



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SÜBSTİTÜE TİYAZOL TÜREVİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ VE KATI ELEKTROT YÜZEYİNDE SENSÖR ELEKTROT
OLARAK UYGULAMALARI

Ayşegül ADIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2016

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayşegül ADIR tarafından hazırlanan “Süstitüe Tiyazol Türevinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Katı Elektrot Yüzeyinde Sensör Elektrot Olarak Uygulamaları” adlı tez çalışması 09/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri**İmza****Başkan**

Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

.....

Danışman

Doç. Dr. Ecir YILMAZ

.....

Üye

Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN
Enstitü Müdürü

*Bu tez çalışması BAP tarafından 151310003 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

Ayşegül ADIR
Tarih: 09.12.2016

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****SÜBSTİTÜE TİYAZOL TÜREVİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ VE KATI ELEKTROT YÜZEYİNDE SENSÖR ELEKTROT
OLARAK UYGULAMALARI****Ayşegül ADIR****Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Ecir YILMAZ****2016, 80 Sayfa****Jüri****Doç. Dr. Ecir YILMAZ****Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI****Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

Yüksek Lisans Tez çalışması olarak yapılan bu çalışmada, 2-Metil-6-((2-(4-(3-metil-3-fenilsiklobütil)tiyazol-2-il)hidrazon)metil)fenol (MPTHP) molekülü modifiye edici olarak kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak yapılan modifikasyon çalışmaları dışındaki karakterizasyon çalışmaları yine CV, EIS ve SEM kullanılarak yapılmış, son olarakta diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak içme suyu numunesinde bulunan Cu (II) iyonlarının kantitatif tayini yapılmıştır. Çalışmada MPTHP modifiye camı karbon (GC) elektrot (MPTHP/GC) Cu (II) iyonlarının kantitatif tayini için sensör elektrot olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, içme suyu numunesinde Cu (II) iyonları konsantrasyonu 4.07×10^{-9} M olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal olarak başarılı bir biçimde yapılan bu çalışmada, ilk kez tarafımızdan üretilen MPTHP/GC sensör elektrot, kullanımının basit olması, metodun ucuz ve güvenilir olması nedeniyle öne çıkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Voltametrik Teknikler, MPTHP, Cu (II) İyonu, Yüzey Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu.

ABSTRACT**M.Sc. THESIS****INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SUBSTITUTED
THIAZOLE DERIVATIVE AND APPLICATIONS AS SENSOR ELECTRODE
ON SOLID ELECTRODE SURFACE****Ayşegül ADIR****Necmettin Erbakan University Graduate School of Natural and Applied Sciences****Subdepartment of Chemistry****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ecir YILMAZ****2016, 80 Pages****Jury****Assoc. Prof. Dr. Ecir YILMAZ****Assoc. Prof. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI****Assoc. Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU**

In this thesis research, 2-methyl-6-((2-(4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)thiazol-2-yl)hydrazono)methyl)phenol (MPTHP) has been used as a surface modifier. At the first step, modification studies have been carried out using Cyclic Voltammetry (CV). Secondly, characterization processes have been performed using CV, Electron Impedance Spectroscopy (EIS), and Scanning Electron Microscope (SEM). At the last step, Differential Pulse Voltammetry (DPV) has been used for the determination of Cu (II) ions in tap water. In the research MPTHP modified glassy carbon electrode (MPTHP/GC) has been successfully used as a sensor electrode for the determination of Cu (II) ions. As a result of the study Cu (II) concentration has been found as $4,07 \times 10^{-9}$ M in tap water. As it has been synthesized and developed for the first time by our research group, MPTHP sensor electrode is outstanding method for Cu (II) ions determination for its simplicity, cheapness and reliability.

Keywords: Voltammetric Techniques, MPTHP, Cu (II) ion, Surface Modification, Surface Characterization

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve araştırma noktasında her türlü yardımı sağlayan değerli hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Doç.Dr. Ecir YILMAZ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Özellikle elektrokimya ve voltametri uygulamalarında büyük desteğini gördüğüm, bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen, elektrokimya adına birçok şeyi öğrenmemde yol gösterici olmuş değerli hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU ve Doç. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kullandığım maddenin sentezi hususunda emeklerini ve paylaşımını esirgemeyen Karamanoğlu MehmetBey Üniversitesi, Fen Fakültesi Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama 151310003 numaralı tez projesi ile maddi destek sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini hissettiren, sabırla çalışmalarımı bitirmem için elinden gelen fedakârlığı yapan canım annem Handan KANAT'a, büyük bir hevesle girdiğim bu yolda her zaman yanımda olan sevdiklerime özellikle eşim Arif Emre ADIR'a ve minik kızım Azra ADIR'a, teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Ayşegül ADIR
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimya.....	2
1.2. Elektroanalitik Teknikler.....	3
1.3. Voltametri.....	4
1.3.1. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri.....	5
1.3.1.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV).....	7
1.3.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	7
1.3.1.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	8
1.3.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	9
1.3.2. Voltametrik Hücre Sistemi.....	11
1.3.2.1. Çalışma (İndikatör) Elektrodu.....	11
1.3.2.1.1. Civa Kökenli Elektrotlar.....	13
1.3.2.1.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar.....	13
1.3.2.1.3. Camsı Karbon Elektrot.....	13
1.3.2.1.4. Karbon Pasta Elektrot.....	14
1.3.2.2. Referans (Karşılaştırma) Elektrodu.....	15
1.3.2.2.1. Standart Hidrojen Elektrot (SHE).....	15
1.3.2.2.2. Kalomel Referans Elektrot.....	15
1.3.2.2.3. Gümüş – Gümüş Klorür Referans Elektrot.....	16
1.3.2.2.4. Ag/Ag ⁺ Elektrot.....	16
1.3.2.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrodu.....	16
1.4. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu.....	17
1.4.1. Modifikasyon Metotları.....	19
1.4.1.1. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu.....	20
1.4.1.2. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu.....	21
1.4.1.3. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu.....	21
1.4.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	22
1.4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	23
1.4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği.....	26

1.4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....	27
1.4.2.4. Elipsometri.....	29
1.5. Schiff Bazları.....	31
1.5.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri.....	31
1.5.2. Schiff Bazlarının Sentezi.....	34
1.5.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	36
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler.....	49
3.1.1. MPTHP Molekülünün Sentezi ve Yapı Aydınlatması.....	49
3.1.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması.....	50
3.1.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması.....	50
3.1.4. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu.....	51
3.1.5. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları.....	52
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	54
4.2. Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	54
4.3. Tarama Hızı Çalışması.....	60
4.4. Kararlılık Çalışmaları.....	62
4.5. Metot Seçimi ve İnkübasyon Zamanının Belirlenmesi.....	65
4.6. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi ve Doğal Numune Çalışması.....	67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	70
5.1. Sonuçlar.....	70
5.2. Öneriler.....	70
KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER DİZİNİ

AFM	:Atomik kuvvet mikroskopisi
Au	:Altın
A	:Elektrodun yüzey alanı, cm^2
BR	:Britton-Robinson tamponu
CV	:Dönüşümlü voltametri
$^{\circ}\text{C}$:Derece santigrat
CA	:Kronoamperometri
CC	:Kronokulometri
C_0	: Ana çözeltildeki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/L)
CH_3CN	:Asitronitril
CH_3COOH	:Asetik asit
^{13}C NMR	: ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
CNT	:Karbon nanotüp
DPV	:Diferansiyel puls voltametri
DKE	:Doğru kalomel elektrot
D	:Difüzyon katsayısı
D_c	:Doğru akım
DAS	:Diazonyum tuzu
DMF	:Dimetilformamit
DMSO	:Dimetilsülfoksit
$E_{1/2}$:Yarıdalga potansiyeli (SCP), (V)
E^0	:Standart potansiyel, (V)
E	:Uygulanan potansiyel, (V)
E_{p_a}	:Anodik pik
E_{p_k}	:Katodik pik
E_1	:Başlanıç potansiyeli
E_2	:Sınır potansiyeli
EC	:Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
EQCM	:Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
EPC	:Katodik pik potansiyel eğilimleri
F	:Faraday sabiti, (C/eq)
GCE	:Camsı karbon elektrot
HCF(II)	:Hegzasiyanoferrat
HCF(III)	:Hegzasiyaniferrat
HCF(II/III)	:Potasyum hegzasiyanoferrat/ hegzasiyaniferrat karışımı
HOPG	:Pirolitik grafit
HBF_4	:Tetraflorborik asit
H_3BO_3	:Borik asit
^1H NMR	:Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
I	:Akım (amper)
\dot{I}	:Damla ömrü sonundaki akım, (A)
i_d	:Difüzyon akımı, (A)
i_p	:Pik akımı, (A)
IR	:Infrared spektroskopisi
K	:Kimyasal basamağın denge sabiti
k_b	:Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_f	:Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)

k_s	:Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
LOD	:Alt tayin sınırı
LSV	:Doğrusal taramalı voltametri
LB	:Langmuir-Blodget yüzeyler
MPTHP	: 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol
NaOH	:Sodyum hidroksit
N	:Aktarılan elektron sayısı,(eg/mol)
NBu ₄ BF ₄	:Tetrabutylamonyum tetrafloroborat
Q	:Devreden geçen yük miktarı, (C)
PVP	:Polivinilpiridin
PVF	:Polivinilferrosen
R	:İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
SEM	:Taramalı elektron mikroskopisi
SHE	:Standart Hidrojen Elektrot
SWV	:Kare dalga voltametri
SAM	:Kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey
STEM	:Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
SECM	:Taramalı elektrokimyasal mikroskopisi
STM	:Taramalı tünelleme mikroskopisi
SAW	:Yüzey akustik dalga
TEM	:Geçirmeli elektron mikroskopisi
UV-Vis	:Ultraviyole visible spektrofotometre
V	:Tarama hızı(V/s), (mV/s)
XPS	:X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
A	:Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
Ψ	:Yönlenme (Psi)
Δ	:Eliptik derece (Delta)
A	:Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1:	Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözümler ve hazırlanma Şartları.....	53



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.2 : a)Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar.....	6
Şekil 1.3 : Taramalı voltametride a) elektroda uygulanan gerilim programı b) elde edilen voltamogram.....	7
Şekil 1.4 : Bir karedalga voltametresinde uyarma sinyalinin oluşumu.....	8
Şekil 1.5 : Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri.....	10
Şekil 1.6 : Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi.....	11
Şekil 1.7 : Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması...	12
Şekil 1.8 : Karbon pastası elektrotunun şematik hali.....	14
Şekil 1.9 : Diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey.....	20
Şekil 1.10 : Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey.....	21
Şekil 1.11 : Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey.....	22
Şekil 1.12 : Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı (SEM).....	25
Şekil 1.13 : Randles devresinin şematik görünümü.....	27
Şekil 1.14 : AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram.....	28
Şekil 1.15 : Elipsometreyi meydana getiren bileşenler.....	30
Şekil 1.16 : Azometin ve imin reaksiyonu.....	31
Şekil 1.17 : NO, N ₂ O ₂ , ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları.....	33
Şekil 1.18 : Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması.....	34
Şekil 1.19 : Aldehit ve semikarbazit reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu.....	35
Şekil 1.20 : Keton ve semikarbazit reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu.	36
Şekil 1.21 : Hidrozon oluşum mekanizması.....	36

Şekil 3.1	: Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği Gamry Referans 750 potansiyostat/ galvanostat/ZRA ve üç elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi.....	47
Şekil 3.2	: Elektroanalitik çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre düzeneği.....	48
Şekil 3.3	: Çalışmada modifiye edici olarak kullanılan 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol (MPTHP) molekülünün sentezi.....	50
Şekil 3.4	: Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen testi, -0,2 /+0,4 V pot. aralığında ve 100 mVs ⁻¹ tarama hızında, Ag/Ag ⁺ (0.01 M AgNO ₃) b) HCF (III) testi, +0,6/0,0 V pot. aralığında ve 100 mVs ⁻¹ tarama hızında, Ag/AgCl (3M KCl).....	52
Şekil 4.1	: MPTHP* molekülünün GC elektrot yüzeyinde CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı. +300 mV/+2600 mV pot. aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında Ag/Ag ⁺ (0.01 M AgNO ₃).....	55
Şekil 4.2	: MPTHP molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması. (EC mekanizması).....	56
Şekil 4.3.	: GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının (b) çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında. B) GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)** voltamogramının (b) çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında. C) GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)*** Nyquist eğrisinin (b) çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.....	59
Şekil 4.4	: GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası SEM* tekniği ile alınmış görüntünün (B) çıplak GC yüzeyi için alınan görüntü (A) ile kıyaslanması. Görüntüler 1 µm ² 'lik bir alanın taranması ile elde edilmiştir.....	60
Şekil 4.5	: Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri. Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s ⁻¹ 'dir.....	61

Şekil 4.6	: GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.	63
Şekil 4.7	: GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.	64
Şekil 4.8	: GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.	65
Şekil 4.9	: 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında pH 5.00 BR tampon çözeltisi, Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrot ile alınan A) SWV ve B) DPV voltamogramları.....	66
Şekil 4.10	: İnkübasyon zamanının belirlenmesi için 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti ortamında MPTHP/GC elektrotun a)0, b)30, c)60, d)90 ve e)120 dakika bekletilmesi sonrası pH 5.00 BR tampon çözeltisi içerisinde Ag/AgCl (3M KCl) referans elektroda karşı alınan A) DPV ve B) SWV voltamogramları ve çizilen inkübasyon zamanı grafikleri.....	67
Şekil 4.11	: A) MPTHP/GC elektrot yüzeyinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış standart Cu(II) çözeltileri (a) 1×10^{-3} , b) 1×10^{-4} , c) 1×10^{-5} , d) 1×10^{-6} , e) 1×10^{-7} , f) 1×10^{-8} ve g) 1×10^{-9} M ile alınmış olan DPV voltamogramları, pH 5.00, Ag/AgCl/(3 M KCl). B) Cu(II) iyonları için çizilen standart kalibrasyon grafiği.....	68
Şekil 4.12	: MPTHP/GC elektrot yüzeyinde içme suyu numunesinde bulunan Cu(II) iyonlarına ait DPV voltamogramı. Ölçümler, pH 5.00 BR tampon çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/(3 M KCl) referans elektroda karşı yapılmıştır.....	69
Şekil 4.13	: Cu(II) iyonlarının pH 5 BR tampon çözeltisi ortamında MPTHP/GC elektrot yüzeyinde MPTHP molekülü ile kompleksine ait reaksiyon mekanizması.....	69

1. GİRİŞ

Elektrokimya, kimya biliminin bir alt dalı olup, temel olarak bir katot ve bir anot bulunan hücre sistemindeki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını inceler. Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesini inceleyen bilim dalıdır. Kimyasal reaksiyonların elektrik üretiminde, elektriğinde kimyasal reaksiyon oluşturmada kullanımıyla ilgili kimya dalıdır. Elektroanalitik kimya ise, bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan kantitatif ve kalitatif yöntemleri kapsar. Kalitatif olarak atomik ve moleküler bilgi verir veya maddedeki fonksiyonel grupları belirler. Kantitatif olarak ise; bu bileşenlerin miktarları hakkında bilgi verir (Skoog, 1998). Elektroanalitik teknikler kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Voltametri de bu elektroanalitik tekniklerin çeşitlerinden biridir.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için uzun süredir kullanılmaktadır. Voltametrik yöntemler uyarma sinyallerine göre; doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri olarak çeşitlere ayrılır.

Dönüşümlü voltametri de, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında potansiyel uygulanırken, uygulanan bu potansiyelden dolayı çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Sonuçlar akım-potansiyel (I/E) grafiği şeklinde verilir ve bu grafiklere voltamogram denir. Bu teknikte pozitif veya negatif tarama yönünde başlangıç potansiyelinden bilinen bir potansiyele ve oradan da tekrar başlangıç potansiyeline dönülerek işlem yapılır. Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağına ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir (Skoog, 1998).

Elektrot malzemelerinin az sayıda olması nedeniyle, yeni elektrot geliştirmenin en uygun yolu iletken yüzeyleri modifiye etmektir. Bu şekilde elde edilen yeni elektrotlar ile organik ve inorganik maddelerin tayinleri yapılabilir ve elektrokimyasal davranışları incelenebilir. Modifiye yüzeyler günümüzde birçok çalışmada sensör olarak, moleküler elektronikte bağlaç olarak veya elektrokimyasal kinetik çalışmalarında elektron aktarım mekanizmalarının açıklanmasında kullanılmaktadır (Çifçi, 2009). Modifikasyonda çeşitli

metodlar kullanılır. Elektrotların modifikasyonunda sıklıkla diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu, alkol oksidasyonu modifikasyonu ve amin oksidasyonu modifikasyonu kullanılır. Modifikasyonda en çok kullanılan yüzeylerden biri de camsı karbon elektrotlardır (GCE). Bu çalışmada camsı karbon elektrot üzerine schiff bazı modifikasyonu yapılmıştır.

Schiff bazları, aldehit ve ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon ürünleridir. Kondensasyon sonucu meydana gelen karbon azot çifte bağına ($C=N$) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff, 1869). Schiff bazları, Pfeiffer ve arkadaşları tarafından 1937 yılında koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin; pigment ve boya, katalizör olarak, organik sentezlerde ara ürün ve polimer stabilizörleri olarak, kemoterapi alanında, ilaç ve parfüm sanayisinde kullanılmaktadır.

Elektrokimya ve malzeme biliminde sıkça karşımıza çıkan modifiye yüzeyleri çeşitli yöntemler kullanarak karakterize edebiliriz. Bu yöntemleri; elektrokimyasal yöntemler, spektroskopik yöntemler, mikroskopik yöntemler, optik ve akustik yöntemler olarak sınıflandırabiliriz. Bu yöntemler sayesinde katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal özellikleri aydınlatılır.

Yüksek lisans tezi olarak yapılan bu çalışmada yüzeyi MPTHP maddesi ile kaplanan camsı karbon elektrotun $Cu(II)$ iyonlarına karşı duyarlı olup olmadığının test edilmesi ve elektrotun sensör elektrot olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek amacıyla içme suyu numunesinde $Cu(II)$ iyonlarının tayinin yapılması amaçlanmıştır.

1.1. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir çalışma alanıdır. Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı sistemler olarak; redoks titrasyonları, piller, eser miktar madde analizleri, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, iletken polimer sentezi gibi birçok alan sayılabilir.

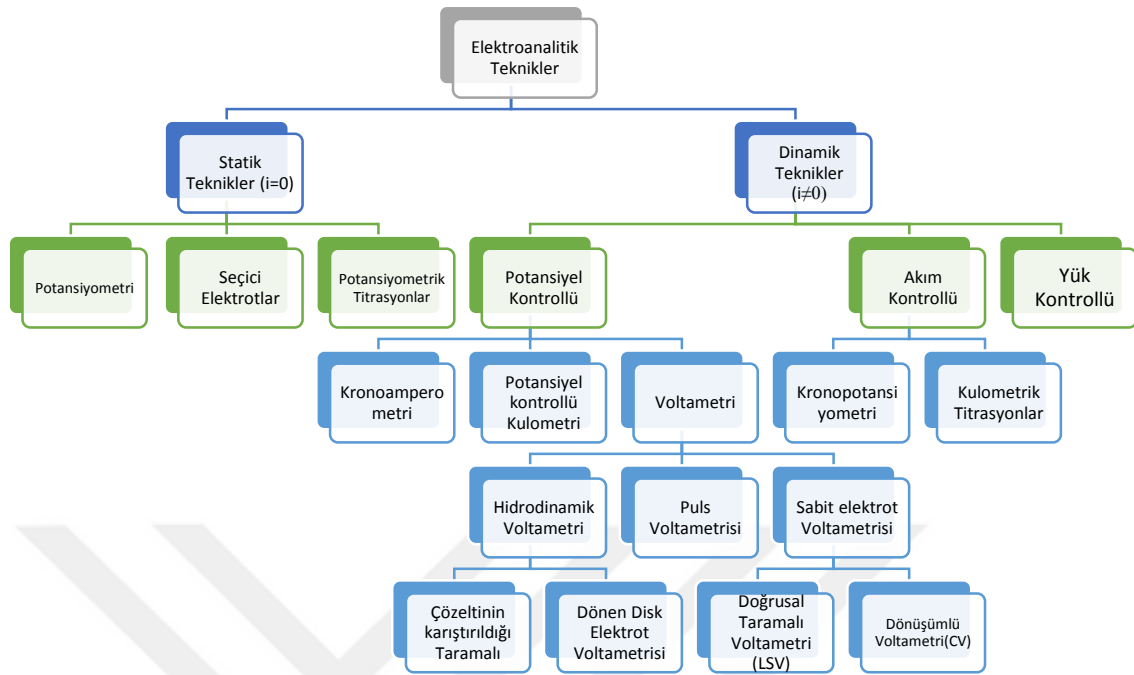
1.2. Elektroanalitik Teknikler

Elektroanalitik yöntemlerin en önemli üstünlükleri hızlı oluşları ve tekrar edilebilirliklerinin yüksekliğidir. Bu yöntemler yüksek doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve seçiciliğe sahiptir. Ayrıca numune hazırlama işlemi çok kolaydır ve az miktarda numune ile çalışılabilir (Yılmaz, 2008). Elektroanalitik tekniklerin tümünde elektrot ile çözelti sistemine elektriksel bir etki yapılarak sistemin bu etkiye verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sayesinde sistemin genel özellikleri belirlenir. Genellikle elektrokimyasal tekniklerin hepsinde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunduğu için bu parametreler tekniğin adında yer alır. Örneğin, voltametri, kronokulometri, kronoamperometri gibi adlandırmalar da sırasıyla potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.

Elektroanalitik metotlar genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net bir akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Bu metotlar Şekil 1.1.'de elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması olarak verilmiştir. Dinamik tekniklerde ölçülebilir büyüklükte bir akım gözlenir ve bunların hemen hemen hepsi ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametreler büyük ya da küçük genlikli olarak uygulanır. Bu tekniklerden büyük genlikli olanlar diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır (Bard and Faulkner, 2001).

Elektroanalitik teknikler kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Örneğin; kantitatif ve kalitatif analizler, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi, difüzyon katsayısının ve denge sabitlerinin bulunması vs. olarak sayılabilir.

Elektrokimyasal tekniklerin diğer analitik tekniklere göre avantajları vardır. Örneğin; Ucuz olması, seçici olması, çok az numune ile çalışılabilmesi, alt tayin sınırının düşük olması (LOD), doğrusal dinamik aralığın geniş olması, çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi şeklinde sıralanabilir.



Şekil 1.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

1.3. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğunda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanılarak analiz hakkında bilgi veren elektroanalitik metottür. Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanması sonucunda sistemin yeniden dengeye ulaşmak için elektrot tepkimesi oluşturması ile devreden bir akım geçer. Uygulanan potansiyelle karşı akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniğe ise voltametri denir (Mülazımoğlu, 2008). Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında zamanla değişen bir potansiyel uygulanır ve hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akımın değişimi incelenir. Uygulanan potansiyelle karşı akım grafiğine voltamogram denir. Genellikle çalışma elektrodu olarak polarizasyonu arttırmak için yüzey alanı birkaç mm^2 den küçük olan mikroelettrotlar kullanılır.

Voltametri, Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında voltametrinin önemli bir dalı olan polarografi tekniğinden geliştirilen ve uygulanan bir

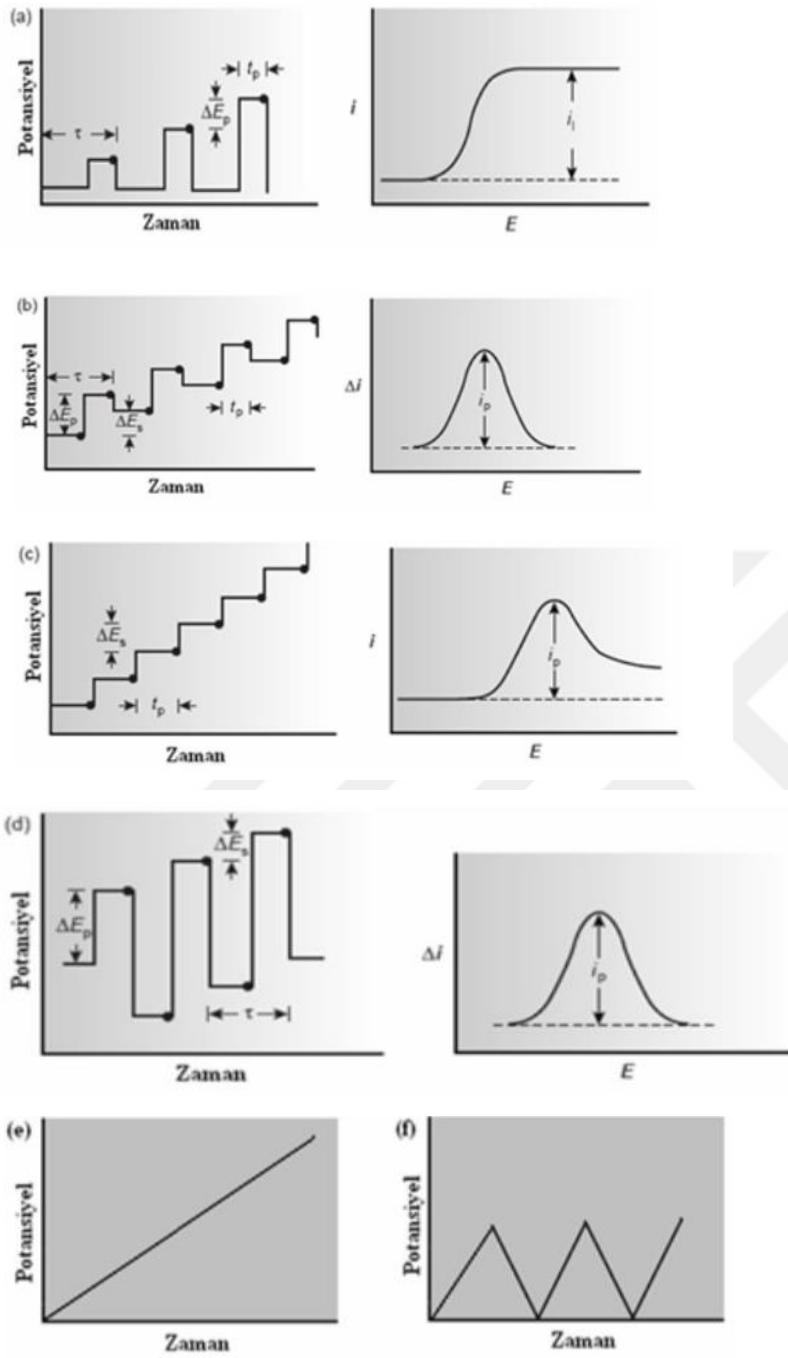
yöntemdir (Skoog ve ark., 1998). Heyrowsky tarafından uygulanmasında küçük yüzeyli çalışma elektrodu olarak bir kapiler cam borunun ucundan damlayan ufak bir civa damlası kullanılmıştır. Olayın tamamen polarizasyona dayalı olmasından dolayı yönteme polarografi denmiştir. Voltametri sözcüğü ise; Volt–am(pero)–metri kelimesinden türetilmiş olup Volt-amper ölçümü anlamı taşımaktadır.

Voltametri, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri, yüzeydeki adsorpsiyon olayları, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmaları ve elektroaktif maddelerin tayinleri hakkında bilgi sağlaması son derece kullanışlı bir metot olduğunu gösterir.

Voltametricde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım adı verilir. Genel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma sınır akımı adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar (Kurnaz, 2009). Voltametric çalışmalarda çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır. Bunlardan bazıları civa, platin, nikel, camsı karbon, altın, karbon pasta elektrotlardır.

1.3.1. Voltametricde Uyarma Sinyalleri

Voltametricde bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye, değiştirilebilir potansiyelde uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, yöntemin temelini oluşturan karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametricde en çok kullanılan uyarma sinyalinin dalga şekli ve bunlara bağlı olarak voltamogramları Şekil 1.2 (a-b-c-d-e-f)'de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).

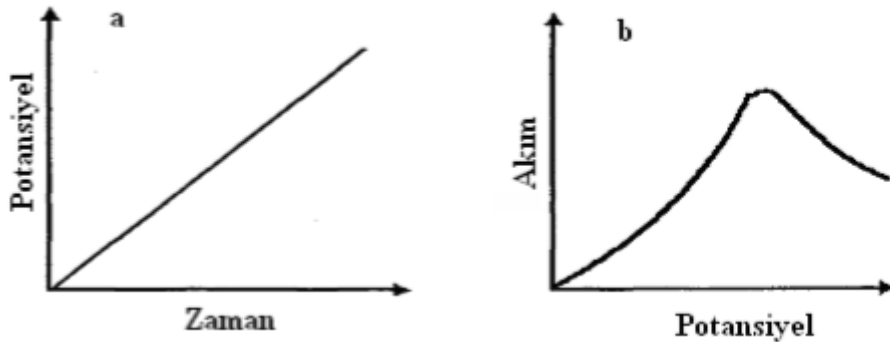


Şekil 1.2. a)Normal Puls Polarografi, b) Diferansiyel Puls Polarografi, c) Basamaklı Polarografi, d) Kare Dalga Polarografi, e) Doğrusal Taramalı Voltametri, f) Dönüşümlü Voltametri için Potansiyel Uyarma sinyalleri ve voltamogramlar

Uyarma sinyalinin çeşidine göre voltametrik yöntemler dört başlık altında incelenebilir:

1.3.1.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

Elektroaktif bir madde içeren karıştırılmayan çözeltide bir mikro elektrot ile referans elektrot arasında doğrusal olarak artan bir potansiyel programı uygulanır ve bu sırada geçen akım ölçülürse, bu yöntemle doğrusal taramalı voltametri denir. Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde potansiyel tarama hızı 0.01–1000 V/s arasında değişir (Güney, 2010). Şekil 1.3’de elektroda uygulanan potansiyel programı ve elde edilen voltamogram görülmektedir. Görüldüğü gibi akım belli bir potansiyel değerine kadar artmakta ve bir maksimumdan geçtikten sonra durgun çözeltide maddenin elektrot yüzeyine difüzyonla aktarımının yeterli hızda olmaması nedeniyle azalmaktadır.



Şekil 1.3 Taramalı voltametri a) elektroda uygulanan gerilim programı b) elde edilen voltamogram

Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım (dc) potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Çalışma elektrodu potansiyeli 2-5 mV/s’lik hızla artırıldığı ya da azaltıldığı bir metottür. Hücrede oluşan akım, zamanın (uygulanan potansiyelin) bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen grafiğe voltamogram denir.

1.3.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

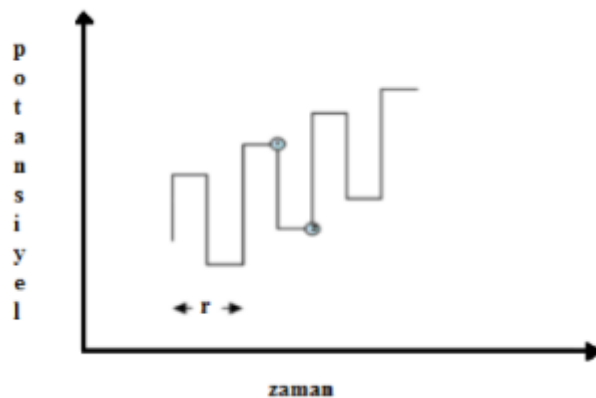
Diferansiyel puls teknikleri elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisidir. Bu yöntemde uyarma sinyali, periyodik bir darbenin doğrusal bir tarama sırasında oluşturulmasıyla elde edilir. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru

iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir. Bu yöntemin önemli avantajları, yarı-dalga potansiyelleri arasında yaklaşık 0.005 V fark olan maddeler için bile özgün pik maksimumunun elde edilmesidir. Tayin sınırı 10^{-7} M- 10^{-8} M arasındadır. DPV' nin tayin duyarlılığının yüksek olmasının nedeni faradayik akımın en yüksek, kapasitif akımın minimum olduğu anda ölçüm yapmasıdır (Sağlıkoğlu, 2011).

1.3.1.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri ilk defa 1952 yılında Barker ve Jenkins tarafından geliştirilen son derece hızlı ve duyarlı bir voltametri tekniğidir. Bu yöntemde hem cihaz geliştirmesi bakımından hem de teorik anlamda büyük katkı sağlamışlardır. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir. Damlayan civa elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde, yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare dalga voltametri asılı civa damla elektrodu, katı elektrotlar veya kromatografik detektörler ile kullanılabilir.

Sabit elektrotlarda teorik ve uygulama bakımından kare dalga voltametri'nin gelişimi 1985 yılında Osteryoung tarafından gerçekleştirilmiştir. Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli simetrik kare dalgalardan oluşur.



Şekil 1.4. Bir karedalga voltametresinde uyarma sinyalinin oluşumu

Şekil 1.4.'de kare dalga voltametrisinde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Uyarma sinyali, darbenin basamak sinyali üzerine bindirilmesi ile elde

edilir. Basamaklı sinyalde her basamağın boy ve puls periyodu eşit olup bu yaklaşık 5 ms civarındadır (Gover, 2011).

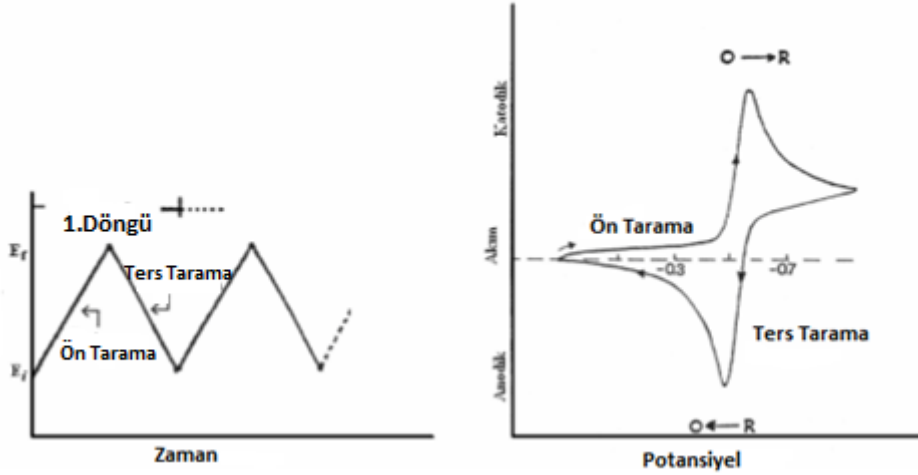
Kare dalga voltametrisinde ölçüm son derece hızlı yapıldığı için birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliği artırılabilir. Bu metodun tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasında olduğu için bu teknik en duyarlı ve hızlı elektroanalitik teknikler arasındadır.

1.3.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametrizde temel prensip; bir çözeltideki kimyasal türlerin bir elektrot yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenmesine dayanır (İşbir, 2007; Gosser, 1994). Redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Dönüşümlü voltametri, elektrot tepkimelerinin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrot yüzeyinde oluşabilecek adsorpsiyon tepkimelerinin türünü açıklamakta yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal çalışmalarda en kullanışlı yöntemlerdendir.

İletken bir maddeyi içeren durgun bir çözeltideki çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında akım-potansiyel eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülür. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametrizde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir (Öztekin, 2008).

Bir dönüşümlü voltamogramda elde edilen akım-potansiyel eğrisi bize çalışma elektroduna ileri ve geri yönde potansiyel taraması uygulandığını gösterir. Dönüşümlü voltametrizde potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram Şekil 1.5.'deki gibidir (Mülazımoğlu, 2008).



Şekil 1.5. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

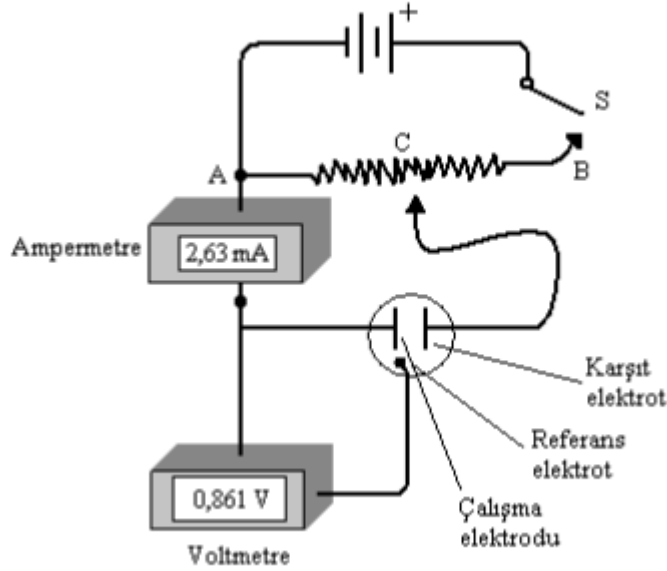
Dönüşümlü voltametri üçgen dalga şeklinde bir potansiyel taraması kullanılır. Çalışma elektroduna önce bir başlangıç potansiyelinden (E_1), bir sınır potansiyeline (E_2) kadar doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması uygulanır. Sonra bu potansiyel taraması E_2 potansiyelinden E_1 potansiyeline geri çevrilir. Dönüşümlü voltametri ileri yönde tarama yapılırken madde indirgenirse bir katodik pik (E_{pK}), geri yöndeki potansiyel taramasında da bu indirgenmiş maddenin elektrotta tekrar yükseltgenmesinden dolayı bir anodik pik (E_{pA}) gözlenir. Pik potansiyellerinin farkı ($0.0592/n$) V olmalıdır. Burada n , yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı olarak tüketildiği durumlarda anodik pik tamamen kaybolur. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasındaki fark değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür.

Dönüşümlü voltametri tekniği; bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini ve indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, kantitatif analizler, yüzey modifikasyonları, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması ($D, n, i, K, E, \alpha \dots$), elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi ve kompleks yapıların belirlenmesi amacıyla birçok alanda kullanılmaktadır.

1.3.2. Voltametrik Hücre Sistemi

Elektrokimyasal hücre, analit ve destek elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış iki veya üç elektrot içerir. Elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olmak üzere sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile referans elektrot bulunur. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot bulunur.



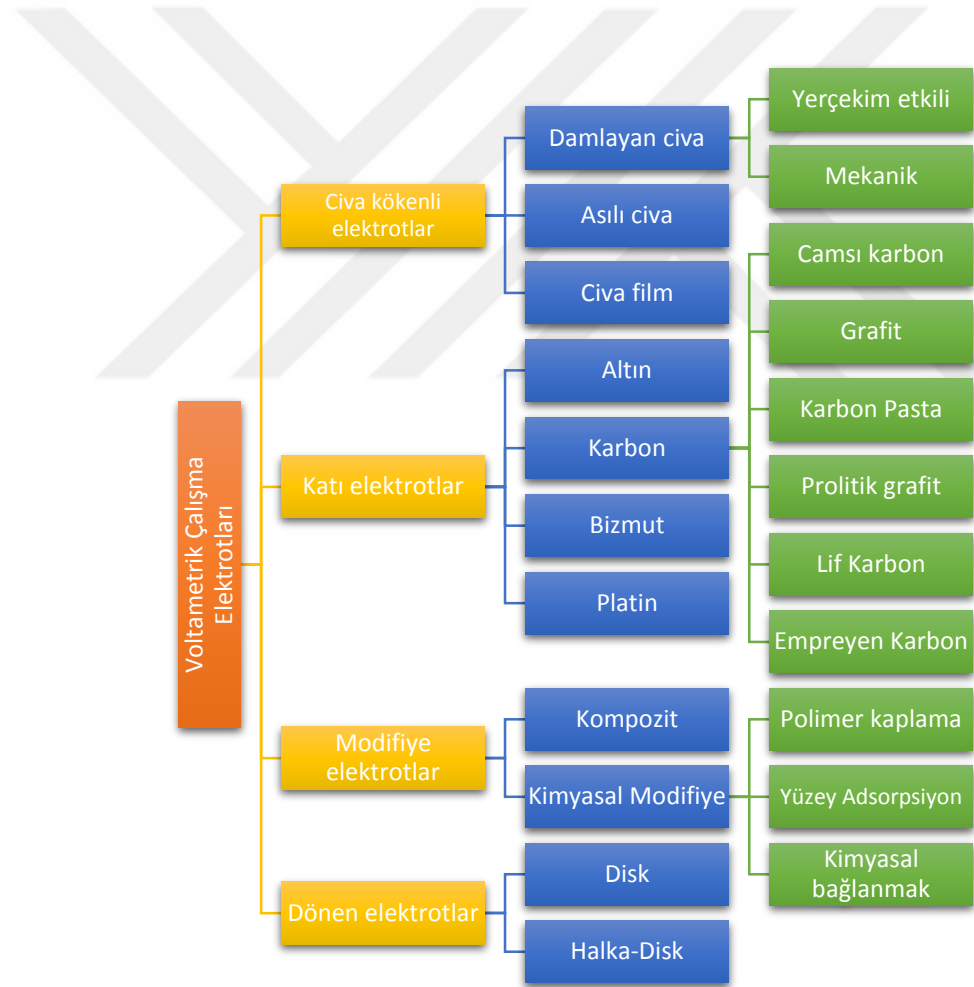
Şekil 1.6. Voltametri tekniğine ait üç elektrotlu hücre sistemi (Dündar, 2009)

1.3.2.1. Çalışma (İndikatör) Elektrodu

Elektroanalitik kimyada çalışma elektrodu, potansiyeli zamanla değişen ve üzerinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği mikro elektrottur. İndirgenme veya yükseltgenme bu elektrotta gerçekleşir. Bu elektroda genel olarak indikatör elektrot da denir. Yüzey alanı birkaç milimetrekareden daha küçük çalışma elektrotlarına mikroelektrot denir. Voltametrik çalışma elektrotları Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi civa kökenli elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar ve dönen elektrotlar olarak çeşitlere ayrılır.

Voltametik işlemlerin başarısı çalışma elektrotunun yanıtının tekrarlanabilir olmasına ve sinyal/ gürültü oranının yüksek olmasına bağlıdır. Bunun için öncelikle hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyel bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte çalışma elektrodunun; potansiyel çalışma aralığı, elektriksel iletkenliği, mekanik özellikleri, maliyeti, elde edilebilme kolaylığı ve geometrisi gözönünde bulundurulması gereken faktörlerdir.

Çalışma elektrotları polarlanmanın maksimum olabilmesi için küçük yüzey alanına sahip olmalıdır. Bunun için kullanılan çalışma elektrotları mikro elektrotlardır. Mikro elektrotların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı elektrokimyasal tepkimeye girmektedir. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen aynı kalır. Bunun sonucunda aynı örneğin defalarca voltaqramı alınabilmektedir.



Şekil 1.7. Voltametik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

Elektroanalizde çalışma elektrodu olarak birçok materyal kullanılır. En çok kullanılanları cıva, karbon veya altın ve platin gibi soy metallerdir. Platin ve altın çok

yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, istenilen geometrik şekilde imal edilebilir olmaları, kolay işlenebilmeleri ve açık atmosferde uzun süre oksitlenmemeleri gibi özelliklerinden dolayı çok kullanılmaktadır.

1.3.2.1.1. Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar birkaç sebepten dolayı voltametriye uzun yıllar kullanılmıştır. Cıva elektrotlar, hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına sahiptirler. Bununla birlikte kolayca oluşan yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluştururlar. Voltametik çalışmalarda ölçülen akım, çalışma elektrodunun temiz olmasına ve düzensizliklerin olmamasına duyarlıdır. Bu özellikleri nedeniyle cıva elektrotları voltametriye oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Skoog ve ark., 1998). Cıva elektrotların en büyük dezavantajı kolayca yükseltgenebilmesidir. Ayrıca kullanılan cıvanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasındaki zorluklar, cıvanın damlatılmasında kullanılan kapiler boruların tıkanması, cıva buharlarının toksik olması dezavantaj olarak sayılabilir.

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

En çok kullanılan soy metal elektrotlar Pt ve Au'dur. Platin elektrotlara göre, altın elektrotlar daha çok inert ve bu yüzden kararlı oksit tabakaların biçimlendirilmesine veya yüzey kirliliğine daha az eğilimlidir (Wang, 2006). Bu metallerin avantajları; yüksek saflıkta olmaları, kolay hazırlanabilmeleri, uzun süre oksitlenmemeleri, kolay işlenebilir ve istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları olarak söylenebilir. Pt ve Pd'un hidrojen çıkışı aşırı gerilimi çok düşük olduğundan tersinir hidrojen elektrotların yapımında kullanılmaktadırlar.

1.3.2.1.3. Camsı Karbon Elektrot

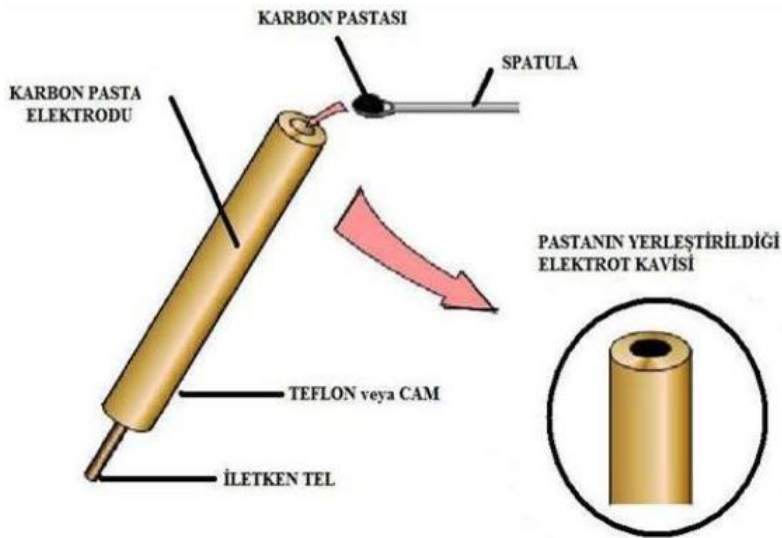
Karbon elektrot hem sulu, hem de susuz ortamlarda yükseltgenme- indirgenme işlemleri için kullanılır. Camsı karbon elektrot materyali ilk defa Yamada ve Sato tarafından 1962 yılında geliştirilmiştir. Bu materyali inert malzemedan yapılmış elektrot gövdesi içerisine, mikrometre boyutlu grafit tozu partiküllerinin sert ve yapıştırıcı madde ile birlikte sıkıştırılması ile elde edilir. Camsı karbon yapısının, rastgele yerleşmiş ve

karışık aromatik şerit moleküllerinden oluştuğu saptanmıştır. Karbon pastası elektrotlarına göre daha düzgün ve pürüzsüzdür. Camsı karbon, diğer karbon yapılarına göre yüzeyinde daha ufak gözenekler bulunmasından dolayı farklı fiziksel özellikler taşır. Su ve hava geçirmez. Fiziksel dayanıklılığı daha fazladır.

Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Örneğin; parlatma, radyo frekans, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, vakum-sıcaklık uygulaması, lazer ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması olarak söyleyebiliriz. Fakat bu işlemler kullanılan çözeltiye ve incelenecek maddeye bağlı olarak değişmektedir.

1.3.2.1.4. Karbon Pasta Elektrot

Karbon pasta elektrodu kısa zamanda kolayca hazırlanabilen, geniş potansiyel aralıklarında çalışmaya olanak sağlayan, düşük maliyetli bir çalışma elektrotudur (Adams 1958). Karbon pasta elektrot ; %70 grafit tozu ve %30 mineral yağ karışımından yani bağlayıcı maddeden oluşan homojen karışımının, 2-5 mm çapında cam veya teflon boruların içerisine yerleştirilmesiyle hazırlanır. Elektriksel iletkenliği sağlamak için iletken bir tel (örneğin pirinç), borunun 2/3' üne kadar yerleştirilir. Elektrodun yüzeyi yumuşak ve kaygan bir zemine sürtülerek düzleştirilir. Hazırlanan pasta karışımına değişik kimyasal veya biyolojik katalizörlerin eklenmesine göre karbon pastası modifiye edilir. Karbon pasta elektrotun şematik hali Şekil 1.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Karbon pastası elektrotunun şematik hali

Karbon pastasının hazırlanmasında bağlayıcı madde olarak mineral yağı, parafin yağı, silikon yağı ve bromonaftalen kullanılabilir.

1.3.2.2. Referans (Karşılaştırma) Elektrodu

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında, daldırıldığı çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen ve potansiyeli dış ortamdan bağımsız olan elektrotlardır. Analiz boyunca karşılaştırma elektrotunun bileşimi değişmez ve polarlanmadan kalır. Referans elektrot olarak genelde gümüş-gümüş klorür ve doygun kalomel elektrot gibi ikinci sınıf elektrot kullanılır (Henden ve ark., 2001).

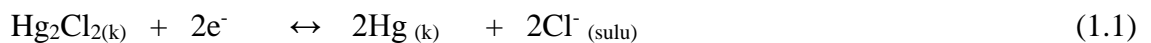
İyi bir referans elektrot, tersinir olmalı ve Nerst eşitliğine uymalı, zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermeli, az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede dönmeli ve sıcaklık değişimlerinde önemli bir değişiklik göstermemelidir. Kolay hazırlanabilir, polarize edilemeyen bir elektrot olmalı ve tekrarlanabilen bir potansiyel değerini hızlı bir şekilde okumalıdır.

Referans elektrotlar, sabit bir potansiyele sahiptir ve karşılaştırma için kullanılır. Ag /AgCl, Hg / HgCl ve susuz ortamlar için Ag/Ag⁺ elektrot kullanılır.

Referans elektrot çeşitleri;

1.3.2.2.1. Standart Hidrojen Elektrot (SHE): Elektrokimyada ilk elektrot olarak standart hidrojen elektrot kullanılmıştır. Yangın olarak kullanılan bir referans elektrottur. Standart hidrojen elektrot; 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulmuş, 1M hidrojen iyonu içeren çözeltiye bir platin tel batırmak suretiyle elde edilir. Bu elektrotun potansiyeli sıfır kabul edilmiştir. Hücre potansiyeli ve pH ölçümlerinde SHE kullanılır. Saf hidrojen gazı temin etmek ve aktifliği bir olan HCl çözeltisini hazırlamada SHE dezavantajlı olduğu için pratik çalışmalarda diğer referans elektrotlar tercih edilmektedir.

1.3.2.2.2. Kalomel Referans Elektrot: Kalomel referans elektrotlar, doygun civa(I)klorür (kalomel) elektrotla temasta olan elektrotlardandır. Yaygın olarak kullanılır. Hazırlanışı kolaydır. Elektrodun potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine bağlıdır. Reaksiyon;



Şeklinde gerçekleşir. Reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyon konsantrasyonuna bağlıdır. Elektrot kabında çökmüş halde bol miktarda kalomel olmak şartıyla üç kalomel elektrottan söz edilebilir. Bunların verdikleri potansiyel az çok sıcaklığa bağlıdır. Bu elektrotlardan en çok kullanılanı doymuş kalomel elektrottur. Sıcaklıkla potansiyeli diğerlerine göre fazla değişmesine rağmen akım alımlarına karşı çok dayanıklıdır. Doymuş kalomel elektrodun (DKE), standart hidrojen elektroda (SHE) karşı 25° C de potansiyeli +0,244 V olarak bulunmuştur (Gover, 2011). Doymuş kalomel referans elektrodun kullanımı tüm sistemler için elverişli değildir. Büyük sıcaklık katsayısına sahip olması en büyük dezavantajıdır. Kalomel elektrotlar 80° C'nin üstünde kullanılmazlar.

1.3.2.2.3. Gümüş – Gümüş Klorür Referans Elektrot: Bu elektrot elektrolitik yoldan gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış gümüş (Ag) telin belli konsantrasyon da klorür (Cl⁻) çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir. Elektrotta aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Gümüş-gümüş klorür referans elektrotları oldukça yaygın kullanılırlar. 275°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bu elektrodun elektrot potansiyeli 25°C'de 0,199 V'dur.

1.3.2.2.4. Ag/Ag⁺ Elektrot: Susuz deney ortamların da kullanılan referans elektrotlardan biridir. Gümüş-gümüş klorür referans elektrodu içerisindeki iyon yerine AgNO₃ ilave edilerek elde edilir. Tersinir olması ve Nerst eşitliğine uymasıyla iyi bir referans elektrotur.

1.3.2.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrodu

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol eden hücre direncinden gelebilecek hataları en aza indirmek için üçüncü bir elektrot kullanılır. Bu elektroda yardımcı elektrot adı verilir. Bu elektrot, kimyasal olarak inert ve iletken maddelerden belli bir yüzey alanına sahip olacak şekilde yapılır. Pt ve grafit çubuklar en çok kullanılan türleridir (Henden ve ark., 2001). Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı

sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrodu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir (Tural ve ark., 2003; Yağmur, 2005).

1.4. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu

Elektrotların kimyasal yapısını doğrudan kontrol etmek için hazırlanan modifiye elektrotların geliştirilmesi, son yirmi yılda gittikçe önem kazanmıştır. Elektrotun modifiye edilmesi, elektroaktif türlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini azaltmayı, metal iyonlarının zenginleştirilmesini, iyon değiştirme özelliklerinden yararlanarak elektroaktif olmayan türlerin belirlenmesini sağlar. Modifiye işlemi ile elektrot yüzeyi elektroaktif hale gelir. Elektrotların modifiye edildikten sonra elektrokimyasal davranışları değişir. Elektrotların modifiye edilmesi ile elektrotun iç kısmında bir değişiklik olmaz, sadece yüzeyinde değişiklik oluşturulur. Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır.

C, Au, Pt gibi sınırlı sayıdaki elektrot ve SiO₂ gibi yarı iletken yüzeylerini kaplayarak; farklı özelliklere sahip yeni kararlı, seçici ve duyarlı elektrotlar elde etme yöntemine modifikasyon denir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise modifiye elektrot denir (Uzun, 2013). Modifiye edilmiş elektrotlar, elektroanaliz, elektrokataliz, foto-elektrokimya ve elektrokromik, elektrosentez ve enerji dönüşümü amacıyla pek çok alanda kullanılmaktadır.

Analitik amaçlarla kullanılacak kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot, mekanik dayanıklılık, kimyasal kararlılık, tekrarlanabilirlik, modifiye edicinin aktivitesinin uzun süreli olması, gerekli potansiyel aralığındaki zemin akımlarının düşük ve kararlı olması, elde edilen analit cevabının bir elektrottan diğerine farklılık göstermemesi, elektrot yapımının basit ve güvenli olması gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca hızlı cevap verme ve yeniden kullanılabilir olma özelliğine de sahip olmalıdırlar (Güney, 2010).

Elektrotları Modifiye etmenin birçok avantajı vardır. Bunlar;

- Modifikasyonda kullanılacak kimyasal maddeler çoğunluktadır.

- Modifikasyon ile elektrot yüzeyi çeşitli moleküllerle kaplanarak elektron aktarım hızı amaca uygun olarak azaltılabilir veya artırılabilir.
- Belirli türlere karşı duyarlılığı yüksek yüzeyler elde edilebilir.
- Korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli yüzeyler elde edilebilir.
- Yüzey modifikasyonu sonucunda elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.
- Enzimlerin modifiye elektrot yüzeyine tutturulması ile biyosensör yapımının kolaylaştırılması,
- Elektrot çeşitliliğinin artırılmasıdır.

Modifikasyon işleminde, yüzeye tutturulacak olan malzeme ve modifikasyon yöntemi, hazırlanan modifiye yüzeyin kullanım amacına uygun olarak seçilmelidir. Modifikasyonda kullanılacak türlere, polimerler, Schiff bazları, taç eterler, podantlar, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler ve bunların kompozitleri, biyolojik moleküller, jeller v.b örnek gösterilebilir.

Polimer-modifiye edilmiş elektrotların hazırlanması için özellikle adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Adsorpsiyon tersinir veya tersinmez olabilir. Polimer bir çözelti ya elektrot yüzeyine boyanmış ve çözücü buharlaştırılmış ya da elektrot polimer bir çözeltiliye daldırılmıştır. Gaz fazda doğrudan biriktirme veya püskürtme yöntemi kullanarak da modifikasyon yapılabilir. Bu polimerler tabaka içinden yük geçişine izin veren polimerlerdir: Polivinilpiridin (PVP), polivinilferrosen (PVF), porfirinler ve ftalosianinler vb.'dir.

Elektrot materyali olarak karbonun pek çok türü kullanılmaktadır. Örneğin; tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbon türleridir. Bu türlerin modifikasyon da en çok kullanılan yüzeylerden biri camsı karbon elektrotlardır (GCE). Bunun nedeni, karbonun özel bir şekli olan GCE yüzeyin, iyi elektriksel iletkenlik göstermesi ve metal yüzeylere göre üzerine kaplanacak moleküllerin daha kararlı bağlarla bağlanmasıdır. Düşük maliyetleri ve geniş potansiyel aralığında çalışılmasına olanak sağlaması da GCE avantajları arasındadır. Su ve hava geçirmez bir karbon türüdür. Yüzey modifikasyonu için GCE vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir. Camsı karbon elektrotların kullanımındaki problem modifiye edilmiş yüzeyin bozulmasıdır. Bu durum, tayini yapılan elementin pik potansiyelinin değişmesine, pik şeklinin bozulmasına ve ilave piklerin ortaya çıkmasına neden olur.

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

Modifiye elektrotların kullanım alanları çeşitlilik gösterir. Anyonik gruplar içeren polimerlerle katyona duyarlı elektrotlar yapılmıştır. Elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de modifiye elektrotlar kullanılır. Elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar modifiye elektrotlarının uygulamalarına örnektir. Enzimler, proteinler ve mikroplar modifiye yüzeylere tutturulabilir. Çok sayıda enzim esaslı voltametrik sensör ticari olarak mevcuttur. Polimer modifiye elektrotları çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak kullanılmaktadır. Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu yakıt hücreleri ve hava pillerindeki öneminden dolayı son yıllarda geniş çalışma alanı bulmuştur. Bu çalışmalarda karbon üzerine metal kompleksleri tutturulmuş modifiye elektrotlar kullanılmıştır. Son yıllarda modifiye elektrot araştırmaları popüler konulardan biri haline gelmiştir.

1.4.1. Modifikasyon Metotları

Yeni modifiye yüzeylerin elde edilebilmesi için birçok yöntem keşfedilmiştir. Bir modifikasyon yöntemi, kullanılabilirliği açısından önemlidir. Modifikasyon işleminde çalışma amacımıza göre modifiye edicinin yani yüzeye bağlanan moleküllerin seçilmesi gerekir.

Bazı modifikasyon yöntemleri birçok tekniği kapsayacak şekilde sınıflandırılmıştır. Örneğin; elektrokimyasal diazonyum tuzu indirgenmesi, elektrokimyasal yükseltgenme, elektrokimyasal indirgenme, kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM), Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler, karbon nanotüp (CNT) modifikasyonu, metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu, kimyasal modifikasyon olarak sıralayabiliriz.

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir (Peterson, 1990). SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde

oluşturulabilmektedir. LB yönteminde, molekül uygun çözücüde ve faz oluşturan başka çözücü arasında yüzeye belirli sürede bağlanarak modifiye yüzey elde edilir. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemlerinin yapımı ve karakterizasyonu kolaydır.

Elektrotların modifikasyonunda sıklıkla kullanılan metodlar şunlardır;

- Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu
- Alkol oksidasyonu modifikasyonu
- Amin oksidasyonu modifikasyonu

1.4.1.1. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu

Diazonyum tuzu indirgenmesi metodu ile oldukça kararlı yüzeyler elde etmek mümkündür. Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, amin grubu bağlı aromatik bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde sıcaklık 0°C'i geçmemelidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir. Sentezlenen diazonyum tuzu, voltametri tekniği ile çalışma elektroduna modifiye edilir. Bu işlem susuz ortam da gerçekleştirilir. Şekil 1.9.'da görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Mülazımoğlu, 2008; Pinson ve Podvorica, 2005).



Şekil 1.9. Diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey

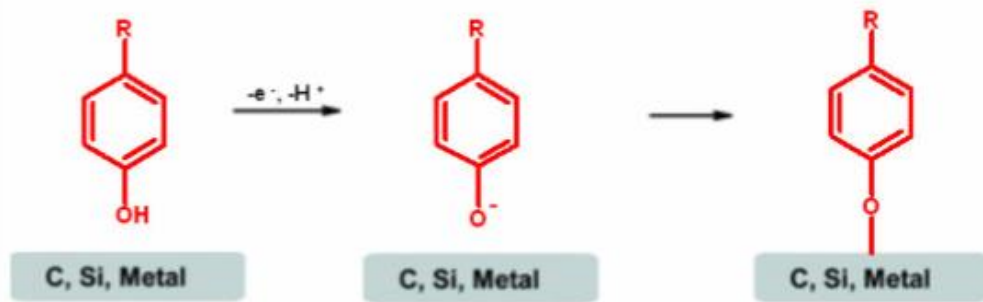
Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Elektrot yüzeyinin tam olarak kaplanabilmesi için birden fazla tarama yapılır ve kaplanan elektrot modifiye elektrot adını alır. Bu tür yüzeyler atmosfere dayanıklı ve kararlıdır.

Modifikasyonda en çok başvurulan metot, bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözücüde bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgenildiğinde, bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir. Farklı

diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri oluşturulabilir. R grupları; COOH, NO₂ gibi gruplar olabilir (Delamar ve ark., 1997; Ghodbane ve ark., 2004). Diazonyum tuzu ile modifiye edilmiş elektrot, zımpara kâğıdı ve alümina tozu kullanılarak yüzeyindeki diazonyum tuzundan temizlenip, parlatılabilir. Daha sonra su ve asetonitril ile sonikasyona tâbi tutulan elektrot, yüzeyi en son N₂ gazı akımında temizlendikten sonra tekrar modifikasyona hazır hale getirilir.

1.4.1.2. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

Elektrokimyasal yükseltgenme yöntemlerinden biri olan alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak tutturulması ile gerçekleştirilir. Molekül genellikle ilk taramada yüzeye bağlanır ve sonraki döngülerde pik gözlenmez (Mülazımoğlu, 2008).



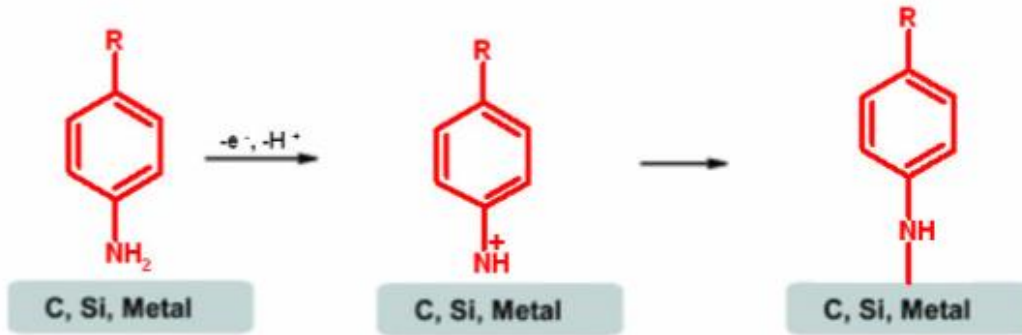
Şekil 1.10. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Alkol yükseltgenmesinde hidroksil gruplarından elektrot yüzeyine bağlanma söz konusudur. Modifikasyonda sulu ortamda çalışılır. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.

1.4.1.3. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, sulu ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak amin grubu bağlı bir molekülün bir metal çalışma elektroduna tutturulması ile gerçekleşmektedir. Voltamogram da amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki oldukça belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Çoklu tarama yapılarak elektrot üzerinde çoklu

tabakaların oluşması sağlanabilir. Amin oksidasyonunda elde edilen modifiye elektrot, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrot kadar kararlı olmayabilir. Ömrü uzun olmadığı için kaplandıktan hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Şekil 1.11.'de gösterildiği gibi amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır.



Şekil 1.11. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Modifikasyonda kullanılan aminlere örnek olarak etilen daimin, sistein, imidazol, butilamin ve dopamin verilebilir. Bu modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik, mikroskopik, optik ve akustik yöntemler ile karakterizasyonu yapılır.

1.4.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini aydınlatmak, başta kimya olmak üzere biyoloji, malzeme bilimi gibi pek çok alanda büyük önem taşır. Karakterizasyon işlemi, modifiye edilecek yüzey ile modifiye edilen yüzey arasındaki farklılıkları ortaya çıkarmak amacıyla yapılır. Çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilen modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmektedir.

Karakterizasyon yöntemleri, modifiye yüzey hakkında, elektroaktiflik, iletkenlik, elektron transfer hızı, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi pek çok bilgi verir.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak dört yöntemle yapılmaktadır.

- Elektrokimyasal yöntemler
- Spektroskopik yöntemler
- Mikroskopik yöntemler
- Optik ve akustik yöntemler

Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonun da kullanılan birçok yöntem vardır. Elektrokimyasal tekniklerle, çıplak elektrot yüzeyi ile Modifiye edilmiş bir elektrot yüzeyi arasındaki farklılıklar ortaya çıkarılır. Bu yöntemler; Dönüşümlü voltametri (CV), Kronoamperometri (CA) ve kronokulometri (CC) yöntemleri ve bu yöntemlere ek olarak oldukça yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuantz kristal mikrobalsans (EQCM) yöntemi kullanılmaktadır.

Spektroskopik yüzey yöntemleri bir katının birkaç angstrom ile birkaç nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. Spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonun da kullanılan teknikler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Infrared spektroskopisi (IR) gibi sıralanabilir.

Mikroskopik yüzey analiz yöntemlerinde görüntü, örnek yüzeyin bir elektron demeti ile raster düzeyinde taranması ile elde edilir. Mikroskopik yöntemlerin başlıca olanları; Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı elektrokimyasal mikroskopisi (SECM), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir. Optik ve akustik yöntemler ise; Elipsometri, Temas açısı ölçümü, Yüzey akustik dalga (SAW) şeklindedir.

1.4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

Max Knoll, 1935'te Berlin'de ilk Taramalı Elektron Mikroskobunu (SEM) imal etmiştir. 1965 yılında ise ticari amaçla SEM üretilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskopu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile taranarak malzemenin analiz edilmesini sağlar. Böylece numunenin iki ya da üç boyutlu bir haritası oluşturulur. Okunan değerler o numunenin kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, sekonder (ikincil) elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır.

Geri saçılmış elektronlar; Elastik çarpışmalar sonucu oluşur. Çalışılan elementin atom numarası büyükse, yüksek oranda geri saçılan elektronlar üretilir. Bu elektronlar açık renkte görünürler fakat atom numarası küçük ise koyu renktedirler. Bu renk

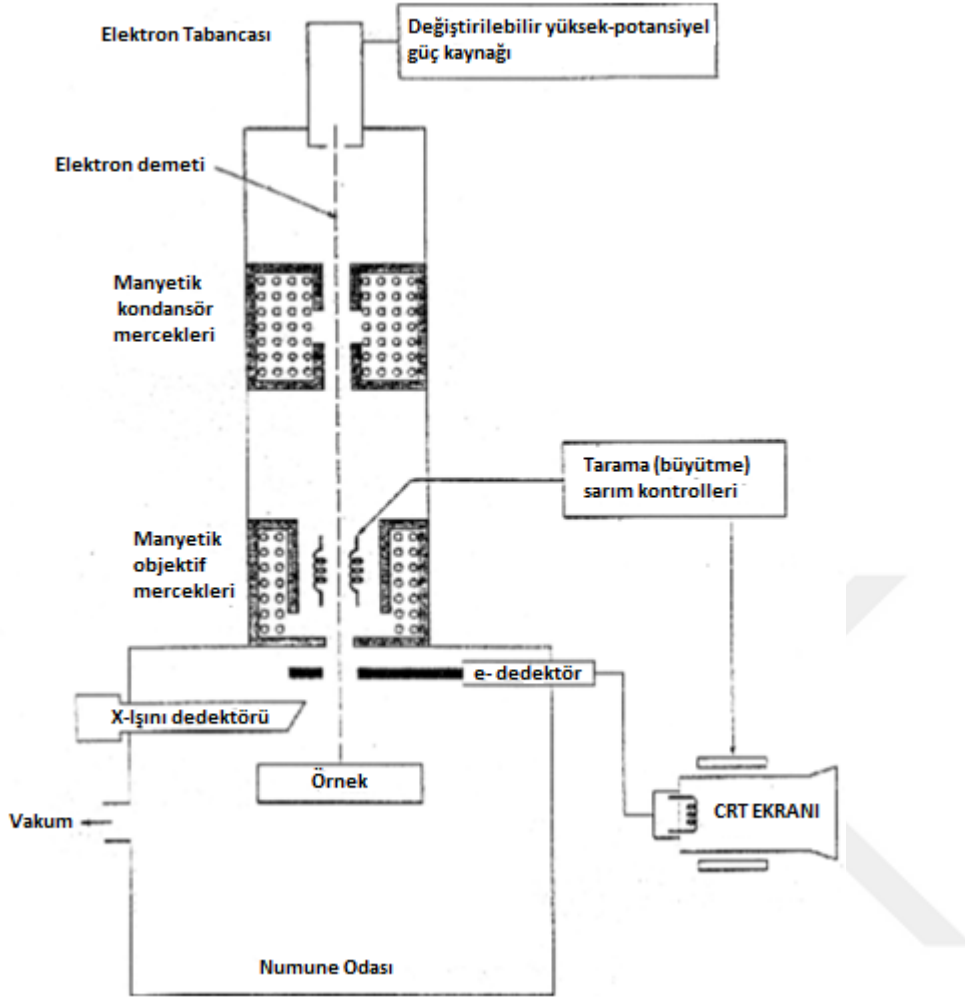
farkından büyük ve küçük atom numaralı bölgeler bulunabilir ama elementlerin tek tek ayrımı yapılamaz.

Sekonder (İkincil) elektronlar; Bir katı yüzeyinin bombardıman edilmesi için yüksek enerjili elektronlar kullanıldığında, yüzeyden geri saçılan elektronların yanında enerjisi 50 ke V'nin altında olan elektronlar saçılır. Bunlara sekonder elektron denir. Sekonder elektrondan elde edilen sinyaller topografik kontrast görüntüyü yani SEM resmi oluşturmak için kullanılır.

Auger elektronları; Yüksek enerjili demet elektronları, numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşur.

X-ışını emisyonu; Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucunda oluşan üründür.

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletlenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyine tozlaşma veya vakum da buharlaştırma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir (Bulun, 2010). Taramalı elektron mikroskopunun temel kısımları Şekil 1.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Taramalı elektron mikroskop blok diyagramı (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası bulunmaktadır. Bununla birlikte ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler demeti, numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune

yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Bulun, 2010).

Taramalı elektron mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga (chip) üretiminde, sanayinin değişik kollarında örneğin; uçak, otomotiv ve savunma sanayi, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda, diş hekimliğinde, arkeoloji ve tekstil alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

İmpedans spektroskopisi; elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için önemli bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans ölçümleri, frekans değişimlerine bağlı olarak yapılır. Bu nedenle elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. İmpedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücredeki sapmaya dayanmaktadır. Bu tekniğin temel avantajı sapmalar (değişimler), yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak doğrusal olmasıdır (Bard, 2001).

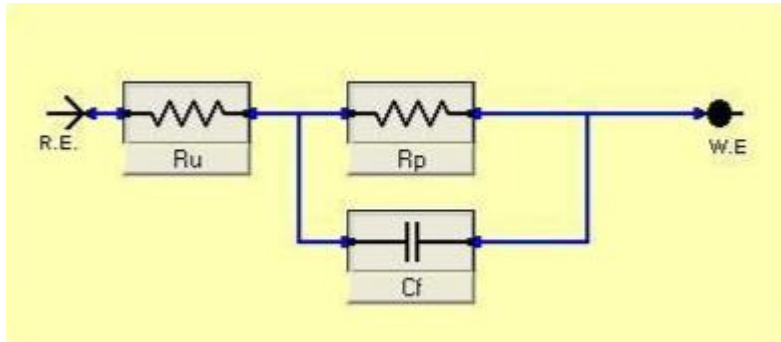
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), hassas direnç ölçüm cihazlarının geliştirilmesi ile ortaya çıkan, 10^{-6} - 10^9 Hz gibi geniş tarama aralığına sahip materyal ve yüzeylerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinden alınan analiz sonuçları, yapılacak olan eşdeğer devre modeline uyuyor ise, analit içerisindeki kimyasal olayların mekanizmaları ve elde edilen yüzey hakkında bilgi edinmemizi sağlayabilir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, modifiye yüzeyler için, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha iyi değerlendirmesi bakımından daha etkili bir metottur (Duran, 2009; Gover, 2011).

EIS, katılarda olduğu gibi çözelti içindeki fiziksel ve kimyasal birçok işlemde oldukça güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal ölçümlerde, birçok karmaşık işlem dizisinde bile (elektron transferi, kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar verir (Mülazımoğlu, 2008). Bu tekniğin en önemli avantajı, elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir.

EIS ile ölçüm yapıldığında en yaygın problem EIS ölçümleri uzun sürdüğü ve denge halinde ölçüm alındığı için elektrokimyasal sistemlerde denge halini bozan çeşitli durumlar meydana gelebilir. Bunlar, çözeltideki safsızlıkların adsorbe olması,

oksitlenmiş bir tabakanın oluşumu, reaksiyon ürünlerinin oluşumu, kaplamanın zedelenmesi ve eksilmesi, ayrıca sıcaklığın değişmesi gibi faktörlerdir. EIS' nin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir. Şekil 1.13'de Randles devresi görülmektedir.



Şekil 1.13. Randles devresinin şematik görünümü (Öztekın, 2008).

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği;

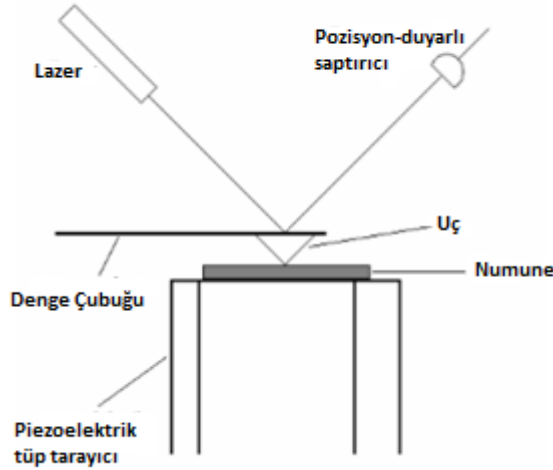
- Hacim araştırmalarında
- Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda
- Dakikadan mikro saniye seviyesine inebilen zaman sabitleri ile bağlantılı ara yüzey işlemlerinde
- Pillerde
- Metal kaplama çalışmalarında
- Sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde
- pKa tayininde
- İletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde
- İnce organik film özelliklerinin tespitinde
- Korozyon çalışmalarında
- Yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır.

1.4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüğe sahip bir taramalı kuvvet mikroskobudur. İlk atomik kuvvet mikroskobu

1986 yılında Binnig ve ark. tarafından yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Katı ve sıvı yüzeylerin nonometre seviyesinde topografik görüntülenmesinde kullanılan bir taramalı prob mikroskop yöntemidir. Atomik kuvvet mikroskopu üç farklı teknik ile kullanabilmektedir. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi, iğnenin yüzeye temas etmediği temassız yöntem ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma yöntemidir.

Bu sistemde bilgi Şekil 1.14.'de gösterildiği gibi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Kuvvete karşı duyarlı, ucu iğneli bir denge çubuğu tüm numune yüzeyinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Küçük fakat hassas hareketleri sağlayan piezoelektrik öğeler, doğruluğu kesin ve hassas bir tarama sağlar. Yüzeyin özellikleri, z yönünde hareket edebilen tarayıcı ve örneğin x-y doğrultularında hareket edebilmesini sağlayan piezoelektrik tarayıcı sayesinde üç farklı doğrultuda belirlenir. Bu teknikte görüntü oluşumu atomlar arası etkileşim kuvvetini ölçerek elde edilir.



Şekil 1.14. AFM tekniği ile yüzey analizi için en yaygın kullanılan diyagram

AFM' de iğne-yay sistemi, örnek yüzeyinde piezoelektrik malzeme sayesinde tarama yapar. Tarama piezoelektrik malzemeye verilen voltaj sayesinde olur. Örnek ve

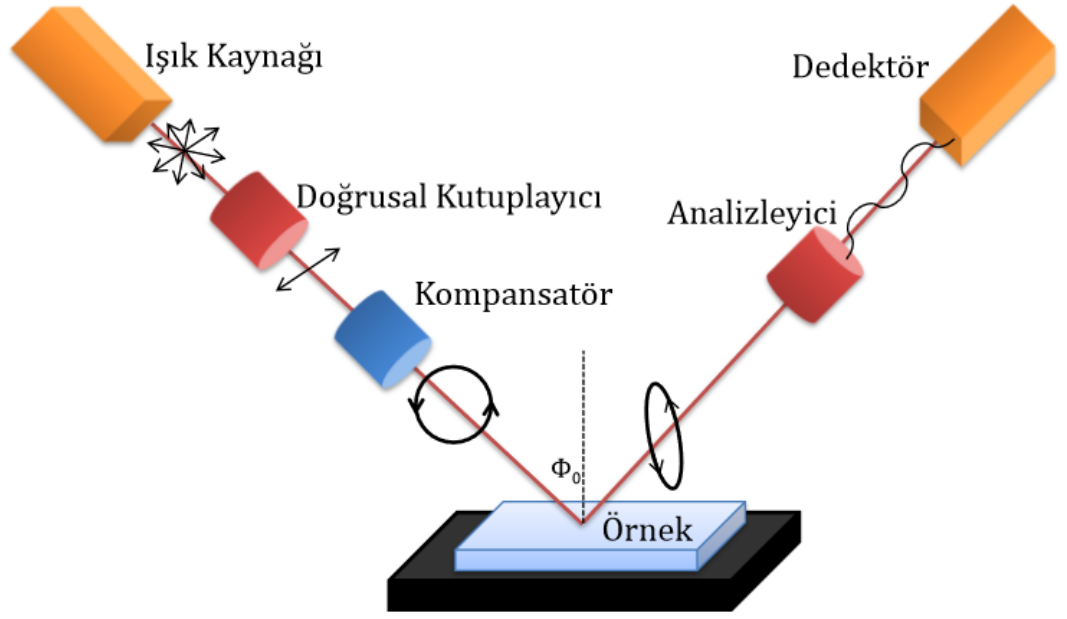
tarama iğnesi arasında yer alan atomlar arası etkileşme kuvveti sebebiyle iğne-yay sisteminde sapmalar meydana gelir. Bu sapmalar optik ya da elektriksel yöntemlerle belirlenir ve daha sonra geri besleme mekanizmasına gönderilir ve görüntü elde edilirken referans olarak kullanılır. AFM' nin kalbi niteliğinde olan iğne-yay sistemi kuvvet sensörü olarak görev almaktadır ve ölçtüğü kuvvetler sayesinde yüzeyin fiziksel özellikleri ve topografisi belirlenir (Şahin, 2009).

İyi bir görüntü elde etmenin temel şartı substrat yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olmasıdır. Atomik kuvvet mikroskobunda hava, vakum ve sıvı ortamlarında görüntüleme yapılabilir. İletken olmayan numunelerde de kullanılabilir. Numunenin hazırlanması kolaydır. Örnek yüzey olarak; yarıiletkenler, kompozitler, seramik, metal, polimer, cam, sentetik ve biyolojik membran kullanılabilir. Endüstriyel olarak; biyoloji, kimya, otomotiv, elektronik, uzay, telekomünikasyon ve nanoteknoloji alanlarında kullanılmaktadır.

1.4.2.4. Elipsometri

Elipsometri yöntemi, yüzeyin optik özellikleri hakkında bilgi edinmek için yaklaşık yüz yıldır kullanılmakta olup çok hassas optik ölçümlere dayanan, yüzeyi tahrip etmeyen bir yöntemdir. Elipsometri genel itibariyle polarize bir dalga vektörünün polarizasyon halinin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Yüzeğe polarize bir ışık gönderilir ve ışık demetinin yüzeyden yansımaları sağlanır. Yüzeyden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişim ölçülerek yüzey hakkındaki bilgi edinilir. Yüzey ince bir filmle kaplanırsa, film ve substrattan yansıyan ışığın polarizasyonu değişir. Bu özelliği ile elipsometri tekniği, film kalınlığı ve filmin optik özelliklerini incelemeye, kırılma indisi, kristallığı, kompozisyonu, mikro yapısı, sönüm katsayısı ve yüzeyin özellikleri ile ilgili analizlerde sıkça kullanılır. Elipsometre adı elipsten gelir. Elips polarizasyonu, elektrik alan vektörünün elips yörüngesi boyunca hareketinden kaynaklanır. Elipsometri asıl olarak, polarizasyon durumunu modifiye eden bir optik sistem hakkında bilgi edinilmesi için yol göstericidir.

Elipsometrenin temel bileşenleri; Şekil 1.15.'deki gibi ışık kaynağı, polarizasyonu belirleyen bazı optik bileşenler ve detektörden oluşmaktadır.



Şekil 1.15. Elipsometreyi meydana getiren bileşenler

Son yıllarda görüntüleme tekniği kullanılarak klasik elipsometrelere oranla daha hassas ölçümler almak mümkün olmaktadır. Ölçüm yapılacak bölge, bilgisayar monitöründen çoklu bölgeler halinde seçilerek işaretlenir ve ortalama ölçüm değerleri elde edilebilir. Elipsometri tekniği ile yüzey karakterizasyonu çalışmaları oldukça artmıştır.

Elipsometri tekniği yansıyan ışının polarizasyon durumundaki değişikliği ölçer. Elektromanyetik bir dalganın polarizasyon durumu, elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ (psi) ve Δ (delta) değerleri ile verilir. Bu iki katsayı malzemenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Elipsometri ölçümleri, iki değer (Δ ve Ψ) yüksek doğrulukta ve tekrarlanabilirlikteki oranlarıdır.

Elipsometri tekniğinin birçok avantajı vardır. Örneğin;

- Referans örneğine ihtiyaç duyulmaması,
- Yüzeyde hasar oluşturmaması,
- Saçılma ve ışın kaynağındaki düzensizliklerden etkilenmemesi
- Yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik
- Her dalga boyunda iki değer ölçüldüğü için örnek hakkında daha çok bilgi vermesi avantajlarındandır.

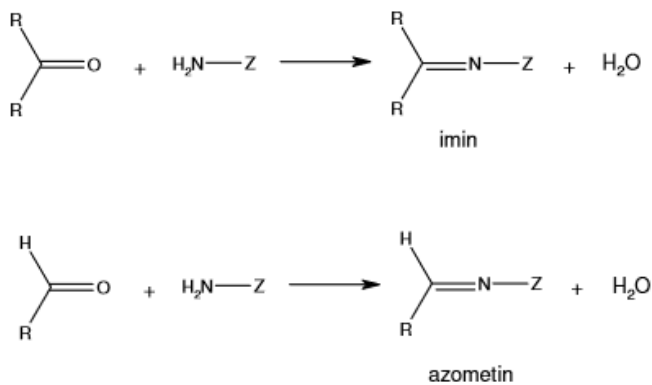
1.5. Schiff Bazları

1.5.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir (Orgel, 1960). Esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiştir. Pfeiffer ve arkadaşları 1937 yılında içinde azometin grubu bulunan bu tür bileşikleri ilk defa ligant olarak kullanmışlardır. Koordinasyon bileşikler; bir metal atomu veya iyonu ile bir ya da daha çok ligandın (atom, iyon veya molekülün) oluşturduğu bileşiklerdir (Miessler, 2002). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle gösterilir, bu formülde R ve R₁ alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

Aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondensasyon ürünleri Schiff bazlarıdır. Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin (aldimin), keton ise oluşan bağı imin veya (ketimin) adı verilir. Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları Şekil 1.16.'da gösterilmiştir (Beyer, 1980; Atakol, 1986; Kale, 2004).

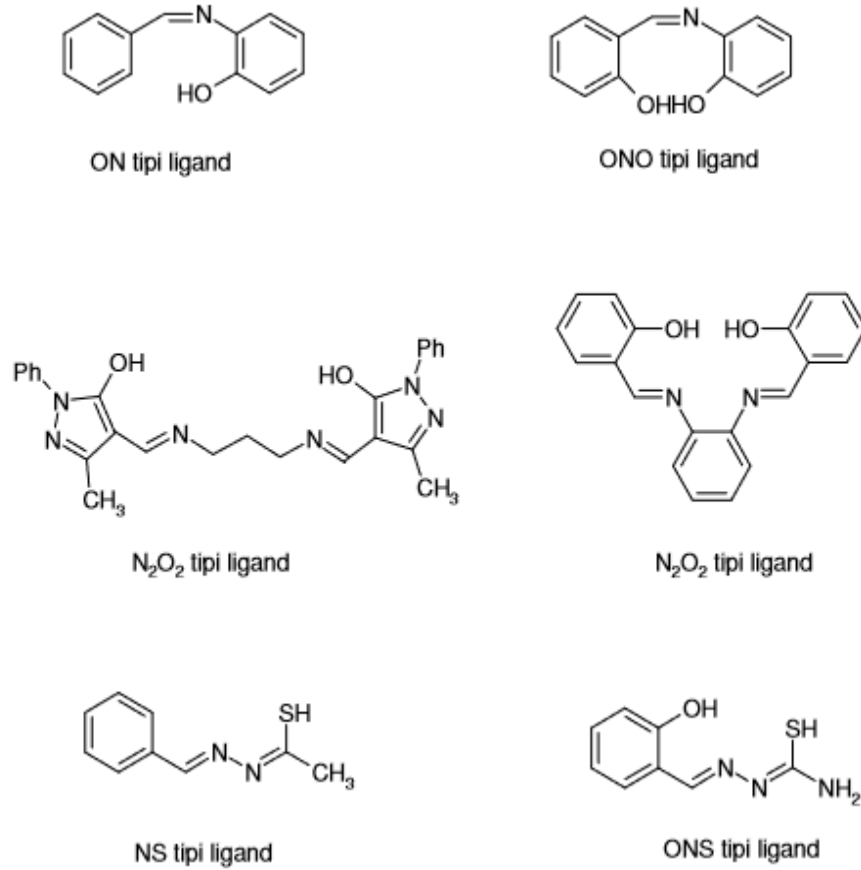


Şekil 1.16. Azometin ve imin reaksiyonu

Aldehitler bu reaksiyonu kolay gerçekleştirirken, ketonların aminlerle reaksiyonunda birçok önemli faktör vardır. Uygun pH aralığı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan Schiff bazları, alifatik aminlerle aldehitlerden oluşan Schiff bazlarından daha kararlıdır. Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılarıdır (Yardan, 2010; Öztürk, 1998). Amonyak ile elde edilen aminler kararlı değildir, bekletildiklerinde polimerleşirler. Fakat birincil aminlerden daha dayanıklı olan süstitüe iminler meydana gelir. Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır (Fessenger, 2001).

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür. Buldukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak ON, N₂O₂, ONO, ONS ve NS tipi olarak tanımlanabilen Schiff bazları Şekil 1.17.'de verilmiştir (Cozzi, 2004; Mülazımoğlu, 2009).



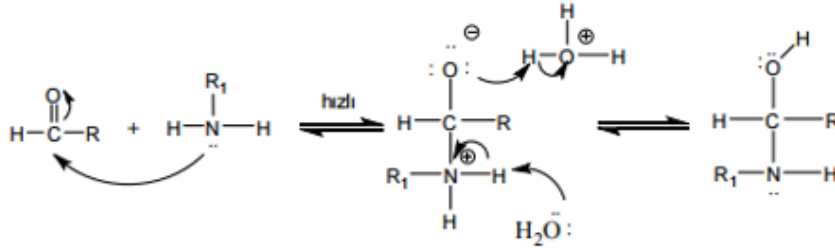
Şekil 1.17. NO, N₂O₂, ONO, ONS ve NS tipi Schiff bazları

Görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi, π -orbitaleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d grubu metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ -donör hem de π -donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının temel nedenidir (Canpolat, 2003).

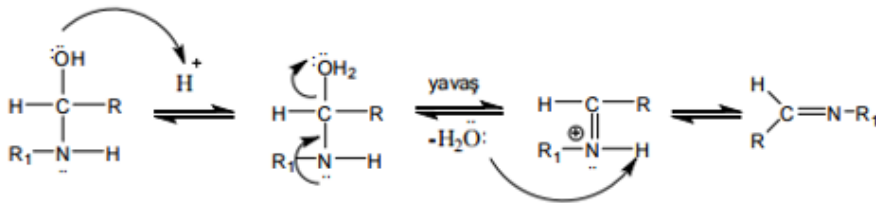
1.5.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılması ve sonrasında su ayrılması sonucunda elde edilebilir. Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesi sonucu elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki basamakta gerçekleşmektedir. Şekil 1.18.'de Schiff bazlarının sentezi reaksiyon mekanizmaları ile gösterilmiştir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur. Bu basamaktaki reaksiyon katılma reaksiyonu olarak adlandırılır. Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba (H₂O) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda ürün oluşmaktadır (Baran, 2009). İkinci basamakta ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur ve ayrılma reaksiyonu olarak adlandırılır.

1. Basamak : katılma



2. Basamak: ayrılma



Şekil 1.18. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması

Schiff bazları aldehit ve ketonların kondensasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşmektedir. Reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma şeklindedir. Katılma mekanizmasında; azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle birincil amin nükleofilik olarak davranır. Karbon-oksijen bağının ayrılması ile karbonil karbonuna nükleofilik katılma gerçekleşir. Bunun sonucunda orta derecede kararlı karbinolamin ara ürünü oluşur. Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha

yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Ayrılma mekanizmasında ise; karbonilamin ara ürününde azot ve oksijen atomu hafif baziktir. Oksijenin protonlanması ile bir konjige asit oluşturulur. İkinci basamak protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot bağı oluşur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir (Mülazımoğlu, 2009).

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler ve Schiff bazlarını oluştururlar. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür.

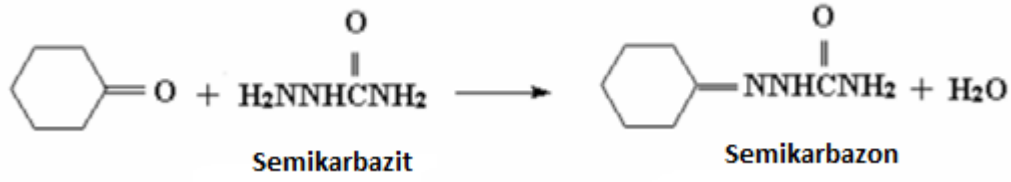
Schiff bazları karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilmesi dışında farklı yöntemlerle şu şekillerde sentezlenmektedir;

Dehidrojenasyon (Oksidasyon) yöntemi ile "RCHNHR" tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde uygulanması faydalıdır (Kazancı, 2010). Bir diğeri ise; İndofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşundioksit veya sodyumhipokloritlerdir (Kırk, 1954).

Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından schiff bazı sentezlenmektedir. Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Semikarbazonların oluşumu için optimum bir pH değeri vardır. Reaksiyonları Şekil 1.19. ve Şekil 1.20'deki gibidir (Hasanoğlu, 2009).



Şekil 1.19. Aldehit ve semikarbazit reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu



Şekil 1.20. Keton ve semikarbazit reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu

Tiyosemikarbazit ve tiyosemikarbazonlar, geçiş metalleri ile şelat ligandları olarak davranırlar ve kararlı kompleksler oluştururlar. İlaç sanayinde; mantar (antifungal), sıtma (antimolarial) ve pestisitler üzerinde büyük etkileri vardır, bununla birlikte demir komplekslerinin antitümör özelliği olduğu bulunmuştur (Leibermeister, 1950).

Hidrazin ve türevlerinin aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan da Schiff bazları elde edilir. Hidrazin; NH₂-NH₂ yapısındadır. Hidrojen atomlarının başka bir grup atom ile yer değiştirdiği zaman hidrazin türevleri elde edilir. Aşağıdaki Şekil 1.21.'de Schiff bazı oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Hidrozon oluşum mekanizması

Hidrazonlar; farmakolojik aktivite, antibakteriyel antifungal özellikler ve koordinasyon yeteneklerine sahiplerdir.

Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan da Schiff bazı elde edilmektedir. Bir alkil veya aril Grignard bir aril siyanüre eklendikten sonra hidrojen klorür ve ardından amonyakla muamele ederek -15°C'de dikkatli bir hidroliz sonucu %70 verimle ketiminler elde edilmiştir (Sandler ve Karo, 1986).

1.5.3. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları birçok bilim adamı tarafından ilgilenilmiş ve çeşitli kompleksler elde edilmiştir. C=N grubunun

en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler (Yıldırım Uçan, 2002).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bazı Schiff bazıları tümör yok edici ve bazı Schiff bazı komplekslerinin tümör büyümesini azalttığı ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Jian ve ark., 2006). Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Çelikkalek, 2011).

Schiff bazlarının polimerleştirilmesiyle de bu alan daha da artmaktadır; katı halde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında kullanılmaktadır (Hanack, 1988). Schiff bazıları, ilaç ve parfüm sanayisinde kullanılmıştır (Zishen ve ark., 1990, Tebe ve ark., 1993). Katı camsı karbon elektrotların elektrokimyadaki kullanımı ve yüzey modifikasyonu gibi farklı amaçlarla bir çok çalışma yapılmaktadır (McCreery, 1991, Agnieszka, 1999, Sarapuu ve ark., 2003).

Bakır (II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve anti-tümör ve anti-viral ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan bakır (II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Ali ve ark., 2002; Reddy ve Reddy, 2000).

Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980). Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi gibi uygulama alanları yanında, Schiff bazlarının seçici özellikte elektrokimyasal sensörler olarak kullanıldığı birçok çalışma da bulunmaktadır (Singh ve Bhatnagar, 2004). Ayrıca Schiff bazı kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde

görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar (Dede, 2007; Allan ve ark., 1992).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaabi ve ark. (2015), X-ışını yapısı; di [(4-fenilimino) -4-dietil salisilaldehit]eter olan yeni bir ligandın bakır(II) ve kobalt(II) komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlar. Yeni dört dişli Schiff bazı ligand sentezinde di [(4-fenilimino) -4-dietil salisilaldehit] eter (H_2L), bakır (II) ve kobalt (II) koordine etmek üzere iki ve bir nükleer kompleksleri sırasıyla $[Cu_2L(Cl \cdot H_2O)]$ ve $[Co(H_2L)Cl_2]$ kullanmışlardır. Ek olarak; H_2L 'nin X-ışını kırınımı ve bu bileşiklerin, element ve termal analiz, kızıl ötesi, elektronik ve 1H -NMR spektrumları ile karakterizasyonunu yapmışlardır. H_2L ligand ve komplekslerinin dönüşümlü voltamogramları üzerinde tartışmışlardır.

Boghaei ve ark. (2007), kompartimental Schiff bazlı ligand bakır (II) kompleksi N,N'-bis (3-hydroxysalicylidene) etilendiamin ile sığır serumu albümini etkileşmesini incelemişlerdir. Kompartimental Schiff baz ligandının (L), N,N'-bis(3-hydroxysalicylidene)etilendiamin bakır (II) kompleksi ve oda sıcaklığında %20 (w/w) dimetilsülfoksit içeren fizyolojik pH 7.0 olarak ayarlanan 0.1 mol dm^{-3} fosfat tampon çözeltisindeki sığır serumu albümini (BSA) arasındaki etkileşimi, dairesel dikroizm (CD) spektroskopisi, dönüşümlü voltametre (CV) ve diferansiyel puls voltametre (DPV) kullanarak incelemişler. CD spektrumlarına göre; BSA ile bakır (II) kompleksi etkileşimi BSA'nın α -sarmal içeriğinde değişikliklere neden olduğunu, CD spektrumları, proteinin ikincil yapı değişiklikleri ile hafif kırmızı kayması (2 nm) olarak gösterdiğini belirtmişler. Voltametrik verilerden, sınırlayıcı akım ile BSA'nın eklenmesindeki değişiklikler, bağlanma sabiti (K) olan bakır(II) kompleksi ile BSA etkileşiminin $1.96 \times 10^4 dm^3 mol^{-1}$ olduğu bulmuşlar. BSA'nın eklenmesi ile potansiyel kaymalar, denge sabit oranlar (K_2/K_1) olan BSA türlerinin bağlanması için oksitlenmiş $Cu^{II}L$ (K_1) ve indirgenmiş Cu^IL (K_2)'nin 3.77 olduğunu belirtmişler. Bu değer indirgenen Cu^IL 'in okside formu $Cu^{II}L$ 'den daha güçlü bağlı olduğunu gösterir.

Khandar ve Nejati (2000), kristal yapısı $Cu_5PHAZOSALTN \cdot CHCl_3$ olan azo-bağlanmış salisilaldimin Schiff bazı ligand bir dizi bakır (II) kompleksleri sentezi ve karakterizasyonu çalışmaları yaptıklarını belirtmişlerdir. Di- ya da tri-aminler ile 5-fenilazo salisilaldehit yoğunlaştırılmasıyla elde edilen Schiff bazı bakır(II) kompleksleri sentezlemiş ve kızıl ötesi spektrumu ve elemental analizi ile karakterize etmişlerdir. Bakır (II)'nin şelatları[bis(5-fenilazosalisilaldehit)etilendiiminato]bakır(II), (Cu5PHAZOSALEN)(I), [bis(5-phenylazosalicylaldehyde)Ophenylenediiminato]copper(II)(Cu5PHAZOSALOPHEN)(I

I, [bis(5-phenylazosalicylaldehyde)trimethylendiiminato]copper(II)

(Cu5PHAZOSALTN)(**III**)

ve

[bis(5phenylazosalicylaldehyde)diethylenetriiminato]copper(II)(Cu5PHAZOSALDETA

IV) araştırmışlar. Tek-kristal X-ışını kırınımı Cu5PHAZOSALTN • CHCl₃ için rapor etmişlerdir. Bakır atomunun kare düzlemsel koordinasyon da Cu-N bağı uzunlukları 1,962 (7)Å ve 1,949 (7)Å ile Cu-O uzunlukları 1,903(5)Å ve 1,931 (6)Å'dır. Bakır kompleksleri **III** ve **IV** deney koşulları altında bir yarı-tersinir redoks davranışı ve kompleksler, **I** ve **II** sırasıyla, (tarama hızı 0,05 Vs⁻¹ de) tersinmez ve geri indirgenme işlemi olduğunu dönüşümlü voltametri ile göstermişlerdir.

Biswas ve Ghosh (2011), üç çekirdekli türlerin içine bir anyon modüle edilmiş konversiyon, bir heterometalik tetra-nükleer bakır(II)-kadmium(II) kompleksi sentezi ve kristal yapısı üzerine çalışmışlar. 1,3-propandiaminin ve 2-hidroksiasetofenondan türetilmiş dört dişli di-Schiff bazı H₂L, "ligand kompleksi" [CuL] ile Cd (ClO₄)₂ birlikte reaksiyona sokulması ile bir tetra-nükleer, heterometalik bakır (II) -cadmium (II) kompleksi [{CuL(H₂O})₂(CuL)Cd](ClO₄)₂•H₂O (**1**) sentezlemişler. Amonyum tiosiyanat solüsyonu ile muamele yoluyla [(CuL)₂Cd(NCS)₂] (**2**), kompleks **1** üç çekirdekli türler haline dönüştürülmüş. Her iki kompleks X-ışını tek kristal yapısı analizi ile karakterize edilmiş. Her iki yapıda merkezi Cd (II) iyonu; altı koordinatlı bozulmuş oktahedral çevreye üç Cu (II) birimlerinden altı oksijen atomu (**1**), iki [CuL] birimlerinden dört oksijen atomuna bağlanmış bir çift tersinir indirgeyici tiyosiyanat azot atomları kompleks (**2**)'dir. Kompleks (**1**) tersinir, indirgeyici (Cu(II)/Cu(I); Epc, -1.03 V) ve oksitleyici (Cu(II)/Cu(III); Epa, +1.04 V sırasıyla) dönüşümlü voltametri sonuçlarını belirtmişlerdir. Her iki kompleks için oluşturulan, Cu (I) türünün kararsız ve orantısızlaştırmaya tabi tutmuşlardır.

Meghdadi ve ark. (2012), yeni asimetrik Schiff bazlı ligand **HL**¹, HBacabza ve bakır (II) kompleksleri [Cu₂L¹₂(OAc)₂] (**1**) ve [Cu₂L²₂(N₃)₂]•2H₂O (**2**) ile HBacabza=3-(2-aminobenzylimino)-1-phenylbutan-1-one **HL**¹ olarak ve onun hidrolik yeniden düzenlenmiş izomeri 3-(2-aminomethylphenyleneimino)-1-phenylbutan-1-one **HL**² olarak sentezlenmiş ve element analizleri ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmiştir. **HL**² için **HL**¹ yeniden düzenlenmesi, Cu (ClO₄)₂ .6H₂O ve NaN₃ ile birlikte **HL**¹ reaksiyonunda hidroliz yeniden yoğunlaştırma işlemi gerçekleştirmiştir. Kristal ligandın yapısı ve kompleksleri tek kristal X ışını kırınımı ile tespit etmiştir. Deprotone Bacabza⁻ üç dişli bir ligant gibi metal merkezine koordine eder. Bir mono-nükleer asetat oksijen köprülü dimerik bakır (II) kompleksine yol açan bir oksijen atomu aracılığıyla kompleks

1 olan asetat anyonu koordine eder. Benzer şekilde, azid anyon bir mono-nükleer azid azot köprü dimerik bakır (II) kompleksi, kompleks **2** olan bir azot atomu yoluyla koordine edilmiş. Bakır (II) iyonlarının bu iki kompleksleri bir bozuk kare piramit şeklinde (4 + 1) koordinasyon edildiği belirtilmiştir. Bu komplekslerin dönüşümlü voltametrik çalışmaları N, N-dimetilformamidin CuII / CuI indirgeme süreci karşılık gelen kompleks **1**'in elektrokimyasal olarak tersinmez, redoks reaksiyon sırasında yapısal değişiklikler olduğunu ve kompleks **2**'nin yarı-geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir.

Fernández-G. ve ark. (1998), üç 2,3-naftalenik Schiff baz bakır (II) komplekslerinin kristal yapıları ve elektrokimyasal davranışları hakkında çalışmalar yapmışlar. Üç 2,3-naftalenik Schiff bazı ligandlar 3-hidroksi-N-siklopentil-2-naphthaldimine (I) 3-hidroksi-N-sikloheptil-2-naphthaldimine (II) 3-hidroksi-N-siklooktil-2-naphthaldimine (III) ve bunlara karşılık gelen Cu^{II} kompleksleri (1-3) hazırlanmış ve karakterize etmişler. Kristal ve molekül yapıları; Bis - {(siklopentil) [(3-okso-2H-naft-2-iliden) metil] aminato} bakır (II) (1), bis - {(sikloheptil) [(3-okso-2H-naft-2-iliden)metil]-aminato}bakır (II) (2) ve bis - {(siklooktil) [(3-okso-2H-naft-2-iliden) -metil] -aminato} bakır (II) (3), elde etmişlerdir. X-ışını çalışması metal atomu çevresinde geometri, kare düzlemsel ve tetrahedral arasında ara geçiş olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, elektrokimyasal çalışmalar; (1) - (3) kompleksleri yapının bozulma derecesine Cu^{II} \ Cu^I potansiyellerine bağlı olduğunu gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Zanello ve ark. (1983), demir(II), nikel(II) ve bakır(II)'nin doğrusal beş dişli schiff-baz ligand kompleksinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Beş dişli ligand bis(salicylideneimine-3-propyl)amine (X-SALRDPT) kullanılarak susuz ortamda çalışmışlardır. Tüm metal (II) komplekslerinin bir elektron anodik oksidasyonunda, salisilik parçaları üzerindeki çeşitli substituents indüktif etkiye karşı d-d geçişler yanı sıra frekans kaymaları, karakterize etmişler. Redoks değişikliği dahil kristal alan stabilizasyon enerjilerini üzerine çalışmalar yapmışlar. Nikel (II) ve bakır (II) şelatlar için katodik yük aktarma II / I ve I / 0 araştırmışlar. Elektrokimyasal ölçümler temelinde dioksijenin karşı komplekslerinin reaktivitesi üzerine bazı değerlendirmeler yapmışlar.

Biswas ve ark. (2010), asimetrik dört dişli indirgenmiş Schiff bazlı ligandlarının nikel (II) ve bakır (II) kompleksleri ile çalışmalar yapmışlardır. İki yeni indirgenmiş Schiff bazı ligandları [HL¹ = 4- {2 - [(piridin-2-ilmetil) -amino] -ethylimino} -pentan-2-on ve HL² = 4- [2- (-piridin-2-il-etilamino) -ethylimino] -pentan-2-on] den türevlenen, karşılık gelen dört dişli asimetrik Schiff bazları indirgenmesi ile 1:1:1, yoğunlaştırılmış

1,2-etandiamin, asetilaseton ve piridin-2-karboksaldehit /2 -asetil piridin hazırlamışlardır. Dört kompleks, $[\text{Ni} (\text{L}^1)] \text{ClO}_4$ (**1**) $[\text{Cu} (\text{L}^1)] \text{ClO}_4$ (**2**), $[\text{Ni} (\text{L}^2)] \text{ClO}_4$ (**3**), ve $[\text{Cu} (\text{L}^2)] \text{ClO}_4$ (**4**) bu iki kez indirgenmiş Schiff bazı ligandlarını sentezlemişler ve yapısal olarak X-ışını kristalografisi ile karakterize etmişlerdir. Mono-negatif ligandlar L^1 ve L^2 , kare düzlemsel oluşturmak üzere nikel (II) ve bakır (II) komplekslerinin dört donör atom aracılığıyla dört kompleksleri şelatlı olduğunu, **3** ve **4** yapıları enantiomerik çifti azot ve karbon atomları da zıt kiral merkez ile birlikte kristalize olduğunu gösterdiğini öne sürmüşlerdir. İki Cu^{II} kompleks (**2** ve **4**) her ikisini birden geri dönüşümsüz indirgeyici ($\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}$, E_{pc} , -1.00 ve -1.04 V) ve oksidatif ($\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{III}}$, E_{pa} , +1.22 ve +1.17 V ile sırasıyla) dönüşümlü voltametri sonuçlarını belirtmişlerdir. Her iki kompleksleri için elektrokimyasal olarak üretilen Cu^{I} türünün kararsız olduğu tespit ettiklerini belirtmişlerdir.

Losada ve ark. (2001), bakır (II) Schiff bazı komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Pirel grupları ihtiva eden birçok bakır (II) schiff bazı ligand komplekslerinin elektrokimyasal davranışları aprotik çözücü içerisinde dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimya ile araştırmışlardır. Asetonitril içinde bakır (II) komplekslerinin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu elektrot yüzeyinde iletken polimerik filmler ürettiğini belirtmişlerdir. Modifiye elektrotların elektrokimyasal ve spektrokimyasal karakterizasyonlarını yapmışlar ve elektro özelliklerini incelemişler. Formül olarak CuL_2 , L olarak ifade edilen üç farklı N- (pirel-1-il) Salisilaldimin komplekslerin elektrokimyasal davranışları, dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimyasal tekniklerle incelemişler. Filmlerin elektrokatalitik özellikleri ve oksidatif elektropolimerleşme komplekslerini rapor etmişler.

Mülazımoğlu (2009), çalışmasında 7 farklı Schiff bazı sentezlemiş ve sentezlenen Schiff bazlarından bazılarının elektrokimyasal davranışlarını incelediğini belirtmiştir. 4-((2-hidroksifenilimino)metil)benzen-1,3-diol(L6),4-((2-hidroksietilimino) metil)benzen-1,3-diol (L2) ve 2-((2-hidroksietilimino)metil)benzen-1,4-diol (L1)'in dönüşümlü voltametri tekniği ile camı karbon yüzeyine modifikasyonu yapmıştır. Yüzey karakterizasyon işlemleri için CV kullanılarak susuz ortamda 0.1 M TBATFB içeren asetonitril çözeltisinde hazırlanan 1 mM ferrosen testi 0.0/+0.8 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında, sulu ortamda 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde hazırlanan 1 mM ferrisiyanür testi +0.7/0.0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s tarama hızında yapılmış. Sentezlenen Schiff bazının antibakteriyel aktivitelerini tespit etmişlerdir.

Rodríguez ve ark. (2010), demir (II), kobalt (II), bakır (II) ve nikel (II) dianyonik dört dişli N4 Schiff bazlı ligand kompleksleri elektrokimyasal sentezi ve kristal yapıları incelemişler. Potansiyel olarak şelatlayıcı Schiff bazı N,N (dithiodiethylenebis-(aminylydenemethylydene)-bis(1,2-fenilen) ditosylamide (H₂L) asitonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal okside olmuş anodik metaller(demir.,bakır,nikel,kobalt) kararlı kompleksler elde etmişlerdir. Ampirik formülü (ML) dir. Elde edilen bileşikler, mikroanaliz, kızılötesi spektroskopisi ve ES-MS kütle spektrometresi ile karakterize etmişler. Kristal ve moleküler yapıları [FeL]•CH₃CN (**1**) [CoL]•CH₃CN (**2**), [NiL]•CH₃CN (**3**) ve [CuL]•CH₃CN (**4**) tüm kompleksleri X-ışını difraksiyonu ile belirlemiştir.

Sarkar ve ark. (2008), 1-benzoilaseton içeren bakır (II)'nin simetrik ve simetrik olmayan dört dişli schiff bazları komplekslerinin sentezi, kristal yapılarının ve elektrokimyasal davranışlarının üzerine araştırmalar yapmışlardır. Üç yeni bakır (II) komplekslerinin [CuL¹]₂(ClO₄)₂ (**1**), [CuL²]ClO₄ (**2**) ve [CuL³] (**3**) ile üç Schiff bazlı ligand [HL¹ = 1-fenil-3- {3- [(piridin-2-ilmetilen) -amino] -propilimino} -butan-1-on, HL² = 1-fenil-3- [3- (1-piridin-2-il-etilidenamino) -propilimino] -butan-1 -on ve H₂L³ = 3- [3- (1-metil-3-okso-3-fenil-propylideneamino)-propilimino] -1-fenil-butan-1-on] sentezlenmiş ve yapısal olarak X-ışını kristalografisi ile karakterize etmişler. Mono-negatif dört dişli asimetric Schiff bazı ligandlar (L¹)⁻ ve (L²)⁻ kare düzlemsel bakır (II) komplekslerini oluşturmak üzere komplekslerin **1** ve **2**'de şelatlanır. Her üç kompleksleri Cu^{II} / Cu^I redoks işlemine karşılık gelen asetonitril çözeltisi içinde tersinir dönüşümlü voltametri sonuçları belirtmişler. E_{1/2} (-0.47 V karşı SCE) **3** için önemli anodik kayma gösterdiği, **1** ve **2** ise (-0.82 ve - 0.87 V karşı SCE) sırasıyla bu karşılaştırmada, Cu (II) çevresinde dörtyüzlü bozulma tespit etmişler.

Paşa (2010), çalışmasında tiyo Schiff bazları, N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-aminotiyofenol)etan (L¹) ve N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit)-1,4-bis(2-amino tiyofenol)bütan (L²) nin sentezi gerçekleştirmiş. Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri sentezleme çalışmaları yapmış. Ligandların ve komplekslerin yapıları ¹H NMR, IR, Uv-vis., Elemental Analiz, Magnetik Süseptibilite, Kondüktometrik Ölçümler ve Kütle Spektroskopisi ile aydınlatma çalışmaları yapmış.

Amirnasr ve ark. (2013), 1,2-bis- (2-amino-fenilsülfanil) etan dan elde edilen yeni N₂S₂ donor Schiff bazı ligand bakır(I) kompleksiyle çalışmalar yapmışlar. Bir çekirdekli bakır (I) kompleksi [{Cu (PPh₃) (I)}₂ ((μ-L¹))] (**1**) ve tek boyutlu bir bakır (I) koordinasyon

polimeri $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-L^2)]_n$, (2), iki yeni Schiff bazı ligandlar ile $L^1 = 1,2$ -bis [2- (trans-phenylcinnamaldimino) -fenilsülfanil] -etan, $L^2 = 1,2$ -bis [2 - (benzaldimino) -fenilsülfanil] -etan sentezlemişler. Ligandlar, L^1 ve L^2 , sırasıyla β -fenil-sinamaldehyd ve benzaldehyd ile 1,2-bis(2-aminophenylsufanyl)-etan yoğunlaştırılmasıyla hazırlamışlar. Ligandlar ve bunların bakır kompleksleri element analizleri ile karakterize etmişler. FT-IR, UV-Vis ve 1H NMR spektroskopisi ve onların yapıları tamamen tek kristal X-ışını analizi ile doğrulamışlar. N_2S_2 -bis-iki dişli bir şelatlayıcı ligand bakır (I) merkezine anti şekilde kordine edilen iki schiff bazları gibi hareket ettiğini belirtmişler. Bakır (I) merkezleri etrafındaki koordinasyon geometrisi kompleksleri 1 ve 2 bozulmuş bir dörtyüzlü olduğunu belirtmişler. 1 ve 2 elektrokimyasal özelliklerini de dönüşümlü voltametri tarafından incelemişler ve her iki bakır kompleksleri tersinmez redoks davranışı gösterdiğini belirtmişlerdir.

Ourari ve ark. (2013), tarafından pirol halkası içeren bakır (II) schiff baz kompleksinin; sentezi, karakterizasyonu ve modifiye edilmiş elektrotlara alifatik alkollerin oksidasyonu uygulamışlar. Bakır asetat monohidrat varlığında 6- [3'(N-pirol) propoksi] -2-hidroksiasetofenon ve diaminoetan'dan Cu (II) -L N_2O_2 verici atom ihtiva eden yeni bir bakır (II) kompleksi hazırlamışlar. Bu kompleksi FT-IR, UV-Vis, kütle spektrumları, element analizi ve dönüşümlü voltametri gibi spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişler. Cu (II) -L moleküler yapısı, X-ışını difraksiyonu analizi ile teyit etmişler. Bakır (II) -Schiff bazı kompleksi ihtiva eden pirol gruplarının elektrokimyasal davranışı voltametri kullanarak DMF ve asetonitril çözeltide incelenmiştir. Bu nedenle, polipirol iletken polimerik filmler camı karbon yüzeyleri elde edilmiş ve ITO elektrotlar monomer gibi bakır (II) kompleksi olarak kullanmışlar. Modifiye elektrotların elektrokimyasal ve morfolojik karakterizasyonu yapılmış ve heterojen fazda elektrokatalitik özelliklerini de incelemişler.

Mülazımoğlu ve ark. (2008), bu çalışmada, yeni bir Schiff bazı ligandı olan 4-[(2-hidroksietilimino) metil] benzen-1,3-diol etanolamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehyd reaksiyonu sentezlemişler. Ligand elemental analiz, IR, 1H -NMR ve ^{13}C NMR kullanılarak karakterizasyon yapmışlardır. Elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ile camı karbon elektrot (GC) yüzeyinde incelemişler. GC yüzeyine 4-[(2-hidroksietilimino) metil]benzen-1,3-diol'ün modifikasyonu, 0.0/+1,6 V potansiyel aralığında 0.1 V s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak yapmışlar. Modifiye yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonu için susuz ortamda 1 mM ferrosen ve sulu ortamda 1 mM ferrisiyanür redoks prob kullanmışlardır.

Emregül ve ark. (2002), çalışmada dört çekirdekli bakır (II) komplekslerinin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. $[CuLCu(N_3)_2]_2$ komplekslerin bazı susuz çözücülerde dönüşümlü voltametri ile araştırılması yapmışlardır. Çalışmada susuz DMF içinde, destek elektrolit olarak 0.1 M $[Bu_4N][BF_4]$ kullanılarak, 100 mV/s tarama hızında, (-2)-(+2) V aralığında dönüşümlü voltametri ile çalışmalar yapmışlardır.

Zolezzi ve ark. (2002), Schiff-baz ligandlarının bakır (II) kompleksiyle elektrokimyasal davranışlarını incelemişler. Salen Schiff-baz ligandları ile bakır (II) komplekslerinin elektrokimyasal indirgemesiyle türetilen ethylenediamine ya da (R,R) ya da (S,S)-1,2-diphenylethylenediamine ve 5-methoksi, 5-bromo ve 5-nitrosalisilaldehit dönüşümlü voltametrde +1 ile -2.3 V potansiyel aralığında çalışmış ve çözücü olarak dimetil sulfoksid (DMSO) kullanmışlar. Elde edilen voltamogramda çift $[Cu(II)L] / [Cu(I)L]^-$ ilişkin olan bir yarı-tersinir bir elektron transferi oluşmuş. Schiff-baz ligandların 5 -substituents elektronik etkileri ile ilişkili olarak katodik pik potansiyeli eğilimleri (EPC) değerleri gözlemişler. Ligand gruplarının bazlık değişiklikleri elektrokimyasal eğilimlerinde belirleyicilik gösterdiğini belirtmektedirler.

Daneshvar ve ark. (2003), aminothioether piridinden türetilen asimetrik dört dişli schiff-baz ligandlarının bakır (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Kristal yapıları $[Cu(pytlal)]ClO_4 \cdot 0.5CH_3OH$ ve $[Cu(pytlazol)]ClO_4$ olduğunu belirtmişler. NSNO karışık bir verici grubunu içeren beş asimetrik dört dişli Schiff bazı ligandlar uygun salisilaldehit ile aminothioether piridin reaksiyona sokulması ile hazırlamışlar ve FTIR, 1H ve ^{13}C NMR ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize ettiklerini belirtmişlerdir. Bu ligand kompleksleri etanolik solüsyon işlemi ile sentezlemişlerdir. Daha kısa yoldan eşit mol miktarında $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ve methanolic NaOH veya alternatif olarak iki reaksiyon maddesi ihtiva eden bir çözeltiliye ligand oluşumundan hemen sonra ve izolasyondan önce ilave edilmesiyle elde edilir oluşunu belirtmişlerdir. Bakır (II) kompleksleri, $[Cu(pytlXsal)]ClO_4$ (4-X-2-{[2-(2-piridin-2-il-etilsülfanil) etilimino] metil} fenol bakır (II)) (X=iodo (I), bromo (Br), nitro (NO₂), metoksi (OMe), fenilazo (azo)) FTIR, element analizi, spektrumları ve molar iletkenlik ile karakterize etmişlerdir. Tiolat kükürt, azometin ve piridin nitrojen ve fenolat oksijenle bir monobazik dört dişli bir ligand içinden bağlama fonksiyon gösterdiğini belirtmişlerdir. Asitonitril içinde 1:1 elektrolit sistemi ile komplekslerin tamamı oluştuğunu göstermişlerdir. Elektronik spektrumları bakır komplekslerinin bir tetrahedral bozuk kare düzlemsel ortamına sahip olduğunu göstermekte olduğunu teyit etmişlerdir.

Tek kristal X-ışını difraksiyonu [Cu (pytIsal)] ClO₄ • 0.5CH₃OH (**A**) ve [Cu (pytAzosal)] ClO₄ (**B**) için rapor etmişler. Bakır atomunun her iki kompleksinde tetrahedral bozuk kare düzlemsel koordinasyon içinde yer almaktadır. Dönüşümlü voltametri deneysel koşullar altında, [Cu (pytXsal)] ClO₄ (X=NO₂, Azo) kompleksleri yarı tersinir redoks davranışı ve [Cu (pytXsal)] ClO₄ (X=I, OMe) kompleksi geri dönüşümsüz azalma olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir.

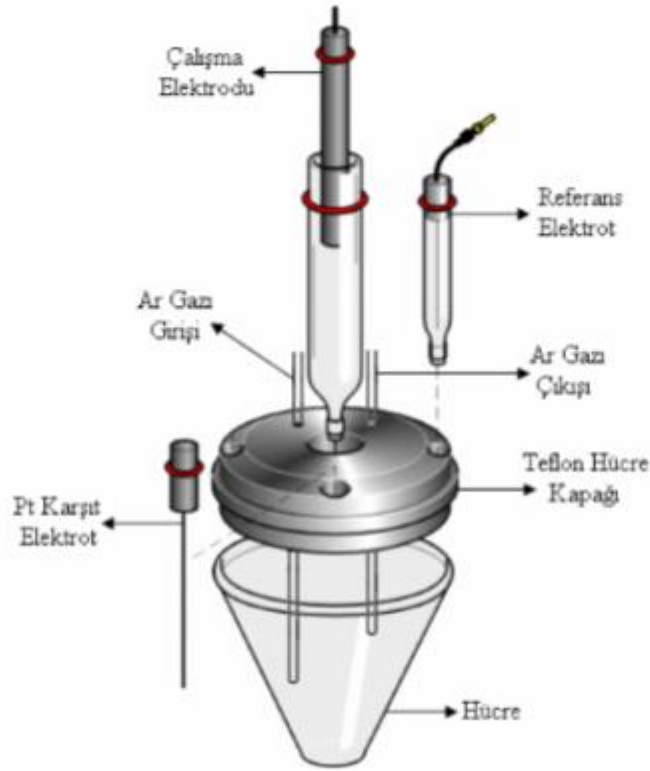
Solak ve ark. (2005), çalışmada yapısında imin (-C=N-) grubu bulunduran 4-{{(1E)(5-nitro-2-hidroksifenil)metiliden]amino}-1,5-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-pirazol-3-bir(5-NSAF) Schiff bazının elektrokimyasal indirgenme özelliklerini incelemiştir. Çeşitli bileşiklerin diazonyum tuzları dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak GC yüzeyine kovalent bağ ile bağlanmış ve bu camı karbon elektrotlar dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelemiştir. Bu modifiye GC elektrotların yüzey karakterizasyonu, dopamin testi ile elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Elektrokimyasal çalışmaların tümü (voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak), araştırma laboratuvarımızda bulunan Gamry Referans 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Şekil 3.1.) cihazında gerçekleştirilmiştir. Gamry Referans 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazı ile 750 mA'lık akım okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Cihazda çalışmalar için kullanılan yazılımlar sırasıyla, Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System şeklindedir. Çalışmalarda kullanılan hücre sistemi ise elektroanalitik çalışmalar için uygun olan ve kullanılan sistem ile de birebir uyumlu çalışabilen üç elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemidir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği Gamry Referans 750 potantiyostat/galvanostat/ZRA ve üç elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi.



Şekil 3.2. Elektroanalitik çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre düzeneği.

Şekil 3.2. 'de görülen üç elektrotlu hücre düzeneği elektroanalitik kimyada özellikle de voltametrik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Bu çalışma için sistem, küçük bir cam hücre, içerisine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan ibarettir. Sistemde, çözelti içerisine daldırılmış bir kapiler hortum yardımı ile çalışmadan önce çözelti içerisinden yaklaşık 10 dakika süre ile oksijeni bertaraf etmek için Ar gazı geçirilmektedir. Ölçümler sırasında da hortum yukarıya çekilerek Ar gazının çözelti üzerinden oksijen girişini engellemek için sürekli geçmesi sağlanmaktadır.

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka 0.071 cm^2 yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak sırasıyla $1.0 \text{ }\mu\text{m}$, $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ ve $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ tanecik boyutlarına sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan geleneksel üç elektrotlu sistem içerisinde referans elektrot olarak susuz ortam çalışmaları Ag/Ag^+ (0.01 M AgNO_3) ve sulu ortam çalışmaları ise Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrotlar kullanılmıştır. Karşıt elektrot

olarak ise Pt tel tercih edilmiştir. Bütün voltametri ve impedans ölçümleri için BAS marka C3 hücre standı kullanılmıştır.

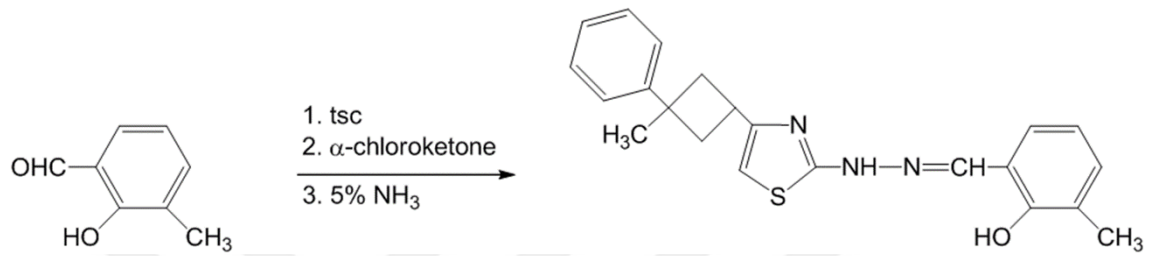
3.1. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan; MPTHP olarak kısaltılan 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol molekülü araştırma grubumuz içerisinde bulunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatması yapılmıştır. NBu_4BF_4 , ferrosen, potasyum ferrisiyanür, potasyum ferrosiyanür, sodyum nitrit, CH_3CN , potasyum klorür, sülfürik asit, hidroklorik asit, asetik asit, fosforik asit ve dietil eter Sigma-Aldrich (Almanya), Merck (Almanya), Across organics (Amerika) gibi firmalardan yüksek saflıkta ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırmaya tabii tutulmadan kullanılmışlardır. Çalışmada kullanılan saf su ise 18.2 M Ω iletkenliğe sahip ultra saf sudur ve laboratuvarımızda bulunan *mpMinipure Dest up* ultra saf su cihazından temin edilmiştir.

3.1.1. MPTHP Molekülünün Sentezi ve Yapı Aydınlatması

Çalışmada modifiye edici olarak kullanılan 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol (MPTHP) molekülünün sentezine ait mekanizma Şekil 3.3'de verilmiştir. MPTHP sentezinde öncelikle, 50 mL etanol içerisinde 10 mmol (1.3615 g) olacak şekilde 2-hidroksi-3-metilbenzaldehit çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti üzerine 10 mmol (0.9114 g) tiyosemikarbazid ilave edilmiştir. Reaksiyonlar IR spektroskopi ile izlenmiştir. Daha sonra, ortama 20 mL susuz etanolde çözümlenerek hazırlanmış olan 10 mmol (2.2271 g) 1-metil-1-fenil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan (α -kloro keton) ilave edilmiştir. α -halo keton ilavesi sonrası, sıcaklık 50-55 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Çözelti, oda sıcaklığına soğutulmuş ve sonrasında NH_3 (%5) çözeltisi ilavesiyle alkali yapılmıştır ve sarı çökelti ayrılmıştır. Çökelti, bir kaç kez amonyak çözeltisi ile yıkanmış, süzölmüş ve etanolde kristallendirilmiştir. Verim %81, erime noktası 440.5 K'dir. Karakteristik $^1\text{H-NMR}$ kaymaları (CDCl_3 , δ , ppm): 1.540 (s, 3H, siklobütanda $-\text{CH}_3$), 2.343 (s, 3H, bezaldehyt halkasında $-\text{CH}_3$), 2.523 (d, 4H, siklobütanda $-\text{CH}_2-$), 3.576 (q, 1H, siklobütanda $>\text{C-H}$), 5.12 (s, 1H, $-\text{NH}$), 6.128 (d, 1H, tiazolhalkasında $=\text{CH-S}$), 6.822-

7.351 (m, 8H, aromatikler), 8.095 (s, 1H, -N=CH), 10.78 (s, 1H, -OH). Karakteristik ^{13}C -NMR kaymaları (CDCl_3 , δ , ppm): 168.48, 155.97, 151.84, 147.95, 132.28, 128.30, 128.15, 125.87, 125.49, 124.63, 119.12, 117.22, 99.97, 40.01, 38.96, 30.11, 29.88, 15.70. Karakteristik IR bantları: 3108 cm^{-1} v (N-H), $3048\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ v (aromatik -CH), $2956\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ (alifatikler), 1605 cm^{-1} v (C=N azometin), $1582\text{-}1557\text{ cm}^{-1}$ v (C=C), 1069 cm^{-1} v (C-S-C tiazol), $763\text{-}741\text{ cm}^{-1}$ v (monosübstitüe benzen). ^1H -NMR spektrumu, ^{13}C -NMR spektrumu ve IR spektrumu ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada modifiye edici olarak kullanılan 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol (MPTHP) molekülünün sentezi.

3.1.2. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

Genel olarak tüm analitik çalışmalarda olduğu gibi elektrokimyasal çalışmalarda da pH oldukça önemli bir parametridir ve dikkat edilmesi gerekir. Çalışmamızda, pH 1,81-11,98 aralığında çalışma imkanı sağladığı için tampon çözelti olarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi kullanılmıştır. Bu tampon çözelti: 2,69 mL fosforik asit (H_3PO_4), 2,29 mL asetik asit (CH_3COOH) ve 2,472 g borik asit (H_3BO_3)'in 1 litrelik balon jöje içerisine koyulup ve ultra saf su ile litreye tamamlanması sonucunda hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 0,02 M, 0,1 M veya 1,0 M'lık NaOH çözeltisi ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır. Çalışmalar sırasında hazırlanan BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir.

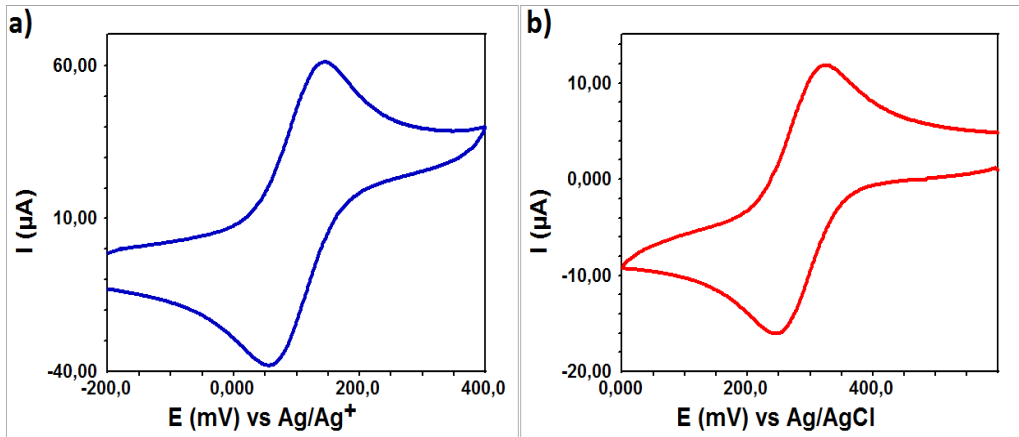
3.1.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Elektrokimyasal çalışmalarda katı elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılıyorsa modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrotunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gereklidir. Bunun için

bu çalışmada da çalışma elektrodu olarak tercih edilen GC elektrot yüzeyi önce zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Temizleme işlemlerinde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1,0 μm , 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. En son 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzeyler elde edilmiş olur.

3.1.4. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Elektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini, susuz ortam ve sulu ortam referans elektrotların ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu görmek amacı ile susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 100 mM NBu_4BF_4 destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile -200 mV ile +400 mV potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 100 mM H_2SO_4 'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) (hegzasiyanoferrat) çözeltisi ile +600 mV ile 0.00 mV potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında negatif tarama yapılarak tek döngülü voltamogramlar alınmış yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlemler elektrotların kalibrasyonları olarak adlandırılabilir ve çalışma süresince belirli aralıklarla tekrarlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili veriler Şekil 3.4'te verilmiştir. Burada ferrosen yüzey testi için ΔE_p değeri 79 mV, HCF (III) için ise 88 mV olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Çıplak GC yüzeyi için testler. a) ferrosen* testi, -0,2/+0,4 V pot. aralığında ve 100 mVs^{-1} tarama hızında, Ag/Ag^+ (0.01 M AgNO_3) b) HCF** (III) testi, +0,6/0,0 V pot. aralığında ve 100 mVs^{-1} tarama hızında Ag/AgCl (3M KCl)

*Ferrosen çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

**HCF (III) çözeltisi 100mM H_2SO_4 içerisinde 1mM olarak hazırlanmıştır.

3.1.5. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan kimyasal maddeler ve hazırlanışları Çizelge 3.1’ de verilmiştir. Özellikle organik bir çözücü olması nedeniyle, asetonitril içerisinde hazırlanmış olan 100 mM konsantrasyona sahip ve bütün susuz ortam çalışmaları için destek elektrolit olarak kullanılan NBu_4BF_4 içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) ve günlük olarak hazırlanmıştır. Çalışmaların yapıldığı ve çalışma sonucunda artan çözeltiler kesinlikle tekrar kullanılmamıştır. Çözelti hazırlanmasında yapılan tartımlar 0.0001 g (onbinde bir) hassasiyetli analitik terazide yapıldığından tartımdan gelen herhangi bir hata olmadığı düşünülmektedir. Elektrotun modifikasyon çalışması için, MPTHP çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır. Cu(II) iyonu içeren çözelti ortamlarında destek elektrolit olarak pH 5.00 Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi kullanılmıştır. Cu(II) iyonları için pH 5.00’in en ideal değer olması analitik grubumuzun daha önce Cu(II) için yapmış olduğu çalışmalara ve literatüre uygun olarak belirlenmiştir (Mülazımoğlu, 2012).

Çizelge 3.1. Yapılan çalışmalar için hazırlanan çözeltiler ve hazırlanma şartları

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
NBu ₄ BF ₄ *	100 mM	1000	32.927 g	Asetonitril
KCl	100 mM	500	3.727 g	Su
H ₂ SO ₄	100mM	500	2.72 mL	Su
K ₃ Fe(CN) ₆	1 mM	50	0.0165 g	100mM H ₂ SO ₄
K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆	1 mM	50	0.0165 g 0.0211 g [†]	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0.0164 g	CH ₃ CN/100mM NBu ₄ BF ₄
MPTHP ^{††}	1 mM	50	0.01731 g	CH ₃ CN/100mM NBu ₄ BF ₄
Cu ^{2+†††}	1 mM	50	5.62 mL	pH 5.00, BR buffer

* Tetrabütülamonyum tetrafloroborat.

† EIS ile yapılan impedans ölçümlerinde kullanılan K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ için 1:1 oranında karışım kullanılmıştır.

†† 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol (MPTHP).

††† 1000 ppm Cu standart çözeltisinden hazırlanmıştır.

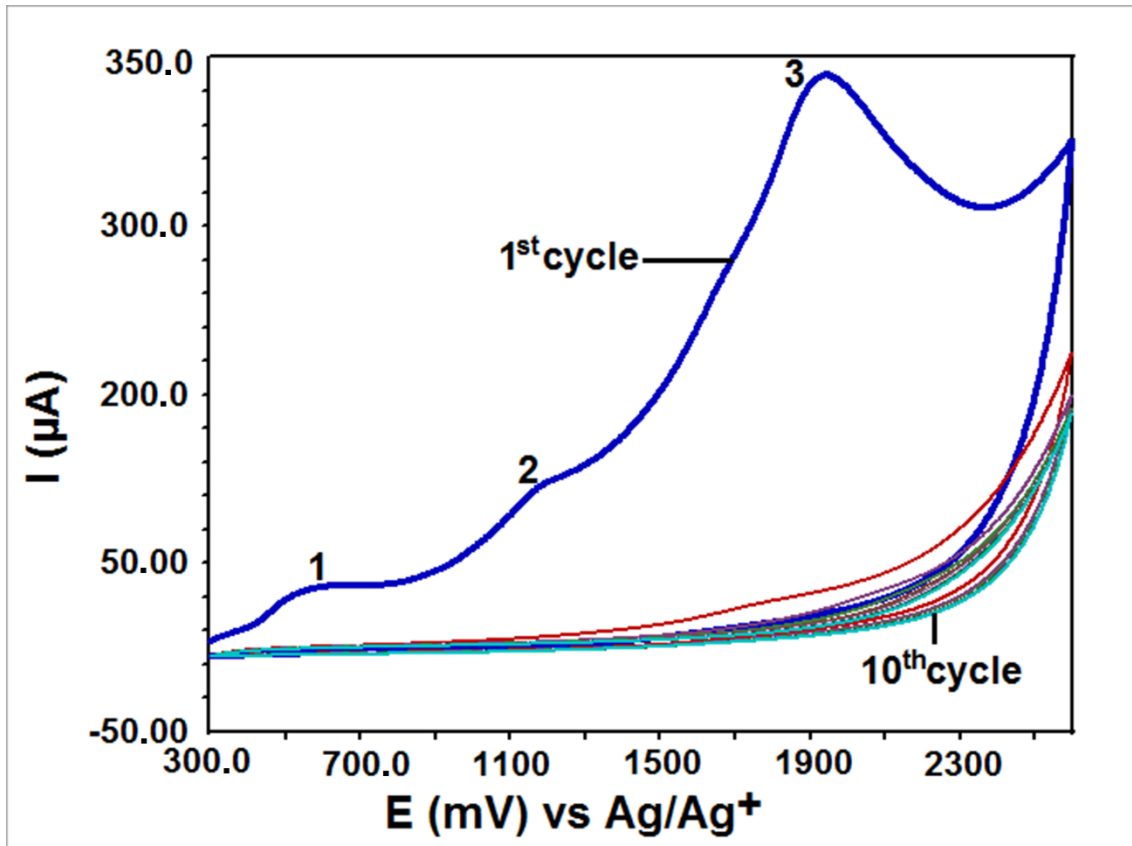
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Doğal su numunesinde (içme suyu numunesi) bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif tayinleri amacıyla MPTHP olarak kısaltılan ve bir Schiff bazı türevi olan 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol maddesi kullanılmıştır. Modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinin ağırlıklı olarak CV kullanılarak yapıldığı çalışmada, yine karakterizasyon işlemleri için elektrokimyasal olarak EIS ve mikroskopik olarak ta SEM teknikleri kullanılmıştır. Çalışmanın analitik uygulama kısımları DPV tekniği kullanılarak yapılmıştır.

4.1. Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Çalışma için analitik uygulamalara geçilmeden önce, literatürde bulunmayan ve yeni bir madde olan MPTHP molekülü elektrokimyasal özellikleri ve davranışları bakımından ayrıntılı bir biçimde incelenmiş ve veriler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla öncelikle susuz ortamda 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 1 mM MPTHP çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyine CV tekniği ile +300 mV/+2600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 10 döngülü olarak MPTHP molekülü –OH grubu üzerinde bulunan protonun ayrılması ile oksijen üzerinden elektrot yüzeyine C-O-C bağı ile kovalent olarak bağlanmış ve bu sayede modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Burada modifikasyonun gerçekleşmesi için alkol oksidasyon metodu kullanılmıştır. Gerçekleşen alkol oksidasyon modifikasyonuna ait voltamogram Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi MPTHP molekülü elektrot yüzeyine ilk döngünün alınması ile birlikte bağlanmaktadır, ancak çalışmada kullanılan molekülün büyük olmasından dolayı modifikasyon işlemi molekülün elektrot yüzeyine daha homojen dağılmış halde bağlanabilmesi ve bu sayede pin hole adı verilen küçük boşlukların kalmaması amacıyla literatürde bulunan ve grubumuz tarafından yapılan daha önceki çalışmaların pek çoğunda da olduğu gibi 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Voltamogramda 600 mV civarında görülen ilk pik molekülde bulunan –OH grubunun oksidasyonuna ve bir proton ile bir elektronun ayrılmasına aittir. Bu belirgin oksidasyon pikini daha yüksek potansiyelerde gerçekleştiğini bildiğimiz molekülün yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayan ve 1950-2000 mV civarında görülen bağlanma piki takip etmiştir. Voltamogramda oksidasyon ve bağlanma pikleri dışında pikler görülmemesi molekülde

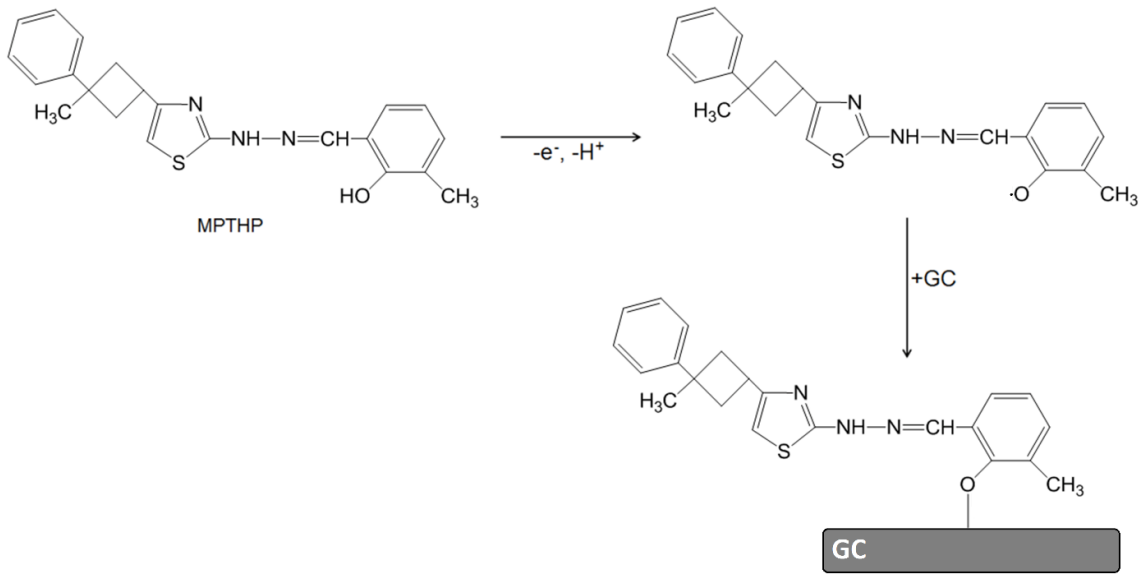
çalışma aralığında indirgenebilen veya yükseltgenebilen başka gruplar bulunmadığını göstermektedir.



Şekil 4.1. MPTHP* molekülünün GC elektrot yüzeyinde CV tekniği kullanılarak alınan modifikasyon voltamogramı. +300 mV/+2600 mV pot. aralığında, 10 döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında Ag/Ag⁺ (0.01 M AgNO₃).

*MPTHP çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Şekil 4.1’de verilen modifikasyon işlemine ait EC mekanizması Şekil 4.2’de verilmiştir. Verilen bu mekanizma tahmin edilen en yüksek ihtimalli mekanizmadır. Mekanizmanın tam olarak nasıl olduğuna karar verebilmek için daha üst düzey teknikler olan XPS veya Raman ölçümlerinin de alınmış olması gerekir. Ancak analitik uygulama amaçlı olarak yapılan bu çalışmada mekanizma yazmak için nispeten pahalı olan bu tekniklere başvurulmamış eldeki veriler ve daha önceki tecrübeler doğrultusunda mekanizma yazılmıştır. İlerleyen kısımlarda sonuçları verilecek olan, hem sulu hem de susuz ortamlarda yapılan yüzey karakterizasyon çalışmaları da yazılan mekanizmanın doğruluğunu destekler nitelikte bulunmuştur.



Şekil 4.2. MPTHP molekülünün GC elektrot yüzeyine bağlanma mekanizması. (EC mekanizması)

Elektrot yüzeyine MPTHP molekülünün susuz ortamda CV kullanılarak modifikasyonu sonrası karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir. Bu amaçla yine CV kullanılarak önce susuz ortamda ferrosen redoks prob çözeltisi ile sonra da HCF(III) redoks prob çözeltisi ile sulu ortamda tek döngülü voltamogramlar alınmış ve bu voltamogramlar çıplak GC elektrot yüzeyi için alınmış olan voltamogramlarla karşılaştırılmak suretiyle sonuçlar karşılaştırılmıştır. Burada kullanılan ferrosen çözeltisi tıpkı MPTHP molekülünde olduğu gibi, 1 mM olacak şekilde 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve voltamogramlar -200 mV ile +400 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmıştır. Üst üste karşılaştırılmış voltamogramdan (Şekil 4.3-A) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonları önce Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında tam tersi olay gerçekleşmekte ve Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına indirgenmektedir. Ancak, MPTHP modifikasyonu ile tamamen kaplanmış olan GC elektrot yüzeyinde ferrosen molekülünün yükseltgenme veya indirgenmesine ait bir pik görünmemektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü MPTHP molekülü tek aktif grubu olan $-OH$ grubunu GC elektrot yüzeyine bağlanmak için kullanmış ve dolayısıyla elektrot yüzeyini tamamen kaplamış olan MPTHP molekülünde ferrosen çözeltisinde bulunan Fe^{2+} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak bir grup kalmamıştır.

Ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında benzer bir işlem de sulu ortamda HCF(III) redoks prob kullanılarak

yapılmıştır. Burada amaç, susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp görülmeyeceğinin belirlenmesidir. Bu amaçla, 1 mM olacak şekilde HCF(III) çözeltisi BR pH 2.00 tampon çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve bu çözelti içerisine daldırılan çıplak GC ve MPTHP modifiye GC elektrot yüzeylerinin voltamogramları ayrı ayrı alınmıştır. Burada HCF(III) redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemini ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işleminden ayıran en önemli özellik, sulu ortamda yapılmasının yanında çözelti içerisinde Fe^{3+} iyonlarının bulunması ve dolayısıyla öncelikle indirgenmenin gerçekleşmesi için voltamogramın anodik tarama yönünde başlatılmasıdır. Şekil 4.3-B’de görüldüğü gibi, 1 mM HCF(III) redoks prob çözeltisi ortamında alınan voltamogram, +600 mV ile 0.0 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında ve tek döngülü olarak alınmıştır. Ferrosen voltamogramına benzer biçimde burada da çıplak GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenmeye ait pikler görünürken, MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyinde bu pikler tamamen gözden kaybolmuştur. Bu durum ferrosen ile susuz ortamda yapılan yüzey karakterizasyon çalışması ile birebir örtüşmekte ve her iki sonuçta birbirini desteklemektedir.

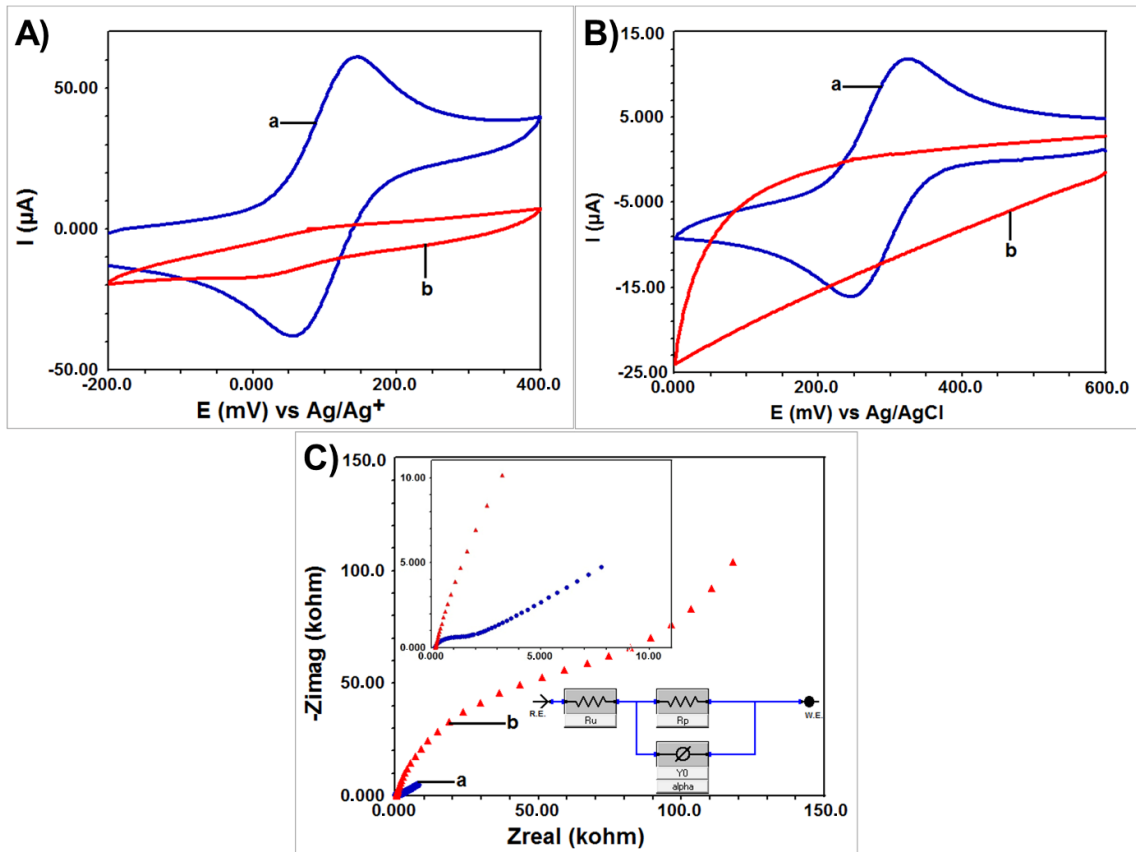
Elektrokimyasal çalışmalar teorik olarak Nernst eşitliğine (Eşitlik 1) bağlıdır ve bu eşitliğe uygun olmalıdır. Gerek ferrosen redoks prob kullanılarak ve gerekse HCF(III) redoks prob kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramlardan okunan anodik ve katodik pik potansiyel farklarının Nernst eşitliğine göre 1 elektron transfer mantığıyla 59 mV’dan büyük ve dolayısıyla 118 mV’dan küçük olması gerekir.

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{\text{yük.}}}{a_{\text{ind.}}} \quad (4.1)$$

Bu işlemler sonrası çıplak GC elektrot için susuz ve sulu ortamda ΔE_p değerleri sırasıyla 79 mV ve 88 mV olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalarda bu değerler belirli aralıklarla kontrol edilmiş ve elektrotların daima kararlı olması sağlanmıştır. CV kullanılarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri sonrası yine elektrokimyasal bir teknik olan EIS tekniği kullanılarak da yüzey karakterizasyonları yapılmış ve CV ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri ile ne ölçüde örtüştüğü incelenmiştir. Burada beklenen hem CV hem de EIS tekniği ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinin birbirlerini destekleyen sonuçlar vermesidir. EIS tekniği ile yapılan işlemlerden elde

edilen eğriler Nyquist eğrileri olarak adlandırılırlar. Bu eğrilerin genel görünüşüne bakılarak yüzeyde bulunan molekülün elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiği diğer bir ifade ile elektron aktarımına ne derece izin verdiği yorumlanabilir. Bu amaçla HCF(II) ve HCF(III) çözeltileri 1:1 oranında 1 mM olacak şekilde 100 mM KCl destek elektrolit çözeltisi içerisinde karışım olarak hazırlanmışlardır. Hem çıplak GC elektrot hem de MPTHP modifiye GC elektrot yüzeylerinde 0.01 Hz ile 100.000 Hz frekans aralığında ve yaklaşık 10 mV kadar potansiyel altında impedans ölçümleri yapılmış ve elde edilen Nyquist eğrileri üst üste karşılaştırılmıştır (Şekil 4.3-C).

Şekil 4.3-C incelendiğinde çıplak GC elektrot yüzeyinin MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyine göre çok daha az direnç göstererek elektron aktarımına izin verdiği görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen yarım dairenin büyüklüğü yüzeyin elektron aktarımına izin verip vermemesi ile doğrudan ilişkilidir. Öyle ki, burada yarım daire ne kadar büyük ise yüzey elektron aktarımına o derece direnç gösteriyor demektir. Çıplak yüzey ve MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyi için alınan impedans ölçümlerinin hem ferrosen redoks prob kullanılarak susuz ortamda alınan yüzey karakterizasyon voltamogramları ile hem de HCF(III) kullanılarak sulu ortamda alınan yüzey voltamogramları ile uyumlu olduğu ve sonuçların birbirleri ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.3. **A)** GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan ferrosen voltamogramının (b) çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen* voltamogramı (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. -200 mV/+400 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında. **B)** GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası CV kullanılarak alınan HCF(III)** voltamogramının (b) çıplak GC yüzeyi için alınan HCF(III) voltamogramı (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. +600 mV/0.0 mV potansiyel aralığında, tek döngülü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında. **C)** GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)*** Nyquist eğrisinin (b) çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi (a) ile karşılaştırılmış görüntüsü. 0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında.

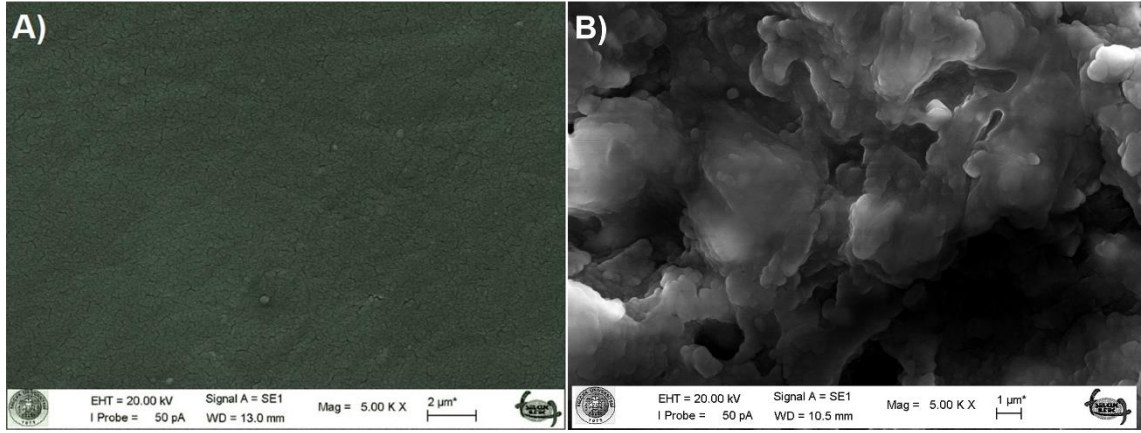
*Ferrosen redoks prob çözeltisi 100 mM NBu₄BF₄ (CH₃CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

**HCF(III) redoks prob çözeltisi pH 2.00 BR tampon çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

***HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal olarak modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri sonrası yapılan bir diğer karakterizasyon çalışması da yine hem modifikasyonu hem de yüzey karakterizasyonlarını destekleyecek nitelikte olan yüzeye ait mikroskopik görüntülerdir. Bu amaçla çalışmada SEM tekniği kullanılarak hem çıplak GC yüzeyinin hem de MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyinin görüntüleri alınmış ve sonuçlar kıyaslanabilmesi amacıyla Şekil 4.4'de yan yana verilmiştir. Elektrot yüzeyi altın ile kaplandıktan sonra 1 μm² alan taranarak ve 5000 kez büyütülerek alınan bu görüntüler bize çıplak GC ile MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyinin farkını açık bir biçimde ortaya koymaktadır.

Elde edilen bu mikroskobik görüntüler daha önce susuz ve sulu ortamlar kullanılarak CV ve EIS teknikleri ile yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.4. GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası SEM* tekniği ile alınmış görüntünün (B) çıplak GC yüzeyi için alınan görüntü (A) ile kıyaslanması. Görüntüler $1 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanın taranması ile elde edilmiştir.

*Görüntüler alınmadan önce hem çıplak GC yüzeyi hem de MPTHP modifiye GC yüzeyi Au ile kaplanmıştır.

4.2. Tarama Hızı Çalışması

Voltametrik çalışmalar Nernst eşitliğine uygun olmak kaydıyla üç temel denklem üzerine oturur. Bu denklemler sırasıyla Eşitlik 2, 3 ve 4'de verilen İlkoviç, Randles-Sevcik ve Cottrell eşitlikleridir.

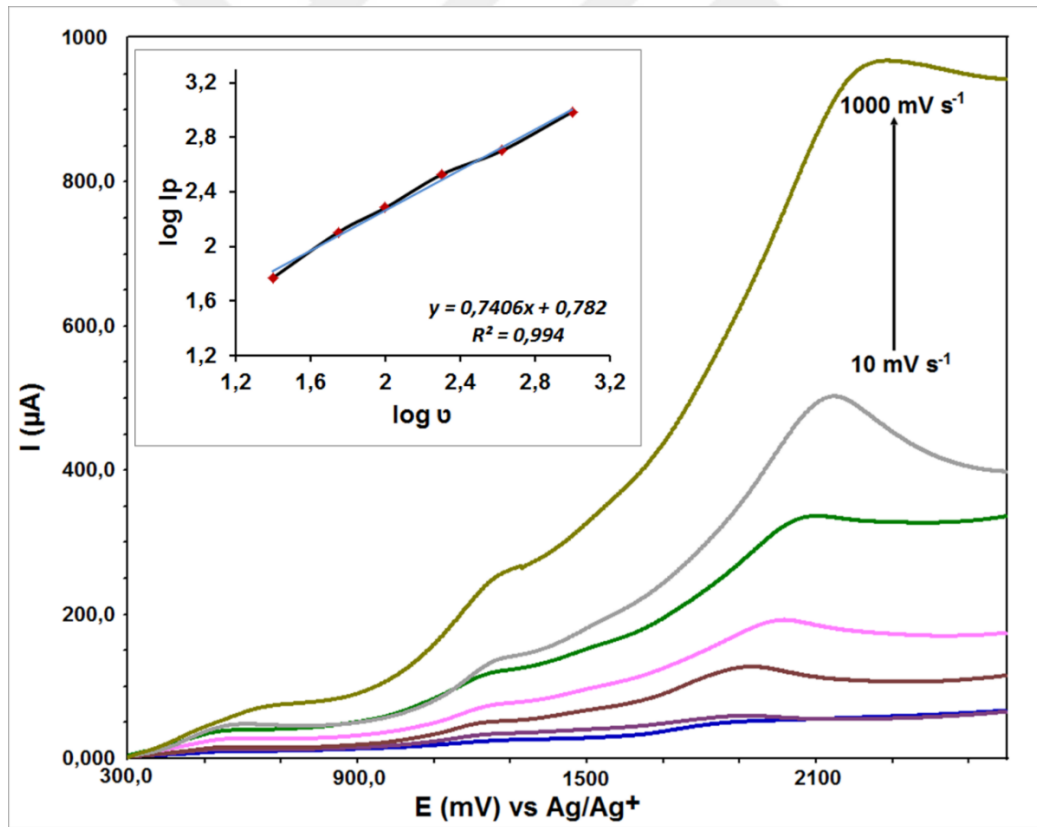
$$I_d = k \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_r^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c \quad (4.2)$$

$$I_p = 268600 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \cdot \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (4.4)$$

Burada verilen ilk eşitlik olan İlkoviç (4.2) eşitliği polarografik çalışmalar için kullanılır ve damlayan civa çalışma elektrodu olmak üzere difüzyon akımı ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Randles-Sevcik (4.3) ve Cottrell (4.4) eşitlikleri ise daha çok voltametrik çalışmalarda kullanılırlar ve pik akımlarının hem

tarama hızı karekökü hem de konsantrasyonla olan doğrusal ilişkilerini gösterirler. Şekil 4.5’de verilen üst üste çakıştırılmış voltamogramlar, MPTHP molekülünün çözelti içerisinde GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanması ile difüzyon kontrollü olarak gidip gitmediğini göstermektedir. Bu amaçla farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV s^{-1}) yapılan modifikasyon işlemlerinden elde edilen voltamogramların ilk döngülerinin anodik olan kısımları alınmış (katodik kısımlarda indirgenmeye ait pik olmadığından alınmamıştır) ve üst üste çakıştırılmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Randless eşitliğine göre pik akımları ile tarama hızlarının karekökleri veya logaritması arasında çizilen grafiğin doğrusal olması MPTHP molekülünün GC elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığını göstermektedir. Bu dönüşümlü voltametri için beklenen ve istenen bir durumdur. Öyle ki, dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalarda maddenin elektrot yüzeyine konveksiyon veya göç yoluyla gitmesi istenmeyen bir durumdur ve burada da gerçekleşmemiştir.



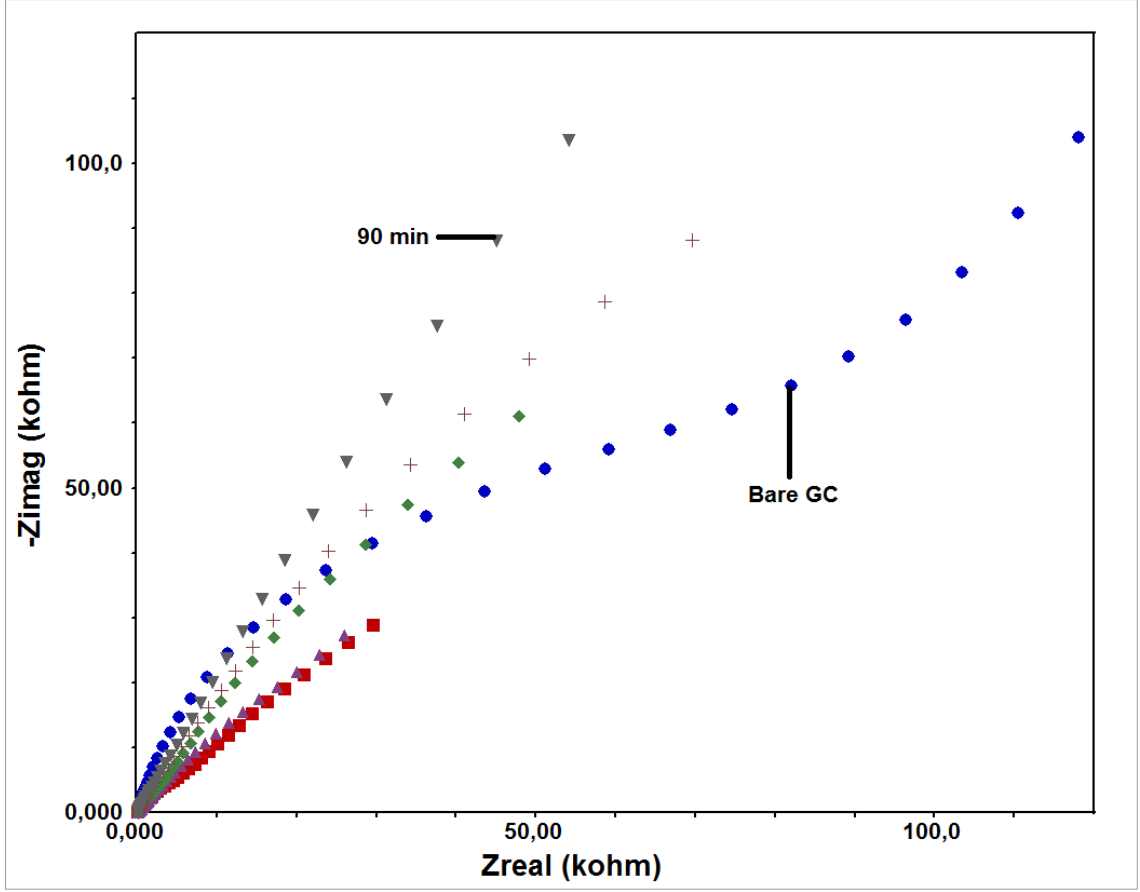
Şekil 4.5. Modifikasyon olayının difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri. Kullanılan tarama hızları: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ve 1000 mV s^{-1} 'dir.

*MPTHP çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır. Ag/Ag^+ (0.01 M AgNO_3) referans elektrot kullanılmıştır.

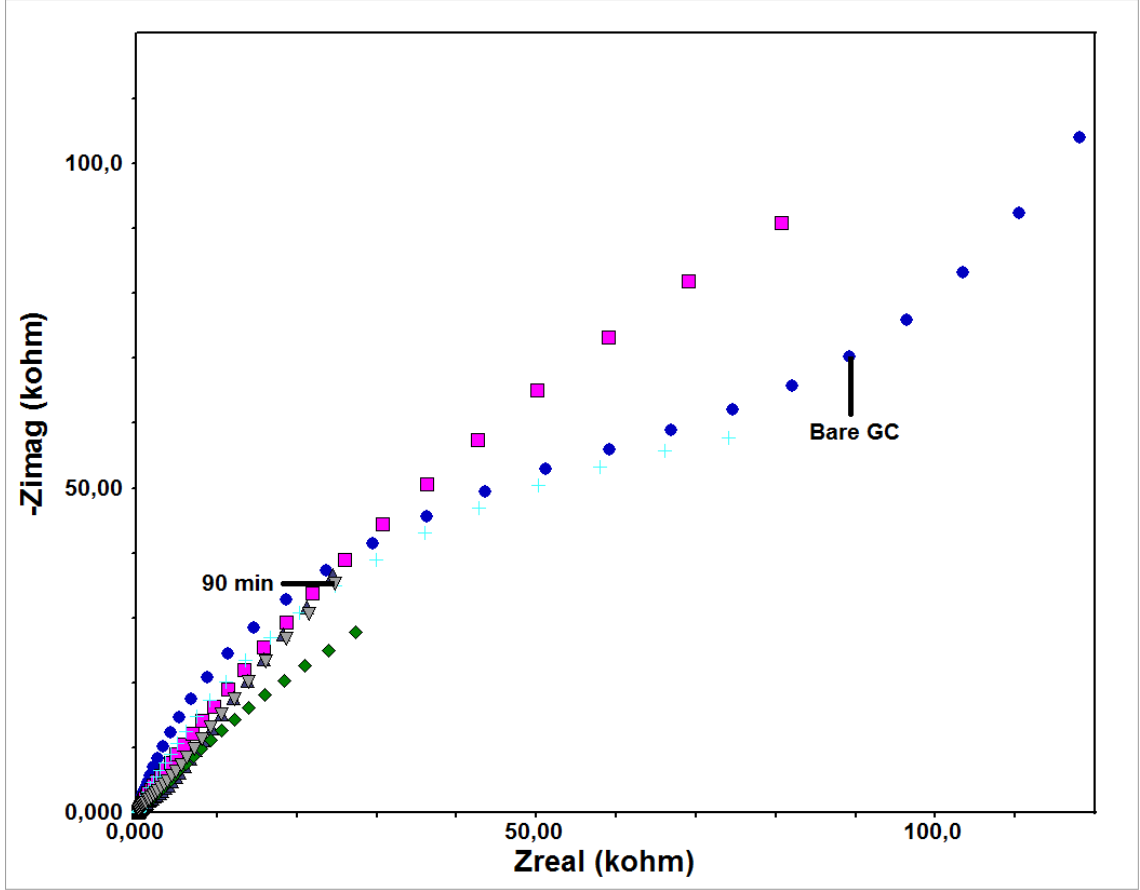
4.3. Kararlılık Çalışmaları

Modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilip, molekülün elektrot yüzeyine sağlıklı bir biçimde difüzyon kontrollü olarak bağlandığı belirlendikten sonra bu tip sensör elektrot üretim çalışmalarında diğer önemli bir aşama da modifiye edilen elektrotun farklı ortamlarda kararlılık gösterip göstermediğini belirlemektir. Çünkü modifiye elektrot ister susuz ortamda ister sulu ortamda hazırlansın, sensör elektrot olarak hem susuz hem de sulu ortamlarda kullanılabilirdir. Bu amaçla, EIS tekniği kullanılarak ve Nyquist eğrileri karşılaştırılarak elde edilen modifiye elektrotların hava, su ve CH₃CN ortamlarında kararlılıkları test edilmiştir. Bu kısımda 0, 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika için yapılan çalışmalardan elde edilen Nyquist eğrileri sırasıyla hava, su ve CH₃CN ortamları için Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

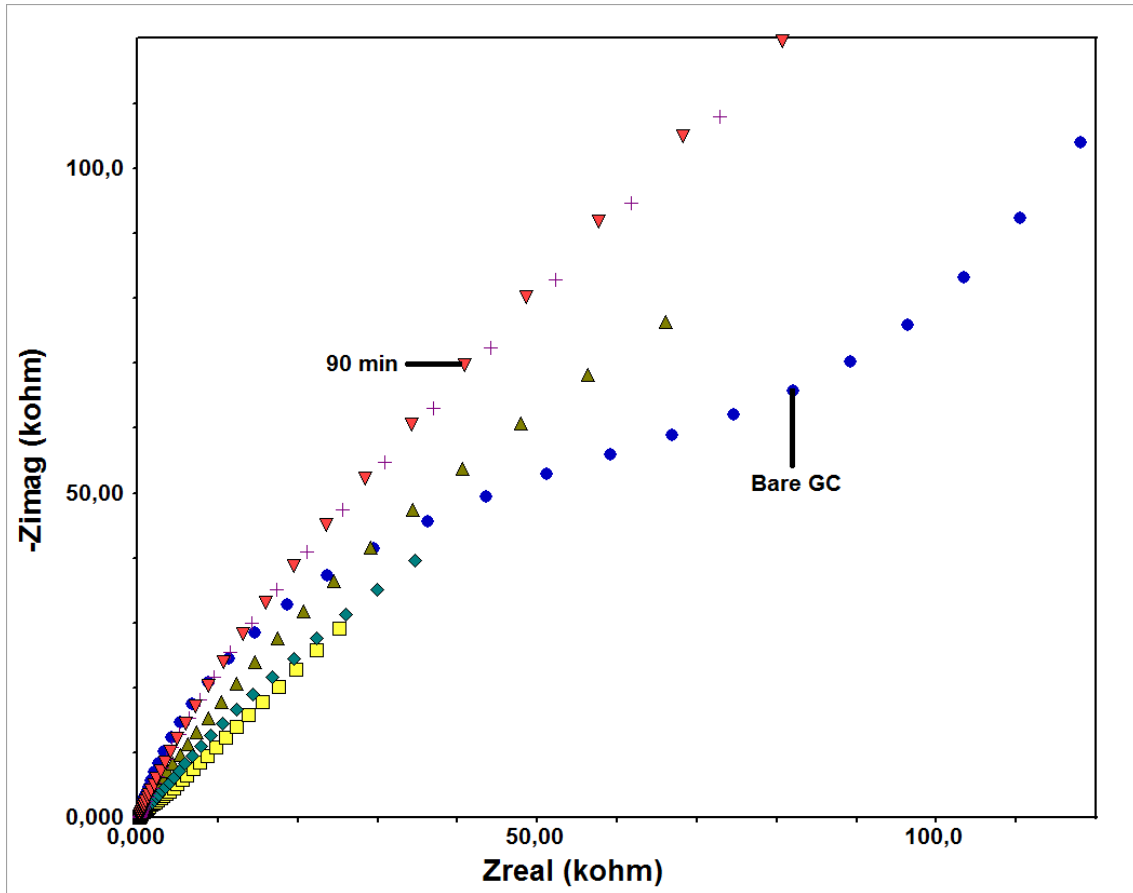
İmpedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerinden sonuçlar incelendiğinde MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyinin farklı ortamlarda ve elektrokimyasal çalışmalar için oldukça uzun sayılabilecek süre olan 90 dakikaya kadar kararlılığını koruduğu ve sensör elektrot olarak uygun olan her ortamda kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 4.6. GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



Şekil 4.7. GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



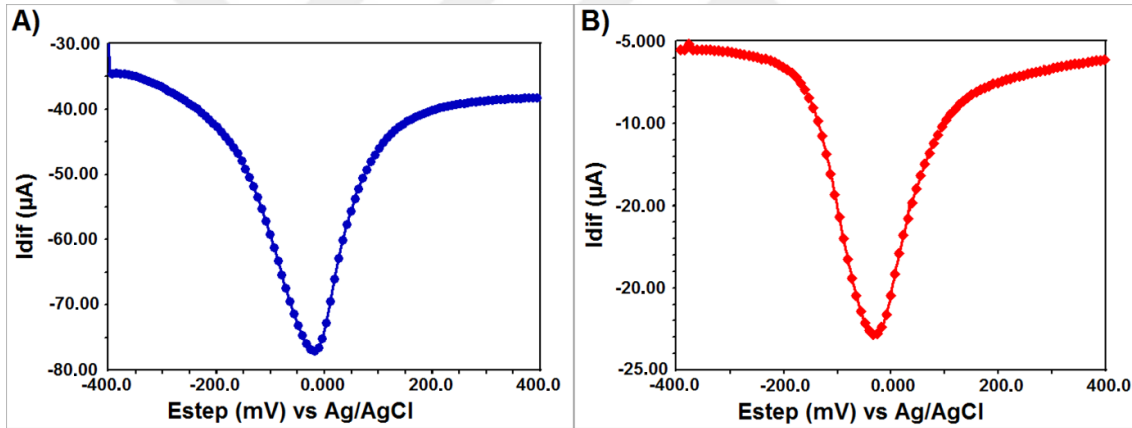
Şekil 4.8. GC yüzeyine MPTHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.

4.4. Metot Seçimi ve İnkübasyon Zamanının Belirlenmesi

Yeni sentezlenmiş olan ve dolayısıyla daha önce elektrokimyasal davranışları hakkında literatürde bilgi bulunmayan MPTHP molekülünün elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tüm bu çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılması aşamasına geçilmiştir. Burada elde edilen MPTHP/GC elektrotun doğal numuneler içerisinde bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif tayinlerinde kullanılıp kullanılmayacağı öncelikle incelenmiş alınan olumlu veriler doğrultusunda içme suyu numunesinde Cu(II) iyonlarının tayinleri MPTHP/GC sensör elektrot kullanılarak başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir.

Bu tip çalışmalarda kantitatif amaçlı olarak en yaygın kullanılan iki teknik DPV ve SWV teknikleridir. Öncelikle MPTHP/GC sensör elektrot kullanılarak 1000 ppm

standart çözeltisinden hazırlanan 1 mM Cu(II) iyonları çözeltisi kullanılarak SVW tekniği ile -400 mV ile +400 mV aralığında voltamogram alınmış ve bu voltamogram Şekil 4.9-A'da verilmiştir. Sonrasında aynı çalışma DPV ile yapılmış ve buradan elde edilen voltamogramda Şekil 4.9-B'de verilmiştir. Her iki şekilde dikkatle incelendiğinde SWV ile alınan voltamogramın DPV ile alınan voltamograma göre çok daha geniş bir pik akımı aralığında olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapılan bu ön çalışma sonrası MPTHP modifiye GC elektrot yüzeyinin Cu(II) iyonlarına duyarlı olduğu ve bu kantitatif analiz çalışmasının SWV tekniği kullanılarak rahatlıkla yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak yine de DPV ile alınan voltamogramdan elde edilen pik akımı değerinin de analitik uygulama yapmaya elverişli olması ve daha önce grubumuz tarafından yapılan bazı çalışmalarda çok yüksek pik akımları görülmesine rağmen konsantrasyonlar azaltıldığında aynı piklerin görülemediği ve çalışmanın devam ettirilemediği görülmüş olması nedeniyle her iki teknik ile konsantrasyon çalışmaları yapılmaya karar verilmiştir.



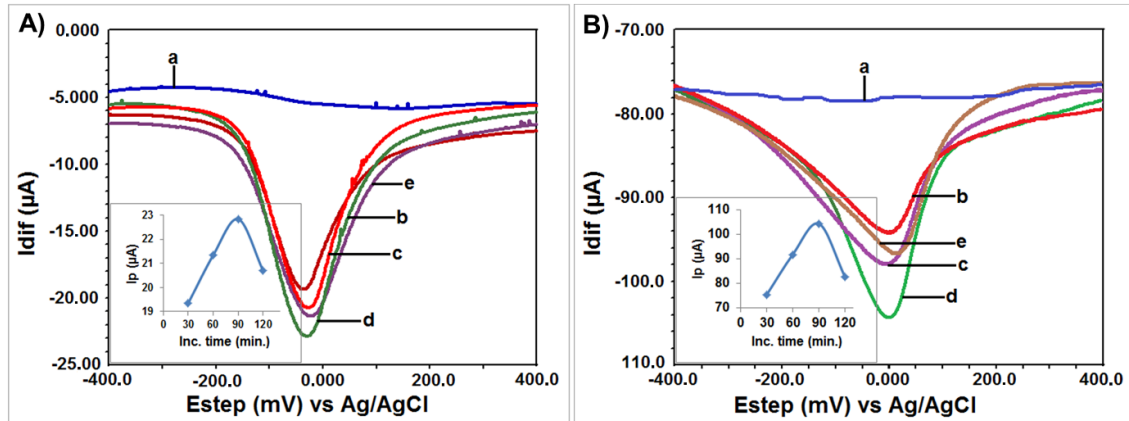
Şekil 4.9. 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti* kullanılarak -400 mV ile +400 mV potansiyel aralığında pH 5.00 BR tampon çözeltisi, Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrot ile alınan A) SWV ve B) DPV voltamogramları.

*1000 ppm standart Cu(II) çözeltisinden 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti hazırlanmıştır.

Her iki tekniğin kullanılabilir olduğunun anlaşılması sonrası hem DPV hem de SWV için inkübasyon zamanı çalışmaları yapılmıştır. 1 mM MPTHP çözeltisinin kullanılması sonucu modifiye edilen GC elektrotların kullanıldığı bu çalışmalarda modifiye elektrotlar 120 dakikaya kadar farklı sürelerde pH 5.00 BR tampon çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM Cu (II) iyonları içeren çözeltiler içerisinde bekletilmiştir. Sonrasında yine pH 5.00 BR tampon çözelti içerisinde DPV ve SWV voltamogramları

alınmıştır. Çalışmalar sonrasında farklı bekleme süreleri için alınmış voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri DPV ve SWV için sırasıyla Şekil 4.10-A ve B’de verilmiştir.

Her iki teknikle yapılan çalışmalar sonucunda kompleksin oluşabilmesi için inkübasyon zamanı olarak 90 dakikanın en uygun süre olduğu belirlenmiş ve gerek kalibrasyon grafiği çizilirken ve gerekse analitik uygulama esnasında bu süre tercih edilmiştir.

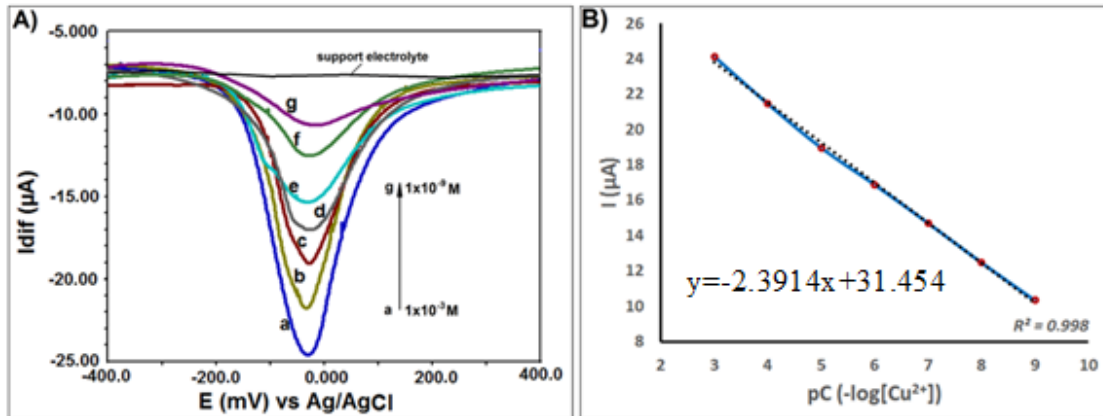


Şekil 4.10. İnkübasyon zamanının belirlenmesi için 1 mM Cu(II) iyonları içeren çözelti ortamında MPTHP/GC elektrotun a)0, b)30, c)60, d)90 ve e)120 dakika bekletilmesi sonrası pH 5.00 BR tampon çözeltisi içerisinde, Ag/AgCl (3M KCl) referans elektroda karşı alınan A) DPV ve B) SWV voltamogramları ve çizilen inkübasyon zamanı grafikleri.

4.5. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi ve Doğal Numune Çalışması

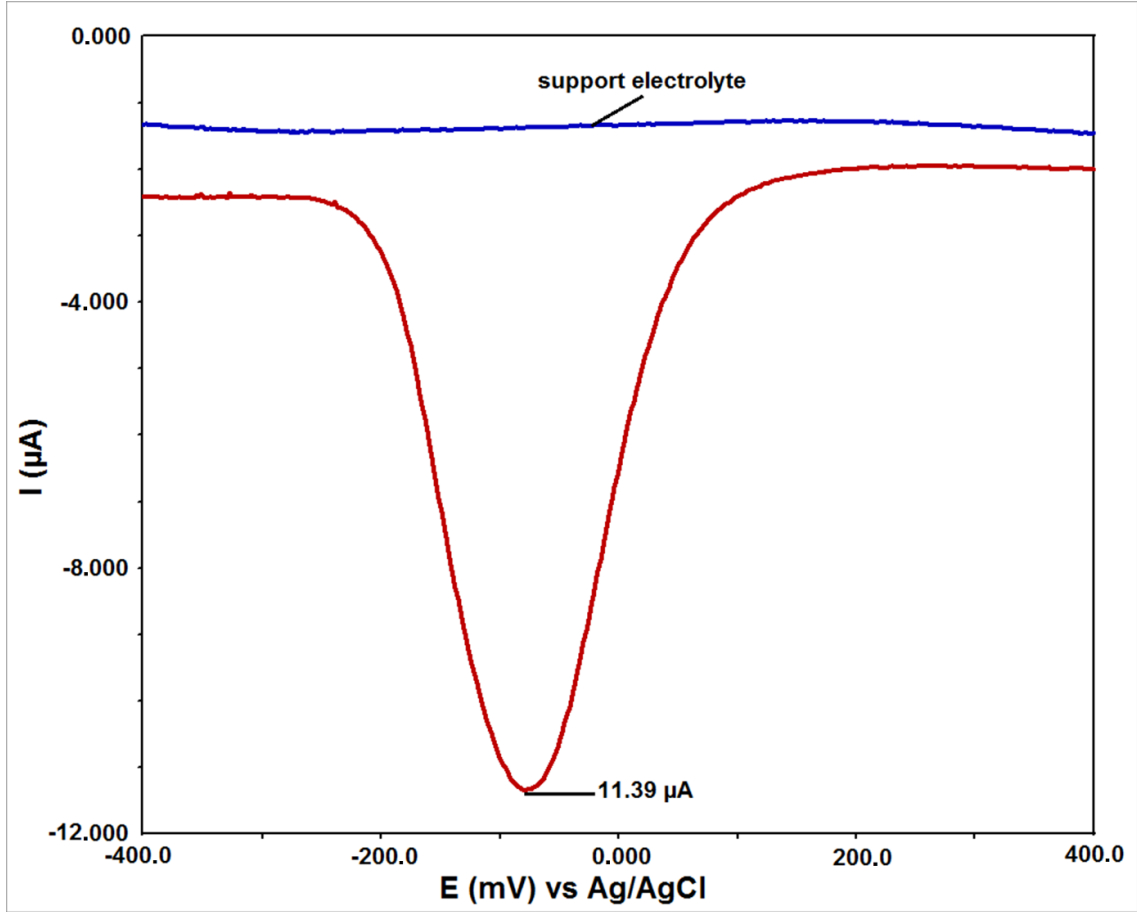
Molekülün C(II) iyonları ile elektrot yüzeyinde kompleks oluşturması için en uygun sürenin 90 dakika olarak belirlenmesi sonrası sıra uygun bir kalibrasyon grafiğinin çizilmesi ve içme suyu numunesinde bulunan Cu(II) iyonlarının çizilen bu kalibrasyon grafiği sayesinde kantitatif olarak tayin edilmesindedir. Bu amaçla 1000 ppm Cu(II) standardı kullanılarak seyreltme yoluyla Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Önce daha uygun olduğu düşünülen SWV tekniği kullanılarak voltamogramlar alınmış ancak SWV ile alınan voltamogramlarda piklerin 1×10^{-5} M Cu(II) çözeltisinden daha seyreltik çözeltiler için kaybolduğu görülmüştür. Dolayısıyla SWV bu çalışma için uygun değildir ve DPV çalışmalarına geçilebilir. Öyle de yapılmıştır, DPV kullanılarak 1×10^{-9} M Cu(II) çözeltisine kadar yapılan çalışmalarda anlamlı biçimde pikler görülmüş ve bu sayede okunan pikler yardımı ile korelasyon katsayısı 0.998 olan kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Şekil 4.11’de verilen pik akımı değerleri (Şekil 4.11-A) ve çizilen

kalibrasyon grafiği (Şekil 4.11-B) MPTHP/GC sensör elektrot kullanılarak içme suyu numunesinde Cu(II) iyonlarının tayin edilebileceğini göstermektedir.



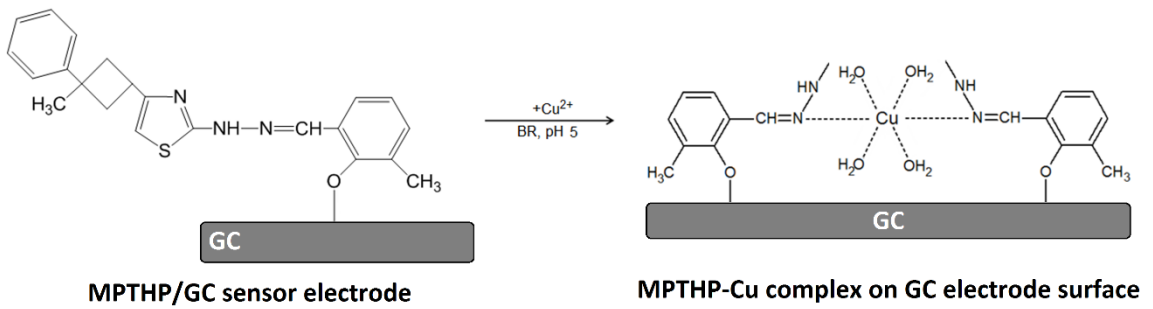
Şekil 4.11. A) MPTHP/GC elektrot yüzeyinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış standart Cu(II) çözeltileri (a) 1×10^{-3} , b) 1×10^{-4} , c) 1×10^{-5} , d) 1×10^{-6} , e) 1×10^{-7} , f) 1×10^{-8} ve g) 1×10^{-9} M ile alınmış olan DPV voltamogramları, pH 5.00 BR tampon çözeltisi, Ag/AgCl/(3 M KCl). B) Cu(II) iyonları için çizilen standart kalibrasyon grafiği.

Kalibrasyon grafiği çizilmesi sonrası içme suyu numunesinden alınan 10 mL'lik kısım, pH 5.00 BR tampon çözeltisinin 10 mL'si ile karıştırılmış ve ölçümde bu karışım kullanılmıştır. Bu çalışma için MPTHP önce GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiş, sonrasında karışım içerisine koyulan elektrot kompleksin gerçekleşmesi için daha önce belirlenmiş olan 90 dakika süresince bu karışım içerisinde bekletilmiş ve son olarak pH 5.00 BR tampon çözelti içerisinde DPV voltamogramı alınmıştır. Voltamograma ait şekil aşağıda (Şekil 4.12) verilmiştir. Burada alınan ve karşılaştırılmış olarak verilen destek elektroda ait voltamogramda pik görünmemesi elde edilen pikin sadece numune içerisinde bulunan Cu(II) iyonlarından kaynaklandığını göstermiştir. Voltamogramdan okunan $11.39 \mu\text{A}$ pik akımı değerinin, kalibrasyon grafiği kullanılarak hesaplamalar yapılması sonucunda, 4.07×10^{-9} M Cu(II) iyonlarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Tüm bu analizler sonucunda Cu(II) iyonlarının MPTHP molekölü ile elektrot yüzeyinde yaptığı komplekse ait mekanizma Şekil 4.13'de verilmiştir. Burada verilen mekanizmada görüldüğü gibi Cu(II) iyonları için altılı koordinasyonun ikisi MPTHP molekölü tarafından sağlanırken kalan dördünü de su tamamlamaktadır. Verilen mekanizma literature uygun olarak yazılmıştır (Yavuz ve ark., 2016; Mülazımoğlu ve Solak, 2011).



Şekil 4.12. MPTHP/GC elektrot yüzeyinde içme suyu numunesinde bulunan Cu(II) iyonlarına ait DPV voltamogramı. Ölçümler, pH 5.00 BR tampon çözeltisi içerisinde Ag/AgCl/(3 M KCl) referans elektroda karşı yapılmıştır.

*10mL içme suyu ve 10mL pH 5.00 BR tampon çözeltisi karışımında MPTHP/GC elektrot 90 dakika bekletilerek ölçümler yapılmıştır.



Şekil 4.13. Cu(II) iyonlarının pH 5 BR tampon çözeltisi ortamında MPTHP/GC elektrot yüzeyinde MPTHP molekülü ile kompleksine ait reaksiyon mekanizması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada içme suyu numunesinde bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif analizleri için yeni bir kimyasal sensör elektrot geliştirilmesi hedeflenmiş ve bu amaçla kullanılan MPThP modifiye sensör elektrot başarılı bir biçimde kullanılmıştır. Yapılan çalışma pek çok parametrenin incelendiği ve bu parametrelerin doğal numunede bulunan Cu(II) iyonlarının tayinini mümkün kıldığı bir çalışmadır. Doğal numune olarak kullanılan içme suyu numunesinde bulunan Cu(II) iyonları'nın kantitatif tayini yapılmadan önce gerekli olan sensör elektrot MPThP adını verdiğimiz ve grubumuz tarafından sentezlenen modifiye edici molekül kullanılarak GC elektrot yüzeyinin metal iyonlarına karşı duyarlı olması sağlanmıştır. MPThP molekülüne ait tüm elektrokimyasal çalışmalar mikroskobik tekniklerin de desteğiyle tamamlandıktan sonra, daha önce yapılan çalışmalardan da edinilen tecrübelerle dayanılarak başarılı bir biçimde DPV tekniği kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği sayesinde içme suyu numunesinde Cu(II) iyonları konsantrasyonu grafikten okunan 11.39 μA pik akımı sayesinde 4.07×10^{-9} M olarak belirlenmiştir. Çalışmada çizilen kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı 0.998 değerindedir.

5.2. Öneriler

Doğal numunelerde bulunan metalik türlerin (iyonların) kantitatif olarak belirlenebilmesi diğer tüm kimyasal analizlerde olduğu gibi elektroanalitik kimya alanında da oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada da oldukça düşük sınırlarda analizler yapılabilmektedir. Çalışma bu yönüyle hem literatüre bir katkı sağlayacak hem de içme suyu numunelerinde rutin olarak yapılacak Cu(II) iyonlarının kantitatif analizi konusunda kolaylık sağlayacak niteliktedir. Elektroanalitik olarak yapılan analizlerin sonuçlarının son derece güvenilir olması yapılan bu çalışmanın diğer bir artısı olarak değerlendirilebilir. Bu çalışma ile ilgili olarak, elde edilen veriler ve hesaplanan değerler ilgili kurumlarla paylaşılacaktır. Ama daha da önemlisi yazılacak olan makalelerin literatüre kazandırılması ülkenin bilimsel değerlerine katkı sağlayacak niteliktedir. Sadece içme suyu numunesinde yapılan bu çalışma kolay bir biçimde içerisinde eser miktarda Cu(II) iyonları bulunduğu düşünülen diğer doğal numunelere de başarılı bir biçimde uygulanabilecek niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., 1958, Carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry*, 30; 1576.
- Agnieszka, J., 1999, "Modified electrode surfaces for catalytic reduction of carbon dioxide", *Analytica Chimica Acta*, 396, 1-12.
- Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. and Ali A. M., 2002, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92(3-4), 141.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., Mcloy, B., Smith W.E., *Acta*, (1992), 208, 125.
- Atakol, O., 1986, "O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Amirnasr, M., Rasoulia, M., Mereiterb, K., 2013, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 404, 1 August 2013, Pages 230–235.
- Baran, T., 2009, Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Rize.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods*, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Barker, G.C. and Jenkins, I.L., 1952, *Square Wave Polarography*, *Analyst*, 77; 685.
- Beyer, H., 1980, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart.
- Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., 1986, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930
- Biswas, S. and Ghosh, A., 2011, *Polyhedron*, Volume 30, Issue 4, 11 March 2011, Pages 676–681.
- Biswas, A., Michael G.B. Drewb, Ghosha, A., 2010, *Polyhedron*, Volume 29, Issue 3, 19 February 2010, Pages 1029–1034
- Boghaei, D.M., Farvid, S.S., Gharagozlou, M., 2007, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 66, Issue 3, March 2007, Pages 650–655.
- Bulun, G., 2010, "3d-geçiş metali Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-lantanit Gd katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri", Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 105-177.
- Canpolat, E., 2003, İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, *Fırat Üni.*, Elazığ.

- Cozzi, P. G., 2004, "Metal –Salen Schiff base complexes in catalysis:practical aspects", *Chemical Society Review*, 33, 410-421.
- Çelikkilek, Ş., 2011, "s-triazin merkezli Schiff bazlarının sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, 33-104.
- Çifçi, A., 2009, Diazonyum Tuzu İndirgenmesi ile Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik ve Elektrokimyasal Metodlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Ankara, 1-117.
- Daneshvar, N., Entezami, A.A., Khandar, A.A., Saghatforoush, L.A., 2003, *Polyhedron* Volume 22, Issue 11, 1 June 2003, Pages 1437–1445.
- Dede, B., 2007, "Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Doktora tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., 1997, Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: *Application to carbon epoxy composites*, *Carbon*, 35, 801–807.
- Duran, T., 2009, "2-Aminopiridin'in Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-3, 17-21, 32.
- Emregül, K.C., Kurtaran, R., Ergun, Ü., Kenar, A., Atakol, O., 2002, Dört Çekirdekli Bakır(II) Komplekslerinin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi, *Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, Ankara.
- Fessender, R. J., 2001, "Organik Kimya", 6. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara
- Fernández-G, J.M., Hernández-Ortega, S., Cetina-Rosado, R., Macías-Ruvalcaba, N., Aguilar-Martínez, M., 1998, *Polyhedron*, Volume 17, Issue 15, 15 July 1998, Pages 2425–2432.
- Ghodbane, O., Chamonlaud, G., Belanger, D., 2004, Chemical reactivity of 4–bromophenyl modified glassy carbon electrode, *Electrochem. Commun.*, 6, 254–258.
- Gosser, D.K., 1994, *Cyclic Voltammetry*, VCH Publishers, Inc.
- Gover, T., 2011, "6-(Ferrosenil)Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 25-60.
- Güney, S., 2010, Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi ve Voltametrik Tayinlerde Kullanılmalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Hanack, M., Deger, S. and Lange, A., 1988, Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes, *Coord.Chem.Rev.*, 83-115.

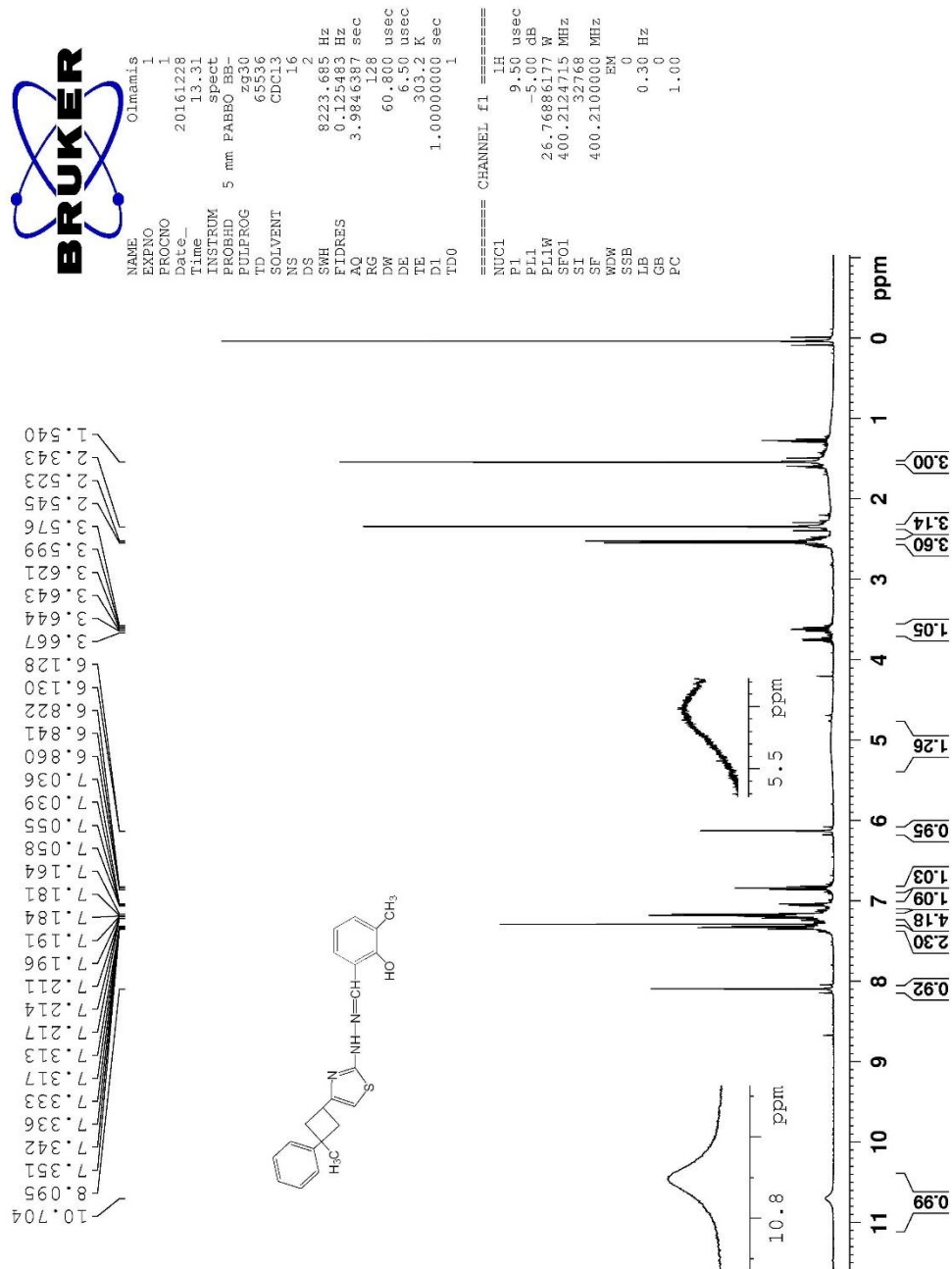
- Hasanoğlu, E., 2009, Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.
- Henden E., Gökçel H.İ. ve Ertaş F.N., 2001, Eser Analiz Yaz Okulu, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı*, İzmir, 151 – 160.
- İşbir, A.A., 2007, Bazı dibenzo-bis-imino podandların camsı karbon ve modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 28.
- Jian, L., Tingting L., Sulan C., Xin W., Lei L. and Yongmei W., 2006, “Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1888-1896.
- Kaabi, I., Sibous, L., Douadi, T., Chafaa, S., 2015, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1084, 15 March 2015, Pages 216–222.
- Kale, C., 2004, “ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*.
- Kazancı, A., 2010, Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Khandar, A.A. and Nejati, K., 2000, *Polyhedron*, Volume 19, Issue 6, 30 March 2000, Pages 607–613.
- Kırk, R. E., and Othmer, D. F., 1954. *Encyclopedia of Chemical Technol. ABD*, Vol. 12.
- Kurnaz, N., 2009, Schiff bazı komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 28-84.
- Knoll, M., 1935, Static potential and secondary emission of bodies under electron irradiation (in German). *Z. tech. Phys* 16, 467-475.
- Köksal, H., 1999, Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *F.Ü. Doktora Tezi*, Elazığ, 105s.
- Leibermeister, K., 1950, *Z. Naturforsch B*, 5, p. 79
- Losada, J., I del Peso, Beyer, L., 2001, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 321, Issues 1–2, 10 September 2001, Pages 107–115.
- McCreery, R. L., 1991, “In Electroanalytical Chemistry: A series of Advances”, 17, 221-374, New York.

- Meghdadi, S., Mereiter, K., Langer, V., Amiri, A., Erami, R.S., Massoud, A.A., Amirasr, M., 2012, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 385, 30 April 2012, Pages 31–38.
- Miessler, G.L., 2002, *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonun, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 17-45.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2012, “Electrochemical determination of copper(II) ions at naringenin-modified glassy carbon electrode: Application in lake water sample”, *Desalination and Water Treatment*, 44(1-3), 161-167
- Mülazımoğlu İ.E. and Solak A.O., 2011 “A Novel Apigenin Modified Glassy Carbon Sensor Electrode for the Determination of Copper Ions in Soil Samples”, *Analytical Methods*, 3, 2534-2539.
- Mülazımoğlu, A.D., Mülazımoğlu, İ.E., Mercimek, B., 2008, *Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi* Sayı 26, Sayfa 167 -176.
- Mülazımoğlu, A.D., 2009, “Bazı schiff bazlarının sentezi, antibakteriyel aktivitelerinin ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 1-4.
- Ourari, A., Aggouna, D., Ouraria, A., Ouahabb, L., July 2013, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 33, Pages 118–124.
- Osteryoung, J. ve Osteryoung, R.A., 1985, *Square Wave Voltammetry. Anal. Chem.*, 57(1): 101A-110A.
- Orgel, L. E., 1960, *An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field*. 300s
- Öztekin, Y., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi F.B.E.*, Doktora Tezi.
- Öztürk, N.S., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çesitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, İstanbul.
- Patai, S., 1970, “Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond”, pp. 238-47, Wiley, New York.
- Paşa, S., 2010, Tiyo Schiff Bazları ve komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır
- Peterson, I.R., 1990, “Langmuir-Blodgett films” *J.Phys.D:Appl.Phys*, 23, 379.

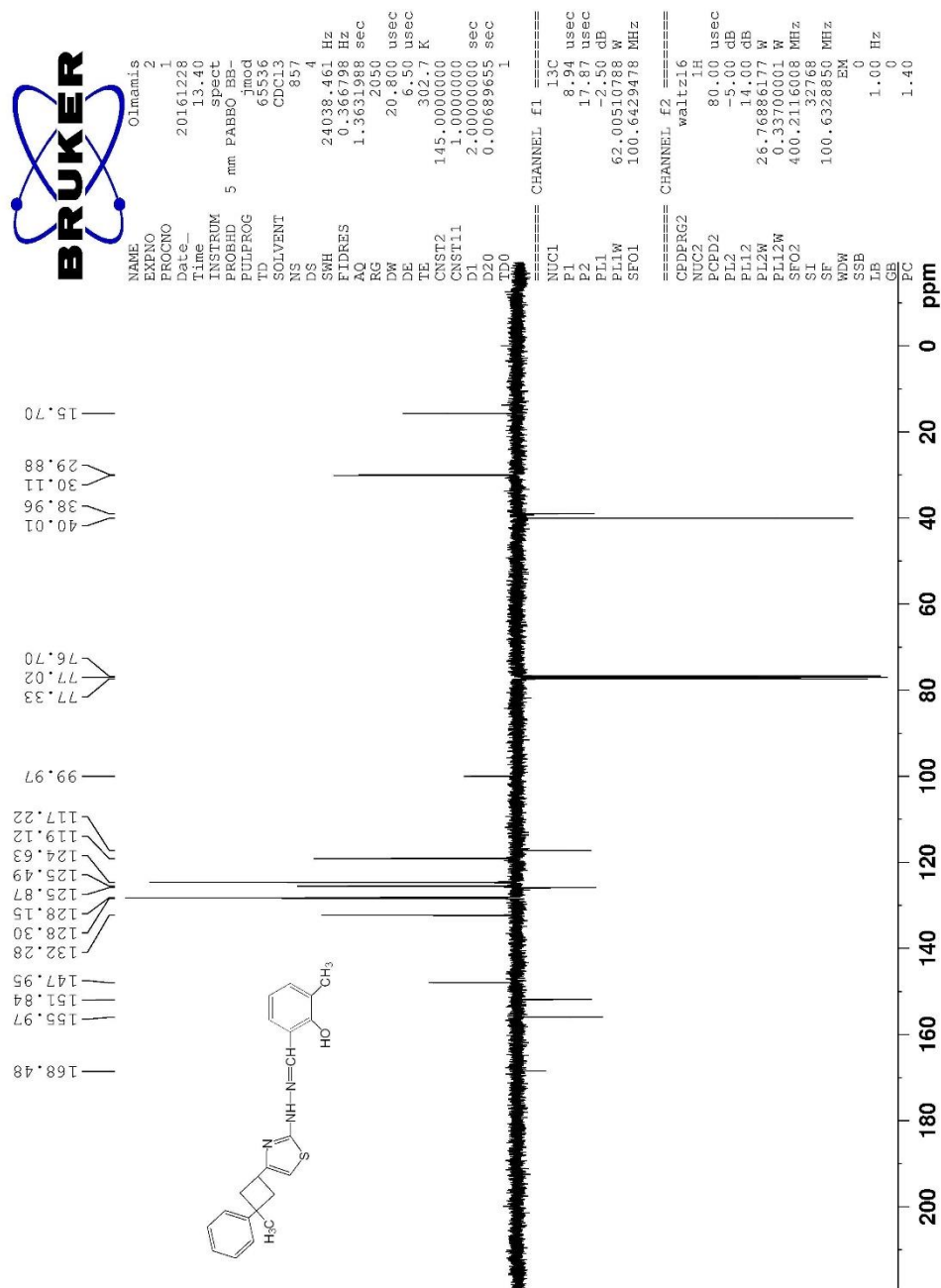
- Perrin, D. D. and Dempsey, B., 1974, "Buffers for Ph and Metal Ion Control", Chapman and Hall, London.
- Pfeiffer, P., Hesso T., Pfitzner H., School W. and Thielert H., 1937, "Innere Komplexalze der Aldimun und Azzoreihe", 149, 217-296.
- Pinson, J. and Podvorica, F., 2005, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by ürünuction of diazonium salts", *The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev.*, 34, 429.
- Reddy, K.H. and Reddy, P.S., 2000, *Transition Met. Chem.*, 25(5), 505.
- Rodríguez, L., Labisbal, E., Sousa-Pedrares, A., García-Vázquez, J.A. , Romero, J., Sousa, A., 2010, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 363, Issue 6, 5 April 2010, Pages 1284–1288.
- Sağlıköğlü, G., 2011, Nitroimidazol Türevi Antibakteriyel Etkili İlaç Aktif Maddelerinin Dozaj Formlarından Modifiye ve Modifiye Edilmemiş Elektrotlarda Voltametrik Teknikler İle Kantitatif Analizi, Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, 18-99.
- Sandler, R. S. and Karo, W., 1986, *Organic Functional Group Preparations*, Academic Pres, New York.
- Sarapuu, A., Vaik K., Schiffrin D. J. and Tammeveski K., 2003, "Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 23-29.
- Sarkar, B., Bocelli, G., Cantoni, A., Ghosh, A., 2008, *Polyhedron*, Volume 27, Issue 2, 6 February 2008, Pages 693–700.
- Schiff, H., 1869, "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.*, 150-197.
- Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-To-5-Bis(Hidroksimino)-1, 2, 4, 5Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*. Trabzon.
- Singh, L. P. and Bhatnagar, J. M., 2004, Copper(II) Selective Electrochemical Sensor Based on Schiff Base Complexes. *Talanta*, 64 (2): 313-319.
- Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998, "Principles of Instrumental Analysis", *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Solak, A. O., Eichorst L. R., Clark W. J. and McCreery R. L., 2003, "Modified Carbon Surfaces as "Organic Electrodes" That Exhibit Conductance Switching", *Anal. Chem.*, 75, 296-305.
- Solak, A.O., Sadıkoğlü, M., Çekirdek, P., 2005, 5-Nitrosalisilinden Fenezonun Camısı Karbon ve Modifiye Camısı Karbon Elektrotlardaki Elektrokimyasal İndirgenmesi, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü* 06100 Ankara.

- Şahin, R., 2009, “Çoklu Frekanslı Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 23-95.
- Teleb, S. M., Sadeek S. A. and Nour E. M., 1993, *Spectroscopic Letters*, 1,169.
- Tural, H., Ertaş, N. ve Gökçel, İ., 2003, *Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler*. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132-134.
- Uzun, D., 2013, Bazı İndol Türevli Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Karbon Yüzeyine Bağlanma Özellikleri ve Analitik Uygulamaları. Doktora Tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 25-220.
- Wang, X., 2006, Chowdhury, J. R. ,Chowdhury, N. R., Bilirubin metabolism, *Current Paediatrics*, 16 (1), 70-74.
- Yağmur, S., 2005, Famotidin ve Natamisin’in Voltametik Teknikler ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve ilaçlarda Kantitatif Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*, Çanakkale.
- Yamada, S., ve Sato, H., 1962, “Same Physical properties of glassy carbon” *Nature(London)* 193,261.
- Yardan, A., 2010, Çok Dişli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri (M=Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺) ile Yaptığı Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması ve Termal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 13-145.
- Yavuz, S., Erkal A., Kariper İ.A., Solak A.O., Jeon S., Mülazımoğlu İ.E., Üstündağ Z., 2016, “Carbonaceous Materials – 12: A novel highly sensitive graphene oxide based carbon electrode: Preparation, characterization and heavy metal analysis in food samples”, *Food Analytical Methods*, 9(2), 322-331.
- Yılmaz, S., 2008, *Analitik Voltametri*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, 1. Baskı, Çanakkale.
- Yıldırım Uçan, S., 2002, İmino oksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi*,5-30.
- Zanello, P., Cini, R., Cinquantini, A., 1983, *Inorganica Chimica Acta*Volume 74, Pages 89–95.
- Zishen, W., Zigi G. and Zhenhuan Y., 1990, “Synth. React. Inorganic. Met. -Org. Chem.”, 3, 335.
- Zolezzi, S., Spodine, E., Decinti, A., 2002, *Polyhedron*, Volume 21, Issue 1, 15 January 2002, Pages 55–59.

EKLER

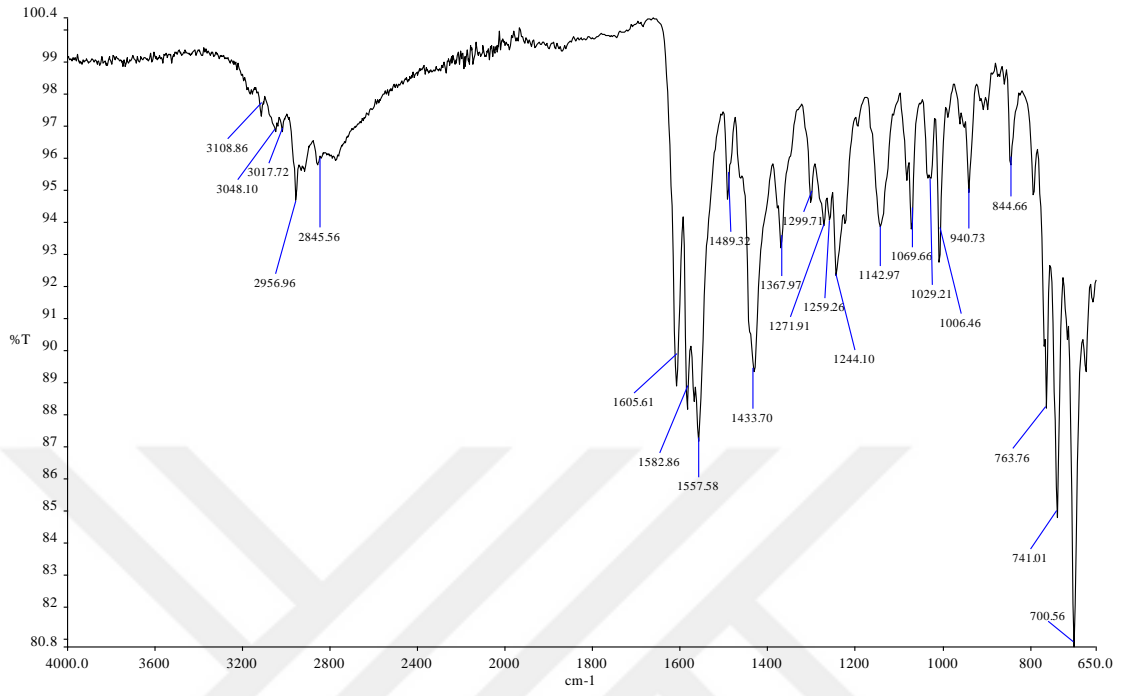
EK-1 MPTHP Maddesinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil E.1. 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol'ün (MPTHP) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-2 MPTHP Maddesinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil E.2. 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol'ün (MPTHP) ^{13}C -NMR spektrumu

EK-3 MPTHP Maddesinin IR Spektrumu



Şekil E.3. 2-Metil-6-((2-(4-(3—metil-3-fenilsiklobütil)tiazol-2-il)hidrazon)metil)fenol'ün (MPTHP) IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşegül ADIR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya, 31.05.1987
Telefon : 05334059813
e-mail : adiraysegul@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel Türmak Lisesi, Selçuklu, Konya	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2012
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	

YABANCI DİLLER : İngilizce-otra