



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

**BAZI SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İLE MODİFİYE
EDİLMİŞ GRAFİT YÜZEYLERİNİN ELEKTROANALİTİK
UYGULAMALARDA KULLANIMI**

TUBA BULUT

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**



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

**BAZI SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
GRAFİT YÜZEYLERİNİN ELEKTROANALİTİK UYGULAMALARDA
KULLANIMI**

TUBA BULUT

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ARALIK-2016**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ ile MODİFİYE EDİLMİŞ
GRAFİT YÜZEYLERİNİN ELEKTROANALİTİK UYGULAMALARDA
KULLANIMI**

Tuba BULUTİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd.Doç.Dr. Didem ÇAKMAK danışmanlığında hazırlanan bu tez **08/12/2016** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Cahit DEMETGÜL
Üye


Yrd.Doç.Dr. Didem ÇAKMAK
Başkan


Doç.Dr. Mustafa KELEŞ
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 15101

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

08.12.2016

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.



Tuba BULUT

ÖZET

BAZI SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ ile MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFİT YÜZEYLERİNİN ELEKTROANALİTİK UYGULAMALARDA KULLANIMI

Bu çalışmada, Grafit elektrot yüzeyleri, Salofen türevi Schiff bazı Cu(II), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri ile elektrokimyasal yöntemle modifiye edilmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitini içeren asetonitril ortamında 0.0-2.0 V potansiyel aralığında elektrokimyasal yükseltgenme ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyler Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/SEM-EDX) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları modifikasyonu desteklemiştir. Modifiye yüzeylerin, katekolün (CC) elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiş, Cu(II) ve Fe(III) metal kompleksleri ile modifiye edilmiş yüzeylerin katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu modifiye elektrotlar CC, Resorsinol (RS) ve Hidrokinon (HQ) elektrokimyasal girişimini gidermeye yönelik çalışmalarda, Kare Dalga Voltametrisi (SWV) metodu ile, kullanılmış, doğrusal çalışma aralıkları ve LOD değerleri belirlenmiştir.

2016, 48 sayfa

Anahtar Kelimeler : Schiff bazı metal kompleksi, yüzey modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, katekol analizi.

ABSTRACT

USING of GRAPHITE SURFACES MODIFIED by SOME SCHIFF BASE METAL COMPLEXES at THE ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS

In this study, graphite electrode surfaces were modified with Cu(II), Fe(III), Ni(II) and Co(II) metal complexes of salophen derivative Schiff base by electrochemical method. Surface modification process was carried out by electrochemical oxidation at 0.0-2.0 V potential range in 0.1 M LiClO₄ containing acetonitrile medium. Prepared modified surfaces were characterized by CV, EIS, FT-IR, UV-Vis and SEM/SEM/EDX techniques. Modification of surfaces was confirmed by results of characterization studies. Catalytic activity of modified surfaces was investigated toward the electrochemical oxidation of Catechol (CC). Catalytic activities of surfaces modified with Cu(II) and Fe(III) metal complexes were determined. Furthermore, these modified surfaces were used for eliminating the interferences at the simultaneous determinations of CC, Resorcinol (RS) and Hydroquinone (HQ) by SWV, linear working ranges and values of LOD were determined.

2016, 48 pages

Keywords : Schiff base metal complex, surface modification, surface characterization, analysis of catechol.

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 Yrd. Doç. Dr. Didem ÇAKMAK' a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen, deneyimleri ve tavsiyeleriyle yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL 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,

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm yüksek lisans arkadaşlarıma,

Bütün hayatım boyunca beni her zaman ve her koşulda güvenle ve sabırla destekleyip benimle olan ve sonsuz sevgileriyle bugüne gelmemi sağlayan babam İbrahim BULUT, annem Nazlı BULUT, ablam Nebahat BULUT' a ve kardeşlerime,

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
3.1. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi	11
3.2. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Elektropolimerizasyon Çalışmaları.....	14
3.3. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	15
3.4. Modifiye Elektrotların Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyonu	15
3.5. Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamalarda Kullanım Çalışmaları.....	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	17
4.1. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması	17
4.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi.....	18
4.2.1. Elektrokimyasal Yüzey Davranışı ve Kararlılıkların İncelenmesi.....	18
4.2.2. Redoks Problar ve CV Tekniği Kullanılarak Karakterizasyon	22
4.2.3. EIS Tekniği ile Karakterizasyon	25
4.2.4. SEM/SEM-EDX ile Karakterizasyon	26
4.2.5. UV-Vis ile Karakterizasyon	31
4.2.6. FT-IR ile Karakterizasyon.....	33
4.2.7. Elektroanalitik Çalışmalar.....	34
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Katekol elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması.....	3
Şekil 2.1.	CoL ₂ bileşiğinin asetonitril ortamında çoklu dönüşümlü voltamogramı(a) ve elektroaktif filmin davranışı(b)	4
Şekil 2.2.	Fe(III)salenCl kompleksinin yapısı	5
Şekil 2.3.	Camsı karbon elektrot yüzeyinde Ni(II) salofen elektropolimerizasyonuna voltamogram.....	5
Şekil 2.4.	Elektropolimerizasyon voltamogramı ve önerilen olası polimerizasyon mekanizmaları.....	6
Şekil 2.5.	Platin elektrot yüzeyinde salen türevi metal kompleksinin gösterimi	6
Şekil 2.6.	Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Pt elektrot yüzeyinde olası elektropolimerizasyon mekanizması.....	7
Şekil 2.7.	Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Pt elektrot yüzeyinde olası elektropolimerizasyon mekanizması ve modifiye elektrot görüntüleri	7
Şekil 2.8.	Pt elektrot yüzeyinde Ni(II)salen elektropolimerizasyonu ve modifiye elektrodun H ₂ O ₂ üzerinde katalitik aktivite çalışmalarına ilişkin voltamogramlar	9
Şekil 2.9.	BMSPSCu-CPE elektrotun H ₂ O ₂ üzerindeki elektrokatalitik etkisi.....	10
Şekil 3.1.	N, N'-bis (4-hidroksisalisilidene) o- fenilendiamin (H ₂ L)'nin yapısı.....	11
Şekil 3.2.	Schiff bazı Cu(II) kompleksinin [CuL] yapısı	12
Şekil 3.3.	Schiff bazı Ni(II) kompleksinin [NiL] yapısı	12
Şekil 3.4.	Schiff bazı Co(II) kompleksinin [CoL] yapısı.....	13
Şekil 3.5.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin [FeLCl] yapısı	13
Şekil 3.6.	Elektrokimyasal analiz cihazı ve çalışmada kullanılan hücre sisteminin gösterimi.	14
Şekil 3.7.	Grafit çalışma elektrodunun görseli.....	14
Şekil 4.1.	H ₂ L, CuL, FeL, CoL ve NiL bileşiklerine ait 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı	18
Şekil 4.2.	GFE, H ₂ L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v:50 mV/s).....	19
Şekil 4.3.	GFE, H ₂ L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0,1 M LiClO ₄ /MeCN destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v:50 mV/s).....	20
Şekil 4.4.	H ₂ L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınan çok çevrimli voltamogramlar (n:5 ; v:50 mV/s).	22
Şekil 4.5.	GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10 ⁻³ M ferrosenin 0.1 M LiClO ₄ 'ın asetonitrildeki çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.	23

Şekil 4.6.	GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M ferrisiyanürün 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	24
Şekil 4.7.	Yalın GFE ile CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi.	25
Şekil 4.8.	GFE ve $\text{H}_2\text{L-GFE}$ ' ye ait SEM görüntüleri.	26
Şekil 4.9.	CuL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.	27
Şekil 4.10.	CoL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.	27
Şekil 4.11.	FeL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.12.	NiL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.13.	CuL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği.	29
Şekil 4.14.	CoL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği.	30
Şekil 4.15.	FeL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği.	30
Şekil 4.16.	NiL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği.	31
Şekil 4.17.	Yalın GFE ve modifiye yüzeylere ait UV-Vis spektrumları.	32
Şekil 4.18.	NiL, GFE, $\text{H}_2\text{L-GFE}$ ve NiL-GFE yüzeylere ait FT-IR spektrumları.	34
Şekil 4.19.	GFE ve modifiye elektrotlarda katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi.	35
Şekil 4.20.	GFE ve modifiye elektrotlarda katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait Kare Dalga Voltamogramlarının karşılaştırmalı gösterimi.	35
Şekil 4.21.	CuL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC eklemeleri ile elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	36
Şekil 4.22.	FeL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC eklemeleri ile elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	37
Şekil 4.23.	GFE ve modifiye çalışma elektrotlarında CC, RS ve HQ üçlüsünü içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında alınan SWV'ların karşılaştırmalı gösterimi.	37
Şekil 4.24.	FeL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC ve RS'ün aynı anda standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	38
Şekil 4.25.	FeL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M CC varlığında RS'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	39

Şekil 4.26.	FeL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M RS varlığında CC'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.....	40
Şekil 4.27.	CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC ve RS'ün aynı anda standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	41
Şekil 4.28.	CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M CC varlığında RS'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	41
Şekil 4.29.	CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M CC varlığında RS'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.	42



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. SEM-EDX analizi ile elde edilen modifiye yüzey element dağılım verileri.....	31
Çizelge 4.2. Modifiye elektrotlar ile pH=7 PBS sentetik numune ortamında CC tayini	43
Çizelge 4.3. Bazı Katekol biyosensörlerinin analiz performanslarının yapılan çalışma ile karşılaştırılması.....	43



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
LiClO₄	: Lityum Perklorat
MeCN	: Asetonitril
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
EIS	: Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi
H₂L	: N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin
CuL	: N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin Cu(II) kompleksi
NiL	: N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin Ni(II) kompleksi
FeL	: N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin Fe(III) kompleksi
CoL	: N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin Co(II) kompleksi
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
CC	: Katekol
HQ	: Hidrokinon
RC	: Rezorsinol
LOD	: Gözlenebilme sınırı

1. GİRİŞ

Elektrokimyasal metotlar ekstraksiyon ya da zenginleştirme gibi ön işlemler gerektirmeden, düşük maliyetli ve hızlı analiz olanağı sunduğundan, diğer analiz yöntemlerine göre avantaj sağlamaktadır (Yılmaz ve ark., 2016). Sadece eser miktardaki maddelerin duyarlı ve seçici tayinlerine olanak sağlamakla kalmayıp, birçok bileşiğin elektrokimyasal özellikleri ile temel moleküler özellikleri arasında ilişkileri belirlemekte de yardımcı olmaktadır. Voltametri, elektrokimyanın elektroanalitik çalışmalarda kullanılan, deneysel çalışmanın çoğunlukla üç elektrotlu hücre sistemlerinde gerçekleştirildiği bir koludur. Bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot içeren bu sistemlerde, bir elektroda uygulanan potansiyele karşı elektrokimyasal hücreden geçen akım izlenir. Elde edilen akım değerleri ağırlıklı olarak analitteki elektroaktif tür ya da türlerle ilişkilidir. Yaygın olarak kullanılan çalışma elektrot materyalleri altın, civa, platin ve karbon esaslı materyaller olarak dikkat çekmektedir. Analitik kimyacılar, voltametrik teknikleri, rutin olarak çözünen çeşitli organik ve inorganik maddelerin kantitatif analizlerinde kullanmaktadır.

Çok eski yıllardan beri katı elektrotlarla yapılan çalışmalarda elektrot yüzeylerinin çözeltideki türlerin adsorpsiyonuna maruz kalması, elektrosentez sırasında elektrodun kaplanması elektrot yüzeyinin temizlenmesi gibi bir ön işlem zorunluluğu doğurduğundan istenmeyen bir durum olarak görülmüştür. Fakat zamanla kirlenen elektrot yüzeylerinin adsorbe olan türlerin özelliklerini taşıdığı fark edilmesi ile modifikasyon fikri doğmuş, bu şekilde elektrokimyasal çalışmaları sınırlandıran faktörlerden biri olan çalışma elektrotlarının çeşitliliğinin arttırılabilmesi mümkün olmuştur. Bu şekilde klasik olarak kullanılan ticari elektrot materyallerinin yüzeyi kullanılması hedeflenen çalışma alanı doğrultusunda modifiye edilerek yeni çalışma elektrotlarının geliştirilmesi mümkün olmuş, elektroanalitik kimya alanında yeni modifiye elektrotların geliştirilmesi, hazırlanan yüzeylerin karakterize edilmesi ve bu yeni çalışma elektrotlarının hayati öneme sahip analit analizlerinde mevcut derişim sıkıntılarının giderilmesi, tayin sınırlarının yükseltilmesi, zenginleştirme çalışmalarının yapılması gibi uygulamaları popüler çalışma konuları arasına girmiştir. Yüzey modifikasyon işlemi adsorpsiyon yoluyla ya da elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Modifiye yüzeylerin, kullanım süresince yüzey özelliklerinin

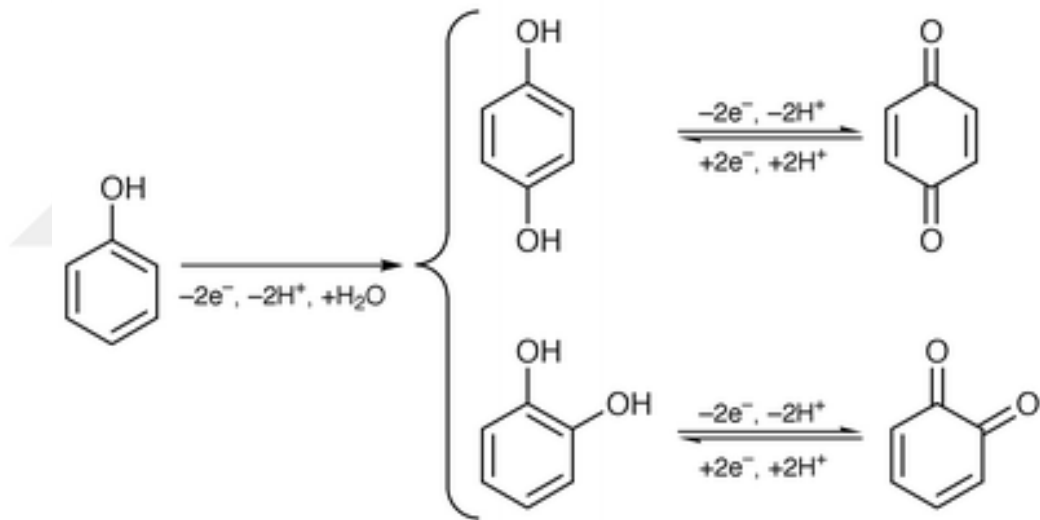
değişmemesi gerektiğinden mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, iletken olması, katalitik aktivite göstermesi ve seçici olması istenir. Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik kökenli olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılmaktadır.

Schiff bazları ilk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen, azometin grubu içeren ve ligand olarak kullanılan bileşiklerdir. Schiff bazları ve metal kompleksleri, antibakteriyel, antiviral, antikanser ve antifungusit özelliklere sahip olmalarının yanı sıra kimyasal analizlerde, katalitik sistemlerde, pestisit yapılarında, oksijen iletimi ve sensör sistemlerinde kullanılabilmeleri gibi, farklı alanlarda çok çeşitli uygulamalara sahip olduklarından son yıllarda hala dikkat çekici şekilde üzerinde çalışılan bir araştırma alanı olarak popülaritesini korumaktadır (Kumar ve ark., 2016). Yüzey modifikasyon çalışmalarında da sahip oldukları fonksiyonel grupların çeşitlendirilebilmesine olanak sağladıklarından, kararlı ve kolay sentezlenebilen yapılarından dolayı Schiff bazları ve özellikle de metal kompleksleri modifiye edici materyaller olarak dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal yollarla elektropolimerizasyon işlemine tabii tutularak hazırlanan Schiff bazı metal kompleksleri ile modifiye edilmiş çalışma elektrot materyallerinin farklı analit türleri üzerinde elektrokatalitik aktivitelerini gösteren ve yeni analiz yöntemleri geliştirilmesine olanak sağlayan uygulamaları son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir (Friebe ve ark., 2012).

Bir dihidroksibenzen türevi olan Katekol (CC), Hidrokinon (HQ) ve Rezorsinol (RS) kozmetik boya pestisit üretimi ve farmakoloji gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olduğundan endüstriyel atıklarda yaygın olarak karşılaşılan kimyasal maddelerdendir. Yüksek toksik özellikleri sebebiyle ekolojik çevre açısından hayati öneme sahip çevre kirleticileri arasında görülmektedirler. Benzer yapı ve özelliklere sahiptirler. Çoğunlukla birarada bulunduklarından hızlı, doğru ve basit bir analitik yöntemle tayinlerinin gerçekleştirilmesi arzulanmakta, spektrofotometri, kromatografi, kütle spektrometresi, spektroskopi ve floresans ve elektrokimyasal yöntemler bu amaçla kullanılabilmektedir (Zhou ve ark., 2015). Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler basit uygulama, hızlı sonuç alma, düşük maliyet gibi avantajlarının yanı sıra taşınabilir sistemler olmalarından dolayı ön plana çıkmaktadır. Fakat yapısal

benzerliklerinden dolayı CC, HQ ve RS izomerlerinin elektrokimyasal yükseltgenme pikleri klasik olarak kullanılan çalışma elektrot materyallerinde örtüşmekte ve dolayısıyla da seçici tayinleri zor olmaktadır. Uygun modifikasyon materyalleri ile yeni çalışma elektrot yüzeyleri hazırlanarak türlerin elektrokimyasal yöntemlerle hızlı, seçici ve duyarlı tayinleri mümkün olabilmektedir (Wei ve ark., 2014).

Bu çalışmada, Salofen türevi Schiff bazı Cu(II), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri ile grafit çalışma elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal yöntemle modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan modifiye yüzeylerin karakterizasyonu elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışma kapsamında elde edilen modifiye elektrotların katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmiş, duyarlı ve seçici tayini için elektroanalitik yöntem geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

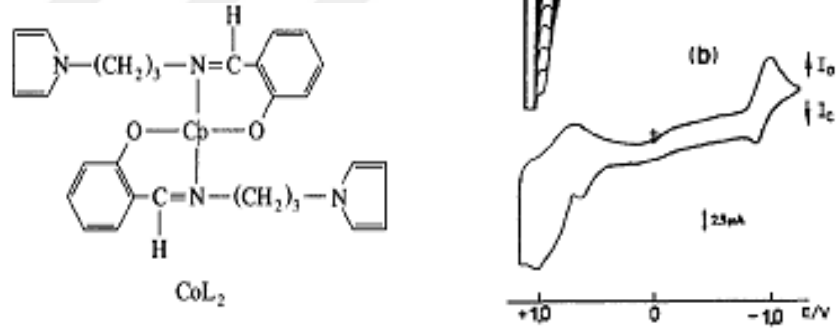


Şekil 1.1. Katekol elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Abdel Azzem ve ark. (1995), yaptıkları çalışmada Cu(II)salen kompleksinin elektropolimerizasyonunu camı karbon elektrot üzerinde (-1.0)-1.7 V potansiyel aralığında 25 döngü ile gerçekleştirmişler, hazırlanan modifiye elektrodun imino bileşiklerinin indirgenmesi üzerinde elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Losada ve ark. (1995), pirol türevli Schiff bazı Co(II) kompleksini elektrokimyasal olarak Au elektrot yüzeyinde elektropolimerize etmişler ve modifiye elektrodun O₂ ve CO₂ in indirgenmesi üzerinde elektrokatalitik etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.1.).

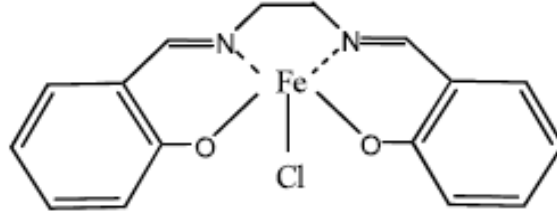


Şekil 2.1. CoL₂ bileşiğinin asetonitril ortamında çoklu dönüşümlü voltamogramı(a) ve elektroaktif filmin davranışı(b)

Aynı Schiff bazının Ni(II) kompleksi ile 1998 yılında yaptıkları çalışmada kompleksi, metal ve camı karbon elektrot yüzeylerinde elektropolimerize etmiş, elde ettikleri modifiye elektrodun alkil halojenürler ve CO₂ indirgenmesi üzerinde elektrokatalitik etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Miomandre ve ark. (2001), Fe(III)salenCl kompleksini sentezleyip platin elektrot üzerine elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan elektrodun H₂O₂ ve

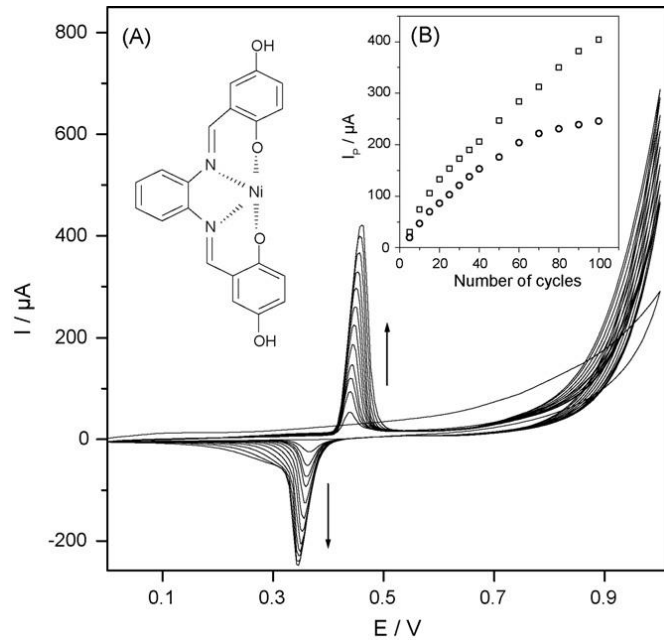
oksijenin indirgenme tepkimesinde elektrokatalizör olarak kullanıldığını bildirmişlerdir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Fe(III)salenCl kompleksinin yapısı

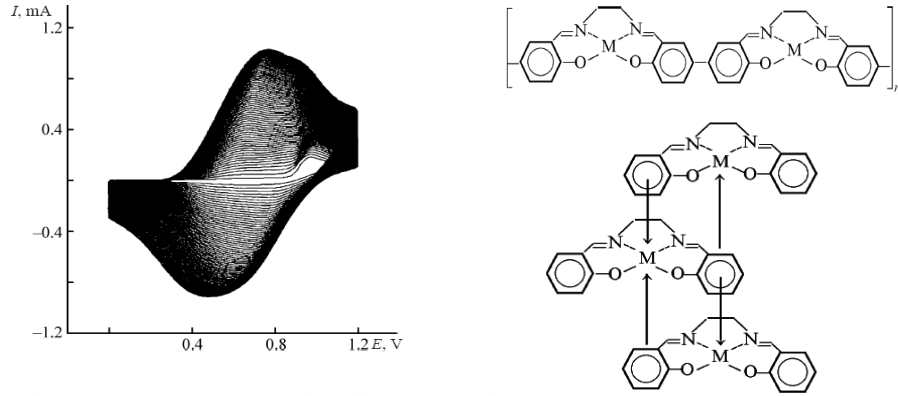
Shahrokhian ve ark. (2004), hazırladıkları Co(II)salofen türevli modifiye karbon pasta elektrotların biyolojik örneklerde kritik rol oynayan N-asetil sistein üzerindeki elektrokatalitik etkisini incelemiş, kantitatif tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Revenge-Parra ve ark. (2008), Ni(II) salofen kompleksini camı karbon elektrot üzerine polimerize etmişlerdir (Şekil 2.3.). Hazırladıkları modifiye elektrodu metanol ve kısa zincirli alifatik alkollerin oksidasyonu tepkimelerinde elektrokatalizör olarak kullanmışlardır.



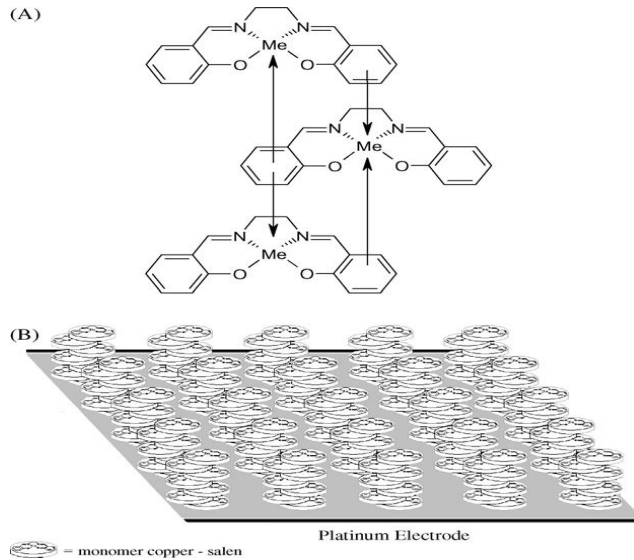
Şekil 2.3. Camı karbon elektrot yüzeyinde Ni(II) salofen elektropolimerizasyonuna voltamogram

Borisova ve ark. (2009), yaptıkları çalışma ile Cu(II)salen kompleksinin elektrot üzerine iletken ve fotoaktif polimerini sentezlemişlerdir. Ayrıca polimerizasyon tepkimesi için bir mekanizma önermişlerdir (Şekil 2.4.) .



Şekil 2.4. Elektropolimerizasyon voltamogramı ve önerilen olası polimerizasyon mekanizmaları

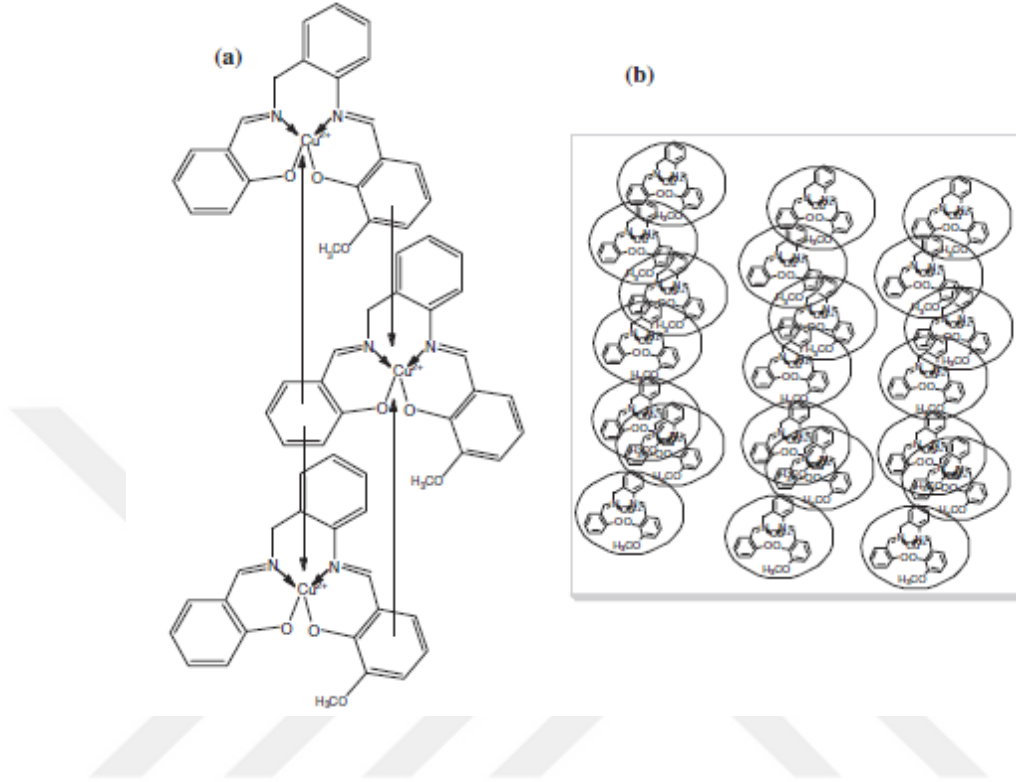
Dadamos ve Teixeira (2009), yaptıkları çalışmada Cu(II)-salen kompleksini platin elektrot üzerine elektropolimerize etmişlerdir (Şekil 2.5.). Hazırladıkları modifiye elektrodu sülfid tayininde sensör olarak kullanmışlardır. Benzer bir çalışmada Ni(II) salen kompleksini platin elektrot yüzeyinde elektropolimerize etmişler, 2009 yılında dipiron tayininde kullanılabileceğini, 2012 yılında ise çözünmüş oksijen tayininde modifiye elektrodun kantitatif amaçla kullanımını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.5. Platin elektrot yüzeyinde salen türevi metal kompleksinin gösterimi

Demetgül ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada 2-aminobenzilamin temelli asimetrik Schiff bazı ligandını ve Cu(II) kompleksini sentezleyip karakterize etmişlerdir

(Şekil 2.6.). Elde ettikleri Cu(II) kompleksini asetonitril ortamında platin elektrot üzerine elektropolimerize etmiş ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir.



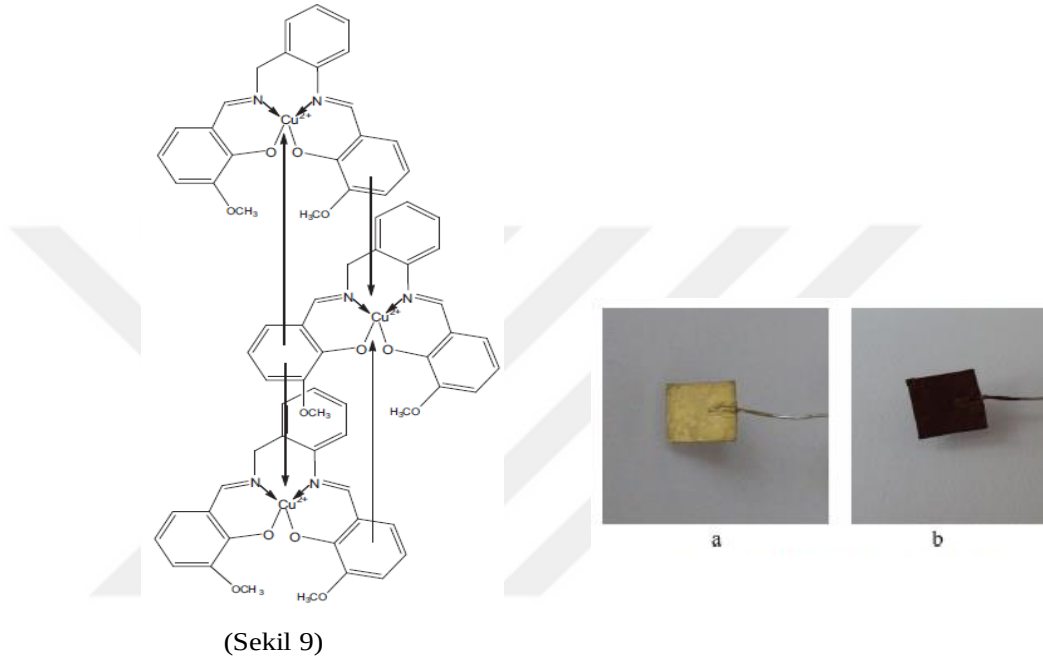
Şekil 2.6. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Pt elektrot yüzeyinde olası elektropolimerizasyon mekanizması

Deletioğlu ve ark. (2010), camı karbon elektrodu Indol-3-karboksaldehide ile modifiye ettiklerini ve hazırladıkları elektrodun dopamin ve ürik asidin askorbik asit varlığında seçimli olarak tayininde kullandıklarını rapor etmişlerdir.

Chen ve ark. (2010), Co(II) porfirin kompleksi içeren modifiye elektrot hazırladıklarını ve bu elektrodu, glikozun sensör çalışmalarında elektrokimyasal oksijen indirgenme tepkimesi temelinde kullandıklarını bildirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda hazırladıkları Co(II) kompleks içerikli elektrodun ürik asit ve askorbik asit gibi bileşenlere karşı da seçici olduğunu tespit etmişlerdir.

Fernandes ve ark. (2010), sentezledikleri çift çekirdekli Cu(II) kompleksi kullanarak yeni bir modifiye elektrod hazırladıklarını bildirmişlerdir. Çalışmada hazırlanan elektrodu ürik asit ve askorbik asit varlığında ve girişim etkisini elimine ederek dopamin tayininde test etmişlerdir. Fosfat tamponu (pH=8) ortamında iyi sonuçlar (10^{-6} ile 10^{-7} M tayin derişimi) elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Deletioğlu ve ark. (2011), o-vanilin ile 2-aminobenzilaminden elde edilen Schiff bazı ligandının Cu(II) kompleksini platin elektrot üzerine elektropolimerize etmişlerdir (Şekil 2.7.). Elektrot yüzeyinin 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.

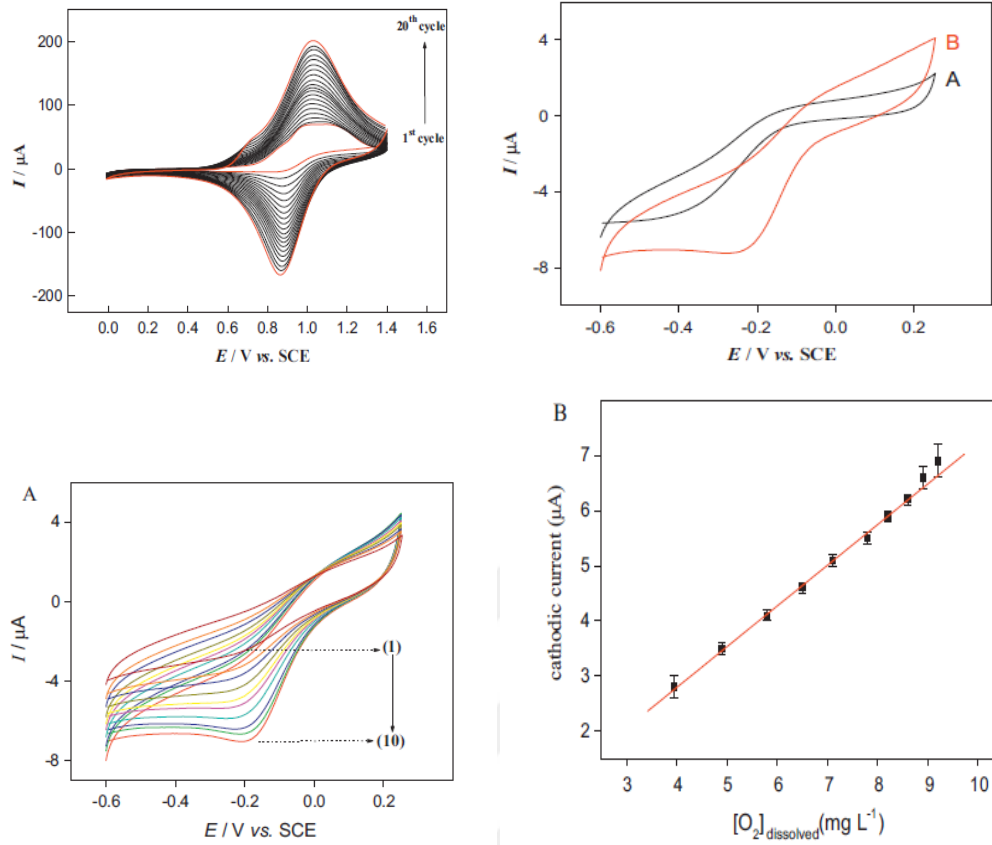


Şekil 2.7. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Pt elektrot yüzeyinde olası elektropolimerizasyon mekanizması ve modifiye elektrot görüntüleri

Amiri ve ark. (2011), Schiff bazı Co(II) kompleksi ve karbon nanotüp kompozitinden oluşan bir karbon pasta elektrot (CPE) hazırlamışlar ve bu modifiye elektrodu sumatriptan'ın elektrokatalitik tayininde kullanmışlardır.

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.

Martin ve ark. (2012), Ni(II)salen polimer film ile kaplı Pt modifiye elektrot ile çözünmüş oksijen tayini için elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir (Şekil 2.8.).

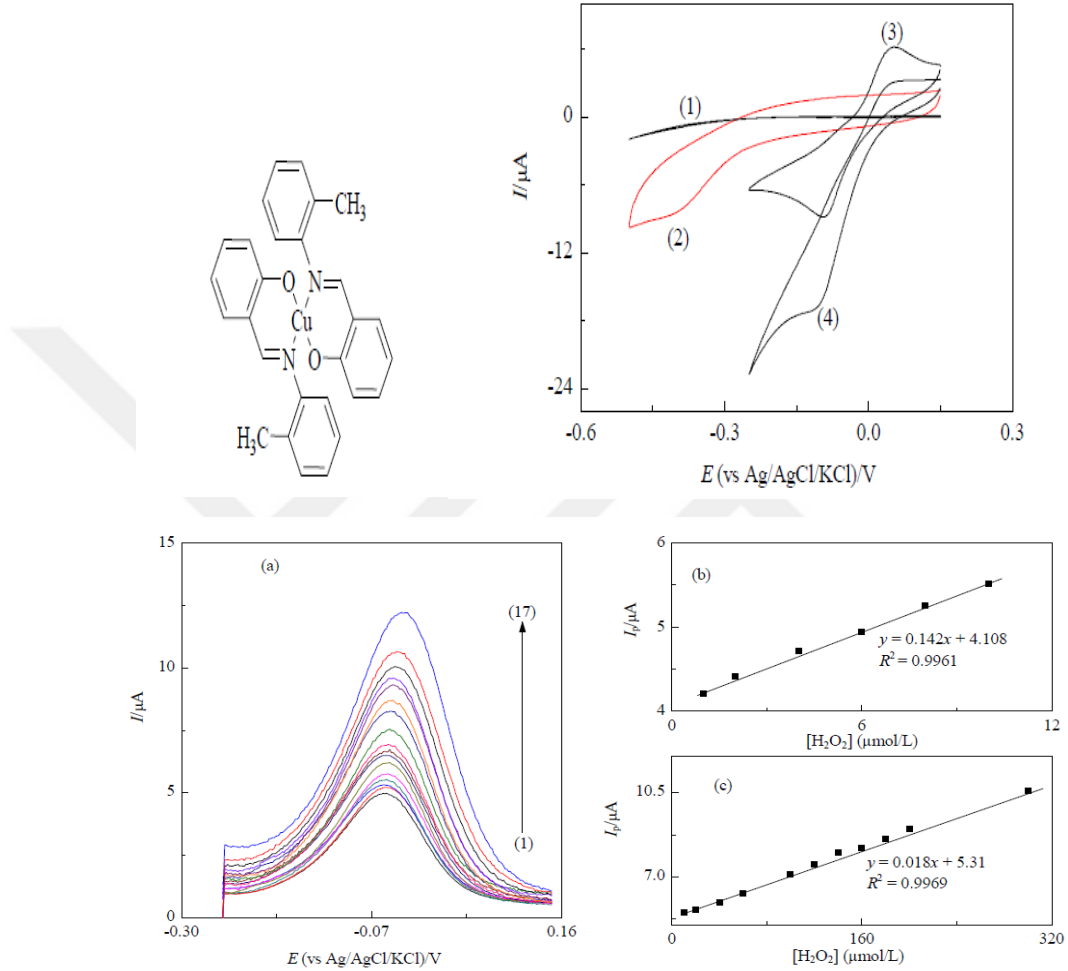


Şekil 2.8. Pt elektrot yüzeyinde Ni(II)salen elektropolimerizasyonu ve modifiye elektrodun H_2O_2 üzerinde katalitik aktivite çalışmalarına ilişkin voltamogramlar

Sanghavi ve ark. (2013), yayınladıkları çalışmalarında dimerik Cu(II) kompleksini sentezleyip X-ray ile yapısını tayin ettiklerini bildirmişlerdir. Sentezledikleri Cu(II) kompleksi içeren camı karbon pasta elektrot ile biomimetik biyosensor hazırladıklarını ve elektrodu katekolamin türevlerine (Dopamin, L-Dopa, epinefrin ve norepinefrin) karşı seçici sensor olarak test ettiklerini rapor etmişlerdir. Dönüşümlü voltametri ve tekniklerinin kullanıldığı ve tepkime mekanizması önerdikleri çalışmalarda dikkate değer sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Zhang ve ark. (2013), Ni(II)salen kompleksini Zeolit-Y 'e kapsülleme yöntemiyle immobilize ettiklerini ve grafit katkısıyla camı karbon elektrot hazırladıklarını belirtmişlerdir. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda iyi bir redoks özellik gösterdiğini tespit ettikleri elektrodu metanolun elektrokatalitik oksidasyonu tepkimelerinde test ettiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca metanol oksidasyon tepkimesine ait mekanizmanın önerildiği çalışmalar sonucunda metanolun tayin limiti için 9.92 mM gibi bir değer vermişlerdir.

Khoshro ve ark. (2014), karbon pasta elektrodu bis(N-2-metilfenilsalisilidenamino) Cu(II) ile modifiye etmişler, modifiye elektrodun H_2O_2 üzerinde elektrokatalitik aktivitesini incelemiş, kantitatif tayin yöntemi geliştirmişlerdir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. BMSPSCu-CPE elektrotun H_2O_2 üzerindeki elektrokatalitik etkisi

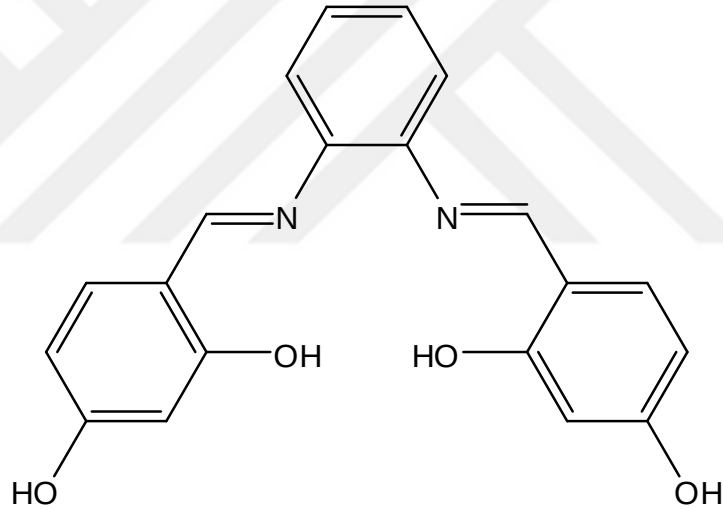
Kumar ve ark. (2015), Schiff bazı Cr(III) kompleksini mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezlemiş, GCE yüzeyine modifikasyonunu CV ile gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan modifiye elektrodun, katekol elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerine katalitik aktivitesini amperometrik yöntemle çalışmışlar, nanomolar seviyede katekol tayinine olanak sağladıklarını rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Kullanılan bütün kimyasal maddeler HPLC saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich'ten temin edilmiştir.

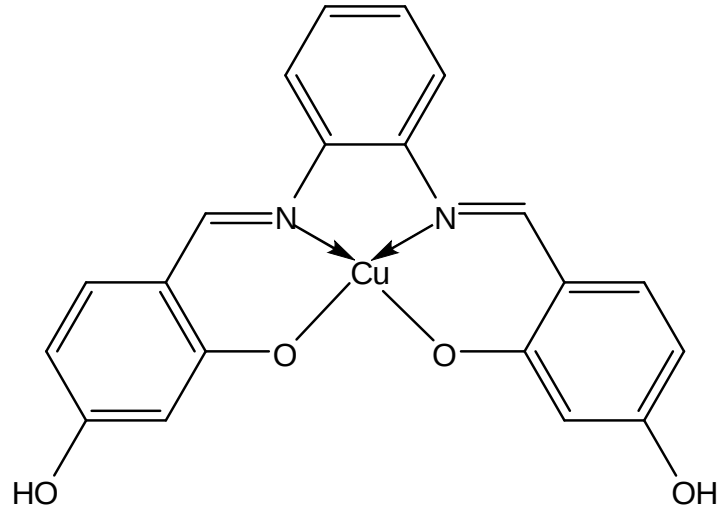
3.1. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi

4-hidroksisalisilaldehitin (17.22 g, 125 mmol) etanoldeki çözeltisinin üzerine etanolde çözülmüş o-fenilendiaminin (6.49 g, 60 mmol) damla damla eklenmesinin ardından oluşan karışım 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılıp karıştırılmıştır. Tepkime sonucunda diazometin grup içeren ve sarı renkli Schiff bazı bileşiği katı olarak çökmüştür (Şekil 3.1.). Oluşan çökelek süzölmüş ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. (Renk: Sarı, E.N: 220-222 °C; verim: %90).



Şekil 3.1. N, N'-bis (4-hidroksisalisilidene) o- fenilendiamin (H₂L)'nin yapısı

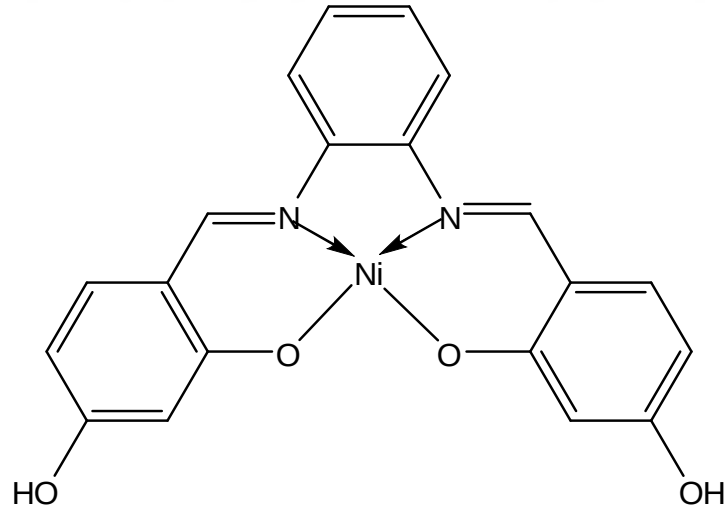
Schiff bazı Cu(II) Kompleksi [CuL] sentezlenirken, etanolde çözünen H₂L bileşiğinin 3.48 g (0.01 mol) çözeltisine etanolde çözünen 2.00 g (0.01 mol) Cu(CH₃COO)₂.H₂O çözeltisi damla damla ilave edilip geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatılarak karıştırılmıştır. Tepkime sonunda çözücünün yarısından fazlası uçurulduktan sonra soğumaya bırakılan çözeltide koyu yeşil renkte çöken madde süzölüp, birkaç defa saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen kompleks vakum etüvünde kurutulmuştur (Şekil 3.2). (Renk: koyu yeşil; E.N: >250 °C; verim %68)



Şekil 3.2. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin [CuL] yapısı

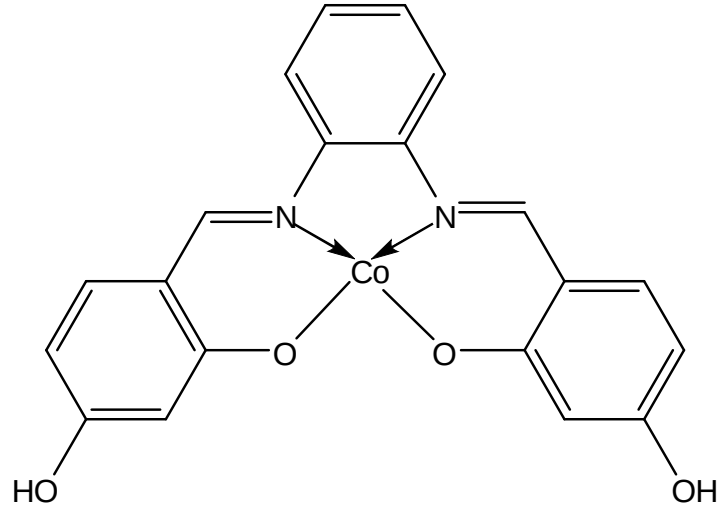
Schiff bazı Ni(II) Kompleksi [NiL] sentezlenirken, [CuL] kompleksinin sentez yöntemi ve literatürdeki yöntemler dikkate alınmış; 3.48 g (0.01 mol) H_2L bileşiği ve 2.49 g (0.01 mol) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılmıştır. Elde edilen [NiL] bileşiğinin (Şekil 3.3.) fiziksel özellikleri literatürdeki verilerle uyumludur (Niu ve ark., 2009).

(Renk: Tuğla kırmızısı; E.N:>250 °C; verim %63)



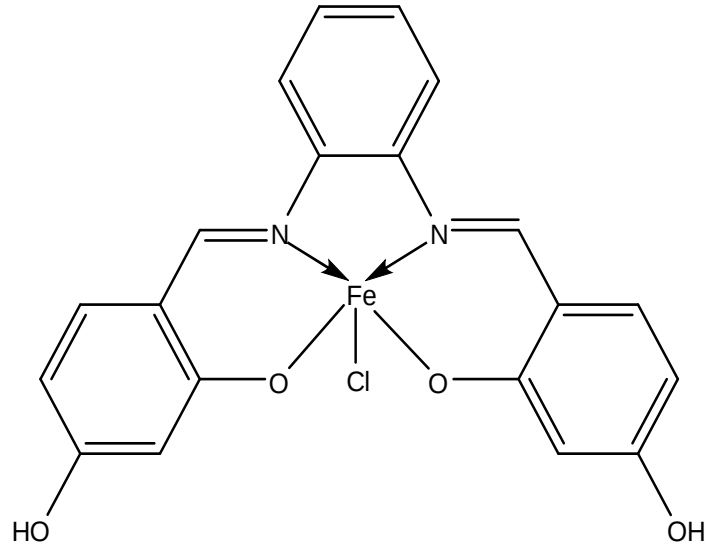
Şekil 3.3. Schiff bazı Ni(II) kompleksinin [NiL] yapısı

Schiff bazı Co(II) Kompleksi [CoL] sentezlenirken, [CuL] ve [NiL] bileşiklerinin sentez yöntemine benzer işlemler gerçekleştirilmiş, 3.48 g (0.01 mol) H_2L bileşiği ve 2.49 g (0.01 mol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılmıştır. Elde edilen [CoL] kompleksinin yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir. (Renk: Kahverengi; E.N: >250 °C; verim %60)



Şekil 3.4. Schiff bazı Co(II) kompleksinin [CoL] yapısı

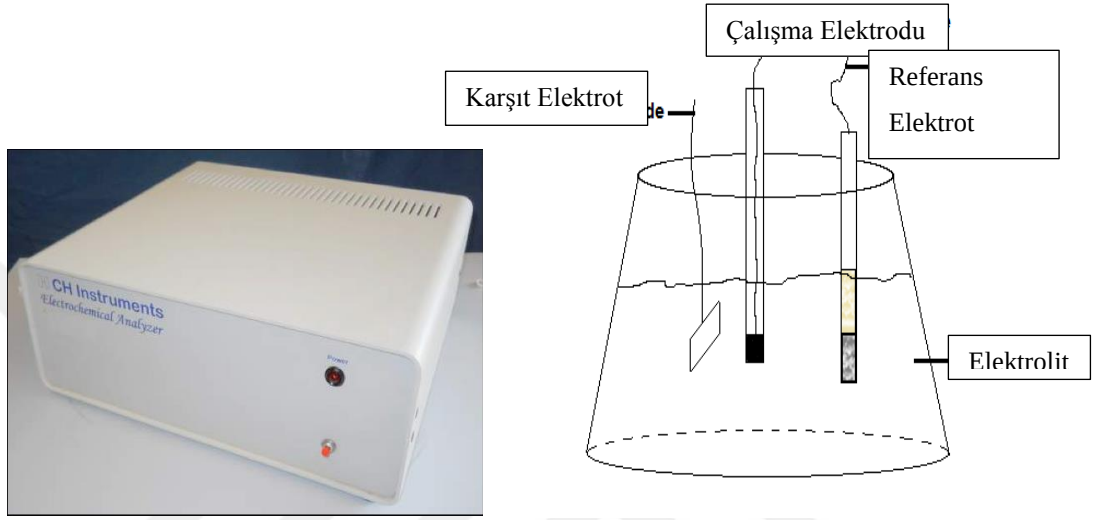
Schiff bazı Fe(III) kompleksi [FeLCl] diğer komplekslerin sentez yöntemleri ve literatürdeki bilgiler dikkate alınarak sentezlenmiş (Ansari ve ark., 2011), 3.48 g (0.01 mol) H_2L bileşiği ve 1.62 g (0.01 mol) $FeCl_3$ kullanılmıştır. Elde edilen [FeLCl] bileşiğine (Şekil 3.5.) ait bazı özellikler aşağıda verilmiştir. (Renk: siyah; E.N:>250 °C; verim %70).



Şekil 3.5. Schiff bazı Fe(III) kompleksinin [FeLCl] yapısı

3.2. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Elektropolimerizasyon Çalışmaları

Schiff bazı ve metal komplekslerinin elektropolimerizasyon çalışmaları CHI 604 E model elektrokimyasal analiz cihazı ile üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak Grafit kalem elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt levha elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Elektrokimyasal analiz cihazı ve çalışmada kullanılan hücre sisteminin gösterimi

Çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit kalem elektrodun dış yüzeyi, elektrokimyasal çalışmalarda yüzey alanının kontrol altında tutulabilmesi amacıyla polyester ile kaplanmış, çalışma elektrotlarının temizleme işlemleri için Polisher marka parlatma cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Grafit çalışma elektrodunun görseli

Elektropolimerizasyon işlemi, metal kompleksi derişimi yaklaşık olarak 1.10^{-3} M olacak şekilde 0.15 M LiClO_4 destek elektroliti içeren asetonitril çözelti ortamında 0.0-2.0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 25 döngü ile dönüşümlü Voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Öncelikle modifiye elektrotların sulu (0.1 M KCl) ve organik (0.15 M $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$) ortamlardaki elektrokimyasal davranışları yükseltgenme ve indirgenme yönlerinde CV yöntemi ile incelenmiştir.

Bir sonraki aşamada 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında CV yöntemi ile ardışık taramalar yapılarak modifiye yüzeylerin potansiyel taramalarına karşı dayanıklılıkları ve kararlılıkları test edilmiştir.

Redoks prob kullanımı ile (ferrosen, ferrisiyanür) karakterizasyon işlemlerinde de CV yönteminden faydalanılmıştır. Ferrosen çözeltisi, 0.1 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde ferrosen derişimi 1.10^{-3} M olacak şekilde hazırlanmıştır. Ferrisiyanür testi ise 0.1 M KCl çözeltisinde 1.10^{-3} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren çözelti ortamında yapılmıştır.

3.4. Modifiye Elektrotların Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyonu

EIS deneylerinde 0.1 M KCl'de hazırlanan 1.10^{-3} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1.10^{-3} M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti karışımları kullanılmıştır. Çalışmalarda öncelikle açık devre potansiyeli belirlenmiş, modifiye yüzeylerden önce kıyaslama amaçlı olarak yalın GFE için impedans ölçümleri alınmıştır. EIS çalışmaları yaklaşık 25 °C oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

FT-IR ölçümleri, yalın GFE ve Schiff bazı metal kompleksleri ile modifiye edilmiş yüzeylerde yüzeylerin modifiye olduklarını ispatlamak, yüzeyde bulunması muhtemel fonksiyonel gruplar ile ilgili bilgi sahibi olmak amacıyla karşılaştırmalı olarak değerlendirmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar Perkin Elmer Spektrum Two marka cihaz kullanılarak alınmıştır.

UV-Vis spektrumları alınırken modifikasyonu gerçekleştirilmiş GFE'lar DMSO'da sonikasyona tabi tutularak yüzeylerdeki kaplamanın çözünmesi sağlanmış, modifiye yüzeylerdeki metal komplekslerinin DMSO'ya geçmesiyle renklenmiş çözeltilerde UV-Vis ölçümleri Optizen Alpha marka cihaz ile alınmıştır.

SEM-EDX görüntüleri yalın GFE ile modifiye yüzeyler arasındaki farklılıkların mikroskopik boyutta belirlenmesi ve aynı zamanda da yüzeylerde metal varlıklarının ispatlanması, yüzeylerdeki metal dağılımları ile ilgili fikir sahibi olunabilmesi amacı ile SEM JOEL JSM 5500 ve SEM cihazına adapte edilmiş enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi EDX (OXFORD INSTRUMENTS INCA x-act) marka cihaz kullanılarak yapılmıştır.

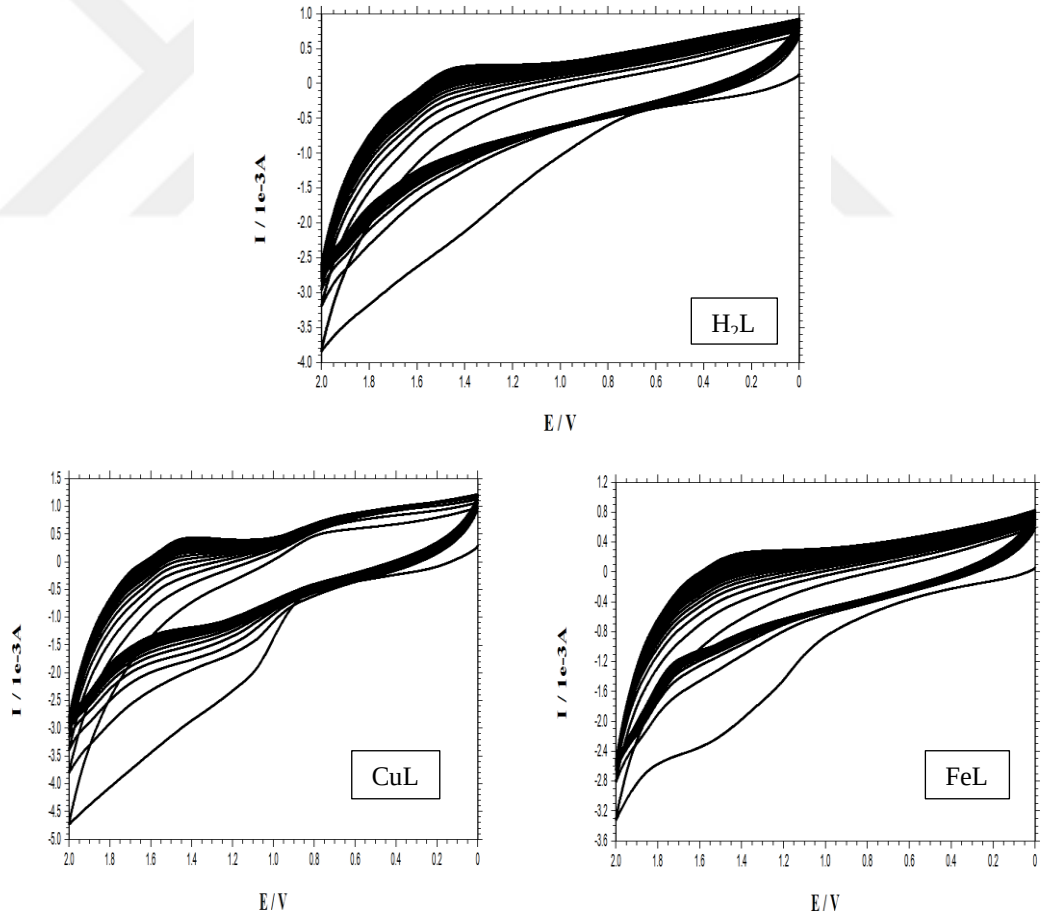
3.5. Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamalarda Kullanım Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında çalışma elektrodu olarak yalın GFE (karşılaştırma amaçlı), CuL-GFE, NiL-GFE, CoL-GFE ve FeL-GFE kullanılmış, modifiye elektrotların, elektrokatalitik etkilerinin inceleneceği hedef analit olarak Katekol seçilmiş, literatürdeki benzer çalışmalar dikkate alınarak çalışma potansiyel aralıkları belirlenmiştir. Modifiye elektrotların Katekol'un elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki elektrokatalitik aktiviteleri belirlenirken destek elektrolit ortamlarının pH etkisinin incelenmesi amacıyla farklı pH değerlerinde farklı destek elektrolit ortamlarında çalışılmıştır. Destek elektrolit ortamları olarak, pH=2-12 geniş çalışma aralığına sahip olduğundan Britton Robinsan tampon çözelti sistemi, pH=4 ve pH=7 fosfat tampon sistemi ve pH=4 asetik asit/sodyum asetat tampon çözelti sistemleri kullanılmıştır. Katalitik aktivite belirleme çalışmaları öncelikle CV metodu ile test edilmiş, katalitik aktiviteye sahip olduğu görülen modifiye elektrotların belirlenen uygun destek elektrolit ortamlarında hedef analit üzerinde tayin yöntemi geliştirilmesine yönelik çalışmaları için SWV yöntemi kullanılmıştır. Standart ekleme çalışmaları 0.001 M, 0.01 M ve 0.1 M CC, HQ ve RS çözeltilerinden μL eklemeler yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

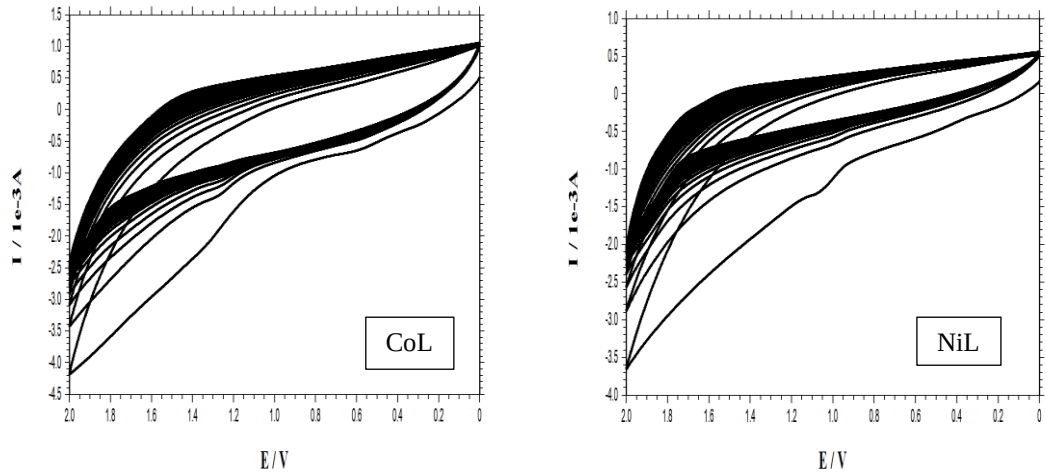
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması

Yüzey modifikasyon ve elektropolimerizasyon çalışmalarında, dönüşümlü voltamogramda ilk döngüde elektroaktif türlerin elektrokimyasal reaksiyonuna ait yükseltgenme pikleri gözlenmektedir. Genelde, ilk döngüde gözlenen elektrokimyasal davranış elektroaktif türün elektrot yüzeyine modifiye olması ile elektrot karakterinin değişmesi sebebiyle, değişime uğramaktadır. Görülen bu değişim elektroaktif türe ait piklerin pik akımlarında artış ya da azalış şeklinde kendini gösterebilmektedir. Ayrıca modifikasyon voltamogramlarında elektrot yüzeyinde madde birikmesi esnasında oluşan film elektroaktif ise, elektroaktif kaplamaya ait yeni bir pikin gözlenmesi ve ardışık taramalarda bu pike ait akım değerlerinde artış gözlenmesi söz konusu olabilmektedir (Erdoğan, 2006).



Şekil 4.1. H₂L, CuL, FeL, CoL ve NiL bileşiklerine ait 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı



Şekil 4.1 (Devam). H_2L , CuL , FeL , CoL ve NiL bileşiklerine ait 50 mV/s tarama hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramı

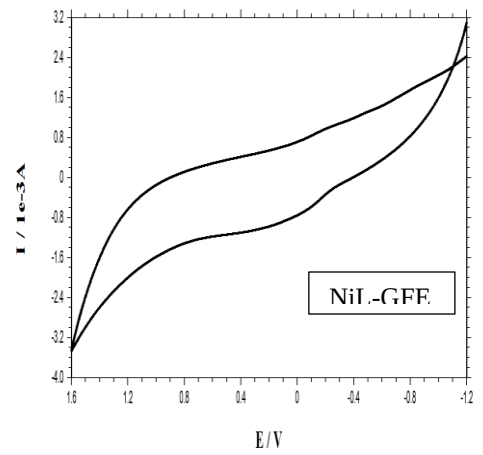
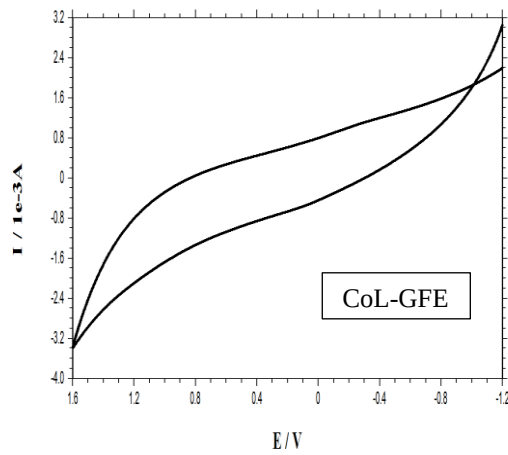
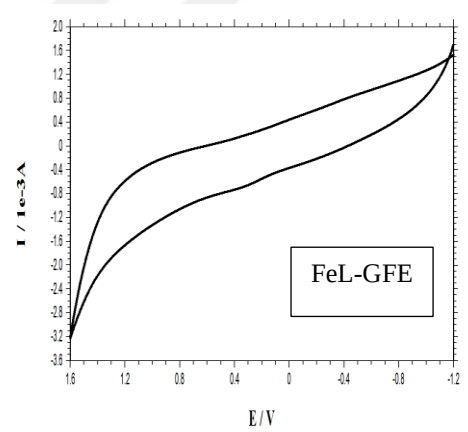
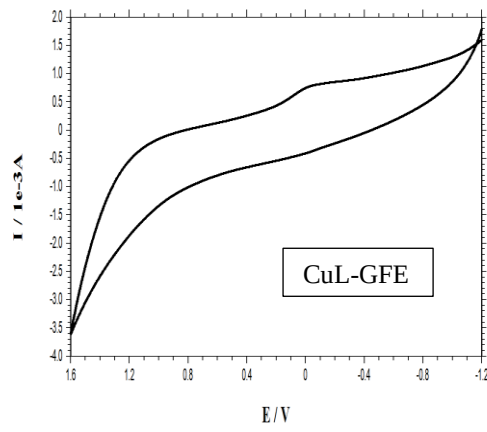
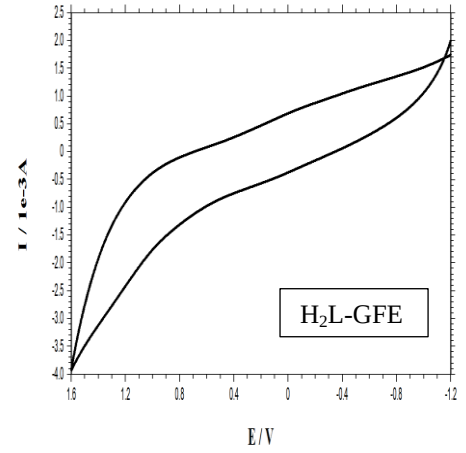
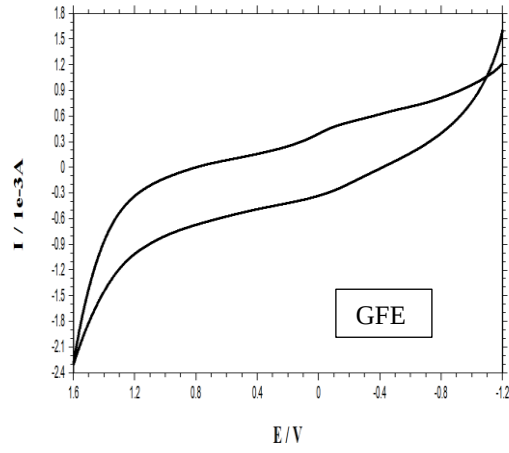
Şekil 4.1.' de H_2L ligandına ve metal komplekslerine ait grafit çalışma elektrodunda 0.15 M $LiClO_4/MeCN$ destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramları verilmiştir.

Voltamogramlar incelendiğinde, metal komplekslerinde yükseltgenme bölgesinde 1.0-1.6 V arasında ilk döngüde gözlenen ve ligandın voltamogramında bulunmayan tersinmez yükseltgenme davranışının, yapıdaki geçiş metalinin elektrokimyasal aktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm metal kompleksleri için, ilk döngüden sonra pik akım değerlerinin azalması 25 döngü sonunda sabitlenmesi, türlerin elektrot yüzeyine modifikasyonunu desteklemektedir. Böylece elektrot yüzeyi yeni bir karakter kazanmış elektroaktif türlerin davranışı değişmiştir.

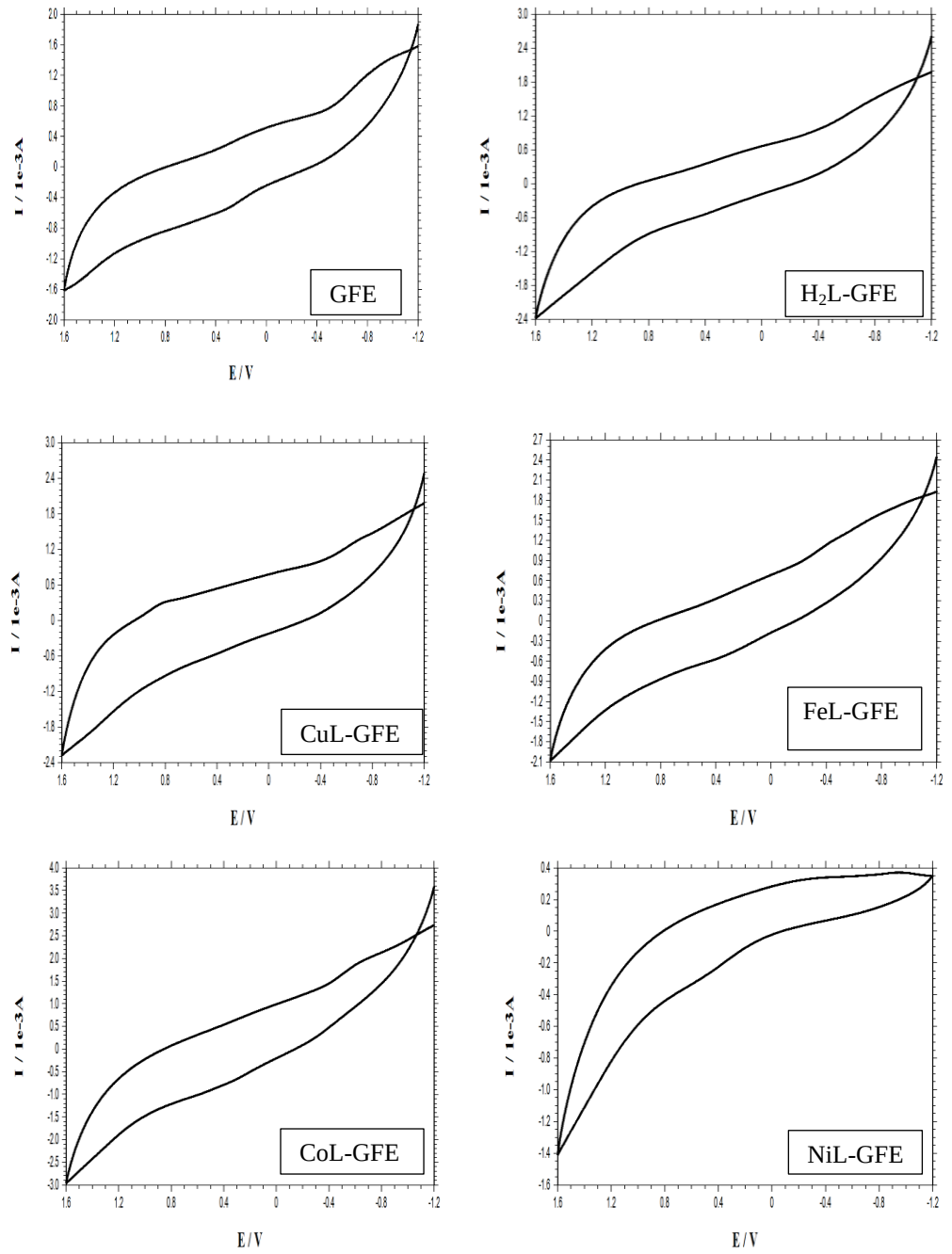
4.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

4.2.1. Elektrokimyasal Yüzey Davranışı ve Kararlılıkların İncelenmesi

H_2L ligandı, CuL , NiL , CoL ve FeL metal komplekslerine ait Grafit çalışma elektrodunda 0.1 M KCl ve 0.15 M $LiClO_4/MeCN$ destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan elektrokimyasal davranışları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de sırasıyla verilmiştir. Destek elektrolit ortamlarında, metal kompleksleri ile modifiye edilmiş GFE'ler ile aynı koşullarda alınan GFE ve H_2L -GFE'lere ait voltamogramlar kıyaslama amaçlı verilmiştir.



Şekil 4.2. GFE, H₂L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0.1 MKCl destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v:50 mV/s)



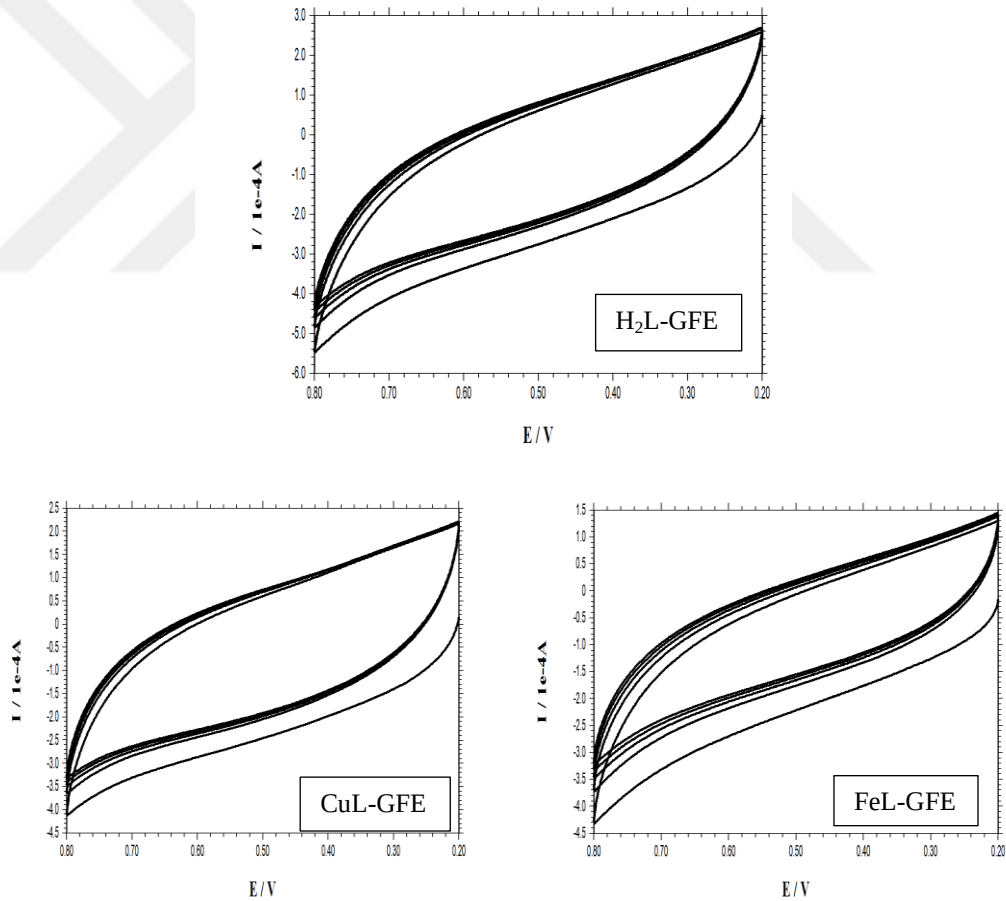
Şekil 4.3. GFE, H₂L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0.1 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v:50 mV/s)

Karşılaştırma amaçlı olarak H₂L ligand ve metal kompleksleri ile modifiye elektrotların sulu (0.1 M KCl) ve organik (0.15 M LiClO₄/MeCN) destek elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışları incelendiğinde tüm kaplamaların elektron transferine izin verebilen iletken özelliğe sahip olduğu, fakat elektroaktif olmadığı

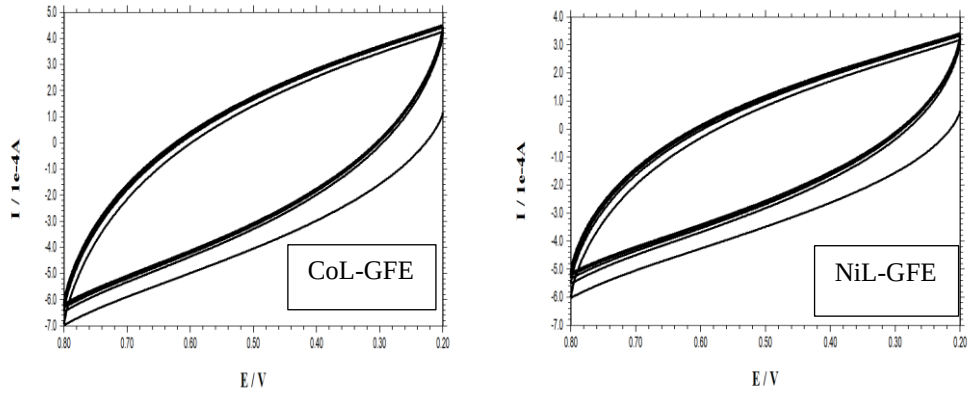
gözlenmiştir. Kapasitif akımların çok yüksek olmaması elektrotların sensör uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

Yüzey modifikasyon çalışmalarında, modifiye yüzeylerde kaplama materyali kararlı ise; kaplanmış bir elektrodun elektrolit çözeltisinde alınan voltamogramında anodik veya katodik yönde ardı ardına gelen potansiyel taramalarıyla akım değişiminin olmaması beklenir. Özellikle ardışık taramalarla birlikte akım düşüşünün olması filmin bozulduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir (Lyons, 1994).

H₂L ligandı, CuL, NiL, CoL ve FeL metal kompleksleri ile modifiye olduğu düşünülen grafit çalışma elektrotlarının 0.1 M KCl'de alınan çok çevrimli voltamogramları (n: 5, v: 50 mV/s) Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.4. H₂L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınan çok çevrimli voltamogramlar (n:5 ; v:50 mV/s)

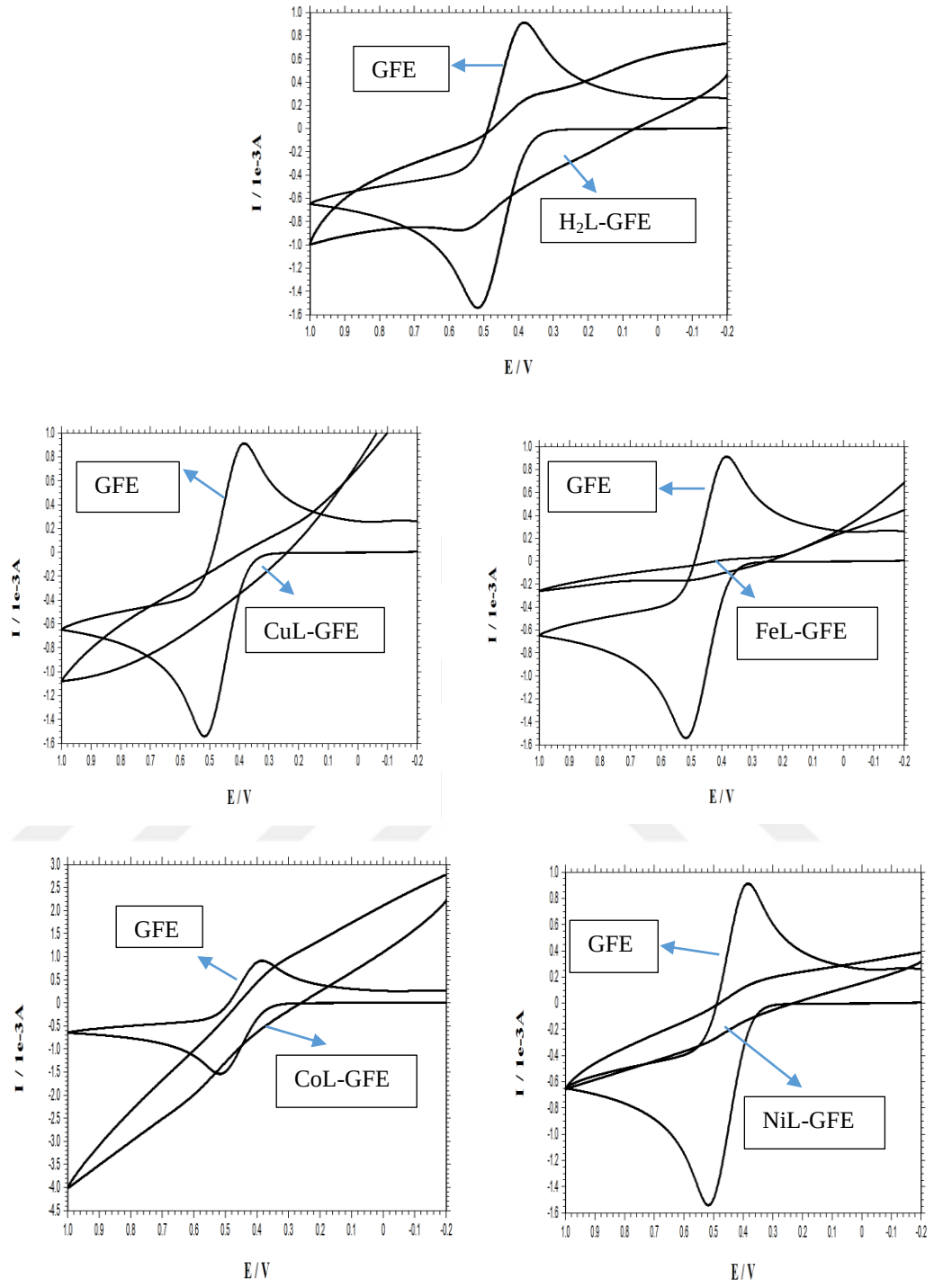


Şekil 4.4 (Devam). H₂L-GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE' lara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alına çok çevrimli voltamogramlar (n:5 ; v:50 mV/s)

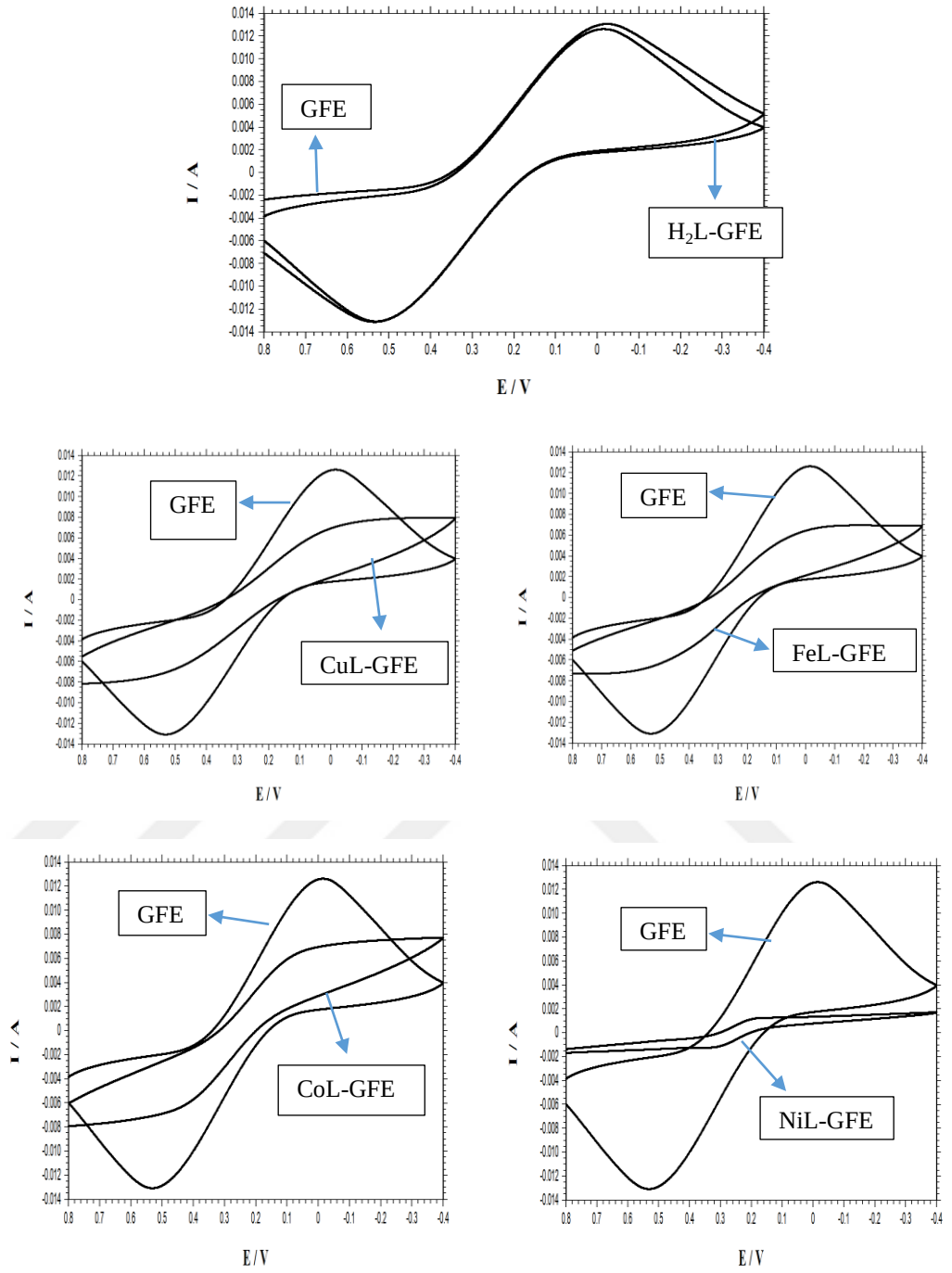
Voltamogramlar incelendiğinde, tüm modifiye yüzeyler için ilk çevrimden sonra bir akım değişimi olduğu gözlenmektedir. Bu akım düşüşünün modifiye yüzeylere adsorbe olmuş monomerlerin çevrimler sırasında yüzeyden uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonraki çevrimlerde akım değişimi gözlenmemekte ve elektrot yüzeylerindeki filmlerin potansiyel taramalarına karşı kararlılığını koruduğu görülmektedir.

4.2.2. Redoks Problar ve CV Tekniği Kullanılarak Karakterizasyon

Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu ispatlamakta yardımcı olan bir diğer çalışma da CV yöntemi ile redoks problemlerin kullanımıdır. Redoks problemler yalnız elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transferine sahip (genellikle) tersinir türlerdir. Yalnız elektrot yüzeyi ile modifiye elektrot yüzeyinde redoks problemlerin elektrokimyasal davranışları elektron transfer kinetiklerinin değişmesi ile farklılık gösterebilir. Söz konusu farklılık zaman zaman da benzerlikler elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında modifikasyon aşamasında bilgi verebilir (Üstündağ, 2008). GFE ve modifiye elektrotlar kullanılarak ferrosen ve ferrisiyanür redoks problemleriyle gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal karakterizasyon voltamogramları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10⁻³ M ferrosenin 0.1 M LiClO₄'ın asetonitrildeki çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları



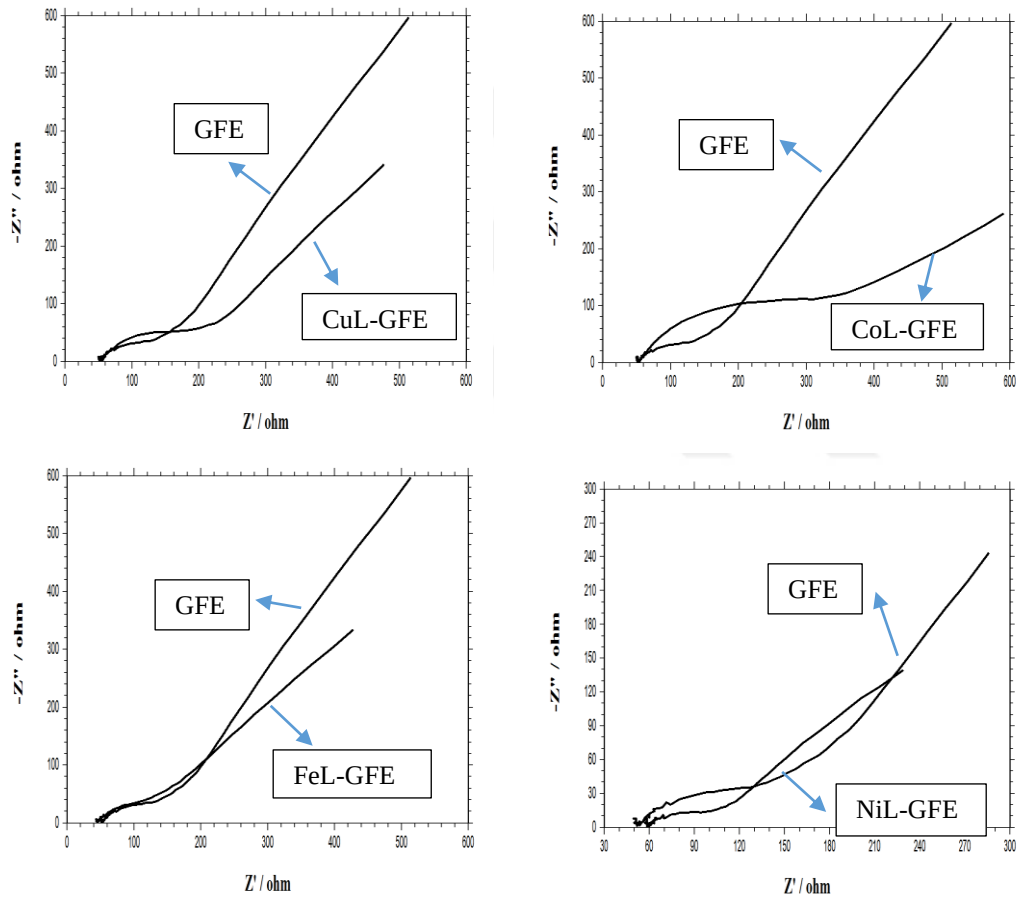
Şekil 4.6. GFE, CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M ferrisianürün 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Voltamogramlar incelendiğinde, metal kompleksi ile modifiye edilmiş çalışma elektrotlarında ferrosenin elektron transferinin neredeyse tamamen engellendiği görülmektedir. Ferrisianür için ise elektron transferinin yalın GFE'a göre metal kompleksleri ile modifiye olmuş elektrot yüzeylerinde büyük oranda engellenmiş

olduğu, fakat yüzeyde bulunması muhtemel pinhollerden elektroaktif türlerin diffüzlenebilmesi ile modifiye yüzeyde ferrosenin elektron aktarımının belli bir oranda gerçekleştiği görülmüştür.

4.2.3. EIS Tekniği ile Karakterizasyon

0.05 Hz ile 300 kHz frekans aralığında 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan, modifiye elektrotların yalın GFE ile karşılaştırmalı olarak gösterildiği Nyquist grafikleri Şekil 4.7. de görülmektedir.



Şekil 4.7. Yalın GFE ile CuL-GFE, FeL-GFE, CoL-GFE ve NiL-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi

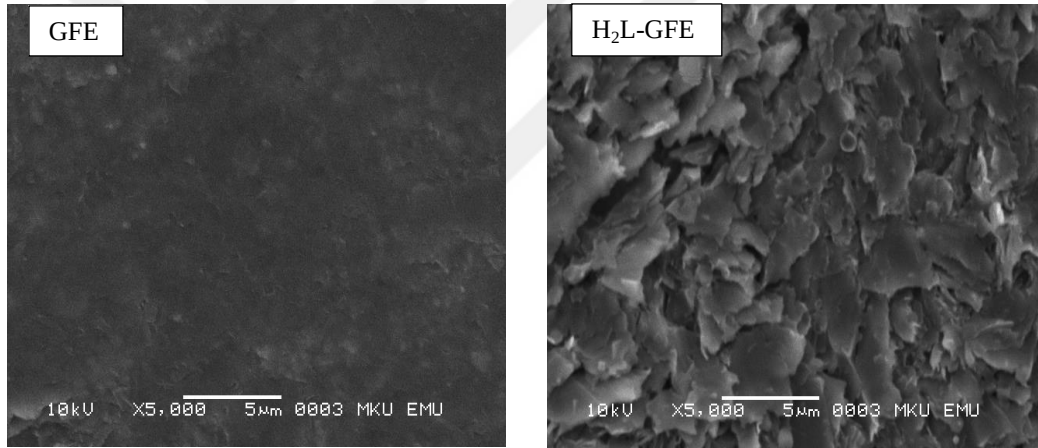
Nyquist grafiklerinden, yalın GFE yüzeyinde $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızının modifiye yüzeylere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Yalın GFE yüzeyinde yüksek frekans bölgelerinde etkili olan düşük değerdeki yük transfer

direncinin modifiye yüzeylerde daha düşük frekans bölgelerinde de etkili olacak şekilde daha yüksek değerlerde gözlemlendiği anlaşılmaktadır.

4.2.4. SEM/SEM-EDX ile Karakterizasyon

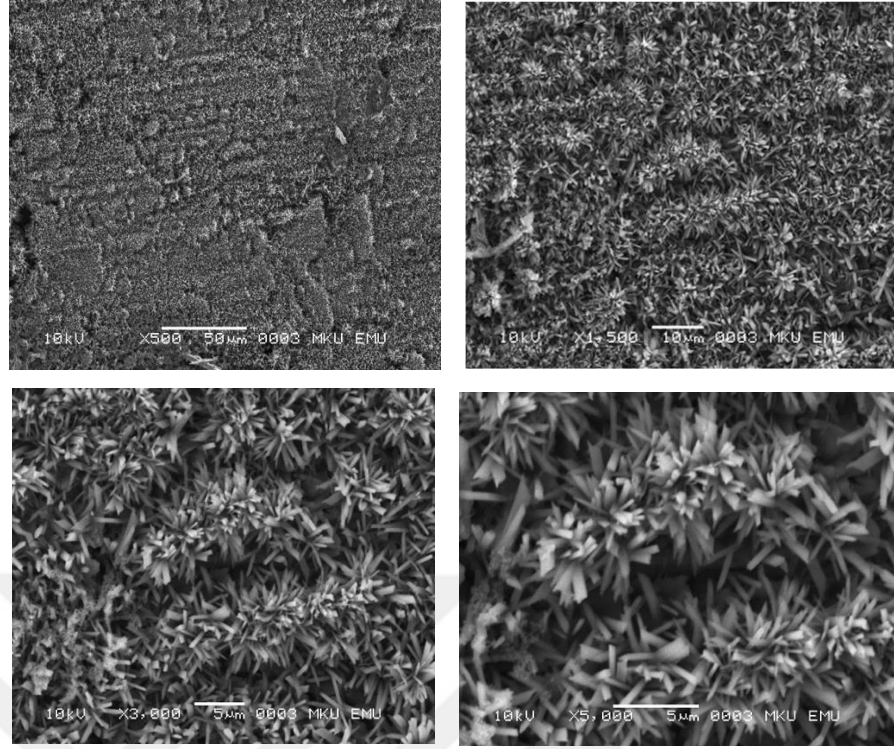
SEM/SEM-EDX analiz sonuçları, metal kompleksleri ile modifiye edilmiş yüzeylerde, gerek yalın GFE gerekse H₂L-GFE ile hatta metal kompleksi modifiye elektroların kendi aralarında da yüzey görüntülerinde farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur. Metal komplekslerine ait SEM görüntülerinde metal varlığından kaynaklı olduğu düşünülen kristal yapıların varlığı görülmektedir.

Yalın GFE ile H₂L ligand ve CuL, NiL, CoL ve FeL metal kompleksleri ile modifiye edilmiş GFE'lere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil (4.8), Şekil (4.9), Şekil (4.10), Şekil (4.11) ve Şekil (4.12)'de verilmiştir.

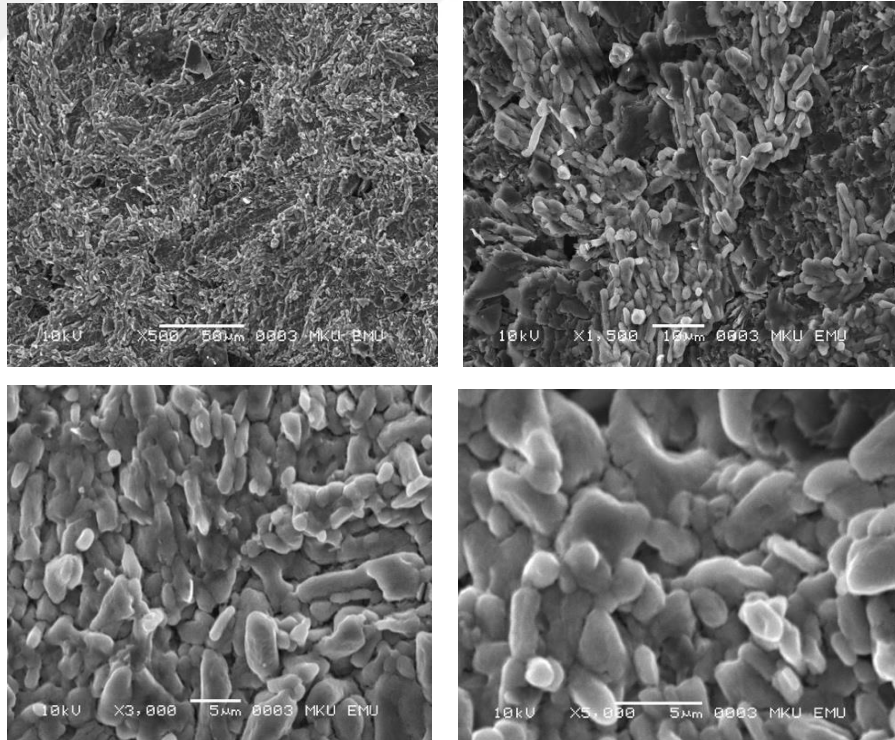


Şekil 4.8. GFE ve H₂L-GFE' ye ait SEM görüntüleri

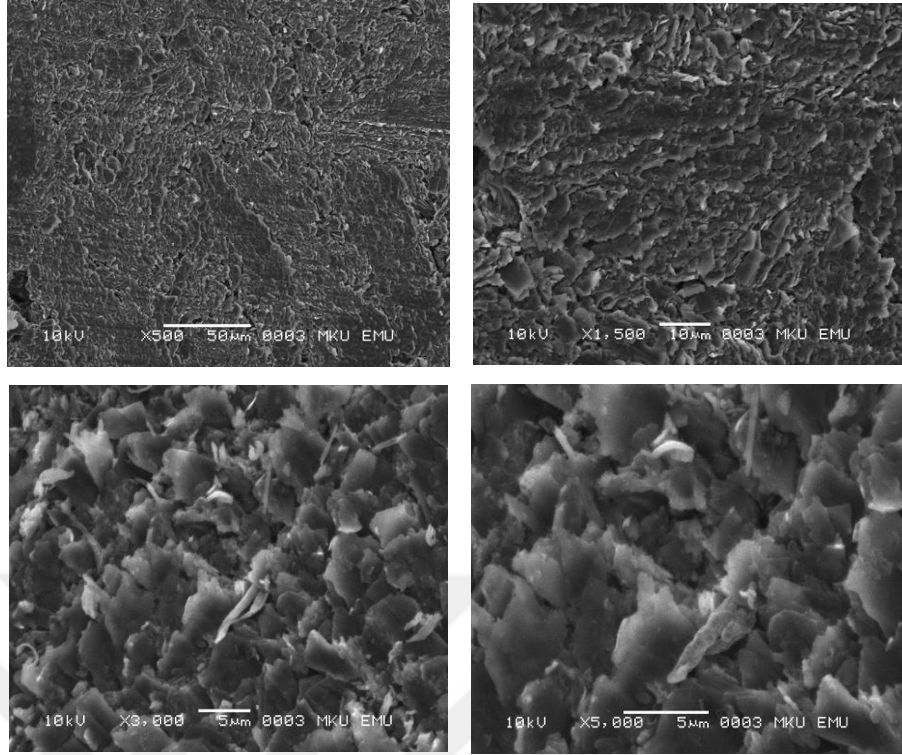
Şekil 4.8 GFE ile H₂L-GFE'e ait SEM görüntülerinde farklılık olduğunu göstermiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan diğer karakterizasyon teknikleri ile uyumlu olarak SEM fotoğrafları H₂L ligandının potansiyel taramaları ile elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu desteklemektedir. Gerek redoks problemleriyle yapılan çalışmalar gerekse kararlılık çalışmaları, SEM görüntüleriyle uyumlu olarak, liganda ait yüzeyde tutunmanın metal komplekslerinin modifikasyonuna kıyasla daha kararsız olduğunu ve yüzeydeki pinhollerin daha fazla olduğunu göstermiştir.



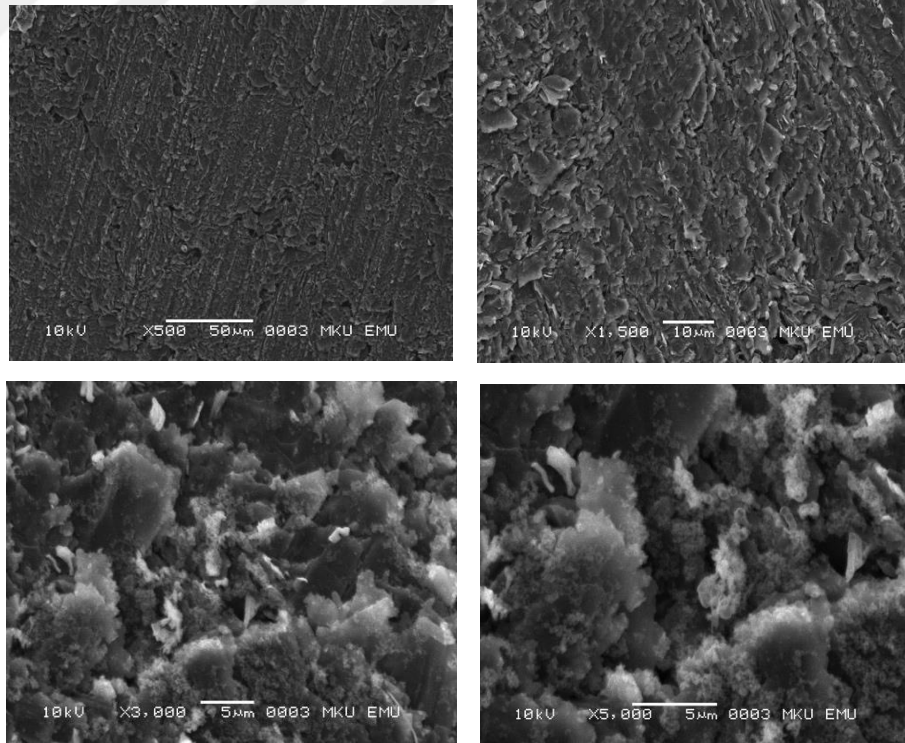
Şekil 4.9. CuL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri



Şekil 4.10. CoL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri



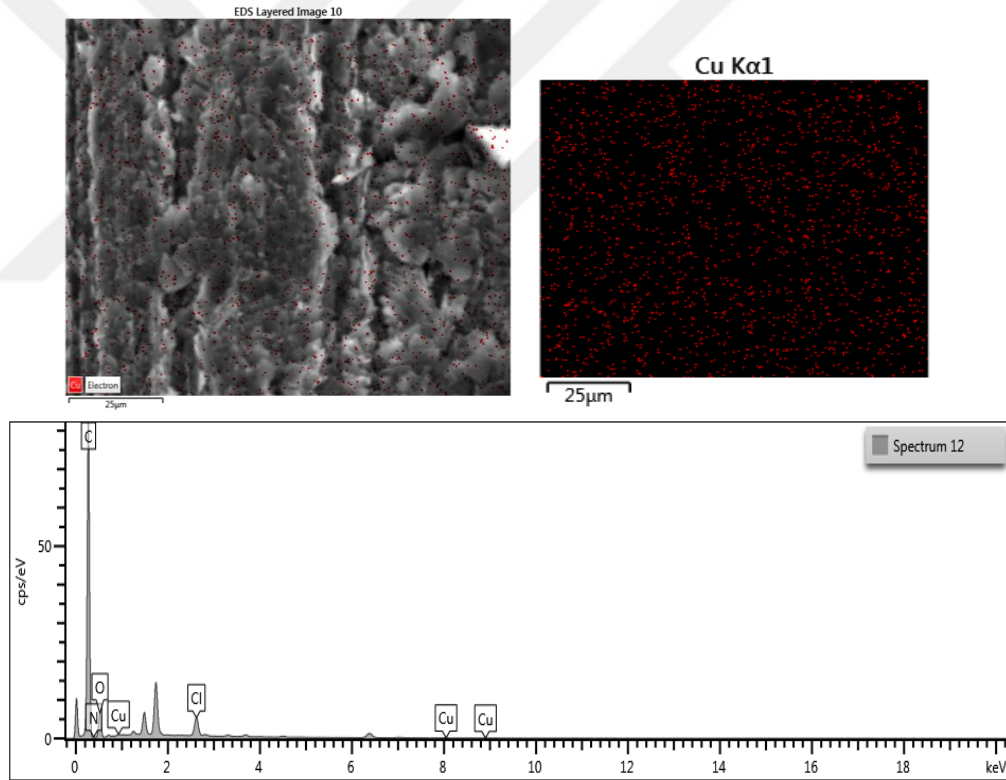
Şekil 4.11. FeL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüler



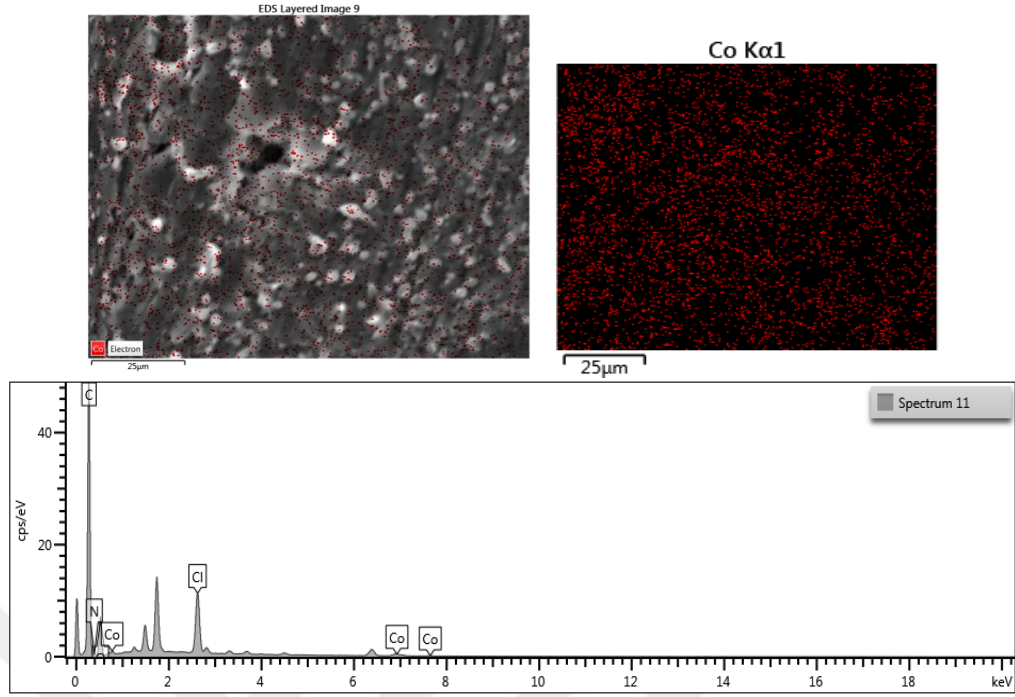
Şekil 4.12. NiL-GFE modifiye yüzeyin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri

Metal komplekslerinin elektropolimerizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotlara ait SEM görüntüleri, modifiye yüzeyler arasında, muhtemelen, metal türlerinin ve dolayısıyla metal komplekslerinin sahip olduğu yapısal farklılıklardan dolayı, yüzeyde farklı yönelmeler ve farklı yapısal özelliklerin söz konusu olduğunu göstermiştir. Bu durumun, modifiye yüzeylerde tutunmuş olan metal miktarlarında, yüzeylerde bulunması muhtemel pinhol boyutlarında ve de modifiye elektrotların sahip oldukları katalitik aktivite özelliklerinde değişime yol açacağı düşünülmektedir.

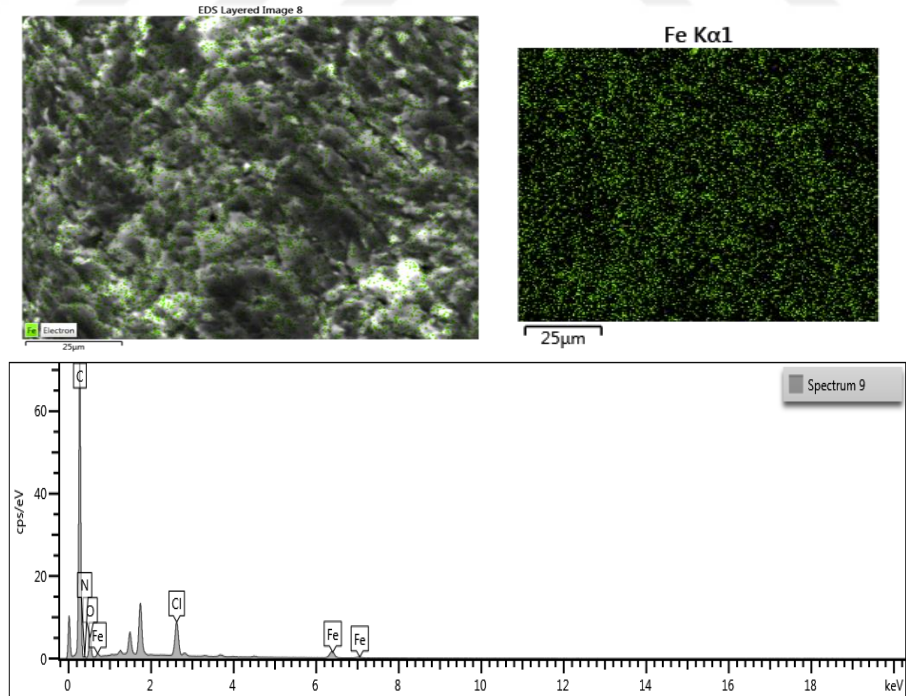
CuL, CoL, FeL ve NiL metal kompleksleri ile modifiye edilmiş GFE'lere ait SEM-EDX analiz sonuçları, görüntüleri ve elementel dağılım grafikleri sırasıyla Şekil (4.13), Şekil (4.14), Şekil (4.15) ve Şekil (4.16)'da verilmiştir.



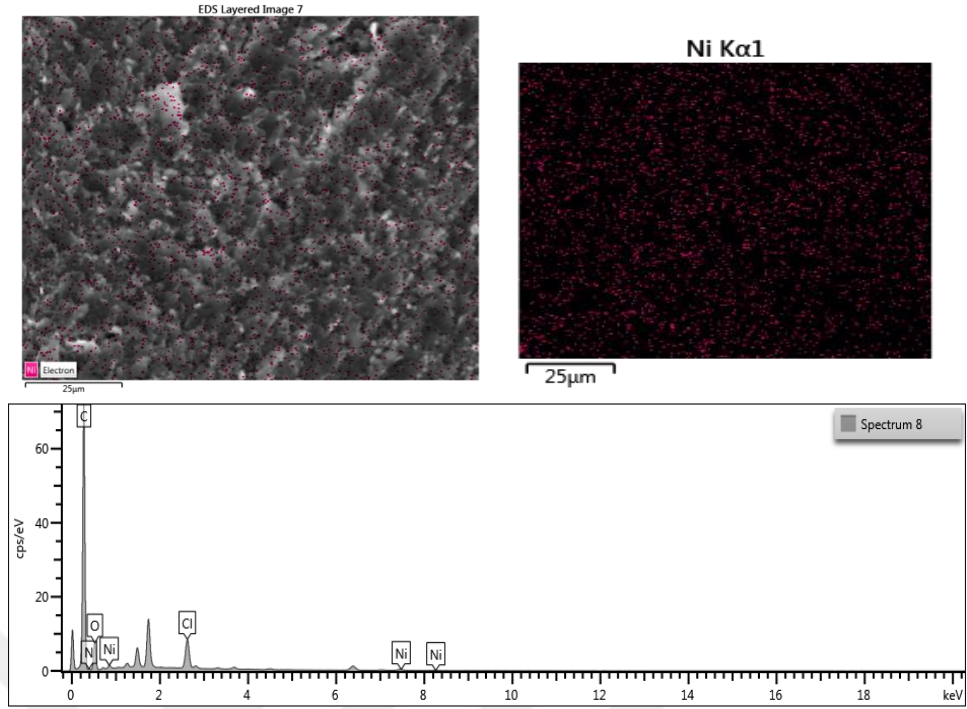
Şekil 4.13. CuL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği



Şekil 4.14. CoL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği



Şekil 4.15. FeL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği



Şekil 4.16. NiL-GFE modifiye yüzeyin SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafiği

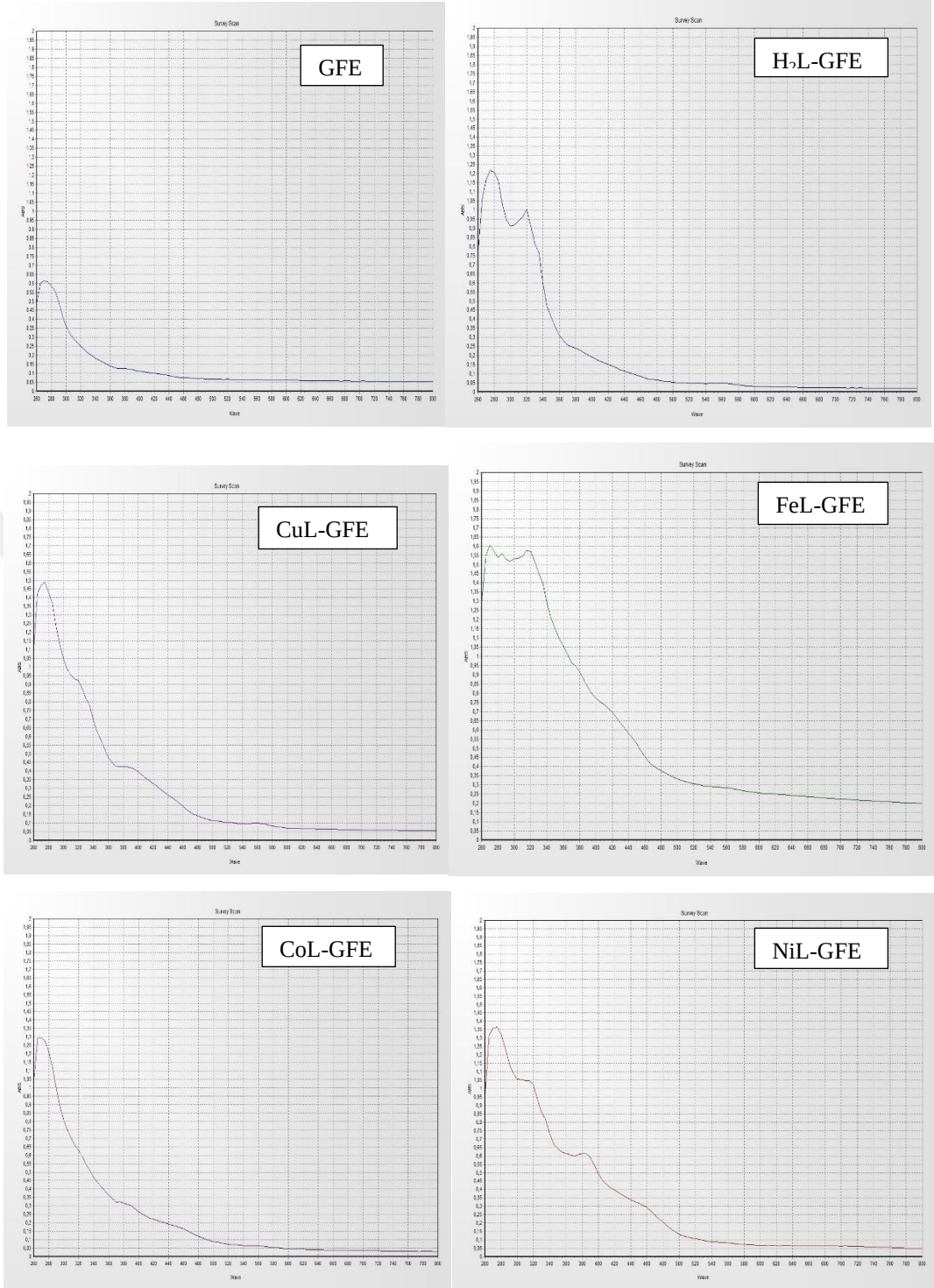
Çizelge 4.1. SEM-EDX analizi ile elde edilen modifiye yüzey element dağılım verileri

Elektrot / % Dağılım	%C	%N	%O	%Cl	%Metal
					(Cu, Co, Fe, Ni)
CuL-GFE	78,04	0,80	19,4	1,54	0,23
CoL-GFE	72,95	2,01	20,75	3,8	0,5
FeL-GFE	79,21	0,91	15,41	2,58	1,9
NiL-GFE	75,87	0,78	20,43	2,37	0,54

SEM-EDX analiz sonuçları gerek görüntü gerekse grafiksel değerler açısından modifiye yüzeylerde metal varlığını desteklemiş olup, elementel dağılım değerleri uyumludur.

4.2.5. UV-Vis ile Karakterizasyon

GFE, H₂L-GFE, CuL-GFE, CoL-GFE, FeL-GFE ve NiL-GFE yüzeylere ait UV-Vis spektrumları Şekil (4.17)' de verilmiştir.



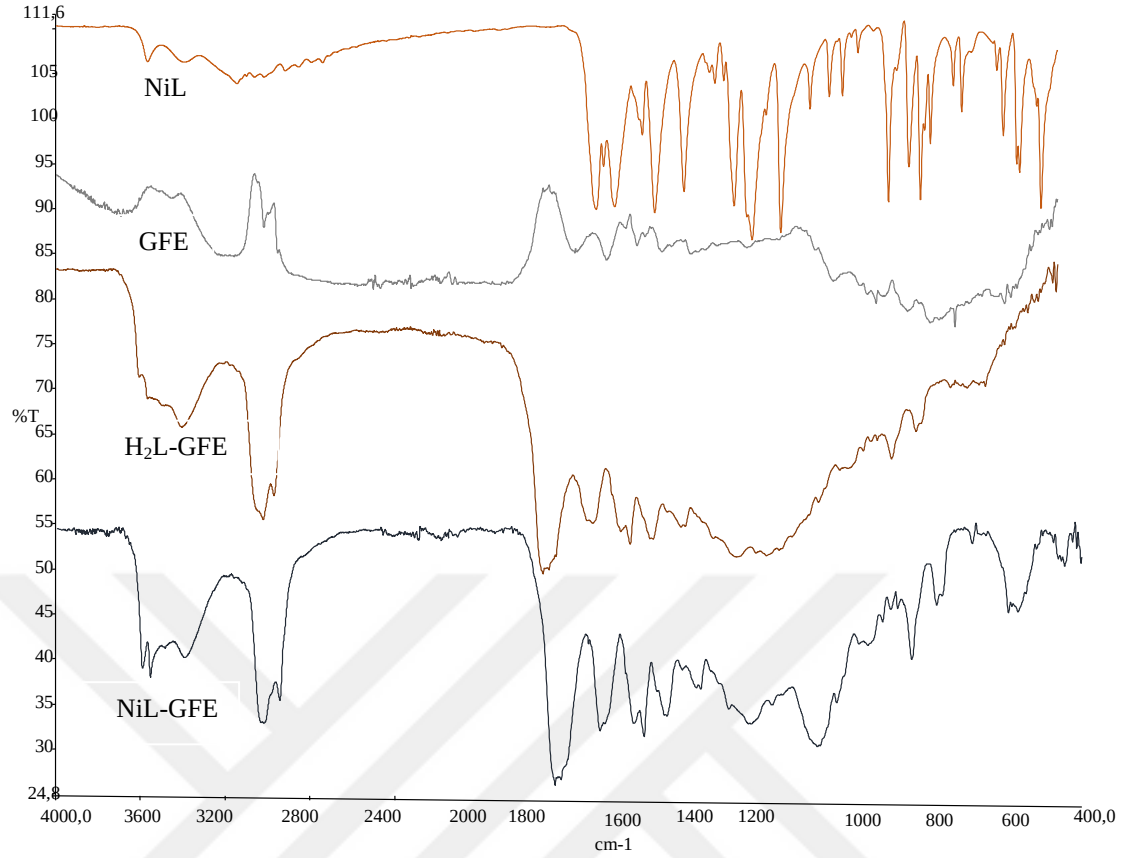
Şekil 4.17. Yalın GFE ve modifiye yüzeylere ait UV-Vis spektrumları

Platin yüzeyinde oluşan bileşiklerin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemlerinden sonra elde edilen kaplamaların DMSO'daki çözünürlüğü bazı bileşikler için yine çok düşük olduğundan UV-Vis sonuçları bazılarında düşük absorbans değerlerinde elde edilebilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi ile monomer yapıların oligomerleşme veya polimerleşmesi söz konusu olduğundan bu tür yapıların UV-Vis spektrumlarında monomerlere kıyasla daha yayvan ve daha yüksek dalga boylarına doğru zayıflayarak genişleyen pikler gözlenmesi beklenmektedir. Bu durum yapının süstitüsyon sayısındaki artış ve molekülün büyümesi sonucu gerçekleşen elektronik geçişlerin birbirine yakın değerlerde olacak şekilde artmasıyla açıklanabilmektedir. Spektrumlarda 330-450 nm civarında gözlenen band Schiff bazı yapısındaki C=N azotu üzerindeki eşleşmemiş elektronların $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. 500-700 nm arasında metal komplekslerine ait tüm spektrumlarda gözlenen zayıf bandlar metal iyonundan kaynaklanan d-d geçişlerine karşılık gelmektedir. Sonuçlar metal komplekslerinin elektrot yüzeyine modifikasyonunu desteklemektedir.

4.2.6. FT-IR ile Karakterizasyon

FT-IR yöntemiyle modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda, spektrumlar, yalın GFE ve monomer FT-IR analizleriyle karşılıklı değerlendirilmiş, NiL, GFE, H₂L-GFE ve NiL-GFE yüzeylere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.18 de verilmiştir.

Spektrumlar yalın GFE yüzeyinde bulunması muhtemel çok sayıda fonksiyonel gruba ait titreşim bandlarını da içerdiğinden tam olarak yüzeydeki bağlanma yapıları hakkında bilgi vermese de, monomere ait spektrumdaki mevcut bandların, metal kompleksi elektropolimerizasyonu ile NiL-GFE yüzeye ait spektrumda daha yayvan bandlar şeklinde ortaya çıkmış olması elektrot yüzeyine modifikasyonun gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Aynı zamanda düşük dalgaboyu değerlerinde metal kompleksine ait olduğu bilinen ligandan farklı titreşim bandlarının varlığı diğer analiz yöntemleriyle de uyumlu olarak modifiye yüzeylerde metal varlığını desteklemektedir.

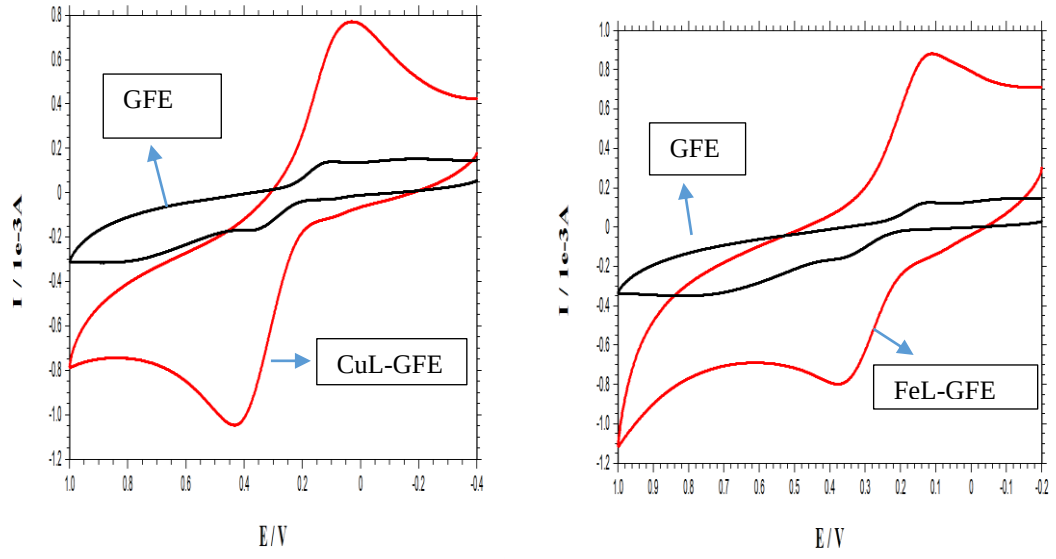


Şekil 4.18. NiL, GFE, H₂L-GFE ve NiL-GFE yüzeylere ait FT-IR spektrumları

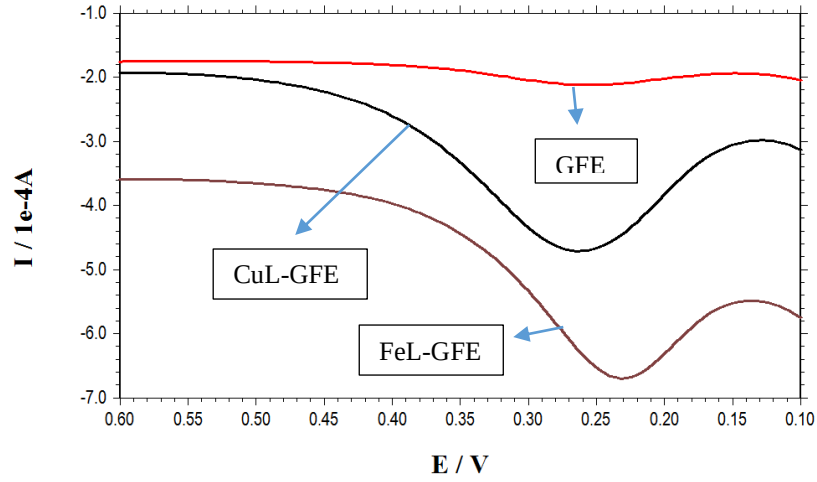
4.2.7. Elektroanalitik Çalışmalar

Çalışmanın, modifiye elektrotların katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi aşamasında, öncelikle farklı pH değerlerindeki destek elektrolit ortamlarında (BR tampon sistemi, fosfat tampon sistemi ve asetik asit/asetat tampon sistemi), yalın GFE ile tüm modifiye elektrotlar karşılıklı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmalar NiL-GFE ile CoL-GFE'ların katekol elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde katalitik aktiviteye sahip olmadığını göstermiştir.

FeL-GFE ve CuL-GFE'ler katekol elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde pH=7 Fosfat tampon ortamında katalitik aktivite göstermiş, ilgili voltamogramlar (Şekil 4.19.) ve (Şekil 4.20.)'de verilmiştir.



Şekil 4.19. GFE ve modifiye elektrotlarda katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi



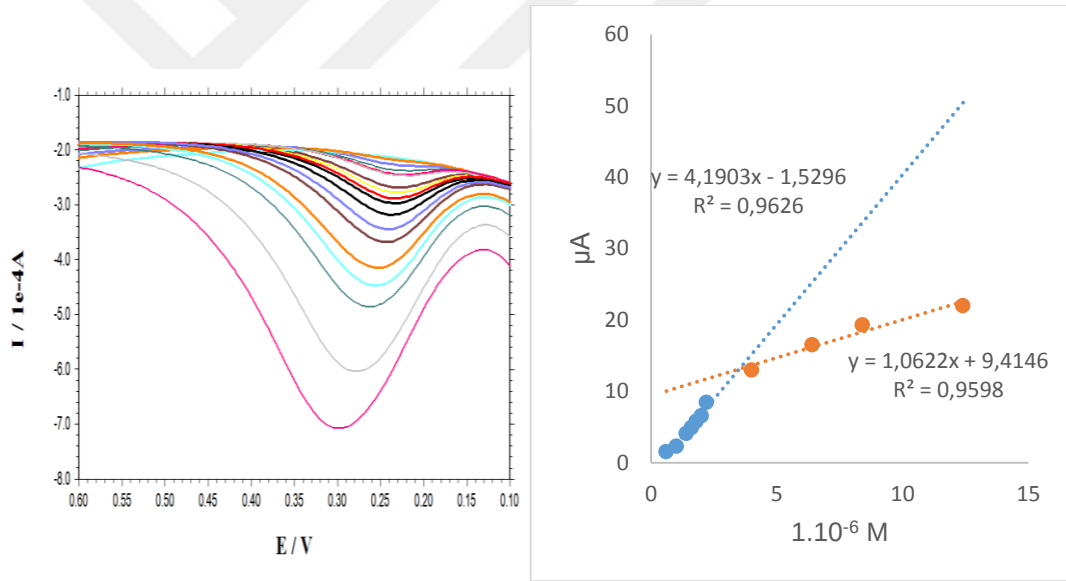
Şekil 4.20. GFE ve modifiye elektrotlarda katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait Kare Dalga Voltamogramlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.19. ve Şekil 4.20. de görüldüğü gibi CuL-GFE ve FeL-GFE modifiye elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı, aynı miktar CC içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamındaki çalışmalarda, CC'e ait elektrokimyasal yükseltgenmeye ait pik akımları değerleri yalın GFE'ye kıyasla oldukça yüksektir. Voltamogramlar

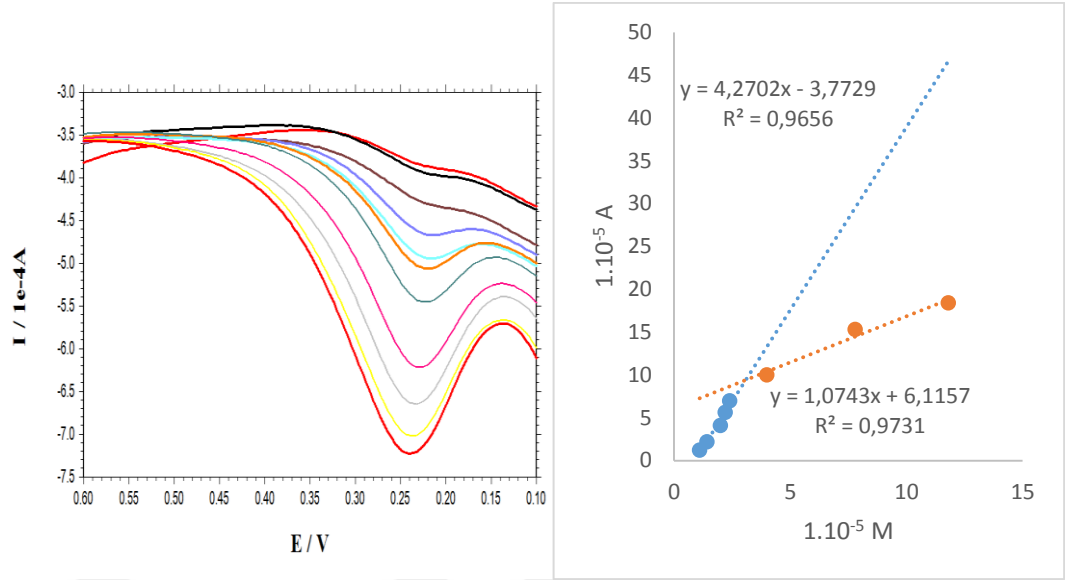
modifiye elektrotların katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitesini açıkça göstermektedir.

Çalışmanın sonraki aşamasında, CuL-GFE ve FeL-GFE modifiye elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC standart eklemeleri yapılarak, çözelti ortamında CC derişim değışimi ile yükseltgenme pik akımlarındaki değışim arasındaki korelasyon incelenmiş, sadece CC içeren çözelti ortamı için, kalibrasyon grafikleri çizilmiş, doğrusal çalışma aralıkları ve LOD değeri belirlenmiştir.

CuL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC'ün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait iki doğrusal çalışma bölgesi gözlenmiştir (Şekil 4.21.). I. Doğrusal çalışma aralığı 0.6 – 2.2 μM ; II. Doğrusal çalışma aralığı ise 4.0 μM – 12.4 μM ; LOD değeri ise $0.98 \cdot 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.

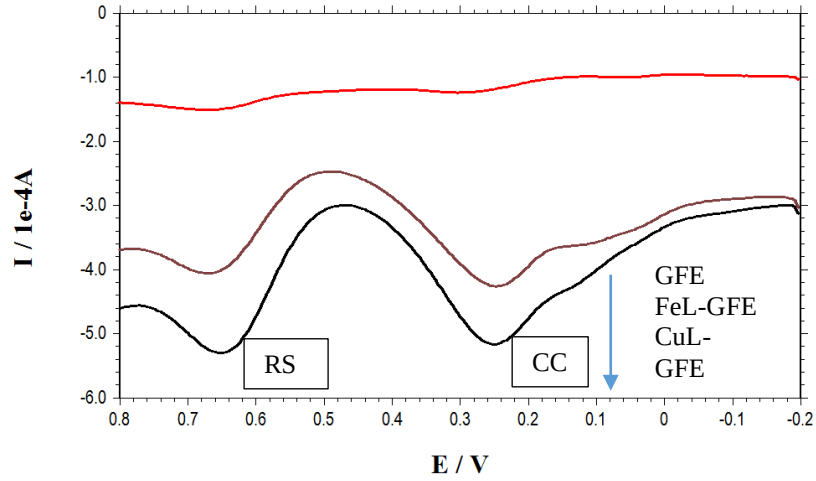


Şekil 4.21. CuL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC eklemeleri ile elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiğı



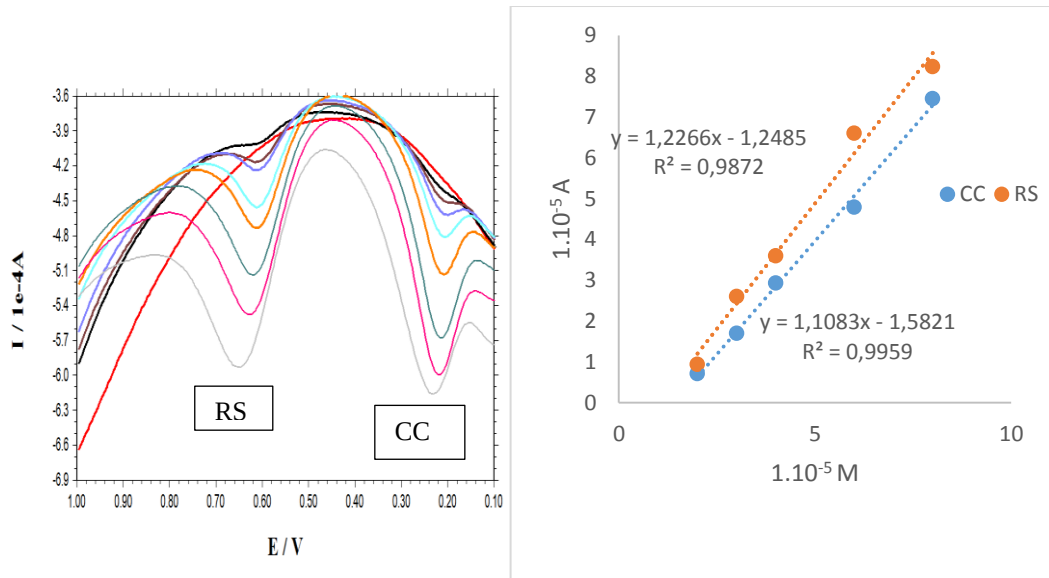
Şekil 4.22. FeL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC eklemeleri ile elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

FeL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC'ün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait iki doğrusal çalışma bölgesi gözlenmiştir (Şekil 4.22.). I. Doğrusal çalışma aralığı 6.0 – 20.4 μM ; II. Doğrusal çalışma aralığı ise 40.0 μM – 118.0 μM ; LOD değeri ise 1.28 μM olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23. GFE ve modifiye çalışma elektrotlarında CC, RS ve HQ üçlüsünü içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında alınan SWV'ların karşılaştırmalı gösterimi

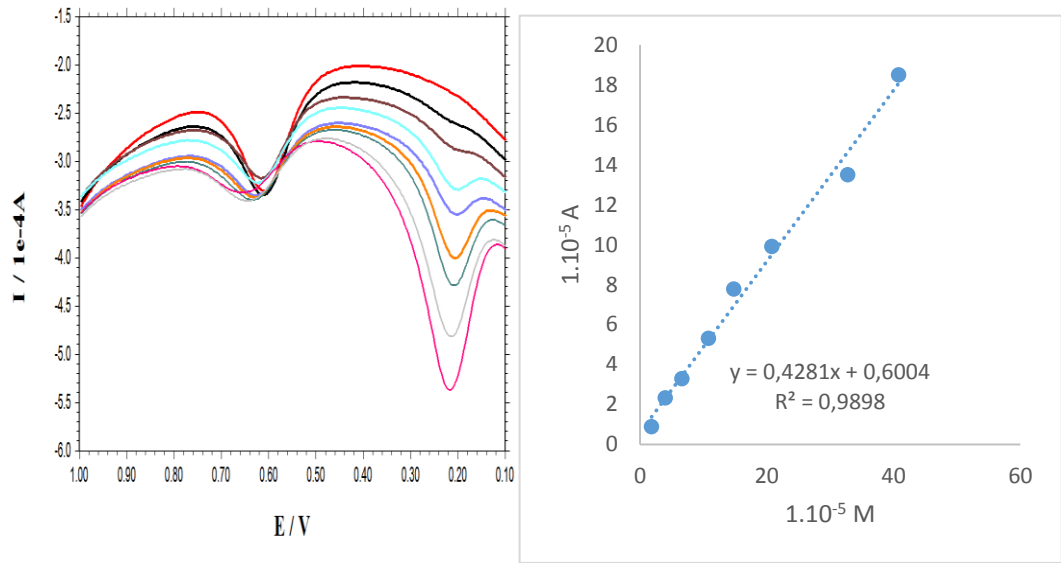
Şekil 4.23.' de CuL-GFE, FeL-GFE ve yalın GFE çalışma elektrotlarıyla CC, HQ ve RS üçlüsünü içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında alınan voltamogramlar karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Voltamogramlardan, üç türün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait pik akımı değerlerinin modifiye elektrotlarda GFE'a göre oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bu durum modifiye elektrotların CC, HQ ve RS üçlüsünü içeren pH=7 destek elektrolit ortamında modifiye elektrotların GFE'a kıyasla türler üzerinde elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, voltamogramlar incelendiğinde, CC ve HQ yükseltgenme piklerinin modifiye elektrotlarda GFE'ye benzer şekilde örtüşmüş olduğu, fakat CC ve RS elektrokimyasal yükseltgenmesine ait pik ayrımlarının iki türün kantitatif tayinine olanak sağlayabilecek şekilde pik ayırımına sahip oldukları görülmektedir. Bu doğrultuda, modifiye elektrotların, CC ve RS ikili türünü içeren pH=7 destek elektrolit ortamında birarada tayinlerine olanak sağlayıp sağlamayacağı yönünde çalışmalar yapılmış, 6.10^{-4} M CC içeren destek elektrolit ortamına RS standart eklemeleri, 6.10^{-4} M RS içeren destek elektrolit ortamına CC standart eklemeleri ve iki türün aynı anda standart eklemeleri yapılarak, çözelti ortamında CC ve RS derişim değışimi ile yükseltgenme pik akımlarındaki değışim arasındaki korelasyon incelenmiş, CC ve RS çiftini içeren içeren çözelti ortamında, türler için kalibrasyon grafikleri çizilmiş, doğrusal çalışma aralıkları ve LOD değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.24. FeL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC ve RS'ün aynı anda standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

Figure 10 consists of two plots. The left plot shows cyclic voltammograms (CVs) for the detection of Hg(II) using a 1.0 M NaOH solution. The y-axis is labeled $I / 10^{-4} A$ and ranges from -4.8 to -1.8. The x-axis is labeled E / V and ranges from 1.00 to 0.10. Multiple CVs are shown, each corresponding to a different concentration of Hg(II), with the peak current increasing as the concentration increases. The right plot is a calibration curve showing the relationship between the peak current (I_p) and the concentration of Hg(II). The y-axis is labeled $10^{-5} A$ and ranges from 0 to 35. The x-axis is labeled $10^{-5} M$ and ranges from 0 to 15. The data points are fitted with a linear regression line, and the equation $y = 2,4129x - 0,6532$ with $R^2 = 0,985$ is displayed. The legend indicates that the blue circles represent the calibration curve and the orange circles represent the detection of Hg(II) in a 1.0 M NaOH solution.

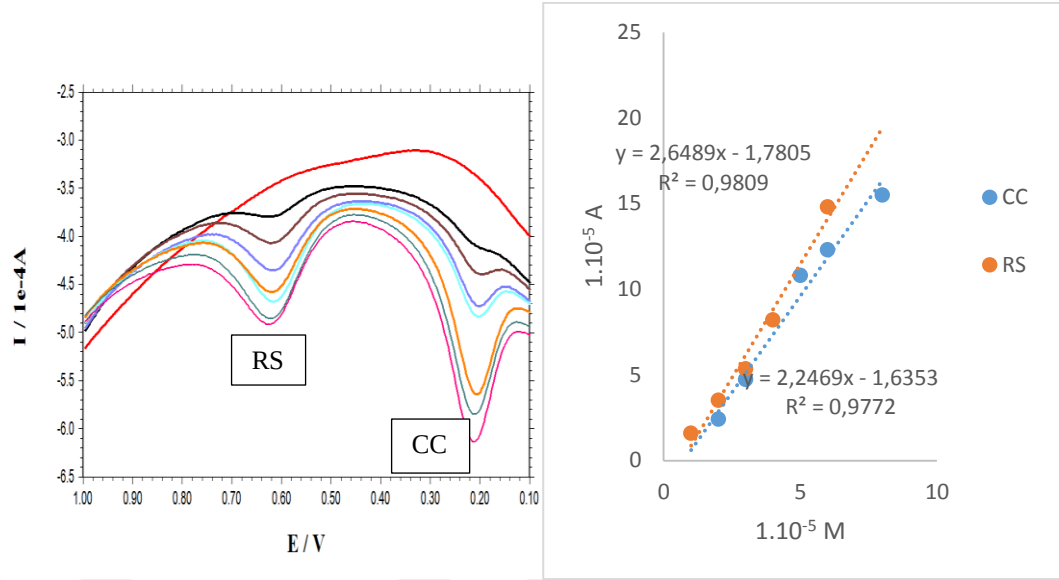
FeL-GFE çalışma elektrodu ile 6.10^{-4} M CC içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında RS'nin standart eklemesine ait kalibrasyon grafiklerinde (Şekil 4.25.), RS tayini için iki doğrusal çalışma bölgesi gözlenmiştir, I. Doğrusal çalışma aralığı 6.0 – 26.0 μ M; II. Doğrusal çalışma aralığı ise 40.0 μ M – 130.0 μ M ; LOD değeri ise $0.93.10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.



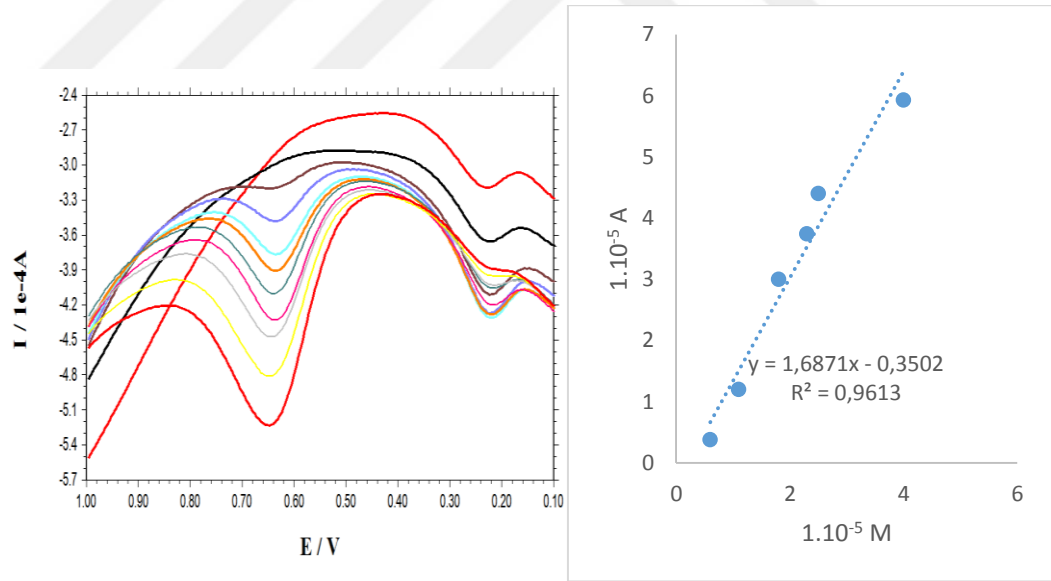
Şekil 4.26. FeL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M RS varlığında CC'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

FeL-GFE çalışma elektrodu ile 6.10^{-4} M RS içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC'nin standart eklemesine ait kalibrasyon grafiklerinde (Şekil 4.26.), CC tayini için Doğrusal çalışma aralığı 18.0 – 41.0 μ M, LOD değeri ise 4.35 μ M olarak belirlenmiştir.

CuL-GFE çalışma elektrodu ile pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC ve RS'ün aynı anda standart eklemesine ait kalibrasyon grafikleri (Şekil 4.27.), 20.0 – 80.0 μ M Doğrusal çalışma aralığı ile CC ve 10.0 μ M – 80.0 μ M doğrusal çalışma aralığı ile RS tayininin mümkün olduğunu göstermiştir. LOD değerleri CC için 4.85 μ M, RS için ise 1.38 μ M olarak belirlenmiştir.

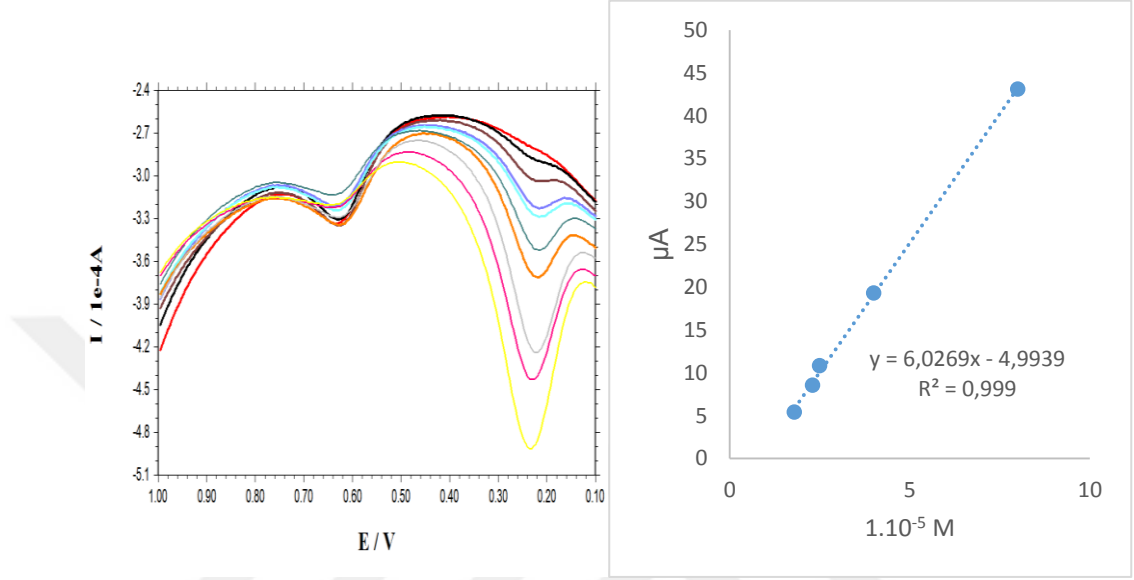


Şekil 4.27. CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC ve RS'ün aynı anda standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği



Şekil 4.28. CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında $6.10^{-4} M$ CC varlığında RS'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

CuL-GFE çalışma elektrodu ile 6.10^{-4} M CC içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında RS'nin standart eklemesine ait kalibrasyon grafiklerinde (Şekil 4.28.), RS tayini doğrusal çalışma aralığı $0.6 \mu\text{M} - 40.0 \mu\text{M}$; LOD değeri ise $1.12.10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29. CuL-GFE çalışma elektrodu pH=7 PBS destek elektrolit ortamında 6.10^{-4} M RS'ün varlığında CC'ün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

CuL-GFE çalışma elektrodu ile 6.10^{-4} M RS içeren pH=7 PBS destek elektrolit ortamında CC'nin standart eklemesine ait kalibrasyon grafiklerinde (Şekil 4.29.), RS tayini doğrusal çalışma aralığı $18.0 \mu\text{M} - 80.0 \mu\text{M}$; LOD değeri ise $3.92 \mu\text{M}$ olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında sentetik numune çözeltilerine modifiye elektrotların doğrusal çalışma aralıkları göz önünde bulundurularak CC ve RS çözeltilerinden çözeltideki derişim değerleri $10.0 \mu\text{M}$ ile $80.0 \mu\text{M}$ arasında olacak şekilde eklemeler yapılmış ve okunan akım değerlerine karşılık denk gelen derişim değerlerine kalibrasyon grafikleri yardımıyla geçilerek, elde edilmiş olan kalibrasyon grafikleri test edilmiştir. Hesaplamalar 3 deney sonucu için yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Modifiye elektrotlar ile pH=7 PBS sentetik numune ortamında CC tayini

Elektrot	Eklenen (μM)	Bulunan (μM) $\pm ts/\sqrt{N}$	% Hata
CuL-GFE	1	1.2 ± 0.2	20
CuL-GFE	10	10.3 ± 0.1	3
FeL-GFE	10	9.8 ± 0.3	2
FeL-GFE	50	50.4 ± 1.1	0.8

Çizelge 4.3. ise çalışma kapsamında hazırlanan modifiye elektrotlar ile literatürdeki benzer çalışmalardaki modifiye elektrotların CC tayini üzerindeki performansının verilerinin karşılaştırmasını içermektedir.

Çizelge 4.3. Bazı Katekol biyosensörlerinin analiz performanslarının yapılan çalışma ile karşılaştırılması

Elektrot	pH	Doğrusal Aralık (μM)	LOD(μM)	Ref.
Sol-Gel/Au Kompozit (Tyr)	6.5	1.0-6.0	0.30	Sing Vd. (2013)
Polipirol fiber/Nafyon (Tyr)	7.0	1.0-400	0.02	Ramya Vd. (2012)
Poli(anilin-ko-o-aminofenol)(Pt)	5.0	5.0-500	0.80	Chen Vd. (2009)
Polianilin-Polifenol oksidaz	6.5	1.25-150	-	Tan Vd. (2010)
GO-Tertiyofen-CNT	7.4	0.01-200	0.012	Han Vd. (2014)
CuL-GFE	7	0.6-2.2 4.0-12.4	0.09	Yapılan Çalışma
FeL-GFE	7	6.0-20.4 40.0-118.0	1.28	Yapılan Çalışma

LOD: Tayin Limiti; **Tyr:** Tirosinaz enzimi; **GO:** Grafen oksit; **CNT:** Karbon nano tüp

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Salofen türevi Schiff bazı Cu(II), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri ile grafit elektrot yüzeyinin elektrokimyasal yöntemle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu elektrokimyasal yöntemlerle, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi, SEM-EDX analizleri, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ile yapılmıştır. Sulu ve organik destek elektrolit ortamların alınan voltamogramlar modifiye yüzeylerin iletken olduğunu, fakat elektroaktif olmadıklarını göstermiştir. 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında alınan ardışık dönüşümlü potansiyel uygulamaları yüzeylerin kararlılığını desteklemiştir. Redoks problemler ferrosen ve ferrisiyanür ile yapılan elektrokimyasal testler elektrot yüzeyinde modifikasyonu desteklerken aynı zamanda da modifiye yüzeylerde elektron aktarımına olanak sağlayan pinhollerin varlığını göstermiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopi analizleri yalın GFE ile modifiye yüzeyler arasındaki farklılığı ortaya koyarken yüzeylerde daha büyük bir direnç elemanının varlığını göstermiştir. UV-Vis analizleri yüzeylerde metal kompleksinden kaynaklanan metal varlığına ait bandların görünmesi ile modifikasyonu desteklemiştir. FT-IR spektrumlarında yüzeylerdeki titreşim bandlarının monomerlere göre yayvan olması yüzeylerde oligomer ya da polimer yapıların mevcudiyetini kanıtlar niteliktedir. SEM/SEM-EDX görüntüleri ve elementel dağılım grafikleri modifiye yüzeylerin morfolojilerinin birbirinden farklı olduğunu göstermiş ve yüzeylerdeki metal yüzdeleri hakkında fikir sahibi olunmasına olanak sağlamıştır. Hazırlanan modifiye yüzeylerin katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiş, CuL-GFE ve FeL-GFE elektrotların katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda yapılan çalışmalar bu iki modifiye elektrodun katekolün resorsinol varlığında ve birarada tayinlerine olanak sağladığını göstermiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda daha kapsamlı karakterizasyon yöntemleri ile modifiye yüzeylerin yapı karakterizasyonlarının yapılabilmesi mümkündür. Hazırlanan iletken ve kararlı yapıdaki modifiye elektrotların analitik tayinlerinde derişim ve girişim sıkıntıları mevcut olan farklı biyokimyasal türler için de bu sıkıntıların giderilebilmesi yönünde aktivite gösterme potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel, A.M.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.
- 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.
- Ansari, K.I., Kasiri, S., Grant, J.D., and Mandal, S.S., 2011. Fe(III)-Salen and Salophen Complexes Induce Caspase Activation and Apoptosis in Human Cells, **Journal of Biomolecular Screening**, 16(1), 26-35.
- 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.
- Chan, W., Qitong, H., Shirong, H., Shirong, H., Wuxiang, Z., Zhaoming, W., Menglin, Z., Pingwang, D., Lizhang, H., 2014. Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at Nafion/multi-walled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, **Electrochimica Acta**, 149, 237-244.
- Chen, S.M., Chen, J.Y., Vasantha, V.S., 2006. Electrochemical preparation of epinephrine/Nafion chemically modified electrodes and their electrocatalytic oxidation of ascorbic acid and dopamine, **Electrochimica Acta**, 52, 455–465.
- Chen, C., Sun, C., Gao, Y., 2009. Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor, **Electrochimica Acta**, 54, 2575-2580.
- 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.
- Dadamos, T.R., Martin, C.S.M., Teixeira, M.F.S., 2011. Development of Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Polymer Film Nickel-Salen for Determination of Dissolved Oxygen, Proc. Eurosensors XXV, September 4-7, **Athens, Greece procedia engineering**, 25, 1057-1060.
- 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 Cu^{II}-(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.
- Erdoğan, G., 2006. Elektrot Yüzeylerinde Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Kimya Anabilim Dalı**, Ankara.
- Friebe, C., Hager, M. D., Winter, A., 2012. Metal containing polymers via electropolymerization, **Advanced Materials**, 24, 3, 332-345.
- Han, H.S., You, J.M., Seol, H., Jeong, H., Jeon, S., 2014. Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO-terthiophene-CNT, *Sensors and Actuators B : Chemical*, 194, 460-469.
- Kumar, S.P., Suresh R., Giribabu K., Manigandan R., Munusamy S., Muthamizh S., Narayanan V., 2015. Synthesis and characterization of chromium(III) Schiff base complexes: Antimicrobial activity and its electrocatalytic sensing ability of catechol, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 139, 431–441.
- Losada, J., del Peso, I., Arslan, 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.
- Losada, J., del Peso, I., Beyer, L., 1998. Redox and electrocatalytic properties of electrodes modified by films of polypyrrole nickel(II) Schiff-base complexes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 447, 147–154.
- Lyons, M.E.G, (ED), 1994. Electroactive Polymer Electrochemistry, **Plenum Press**, New York, Part 1.
- Meiju, N., Liu G., Wang D., and Dou J., 2009, A new Schiff base nickel(II) complex: {5,50-dihydroxy-2,20-[o-phenylenebis-(nitrilomethylidyne)] diphenolato}-nickel(II) methanol disolvate, **Acta Cryst.**, E65, m1357.
- Miomandre, F., Audebert, P., Maumy, M., Uhl, L., 2001. Electrochemical behaviour of iron(III) salen and poly(iron–salen). Application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and oxygen, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 516, 66–72.
- Ramya, R., Sangaranarayanan, M. V., 2012. Polypyrrole microfibers synthesized with Quillaja Saponin for sensing of catechol, **Sensors and Actuators b : Chemical**, 173, 40-51.
- Revenga-Parra, M., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from Ni^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene), **Sensors and Actuators B**, 130, 730–738.
- Rios, R., Martin, 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.

- Shahrokhian, S., M.Karimi, 2004. Voltammetric studies of a Co(II)-4-methyl salophen modified carbon-paste electrode and its application for the simultaneous determination of cysteine and ascorbic acid, **Electrochimica acta**, 50:77-84.
- Singh, S., Jain, D.V.S., Singla, M. L., 2013. Sol-gel based composite of gold nanoparticles as matrix for tyrosinase for amperometric catechol biosensor, **Sensors and Actuators b : Chemical**, 182, 161-169.
- Tan, Y., Guo, X., 2010. Amperometric catechol biosensor based on polyaniline-polyphenol oxidase, **Biosensor and Bioelectronics**, 25, 1681-1687.
- Teixeira, M.F.S., Dadamos, T.R.L., 2009. An electrochemical sensor for dipyrone determination based on nickel-salen film modified electrode, Proceedings of the Eurosensors XXIII conference, Procedia Chemistry 1, 297–300.
- Üstündağ Z., 2008. Katyonlara duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Yilmaz U.T., Melekogullari T., Kekillioglu A., Uzun D., 2016. Sensitive voltammetric determination of melittin in honeybee venom powder from Apis mellifera, **Microchemical Journal**, 124, 364–367.
- Zhou, J., Xi L., Yang L., Yan S., Wang M., Dan Cheng, Qi Chen, Yulin Dong, Peng Liu, Weiquan Cai , Chaocan Zhang, 2015. The Cu-MOF-199/single-walled carbon nanotubes modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol with extended linear ranges and lower detection limits, **Analytica Chimica Acta**, 899, 57-65.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1990 yılında Bursa’da doğdu. İlköğretim ve Lise eğitimini aynı şehirde tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2009 yılında kazandı. Üniversiteden 2014 yılında mezun oldu. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda güz dönemi 2014 yılında yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Pedagojik Formasyon Eğitimini tamamladı.