



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

**SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
KOPOLİMER KAPLI GRAFİT ELEKTROTLARIN
ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

ÖZLEM DEMİR

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
OCAK - 2022**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
KOPOLİMER KAPLI GRAFİT ELEKTROTLARIN
ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

ÖZLEM DEMİR
ORCID: 0000-0001-5814-4400

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
DOÇ.DR. DİDEM ÇAKMAK
ORCID: 0000-0003-1653-873X

HATAY
OCAK - 2022

26/01/2022

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.

İmzası

ÖZLEM DEMİR

ÖZET

SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ KOPOLİMER KAPLI GRAFİT ELEKTROTLARIN ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, Poli(o-amino benzil alkol-ko-o-anisidin) kopolimer filmleri, kalem grafit elektrot yüzeyinde, o-amino benzil alkol ve o-anisidin monomerlerinin farklı mol oranlarındaki çözeltilerinde (o-amino benzil alkol/o-anisidin; 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10), elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Ardından, Cu(Salen) kompleksi bu yüzeyler üzerine dönüşümlü voltametri metoduyla, elektrokimyasal olarak immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon işlemi, 0.0-2.0 V potansiyel aralığının da, 0,15 M LiClO₄-asetonitril çözeltisinde, gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin immobilizasyonunun gerçekleştiği, UV-Vis spektrumları ve SEM görüntüleri ile karşılaştırmalı değerlendirme yoluyla belirlenmiştir. SEM görüntüleri, o-amino benzil alkol oranı arttıkça kopolimer filmlerin parçacık boyutlarının küçüldüğünü ve giderek düz bir yapı kazandığını göstermiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin, kopolimer filmlerin yüzeyine tutunduğu da SEM fotoğraflarından açık bir şekilde görülmüştür. Elektrokimyasal kararlılıkla ilgili yapılan çalışmalar kopolimer filmlerinin immobilizasyon işleminden sonra herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermiştir. Çalışmanın son aşamasında, Metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş modifiye elektrotların, katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerine elektrokatalitik etkisi incelendi. pH=5,5 Asetik asit/Asetat tampon çözelti ortamında 7/3-CuL-GFE modifiye yüzeyin katekol üzerinde katalitik aktivite gösterdiği ve bu etkinliğin konsantrasyon değişimine karşı duyarlı olduğu gözlemlendi.

2022, 47 sayfa

Anahtar Kelimeler: o-amino benzil alkol, o-anisidin, , Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu, yüzey modifikasyonu, elektrokatalitik etkinlik.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ELEKTROCATALYTIC ACTIVITIES OF SCHIFF SOME METAL COMPLEX IMMOBILIZED COPOLYMER COATED GRAPHITE ELECTRODES

In this study, Poly(o-amino benzyl alcohol-co-o-anisidine) copolymer films were used in solutions of o-amino benzyl alcohol and o-anisidine monomers in different molar ratios (o-amino benzyl alcohol/o-anisidine, 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10) were synthesized electrochemically on the pencil graphite electrode surface. Then, the Cu(Salen) complex was electrochemically immobilized on these surfaces by the cyclic voltammetry method. The immobilization process was carried out in 0.15 M acetonitrile-LiClO₄ solution, in the potential range of -0.2-2.0 V. The immobilization of Schiff base metal complexes was determined by comparative evaluation with UV-Vis spectra and SEM images. SEM images showed that as the o-amino benzyl alcohol ratio increased, the particle sizes of the copolymer films decreased and gradually gained a flat structure. It is understood from the SEM photographs that Schiff base metal complexes adhere to the surface of the copolymer films. Also, latter the immobilization process, electrochemical stability studies exhibited that modified electrodes not show any degradation. At the last stage of the study, the electrocatalytic effect of metal complex immobilized modified electrodes on the electrochemical oxidation of catechol was investigated. It was observed that 7/3-CuI GFE modified surface showed catalytic activity on catechol in pH=5.5 Acetic acid/Acetate buffer solution medium and this activity was sensitive to concentration change.

2022, 47 pages

Key Words: o-amino benzyl alcohol, o-anisidine, ,immobilization of Salen type Schiff base metal complex, surface modification, electrocatalytic activity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, değerli bilgilerini benimle paylaşan, ilgi ve desteğini eksik etmeyen, araştırma konumun belirlenmesinde, planlanmasında, yürütülmesin de yardımını ve desteğini her zaman gösteren, kıymetli zamanını ayırıp sabırla bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Didem ÇAKMAK' a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen, deneyimleri ve tavsiyeleriyle yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL ve Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA başta olmak üzere tüm Kimya Anabilim Dalı hocalarına

Tez çalışmalarım süresince ilgi, yardım ve desteklerini her zaman hissettiren yüksek lisans ve doktora arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca tüm zorlu anımda yanımda olan hayatımın her evresinde bana. destek olan bu hayattaki en büyük şansım canım aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
3.1. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi	12
3.2. Polimer ve Kopolimer Kaplamaların Elektrokimyasal Yöntemle Grafit Elektrot Yüzeyine Elektropolimerizasyon Çalışmaları	13
3.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Polimer/Kopolimer Destek Materyal Kaplı Elektrot Yüzeylerine İmmobilizasyon Çalışmaları	15
3.4. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	15
3.5. Modifiye Elektrotların Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyonu	16
3.6. Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamalarda Kullanım Çalışmaları	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	18
4.1. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması	18
4.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi.....	21
4.2.1. Elektrokimyasal Yüzey Davranışı ve Kararlılıkların İncelenmesi	21
4.2.2. Redoks Probları ve CV Tekniği Kullanılarak Karakterizasyon	25
4.2.3. EIS Tekniği ile Karakterizasyon.....	27
4.2.4. SEM ile Karakterizasyon	30
4.2.5. UV-Vis ile Karakterizasyon	33
4.2.6. Elektroanalitik Çalışmalar	36
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Platin elektrot yüzeyinde salınan türevi metal kompleksinin gösterimi	5
Şekil 2.2. Elektropolimerizasyona ait voltamogram ve polimerizasyon mekanizması	6
Şekil 2.3. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Platin yüzeyinde muhtemel elektropolimerizasyon mekanizması.	7
Şekil 2.4. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Platin yüzeyinde muhtemel polimerizasyon mekanizması ve elektrotların indirgenmiş/yükseltgenmiş hallerine ait görüntüleri	8
Şekil 2.5. Platin yüzeyinde Ni(II)salen elektropolimerizasyonuna ait çok düngülü voltamogram ve H ₂ O ₂ tayinine yönelik elektrokatalitik aktivite çalışmalarına ait voltamogramlar.	9
Şekil 2.6. BMSPCu-CPE elektrotun H ₂ O ₂ üzerindeki elektrokatalitik etkisi.....	10
Şekil 3.1. N, N'-bis (salisilidene) etilendiamin (H ₂ L)'nin yapısı	12
Şekil 3.2. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin [CuL] yapısı	13
Şekil 3.3. o-amino benzil alkol ve o-anisidin yapısı	13
Şekil 3.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi ve hücre sisteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.5. Grafit çalışma elektrodunun görseli	15
Şekil 4.1. o-amino benzil alkol (pBA), o-anisidin (pA), ve bu monomerlerin oranlarına (3/7, 5/5 ve 7/3) ait kopolimer sentez voltamogramları (v=100 mV/s).	19
Şekil 4.2. H ₂ L ve CuL bileşiklerinin polimer ve kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerine immobilizasyon voltamogramı (v=50 mV/s).	20
Şekil 4.3. CuL metal kompleksi immobilize pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerinin 0.1 M KCl destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v:50 mV/s)	22
Şekil 4.4. pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı GFE yüzeylerine CuL metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanmış modifiye elektrotlara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınan çok çevrimli voltamogramlar (n:5, v:50 mV/s)	24
Şekil 4.5. pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE yüzeylerin 1.10 ⁻³ M ferrosenin 0.1 M LiClO ₄ 'ın asetonitrildeki çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	26
Şekil 4.6. Yalın GFE ile pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin 1.10 ⁻³ M [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi	27
Şekil 4.7. Yalın GFE ile pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE yüzeylerin 1.10 ⁻³ M [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi .	28
Şekil 4.8. Yalın GFE ile polimer/kopolimer kaplı yüzeylerin immobilizasyon öncesi ve sonrası 1.10 ⁻³ M [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterim.....	29
Şekil 4.9. Yalın GFE' a ait SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.10. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE polimer ve kopolimer kaplı yüzeylere ait SEM görüntüleri	31
Şekil 4.11. pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE yüzeylere ait SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.12. GFE a ait UV-Vis spektrumları	34

Şekil 4.13. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin immobilizasyon öncesine ait UV-Vis spektrumları	34
Şekil 4.14. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin Schiff bazı Cu(II) immobilizasyon sonrasına ait UV-Vis spektrumları.	35
Şekil 4.15. İmmobilizasyon öncesi(A) ve immobilizasyon sonrası(B) Modifiye elektrotlar üzerinde pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi.	37
Şekil 4.16. İmmobilizasyon öncesi(A) ve immobilizasyon sonrası(B) Modifiye elektrotlar üzerinde pH=5,5 CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ tampon çözeltisinde katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi	38
Şekil 4.17. pH=5,5 CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ tampon çözeltisinde polimer ve kopolimer destek materyal kaplı GFE yüzeylerinin, Schiff bazı Cu(II) kompleksi immobilizasyonu öncesi ve sonrası, Katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki etkinliğini, yalın GFE ile karşılaştırmalı olarak gösteren dönüşümlü voltamogramlar.	40
Şekil 4.18. 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodun pH=5,5 CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ destek elektrolit ortamında Katekolün standart eklemeleriyle elde edilen kansenstrasyon duyarlılık Dönüşümlü voltamogramları	41
Şekil 4.19. 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodun pH=5,5 CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ destek elektrolit ortamında Katekolün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği.....	42

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mL	: Mililitre
0C	: Santigrat Derece
g	: Gram
mV	: Milivolt

KISALTMALAR

Ans	: o-anisidin
BA	: o-amino Benzil Alkol
CV	: Dönüşümlü Voltametr
CuL	: N, N'-bis (salisiliden) etilendiamin Cu(II) kompleksi
CC	: Katekol
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
EIS	: Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GFE	: Grafit Elektrot
HQ	: Hidrokinon
H2L	: N, N'-bis (salisiliden) etilendiamin
LiClO4	: Lityum Perklorat
LOD	: Gözlenebilme sınırı
MeCN	: Asetonitril
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
RC	: Rezorsinol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Elektrot modifikasyonu, en genel ifadeyle, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle, elektrot yüzeylerinin, kimyasal veya biyolojik malzemelerle muamele edilmesi ve bu şekilde farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot materyalleri geliştirilmesi şeklinde tanımlanabilir. Elektrotların elektrokimyasal davranışları, elektrot yüzeyine farklı karakterdeki bu türlerin kuvvetli ve tersinmez olarak adsorbe olması ile değişebilmekte, bu yolla Voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotlara yeni ve istenen özellikler kazandırılabilir. Hazırlanan yeni yüzeyler, elektron aktarım tepkimelerini katalizlemeleri, seçimli tayine olanak sağlamaları nedeniyle elektrokimyasal cihazlar için kararlılık, duyarlılık ve seçiciliği arttırmaktadır. Elektrosentez, korozyondan korunma, elektrot yüzeyinin radyal tasarımı ve ilaçların kontrollü salınımı çalışmalarında kullanım alanı bulabilmektedir. Modifikasyon işlemi farklı amaçlarla gerçekleştirilse de bu amaçlardan en yaygın ve önemlisi elektrokatalizdir. Modifiye edilen elektrotların kullanılacak proseste iyi bir elektrokatalitik özelliğe sahip olabilmesi, elektrot modifikasyonunun en önemli amacıdır. (Güney, 2010; Karabilgin, 2012).

Elektrokimyasal modifikasyon çalışmalarında genellikle, kimyasal ve mekaniksel kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı, yalın elektrot olarak çoğunlukla Pt, Au, ve C kullanılmaktadırlar.

Biyosensörler, analitik tayinlerde, çoğunlukla derişim sınırlaması ya da kimyasal girişim gibi mevcut bir problemi çözmek amacıyla kullanılan sistemlerdir. Çok geniş kapsamda, analitin kantitatif tayinlerinin diğer iyonlar varlığında gerçekleştirilebilmesine olanak sağlayarak, kolorimetrik, volumetrik, kromatografik ve spektroskopik yöntemlere kıyasla daha hızlı ve kolay analiz imkanı sağlamaktadır. En çok ilaç, sağlık, çevre ve gıda sektörlerinde uygulamalarıyla dikkat çekmektedirler. İletken polimer/kopolimer ve iletken polimer/biyopolimer kompozit filmlerinin katalizör özelliklerine sahip maddelerle immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotlar, katalizör ve sensör uygulamalarında iyi etkinlik göstermektedirler. Elektrot yüzeylerinin bu moleküllerle modifiye edilmesi ile çalışma elektrotlarının seçicilik, duyarlılık, kararlılık gibi özelliklerin geliştirilmesi mümkün olabilmektedir. Bu kapsamda yaygın yaklaşım, immobilizasyon materyali olarak enzimlerin kullanılması gibi görünse de, enzimler sentezlenmeleri ve izolasyonları zor olan, temin edilmeleri yüksek maliyetli, çok kolay bozunabilen ve termal kararlılıkları

zayıf olan biyolojik katalizörler olduğundan, son yıllarda katalitik aktiviteye sahip biyosensör uygulamalarında kullanılabilecek yeni materyallerin hazırlanması çalışmaları oldukça dikkat çekmektedir. (Hu ve ark., 2001).

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektronik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerinin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Elektrokimyacıların elektroaktif polimer maddelerine olan ilgisini artıran diğer bir husus da bu tür yüzey filmlerinde meydana gelen prosesleri daha iyi anlama ihtiyacıdır. Neticede, derinliğine yapılan mekanizma ve kinetik çalışmalar yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır. Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının geçmişine bakıldığında, bu terimin ilk olarak 1970'lerin sonlarında kullanılmaya başlandığı görülür. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray (1984) tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmada gözlenmiştir. (Inzelt ve ark., 1994). İletken polimerlerin sensör teknolojilerinde seçiciliği arttırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensör molekülleri için destek matriks olarak kullanımı oldukça yaygındır. Sülfid ve Nitrit, glikoz, üre, hemoglobin ya da nem gibi birçok farklı madde için iletken polimerlerin kullanıldıkları sensörler üretilmiştir. İletken polimer/kopolimer/kompozit filmlerinin destek materyal olarak kullanıldığı ve üzerlerine enzim immobilizasyonu ile biyosensör uygulamalarının geliştirildiği çalışmalara son zamanlarda literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Fakat bu çalışmaların en büyük dezavantajı immobilizasyon materyali olarak kullanılan enzimlerin kolay bozulabilen, pahalı ve izole edilmeleri zor olan bileşikler olması, aynı zamanda da belirli analitler için belirli enzimlerin kullanım zorunluluğundan dolayı çalışmaların sınırlanmasıdır. Bu sebeple biyosensör geliştirme çalışmalarında enzimimmobilizasyonuna alternatif olabilecek katalitik aktiviteye sahip materyaller ile immobilizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda Schiff bazı metal kompleksleri, kolay sentezlenmeleri, kararlı yapıları, çeşitlendirilebilir olmaları ve sahip oldukları redoks aktiviteleri sebebiyle katalitik

aktivite gösterme potansiyeli taşımalarından dolayı dikkat çeken materyaller arasındadır. Çeşitli Schiff bazı metal komplekslerinin metal yüzeyinde elde edilen filmlerinin katalizör olarak kullanımı bu alanda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Schiff bazları (Schiff, 1864) primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur ve karbon-azot çift bağıyla ($HC=N$) tanımlanırlar. Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikler arasında salisilaldehit ve türevleri, β -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetlen piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asit bulunmaktadır. Amin bileşikler olarak diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitler kullanılmaktadır. Schiff baz ligandları kolayca sentezlenir ve hemen hemen tüm metal iyonlarıyla kompleks bileşikler oluşturabilen, yüksek katalitik aktiviteye sahip bileşiklerdir. (Gupta ve Sutar, 2008). Yapılmış olan çalışmalar, Schiff baz metal komplekslerinin polimerlere dahil edilerek ya da doğrudan polimerizasyonu ile kullanışlı, kimyasal, termal, mekanik ve elektronik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenebileceğini göstermiştir (Kumar ve ark., 2016). Polimer Schiff bazlarının bakır, demir, kobalt ve mangan komplekslerinden hazırlanmış filmler çeşitli analitik ve biyoanalitik türler için sensör uygulamalarında kullanılmıştır.

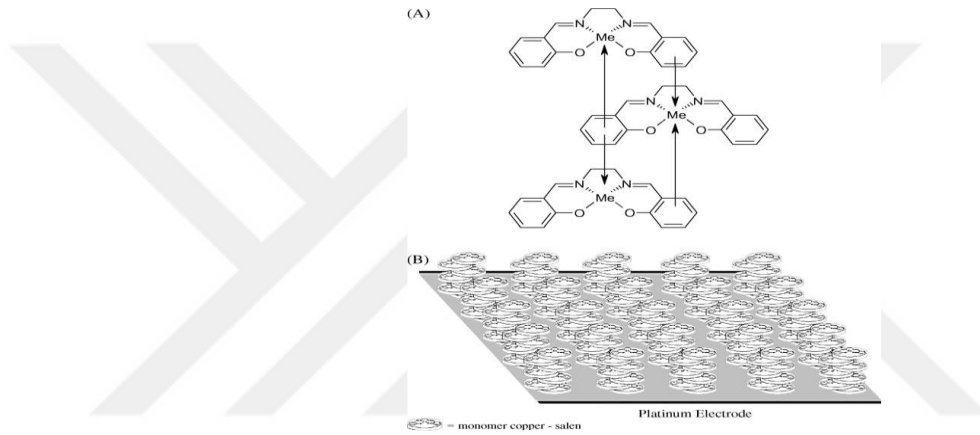
Hidrokinon (HQ), katekol (CC), ve rezorsinol (RC), kozmetik, plastik, pestisit, tatlandırıcı, ilaç, antioksidan, boya ve fotoğrafçılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan, çok düşük derişimler de bile toksik etkiye sahip, biyobozunur olmayan, üç dihidroksibenzen izomeridir. Benzer moleküler yapıya sahip, dihidroksi benzenlerin izomerleridir ve genellikle bir arada bulunurlar. Günümüzde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi, Spektrofotometri, Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi, floresans, kemiluminesans ve elektrokimyasal yöntemler gibi birçok analitik yöntem bu türlerin tayini için kullanılabilmektedir. CC tayini için geliştirilmiş olan yöntemler genellikle ön muamele ve ayırma işlemlerinden sonra gerçekleştirilebildiğinden işlem fazlalığı, analiz sürelerinin uzunluğu ve yüksek miktarda reaktif sarfiyatı gibi olumsuzluklar içermektedir. Bu nedenle bu bileşiklerin ön işlem gerektirmeden eş zamanlı ve seçici bir şekilde tayinine olanak sağlayan hassas, hızlı ve uygun yeni yöntemlerle tayinine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda elektrokimyasal yöntemler enstrümantasyon, basit kullanım, zaman tasarrufu, düşük maliyet, yüksek hassasiyet ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı çok daha fazla dikkat çekmektedir. CC fenolik

hidroksi grubu içermesi dolayısıyla yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğundan elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan bir bileşiktir. Bununla birlikte, elektrokimyasal çalışmalarda, camı karbon elektrot (GCE), Altın elektrot, Karbon Pasta elektrot (CPE) gibi klasik elektrot materyallerinin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı durumlarda, dihidroksi benzen izomerlerinin, özellikle HQ ve CC'ün oksidasyon ve indirgenme davranışları örtüşmektedir. Son zamanlarda, bu çalışma alanında çok sayıda araştırma yapılmış olup, CC'ün ön işlem gerektirmeyen seçici tayinin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan modifiye elektrotların kullanımına yönelik çalışmalarla sıklıkla karşılaşılmaktadır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Losada ve ark., (1995), Au elektrot yüzeyinde pirol türevli Schiff bazı Co(II) kompleksini elektrokimyasal olarak elektropolimerize etmişler ve tasarladıkları elektrodun O₂ ve CO₂'in indirgenmesi üzerinde elektrokatalitik etkisini incelemişlerdir. 1998 yılında yaptıkları çalışmada ise aynı Schiff bazının Ni(II) kompleksi ile metal ve camsı karbon elektrot yüzeylerinin modifikasyonunu gerçekleştirmiş, alkil halojenürler ve CO₂ indirgenmesi üzerinde elektrokatalitik etkiye sahip bir yüzey hazırlamış olduklarını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.1. Platin elektrot yüzeyinde salen türevi metal kompleksinin gösterimi

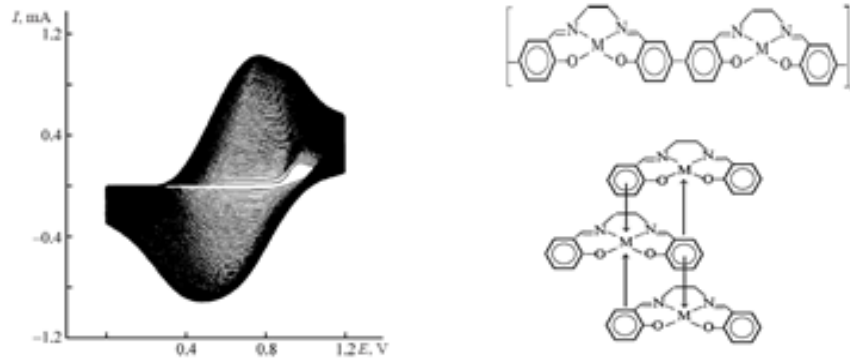
Borole ve ark. (2005), Poli(anilin-ko-o-anisidin-ko-o-toluidin) terpolimerini sülfürik asitli ortamda dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak 50 mV/s tarama hızı ile Pt elektrot yüzeyinde sentezlemişler. GOD (glikoz oksidaz) enzimini elektrokimyasal yöntemle yüzeye immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye elektrodun fosfatlı ve asetatlı ortamda glukozun oksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Modifiye elektrotun glukoz oksidasyonu için pH 5,5 ve 0,60 V değerinde atmosferik koşullarda fosfat çözeltisinde asetat çözeltisine göre daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca modifiye elektrotun dayanma süresini 30 gün olarak belirlemişlerdir.

Yalçinkaya ve ark. (2008)a, elektrokimyasal olarak, Poli(pirol-ko-anisidin) kopolimerini, CV yöntemi ile, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir (Şekil 1). Okzalik asitli ortamda, farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 0:1) çözeltiler kullanmışlar, monomer oranlarının kopolimer filminin

sentezine etkisini incelemişler. Sentezledikleri kopolimer filmlerini elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer kaplamaların % 3,5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını, elektrokimyasal Impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlemişlerdir, 6:4 oranındaki kopolimer filminin en etkin koruma sağladığını bildirmişlerdir.

Yalçinkaya ve ark. (2008)b, Poli(piról-ko-o-toluidin) kopolimerini farklı monomer R spektroskopik mol oranlarındaki (piról: o-anisidin; 9:1, 8:2, 7:3) okzalik asit çözeltisinde platin ve yumuşak çelik elektrotlar yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Sentez çözeltisinin sıcaklığının ve monomer mol oranlarının kopolimerizasyonda ve film gelişiminde önemli rol oynadığını belirlemişlerdir. Homojen kopolimer filmleri elde etmek için 9:1 oranındaki çözelti için 25 ° C'nin altına 8:2 oranındaki çözelti için 5 ° C'nin altına inilmesi gerektiğini tespit etmişlerdir. Kopolimer kaplamaların karakterizasyonunu SEM görüntüleri, UV-vis ve FT-İteknikleri ve dönüşümlü voltametri kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca kopolimer kaplamaların % 3.5 luk NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını elektrokimyasal impedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak araştırmışlardır. 8:2 oranındaki kaplamanın diğer kopolimer kaplamalar arasında en iyi korumayı sağladığını belirlemişlerdir.

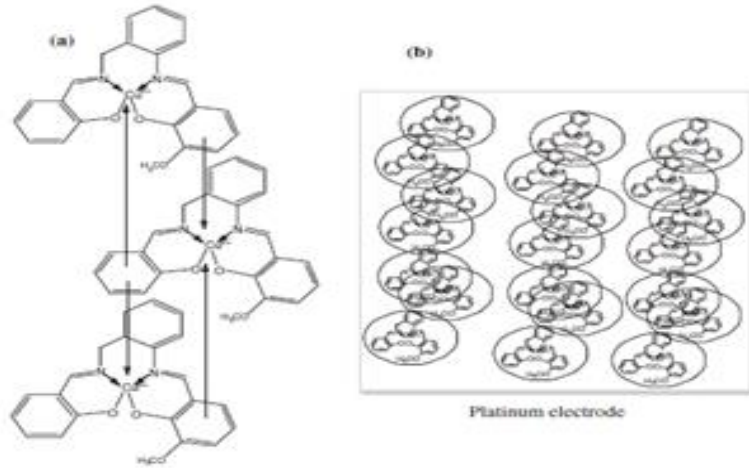
Borisova ve ark. (2009), Cu(II) salen kompleksinin, elektrokimyasal yöntemle elektrot yüzeyinde, iletken polimer filmini sentezlemişler ve polimerleşme için mekanizma önermişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektropolimerizasyona ait voltamogram ve polimerizasyon mekanizması

Dadamos ve Teixeira (2009), yaptıkları çalışmada Cu(II)-salen kompleksini platinelektrot üzerine elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.2). Hazırladıkları modifiye elektrodu sülfid sensörü olarak kullanmışlardır. Bir diğer çalışmada, Ni(II) salen kompleksinin Pt yüzeyinde elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişler, 2009 yılında dipiron molekülüne duyarlı, 2012 yılında ise çözünmüş oksijen kantitatif tayininde kullanımına yönelik elektroanalitik yöntem geliştirmişlerdir.

Demetgül ve ark.(2010), 2-aminobenzilamin temelli asimetrik Schiff bazı ligandının ve Cu(II) kompleksinin sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.3). Sentezlenen Cu(II) kompleksi, Pt üzerine organik çözücü ortamında elektropolimerize edilerek ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

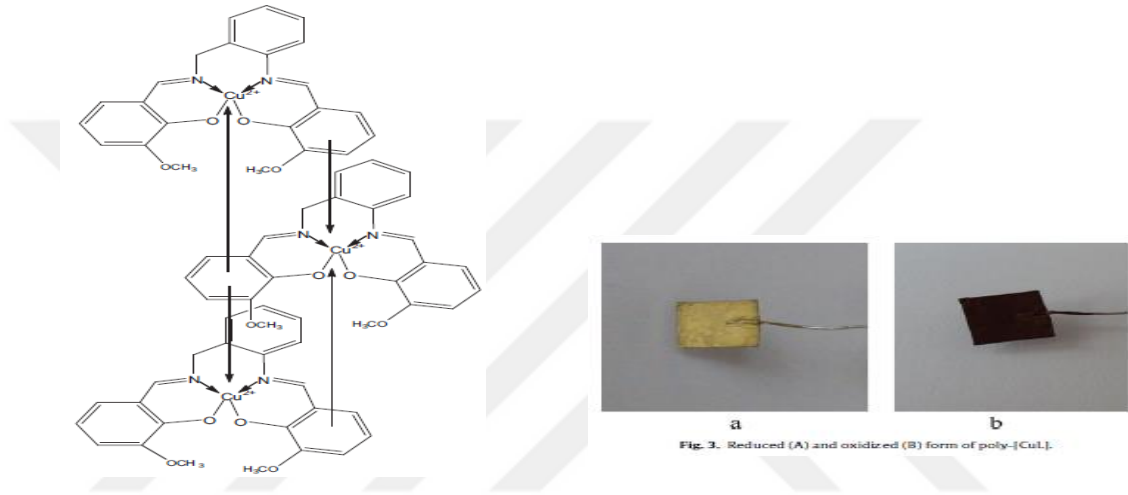


Şekil 2.3. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Platin yüzeyinde muhtemel elektropolimerizasyon mekanizması

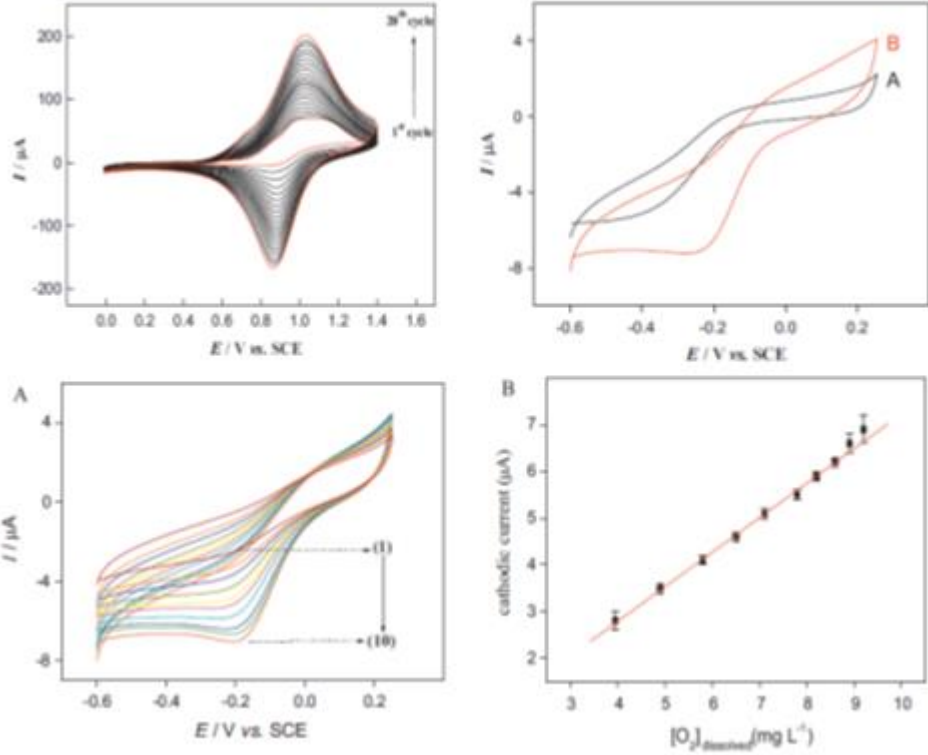
Fernandes ve ark. (2010), çift çekirdekli Cu(II) kompleksi sentezlemişler, bu kompleksi kullanarak ürik asit ve askorbik asit varlığında, girişim etkisini bertaraf ederek, dopamin tayinine olanak sağlayan yeni bir modifiye elektrot hazırladıklarını bildirmişlerdir. pH=8 Fosfat tampon çözelti ortamında 10^{-6} ile 10^{-7} M tayin derişimi elde ettiklerini belirtmişlerdir.

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

Deletioğlu ve ark. (2011), o-vanilin ile 2-aminobenzilaminden elde edilen Schiffbazı ligandının Cu(II) kompleksini platin elektrot üzerine elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.4). Hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri alınmış ve yüzeylerin fotoğrafları çekildiğinde, filmin elektrokimyasal yöntemle indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının farklı renklerde olduğu görülmüştür. İlave olarak hazırlanan modifiye çalışma elektrodun H_2O_2 indirgenmesinde, elektrokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermişlerdir.

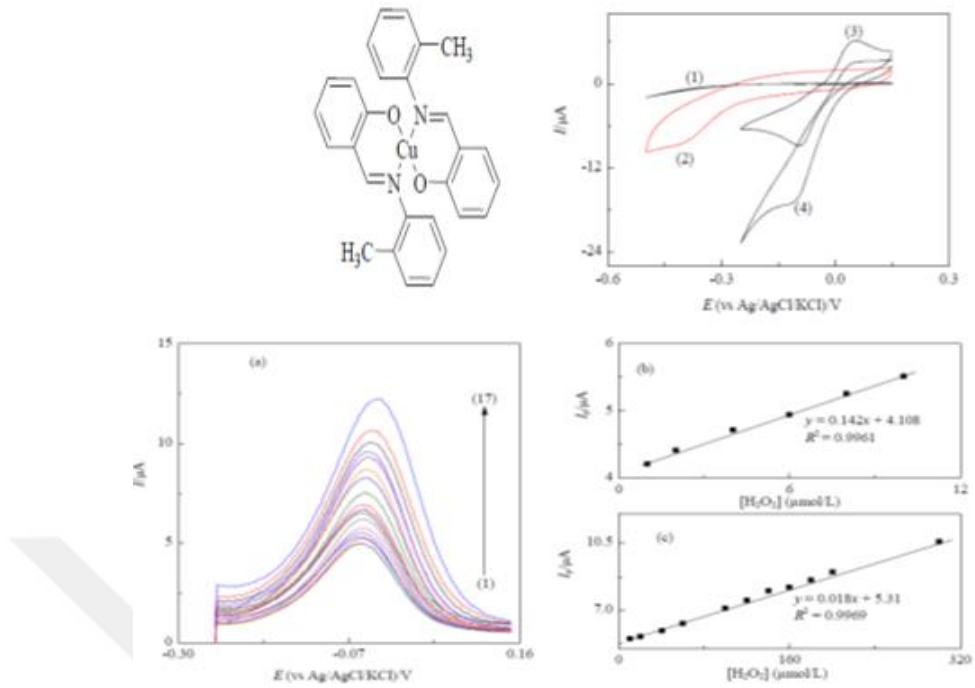


Şekil 2.4. Schiff bazı Cu(II) kompleksinin Platin yüzeyinde muhtemel polimerizasyon mekanizması ve elektrotların indirgenmiş/yükseltgenmiş hallerine ait görüntüleri



Şekil 2.5. Platin yüzeyinde Ni(II)salen elektropolimerizasyonuna ait çok düngülü voltamogram ve H₂O₂ tayinine yönelik elektrokatalitik aktivite çalışmalarına ait voltamogramlar.

Khoshro ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada, CPE yüzeyini bis(N-2-metilfenilsalisilidenamino) Cu(II) kompleksi ile modifiye etmişler, ve sahip olduğu elektrokatalitik etkinlik sayesinde H₂O₂ kantitatif tayinine yönelik yöntem geliştirmişlerdir. (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. BMSPPCu-CPE elektrotun H_2O_2 üzerindeki elektrokatalitik etkisi

Kumar ve ark. (2017), nikotinik asidin amit formu olan nikotinamid olarak da bilinen niyasinamidin elektropolimerizasyonunu camı karbon elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmiştir. Modifiye elektrot ile pH 7.4 fosfat tampon çözelti ortamında katekol ve hidrokinon üzerindeki elektrokatalitik etkinliklerini CV ve DPV yöntemleri ile test etmişlerdir.

Çakmak ve ark. (2018), salen tipi Schiff bazı metal komplekslerinin elektropolimerizasyonunu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri metodu ile $LiClO_4/MeCN$ destek elektrolit ortamında gerçekleştirmiş, hazırlanan modifiye elektrotların katekol ve dopamin molekülleri üzerindeki elektrokatalitik etkinliğini incelemişlerdir.

Amer ve ark. (2019), yapılarında pirol birimleri içeren Schiff bazı $Cu(II)$ komplekslerinin elektropolimerizasyonunu Pt ve ITO elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonraki aşamasında hazırladıkları modifiye elektrotların sulu çözelti ortamında organik substratların (asetofenon, karbondioksit) elektrokimyasal indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkinliğini incelemişlerdir.

Çakmak ve ark. (2020), Salofen türevi Schiff bazı Cu(II) ve Fe(III) komplekslerini kalem grafit çalışma elektrodunun elektrokimyasal olarak modifikasyonu için kullanmışlar, tasarlanan yeni modifiye elektrotların elektrokatalitik etkinliklerini araştırmışlardır. Yüzey modifikasyon işlemi, organik ortamda, LiClO₄ destek elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiş, Cu(II) Schiff bazı kompleksinin modifikasyonu ile hazırlanan modifiye grafit çalışma elektrotlarının katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde daha etkin elektrokatalitik etki gösterdiğini tespit edilmiştir.

Yalçinkaya ve ark. (2021), poli(o-amino benzil alkol) ve poli(o-amino benzil alkol ko-o-anisidin) sentezini elektrokimyasal yöntemle 0.2-1.6 V potansiyel aralığı ve 100 mV/s tarama hızı ile 0.5 M H₂SO₄ sulu destek elektrolit ortamında Pt elektrot yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. 8:2, 1:1 ve 2:8 oranında sentezlenen kopolimerler arasında elektrokimyasal kararlılığı en yüksek olan oran olarak 1:1 i belirlemişlerdir.

Castro ve ark. (2021), Schiff bazı Cu(II) ve Co(II) kompleksleri ile kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar ile kokainin elektrokimyasal yükseltgenme davranış, mekanizma ve kinetiğini incelemişlerdir.

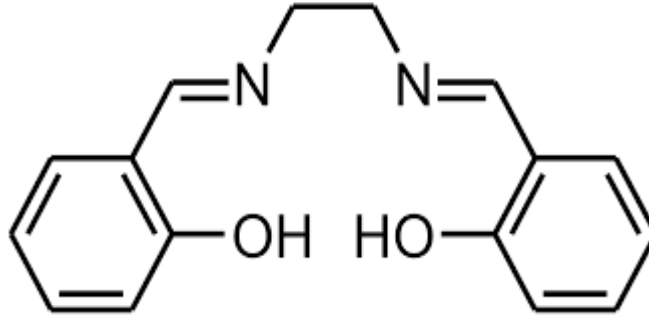
Yalçinkaya ve ark. (2021), Platin çalışma elektrodu yüzeyinde poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit film sentezini elektrokimyasal yolla gerçekleştirmiş, ardından kompozit kaplı yüzeye Schiff bazı Co(II) kompleksini immobilize etmişlerdir. Kompozit sentezi sulu destek elektrolit ortamında, immobilizasyon işlemi ise organik destek elektrolit çözelti ortamında yapılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot ile pH=10 tampon çözelti ortamında katekolün elektrokimyasal yöntemle kantitatif tayinine olanak sağlayan bir yöntem geliştirmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar, Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich'den sağlanmış olup yüksek saflıktadır.

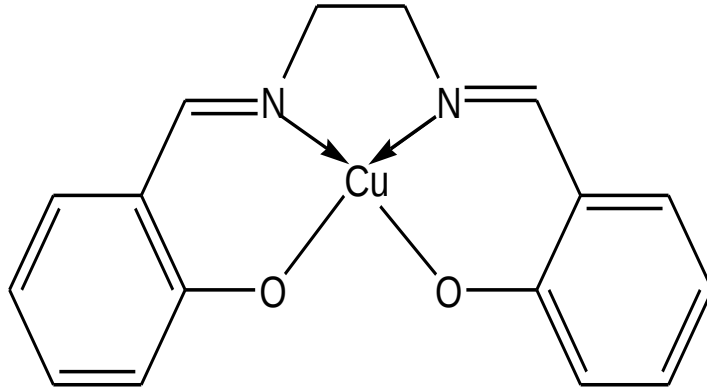
3.1. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Sentezi

120 mmol salisilaldehit etanolde çözülmüş, üzerine, etanolde çözülmüş 60 mmol etilendiamin içeren etanol çözeltisi damla damla eklenerek 2 saat süreyle karışım, reflüks edilmiştir. Reaksiyon sonunda, sarı renkli Schiff bazı bileşiği çökmüştür (Şekil 3.1). Oluşan çökelek süzülerek birkaç defa soğuk etanol ile yıkanmış ve ardından etüvde kurutulmuştur. (Renk: Sarı, E.N: 220-222 oC; verim: %90).



Şekil 3.1. N, N'-bis (salisilidene) etilendiamin (H_2L)'nin yapısı

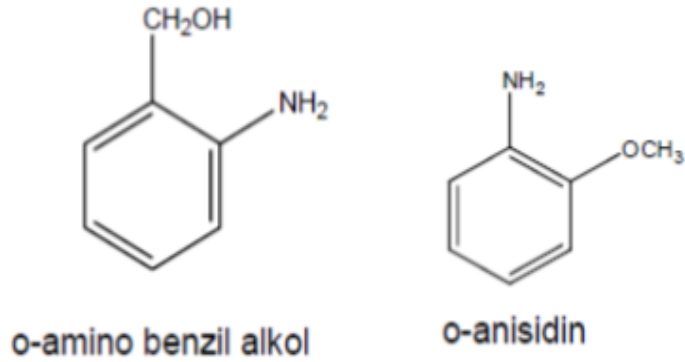
Salen türevi Schiff Bazı Cu(II) Kompleksi $[CuL]$ sentezinde, etanolde çözünen 0.01 mol Ligand (H_2L) üzerine, 0.01 mol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ın etanoldeki çözeltisi damla damla eklenmiş, 2 saat süreyle geri soğutucu altında reflüks edilmiştir. Sonrasında, tepkime tamamlanmasıyla, çözücünün fazlası uçurulmuş, kalan kısmı soğumaya bırakılmıştır. Koyu yeşil renkte çöken Bakır kompleksi süzölmüş, birkaç defa saf su ve ardından etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen diazometin grubu içeren Schiff Bazının Cu(II) kompleksi vakum etüvünde kurutulmuştur (Şekil 3.2). (Renk: koyu yeşil; E.N: >250 oC; verim %68).



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

3.2. Polimer ve Kopolimer Kaplamaların Elektrokimyasal Yöntemle Grafit Elektrot Yüzeyine Elektropolimerizasyon Çalışmaları

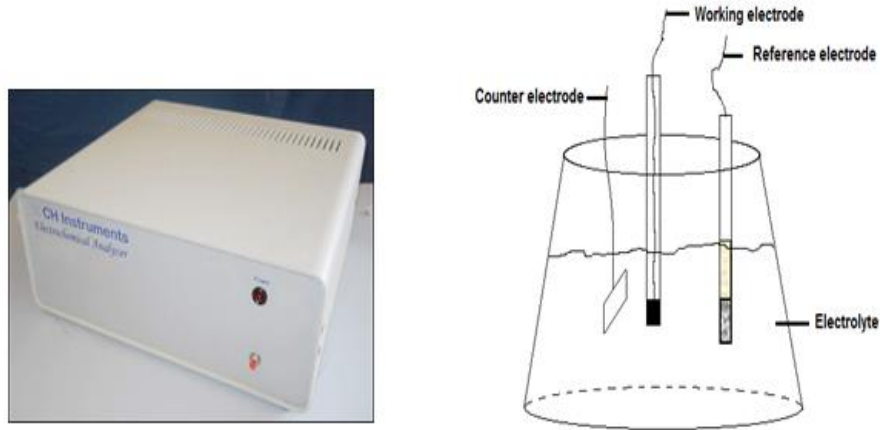
Homopolimer ve kopolimer filmlerin hazırlanmasında monomer olarak o-amino benzil alkol ve o-anisidin kullanılmıştır.



Şekil 3.3. o-amino benzil alkol ve o-anisidin yapısı

Homopolimer ve kopolimer filmleri sentezleri, monomerlerin toplam derişimi 0.1 M olacak şekilde, (o-amino benzil alkol/o-anisidin: 10/0, 7/3, 5/5, 3/7 ve 0/10) mol oranları değiştirilerek, CV tekniğı ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamı olarak 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Homopolimer ve kopolimer sentez çalışmalarında kullanılan destek elektrolit ortamı, potansiyel aralığı, tarama hızı gibi parametreler önceki çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir (Yalcıncaya ve ark. 2021). CHI 6047 E model

elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilen elektropolimerizasyon çalışmalarında 3 elektrot yönteminden faydalanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt levha, çalışma elektrodu olarak dış yüzeyi polyester ile kaplı kalem grafit çubuk ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Homopolimer ve kopolimer elektropolimerizasyon çalışmalarında yapılmış olan denemeler, polimerizasyon için en uygun potansiyel aralığının 0.2-1.6 V ve döngü sayısının ise 25 olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi ve hücre sisteminin şematik gösterimi

Çalışmada kullanılan elektrot materyalleri tarafımızdan hazırlanmış olup, piyasadan temin edilen grafit çubuklar, dış yüzeyi polyester ile kaplanmak sureti ile kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu sayede, elektrokimyasal ölçümlerde yüzey alanının kontrol altında tutulabilmesi mümkün hale gelmiştir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri, ölçümler arasında Polisher marka parlatma cihazı kullanılarak temizlenmiştir.



Şekil 3.5. Grafit çalışma elektrodunun görseli

3.3. Schiff Bazı ve Metal Komplekslerinin Polimer/Kopolimer Destek Materyal Kaplı Elektrot Yüzeylerine İmmobilizasyon Çalışmaları

İmmobilizasyon çalışmalarında, destek elektrolit olarak, 0.15 M LiClO_4 içeren, asetonitril çözeltisinde yaklaşık konsantrasyonu 1.10^{-3} M olan Schiff Bazı Cu(II) kompleksi kullanılmıştır. İmmobilizasyon işlemi için potansiyel aralığı 0.0-2.0 V, tarama hızı 0.1 V/s ve çevrim sayısı 25 olarak belirlenmiştir. İmmobilizasyon çalışmaları sırasında CV yöntemi kullanılmıştır.

3.4. Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Yüzey kaplamaları ile ilgili modifikasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, elektrokimyasal karakterizasyona yönelik çalışmaların ilk aşaması olarak, hazırlanmış olan elektrotların yükseltgenme ve indirgenme yönlerinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle potansiyel taramaları yapılmış, 0.1 M Potasyum Klorür sulu destek elektrolit çözelti ortamında, hazırlanmış olan yeni yüzeylere sahip çalışma elektrotlarının elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Ardından, modifiye yüzeylerin potansiyel uygulamaları karşısında dayanıklılık ve kararlılıklarını test etmek amacıyla 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında CV yöntemi ile ardışık potansiyel taramaları yapılmıştır.

Ferrosen Redoks çifti kullanımı ile karakterizasyon işlemlerinde de Dönüşümlü Voltametri tekniğinden faydalanılmıştır. Bu çalışmalarda, 0.1 M LiClO₄/asetonitril 1.10⁻³ M konsantrasyona sahip Ferrosen çözeltisi kullanılmıştır.

3.5. Modifiye Elektrotların Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyonu

EIS deneylerinde 1.10⁻³ M K₃Fe(CN)₆ / K₄Fe(CN)₆ karışımı içeren 0.1 M KCl çözeltisi kullanılmıştır. İlk olarak açık devre potansiyeli belirlenmiş, öncelikle yalın GFE için impedans ölçümleri kıyaslama amaçlı alınmıştır. EIS çalışmaları oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

UV-Vis spektroskopik analizleri için örnekler hazırlanırken, modifiye yüzeyler kaplama materyalinin çözünmesi amacıyla DMSO'da sonikasyona tabi tutulmuştur. DMSO'da elektrot yüzeylerinde bulunan homopolimer, kopolimer ve Schiff Bazı metal komplekslerinin çözünmesiyle renklenen çözeltilerin UV-Vis ölçümleri sırasında Optizen Alpha marka cihaz kullanılmıştır.

SEM görüntüleri SEM JOEL JSM 5500 marka cihaz vasıtasıyla alınmıştır. SEM analizleri, elektrot yüzeylerinin kaplama öncesi ve sonrası farklarının mikroskopik boyutta belirlenmesi ve morfolojik yapısal farklılıkların belirlenmesi amacı ile yapılmıştır.

3.6. Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamalarda Kullanım Çalışmaları

Tez çalışmasının son aşamasında, karşılaştırma amaçlı olarak yalın GFE, pA-GFE, pBA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE, 7/3-GFE, pA-CuL-GFE, pBA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodu kullanılmıştır. Katekol biyoanalitik molekülü üzerinde hazırlanmış olan yüzeylerin elektrokatalitik etkilerinin incelenmesine yönelik çalışmalarda literatür verileri dikkate alınarak çalışma potansiyel aralıkları belirlenmiştir. Elektrokatalitik etkinlik çalışmalarında, çözelti ortamının etkisini incelemek amacıyla pH değerleri birbirine yakın olacak şekilde pH 7 PBS tampon sistemi ve pH 4 HAc/NaAc tampon çözelti sistemleri olmak üzere farklı destek elektrolit ortamlarıyla denemeler yapılmıştır. Çalışmalarda öncelikle Dönüşümlü Voltametri yöntemi ile denemeler yapılmış, katalitik etkinliğe sahip olduğu tespit edilen çalışma elektrotları belirlenmiştir. Sonraki aşamada, belirlenen uygun destek elektrolit çözelti ortamlarında, hedef analit (Katekol) üzerinde konsantrasyon-akım korelasyonunun değerlendirilmesine yönelik çalışmalar, 0.001 M, 0.01 M ve 0.1 M katekol çözeltilerinden μL eklemeler yapılmak suretiyle, standart ekleme metodu kullanılarak SWV yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Modifiye Yüzeylerin Hazırlanması

Yüzeylerin modifiye edilmesine yönelik çalışmalarda, öncelikle grafit elektrot yüzeyleri o-amino benzil alkol (BA), o-anisidin (A), ve bu monomerlerin oranları sırasıyla (BA/A) 3/7, 5/5 ve 7/3 olacak şekilde polimer ve kopolimerleri ile destek materyal olarak kaplanmıştır. Modifikasyon işleminin sonraki aşamasında bu destek materyal kaplı elektrot yüzeylerine Schiff bazı Cu(II) kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir.

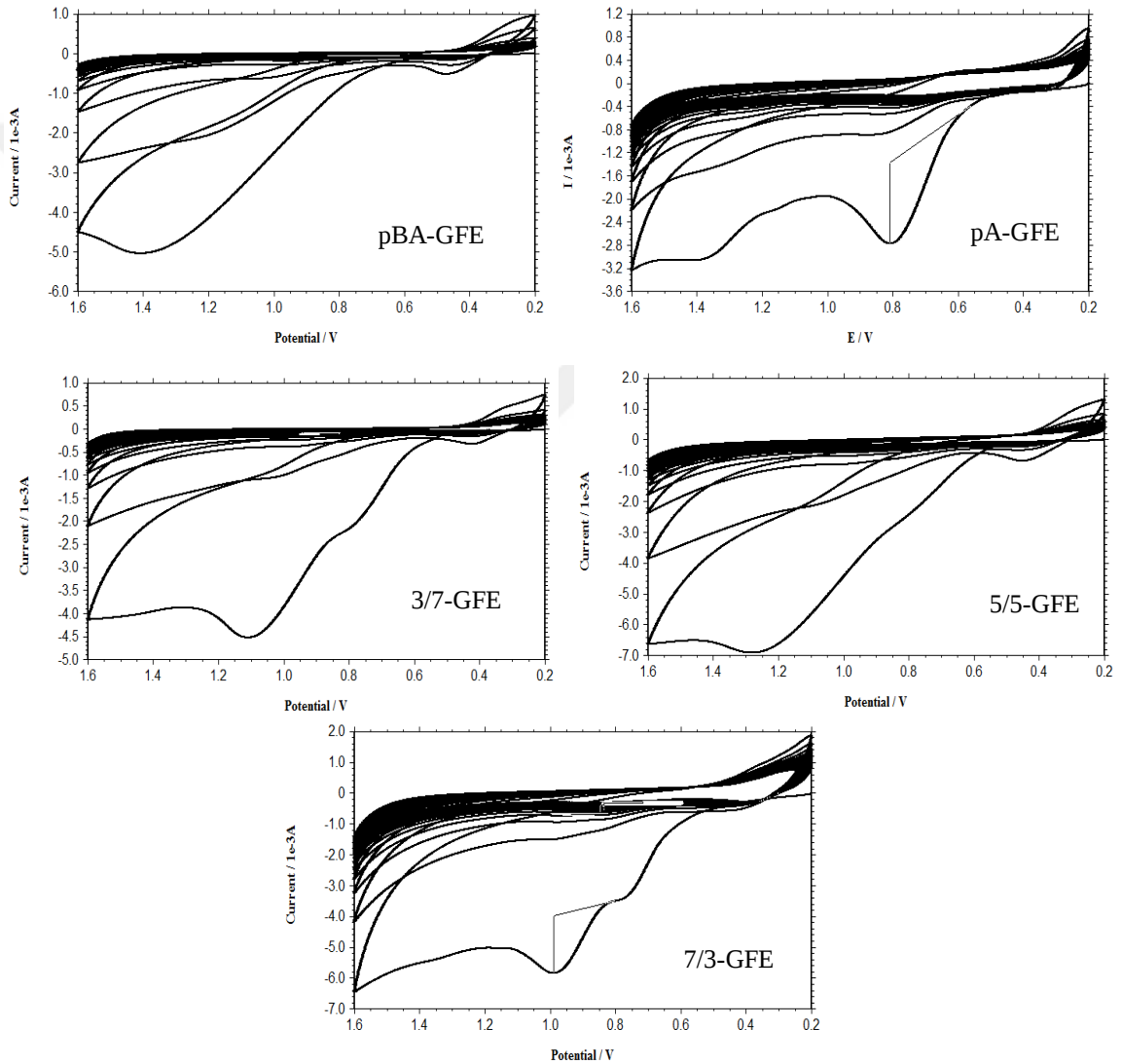
Şekil 4.1.' de Poli(o-amino benzilalkol) ile poli (o-anisidin) homopolimerleri ve farklı monomer mol oranlarındaki (o-amino benzilalkol/o-anisidin; 3/7, 5/5, 7/3) çözeltilerde alınan Poli(o-amino benzilalkol-ko-o-anisidin) kopolimerlerinin (Cp) film gelişimlerine ait voltamogramlar verilmiştir. Sentez çalışmalarından elde edilen sonuçlardan film gelişimleri, hidrojen gaz çıkışı bölgesi ve oksijen gaz çıkışı dikkate alınarak 0.2 V-1.6 V arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 100 mV/s tarama hızı ve 25 tam döngü ile gerçekleştirilmiştir.

Voltamogramlar incelendiğinde, akım değerlerinin ilk çevrimden sonra sürekli azaldığı görülmektedir. Akım değerlerinin sürekli azalması yüzeyde bir film oluşumu ile ilişkilendirilebilmekte aynı zamanda da polimer ya da kopolimer filmlerinin iletkenliğinin çok yüksek değerlerde olmadığını da göstermektedir. Ayrıca kopolimer mekanizması ile ilgili olduğu düşünülen ve voltamogramlarda göze çarpan diğer önemli bir nokta da, kopolimer oluşum voltamogramlarında, ilk çevrimde, o-anisidin ve o-amino benzil alkole ait olduğu gözlenen oksidasyon bölgelerinde belirgin piklerin gözlenmesidir.

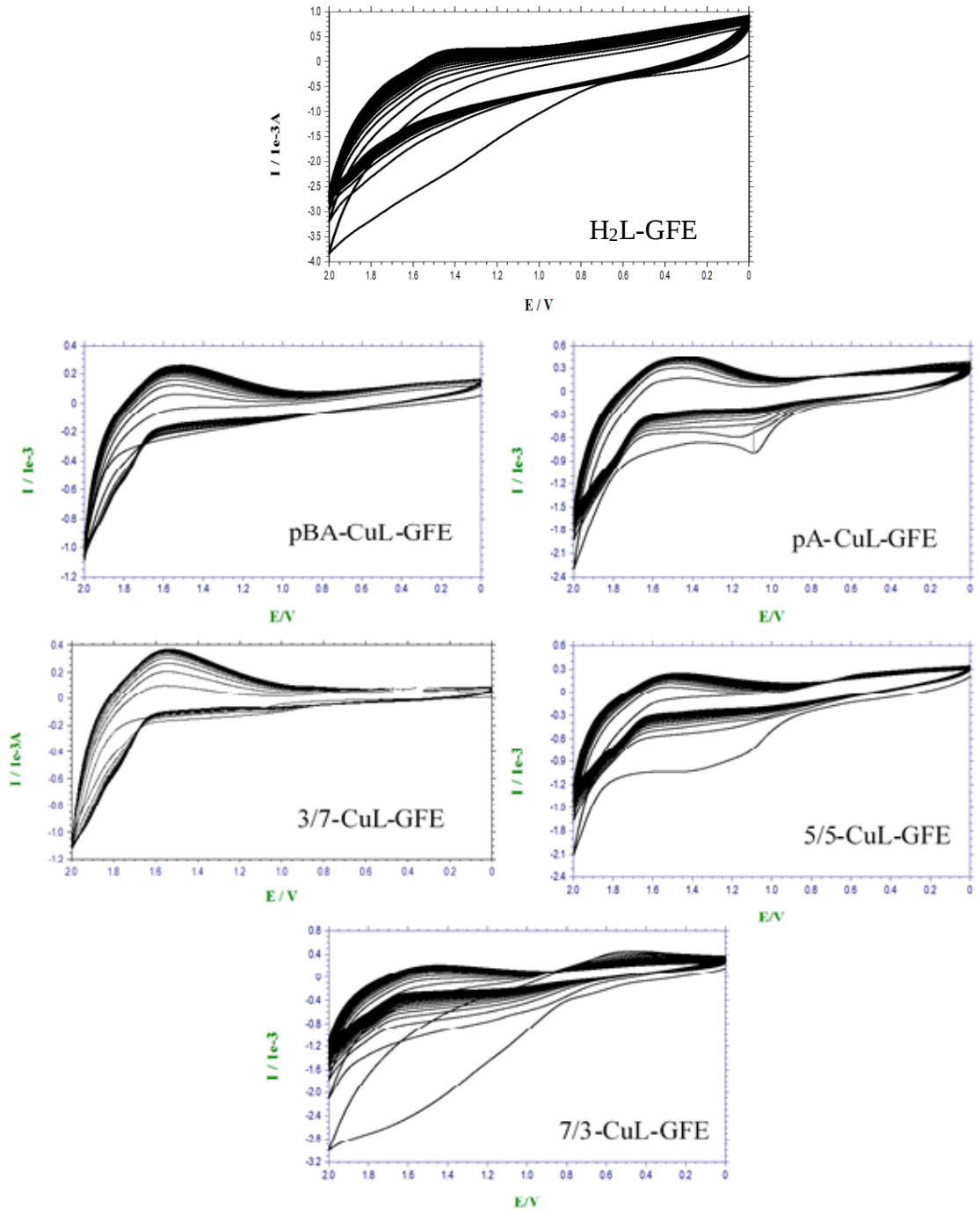
Sonuç olarak 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde 25 çevrim sonunda GFE yüzeyinde homojen ve kararlı poli(o-amino benzilalkol), poli(o-anisidin) homopolimer ve farklı monomer mol oranlarında (o-amino benzilalkol/o-anisidin, 3/7, 5/5, 7/3) Poli(o-amino benzilalkol-ko-o-anisidin) kopolimer filmleri elde edilmiştir.

İmmobilizasyon çalışmalarında, voltamogramlar incelendiğinde tüm destek materyal kaplı grafit yüzeylerde, ilk döngüde Schiff bazı metal kompleksinin elektroaktivitesinden kaynaklanan elektrokimyasal davranış yükseltgenme piki şeklinde kendisini göstermektedir. Modifikasyon çalışmalarında, genelde, ilk döngüde

gözlediğimiz indirgenme/yükseltgenme davranışı, elektrot yüzeyinin modifiye olması, diğer bir ifadeyle elektroaktif türün yüzeye tutunması ile değişime uğramaktadır. Çok çevrimli potansiyel uygulamalarında, ilk döngüde elektrokimyasal davranışa bağlı olarak karşımıza çıkan pik akım değerlerinde azalma ya da artış yanısıra oluşan filmin elektroaktif olması durumunda elektroaktif kaplama kaynaklı yeni bir pikin gözlenmesi şeklinde ortaya çıkabilen bu değişimler, elektrot karakterinin yüzey yapısının değişiminden kaynaklı olarak değiştiğini göstermektedir (Erdoğan, 2006).



Şekil 4.1. o-amino benzil alkol (pBA), o-anisidin (pA), ve bu monomerlerin oranlarına (3/7, 5/5 ve 7/3) ait kopolimer sentez voltamogramları ($v=100$ mV/s).



Şekil 4.2. H_2L ve CuL bileşiklerinin polimer ve kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerine immobilizasyon voltamogramı ($v=50$ mV/s).

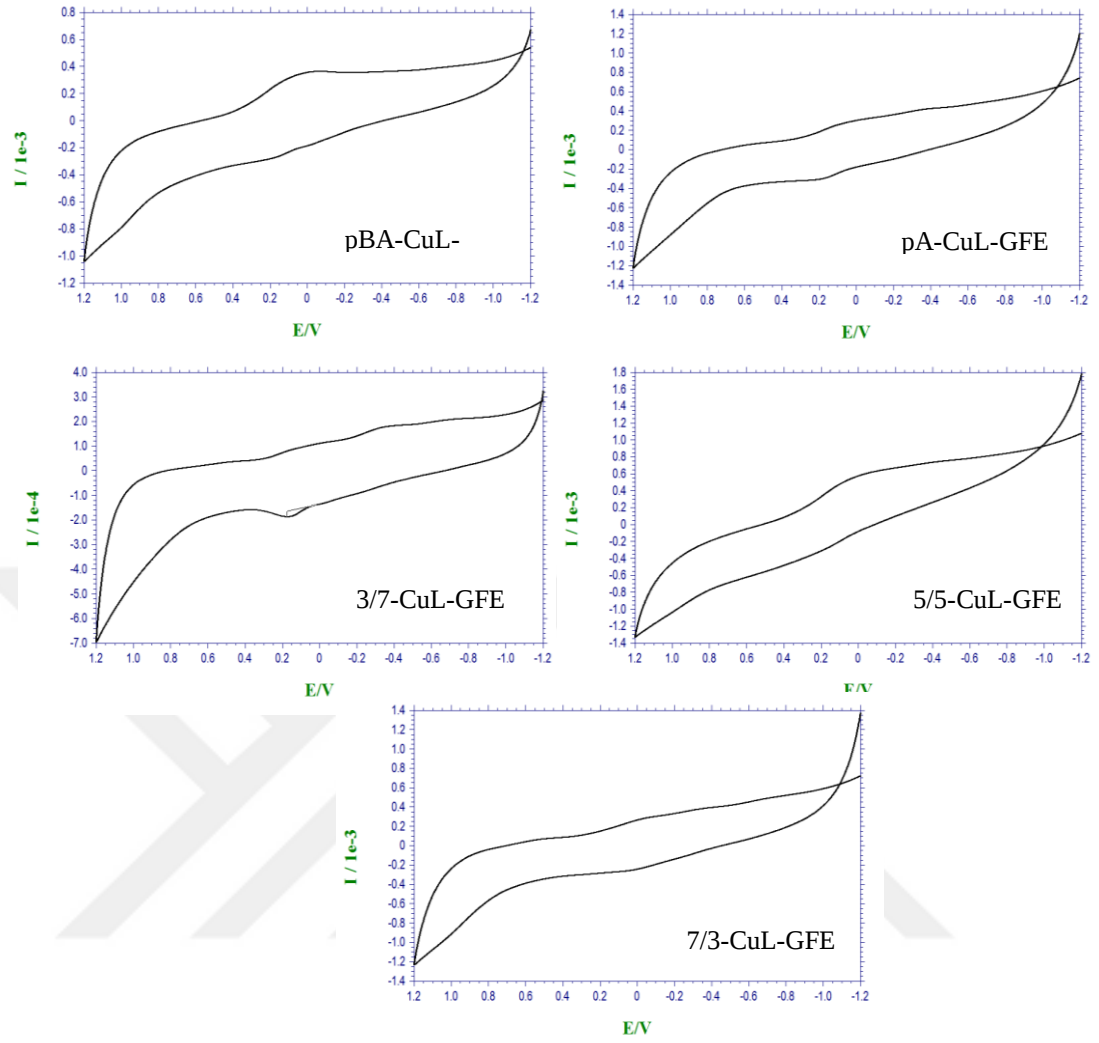
H₂L ligandına ve metal komplekslerine ait grafit çalışma elektrodunda 0.15 M LiClO₄/MeCN destek elektrolit çözeltisinde 50 mV/s hızında alınan çok çevrimli modifikasyon voltamogramları verilmiştir.

Voltamogramlar incelendiğinde, ligant voltamogramında bulunmayan, metal komplekslerinde oksidasyon bölgesinde 1.0-1.6 V arasında, ilk döngüde, tersinmez yükseltgenme davranışı gözlenmektedir. Bu elektrokimyasal yükseltgenme davranışının yapıdaki geçiş metalinin elektrokimyasal aktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm metal komplekslerinin immobilizasyon voltamogramında ilk döngüden sonra pik akım değerleri azalmış ve 25 döngü sonunda sabitlenmiştir. Bu gözlem, türlerin elektrot yüzeyine modifikasyonunu ve böylelikle elektrot yüzeyinin yeni bir karakter kazanmış olduğu düşüncesini desteklemektedir. Aynı zamanda immobilizasyonu gerçekleştiren elektroaktif türlerin davranışı değişmiştir.

4.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi

4.2.1. Elektrokimyasal Yüzey Davranışı ve Kararlılıkların İncelenmesi

pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerine CuL metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanmış modifiye elektrotların, 0.1 M KCl destek elektrolit çözeltisinde, 50 mV/s tarama hızında alınan elektrokimyasal davranışları Şekil 4.3'de verilmiştir.

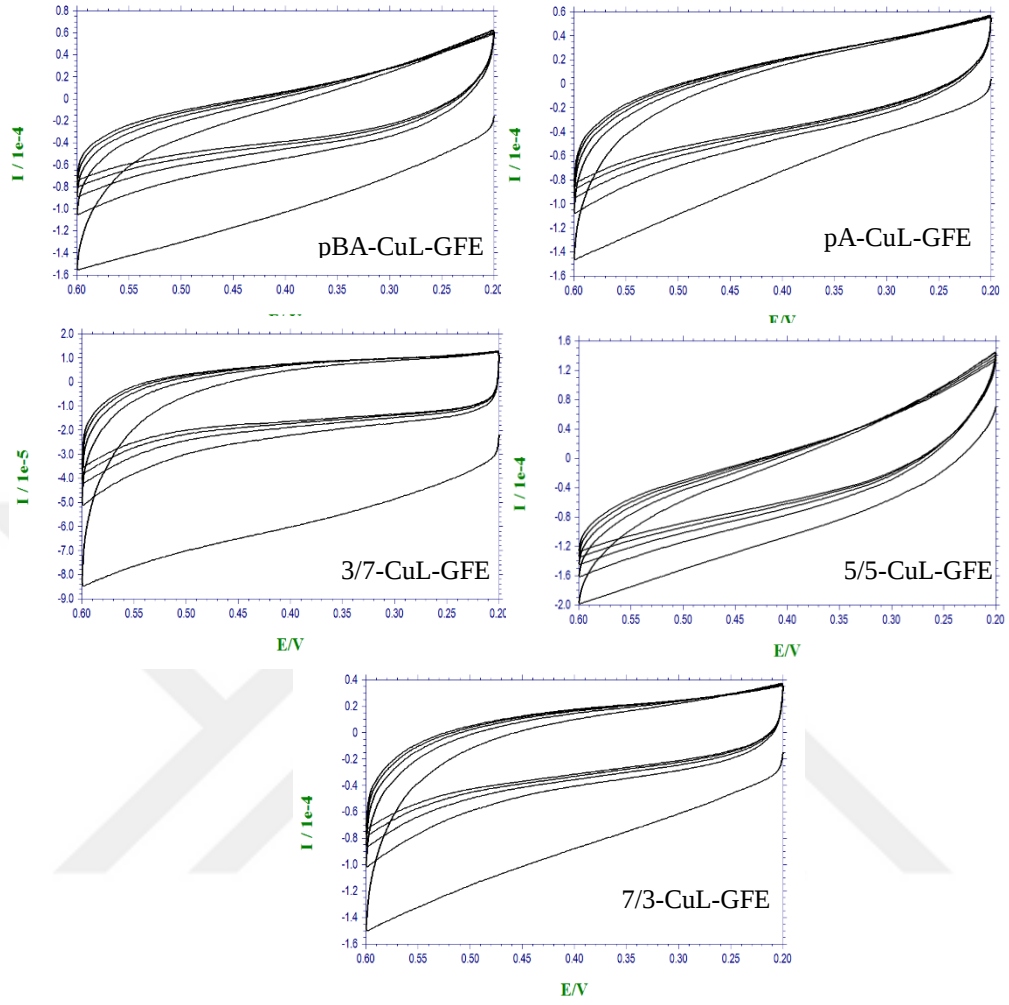


Şekil 4.3. CuL metal kompleksi immobilize pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerinin 0.1 M KCl destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranış (v :50 mV/s).

Modifiye elektrotların 0.1 M KCl destek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal davranışları incelendiğinde, yüzeylerin iletken olduğu, elektron transferine izin verebildiği, fakat elektroaktif olmadığı gözlenmiştir. Kapasitif akımlar çok yüksek değildir. Bu durum, hazırlanan elektrotların sensör uygulamaları için kullanımının elverişli olabileceğini göstermektedir.

Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonu aşamasında, genellikle, yapılan çalışmalardan biri, kaplanmış bir elektrodun, destek elektrolit çözeltisinde, anodik ve katodik yönde ardışık potansiyel taramalarına maruz bırakılmasıdır. Kaplama materyali elektrot yüzeyinde kararlı ise, bu potansiyel taramaları esnasında voltamogramlarda akım değişimi gözlenmemesi beklenir. Aksi durumda, yani, çoğunlukla da akım düşüşü şeklinde kendini gösteren, akım değişiminin gözlenmesi, filmin bozulduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir (Lyons, 1994).

pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı grafit elektrot yüzeylerine CuL metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanmış modifiye elektrotların 0.1 M KCl'de alınan çok çevrimli voltamogramları (n: 5, v: 50 mV/s) Şekil 4.4.'te verilmiştir.

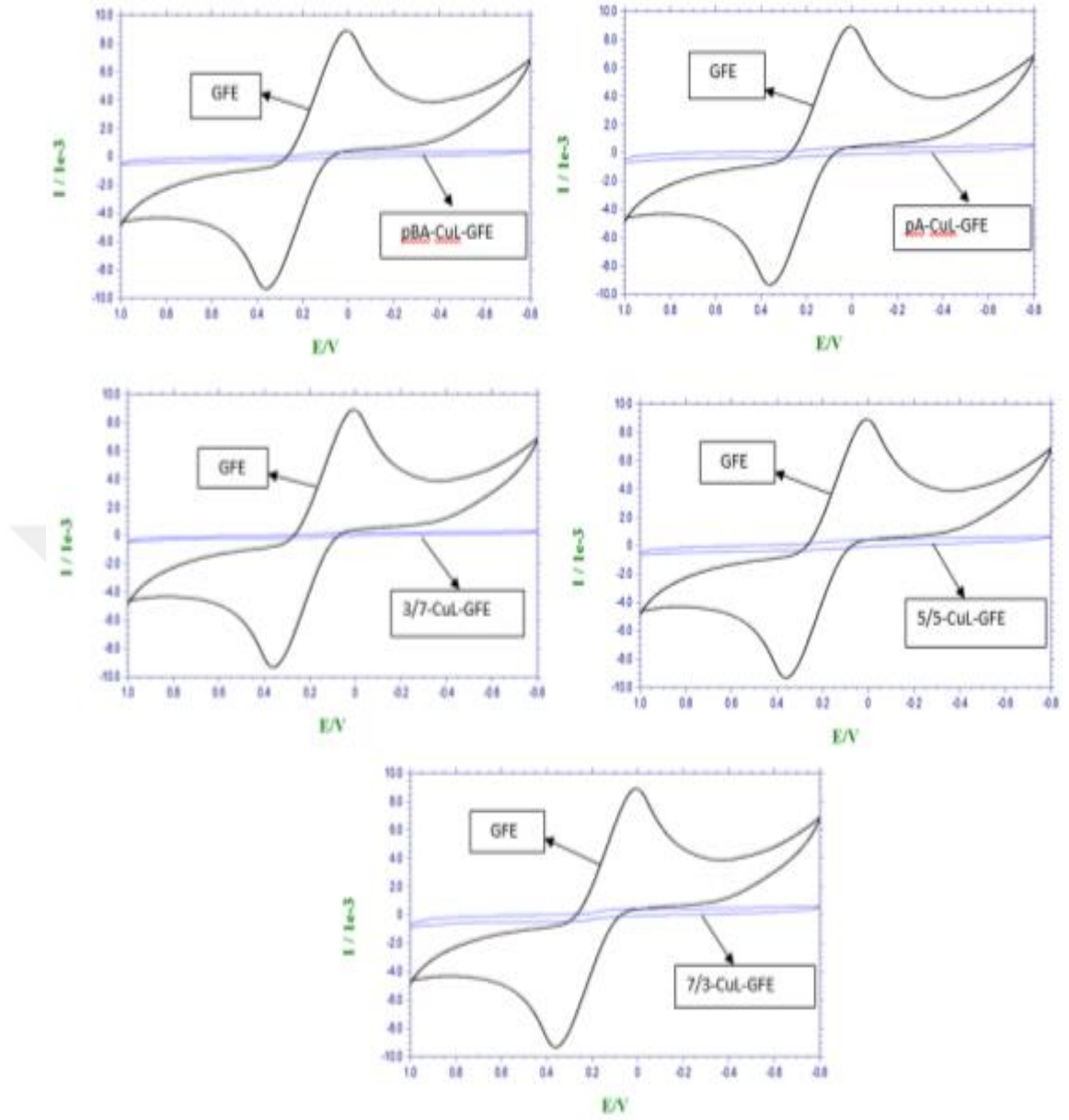


Şekil 4.4. pBA, pA polimer ve 3/7, 5/5 ve 7/3 kopolimer destek materyal kaplı GFE yüzeylerine CuL metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanmış modifiye elektrotlara ait 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınan çok çevrimli voltamogramlar (n:5,.v:50 mV/s).

Voltamogramlar incelendiğinde, kaplama yapılmış yüzeylerde, ilk çevrim sonrasında bir akım değerlerinde düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu akım düşüşü, çalışma elektrot yüzeylerinde kararsız şekilde tutunmuş olan monomerlerin potansiyel uygulamaları sırasında yüzeyden uzaklaşmasından kaynaklanabilmektedir. Sonraki döngülerde, akım değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmemekte ve elektrot yüzeylerindeki filmlerin potansiyel taramalarına karşı kararlılığını koruduğu görülmektedir.

4.2.2. Redoks Problar ve CV Tekniği Kullanılarak Karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında, elektrot yüzeylerinde madde birikiminin gerçekleştiğini kanıtlamakta yardımcı olan yöntemlerden biri de redoks çiftlerinin Dönüşümlü Voltametri yöntemi ile kullanımıdır. Ferrosen, Dopamin, Ferrosiyanür/Ferrisiyanür gibi Redoks çiftleri, yalın elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transferine sahip (genellikle) tersinir türlerdir. Yüzeyin modifiye olması ile, yalın elektrot yüzeyi ve modifiye elektrot yüzeyinde redoks çiftlerin 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 redoks prob ile gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal karakterizasyon voltamogramları Şekil 4.5’de verilmiştir.

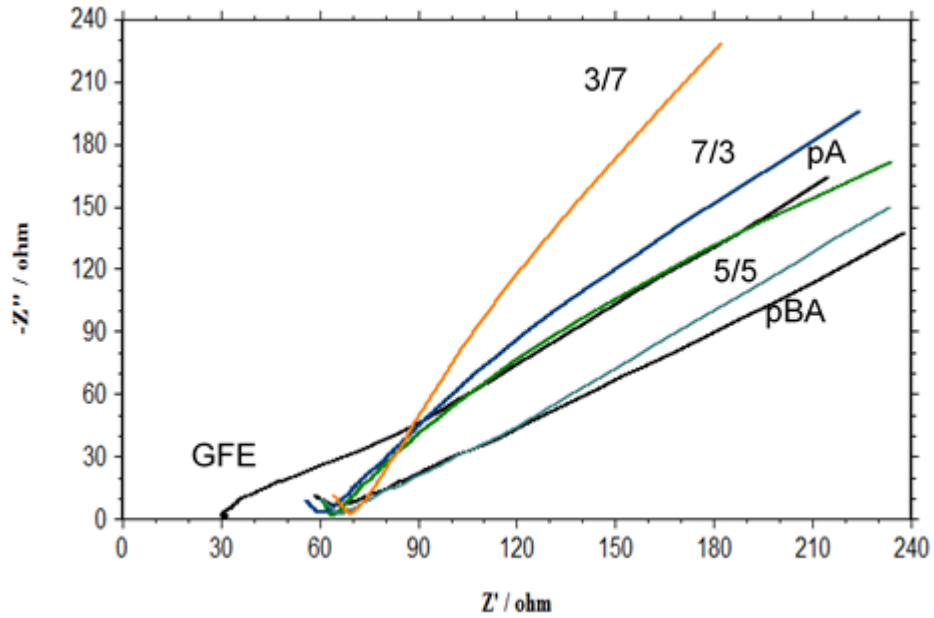


Şekil 4.5. pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M ferrosenin 0.1 M LiClO_4 'ın asetonitrildeki çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

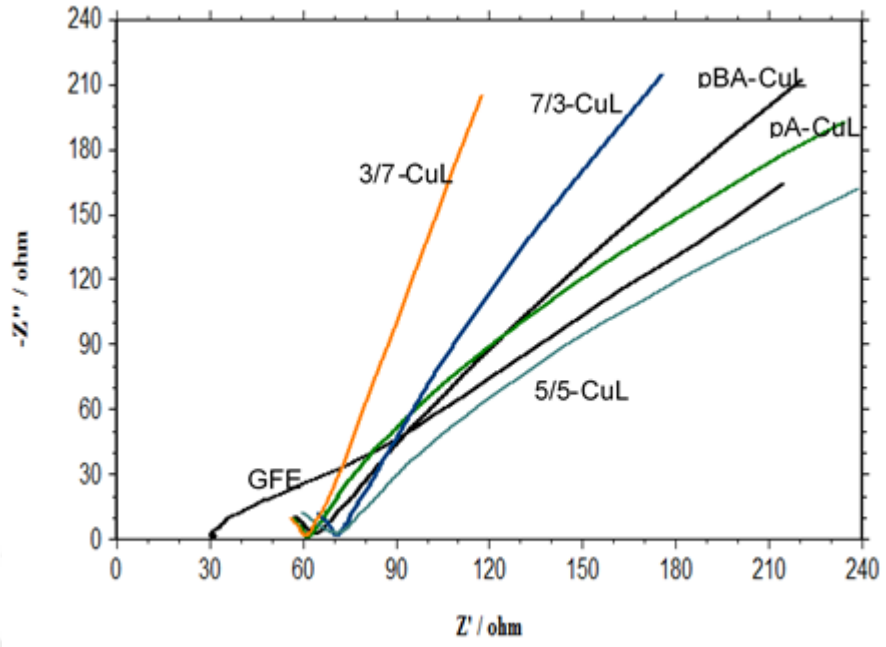
Voltamogramlar incelendiğinde, polimer ve kopolimer destek materyal yüzeyine Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu ile elde edilmiş olan çalışma elektrotlarında ferrosenin elektron transferinin neredeyse tamamen engellendiği görülmektedir. Fakat yüzeyde bulunması muhtemel pinholler vasıtasıyla elektroaktif türlerin diffüzlenebilmesi ile modifiye yüzeyde ferrosenin elektron aktarımının çok düşük de olsa belli bir oranda gerçekleştiği de görülmüştür.

4.2.3. EIS Tekniği ile Karakterizasyon

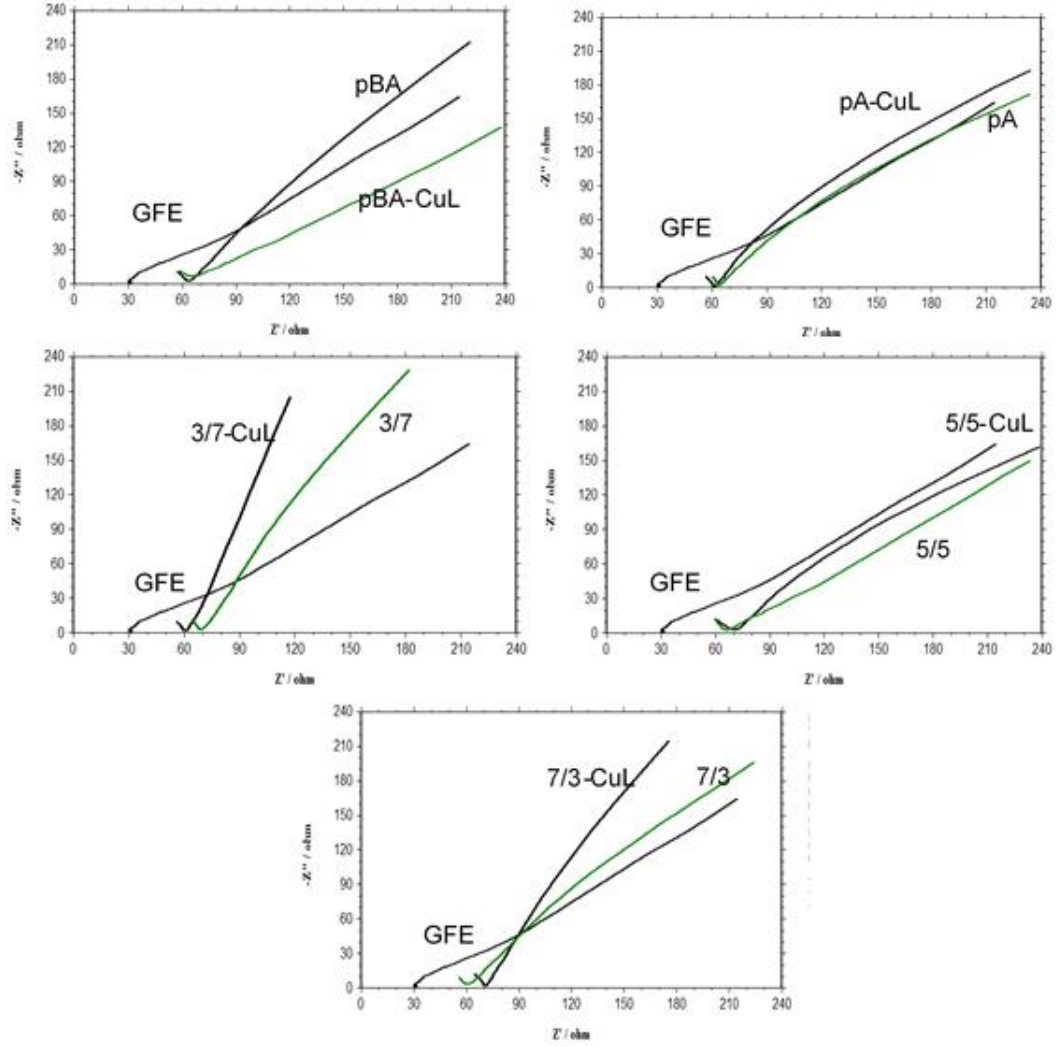
0.05 Hz ile 300 kHz frekans aralığında 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-3/4}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan, polimer ve kopolimer destek materyal ile modifiye edilmiş elektrotların Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu öncesi ve sonrası yalın GFE ile karşılaştırmalı olarak gösterildiği Nyquist grafikleri sırasıyla Şekil 4.6., 4.7 ve 4.8 de görülmektedir.



Şekil 4.6. Yalın GFE ile pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-3/4}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi



Şekil 4.7. Yalın GFE ile pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-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



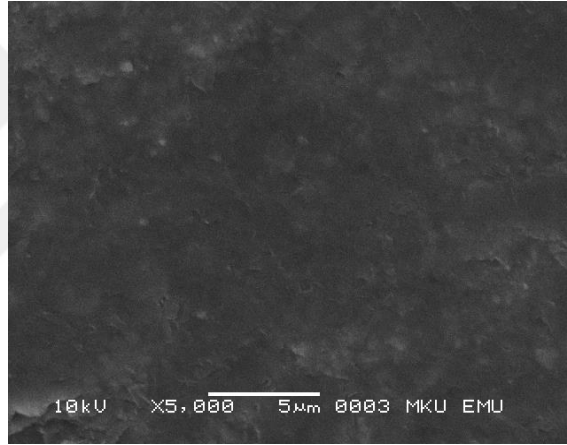
Şekil 4.8. Yalın GFE ile polimer/kopolimer kaplı yüzeylerin immobilizasyon öncesi ve sonrası 1.10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0.1 M KCl çözeltisinde alınan Nyquist grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi

Nyquist grafikleri, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızının, yalın GFE yüzeyinde, modifiye yüzeylere kıyasla daha yüksek olduğu göstermiştir. Aynı zamanda, yüzeylere ait yük transfer direnci, yalın GFE yüzeyinde yüksek frekans bölgelerinde düşük değerlerde etkili iken, kaplanmış elektrot yüzeylerinde daha düşük frekans bölgelerinde de etkili olacak şekilde nispeten daha yüksek değerlerde gözlenmiştir.

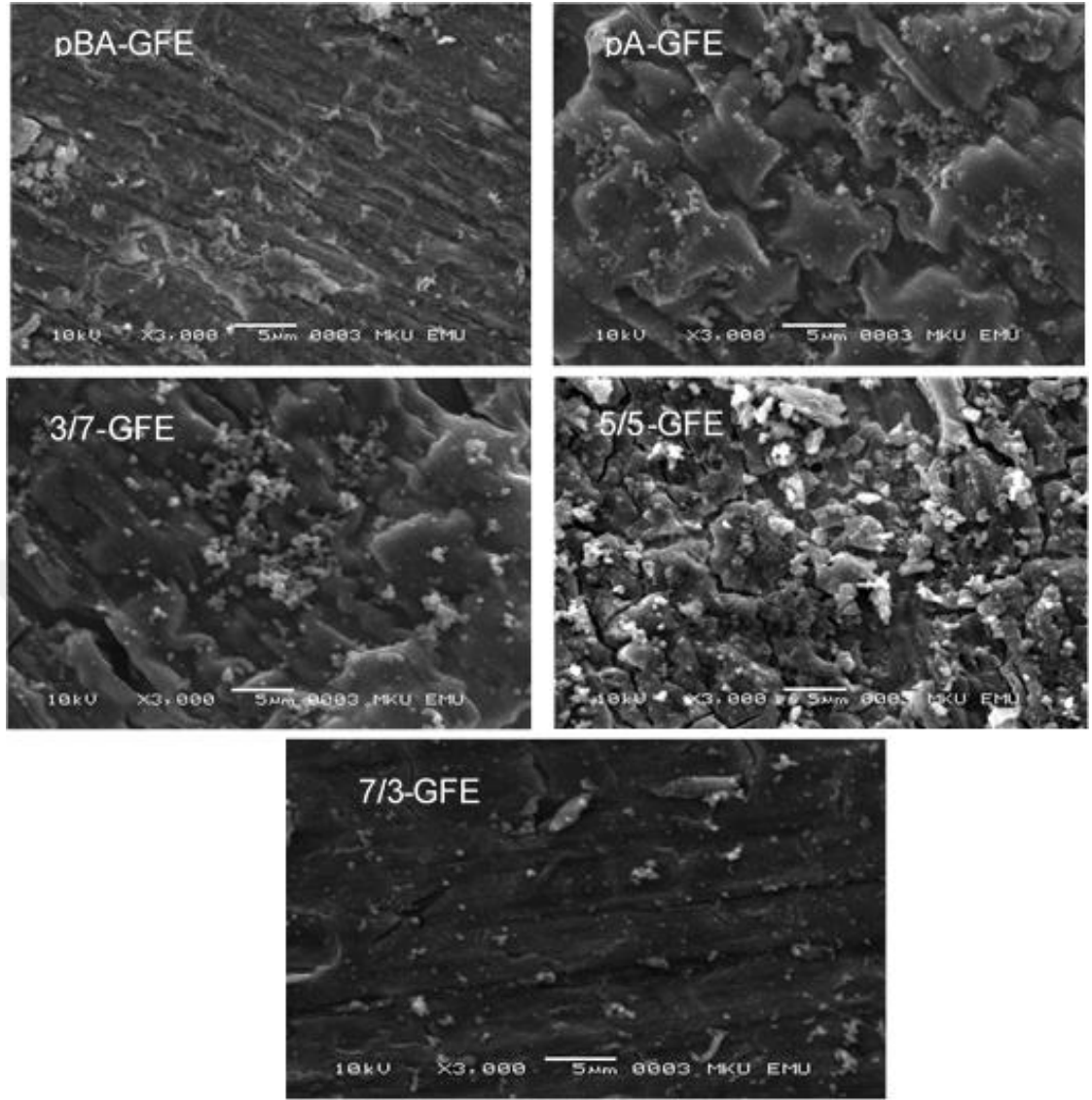
4.2.4. SEM ile Karakterizasyon

SEM analiz sonuçları, polimer ve kopolimer destek materyal ile kaplanmış olan yüzeylerde, gerek yalın GFE, gerekse Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu sonrasındaki modifiye elektrot yüzey görüntülerinde farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur. Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu sonrasında elde edilmiş olan elektrotlara ait SEM görüntülerinde metal varlığından kaynaklı olduğu düşünülen kristal yapıların varlığı görülmektedir.

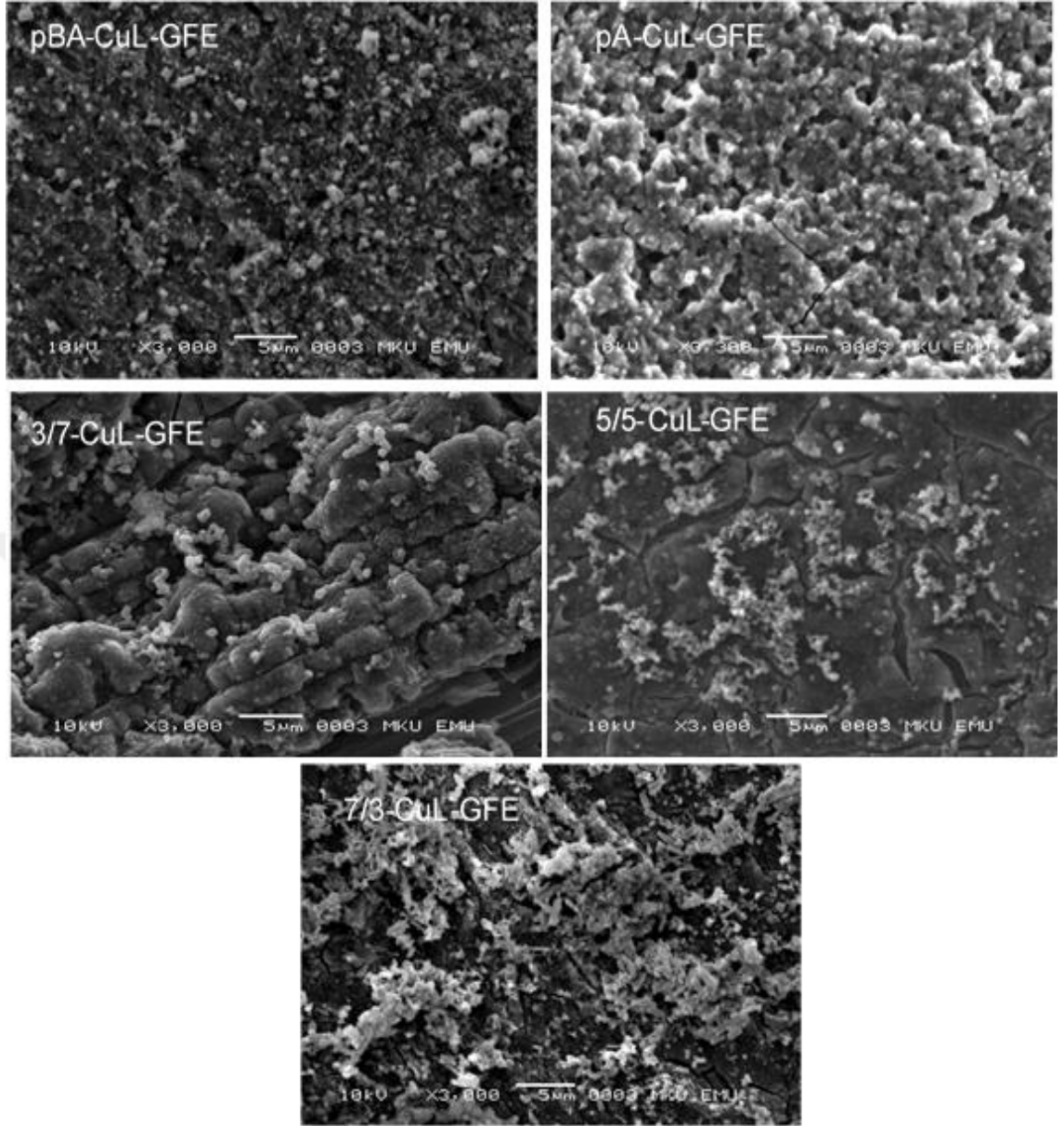
Yalın GFE, polimer ve kopolimer destek materyal ile kaplanmış elektrotlar ve bu elektrotların Schiff bazı Cu(II) kompleksi immobilizasyonu sonrasında elde edilmiş modifiye GFE'lara ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Yalın GFE' a ait SEM görüntüsü



Şekil 4.10. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE polimer ve kopolimer kaplı yüzeylere ait SEM görüntüleri



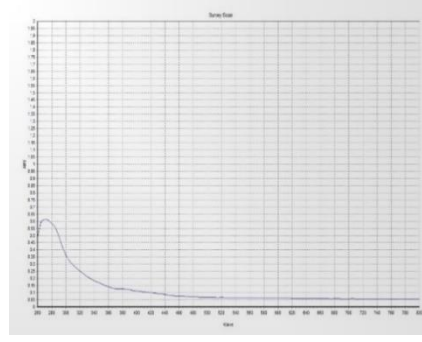
Şekil 4.11. pBA-CuL-GFE, pA-CuL-GFE, 3/7-CuL-GFE, 5/5-CuL-GFE ve 7/3-CuL-GFE yüzeylere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.9 da yalın GFE SEM görüntüsü karşılaştırma amaçlı verilmiş olup, tüm modifikasyon ve immobilizasyon işlemleri sonrasında elde edilen yüzeylerle yalın GFE yüzeyi arasında farklılık olduğunu göstermiştir. Çalışma kapsamında yapılan diğer karakterizasyon teknikleri ile uyumlu olarak SEM fotoğrafları da gerek polimer ve kopolimer kaplamalar için gerekse immobilizasyon işlemi sonrasında yüzeylerde farklılaşma olduğunu ortaya koymuş ve potansiyel taramaları ile elektrot yüzeyine adsorpsiyonu desteklemiştir.

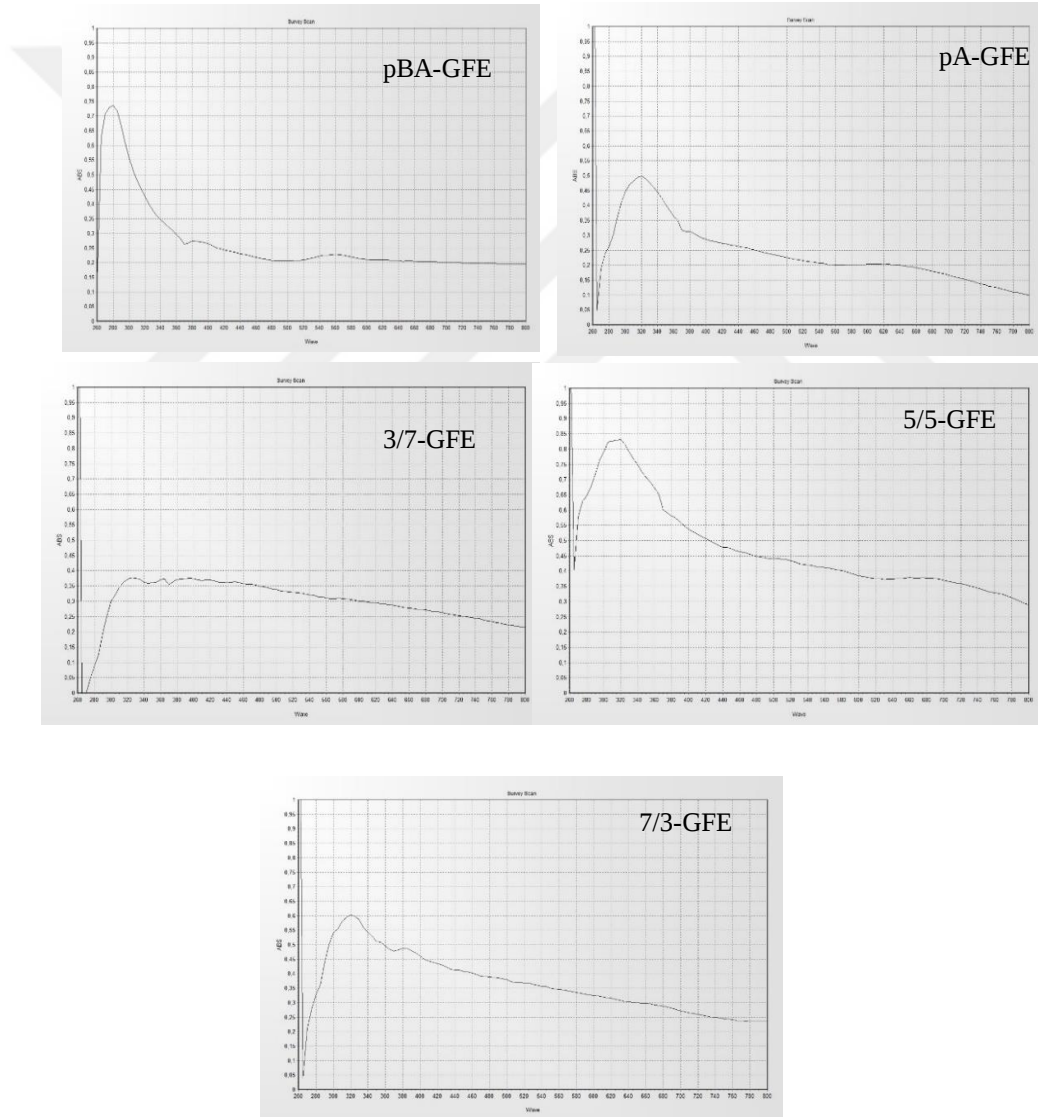
Metal komplekslerinin destek materyal yüzeylerine immobilizasyonu sonrasında elde edilmiş olan modifiye elektrotlara ait SEM görüntüleri, modifiye yüzeyler arasında, muhtemelen, metal ve/veya metal kompleksinin sahip olduğu yapısal farklılıklardan dolayı, destek materyalin polimer ve monomerlerin farklı oranlarını içeren kopolimer kaplamaların yüzeydeki yapısal farklılıklarından dolayı, yüzeyde farklı yönelmeler ve farklı morfolojik özelliklerin söz konusu olduğunu göstermiştir. Bu durumun, destek materyalin yüzeydeki yapısal özellikleri ile ilişkili olarak, modifiye yüzeylerde tutunmuş olan metal miktarlarında, yüzeylerde bulunması muhtemel pinhol boyutlarında ve de dolayısıyla modifiye elektrotların sahip oldukları katalitik aktivite özelliklerinde değişime yol açabileceği düşünülmektedir.

4.2.5. UV-Vis ile Karakterizasyon

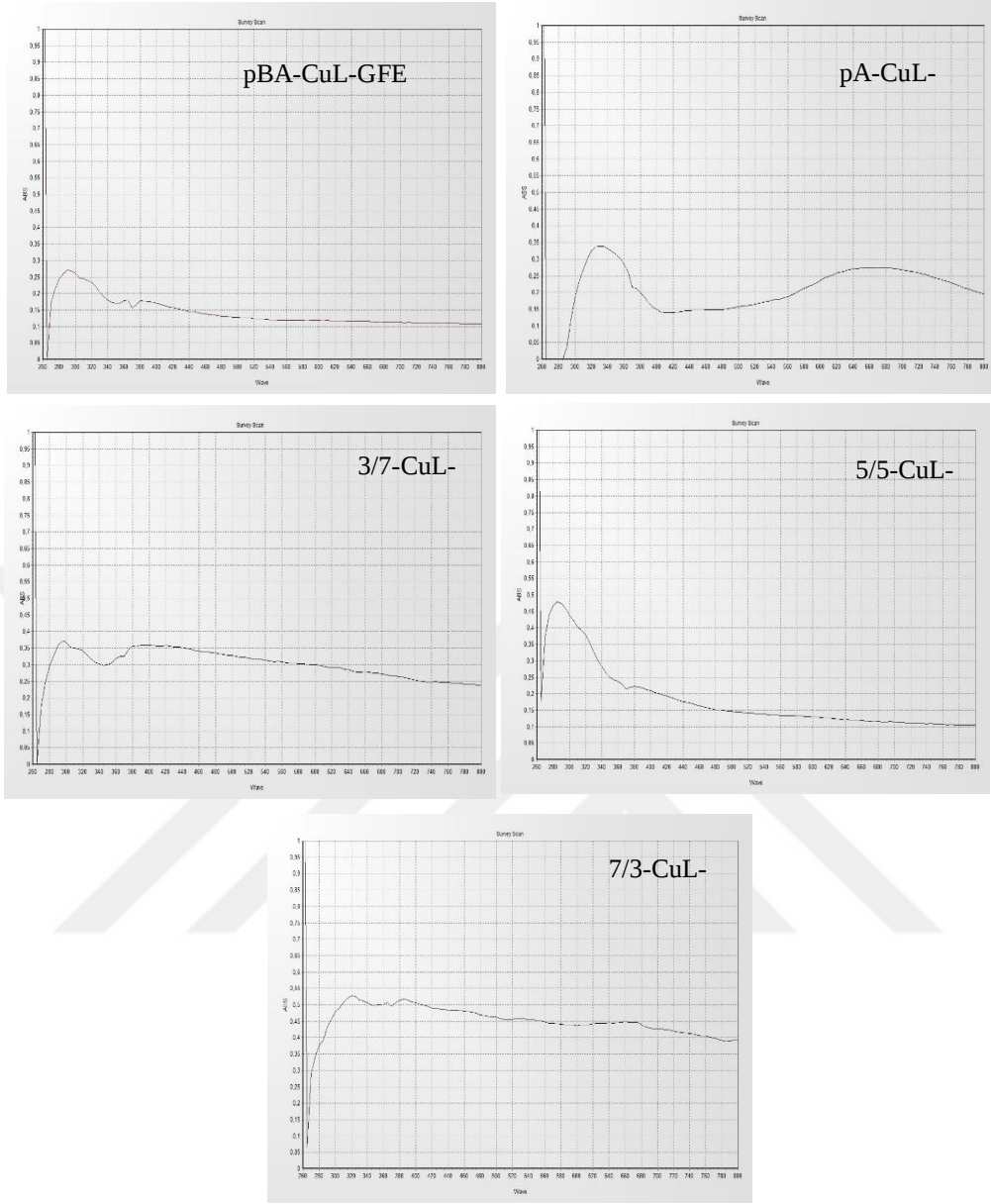
pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin Schiff Bazı Cu(II) immobilizasyon öncesi ve sonrasına ait UV-Vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de verilmiştir. Şekil 4.12 deki GFE UV-Vis spektrumu karşılaştırma amaçlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.12. GFE a ait UV-Vis spektrumları



Şekil 4.13. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin immobilizasyon öncesine ait UV-Vis spektrumları



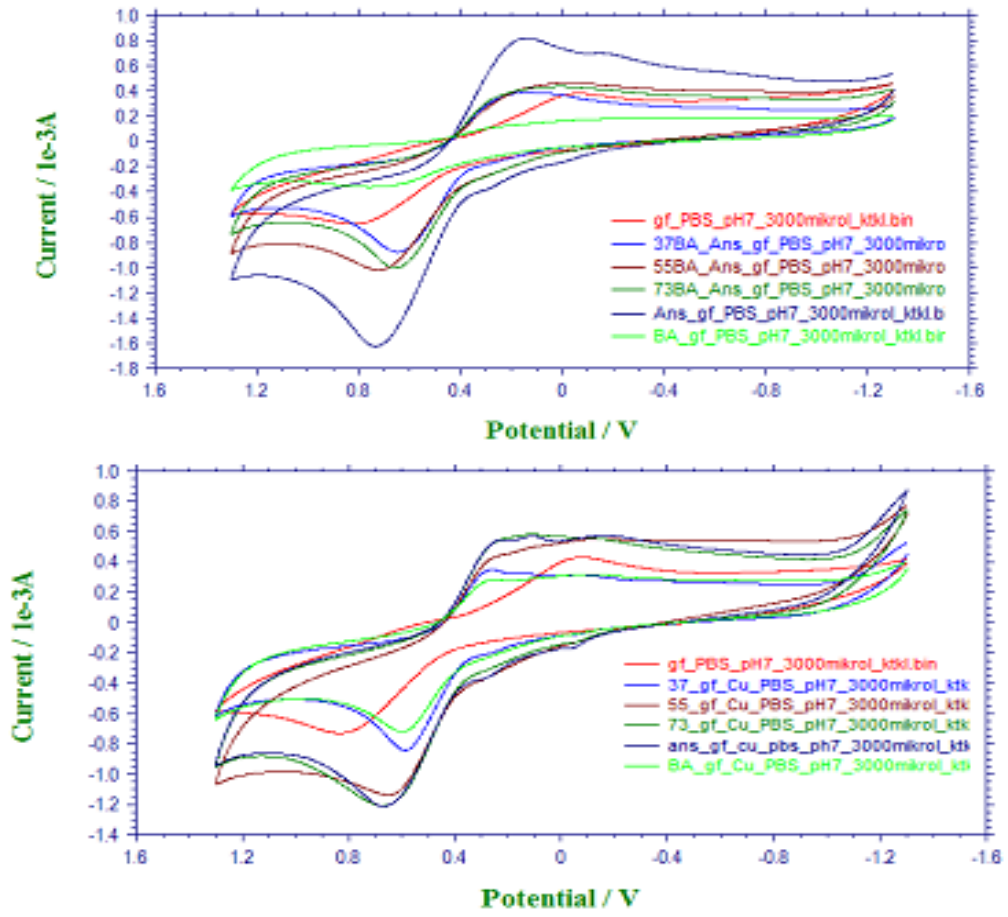
Şekil 4.14. pBA-GFE, pA-GFE, 3/7-GFE, 5/5-GFE ve 7/3-GFE yüzeylerin Schiff bazı Cu(II) immobilizasyon sonrasına ait UV-Vis spektrumları

GFE yüzeyinde oluşan çözünürlüğü düşük bileşikler için çözücü olarak Dimetilsülfoksit kullanılmıştır. Fakat bazı bileşikler için çözünürlük değerleri gene de çok düşük olduğundan UV-Vis sonuçları bazılarında düşük absorbans değerlerinde elde edilebilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi ile monomer yapıların oligomerleşme veya polimerleşmesi söz konusudur. Bunun sonucunda, yapıların süstitüsyon sayısındaki artış ve molekülün büyümesi sonucu gerçekleşen elektronik geçişlerin birbirine yakın değerlerde olacak şekilde artmasıyla açıklanabildiği üzere bu tür yapıların monomerlerden farklı olarak UV-Vis spektrumlarında daha yayvan ve daha yüksek dalga boylarına doğru zayıflayarak genişleyen pikler gözlenmektedir. 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. İmmobilizasyon öncesi ve sonrası elektrot yüzeylerinin UV-Vis spektrumlarından elde edilen sonuçlar metal komplekslerinin destek materyal kaplı elektrot yüzeylerine immobilizasyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

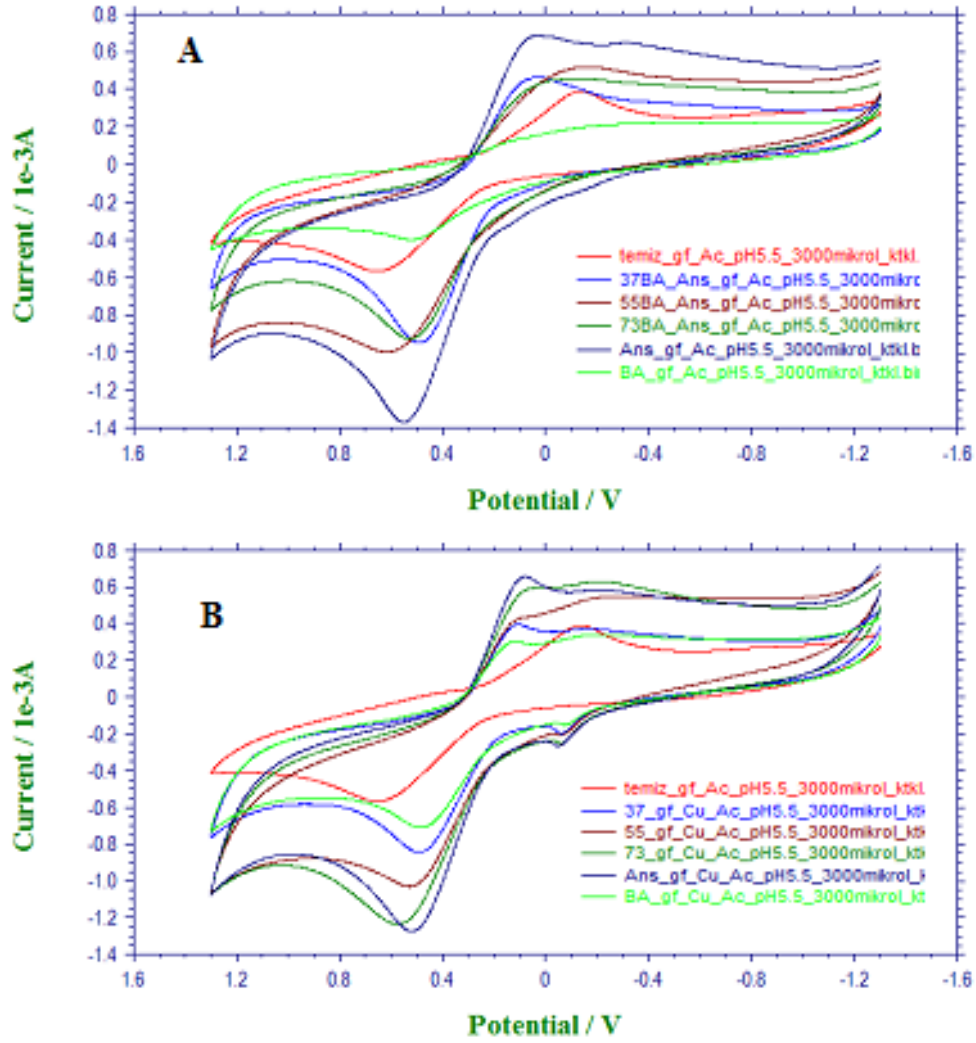
4.2.6. Elektroanalitik Çalışmalar

Hazırlanan modifiye çalışma elektrotlarının elektrokatalitik etkisini incelemek amacıyla hedef analit olarak katekol biyoanalitik türü seçilmiştir. Çoğunlukla çevre örneklerinde kirletici olarak bulunan bu bileşiğin pH değeri doğal analiz ortamına yakın olması sebebiyle pH=7 Fosfat tampon çözelti ve pH=5,5 Asetikasit/asetat tampon çözelti ortamları destek elektrolit olarak seçilmiş ve denemeler öncelikli olarak bu ortamlarda başlamıştır.

Poli(o-amino benzil alkol), poli(o-anisidin) ve poli(o-amino benzil alkol-ko-o-anisidin) destek elektrolit kaplı GFE yüzeylerinin Schiff bazı Cu(II) kompleksi immobilizasyonu öncesi ve sonrası çalışma elektrotlarının pH=7 Fosfat ve pH=5,5 Asetik Asit/Asetat tampon ortamlarında katekol elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde katalitik aktivitelerinin incelenmesine yönelik yapılan denemelere ait voltamogramlar (Şekil 4.15.) ve (Şekil 4.16.)’da verilmiştir.

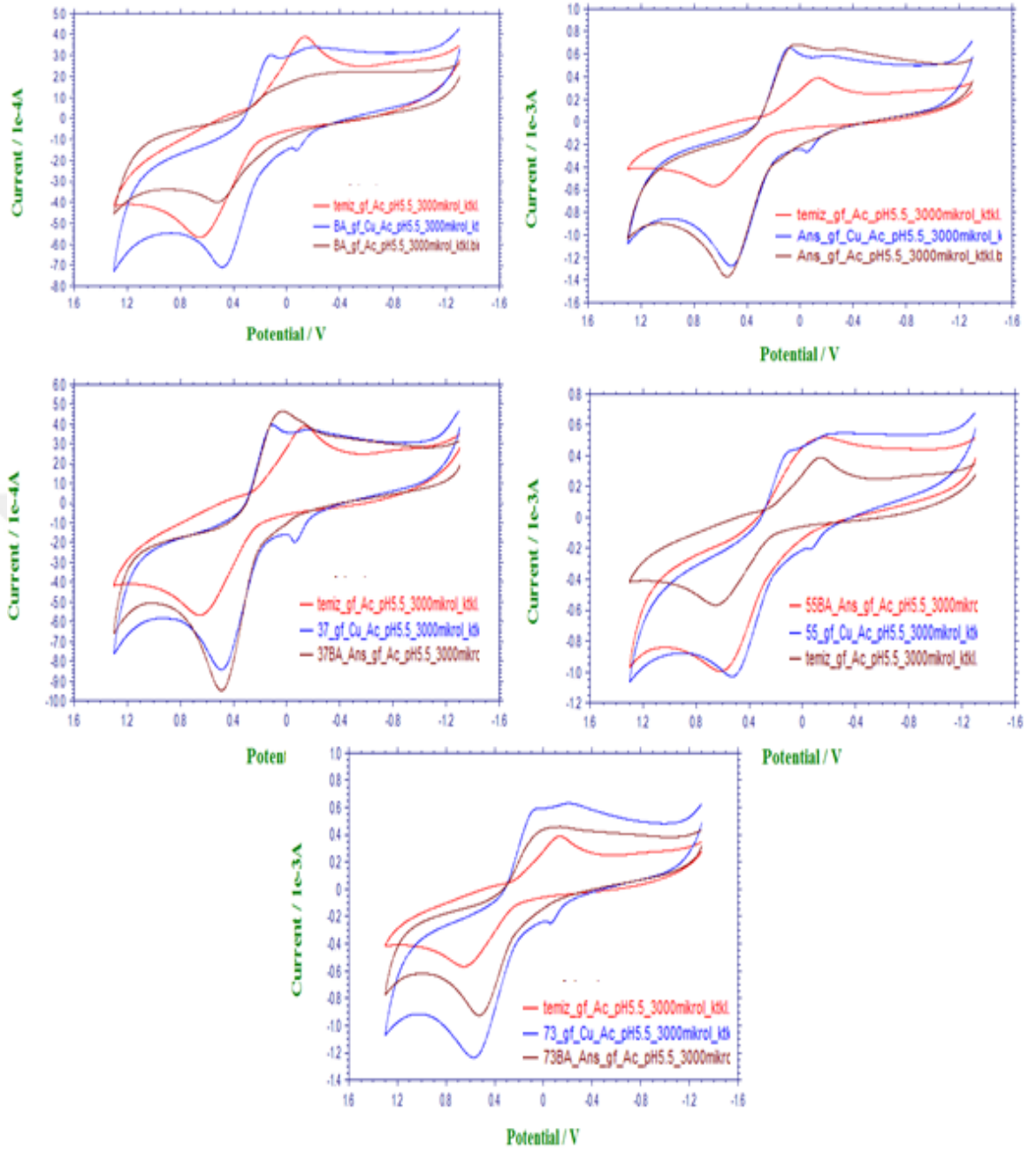


Şekil 4.15. İmmobilizasyon öncesi(A) ve immobilizasyon sonrası(B) Modifiye elektrotlar üzerinde pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi

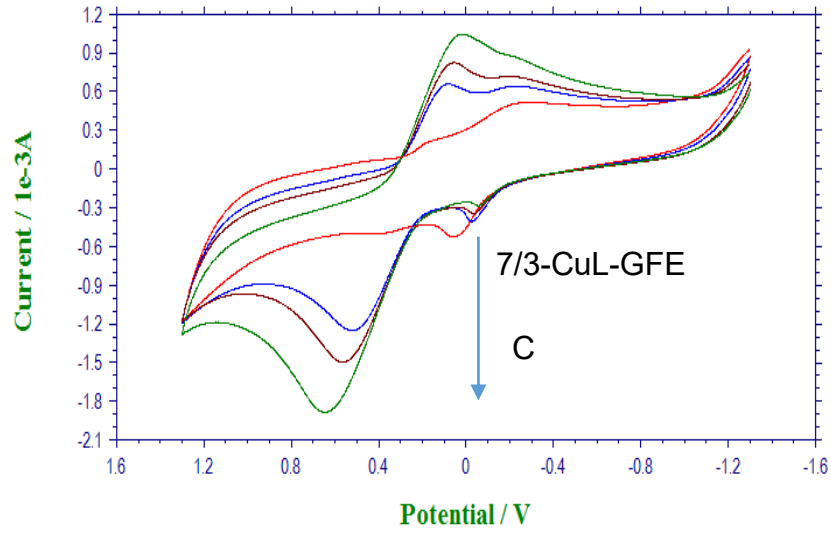


Şekil 4.16. İmmobilizasyon öncesi(A) ve immobilizasyon sonrası(B) Modifiye elektrotlar üzerinde pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ tampon çözeltisinde katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırmalı gösterimi

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 daki voltamogramlar incelendiği zaman hazırlanan modifiye elektrotların katekol üzerindeki elektrokatalitik etkisinin pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ortamında pH=7 Fosfat tampon çözelti destek elektrolit ortamına kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ortamında aynı miktar Katekol içeren çalışmalarda, katekole ait elektrokimyasal yükseltgenmeye ait pik akımları değerleri yalın GFE'ye kıyasla oldukça yüksektir. Aynı zamanda bazı yüzeylerde Schiff bazı Cu(II) kompleksinin immobilizasyonunun katalitik anlamda avantaj sağlamadığı dikkat çekmektedir. Burada destek materyalin yüzeydeki yapısal özelliklerinden dolayı immobilizasyon işlemiyle yüzeye metal tutulumunun yeterli düzeyde olmadığı düşünülebilir. En yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip modifiye yüzeyin 7/3-CuL-GFE olduğu da gerek Şekil 4.15 ve Şekil 4.16, gerekse Şekil 4.17 deki voltamogramlardan açıkça görülmektedir. Şekil. 17 deki voltamogramlar, Schiff Bazı Cu(II) kompleks immobilizasyonunun, hazırlanan modifiye elektrotlara, katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde sağladığı avantajı göstermek amacıyla, immobilizasyon öncesi ve sonrası destek polimerik materyal kaplı GFE lar ile yalın GFE yüzeylerde katekolün elektrokimyasal yükseltgenme davranışını karşılaştırmalı olarak göstermektedir.



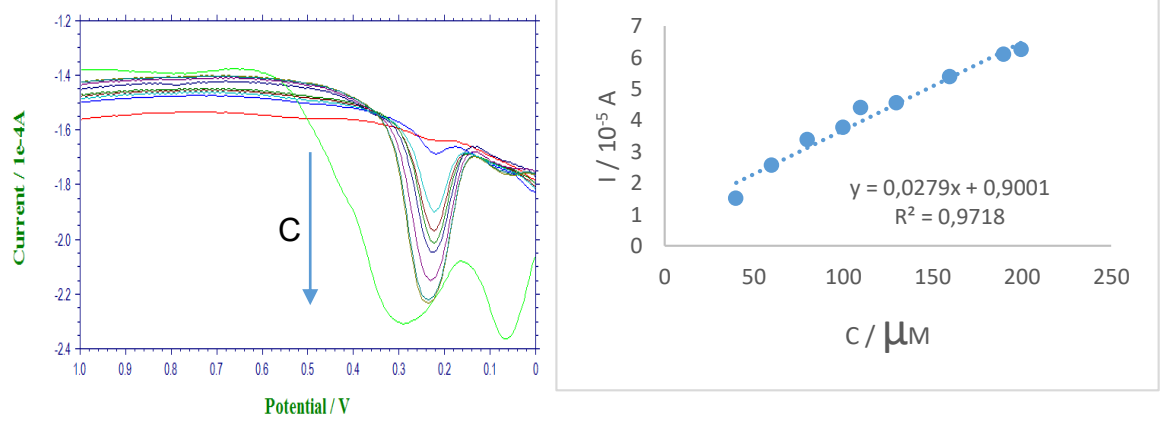
Şekil 4.17. pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ tampon çözeltisinde polimer ve kopolimer destek materyal kaplı GFE yüzeylerinin, Schiff bazı Cu(II) kompleksi immobilizasyonu öncesi ve sonrası, Katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki etkinliğini, yalın GFE ile karşılaştırmalı olarak gösteren dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.18. 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodun pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ destek elektrolit ortamında Katekolün standart eklemeleriyle elde edilen konsantrasyon duyarlılık Dönüşümlü voltamogramları

Şekil.4.18 de pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ destek elektrolit ortamında Katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde elektrokatalitik etkinlik gösteren 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodun, aynı zamanda katekolün değişen konsantrasyon değerlerinde konsantrasyon artışıyla doğru orantılı olarak akım değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Dolayısıyla modifiye elektrotta tespit edilen elektrokatalitik etkinliğin konsantrasyon değişimine duyarlı olduğu söylenebilir.

Çalışmanın sonraki aşamasında, 7/3-CuL-GFE un çalışma elektrodu olarak kullanıldığı pH=5,5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ destek elektrolit ortamında katekol standart eklemeleri yapılarak, çözelti ortamında katekol derişim değişimi ile yükseltgenme pik akımlarındaki değişim arasındaki korelasyon incelenmiş, sadece katekol içeren çözelti ortamı için, konsantrasyon-akım değişimi arasındaki ilişki grafiksel metotla değerlendirilmiştir (Şekil 4.19). Bu kapsamda yapılmış olan çalışmada katekolün 40-200 μM aralığındaki değişen konsantrasyon değerlerinde konsantrasyon-akım değişimi ilişkisinin doğrusal olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19. 7/3-CuL-GFE çalışma elektrodun pH=5,5 CH₃COOH/CH₃COO⁻ destek elektrolit ortamında Katekolün standart eklemeleriyle elde edilen SWV'ları ve kalibrasyon grafiği

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Salen türevi Schiff bazı Cu(II) metal kompleksinin poli(o-amino benzil alkol), poli(o-anisidin) ve poli(o-amino benzil alkol-ko-o-anisidin) polimer ve kopolimer destek materyalleri ile kaplı grafit elektrot yüzeylerine elektrokimyasal yöntemle immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu için elektrokimyasal metotlar, EIS, SEM tekniği ve UV-Vis spektroskopi kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları, yüzeylerin elektroaktif olmadığını fakat iletken olduklarını göstermiştir. Aynı zamanda yüzeylerin sulu destek elektrolit ortamında ardışık potansiyel taramalarına karşı kararlılığını koruduğu ve redoks çifti olarak ferrosenin kullanıldığı elektrokimyasal testlerde ise elektrot yüzeyinin modifikasyonu destekleyen verilere ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışma sonuçları, aynı zamanda da modifiye yüzeylerde elektron aktarımına olanak sağlayan pinhollerin varlığını destekleyecek niteliktedir. EIS analizleri, modifikasyonu destekler nitelikte veriler sağlaması yanında, yalın elektrot yüzeyi ile modifiye elektrot yüzeyleri arasındaki farklılığı ortaya koymuş, yüzeylerde daha büyük bir direnç elemanın varlığını göstermiştir. UV-Vis analizlerinde modifiye yüzeylerde immobilizasyon sonrası metal kompleksi varlığından kaynaklı olduğu düşünülen metal varlığına ait absorpsiyon bölgesine karşılık gelen dalgaboyu aralığında bandların görünmesi immobilizasyonu desteklemiştir.

SEM analizleri sonucunda immobilizasyon işlemi önce ve sonrası elektrot yüzeylerinin morfolojilerinin birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. Hazırlanan modifiye yüzeylerin elektrokimyasal katekol yükseltgenmesi üzerindeki elektrkatalitik etkisinin bulunup bulunmadığı ve yüzeylerdeki kopolimer karakterdeki dolgu maddesinin etkisinin bulunup bulunmadığı incelenmiş, pH=5,5 CH₃COOH/CH₃COO⁻ ortamında 7/3-CuL-GFE elektrodun en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu, dolayısıyla da hem kopolimerdeki monomerlerin oranlarının, hem de destek elektrolit ortamının elektrokatalitik etki üzerinde rolü olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın sonraki aşamalarında, yüzeylerin karakterizasyonuna yönelik araştırmaların derinleştirilmesi düşünülmektedir. Aynı zamanda, çalışmada elde edilmiş olan iletken ve kararlı yapıdaki çalışma elektrodu olarak alternatif kullanıma uygun yeni materyallerin, tayin yöntemlerinde konsantrasyon sınırlamaları ve girişim etkileri içeren

farklı biyoanalitik türler için de bu sıkıntıların giderilebilmesi yönünde etkinlik gösterme potansiyeline sahip olduğu ve bu doğrultuda denemelerin yapılabileceği 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.
- Adhikari, B. ve Majumdar, S., 2004. Polymers in sensor application, **Progress in Polymer Science** 29 (7): 699-766.
- Amer, A.A, Ilikti, H., Beyens, C., Lyskawa, J., Maschke, U., 2019. Elaboration of new modified electrodes (MEs) by electropolymerization of Cu(II)-Schiff base complexes bearing pyrrole moieties: Application in electroreduction of acetophenone and carbon dioxide **European Polymer Journal** 112, 569–580.
- 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.
- 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.
- Borole, D.D. Kapadi, U. R. Mahulikar, P. P., Hundivale, D. G., 2005. **Glucose oxidase electrodes European Polymer Journal**, 41, 2183-2188.
- 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.
- Castro, A.S., Azevedo, L.S., Bruni, A.T., 2021. Cocaine electrooxidation behavior, mechanism, and kinetics on a carbon paste electrode chemically modified with a cobalt or copper Schiff complex. **Forensic Chemistry** 26, 100-363.
- Çakmak, D., Çakran, S., Yalçinkaya, S., Demetgül, C., 2018. Synthesis of salen-type Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 808, 65-74.
- Çakmak, D., Bulut, T., ve Uzun, D., 2020. Electrocatalytic Investigations of Cu(II) and Fe(III) Complexes of Salophen Derivative Schiff Bases on the Pencil Graphite Electrode Electroanalysis 32, 1559-1570.
- 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., 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.
- 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.
- Gupta, K. C. and Sutar, A. K., 2008. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1420-1450.
- Kumar, A. A., Kumara, B. E., Swamy, P. S., Ganesh, T., Rani, S., Reddy, V. G., 2017. "Voltammetric determination of catechol and hydroquinone at poly(niacinamide) modified glassy carbon electrode **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 799, 505-511
- 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.
- Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil M., 2008a, Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine) *Progress in Organic Coatings*, 62, 236-244
- Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil M. 2008b Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine) *Progress in Organic Coatings*, 63, 424-433.
- Yalçınkaya, S., Çakmak, D., Seymen, K., Demetgül, C., 2021. Electrochemical synthesis and characterization of poly(o-amino benzylalcohol) and poly (o-amino benzyl alcohol-co-o-anisidine) **J Appl Polym Sci.** 138, 49624.
- Yalçınkaya, S., ve Çakmak, D., 2021. Immobilization of CoII-(N,N'- bis(salicylidene)-2-aminobenzylamine) on Poly(pyrrole-co-o-anisidine)/Chitosan Composite Films: Application to Electrocatalytic Oxidation of Catechol *Electroanalysis*, 33, 755 - 765.
- Üstündağ Z., 2008. Katyonlara duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.