

**T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI FLAVONOİD TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA KARBON  
ELEKTROTLAR YÜZEYİNE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**EZHER DÜNDAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ ANABİLİM  
DALI**

**(KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI)**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. ERDAL ÖZKAN**

**Konya, 2009**

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****BAZI FLAVONOİD TÜREVLERİNİN SUSUZ ORTAMDA KARBON  
ELEKTROTLAR YÜZEYİNE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****EZHER DÜNDAR****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen Ve Matematik  
Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı****(Kimya Öğretmenliği Programı)****Danışman: Prof. Dr. Erdal Özkan****Konya, 2009****JÜRİ: Prof. Dr. Erdal ÖZKAN****Prof. Dr. Bedrettin Mercimek****Doç. Dr. E. Güler Akgemci**

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği ile camı karbon elektrot üzerine modifiye edilen flavonoid türevli dört maddenin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmada asetonitrilde çözülmüş 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat'ta çözülerek 1 mM konsantrasyonda hazırlanan bütün türevler için camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyon, +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızı ve 10 döngülü olarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve çeşitli literatür araştırmaları sonunda modifiye yüzeyler hakkında reaksiyon mekanizmaları teklif edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Voltametri, Flavonoid, Yüzey Modifikasyonu, Karakterizasyon**

**ABSTRACT****IN NON-AQUEOUS MEDIUM, MODIFICATION, CHARACTERIZATION AND  
INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME  
FLAVONOID DERIVATIVES ON CARBON ELECTRODES****EZHER DÜNDAR****Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences****Subdepartment of Chemistry****Supervisor: Prof. Dr. Erdal ÖZKAN****Konya, 2008****Jury : Prof. Dr. Erdal ÖZKAN****Prof. Dr. Bedrettin Mercimek****Dç. Dr. E. Güler Akgemci**

**In this study, electrochemical behaviors of four flavonoid derivatives were investigated using cyclic voltammetry technique after the modification on to the glassy carbon electrode. For the characterization of the modified surface, 1 mM flavonoid derivatives in 0,1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) in acetonitrile were used.**

**The modification of four flavonoid derivatives on the GCE was performed in +0,2/+2,6 V potential range using 100 mV s<sup>-1</sup> scanning rate having 10 cycle. From the results of the study and the literature survey, electrochemical behaviors of these flavonoid derivatives were compared.**

**Key Words: Voltammetry, Flavonoid, Surface Modification and Characterization**

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Hem lisans hem de yüksek lisans eğitimim boyunca ihtiyacım olan tüm bilgileri istediğim zaman bana eksiksiz olarak sunmuş ve çalışmalarım da daima en iyi yol gösterici olmuş Saygıdeğer Hocam, Ahmet Keleşoğlu Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Erdal Özkan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle flavonoidler ve türevleri hakkında bunun yanı sıra elektrokimya ve voltometri uygulamalarında beni bilgi ile donatan, yine tez çalışmalarım süresince benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, elektrokimya adına birçok şeyi öğrenmemde yol gösterici olmuş, gerek kişiliği gerek yaşantısıyla bana örnek olmuş Sayın Hocam, Selçuk Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Dr. İbrahim Ender Mülazımoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında karşılaştığım tüm güçlükleri aşmamda bana yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na ve Sayın Hocam, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Dç. Dr. Ecir Yılmaz'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana eğitsel desteklerinden ve sağladıkları imkanlardan dolayı Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanları şahsında tüm üyelerine teşekkür ederim.

Benim için hayatımı, daha çok çalışmakla geçirmek zorunda kalan, hem maddi hem de manevi desteğiyle hep yanımda olan bir gün bile yeter demeden sabır gösteren sevgili eşim Fatih Dünder'a, bu çalışma süresince beni madden

ve manen hiçbir zaman yalnız bırakmayan, eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim. Hiçbir şeyden habersiz annesinin onu bırakıp gitmelerine sabırla katlanabilen hayatımda yeri asla doldurulmayacak tek varlık olan sevgili kızım Elif Naz'a sonsuz teşekkür ederim.

**Ezher Dündar**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
<b>BÖLÜM 1.01 GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 1.02 ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER.....</b>	<b>4</b>
<b>BÖLÜM 1.03 VOLTAMETRİ.....</b>	<b>5</b>
(a) <i>Voltametrde Uyarma Sinyalleri</i> .....	6
(b) <i>Voltametrik Cihazlar</i> .....	7
(c) <i>Mikroelektrotlar</i> .....	8
<b>BÖLÜM 1.04 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV).....</b>	<b>11</b>
<i>Elektrot Mekanizmasının CV İle İncelenmesi</i> .....	13
1. CE MEKANİZMASI.....	13
2. EC MEKANİZMASI.....	14
3. EC <sub>KT</sub> MEKANİZMASI.....	14
4. ECE MEKANİZMASI .....	15
(a) <i>Elektrotların Yüzey Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu</i> .....	15
MODİFİKASYON:.....	15
(b) <i>Modifikasyon Metotları</i> .....	19
(c) <i>Modifikasyonlarda Kullanılan Modifiye Ediciler</i> .....	24
(d) <i>Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu</i> .....	26
(e) <i>Voltametrde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler</i> .....	27
<b>BÖLÜM 1.05 FLAVONOİDLER.....</b>	<b>29</b>
(a) <i>Flavonoidler ve Antioksidan Özellikleri</i> .....	30
(b) <i>Flavonoidlerin Sınıflandırılması</i> .....	31
<b>BÖLÜM 1.06 KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>36</b>
<b>BÖLÜM 1.07 MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>39</b>
(a) <i>Kullanılan kimyasallar ve malzemeler</i> .....	40
(b) <i>Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması</i> .....	41
<b>BÖLÜM 1.08 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
(a) <i>Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu</i> .....	44
(b) <i>Flavonoid Türevlerinin Elektrokimyası Ve Modifikasyonu</i> .....	44

<i>(c) Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları</i> .....	46
HİDROKSİFLAVON(HF) .....	46
3-HİDROKSİFLAVON (3-HF).....	48
6-HİDROKSİFLAVON (6-HF).....	50
<b>BÖLÜM 1.09 SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	53
<b>BÖLÜM 1.10 KAYNAKLAR</b> .....	55
<b>BÖLÜM 1.11 ÖZGEÇMİŞ</b> .....	57

## SİMGELER DİZİNİ

$i_p$	Pik akımı, (A)
$n$	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
$F$	Faraday sabiti, (C/eg)
$Q$	Devreden geçen yük miktarı, (C)
$N$	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
$C$	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm <sup>3</sup> ), (mol/L)
$i_d$	Difüzyon akımı, (A)
$E$	Uygulanan potansiyel, (V)
$E_p$	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (SCP), (V)
$E^{\circ}$	Standart potansiyel, (V)
$R$	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
$T$	Sıcaklık, (K)
$\alpha$	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
$k_f$	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)
$\nu$	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, (V)
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, (V)
$K$	Kimyasal basamağın denge sabiti
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
I	Akım
E	Potansiyel
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma



<b>EC</b>	<b>Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma</b>
<b>ECE</b>	<b>Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma</b>
<b>TBATFB</b>	<b>Tetrabütülamonyum tetrafloroborat</b>
<b>CPE</b>	<b>Karbon pasta elektrot</b>
<b>MeCN</b>	<b>Asetonitril</b>
<b>GCE</b>	<b>Camsı karbon elektrot</b>
<b>3HF</b>	<b>3-Hidroksiflavon</b>
<b>6HF</b>	<b>6-Hidroksiflavon</b>
<b>HF</b>	<b>Hidroksiflavon</b>
<b>3,6-HF</b>	<b>3,6-Hidroksiflavon</b>

## ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 1.2.1	Elektrokimyasal teknikler ve sınıflandırılmaları	16
Şekil 1.3.1	a)Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar	19
Şekil 1.3.2	Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi	20
Şekil 1.3.3	Civa mikroelektrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)	21
Şekil.1.3.4	Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları	22
Şekil.1.4.1	Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri	24
Şekil 1.4.2	Grafitin tabaka yapısı	30
Şekil 1.4.3	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	34
Şekil 1.4.4	Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	35
Şekil 1.4.5	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	36
Şekil 1.4.6	Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi	37
Şekil 1.4.7	Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi	38

Tablo 1.5.1	Flavonodlerin sınıflandırılması	43
Şekil 1.5.2	Flavonoidlerin Adlandırılması	45
Şekil 1.5.3	Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar	46
Şekil 1.7.1	Gamry Referans 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA	50
Şekil 1.7.2	Üç elektrotlu hücre sistemine ait üç boyutlu bir resim	51
ŞEKİL1.8.1	a)hidroksiflavon 1.pik yüzey modifikasyon voltomogramı b) 3-hf 1. Pik modifikasyon voltomogramı c) 6-hf 1. Pik modifikasyon voltomogramı d) 3,6-hf 1.pik yüzey voltomogramı	55
Tablo 1.8.1	Kullanılan maddeler ve bu maddelere ait voltametrik parametreler	55
Tablo 1.8.2	Kullanılan maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve genel iskelet yapıları	56
Tablo 1.8.3	Yapılan modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan çözeltiler ve bu çözeltilerin hazırlanma parametreleri	58
Şekil 1.8.4	HF'nin +0,2/+2,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı	59
Şekil 1.8.5	a) Hidroksiflavon modifiye yüzeye ait ferrosen testi, b) aynı yüzeye ait HCF testi	60
Şekil 1.8.6	3-HF'nin +0,2/+2,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltomogramı	61
Şekil 1.8.7	a) 3-HF modifiye yüzeye ait ferrosen testi, b) aynı yüzeye ait HCF testi	61

Şekil.1.8.8	6-HF modifiye yüzey voltomogramı	62
Şekil 1.8.9	6-HF Modifiye yüzeye ait ferrosen testi	63
Şekil 1.8.10	3,6-HF modifiye yüzey voltomogramı	64
Şekil 1.8.11	3,6-HF modifiye yüzeye ait ferrosen testi	64
Tablo 1.9.1	HF,3-HF,6-HF, 3,6-HF moleküllerine ait pik potansiyel değerleri	65

## Bölüm 1.01 GİRİŞ

*Flavonoidler* bir asrı aşkın bir süredir bitkisel pigmentler olarak bilinmektedir. *Polifenolik* bileşikler grubundan olup bütün bitkilere dağılmış durumdadır. *Invitro* çalışmalarda antioksidan özellikleri ve serbest radikal yakalama özellikleri dikkatlerin flavonoidler üzerinde toplanmasına neden olmuştur.

*Flavonoidler*, özellikle meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunan fenolik maddelerin (renk maddelerinin) C6-C3-C6 çatısına sahip olanlarına verilen addır.

Son zamanlarda antioksidan özelliklerinden dolayı ilginin gitgide arttığı bu türlerin en yaygın olarak bilinenleri *flavon* ve *flavonol* türevleridir.

C<sub>3</sub> sistemlerinin oluşturduğu heterosiklik halkalarının yükseltgenme dereceleri (yani C halkalarındaki yapısal farklılık ) farklı olan bu maddeler, karbon yüzeyine modifiye edildiğinde bu yüzeyin elektrokimyasal davranışını da değiştireceklerdir. İşte bu farklılaşma sayesinde yüzeye bağlanan (modifier) modifiye edici maddenin elektrokimyasal yapısı hakkında yorumlara ulaşılabılır.

*Flavon* ve *flavonol* türevleri ile yapılan bu çalışmanın çıkış noktası, bu alandaki elektrokimyasal çalışmaların yetersiz görülmesi ve yapılan ön çalışmalar sonucu dünya literatürüne geçmiş bazı çalışmalarda yanlış ve eksiklerin tespit edilmesi olmuştur. Buradan hareketle, bu maddeler Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak incelenmiştir.

Çalışma süresince kullanılan kimyasal ve diğer malzemeler maksimum dikkat ve özen gösterilerek seçilmiş, kimyasallar bulunabilen en saf halleri olarak alındığından herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır. Dolayısıyla yapılan analizlerin hemen hiçbir safhasında kullanılan kimyasal ve diğer malzemelerden herhangi sistematik bir hata gelmediği düşünülmektedir. Çalışmamızın dönüşümlü voltametri esaslı elektrokimyasal çalışmalarının tamamı Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Analitik Kimya laboratuvarında yapılmıştır. Yapılan çalışma ile seçilen dört maddenin camı karbon yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmedi.

Elektrokimya, temel olarak bir katot ve bir anot bulunan hücre sisteminde, indirgenme-yükseltgenme esasına göre ilerleyen reaksiyonları inceler. Elektroanalitik

kimya, bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif yöntemi kapsar. Voltametri ise, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar.

Voltametrik teknikler, çok az madde kullanılarak analiz yapmaya izin verdikleri ve çok düşük tayin sınırlarına ( $10^{-12}$  M gibi) inilebildiği için analitik teknikler arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Voltametri, iyi bir elektrokimya ve elektrik bilgisine sahip olmak kaydıyla, araştırmacılar için çalışılması son derece kolay ve sonuçları güvenilir olan temel bir elektroanalitik tekniktir.

Voltametri kullanılan elektrot sistemlerinin karmaşıklığına ve kullanılan elektroda göre değişik adlarla literatürde yer alırlar. Bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği üç veya dört elektrot sistemli olabilir. Aynı zamanda bu sistemlerde kullanılan çalışma elektrotları da camsı karbon, karbon pasta, altın, platin vb. gibi çeşitlilik gösterir. Dört elektrot sisteminde üç elektrot sistemine göre tek fark, çalışma elektrodunun dört elektrot sisteminde iki tane olmasıdır, bu sistem daha çok fizikokimyasal ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılır. Çalışmamızda kullanılan 3 elektrotlu bir sistemde ise çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında geçen akımın ölçülmesi esastır.

Dönüşümlü voltametrinde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanırken, uygulanan bu potansiyelden dolayı çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Sonuçlar akım-potansiyel (I/E) grafiği şeklinde verilir ve bu grafiklere *voltamogram* denilir. Bu teknikte pozitif veya negatif tarama yönünde başlangıç potansiyelinden bilinen bir potansiyele ve oradan da tekrar başlangıç potansiyeline dönülerek işlem yapılır. Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağına ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir.

Dönüşümlü voltametrinde yüzey testleri için yüzey karakterizasyon işlemlerinde; susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M TBATFB içerisinde hazırlanan 1 mM lık ferrosen çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzeyinde

madde olup olmadığı çıplak elektrot yüzey voltamogramları ile karşılaştırılarak anlaşılmasına çalışılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada dört adet flavon ve flavonol türevi (hidroksiflavon, 3-hidroksiflavon, 6-hidroksiflavon ve 3,6-hidroksiflavon) oksidasyon potansiyellerinden yararlanılarak elektrokimyasal davranışları yönünden çıplak camı karbon elektrot yüzeyine susuz ortamda modifikasyonları yapılarak karşılaştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler ve bu verilerin değerlendirilmesi ile kullanılan flavonoid türevlerinin elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

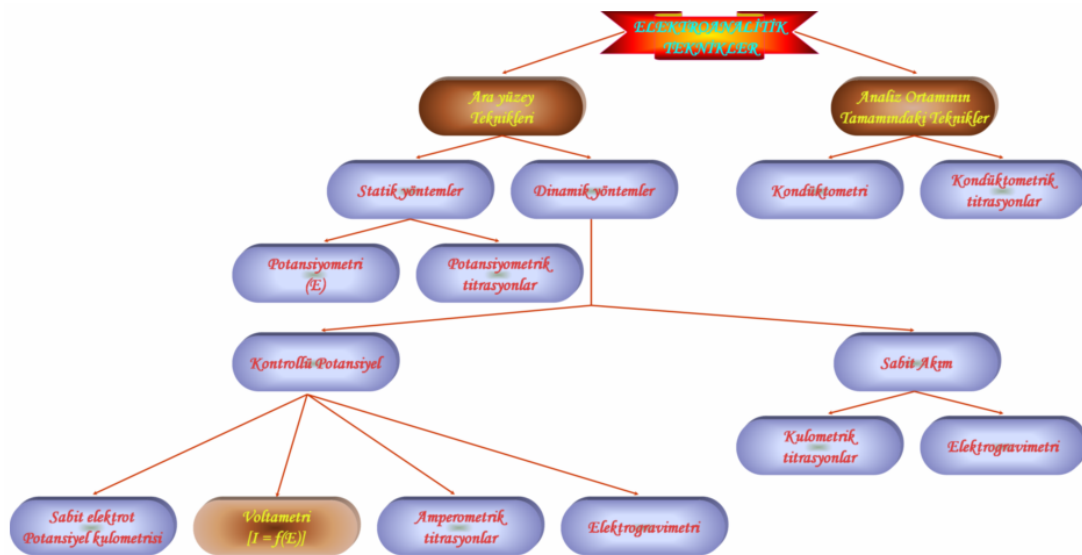
Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara geçmeden evvel elektroanalitik teknikler ve voltometri hakkında bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler ışığında maddelerimiz hakkında elektrokimyasal anlamda yorumlara ulaşılmaya çalışılmış ve bu yorumlar sayesinde kimya bilimine az da olsa katkı sağlanmıştır.

## Bölüm 1.02 ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi temeline dayanır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adına bakılarak sistemin verdiği cevabın türü ve elektriksel etki tam olarak anlaşılabilir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de elektrokimyasal tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametri potansiyel-akım, kronoamperometride zaman-akım ve kronokulometride zaman-yük parametreleri bulunmaktadır.

Elektroanalitik metotların çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın ve kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Tablo 1.2.1’de tablo halinde verilmiştir (Skoog ve ark., 1998). Tablodan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

**Tablo 1.2.1 ( Elektrokimyasal teknikler ve sınıflandırılmaları )**





### Bölüm 1.03 VOLTAMETRİ

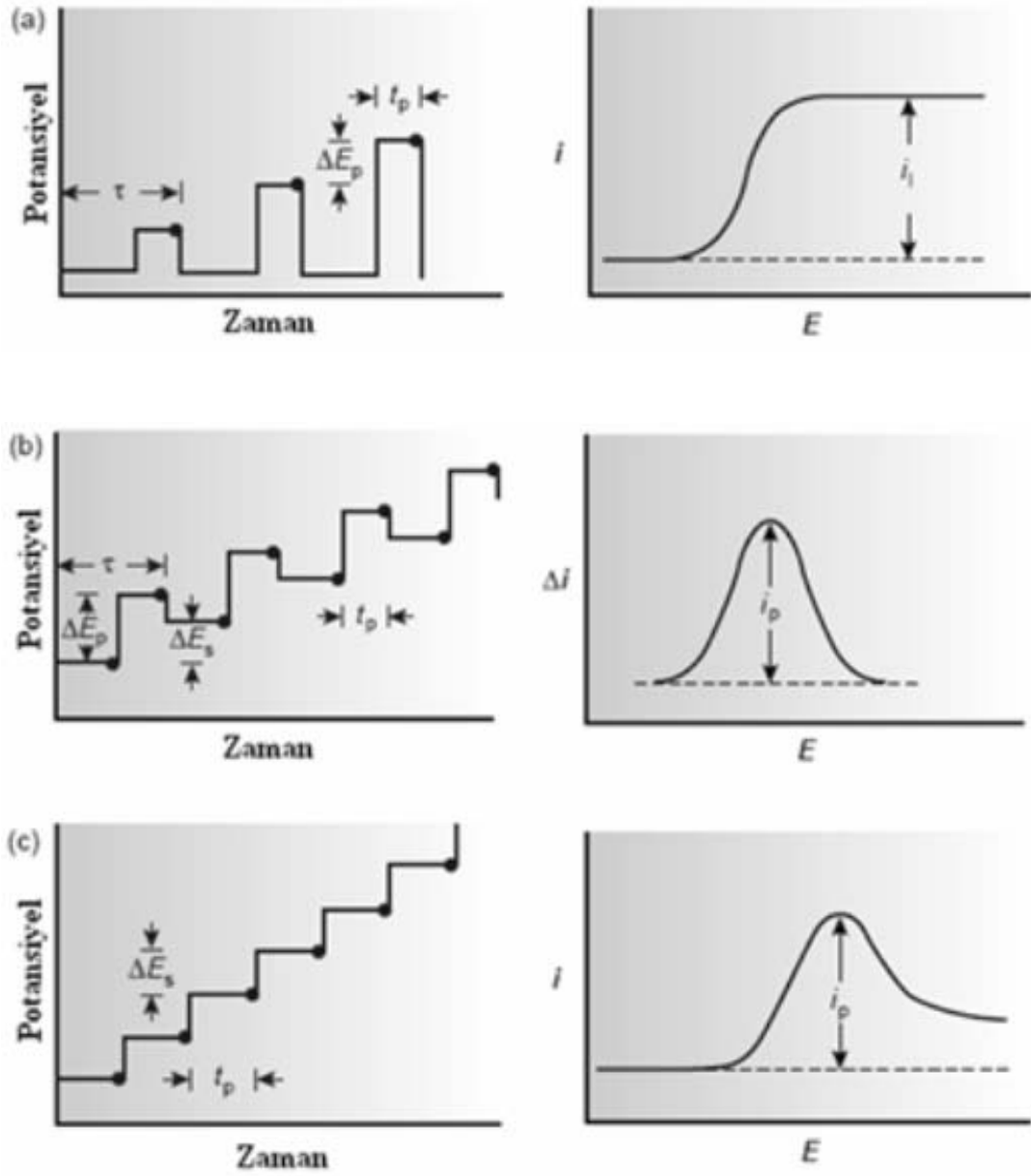
Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilen ve uygulanan polarografi tekniğine dayalı bir yöntemdir.

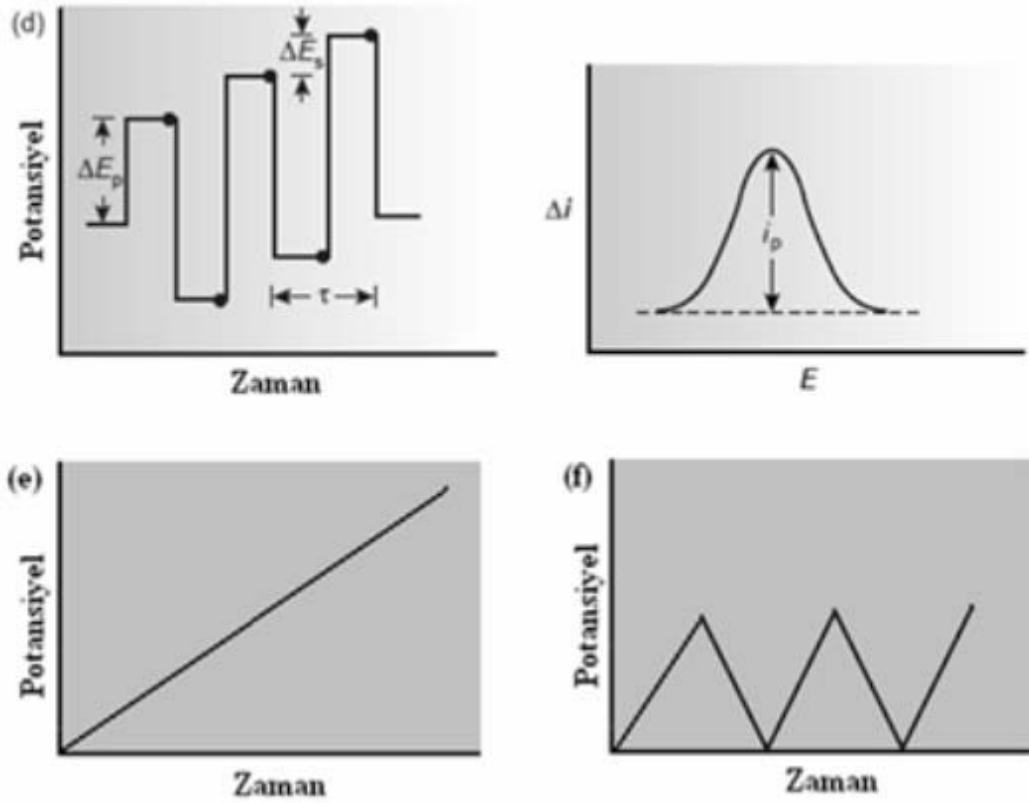
Voltametri, uygulanan potansiyele karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır böylece bir elektrot tepkimesi oluşur ve devreden bir akım geçer. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Elde edilen potansiyel-akım grafiğine *voltamogram* denir.

Bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bu elektroanalitik metotta çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon, karbon pasta vb. elektrotlardır.

Voltametri, konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek yada gidermek için gerekli tedbirlerin alınması yönünden elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar göstermektedir. Ayrıca voltametride analit minimum miktarda harcanırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür.

## (a) Voltametri Uyarma Sinyalleri



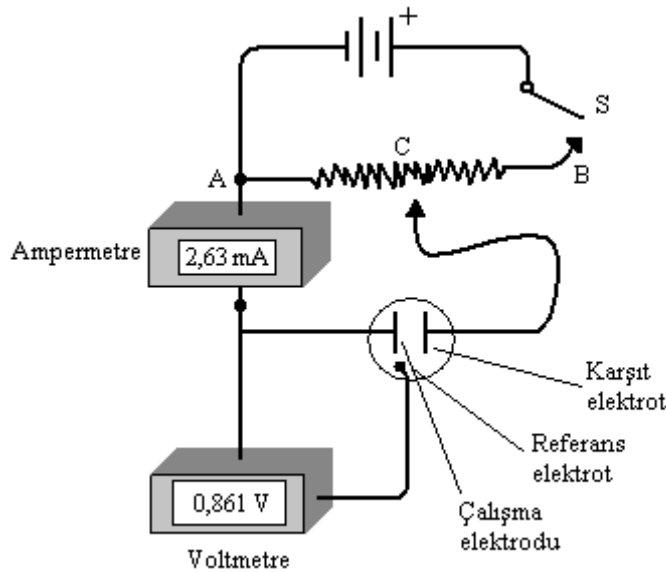


**Şekil 1.3.1 a) Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel-Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar**

Voltamtride bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye, değıştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltamtride en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağılı olarak voltamogramları Şekil 1.3.1 (a-b-c-d-e-f)'de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998)

### (b) Voltametrik Cihazlar

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan üç elektrotlu hücre Şekil 1.3.2'de verilmiştir. Hücrede, elektrotlar analit ve destek elektrolit\* adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmıştır.



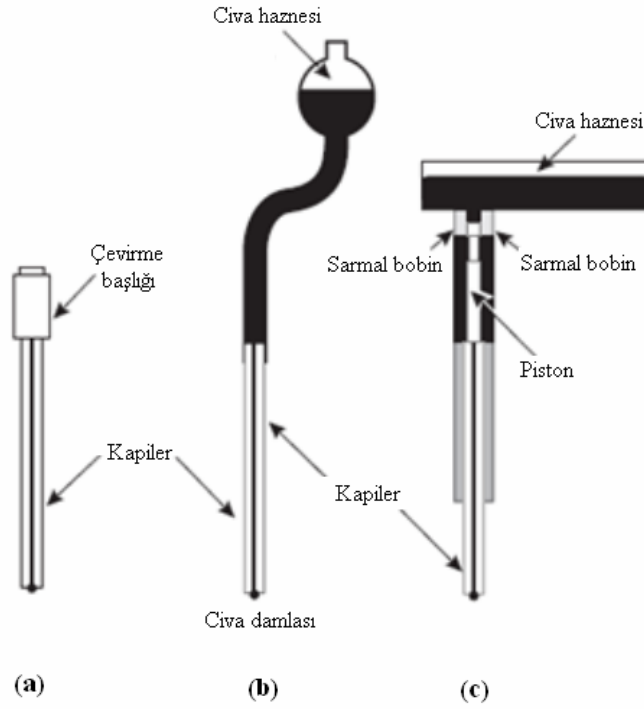
**Şekil 1.3.2 (Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi)**

Şemada gösterilen üç elektrottan birincisi yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyeli bilinen elektrot yani referans elektrottur. Referans elektrotlar kalomel ve gümüş/gümüş klorür elektrotlar olmak üzere iki tanedir. İkinci elektrodumuz camsı karbon, karbon pasta, altın, platin vb. gibi çeşitlilik gösteren çalışma elektrodudur. Üçüncüsü ise genellikle platin tel olarak kullanılan karşıt elektrottur.

### (c) Mikroelektrotlar

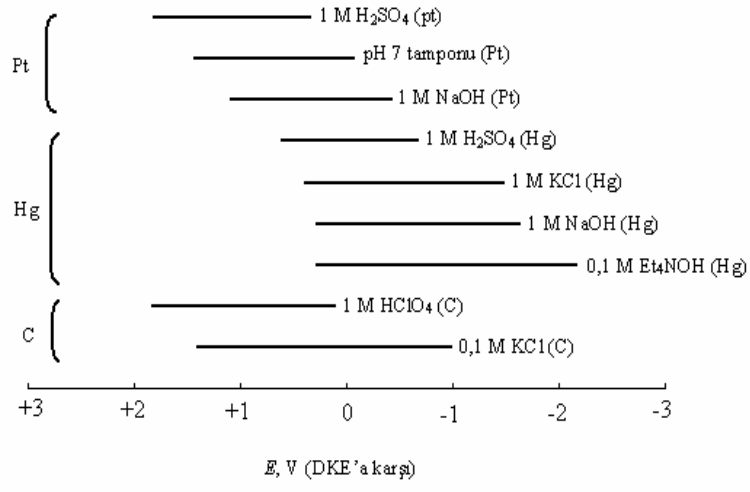
Voltamtride kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekil ve büyüklüktedir. Şekil 1.3.3'de gösterildiği gibi sulu çözeltilerde bu elektrotların kullanıldığı potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişir. Pozitif potansiyel sınırları genellikle moleküler oksijen verecek şekilde, suyun yükseltgenmesi sonucunda oluşan büyük

akımlarca belirlenir. Negatif potansiyel sınırları yine suyun indirgenmesi sonucunda oluşan hidrojenden kaynaklanır. Civanın büyük hidrojen aşırı geriliminden dolayı, nisbeten büyük negatif potansiyellerde civa elektrot tercih edilir.



**Şekil 1.3.3 [Civa mikroelektrotlar, a) Asılı Civa Damla Elektrot (HMDE), b) Damlayan Civa Elektrot (DME), c) Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)]**

Civa mikroelektrotları, voltametri de birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlardan biri yukarıda belirtildiği gibi, bu elektrotlarla kullanılabilen negatif potansiyel sınırının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca, kolayca oluşturulabilen yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluşturulabilir. Buna ek olarak, pek çok metal iyonu bir civa elektrodunun yüzeyinde amalgam oluşturmak suretiyle tersinir olarak indirgenmektedir ki, olayın kimyası basittir. Farklı şekillerdeki civa mikroelektrotlar Şekil 1.2.3'de verilmiştir. Bu mikroelektrotların en gelişmiş şekil 1.2.3.c'de verilen Statik Civa Damla Elektrot (SMDE)'tur. Burada civanın damladığı kapilerin çapı 0,15 mm civarındadır. Bu sistemle damla uzun süre istenilen boyutta tutulabilir ve iş bittikten sonra mekanik bir çekiçle düşürülür.



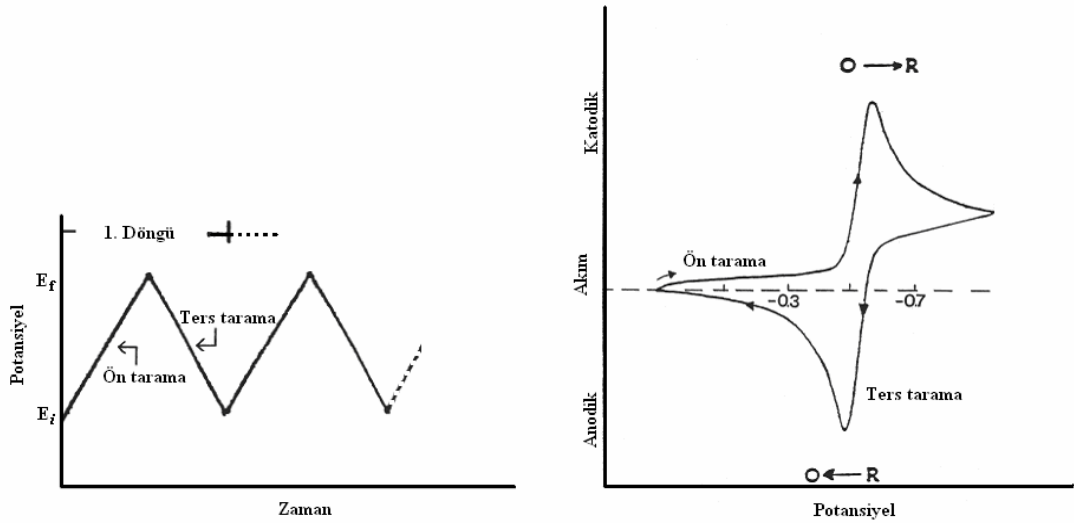
Şekil.1.3.4 (Sulu çözeltilerde bazı elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları)

## Bölüm 1.04 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ (CV)

Elektroaktif maddelerin çalışmasında kullanılan en yaygın teknik, dönüşümlü voltametri (CV) tekniğidir. Bu metotta, akım potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve akımın potansiyelle değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılır ve  $E_2$  potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde bir tarama yapılır. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlandırılabilceği gibi, farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir.

İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatif değerlere ulaştıkça elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da daha fazla madde indirgeneceğinden akım değeri artar. İndirgenme hızı artıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için difüzyon hızı ve dolayısıyla akım azalır.

Dönüşümlü voltametrinde potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 1.4.1'deki gibidir. Bu voltomogramlardan özellikle potansiyel-akım grafiği bizlere çalışmalarımızda ışık tutacaktır. Bundan yola çıkılarak maddelerimizin yüzey karakterizasyonlarında yorumlamalara ulaşılabilecektir.



**Şekil.1.4.1 (Dönüşümlü voltametrizde potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri)**

Dönüşümlü voltametrizde ileri yönde tarama yapılırken madde indirgenmiş ise bir katodik pik ( $E_{pk}$ ), geri yöndeki potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik ( $E_{pa}$ ) gözlemlenebilir.

Dönüşümlü voltametrizde polarografik yarı dalga potansiyelleri ile ölçülen tersinir tepkimeler için pik potansiyelleri arasında aşağıdaki ilişkiler vardır.

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

T = 298 °K için denklem:

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

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

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

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,0592/n \quad (5)$$

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında  $(0,0592/n)$  V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha uzak



potansiyelerde ve daha yaygın olarak gözlenir. Bir başka deyişle  $\Delta E_p$  değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

### Elektrot Mekanizmasının CV İle İncelenmesi

Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottür. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş tarama hızı aralıklarında çalışılır.

#### 1. CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır.



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

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

Bu eşitlikte K, kimyasal basamağın denge sabitidir. Kimyasal reaksiyonun hızının çok yüksek olması durumunda CV voltamogramı, normal difüzyon kontrollü durum ile aynıdır. Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur:

Tarama hızı arttıkça  $I_p^k / \nu^{1/2}$  azalır.

$I_p^a / I_p^k$  oranı  $\nu$  ile artar ve bu oran  $\geq 1$  dir

## 2. EC Mekanizması

EC mekanizmasında elektron aktarım basamağını (E) bir kimyasal basamak (C) takip eder.



Bu tür bir mekanizmada E basamağının tamamen tersinmez olması durumunda kimyasal basamağın voltamogramda hiç bir 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. EC mekanizmasının tersinirlik kriterleri aşağıdaki gibidir.

1.  $|I_p^a/I_p^k| < 1$  dir. Ancak  $\nu$  arttıkça 1'e yaklaşır.
2.  $I_p^k/\nu^{1/2}$  oranı  $\nu$  arttıkça çok az da olsa azalır.
3.  $E_p^k$ , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
4. Artan  $\nu$  ile  $E_p^k$  negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için  $\nu$ 'deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise)  $30/n$  mV kaymaya neden olur. Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma  $19/n$  mV'dur.

## 3. EC<sub>kt</sub> Mekanizması

Katalitik mekanizma EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.



Bu mekanizma tarama hızının azalmasıyla  $I_p^k/v^{1/2}$  oranı artan tek mekanizmadır.

$|I_p^k/v^{1/2}|$  oranı  $v$  arttıkça azalır.

$I_p^k$ , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.

$I_p^k$  değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.

$|I_p^a/I_p^k| < 1$ 'dir.

#### 4. ECE Mekanizması

Bu mekanizmada ilk indirgenmeyi takiben, oluşan Red maddesi bir kimyasal reaksiyonla yine indirgenebilen Ox' maddesine dönüşür.



Bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizması olabilmesi için aşağıdaki kriterleri taşıması gerekir.  $|I_p^k / v^{1/2}|$  değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve  $|I_p^k / v^{1/2}|$  (düşük  $v$ )  $>$   $|I_p^k / v^{1/2}|$  (yüksek  $v$ ) dir.  $I_p^a / I_p^k$  oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

#### (a) Elektrotların Yüzey Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu

##### MODİFİKASYON:

Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır. Elektrot yüzeylerine çeşitli türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak

adsorbe olmasıyla elektrotların elektrokimyasal davranışlarının değiştiği bilinmektedir. Örneğin; Pt elektroda CN- bağlanması gibi (Allen J. Bard, Integrated Chemical Systems, 1994).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektro katalizlerde kullanılabilmesi, ilginin bu elektrotlara yoğunlaşmasına neden olmuştur. Elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızlarını değiştirebilmek için elektrot yüzeylerinin tabaka ve filmlerle kaplanması gerekmektedir. Aynı zamanda modifikasyon, malzemeleri korozyona veya mekanik etkilere karşı koruma işlemlerinde de kullanılabilir.

Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır.

Substratın yüzeyi bazı türlerde enerji bakımından çözültidekine göre daha uygun olduğu için çözültiden substratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren türler; cıva, altın ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Çünkü kuvvetli metal-sülfür etkileşimi meydana gelir. Böylece bir cıva elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözülti ile etkileştirilirse, Hg yüzeyinde tek tabaka oluşur. Yüzeye tutunan bu türler elektro aktif ise elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir (Brown *et al.* ve ark. 1977).

Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon, bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın elektriksel iletkenliğinin yanı sıra aşağıdaki özelliklere de sahip olması gerekir:

- Korozyona ve içinde bulunduğu çözültiden gelen diğer kimyasal etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir.
- Substratlar, mekanik olarak da kararlı bir yapıya sahip olmalıdırlar. Kararlılıklarının kimyasal ve mekanik olarak yüksek olmasından dolayı Pt, Au ve C elektrot materyali olarak çok kullanılır. Bir elektrotun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresince elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar. Yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonlar (Örneğin; yüzey oksidasyonu) veya yüzeyin etkileştiği çözültiden gelen safsızlıkların

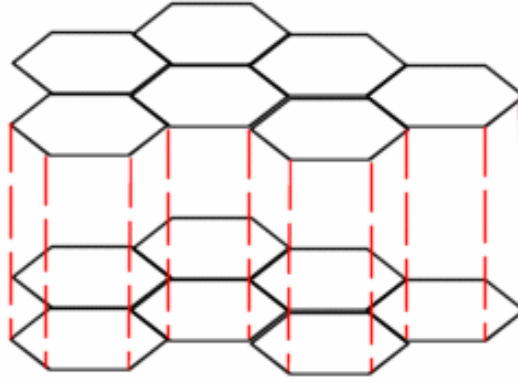
adsorpsiyonu sonucu yüzey değişime maruz kalabilir. Ayrıca, bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bu bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır.

Aşağıda yaygın olarak kullanılan substratların genel özellikleri anlatılmıştır. Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Modifikasyon işleminden önce, metaller parlatılır. Bu parlatma işlemi uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Parlatma işleminden sonra elektrot, nitrik asit ve su ile yıkanarak temizlenir. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla sonikasyon işlemine tâbi tutulur.

Parlatma işlemi, parlatma materyalinin boyutuna bağlı olarak metal yüzeyindeki oyuk ve çizikleri yok eder (Zurawski ve ark, 1987). Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. En çok rastlanan türleri tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbondur.

Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir ve anizotropiktir (Şekil 1.4.2). Mesela elektriksel iletkenliği, levhaya paralel olduğu yerlerde, dik olan yerlerdekine göre daha fazladır. Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkân verir. Tabakalar arasına yerleşme işlemi tersinir bir reaksiyondur ve bu türler değişik şekillerde yerleştirilebilir. Tabakalar arası bu yerleştirme işlemi sırasında, karbon tabakalar arasındaki mesafe artar. Bu yüzden, bir ara tabaka, diğer tabakalardan önce dolabilir.

Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG) bir polikristalin maddesidir ve bu, kristallerin tabakalarının yüksek ihtimalle aynı hizada olduğunu gösterir. Bu substratın taze yüzeyleri, plaster ile en üst tabakanın sıyırılmasıyla elde edilebilir ki bu yüzeylerin taramalı tünelleme mikroskobu gibi topografik taramalar sonucunda oldukça düzgün olduğu gözlenmektedir. Ancak, doğal pirolitik grafit, daha az düzenlidir ve ultra mikroelektrotlarda kullanılabilen ince lif ( $\sim 7\mu\text{m}$ ) durumundadır.



**Şekil 1.4.2 ( Grafitin tabaka yapısı)**

Toz haline getirilmiş grafitin değişik türleri vardır. Bunlar, elektrolizde gözenekli tabanlar olarak kullanılır veya karbon pasta elektrotun (CPE) yapımında mineral yağlarla karıştırılır.

Karbon siyahı, hassas bir şekilde parçalara ayrılabilen ve geniş bir yüzey alanına sahip bir karbon elektrot türüdür. Kullanımı, daha çok iletken bir kalıp oluşturabilmek için, yalıtkan polimerlerle karıştırılmasından oluşur. Karbon siyahı, Teflon ve Pt ile karıştırılarak, bazı yakıt hücrelerinin gaz difüzyon elektrotu olarak da kullanılabilir.

Camsı veya seramik karbon, su/hava geçirmez bir karbon türüdür. Biçimlenmemiş, şekilsiz bu madde, analitik uygulamalarında kullanılır. Özellikle yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir.

Polimerik maddeyi analizlerde kullanabilmek yani uygulama alanı bulabilmek amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Amperometrik sensör olarak yakıt hücrelerinde, katalizör olarak lityum pillerinde, iyon seçici elektrot olarak oksijen tayininde, elektrot olarak ve korozyondan korunma gibi elektroanalitik yöntemlerde bu tip polimerlerin kullanılmaları örnek olarak verilebilir.

Bu metotların hemen hepsinde polimerin tutuculuk özelliği ön plana çıkmaktadır. Polimerin içine hapsedilen iyon veya moleküller, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmaktadır. Mesela, polimerin içine enzimlerin hapsedilmesi ve bu sayede ilgili

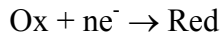
maddeye duyarlı elektrotlar elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Bunun başka, içerisinde enzim hapsedilmiş olan polimerin kendisi de elektrot yüzeyini modifiye etmede kullanılabilir.

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve bioelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektro sentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerinin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Elektrokimyacıların elektroaktif polimer maddelerine olan ilgisini artıran diğer bir husus da bu tür yüzey filmlerinde meydana gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Neticede, derinliğine yapılan mekanizma ve kinetik çalışmalar yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.

Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının geçmişine bakıldığında, bu terimin ilk olarak 1970'lerin sonlarında kullanılmaya başlandığı görülür. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray (1984) tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmada gözlenmiştir (Inzelt ve ark., 1994).

### **(b) Modifikasyon Metotları**



şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal cevabı (yani voltametik  $i$ - $E$  eğrisi) Ox veya Red'in adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal deneye başlamadan önce ayrıca adsorpsiyon dengesine ulaşıp ulaşılmadığına bakılmalıdır. Adsorpsiyonun varlığı durumunda, voltametik metotlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınırlar değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş Ox türü hem de difüzlener Ox türü elektrolizlenir. Oluşan Red türü adsorbe olabileceği gibi elektrot

yüzeyinden çözelteye doğru difüzlenebilir. Ox türünün elektrot yüzeyinde difüzlenebilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, Red türünün uzaklaşma ve Red'in difüzlene hızına eşittir. Bu net olarak belli bir akım verir.

Deneyin başlangıcında hemen dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ilgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve elektron transfer hızı da göz önüne alınır ve aşağıdaki durumlar için gerekli eşitlikler türetilir.

Yalnız adsorbe olan Ox'un elektroaktif olduğu durumda adsorpsiyon hızı çok yüksek ise elektrot yüzeyinde Ox'un difüzyonu ihmal edilebilir. Çünkü difüzyonla taşınma hızı, adsorpsiyon hızına göre düşüktür.

Adsorbe olan maddeler indirgenince bir taraftan da yeni maddeler adsorbe olur. Bu durumda Ox'un adsorpsiyon dalgası, çözülmüş Ox'un adsorpsiyon dalgasına göre daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında düşük konsantrasyon ve yüksek tarama hızlarında oluşan akım adsorpsiyondan dolayı oluşan akımdır. Çözülmüş Ox'un akıma katkısı ihmal edilir. Ox'un adsorpsiyonunun hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir.

Ürünün (Red) kuvvetli adsorpsiyonu durumunda elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, ana çözelte konsantrasyonu ile aynıdır. Red'in adsorpsiyonu sıfırdır. Bu durumda, Ox ve Red'in difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon tersinir kabul edildiği için Nernst eşitliği çözülür. Bir ön dalga veya ön pik gözlenir. Sadece adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda gözlenen pikin davranışı ile bu pikin davranışı aynıdır. Ayrıca bu pik difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Çünkü Red'in adsorpsiyon serbest enerjisi; çözülmüş Red'e indirgenmesini, Ox'un adsorbe olmuş Red'e indirgenmesine göre kolaylaştırır. Adsorpsiyon olmadığı durumdaki dalgaya benzemesine rağmen difüzyon dalgasının şekli değişir.

Ox türünün, yani reaktanın adsorpsiyonu söz konusu ise adsorbe olmuş Ox'dan dolayı arka pik gözlenir. Adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olması bu arka pikin ortaya çıkmasının sebebidir. İleri taramadaki difüzyon piki, Ox'un adsorpsiyonundan etkilenmez. Çünkü tarama başlamadan önce elektrot yüzeyinden her uzaklıkta ana çözelte konsantrasyonu yüzey konsantrasyonuna eşittir ve adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı kabul edildiği için difüzyon dalgası değişmez. Çözülmüş Ox'un indirgenmesi muhtemelen hem serbest yüzeyde hem de



adsorpsiyon tabakasında meydana gelir. Bu arka pikin şekli paraboliktir ve adsorpsiyon dalgasının özelliklerini gösterir.

Seçici merkezler ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri analitik ve sentetik uygulamalarda ilgi görmektedir. Bu seçici merkezler taç eterler, kriptantlar, klorodekstrinler, diğer pek çok makrosiklik moleküller, yani özel şelat yapıcı ligandlar içerirler. Bunlardan pek çoğu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmaktadırlar. Mesela; siklodekstrinlerle yüzey modifikasyonu ile ilgili pek çok makale mevcuttur. Bunlar doğal polisakkaritlerdir ve yüksek saflıkta izole edilebilmektedirler. Aynı boşluk ölçüsüne sahip değişik yapılarda bulunurlar.

Grafit elektrodun yüzeyine bağlanır veya adsorbe olurlar. Bunların elektrokimyasal sentezlerdeki uygulamaları anisolün-CD (siklodekstrin) tabakası ile kaplı elektrottaki p-kloroanisol/o-kloroanisolün oranı, modifiye edilmemiş elektrottaki orana göre daha büyüktür. Çünkü elektrot yüzeyindeki anisolün CD'den dolayı özel bir orantısı vardır. Elektrotlar özel selatlama bileşenleri ile de modifiye edilebilir. Mesela, kuvaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir. Bu katyonik film anyonik şelatlayıcı bileşen ile mesela kükürt bağlı betakuprin ile iyon değişimi sayesinde meydana getirilebilir.

İmmobilize edilmiş şelat daha sonra Fe(II), Cu(I) gibi uygun metal iyonlarıyla etkileştirilir ve dönüşümlü voltametri ile üzerinde çalışılır. Bu metotla ppm seviyesindeki metal-iyon konsantrasyonları tespit edilir. Metal iyonları ve Ru(EDTA)<sup>-</sup> ve Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> gibi kompleksleri, poli (vinilpiridin) ve nafion gibi polimer filmlerine, kompleksleştirme veya iyon değiştirme etkisi ile bağlanır.

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir (Peterson, 1990). SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisinde katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde oluşturulabilmektedir. Mesela, altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulması gibi. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın substrata özel bir eğiliminin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, alkil tiyollerin gümüş, bakır, paladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde kolayca toplandığı bilinmektedir. Alkil karboksilatlar alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilimlidir.

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, sübstituent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken nokta, sıcaklığın 0°C’i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF<sub>4</sub>) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir ve Şekil 1.4.3’te görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005).

Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.

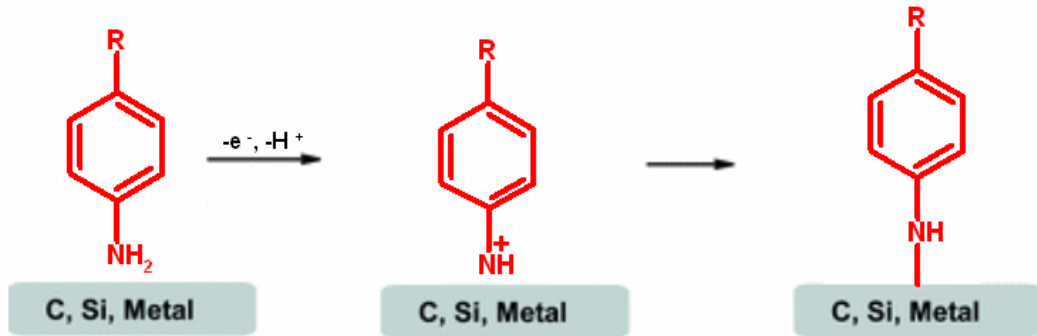


Şekil 1.4.3 ( Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey)

Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot yüzeyi en son N<sub>2</sub> gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonu, amin grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi bir metal çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir ve oluşan yüzey Şekil 1.4.4’de görüldüğü gibidir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, pozitif tarama yapıldığında amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki

oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılsa bile, molekül, amin oksidasyonu yöntemi ile elektrot yüzeyine genellikle ilk taramada bağlanır ve ondan sonraki döngülerde pik gözlenmez. Ancak pik gözlenmese bile, döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde çoklu tabakalar da oluşabilir.

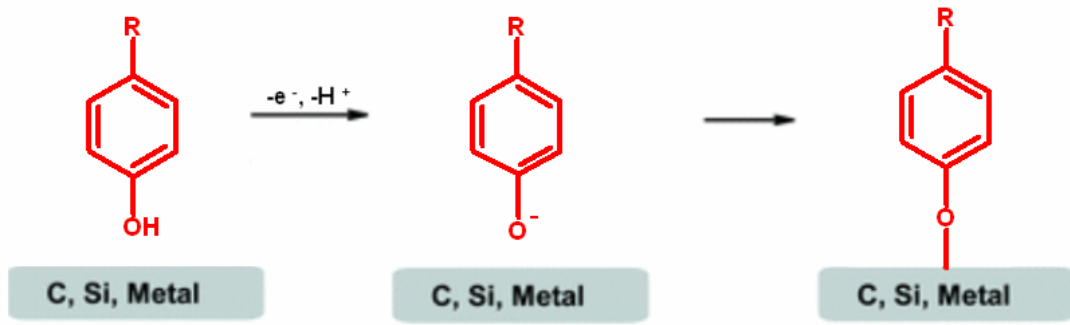


Şekil 1.4.4 (Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey)

Amin oksidasyonu modifikasyonu ile kaplanan elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Bu yüzden amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrodun, kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir, yani kullanım ömrü çok uzun değildir. Bu modifiye elektrodun temizliği, diazonyum tuzu modifikasyonu ile kaplanan elektrodun temizliği gibidir.

Diazonyum tuzu sentezi ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu, N<sub>2</sub><sup>+</sup> grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında, N<sub>2</sub><sup>+</sup> grubu ayrılır. Bu molekül elektroda karbon atomundan bağlanır. Ancak amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır.

Diazonyum tuzu modifikasyonu ile amin oksidasyonu modifikasyonu arasındaki bir başka fark ise, diazonyum tuzu modifikasyonunun susuz ortamda, amin oksidasyonu modifikasyonunun ise sulu ortamda gerçekleşmesidir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektrotuna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmekte ve Şekil 1.12’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilmektedir.



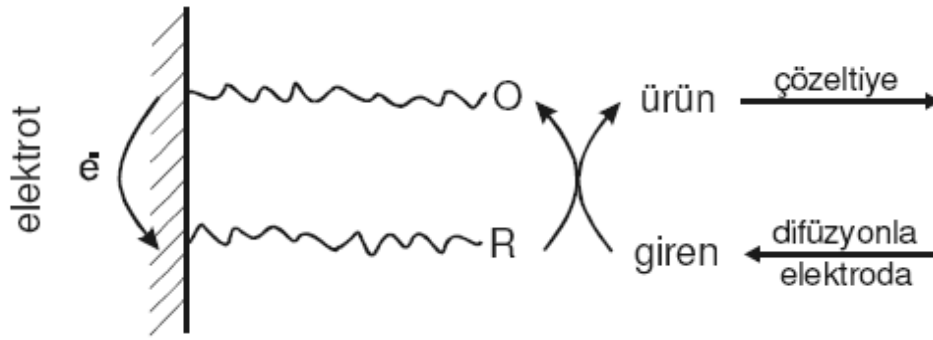
Şekil 1.4.5 (Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey)

Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda da aynı amin oksidasyonunda olduğu gibi, sulu ortamda çalışılır. Modifiye edilen elektrodun temizliği, diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifiye edilen elektrodun temizliğine benzer şekilde yapılır.

### (c) Modifikasyonlarda Kullanılan Modifiye Ediciler

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot yüzeyinde yeni bir tabaka oluşturabildiği gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenliğini yitirmeyeceği şekilde kaplanmalıdır.

Modifiye edici maddeler organik veya inorganik maddeler olabilirler. Organik maddeler olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligntlar, kompleksler yada metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.



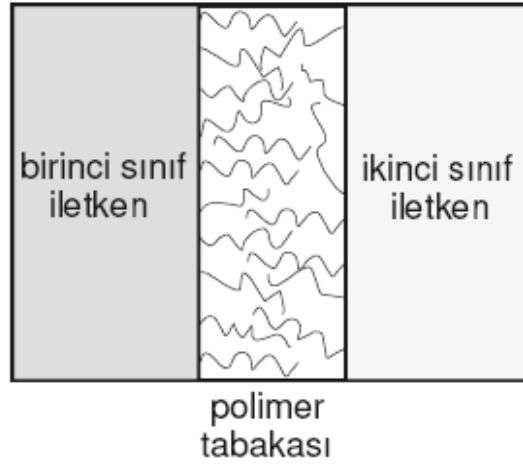
Şekil 1.4.6 (Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi)

Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir (Şekil 1.4.6).

Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır. Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir (Şekil 1.4.7).

Çözeltideki türlere elektronların transferi iki ara yüz (metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzleri) dâhilinde ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir. Bu konuyla ilgili olarak Murray, bir redoks polimer filmi elektrodunu, birden fazla tek tabaka içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak tarif etmiştir (Murray *et al.ve ark.* 1984). Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını söylemiştir.

Bu açıdan bakıldığında, tek bir tabaka polimerik madde ile kaplı olan elektrotlarda polimer ayrı bir faz halinde bulunmadığından polimer film elektrotları kategorisine girmezler. Tek tabaka filmleri, kuvvetlice adsorplanmış bir molekülden oluşan tabaka gibidir.



**Şekil 1.4.7 (Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi)**

Polimer gibi organik modifiye edici maddelerin dışında inorganik maddelerde modifikasyonlarda sıkça kullanılır. Bunların başında ligandlar, kompleksler ve metal oksitleri vardır.

#### **(d) Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu**

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılır:

- Elektrokimyasal yöntemler
- Spektroskopik yöntemler

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

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

olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans (EQCM) yöntemi de kullanılmaktadır

### (e) Voltametrde Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitril (MeCN)'dir.

DMSO piyasada çok saf bulunan ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. DMF'nin bir diğer dezavantajı ise sıvı aralığının uygun olmayışıdır. Bu nedenle DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. MeCN, çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür.

MeCN'nin dielektrik sabiti 37,5'dur ve yüksek iletkenliğe izin verir. DMSO ve DMF alkali metal katyonlarını MeCN'den daha iyi çözerler. Ancak MeCN, Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit\* olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır.

Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolitin bir başka yararı ise çözeltinin direncini düşürerek, IR\* düşüş potansiyelini (ohmik potansiyeli) azaltmaktır.

*\*Destek Elektrolit: Polarografik bir hücrede, analitin elektrot yüzeyine göç etme hızının uygulanan potansiyelden büyük ölçüde bağımsız olmasını sağlamak için çözeltiliye ilave edilen tuzdur ve en yaygın olarak kullanılanları alkali metal tuzlarıdır*

**\*Ohmik Potansiyel (IR Düşüşü):** Galvanik veya elektrolitik hücrelerin her ikisinde de bir akım oluşturmak için iyonların anot ve katoda doğru hareketlerine olan direnci yenmek üzere potansiyel şeklinde bir itici güce ihtiyaç vardır. Metalik iletkenlikte olduğu gibi, bu güç Ohm yasasına uyar ve amper olarak akımın ve ohm olarak hücre direncinin çarpımına eşittir. Bu güç genellikle Ohmik potansiyel veya IR düşüşü olarak verilir. IR düşüşünün net etkisi, bir elektrolitik hücreyi çalıştırmak için gereken potansiyeli artırmak veya bir galvanik hücrenin ölçülen potansiyelini azaltmaktır. Bu nedenle, IR düşüşü daima teorik hücre potansiyelinden çıkarılır.



## Bölüm 1.05 FLAVONOİDLER

Flavonoidler bir asrı aşkın bir süredir bitkisel pigmentler olarak bilinmektedir. Polifenolik bileşikler grubundan olup bütün bitkilere dağılmış durumdadır. Invitro çalışmalarda antioksidan özellikleri ve serbest radikal yakalama özellikleri dikkatlerin flavonoidler üzerinde toplanmasına neden olmuştur.

Flavonoidler, bitki kaynaklı bileşikler olup doğada yaygın olarak bulunurlar. Limon kabuğundan 1936 yılında elde edilen flavon bileşiklerinin, P-vitamini adı altında, kılcal damar geçirgenliği ve kırılgenliğini düşürmede kullanılması, flavonoidlere verilen önemi artırmıştır. Bu nedenle flavonoidlere karşı ilgi 1940'lı yılların başından itibaren hızla artmıştır. 1970'li yıllarda flavonoidlerle yapılan çalışmaların boyutu daha da genişlemiştir. Bu araştırmaların sonucu olarak bugün bitkilerden 4000'den fazla flavonoid izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Bitkilerde rastlanan bu bileşikler, önceleri çiçeklerin sarı, kırmızı, turuncu, lacivert vb. renklerden sorumlu olan pigmentler olarak biliniyorlardı. Flavonoidlere genellikle meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak ve dallarda rastlanır. Görüldüğü gibi bu bileşikler insan besininin bileşiminde yer alan vazgeçilmez unsurlardır.

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

Bazı flavonoidler, UV-ışınlarından koruma özelliklerine sahip olmaları sebebiyle kozmetik ürünlerinde, özellikle kremlerde önemli katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Metal iyonları ile reaksiyon verme yeteneğine sahip olduklarından analitik amaçla, uranyum, zirkonyum, titan ve diğer metallerin tayinlerinde kullanılabilirler (Guliyev ve Harmandar, 1999).

Flavonoidler, özellikle meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunan fenolik maddelerin (renk maddelerinin) C6-C3-C6 çatısına sahip olanlarına verilen addır. Flavonoid maddeler, kateşinler, antosiyanidinler, flavonoller, proantosiyanidinler gibi gruplara ayrılırlar. Flavonoidlerin, antioksidan özellikleri de vardır. Antioksidanlar, organizma tarafından sentezlenen ya da dışarıdan besinlerle alınan

yapılar olup, oksidan moleküllerin hücreye zarar vermesini engellerler. Flavonoidler de besinlerle aldığımız antioksidan maddelerdendir.

### (a) Flavonoidler ve Antioksidan Özellikleri

Antioksidanlar; diyetin temel bir maddesi olan lipidlerin oksidatif bozulmasını önleme yoluyla gıda kalitesini korur. Fenolik bileşikler ve onların bazı türleri otooksidasyonun önlenmesinde çok etkilidirler.

Tüm flavonoidler, 3'-4'dihidroksi konfigürasyonu ile antioksidan aktiviteye sahiptir. Flavonoidler ve diğer bitki fenoliklerinin süperoksit, alkoksil, peroksil ve nitrik oksit gibi radikalleri temizleme, demir ve bakır şelasyonu,  $\mu$ -tokoferol rejenerasyonu foksionlarına ek olarak; vazodilatör, immünstimulan, antiallerjik, östrojenik, antiviral etkileri de söz konusudur. Fosfolipaz-A2, siklooksijenaz, lipooksijenaz enzimlerinin inhibisyonu ile antiinflamatuvar özellik gösterirler. Ayrıca, ksantin oksidaz, glutatyon redüktaz, NADH-oksidad ve protein kinaz enzimlerini inhibe ettiklerine dair veriler mevcuttur.

Ortalama yiyeceklerle flavonoid alımının 26 mg/gün olduğu belirlenirken, predominant flavonoidin kuersetin olduğu saptanmıştır. Alınan esas kaynakları; çay (%61), soğan (%13) ve elma (%10) oluşturmaktadır. Bunun yanında Akdeniz kültüründe 10-20 mg/L flavonoid içeren kırmızı şarabın önemli bir kaynak oluşturduğu belirlenmiştir. Soya fasulyesi, yer fıstığı, hardal, pirinç, susam, soğan, patates, yulaf, zeytin gibi sık tüketilen gıdalarda flavonoid içerik gösterilmiştir.

Adaçayı, kekik, biberiye, karabiber ve karanfil gibi baharatların güçlü antioksidan aktivite'ye sahip oldukları uzun süredir bilinmekte ve gıda korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Sarımsak vitaminden zengin bir anti oksidandır. Kardiyoprotektif etkisinin lipid ve kan basıncını düşürmesi, antiplatelet, anti oksidan ve fibrinolitik etkileri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çay yapraklarından izole edilen kateşin ve türevlerinin antioksidan etkinlikleri bilinmekle birlikte düşük dozlarda prooksidan etkilerinin olabileceği de bildirilmiştir.

Sentetik bir flavonoid olan *İpriflavan* 1960'ların sonlarında üretilmiş ve hayvan besinlerine karıştırıldığında kemikte total  $Ca^{2+}$  arttırdığının gösterilmesi sonucu osteoporoz tedavisinde kullanımı gündeme gelmiştir.

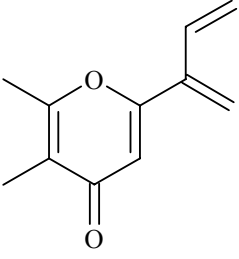
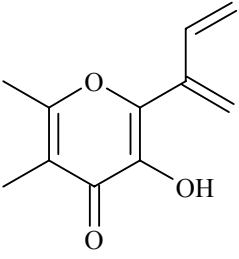
Flavonoidler antioksidan aktiviteleri ile "serbest radikal" olarak adlandırılan ve hücrelere zarar veren maddeleri yakalayarak zararsız hale getirirler. Bağışıklık

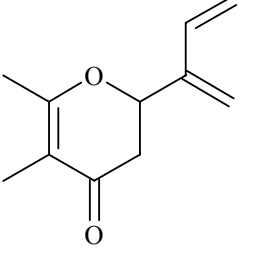
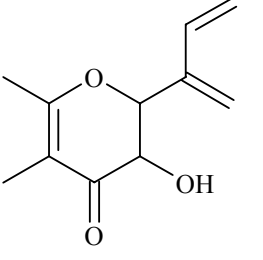
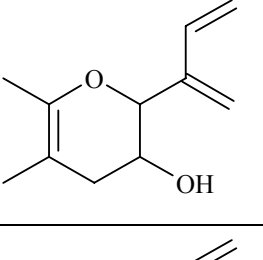
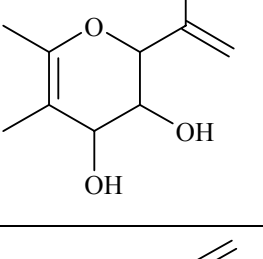
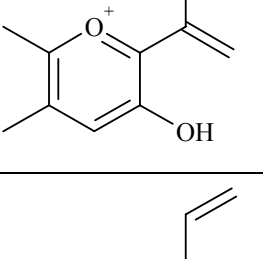
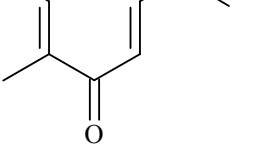
sisteminin dayanıklılığını artırır. Damarları korurlar. C vitamininin gücünü artırır. Vücutta ülser ve ishal gibi hastalıklarda ve romatizmal durumlarda ilaç gibi hareket ederler. Vücut için önemli olan enzimlerin aktivitelerini düzenlerler. Kanserli hücrelerin çoğalmasını engellerler. Yapılan çalışmalarda flavonoidlerin akciğer kanseri oranını %50 azalttıkları, tümör hücrelerinin çoğalmasını engelledikleri gösterilmiştir.

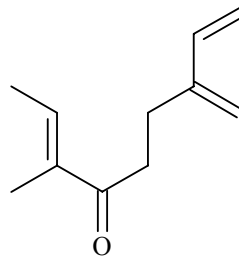
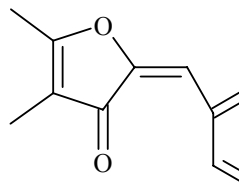
Çayda bol miktarda, siyah ve yeşil çayda kimyasal yapıları farklılık göstermekle birlikte önemli miktarda flavonoid bulunmaktadır. Yeşil çayda bulunan flavonoidler emilerek kan dolaşımına geçerler ve çeşitli dokulara giderek içerisindeki bu flavonoidlerin özellikleri sayesinde dokuya özel etki gösterirler. Kanser her aşamasında etki gösteren yeşil çay, kanser hücrelerinin ölümünü sağlar. Vücudun kanser tedavisi için kullanılan kemoterapi ilaçlarına cevabını artırır.

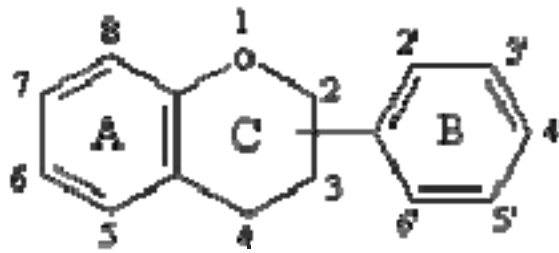
### (b) Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Tablo 1.5.1 (Flavonoidlerin sınıflandırılması)

Flavonoid Sınıfları	-C <sub>3</sub> - yapısı	Örnekler	A ve B halka hidroksillerinin pozisyonları
<b>Flavonlar</b>		<b>Apigenin</b> <b>Luteolin</b>	<b>5, 7, 4'</b> <b>5, 7, 3', 4'</b>
<b>Flavonoller</b>		<b>Kaempferol</b> <b>Kuersetin</b> <b>Mirisetin</b>	<b>5, 7, 4'</b> <b>5, 7, 3', 4'</b> <b>5, 7, 3', 4'</b>

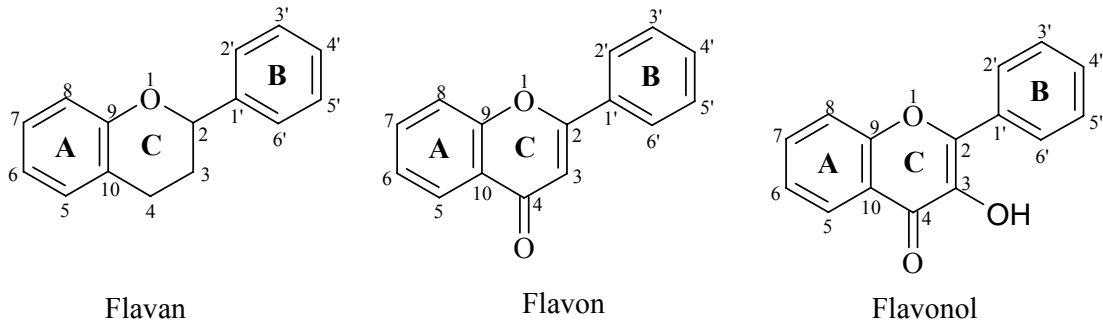
<b>Flavanonlar</b> <b>(Dihidroflavonlar)</b>		<b>Naringenin</b> <b>Bütün</b> <b>Eriodiktyol</b>	<b>5, 7, 4'</b> <b>5, 7, 3'</b> <b>5, 7, 3', 4'</b>
<b>Flavanonoller</b> <b>(Flavanon-3-oller)</b>		<b>Fussin</b> <b>Dihidrokaempferol</b> <b>Taksifolin</b>	<b>7, 3', 4'</b> <b>5, 7, 4'</b> <b>5, 7, 3', 4'</b>
<b>Flavan-3-oller</b> <b>(Katekinler)</b>		<b>Katekin</b> <b>Gallokatekin</b>	<b>5, 7, 3', 4'</b> <b>5, 7, 3', 4', 5'</b>
<b>Flavan-3,4-dioller</b> <b>(Lukosyanidinler)</b>		<b>Lukosyanidin</b> <b>Lukodelfinidin</b>	<b>5, 7, 3', 4'</b> <b>5, 7, 3', 4', 5'</b>
<b>Antosyanidinler</b>		<b>Delfinidin</b> <b>Pelargonidin</b> <b>Siyanidin</b>	<b>5, 7, 3'</b> <b>5, 7, 4'</b> <b>5, 7, 3', 4', 5'</b>
<b>Kalkonlar</b>		<b>İzolikuiritigenin</b> <b>Butein</b>	<b>4, 2', 4'</b> <b>3, 4, 2', 4'</b>

<b>Dihidrochalkonlar</b>		<b>Floretin</b> <b>Hidroksifloretin</b>	<b>2, 4, 4', 6'</b> <b>3, 4, 2', 4', 6'</b>
<b>Auronlar</b>		<b>Sülfuretin</b> <b>Auresidin</b>	<b>6, 3', 4'</b> <b>4, 6, 3', 4'</b>



Şekil 1.5.2 Flavonoidlerin Adlandırılması

Flavonoidlerin karbon iskeletini, iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren, difenilpropan ( $C_6 - C_3 - C_6$ ) yapısı teşkil eder. Fenil halkalarının propan zincirine farklı pozisyonlarda bağlanması nedeniyle, flavonoidler alt sınıflara ayrılırlar. Bunlardan birisi 2-fenilkroman veya fenilbenzopiran iskeletine sahip **flavan**, diğeri ise 2-fenilbenzo- $\gamma$ -piron iskeleti içeren **flavondur**. C-3 pozisyonunda bir OH bulunması yapıyı **flavonol** haline getirir.



**Şekil 1.5.3 (Flavonoid türevlerinin sınıflandırılmasında kullanılan temel yapılar)**

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

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

Aşağıda çalışmamızda kullanılan maddelerin iskelet yapısını oluşturan **flavonlar** ve **flavonoller** hakkında kısaca bilgi verilecektir.

**Flavonlar**, flavonoidlerin bitki aleminde yaygın olarak rastlanan sınıfıdır. Flavonların çekirdek iskeleti Şekil 1.5.2'de ve doğal hidroksiflavonlar Şekil 1.5.3'te (Guliyev ve Harmandar, 1999) verilmiştir. Bu bileşiklerin hetero halkasında C-2 ve C-3 atomları arasında çift bağın bulunması karakteristiktir. Flavonlar, flavononların

2,3-dihidro türevleridir. Bitkilerde hem serbest (aglikon), hem de glikozitleri halinde bulunurlar.

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

Flavonoller, kristalsi veya amorf özellikte olup, flavonlar gibi açık sarı veya sarı renklidirler. Bu bileşikler genellikle oksijenli ortamda, flavonlara göre daha dayanıksızdırlar. Flavonolün farklı pozisyonlarda hidroksil veya metoksil grupları içeren türevleri bitki aleminde daha yaygındır. Flavonoller de flavonlar gibi, yapılarında bulunan hidroksil veya metoksil gruplarının sayısına bağlı olarak gruplandırılabilir. Flavonol çekirdeğinde hidroksil grubu bulunduğundan, böyle bir sınıflandırmada C-3 pozisyonundaki hidroksil grubu dikkate alınmaz.

## Bölüm 1.06 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Solak ve arkadaşları (2003), bifenil ve nitrofenilin tek tabakaları ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeylerini asetonitrilde çözülerek hazırlanmış ferrosen, benzokinon gibi yapılar için voltametrik elektrot olarak denemişlerdir. Çalışmalar sonucunda modifiye edilen elektrotlar, tek tabaka ve redoks sistemiyle değişebilen faktörlere bağlı olarak daha yavaş elektron transfer hızı göstermişlerdir.

Bu çalışmada Chen ve McCreery (1996), özel oksit fonksiyonel grupları eksik ya da düşük oksit içerikli yüzeyler yaratmak üzere camı karbon elektrotta çok çeşitli yüzey modifikasyon metotları çalışmışlardır. Bu yüzeylerin karakterizasyonunda Raman ve Fotoelektron Spektroskopileri gibi spektroskopik metotların yanı sıra yüzeyin elektron transfer aktifliğini kontrol etmek amacıyla  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ , askorbik asit, ferrosen gibi redoks sistemleri kullanmışlardır.

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

Hernandezler (2003) fenolün karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Elektrot yüzeyinde fenol oksidasyonundan sonra polimer oluşumunun gerçekleşmediğini, adsorpsiyon prosesleriyle anlamışlardır. Bu çalışma içerisinde akümülyasyon uygulamalarından sonra karbon felt elektrot üzerinde direk elektrokimyasal oksidasyona dayanan bir fenol tayin metodu geliştirilmiştir.



Delamar ve arkadaşları (1997) asidik ve aprotik ortamların her ikisinde de karbon fiber elektrotlar üzerinde aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sulu ve susuz ortamlarda modifikasyonla epoksi reçinelerinin epoksi işlevleri karşılaştırılmıştır.

Lars Viborg Jorgensen , Claus Cornett ve ekibi (1998) antioksidan özellikteki flavonoidlerden kuersetin ve kaempferolün asetonitril ortamında bulk elektroliz metoduyla iki-elektron transfer metoduna göre oksidasyonları yapılmış ve bileşikler ile oksidasyon ürünlerinin polarlıkları karşılaştırılmıştır. Bu oksidasyon ürünlerinin A ve B halkalarındaki farklılıklar bulk elektroliz sisteminde dönüşümlü voltametri metoduyla incelenmiştir.

Mariana – Emilia Ghica ve arkadaşları (2005) ise rutinin elektrokimyasal oksidasyonu geniş bir pH aralığında kare dalga , diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri metotlarıyla camı karbon elektrot üzerinde incelemiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun basamaklı bir mekanizmayla ilerleyen, Rutin'in 4-OH gruplarıyla alakalı karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğu gözlenmiştir. 3' , 4' – dihidroksi catechol grubu iki elektron-iki proton tersinir oksidasyon reaksiyonu ile ilk oksitlenen yapıdır, bunu takiben 5,7-dihidroksi grubu tersinmez bir oksidasyona uğramıştır. Her iki mekanizmada pH 'a bağlıdır.

Bu çalışmada Bing Yang ve arkadaşları (2001) flavonoidlerin antioksidan aktiviteleri hakkında bir yoruma varabilmek için kolay bir elektrokimyasal metot geliştirmişlerdir. Flow-through kolon elektroliz metodu kullanılarak flavonoidlerin birinci oksidasyon dalgalarının yarı dalga potansiyellerine dayalı ölçümler yapmışlardır. Bu metoda dayalı olarak besinler içerisindeki flavonoid türevlerinin antioksidan kapasiteleri hakkında değerlendirmelere ulaşmak amaçlanmıştır.

Jorgensen ve arkadaşları (1998), asetonitril ortamındaki kuersetin ve kaempferol'ün bulk elektroliz yöntemi ile voltametik olarak elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Burada incelenen kısım hem kuersetin de ve hem de kaempferol de C halkasında bulunan iki hidroksil gruplarının iki elektron kaybı ile

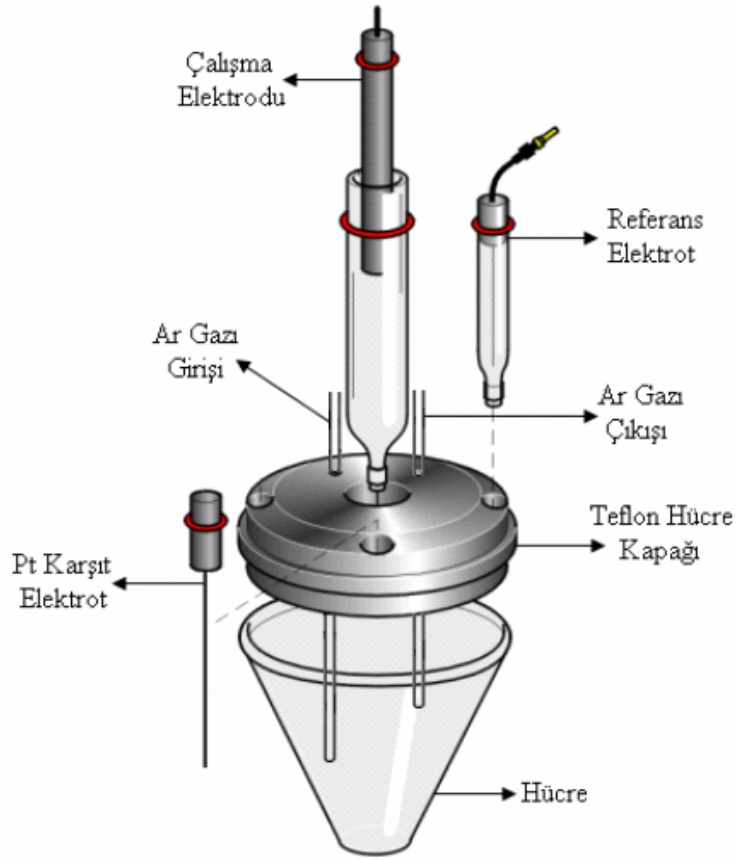
oksidasyonlarıdır. Çalışma sonucuna göre incelenen bu iki maddenin oksidasyon ürünleri orjinallerinden daha polardır. Çalışmada ayrıca luteolin de incelenmiş, 3-hidroksi grubu üzerinden tek elektron kaybı ile reaksiyon verdiği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak belirlenen yarı dalga potansiyelleri, kuersetin, kaempferol ve luteolin için sırasıyla, 0,97; 0,98 ve 1,17 V'tur. Susuz ortamda bulunan bu sonuçlara karşılık, sulu ortamda pH 7,4'te NaCl kullanılarak sağlanmış olan 0,16 iyonik şiddette bulunan yarı dalga potansiyelleri ise sırasıyla 0,29; 0,39 ve 0,41 V'dur. Çalışmada kullanılan çözeltiler 0,1 M lityum perklorattaki asetonitrilde çözülerek hazırlanmışlardır.

## Bölüm 1.07 MATERYAL VE METOT

Elektrokimyasal özelliklerin araştırılması sırasında dönüşümlü voltametrinin tüm deneyleri, BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi ile yapılmıştır.



Şekil 1.7.1 BAS Bioanalytical System



Şekil 1.7.2 Üç elektrotlu hücre sistemine ait üç boyutlu bir resim

Şekil 1.7.2.'de görülen düzenek, elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan geleneksel üç elektrotlu sisteme aittir. Bu sistemde çözelti içeren bir hücre çerçesine daldırılmış referans (Pt tel), çalışma(camsı karbon elektrot) ve karşıt elektrotlar (susuz ortamda  $Ag/Ag^+$ ) bulunmaktadır.

#### (a) Kullanılan kimyasallar ve malzemeler

Çalışmalarda hidroksiflavon (HF), 3-hidroksiflavon (3-HF), 6-hidroksiflavon (6-HF) ve 3,6-hidroksiflavon (3,6-HF) (Sigma-Aldrich, HPLC saflığında), asetonitril (Sigma-Aldrich, % 99,9), potasyum ferrisiyanür (Merck,  $\geq$  % 99,0), potasyum ferrosiyanür (Merck  $\geq$  % 99,9), tetrabutylamonyumtetrafloroborat (Aldrich, puriss) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Yine bu çalışmalar sırasında çalışma elektrodu olarak BAS marka MF–2012 camsı karbon elektrotlar ve alümina tozu olarak 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir.

### **(b) Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması**

Elektrokimyasal çalışmalarda hataları önlemenin en önemli kısmı, kullanılan elektrot yüzeylerinin temizliğidir. Modifikasyon işlemlerine başlamadan önce elektrot yüzeyleri zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrotlar saf su ile yıkanarak sırasıyla 1,0 µm; 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutlarına sahip alümina solüsyonlarında temizleme ve parlatma işlemlerine tabii tutulur. Her farklı alümina solüsyonunda temizleme işleminden sonra elektrotlar tekrar saf su ile yıkanarak diğer temizleme kademesine geçilir.

Bu işlemler sonunda elektrotlar önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Yüzeğe modifikasyon sırasında veya alümina solüsyonlarıyla temizleme esnasında tutunmuş katı parçacıklar uzaklaştırılmış olur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Böylece temizleme ve parlatma işlemi sırasında yüzeğe tutunması muhtemel safsızlıklar da tamamen uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeğe adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzeyler elde edilmiş olur.

## Bölüm 1.08 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

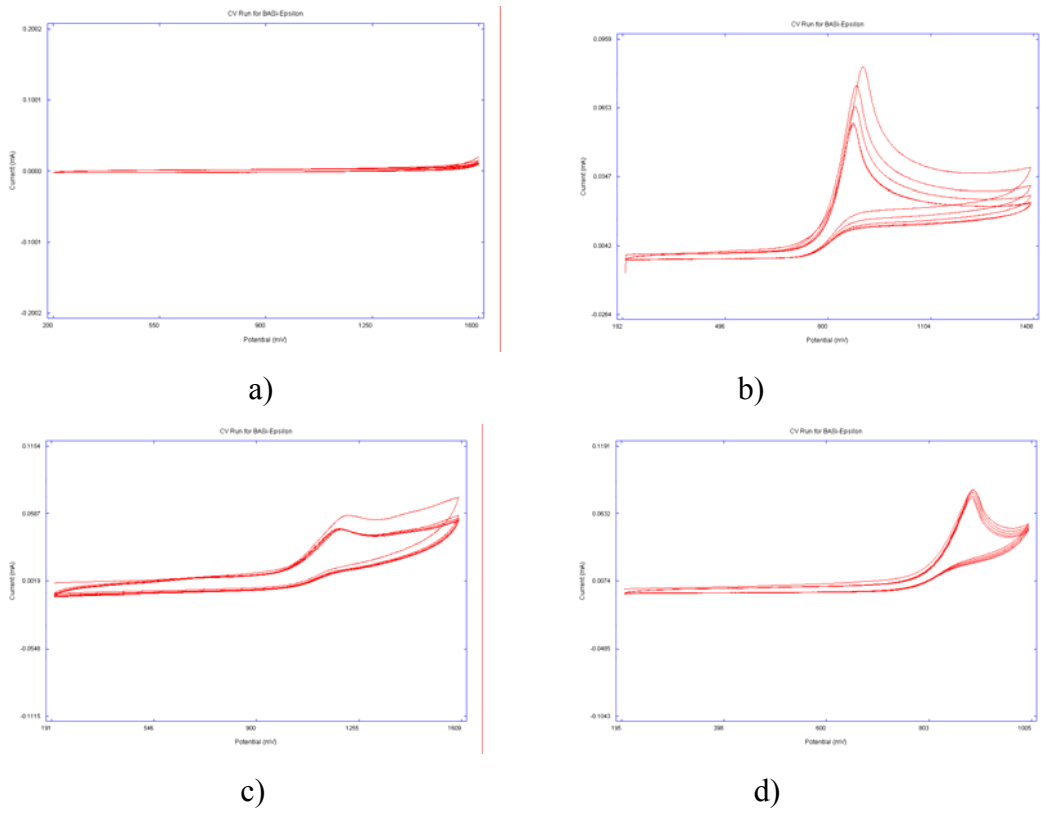
Dört farklı flavonoid türevinin elektrokimyasal davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu maddelerin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen elektrokimyasal modifikasyonlarına ait voltamogramlara, karakterizasyonlara ait voltamogramlara ve şekillere, reaksiyon mekanizmalarına ait yorumlara ve tekliflere çalışmada yer verilmiştir.

Çalışmada, dönüşümlü voltametri hem modifikasyon hem de karakterizasyon işlemleri için başvurulan tek metottur. Maddelerin camı karbon elektrot yüzeyindeki modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bakılarak yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal olaylar hakkında yorumlar yapılmıştır. Bu maddelerin elektrokimyasal davranışları yorumlanmış, elektrokimyasal davranışlar arasındaki benzerlikler ve farklılıklar tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu değerlendirmeler yapılırken sadece maddelere ait modifikasyon ve karakterizasyon voltamogramlarına bağlı kalmıştır.

Çalışılan flavonoid türevleri, firmalardan satın alındıkları şekilde, herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Önce, konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) asetonitrilde çözülmüş, daha sonra hazırlanan bu çözelti kullanılarak konsantrasyonları 1 mM olacak şekilde flavonoid türevleri günlük olarak hazırlanmıştır. Çözeltisi hazırlanan katların tamamen çözüldüğünden emin olmak için hazırlanan çözeltiler ultrasonik su banyosunda tam çözünme gerçekleşinceye kadar sonikasyon işlemine tabii tutulmuştur.

Modifikasyon işlemine başlamadan önce, kullanılan maddeler için en uygun potansiyel aralığı ve tarama hızındaki optimum değerler bulunmaya çalışılmıştır. Bu değerler bulunurken öncelikli olarak benzer özellikte flavonoidlere ait literatür bilgilerinden yararlanılmıştır. Yapılan denemeler ve literatür taramaları sonucunda potansiyel aralığı pozitif yönde +0,2/+2,6 V tarama hızı 100 mV/s olarak tespit edilmiştir. Modifikasyonlar 10 döngülü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan modifikasyon işlemlerinde maddelerimizin yüzeye alkol oksidasyonu yoluyla bağlandığı düşünülmektedir.

Kullanılan flavonoid türevlerinin modifikasyon voltamogramlarında hidroksiflavonda (HF) tek pik, 6-hidroksiflavonda (6-HF) iki pik, 3-hidroksilavonda (3-HF) üç pik, 3,6-hidroksiflavonda (3,6-HF) yine üç pik gözlenmiştir. Birinci veya ikinci pikten sonra geri dönülerek tarama yapılırsa modifikasyon gerçekleşir mi sorusuna cevap aramak için bu çalışma yapılmış ancak birinci pikten hemen sonra geri dönülerek yapılan taramada ve ikinci pikten hemen sonra geri dönülerek yapılan taramada flavonoid türevlerinin camı karbon elektrot yüzeyine modifiye olmadıkları görülmüştür.



Şekil 1.8.1 a)hidroksiflavon 1.pik yüzey modifikasyon voltomogramı b) 3-hf 1. Pik modifikasyon voltomogramı c) 6-hf 1. Pik modifikasyon voltomogramı d) 3,6-hf 1.pik yüzey voltomogramı

Modifikasyon voltamogramlarındaki piklerden ve flavonoid türevlerinin elektrokimyasal çalışmalarının sonuçlarından yararlanılarak bu piklerin hangi

fonksiyonel gruplara ait olduğu ve elektrot yüzeyine bağlanmanın nasıl gerçekleştiği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Modifikasyon voltamogramlarından alınan ve karşılaştırmalı olarak verilen piklerin yorumlanması ile bağlanma mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar değerlendirilirken konu ile ilgili literatürlerdeki yorumlar da dikkate alınmış ve elde edilen sonuçlar ile literatürdeki yorumlar arasında çelişki olmadığı gözlenmiştir (Ghica, Oliveria, 2005).

**Tablo 1.8.1 Kullanılan maddeler ve bu maddelere ait voltametrik parametreler**

Flavonoid türevi	Konsantrasyon (mM)	Çözücü* (0,1 M)	Modifikasyon Pot. Aralığı (mV)	Tarama Hızı (mV/s)	Döngü Sayısı
HF	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+200/+2600	100	10
3-HF	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+200/+2600	100	10
6-HF	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+200/+2600	100	10
3,6-HF	1	CH <sub>3</sub> CN/TBATFB	+200/+2600	100	10

### (a) Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

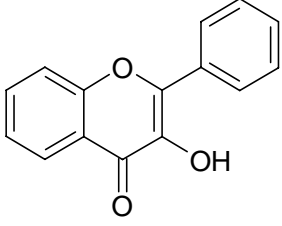
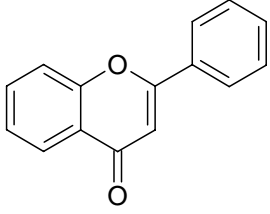
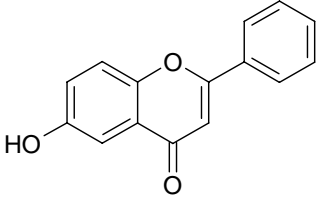
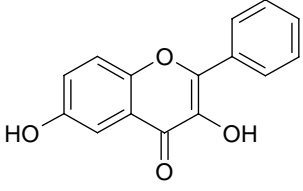
Voltametrik ölçümlere başlamadan önce susuz ortam çalışma elektrot yüzeyinin yeterince temiz olup olmadığını anlamak için elektrotlar kalibre edilmelidir. Kalibrasyon işlemlerinde susuz ortamda çalışılıyor ise asetonitrilde çözülmüş 0,1 M TBATFB destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak yüzey testi yapılır. Burada ferrosen yüzey testi için  $\Delta E_p$  değeri 79 mV olarak belirlenmiştir. Bu işlem elektrotların kalibrasyon işlemidir ve belli aralıklarla tekrarlanmalıdır. Tekrarlar ne kadar sık olursa yapılan modifikasyonlarda elde edilen sonuçlar da o kadar güvenilir nitelikler taşıyacaktır.

### (b) Flavonoid Türevlerinin Elektrokimyası Ve Modifikasyonu

Elektrokimyasal olarak çalışılan ve voltamogramları karşılaştırılan dört flavonoid türevli maddenin tam adları molekül formülleri, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.



**Tablo 1.8.2 Kullanılan maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve genel iskelet yapıları**

Molekül adı ve özellikleri	Molekülün iskelet formülü
<p>Adı: <b>3-Hidroksiflavon</b></p> <p>Molekül Formülü: <math>C_{15}H_{10}O_3</math></p> <p>M.K.: <b>238,24 g/mol</b></p> <p>Saklama Şartları: <b>-20/0 °C</b></p> <p>Faz/Renk: <b>Sarı-Yeşil</b></p> <p>E.N.: <b>171-172 °C</b></p> <p>Çözücüleri: <b>MeCN, Etanol, Aseton</b></p>	
<p>Adı: <b>Hidroksiflavon</b></p> <p>Molekül Formülü: <math>C_{15}H_{10}O_2</math></p> <p>M.K.: <b>222,4 g/mol</b></p> <p>Saklama Şartları: <b>-20/0 °C</b></p> <p>Faz/Renk: <b>Beyaz</b></p> <p>E.N.: <b>96 °C</b></p> <p>Çözücüleri: <b>MeCN, Etanol, Aseton</b></p>	
<p>Adı: <b>6- Hidroksiflavon</b></p> <p>Molekül Formülü: <math>C_{15}H_{10}O_3</math></p> <p>M.K.: <b>238,25 g/mol</b></p> <p>Saklama Şartları: <b>-20/0 °C</b></p> <p>Faz/Renk: <b>Sarı-Yeşil</b></p> <p>E.N.: <b>234-236 °C</b></p> <p>Çözücüleri: <b>MeCN, Etanol, Aseton</b></p>	
<p>Adı: <b>3,6- Dihidroksiflavon</b></p> <p>Molekül Formülü: <math>C_{15}H_{10}O_4</math></p> <p>M.K.: <b>254,24 g/mol</b></p> <p>Saklama Şartları: <b>-20/0 °C</b></p> <p>Faz/Renk: <b>Yeşil</b></p> <p>E.N.: <b>231-234 °C</b></p> <p>Çözücüleri: <b>MeCN, Etanol, Aseton</b></p>	

### (c) Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ve bunların hazırlanışları Tablo 1.8.3'te verilmiştir. Önce, konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) asetonitrilde çözülmüş, daha sonra hazırlanan bu çözelti kullanılarak konsantrasyonları 1 mM olacak şekilde flavonoid türevleri günlük olarak hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0,0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir.

**Tablo 1.8.3 Yapılan modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan çözeltiler ve bu çözeltilerin hazırlanma parametreler**

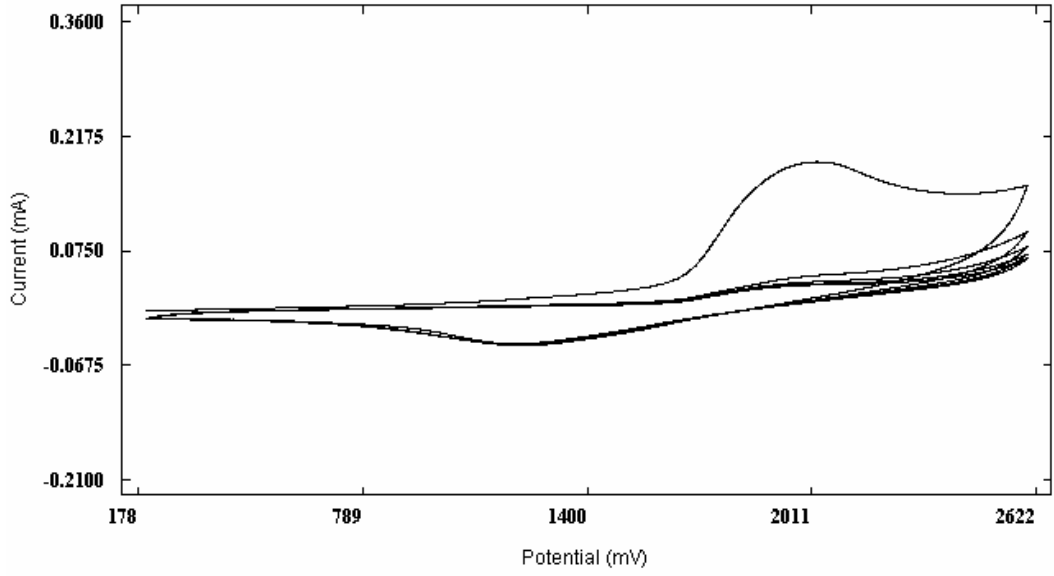
Madde	Konsant-rasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
TBATFB*	0,1 M	1000	32,927 g	Asetonitril
KCl	0,1 M	500	3,727 g	Su
HCl	0,1 M	500	4,15 mL	Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 M	500	2,72 mL	Su
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g 0,0211 g <sup>†</sup>	0,1 M KCl
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
3-Hidroksiflavon	1 mM	50	0,0119 g	CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
Hidroksiflavon	1 mM	50		CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
6-Hidroksiflavon	1 mM	50		CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB
3,6-Hidroksiflavon	1 mM	50		CH <sub>3</sub> CN/0,1 M TBATFB

TBATFB\* (voltametri çalışmalarında kullandığımız maddeler ve susuz ortam için uygun destek elektrolit)

### Hidroksiflavon(HF)

Bu tez bünyesinde çalıştığımız temel flavonoid yapılı dört maddenin bütün çalışma basamakları aynı olup, bu kısımda çalışmalar hidroksiflavon maddesi için detaylı bir şekilde anlatılmış, diğer maddeler için ise bu anlatımlar tekrar edilmemiştir. Bütün flavon ve flavonol türevleri gibi temel flavonol yapısında olan

hidroksiflavon (HF)'un GC elektrot yüzeyine modifikasyonu, +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak, alkol oksidasyon mantığına göre pozitif tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon voltomogramından da görüldüğü gibi hidroksiflavon GC yüzeyine ikinci döngüden itibaren modifiye olmuştur.



**Şekil 1.8.4 HF'nin +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltamogramı**

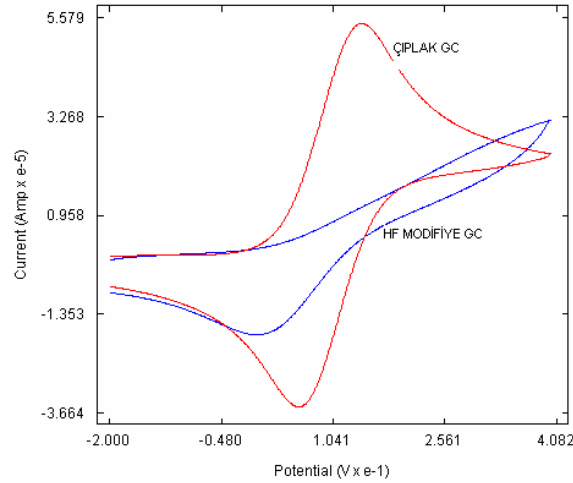
Modifikasyon sırasında tek bir yerde net bir pik gözlenmiştir. Bu pike ait potansiyel ve akım değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Pik No	Pik Akımı ( $\mu$ A)	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	0,184	2023

GC elektrot yüzeyine 3HF modifikasyonu sonrası yüzey karakterizasyon işlemlerine geçilmiş ve bu amaçla CV kullanılarak susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren asetonitril çözeltisinde hazırlanan 1 mM ferrosen ile yüzey testi (Şekil 1.8.5'te) -0,2/+0,4 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

Ferrosen ile CV'de yapılan testlerden görüldüğü gibi HF modifiye yüzey iletken değildir, yani elektron aktarımına izin vermemektedir. GC yüzeyinde ferrosenin elektron aktarım hızı oldukça yüksek iken, maddelerimizin modifiye

edildiği yüzeylerde ise elektron aktarımı bloke edilmiştir. Yüzey karakterizasyon işlemlerinde elde edilen voltamogramlar için karşılaştırılmak suretiyle verilen şekillerde kırmızı renkli olan çizgiler daima çıplak GC yüzeyinde alınan ölçümlere aittir.



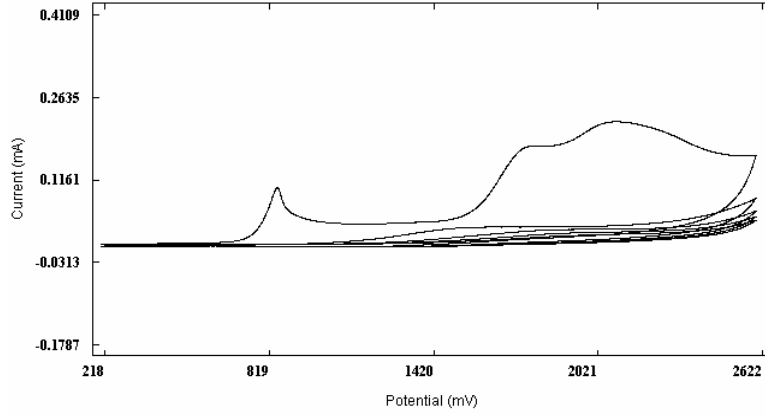
**Şekil 1.8.5 Hidroksiflavon modifiye yüzeye ait ferrosen testi,**

HF yapısında görülen pikin ve diğer maddelerde görülen piklerin hangi gruplara ait olabileceği bölüm sonunda bütün maddeler için yapılan karşılaştırmalı değerlendirme ile verilecektir. Ayrıca yapılan değerlendirme ile HF'nin ve diğer moleküllerin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ile ilgili yorumlara bölüm sonunda yer verilmiştir.

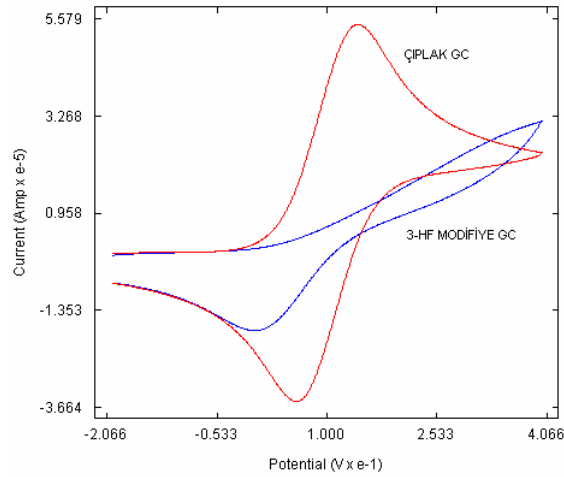
### **3-Hidroksiflavon (3-HF)**

Hidroksiflavon örneğinde olduğu gibi 3-hidroksiflavon bileşiği de +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak GC yüzeyine modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonunda elde edilen voltamograma göre 3-HF'nin üçüncü döngüden itibaren GC yüzeyine tamamen modifiye olduğu ve üç farklı yerde belirgin pikler verdiği görülmüştür. Bu piklerin akım ve potansiyel değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Pik No	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	94,3	849
2. Pik	138,9	2096
3. Pik	171,3	2099



**Şekil 1.8.6 3-HF'nin +0,2/+2,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon voltogramı**

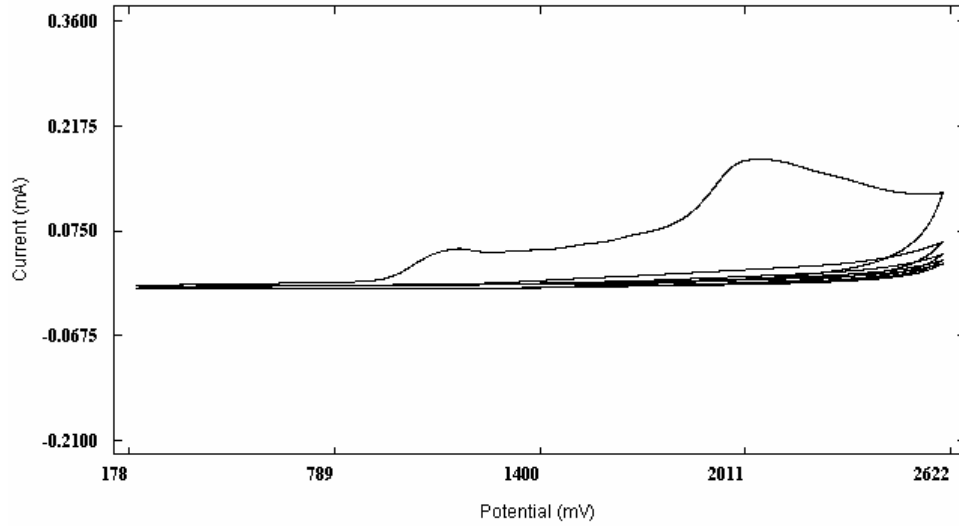


**Şekil 1.8.7 3-HF modifiye yüzeye ait ferrosen testi,**

### 6-Hidroksiflavon (6-HF)

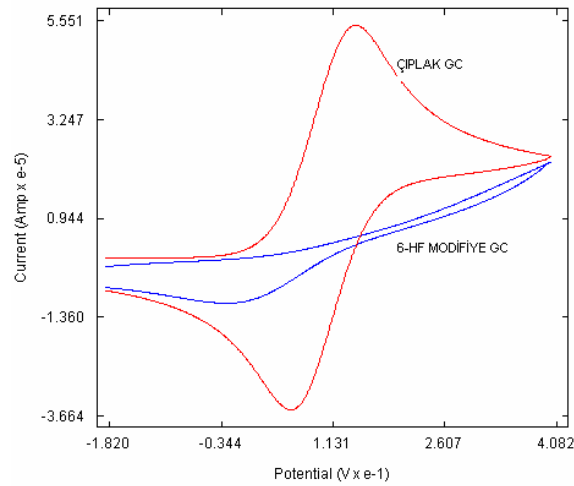
Bu madde için de +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon işlemi sonucu elde edilen voltamograma bakıldığında maddenin yüzeye ikinci döngüden sonra tamamen bağlandığı görülmektedir. Net olarak iki pik gözlenmiştir. Bu piklerin pik potansiyeli ve pik akımı değerleri yine bir tablo ile aşağıda verilmiştir.

Pik No	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	49,0	1134
2. Pik	171,1	2023



Şekil 1.8.8 6-HF modifiye yüzey voltomogramı

Bu madde için de yine Ferrosen ve HCF testleri yapıldığında 6-HF modifiye olan yüzeyde de elektron aktarımı engellendiği görülmektedir.

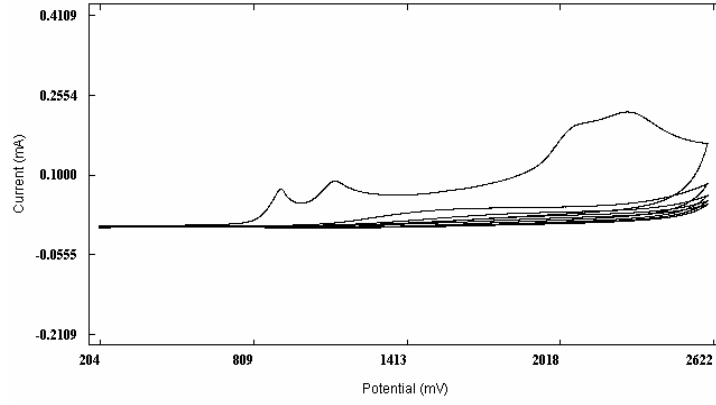


**Şekil 1.8.9 6-HF modifiye yüzeye ait ferrosen testi**

### 3,6-Hidroksiflavon(3,6-HF)

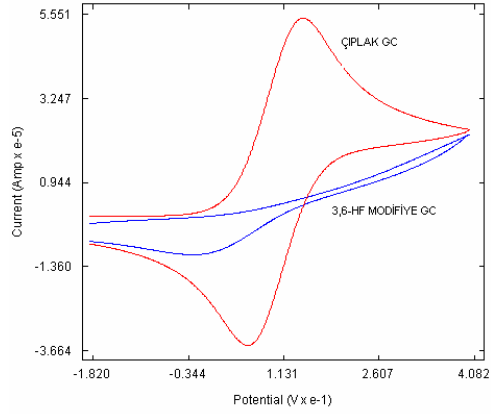
3,6-HF molekülü de diğer moleküller gibi +0,2/+2,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü modifikasyon yapıldığında bu sefer elektrot yüzeyine ikinci döngüden sonra bağlanma olduğu ve üç net pikin olduğu gözlenmiştir. Bu piklere ait değerler de yine tabloda verilmiştir.

Pik No	Pik Akımı ( $\mu\text{A}$ )	Pik Potansiyeli (mV)
1. Pik	61,9	922
2. Pik	42,3	1134
3. Pik	162,0	2281



**Şekil 1.8.10 3,6-HF modifiye yüzey voltomogramı**

Bu madde için de yüzey testi yapılmış ve susuz ortamda yapılan testlerde aynı sonuçlar elde edilmiştir.. Sonuç ve öneriler kısmında bu bilgiler ayrıntılı olarak yorumlanacak ve maddelerin karşılaştırmaları yapılacaktır.



**Şekil 1.8.11 (3,6-HF modifiye yüzeye ait ferrosen ve HCF testleri)**



## Bölüm 1.09 SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda kullandığımız maddeler temel flavonoid yapısına sahip flavonun –OH gruplarının farklı pozisyonlardaki örnekleri olarak özellikle seçilmişlerdir. Maddelerimizden hidroksiflavonun yapısında hiç –OH grubu bulunmazken 3-HF 'de C halkasında 3 konumunda, 6-HF 'de 6 konumunda birer –OH, 3,6-HF 'de ise her iki konumda da birer –OH grubu bulunmaktadır.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta voltomogramlarda daima en yüksek potansiyele sahip pikin bağlanma piki olduğudur. Çünkü yüzeye bağlanma kovalent bağ oluşumuyla gerçekleşir ve bu olay hidroksil gruplarının oksidasyon işlemlerinden daha yüksek bir enerji gerektirir. Tablo 1.9.1'e bakıldığında her maddenin en son ölçülen pik potansiyel değerlerinin çok yüksek ve birbirine yakın değerler olduğu görülür. Bu pikler yüzeye bağlanmaya ait olmalıdırlar. Elde ettiğimiz voltomogramlar da gösterir ki bütün maddelerimiz 2100 mV potansiyele yakın değerlerde bağlanma pikleri vermişlerdir.

**Tablo 1.9.1 HF, 3-HF, 6-HF, 3,6-HF moleküllerine ait pik potansiyel değerleri**

Madde	1.pik	2.pik	3.pik
Hidroksiflavon	2023		
3-Hidroksiflavon	849	2096	2099
6-Hidroksiflavon	1134	2023	
3,6-Hihidroksiflavon	922	1134	2281

3-HF ve 3,6-HF molekülleri karşılaştırılırsa her iki molekülün de 1.Pik potansiyel değerlerinin yaklaşık olarak eşit olduğu görülür. Bu da piklerin her iki molekülde ortak olan 3 pozisyonundaki hidroksilin oksidasyonuna ait olduğunu işaret eder. Eğer 6-HF ve 3,6-HF moleküllerinin voltamogramları karşılaştırılırsa burada da 6-HF molekülünün 1.Pik potansiyelinin 3,6-HF molekülünün 2.pik potansiyeline yaklaşık eşit olduğu görülür. Yani bu değerler de yapılarla ait 6 pozisyonundaki oh gruplarının oksidasyonuna işaret eder.

Burada kullanılan hidroksiflavon maddesi diğer maddelerin voltamogramlarını yorumlamada referans görevini üstlenmiştir. Aslında HF bir

bakıma temel maddedir ve bu maddeden yola çıkılarak yüzeye bağlanmaların 2100 mV potansiyele yakın yerlerde olduğunu söyleyebilmekteyiz.

Pik potansiyellerine ve pik akımlarına bakılırsa tüm moleküller aynı karbon atomu üzerinden GC yüzeyine bağlandığı tahminen söylenilebilir çünkü bağlanmaya kadar olan elektrokimyasal olaylar (çözelti içerisinde) moleküllerin birbirleri ile kıyaslanması sayesinde kolay bir biçimde açıklanabilmekte ancak kimyasal olan GC yüzeyine bağlanma olayı bu bilgilerle açıklanamamaktadır. Maddelere mekanizma teklif edebilmek için yapılan elektrokimyasal çalışmalar maalesef yeterli değildir, bunun için ATR probu kullanılarak FT-IR ölçümleri, belki RAMAN ölçümleri ve XPS ölçümleri yapılmalıdır. Böylece enerji hesabı yapılabilecek ve tüm moleküller için muhtemel bağlanmanın nereden olduğu belirlenebilecektir. İncelenen çeşitli kaynaklara göre B halkası üzerinden bir bağlanma olması gerekir ki reaksiyon ihtimali OH gruplarından sonra en yüksek olan halka budur, ancak halka üzerinde bağlanmanın nereden gerçekleşeceğini bu bilgilerle tahmin etmek oldukça zor. Bu nedenle herhangi bir mekanizma teklif etmemek daha doğru olacaktır.

Literatürde flavonoid türevlerinin elektrokimyasal çalışmaları oldukça fazladır. Ancak yapılan çalışmalar genellikle sulu ortam çalışmaları olup karşılaştırmalı ve tam modifikasyon esaslı olarak yapılmamışlardır. Tek bir madde veya bazen ikili, üçlü olacak şekilde maddeler alınmış (genellikle de temel madde olarak kuersetin) ve bunların tek döngü üzerinden piklerine bakılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bizim çalışmamızda ise 4 farklı flavonoid türevi asetonitril ortamında tam modifikasyonla incelenmiş, sonuçlar voltametrik olarak karşılaştırmalı bir şekilde ortaya koyulmuştur. Çalışma sonucunda, kullanılan flavonoid türevlerinin tamamının camısı karbon elektrot yüzeyine çok iyi modifiye oldukları.

Elde edilenler elektrokimya açısından gelecekte yapılacak çalışmalara ışık tutabilecek niteliktedir. Çalışma geniş flavonoid dünyasına, elektrokimyasal olarak azda olsa ışık tutacak nitelikte olarak değerlendirilebilir.

## Bölüm 1.10 KAYNAKLAR

Bard A. J., “*Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*”, Wiley-Interscience, New York, volume 35 (1996)345-346 .

Brown A. P. ve Andson F.C., “Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface”, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1589-1595

Ghica M. E., Brett A. M. O., , “Electrochemical Oxidation of Rutin”, *Electroanalysis*, 17 (2005) 313-318.

Jorgensen L. V., Cornett C., Justesen U., Skibsted L. H. and Dragsted L. O., , “Two-electron Electrochemical Oxidation of Quercetin and Kaempferol Changes Only the Flavonoid C-ring”, *Free Rad. Res.*, volume 29 (1998), 339-350

Hernandez L., Hernandez P. ve Valesco V. *Carbone felt electrode design : application to phenol electrochemical determination by direct oxidation* , *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume: 0 (No: 2) (2003) 262-266.

Delamar M., Desarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J. ve Saveant J.M., *Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites*, *Carbon*, 35 (1997) 801-807.

Murray R. W., , “*Molecular design of electrode surfaces, Electroanalytical Chemistry*”, Marcel Dekker, New York, 1984

Peihong Chen and McCreery Richard L., *Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification*, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3958-3965

Pinson J. and Podvorica F., 2005, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429-439

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., , "*Principles of Instrumental Analysis*", Harcourt Brace & Company, Florida (1998)

Solak Ali Osman, Eichorst Laura R. , Clark William J. and McCreery Richard L. , *Modified Carbon Surfaces as "Organic Electrodes" That Exhibit Conductance Switching*, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 296-305. Solak Ali Osman, Eichorst Laura R. , Clark William J. and McCreery Richard L. , *Modified Carbon Surfaces as "Organic Electrodes" That Exhibit Conductance Switching*, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 296-305

Zurawski D., Rice L., Hourani M. and Wieckowski A., "The in-situ preparation of well-defined, single crystal electrodes", *J. Electroanal. Chem.* 107, (1987), , 211-219.

## **Bölüm 1.11 ÖZGEÇMİŞ**

Ben Ezher (Yıldız) Dünder. 27 haziran 1982 tarihinde Mersin'in Gülnar ilçesinde doğdum. Öğretmen anne ve babanın üç çocuğundan biriyim. Anamur Atatürk İlkokulu'nu, Anamur Öğretmen Şükrü Köymen Ortaokulu'nu ve Anamur Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'ni bitirdim. Liseden mezun olur olmaz üniversite sınavını kazanarak, 2000–2001 eğitim–öğretim yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi'ne kaydımı yaptırmaya hak kazandım.

2004–2005 Eğitim–Öğretim yılında “tezsiz yüksek lisans” diplomasıyla mezun olduktan sonra 2006–2007 yılında tezli yüksek lisans eğitimi yapmaya hak kazandım. Evliyim 1,5 yaşında Elif Naz adında dünyalar tatlısı bir kızım var. Bu çalışma bittikten sonrada imkânlarım el verdiği sürece kendime ve ülkeme faydalı olabilmek amacıyla daima çalışmaya devam edeceğim.

Amacım sahip olduğum güzel ülkemizin temel taşlarına bir kum tanesi kadar dahi olsa katkıda bulunabilmektir. Unutmamalıyız ki bir gün; o kum tanecikleri birikerek nice zirvesine ulaşılmaz heybetli dağlar oluşturacaktır.