



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ASİMETRİK SCHİFF BAZLARININ ve METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, GRAFİT ELEKTROT YÜZEYİNDE
ELEKTROPOLİMERİZASYONU ve ELEKTROANALİTİK
ÇALIŞMALARI**

Halide Sinem ÇAKRAN

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ŞUBAT-2018**



T.C.

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİMETRİK SCHİFF BAZLARININ ve METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, GRAFİT ELEKTROT YÜZEYİNDE
ELEKTROPOLİMERİZASYONU ve ELEKTROANALİTİK
ÇALIŞMALARI**

Halide Sinem ÇAKRAN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ŞUBAT-2018**

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Halide Sinem ÇAKRAN

ÖZET

ASİMETRİK SCHIFF BAZLARININ ve METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, GRAFİT ELEKTROT YÜZEYİNDE LEKTROPOLİMERİZASYONU ve ELEKTROANALİTİK ÇALIŞMALARI

2-aminobenzilamin ile aldehit ve keton bileşiklerinin (salisilaldehit, 5-bromosalisilaldehit, 3-metoksisalisilaldehit ve 1-hidroksi,2-asetonafton) kondenzasyonu sonucu asimetrik Schiff bazlarının ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerinin karbon (Grafit) elektrot yüzeylerinde dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle elektropolimerizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının, metal komplekslerinin ve modifiye elektrotların yapıları analitik ve spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FT-IR, elementel, ^{13}C ve ^1H NMR, LC-MS, ICP-AES, magnetik susseptibilite ve molar iletkenlik, CV, SEM ve TG-DTA) ile karakterize edilmiştir. Modifiye grafit elektrotlar dopamin, ürik asit, sistein ve katekol bileşiklerine karşı elektroanalitik çalışmalarda kullanılmıştır.

2018, 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Asimetrik Schiff bazları, metal kompleksleri, elektropolimerizasyon, elektrokatalitik özellikler, modifiye elektrotlar

ABSTRACT

SYNTHESIS, ELECTROPOLYMERIZATION on THE GRAFITE ELECTRODE SURFACE and ELECTROANALYTIC STUDIES of ASYMMETRIC SCHIFF BASES and METAL COMPLEXES

The unsymmetrical Schiff bases by condensation of 2-aminobenzylamine with aldehyde and ketone derivatives (salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 3-methoxysalicylaldehyde and 1-hydroxy,2-acetonahthone) and their Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III) complexes were synthesized and characterized. The synthesized Schiff bases and their metal complexes were electropolymerized on the surfaces of carbon (Graphite) electrodes by using cyclic voltammetry (CV) technique. The characterization studies of the synthesized Schiff bases, metal complexes and modified electrodes were carried out by using analytical and spectroscopic (UV-Vis, FT-IR, elemental, ^{13}C and ^1H NMR, LC-MS, ICP-AES, magnetic susceptibility, molar conductivity, CV, SEM and TG-DTA) techniques. The prepared modified graphite electrodes have been used in electroanalytical studies against dopamine, uric acid, cysteine and catechol compounds.

2018, 84 pages

Keywords: Asymmetric Schiff bases, metal complexes, electropolymerization, electrocatalytic properties, modified electrodes

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada; araştırma konumun belirlenmesinde, çalışmalarımın planlanmasında, en doğru şekilde yürütülmesinde ve tamamlanmasında çalışkanlığı ve sabrıyla değerli yardımını ve desteğini her zaman gösteren, ayrıca çalışmamın yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi, tecrübe ve imkanlarından her fırsatta yararlanmamı sağlayan, çalışmayı yönlendiren ve bu çalışmayı başarı ile bitirmem için beni her türlü destekleyen çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL' e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen, deneyimleri ve tavsiyeleriyle yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Didem ÇAKMAK ve Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA' ya,

Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve Kimya Bölüm Başkanlığına, çalışmalarım sırasında analizler konusunda yardımcı olan Mustafa Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle destekleyip, bugüne gelmemi sağlayan sevgili Ailem'e

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1.GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Asimetrik Schiff Bazları	2
1.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	2
1.4. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri	3
1.5. Voltametri	4
1.6. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri.....	5
1.7. Modifiye Elektrotlar	5
1.8. Dönüşümlü Voltametri ve Kare Dalga Voltametrisi Teknikleri.....	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM	14
3.1. Asimetrik Schiff Bazlarının Sentezi	15
3.1.1. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilideniminin Sentezi (H ₂ L ¹).....	16
3.1.2. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino) benzil]5-bromosalisilideniminin Sentezi (H ₂ L ²)	17
3.1.3. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalilideniminin Sentezi (H ₂ L ³)	17
3.2. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi.....	18
3.2.1. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in Cu(II) kompleksi; [CuL ¹ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O	18
3.2.2. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in Ni(II) kompleksi; [NiL ¹]	19
3.2.3. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in Co(II) kompleksi; [CoL ¹ (H ₂ O) ₂]......	20
3.2.4. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in Fe(III) kompleksi; [FeL ¹ Cl].....	20
3.2.5. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Cu(II) kompleksi; [CuL ² (H ₂ O) ₂]......	21
3.2.6. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Ni(II) kompleksi; [NiL ²]	22
3.2.7. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Co(II) kompleksi; [CoL ² (H ₂ O) ₂]......	23
3.2.8. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Fe(III) kompleksi; [FeL ² (H ₂ O) ₂]Cl.....	24
3.2.9. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalilidenimin'in Cu(II) kompleksi; [CuL ³ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	24
3.2.10. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalilidenimin'in Ni(II) kompleksi; [NiL ³ (H ₂ O) ₂].....	25
3.2.11. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalilidenimin'in Co(II) kompleksi; [CoL ³ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O	25

3.2.12. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilidenimin'in Fe(III) kompleksi; $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26
3.3. Ligand ve Metal Komplekslerinin Elektropolimerizasyonu (Sentez ve Film Gelişimi)	27
3.4. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Davranışları	27
3.4.1. Modifiye Elektrotların Yüzeylerindeki Filmlerin Kararlılıklarının İncelenmesi	27
3.4.2. Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Özellikleri Açısından İncelenmesi Ve Duyarlılık Çalışmalarının Gerçekleştirilmesi.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	29
4.1. Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	29
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	30
4.3. LC-MS Sonuçlarının Değerlendirilmesi	30
4.4. ^1H & ^{13}C NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	32
4.5. ICP-AES, Magnetik Susseptibilite ve Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi	37
4.6. FT-IR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	39
4.7. UV-Vis Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	41
4.8. TG-DTA Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	43
4.9. Elektrokimyasal Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi	45
4.10. Modifiye Grafit (Gf) Elektrotların Elektrokimyasal Davranışları	49
4.11. Grafit Elektrot Yüzeyindeki Filmlerin Kararlılıklarının İncelenmesi	51
4.12. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Çalışmalarının Değerlendirilmesi	54
4.13. Modifiye Grafit (Gf) Elektrotlarda Analitlerin Konsantrasyon-Akım Değişim Özelliklerinin İncelenmesi/Duyarlılık Çalışmaları.....	56
4.14. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67
EKLER.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Half-unit Schiff bazı sentezi	2
Şekil 1.2. O-N-N-O tipi Schiff bazı	3
Şekil 1.3. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması	7
Şekil 2.1. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları	8
Şekil 2.2. Dört dişli Schiff Bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri	8
Şekil 2.3. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile	9
Şekil 2.4. Schiff Bazı meatal kompleksinin elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon	9
Şekil 2.5. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan Schiff bazı	10
Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin sentezi ve Pt elektrot üzerinde elektropolimerizasyonu	11
Şekil 3.1. H ₃ A bileşiğinin sentez tepkimesi	15
Şekil 3.2. H ₂ L ¹ bileşiğinin sentez tepkimesi	16
Şekil 3.3. H ₂ L ² bileşiğinin sentez tepkimesi	17
Şekil 3.4. H ₂ L ³ bileşiğinin sentez tepkimesi	18
Şekil 3.5. [CuL ¹ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O metal kompleksinin sentezi	18
Şekil 3.6. [NiL ¹] metal kompleksinin sentezi	19
Şekil 3.7. [CoL ¹ (H ₂ O) ₂] metal kompleksinin sentezi	20
Şekil 3.8. [FeL ¹ Cl] metal kompleksinin sentezi	21
Şekil 3.9. [CuL ² (H ₂ O) ₂] metal kompleksinin sentezi	22
Şekil 3.10. [NiL ²] metal kompleksinin sentezi	22
Şekil 3.11. [CoL ² (H ₂ O) ₂] metal kompleksinin sentezi	23
Şekil 3.12. [FeL ² (H ₂ O) ₂]Cl metal kompleksinin sentezi	23
Şekil 3.13. [CuL ³ (H ₂ O) ₂].H ₂ O metal kompleksinin sentezi	24
Şekil 3.14. [NiL ³ (H ₂ O) ₂] metal kompleksinin sentezi	25
Şekil 3.15. [CoL ³ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O metal kompleksinin sentezi	26
Şekil 3.16. [FeL ³ (H ₂ O) ₂]Cl.2H ₂ O metal kompleksinin sentezi	26
Şekil 4.1. H ₃ A bileşiğinin LC-MS spektrumu (m/z)	31
Şekil 4.2. H ₂ L ¹ bileşiğinin LC-MS spektrumu (m/z)	31
Şekil 4.3. H ₂ L ² bileşiğinin LC-MS spektrumu (m/z)	32
Şekil 4.4. H ₃ A bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	33
Şekil 4.5. H ₂ L ¹ bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	33
Şekil 4.6. H ₂ L ² bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 4.7. H ₂ L ³ bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 4.8. H ₃ A bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	35
Şekil 4.9. H ₂ L ¹ bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	36
Şekil 4.10. H ₂ L ² bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	36
Şekil 4.11. H ₂ L ³ bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	37
Şekil 4.12. H ₃ A bileşiğinin FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.13. H ₂ L ¹ bileşiğinin FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.14. H ₂ L ¹ bileşiğinin UV-Vis spektrumu	42
Şekil 4.15. H ₂ L ² bileşiğinin TG-DTA termogramları	43
Şekil 4.16. [FeL ¹ Cl] bileşiğinin TG-DTA termogramları	44
Şekil 4.17. [NiL ³ (H ₂ O) ₂] bileşiğinin TG-DTA termogramları	44
Şekil 4.18. [FeL ³ (H ₂ O) ₂]Cl.2H ₂ O bileşiğinin TG-DTA termogramları	45

Şekil 4.19. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni'ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.....	46
Şekil 4.20. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni'ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.....	47
Şekil 4.21. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni'ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.....	48
Şekil 4.22. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.....	49
Şekil 4.23. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.....	50
Şekil 4.24. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.....	51
Şekil 4.25. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni kaplı Gf çalışma elektrodların 0,1 M KCl'de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).....	52
Şekil 4.26. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni kaplı Gf çalışma elektrodların 0,1 M KCl'de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).....	53
Şekil 4.27. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni kaplı Gf çalışma elektrodların 0,1 M KCl'de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).....	54
Şekil 4.28. L1Co-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	57
Şekil 4.29. L1Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi.	57
Şekil 4.30. L2Co-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	58
Şekil 4.31. L2Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	58
Şekil 4.32. L2Ni-Gf modifiye elektrot Katekol konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	59
Şekil 4.33. L3-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	59
Şekil 4.34. L3Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.....	60
Şekil 4.35. Grafit, L1 ve metal komplekslerine ait SEM görüntüleri	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları	30
Çizelge 4.2. ^1H -NMR spektrum sonuçları (ppm).....	35
Çizelge 4.3. ^{13}C -NMR spektrum sonuçları (ppm)	37
Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-AES, magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik sonuçları.....	38
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analiz sonuçları (cm^{-1})	40
Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis. analiz sonuçları (nm)	42



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mL	: Mililitre
°C	: Santigrat Derece
g	: Gram
mV	: Milivolt

KISALTMALAR

DMSO	: Dimetil Sülfoksit
CV	: Dönüşümlü Voltametri
GFE	: Grafit Elektrot
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
LiClO ₄	: Lityum Perklorat
MeCN	: Asetonitril
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
EIS	: Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi

1.GİRİŞ

1.1.Schiff Bazları

Schiff bazları genel olarak, karbonil grubu içeren bileşiklerin primer aminlerle gerçekleştirdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenebilen, imin ($-C=N$) bağı içeren ve keşfi 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiff'e dayanan bileşikler olarak bilinmektedir. Fonksiyolen grup olarak azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ise ilk defa 1937 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu sentezleri gerçekleştiren aynı grup, çeşitli Schiff bazı yapısında ligandlar ve bu ligandların bakır(II) komplekslerini de elde etmeyi başarmışlardır (Pfeiffer, 1933).

Yüksek biyolojik aktiviteye sahip metal kompleksleri, sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilmeleri, katalizör etkileri, Schiff bazlarına olan ilgiyi arttırmış kimyanın birçok alanında elektrokimyasal, spektroskopik, termal ve magnetik özellikleri bir arada incelenerek karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır.

Schiff bazları ile ilgili çalışmalarda genellikle en büyük problem, sentezinde kullanılan amin ve karbonil bileşiklerinin yapısına bağlı olarak, Schiff bazının sulu ortam şartlarında hidroliz olma riski ve çalışma ortamının pH'sından kuvvetle etkilenmesidir.

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Buna karşın ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için tepkime sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve tepkime sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekmektedir. Aromatik ketonlardan Schiff bazlarını sentezleyebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir.

Schiff Bazlarının Sentezi ve Sınıflandırılması;

Diaminlerden elde edilen Schiff bazları üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik, simetrik olmayan (asimetrik) ve kiral Schiff bazlarıdır. Bunlardan simetrik ve simetrik olmayan Schiff bazları da donör atom sayısına ve çeşidine göre tekrar bölümlere ayrılır (Chattopadhyay ve ark., 2006). Özellikle simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazları ligandları ve metal kompleksleri sentezi uygulama alanlarından dolayı son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Elde edilen bu kompleksler yararlı biyolojik modeller

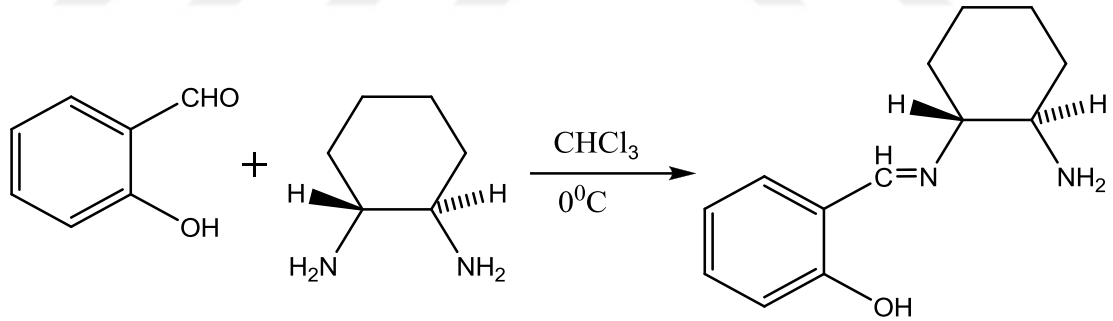
olarak düzensiz peptit bağlanmalarının anlaşılmasında ve bazı kimyasal süreçlerde katalizör olarak kullanılabilmektedir.

1.2. Asimetrik Schiff Bazları

Asimetrik Schiff bazı sentezlerindeki alifatik veya aromatik diamin gruplarından yalnızca bir amin grubunun aldehit veya ketonlara (1:1) oranında katılarak kondenzasyon tepimesi sonucu oluşması en önemli noktadır. Bu şekilde oluşan bileşikler ise "yarım birim (half-unit)" olarak adlandırılmıştır (Opozda ve ark., 2004; Yardımcı 2007'den).

Asimetrik Schiff bazı sentez yöntemlerinden biri Half-Unit Schiff bazı sentezidir. Bu sentez yönteminden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Half-unit Schiff Bazı Sentezi: Bu yöntemde aldehit ve diaminin (1:1) mol oranlarında soğukta reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak ise kloroform kullanılmıştır. Yardımcı (2007) tarafından bildirildiğine göre, bu reaksiyona örnek olarak 2-diaminosikloheksan ile salisilaldehitin kondenzasyonu Lopez ve ark. (1998) tarafından verilmiştir.



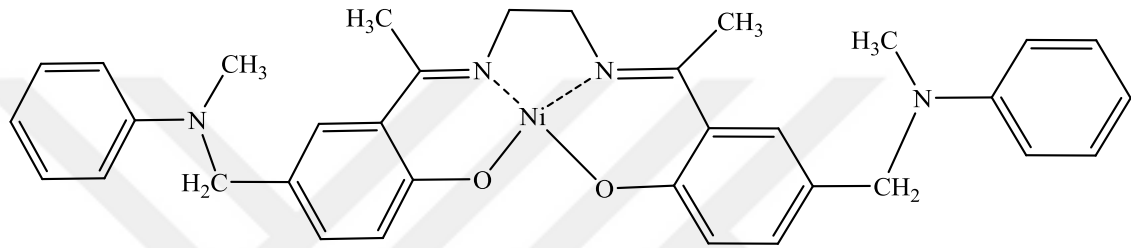
Şekil 0.1. Half-unit Schiff bazı sentezi

1.3.Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşikte yer alan donör gruplarının metale koordine olan atomlarına göre yapılmaktadır. Buna göre en çok karşılaşılan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olan bileşiklerdir. En çok rastlanılan türlerden biri olan O-N-N-O

donör atom sistemine sahip olan Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnek aşağıda gösterilmiştir.

Süstitüe salisilaldehitten türeyen O-N-N-O tipi Schiff bazları en önemli ve en çok çalışılan Schiff bazlarındandır. Bu grubun en tanınmış üyesi salen'dir. Salisilaldehit ile etilendiaminin kondensasyon tepkimesi sonucu olan salen, Ni^{2+} ile N,N'-etilenbis(salisilideniminato)nikel(II) kompleksini verir. Bu bileşiklerin çoğu dört dişli ligand özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine ve ark., 1994).



Şekil 0.2. O-N-N-O tipi Schiff bazı

1.4.Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin ($C=N$) grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks oluşturmasıdır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda $-OH$, $-NH_2$ ve $-SH$ gibi fonksiyonel grupların bulunması dolayısıyla iyi bir azot donör ($-C=N$) ligandı gibi davranırlar. Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici olmasını, yani bazik karakterde olmasını sağlar. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Bunun için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Bu grup genelde (tercihen) $-OH$ grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999). Böylece Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksleri ortaya çıkar.

Günümüze kadar olan süre zarfında Schiff bazları ve onların metal kompleksleri üzerine birçok çalışma yapılmış olup, yapılan bu çalışmalarda ilgili kompleks bileşiklerin,

genellikle endüstriyel ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir (Çelikel ve Sönmez, 2009; Castamagna, 1998).

Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine yapılan çalışmalarda sentezlenen yapılarda antibakteriyal, analjezik, antifungal, antikanser, anti-inflamatuvar, anti-HIV, anti-candida (bir mantar çeşidi), antimalaryal, ülserojenik, iletkenlik vs. gibi özelliklerin bulunması Schiff bazları ve metal komplekslerine olan ilgiyi daha da artırmaktadır (Pandeya ve ark., 1999; Patil ve ark., 2010; Nirmal ve ark., 2010).

1.5.Voltametri

Redoks özelliğe sahip ve yükseltgenebilme ve/veya indirgenebilme potansiyelindeki elektroaktif (elektrot tepkimesine giren) organik ve inorganik maddelerin çeşitli ortamdaki çözeltilerden uygun koşullarda elde edilen akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin (voltamogram) özelliklerini inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğine “voltametri” denir (Yağmur, 2005).

Voltametrimin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede bulunan, polarize olabilen bir çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşıt elektrot, iki elektrotlu hücrelere ise çalışma elektrodu ile karşıt elektrodu arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır (Yıldız ve Genç, 1993; Bond, 1980).

1960’lı yılların ortalarında klasik voltametrik tekniklerde yapılan pek çok değişiklik, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Bu konuda özellikle eczacılık, biyokimya, tıp ve çevre çalışmalarında giderek artan bir uygulama alanı sağlanmıştır (Patriarche ve ark., 1979; Brezina ve Zuman, 1958; Greef ve ark., 1990; Özkan ve ark., 1997; Şentürk ve ark., 1996). Günümüzde voltametrik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun sebebi; düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa bir sürede hazırlanabilmesi, safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin ve bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanabilmesidir. Süspansiyon, şurup, tablet, kapsül, vb. ilaç formülasyonlarının çözünmeyen kısımlarının veya katkı maddelerinin genelde elektroaktiviteleri bulunmadığı için herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan

analizleri yapılabilir. Bunun yanında bu yöntemlerin bir diğer avantajı da, daha ekonomik olması ve ilaçların analizinde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulmasıdır (Zuman ve Brezina, 1962).

1.6.Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak; voltametrik kap, destek elektrolit, çalışma elektrodu, karşılaştırma (referans) elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrottan oluşur.

1.7.Modifiye Elektrotlar

Elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle organik (polimerler) ya da inorganik (ligandlar, metaller) maddelerin tutturulmasıyla oluşturulan sistemlere “modifiye elektrotlar” denir. Amaç, yeni özelliklere sahip bir yüzey elde etmektir. Elektrodu modifiye amacıyla kullanılan maddeler çıplak elektrot yüzeyine tutturuldukları gibi daha önceden tutturulmuş yüzeyin üzerine de tekrar tutturulabilirler. Ama elektrot yüzeyine modifiye edilen maddenin elektrodun özelliklerine zarar vermeden modifikasyon sonrasında elektrodu daha dayanıklı, daha iletken yapması ve korozyona karşı dirençli olması beklenmektedir.

Voltametrde kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilmiştir. Genel olarak ya elektrot yüzeyinde ön deriştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliği değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır.

Hazırlanan modifiye elektrotların biyolojik (Dopamin, katekol, sistein, askorbik asit, Ürik asit, Hidrojen peroksit gibi.) ve analitik (ağır metaller, nitrit, sülfid gibi) türlerin elektrokimyasal tayinleri üzerindeki katalitik aktiviteleri incelenerek elektroanalitik tayinlerde çeşitli avantajlara sahip yeni biyosensörler geliştirilebilmesi söz konusu olabilmektedir. Bu şekilde mevcut analizlerinde girişim, tayin sınırları kısıtlamaları gibi sebeplerle sıkıntı yaşanan birçok biyolojik ve analitik tür için analiz özelliklerinin iyileştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Örneğin katekolaminlerin bir üyesi olan dopaminin eksikliği Parkinson ve şizofreni gibi hastalıkların sebebidir. Ürik asit (ÜA)

pürin metabolizmasının son ürünü olup, vücutta fazlalığı gut hastalığına sebep olmaktadır. Askorbik asit (AA) birçok biyolojik reaksiyonda rol oynayan bir moleküldür. Dopamin, Ürik Asit ve Askorbik Asit fizyolojik örneklerde genellikle bir arada bulunmaktadır, ancak katı elektrotlarda yükseltgenme potansiyelleri örtüştüğü için elektroanalitik tayinlerde girişimleri söz konusudur. Bu sebepten bu türlerin tayini için, özellikle rutin analizlerde, hızlı ve pratik bir yöntem geliştirebilmek önemlidir.

Benzer şekilde, doğal polifenol türevi bileşik olan katekol, bazı enzimlerin aktivitesi üzerindeki etkileri, antioksidan ve antivirüs özellikleri sebebi ile mevcut analiz yöntem özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulan bir diğer bileşiktir.

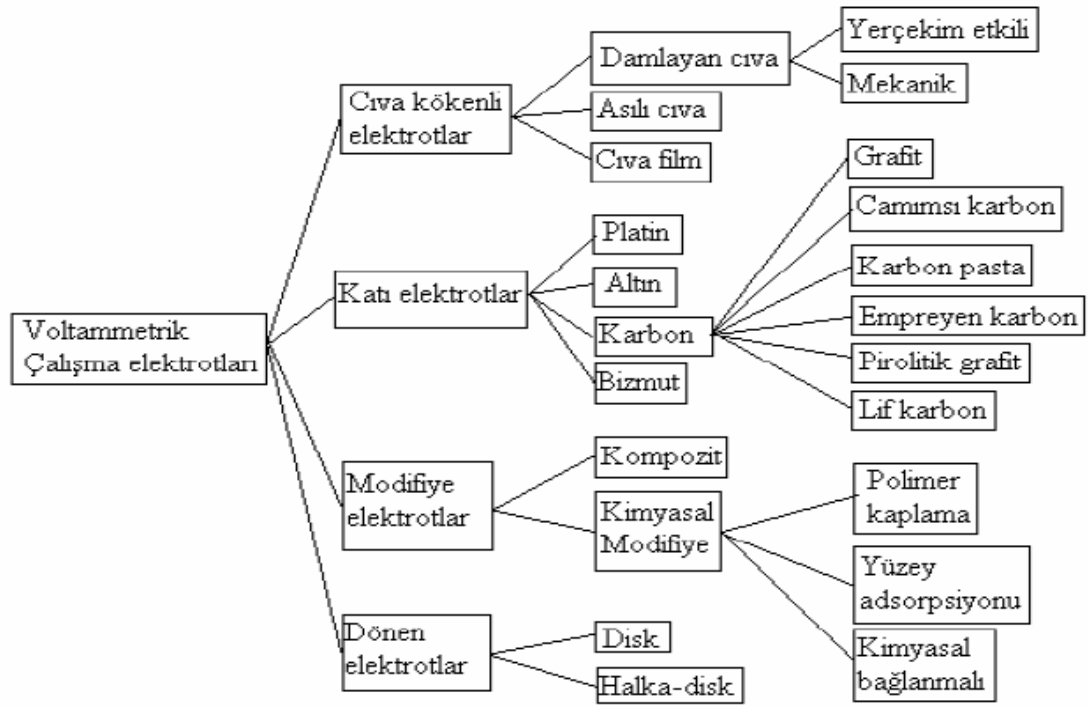
Geliştirilmesi muhtemel biyosensörlerin analitler üzerindeki elektrokatalitik aktiviteleri incelenirken, ortam pH'sı, sıcaklık, kullanılan tampon cinsi, tampon derişimi gibi parametrelere bağlı doğrusal çalışma aralığı (Substrat derişimi ile sensör cevabı arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu derişim aralığı) ve gözlenebilme sınırı (doğrusal çalışma aralığının en alt sınırı) gibi özellikleri belirlenmelidir. Hazırlanan biyosensörler kararlı olmalı, analitlerin tekrarlanabilir analizlerine olanak sağlamalı, ve sadece hedef analitin derişimindeki değişikliklere duyarlı olmalıdır (seçici olmalı).

1.8.Dönüşümlü Voltametri ve Kare Dalga Voltametrisi Teknikleri

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğı, genellikle elektroaktif türlerin karakterizasyonunda ve modifiye yüzeylerin elde edilmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca modifiye yüzeylerin, çeşitli redoks problemleri ile karakterizasyonlarında da yaygın olarak kullanılır. Sabit potansiyel uygulanarak elde edilen bir modifiye yüzey, genellikle tek-tabaka yerine çok tabakalı olmaktadır. Ancak dönüşümlü voltametri tekniğı, tarama hızı ve tarama sayısı (çevrim sayısı) belirlenerek, tek tabakalı yüzeylerin elde edilmesine elverişli bir tekniktir.

Bu teknikte, uygulanan potansiyele karşı, akımın değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. Bu teknikte akımın incelenmesi ilk olarak Randles ve Sevcik tarafından incelenmiştir.

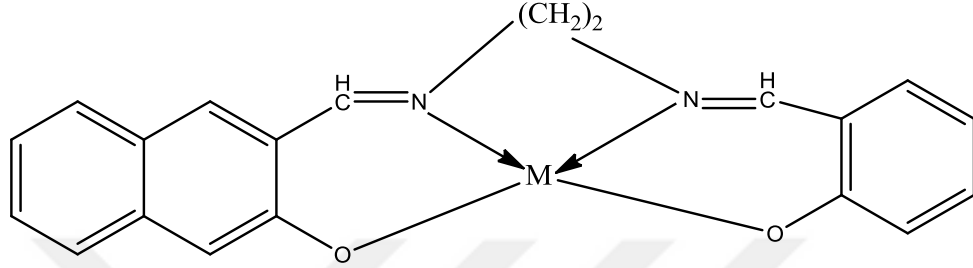
Karedalga voltametrisi, kantitatif analiz çalışmaları için, CV yönteminden daha hassas voltamogramların elde edildiği bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntem ile ölçümler, son derece hızlı yapıldığından birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırmak mümkündür. Özellikle elektrot yüzeyinde çok küçük miktarda elektroaktif madde biriktirildiğinde, yüzeyin karakterizasyonu için veya yüzeydeki aktif türün nicel tayini için oldukça kullanışlı bir yöntemdir.



Şekil 0.3. Voltammetrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

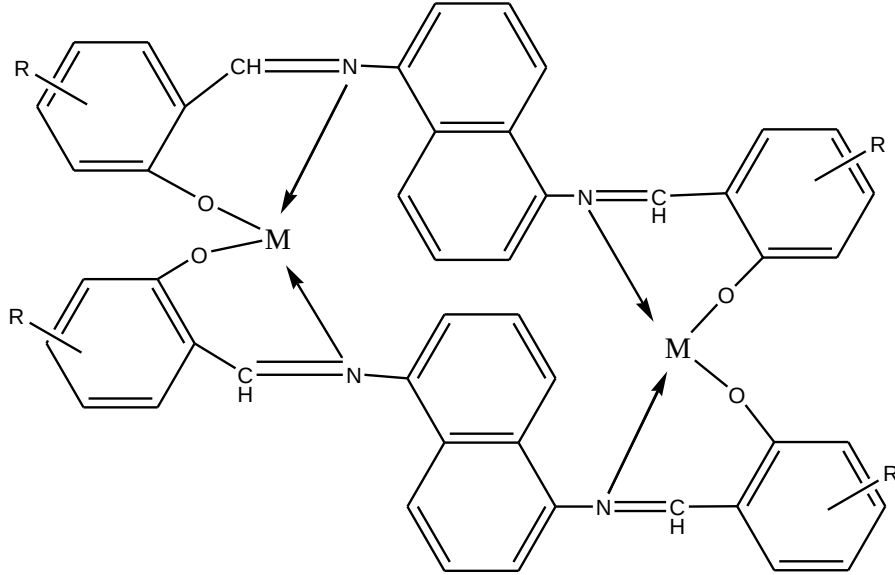
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Patel ve ark. (1989), Karışık Schiff Bazı ligandları ve bunların Cu(II), Ni(II) komplekslerini sentezleyerek spektral, magnetik ve antifungal aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 2.1).



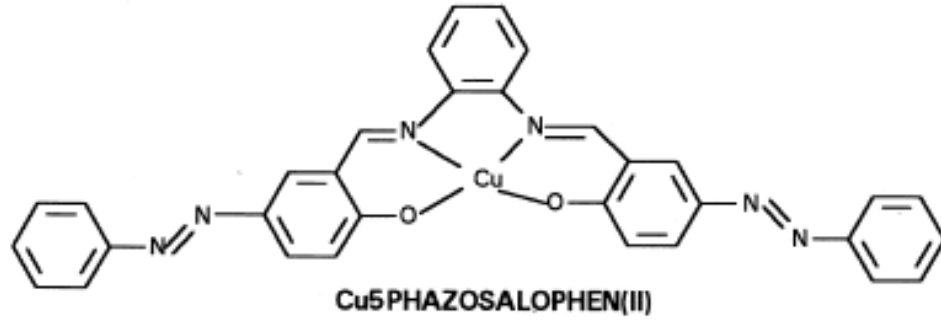
Şekil 2.1. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları

Serin ve ark. (1996), 1,5-Diaminonaftalinden türetilen dört dişli Schiff Bazı ligandları ile Co(II), Cu(II), Ni(II) binükleer kompleksleri elde etmişler ve yapılarını elementel analiz, termal analiz (TG, DTA), IR, UV-vis. iletkenlik ölçümü yöntemleri ile aydınlatmışlardır (Şekil 2.2).



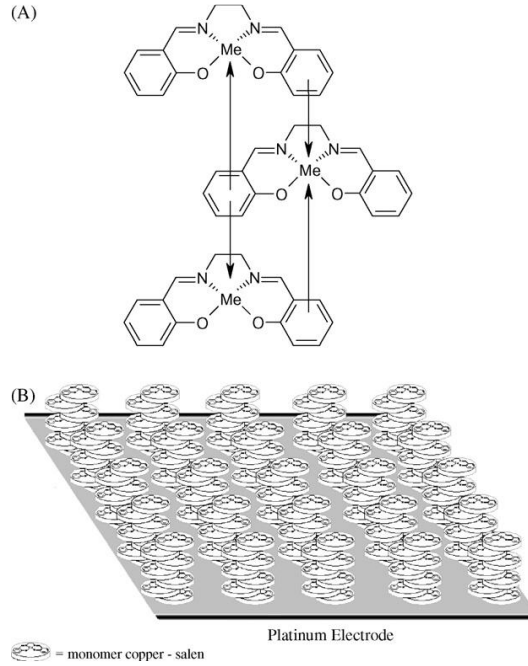
Şekil 2.2. Dört dişli Schiff Bazı ligandları ile binükleer metal kompleksleri

Khandar ve Nejati (2000), di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Schiff Bazlarını ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Karakterizasyonunu ise IR, X-ray difraksiyon yöntemi ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.3. Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile Sentezlenen Schiff Bazları ve Cu(II) kompleksleri

Peker ve Serin (2004), p-aminoazobenzen ile salisilaldehit etkileştirilerek yeni tip Schiff Bazları ve bunların bazı geçiş metalleri ile kompleksleri sentezlenip çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edildiğini bildirilmiştir.

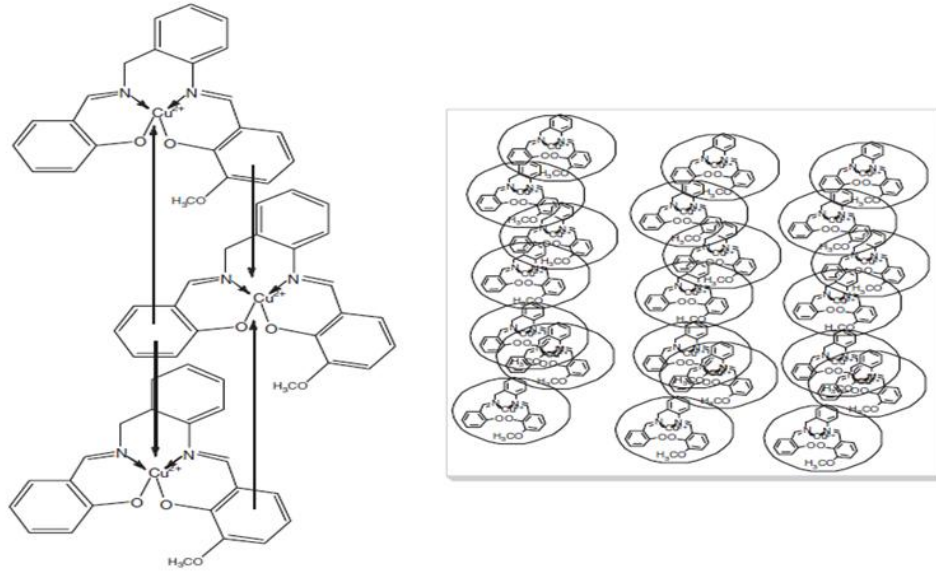


Şekil 2.4. Schiff Bazı meatal kompleksinin elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonu

Dadamos ve Teixeira 2009, yaptıkları çalışmada Cu(II)salen kompleksini platin elektrot üzerine elektropolimerize etmişlerdir (Şekil 2.4). Hazırladıkları modifiye elektrodu sülfid tayininde sensör olarak kullanmışlardır.

Deletioğlu ve ark. (2010), camı karbon elektrodu indole-3-carboxaldehide ile modifiye ettiklerini ve hazırladıkları elektrodun dopamin ve ürik asitin askorbit asit varlığında seçimli olarak tayininde kullandıklarını rapor etmişlerdir.

Demetgül ve ark. (2010), [N-(salisiliden), N'-(3-metoksisalisiliden)(2-aminobenzilamin)]'in Cu(II) kompleksini (4Cu) sentezleyip, karakterize etmişlerdir. Sentezlenen kompleksi Pt elektroda dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplamışlardır. Şekil (2.5)'de gösterilmiştir.



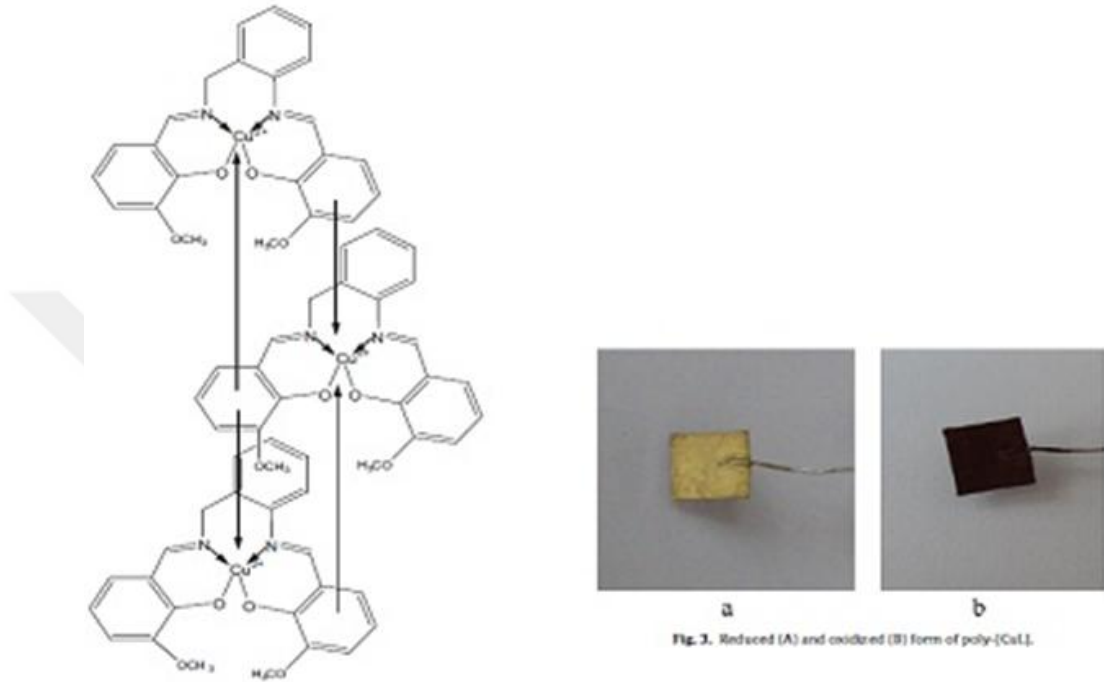
Şekil 2.5. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan Schiff bazı

Deletioğlu ve ark. 2010 camı karbon elektrodu Indol-3-karboksaldehit ile modifiye ettiklerini ve hazırladıkları elektrodun dopamin ve ürik asitin askorbik asit varlığında seçimli olarak tayininde kullandıklarını rapor etmişlerdir.

Saghatforoush ve ark. 2011 yaptıkları çalışmada Schiff Bazı-Fe(III) kompleksini camı karbon elektrot üzerine polimerize etmişlerdir. Hazırladıkları modifiye elektrot ile aminoasitlerin elektrokataliz ve tayininde biyosensör olarak kullanmışlardır.

Deletioğlu ve ark. (2011), o-vanilin ile 2-aminobenzilaminden elde edilen Schiff bazı ligandının Cu(II) kompleksini platin elektrot üzerinde elektropolimerize etmişlerdir

Elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri alınmış ve çekilen resimler ile filmin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının farklı renklerde olduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlanan elektrot hidrojen peroksit indirgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin sentezi ve Pt elektrot üzerinde elektropolimerizasyonu

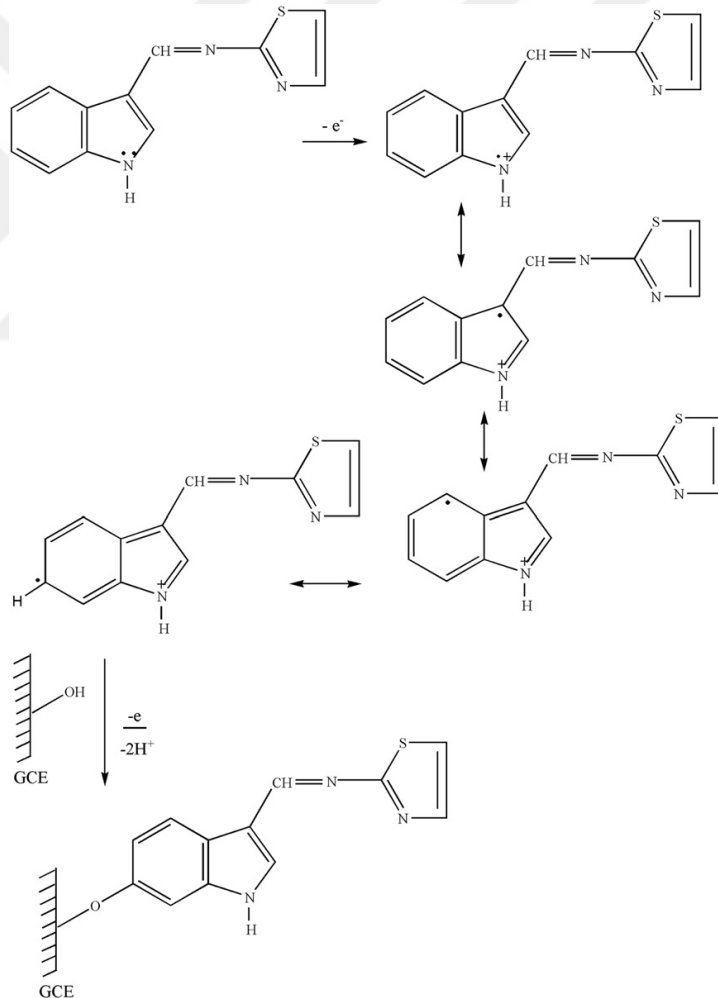
Saghatforoush ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada Schiff bazı-Fe(III) kompleksini camsı karbon elektrot üzerine polimerize etmişlerdir. Hazırladıkları modifiye elektrot ile aminoasitlerin elektrokataliz ve tayininde biyosensör olarak kullanmışlardır.

Zhang ve ark (2012) Salen tipi Schiff bazı Ni(II) kompleksinin aktif karbon, mezogözenekli karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp gibi farklı karbon materyallerin elektrokimyasal modifikasyonunda kullanmış ve süperkapasitör özelliklerini incelemişlerdir.

Ourari ve ark (2013) pirol halkası içeren yeni N₂O₂ tip Schiff bazı Cu(II) kompleksini sentezleyerek FT-IR, Kütle spektroskopisi, UV-Vis ve elementel analiz gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri Schiff bazı Cu(II) kompleksinin elektrokimyasal davranışını dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelemişler, GC ve ITO yüzeyinde elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

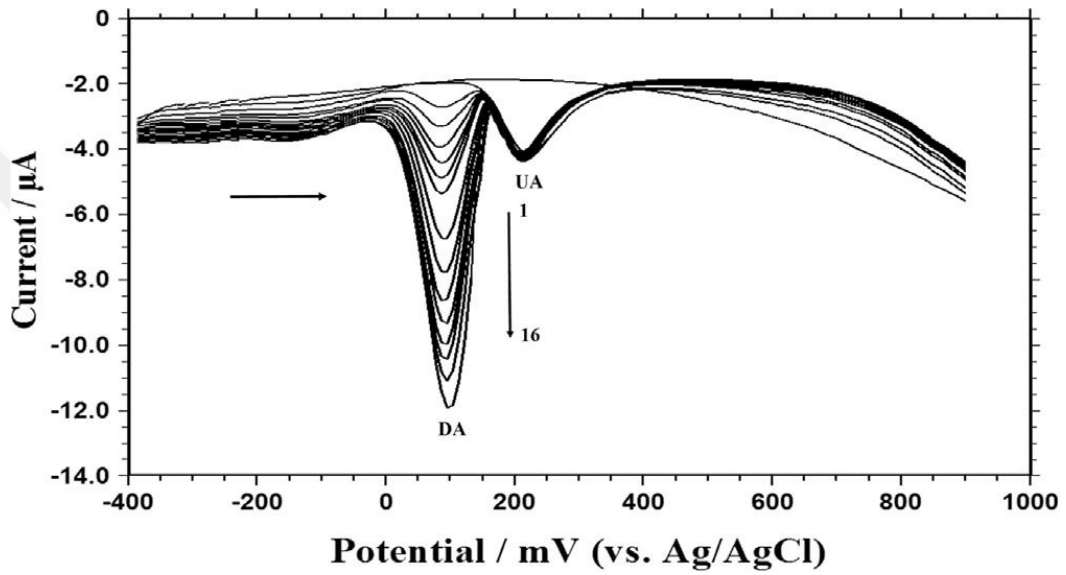
Hazırlanan modifiye elektrotların alifatik alkollerin elektrooksidasyonu üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiş, elektrokatalitik performansın metanol, etanol ve benzil alkole kıyasla izopropil alkolün elektrooksidasyonunda daha verimli olduğu rapor edilmiştir.

Uzun ve ark (2014) N-(1-H-indol-3)-metilen tiyazol-2-amin Schiff bazının elektrokimyasal yükseltgenmesi ile camı karbon elektrot yüzeyini dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplamış, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile yüzey kaplanma oranını %96 olarak belirlemişlerdir (Şekil 2.7). Yüzey karakterizasyonu için CV, FTIR, AFM ve XPS tekniklerini kullanmış, Schiff bazının elektrokimyasal yükseltgenme metodu ile GC elektrot yüzeyinde muhtemel modifikasyon mekanizmasını önermişlerdir.



Şekil 2.7. Schiff Bazının GCE yüzeyinde muhtemel modifikasyon mekanizması

Uzun ve ark. (2015) yılında yaptıkları çalışmada GCE yüzeyinde N,N'-bis(indol-3-karboksaldimin)-1,2-diaminosikloheksan Schiff bazının ince film sentezini yapmışlar, hazırladıkları modifiye elektrot ile dopaminin askorbik asit ve ürik asit varlığında seçici tayinini DPV tekniği ile gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.8). Modifiye yüzey karakterizasyonunda CV, EIS, XPS, Temas açısı ölçüm tekniklerini kullanmış, temas açısı ölçümleri ile modifiye yüzeyin yalın GCE yüzeyine göre daha hidrofilik karakterde olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 2.8. Modifiye elektrodun dopamin tayininde kullanılan CV grafiği

Schiff bazı modifiye GCE ile AA ve ÜA varlığında seçici DA tayinine ilişkin DPV voltamogramı Kumar ve ark (2015) bir seri Asiklik Schiff bazı Cr(III) kompleksi sentezlemiş, yapılarını karakterize etmiş ve GCE yüzeyinde elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişler ve hazırladıkları modifiye elektrodu katekol tayininde kullanmışlardır. Çalışmada hazırlanan tüm modifiye elektrotların katekolün elektrokimyasal reaksiyonu üzerinde farklı oranlarda katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Metanol, etanol, THF, DMF, DMSO, dietileter, diklorometan, toluen, kloroform, aseton, LiClO₄: Merck firmasından temin edilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektropolimerizasyon işleminde destek elektrolit olarak 0,15 M olacak şekilde kullanılmıştır.

MeCN: Merck firmasından temin edilmiştir. Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektropolimerizasyon işleminde destek elektrolit çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Schiff bazı ligandlarının sentezinde 2-aminobenzilamin, 1-hidroksi-2-asetonafton, salisiladehit, 5-bromosalisiladehit ve 3-metoksisalisiladehit kullanılmıştır.

Schiff bazı metal komplekslerinin sentezinde CuCl₂.2H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O ve FeCl₃ tuzları kullanılmıştır.

Elektrokimyasal işlemlerde; fosfat tamponu pH=7,3; 0,15 M LiClO₄ destek elektrolit çözeltisi; Asetonitril (MeCN) destek elektrolit çözücüsü olarak kullanılmıştır.

0,1 M KCl çözeltisi hazırlanan polimer filmlerin kararlılıklarının incelenmesi işleminde kullanılmıştır.

Elektroanalitik çalışmalarda; Dopamin, Ürik asit, Sistein, Katekol Sigma-Aldrich ve Merck marka kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar;

Vakumlu Etüv: Nüve EV018 marka cihaz

Isıticılı Magnetik Karıştırıcı: Are-marka cihaz

UV-Vis: Optizen Alpha marka cihaz

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR)

NMR Cihazı: Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA

Elementel Analiz Cihazı: LECO-CHNS-932

Erime Noktası Tayin Cihazı: Thermo marka cihaz

Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı: Sherwood Model MK1

LC-MS çalışmaları: Agilent marka cihaz

Taramalı Elektron Mikroskobu: SEM JOEL JSM 5500 marka cihaz

Molar İletkenlik Cihazı: Jenway 4510 conductivity meter

ICP Cihazı: MP-AES Agilent 4000 marka cihaz

Termogravimetrik Analiz Cihazı: TG-DTA DuPont 951 termal analizör

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: CHI 604E model potansiyostat cihaz, Elektropolimerizasyon, elektrokimyasal karakterizasyon ve elektroanalitik çalışmalarda kullanılmıştır.

Kullanılan Elektrot Çeşitleri: Çalışma Elektrodu olarak karbon (EL-C-009 Grafit) kullanılmıştır.

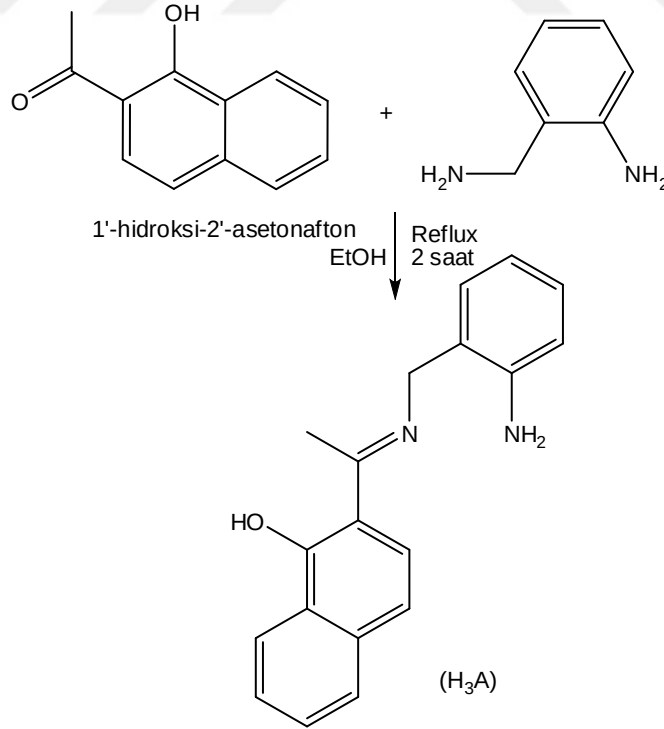
Karbon (Grafit) Elektrotların Hazırlanması: 6.0 mm çapındaki grafit elektrotlar etrafı polyester ile kaplanarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: Platin elektrotlar kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Crison marka gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanılmıştır.

3.1.Asimetrik Schiff Bazlarının Sentezi

Asimetrik Schiff bazlarının sentezi gerçekleştirilmeden önce mono imin formunda Schiff bazı eldesi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 2-aminobenzilamin ile 1'-hidroksi-2'-asetonafton tepkimesi sonucu mono imin bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 3.1. H₃A bileşiğinin sentez tepkimesi

Elde edilen mono imin bileşiğindeki aromatik primer amin grubu ile salisilaldehit ve türevlerinin (5-bromo salisilaldehit ve 3-metoksi salisilaldehit) kondenzasyonu sonucu diimin (tetradentat özellikte) bileşikler sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen sentez işlemlerine ait deneysel çalışmalar aşağıda ayrıntılı şekilde verilmiştir.

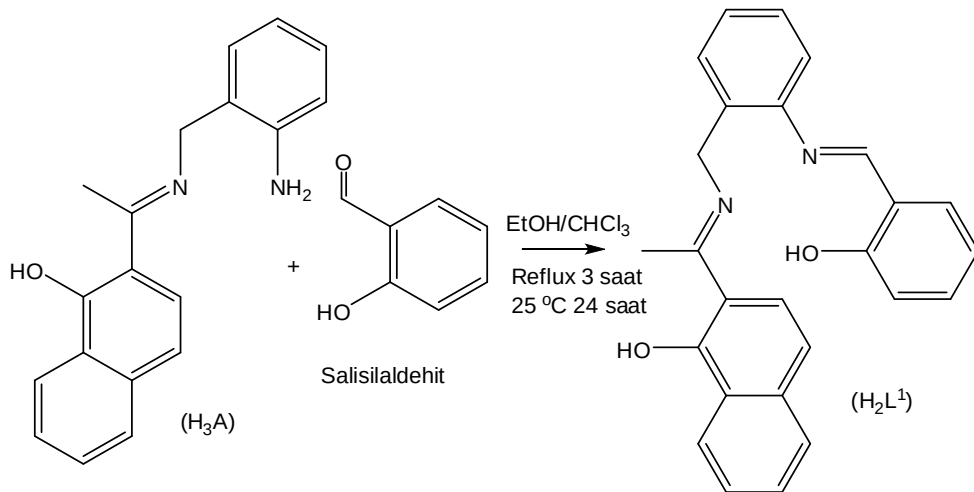
Bileşiğin sentezi için 4,88 g (40 mmol) 2-aminobenzilamin 20 ml mutlak etanolde çözülüp, 50 ml mutlak etanolde çözülmüş olan 7,45 g (40 mmol) 1'-hidroksi-2'-asetonafton sıcak çözeltisine damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatılarak karıştırıldı. Çökelek oluştuğu gözlemlendi. Çökelek süzülüp, etanolle yıkandıktan sonra kurutuldu. Sarı renkli olan madde 190-191 °C'de eridi (Şekil 3.1).

Özellikleri: %79 verimle sentezlenen sarı renkli ürünün erime noktası: 190-191 °C'dir. Elde edilen H₃A bileşiğinin molekül ağırlığı 290 g/mol'dür.

3.1.1. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilideniminin Sentezi (H₂L¹)

Mono imin (H₃A) elde edildikten sonra, etanoldeki sıcak çözeltisine 1:1 oranda kloroformda çözülmüş olan salisilaldehit eklenerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Daha sonra oda koşullarında 24 saat karıştırıcıda bırakılıp, behere alındı. Çözücüsü uçurulup, hekzanda kristal oluşumu sağlandı. Oluşan kristaller süzülüp 60- 80 °C'de etüvde kurutuldu (Şekil 3.2).

Özellikleri: %83 verimle elde edilen sarı-turuncu renkli ürünün erime noktası: 209-210 °C'dir. Sentezlenen H₂L¹ ligandının molekül ağırlığı 394 g/mol'dür.

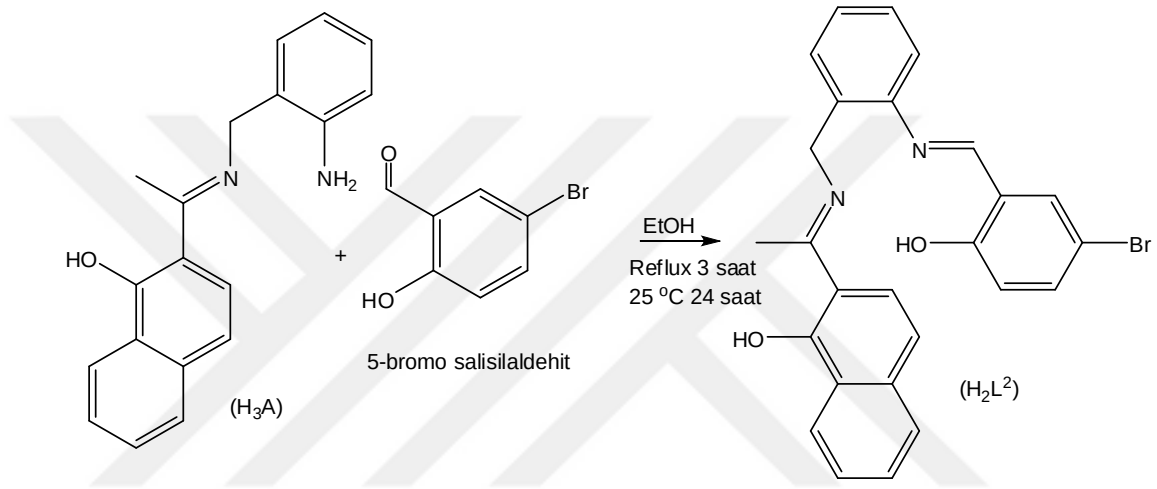


Şekil 3.2. H₂L¹ bileşiğinin sentez tepkimesi

3.1.2. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilideniminin Sentezi (H_2L^2)

Bu ligandın sentez yöntemi H_2L^1 ligandının sentezinde kullanılan yöntemle aynı olup; mono iminin etoldeki sıcak çözeltisine 1:1 oranda 5-bromosalisilaldehitin ilavesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

Özellikleri: %85 verimle sentezlenen turuncu renkli ürünün erime noktası: 214-216 °C'dir. Elde edilen H_2L^2 ligandının molekül ağırlığı 473 g/mol'dür.

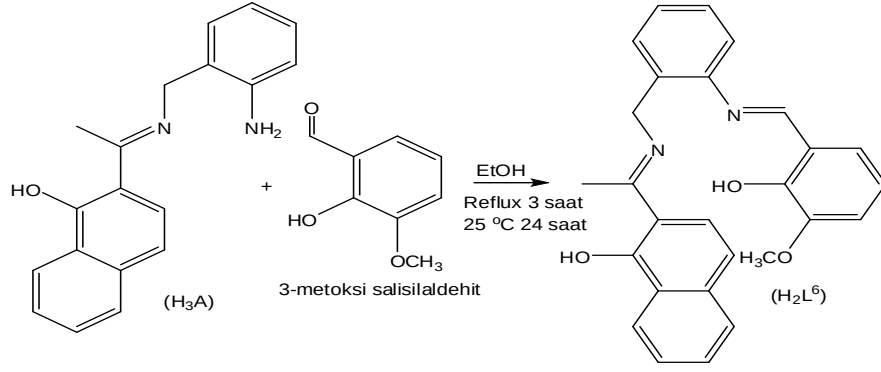


Şekil 3.3. H_2L^2 bileşiğinin sentez tepkimesi

3.1.3. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilideniminin Sentezi (H_2L^3)

Bu ligandın sentez yöntemi, H_2L^1 ve H_2L^2 ligandları sentezinde kullanılan yöntemle aynı olup; mono iminin etoldeki sıcak çözeltisine 1:1 oranda 3-metoksisalisilaldehitin ilavesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

Özellikleri: %78 verimle sentezlenen turuncu renkli ürünün erime noktası: 182-184 °C'dir. Elde edilen H_2L^3 ligandının molekül ağırlığı 424 g/mol'dür.



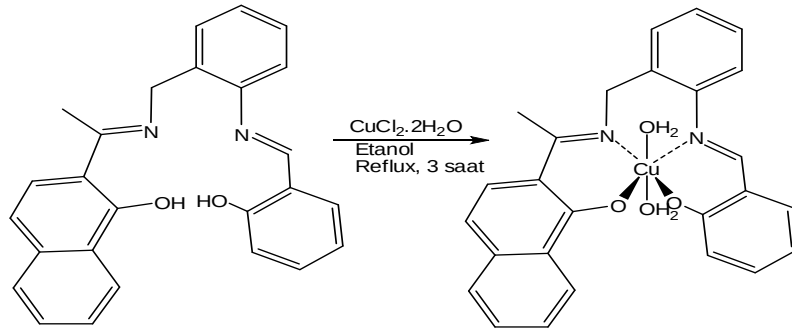
Şekil 3.4. H_2L^3 bileşiğinin sentez tepkimesi

3.2.Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal komplekslerinin sentezi: Ligandların Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) kompleksleri; metal tuzları ile ligandların 1:1 oranında geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılması sonucu elde edildi.

3.2.1. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in $Cu(II)$ kompleksi; $[CuL^1(H_2O)_2].2H_2O$

2,00 g H_2L^1 (5,0mmol) ligandından balona alınıp, 50 ml etanolde magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. 0,86 g $CuCl_2.2H_2O$ (5,0mmol) behere alınarak 30 ml etanolde çözüldü. Çözülen madde behere alınarak 3 saat geri soğutucu altında karıştırılıp kaynatıldı. Bu süre sonucunda madde behere alınarak, sıcaklık oda sıcaklığına düşürülüp pH ayarlaması (5-6) seyreltik NaOH çözeltisi ile yapılp, çözücüsünün yarısı uçuruldu. Çöken madde süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 3.5).



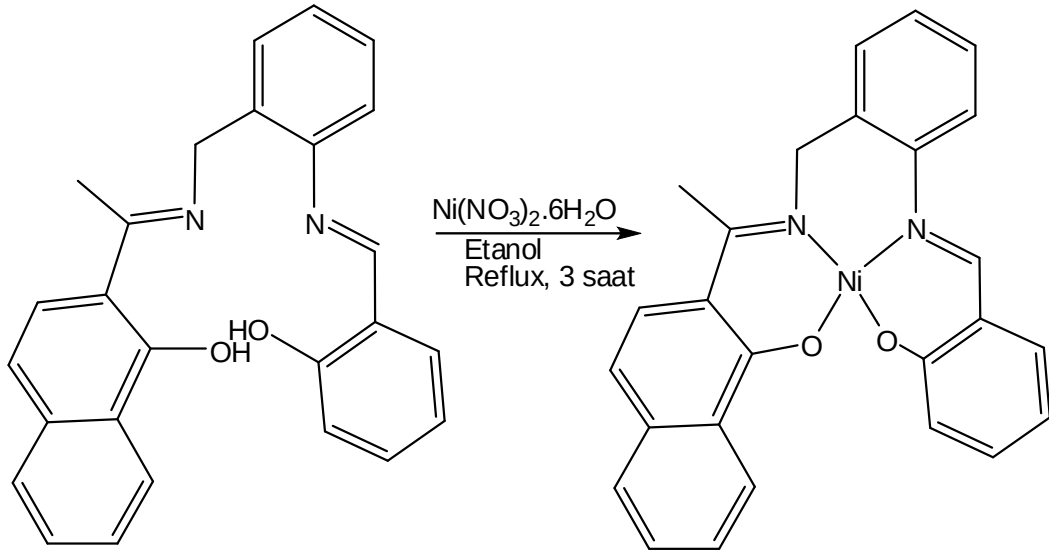
Şekil 3.5. $[CuL^1(H_2O)_2].2H_2O$ metal kompleksinin sentezi

Özellikleri: %75 verimle sentezlenen yeşil renkli ürünün erime noktası $>250^{\circ}\text{C}$ 'dir. Sentezlenen metal kompleksi THF, asetonitril, aseton, kloroformda çözünmekte, etanol, metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometride ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 492 g/mol'dür.

3.2.2. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in Ni(II) kompleksi; $[\text{NiL}^1]$

2,01 g (5,0mmol) H_2L^1 ligandından balona alınarak 50 ml etanolde magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bir behere 1:1 oranında 1,45 g (5,0mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den alınarak metanolde çözüldü. Çözülen madde balona alınarak geri soğutucu altında ısıtılarak, karıştırıldı (Şekil 3.6). Çözeltinin pH değeri seyreltik NaOH çözeltisi ile 5-5,5'a ayarlandı ve böylelikle bordo renğinde madde çöktü. Daha sonra oluşan çökelek süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu.

Özellikleri: %73 verimle sentezlenen sarı-yeşil renkteki ürünün erime noktası $>250^{\circ}\text{C}$ 'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, aseton, kloroform, THF'de iyi çözünmekte, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen bu ürün, kare-düzlem geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 451 g/mol'dür.

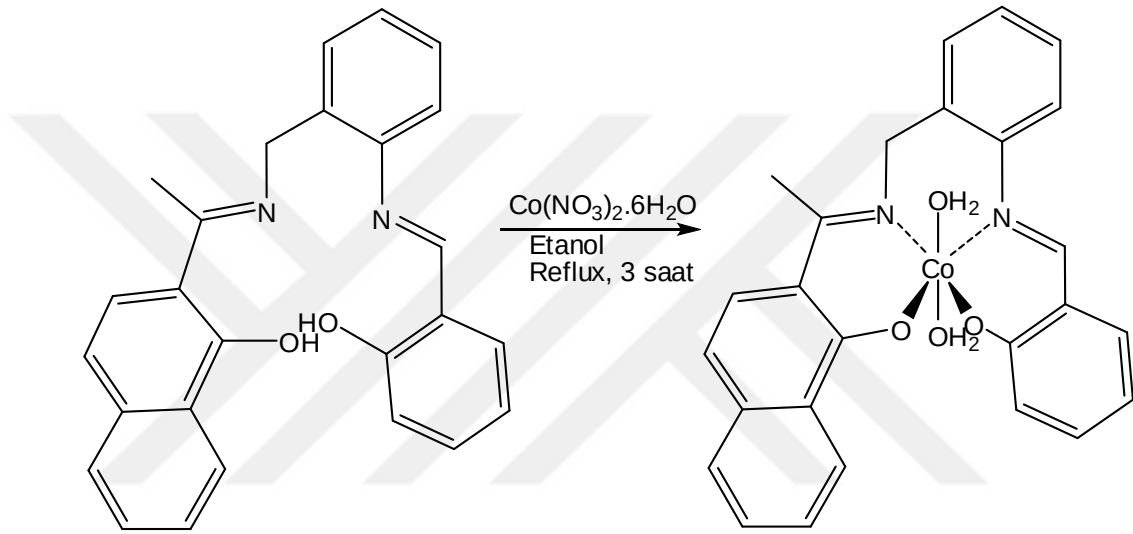


Şekil 3.6. $[\text{NiL}^1]$ metal kompleksinin sentezi

3.2.3. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in kompleksi; [CoL¹(H₂O)₂]

Co(II)

2,01 g (5,0mmol) H₂L¹ ligandından balona alınarak 50 ml etanolde magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Ayrı bir beherde 1,46g (5,0mmol) Co(NO₃)₂.6H₂O alınıp 50ml metanolde çözüldü. Çözülen madde balona alınarak geri soğutucu altında 2-3 saat karıştırılarak ısıtıldı (Şekil 3.7). Kırmızı renkte madde çöktü. Maddenin bir miktar çözücüsü uçurulup, süzülüp vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 3.7. [CoL¹(H₂O)₂] metal kompleksinin sentezi

Özellikleri: %67 verimle gerçekleştirilen kahverengi ürünün erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen metal kompleksi aseton, asetonitril, THF, kloroformda iyi çözünmekte, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 487 g/mol'dür.

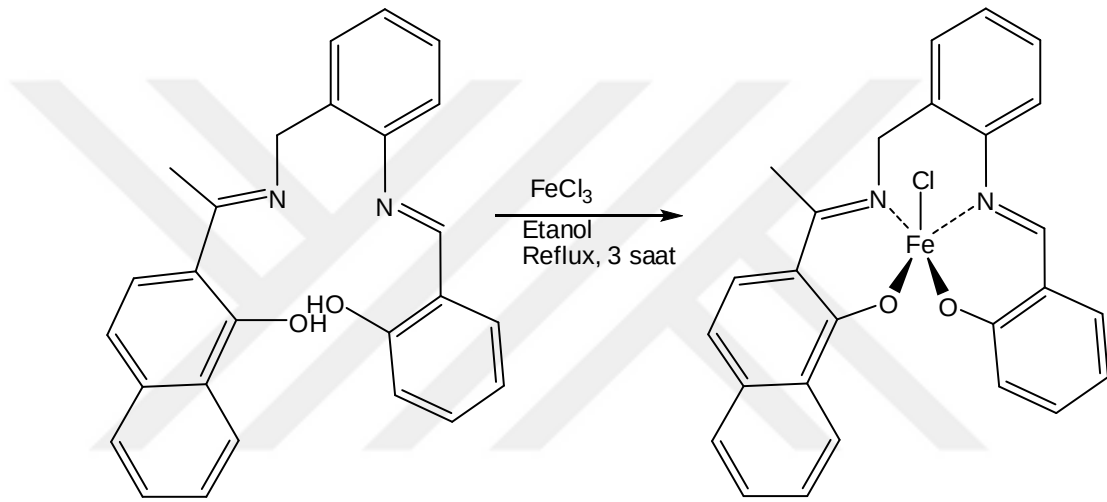
3.2.4. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]salisilidenimin'in kompleksi; [FeL¹Cl]

Fe(III)

1,99 g (5 mmol) H₂L¹ ligandından balona alınarak etanolde magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde ısıtılarak çözüldü. Bir beherde 0,81 g (5mmol) FeCl₃ alınıp, etanolde çözüldü ve balona aktarıldı. Madde balona aktarıldıktan sonra 2-3 saat geri soğutucu

altında karıştırılarak, ısıtıldı. Oluşan çözeltinin pH'sı seyreltik NaOH çözeltisi ile 4,5-5,0 değerine ayarlandı. Bordo-siyah renginde madde çöktüğü gözlemlendi. Çözücüsünün bir kısmı uçurulduktan sonra madde süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 3.8).

Özellikleri: %75 verimle sentezlenen bordo renkli ürünün erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, THF, diklorometanda iyi, kloroform, aseton, etanol, metanol az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün kare-piramit geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 483,8 g/mol'dür.

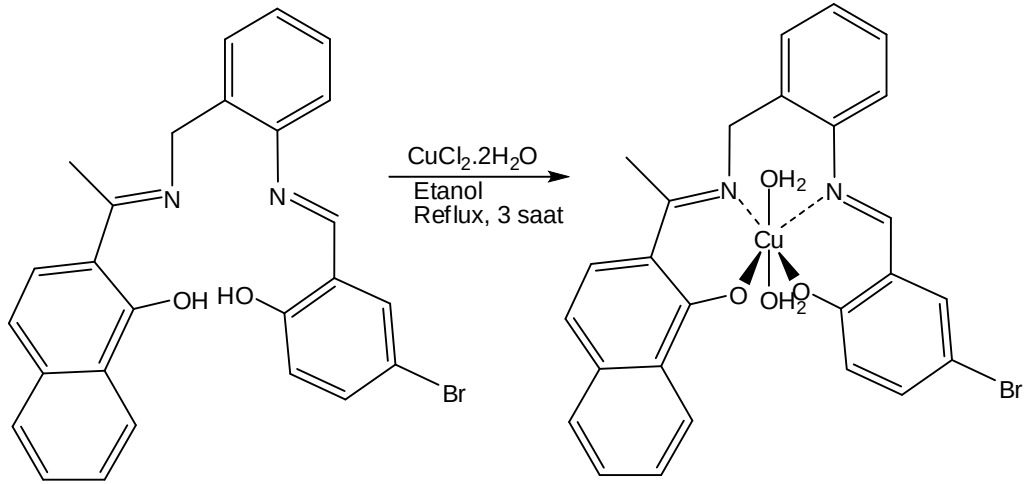


Şekil 3.8. [FeL¹Cl] metal kompleksinin sentezi

3.2.5. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Cu(II) kompleksi; [CuL²(H₂O)₂]

Bu bileşiğin sentezinde [CuL¹] kompleks sentez yöntemi temel alınmış ve tepkime için 2,37 g (5 mmol) H₂L² ve 0,85 g (5 mmol) CuCl₂.2H₂O kullanılmıştır.

Özellikleri: %81 verimle sentezlenen koyu yeşil renkli ürünün erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, THF, aseton, kloroformda iyi çözünmekte, etanol, diklorometan, metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometride ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 570,9 g/mol'dür (Şekil 3.9).

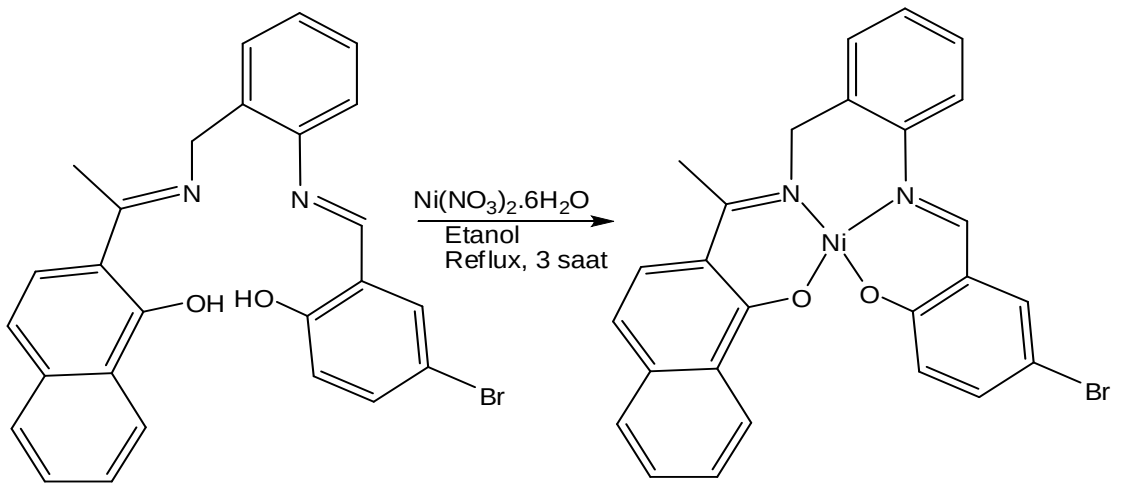


Şekil 3.9. $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ metal kompleksinin sentezi

3.2.6. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in $\text{Ni}(\text{II})$ kompleksi; $[\text{NiL}^2]$

$[\text{NiL}^1]$ kompleksine ait sentez yöntemi temel alınarak tepkime için 2,36 g (5 mmol) H_2L^2 ve 1,44 g (5 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır (Şekil 3.10).

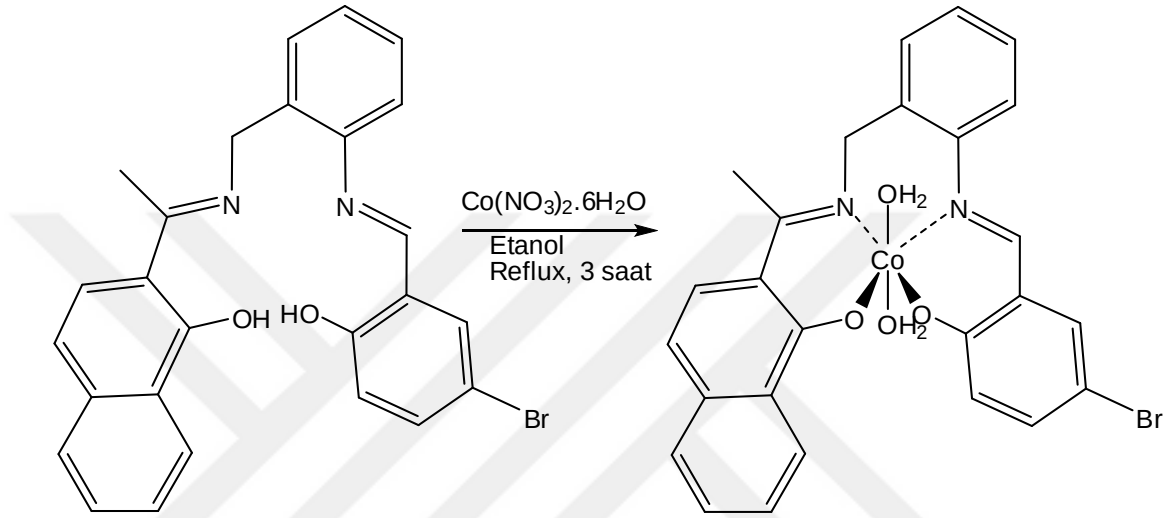
Özellikleri: %65 verimle elde edilen açık kahverengi renkteki ürünün erime noktası $>250^\circ\text{C}$ 'dir. Sentezlenen metal kompleksi aseton, asetonitril, kloroform, THF'de iyi çözünmekte, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen bu ürün, kare-düzlem geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 530 g/mol'dür.



Şekil 3.10. $[\text{NiL}^2]$ metal kompleksinin sentezi

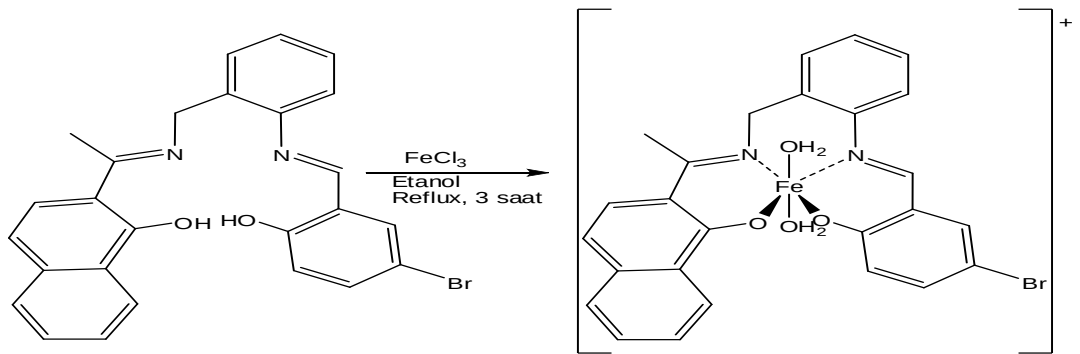
3.2.7. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Co(II) kompleksi; [CoL²(H₂O)₂]

Çalışmada [CoL¹] kompleks bileşiğinin sentezi için uygulanan yöntem kullanılarak 2,35 g (5 mmol) H₂L² ile 1,47 g (5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O çözeltileri balonda geri soğutucu altında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. [CoL²(H₂O)₂] metal kompleksinin sentezi

Özellikleri: %60 verimle elde edilen kahverengi ürünün erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, aseton, THF, kloroformda iyi, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 566 g/mol'dür.



Şekil 3.12. [FeL²(H₂O)₂]Cl metal kompleksinin sentezi

3.2.8. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]5-bromosalisilidenimin'in Fe(III) kompleksi; $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$

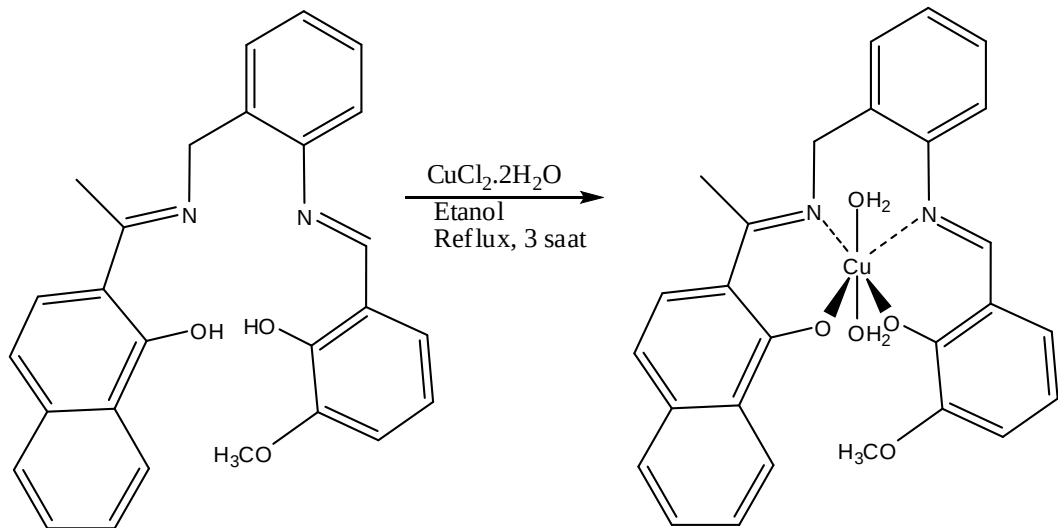
Çalışmada $[\text{FeL}^1]$ kompleks sentez işlemi temel alınarak gerçekleştirilen deneyde 2,34 g (5 mmol) H_2L^2 ve 0,81 g (5 mmol) FeCl_3 kullanılmıştır (Şekil 3.12).

Özellikleri: %75 verimle gerçekleştirilen bordo-siyah renkli ürünün erime noktası $>250^\circ\text{C}$ 'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, THF, aseton, suda iyi çözünmekte, kloroform, etanol, metanol az çözünmektedir. Elde edilen ürün oktahedral geometriye sahip ve iyonik (elektrolit) yapıdadır. Molekül ağırlığı 598,7 g/mol'dür.

3.2.9. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilidenimin'in Cu(II) kompleksi; $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Çalışmada $[\text{CuL}^2]$ kompleks sentez yöntemi temel alınmış ve tepkime için 2,12 g (5 mmol) H_2L^3 ve 0,86 g (5 mmol) $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır (Şekil 3.13).

Özellikleri: %75 verimle gerçekleştirilen açık yeşil renkli ürünün erime noktası $>250^\circ\text{C}$ 'dir. Sentezlenen metal kompleksi asetonitril, THF, aseton, kloroformda iyi, diklorometan, etanol, metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometride ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 540 g/mol'dür.

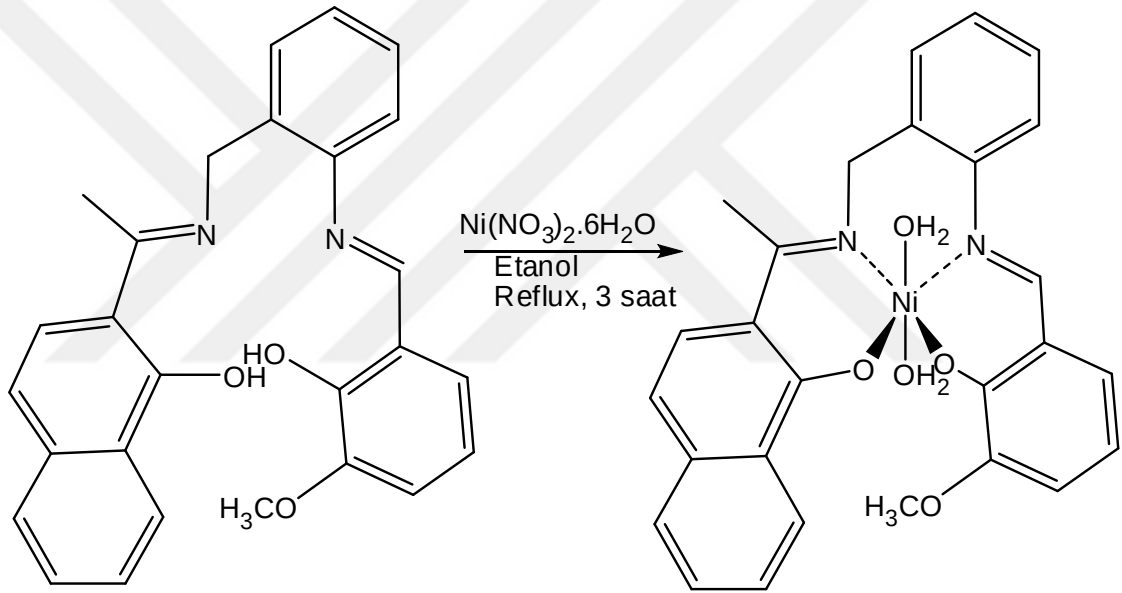


Şekil 3.13. $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi

3.2.10. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilidenimin'in Ni(II) kompleksi; [NiL³(H₂O)₂]

Çalışmada [NiL²] kompleksine ait sentez yöntemi temel alınarak tepkime için 2,13 g (5 mmol) H₂L³ ve 1,45 g (5 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O kullanılmıştır (Şekil 3.14).

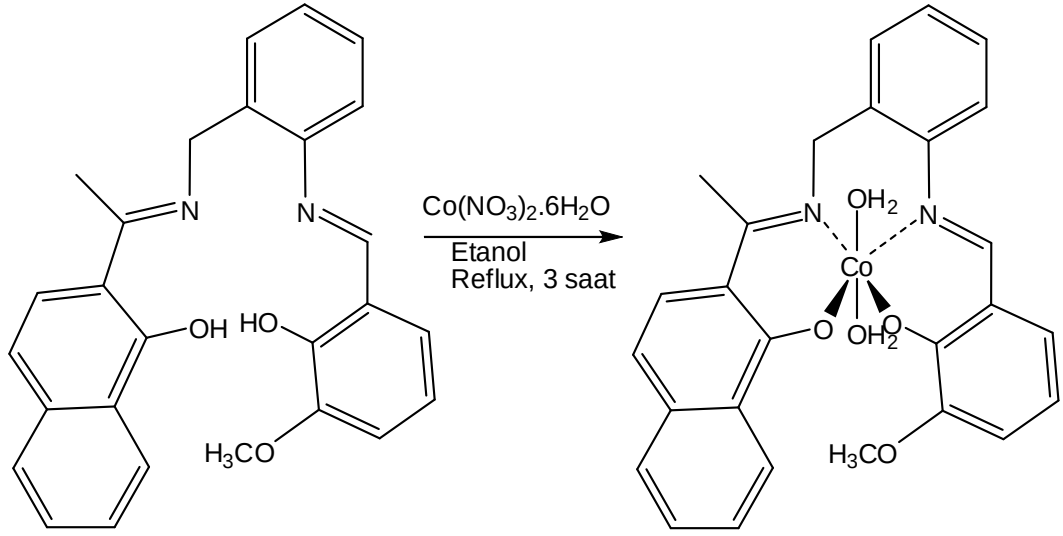
Özellikleri: %72 verimle gerçekleştirilen sarı-yeşil renkteki ürünün erime noktası >250 °C'dir. Sentezlenen metal kompleksi aseton, asetonitril, kloroform, THF'de iyi çözünmekte, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen bu ürün, oktahedral geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 517 g/mol'dür.



Şekil 3.14. [NiL³(H₂O)₂] metal kompleksinin sentezi

3.2.11. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilidenimin'in Co(II) kompleksi; [CoL³(H₂O)₂].3H₂O

[CoL²] kompleks bileşiğinin sentezi için uygulanan yöntem kullanılarak tepkime için 2,14 g (5 mmol) H₂L³ ve 1,46 g (5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O kullanılmıştır (Şekil 3.15).

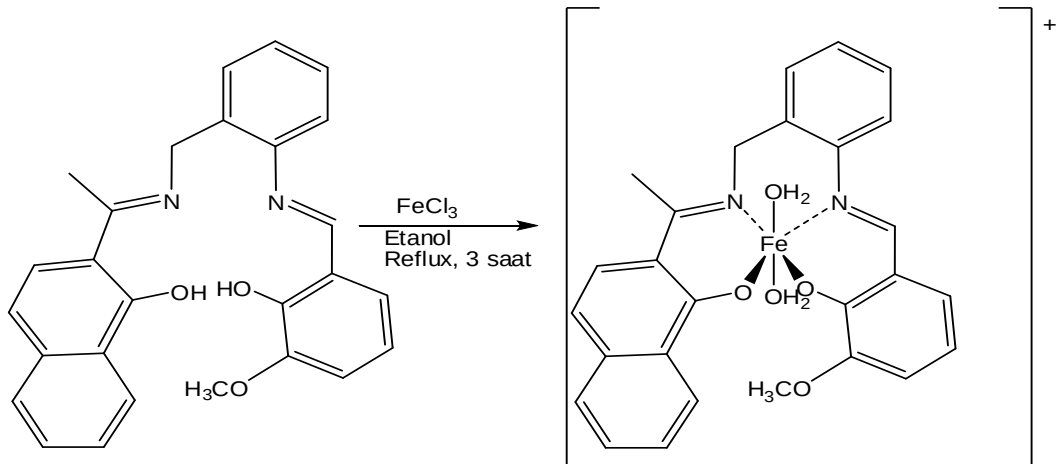


Şekil 3.15. $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi

Özellikleri: %63 verimle sentezlenen kahverengi ürünün erime noktası $>250^\circ\text{C}$ 'dir. Bileşik asetonitril, kloroformda iyi, diklorometan, etanol ve metanolde az çözünmekte, suda çözünmemektedir. Elde edilen ürün, oktahedral geometriye sahip ve nötral (elektrolit olmayan) yapıdadır. Molekül ağırlığı 571,5 g/mol'dür.

3.2.12. N-2-[(1'-hidroksi-2'-asetonaftonimino)benzil]3-metoksisalisilidenimin'in Fe(III) kompleksi; $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{FeL}^2]$ kompleks sentez işlemi temel alınarak gerçekleştirilen deneyde 2,14 g (5 mmol) H_2L^3 ve 0,85 g (5 mmol) FeCl_3 kullanılmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksinin sentezi

Özellikleri: %77 verimle elde edilen siyah renkli ürünün erime noktası $>250^{\circ}\text{C}$ 'dir. Elde edilen ürün oktahedral geometriye sahip ve iyonik (elektrolit) yapıdadır. Molekül ağırlığı 585,8 g/mol'dür.

3.3.Ligand ve Metal Komplekslerinin Elektropolimerizasyonu (Sentez ve Film Gelişimi)

Sentezlenen ligand ve Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) metal kompleksleri 0,15M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde derişimleri 2×10^{-3} M olacak şekilde hazırlanarak elektropolimerizasyon çalışmalarında kullanıldı.

Elektropolimerizasyon çalışmalarında Dönüşümlü Voltametri tekniği (CV) kullanılarak 3 elektrot yönteminden yararlanıldı. Karşıt elektrot olarak platin elektrot (yüzey alanı $2 \times 1 \text{ cm}^2$), referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı ve çalışma elektrodu olarak ise modifikasyon işlemleri için grafit elektrot kullanılmıştır.

Tüm sentez işlemleri 50 mV/s tarama hızı uygulanarak, literatürdeki bilgiler ışığında ve yapılan denemeler sonucunda film gelişimi için uygun potansiyel aralığı olarak belirlenen (-0,2)-2 V potansiyel aralığında 25 döngü ile gerçekleştirildi.

3.4.Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Davranışları

Elektropolimerizasyon işlemi sonrasında polimer film kaplı elektrotların 0,15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit ortamında -1,2-2 V aralığındaki elektrokimyasal davranışları belirlendi.

3.4.1. Modifiye Elektrotların Yüzeylerindeki Filmlerin Kararlılıklarının İncelenmesi

Elde edilen ligand ve metal kompleksleri polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılıklarını belirlemek için, elektrolit ortam olarak 0,1 M KCl çözeltisinde 0,2-0,6 V potansiyel aralığında 5 tam döngü olacak şekilde voltamogramları elde edildi. Uygulanan potansiyel aralığı filmin elektroaktif olduğu potansiyel aralığı dikkate alınarak, film gelişimi sırasında elde edilen voltamogramlardan belirlendi.

3.4.2. Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Özellikleri Açısından İncelenmesi Ve Duyarlılık Çalışmalarının Gerçekleştirilmesi

Hazırlanan Gf (grafit) modifiye elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri incelenirken literatür verileri ışığında elektrokimyasal analizlerinde gelişime ihtiyaç duyulan, analiz duyarlılığının geliştirilmesi ve girişim etkilerinin önüne geçilme ihtiyacı duyulan türler seçilmeye çalışıldı. Bu kapsamda modifiye Gf elektrodun elektrokatalitik aktiviteleri incelenirken çalışmanın elektroanalitik kapsamını genişletmek amacı ile özellikle tıbbi farmakolojik analizleri önem taşıyan katekol, dopamin, sistein ve ürik asit türleri seçildi. Çalışmalar sırasında 0,1 M, 0,01 M ve 0,001 M analit çözeltilerinden destek elektrolit (pH=7,2 fosfat tamponu) çözeltisine standart eklemeler yapılarak, yalın (çıplak=kaplamasız) Gf elektrot ile ligand ve metal komplekslerinin elektropolimerizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotların analitlerin elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkileri karşılıklı olarak değerlendirildi. Çalışmalarda potansiyel aralıkları, literatürden elde edilen veriler ışığında analitlerin fosfat tamponunda gösterdikleri elektrokimyasal davranışların potansiyel değerleri dikkate alınarak belirlendi. Elektrokatalitik etkiye sahip türler belirlendikten sonra, katalitik aktivite gösteren modifiye elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı durum için analit konsantrasyonu akım değişimi incelenerek, duyarlılık grafikleri oluşturuldu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada 3 yeni asimetrik Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu Schiff bazları kullanılarak elde edilen 12 yeni metal kompleksinin sentezleri ve yapı tayinleri gerçekleştirilmiş olup elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve kare dalga yöntemleriyle belirlenmiştir.

Çalışmada diamin olarak alifatik ve aromatik olmak üzere iki ayrı primer amin grup içeren bileşik olan 2-aminobenzilamin kullanılmıştır. Aldehit türevi olarak, salisilaldehit, 5-bromosalisilaldehit, 3-metoksisalilaldehit ve keton türevi olarak 1-hidroksi-2-asetonafton kullanılmıştır. Bu bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonları ile Schiff bazı ligantları sentezlenmiştir. Elde edilen bu yeni Schiff bazı ligantları ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) metallerinin bileşikleri kullanılarak Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının yapıları; Elementel (C,H,N), FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS gibi teknikler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları ise; FT-IR, UV-vis, elementel analiz (ICP-AES), magnetik susseptibilite ve molar iletkenlik ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin termal davranışları TG-DTA tekniği ile incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin elektropolimerizasyon işlemleri, elektrokimyasal karakterizasyon, elektrokimyasal davranışları ve elektroanalitik uygulamaları Dönüşümlü Voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) teknikleri ile çalışılmıştır.

Hazırlanan grafit modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonları yapılırken SEM, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

Elde edilen bu analiz sonuçları ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, Schiff bazı ve metal kompleksleri için muhtemel yapılar önerilmiştir.

4.1.Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı ligant ve metal komplekslerine ait erime noktası, renk verim gibi sonuçlar materyal ve yöntem bölümünde verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Schiff bazı ligantlarının renklerinin beklenildiği gibi sarı-turuncu renklerde ve metal kompleksleriyle farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Erime noktaları

birbirinden farklı ve tahmin edilen değerler aralığındadır (180-220 °C). Verim değerleri de %60-85 aralığında gözlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin erime noktalarının Schiff bazı ligantlarından daha yüksek değerlerde (genellikle 250 °C üstünde) olduğu görülmüştür. Bu durum literatürde de benzer şekilde yer almaktadır.

Ligandlarda görülen sarı-turuncu rengin, metal kompleksleri eklenince yeşil, bordo ve kahverengiye doğru değişmesi, geçiş metallerinin Schiff bazı ligandlarına koordine olması ile açıklanmaktadır. Öncelikle sarı-turuncu renkli ligandların koyu renkli (yeşil, kahverengi ve bordo ve siyah) metal kompleksleri oluşturması yeni bileşiklerin oluştuğuna dair en basit ama en temel sonuçlardandır. Genellikle Cu(II) kompleksleri yeşil, Ni(II) kompleksleri sarı-yeşil, Co (II) kompleksleri bordo-kahverengi ve Fe(III) kompleksleri ise bordo-kahverengi-siyah olarak görülmektedir.

4.2.Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Bileşiklerdeki karbon (%C), hidrojen (%H) ve azot (%N) değerleri belirlenmiştir. Hesaplanan ve analiz sonucu bulunan değerlerin birbirine yakın olması sentezi planlanan Schiff bazlarının elde edildiğine dair önemli veri oluşturmuştur (Çizelge 4.1.).

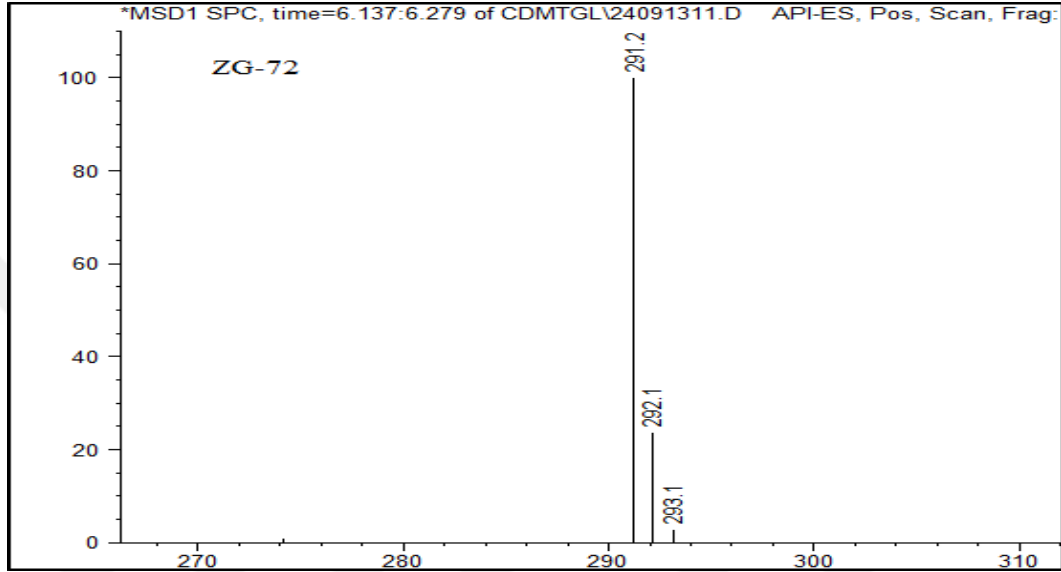
Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları

	Hesaplanan %			Bulunan %		
	C	H	N	C	H	N
Bileşik						
H ₂ L ¹ (C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₂)	79.16	5.62	7.10	79.09	5.73	7.02
H ₂ L ² (C ₂₆ H ₂₁ BrN ₂ O ₂)	65.97	4.47	5.92	65.85	4.58	5.86
H ₂ L ³ (C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O ₃)	76.39	5.70	6.60	75.87	5.85	6.50

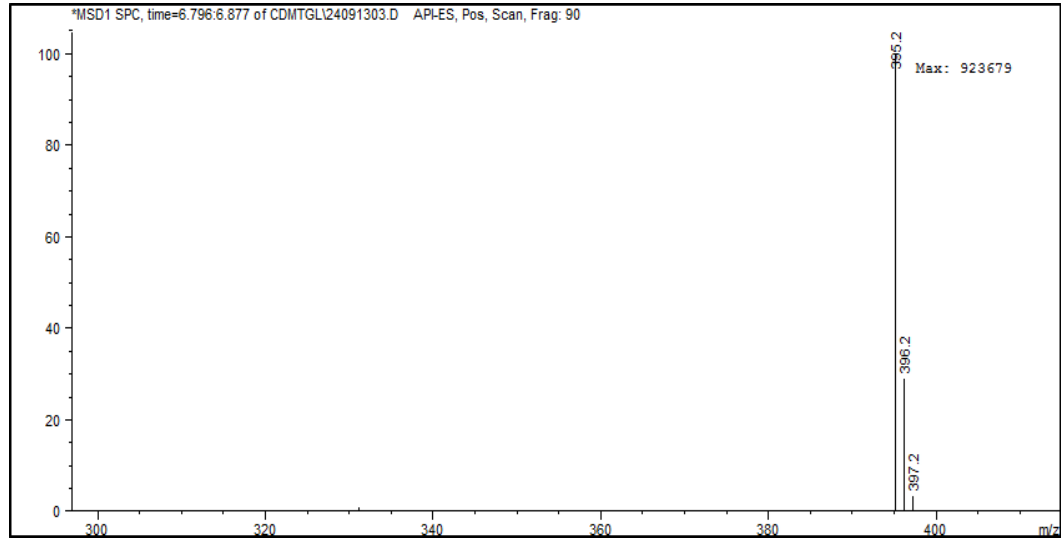
4.3. LC-MS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayin işlemlerinden biri de LC-MS analizi ile özellikle moleküler iyon pikinin belirlenmesi ve bu sayede bileşiklerin molekül ağırlıklarının tespitidir. Bu doğrultuda LC-MS analizleri yaptırılmış, bileşiklere ait sonuçlarda genellikle üç izotop oranına değerler (azalan oranlarda) gözlemlenirken H₂L² bileşiğine ait spektrumda beş ayrı izotop oranına sahip değerler gözlenmiştir. H₂L²

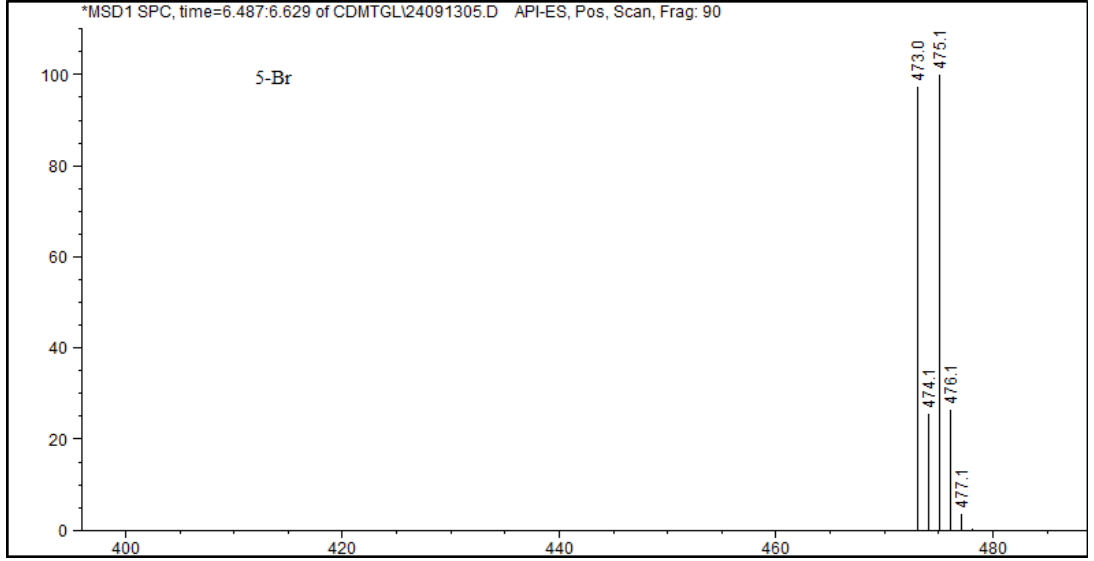
bileşiminin 5-bromosalisilaldehit içeriyor olması ve Br atomunun bolluk oranı yakın (%100 ve %97,3) iki izotopunun (78,92 ve 80,92 g/mol) olması böyle bir sonucu doğurmuştur. Elde edilen LC-MS analiz sonuçları Schiff bazlarının önerilen yapılarının doğruluğunu molekül ağırlığı değerleri bilgisi üzerinden kanıtlar niteliktedir (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.1. H₃A bileşiminin LC-MS spektrumu (m/z)



Şekil 4.2. H₂L¹ bileşiminin LC-MS spektrumu (m/z)

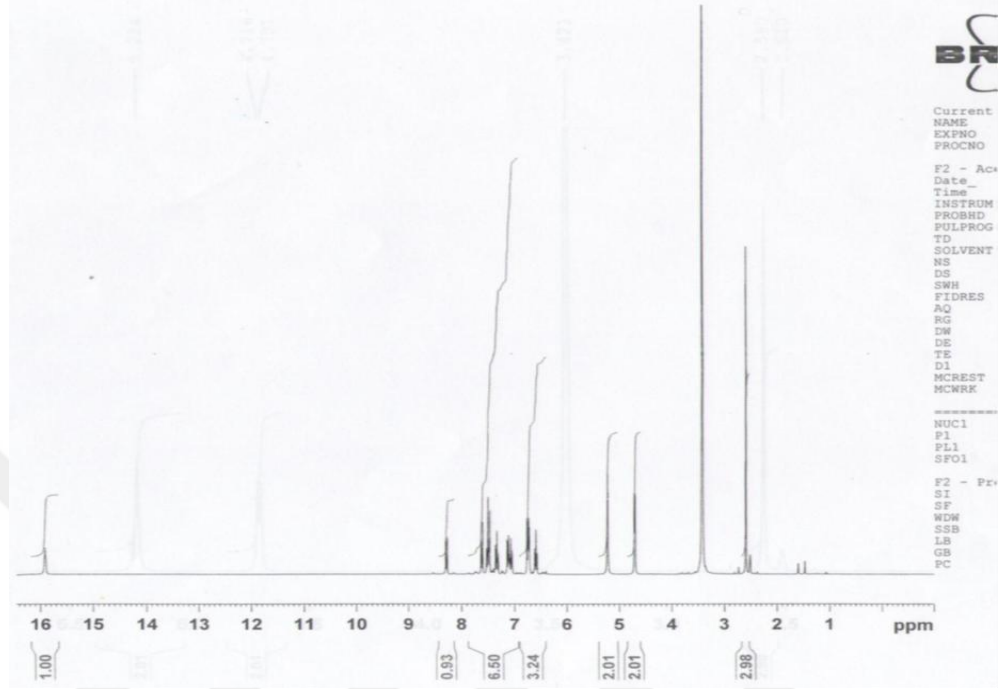


Şekil 4.3. H_2L^2 bileşiğinin LC-MS spektrumu (m/z)

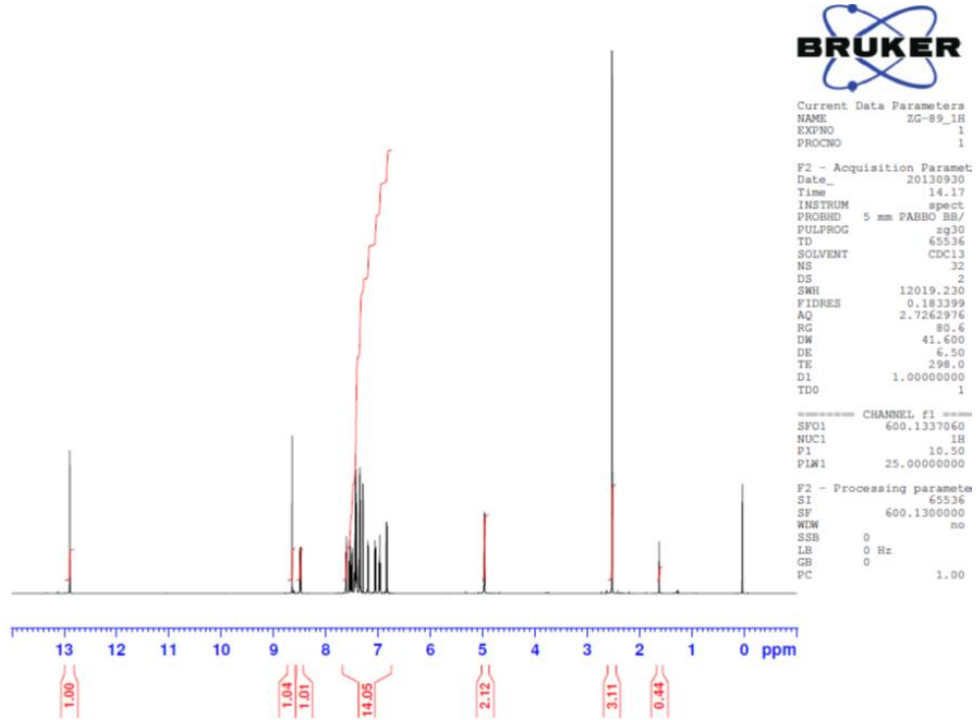
4.4. 1H & ^{13}C NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayin işlemlerinde önemli yer tutan spektroskopik yöntemlerden biri de 1H NMR spektrumlarıdır. H_2L^1 , H_2L^2 ve H_2L^3 bileşiklerinin sentezinde kullanılan monoimin yapısındaki H_3A bileşiğine ait 1H NMR analiz sonuçları asimetrik Schiff bazlarına ait sonuçların yorumlanmasında önemli yer tutmaktadır (Şekil 4.4). Monoimin yapısının oluştuğu primer amin ($-NH_2$) protonlarına ait pikin 5,2 ppm de ve 2 protonluk integrasyon değeri ile gözlenmesi ile açıklanabilmektedir. Buna ilaveten 15,5 ppm de tek bir $-OH$ protonuna ait pikin gözlenmiş olması önerilen yapının sentezlendiği düşüncesini destekler niteliktedir. Monoimin oluşumu için keton yapısındaki asetonaftonun kullanılmış olmasından dolayı $CH=N$ protonuna ait pik gözlenmemiştir. H_2L^1 ve H_2L^2 bileşiklerine ait spektrumlarda (Şekil 4.5 ve 4.6) $-NH_2$ grubundaki protonlara ait piklerin gözlenmemiş olması buna karşın aldehit gruplarından ileri gelen $CH=N$ protonuna ait piklerin gözlendiği değerler H_3A bileşiği ile salisialdehit türevlerinin tepkimeye girdiğini ve öngörülen asimetrik Schiff bazı yapısının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca H_2L^2 bileşiğinin sentezinde 5-bromosalisilaldehit kullanılmış olmasından dolayı aromatik protonlara ait pik (6,6-8,8 ppm) integrasyon değerlerinde bir protonluk azalma gözlenmiştir. H_2L^3 bileşiğinin 1H NMR spektrumunda diğer benzer bileşiklerin spektrumundan farklı olarak $-OCH_3$

grubundaki protonlara ait pik 3 protonluk integrasyon değeri ile 3.9 ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.7).

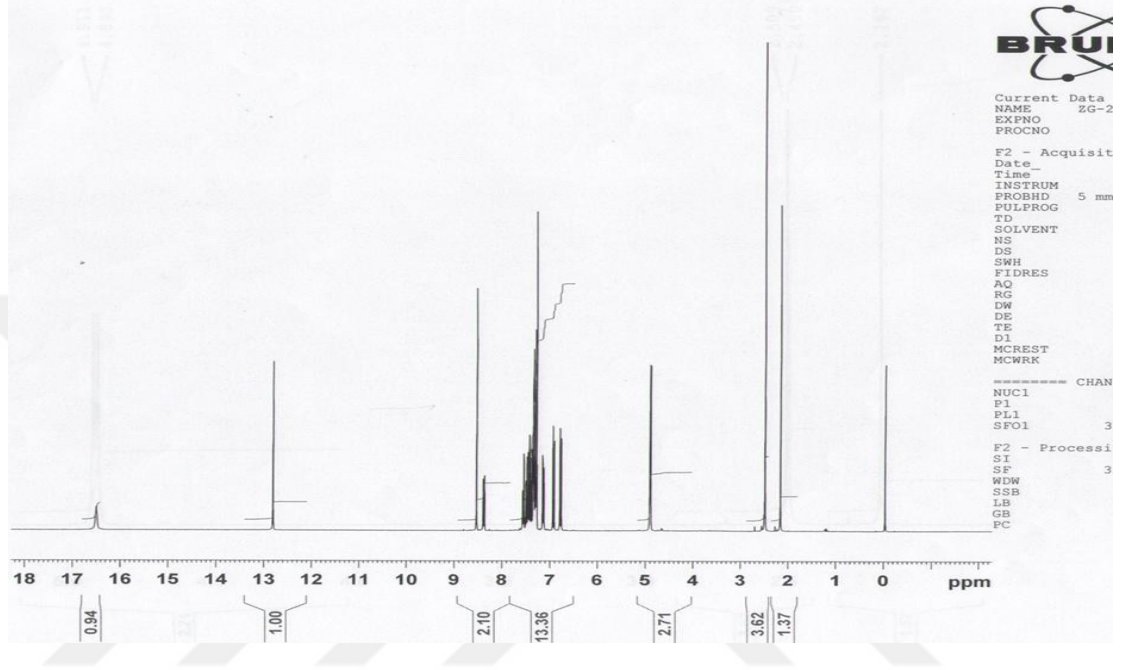


Şekil 4.4. H₃A bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

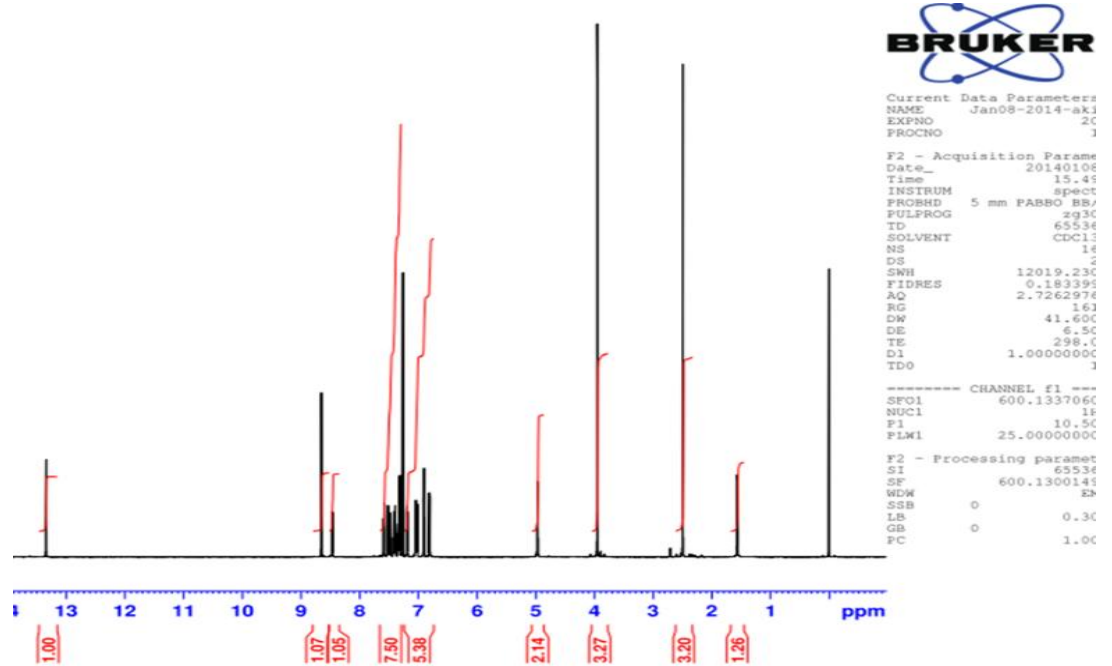


Şekil 4.5. H₂L¹ bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Sentezlenen Schiff bazlarının ^1H NMR spektrumlarından elde edilen veriler literatürdeki (Demetgül ve ark., 2009; Meghdadi ve ark., 2011) bilgilerle uyumlu olup önerilen yapıların doğruluğunu kanıtlar niteliktedir. Bileşiklere ait spektral değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.6. H_2L^2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

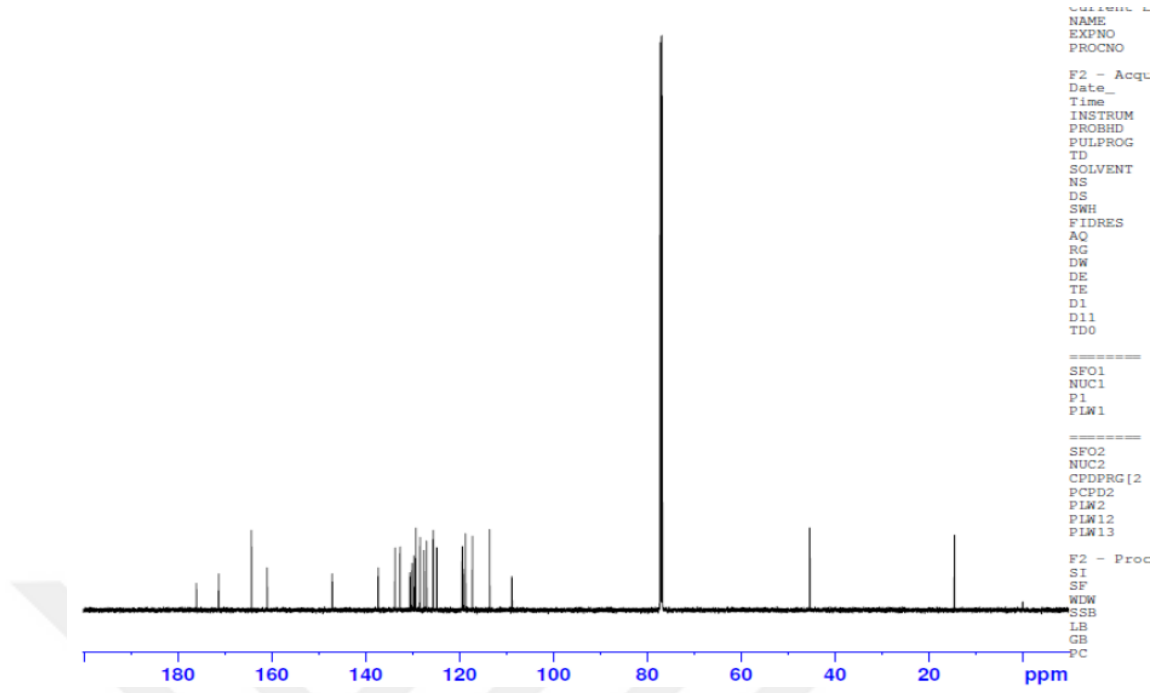


Şekil 4.7. H_2L^3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

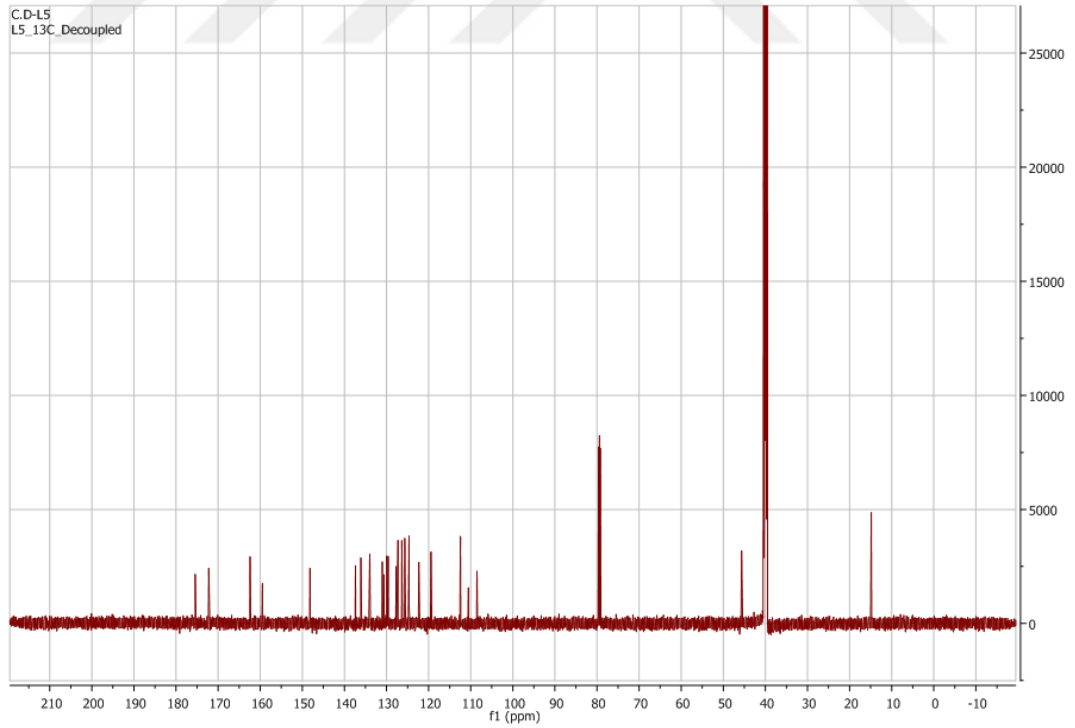
Bileşik	-CH ₃	-OCH ₃	-CH ₂	Ar-H	-NH ₂	-NH	CH=N	CH=N	-OH	-OH
H ₃ A	2,3	-	4,6	6,5-8,2	5,2	-	-	-	-	15,9
H ₂ L ¹	2,5	-	4,9	6,7-8,5	-	-	8,6	-	12,9	16
H ₂ L ²	2,4	-	4,9	6,6-8,4	-	-	8,5	-	12,8	16,5
H ₂ L ³	2,5	3,9	5,0	6,7-8,5	-	-	8,6	-	13,3	16



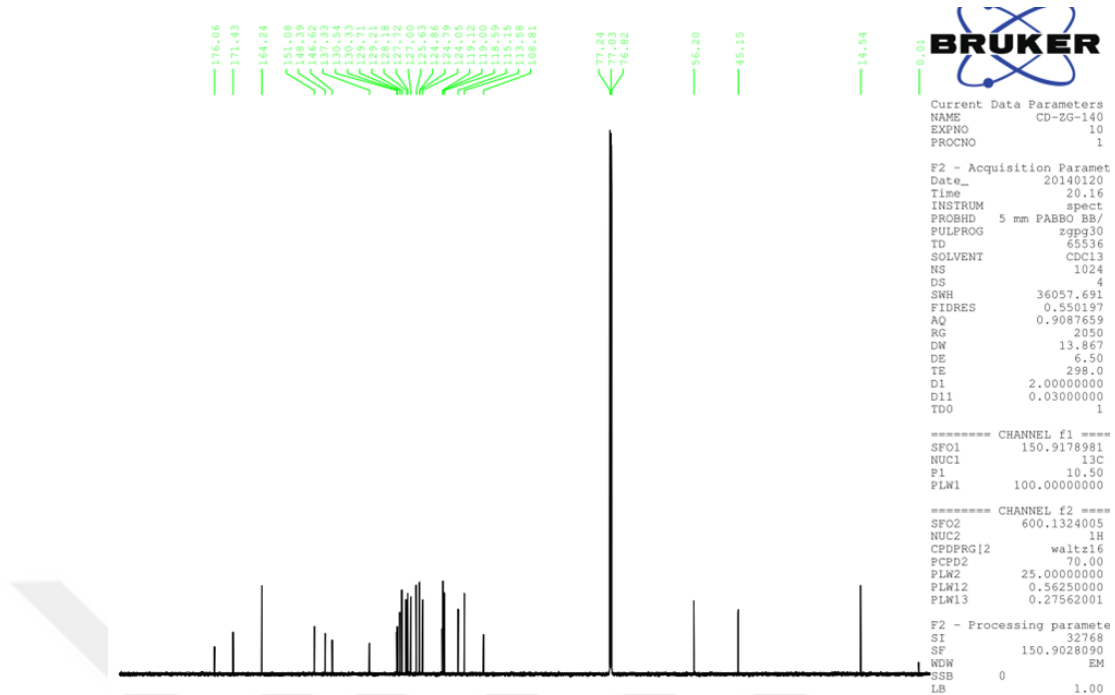
35



Şekil 4.9. H_2L^1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.10. H_2L^2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.11. H_2L^3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Diğer bileşiklerden farklı olarak H_2L^3 bileşiğine ait spektrumda $-OCH_3$ karbonuna ait pikin 56 ppm’de gözlenmiş olması önerilen yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 4.11). Sentezlenen ligandlara ait ^{13}C NMR sonuçları Çizelge .4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. ^{13}C -NMR spektrum sonuçları (ppm)

Bileşik	$-CH_3$	$-OCH_3$	$-CH_2$	Ar.	$CH=N$	$CH=N$	$C=N$
H_3A	15	-	45	109-172	-	-	175
H_2L^1	15	-	45	110-163	-	170	175
H_2L^2	15	-	46	109-162	-	172	175
H_2L^3	15	56	45	108-164	-	171	176

4.5.ICP-AES, Magnetik Susseptibilite ve Molar İletkenlik Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin yapılarındaki bulundurdıkları metal yüzdesi oranları ICP-AES analizi ile tespit edilmiş ve muhtemel yapılarındaki oranları hesaplanıp belirlenmiştir. Analiz sonuçları değerlendirilip önerilen metal kompleks yapılarının diğer

analiz sonuçları ile de desteklenmiş olması önemlidir. Sentezlenen metal komplekslerine ait elementel analiz, magnetik moment ve molar iletkenlik analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin ICP-AES, magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik sonuçları

Bileşik	% Hesaplanan (Metal)	% Bulunan (Metal)	Magnetik Moment (B.M)	Molar İletkenlik (μ s)
[CuL ¹ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O (C ₂₆ H ₂₈ CuN ₂ O ₆)	12.03	12.11	1.87	3.8
[NiL ¹] (C ₂₆ H ₂₀ N ₂ NiO ₂)	13.04	12.95	Diamag.	6.8
[CoL ¹ (H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₂₄ CoN ₂ O ₄)	12.09	11.94	3.49	7.2
[FeL ¹ Cl] (C ₂₆ H ₂₀ ClFeN ₂ O ₂)	11.54	11.42	4.01	9.4
[CuL ² (H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₂₃ BrCuN ₂ O ₄)	11.13	11.03	1.81	1.6
[NiL ²] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	11.07	10.95	Diamag.	8.3
[CoL ² (H ₂ O) ₂] (C ₂₆ H ₁₉ BrN ₂ NiO ₂)	10.41	10.32	4.02	6.9
[FeL ² (H ₂ O) ₂]Cl (C ₂₆ H ₂₃ BrClFeN ₂ O ₄)	9.33	9.25	5.83	30.9
[CuL ³ (H ₂ O) ₂].H ₂ O (C ₂₇ H ₂₈ CuN ₂ O ₆)	11.77	11.83	1.87	5.1
[NiL ³ (H ₂ O) ₂] (C ₂₇ H ₂₆ N ₂ NiO ₅)	11.35	11.29	3.01	9.9
[CoL ³ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O (C ₂₇ H ₃₂ CoN ₂ O ₈)	10.31	10.23	3.81	8.6
[FeL ³ (H ₂ O) ₂]Cl.2H ₂ O (C ₂₇ H ₃₀ ClFeN ₂ O ₇)	9.53	9.47	5.96	50.5

Veriler doğrultusunda [ML₂] yapısındaki Cu(II) kompleksleri için oktahedral geometrilerin önerilmesinin uygun olacağı düşünülürken [NiL¹] ve [NiL²] kompleksleri için diamagnetik sonuçlar gözlenmiş olması yapıların kare-düzlem olabileceğini ortaya koymaktadır. Çalışma kapsamında sentezlenen Co(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri, [ML₂] yapısında oldukları öngörülen bu komplekslerin oktahedral geometriye sahip oldukları sonucuyla uyum içindedir. Schiff bazı-Fe(III) komplekslerinin sonuçları incelendiğinde ise [FeL¹Cl] bileşiğinin magnetik moment değerinin kare-piramit

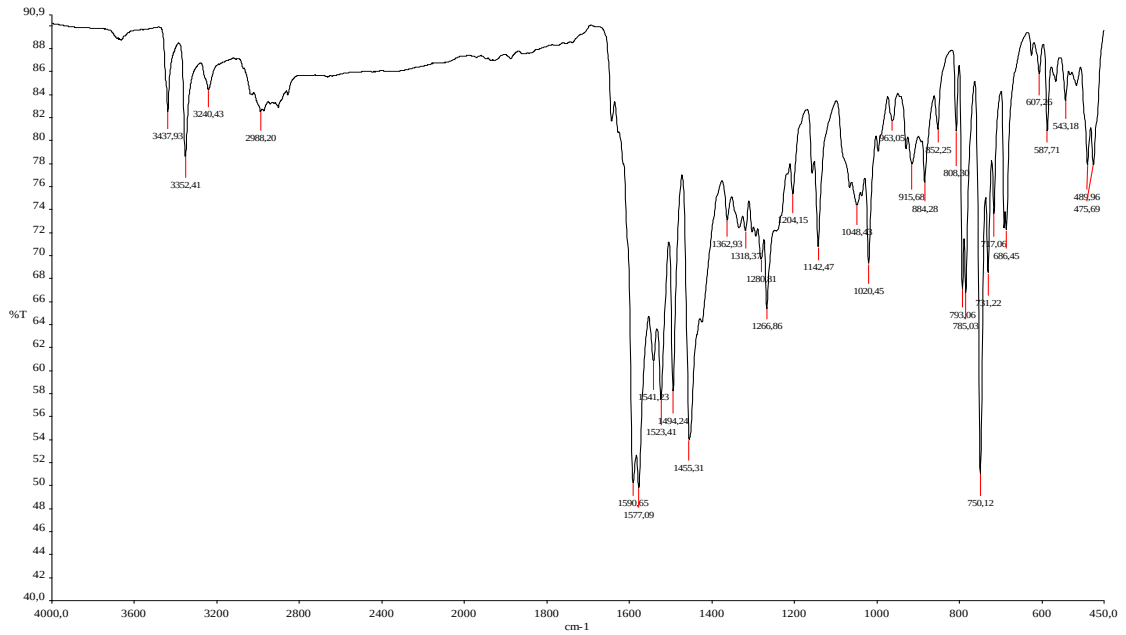
geometriye (Lugo-Mas, 2008), diğer Fe(III) komplekslere ait değerlerin oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür.

Schiff bazı metal komplekslerine ait molar iletkenlik ölçüm değerleri incelendiğinde $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin iyonik tuz davranışı gösteren değerler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Tabloda verilen analiz bulgularının sentezlenen metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması açısından birbiriyle uyumlu ve birbirini destekler nitelikte olduğu kanaati oluşmuştur.

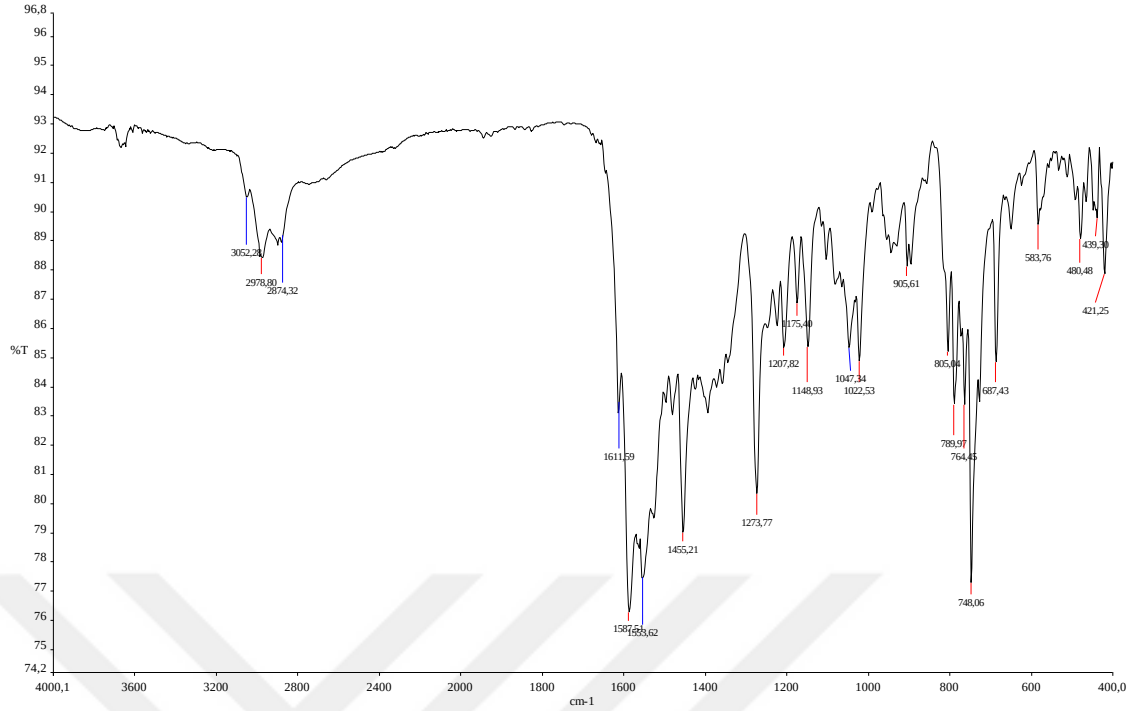
4.6.FT-IR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerine ait FT-IR spektrumlar ve spektrumlarındaki bazı piklere ait değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir. H_3A ve H_2L^1 bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen diğer tüm bileşiklere ait FT-IR spektrumları Ekler bölümünde verilmiştir.

Gerçekleştirilen FT-IR analizleri Schiff bazlarının yapı tayininde elementel, LC-MS ve NMR analizlerinin yanında daha çok destekleyici nitelikteyken metal kompleksleri açısından daha çok önem arz etmektedir.



Şekil 4.12. H_3A bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.13. H_2L^1 bileşiğinin FT-IR spektrumu

Komplekslerin muhtemel yapılarında gösterilen H_2O moleküllerinin varlığının tespiti, ligandlardaki OH ve NH protonlarının kompleks oluşumu esnasında ayrılmasının ve kompleksin iyonikliğinin tespiti açısından önemli yer tutmaktadır.

Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analiz sonuçları (cm^{-1})

Bileşikler	OH	NH	Ar(CH)(CH)	C=N	C=N	M-N	M-O
H_2L^1			3062 2978	1611	1587	-	-
$[CuL^1(H_2O)_2].2H_2O$	3442		3047 2926	1608	1579	549	459
$[NiL^1]$	-		3045 2997	1608	1578	556	465
$[CoL^1(H_2O)_2]$	3300		3049 2950	1614	1594	582	462
$[FeL^1Cl]$	-		3048 2920	1609	1580	574	477
H_2L^2			3050 2950	1609	1579	-	-
$[CuL^2(H_2O)_2]$	3200		3066 2958	1603	1576	553	513
$[NiL^2]$	-		3060 2960	1607	1570	563	490
$[CoL^2(H_2O)_2]$	3200		3055 2973	1614	1562	542	502
$[FeL^2(H_2O)_2]Cl$	3250		3051 2921	1610	1576	575	512
H_2L^3			3055 2990	1612	1583	-	-
$[CuL^3(H_2O)_2].H_2O$	3400		3055 2930	1607	1579	567	482
$[NiL^3(H_2O)_2]$	3350		3052 2976	1611	1568	578	488
$[CoL^3(H_2O)_2].3H_2O$	3370		3042 2970	1614	1590	581	495
$[FeL^3(H_2O)_2]Cl.2H_2O$	3450		3062 2902	1602	1577	565	478

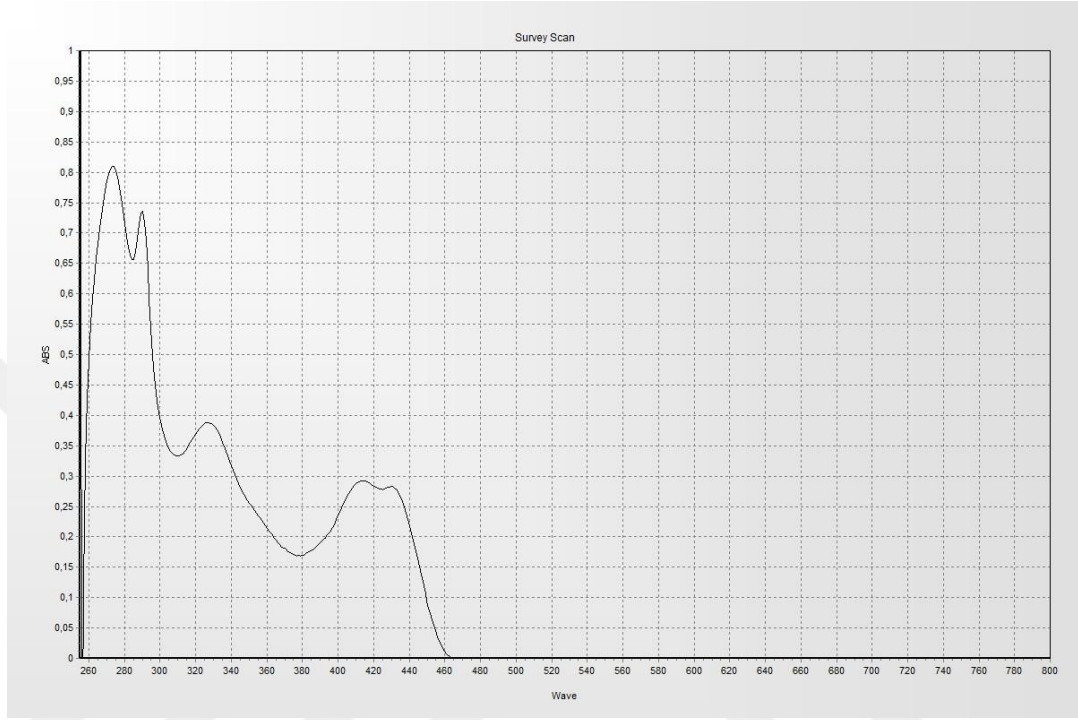
Sentezlenen bileşiklerin hepsinde -OH grubu olmasına rağmen bileşiklerin spektrumlarında dikkate değer pikler gözlenememiştir. Literatürde imin grubuna orto konumunda olan OH gruplarındaki H'nin C=N grubundaki "N" ile hidrojen bağı oluşturması sonucu piklerin gözlenmediği belirtilmektedir.

Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumlarında ligandlardan farklı olarak C=N gruplarına ait pik değerlerinin kompleks oluşumunda sonra daha düşük değerlere kayması, 450-600 cm⁻¹ bölgesinde yeni piklerin (M-N ve M-O bağları için) gözlenmesi yapıların oluştuğuna dair yapılan analizleri destekler niteliktedir.

4.7.UV-Vis Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları belirtilmiş olup spektrumlarda yer alan bazı önemli pikler için tablo oluşturulmuştur (Çizelge 4.6). Spektrumların tarama aralığı aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri ve metal komplekslerin d-d geçişlerinin gözlenebildiği 260-800nm aralığı seçilmiştir. Ligandların spektrumlarında gözlenen aromatik $\pi-\pi^*$ geçişleri genelde komplekslerin spektrumlarında da benzer değerlerde gözlenirken n- π^* geçişlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu durum C=N grubunun N atomu üzerindeki elektron çiftinin metal iyonu ile koordine olmasıyla açıklanmaktadır. Bu değişikliğe ek olarak 450-800 nm aralığında gözlenen düşük şiddetli elektronik geçişlerin ise genelde d-d geçişinden ileri geldiği bilgisi literatürden bilinmektedir. H₂L¹, H₂L² ve H₂L³ bileşiklerinin spektrumlarında önemli derecede benzerlik gözlenmiştir. Özellikle L¹ ve L³ nolu ligandlarda salisilaldehit türevlerinin varlığı ile n- π^* geçişleri açısından iki farklı elektronik geçiş (410 nm; 430 nm) gözlenmiştir. Bu şekilde iki farklı değerde gözlenen bu geçişlerin asimetrik Schiff bazlarındaki farklı özelliklere sahip C=N gruplarından ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Schiff bazlarının metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında da bahsedilen iki elektronik geçişin farklı değerlerde gözlenmiş olması asimetrik yapıda koordinasyon bileşiklerinin sentezlendiğine dair önemli veriler oluşturmaktadır. H₂L¹ bileşiğinin UV-Vis spektrumu Şekil 4.14'de verilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen diğer ligandlar ve metal komplekslerine ait UV-Vis spektrumları Ekler bölümünde verilmiştir.

UV-Vis spektroskopisi ile gerçekleştirilen analiz sonuçları çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin yapı tayin işlemlerinde kullanılan yöntemleri destekler niteliktedir.



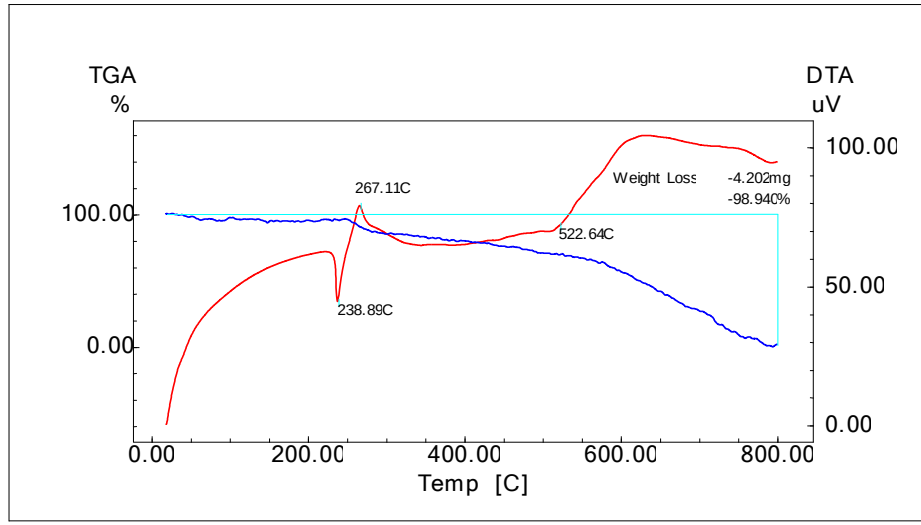
Şekil 4.14. H_2L^1 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis. analiz sonuçları (nm)

Bileşik	$\pi-\pi^*$	$n-\pi^*$	d-d
H_2L^1	275;290;330	415;430	
$[CuL^1(H_2O)_2].2H_2O$	290;330	390;410	
$[NiL^1]$	280;330	380;445	
$[CoL^1(H_2O)_2]$	275;340	400;420	
$[FeL^1Cl]$	270;340	390;410	520
H_2L^2	275;290;330	412;430	
$[CuL^2(H_2O)_2]$	290;330	390;410	
$[NiL^2]$	275;340	400;430	
$[CoL^2(H_2O)_2]$	275;310	390;410	
$[FeL^2(H_2O)_2]Cl$	270;350	390;450	520
H_2L^3	275;290;325	415;430	
$[CuL^3(H_2O)_2].H_2O$	290;320	390;410	
$[NiL^3(H_2O)_2]$	290;320	410;430	480
$[CoL^3(H_2O)_2].3H_2O$	280;340	400;430	
$[FeL^3(H_2O)_2]Cl.2H_2O$	285;330	410;430	580

4.8.TG-DTA Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

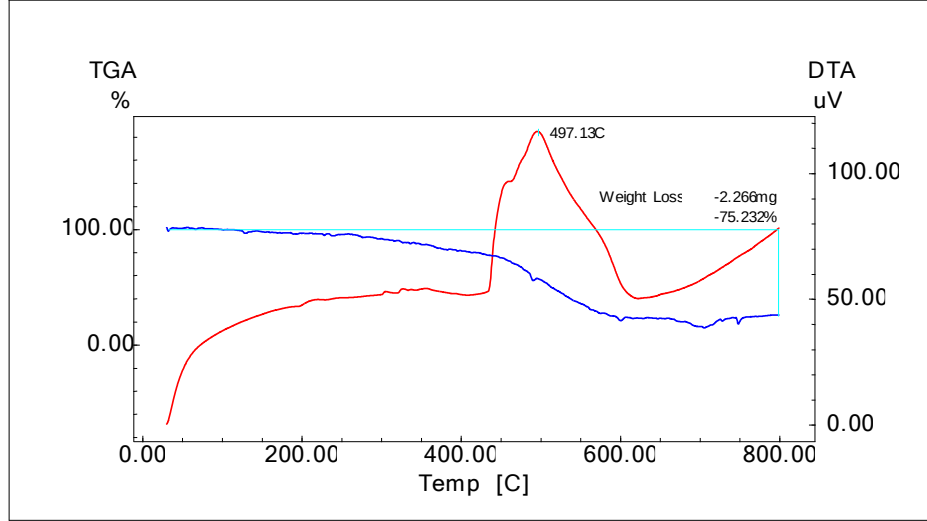
Sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerine ait termogravimetrik analiz (TG-DTA) sonuçları verilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen ligand ve komplekslerine ait termal analiz sonuçlarından bileşiklerin erime (bozunma) sıcaklıkları, bozunma basamakları ve kalıntı miktarları hakkında bilgiler değerlendirilmiştir. H_2L^2 ligandına ait termogram incelendiğinde 800 °C'ye kadar ısıtıldığında bozunma işleminden arta kalan bir kalıntının olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. H_2L^2 bileşiğinin TG-DTA termogramları

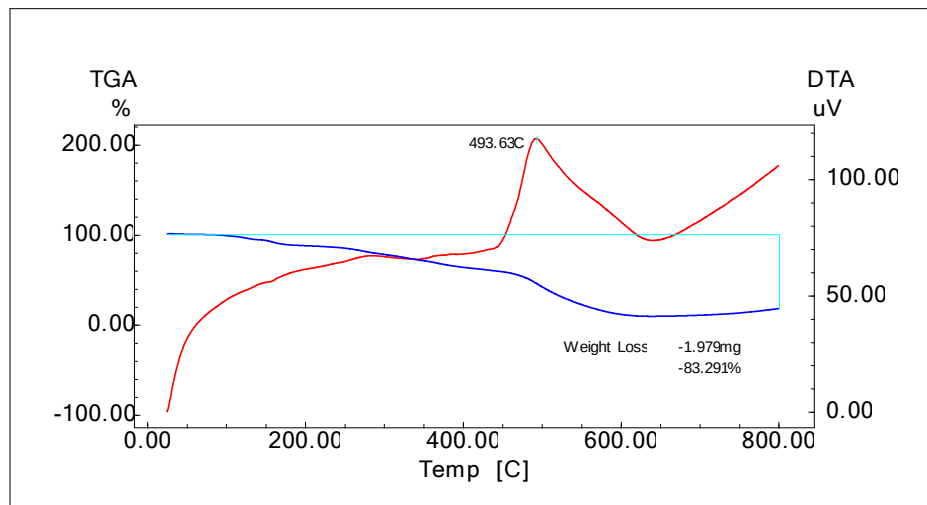
Ligandların aksine geçiş metal iyonu içeren $[FeL^1Cl]$, $[NiL^3(H_2O)_2]$ ve $[FeL^3(H_2O)_2]Cl.2H_2O$ komplekslerin termogramları değerlendirildiğinde ise hepsinde 800 °C'ye kadar uygulanan ısıtma işleminden sonra kalıntı olduğu gözlenmiştir. Uygulanan bu sıcaklık değerinde organik yapının tamamen bozunduğu ligand termogramlarından görüldüğünden bu kalıntı oluşumunun metal (ve metal oksitleri) varlığından ileri geldiği sonucuna varılmıştır. Termogramlarda kalıntılara ait kütle değerlerinin gözlenmiş olması komplekslerdeki metal varlığı tayin işlemlerini destekler niteliktedir. Komplekslerin termogramlarında kalıntı bilgisi yanında diğer önemli veriler ise komplekslerin 250 °C'ye kadar erimeye uğramadığı sadece hidrat ve aqua formunda su kaybına uğradığı sonuçlarıdır. $[FeL^1Cl]$ bileşiği için önerilen yapının doğruluğunu ortaya koymak

açısından yapılan TG-DTA analiz değerlendirilmesi sonucunda termogramında 250 °C'ye kadar önemli sayılacak değerde kütle kaybı gözlenmemiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. [FeL¹Cl] bileşiğinin TG-DTA termogramları

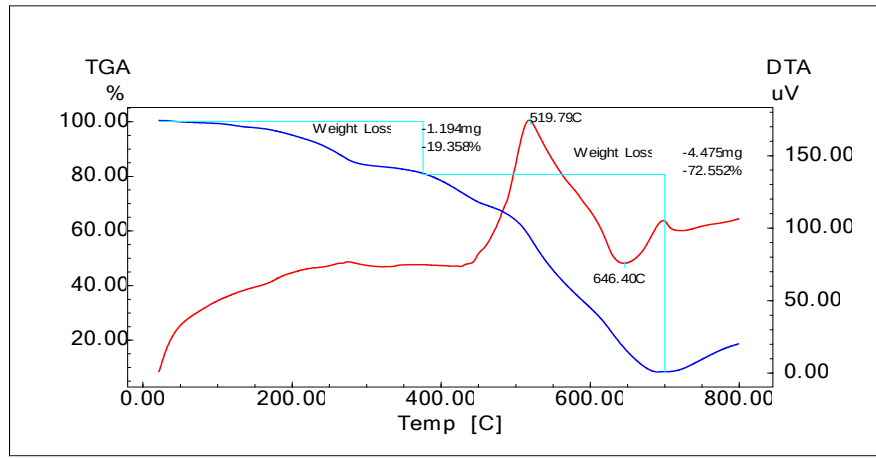
[NiL³(H₂O)₂] bileşiği için önerilen yapıda metal iyonuna aqua ligandının bağlı olduğu bilgisi TG-DTA analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir (Şekil 4.17). Bu durum komplekslerin termogramlarındaki 150-250 °C aralığında düşük değerdeki kütle kaybı ile yorumlanmıştır.



Şekil 4.17. [NiL³(H₂O)₂] bileşiğinin TG-DTA termogramları

Yukarıda bahsedilen komplekslerden farklı bir yapıda önerilen $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için gerçekleştirilen analiz sonucunda 100 °C’de başlayıp 260 °C’ye kadar devam eden kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.18). Geniş bir aralıkta gözlenen bu kütle kaybının diğer komplekslere oranla yüksek değerde olması yapıdaki hidrat ve aqua formundaki suyun ayrılması olarak yorumlanmıştır.

Analiz sonuçları topluca değerlendirildiğinde hem Schiff bazlarının hem de metal komplekslerinin termal davranışları ile diğer analiz sonuçlarının uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

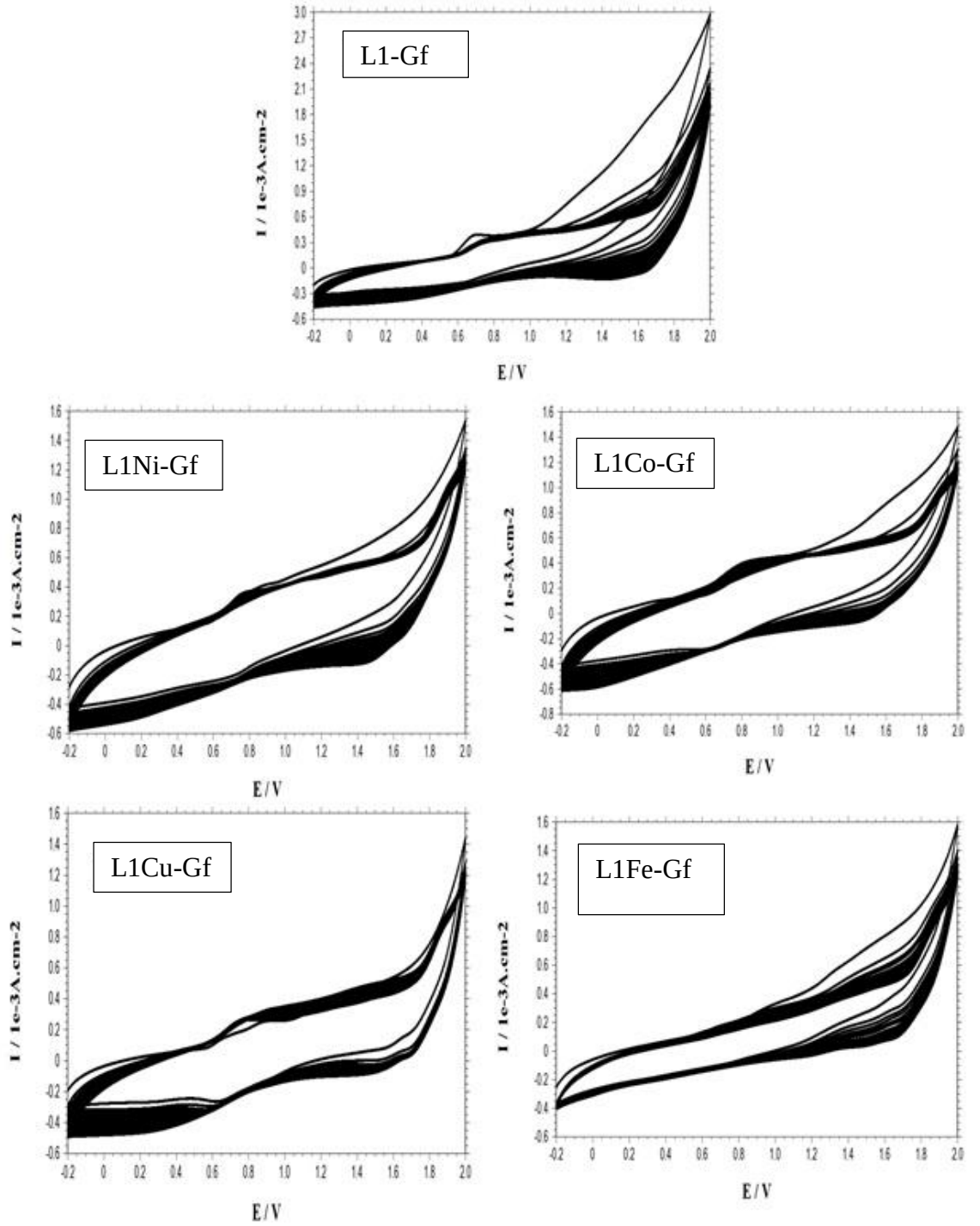


Şekil 4.18. $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TG-DTA termogramları

4.9. Elektrokimyasal Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında sentezlenen asimetrik Schiff bazları ve metal komplekslerinin elektrokimyasal sentez yöntemi ile grafit elektrotların modifikasyonu amaçlanan çalışmada gerçekleştirilen deney ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi bölümünde bileşikler farklı şekilde kodlanmıştır. Örneğin H_2L^1 bileşiği “L1” koduyla ve $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği ise “L1-Cu” koduyla sürekli tekrar ve cihazda kayıt açısından kolaylık sağladığı için anılmıştır. Diğer bileşikler de buna benzer kodlama ile anılmıştır.

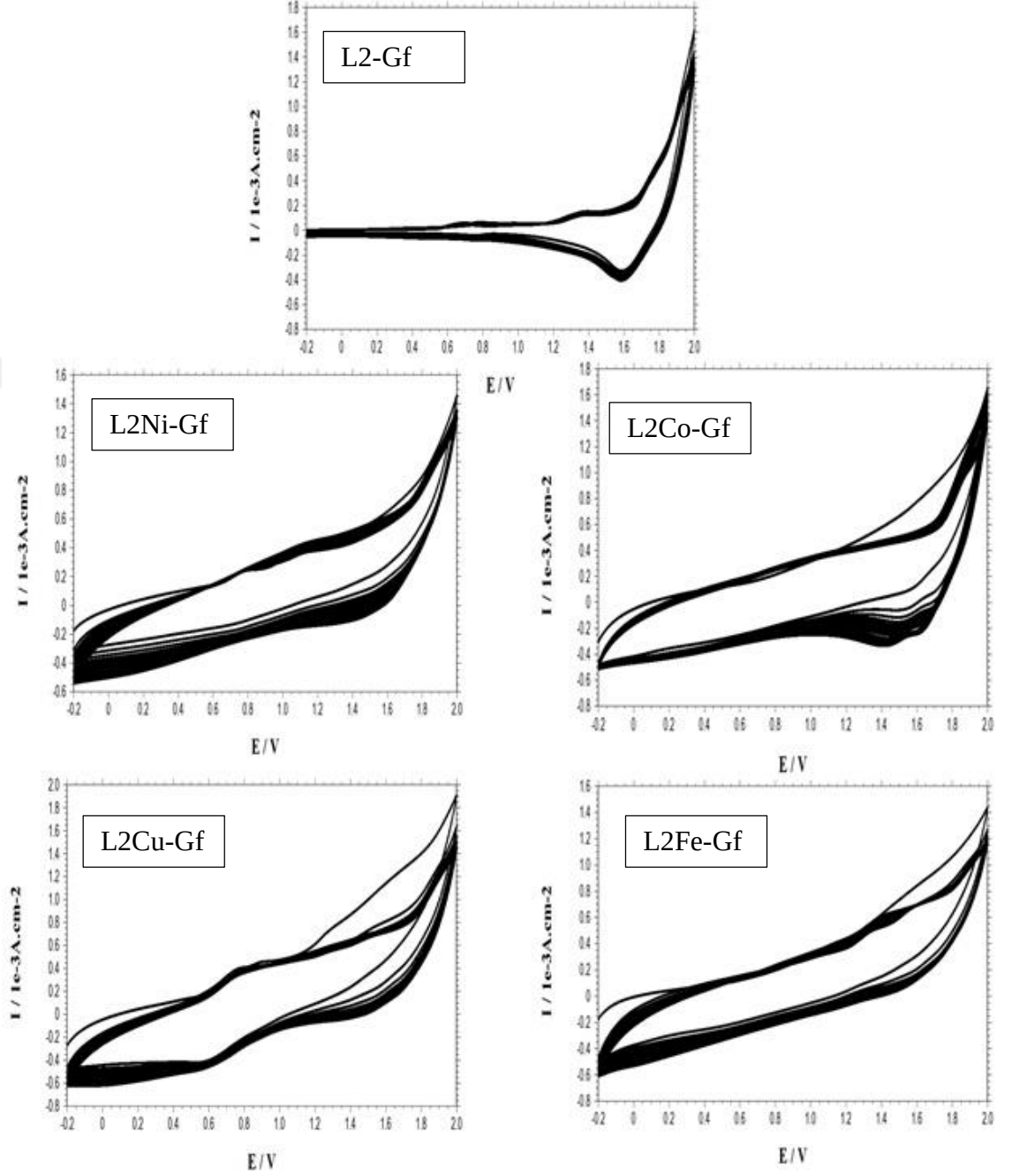
Elektrot modifikasyon işlemlerinden sonra ise elektrotun türünü belirtmek amacıyla grafit elektrot yüzeyinde elektropolimerize edilen L1 ve L1-Cu materyalleri için L1-Gf ve L1Cu-Gf şeklinde kodlamalar tercih edilmiştir.



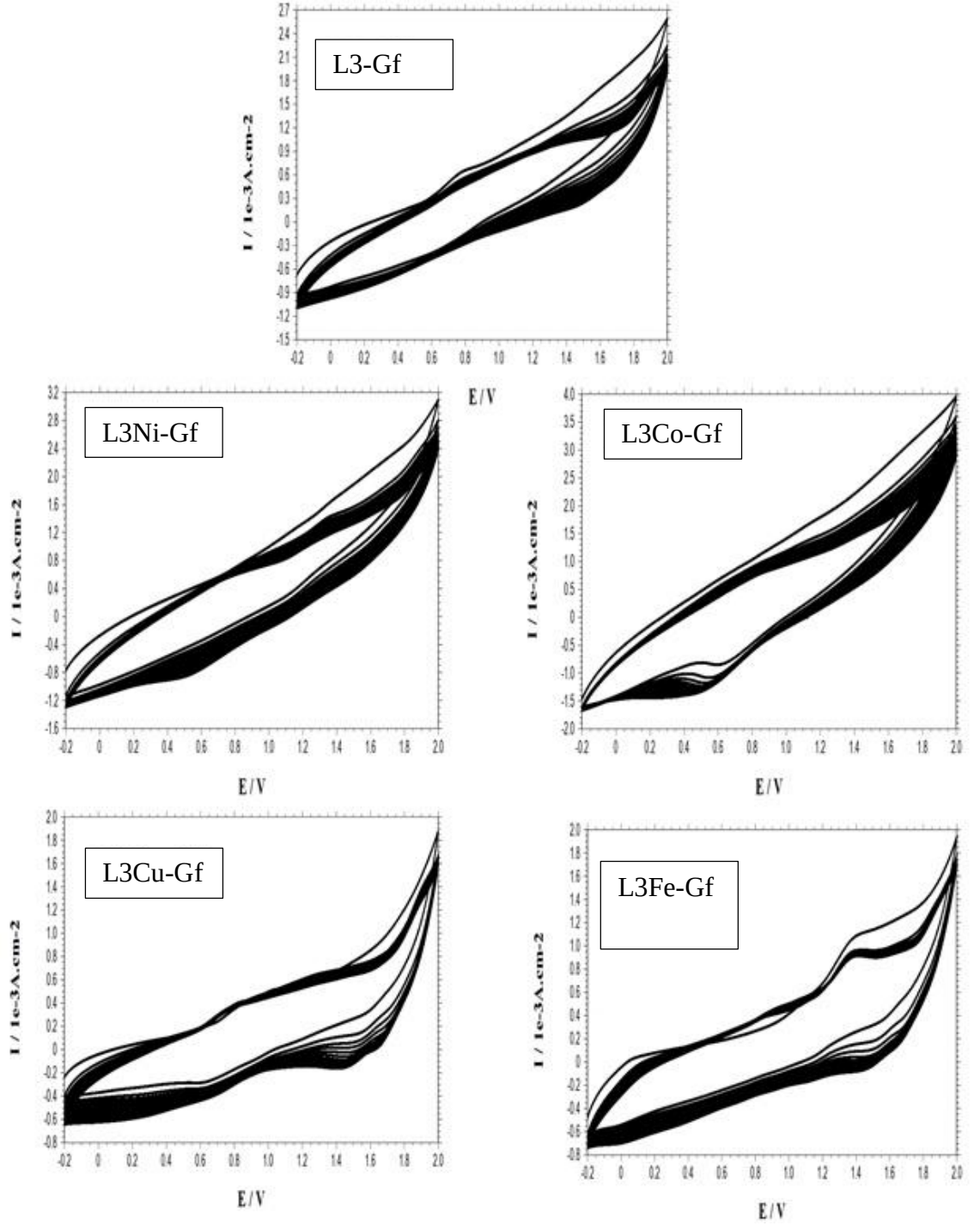
Şekil 4.19. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni'ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$ destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.

H_2L^1 ve H_2L^2 ligand ve metal komplekslerine ait grafit yüzeyine modifikasyon voltamogramları Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

Bununla birlikte H_2L^3 ligand ve metal komplekslerine ait grafit yüzeyine modifikasyon voltamogramları Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.20. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni’ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M $LiClO_4/MeCN$ destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.



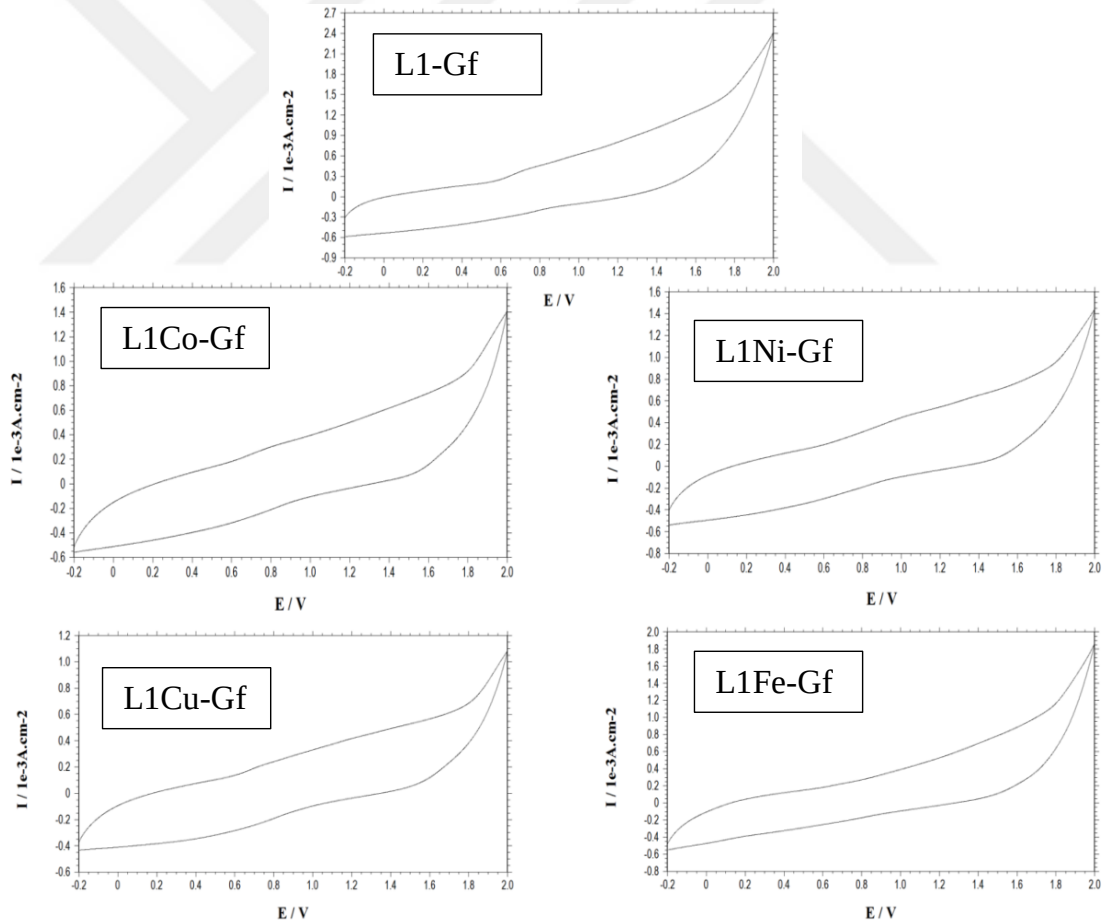
Şekil 4.21. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni'ye ait Gf çalışma elektrodunda 0,15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı.

Böylelikle elektrot yüzeyi yeni bir karakter kazanmış, elektroaktif türlerin davranışı değişmiştir. Bazı türler için, örneğin L¹ Schiff bazı ve metal komplekslerinin Gf elektrot

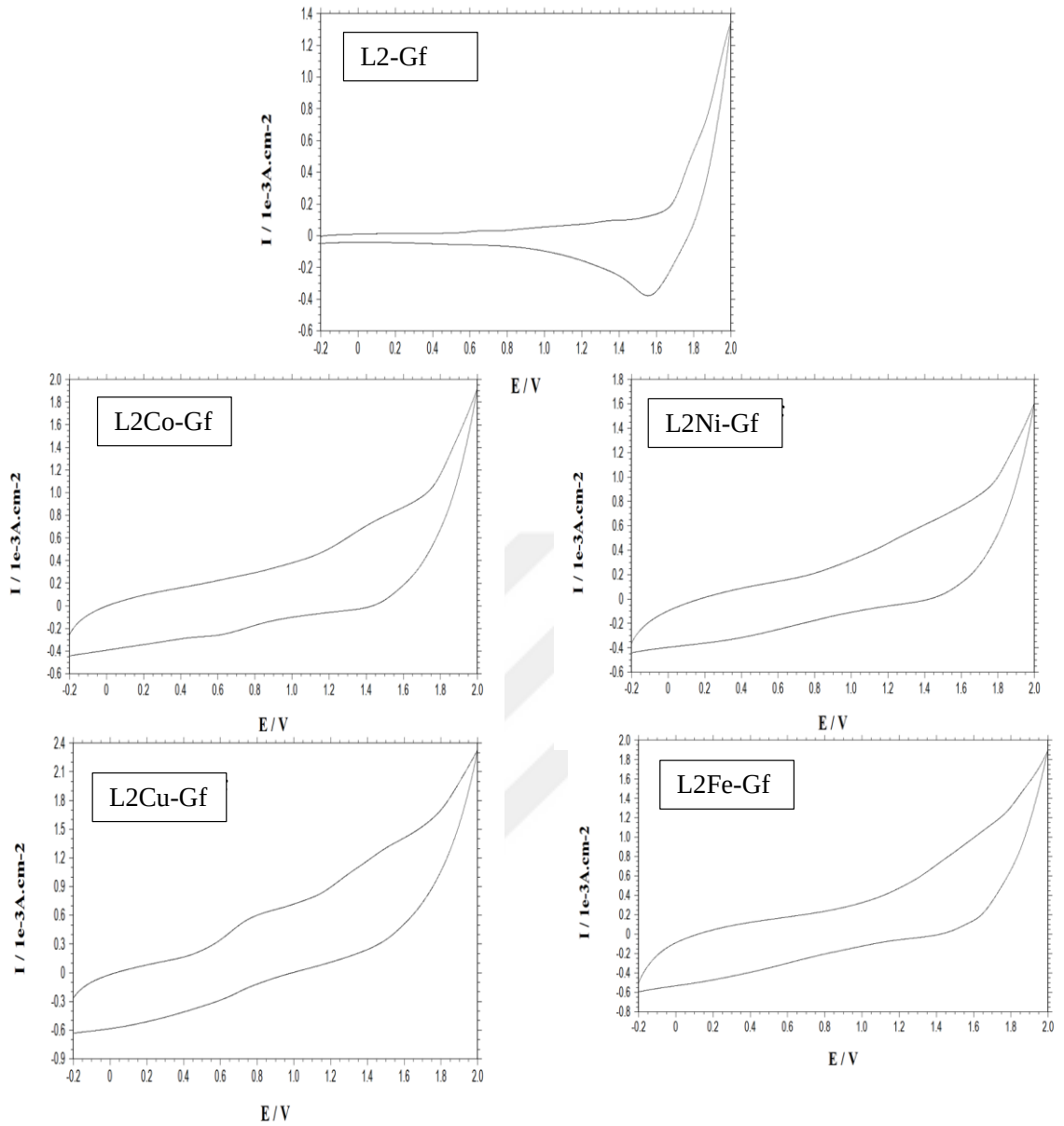
yüzeyinde elektropolimerizasyonlarına ait voltamogramlar incelendiğinde 0,7 V civarında ilk döngüde gözlenen tersinmez yükseltgenme pikinin liganda ait olduğu ve tüm metal komplekslerinde de hafif potansiyel kaymaları ve pik akım değişiklikleri ile kendini tekrar ettiği gözlenmektedir.

4.10. Modifiye Grafit (Gf) Elektrotların Elektrokimyasal Davranışları

Ligand ve metal kompleksleri ile modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları incelendiğinde tüm kaplamaların iletken ve elektroaktif özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Kapasitif akımların çok yüksek olmaması elektrotların sensör uygulamaları için uygun olduğunu düşündürmüştür.



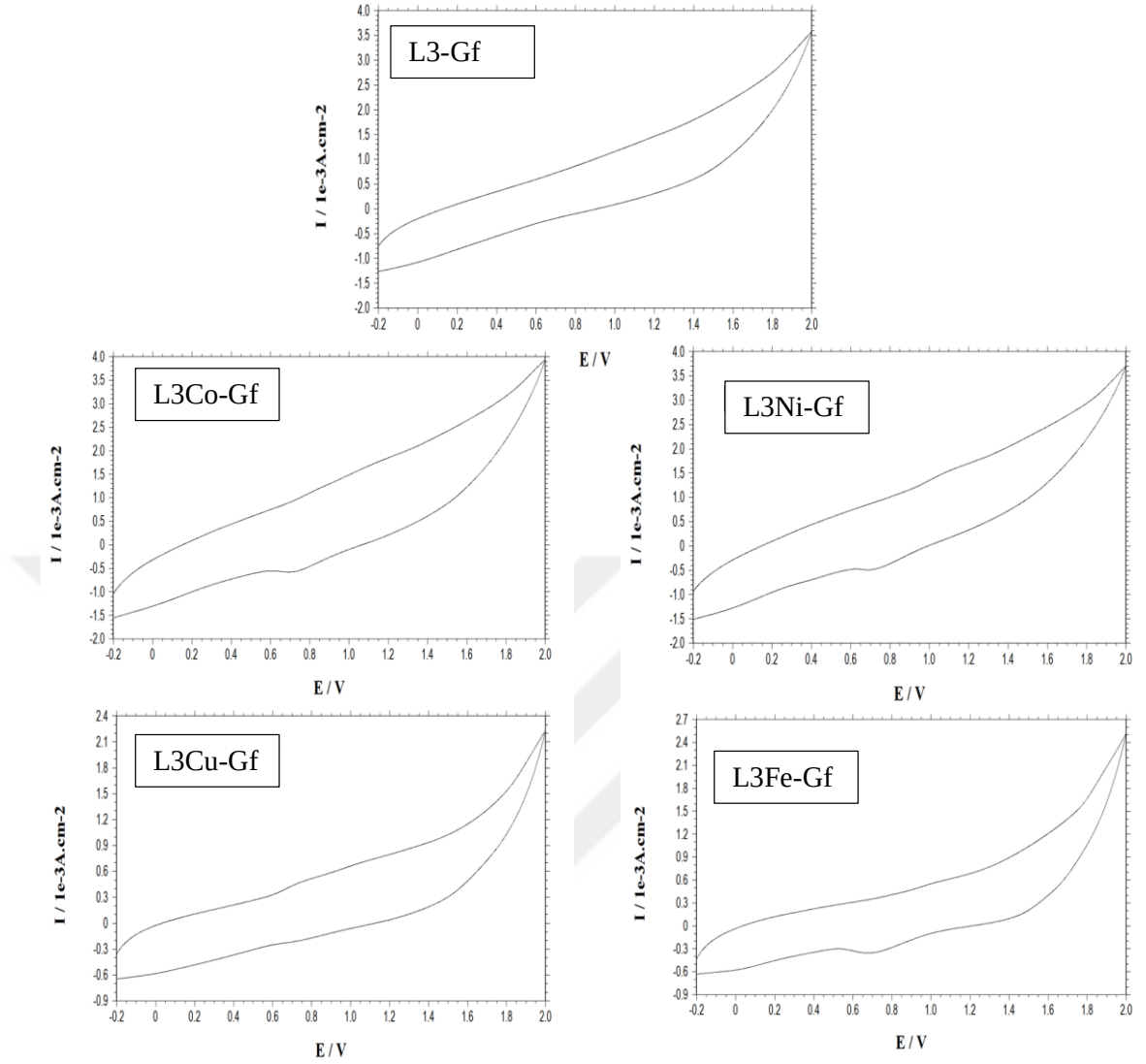
Şekil 4.22. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.



Şekil 4.23. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.

Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları incelendiğinde çoğunlukla modifikasyon voltamogramları ile uyumlu olarak metal ve ligandlara ait indirgenme yükseltgenme piklerini düşük akım değerlerinde içerdikleri gözlenmiştir.

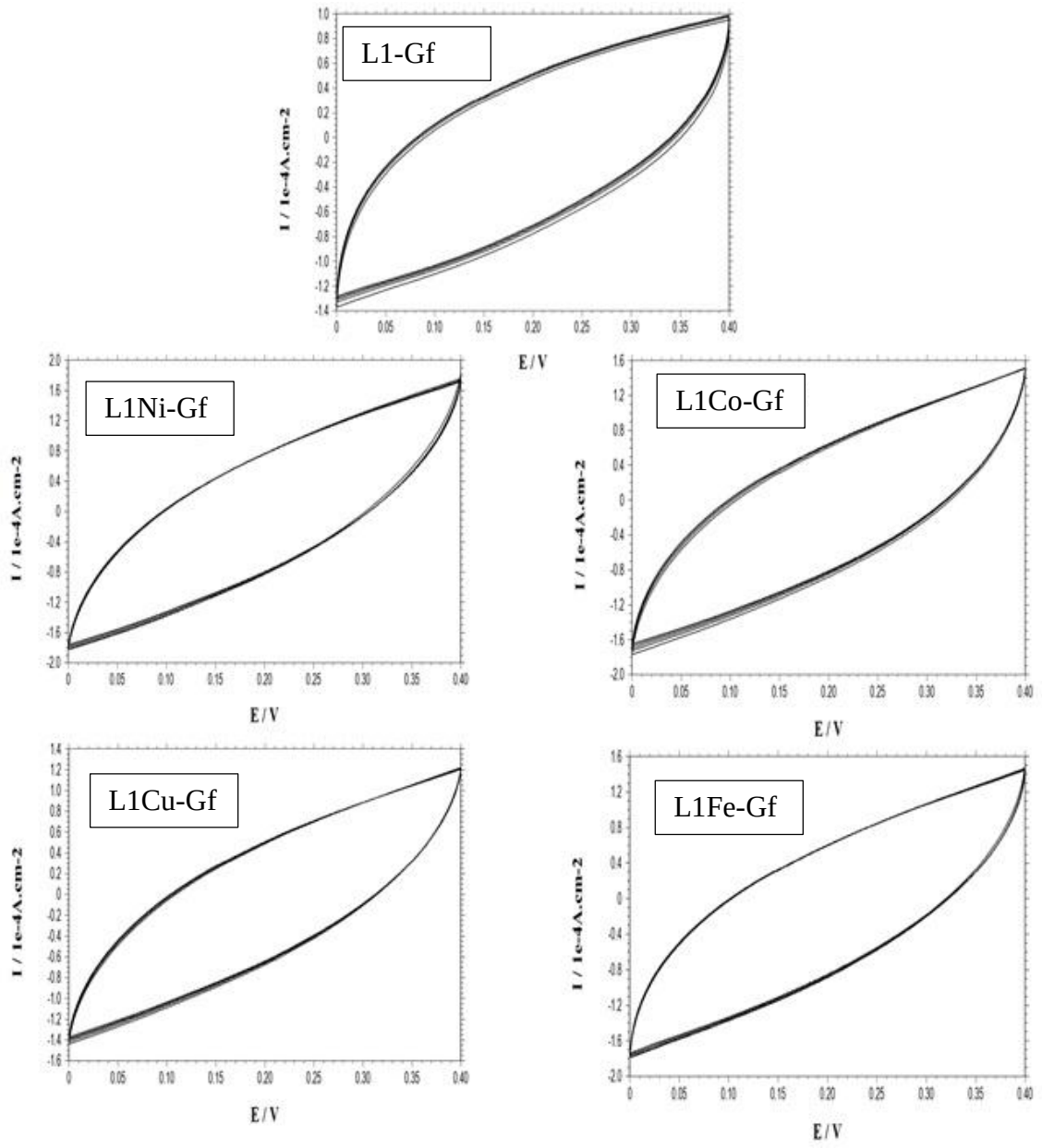
Sentezi gerçekleştirilen üç ayrı ligand ve onların metal komplekslerine ait elektrokimyasal davranışları ile ilgili voltamogramlar Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir.



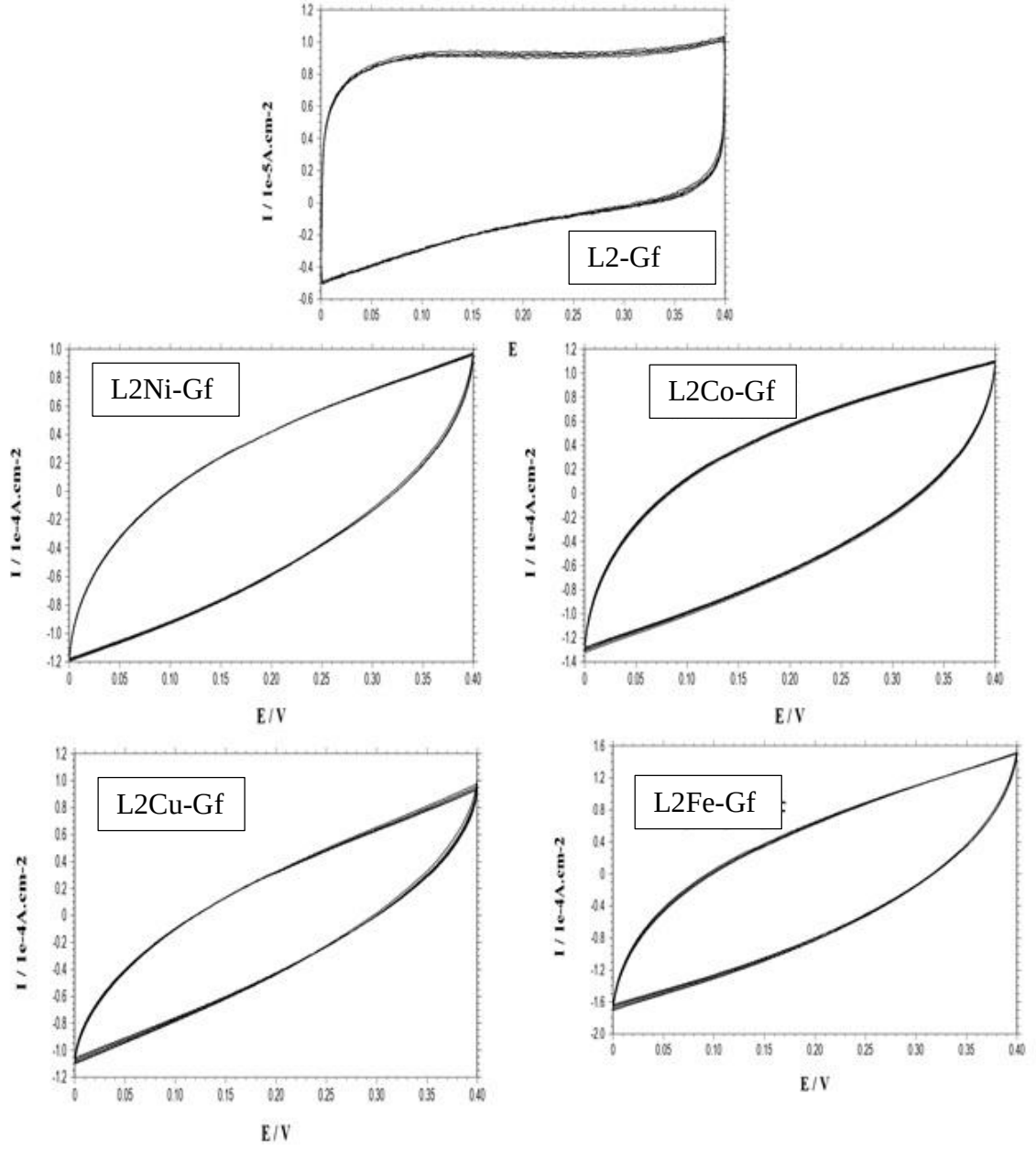
Şekil 4.24. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni kaplı Gf çalışma elektrodun 0,15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında elektrokimyasal davranışı.

4.11. Grafit Elektrot Yüzeyindeki Filmlerin Kararlılıklarının İncelenmesi

Filmlerin elektrokimyasal kararlılıkları değerlendirildiğinde filmlerin KCl çözeltisinde ardışık taramalarda kararlı davranış gösterdiği ve kaplamaların potansiyel taramalarına dayanıklı olduğu söylenebilir. Tüm kararlılık voltamogramları kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde en düşük yük depolama kapasitesine sahip kaplamaların L³ türlerine ait kaplamalar olduğu görülmüştür. Bu durumda kapasitif akımları yüksek olan kaplamaların polimerleşme oranlarının daha fazla olduğu düşünülebilir.

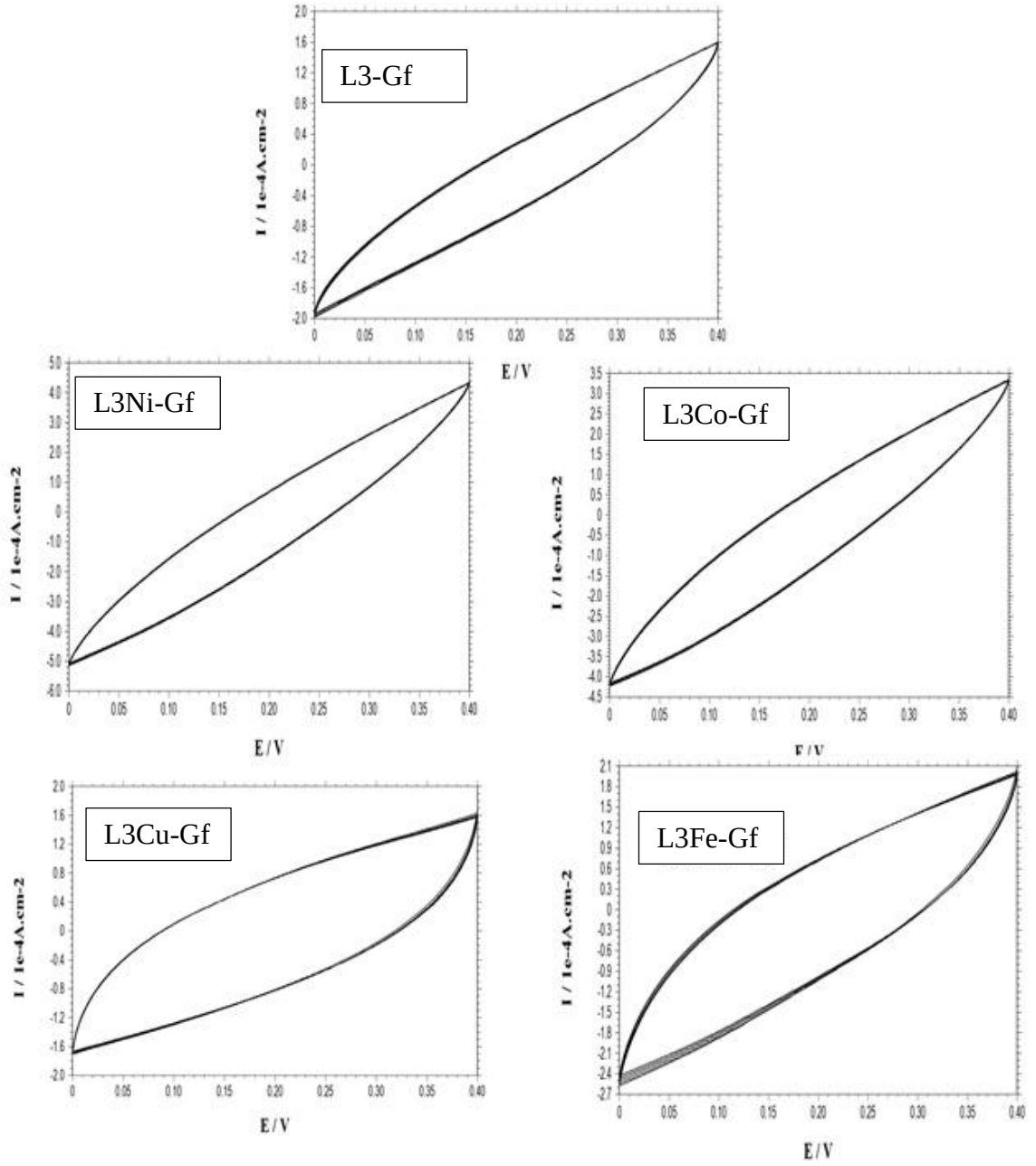


Şekil 4.25. L1, L1-Cu, L1-Fe, L1-Co ve L1-Ni kaplı Gf çalışma elektrodların 0,1 M KCl’de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).



Şekil 4.26. L2, L2-Cu, L2-Fe, L2-Co ve L2-Ni kaplı Gf çalışma elektrodunun 0,1 M KCl’de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).

Sentezi gerçekleştirilen tüm ligandların ve onların metal komplekslerine ait elektrokimyasal davranışları ile ilgili voltamogramlar Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.27. L3, L3-Cu, L3-Fe, L3-Co ve L3-Ni kaplı Gf çalışma elektrodunun 0,1 M KCl’de çok çevrimli dönüşümlü voltamogramları (n:5, v:50mV/s).

4.12.Hazırlanan Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu aşamasında seçilen tüm analit türleri (Dopamin, Ürik Asit, Sistein, Katekol) için, aynı miktar analiti içeren destek elektrolit ortamında, ligand ve metal kompleksleri ile modifiye edilen Gf elektrodun analitin elektrokimyasal davranışı

üzerindeki katalitik aktivitesi, yalın Gf elektrotta analitin elektrokimyasal davranışı ile kıyaslanmak suretiyle değerlendirilmeye çalışılmıştır. Voltamogramlarda sabit miktar analit içeren destek elektrolit ortamlarında alınan farklı modifiye çalışma elektrotlarına ait voltamogramlar farklı renklerle kıyaslama amaçlı olarak üstüste bindirilmiş, renklerin hangi elektrotlara ait olduğu da voltamogram içinde gösterilmiştir.

Analitin elektrokimyasal davranışı üzerinde ayrıcalıklı katalitik aktiviteye sahip modifiye çalışma elektrodu seçilerek çalışmanın sonraki aşamasında analit konsantrasyon artışı/akım değişimi duyarlılık belirleme çalışmalarından kullanılmıştır.

L^1 , L^1Ni , L^1Co , L^1Fe ve L^1Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Ürik Aside ait yükseltgenme piki üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^1 , L^1Ni , L^1Co , L^1Fe ve L^1Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Sistein'in elektrokimyasal reaksiyonu üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^1 türlerine ait modifiye elektrotlar Dopamin türü üzerinde katalitik etki göstermiştir. Voltamogramdan L^1Co -Gf ve L^1Ni -Gf modifiye elektrotların dopamine ait tersinir elektrokimyasal reaksiyon üzerinde farklı katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır. L^1Ni -Gf modifiye elektrotta pik akımı değeri daha yüksek olmasına rağmen L^1Co -Gf dopamine ait tersinir piklerin şekillerinin daha keskin olması sebebiyle dopamin için L^1 türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar arasından tayin yönteminde duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere katalitik aktivite gösteren L^1Co -Gf ve L^1Ni -Gf seçilmiştir.

L^1 türlerine ait modifiye elektrotların katekol türü üzerindeki katalitik etkisi gösterilmiştir. Voltamogramdan L^1 türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotların katekol üzerinde belirgin bir katalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür. Ancak pik potansiyellerinde gözlenen kaymaların konsantrasyon artışı ile akım değişimlerinin doğrusallık göstermesi durumunda girişim etkilerini giderme yönünde avantaj sağlayabileceği düşüncesi ile Katekol türü için L^1 türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar arasından tayin yönteminde duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere L^1Co -Gf ve L^1Ni -Gf seçilmiştir.

L^2 , L^2Ni , L^2Co , L^2Fe ve L^2Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Ürik Aside ait yükseltgenme piki üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^2 , L^2Ni , L^2Co , L^2Fe ve L^2Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Ürik Aside ait yükseltgenme piki üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^2 türlerine ait modifiye elektrotların Dopamin türü üzerindeki katalitik etkisi gösterilmiştir. Voltamogramdan L^2Co-Gf ve L^2Ni-Gf modifiye elektrotların dopamine ait tersinir elektrokimyasal reaksiyon üzerinde farklı katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır. L^1Ni-Gf modifiye elektrotta pik akımı değerleri yalın Gf elektroda göre daha yüksek olmasına rağmen L^2Co-Gf elektrotta dopamine ait tersinir piklerin potansiyelleri yalın Gf e göre daha negatif değerlere kaymıştır. İki durum da katalitik aktivite açısından avantaj sağlayabilir düşüncesi ile dopamin için L^2 türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar arasından tayin yönteminde duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere katalitik aktivite gösteren L^2Co-Gf ve L^2Ni-Gf seçilmiştir.

L^2 türlerine ait modifiye elektrotların katekol türü üzerindeki katalitik etkisi gösterilmiştir. Voltamogramdan L^2Ni-Gf modifiye elektrodun katekole ait tersinir pikler üzerinde hem pik potansiyellerinde kayma hem de pik akımlarında artış şeklinde katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. Katekol türü için “ L ” türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar arasından tayin yönteminde duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere katalitik aktivite gösteren L^2Ni-Gf seçilmiştir.

L^3 , L^3Ni , L^3Co , L^3Fe ve L^3Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Sistein üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^3 , L^3Ni , L^3Co , L^3Fe ve L^3Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Katekol üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

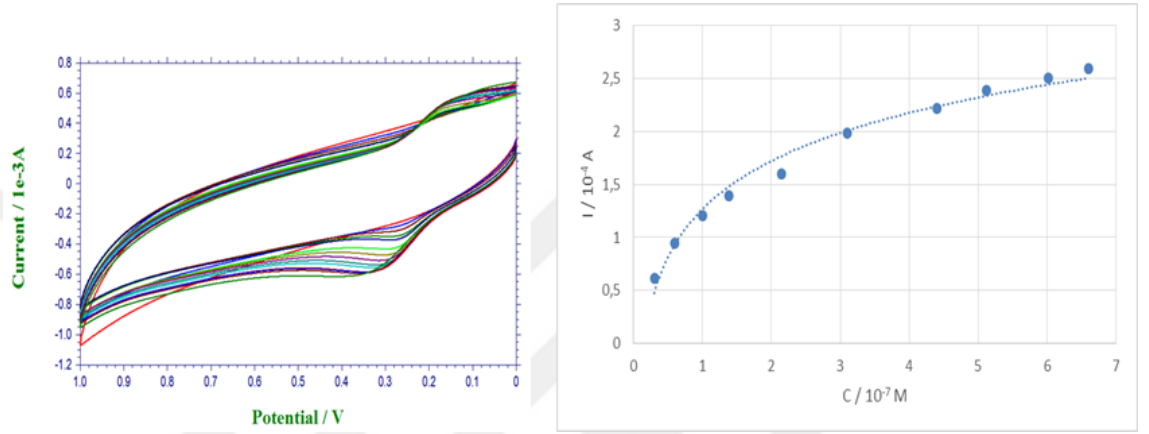
L^3 , L^3Ni , L^3Co , L^3Fe ve L^3Cu ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar Ürik Aside ait yükseltgenme piki üzerinde katalitik aktivite göstermemiştir.

L^3 türlerine ait modifiye elektrotların dopamin türü üzerindeki katalitik etkisi gösterilmiştir. Voltamogramdan L^3Ni-Gf modifiye elektrodun dopamine ait tersinir pikler üzerinde hem pik potansiyellerinde kayma hem de pik akımlarında artış şeklinde katalitik aktivite gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde L^3-Gf modifiye elektrot dopamin tersinir elektrokimyasal reaksiyonu üzerinde pik potansiyellerinde kayma ve akım değerlerinde artış şeklinde etki göstermiştir. Dopamin için L^3 türleri ile modifiye edilmiş Gf elektrotlar arasından tayin yönteminde duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere katalitik aktivite gösteren L^3Ni-Gf ve L^3-Gf modifiye elektrotlar seçilmiştir.

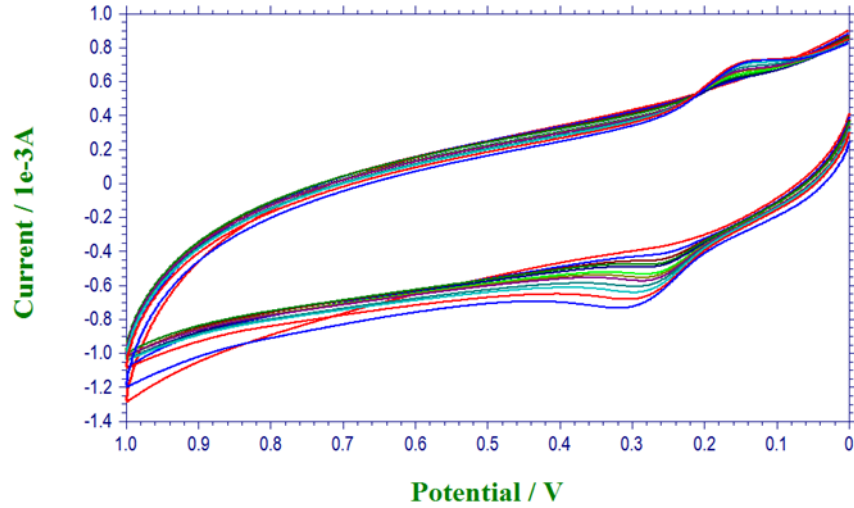
4.13. Modifiye Grafit (Gf) Elektrotlarda Analitlerin Konsantrasyon-Akım Değişim Özelliklerinin İncelenmesi/Duyarlılık Çalışmaları

L¹Co ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde konsantrasyon artışı ile akım değişimi ilişkisinin doğrusal olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.28).

L¹Ni ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde akım değişiminin konsantrasyon artışına duyarlı olmadığı görülmüş, bu yüzden kalibrasyon grafiği çizilememiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.28. L1Co-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.

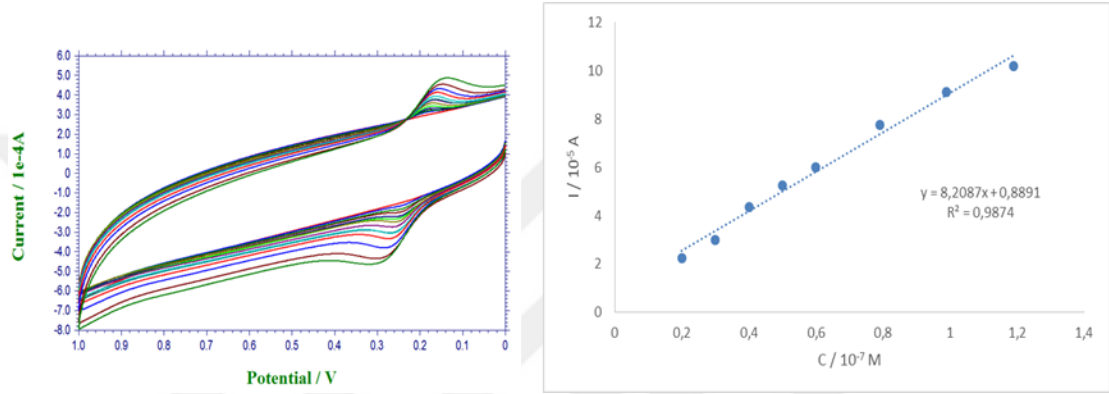


Şekil 4.29. L1Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi.

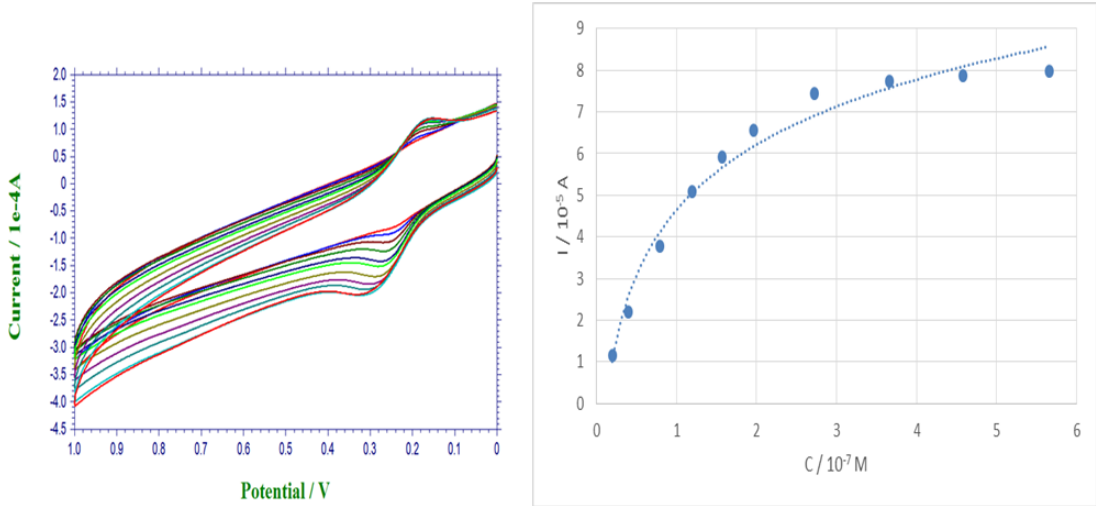
L²Co ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde kalibrasyon grafiği yüksek doğruluk ve duyarlılıkla elde

edilmiştir. Analiz yöntemi 2×10^{-8} M dan başlayan düşük Dopamin derişimlerinde uygulanabilir görünmektedir (Şekil 4.30).

L^2Ni ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde kalibrasyon grafiğinin 2×10^{-8} ile $1,6 \times 10^{-7}$ gibi çok düşük bir konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.31). Daha geniş aralıktaki konsantrasyon artışı-akım değişimi ilişkisi doğrusal değildir, analiz yöntemi olarak kullanılmasının uygun olmadığı düşünülmüştür.



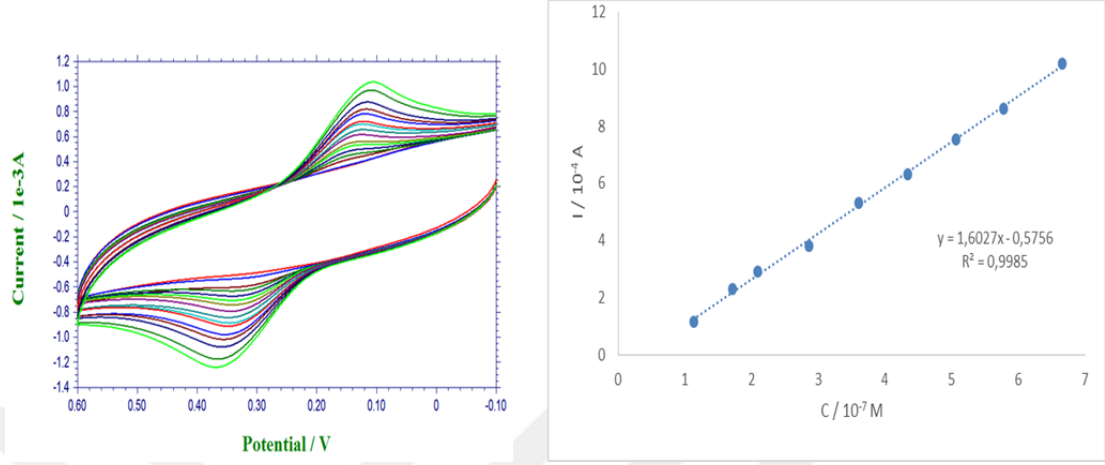
Şekil 4.30. L2Co-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.



Şekil 4.31. L2Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.

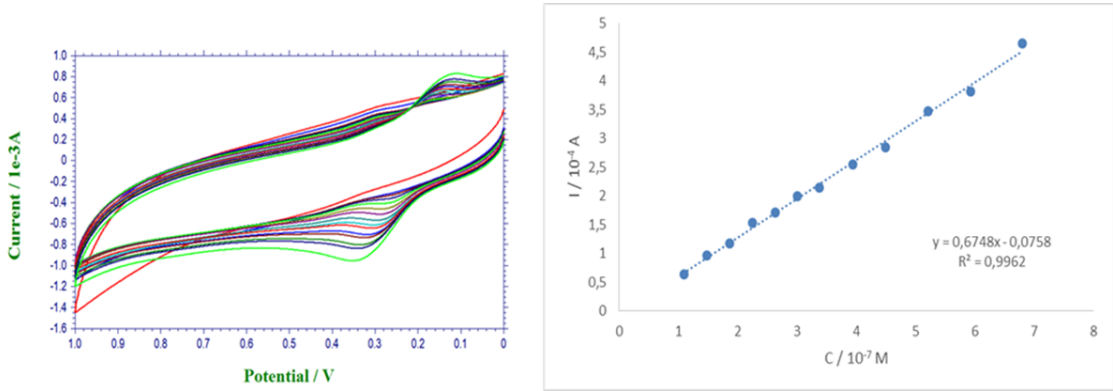
L^2Ni ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Katekol konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde kalibrasyon grafiği yüksek doğruluk ve duyarlılıkla elde

edilmiştir (Şekil 4.32). Analiz yöntemi 1×10^{-8} M dan başlayan düşük Katekol derişimlerinde uygulanabilir görünmektedir.



Şekil 4.32. L2Ni-Gf modifiye elektrot Katekol konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.

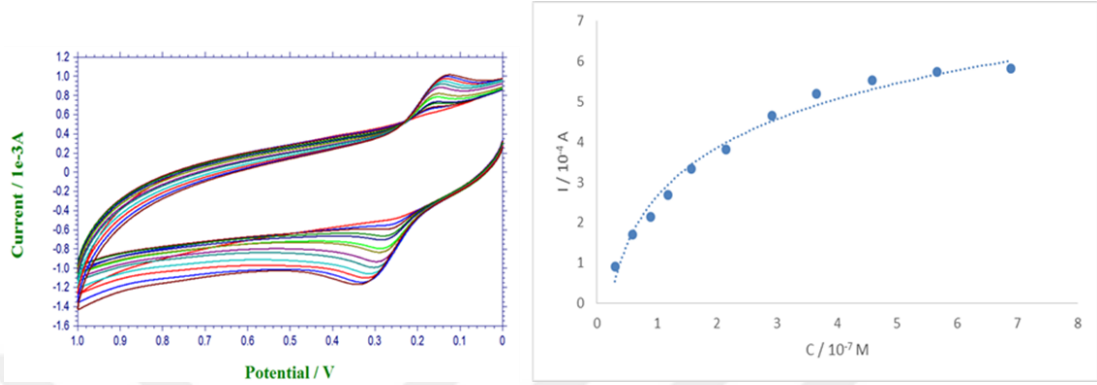
L^3 ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde kalibrasyon grafiği yüksek doğruluk ve duyarlılıkla elde edilmiştir (Şekil 4.33). Analiz yöntemi 6×10^{-8} M dan başlayan nispeten daha yüksek Dopamin derişimlerinde uygulanabilir görünmektedir.



Şekil 4.33. L3-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.

L^3Ni ile modifiye edilmiş Gf elektrot ile Dopamin konsantrasyon artışı- akım değişimi ilişkisi incelendiğinde kalibrasyon grafiğinin 1×10^{-8} ile $1,2 \times 10^{-7}$ M gibi çok

düşük bir konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.34). Daha geniş aralıkta konsantrasyon artışı-akım değişimi ilişkisi doğrusal değildir, analiz yöntemi olarak kullanılmasının uygun olmadığı düşünülmüştür.

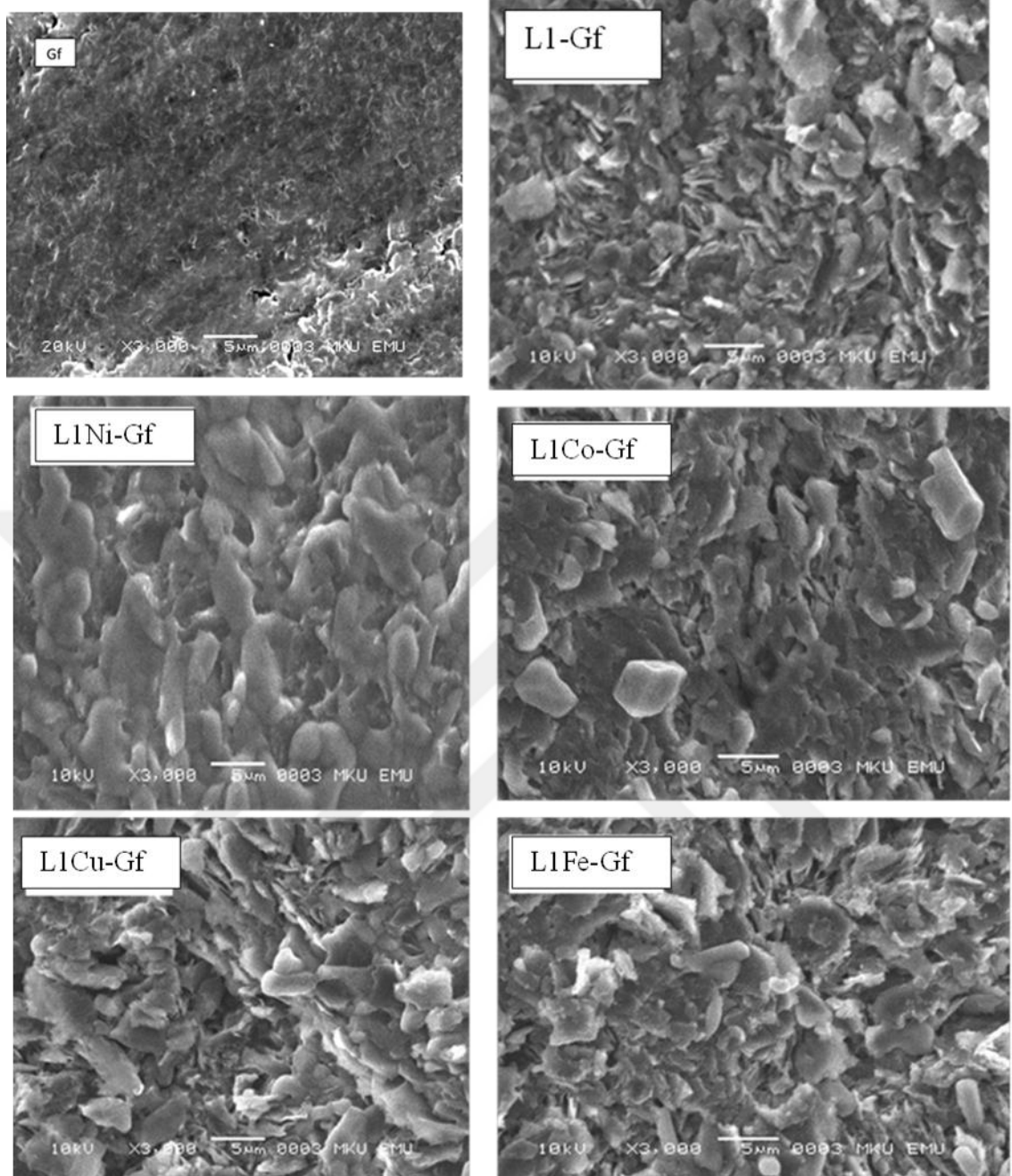


Şekil 4.34. L3Ni-Gf modifiye elektrot Dopamin konsantrasyon artışı/akım değişimi ilişkisi ve akım-konsantrasyon duyarlılık grafikleri.

4.14. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

SEM analiz sonuçları, ince film kaplı elektrot fotoğrafları ile birlikte değerlendirildiğinde tüm bileşiklerle kaplanmış elektrotlar için gerek fotoğraf gerekse SEM görüntüsü anlamında kaplamasız elektroda göre farklılık bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.35). L² ve L³ ligand ve metal komplekslerinin grafit yüzeyindeki SEM görüntüleri Ekler bölümünde verilmiştir.

Grafit elektrotların kullanıldığı çalışmaların sonucunda elde edilen başta grafit sem görüntüsü ile birlikte sentezlenen bileşikler ile modifiye edilen grafit elektrotların SEM görüntüleri ekler bölümünde verilmiştir. Kaplamasız grafit yüzeyinin SEM görüntüsü modifiye grafit elektrot yüzeyleri ile kıyas açısından önemli yer tutmuştur. Yalın grafit yüzeyi pürüzsüz bir görüntü verirken diğer elektrotların yüzeylerinde önemli derecede farklılıklar mevcut. Kristalleri andıran yapıların yüzeyde biriktiğini gösteren görüntüler elde edilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen tüm Schiff bazlarının grafit yüzeyin kaplandığı görülmektedir. Bunun yanında metal kompleksleri ile modifiye edilen elektrot yüzeylerinde kristalleri andıran görüntüler çoğunluktadır.



Şekil 4.35. Grafit, L1 ve metal komplekslerine ait SEM görüntüleri

Bu çalışmada gerçekleştirilen elektropolimerizasyon işlemleri sonuçları dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edildiğinde grafit elektrotların modifiye edilebildiği sonucuna ulaşılmış olmakla birlikte SEM analizleri de bu sonuçları desteklemiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sentezlenen Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri kullanılarak karbon (grafit) elektrot yüzeyleri üzerine modifiye edilmiştir. Elektrot yüzeylerinde elektropolimerizasyon işlemleri Dönüşümlü Voltametri (CV) üç elektrot tekniği yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye elektrotların potansiyel taramalarına karşı dayanıklılıklarını belirlemek amacı ile elektrokimyasal kararlılıkları çalışılmıştır.

Çalışmanın uygulamaya dönük çalışmalarında ise Schiff bazları ve metal kompleksleri ile yüzeyleri modifiye edilen grafit elektrotların dopamin, ürik asit, sistein ve katekol bileşiklerindeki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar topluca değerlendirildiğinde sentezlenen ligandlar arasında L2 ve L3 bileşiklerinin grafit elektrot yüzeyindeki polimerizasyon işleminin diğerlerine oranla daha zayıf olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durumun salisilaldehit türevi içeren bu iki bileşikten birinde 5-bromo diğerinde ise 3-metoksi gruplarının varlığı ile hem benzen halkasına etkileri hem de sterik etkilerinden kaynaklandığı kanaati oluşmuştur.

Metal komplekslerin elektropolimerizasyonu dikkate alındığında en iyi sonucun L3-Cu bileşiği için elde edildiği fakat kalın film oluşturması sebebiyle uygulamada aynı oranda etkinlik göstermediği görülmüştür.

Genel olarak metal kompleksleri ligandlara oranla daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

Modifiye grafit elektrotlar sistein ve ürik asit türleri için belirgin bir katalitik aktivite göstermezken, dopamin ve katekol için iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Modifiye elektrotların türler üzerinde seçimli katalitik aktiviteye sahip olması, elektroanalitik tayin yöntemi geliştirilirken girişim etkilerinin giderilmesi açısından avantaja sahip olabileceğini düşündürmüştür. Örneğin dopamin üzerinde katalitik aktiviteye sahip modifiye elektrot ile katalitik aktivite göstermediği ürik asit varlığında dopamin tayininin yapılabilmesine olanak sağlanabilmesi gibi.

Metal kompleksleri ile modifiye edilmiş grafit elektrotlar arasında Fe(III) ve Co(II) kompleksleri ile modifiye edilmiş elektrotların en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Çalışma genel anlamda Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu açısından beklenen seviyede tamamlanmıştır. Grafit elektrot

yüzeylerinin modifikasyonu açısından ise özellikle sentezlenen ligandların da sonuç vermiş olması çalışmanın başarıyla sonuçlandığı fikrini desteklemiştir. Oda koşullarında kararlı yapıda oldukları gözlenen modifiye elektrotların çeşitli türlere karşı elektrokatalitik uygulamalarda kullanılabileceği ve geliştirilebileceği sonucuna ulaşılmış olması çalışmanın uygulama açısında da başarılı sayılabileceğini ortaya koymuştur.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında yapılabilecek öneriler şu şekilde sıralanabilir;

2-aminobenzilamin gibi alifatik ve aromatik amin içeren bir diamin ile sentezlenecek Schiff bazlarının önemli kullanım alanı bulabileceği öngörüsüyle bu çalışmada elde edilen monoimin (H_3A) bileşiğinden çok sayıda farklı özelliklere sahip asimetrik Schiff bazları türetilbilir.

Monoimin (H_3A) bileşiği kullanılarak aldehit ve/veya keton türevleri bulunduran polimer veya katı destek materyalleri imin bağları ile türevlendirilebilir ve bu sayede metal iyonu tutma veya kataliz işlemlerinde kullanılabilir.

Metal kompleksleri açısından düşünülecek olursa sentezlenen Schiff bazlarının farklı metal iyonları ile kompleksleri sentezlenip uygulamaya dönük çalışmalarda denenebilir.

Elektrot modifikasyonu açısından bakıldığında ise bu çalışmada elde edilen bileşikler farklı türdeki elektrot (ör: Pt, nanotüpler) yüzeylerinin modifikasyonunda kullanılabilir.

Elektrot yüzeylerinin farklı bileşikler ile kaplanması sonucu oluşan yüzeylerin elektrokatalitik uygulamalarda farklılık göstermeleri bilgisi ışığında değerlendirildiğinde bu çalışmada seçilen türlere karşı etkinlik göstermeyen modifiye elektrotların farklı türlere karşı kullanılabileceği potansiyeli taşıdığı için ileri çalışmalarda denenebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel Azzem, M., Mohamed, Z.F., Fahmy, H.M. 1995. "Electrocatalytic reduction of some imino compounds on a glassy carbon electrode electrochemically modified with a new copper-salen complex", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 399, 121- 125.
- Allan, J.R. 1992. "Structural and thermal studies of the colorocomplexes of cobalt, nickel and copper with 2,6-diaminopyridine and assessment of their suitability as antistatic additives for polyethylene", **Thermochimica Acta**, 208, 125-131.
- Amiri, M., Pakdel, Z., Bezaatpour, A., Shahrokhian, S. 2011. "Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube", **Bioelectrochemistry**, 81, 2, 81-85.
- Bermejo, M. R., Gonzalez, A. M., Fondo, M., Garcia-Deibe, A., Maneiro, M., Sanmartin, J., Hoyos O. L., Watkinson, M. 2000. "A direct route to obtain manganese(III) complexes with a new class of asymmetrical Schiff Base ligands", **New J. Chem.**, 24, 235-241.
- Borisova, A.N., Shchukarev, A.V., Shagisultanova, G.A. 2009. "A new conducting polymer based on the complex of Cu(II) with N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine", **Russian Journal of Applied Chemistry**, 82, 7, 1242-1250.
- Campbell, J. E., Nguyen, T. S. 2001. "4'-formilbenzo-15- α -5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi", **Tetrahedron Letters**, 42, 1221-1225.
- Chattopadhyay, S., Bocelli, G., Cantoni, A., Ghosh, A. 2006. "4'-formilbenzo-15- α -5 türevlerinin ve komplekslerinin sentezi", **Inorganic ChimicaActa**, 359, 4441-4446.
- Cheung, K.C., Wong, W.L., Ma, D.L., Lai, T.S., Wong, K.Y. 2007. "Transition metal complexes as electrocatalysts—development and applications in electro-oxidation reactions", **Coordination Chemistry Reviews**, 251, 2367-2385.
- Dadamos, T.R.L., Teixeira, M.F.S. 2009. "Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode", **Electrochimica Acta**, 54, 4552-4558.
- Deletioğlu, D., Hasdemir, E., Solak, A.O. 2010. "Simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid at the Indole-3-carboxaldehyde modified glassy carbon electrode", **Current Analytical Chemistry**, 6, 3, 203-208.
- Deletioğlu, D., Yalçinkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., Serin, S. 2011. "Electropolymerization of CuII-(N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-2-aminobenzylamine) on platinum electrode: Application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide", **Materials Chemistry and Physics**, 128, 500-506.
- Demetgül, C., Deletioğlu, D., Karaca, F., Yalçinkaya, S., Timur, M., Serin, S. 2010. "Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2-aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode", **Journal of Coordination Chemistry**, 63, 12, 2181-2191.
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V., ve Verport, F. 2005. "Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient

- catalysts for organic and polymer syntheses”, **Coordination Chemistry Reviews**, 249, 3055–3074.
- Du, X.D., Yu X.D. 1997. “Synthesis of catalytically active polymer-bound Schiff-Base Manganese Complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 3249-3254.
- Henden E., Gökçel H. İ., Ertaş F. N. 2001. “Eser Analiz Yaz Okulu”, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 151-160.
- Hodgkin, D.C. 1965. “The structure of the corrin nucleus from X-ray”, **Analysis Proc. Roy. Soc.**, 288-294.
- Gallo, C. M., Pires, M. B., Toledo, C.F.K., Jannuzzi, A.V.S. 2014. “The use of modified electrodes by hybrid systems gold nanoparticles/Mn-porphyrin in electrochemical detection of cysteine”, **Synthetic Metals**, 198, 335-339.
- Kale, C. 2004. “ON tipindeki Schiff bazlarının susuz çözücülerde bazı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karaca, F. 2010. “Yeni tip asimetrik Schiff bazlarının ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Losada, J., del Peso, I., Beyer, L., Hartung, J. 1995. “Electrocatalytic reduction of O₂ and CO₂ with electropolymerized films of polypyrrole cobalt(II) Schiff-base complexes”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 398, 89-93.
- Lucero, M. 2004. “Electrocatalytic oxidation of sulfite at polymeric iron tetra (4-aminophenyl) porphyrin—modified electrode”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 221, 71–76.
- Lugo-Mas, P., Taylor, W., vd. 2008. “Properties of Square-Pyramidal Alkyl-Thiolate Fe^{III}-Complexes, including on Analogue of the Unmodified form of Nitrite Hydratase”, **Inorg. Chem.**, 47(23), 11228-36.
- Natsagdorj, A., Bilge, S., Akduran, N., Hökelek, T, Kılıç, Z. 2002. “Diasetilmonoksim Schiff bazının sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi”, **J. Mol. Struct.**, 611, 169-178.
- Öztürk, N.S. 1998. “Degisik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Patel, V., K., Vasanvala and Jejurkar, C.R., 1989. **Indian J. Of Chem.** Vol. 28a, August, Pp.719-721.
- Revenge-Parra, M. 2008. “Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from NiII-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene)”, **Sensors and Actuators B**, 130, 730–738.
- Rios, R., Marin, A., Ramirz, G. 2010. “Nitrite electro-oxidation mediated by Co(II)-[tetra(4-aminophenyl)porphyrin]-modified electrodes: behavior as an amperometric sensor”, **Journal of Coordination Chemistry**, 1–12.
- Saghatforoush, L., Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Khalilzadeh, B. 2011. “Deposition of new thia-containing Schiff-base iron (III) complexes onto carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes as a biosensor for electrooxidation and determination of amino acids”, **Electrochimica Acta**, 56, 3, 1051-1061.

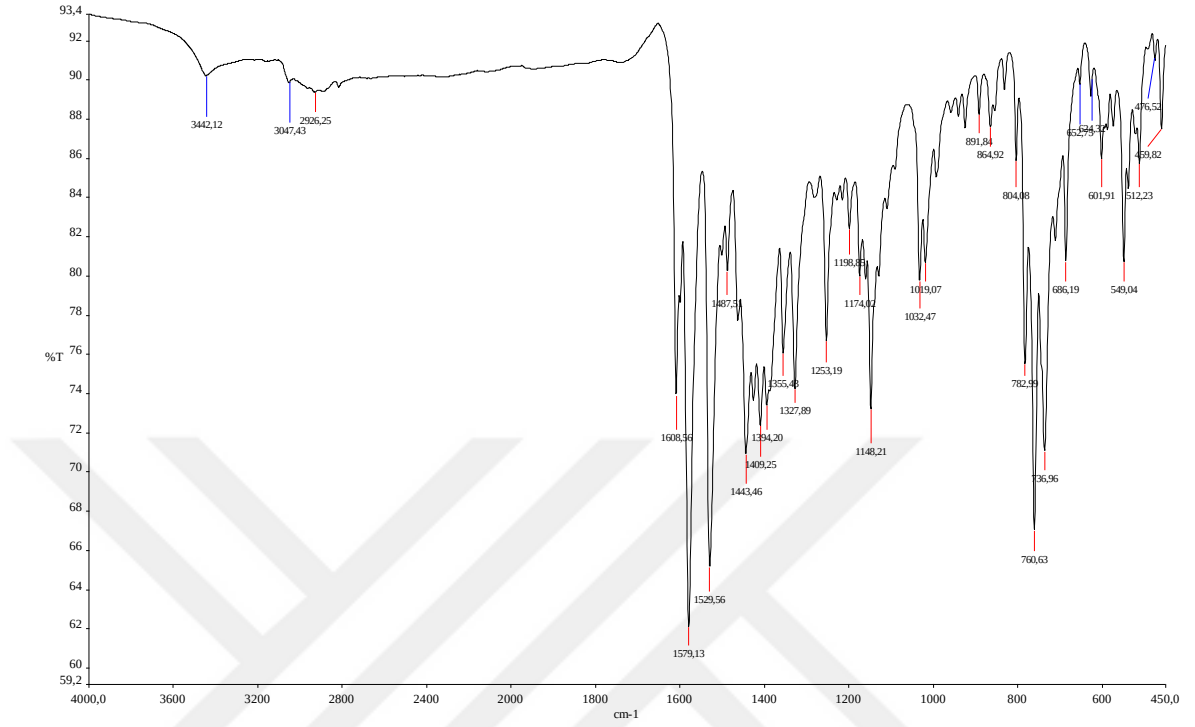
- Scovill, J.P. 1982. "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 3. Complexes with transition-Metals as Antimalarial and antileukemic agents", **J. Med. Chem.**, 25, 10, 1261-1264.
- Skoog, D.A., Holler F.J., West D.M. 1996. "Fundamentals of analytical chemistry, Çeviri Editörleri Kılıç E., Köseoğlu F., Bilim Yayıncılık, Ankara, 460-496.
- Smith, P.A.S. 1966. "The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds", 2, New York, Benjamin, 29-68.
- Tarafder, M.T.H. 1986. "Novel peroxo complexes of zirconium containing organic-ligands", **Inorg. Chem.**, 25, 13, 2265-2268.
- Tural, H., Ertaş N., Gökçel İ. 2003. "Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler", Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132-134.
- Türe, M. 2009. "Fenilefrin hidroklorür'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve ticari ilaç formlarından miktarının belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Wang, J. ve Hutchins L.D. 1985. "Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment", **Anal. Chim. Acta.**, 167, 325 – 334.
- Yağmur, S. 2005. "Famotidin ve Natamisi'nin voltametrik teknikler ile elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve ilaçlarda kantitatif tayinleri", Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Yardımcı, D., 2007. "4'-FormilBenzo-15-taş-5 türevlerinin ve komplekslerinin sentez", Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Yıldız, A., Genç Ö., Bektaş S. 1993. "Enstrümental Analiz Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2.Baskı, 331-376.
- Yılmaz, S. 2008. "Analitik Voltametri", Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, Çanakkale.
- Zulauf, A., Hong, X., Brisset, F., Schulz, E. and Mellah, M. 2012. "Electropolymerization of chiral chromium-salen complexes: new materials for heterogeneous asymmetric catalysis", **New J. Chem.** 36, 1399-1.

ÖZGEÇMİŞ

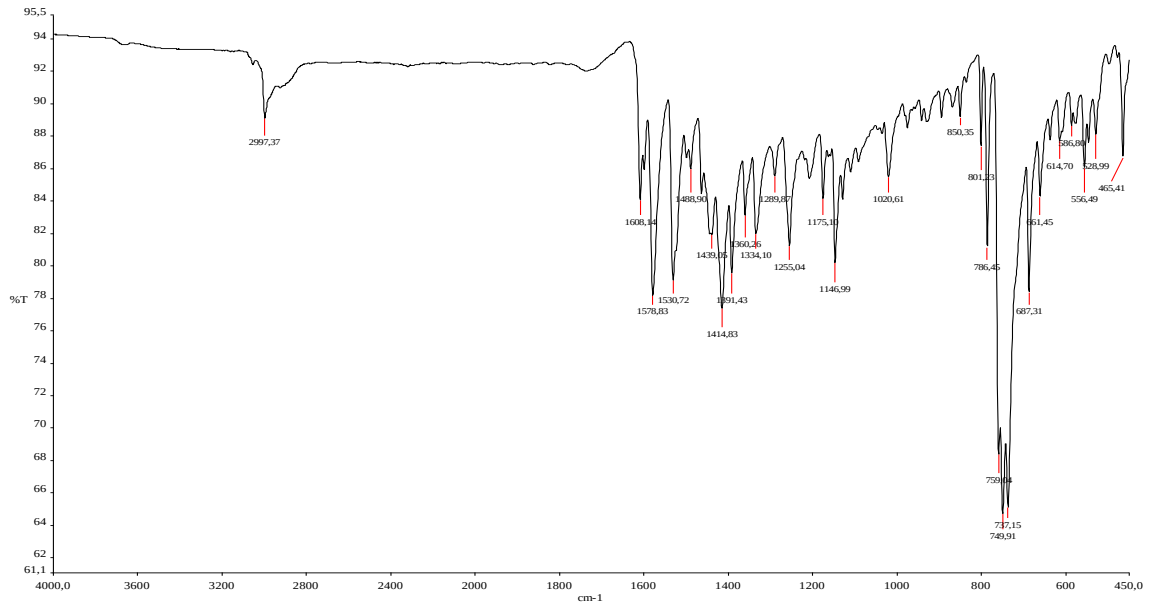
1987 yılında Antakya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya’da tamamladı. 2008 yılı bahar döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2009 yılı bahar döneminde Çukurova Üniversitesi’nde Pedagojik Formasyon eğitimini tamamladı. 2012 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı



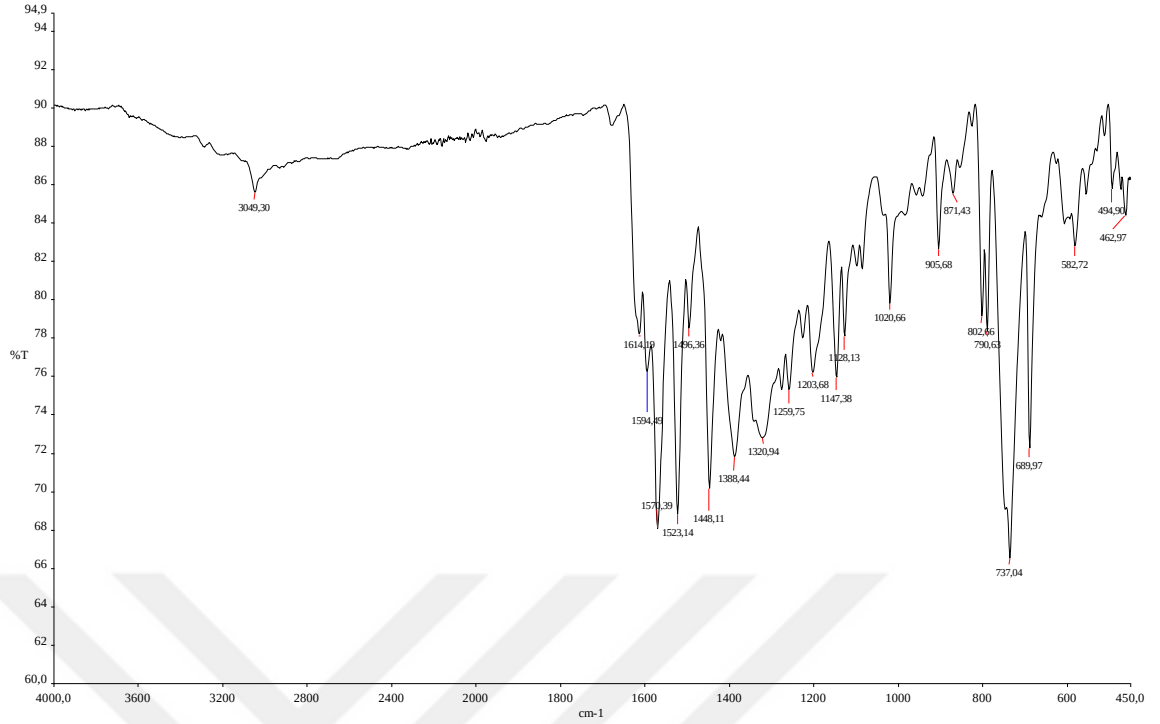
EKLER



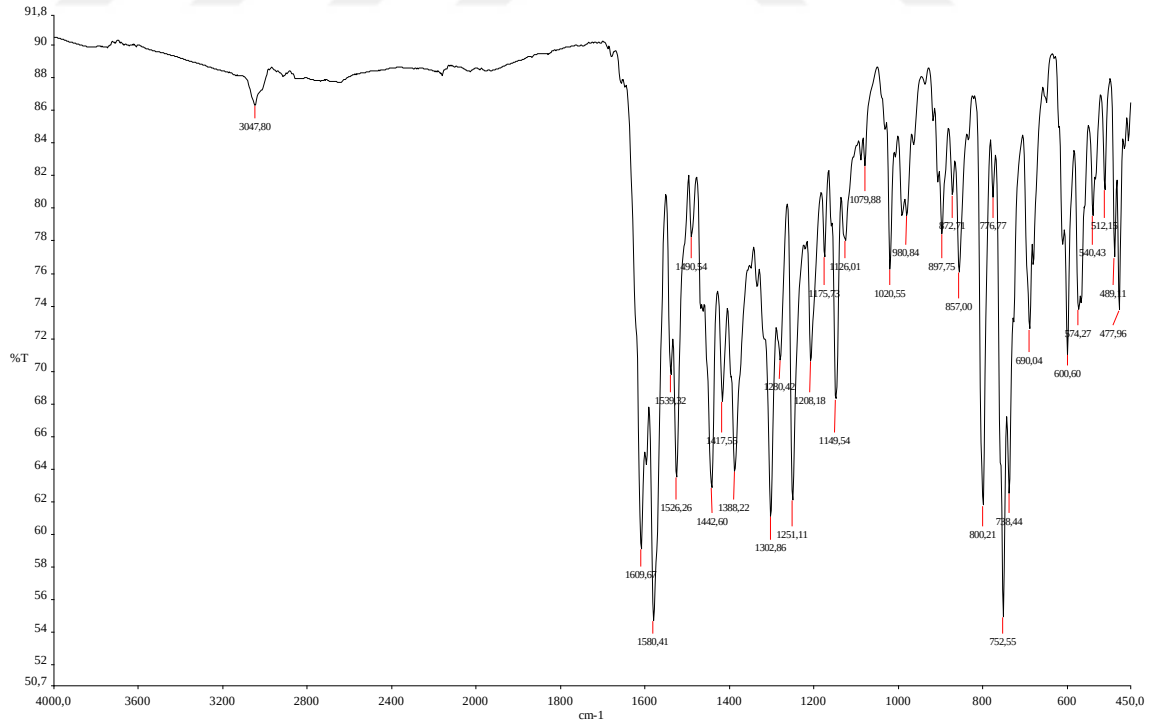
Ek 1. $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



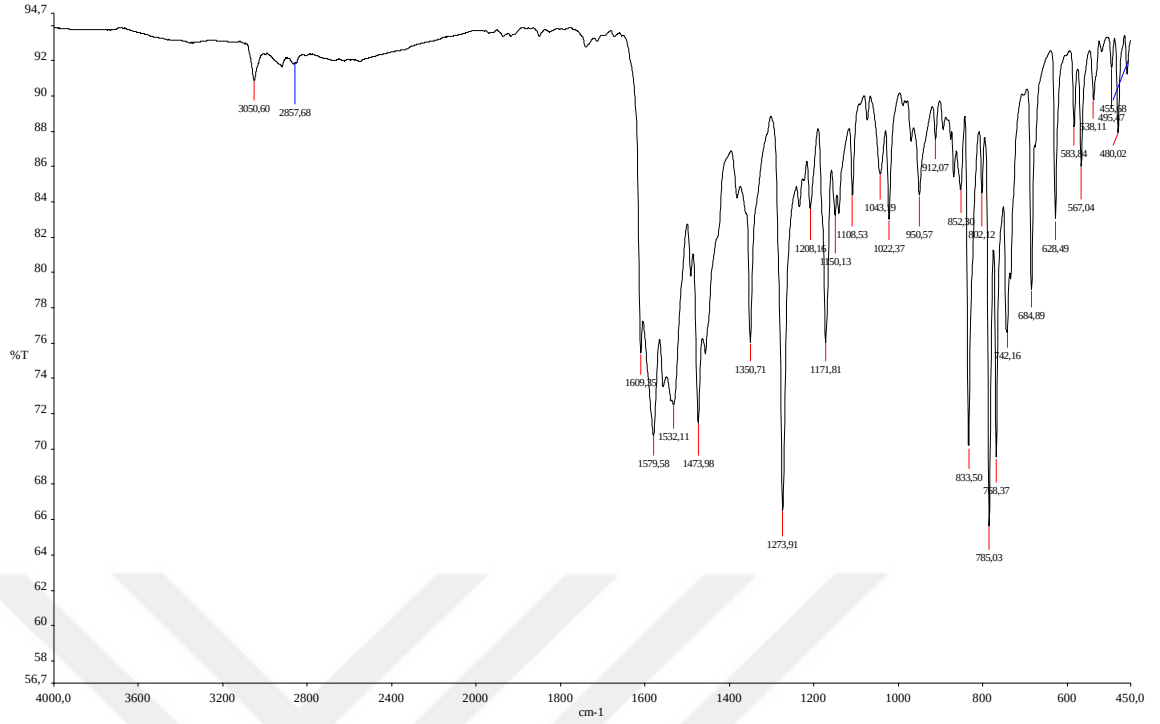
Ek 2. $[\text{NiL}^1]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



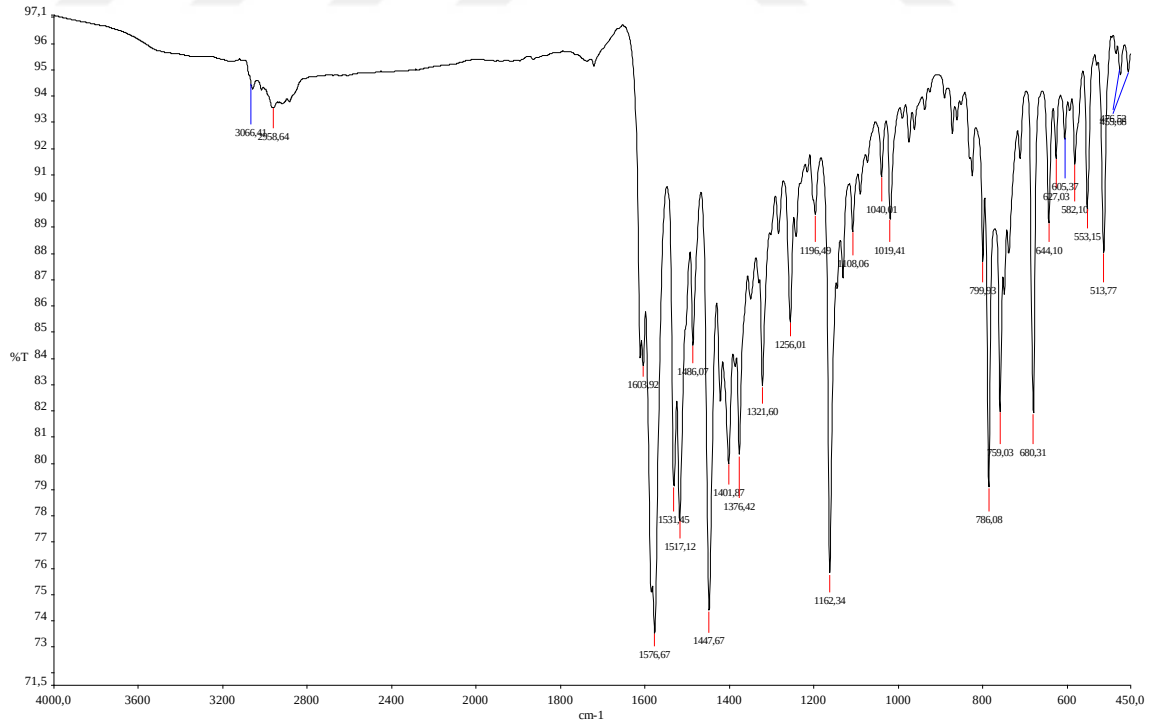
Ek 3. [CoL¹(H₂O)₂] bileşiğinin FT-IR spektrumu



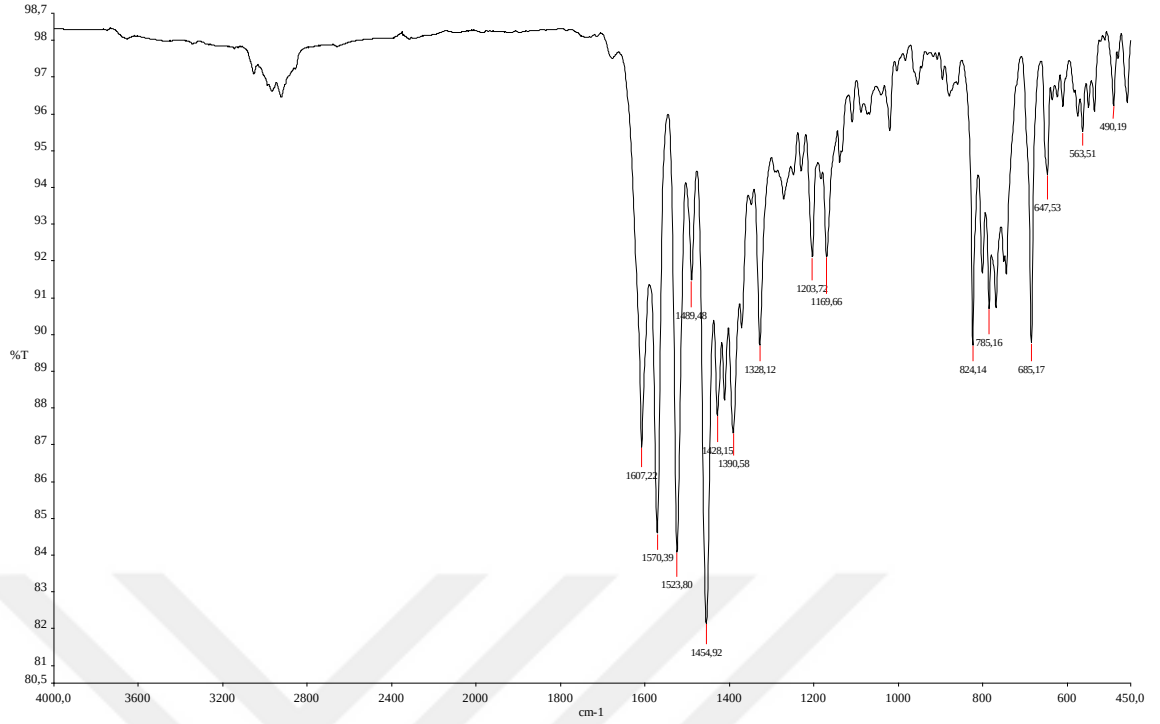
Ek 4. [FeL¹Cl] bileşiğinin FT-IR spektrumu



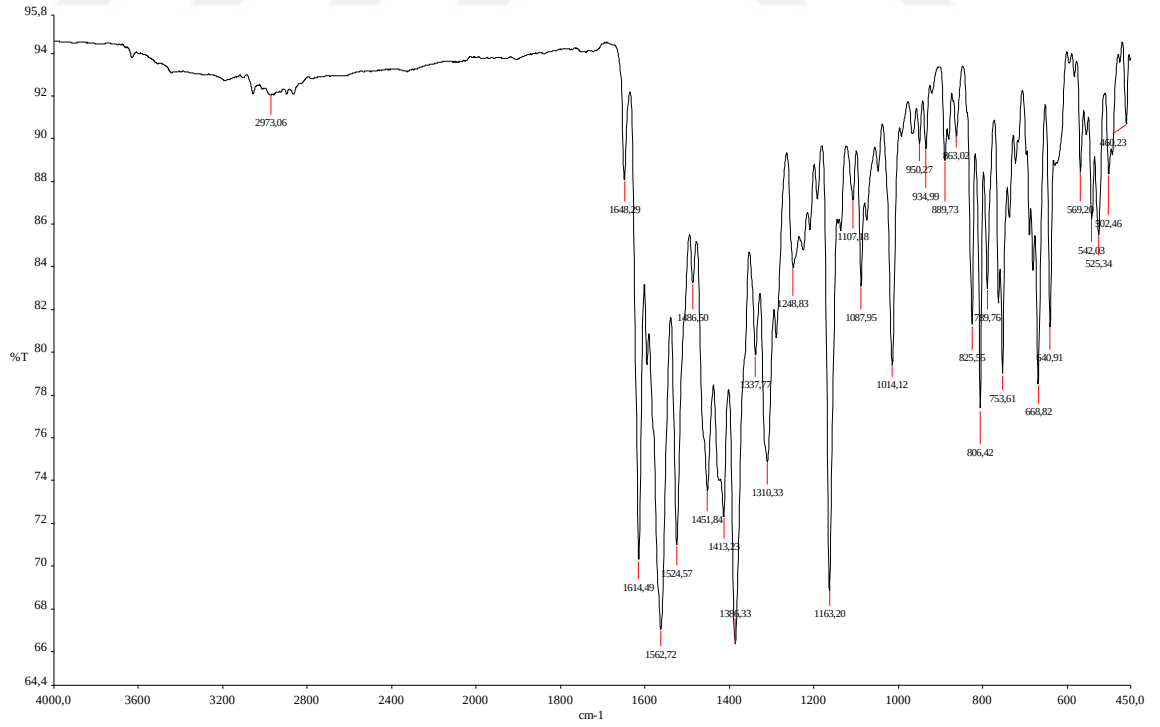
Ek 5. H_2L^2 bileşğinin FT-IR spektrumu



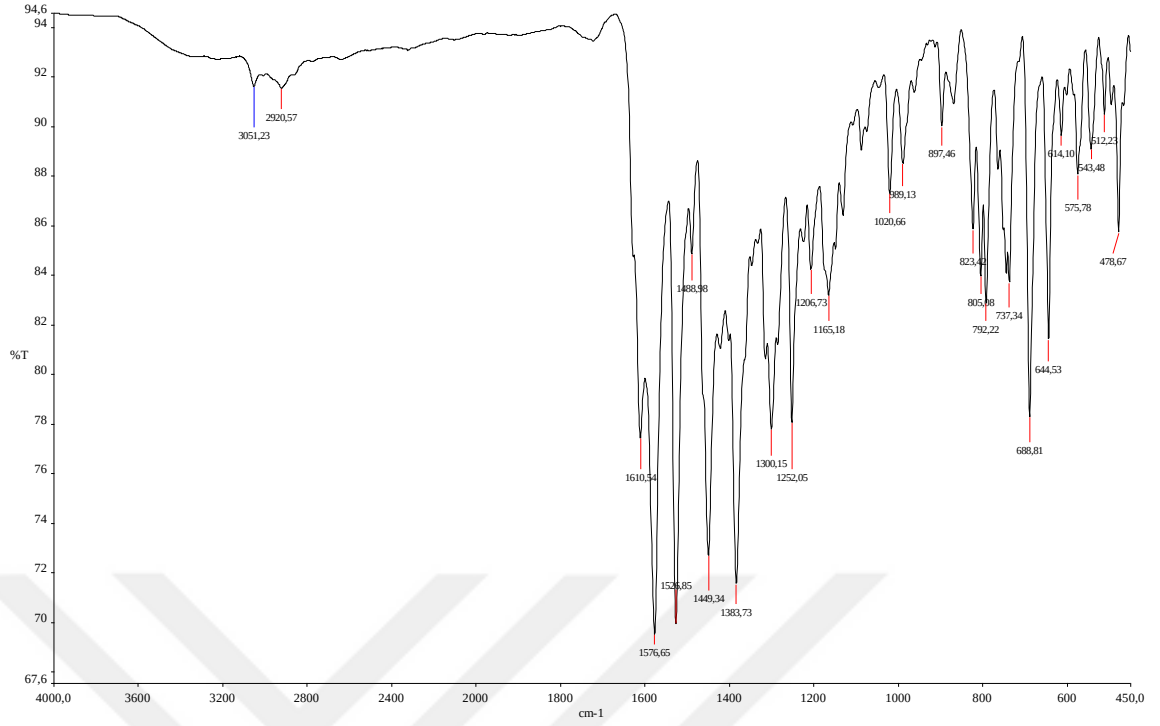
Ek 6. $[CuL^2(H_2O)_2]$ bileşğinin FT-IR spektrumu



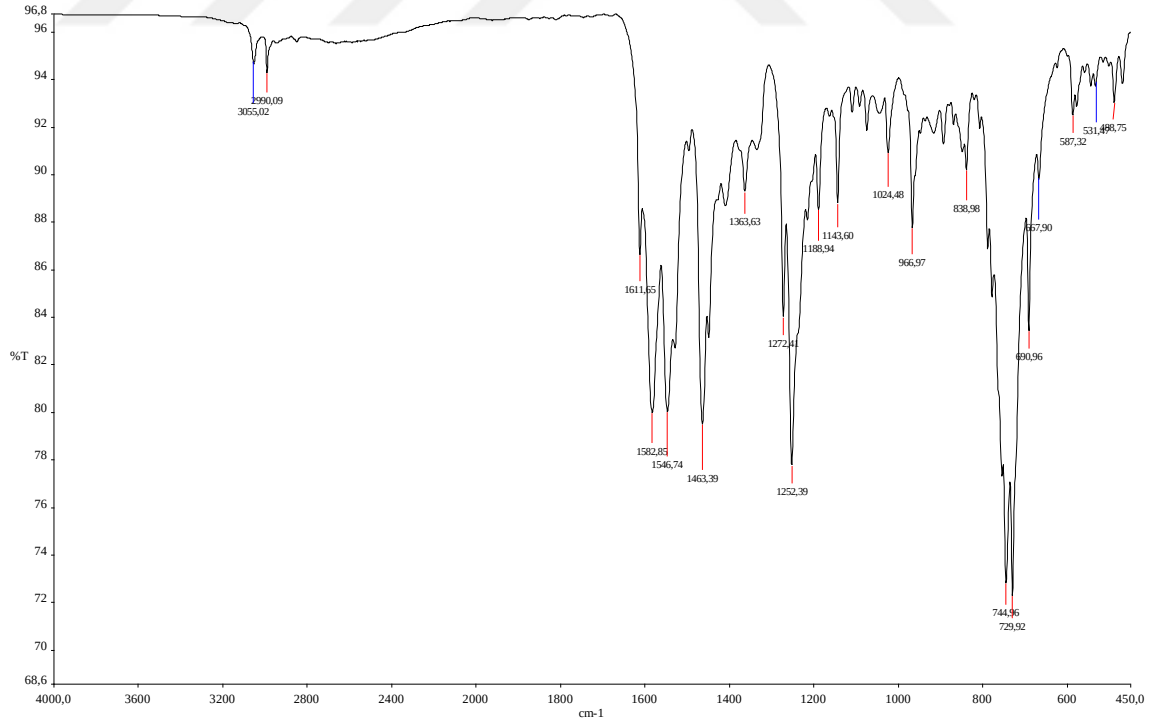
Ek 7. $[\text{NiL}^2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



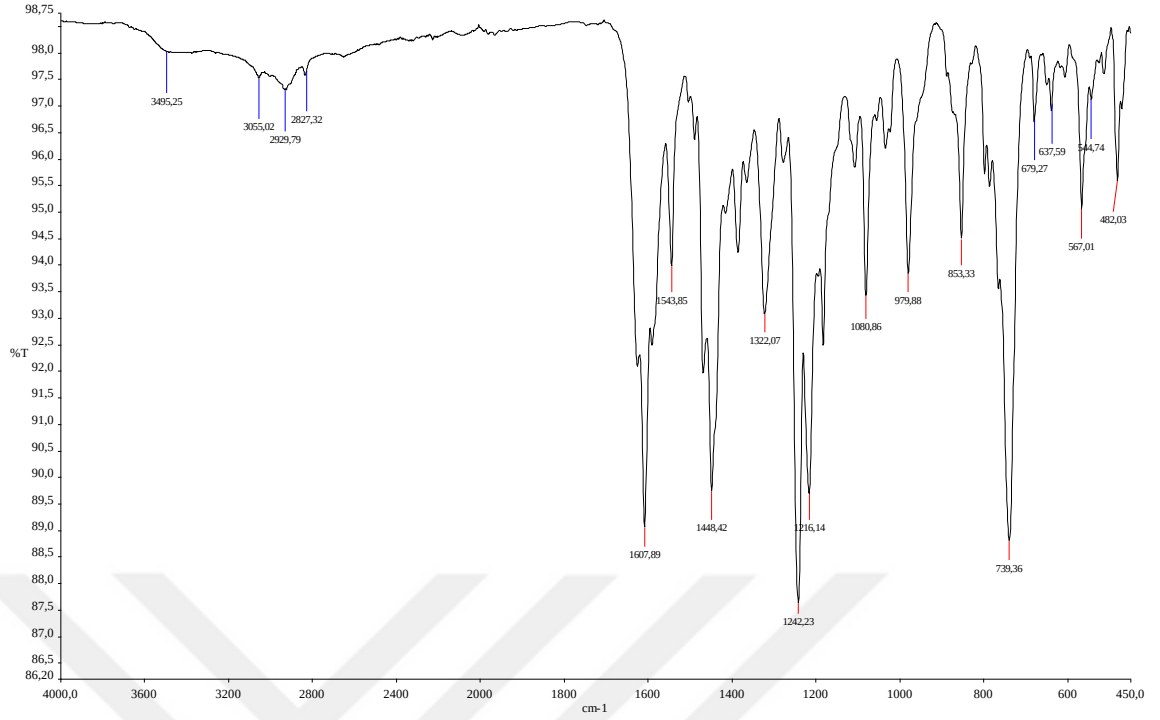
Ek 8. $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



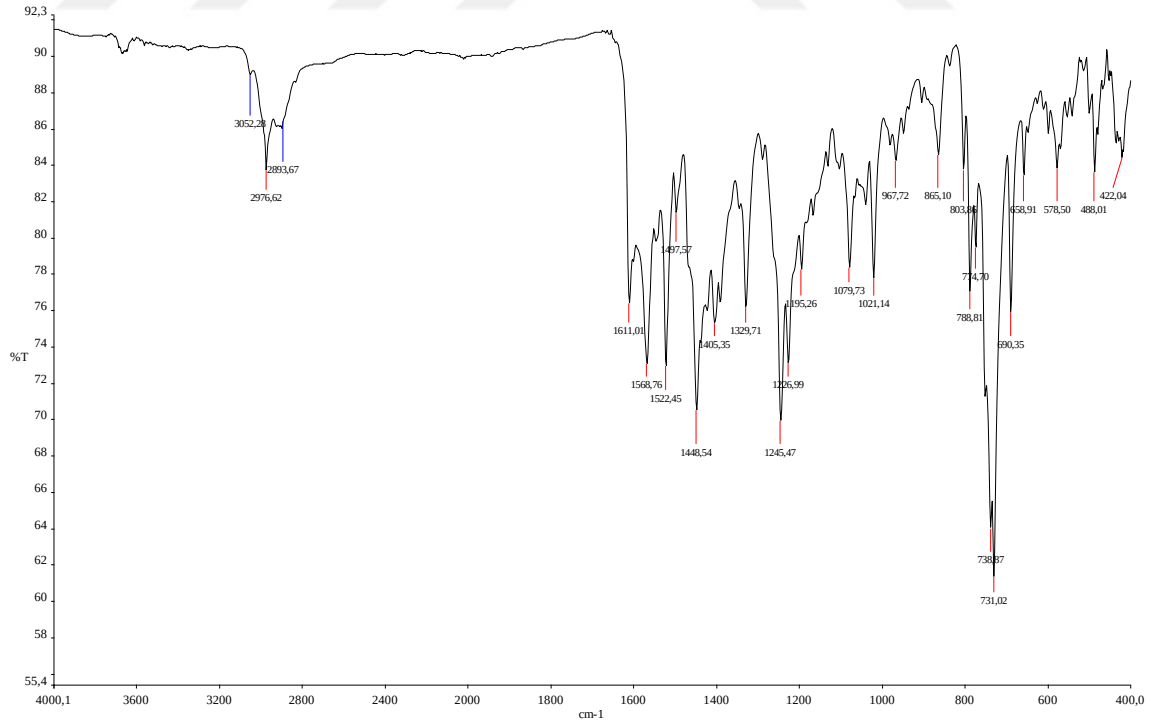
Ek 9. $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



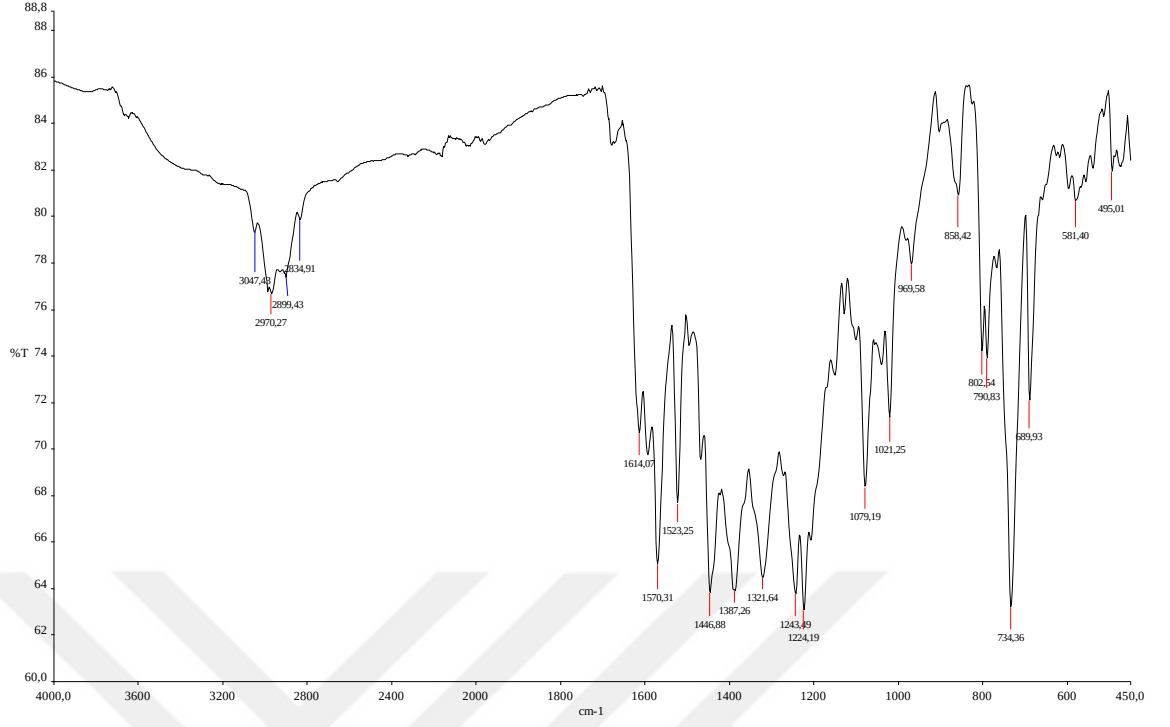
Ek 10. H_2L^3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



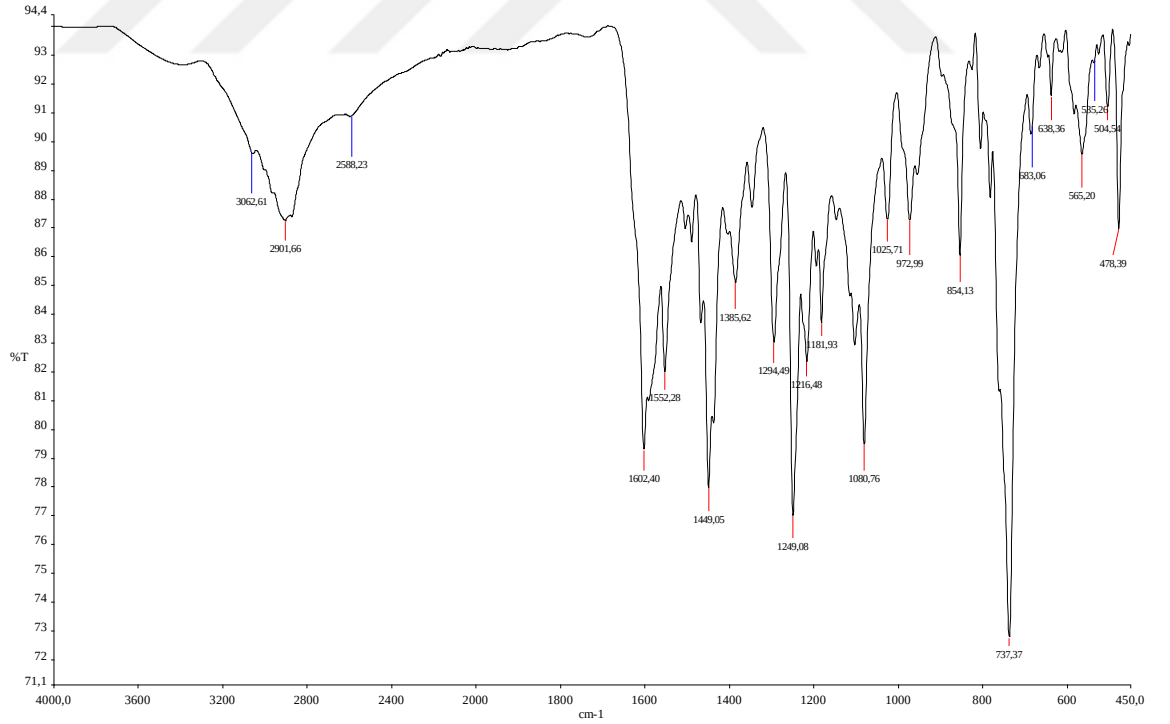
Ek 11. $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşığının FT-IR spektrumu



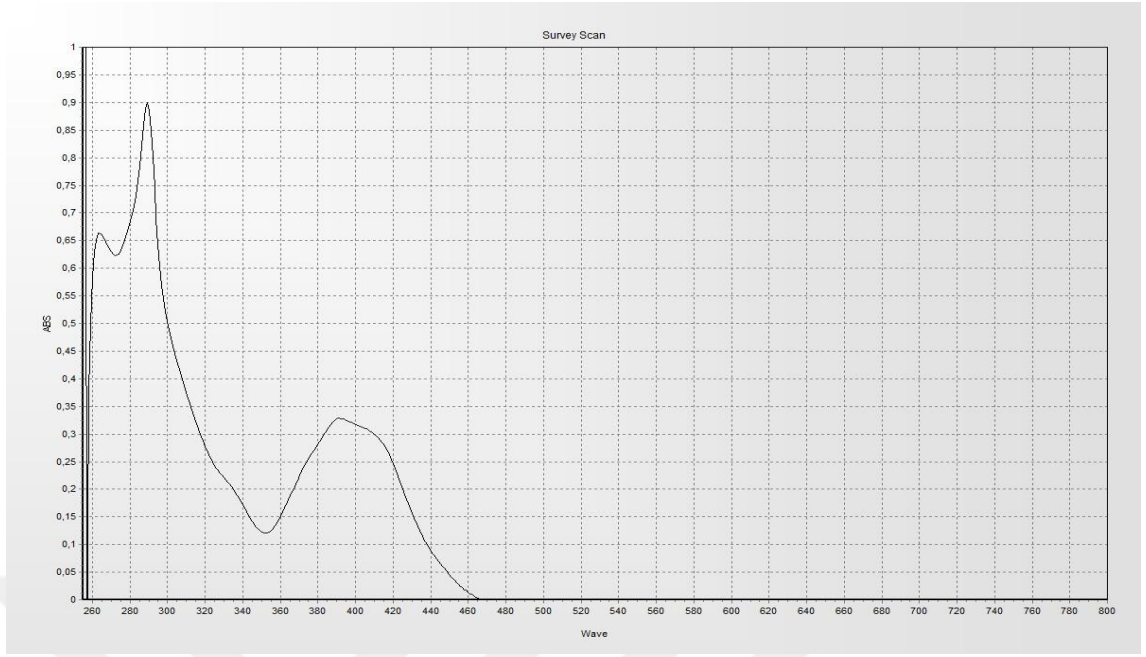
Ek 12. $[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının FT-IR spektrumu



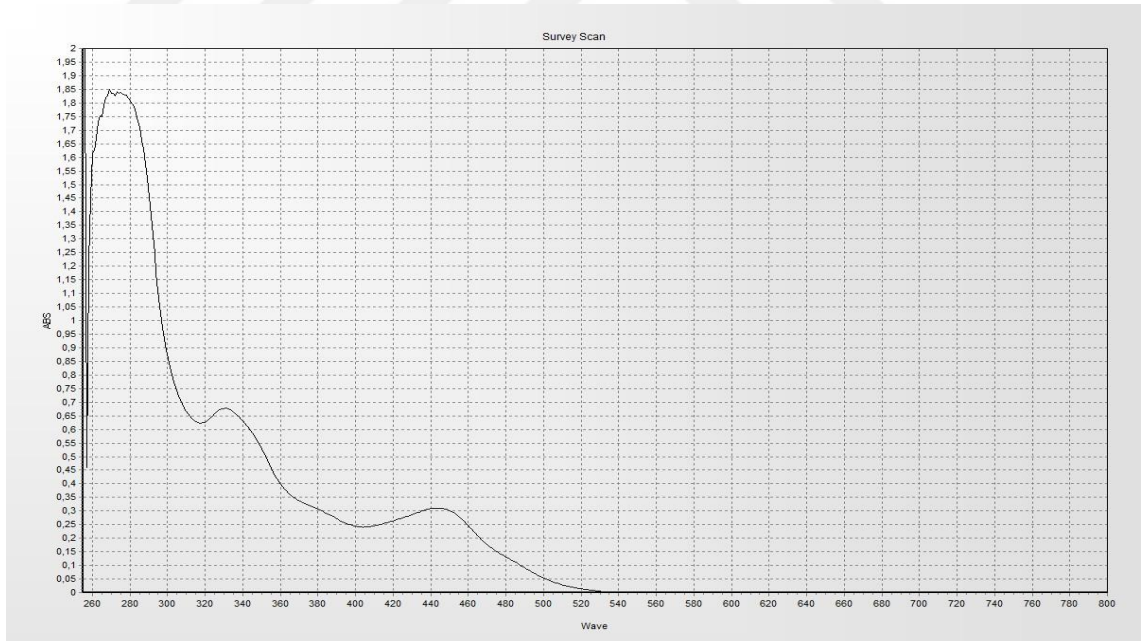
Ek 13. $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



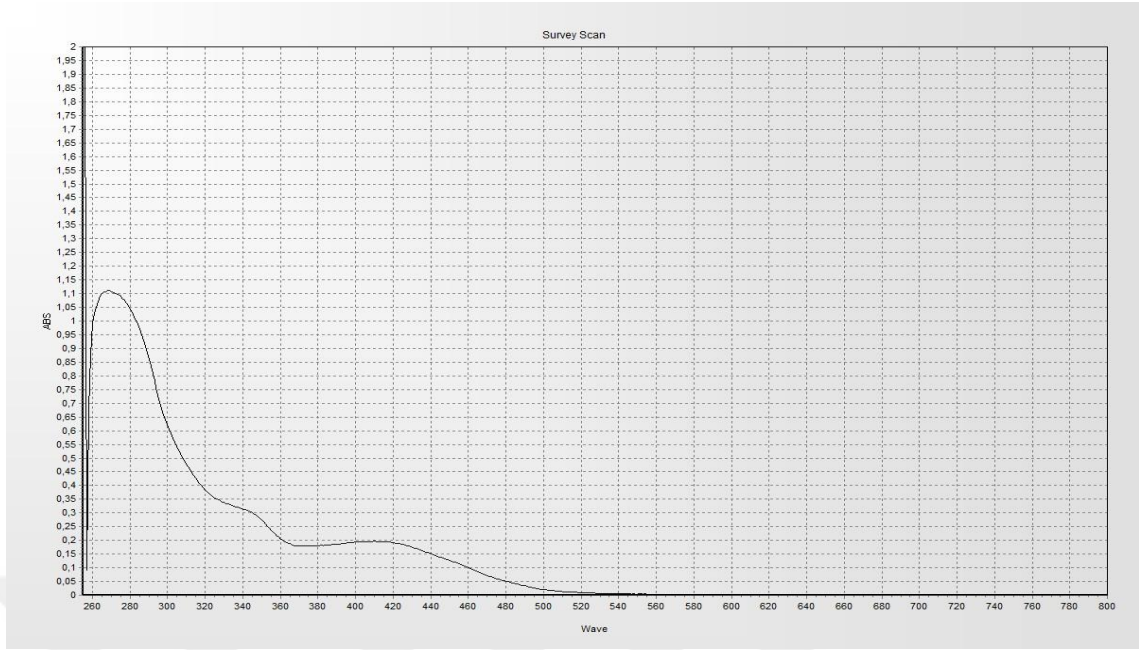
Ek 14. $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu



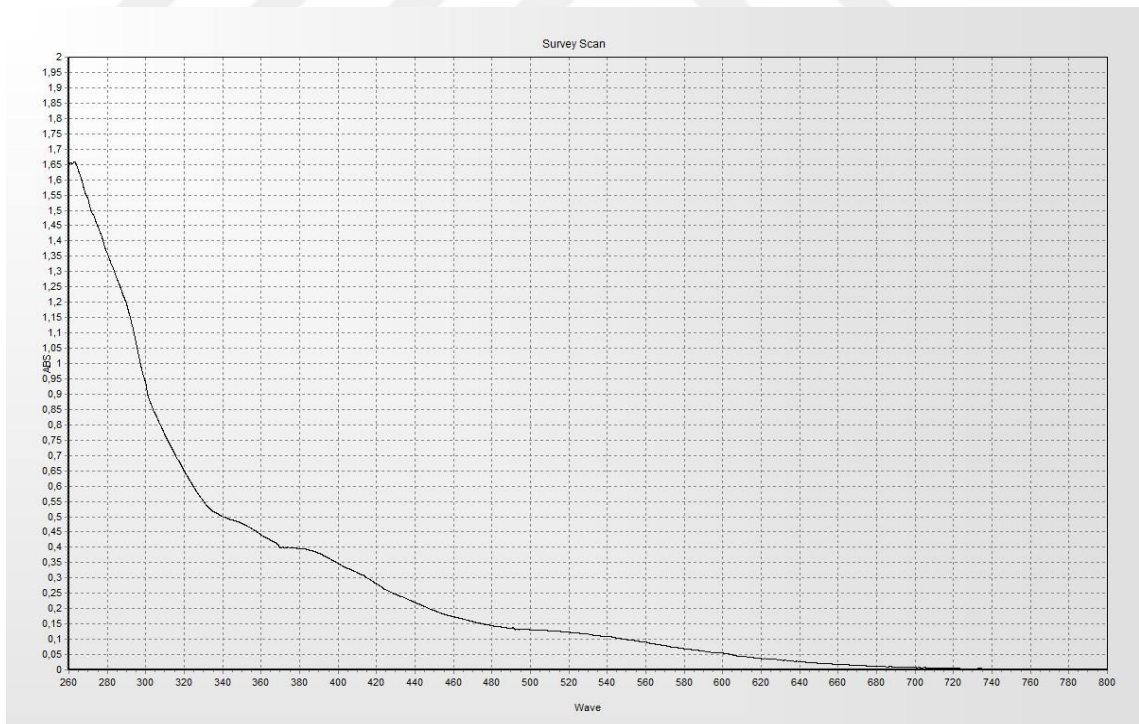
Ek 15. $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV-Vis spektrumu



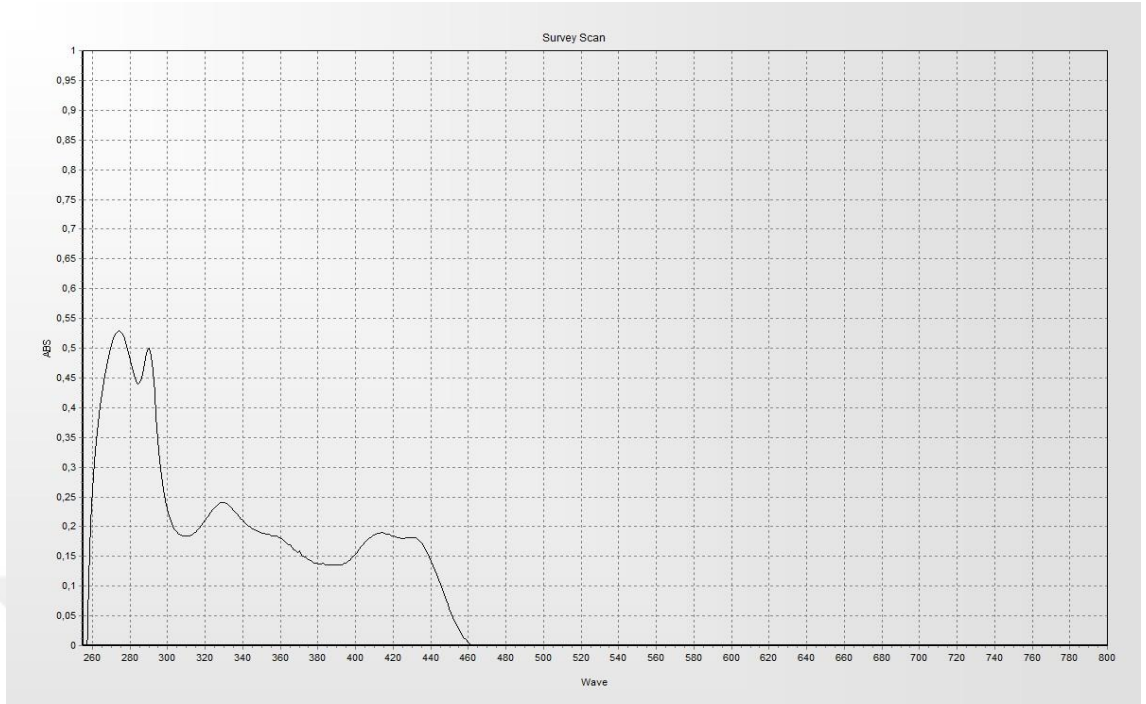
Ek 16. $[\text{NiL}^1]$ bileşiğinin UV-Vis spektrumu



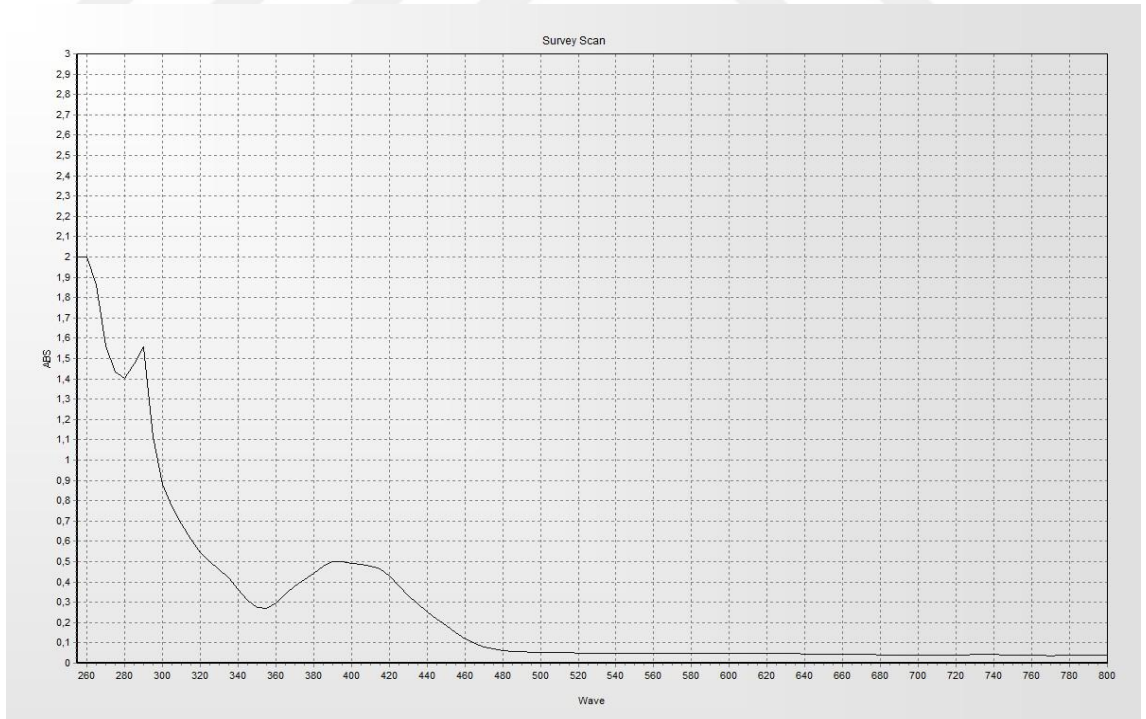
Ek 17. $[\text{CoL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



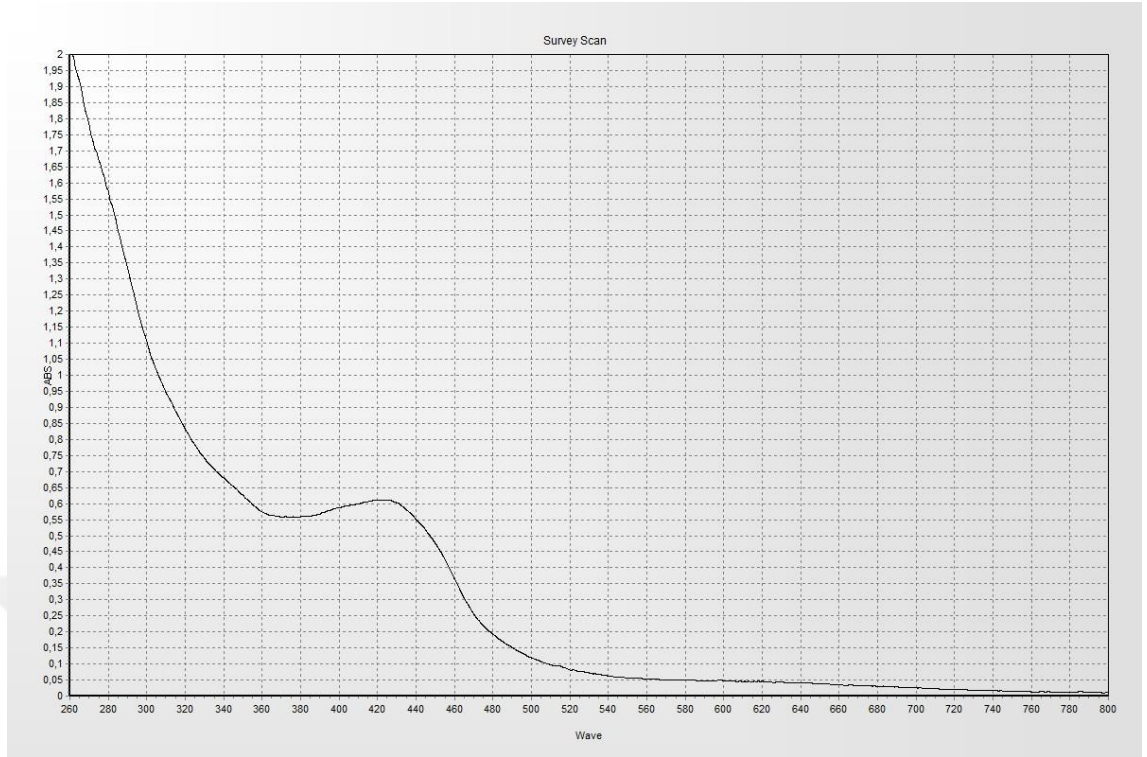
Ek 18. $[\text{FeL}^1\text{Cl}]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



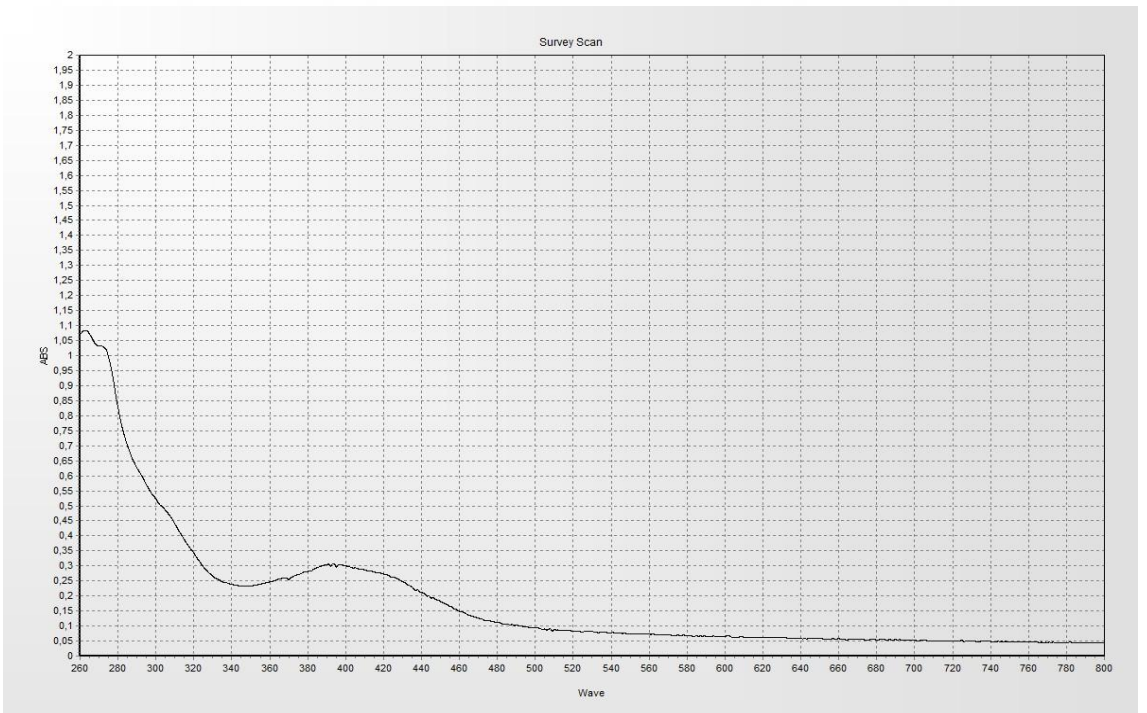
Ek 19. H_2L^2 bileşığının UV-Vis spektrumu



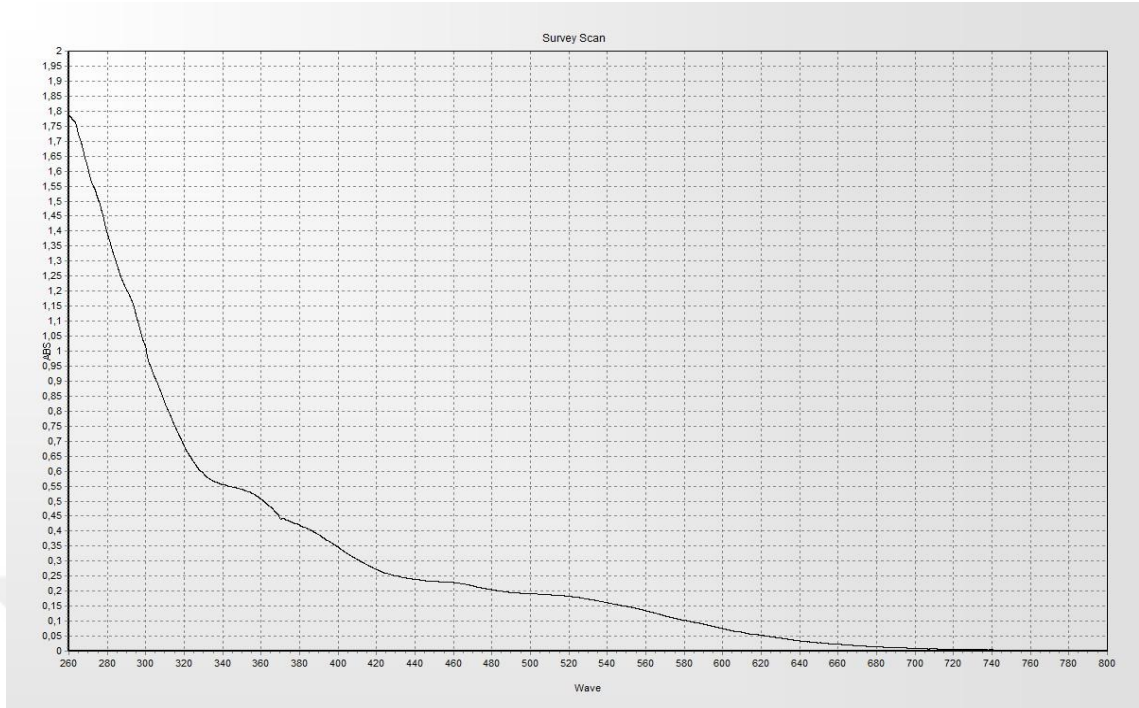
Ek 20. $[CuL^2(H_2O)_2]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



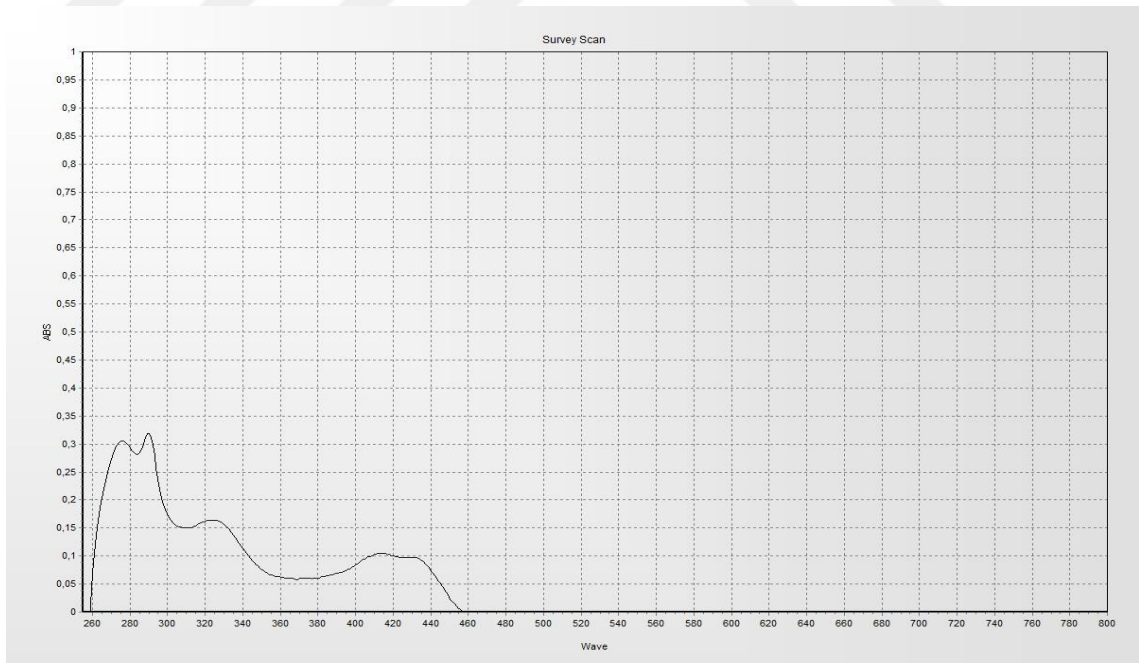
Ek 21. $[\text{NiL}^2]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



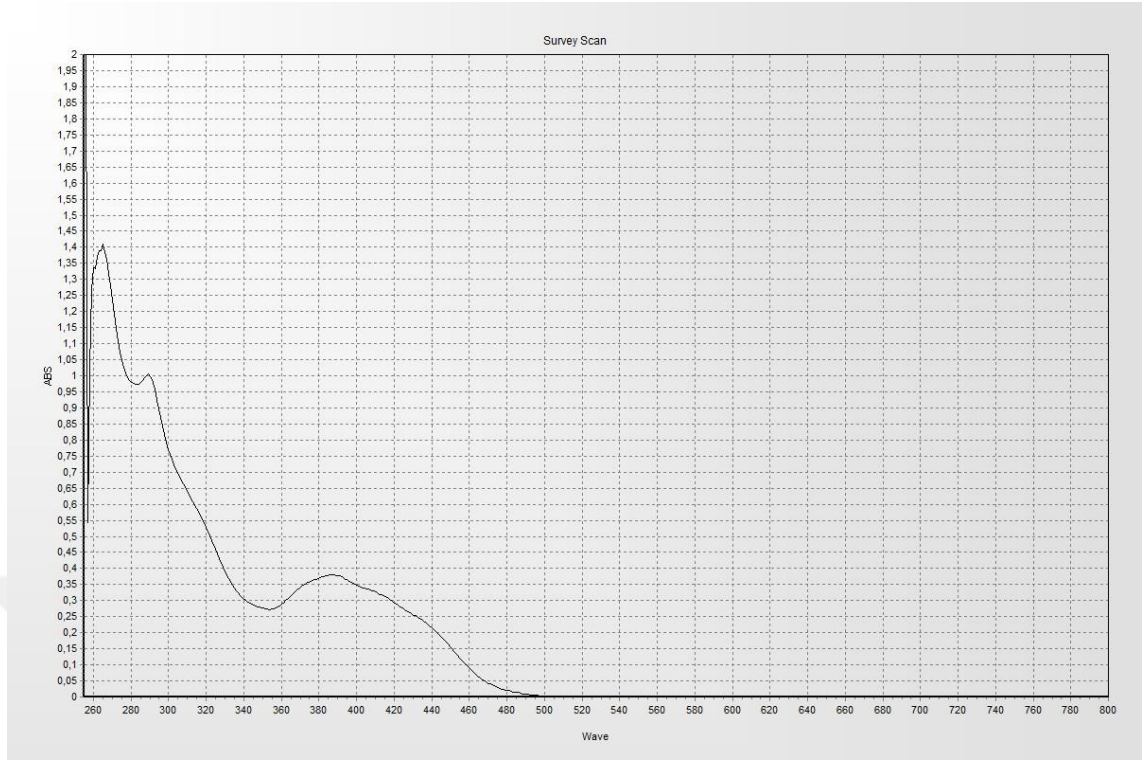
Ek 22. $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



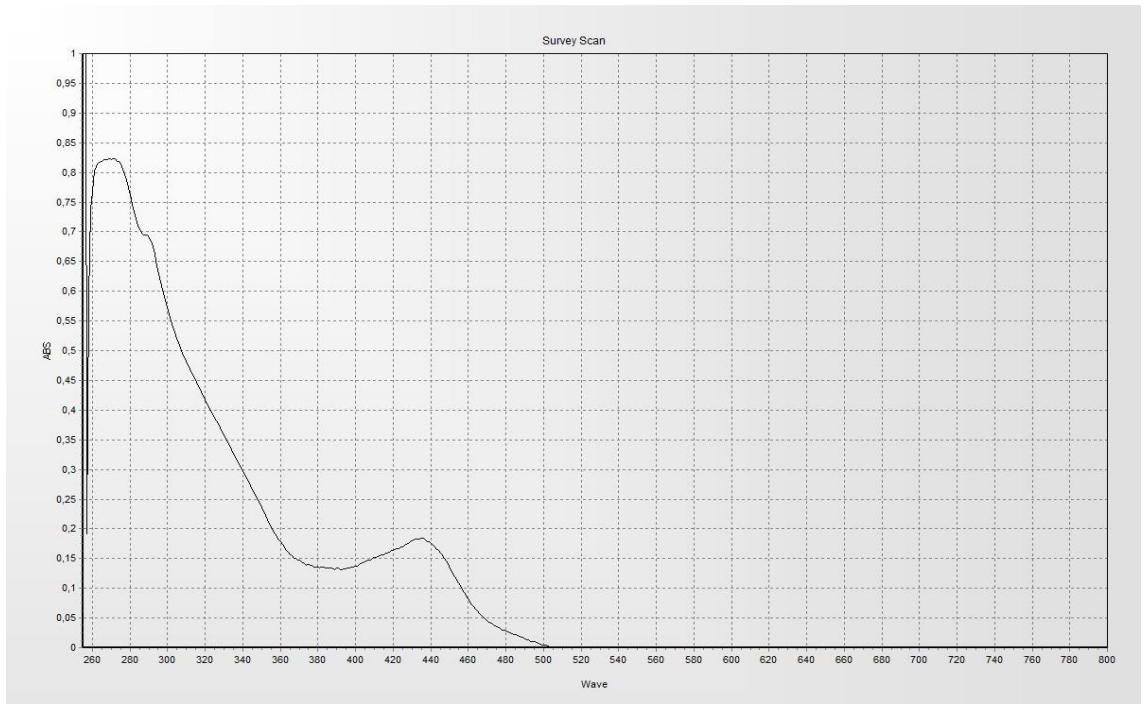
Ek 23. $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ bileşığının UV-Vis spektrumu



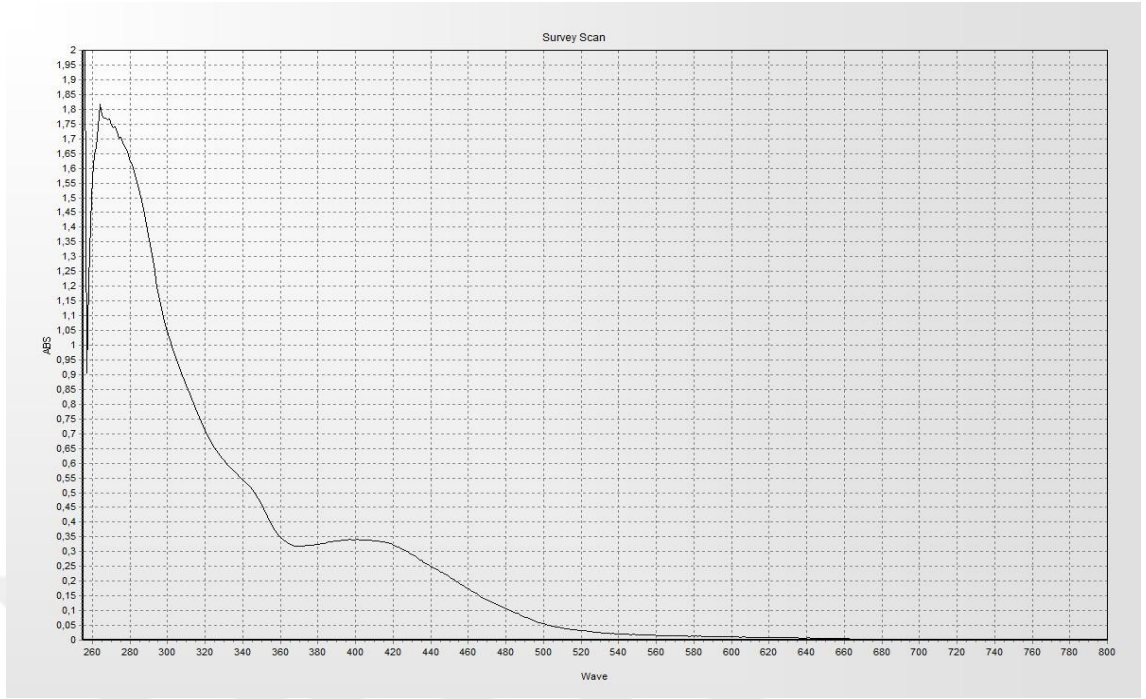
Ek 24. H_2L^3 bileşığının UV-Vis spektrumu



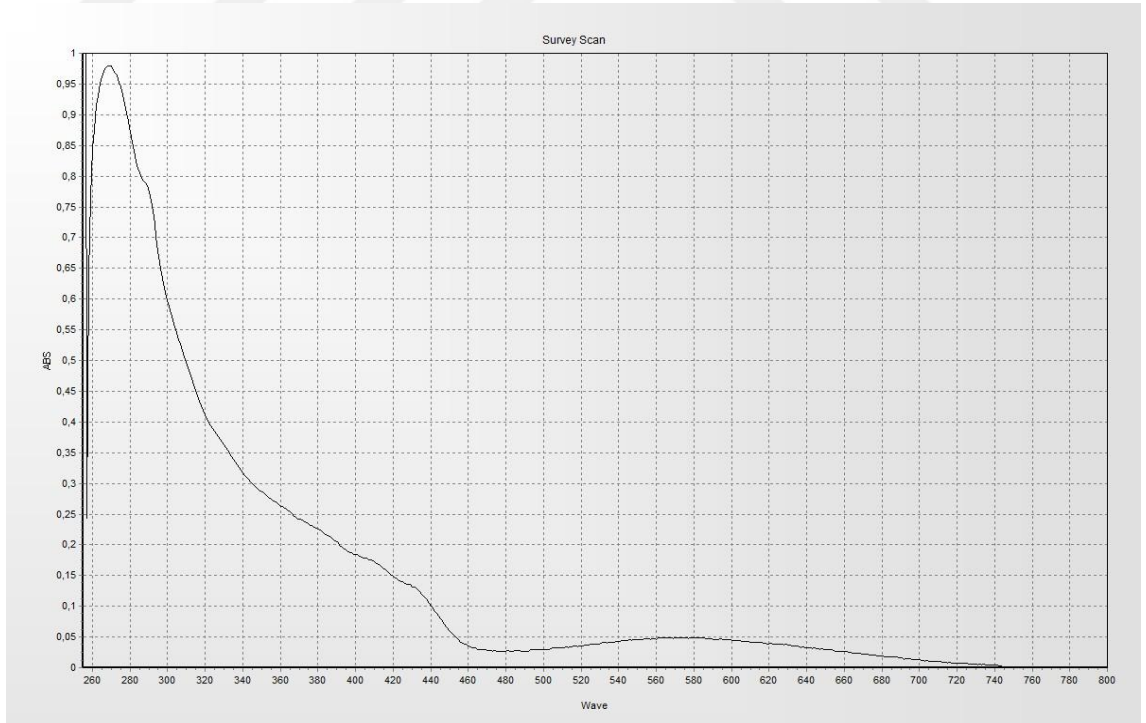
Ek 25. $[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşığının UV-Vis spektrumu



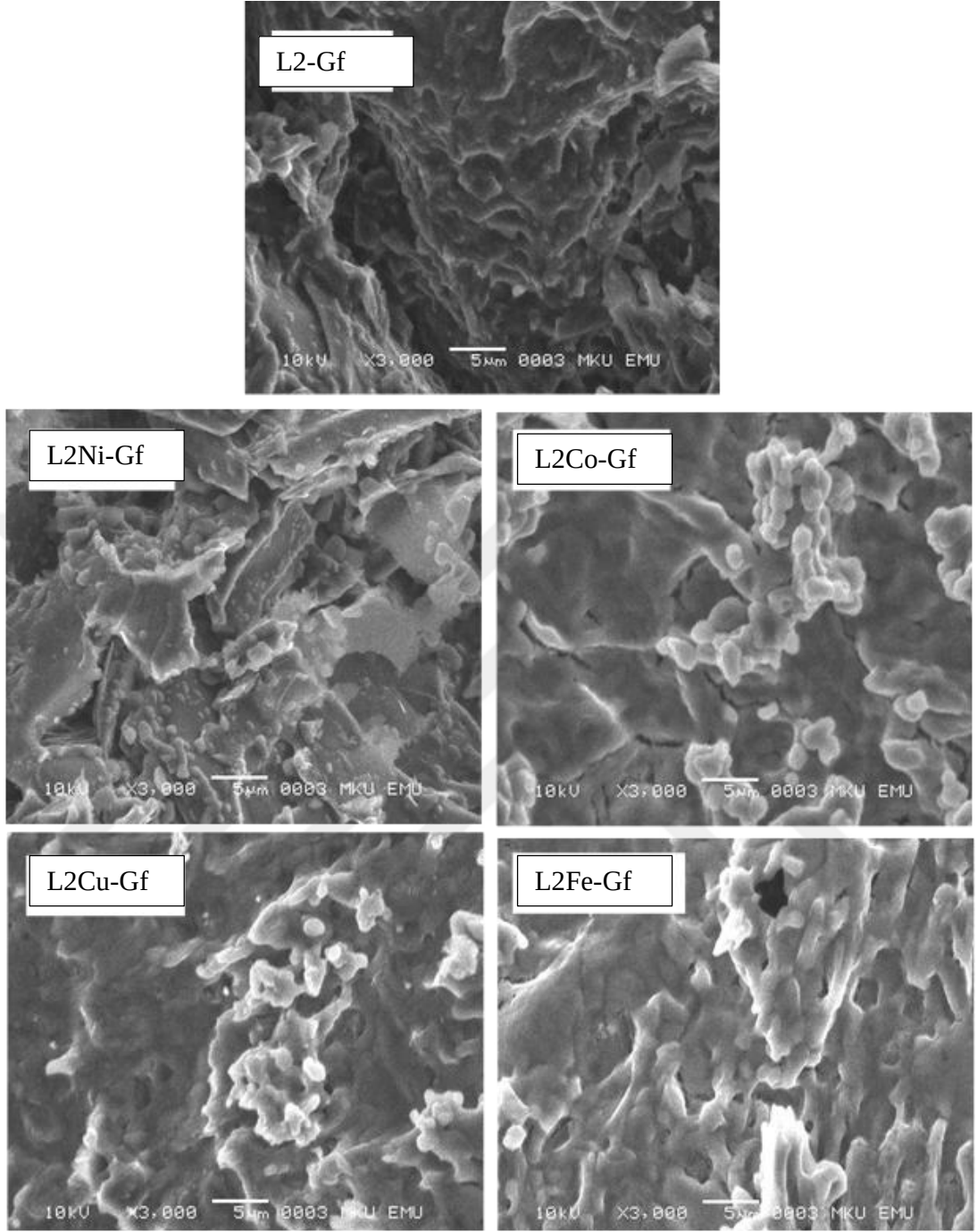
Ek 26. $[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşığının UV-Vis spektrumu



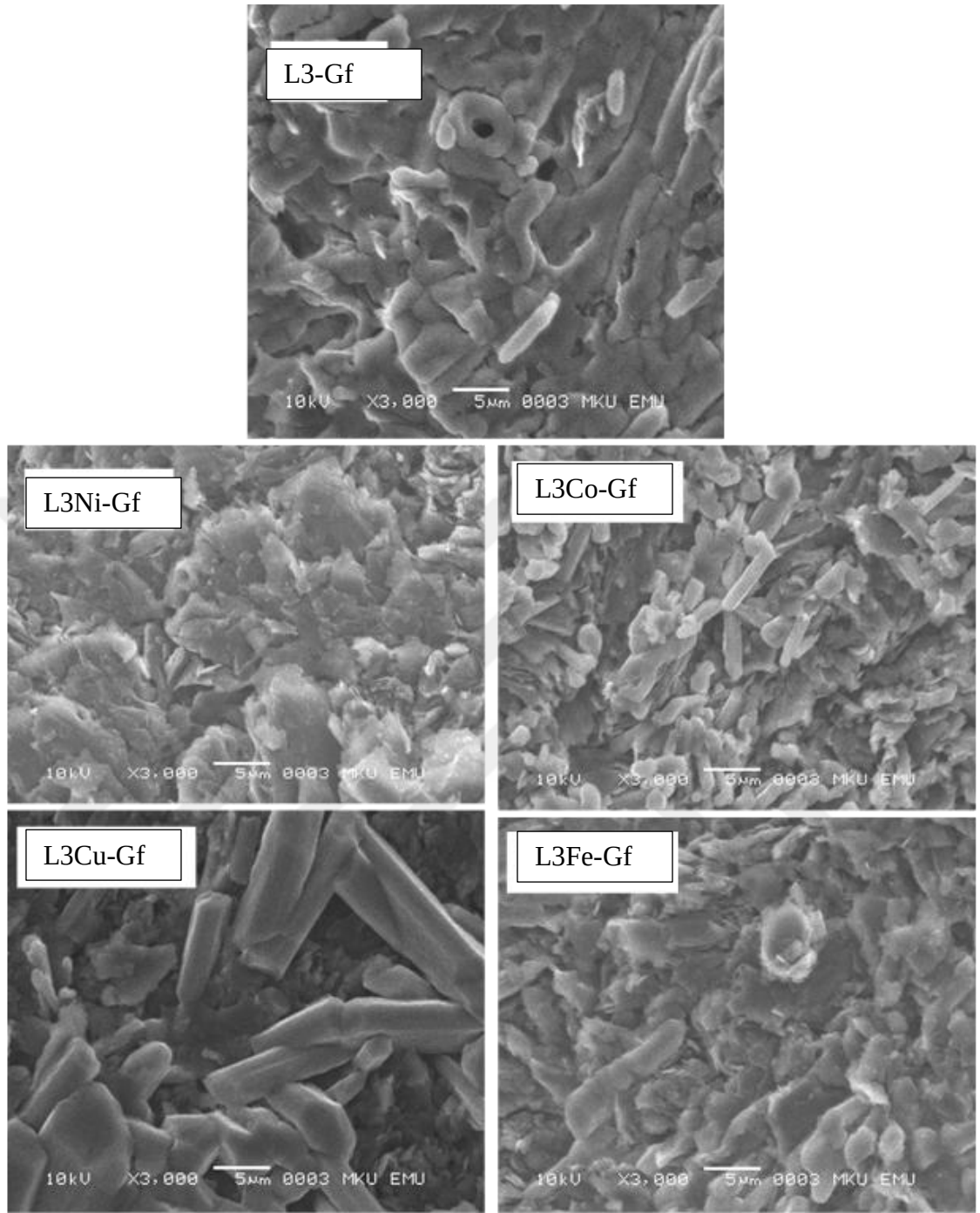
Ek 27. $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ bileşığının UV-Vis spektrumu



Ek 28. $[\text{FeL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}$ bileşığının UV-Vis spektrumu



Ek 29. L2 ve metal komplekslerine ait SEM görüntüleri



Ek 30. L3 ve metal komplekslerine ait SEM görüntüleri