T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI SCHİFF BAZLARININ KATI ELEKTROT YÜZEYLERİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

İssa MALAM MAHAMADOU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

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 material and results that are not original to this work.

İmza

İssa MALAM MAHAMADOU
Tarih: 03.10.19

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BAZI SCHİFF BAZLARININ KATI ELEKTROT YÜZEYLERİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

İssa MALAM MAHAMADOU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2019, 51 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Doç. Dr. Mustafa TOPKAFA
Dr. Öğretim Üyesi Tuğçe GÖVER

Bu çalışmada, (Z)-4-(((3-hydroxypyridin-2-yl) imino) methyl) benzen-1, 3-diol'ün (Z-HPİMB) Camsı Karbon (GC) Elektrot ve Altın Elektrot (Au) yüzeyleri üzerinde sulu ortamda dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle elektrokimyasal modifikasyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen yüzeylerin (Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au) özellikleri, yalın GC ve yalın Au yüzeylerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Sulu ortam çalışmalarında pH=3,0 olan fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. GC elektrot yüzey modifikasyonu, 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 20 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Au elektrot yüzey modifikasiyonu 0,0/+1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 50 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Yalın GC; yalın Au; Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au yüzeylerinin redoks problar varlığında CV tekniğiyle elektrokimyasal, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) ile spektroskopik olarak ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniğiyle karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş olan GC elektrotlar kullanılmak süretiyle kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği ile bazı ilaçlardaki parasetamol içeriğinin elektrokatalitik algılanması araştırılmştır.

Anahtar Kelimeler: Dönüşümlü Voltametri, Schiff Bazı, Elektrokimyasal Yüzey Modifikasyonu, Elektrokatalitik Sensör.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SOME SCHIFF BASES ON SOLID ELECTRODE SURFACES

İssa MALAM MAHAMADOU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL

2019, 51 Pages

Jury
Prof. Dr. Zafer YAZICIGIL
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPKAFA
Assist. Prof. Dr. Tuğçe GÖVER

In this study, the electrochemical modifications of (Z)-4-(((3-hydroxypyridin-2-yl) imino) methyl) benzene-1,3-diol (Z-HPIMB) on glassy carbon (GC) electrode and on gold electrode surfaces were realized in aqueous solution with cyclic voltammetry (CV) technique and the comparison of the obtained surfaces (Z-HPIMB-GC and Z-HPIMB-Au) in the point of those properties were made with bare GC and bare Au. The pH=3,0 Phosphate buffer solution (PBS) was used in aqueous media experiments. Surfaces modifications were realized in 0,0/+2,0 V potential range, 100 mV/s scan rate as 20 cycle for GC electrode and in 0,0/+1,5 V potential range, 100 mV/s scan rate as 50 cycle for Au electrode. Both of the surfaces were characterized with CV in the presence of redox probes as electrochemically; electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). In order to find an application area for modified surfaces, electrocatalytic detection of paracetamol content in some drugs was investigated by square wave voltammetry (SWV) technique using GC electrodes modified with Z-HPIMB schiff base complex.

Keywords: Z-HPIMB, Cyclic Voltammetry, Schiff Base, Electrochemical Surface Modification, Electrocatalytic Sensor.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmalığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen, her an bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince fikir ve önerileri ile yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle bana her konuda yardımcı olan çok değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Tuğçe GÖVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ersin GÜLER'e; Anorganik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Ahmet Nuri KURŞUNLU'ya, Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN'e ve Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Yine tez çalışmamda maddi desteğini esirgemeyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığına teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta babam ve annem olmak üzere, okul hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

İssa MALAM MAHAMADOU
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **vi**

ABSTRACT ..... **viii**

ÖNSÖZ ..... **ix**

İÇİNDEKİLER ..... **x**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Elektrokimya 2
1.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) 4
1.1.2. Kare Dalga Voltametri (SWV) 5
1.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EİS) 6
1.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) 7
1.2. Schiff Bazları 7

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **9**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **15**

3.1. (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1, 3-diol sentezi 15
3.2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması 16
3.3. Diğer Kimyasal Maddeler 16
3.4. Çözücü ve Destek Elektrolit Şeçimi 17
3.5. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu 17
3.6. Cihaz ve Malzemeler 17
3.7. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi 19

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **20**

4.1. GC ve Au Elektrotların CV Tekniği ile Elektrokimyasal Modifikasyonu 20
4.2. Yalın GC,Yalın Au, Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au Yüzeylerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonları 21
4.2.1. Z-HPİMB-GC yüzeyinin yalın GC elektrot yüzeyiyle karşılaştırılması 21
4.2.2. Z-HPİMB-Au yüzeyinin yalın Au elektrot yüzeyi ile karşılaştırılması 21
4.3. Yalın Au, Yalın GC, Z-HPİMB-Au ve Z-HPİMB-GC Yüzeylerinin Spektroskopik Analizleri 25
4.3.1. Z-HPİMB-GC Yüzeyinin EİS Karakterizasyonu 25
4.3.2. Z-HPİMB-Au Yüzeyinin EİS Karakterizasyonu 27
4.4. Parasetamol ile Uygulamalar 30
4.4.1. Z-HPİMB-GC elektrot ile parasetamolun elektrokatalitik algılanması 30

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **33**

5.1 Sonuçlar 33
5.2 Öneriler 34

KAYNAKLAR 35

ÖZGEÇMİŞ 39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Bilici, 2012).....4
Şekil 1.2. Potansiyel-Zaman sinyal uyarı dönşümlü voltametri deneyinde.....5
Şekil 1.3. Tipik bir dönüşümlü voltamogramı (Tunç, 2017).....5
Şekil 1.4. Kare dalga voltametrisinde potansiyelinde uygulanması (Aslıhan Avan ve ark., 2015).....6
Şekil 1.5. Nyquist diagramı (Bard ve Faulkner, 2001).....6
Şekil 1.6. Taramalı elektron mikroskobunun şeması (Bentz ve Stutzman, 1994)…….7
Şekil 3.1. (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl)imino)metil)benzen-1,3-diol sentezine ait reaksiyon.....15
Şekil 3.2. Biyoanalitik sistem C3 hücre; Gamry Referans 600 galvanostat/potantiyostat/ ZRA.....18
Şekil 3.3. Üç elektrotlu sistem.....18
Şekil 4.1. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, GC elektrot yüzeyinde, 0,0/2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü Z-HPİMB'nin modifikasyon voltamogramı ((a) 1. Döngü ve (b) 20. Döngü).....20
Şekil 4.2. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Au elektrot yüzeyinde, 0,0/1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 50 döngü Z-HPİMB'nin modifikasyon voltamogramı ((a) 1. Döngü ve (b) 50. Döngü).....20
Şekil 4.3. Z-HPİMB-GC ve Ferrosen voltamogramı.....21
Şekil 4.4. Z-HPİMB-GC ve HCF(III) voltamogramı.....21
Şekil 4.5. Z-HPİMB-Au ve Ferrosen voltamogramı.....22
Şekil 4.6. Z-HPİMB-Au ve HCF(III) voltamogramı.....22
Şekil 4.7. Çeşitli tarama hızlarında, 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Z-HPİMB ile modifiye edilmiş GC yüzeyine ait modifikasyon voltamogramlarının ilk döngüleri.....23
Şekil 4.8. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-GC yüzeyinde, tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği.....23
Şekil 4.9. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-GC yüzeyinde pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği.....23
Şekil 4.10. Çeşitli tarama hızlarında, 0,0/+1,5 V potansiyel aralığında, pH= 3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Z-HPİMB ile modifiye edilmiş Au yüzeyine ait modifikasyon voltamogramlarının ilk döngüleri.....24

Şekil 4.11. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-Au yüzeyinde tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği.....24
Şekil 4.12. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-Au yüzeyinde pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği.....24
Şekil 4.13. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, elde edilen Z-HPİMB-GC ve yalın GC Nyquist eğrisi karşılaştırılması.....26
Şekil 4.14. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında elde edilen Z-HPİMB-GC Bode grafiği.....26
Şekil 4.15. Yalın GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu.....26
Şekil 4.16. Z-HPİMB-GC'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu.....26
Şekil 4.17. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, elde edilen Z-HPİMB-Au ve yalın Au Nyquist eğrisi karşılaştırılması.....28
Şekil 4.18. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında elde edilen Z-HPİMB-Au Bode grafiği.....28
Şekil 4.19. Yalın Au'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu.....28
Şekil 4.20. Z-HPİMB-Au'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu.....28
Şekil 4.21. SEM analizi farklı görüntüler bulunmaktadır.....30
Şekil 4.22. 1,0 mM parasetamol'de Yalın GC elektrot ve Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş olan GC elektrodun CV voltamogramları.....31
Şekil 4.23. Z-HPİMB-GC elektrot yüzeyinin farklı derişimlerdeki parasetamol çözeltisi içerisindeki SWV voltamogramları.....31
Şekil 4.24. Parasetamol derişimine karşı akımdaki değişimi grafiği.....32

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Elektrokimyaya yönelik bulunan yöntemlerin tarihi ve mucitleri. (Miomandre ve ark., 2005).....3
Tablo 1.2. Çalışmada kullanılan (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1, 3-diole ait bilgiler.....16
Tablo 1.3. GC'nin tarama hızlarına bağlı olarak pik akımı yükseklikleri.....23
Tablo 1.4. Au'nın tarama hızlarına bağlı olarak pik akımı yükseklikleri.....24
Tablo 1.5. GC'nin Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri.....27
Tablo 1.6. Au'nın Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri.....29

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A: Elektrodun yüzey alanı, cm^2

Au: Altın

C: Çözelti konsantrasyonun, mol/cm^3

CH_3CN: Asetronitril

Co: Ana çözelti içindeki Y maddesinin derişimi, mol/cm^2

Do: Y maddesinin difüzyon katsayısı, cm^2/s

D: Difüzyon katsayısı, cm^2/s

E: Potansiyel, V

E_i: Başlangıç potansiyeli, V

E_s: Başamak potansiyeli, V

E_f: Bitiş potansiyeli, V

F: Faraday sabiti, C/mol

$Fe(C_5H_5)_2$: Ferrosen

$Fe(CN)_6^{3-}$: Ferrisiyanür iyonu

$Fe(CN)_6^{4-}$: Ferrosiyanür iyonu

G: İletkenlik

I: Akım

$İ_p$: pik akımı, Amper, A

n: Aktarılan elektron sayısı

R: Direnç

T: sıcaklık

t: Zaman, s

v: tarama hızı, V/s

Q: Yüzey kaplanma oranı

ΔE: Puls genişliği

Kısaltmalar

Alm: Almanya

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

ACN: Acetronitril

BR: Britton-Robinson

CV: Dönüşümlü Voltametri

CZ: Czechoslovakia

ÇE: Çalışma Elektrodu

DPV: Diferansiyel puls voltametri

EİS: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

F: Fransa

GC: Camsı Karbon

GB: İngiltere

İ: İtalya

KE: Karşıt Elektrodu

LSV: Doğrusal Taramalı Voltametri

S: İsveç

RE: Referans Elektrodu

SEM: Taramalı Elektron mikroskobu

TEM: Geçirimli Elektrodu Mikroskobu

TBATFB: Tetrabütilamonyumtetrafloraborat

V: Volt

Z-HPİMB: (Z)-4-(((3-hydroxypyridin-2-yl) imino) methyl) benzen-1, 3-diol

1. GİRİŞ

Analitik kimya, eczacılık, tıp ve fen gibi farklı alanlarda yararlanılan ve eser miktardaki maddelerin ölçümesinde kullanılan birçok tekniği içeren önemli bir bilim dalıdır. Analitik kimya ve analiz yöntemleri maddenin, nicel ve nitel analizini ve molekül yapısını inceleyen farklı yöntemler geliştirir. Bu gelişmeleri incelemede yüzey kimyası ve elektrokimyasal tekniklerin önemi oldukça büyüktür. Kantitatif analiz iki yöntemden oluşur: klasik ve modern yöntem. Klasik yöntem, hacimin özelliklerine ve maddenin kütlesine odaklanmaktadır. Maddenin ağırlığı nedeniyle gravimetrik ve volumetrik analizler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bilim ve şehirciliğin artmasıyla birlikte çevresel sorunların tespiti bu yöntemlerin önemini arttırmıştır (Prichard ve ark., 1995; Harvey, 2000). Modern yönteme enstrümental analiz de denilmekte olup, bu yöntem 1930 yıllardan sonra gelişmeye başlamıştır. Bu metotlar, maddenin ışık emisyonu, manyetik, elektrik, radyoaktiflik ve ışık absorbsiyonu gibi özellikleri üzerine kurulmuştur. Günümüzde sadece bir özellik üzerine kurulmuş olan metotlar ciltlerle kitap doldurulacak kadar çoğalmıştır. Modern yöntem klasik yöntemden daha az zaman alıcı, daha kolay ve daha hassas olmakla beraber, sonuçlarının değerlendirilmesi için konunun uzmanı kimyacılara ihtiyaç vardır (Schenk ve ark., 1981; Fifield, 2000).

Günümüzde çevre ve sağlık problemlerinin etik kurallara bağlı kalarak incelenmesi büyük önem arz etmektedir. Spektroskopik teknikler kullanılarak ve nanoteknolojik alanda yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde bu alanda büyük ilerlemelerin kaydedildiği görülmüştür.

Analitik kimya alanında farklı yöntemler kullanılarak modifiye yüzeyler hazırlanmış ve çeşitli yüzey analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen bu yeni yüzeyler kullanılarak kimyasal ve biyolojik numunelerde daha az maliyetli ve daha düşük konsantrasyonda analizler sağlanmıştır. Analitik kimyacılar, günümüz teknolojisinin ve endüstrisinin ilerlemesiyle yeni analiz yöntemleri geliştirmek için çalışmaktadırlar (Oztekin ve Yazicigil, 2006; Duran, 2009).

Organik, inorganik ve analitik kimya gibi kimyanın birçok dalında ve biyoloji alanında çeşitli türlerin tayini için modifiye elektrotların geliştirilmesi ve farklı uygulama alanlarının belirlenmesi önemli hale gelmiştir. Uzun yıllardan beri analitik kimyada birçok çalışmada elektrot materyali olarak karbonlu malzeme ve metaller kullanılırken, yapılmış olan yeni çalışmalarda özellikle birçok bileşeni içeren

karışımların, hiç bir ayrılma işlemlerine gerek kalmadan analiz yapılması için geliştirilen farklı yüzeylere sahip yeni elektrotlar önemli hale gelmiştir (Büyükçelebi, 2009). Analitik teknikler, numune için uygulanan maddenin miktarına göre değişir. Dolayısıyla, 50 mg'dan daha büyük bir maddenin analizi makro analiz; 10 ila 50 mg arasındaki bir maddenin analizi yarı mikro analiz; 1 ila 10 mg arasındaki bir maddenin analizi mikroanaliz; 0,001-1 mg arasındaki bir maddenin analizi ise ultra-mikro analiz olarak adlandırılır. Bütün bu analizler bilimsel çalışmalar için kullanılmaktadır (Miller ve Miller, 1993).

1.1. Elektrokimya

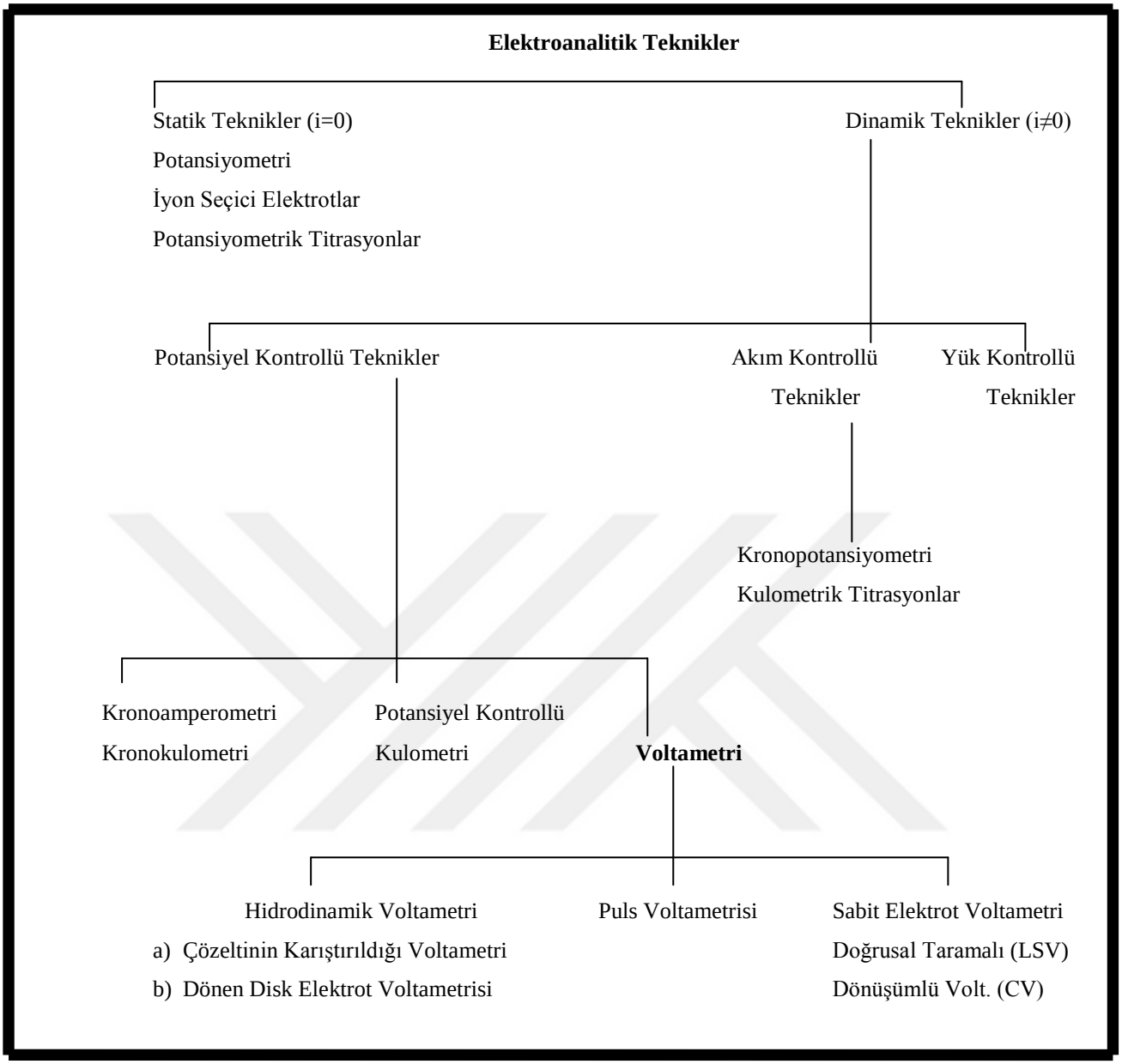
Elektrokimyanın doğuşu 1786'ya kadar uzanmaktadır. Elektrokimyayı ilk yorumlayan kişi İtalyan fizikçi Luigi Galvani, kurbağa kasının bir elektrik iletkeni ile birbirine bağlanmış iki farklı metalle büzüştüğünü gözlemlemiştir. Galvani, elektrostatik bilgisi sayesinde bu olguyu başarılı bir şekilde yorumlamıştır. Ancak, keşfi ile ilgili biyolojik olayları yorumlayamadığından dolayı "elektrikli hayvan" kavramını geliştirmiştir. 1800 yılında Alessandro Volta, Galvani'nin bulguları üzerine çalışmalar yapmıştır. Volta, iki farklı metalin ve sulu bir çözeltinin kombinasyonunda elektrik ürettiğini fark ederek ilk elektrokimyasal jeneratörü bulmuştur. Aşağıdaki Tablo 1.1'de, elektrokimyaya yönelik bulunan yöntemlerin tarihi ve mucitleri listelenmiştir (Miomandre ve ark., 2005).

Tablo 1.1. Elektrokimyaya yönelik bulunan yöntemlerin tarihi ve mucitleri. (Miomandre ve ark., 2005).

Yıl	Mucit (Uyrukluğu*)	Keşif
1786	GALVANİ **(İ)**	Hayvansal elektrik
1800	VOLTA **(İ)**	Pil ve suyun elektrolizi
1807	DAVY **(GB)**	Sodyum
1812	BERZELIUS **(S)**	Kimyasal reaksiyonların elektrokimyasal teorisi
1834	FARADAY **(GB)**	Elektroliz yasaları
1836	DANİELL **(GB)**	Kutuplanamayan batarya
1859	PLANTE **(F)**	Kurşunlu akümülatör
1866	LECLANCHE **(F)**	Tuz hücresi Zn-MnO_2
1886	MOİSSAN **(F)**	Florin gelişimi
1886	HALL **(ABD)** HEROULT **(F)**	Alüminyum hazırlaması
1888	NERNST **(Alm)**	Elektrokimyasal denge kanunu
1920	HEYROWSKY **(CZ)**	Polarografi
1924	BUTLER **(GB)** VOLMER **(Alm)**	Elektrokimyasal kinetik yasaları

Diğer tekniklere göre analitik teknikler birçok avantaja sahiptir. Bunlar, düşük maliyet, yüksek seçicilik, küçük numunelerle analiz yapabilme, çeşitli elektrotlarla çalışabilme ve yüksek hassasiyettir. Belirtilen bu üstünlüklerinden dolayı elektroanalitik teknikler, kalitatif ve kantitatif analizlerin gerçekleştirilmesi, standart indirgenme potansiyellerinin elektrot mekanizması, kinetik reaksiyonları, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve denge sabitlerinin hesaplanması gibi pek çok alanda uygulamalara sahiptir (Öztekin, 2008) .

Elektrokimyasal teknikler iki ana grupta incelenmektedir: Statik ($i = 0$) ve Dinamik ($i \neq 0$) teknikler (Kissinger ve Heineman, 1996). Zamana karşı potansiyeli ölçen yöntem statik yöntemdir. Potansiyometride yapılan çalışmalarda yaygın olarak iyon seçici elektrotlar ve pH metreler kullanılmaktadır. Diğer bir yöntem olan dinamik yöntem ise çoğunlukla elektrokimyasal teknikleri içerir (Bard ve Faulkner, 2001). Elektrokimyasal teknikler için yapılan sınıflandırma şematik olarak Şekil 1.1.'de verilmiştir.

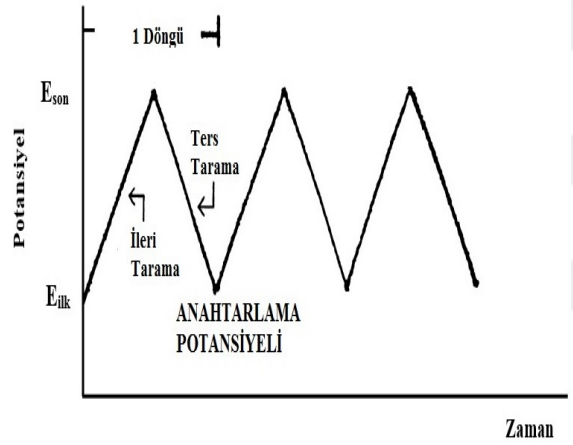


Şekil 1.1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Bilici, 2012)

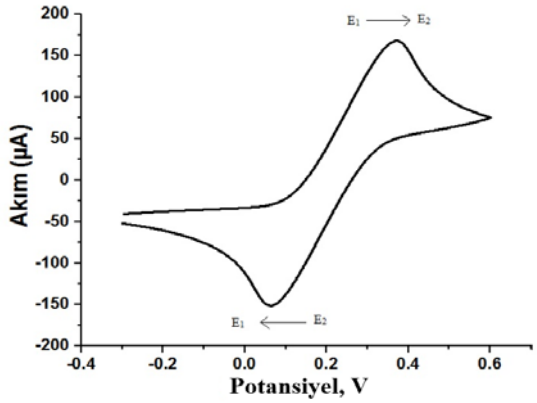
1.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, birçok alanda ve numunede yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerden biridir. Dönüşümlü voltametri tekniği kantitatif tayinlerde ve bir sistemin elektrokimyasal davranışlarını araştırmada daha çok tercih edilen bir yöntemdir. CV, hem elektrot yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonun kinetiğinin aydınlatılmasına yardımcı olurken hem de elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgiler almamızı sağlar (Settle, 1997). Bu teknikte çalışma elektroduna, Şekil 1.2'de de

gösterildiği gibi üçgen dalga biçiminde olan doğrusal potansiyelli bir tarama uygulanır (Kissinger ve Heineman, 1983). Şekil 1.2 tek bir potansiyel döngü sırasında geri dönüşümlü bir redoks çiftinin beklenen cevabını göstermektedir. Başlangıçta sadece okside olmuş E_1 formunun mevcut olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, ilk yarı döngüsü için negatif yönde bir potansiyel tarama seçilir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için E^o karakteristiğine yaklaştığında, en yüksek akıma ulaşılıncaya kadar katodik akım artmaktadır. İndirgeme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgeyi geçtikten sonra, potansiyel taramanın yönü tersine çevrilir. Tersine tarama sırasında, E_2 indirgenen molekülü (ileri yarı çevrimde üretilir ve yüzeye yakın birikir) E_1'e yükseltgenir ve anodik pik sonuçları elde edilir (Çekirdek, 2005).



Şekil 1.2. Potansiyel-Zaman sinyal uyarı dönşümlü voltametri deneyinde

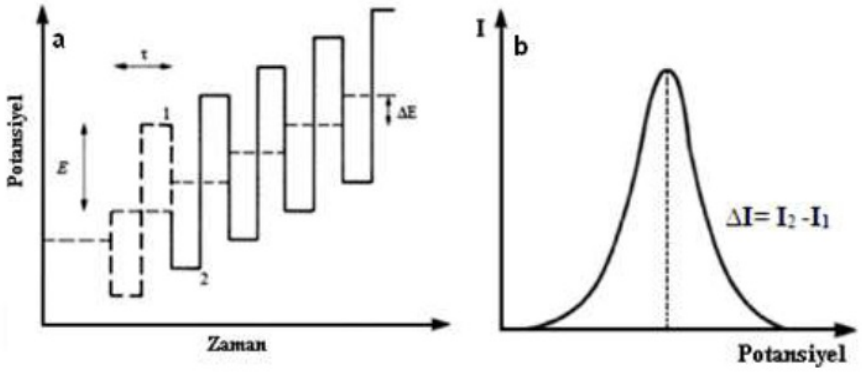


Şekil 1.3. Tipik bir dönüşümlü voltamogram (Tunç, 2017).

1.1.2. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Yüksek hassasiyet gösteren ve hızlı sonuç veren bir yöntem olan kare dalga voltametrisinde 10 ms'den daha kısa sürede voltamogramlar oluşur. Tekniğe adını veren kare dalgası şeklindeki basamaklı sinyalde her puls periyodu ve basamağın boyu (τ) eşittir. Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Şekil 1.3'te gösterildiği gibi ileri puls bir katodik akımı (i_1), geri puls da bir anodik akımı (i_2) oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı (ΔI) grafiğe geçirilir (Şekil 1.3.b). Bu fark derişimle orantılıdır; pik potansiyeli de voltametrik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir. Analizin kesinliğini artırmak için

birkaç voltametri tarama yapılarak ortalama alınabilir. Kare dalga voltametrisi tayin sınırı 10^{-8} M ile 10^{-7} M arasında belirlenmiştir.

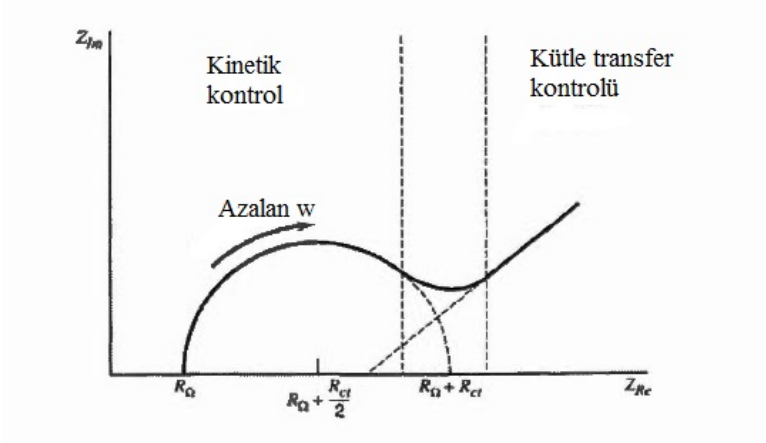


Şekil 1.3. Kare dalga voltametrisinde potansiyelin uygulanması (Aslıhan Avan ve ark., 2015)

1.1.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin prensibi, elektrokimyasal dengedeki bir sistem bilinen frekans ve genlikteki sinüzoid bir sinyale (akım veya potansiyel) maruz bırakıldığında, sistemin verdiği cevabın (sırasıyla potansiyel veya akım) gözlemlenmesidir. Sinyal genellikle düşük bir genliğe (~ 10 mV) sahiptir, bu da akım ve direncin doğrusal bir fonksiyonu olarak ortaya çıkar. Elde edilen Nyquist diyagramı genellikle sonuçların yorumlanmasında kullanılır (Saulnier 2018).

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi hem karakterizasyon çalışmalarında hem de farklı çalışmalarda bir analiz yöntemi olarak kullanılabilmektedir. Bu tekniğin, özellikle korozyon, biyosensörler, metal kaplama ve iletken polimer karakterizasyonu gibi alanlardaki kullanımı dikkat çekmektedir (Bard ve ark., 1980).



Şekil 1.4. Nyquist diagramı (Bard ve Faulkner, 2001).

1.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), topografya ve yüzeyin homojenliği hakkında bilgi veren bir tekniktir. Bu teknik, bir yüzeye yönelik bir elektron ışınının yayılması ve gelen ışın ile malzeme yüzeyi arasındaki etkileşimden kaynaklanan temel bir prensibe sahiptir. Satır satır yüzey ışınının taranması, istenen boyuta göre numunenin tam bir görüntüsünün oluşturulmasını sağlar (Puneet ve ark., 2013). Uygulanan akımın oluşturduğu elektrik alanı, daha önce üretilen elektronları, numunenin yüzeyinde elektronları birleştiren ve yoğunlaştıran manyetik lenslere doğru yönlendirir. Sistemin vakum altında olmasının iki nedeni vardır: Birincisi, elektron ışını ile atomlar veya mevcut parçacıklar arasında, sinyal yoğunluğunu azaltacak herhangi bir çarpışmanın önlenmesidir. İkinci ise, hava oksitleriyle temasta olan katodun bütünlüğünü korumaktır (Saulnier, 2018).



Şekil 1.5. Taramalı elektron mikroskobunun şeması (Bentz ve Stutzman, 1994)

1.2. Schiff Bazları

Schiff bazları, Hugo Schiff tarafından 1864 yılında keşfedilmiştir. Bir amin ve bir aldehitin reaksiyonuyla schiff bazı oluşmuştur. Bilim dünyasında farklı schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı metal kompleksleri çok fazladır (Cozzi, 2004). Bu bileşiklerin yapısı genellikle çift karbonlu azot bağlarına sahiptir ve azometin bileşikleri veya imin

bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Fonksiyonel bir grup olan karbon-azot çift bağı (C = N) azometin bileşiği olarak da adlandırılır. Schiff bazların aynı zamanda geniş bir yelpazede biyolojik aktiviteler sergiledikleri bilinmektedir (Gómez-Ruiz ve ark., 2009). Günümüzde platin bileşiklerinin ve salisilaldehit ile propan, bütan, pentan aminlerden türevleri schiff bazlarının Galyum komplekslerinin kanser kemoterapisinde kullanıldığı bilinmektedir. C = N grubunu içeren bileşikler aynı zamanda schiff bazlarında ve koordinasyon kimyasında kullanılmıştır (Schiff, 1869). Ligand olan bu tür bileşiklerin koordinasyon kimyasında ve ayrıca çeşitli alanlardaki uygulamalarda büyük öneme sahiptir (Vance ve ark., 1998). Schiff bazları genellikle endüstride, nanoteknoloji ve biyolojik sistemleri içeren alanlarda ve ilaç sanayide kullanılır (Shamspur ve ark., 2003; Balasubramanian ve ark., 2006; Naeimi ve Nazifi, 2013).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Amiri ve ark.'nın 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada sumatriptanın, kobalt metil-salofen kompleksi ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş pasta karbon elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal oksidasyonu, polarizasyon çalışmaları ve dönüşümlü voltametri kullanarak incelemişlerdir. İlacın bir elektron oksidasyon mekanizması içinde geri dönüşümsüz olarak oksitlenmiş olduğunu göstermişlerdir. Yükselen pH'sıyla, negatif pik potansiyeli olarak kaydedildiği tespit edilmiş, H^+'nın oksidasyonu işlemine katıldığı doğrulanmıştır. Elektrotun, diğer biyolojik indirgeyici bileşiklerin varlığında sumatriptanın belirlenmesi için çok etkili olduğu gösterilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotun, klinik ve farmasötik preparatlarda bu bileşiklerin varlığında sumatriptanın tespiti yapılmış, askorbik asit ve ürik asitin voltammetrik pikleri arasında çok iyi bir çözünürlük sergilediğini göstermişlerdir. Yapılan çalışmalardan çok duvarlı karbon nanotüp ve Shiff baz kompleksinin sumatriptanın elektrokatalitik oksidasyonu üzerinde sinerjik etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. 0,1 M asetat tampon çözeltisinde (pH 5,0) bu elektrot kullanılarak DPV ölçümlerinden sumatriptan için 1-1000 μM'lık bir lineer aralık ve 0,3 μM gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. Elektrot, sentetik serum ve ticari tabletlerde sumatriptan tayini için başarıyla uygulanmıştır (Amiri ve ark., 2011).

Kumar ve ark.'nın 2016 yılında yapmış oldukları **"**Nanomolar seviyesinde poli(krom schiff bazı kompleksi) modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde 4-aminofenol ve parasetamoulun aynı anda belirlemesi**"** başlıklı çalışmalarında, farmakolojik örneklerde bulunan parasetamol (PR) ve 4-aminofenol (4-AP)'ün aynı anda tayini için çok seçici ve duyarlı elektrokimyasal yöntem geliştirmişlerdir. Poli (krom Schiff baz kompleksi)ni camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak kaplamışlardır. Modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun (GCE), çıplak GCE'ye göre parasetamol ve 4-aminofenolün aynı anda belirlenmesine karşı daha iyi elektrokimyasal tepki gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, krom Schiff kompleksini modifiye etmişlerdir. Yarı tersinir bir işlem PR için ve tersinir bir işlem 4-AP için sergilemiştir. Bu GCE ile kıyaslandığında, yanıt veren modifiye edilmiş olan GCE yüzeyinde Cr (III) varlığını tespit etmişlerdir. Daha iyi cevabın alınabileceği sensör için optimum koşulları belirlemek amacıyla farklı pH ve tarama hızlarında çalışmışlardır. Ayrıca, elde edilen sensörün kinetik parametresini, her iki analit için ayrı ayrı hesaplamışlardır.

Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğini kullanarak, PR ve 4-AP arasındaki pik farkını 300 mV olarak bulmuşlardır ve her iki analitin elektrokimyasal tepkileri arasındaki lineer aralıkların düştüğünü tespit etmişlerdir. Gözlenebilme sınırını PR ve 4-AP için sırasıyla 6,8 nM ve 5,6 nM olarak belirlemişlerdir. Krom Schiff bazı kompleksi kullanılarak yapılan bu çalışmadaki teknik, elektropolimerizasyonda basit, hızlı, ve uygun maliyete dayanan bir yöntem olarak önerilmiş, aynı zamanda PR ve 4-AP'nin farmasötik numunelerde nanomolar seviyelerinde tespiti gerçekleştirilmiştir (Kumar ve ark., 2016).

Motaghedifard ve ark. 2014 yılında yapmış oldukları **"**Uranil katyonların elektrokimyasal impedimetrik duyarlılığı için altın elektrot yüzeyinde o-metoksifenil metil keton ve 2-aminotiyofenol arasında oluşturulan Schiff bazın kendiliğinden oluşan tek tabakası **"** başlıklı çalışmalarında, 2 – (((Z) -1 - (2-metoksifenil) etiliden) amino) -1-benzeniyol (MPEAB) Schiff bazını sentezlemişlerdir. Çıplak bir elektrot yüzeyinde (AuMPEAB SAM elektrodu) kendiliğinden oluşan tek tabaka ile Schiff bazının elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Ayrıca yüzey pKa'sını, absorbsiyon kinetiklerini, eşdeğer devre modelini ve kapasitansın belirlenmesini, elektrokimyasal EIS grafikleri, UO_2^{2+} konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak redoks probu reaksiyonunun yük transfer direncinde ciddi bir değişiklik göstermiştir. Bu davranış kalibrasiyon eğrisinden, UO_2^{2+}'nin çalışma aralığının 1,0 ila 40,6 nmol/L arasında ve gözlenebilme sınırının 0,21 nm/L doğrusal bir şeklinde olduğu gözlemlenmiştir (Motaghedifard ve ark., 2014).

Shabbir ve ark.'nın 2017 yılında yapmış oldukları **"**Ferrosen bazlı Schiff baz bakır (II) kompleksleri: Sentez, karakterizasyon, biyolojik ve elektrokimyasal analiz**"** başlıklı çalışmalarında, farklı üç Ferrosen bazlı maddeleri Schiff bazı bakır (II) kompleksleriyle hazırlamışlardır. Schiff bazı ve bakır (II) komplekslerini çeşitli spektroskopik, analitik ve elektroanalitik teknikler kullanılarak karakterize etmişlerdir. Schiff bazının (HL_2) tek kristal-X ışının kırınım analizinden, asimetrik ünitede aynı moleküler konformasyona sahip üç molekül ortaya çıkarmışlardır. Sentezlenen tüm bileşikler, anti-bakteriyel, sitotoksisite, antitümör, DPPH, DNA koruma ve DNA ilaç etkileşimi çalışmaları için değerlendirilmiştir. Bakır kompleksleri, test edilen tüm karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Tüm bileşikler tuzlu su karideslerinde sitotoksisite ve 2,50-69,61 mg/ml arasında değişen LC_{50} değerlerine sahip antitümör analizlerinde

önemli aktivite göstermiştir. Bakır komplekslerinin, LC_{50} değerlerinin düşük olduğu Schiff bazlarından daha aktif olduğu bulunmuştur. Voltametri ile yapılan DNA-ilaç etkileşimi çalışması, biyolojik çalışmalarda değerlendirilen antitümör davranışını tamamlayan bağlanma yapılarını ortaya çıkarır. Ayrıca, Schiff bazları, hidroksil serbest radikallerine karşı DNA koruma aktivitesi ile birlikte DPPH testinde belirgin antioksidan aktivite göstermiştir (Shabbir ve ark., 2017).

Ghobadi ve ark.'nın 2018 yılında yapmış oldukları **"**Bir Bazı di-Schiff m-fenilenediimin N,N-bis(naftaldehit 2-hidroksi1) ile CO_2'nin elektrokimyasal aktivasyonu**"** başlıklı çalışmalarında bir di-schiff m-fenilenediimin N,N-bis (naftaldehit 2-hidroksi1) bazının, elektrokimyasal davranışını NMPD'ı, destekleyici elektrolit olarak tetrabutilamonyum perklorat içeren asetronitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kontrollü potansiyel kulometri kullanılarak incelenmişlerdir. NMPD'nin elektrokimyasal davranışının incelenmesinde potansiyel tarama hızlarına ve seçilen elektrokimyasal yöntemin zaman penceresi gibi farklı parametrelerin etkisini incelenmişlerdir. Deneylerin sonuçlarına göre camsı karbon elektrot yüzeyindeki NMPD'nin elektrokimyasal indirgenmesi için EC_2CE mekanizması önerilmiştir. Ayrıca CO_2 azaltması için NMPD etkili bir elektrokatalizördür. Bu elektrokatalitik aktivite CO_2 indirgenme potansiyeli üzerindeki 700 mV'luk bir düşüş, NMPD'nin katodik akımında önemli bir artış ve ayrıca okzalik karakterizasyonu ile doğrulanmıştır (Ghobadi ve ark., 2018).

Keypour ve ark.'nın 2016 yılında yaptıkları **"**Yeni schiff bazı fonksiyonalize manyetik Fe_3O_4 monoparçacık çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camsı karbon elektrot üzerine sitalopramın elektrokimyasal incelemesi **"** başlıklı çalışmalarında, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) kimyasal olarak değiştirilmiş yeni bir camsı karbon elektrot ve çekirdek-kabuk yapılı Fe_3O_4 @ [(EtO) 3Si – L] hazırlamışlar ve eser miktarlarda sitalopramı (CT) hassas ve seçici elektrokimyasal tayini için kullanmışlardır. Yeni Schiff bazı fonksiyonelleştirilmiş manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların sulu çözeltilerde CT' nin tayini için potansiyometrik sensörün elektrokimyasal tepkilerinde etkili bir iyonofor olarak kullanarak hazırlamışlardır. Çalışma çözeltisi pH'ı ve tarama hızı gibi etkili parametrelerin modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışındaki etkilerini araştırmışlardır. Bu elektrokimyasal sensör, $3{,}00 \times 10^{-7}$ ila $1{,}00 \times 10^{-1}$ mol/L geniş lineer aralıklarda CT'ye yanıt vermiş ve 3–11 pH

aralığında 5,32 × 10^{-8} mol/L'de gözlenebilme sınırı elde etmişlerdir. Çok sayıda vitamin, karboksilik asit, iyon ve ilaç varlığında CT'nin elektrokimyasal duyarlılığının kararlı olmasını ve analizde doğruluk, kolay hazırlanabilme, tekrarlanabilirliğinin iyi olması ve uzun süreli kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir (Keypour ve ark., 2016).

Bharathi ve ark. 2018 yılında **"**N,N-bis(salisilaldimin)-benzen-1,2-diamin krom(III) schiff baz kompleksiyle modifiye edilen GCE ile parasetamolun voltametrik belirlenmesi**"** başlıklı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Parasetamol, (N-asetil-p-aminofenol, asetaminofen; PAR); baş ağrısı, sırt ağrısı, artrit ile ilişkili hafif-orta şiddette ağrıdan kurtulması, ameliyat sonrası ağrısı ve bakteriyel/viral kaynaklı ateşleri azaltmak için kullanılan bir analjezik ve antipiretik ilaçtır. Parasetamol yüksek dozda kullanıldığında ve alkol ya da diğer ilaçlarla birlikte kullanıldığında ciddi yan etkilere yol açabilir, bunlar; ciltte döküntü, karaciğer toksisitesi, böbrek hasarı, karaciğer yetmezliği, pankreasın nefrotoksisite iltihabı olabilir ve son olarak ölüme sebebiyet verebilir. Parasetamol hamilelik sırasında kullanıldığında çocuklarda astım görülme olasılığı daha fazladır. Bu nedenle, klinik tanı, gıda güvenliği ve parasetamol içeren ilaçların kalitesinin belirlenmesi amacıyla parasetamol için doğru bir miktar belirleme yöntemi geliştirmek zorunludur. Parasetamolün belirlenmesi için çeşitli analitik prosedürler vardır. Bunlar; titrimetri, florimetri, kolorimetri, spektrofotometri, kromatografi ile enzimatik ve elektrokatalitik yöntemlerdir. Elektrokimyasal yöntem, basit prosedürü, düşük maliyeti, hızlı tepkisi, yüksek seçiciliği ve daha iyi hassasiyeti nedeniyle parasetamolün belirlenmesinde en iyi yöntemlerden biridir. Yapılan çalışmada elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle GCE'nin modifikasyonu için krom(III) schiff bazı kompleksi kullanmışlardır. Yüzeyi modifiye etmişler ve GCE 0,4 V'ta anodik piki bir potansiyel sergileyen ve anodik akımı piki 15,2 µA olan PAR'nın belirlenmesi için kullanmışlardır. Çıplak GCE'nin, oksidasyon pik potansiyelini 0,5 V ve akım pikini 14,5 µA olarak belirlemişlerdir. Modifiye olan GCE PAR tayini için daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermişlerdir. Sonuçlardan krom(III) schiff bazı komplekslerinin parasetamolün tespit için daha iyi bir elektrokatalitik sensör olarak kullanılabileceği sonucuna varabilmişlerdir (Bharathi ve ark., 2018).

Kumar ve ark. 2018 yılında **"**N,N-bis(salisilaldimin)-benzen-1,2-diamin manganez (II) schiff bazı kompleksi ile modifiye edilen GCE ile 4-aminofenol'ün voltammetrik belirlenmesi**"** başlıklı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Nitrofenoller,

böcek ilacı, boya ve ilaç üretiminde yaygın olarak kullanılan çevresel kirleticilerdir. Nitrofenoller arasında özellikle paratiyon insektisidin toksik bir türevi olarak 4-nitrofenol'ü (4-NP), öncellikle tehlikeli atık ve toksik kirletici olarak kabul etmişlerdir. 4-NP yavaş fotosentetik reaksiyonlara, kanserojenliği ve diğer yan etkilere neden olan insan ve su yaşamına karşı ölümcül bir kirleticidir. Çevrenin korunması ve gıda güvenliği açısından sulu çözeltilerde 4-NP'nin belirlenmesi için etkili bir analitik yöntem geliştirmek çok daha önemlidir. Bugüne kadar spektrofotometre, floresans, HPLC, kapiler elektroforez ve elektrokimyasal yöntemler gibi 4-NP'nin belirlenmesi için çeşitli teknikler rapor edilmiştir. Bazı avantajlar nedeniyle elektrokimyasal yöntemler daha fazla dikkat çekmiştir. Mn(II) schiff bazı kompleksini elektrokimyasal olarak polimerize etmişler ve GCE'yi modifiye etmişlerdir. Polimanganez (II) schiff bazı kompleksini, GCE'nin yüzeyinde kaplamışlar ve 4-NP'nin belirlenmesinde kullanmışlardır. Modifiye edilen GCE'nin 0,44 V'ta anodik piki gösterdiğini ve anodik pik akımının 14,06 µA olduğunu belirlemişlerdir. Çıplak GCE'nin oksidasyon pikinin 0,40 V ve pik akımının ise 3,98 µA olduğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmalardan; gerçek numunelerde 4-NP tayini için Mn(II) schiff bazı kompleksi ile modifiye edilen GCE'nin elektrokatalitik sensör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır (Kumar ve ark., 2018).

Prasad ve ark. 2018 yılında **"**Vanadyum (III) schiff baz kompleksiyle modifiye edilen GCE ile vitamin-B6' nın belirlenmesi**"** başlıklı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. B6 vitamini (piridoksin) hem zihinsel hem de fiziksel sağlık süreçleri için önemli bir vitamindir. B6 vitamini (V-B6) kırmızı kan hücrelerinin oluşumu için çok önemlidir. Sağlığın korunmasında ve insan vücudunda çok çeşitli fonksiyonları vardır. Triptofan amino asidinin niasin vitamin dönüşümü V-B6'ya ihtiyaç duyar. V-B6 sinir ve bağışıklık sistemi fonksiyonları için önemli bir vitamindir. V-B6 insan vücudunun daha iyi sağlık durumu için gerekli bir vitamindir. V-B6'nin eksikliği demir eksikliği anemisine benzer anemiye neden olabilir. Bu sağlık faktörleri nedeniyle V-B6'nin analizi için basit, seçici ve hassas bir yöntem geliştirmek gerekir. Akış HPLC, elektroforez, spektrofotometrik yöntemi, florimetrik yöntemi ve elektrokatalitik duyarlı gibi V-B6'nın belirlenmesi için mevcut birkaç analitik yöntemler vardır. Elektrokatalitik yöntemin doğruluk, daha hızlı tepki, basit prosedür ve uygun maliyetli olma gibi avantajları vardır. Böylece V-B6'nin belirlenmesi için elektrokatalitik duyarlılık seçilmiştir. Yapılan çalışmada modifiye edilmiş GCE kullanılarak V-B6'nın

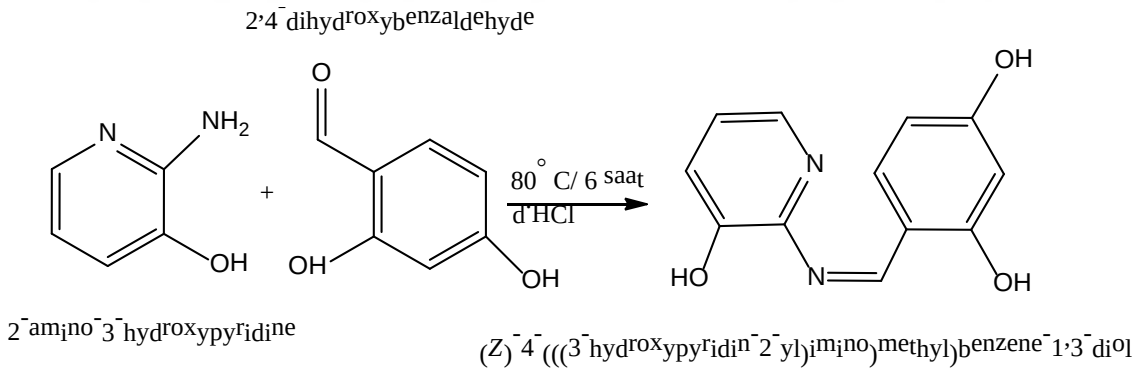
belirlenmesi için voltametrik yöntemi kullanmışlardır. GCE aktif yüzeyi modifikasyonu için vanadyum(III) schiff bazı kompleksi kullanmışlardır. Vanadyum biyolojik ve kimyasal olarak çeşitli kararlı oksidasyon durumları +3,+4,+5 nedeniyle büyük ilgi göstermiştir. Farklı oksidasyon durumları nedeniyle vanadyum komplekslerinin iyi elektrokimyasal redoks davranış gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Polimer vanadyum kompleksini GCE yüzeyinde kaplamışlardır. Modifiye edilen GC elektrodunun 1,212 V'ta oksidasyon piki ve 9,21 µA'da anodik pik akımı gösterdiğini, çıplak GC elektrodun ise 1,236 V'ta anodik piki ve 8,49 µA'da pik akımı gösterdiğini belirlemişlerdir. Vanadyum schiff bazı kompleksi ile modifiye edilen GCE'nin, B6 vitamini tayini için daha elektrokatalitik duyarlılığa sahip olduğu sonucunu rapor etmişlerdir (Prasad ve ark., 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1,3-diol sentezi

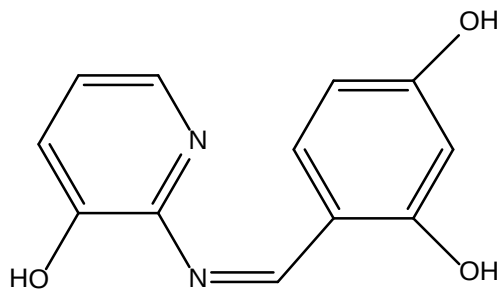
Bu çalışmada, yeni sentezlenmiş olan (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1,3-diol (Z-HPİMB) kompleks maddesinin elektrokimyasal davranışları CV tekniği ile incelenmiştir. Maddenin sentezi, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet Nuri KURŞUNLU ve çalışma ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Maddelere ait sentez bilgileri aşağıda verilmiştir.

Geri soğutucu takılmış 250 mL'lik bir balona, 5 g (1,0 mmol) 2-amino-3-hidroksipiridinin etanolik bir çözeltisi ve 2,4-dihidroksibenzaldehitin etanolik çözeltisi (5,54 g, 1 mmol) konulmuş, üzerine 3-4 damla HCl ilave edilmiştir. Sonra şiddetli şekilde çalkalanmıştır. Karışım 6 saat boyunca 80 ºC'de ısıltılmıştır. Daha sonra bu sıcak çözelti buz banyosunda bekletilmiştir. Elde edilen sarı renkli kristaller süzülüp, sıcak suyla yıkanmış ve iki kez damıtılmış etanol içinde yeniden kristallendirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1,3-diol sentezine ait reaksiyon

Tablo 1.2. Çalışmada kullanılan (Z)-4-(((3-hidroskipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1, 3-diole ait bilgiler

Yapı Formülü	**Adı:** (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1, 3-diol **Kısa gösterimi:** Z-HPİMB **Molekül Formülü:** $C_{12}H_{10}N_2O_3$ **Molekül Kütlesi:** 230,07 g/mol **Faz/Renk:** Katı/ Siyah **Çözücü:** Sıcak Metanol
	

3.2. Sentezlenen Maddenin Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak incelenecek olan Z-HPİMB kompleks maddesinin 1 mM stok çözeltileri hem susuz ortamda hem de sulu ortamda hazırlanmıştır. Sulu ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak farklı pH'larda (3,0; 4,7; 6,02; 7,02 ve 8,0) fosfat tampon çözeltisi (PBS) kullanılmıştır. Bu tampon çözeltiler:

- pH 3,0 için H_3PO_4/ $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$
- pH 4,7 için HAc/ $NaAc \cdot 3H_2O$
- pH 6,02 için $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$/ Na_2HPO_4
- pH 7,02 için $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$/ Na_2HPO_4
- pH 8,0 için $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$/ Na_2HPO_4 olacak şekilde hazırlanmıştır.

Susuz ortamda 0,1 M TBATFB içeren ACN çözeltisi destek elektrolit olarak tercih edilmiştir.

Modifikasyon deneylerinde kullanılan Z-HPİMB çözeltisi, Z-HPİMB'den 0,0575 g tartılarak, 50 mL'lik bir balon jojeye konulup, 2,0 mL sıcak metanol ile karıştırıldıktan sonra 1,0 mM ve pH=3,0 olan fosfat tampon çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır.

3.3. Diğer Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde: Sodyum hidroksit (Merck, pure), ferrosen (Aldrich, % 98,0) borik asit (Merck, KGaA Germany), metanol (Merck, KGaA

Germany), potasyum klorür (Merck, KGaA Germany), potasyum ferrisiyanür (Merck, KGaA Germany), potasyum ferrosiyanür (Merck, KGaA Germany), sodyum hidrojen fosfat susuz (Na_2HPO_4) (Avantor performance Materials Poland.S.A), sodyum hidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$) (VWR international Prolabo Belguim), sodyum asetat trihidrat ($C_2H_3NaO_2.3H_2O$) (Prolabo, Belguim), Acetronitril (Gradient grade for liquid chromatography, isolab/ Germany), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) (Aldrich,% 99) maddeleri kullanılmıştır.

3.4. Çözücü ve Destek Elektrolit Seçimi

Çalışmalar sonucunda susuz ortamda CV tekniği kullanılarak alınan voltamogramlarda istenilen pik akımı gözlenmemesi üzerine sulu ortamda yapılan çalışmalarla devam edilmiştir. Bunun için pH =3,0 olan fosfat tamponu kullanılmıştır.

Tüm elektrokimyasal reaksiyonlar, genellikle hareketli ve akım akışını destekleyebilen çözünmüş iyonlar içeren bir çözücü (genellikle destekleyici elektrolit veya elektrolit olarak adlandırılır) içinde meydana gelir (Lund ve Baizer, 1991; Kissinger ve Heineman, 1996).

3.5. Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu

GC elektrot yüzey modifikasyonu 100 mV/s tarama hızında, 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, hazırlanan Z-HPİMB'nin çözeltisi içerisinde CV tekniğiyle 20 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir. Au elektrot ise 0,0/+1,5 V çalışma aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 50 döngü kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiştir. HCF(III) ve Ferrosen redoks probları varlığında CV tekniği kullanılarak elde edilen modifiye yüzeylerin testleri yapılmıştır.

3.6. Cihaz ve Malzemeler

Tüm elektrokimyasal deneylerde Gamry Reference 600 potantiyostat /galvanostat / ZRA cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.2).

CV ve EIS metodları Echem Analyst, Gamry Framework, PHE 200 ve EIS 300 yazılımları eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda üçlü elektrotlu BAS (Bioanalytical System) C3 hücre sistemi kullanılmıştır.



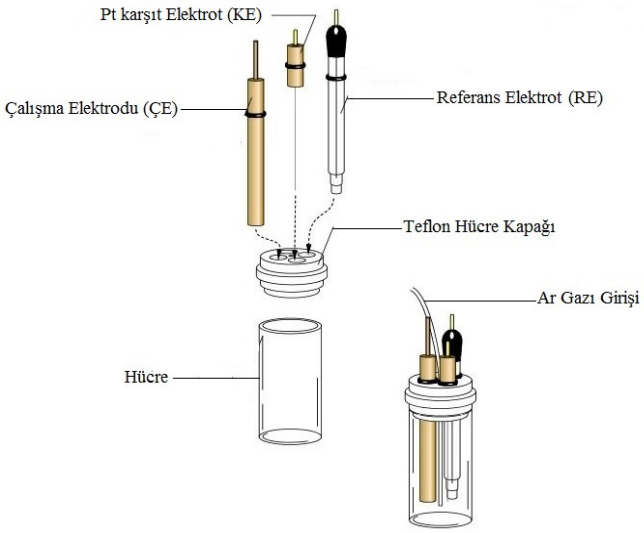
Şekil 3.2. Biyoanalitik sistem C3 hücre; Gamry Referans 600 galvanostat/potantiyostat / ZRA

Tartım işlemlerinde AND GR markalı Analitik terazi kullanılmıştır.

BANDELİN SONOREX marka sonikatör GC ve Au elektrotların yüzeylerinin temizlenmesi ve maddelerin çözünmesi için kullanılmıştır.

JENWAY 3010 model pH metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Kalibrasyon işlemleri 25º C'de pH'sı 4,01; 7,01 ve 10,01 Hanna instruments marka olan standart tampon çözeltileriyle yapılmıştır.

Çözeltileri hazırlarken karıştırma amacıyla iKA RCT classic marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Üç elektrotlu sistemi

Şekil 3.3'deki düzenek, elektrokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan üç elektrotlu sisteme aittir. Bu sistemde çözelti içeren bir hücre içerisine daldırılmış

referans elektrot (susuz ortamda Ag/Ag^{+} 10,0 mM $AgNO_3$; ve sulu ortamda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$); çalışma elektrodu (GC elektrot veya Au elektrot) ve karşıt elektrot (Pt tel) bulunmaktadır. Çözeltilerden inert bir gaz geçirilerek ortamda oluşacak oksijen uzaklaştırılmıştır.

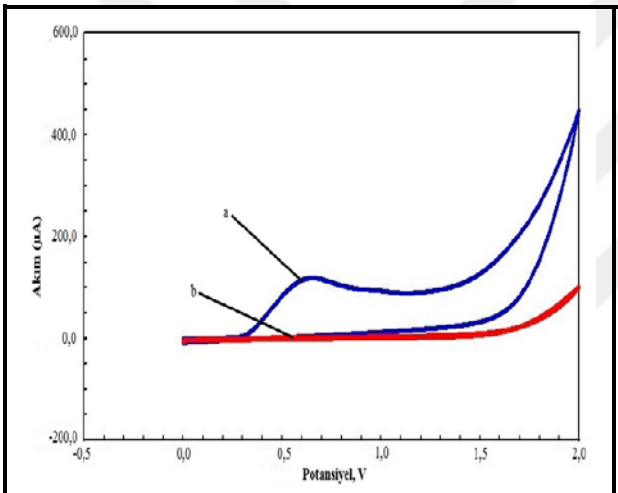
3.7. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi

Öncellikle çalışma elektrotlarının temiz hale getirilmesi doğru ve güvenilir bir elektrokimyasal modifikasyon için büyük önem arz etmektedir. Buehler zımpara kağıdı üzerine farklı süspansiyon halinde hazırlanmış alümina koyularak saat yönü ve saat yönünün tersi yönde dairesel hareketler yapılarak elektrotların temizliği gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalar yapıldıktan sonra önce saf suda sonra asetronitril içerisinde 3 dakika sonike edilmiştir. Parlatılmış ve temizlenmiş olan elektrotlar yapılacak olan deneyler için hazır hale getirilmiştir.

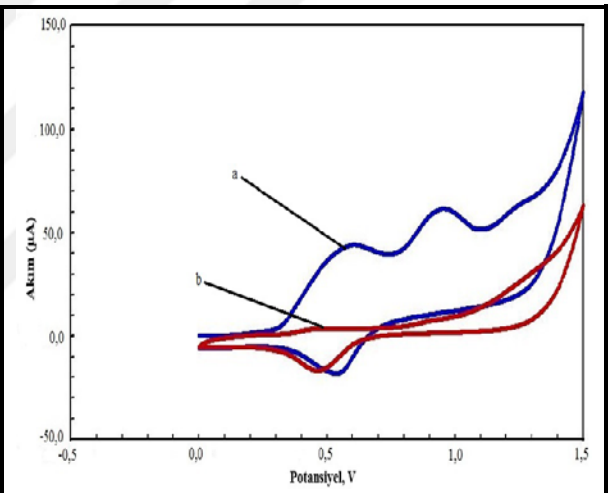
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. GC ve Au Elektrotların CV Tekniği ile Elektrokimyasal Modifikasyonu

Bu çalışmada, GC ve Au elektrot yüzeylerine Z-HPİMB maddesinin farklı tarama aralıklarında elektrokimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar altında çözücü olarak pH= 3,0 olan fosfat tamponu kullanılmıştır. GC elektrot yüzeyi 0,0/+2,0 V aralığında, Au elektrot yüzeyi ise 0,0/+1,5 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü GC elektrot ve 50 döngü Au elektrot için CV tekniğiyle modifikasyon yapılmıştır. Bu şartlar altında elde edilmiş olan modifiye GC ve Au yüzeyleri bu basamaktan sonra Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.1. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, GC elektrot yüzeyinde, 0,0/2,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngülü Z-HPİMB'nin modifikasyon voltamogramı ((a) 1. dongü ve (b) 20. döngü).



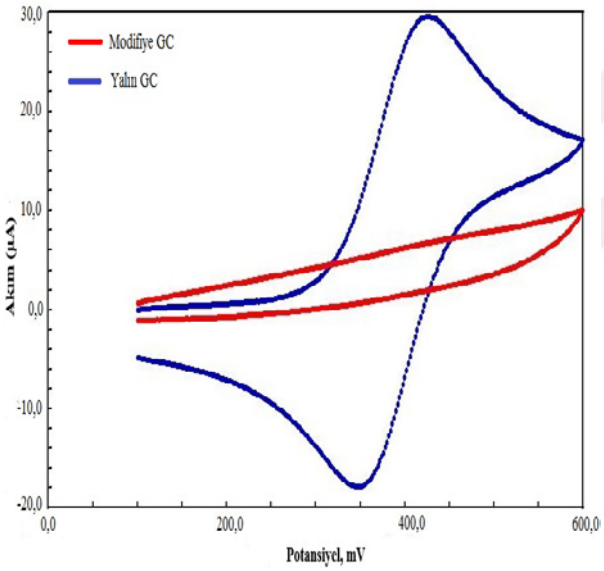
Şekil 4.2. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Au elektrot yüzeyinde, 0,0/1,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 50 döngülü Z-HPİMB'nin modifikasyon voltamogramı ((a) 1. dongü ve (b) 50. döngü).

Görüldüğü gibi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de iki farklı elektrot yüzeyinde Z-HPİMB maddesinin modifikasyon voltamogramları elde edilmiştir. Şekil 4.1.'de GC elektrot yüzeyinde ilk döngüde akım 120,0 µA iken, 20. döngüde akımın 5,45 µA olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.2.'de Au elektrot yüzeyinde ise birinci döngüde 62,15 µA olan akımın daha sonra 50. döngüde 8,88 µA olduğu belirlenmiştir. Bu pik akımlarındaki düşüşün nedeni GC ve Au elektrot yüzeylerinde Z-HPİMB maddesinin adsorbe edilmiş olmasıdır. Ayrıca modifiye edilmiş yüzeylerin elektron transferine izin vermediğini göstermiştir.

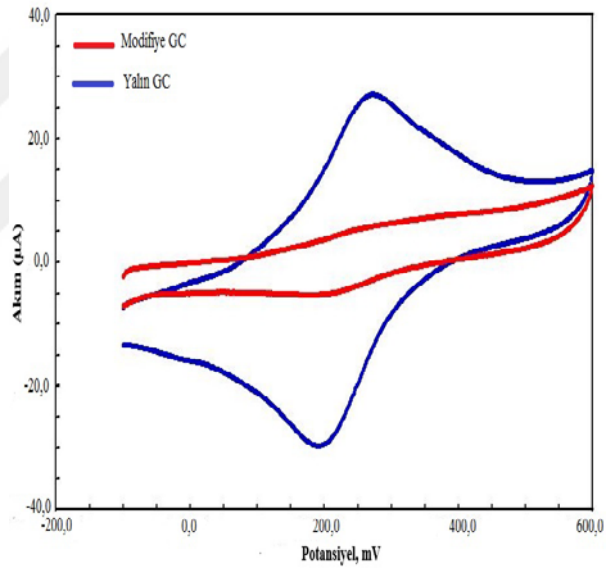
4.2. Yalın GC, Yalın Au, Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au Yüzeylerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

4.2.1. Z-HPİMB-GC elektrot yüzeyinin yalın GC elektrot yüzeyiyle karşılaştırılması

Optimum şartlarda modifiye edilen GC elektrot yüzeyi, 1,0 mM Ferrosen çözeltisi, 1,0 mM HCF(III) çözeltisi gibi çeşitli redoks problar varlığında CV tekniğiyle elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve elde edilen voltamogramlardan elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.).



Şekil 4.3. Yalın GC ve fosfat tamponu ortamında Z-HPİMB ile modifiye edilmiş GC yüzeyinin ferrosen voltamogramı.

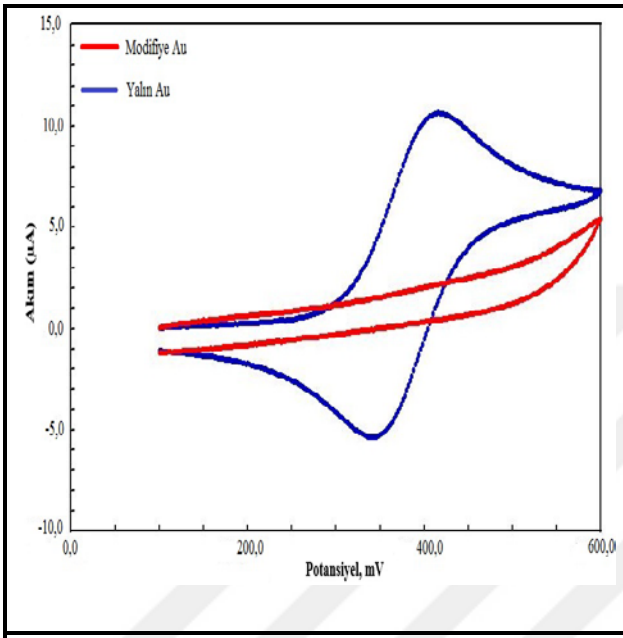


Şekil 4.4. Yalın GC ve fosfat tamponu ortamında Z-HPİMB ile modifiye edilmiş GC yüzeyinin HCF(III) voltamogramı.

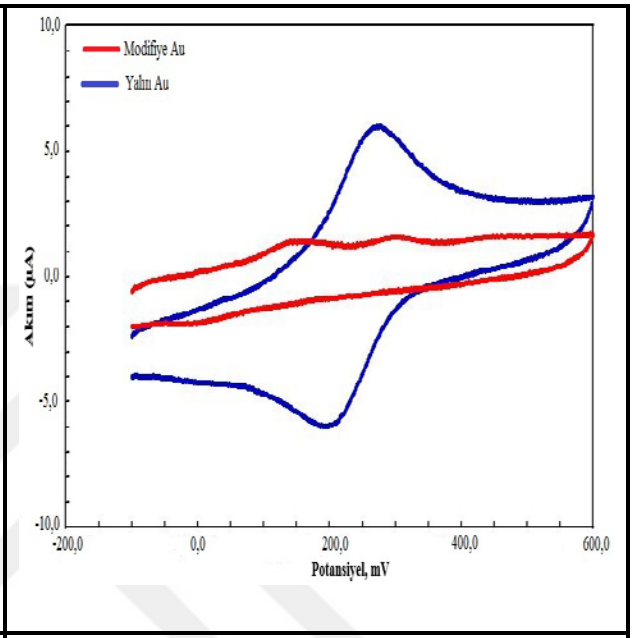
Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi, yalın GC elektrot yüzeyi Ferrosen ve HCF(III) çözeltilerinde elektron geçişine izin verirken, Z-HPİMB maddesiyle modifiye edilmiş olan GC elektrot yüzeyi elektron transferine izin vermemiştir. Bundan dolayı yüzeyin modifiye olduğu söylenebilir.

4.2.2. Z-HPİMB-Au elektrot yüzeyinin yalın Au elektrot yüzeyi ile karşılaştırılması

Optimum şartlarda modifiye edilen Au elektrot yüzeyi, 1,0 mM Ferrosen çözeltisi, 1,0 mM HCF(III) çözeltisi gibi çeşitli redoks problar varlığında CV tekniğiyle elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve elde edilen voltamogramlardan elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.).



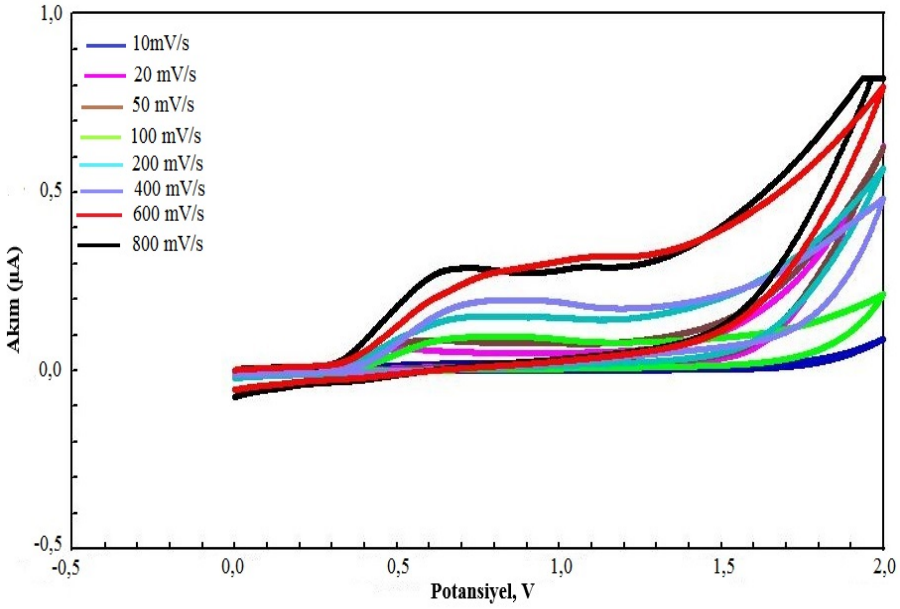
Şekil 4.5. Yalın Au ve fosfat tamponu ortamında Z-HPİMB ile modifiye edilmiş Au yüzeyinin ferrosen voltamogramı.



Şekil 4.6. Yalın Au ve fosfat tamponu ortamında Z-HPİMB ile modifiye edilmiş Au yüzeyinin HCF(III) voltamogramı.

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6. görüldüğü gibi, yalın Au elektrot yüzeyi Ferrosen ve HCF(III) çözeltilerinde elektron geçişine izin verirken, Z-HPİMB maddesiyle modifiye edilmiş olan Au elektrot yüzeyi elektron transferine izin vermemiştir. Bundan dolayı yüzeyin modifiye olduğu söylenebilir.

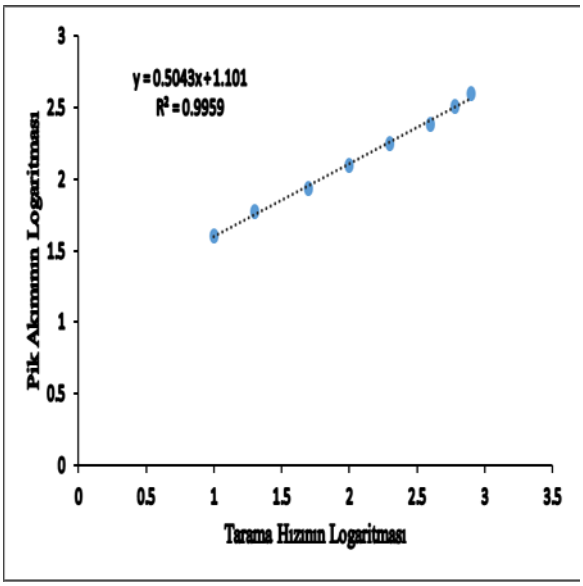
Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonların tersinirlik veya tersinmezlik durumlarını belirleyebilmek için, $5{,}0x10^{-3}$ M derişimde Z-HPİMB çözeltisi hazırlanmış, farklı tarama hızlarında ve 0,0/+2,0 V (GC elektrot için), 0,0/+1,5 V (Au elektrot için) potansiyel aralıklarında voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlardan, pik yükseklikleri kaydedilmiş ve grafiğe geçirilmiştir. Bu voltamogramların karşılaştırmaları ve Şekil 4.7. ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.



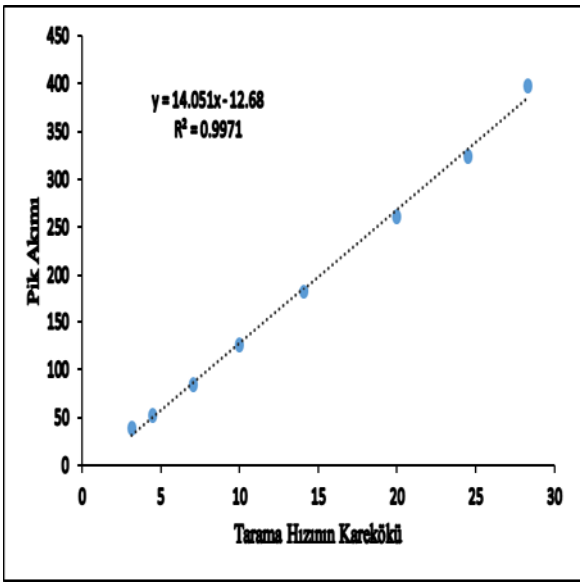
Şekil 4.7. Çeşitli tarama hızlarında, 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Z-HPİMB ile modifiye edilmiş GC yüzeyine ait modifikasyon voltamogramlarının ilk döngüleri.

Tarama Hızı(mV/s)	Pik Yüksekliği
10	19,74
20	61,68
50	80,3
100	92,06
200	150
400	197
600	229
800	288

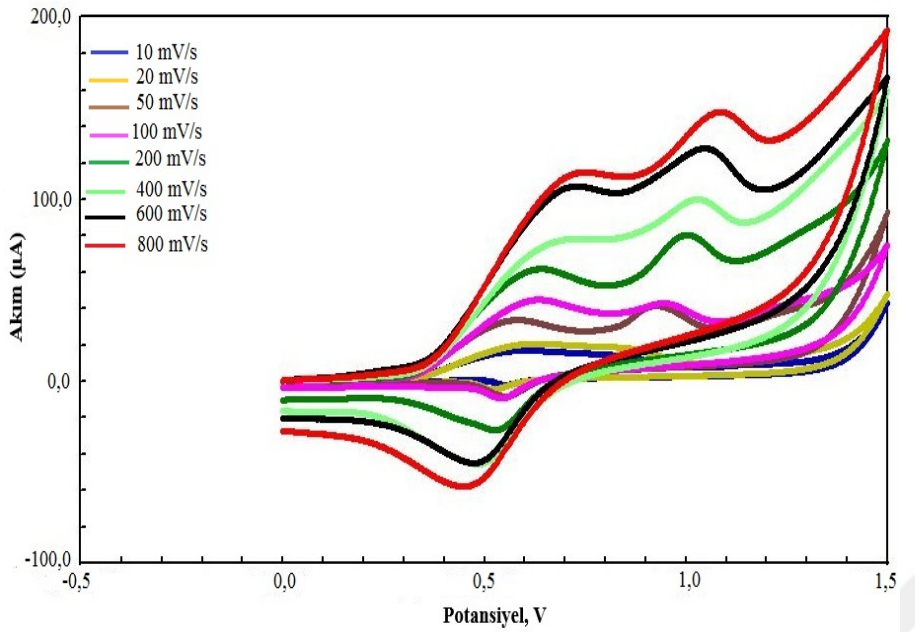
Tablo 1.3. Tarama hızlarına bağlı olarak pik akımı yükseklikleri



Şekil 4.8. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-GC yüzeyinde, tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği



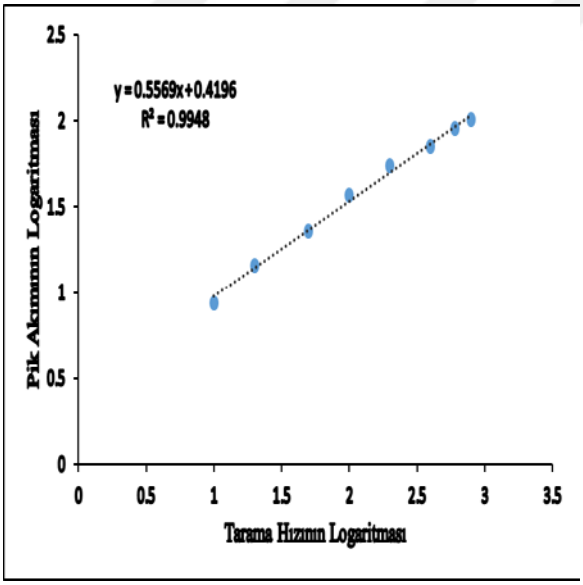
Şekil 4.9. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-GC yüzeyinde pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği



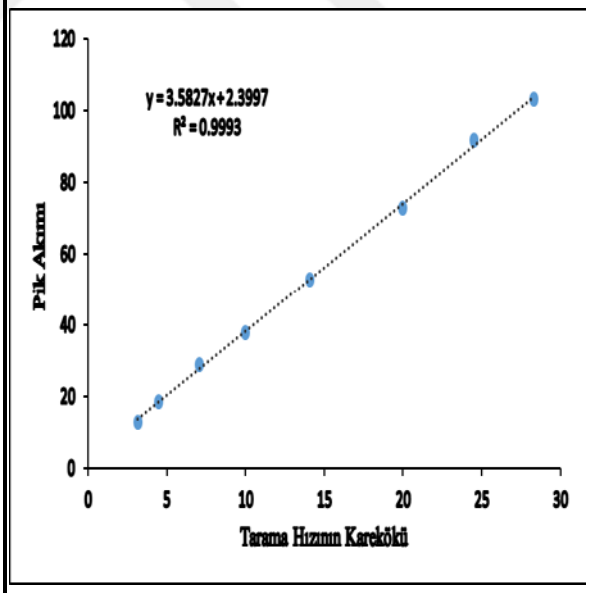
Şekil 4.10. Çeşitli tarama hızlarında, 0,0/+1,5V potansiyel aralığında, pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında, Z-HPİMB ile modifiye edilmiş Au yüzeyine ait modifikasyon voltamogramlarının ilk döngüleri.

Tarama Hızı(mV/s)	Pik Yüksekliği
10	16,82
20	20,75
50	34,11
100	45
200	62,15
400	78,50
600	107
800	115

Tablo 1.4. Tarama hızlarına bağlı olarak pik akımı yükseklikleri



Şekil 4.11. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-Au yüzeyinde tarama hızının logaritmasına karşılık, Pik akımının logaritması grafiği



Şekil 4.12. Tersinirlik çalışmasında, Z-HPİMB-Au yüzeyinde pik akımına karşılık, tarama hızının karekökü grafiği

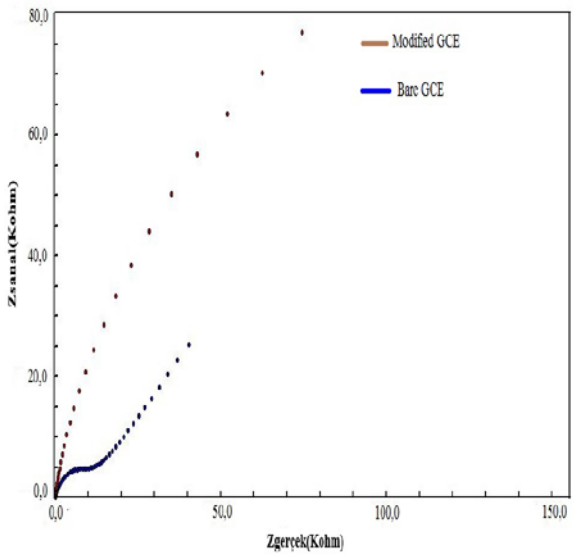
Modifiye GC ve Au elektrot yüzeylerindeki tersinirlik çalışmalarında şekil 4.9. ve şekil 4.12.'de görülen R^2 değerlerinin 1'e yakın olması, modifikasyon

reaksiyonlarının tersinir olduğunu göstermiştir. Şekil 4.8. ve şekil 4.11.'de görülen eğimlerin 0.5'e yakın olması, modifikasyon reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

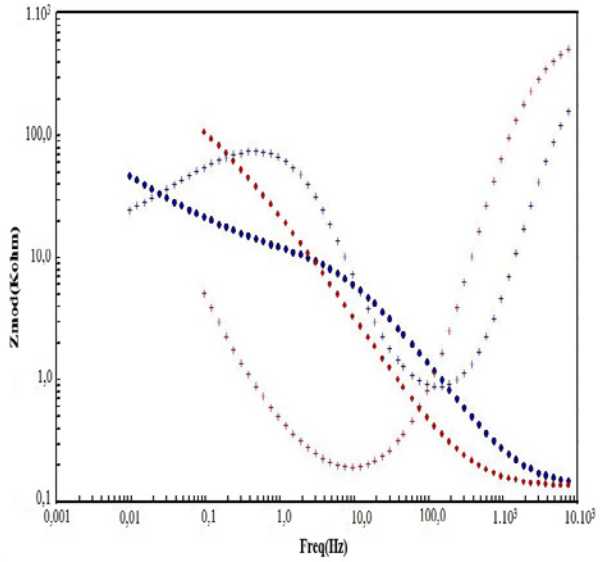
4.3. Yalın Au, Yalın GC, Z-HPİMB-Au ve Z-HPİMB-GC Elektrot Yüzeylerinin Spektroskopik Analizleri

4.3.1. Z-HPİMB-GC elektrot yüzeyinin EIS ile karakterizasyonu

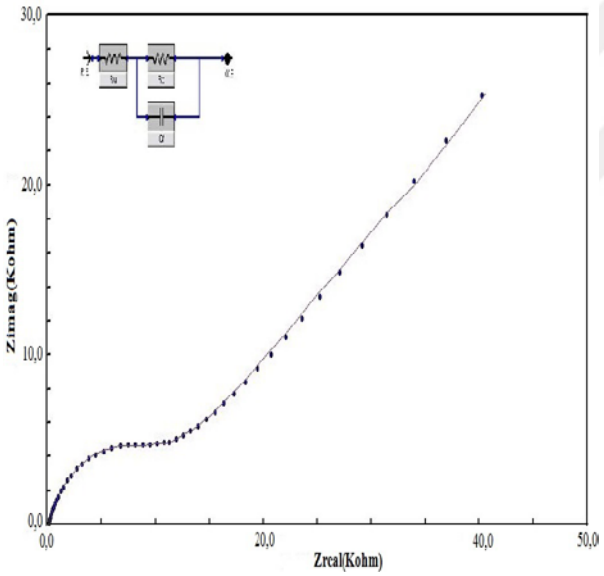
EİS analizlerinde kullanmak üzere $Fe(CN)_6^{3-}$/ $Fe(CN)_6^{4-}$ maddelerinin çözeltisi 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Z-HPİMB-GC ve yalın GC elektrot yüzeyleri EIS tekniği uygulanarak karşılaştırılmış olup elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



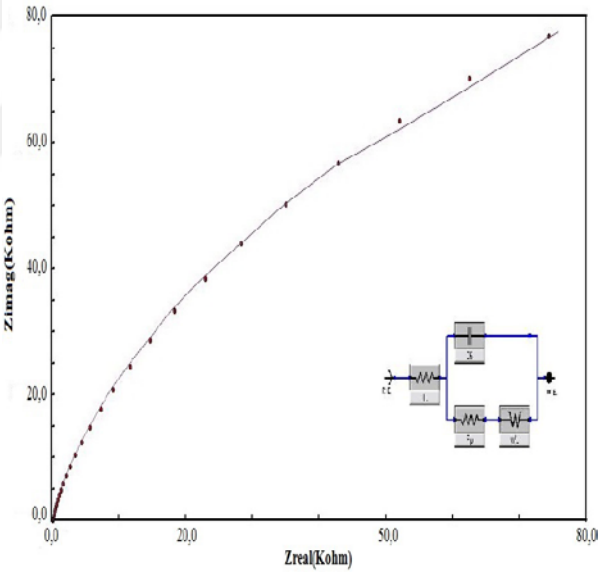
Şekil 4.13. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında modifiye edilen GC elektrot (Z-HPİMB-GC) ve yalın GC elektrolara ait Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.14. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında elde edilen Z-HPİMB-GC elektroda ait Bode grafiği



Şekil 4.15. Yalın GC elekrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4.16. Z-HPİMB-GC elekrodun Nyquist eğrisinin simülasyonu

0,1 M KCl'de çözeltisi içeriside 1,0 mM Fe^{2+}/Fe^{3+} çözeltisi hazırlanmıştır ve 7500-0,01 Hz frekans aralığında impedans ölçümleri alınmıştır. Yalın GC ve modifiye edilmiş GC yüzeylerinden EİS tekniğiyle elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinin simülasyonu yapılmış ve yukarıdaki şekillerde verilmiştir.

Z-HPİMB-GC ve Yalın GC elektrot yüzeylerine ait kaydedilen Rp değerleri kullanılarak yüzeye Z-HPİMB'nin bağlanma durumu Tablo 1.5.'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.5. Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri

Simülasyon verileri	Yalın GC	Z-HPİMB/GC
Ru (ohms)	405,1	878,2
Y0 (S*s^a)	$8{,}856 \times 10^{-6}$	$2{,}158 \times 10^{-6}$
Alpha (m)	$589{,}3 \times 10^{-3}$	$993{,}5 \times 10^{-3}$
Wd (S*s^(1/2))	$80{,}12 \times 10^{-6}$	$5{,}867 \times 10^{-6}$
Rp (ohms)	$11{,}18 \times 10^{3}$	$250{,}341 \times 10^{3}$

Eşitlik 4. 1 kullanılarak Q değeri hesaplanmış ve yüzeye Z-HPİMB'nin ne kadar bağlandığı tespit edilmiştir.

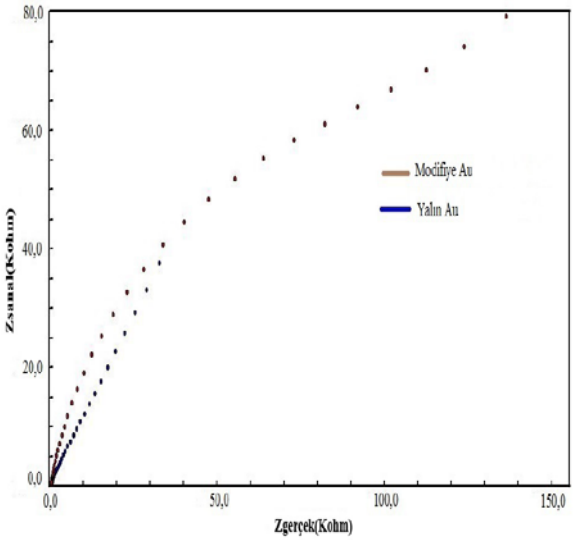
$$Q = [1- (GC\ R_p / Modifiye\ GC\ R_p)] \times 100 \quad \textbf{(4.1)}$$

Hesaplamalara göre Q = %95,5 olarak bulunmuştur. Bu da gösteriyor ki; elektrot yüzeyi %95,5 oranında madde ile kaplanmıştır.

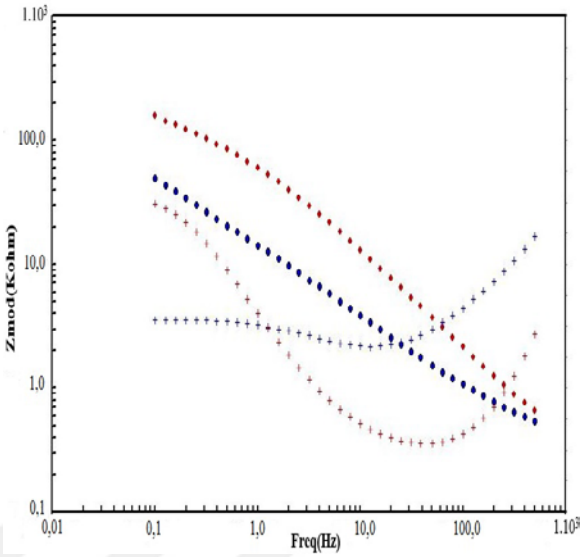
EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonrası elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalın GC elektrot yüzeyi $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin elektron transferine karşı herhangi bir direnç göstermezken Z-HPİMB ile kaplanan GC elektrot yüzeyinin elektron transferine karşı bir direnç gösterdiği tespit edilmiştir. CV tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında elde edilen bilgiler, EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile desteklenmiştir. Böylece GC elektrot yüzeyinde modifikasyon sonrası bir filmin oluştuğu bir kez daha ispatlanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumlar uyum içerisindedir.

4.3.2. Z-HPİMB-Au elektrot yüzeyinin EIS ile karakterizasyonu

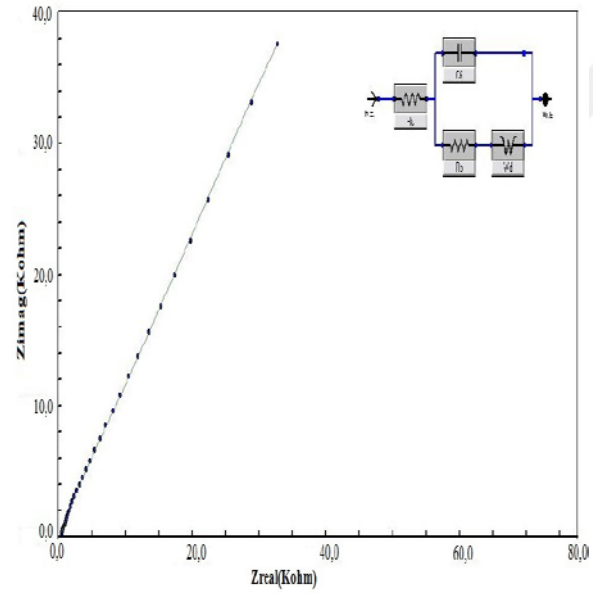
EİS analizlerinde kullanmak üzere $Fe(CN)_6^{3-}$/ $Fe(CN)_6^{4-}$ maddelerinin çözeltisi 1,0 mM olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Z-HPİMB-Au ve yalın Au elektrot yüzeyleri EİS tekniği uygulanarak karşılaştırılmış olup elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



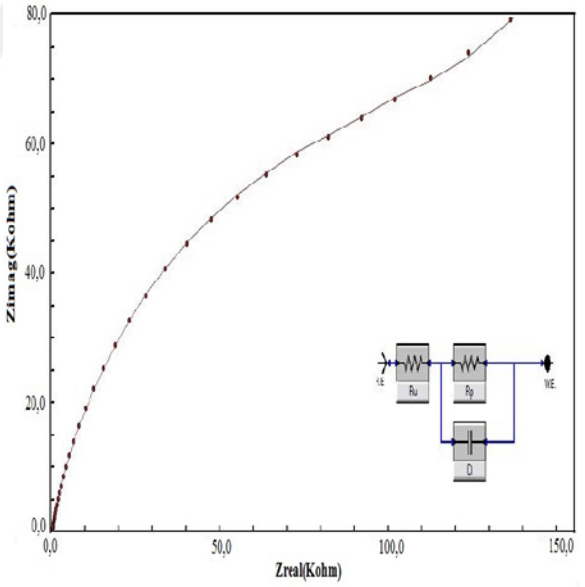
Şekil 4.17. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında modifiye edilen Au elektrot (Z-HPİMB-Au) ve yalın Au elektrolara ait Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.18. pH=3,0 olan fosfat tamponu ortamında elde edilen Z-HPİMB-Au elektroda ait Bode grafiği



Şekil 4.19. Yalın Au'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu



Şekil 4.20. Z-HPİMB-Au'nin Nyquist eğrisinin simülasyonu

0,1 M KCl'de çözeltisi içeriside 1,0 mM Fe^{2+}/Fe^{3+} çözeltisi hazırlanmıştır ve 500-0,1 Hz frekans aralığında impedans ölçümleri alınmıştır. Yalın Au ve modifiye edilmiş Au yüzeylerinden EİS tekniğiyle elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinin simülasyonu yapılmış ve yukarıdaki şekiller verilmiştir.

Z-HPİMB-Au ve Yalın Au elektrot yüzeylerine ait kaydedilen Rp değerleri kullanılarak yüzeye Z-HPİMB'nin bağlanma durumu Tablo 1.6.'da verilmiştir.

Tablo 1.6. Nyquist eğrilerinin simülasyon değerleri

Simülasyon verileri	Yalın Au	Z-HPİMB/Au
Ru (ohms)	305,1	678,2
Y0 (S*s^a)	$7,846x10^{-6}$	$1,958\ x10^{-6}$
Alpha (m)	$389,3x10^{-3}$	$793,5x10^{-3}$
Wd (S*s^(1/2))	$60,12x10^{-6}$	$4,593x10^{-6}$
Rp (ohms)	$15,02x10^{3}$	$102,258x10^{3}$

Eşitlik 4. 2 kullanılarak Q değeri hesaplanmış ve yüzeye Z-HPİMB'nin ne kadar bağlandığı tespit edilmiştir.

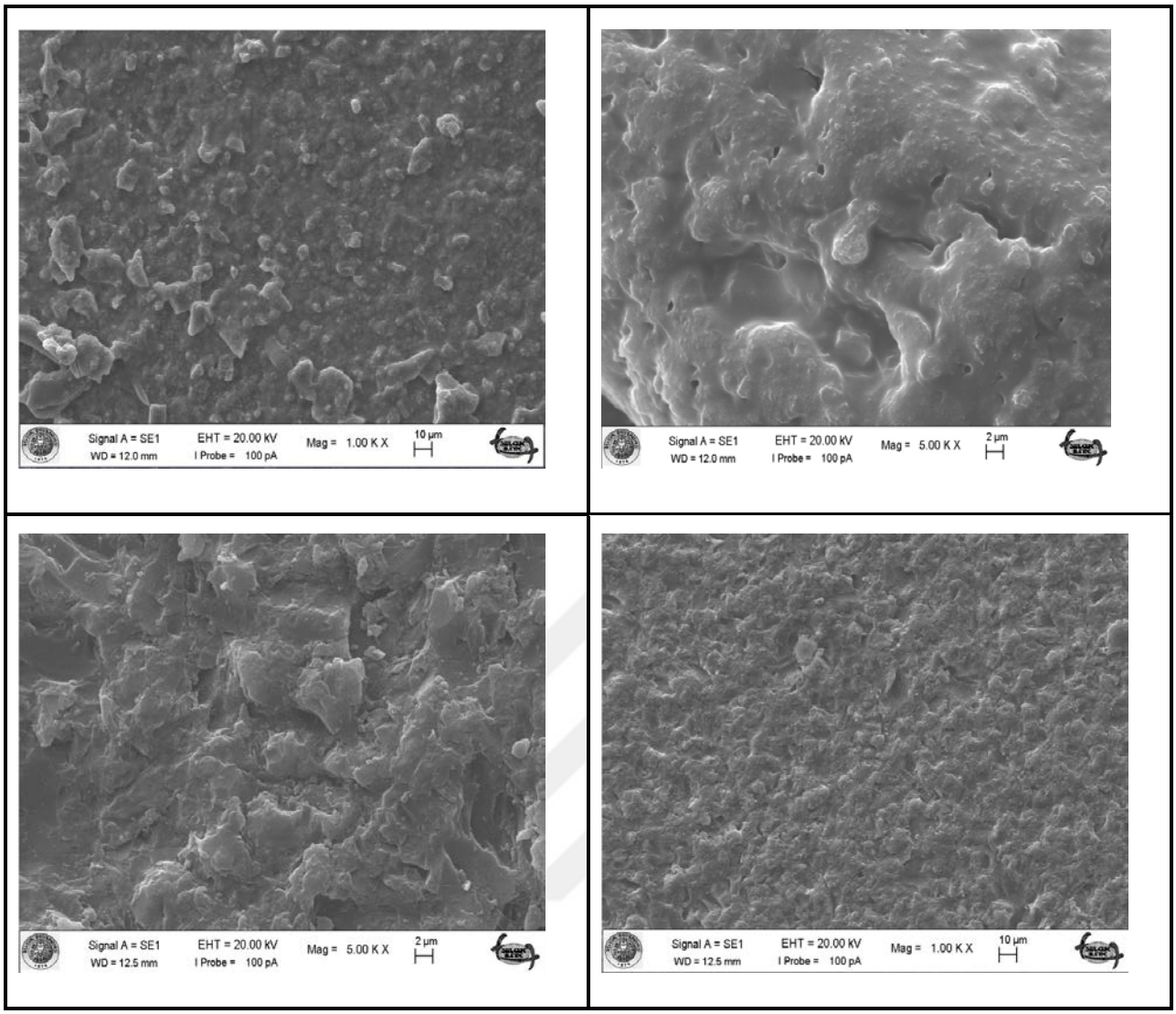
$$Q = [1- (Au\ R_p / Modifiye\ Au\ R_p)] \times 100 \quad \textbf{(4.2)}$$

Hesaplamalara göre Q = %85,13 olarak bulunmuştur. Bu da gösteriyor ki; elektrot yüzeyi %85,13 oranında madde ile kaplanmıştır.

EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonrası elde edilen veriler değerlendirildiğinde yalın Au elektrot yüzeyi $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin elektron transferine karşı herhangi bir direnç göstermezken Z-HPİMB ile kaplanan Au elektrot yüzeyinin elektron transferine karşı bir direnç gösterdiği tespit edilmiştir. CV tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçlarında elde edilen bilgiler, EIS tekniği ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile desteklenmiştir. Böylece Au elektrot yüzeyinde modifikasyon sonrası bir filmin oluştuğu bir kez daha ispatlanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ve sonuçlara dair yapılan yorumlar uyum içerisindedir.

4.3.3. Z-HPİMB-GC yüzeyinin SEM ile karakterizasyonu

Farklı açılardan yapılan SEM analizlerinde elde edilen görüntüler aşağıda şekil 4.21'de verilmiştir. Bu görüntüler GC elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu göstermektedir.

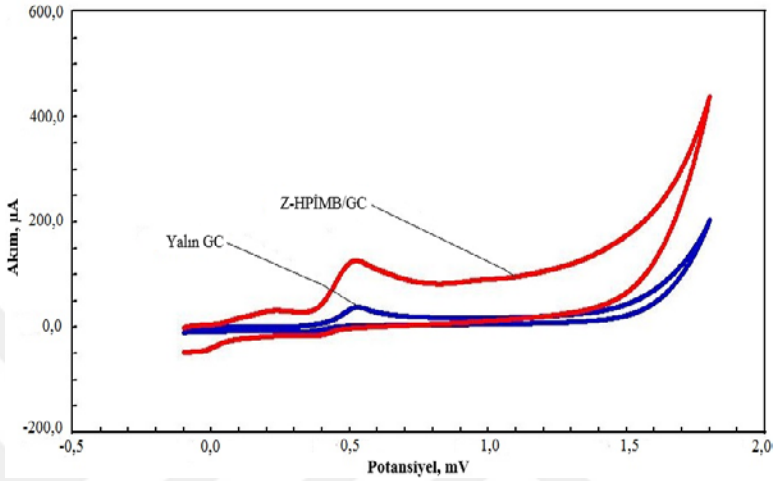


Şekil 4.21. GC elektrot yüzeyine ait farklı açılardan SEM analiz görüntüleri

4.4. Z-HPİMB-GC Elektrot Yüzeyinde Parasetamol'ün Elektrokatalitik Algılanmasının Araştırılması

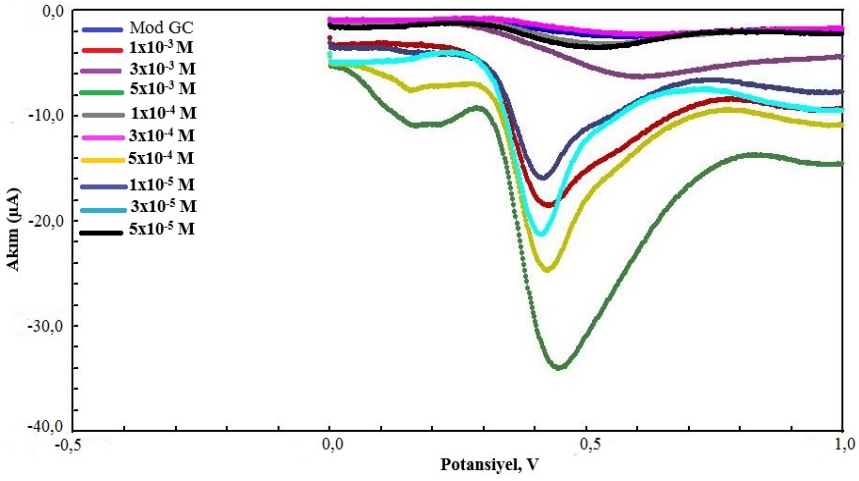
Z-HPİMB-GC elektrodun, pH= 3,0 olan fosfat tampon ortamında hazırlanmış olan 1,0 mM parasetamol çözeltisi içerisinde, -0,1/+1,8 V potansiyel aralığında, CV tekniğiyle elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Elde edilen voltamogramlar, aynı şartlarda hazırlanmış olan 1,0 mM parasetamol çözeltisindeki yalın GC elektrot yüzeyinden elde edilen voltamogramlar ile karşılaştırılmıştır. Parasetamol uygulamalarından elde edilen voltamogramlar şekil 4.22'de verilmiştir. Yalın GC elektrodun parasetamol çözeltisi içerisinde CV tekniğiyle elde edilen voltamogramlarından, pik akımının 41,90 µA ve yükseltgenme potansiyelinin 524,6 mV

olduğu görülmektedir. Z-HPİMB-GC yüzeyinde parasetamol çözeltisi içerisinde elde edilen voltamogramlarda ise pik akımının 129,5 µA ve yükseltgenme potansiyelinin 524,6 mV olduğu görülmektedir. Bu da Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş olan GC elektrot yüzeyinin, parasetamol tayininde başarıyla kullanalabileceğini göstermektedir.



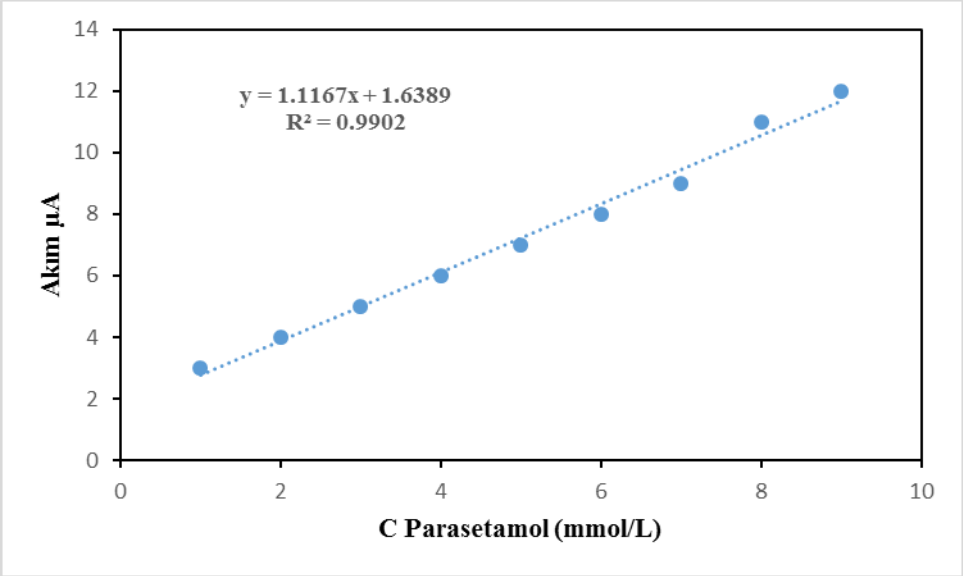
Şekil 4.22. 1,0 mM parasetamol'de Yalın GC elektrot ve Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş olan GC elektrodun CV voltamogramları.

Z-HPİMB-GC yüzeyinin, parasetamole karşı olan seçiciliğini tayin edebilmek için farklı derişimlerdeki parasetamol çözeltisi içerisinde modifiye elektrot yüzeyinin SWV tekniği ile voltamogramları da alınmıştır. Elde edilen SWV voltamogramları şekil 4.23.'de verilmiştir. Ayrıca parasetamol derişimine karşı akımdaki değişim grafiği aşağıda şekil 4.24.'de görülmektedir.



Şekil 4.23. Z-HPİMB-GC elektrot yüzeyinin farklı derişimlerdeki

parasetamol çözeltisi içerisindeki SWV voltamogramları



Şekil 4.24. Parasetamol derişimine karşı akımdaki değişim grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yalın Au ve GC elektrot yüzeylerinin farklı potansiyel aralıklarında Z-HPİMB schiff bazı kompleksiyle modifiye olduğu görülmüştür. Yalın GC elektrot yüzeyinin, 100 mV/s tarama hızında, 20 döngü ile 0,0/+2,0 V potansiyel aralığında, pH= 3,0 olan fosfat tamponu ortamında CV tekniği kullanılarak Z-HPİMB schiff bazı kompleksiyle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1.). Yalın Au elektrot yüzeyinin ise; 100 mV/s tarama hızında, 50 döngü ile 0,0/+1,5 V potansiyel aralığında, pH= 3,0 olan fosfat tamponu ortamında Z-HPİMB schiff bazı kompleksiyle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2.). Elde edilen CV voltamogramları, yalın GC ve yalın Au elektrot yüzeylerinden elde edilen voltamogramlar ile karşılaştırılmış ve Z-HPİMB-GC ve Z-HPİMB-Au yüzeylerinin, yalın GC ve yalın Au elektrot yüzeylerinden farklı voltamogramlar verdiği gözlemlenmiştir. Modifiye Au ve GC elektrot yüzeylerinde yapılmış olan elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler ile ve ayrıca modifiye GC yüzeyde SEM görüntüleme tekniği ile yüzeyin modifiye olduğu ispatlanmıştır (Şekil 4.13.; Şekil 4.17.; Şekil 4.21.). Modifikasyon işlemlerinden elde edilen CV voltamogramlarında ilk döngülerde görülen pik akımlarının, sonraki döngülerde gözlenmediği belirlenmiş. Ayrıca redoks probları yardımıyla yüzey testleri de yapılmış ve elde edilen sonuçlar yalın Au ve GC elektrot yüzeylerinin Z-HPİMB schiff bazı kompleksiyle modifiye olduğunu desteklemiştir ve elde edlen sonuçlardan modifiye elektrot yüzeylerinin elektron transferine artık izin vermediği düşünülmüştür. (Şekil 4.3.; Şekil 4.4.; Şekil 4.5.; Şekil 4.6.). Çeşitli tarama hızlarında da modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiş (Tablo 1.3.; Tablo 1.4.), elde edilen voltamogramlardan pik yükseklikleri ile tarama hızları grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.7.; Şekil 4.10.). Bu grafiklerden yüzeylerdeki reaksiyonların difüzyon kontrollü ve tersinir oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.8.; Şekil 4.9.; Şekil 4.11.; Şekil 4.12.). GC elektrot ve Au elektrot yüzeylerinin modifikasyon oranlarının Q değerleri hesaplanarak karşılaştırılmış ve GC elektrot yüzeyinin modifiksyon oranının, Au elektrot yüzeyi modifikasyon oranından daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur (Eşitlik 4.1.; Eşitlik 4.2.). Bu nedenle GC elektrot yüzeyi Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edildikten sonra elde edilen Z-HPİMB-GC yüzeyi kullanılarak, parasetamol tayini için CV ve SWV teknikleri uygulanmış ve Z-HPİMB schiff bazı kompleksi ile modifiye edilmiş olan GC

elektrot yüzeyinin, parasetamol tayininde başarıyla kullanalabileceği görülmüştür (Şekil 4.22.; Şekil 4.23.; Şekil 4.24.). Parasetamol tayininde modifiye elektrot yüzeyinin yalın GC elektrot yüzeyinden daha seçici olduğu tespit edilmiş ve bu sonuç literatürle uyumlu (Bharathi ve ark., 2018) bulunmuştur.

Tüm bu veriler ışığında, Z-HPİMB schiff bazı kompleksinin Au ve GC elektrot yüzeylerine başarıyla modifiye edildiği ve Z-HPİMB-GC yüzeyinin parasetamol tayini için elektrokatalitik sensör olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar yeni sentezlenmiş bir anorganik madde olan (Z)-4-(((3-hidroksipiridin-2-yl) imino) metil) benzen-1, 3-diol schiff baz kompleksinin elektrokimyasal davranışlarını incelenmek için yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların araştırılmasında çok önemlidir. Z-HPİMB schiff bazı kompleksinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve parasetamol tayininde kullanılabilmesi bakımından yeni uygulama alanları bulacağı ve yeni çalışmalara ışık tutacağı ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

Amiri, M., Pakdel, Z., Bezaatpour, A. ve Shahrokhian, S. J. B., 2011, Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube, 81 (2), 81-85.

Aslıhan Avan, A., Aydar, S. ve Filik, H. J. C. A. C., 2015, Voltammetric sensing of bilirubin based on Nafion/electrochemically reduced graphene oxide composite modified glassy carbon electrode, 11 (2), 96-103.

Balasubramanian, K., Parameswari, K., Chinnusamy, V., Prabhakaran, R., Natarajan, K. J. S. A. P. A. M. ve Spectroscopy, B., 2006, Synthesis, characterization, electro chemistry, catalytic and biological activities of ruthenium (III) complexes with bidentate N, O/S donor ligands, 65 (3-4), 678-683.

Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. ve Zoski, C. G., 1980, Electrochemical methods: fundamentals and applications, wiley New York, p.

Bard, A. J. ve Faulkner, L. R. J. E. M., 2001, Fundamentals and applications, 2, 482.

Bentz, D. P. ve Stutzman, P. E., 1994, SEM analysis and computer modelling of hydration of Portland cement particles, In: Petrography of cementitious materials, Eds: ASTM International, p.

Bharathi, K., Kumar, S. P., Prasad, P. S. ve Narayanan, V. J. M. T. P., 2018, Voltammertic determination of paracetamol by N, N'-bis (salicylaldimine)-benzene-1, 2-diamine chromium (III) Schiff base complex modified GCE, 5 (2), 8961-8967.

Bilici, E., 2012, 1-Aminoindanın camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesiyle bir yeni elektrodun hazırlanması, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Büyükçelebi, T., 2009, Bazı porfirin türevlerin elektrokimyasal davranışları ve yüzey absorbsiyonlarının incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Çekirdek, P. J. A. Ü. F. B. E., Ankara, 2005, Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi.

Cozzi, P. G. J. C. S. R., 2004, Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, 33 (7), 410-421.

Duran, T., 2009, 2-aminopridin'in camsı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Fifield, F. W., 2000, Principles and practice of analytical chemistry, Blackwell science ltd, p.

Ghobadi, K., Zare, H. R., Gorji, A. ve Benvidi, A. J. P., 2018, Electrochemical activation of CO2 by a di-Schiff base of N, N′-bis (2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-m-phenylenediimine, 155, 13-19.

Gómez-Ruiz, S., Gallego, B., Kaluđerović, M. R., Kommera, H., Hey-Hawkins, E., Paschke, R. ve Kaluđerović, G. N. J. J. o. O. C., 2009, Novel gallium (III) complexes containing phthaloyl derivatives of neutral aminoacids with apoptotic activity in cancer cells, 694 (14), 2191-2197.

Harvey, D., 2000, Modern analytical chemistry, Boston: McGraw-Hill Companies, Inc., p.

Keypour, H., Saremi, S. G., Veisi, H. ve Noroozi, M. J. J. o. E. C., 2016, Electrochemical determination of citalopram on new Schiff base functionalized magnetic Fe3O4 nanoparticle/MWCNTs modified glassy carbon electrode, 780, 160-168.

Kissinger, P. ve Heineman, W. R., 1996, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded, CRC press, p.

Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R. J. J. o. C. E., 1983, Cyclic voltammetry, 60 (9), 702.

Kumar, S. P., Giribabu, K., Manigandan, R., Munusamy, S., Muthamizh, S., Padmanaban, A., Dhanasekaran, T., Suresh, R. ve Narayanan, V. J. E. A., 2016, Simultaneous determination of paracetamol and 4-aminophenol based on poly (chromium Schiff base complex) modified electrode at nanomolar levels, 194, 116-126.

Kumar, S. P., Munusamy, S., Muthamizh, S., Padmanaban, A., Dhanasekaran, T., Gnanamoorthy, G. ve Narayanan, V. J. M. T. P., 2018, Voltammertic determination of 4-nitrophenol by N, N'-bis (salicylaldimine)-benzene-1, 2-diamine manganese (II) Schiff base complex modified GCE, 5 (2), 8973-8980.

Lund, H. ve Baizer, M. M., 1991, Organic electrochemistry: an introduction and a guide, Dekker New York, p.

Miller, J. ve Miller, J. J. P. P. H., New York, London, 1993, Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Harwood Series, 119-121.

Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P. ve Méallet-Renault, R., 2005, Electrochimie…, Dunod Paris, p.

Motaghedifard, M., Behpour, M., Ghoreishi, S. M. J. S. ve Chemical, A. B., 2014, Self-assembling monolayer of Schiff's base formed between o-methoxyphenyl methyl ketone and 2-aminothiophenol at the surface of gold electrode for electrochemical impedimetric sensing of uranyl cations, 203, 802-811.

Naeimi, H. ve Nazifi, Z. S. J. B. o. t. C. S. o. E., 2013, Convenient and mild synthesis and characterisation of some new Schiff bases, 27 (1), 143-149.

Oztekin, Y. ve Yazicigil, Z. J. D., 2006, Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition, 190 (1-3), 79-88.

Öztekin, Y., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Prasad, P. S., Kumar, S. P., Bharathi, K. ve Narayanan, V. J. M. T. P., 2018, Determination of Vitamin-B6 by Vanadium (III) Schiff base complex modified GCE, 5 (2), 9026-9032.

Prichard, E., Crosby, N. T. ve Prichard, F. E., 1995, Quality in the analytical chemistry laboratory, John Wiley & Sons, p.

Puneet, P., Podila, R., Karakaya, M., Zhu, S., He, J., Tritt, T. M., Dresselhaus, M. S. ve Rao, A. M. J. S. r., 2013, Preferential scattering by interfacial charged defects for enhanced thermoelectric performance in few-layered n-type Bi 2 Te 3, 3, 3212.

Saulnier, M., 2018, Conception et caractérisation de nouveaux matériaux nanostructurés pour le développement de piles au lithium, *Université du Québec à Montréal*.

Schenk, G. H., Hahn, R. B. ve Hartkopf, A. V., 1981, Solutions Manual to Accompany Introduction to Analytical Chemistry, Allyn and Bacon, p.

Schiff, H. J. L. A., 1869, Untersuchungen über Salicinderivate. I. Amide des Salicylaldehyds, 150, 194.

Settle, F. J. C. I.-.-.-. 1997, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, 1/e, National Science Foundation, Arlington, Virginia Published June, 1997 by Prentice Hall PTR (ECS Professional).

Shabbir, M., Akhter, Z., Ahmad, I., Ahmed, S., McKee, V., Ismail, H. ve Mirza, B. J. P., 2017, Copper (II) complexes bearing ether based ON donor bidentate Schiff bases: Synthesis, characterization, biological and electrochemical investigations, 124, 117-124.

Shamspur, T., Mashhadizadeh, M. H. ve Sheikhshoaie, I. J. J. o. A. A. S., 2003, Flame atomic absorption spectrometric determination of silver ion after preconcentration on octadecyl silica membrane disk modified with bis [5-((4-nitrophenyl) azosalicylaldehyde)] as a new Schiff base ligand, 18 (11), 1407-1410.

Tunç, S., 2017, Dna Hasarı Tayini İçin Grafene Dayalı Elektrokimyasal Biyosensörlerin Hazırlanması, *Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Vance, A. L., Alcock, N. W., Heppert, J. A. ve Busch, D. H. J. I. c., 1998, An octahedral template based on a new molecular turn: synthesis and structure of a model complex and a reactive, diphenolic ligand and its metal complexes, 37 (26), 6912-6920.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İssa MALAM MAHAMADOU
Uyruğu : Nijer
Doğum Yeri ve Tarihi : Niamey. 01/11/1988
Telefon : 05078080734
Faks :
e-mail : issamalam88@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**		**Bitirme Yılı**
Lise	:	CSP Massani lisesi, Maradi,		2009
Üniversite	:	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	Samsun	2017
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	Konya	Devam
Doktora	:			

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER Fransızca ve İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Elife Özen., Issa **MALAM MAHAMADOU**., Yazicigil, Z., Göver, T., NAP-2018 **"**The Electrochemical Investigation Behaviour of Malachite Green using CeO_2 Nanoparticles and Nafion Modified Glassy Carbon Electrodes **".**

Issa **MALAM MAHAMADOU**., Tuğçe Göver., Ersin Guler., Ahmet Nuri Kurşunlu., Yazicigil, Z., 1st ICABC-2019 "İnvestigation of Electrochemical Behaviours of Some Schiff Base on The Surface of Solid Contact Electrode Using Voltammetry".

Issa **MALAM MAHAMADOU**., Tuğçe Göver., Ersin Guler., Ahmet Nuri Kurşunlu., Yazicigil, Z., NAP-2019 **"**Investigation of Some Schiff Bases on Gold Electrode by Electrochemical Methods"**.**