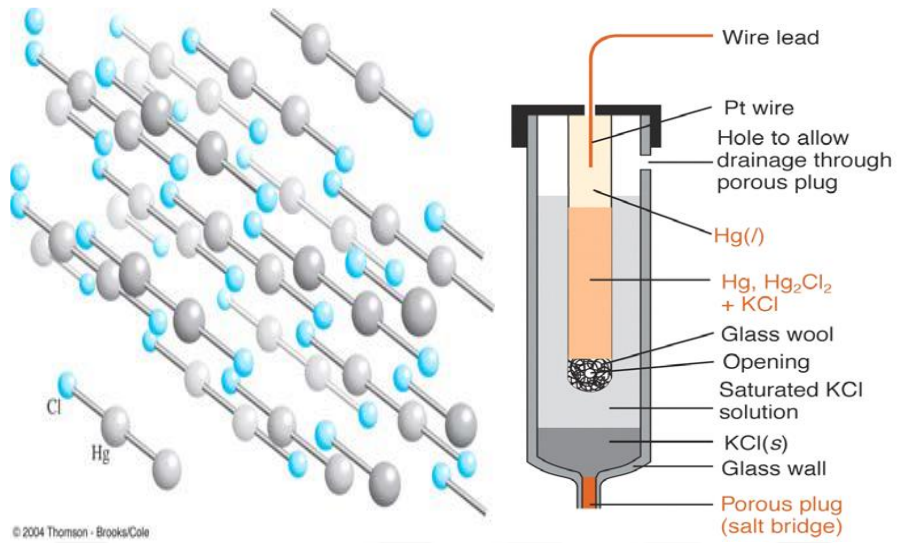
Yapısı doygun civa (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan ve belirli bir konsantrasyondaki potasyum klorürden (KCl) oluşmaktadır. Bu elektrodun hazırlanışı kolay olduğu için tercih edilme sebebidir.

Doygun kalomel referans elektrottaki doygun kelimesi potasyum klorürün (KCl) derişimini ifade etmektedir.

Doygun kalomel referans elektrot, büyük bir sıcaklık katsayısına sahip olduğu için her sistem için uygun değildir.

Doygun kalomel referans elektrotta aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir ve reaksiyonun potansiyeli ortamda ki klor iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.





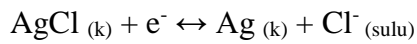
Şekil 1. 1. Kalomel kristalinin şematik görünüm ve tipik bir kalomel elektrot

Bu şeklin üzerini Türkçe yap, sol alttaki ifadeyi sil.

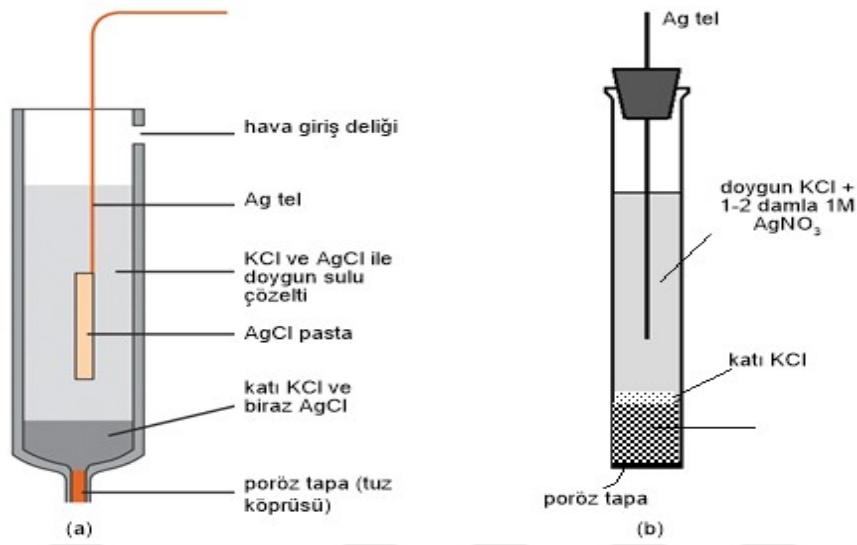
#### 1.4.2. Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrot, gümüş (Ag) bir telin gümüş klorür (AgCl) ile kaplanarak belli bir konsantrasyondaki klorür (Cl<sup>-</sup>) çözeltisine daldırılmasıyla oluşur.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotta aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Sulu ortam referans elektrotu olarak kullanılan gümüş-gümüş klorür referans elektrotu oldukça sık tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ( 275 °C'ye kadar ) kullanılabilir olması ise gümüş-gümüş klorür referans elektrotun avantajlarından biridir.



Şekil 1.9. (a) Bir gümüş/gümüş klorür elektrotun ve (b) laboratuvarında hazırlanabilen gümüş/gümüş klorür elektrotun şematik görünümü (Kır., 2017).

### 1.4.3. Ag/Ag<sup>+</sup> Referans Elektrot

Susuz ortam çalışmalarında kullanılan bu elektrot, gümüş-gümüş klorür referans elektrottaki iyon yerine AgNO<sub>3</sub> eklenerek oluşturulur.

### 1.5. Voltametricde Kullanılan Karşıt/Yardımcı Elektrot

Karşıt elektrot, referans ve çalışma elektrotları arasına uygulanan potansiyelin sabit kalmasını sağlar. Bu elektrot için platin tel gibi inert iletkenler kullanılır. Karşı elektrodun kullanım amacı, akımın homojen bir şekilde hücre içinde dağılmasıdır.



Şekil 1. 10. Platin tel yardımcı elektrot

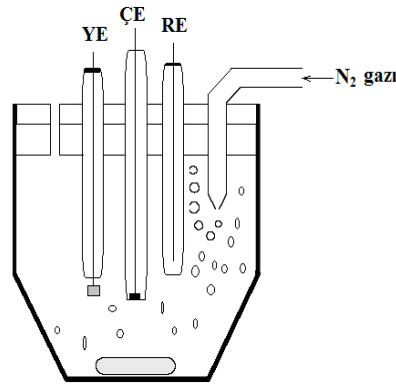
## 1.6. Voltametricde Kullanılan Çalışma Elektrotlar

Voltametri tekniğinin başarılı olabilmesi çalışma elektrodunun özelliklerinin iyi olmasına bağlıdır. Bu özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Sinyal/gürültü oranı
- Çalışma potansiyel aralığı
- Elektriksel iletkenlik
- Tekrar oluşturulabilen yüzey
- Kolay bulunabilirlik
- Ucuz olması

Çalışma elektrodu, tepkimenin gerçekleştiği elektrottur. Altın, platin, gümüş, camsi karbon, karbon pasta en sık kullanılan çalışma elektrotlarından. Çalışma elektrodu olarak yüzey olanı küçük olan mikroelektrotlar da kullanılır. Bu mikroelektrotların kullanılmasındaki avantaj, yüzey alanları çok küçük olduğundan dolayı eser miktardaki maddeler bile reaksiyona girebilmektedir.

Çalışma, referans ve karşıt (yardımcı) elektrodun birbirlerine göre konumları oldukça önemlidir. Bu üç elektrot ve oksijen gidermek için kullanılan azot girişi sistemi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

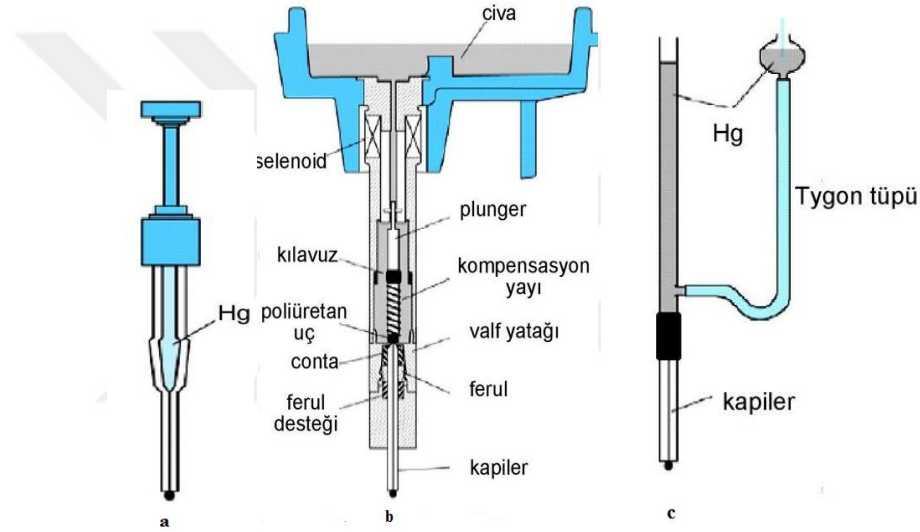


**Şekil 1. 11.** Voltametric ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. CE: çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot (Yenigül ve ark., 2010).

### 1.6.1. Civa Elektrot

Civa elektrot voltametricde oldukça tercih edilen bir çalışma elektrodudur. Bunun sebebi analiz için geniş bir çalışma aralığı sağlayabilmesidir. Civa elektrodun dezavantajı ise bazı maddelerin yüzeye kolayca adsorbe olmasıdır.

Civa elektrotların farklı özelliklerde çeşitleri vardır. Bunlar; asılı, damlayan ve civa film elektrottur. Deneyin şartları, kullanılan madde ve teknik hangi civa elektrodun kullanılması gerektiğinin belirler.



Şekil 1. 12. Civa damla elektrot çeşitleri; (a) civa damla elektrodu, (b) statik civa damla elektrodu, (c) asılı civa damla elektrodu

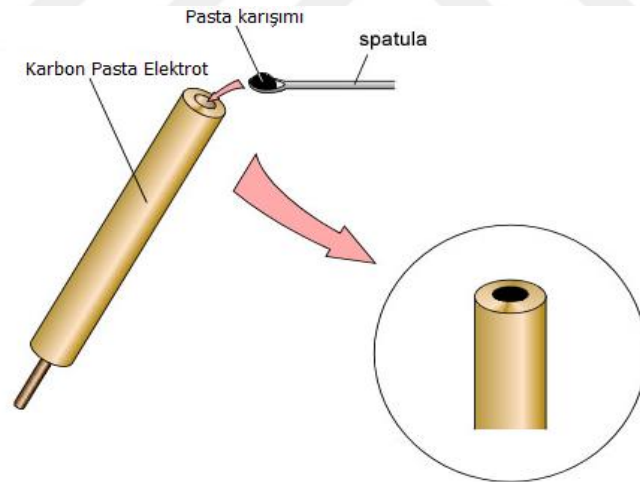
### 1.6.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar

En çok tercih edilen soy metaller Au ve Pt'dir. Tercih edilme sebepleri ise; atmosferde uzun süre oksitlenmemeleri, çok yüksek saflıkta hazırlanmaları, istenilen geometride bulabilme, kolay işlenebilir olmasıdır. Analizin içeriğine göre çalışmalarda farklı metallerde tercih edilebilir.

### 1.6.3. Karbon Pasta Elektrot

Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda dağılmasını engellemek veya herhangi bir çözünme olmaması için değişik organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranda karıştırılması sonucu elde edilir. Karbon pasta elektrotların, içeriği hazırlanırken genellikle organik bağlayıcı olarak mineral yağ gibi maddeler kullanılmaktadır. Oluşturulan pastanın kaynağı ise grafit tozudur. Karbon pasta elektrodun içeriğini oluşturan diğer bileşen ise modifiye edici materyaldir. Karbon pasta elektrodun yapımı kolay, geniş potansiyel aralığına sahip olması, ucuz ve inert özellikte olmasından dolayı son yıllarda yaygın olarak tercih edilmektedir.

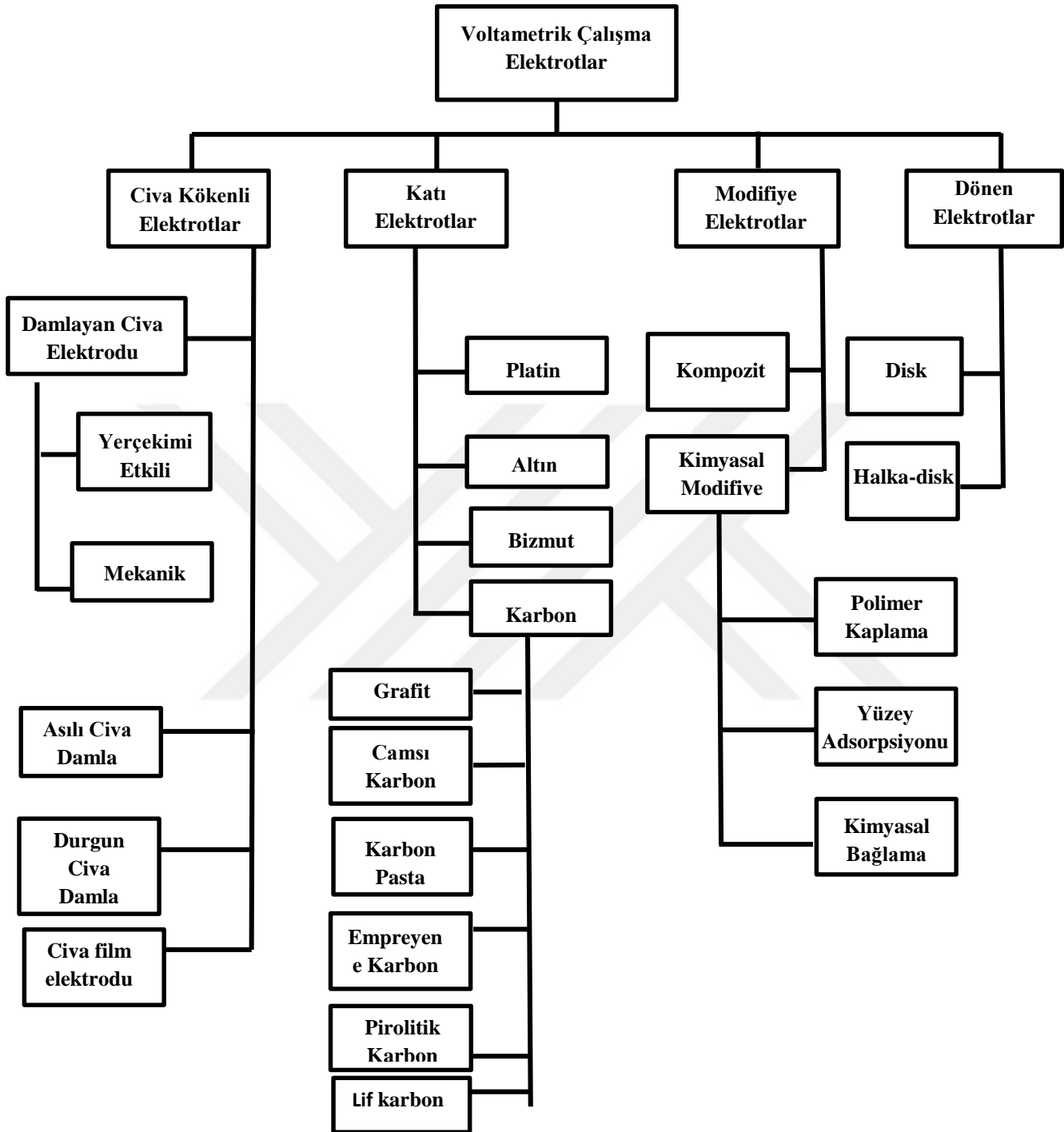
Tipi bir karbon pasta elektrodun bileşimi, % 2-15 modifiye edici, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991). Hazırlanmış olan karbon pasta karışımının elektrota doldurulması şekil 1.12’te görülmektedir.



Şekil 1. 13. Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektrota doldurması

### 1.6.4. Camsı Karbon Elektrot

Grafit tozu partiküllerinin, yapıştırıcı madde ile inert malzemeden yapılmış elektrot gövdesi içerisine sıkıştırılarak elde edilir. Bu elektrot hava ya da su geçirmez. Camsı karbon elektrot kolayca okside olduğu için modifikasyon işlemi yapılmadan önce temizlenmelidir.



Çizelge 1. 2. Voltametri de kullanılan elektrotların sınıflandırılması (Tural ve ark., 2003).

## 1.7. Modifiye Elektrotlar

Elektrokimyada katı elektrotların son yıllarda önem kazanmaktadır. Sebebi ise modifiye edilebilme özelliğine sahip olmalarıdır. Elektrotların yüzeyi modifiye işlemi ile elektroaktif hale getirilir. Kimyasal maddeler, elektrot yüzeyine kendiliğinden veya dışarıdan uygulanan bir etki ile tutunur. Dolayısı ile elektrot yüzeyinde bulunan elektronların aktarım hızları değişkenlik gösterebilir. Elektrotların modifiye edilmesi ile elektrokimyasal davranışları değişirken, elektrodun iç kısmında ise herhangi bir değişim gözlenmez. Modifiye elektrotlar, elektroanaliz, elektrosentez, enerji dönüşümü gibi birçok alanda tercih edilmektedir.

İletken özelliği olan maddeler, elektrokimyasal yöntemlerle modifiye edilmektedir. Karbon, metal ve yarı iletken bir madde olmasından dolayı substrat madde olarak kullanılmaktadır. Substrat olan madde aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir.

- İletken madde olmalıdır.
- Çözeltideki kimyasal etkiler ile korozyona karşı direnç göstermelidir.
- Karalılık bir yapıya sahip olmalıdır. Analizde kullanıldığı zaman boyunca elektrot yüzeyi değişmemelidir.
- Substrat yüzeyinin kovalent bağ ile bir madde bağlanması olasılığına karşılık bağlanma reaksiyonuna uygun olmalıdır.

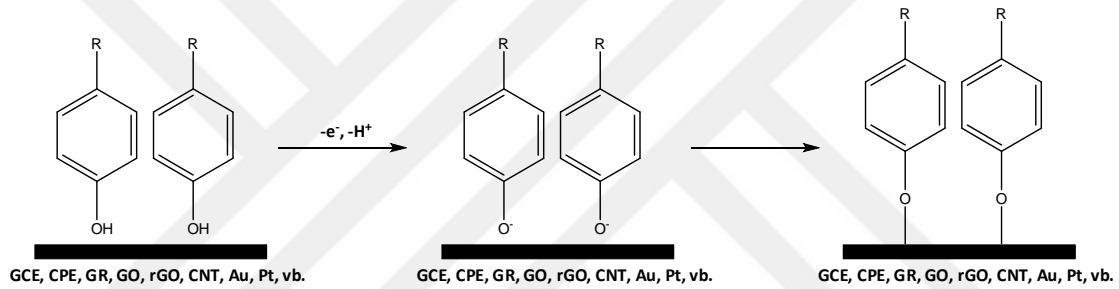
Karalılık yapıda olan Pt ve Au modifikasyon işlemlerinde oldukça sık kullanılır. Modifikasyon işlemi öncesinde metaller, alümina tozu veya elmas ile parlatılır. Bu işlemden sonra elektrot su veya nitrik asit ile temizlenir. En son basamak olarak da sonikasyon işlemi yapılarak elektrot yüzeyinde kalan parçacıklar uzaklaştırılır.

Elektrot materyali olarak karbonun birçok çeşidi kullanılmaktadır. En çok tercih edilenler, tek kristalli grafit, toz haline getirilmiş grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur (İsbir, 2007; Özdemir, 2006).

## 1.8. Modifikasyon Metotları

### 1.8.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

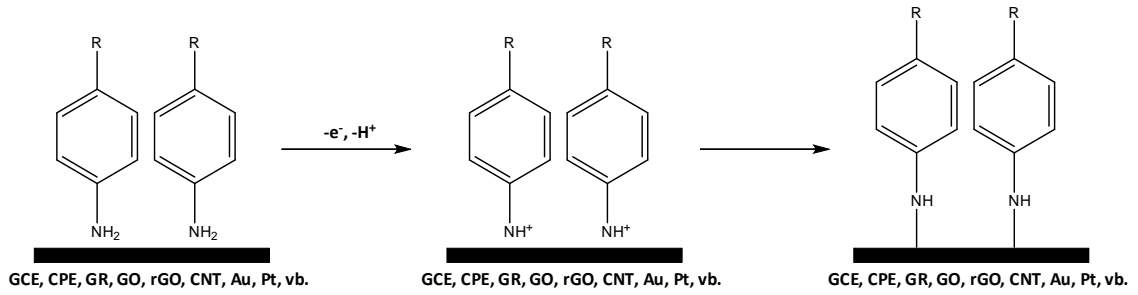
Molekülün yapısında bulunan hidroksil (-OH) grubunun genellikle katı elektrotlar kullanılmasıyla dönüşümlü voltametri metodu uygulanarak şekil 1.14’de ki gibi bir yüzey elde edilmektedir. Modifiye edilen elektrodun tekrar kullanılması için uygulanan temizlik adımı sırasıyla; elektrot alümina tozu ile zımparalanır, zımparalanan elektroda asetonitril ve su ile sonikasyon işlemi uygulanarak tekrar modifikasyona hazır hale getirilir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu genellikle sulu ortam da gerçekleştirilir.



Şekil 1.14. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

### 1.8.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

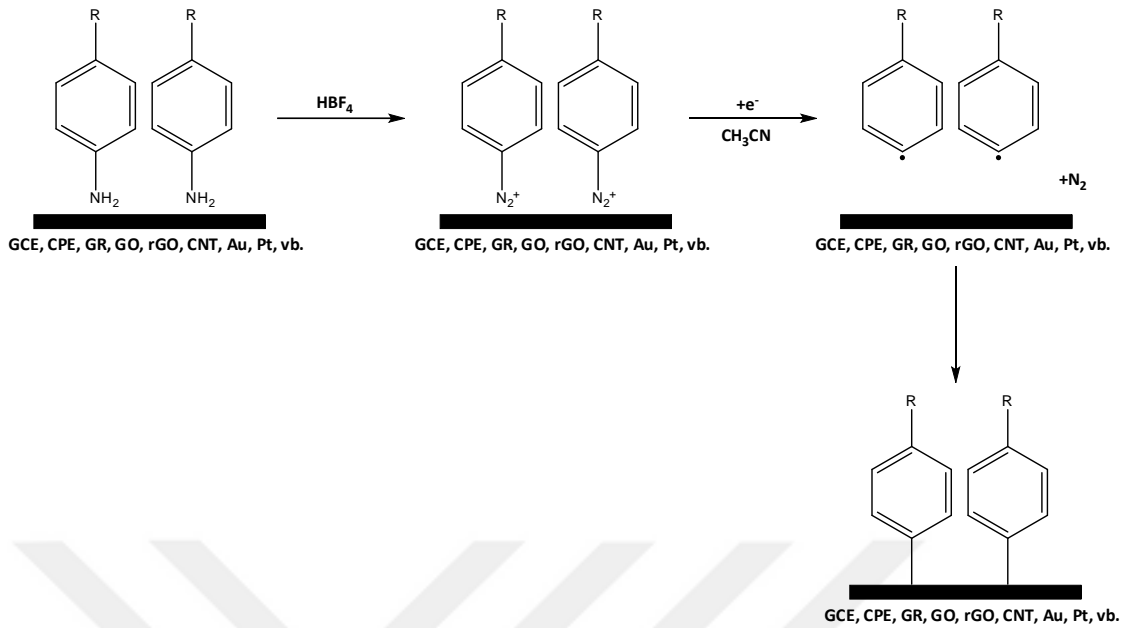
Amin oksidasyonu modifikasyonu, moleküle bağlı amin grubu varlığında sulu ortamda katı bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri metodu uygulanarak şekil 1.15’de ki gibi bir yüzey elde edilir. Dönüşümlü voltametri metodu ile pozitif yönde tarama sunucundaki modifikasyon voltamogramında amin bileşiğinin elektrodun yüzeyine tutunma piki oldukça belirgindir. Bu modifikasyon metodu ile molekül elektrot yüzeyine ilk döngüde bağlanır ve sonraki döngülerde pik gözlenmez. Fakat pik oluşumu gözlenmezse bile döngü sayısı arttırılarak elektrodun yüzeyinde moleküler çoklu halinde bağlanmış olabilir. Amin oksidasyonu ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi kararlı bir yapıya sahip olmadıkları için kısa süre içerisinde kullanılması gerekmektedir. Bu yöntem kullanılarak modifiye edilmiş bir elektrodun temizliği ise alkol oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot temizliği ile aynıdır.



**Şekil 1.15.** Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

### 1.8.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda amin yapıları moleküllerin diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum sentezi esnasında sıcaklığın  $0^{\circ}\text{C}$ 'i geçmemesi gerekir. Sıcaklıktan dolayı ekzotermik çıkış maddesi olan, tetrafloroborik asitte ( $\text{HBF}_4$ ) çözünür ve diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu oluşturulmuş olur. Susuz ortamda dönüşümlü voltametri metodu kullanılarak sentezlenen diazonyum tuzu çalışma elektroduna modifiye edilir ve şekil.1.16'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Mülazımoğlu İ.E., 2008, Pinson ve Podvorica, 2005). Modifikasyon işlemi genellikle çok döngülü yapılıdır. Bunu sebebi ise ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir. Modifiye edilen elektrodun temizliği ise alkol oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot temizliği ile aynıdır.



Şekil 1.16. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

## 1.9. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

EIS tekniği, modifikasyon metotları kullanılarak elektroda bağlanmış olan moleküllerin elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiğinin yorumlanabilen yüzey karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemin avantajı ise, elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir. Voltametrik tekniklerin bazıları sisteme bir sinyal gönderme ve bu cevabın ölçülmesine dayanır. Bu da gönderilmiş olan sinyalin etkisiyle sistemin denge durumu bozulur. Fakat EIS’de sisteme gönderilen düşük genlikli alternatif akım (AC) potansiyeli sistemin denge durumunu bozmaz. Frekans ölçümlerinin yorumlanması esasına dayanan elektrokimyasal impedans ölçümleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almaktadır.

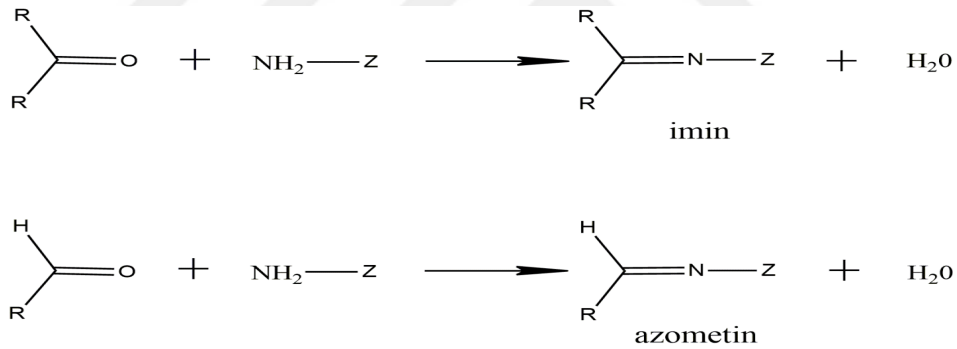
## 1.10. Schiff Bazları (İminler)

Yapısında karbon–azot çift bağı(C=N) içeren bileşiklere Schiff bazı denir. Schiff bazları, koordinasyon bileşikleri bir metal iyonunun ya da atomuyla bir ve birden fazla ligand ile oluşturmuş olduğu bileşiklerdir (Miessler, 2002). Schiff bazları, RCH=NR' formülüne sahiptir. Formülde yer alan R ve R' grubu; aril veya alkil sübstütientleridir.

### 1.10.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

Schiff bazları, keton ile aldehitlerin primer amin ile tepkime sonucu oluşan kondenzasyon ürünüdür (Schiff, 1869). Kondenzasyon sonucunda oluşan bu ürün karbon-azot çift bağına imin ya da azometin bağı denilmektedir. Azometin bağı, karbonil bağı aldehit ise karbonil grubu keton olduğunda ise imin bağı oluşmaktadır.

Aldehitler, primer amin ile kolay bir reaksiyon oluştururken ketonların reaksiyonunun gerçekleşmesi için bazı faktörlere dikkat edilmelidir. Bunlar, katalizör seçimi, pH aralığı, uygun sıcaklık gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Schiff bazı elde edilirken kullanılan amin kararlılığı etkilemektedir. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan schiff bazı, alifatik aminler ile aldehitlerden oluşan schiff bazlarından daha kararlıdır. İmin ve azometinin oluşum reaksiyonu şöyledir;



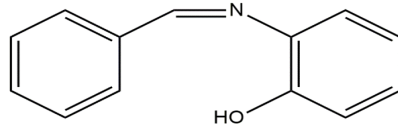
(R: Alkil ya da aril, Z: Alkil, aril, hidroksil haricindeki moleküller)

Şekil 1.17. Azometin ve imin reaksiyonu

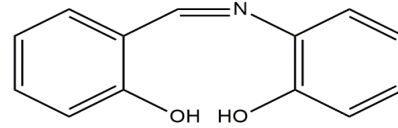
- Schiff bazı genel olarak suda çözünmeyen katı bileşiktir. Schiff bazlarının kararlı yapılarında yer alan R'ler ve Z'nin elektron çekici olmalarına ve rezonans yapıya sahip gruplara bağlıdır.

- Schiff bazlarının erime noktaları ve çözünürlükleri süstitüentlere bağlıdır.

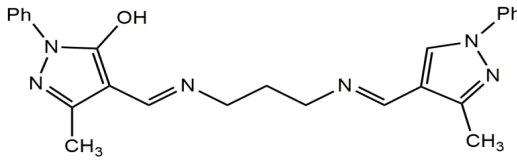
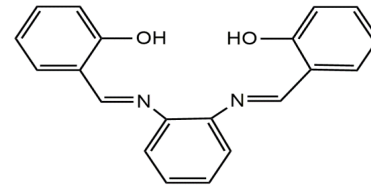
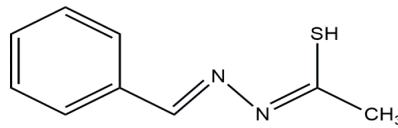
- Schiff bazlarının yapısında N, S ve O bulunan atomlar vasıtası farklı kompleks yapılar oluştururlar. Schiff bazında bulunan N, S ve O bulunan atomlarının cinsi ve miktarı kompleks yapısının çeşitliliğini etkilemektedir. Buna örnek olarak bazı schiff bazları Şekil 1.18'de verilmiştir (Demir Mülazımoğlu, 2009; Cozzi, 2004;).



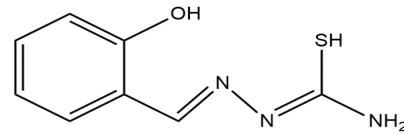
ON tipi ligand



ONO tipi ligand

N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tipi ligandN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tipi ligand

NS tipi ligand



ONS tipi ligand

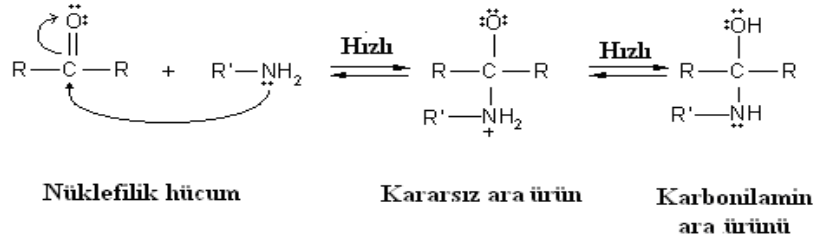
**Şekil 1.18.** NO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları

## 1.10.2. Schiff Bazlarının Sentezi

### 1.10.2.1. Karbonil Bileşikleri ve Primer Aminlerden Sentezi

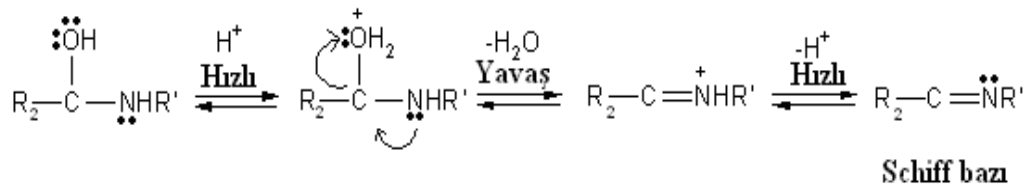
Schiff bazları, primer amin grubun oluşan bileşiklere aromatik ya da alifatik aldehit bileşiklerin asit katalizörlüğünde katılması ve sonrasında reaksiyondan su ayrılması ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonda katalizör olarak asit kullanılması imin oluşumunun pH faktörüne bağlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Sciff bazlarının, primer aminlerin karbonil bileşikleri reaksiyonundan sentezlenme mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, nükleofilik aminin kısmi pozitif yüklü olan karbonil karbonuna bağlanması, daha sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması sonucunda gerçekleşmektedir.



Şekil 1.19. Schiff bazı sentezinin birinci basamağı

İkinci basamakta ise  $-OH$  grubunun protonlanması ve sonra reaksiyondan su ayrılması gerçekleşmektedir.



Şekil 1.20. Schiff bazı sentezinin ikinci basamağı

### 1.10.2.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) Yönteminden Sentezi

1-RCHNHR" tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşmasıyla schiff bazı oluşur. Bu reaksiyonda oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetonadaki çözeltisi kullanılır. Asidik ortamda schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde bu yöntem kullanılır.

Aromatik aldehitlerin uygun bir çözücüyle düşük sıcaklıkta amin ile reaksiyona girmesi sonucu schiff bazı oluşmaktadır.

Ketonlardan schiff bazı sentezlemek için, aromatik keton reaksiyonda kullanılacak ise yüksek sıcaklık, reaksiyon süresinin uzun olması ve katalizör kullanılması gibi faktörler gerekmektedir. Bu tür reaksiyonlarda asidik katalizörler kullanılır.

### 1.10.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları ile bazı geçiş metal kompleksleri antitümör, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antibakteriyel, antikanser ve antioksidant özelliklere sahiptirler. Özellikle platin bileşikleri, salisilaldehit ve propan, bütan, pentan amin çıkışlı schiff bazları ve galyum kompleksleri kanser kemoterapisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliklerinin belirlenmesi ile önemleri daha da artırmış ve çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkileri ve antikanser ajanı olarak kullanılmaları üzerine olan araştırmalar yoğunlaşmıştır (Nartop, 2017).

Schiff bazları çok yaygın kullanmakta olan organik bileşiklerdendir. Pigment ve boyalar, katalizörler, polimer stabilizatörler olarak kullanılmaktadırlar.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Selvan ve ark. (2016)'na göre, güçlü bir bağımlılık yapan uyarıcı ilaç olan kokain, vücuda çeşitli yan etkilere sahip olduğundan hassas algılama çok önemlidir. Burada, kokainin,  $\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD) ile bir inklüzyon kompleksi oluşturmak için afinitesine dayanarak belirlenmesi için basit, etiketsiz ve hassas bir impedimetrik sensör üzerinde rapor veriyoruz. Öncelikle, monomerini cam bir karbon elektrot (PNAANI / GC) üzerinde elektropolimerize ederek nanoyapılı poli N-asetilanilin filmi hazırladık, daha sonra okside ettik ve polimer omurgasına  $\beta$ -CD konjuge edildi. Tasarlanmış ve sentezlenmiş nano yapılı PNAANI film, sensörde iki fonksiyona sahiptir: bir taraftan, elektrot üzerinde hareketsiz kılınmış  $\beta$ -CD moleküllerinin sayısını önemli ölçüde artıran geometrik olarak küçük bir elektrot üzerinde yüksek etkili bir yüzey alanı muhafaza eder; öte yandan, polimer omurgasına dik olarak yönlendirilmiş bir  $\beta$ -CD konjugasyonu sağlar, böylece tüm  $\beta$ -CD reseptörleri hedefe cevap vermede aktif bir biçimde yer alırlar. Sensörün duyarlılığı modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde kokainin ön konsantrasyonu ile daha da artırılmıştır. Elektrotun ara yüz şarj transfer direncindeki ( $R_{ct}$ ) değişiklikleri kokain konsantrasyonuna atfettik. Optimize edilmiş koşulda (pH 7.4, açık devre voltajında 5 dakikalık birikim) sensör, 50 nM'lik bir tespit limitiyle 100 nM-1.0 mM aralığında kokain konsantrasyonuna yanıt verdi. Potansiyel çıkarım yapan bazı bileşiklere göre sensörün kokain için seçiciliği de araştırılmış ve sonuçlar ümit vericidir. Önerilen yaklaşım, alan kokain algılaması için etkili bir uygulama ihtimali sağlayan genişletilmiş bir dinamik aralık, düşük algılama limiti, iyi hassasiyet ve arzu edilen bir seçicilik sergilemiştir.

Couto ve ark. (2016), baskılı elektrotlar (SPE'ler) hem formatlarına hem de baskı materyallerine göre son on beş yirmi yıl içinde belirgin gelişmeler kaydetti. Bu nedenle, SPE'ler, atılabilirlik, basitlik ve hızlı tepkiler gibi avantajlı malzeme özelliklerinden dolayı geniş miktarda numune matrisi içerisindeki analitlerin bolluğunun yerinde tespit edilmesi için başarıyla uygulanmıştır. Farmasötik analiz için SPE'lere dayalı elektro-kimyasal sensörlerin geliştirilmesi, küçük hacimlerde numune gerektiren ve ön işlem basamakları gerektirmeyen, kompleks matrislerde farmasötik bileşiklerin hızlı taramasını sağladığı için büyük önem kazanmıştır. Bu

inceleme, farmasötik ve biyolojik bileşiklerin miktarlarının belirlenmesine uygulanan SPE'lere dayalı elektrokimyasal sensörlerin tasarımını ve çalışma prensiplerini özetler.

Ionescu ve ark. (2015) tarafından, yeni elektropolimerize olabilen organometalik komplekslerin tam karakterizasyonu sunuldu. Bunlar yeni sentezlenmiş siklo-metalik kompleksler olup genel formülü  $(PPy)M(O^N)_n$  ( $H(PPy) = 2$ -fenilpiridin,  $M=Pd(II)$  or  $Pt(II)$ ,  $H(O^N)_n =$  Schiff bazı). Bu komplekslerden polimerik ince filmler,  $H(O^N)_n$  yardımcı ligandına aşılınmış trifenilamino grubunun elektropolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Her iki monomerin  $(PPy)M(O^N)_n$  ve elektropolimerize olan türlerin redoks davranışı ve fotoiletkenliği araştırılmıştır.  $(PPy)M(O^N)_n$  polimerik filmleri, monomerik amorf muadillerine kıyasla, fotoiletkenlik açısından çok önemli bir iyileşme göstermiştir. Elde edilen filmlerin yüksek kararlılığı, siklometallenmiş komplekslerin elektropolimerizasyonunun iyileştirilmiş fotokonstrüksiyon özelliklerine sahip kaliteli ince filmlerin uygulanabilir bir biriktirme tekniğini temsil ettiğini ve böylece optoelektronik uygulamalar için uygun özelliklere sahip

Karadas ve ark. (2013) tarafından, basit, hassas ve çoğaltılabilir gümüş nanopartikül/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camsı karbon elektrot, doğruluk ve hassasiyetle zolmitriptanın voltametrik tayini için bir sensör olarak geliştirildi. Önerilen modifiye camsı karbon elektrot kullanılarak zolmitriptanın elektrokimyasal davranışı ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, modifiye elektrotun zolmitriptanın oksidasyon tepe akımını önemli ölçüde arttırdığını gösterdi. Camsı karbon elektrot üzerinde pH, tarama hızı, birikim süresi ve potansiyel gibi deneysel koşullar, gümüş nanopartikül ve işlevselleştirilmiş çoklu duvarlı karbon nanotüpleri miktarı zolmitriptan testi için optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, zolmitriptanın voltametrik tayini doğrusal aralık  $1.00 \times 10^{-8}$  ve  $8.00 \times 10^{-7}$  M arasındaydı ve tayin sınırı  $1.47 \times 10^{-9}$  M idi. Geliştirilen yöntem tabletlerin ve insan idrar örneklerinin iyi bir geri kazanıma sahip ilaç tayininde başarıyla uygulanmıştır. Tayin sınırı, idrarda  $1.00 \times 10^{-8}$  ila  $1.00 \times 10^{-7}$  M doğrusal aralığı bulunan zolmitriptan için  $2.08 \times 10^{-9}$  M olarak bulundu. Tablet eksipiyanlarından ve biyolojik materyalden gelen endojen maddelerden hiçbir elektroaktif müdahalede bulunmamıştır. Olası elektrooksidasyon

yolu ve transfer edilen elektron sayısı detaylı olarak araştırılmıştır. Ayrıca, kontrollü potansiyel kuplometrik deneyler gerçekleştirildi.

Kucukkolbasi ve ark. (2013)'na göre, düşük maliyetli adsorbanlar ve biyosorbentler ile adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlu ağır metal için etkin ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, kurşun (II) iyonunun sulu solüsyondan uzaklaştırılması için bir sorbent olarak N, N'-bis (2,5-dihidroksibenzen) -1, 4-diaminobenzen (DHDB) immobilize sporopolleninin (Schiff bazı-immobilize sporopollenin, Sp-DHDB) kullanım olasılığını araştırmaktır. Farklı parametrelerin (sorbent konsantrasyonu, sorbent dozu ve ortamın pH'sı gibi) etkileri, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) tekniği ile araştırılmıştır. Deneysel veriler Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada, kurşun iyonlarının sulu solüsyonlardan yeni bir Sp-DHDB materyali ile uzaklaştırılması için yeni, basit, çevre dostu ve uygun maliyetli bir yöntem ortaya çıkıyor.

Kumari ve ark. (2014)'na göre, Cıva çok zehirli bir çevre kirleticidir; bu nedenle sudan eş zamanlı algılama ve uzaklaştırma için yeni malzemeler geliştirilmesine acil ihtiyaç vardır. Bu çalışmada, Schiff bazları da dahil olmak üzere yeni oksitlenmiş selüloz esaslı malzemeler cıva [Hg (II)] iyonlarının basit, hızlı, çok seçici ve eş zamanlı algılanması ve çıkarılması için bir sensör-adsorbent olarak sentezlendi ve araştırıldı. Selüloz, çam iğnelerinden ekstre edildi, eterleştirildi, oksitlendi ve L-lisin ile reaksiyona sokularak Schiff bazına modifiye edildi. İyi karakterize edilen selüloz Schiff Baz materyalleri, sulu solüsyondan Hg (II) için bir sensör-adsorbent olarak kullanılmıştır. Hg (II) algılaması çıplak göz algılama ve floresans spektroskopisi ile analiz edildi. Bir desil zinciri, C10-O-hücre-HCN-Lys'ye sahip olan Schiff Bazının, 258.75 mg g<sup>-1</sup>'lik çok yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip verimli bir adsorbent olduğu gözlemlenmiştir. Veriler, çeşitli kinetik ve izoterm modelleri temelinde analiz edildi ve Hg (II) adsorpsiyonu için sahte-ikinci dereceden kinetik ve Langmuir izotermi takip edildi.

Low ve ark. (2014)'nin amacı, metil levulinate (SMML, SBML), levulinik asit (SMLA, SBLA) ve 4-karboksibenzaldehit (SM4CB, SB4CB) ile S-metilditiyokarbazat (SMDTC) ve S-benzilditiyokarbazattan (SBDTTC) türeyen altı yeni Schiff bazından oluşan bir dizi, Bakır (II), genel formül ML<sub>2</sub> (M = Cu (II), L =

ligand) kompleksleri üretmektedir. Bütün bileşikler, belirlenmiş fiziko-kimyasal ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edildi. Üç Schiff bazında kristal yapıları belirlendi (SMML, SBML, SBLA) ve iki Cu (II) kompleksi (Cu (SMML) 2 ve Cu (SMLA) 2). Çözeltideki komplekslerin davranışlarına daha fazla kavrayabilmek için, elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve elektrokimyasal deneyler gerçekleştirildi. Temel ligandları ve bunların ilgili bakır (II) kompleksleri hem Gram-negatif hem de Gram-pozitif bakterilere karşı orta düzeyde antibakteriyel aktivite sergiledi. En aktif ligand (SB4CB) ve analog S-metil türevi (SM4CB) çeşitli vektör parçaları ile konjuge edilmiştir: poliargininler (R1, R4, R9 ve RW9), oligoetilen glikol (OEG) ve bir akış pompası bloke edicisi, fenilalanin-arginin- B-naftilamid (PAβN). Nonarginin (R9) türevleri, su çözünürlüğünün artırılması, bakteri hücre zarındaki geçirgenlik ve biyoaktivite gibi konjügasyon ve bakır iyonu ile kompleksleşme üzerinde en cesur sinerjik etkileri gösterdi. Bu Cu (II) -R9 türevleri geniş bir spektrumdaki bakterilere karşı gözle görülür antibakteriyel aktivite gösterirler ve özellikle 0.5 µM minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC) değerleri ile Staphylococcus aureus'a karşı oldukça etkilidirler. Bu öncü çalışma, hücre penetrasyonlu peptidlerin (CPP'ler) ditiyokarbazat bileşiklerine konjugasyonunun terapötik potansiyelini büyük ölçüde arttırdığını açıkça göstermektedir.

Martina ve ark. (2015) tarafından bu çalışmada, poli (dopamin) ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküllerin (MNP'lerin) sentezi ve fenolik bileşiklerin tespitinde yararlı olan elektrokimyasal enzim biyosensörünün hazırlanmasına yönelik uygulamaları konu edilmiştir. Yaklaşık 16 nm'lik MNP'ler, birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlendi ve uygun şekilde poli (dopamin) ile modifiye edildi. Değiştirilmemiş ve değiştirilmiş MNP'ler, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman ve kızılötesi spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak karakterize edildi. Yabanturpu peroksidaz (HRP), Michael ilavesi ve / veya Schiff baz oluşumu yoluyla poli (dopamin) modifiye edilmiş MNP yüzeyine kovalent olarak immobilize edildi ve HRP ile modifiye nanoparçacıklar manyetik modifiye camsı bir karbon elektrot (GCE) yüzeyinde yakalayarak fenolik bileşikler için bir biyosensör oluşturmak için kullanılır. Çevrimsel voltametri ve amperometri, redoks probu olarak hidrokuinon (HQ) kullanarak biyosensörün elektrokimyasal ve analitik özelliklerini incelemek için kullanıldı. İncelenen farklı

fenolik bileşikler arasında biyosensör, sırasıyla 0.3 ve 1.86  $\mu\text{M}$  saptama ve kantifikasyon limitleri ile HQ için 1,38  $\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$  daha yüksek hassaslık sergiledi. HQ ve 2-aminofenol için analitik biosensör performansı, literatürde bildirilen önceki fenolik biyosensörler ile avantajlı bir şekilde karşılaştırılmıştır.

Mohebbi ve ark. (2015) tarafından, 2-merkaptolanolün elektrokatalitik oksidasyonu için modifiye edilmiş hibrid camı karbon elektrotun karbon nanotüpleri ve manganez kompleksleri kompozisyonu ile performansı geliştirildi. GC elektrotu MWCNT ve genel formül  $\text{Mn} [(5-x-4-y\text{-Sal}) (5-x_0-4-y_0\text{-Sal})]$  ile Manganezin yani yeni Manganez Salof kompleksleri 1-5'in yeni  $\text{N}_2\text{O}_2$  simetrik olmayan tetradentat Schiff baz kompleksleri kullanılarak değiştirildi ) Ph], burada x,  $x_0 = \text{H, Br, NO}_2$  ve y,  $y_0 = \text{H, MeO}$ . CNT'nin GCE yüzeyine doğrudan immobilizasyonu aşındırıcı immobilizasyon ile gerçekleştirilir ve daha sonra direkt birikim yöntemi ile manganez (II) kompleksleri ile değiştirilir. Bu yeni modifiye edilmiş elektrotlar, çıplak karbon elektrotlarını, arzu edilen davranışı vermek için değiştirme gerekliliğini açıkça göstermektedir ve bunlar HRTEM ile tanımlanmıştır. Ayrıca kompleksler element analizi, MS, UV-vis ve IR spektroskopi ile karakterize edildi. Modifiye edilmiş hibrid GC / MWCNT / MnSaloph elektrotu, 2-merkaptolanol moleküllerinin elektrooksidasyonuna karşı, çok düşük potansiyelli ve yüksek katalitik akım avantajları ile çıplak camlı karbon elektroduna kıyasla güçlü ve kararlı elektrokatalitik etkinlik sergilemektedir. Bu yeteneği tiyolün elektron transfer reaksiyonunu artırır. Ayrıca, Saloph üzerindeki elektron çeken süstitüent elektrokatalitik oksidasyon aktivitesini arttırmıştır.

Oliveira ve ark. (2013) tarafından, metoksi ikameli karbon pasta elektrotuna dayalı el koyulan örneklerde kokain tespit etmek için hızlı ve tahribatsız bir voltametrik yöntem N, N'-etilen-bis (salicylideneiminato) uranil (VI) kompleksleri,  $[\text{UO}_2 (\text{X-MeOSalen}) (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , burada X aromatik halkadaki metoksi grubunun 3, 4 veya 5 pozisyonlarına karşılık geldiği açıklanmıştır. Modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışı ve kokainin elektrokimyasal tespiti, siklik voltametri kullanılarak araştırıldı. Destek elektrolit olarak 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  KCl kullanılarak, 0.62 V'da kokain için konsantrasyona bağlı, iyi tanımlanmış bir tepe akımı, 6.2'ye karşılık gelen kokain konsantrasyonları için  $6.25 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{mol.L}^{-1}$ 'lik bir amperometrik duyarlılıkla  $1.0 \times 10^{-7}$  ve  $1.3 \times 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$  elde edildi. Lidokain ve prokain kullanan

kimyasal girişim çalışmaları yapıldı. Metoksi grubunun konumu, sonuçları etkiler; 3-metoksi türevi en duyarlı haldedir.

Suzen ve ark. (2013)'na göre, melatonin (MLT), vücudu oksidanların etkilerinden koruyan güçlü bir serbest radikal süpürücüdür. Son yıllarda MLT, sentetik bileşiklerin geliştirilmesinde çok dikkat çekilerek tanımlanmıştır. Devam eden çalışmamızın bir parçası olarak, indol bazlı MLT analog hidrazid / hidrazon türevleri sentezlendi, karakterize edildi ve in vitro antioksidan aktivitesi, redoksa duyarlı bir fluoresan probun oksidasyonuna karşı azaltıcı etkisini değerlendirerek araştırıldı. Tüm bileşiklerin membran stabilize edici etkisi ayrıca laktat dehidrojenaz sızdırma deneyi ile araştırılmıştır. Ayrıca elektrotta gerçekleşen oksidasyon mekanizmaları ve vücutta benzer prensipleri paylaşan oksidasyon potansiyellerini karakterize etmek için sentezlenen bileşiklere voltametrik yöntemler uygulanmıştır.

Uzun ve ark. (2016), Dopamin (DA) 'nın seçici belirlenmesini, N- (1-H-indol-3il) metilen tiazol-2-amin (IMT2A) ile modifiye edilmiş camı bir karbon (GC) elektrot kullanarak yapmışlardır. IMT2A, dönüşümlü voltametri ile GC elektrodu üzerine çöktürüldü. Bu modifiye elektrot, pH 7 olan 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak ürik asit (UA) ve askorbik asit (AA) varlığında DA'nın oksidasyonunda bir elektrokatalitik etki gösterdi. Seçici tayin IMT2A modifiye edilmiş elektrot üzerinde AA tepkisinin ortadan kaldırılmasıyla gerçekleştirildi. Oksitlenme tepe akımları, pH 7 fosfat tamponu üzerinde DA'nın iki konsantrasyon aralığı ile lineer olarak arttı. Bunlardan biri 0.25-9.15  $\mu\text{M}$ 'dir ve diğeri 9.15-95.1  $\mu\text{M}$ 'dir. Tayin sınırı (LOD) 0.086  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Önerilen elektrot, tatmin edici sonuçlar veren farmasötik preparatlarda ve insan idrar örneğinde DA'nın belirlenmesine uygulanmıştır.

Vasconcellos ve ark. (2016) bu çalışmada, Capraria biflora'nın köklerinden izole edilmiş, biyolojik olarak aktif 1,2-naftukinon türevi olan biflorin farmakoelektrokimyasının bazı yönlerini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Tekli, çift telli DNA ve izole edilmiş bazlar kullanarak biflorin içeren elektrokimyasal deneyler, bu kuinonun DNA ile etkileşimini gösterdi. Spektrofotometri (UV-Vis ve florimetri) kullanılarak benzer sonuçlar elde edildi. Bağlanma sabitleri DNA-biflorin diferansiyel puls voltametri ve fluorimetri ile elde edildi. Spektroskopik çalışmalar ve termodinamik veriler, biflorinin van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı ile

dsDNA'dan araya girebileceğini göstermiştir. Biflorin-dsDNA etkileşiminin etkileri, comet analizi ve kromozom sapması indüksiyon değerlendirilmesi kullanılarak bir moleküler sitogenetik yaklaşım ile ele alındı. Gerçekten de, biflorin, negatif kontrol, sırasıyla 40 ve 80  $\mu\text{M}$ 'de DNA hasar endeksinde yaklaşık 4- ve 6- kat artışı ve 4.1 ve 13 kat arttırılmış hasar frekanslarını sundu. Bununla birlikte, biflorin, kromozom sapmalarını anlamlı bir şekilde uyarmadı, bu molekülün, sitotoksik potansiyel olarak, ancak klastojenik potansiyele sahip olmadığını düşündürüyordu. Bileşiğin klastojenik veya anöploidojenik aktivitesinin olmaması, güvenliğini arttırmıştır.

Wang ve ark. (2016), bis (2,2'-bipiridil) (4'-metil- [2,2'] bipiridinil-4-karboksilik asit) rutenyum (II) (Ru (bpy) rutenyumun kovalent olarak bağlanmasıyla sentezlenen kendi kendini geliştirilmiş bir elektrokemilüminesans ([Ru (bpy) 2 (mcbpy) 2 + -TAPA] NRs) hazırlamak için substrat olarak, tris (3-aminopropil) amin (TAPA) ile yüksek ışık verimi ile çözücü buharlaştırma ile kendiliğinden bir araya gelme prosedürünü ortaya atmışlardır.. Daha kısa elektron transfer yolu ve daha az enerji kaybı nedeniyle, TAPA'daki parlaklık Ru (bpy) 2 (mcbpy) 2+ ve coreaktif üçüncül amin grubu arasındaki intramoleküler reaksiyon, ortak molekül içi ECL reaksiyonlarına kıyasla artan ışık verimliliğini göstermiştir. Dahası, yüksek elektroaktif yüzey alanı ile doğrudan nanoyapı hazırlamak için öncül olarak elektrokemilüminesans Ru (II) bazlı kompleksi kullanmak, biyosensörlerin yapımında immobilize Ru (II) bazlı kompleks miktarını arttırmak için geleneksel immobilize yollarla karşılaştırıldığında daha etkili ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu arada elde edilen nanorodlar, yüzeydeki pozitif elektriksel özelliklerine ve amino grubuna bağlı olarak daha da işlevsel hale getirilebilir.

Burada, fonksiyonelleştirilmiş [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mcbpy)<sup>2+</sup>-TAPA]NRs olan Pt nanoparti-külleri, algılama antikorunu (Ab<sub>2</sub>) yüklemek için kullanılır ve hiyerarşik olarak dallanmış yapılara sahip Au/Pd dimerleri (DR) artan miktarda yakalama antikoru (Ab<sub>1</sub>) hareketsizleştirmek üzere sentezlenir. Bağımsız bağışıklık reaksiyonlarına dayanarak, diyabetik nefropatinin bir biyolojik işareti olan N-asetil- $\beta$ -D-glukozaminidaz (NAG) 'nın tespiti için basit ve hassas 1 ng mL<sup>-1</sup>'den ile 0.5 pg mL<sup>-1</sup> ve tayin sınırı 0.17 pg mL<sup>-1</sup> olan bir "sinyal-on" immünosensör oluşturulur.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. DeneYlerde Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri

Bu tez çalışmasında yer alan deneyler GAMRY Reference PCI4/750 Series ve Reference 600+ Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazında gerçekleştirilmiş olup kullanılan yöntemler ise şunlardır:

- Dönüşümlü Voltametri Tekniği
- Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
- Kare Dalga Sıyırma Voltametri

#### 3.2. DeneYlerde Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

Elektrokimyasal deneyler, GAMRY Series750 ve Reference 600+ potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazları BAS model C3 elektrot hücresi ile birlikte kullanılmıştır (Şekil 3.1). Voltametri ve impedans deneyleri Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System yazılımları kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. Gamry Series 750 cihazı ile 750 mA'lık akım okunmaktadır. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkabilmektedir.



Şekil 3. 1. DeneYde kullanılan cihazlar

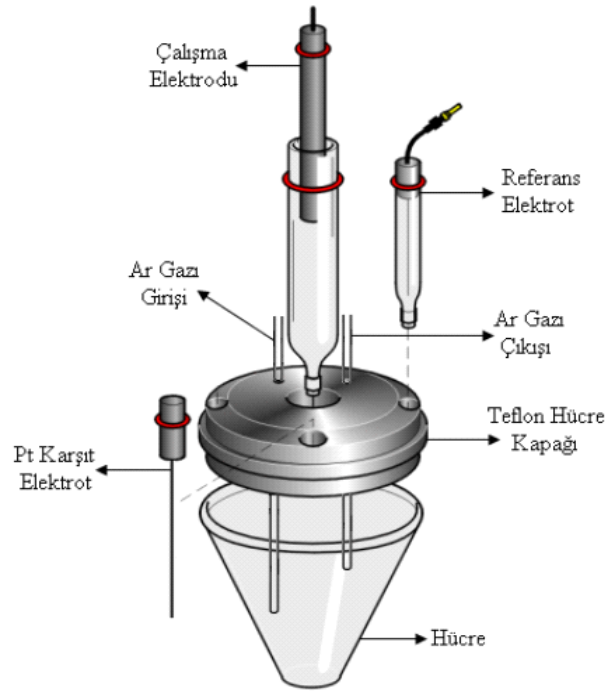
Deneylerde kullanılan elektrotlar:

- Çalışma elektrodu olarak BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrot,
- Susuz ortamda referans elektrodu olarak 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,
- Sulu ortamda referans elektrodu olarak BAS Model MF-2063 marka Ag/AgCl/ 3 M KCl elektrot,
- Karşıt elektrot olarak BAS Model MW-1032 marka platin tel elektrot kullanılmıştır.

Çalışma elektrotlarının temizleme kısmında kullanılan zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Kullanılan alümina tozu da 0.3 µm boyutunda Alfa Aesar marka süspansiyon kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Orion marka SA 720 model pH-metre ve bu pH-metreye bağlı olan Orion marka 9104SC cam elektrot kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan NBITEP molekülü Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Yusuf ÖZKAY ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir.

Voltametrik çalışmalarda üç elektrotlu hücre sistemi en çok tercih edilendir. Bu sistem; bir cam hücre, cam hücre içerisinde çözelti ve çözeltinin içerisine çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşmaktadır. Sistemde, çözelti içerisinden kapiler hortum vasıtasıyla çalışmadan önce yaklaşık 10 dakika süre ile Ar gazı geçirilmesi sağlanmaktadır. Deneylerde Ar gazının geçirilmesinin sebebi, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışabilmek için ve bu inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.



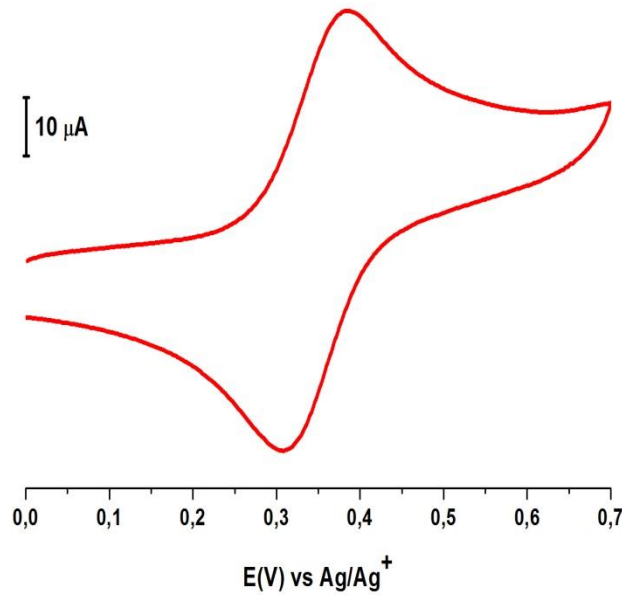
Şekil 3. 2. Deneylerde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

### 3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi

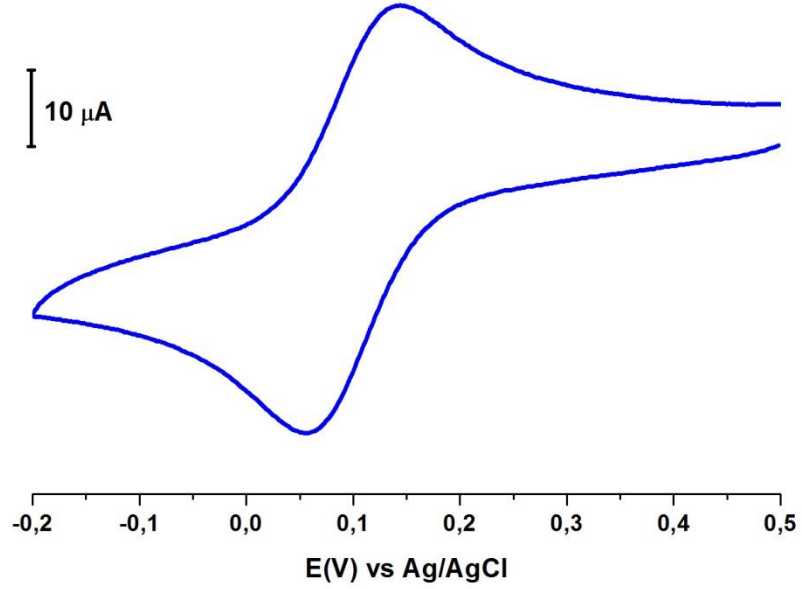
Elektrot yüzeyinin temizliği, sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği bakımından deneylerde çok önemlidir. Elektrot yüzeyinde bulunan elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin elektrotun yüzeyden uzaklaştırılması temizliği sağlar. Elektrotların temizlenmesi için Buehler zımpara kağıdı kullanılmıştır. Zımpara kâğıdının farklı üç bölgesine 1,0  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  boyutlarına sahip süspansiyon halde bulunan alümina tozları ilave edilir. Süspansiyon alümina tozları üzerinde elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, dairesel hareketlerle temizliği sağlanmıştır. Alümina tozuyla temizleme işleminden sonra elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. Sonra elektrot önce saf suda 5 dakika sonikasyon işlemine daha sonra da asetonitilde 5 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Sonikasyon işleminden sonra elektrot yüzeyi temizlenmiş olup başka bir modifikasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

### 3.4. Deneylerde Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Voltametrik analize başlamadan önce çalışma elektrotlarının temizliği, susuz ortam referans elektrot ve sulu ortam referans elektrotlarının ölçümlerinin doğruluğunu tespit amaçlı susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektrolitinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi kullanılarak pozitif yönde tarama yapılır. Sulu ortamda ise 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) (hegzasiyanoferrat) çözeltisi kullanılarak negatif yönde tarama yapılır. Bu işlem elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılır. Elektrotların kalibrasyonu ile ilgili çalışma bilgileri Şekil 3.3 ve şekil 3.4'de verilmiştir.



**Şekil 3.3.** Çıplak GC yüzeyi için ferrosen testi 0/+0,7 V pot. aralığında ve  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, ferrosen yüzey testi,  $\Delta E_p$  değeri 82 mV



**Şekil 3.4.** Çıplak GC yüzeyi için HCF (III) testi +0,5/-0,2 V pot. aralığında ve  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, HCF (III) yüzey testi için  $\Delta E_p$  değeri 89 mV

### 3.5. Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma boyunca kullanılmış olan kimyasal maddelerin nasıl hazırlanacağı çizelge 3.1.'de verilmiştir. Çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır ve deneysel çalışmalar oda koşullarında ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanması

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>
NBITEP	1 mM	50	0,0158 g	CH <sub>3</sub> CN/100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>

\* Tetrabutülamonyum tetrafloroborat

† 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

### 3.6. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi pH 2-12 geniş bir çalışma aralığına sahip olduğu için alanı deneyde tampon çözelti olarak kullanılmıştır. Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi; 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>) 1 litrelik balon joje içerisine konulur ve saf su ile balon joje tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanmış olan bu çözeltiye 0,02 M, 0,1 M veya 1,0 M'lık NaOH yavaş bir şekilde ekleyerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974). Deneyler sırasında hazırlanmış olan BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit kalması sebebiyle 0,1 M KCl eklenmiştir.

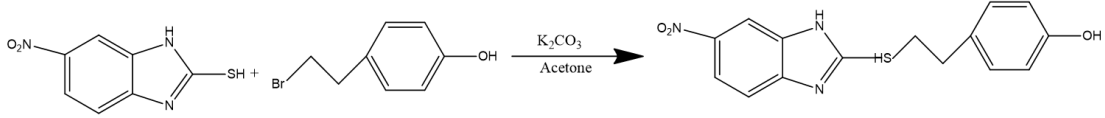
## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

İlk defa grubumuz tarafından sentezlenen NBITEP molekülünün sentezi ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amacıyla yapılan bu tez çalışması, molekülün sentezlenmesi, IR ve NMR ölçümlerinin alınması yoluyla yapısının incelenmesi, molekülün GC elektrot yüzeyinde modifikasyon ve karakterizasyonları ve analitik uygulamaları olarak gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. 4-(2-((6-nitro-1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)tiyo)etil)fenol (NBITEP) Molekülünün Sentezi ve Yapı Aydınlatması

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich Chemicals (Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO) ve Merck Chemicals'dan (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) satın alındı. Tüm erime noktaları (m.p.), MP90 dijital erime noktası cihazı (Mettler Toledo, OH) ile belirlendi ve herhangi bir düzeltme uygulanmadı. Tüm reaksiyonlar, Silica Gel 60 F254 TLC plakaları (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) kullanılarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi. Spektroskopik veriler sırasıyla: IR, Shimadzu Affinity 1S spektrofotometresi (Shimadzu, Tokyo, Japonya); NMR, Bruker DPX 500 NMR spektrometresi (Bruker Bioscience, Billerica, MA), DMSO-d<sub>6</sub> içinde, dahili standart olarak TMS kullanılarak; M+1 pikleri Shimadzu LC/MS ITTOF sistemi (Shimadzu, Tokyo, Japonya) cihazları ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin saflığı, Shimadzu DGU-14A gaz giderici, LC-20 A çift pistonlu pompa, CTO-10 ASVP kolon fırını ve SPD-MI20A PDA dedektörü, reodyne 7725i enjeksiyon valfi ile donatılmış Shimadzu LC-20A prominence HPLC sistemi, paslanmaz çelik bir GL Science Inertsil ODS-3 (4.6 250 mm) kolonu ile kontrol edildi. Mobil faz olarak kullanılan çözücüler, asetonitril (%95) 0,8 mL/dk akış hızında su (%5) ve 20 µL numune enjeksiyon hacmi şeklinde kullanıldı.

2-merkapt-5-nitro benzimidazol (1.0 mmol), 4-hidroksi fenetil bromür (1.0 mmol) ve K<sub>2</sub>C<sub>0</sub>3 (1.2 mmol) karışımı aseton içerisinde 2 saat boyunca 40°C'de reflaks edildi. Soğutulduktan sonra çözelti kuruyana kadar buharlaştırıldı. Kalıntı, 25 mL su ile yıkandı. Katılaşan ürün süzüldü, suyla yıkandı ve etanolde yeniden kristalleştirildi (Yurttaş ve ark., 2014).

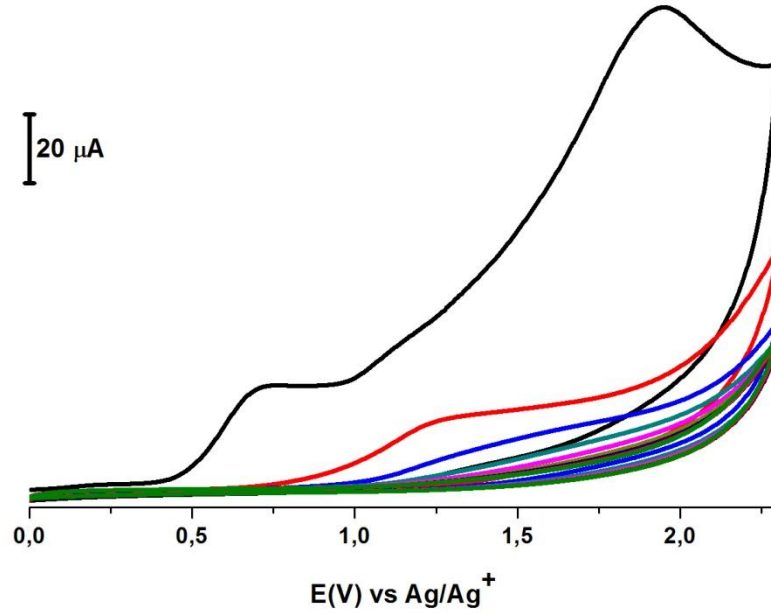


Şekil 4.1 NBITEP molekülünün sentez mekanizması

Verim: % 76. Erime noktası: 150.5 °C. FTIR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3373 (N-H), 3205 (O-H), 1612–1421 (C=C, C=N), 1512-1319 ( $\text{NO}_2$ ), 819 (1,4-disubstitute benzen).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 2.95 (2H, t,  $J=7.50$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.52 (2H, t,  $J=7.50$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.71 (2H, d,  $J=8.50$  Hz, 1,4-fenil), 7.10 (2H, d,  $J=8.00$  Hz, 1,4-fenil), 7.56 (1H, d,  $J=9.00$  Hz, Benzimidazol- $\text{H}_4$ ), 8.03 (1H, dd,  $J=2.50$ ,  $J=8.50$  Hz, Benzimidazol- $\text{H}_5$ ), 8.29 (1H, d,  $J=9.00$  Hz, Benzimidazol- $\text{H}_7$ ), 9.26 (1H, s, OH), 13.29 (1H, s, Benzimidazol-NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 33.18, 34.81, 110.59, 113.69, 115.61, 115.67, 117.38, 129.99, 130.45, 139.45, 141.97, 142.01, 156.36. HRMS (m/z):  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  için hesaplanmış  $[\text{M}+\text{H}]^+$  değeri: 316.0750; bulunan değer: 316.0750.

## 4.2. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

Sentez işlemleri ve yapı incelenmesi sonrasındaki adım olarak elektrokimyasal CV tekniği kullanılarak modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Susuz ortamda asetonitril içerisinde çözülmüş olan 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM NBITEP çözeltisi kullanılarak 0.0 V ile +2.3 V aralığında, 100  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyona ait voltamogram Şekil 4.2’de verilmiştir.

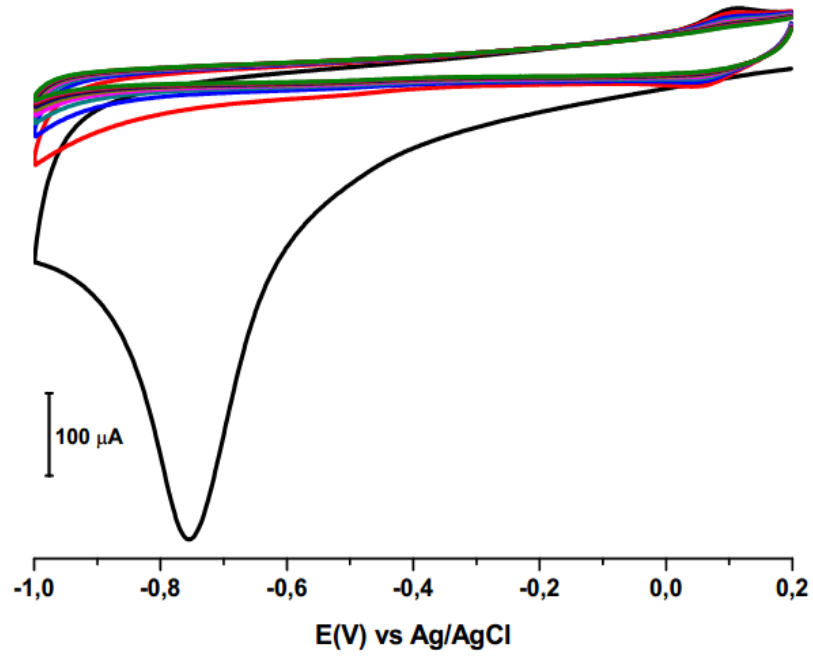


**Şekil 4.2.** NBITEP modifikasyon voltamogramı. 0.0 V ile +2.3 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü

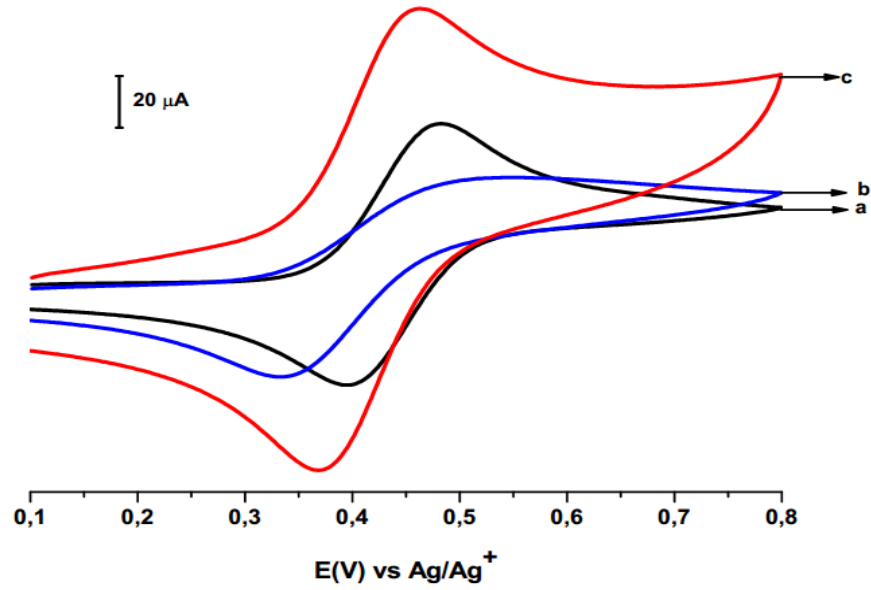
Şekil 4.2'deki modifikasyon voltamogramı incelendiğinde ikinci döngüden itibaren piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum elektrot yüzeyinin molekül tarafından kaplandığını göstermektedir. Birinci döngüden itibaren modifikasyon işleminin gerçekleşmiş olmasına rağmen 10 döngülü yapılmasının olmasının nedeni ise pin hol olarak adlandırılan küçük boşlukların yüzeyde kalmasını engellemektir. Bu çalışmada, karakterizasyon işlemleri için sulu ve susuz ortamda CV tekniği, sulu ortamda EIS tekniği elektrokimyasal olarak kullanılmıştır.

Molekülde bulunan nitro grubunun indirgenmesi  $100 \text{ mM HCl}$  ortamında CV kullanılarak  $+200 \text{ mV}$  ile  $-1000 \text{ mV}$  potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon ve indirgenme sonrası susuz ortamda ferrosen, sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı redoks probolar kullanılarak CV ile EIS metotları ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. NBITEP molekülünün elektrot yüzeylerine difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğinin incelendiği çalışmada ise LSV kullanılarak 10, 25, 50, 100, 200, 300,

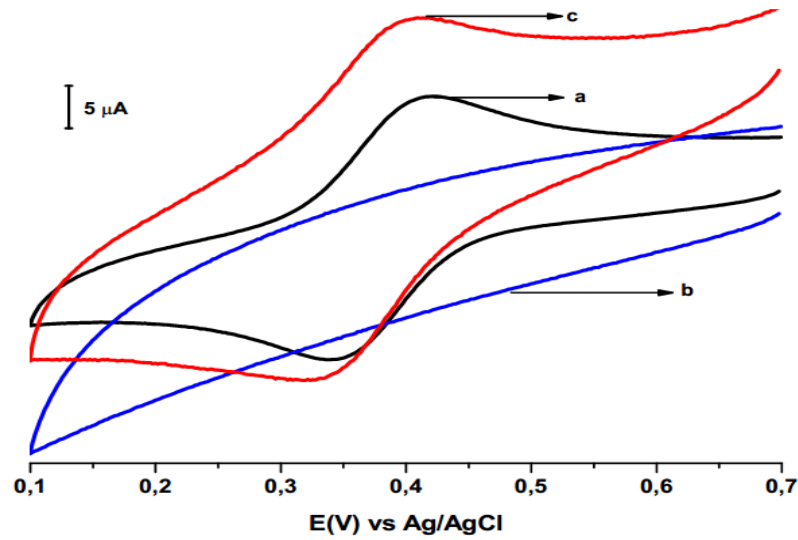
ve  $400 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızlarında yapılmış ve sonuçlar Randless-Sevcik eşitliğine uyacak biçimde grafiğe geçirilerek verilmiştir.



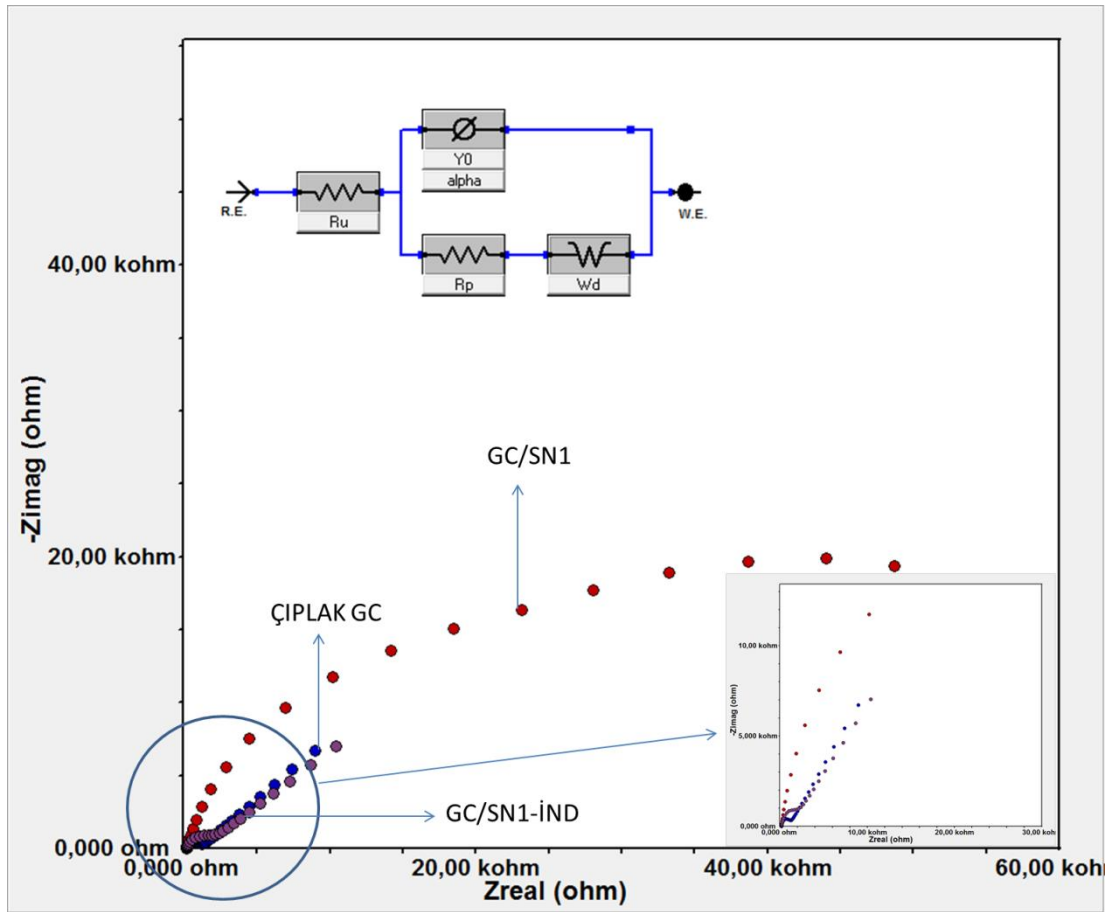
**Şekil 4.3.** GC elektrot yüzeyinde modifiye NBITEP molekülü CV tekniği kullanılarak  $200 \text{ mV}/-100 \text{ mV}$  potansiyel aralığında, 10 döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınan indirgenme voltamogramı



**Şekil 4.4.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyonu (b) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (c) sonrasında CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının ve çıplak GC yüzeyi (a) için alınan +100 mV/+800 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ferrosen\* voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüsü



**Şekil 4.5.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyonu (b) ve modifikasyon sonrası HCl ortamında indirgenmesi (c) sonrasında CV kullanılarak alınan HCF(III)\* voltamogramının ve çıplak GC yüzeyi için (a) alınan +700 mV/+100.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında HCF(III) voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüsü



**Şekil 4.6.** Çıplak GC, GC yüzeyine SN1 modifikasyonu ve GC/SN1 modifikasyon sonrası indirgenme işlemi sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)\* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü

Voltametik çalışmalar Nernst eşitliğine uygun olarak üç temel denklemden oluşmaktadır. Bu denklemler sırasıyla eşitlik 1, 2 ve 3'te verilen İlkoviç, Randles-Sevcik ve Cottrell eşitlikleridir.

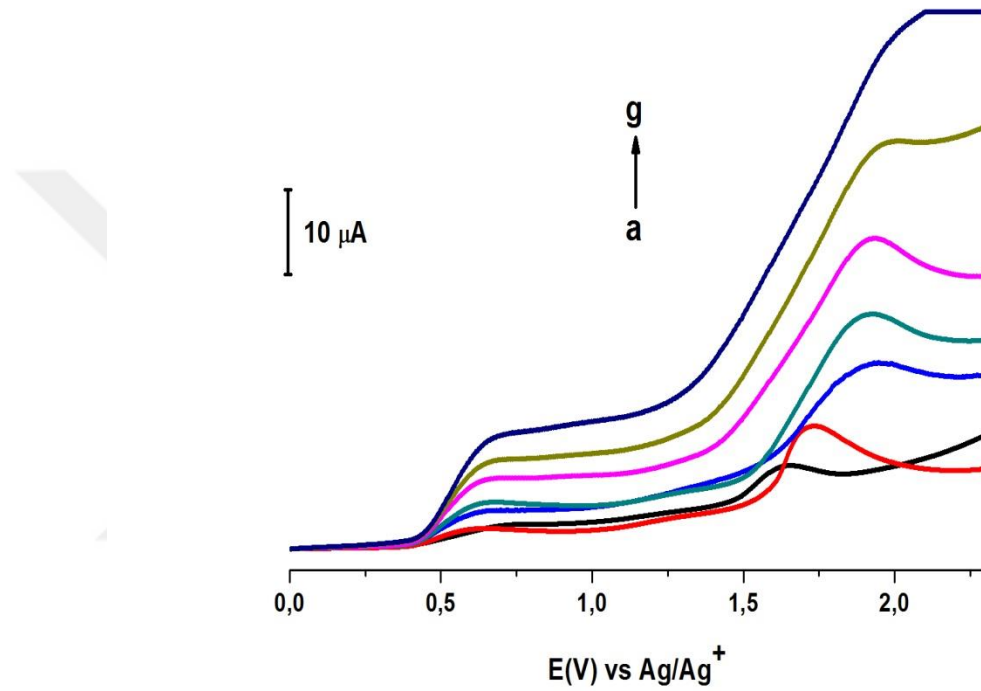
$$I_d = k \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_p^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c \quad (4.1)$$

$$I_p = 268600 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \cdot \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (4.3)$$

Burada verilen ilk eşitlik olan İlkoviç (4.1) eşitliği polarografik çalışmalar için kullanılır ve damlayan civa çalışma elektrotu olmak üzere difüzyon akımı ile

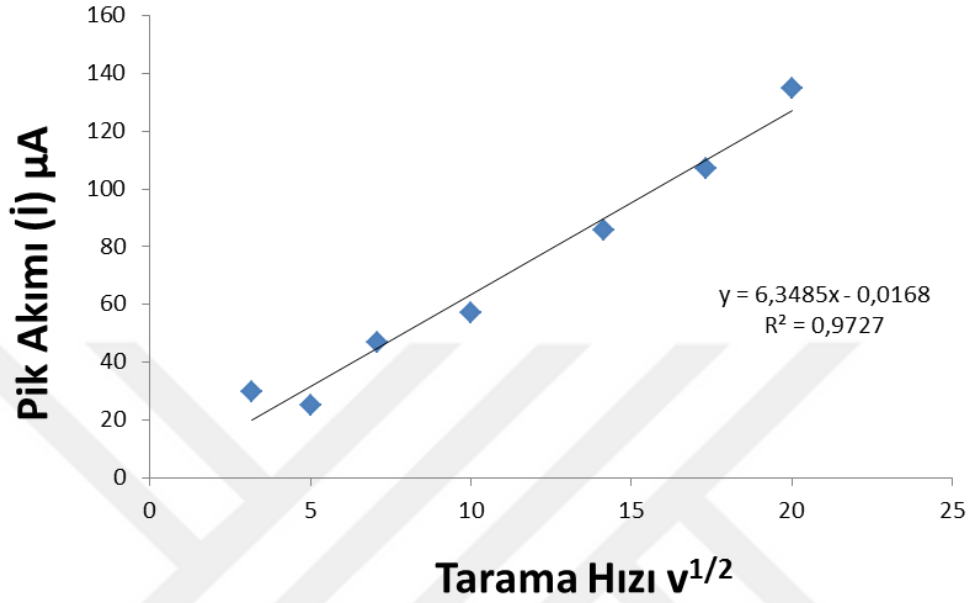
konsantrasyon arasındaki doğrusal bağlantıyı vermektedir. Randles-Sevcik (4.2) ve Cottrell (4.3) eşitlikleri ise daha çok voltametrik çalışmalarda kullanılırlar ve pik akımlarının hem tarama hızı karekökü hem de konsantrasyonla olan doğrusal ilişkilerini gösterirler.



**Şekil 4.7.** Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri. (10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızlarında)

Şekil 4.7’de verilen voltamogram, NBITEP molekülünün çözelti içerisinde GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanmasıyla difüzyonun kontrollü (LSV) olarak gidip gitmediğini göstermektedir. Bu amaçla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 400  $\text{mV s}^{-1}$ ) yapılan modifikasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramların ilk döngülerinin anodik olan kısımları alınmıştır (katodik kısımlarda indirgenmeye ait herhangi bir pik olmadığı için alınmamıştır.). Randles-Sevcik eşitliğine göre pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen

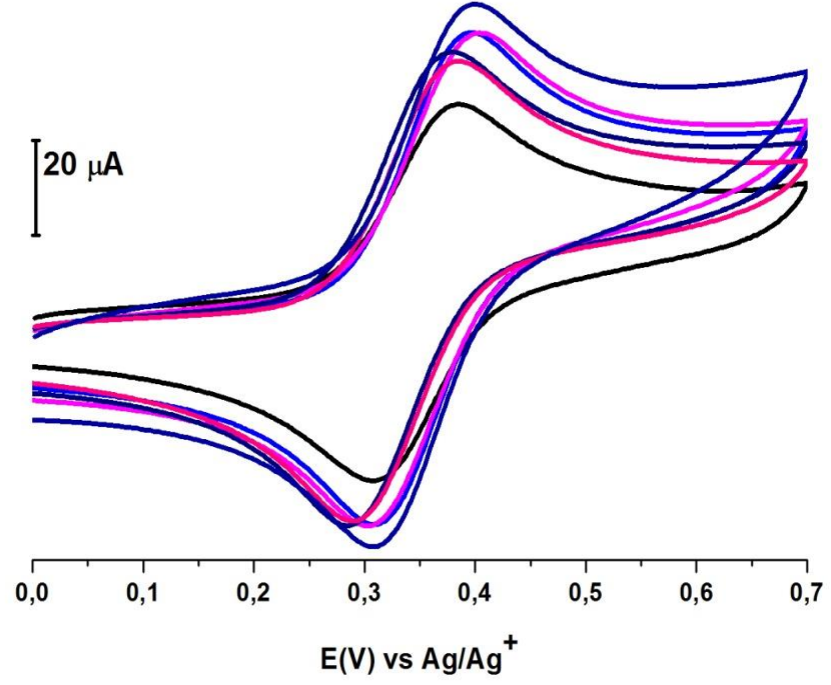
grafigin doğrusal olması NBITEP molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü (LSV) olarak ulaştığını göstermektedir.



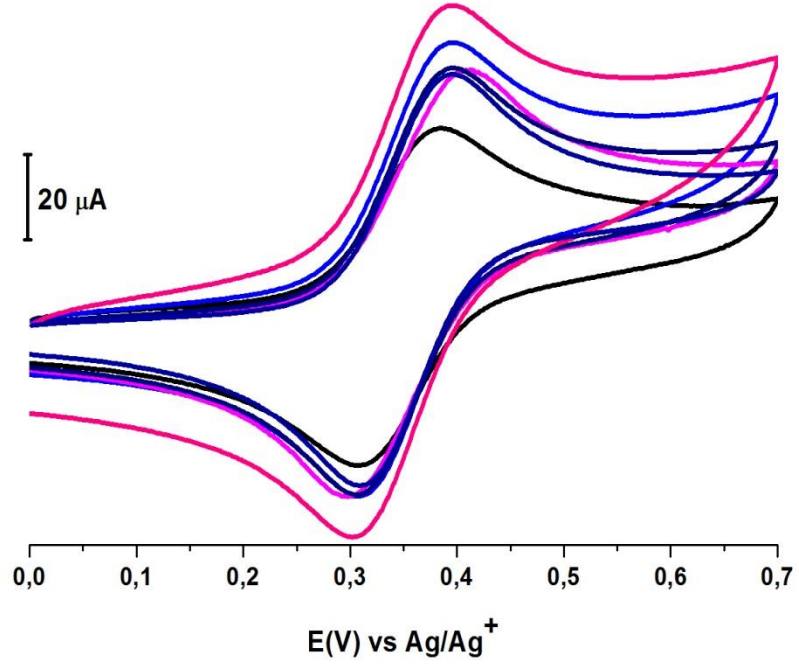
Şekil 4.8. NBITEP'in LSV voltamogramından okunan pik akımları ve tarama hızları verileri kullanılarak çizilen  $I_p-v^{1/2}$  grafiği.

### 4.3. NBITEP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyinde Kararlılıklarının İncelenmesi

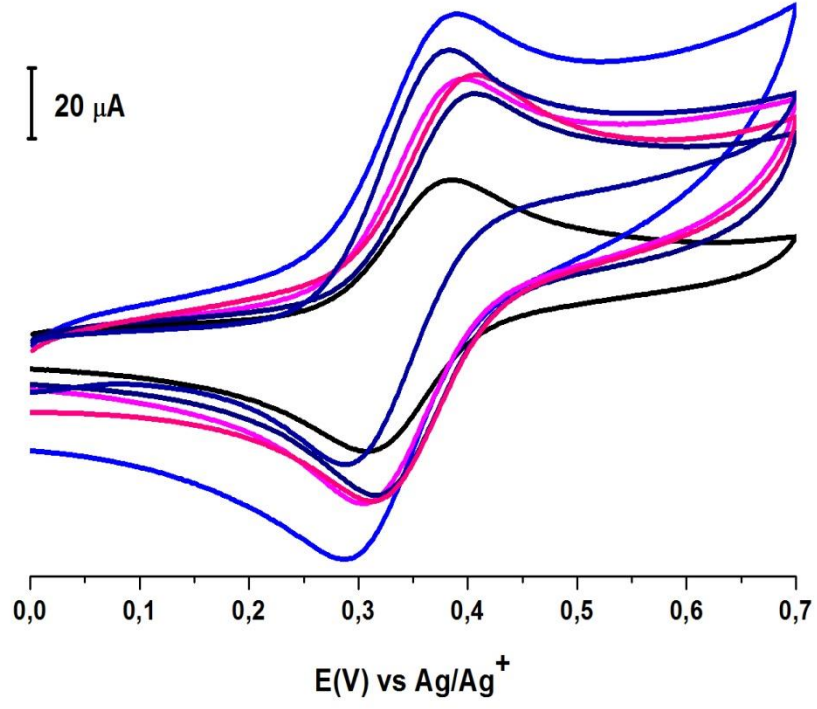
Kararlılık çalışmaları için modifiye edilen elektrotlar istenilen ortamlarda (hava, su, asetonitril, su-sonikasyona ve asetonitril-sonikasyona ortamında) istenilen sürelerde (0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika) bekletilmiş, CV ve EIS kullanılarak sırasıyla ferrosen voltamogramları ve Nyquist eğrileri alınmıştır.



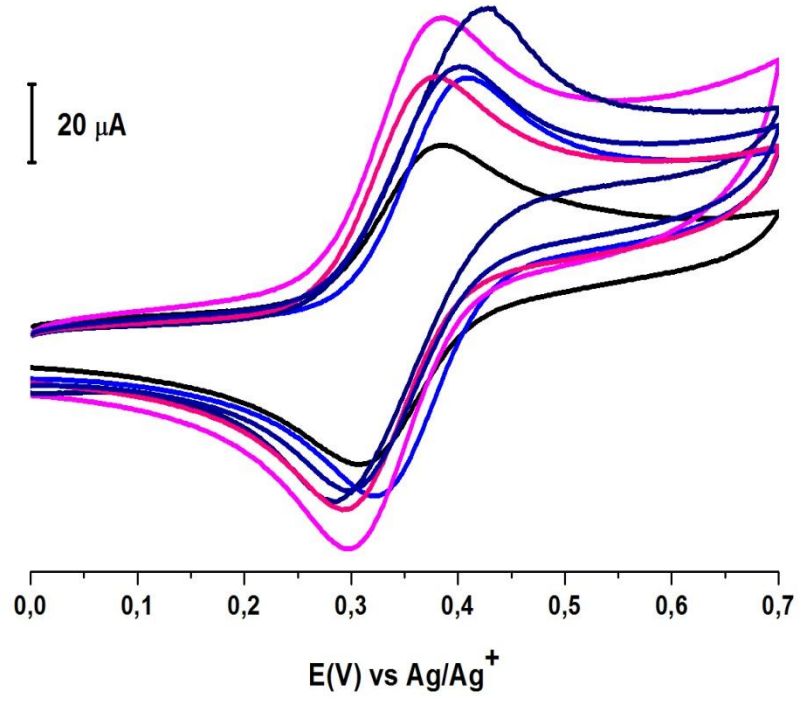
**Şekil 4.9.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



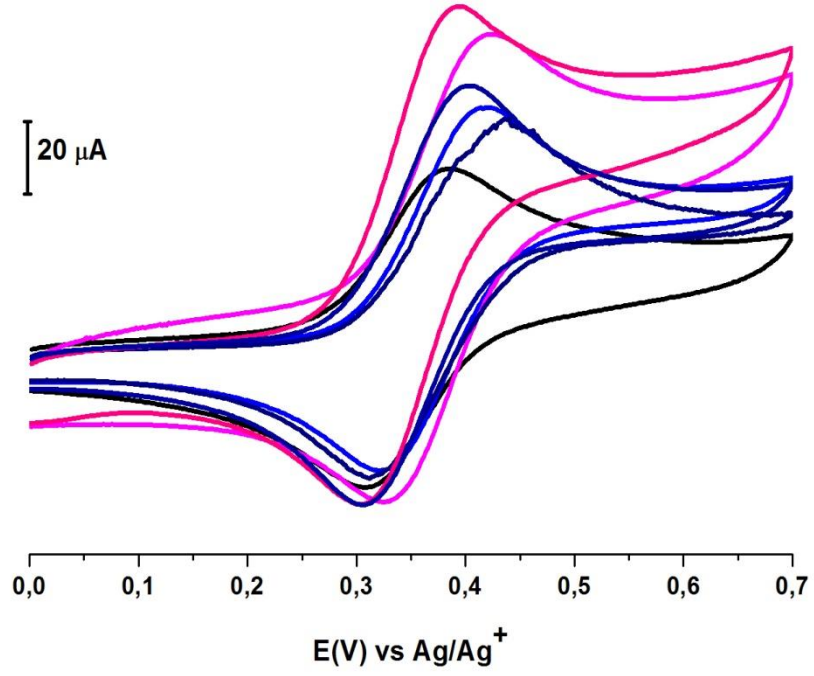
**Şekil 4.10.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45,60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlar ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



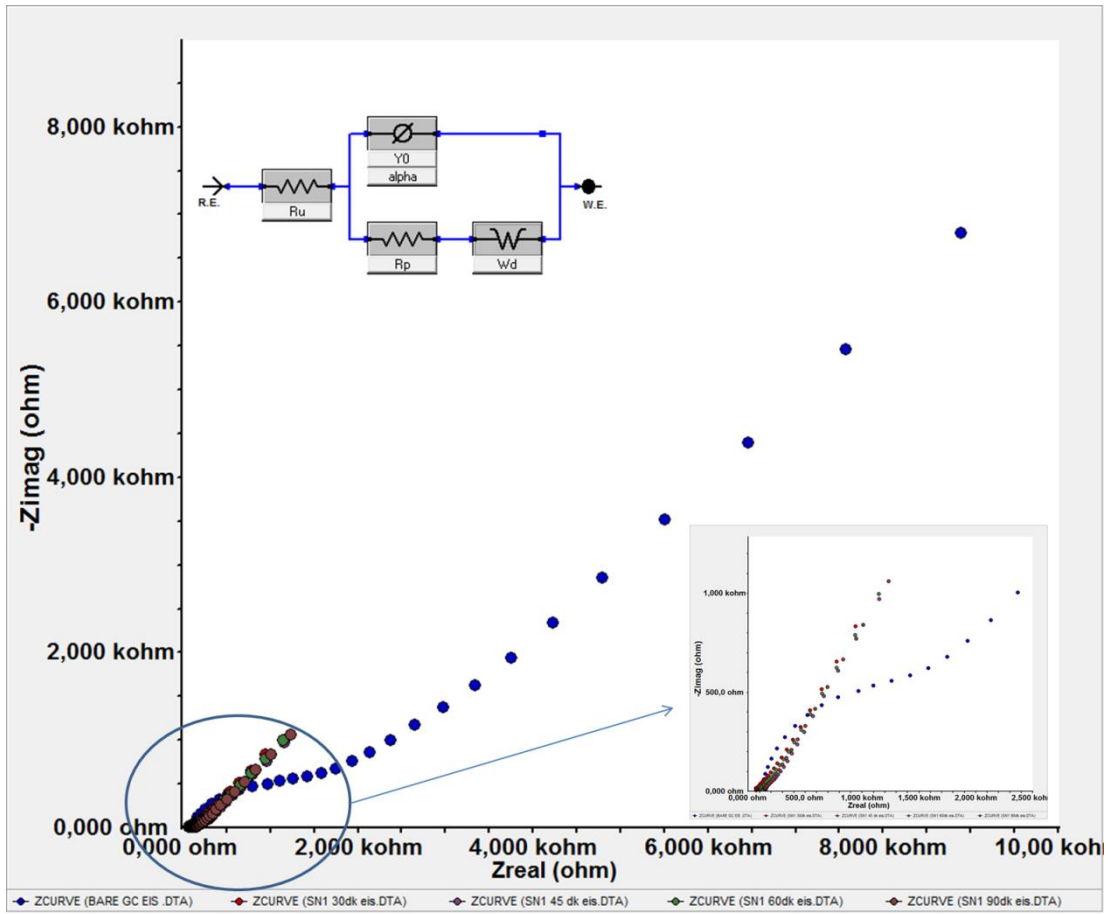
**Şekil 4.11.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



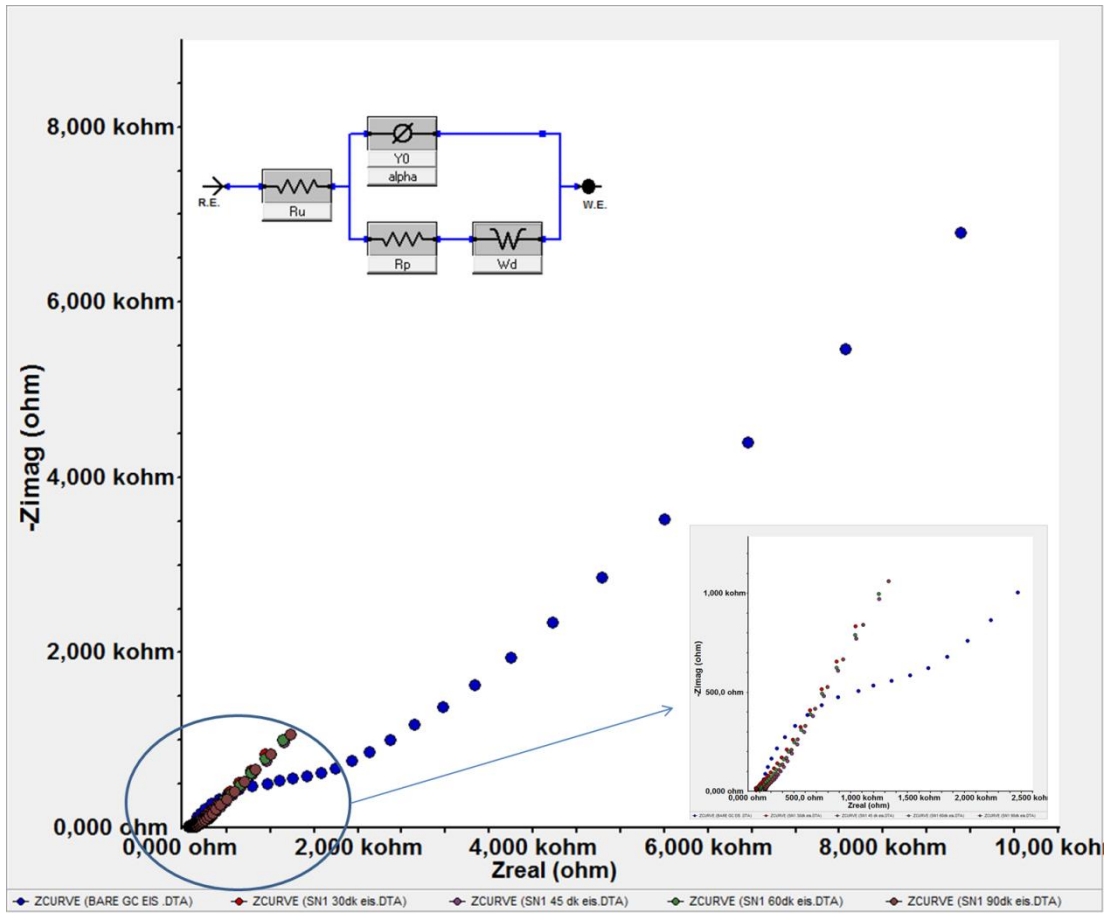
**Şekil 4.12.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



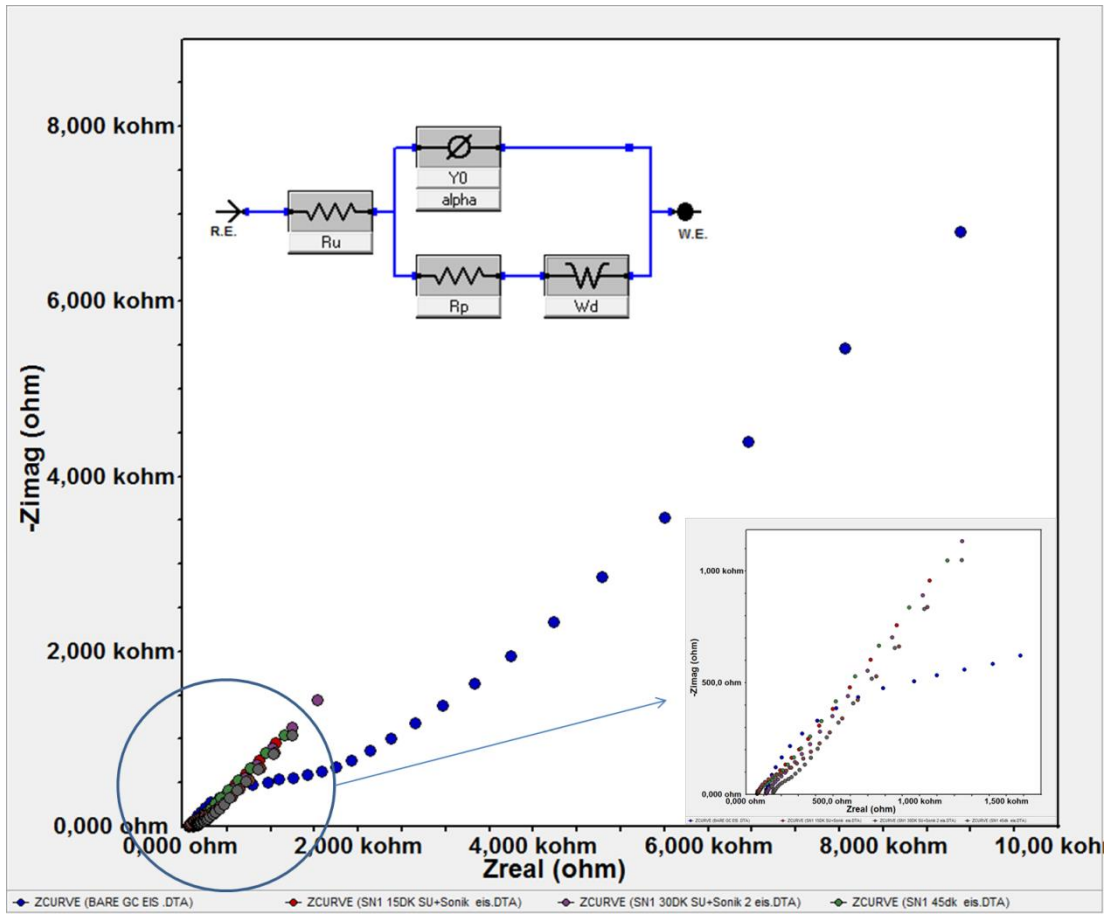
**Şekil 4.13.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan ferrosen voltamogramları ile çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri



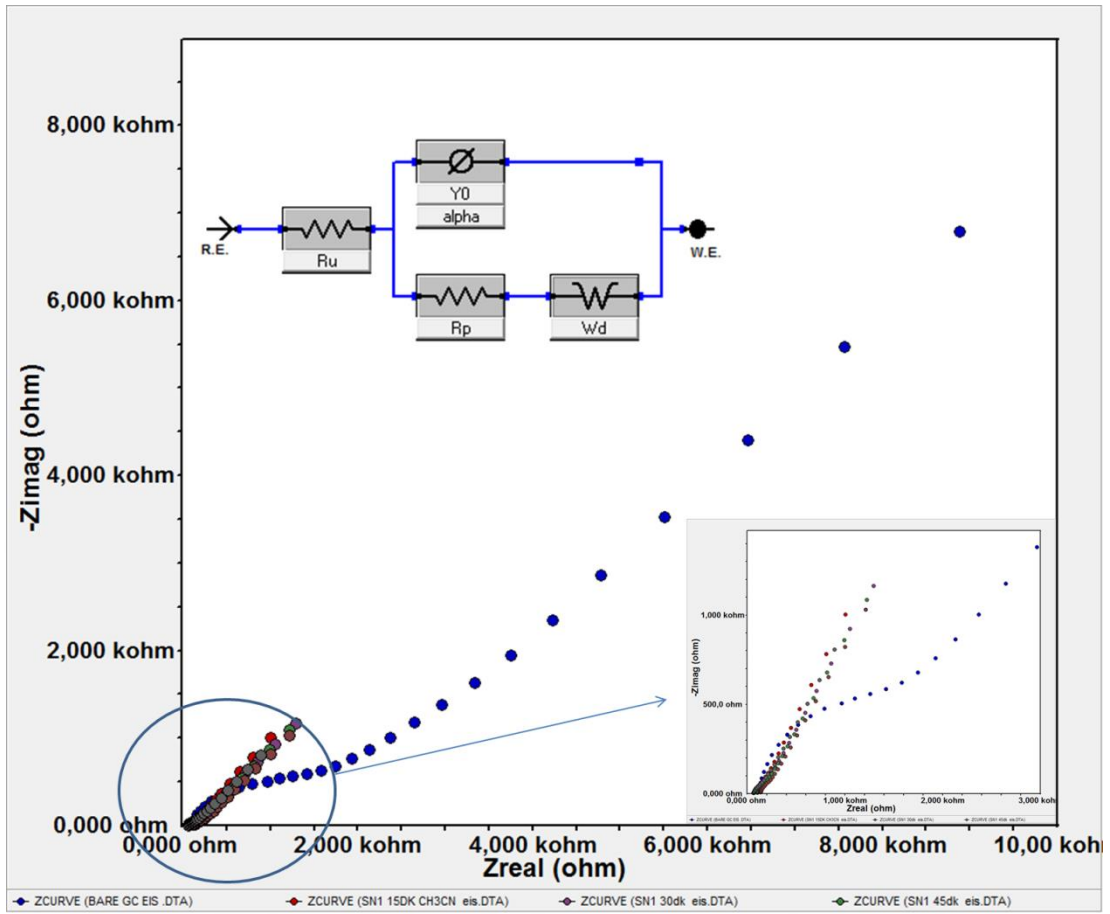
**Şekil 4.14.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



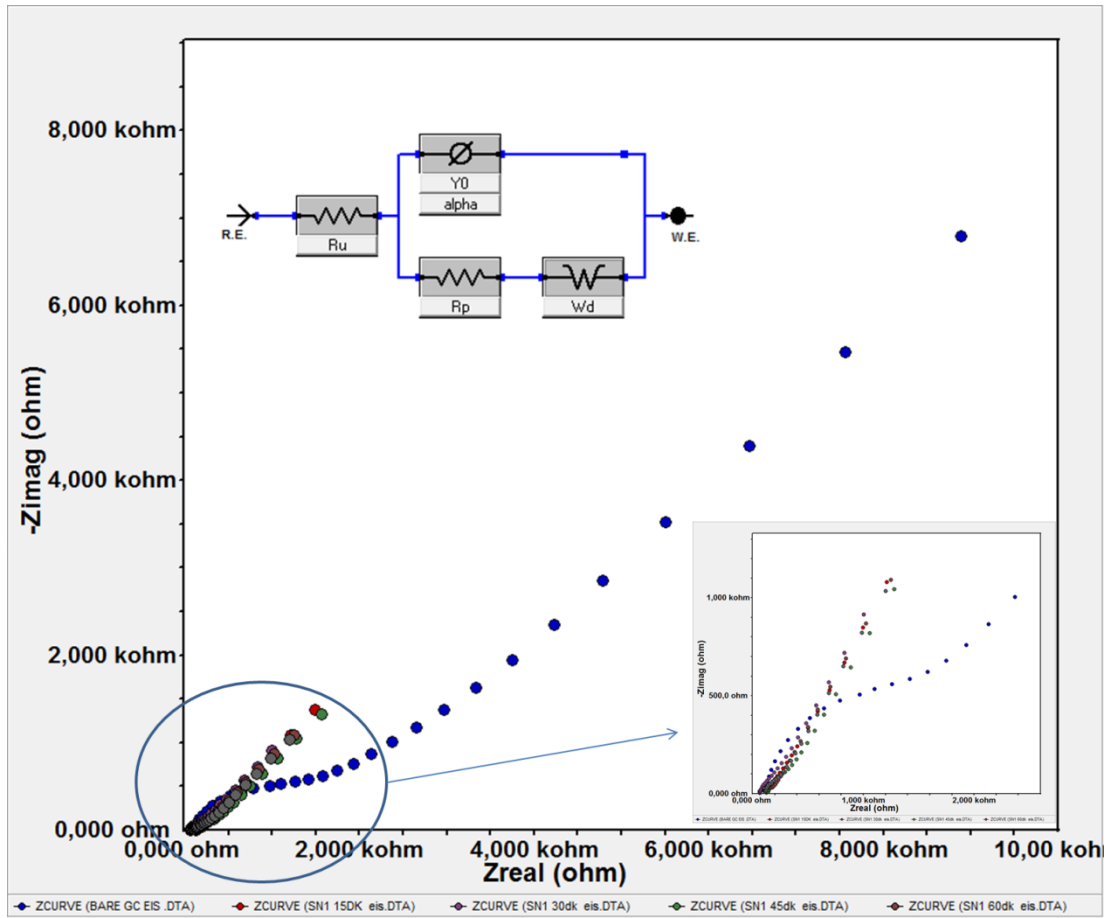
**Şekil 4.15.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



**Şekil 4.16.** GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



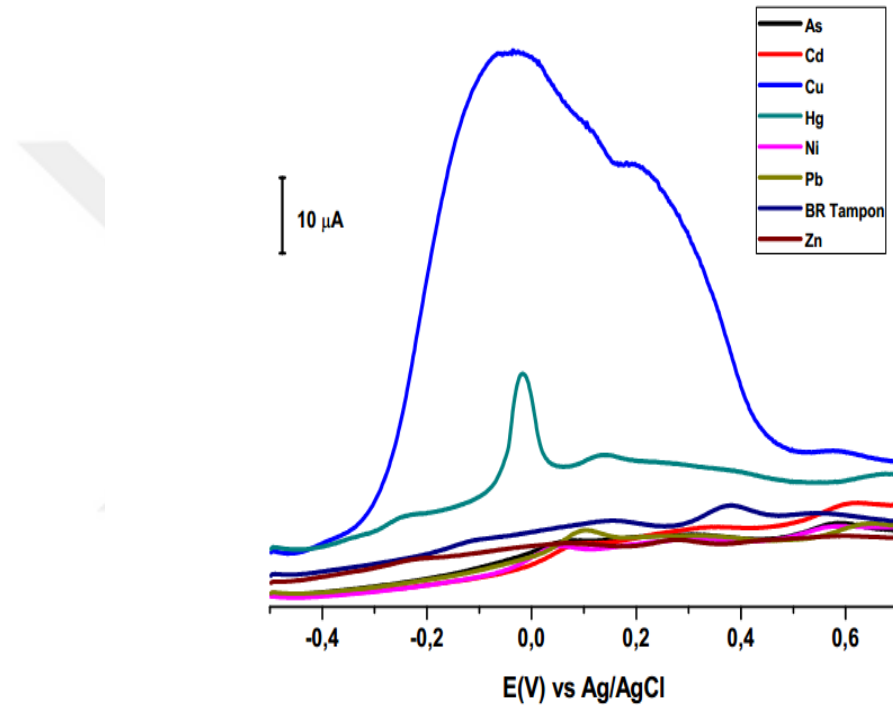
Şekil 4.17. GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri



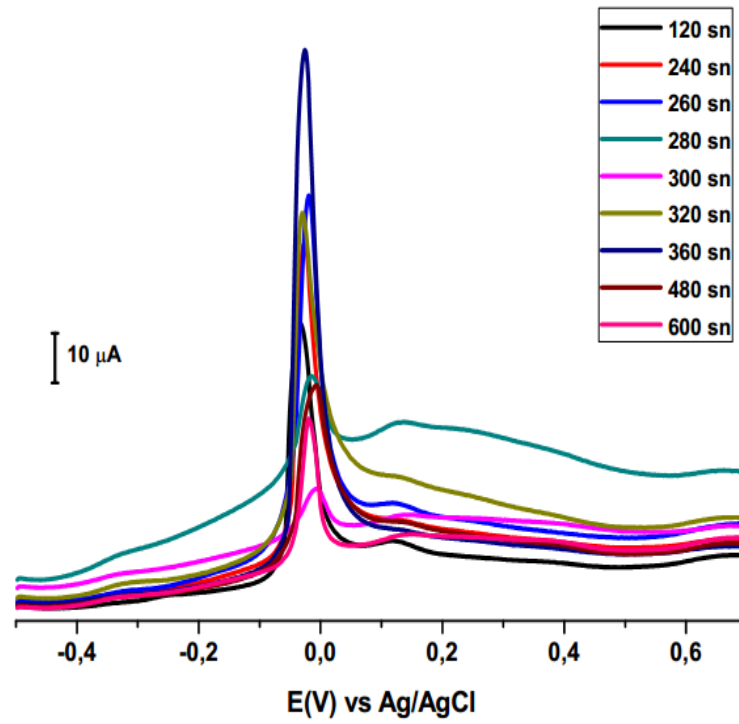
Şekil 4.18. GC yüzeyine NBITEP modifikasyon işlemi sonrasında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika asetonitril ortamında sonikasyon işlemine tabii tutulduktan sonra alınan Nyquist eğrilerinin ve çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüleri

#### 4.4. Analitik Uygulamalar

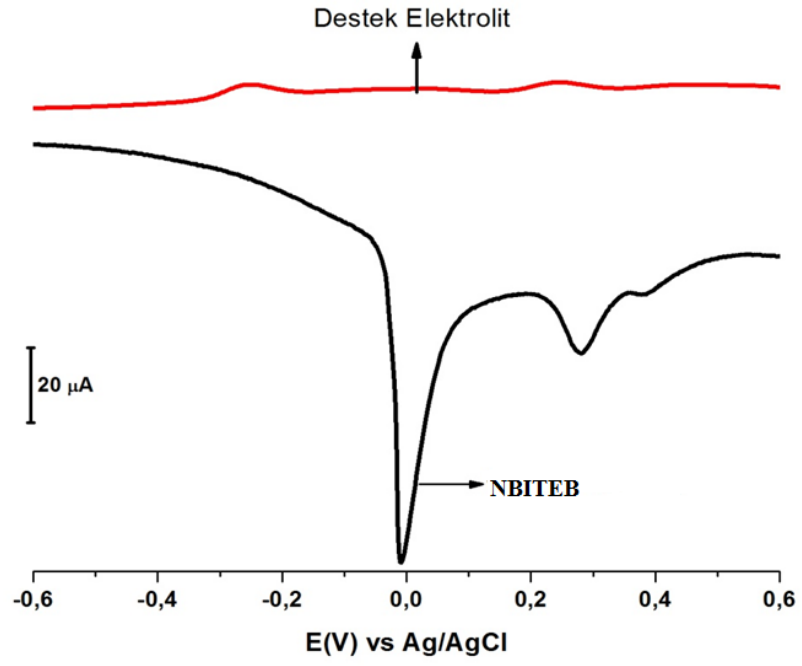
NBITEP molekülünün elektrokimyasal davranışları için yapılan çalışmalar sonrasında modifiye elektrot'un sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir.



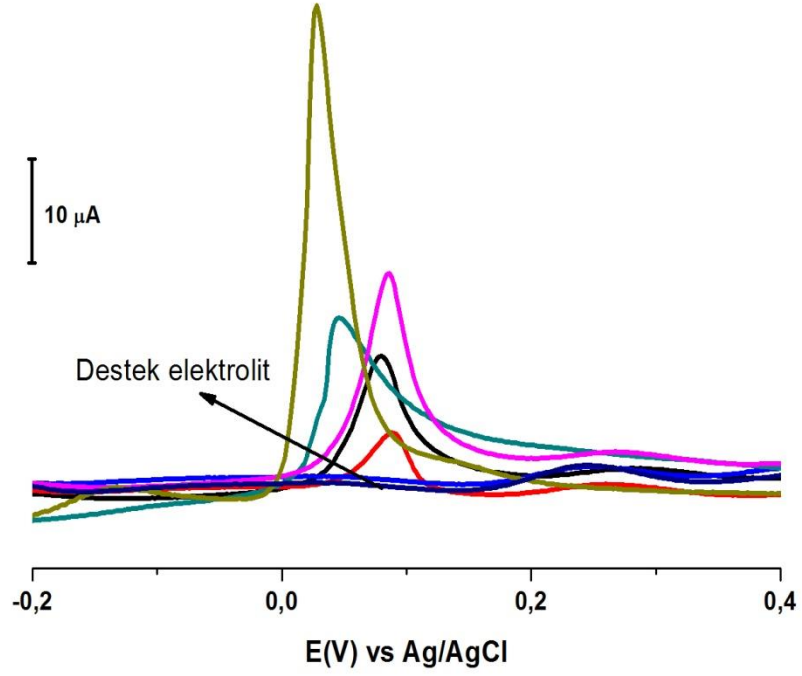
**Şekil 4.19.** BR tamponunda (pH=5.00 As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, pH=9.00 Zn ) 1 mM metal çözeltileri ile alınmış SWSV voltamogramları



Şekil 4.20. BR tamponunda (pH=5.00) 1 mM Hg metalinin saniye belirleme SWSV voltamogramı



Şekil 4.21. PBS tamponunda(pH=7.00) 1mM Hg metalinin 360 saniyede ki SWSV voltamogramı



**Şekil 4.22.** -0.2-+0.4 V aralığında  $1.10^{-3}$ ,  $5.10^{-4}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $5.10^{-5}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $1.10^{-6}$ , sıralamasında PBS tamponunda (pH=7.00) 1mM Hg metalinin 360 saniyede ki konsantrasyon SWSV voltamogramı

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek Lisans tez çalışması olarak yapılan bu çalışmada 4-(2-((6-nitro-1*H*-benzo[d]imidazol-2-il)tiyo)etil)fenol (NBITEP) molekülü camsı karbon elektrot yüzeyi için modifiye edici olarak kullanılmıştır. Çalışmada elektrokimyasal analizlerde yaygın olarak kullanıldığı gibi hem alkol oksidasyon metodu ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş hem de yüzeyde bulunan nitro grubu asidik ortamda yine dönüşümlü voltametri tekniği ile amin grubuna indirgenmiş, bu sayede elektroaktif bir yüzey elde edilmiştir. Modifikasyon, karakterizasyon, kararlılık çalışmalarını takiben kare dalga sıyırma voltametrisi tekniği ile farklı metaller için elde edilen NBITEP/GC elektrot yüzeyinin sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağı BR tampon çözeltisi ortamında başarı ile incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen NBITEP/GC elektrot yüzeyinin Hg metali tayini için uygun bir sensör elektrot olabileceği kanaatine varılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical methods*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., 833 p. New York.
- Beigloo F., Noori A. and Mehrgardi M.A., Mousavi M.F., 2016, Label-free and sensitive impedimetric nanosensor for the detection of cocaine based on a supramolecular complexation with cyclodextrin, immobilized on a nanostructured polymer film, *Journal of Iranian Chemical Society*, 13, 659-669.
- Brett A. M. O. ve Ghica M. E., 2003, "Electrochemical Oxidation of Quercetin", *Electroanalysis*, 15, 1745.
- Couto R. A. S., Lima J. L. F. C. and Quinaz M. B., 2016, Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis, *Talanta*, 146, 801-814.
- Cozzi P. G., 2004, Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspect, *Chemical Society Review*, 33, 410–421.
- Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Saveant J. M., 1997, "Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites", *Carbon*, 35, 801
- Demir Mülazımoğlu A., 2009, Bazı Schiff Bazlarının Sentezi, Antibakteriyel Aktivitelerinin ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-4.
- Gang S., 1991., Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators., Ph. D. Thesis, *Oklahoma State University*, Oklahoma City.
- Hu, C.G., Feng, B, Xi, Y., Zhang, Z.W. and Wang, N. 2007. Modification of Carbon nanotubes and their electrochemical detection. *Diamond & Related Materials*, 16, 1988-1991.
- Ionescu, A., Lento R., Mastropietro T. F., Aiello I., Termine R., Golemme A., Ghedini M., Bellec N., Pini E., Rimoldi I. And Godbert N., 2015, Electropolymerized highly photoconductive thin films of cyclopalladated and cycloplatinated complexes, *Applied Materials & Interfaces*, DOI: 10.1021/am506984m.

- İpekçi, S., 2014, Bazı sefalosporin grubu antibiyotiklerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve voltametrik tayinleri, Doctoral dissertation, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- İsbir A.A., 2007, Bazı dibenzo- bis- imino podandların camısı karbon ve modifiye camısı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.
- Karadas N., Bozal-Palabiyika B., Uslu B. and Ozkan S.A., 2013, Functionalized carbon nanotubes-With silver nanoparticles to fabricate a sensor for the determination of zolmitriptan in its dosage forms and biological samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 486-494.
- Kucukkolbasi S., Özden Erdoğan Z., Kocak N., Sahin M. and Gubbuk İ.H., 2013, The Use of Voltammetry for Sorption Studies of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous Media using Schiff Base Immobilized Biologic Polymer Material, *Water Air Soil Pollutions*, 224, 1474.
- Kumari S. and Chauhan G.S., 2014, New Cellulose–Lysine Schiff-Base-Based Sensor–Adsorbent for Mercury Ions, *Applied Materials and Interfaces*, 5908-5917
- Low M.L., Maigre L., Dorlet P., Guillot R., Pagès J. M., Crouse K. A., Policar C. and Delsuc N., 2014, Conjugation of a New Series of Dithiocarbazate Schiff Base Copper(II) Complexes with Vectors Selected to Enhance Antibacterial Activity, *Bioconjugate Chemistry*, DOI: 10.1021/bc5004907.
- Martina M, Salazara P, Campuzanoc S., Villalongac R., Pingarronc J. M. and González-Mora J.L., 2015, Amperometric magnetobiosensors using poly(dopamine)-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for the detection of phenolic compounds, *Analytical Methods*, 10-1039.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camısı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 17-45.

- Mohebbi S. and Eslami S., 2015, Electrocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol using modified glassy carbon electrode by MWCNT in combination with unsymmetrical manganese (II) Schiff base complexes, *Materials Research Bulletin*, 66, 219-225.
- Oliveira L. S., Poles A. P. S., Balbino M. A., Menezes M. M. T., Andrade J. F., Dockal E. R., Tristão H. M. and Oliveira M. F., 2013, Voltammetric Determination of Cocaine in Confiscated Samples Using a Carbon Paste Electrode Modified with Different  $[\text{UO}_2(\text{X-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  Complexes, *Sensors*, 13, 7668-7679.
- Özdemir N., 2006, Karbon ve metal elektrotların bazı aromatik aminlerle elektrokimyasal modifikasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-16.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Solak A. O., Ranganathan S., Itoh T., McCreery R. L., 2002, "A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (8), 43.
- Suzen S., Tekiner-Gulbas B., Shirinzadeh H., Uslu D., Gurer-Orhan, Gumustas M. and Ozkan S. A., 2013, Antioxidant activity of indole-based melatonin analogues in erythrocytes and their voltammetric characterization, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28(6), 1143-1155.
- Uzun D. and Hasdemir E., 2016, Selective and sensitive determination of dopamine via suppressing ascorbic acid using an N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine thin film-modified glassy carbon electrode, *Ionics*, 10-1007/s11581-016-1825-8.
- Vaik K., Sarapuu A., Tammeveski K., Mirkhalaf F., Schiffrin D. J., 2004, "Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564, 159.

- Vasconcellos M. C., Costa C. O., Terto E. G. S., Moura M. A. F. B., Vasconcelos C. C., Abreu F. C., Lemos T. L. G., Costa-Lotufo L. V., Montenegro R. C., Goulart M. O. F., 2016, Electrochemical, spectroscopic and pharmacological approaches toward the understanding of biflorin DNA damage effects, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 765, 168-178.
- Yılmaz S., 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-261.
- Wang H., Yuan Y., Zhuo Y., Chai Y. and Yuan R., 2016, Self-Enhanced Electrochemiluminescence Nanorods of Tris(bipyridine) Ruthenium (II) Derivative and Its Sensing Application for detection of N-acetyl- $\beta$ -D-glucosaminidase, *Analytical Chemistry*, DOI: 0.1021/acs.analchem.5b03954
- Yurttaş L., Özkay Y., Demirci F., Göger G., Ulusoylar-Yıldırım Ş., Abu Mohsen U., Öztürk Ö., Kaplancıklı Z.A. "Synthesis, anticandidal activity, and cytotoxicity of some thiazole derivatives with dithiocarbamate side chains" *Turk. J. Chem.* 38,815-824, 2014.