



T.C.

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
POLİ (o-ANİSİDİN-KO-o-AMİNOBENZİL ALKOL) FİMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra SEYMEN

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2017**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
POLİ (o-ANİSİDİN-KO-o-AMİNOBENZİL ALKOL) FİMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra SEYMEN

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2017**

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ POLİ (o -
ANİSİDİN-KO-o-AMİNOBENZİL ALKOL) FİLMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kübra SEYMEN
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA danışmanlığında hazırlanan bu tez
15/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Başkan

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
Üye

Prof. Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ
Üye

Kod No:

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: TÜBİTAK-114Z691

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

ÖZET

SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ İMMOBİLİZE EDİLMİŞ POLİ(O-ANİSİDİN-KO-o-AMİNOBENZİL ALKOL) FİMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) kopolimer filmleri o-amino benzil alkol ve o-anisidin monomerlerinin farklı mol oranlarındaki çözeltilerinde (o-amino benzil alkol/o-anisidin; 10/0, 8/2, 5/5, 2/8, 0/10) elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile platin elektrot yüzeyinde sentezlendiler. Bu kopolimer filmler FT-IR, dönüşümlü voltametri, SEM, SEM/EDAX, TG/DTA teknikleri ve dijital fotoğraf görüntüleri ile karakterize edildi. SEM görüntüleri, o-amino benzil alkol oranı arttıkça kopolimer filmlerin parçacık boyutlarının küçüldüğünü ve giderek düz bir yapı haline geldiğini göstermiştir. TGA sonuçları o-anisidinin kopolimer filmin termal kararlılığını artırdığını, o-amino benzil alkole göre daha yüksek bozunma sıcaklığı ve daha düşük kütle kaybı oranına sahip olduğunu göstermiştir. 5/5 oranındaki kopolimer filmin diğer oranlardaki kopolimer filmlere göre daha iyi termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Bunun yanında elektrokimyasal çalışmalar 5/5 monomer oranında hazırlanan kopolimer filmlerin daha iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin'in Cu, Ni, Co and Fe komplekslerinin kopolimer filmlerinin yüzeyine immobilizasyon işlemi 0,15 M asetonitril-LiClO₄ çözeltisinde -0,2-2,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin immobilizasyonunun gerçekleştiği UV-Vis spektrumları, ICP-MS sonuçları ve SEM/SEM-EDAX görüntüleri ile belirlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin kopolimer filmlerin yüzeyine tutunduğu SEM fotoğraflarından açık bir şekilde görülmüştür. Bunun yanında elektrokimyasal kararlılıkla ilgili yapılan çalışmalar kopolimer filmlerinin immobilizasyon işleminden sonra herhangi bir bozunmaya uğramadığını göstermiştir. Metal kompleksleri immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş kopolimer filmlerin elektrokatalitik aktiviteleri; katekol, H₂O₂, glukoz, ve metanol için denenmiş, farklı tampon çözeltilerin pH değerlerinin katalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Yapılan elektrokatalitik çalışmalar metal kompleksleri immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş kopolimer filmlerinin H₂O₂ (pH=7 PBS), metanol (0,5 M H₂SO₄), katekol (pH=2 PBS ve BR) ve glukoz (pH=7 PBS) için farklı tampon çözeltilerde elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

2017, 115 sayfa

Anahtar Kelimeler: o-amino benzil alkol, o-anisidin, metal kompleksi, immobilizasyon, katalitik aktivite

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF IMMOBILIZED SCHIFF BASE METAL COMPLEXES OF POLY(O-ANISIDINE-CO- O-AMINOBENZYL ALCOHOL) FILMS

Poly(o-anisidine-co-o-aminobenzylalcohol) copolymer films were electrochemically synthesized by cyclic voltammetry technique in various monomers feed ratio (o-aminobenzylalcohol /o-anisidine; 10/0, 8/2, 5/5, 2/8, 0/10) of o-aminobenzylalcohol and o-anisidine on the platinum electrode. They were characterized by FT-IR, cyclic voltammetry, SEM, SEM/EDAX, TG/DTA techniques and digital images. The SEM results indicated that the particle size of the copolymer decreases with increasing o-aminobenzylalcohol ratio and the films became more likely to be smooth morphology. TGA results show that o-anisidine increases the thermal stability of the copolymer film, has higher degradation temperature and lower weight loss ratio than o-amino benzyl alcohol. The 5/5 copolymer film has higher thermal stability than films of other monomer ratios. Also, electrochemical studies exhibited that the copolymer films were prepared in high ratio of o-anisidine have good electrochemical stability.

Immobilization process of Cu, Ni, Co and Fe complexes of N, N'-bis (4-hydroxisalisiliden) o- phenilendiamin' in on the copolymer films was achieved in 0.15 M Acetonitrile-LiClO₄ via cyclic voltammetry technique at -0,2-2,0 V potential range. The immobilization of Schiff base metal complexes was determined by UV-Vis, ICP-MS and SEM-SEM/EDAX micrographs. The SEM results clearly showed that the Schiff base metal complexes were immobilized on the surface of copolymer films. Also, latter the immobilization process, electrochemical stability studies exhibited that modified electrodes not show any degradation.

Electrocatalytic activities of poly(o-aminobenzylalcohol-co-o-anisidine) copolymer films immobilized metal complexes experimented for H₂O₂, glucose, catechol and methanol. The effect of the buffer solution pH on the electrocatalytic activity was investigated. The electrocatalytic studies show that these modified copolymer films are active for catalysis of catechol (pH=2 PBS and BR), hydrogen peroxide (pH=7), glucose (pH=7 PBS) and methanol (0,5 M H₂SO₄) in different buffer solution.

2017, 115 Page

Key Words: o-amino benzyl alcohol, o-anisidine, Metal Complex, immobilization, catalytic activity

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada; araştırma konumun belirlenmesinde, çalışmalarımın planlanmasında, en doğru şekilde yürütülmesinde, tamamlanmasında sabrıyla değerli yardımını ve desteğini esirgemeyen, ayrıca çalışmamın yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikiminden her zaman yararlanmamı sağlayan, çalışmayı yönlendiren ve bitirmem için beni her alanda destekleyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA'ya saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen her koşulda tavsiyeleriyle yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL, Yrd. Doç. Dr.Didem ÇAKMAK, Yrd. Doç. Dr.Neslihan BEYAZIT'a

Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne, deneylerim sırasında analizler konusunda yardımcı olan MARGEM çalışanlarına,

Çalışmalarım süresince ilgi ve destekleğini esirgemeyen başta Anıl Garip BAKKAYLI ve aynı laboratuvarları paylaştığım yüksek lisans arkadaşlarıma,

Bütün öğrenim hayatım boyunca güven ve sabrıyla destekleyip bugüne gelmemi sağlayan ve benimle yürüyen annem Hülya SEYMEN ve biricik kardeşlerime,

En içten minnet ve duygularıyla sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	13
3.1.2. Kullanılan Elektrot Çeşitleri	14
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	15
3.2. Yöntem	15
3.2.1. Homopolimer ve Kopolimer (Cp) Filmlerinin Sentezi	15
3.2.2. Polimer Filmlerinin Karakterizasyonu	17
3.2.2.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	18
3.2.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Görüntüleri ve EDAX Analizi	18
3.2.2.3. FT-IR Spektroskopik Analizleri	19
3.2.2.4. TGA/DTA Analizleri	19
3.2.3. Salofen Türevi Schiff Bazı ve metal komplekslerinin Sentezi	19
3.2.4. Metal Komplekslerinin İmmobilizasyon İşlemi	21
3.2.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş Filmlerin Karakterizasyonu	21
3.2.5.1. SEM/EDAX Analizleri	21
3.2.5.2. UV-vis Analizleri	22
3.2.5.3. ICP Analizleri	22
3.2.6. İmmobilizasyon işleminden sonra elde edilen Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Filminin Sentezi ve Karakterizasyonu	24
4.1.1. Kopolimer Filmlerinin Sentezinde Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	24
4.1.1.1. Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Sentezi	24
4.1.1.2. Homopolimerler ve Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Film Gelişimleri	31
4.1.1.3. Kopolimer (Cp) Filmlerinin Elektrokimyasal Davranışları	33
4.1.2. Sülfürik Asitli Ortamda Elde Edilen Filmlerin Yüzey Görüntüleri	36
4.1.2.1. Fotoğraf Görüntüleri	36
4.1.2.2. SEM Görüntüleri	37
4.1.3. FT-IR Analiz Sonuçları	39
4.1.4. Kompozit Filmlerinin Termal Analiz Sonuçları	44
4.2. Kopolimer (Cp) Filmlerinin Yüzeyine Schiff Bazı Metal Komplekslerinin immobilizasyonu ve Karakterizasyonu	45
4.2.1. Poli(o-amino-benzil alkol) (pBA) yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları	47

4.2.1.1. ML Komplekslerinin P(BA) yüzeyine İmmobilizasyon işlemi	47
4.2.1.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş p(BA)-ML elektrotların Kararlılıkları.....	48
4.2.1.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş p(BA)-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri.....	49
4.2.1.4. P(BA)-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları	51
4.2.1.5. P(BA)-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları.....	54
4.2.2. Poli (o-anisidin) p(A) yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları	55
4.2.2.1. Poli(o-anisidin) yüzeyine ML komplekslerinin İmmobilizasyon işlemi.....	55
4.2.2.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML elektrotların Kararlılıkları.....	56
4.2.2.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri.....	57
4.2.2.4. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları	59
4.2.2.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları	62
4.2.3. 2/8 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları	63
4.2.3.1. 2/8 Cp Film Yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) İmmobilizasyon İşlemi.....	63
4.2.3.2. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerin Kararlılıkları.....	64
4.2.3.3. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri.....	65
4.2.3.4. İmmobilizasyon İşlemi gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları	67
4.2.3.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları	70
4.2.4. 5/5 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları	71
4.2.4.1. 5/5 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) İmmobilizasyon İşlemi.....	71
4.2.4.2. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin Kararlılıkları.....	72
4.2.4.3. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri.....	73
4.2.4.4. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları	75
4.2.4.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları	78
4.2.5. 8/2 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları	79
4.2.5.1. 8/2 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin İmmobilizasyon İşlemi	79
4.2.5.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş 8/2-ML elektrotların Kararlılıkları.....	80

4.2.5.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri	81
4.2.5.4. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları.....	83
4.2.5.5. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları	86
4.2.6. ICP-MS Analiz Sonuçları	87
4.3. Hazırlanan Modifiye Yüzeylerin Elektrokatalitik Uygulamalarda Kullanımına Yönelik Çalışmalar.....	88
4.3.1. Yöntem.....	88
4.3.2. CuL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların Katekol'ün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	89
4.3.3. FeL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların H ₂ O ₂ 'nin Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	94
4.3.4. CoL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların glukozun Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	99
4.3.5. NiL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	103
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin (H ₂ L)'in yapısı	20
Şekil 3.2.	Sentezlenen metal komplekslerinin yapıları	20
Şekil 4.1.	Pt elektrotta ait 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.	25
Şekil 4.2.	Pt elektrotta ait 0,1 M o-amino benzilalkol içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	26
Şekil 4.3.	Pt elektrotta ait 0,1 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	27
Şekil 4.4.	Pt elektrotta ait 0,08 M o-amino benzilalkol ile 0,02 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	28
Şekil 4.5.	Pt elektrotta ait 0,05 M o-amino benzilalkol ile 0,05 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	29
Şekil 4.6.	Pt elektrotta ait 0,02 M o-amino benzilalkol ile 0,08 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	30
Şekil 4.7.	Pt elektrot yüzeyinde 0,1 M o-aminobenzil alkol (a) ile 0,1 M o-anisidin (b) içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde elde edilen polimer film gelişimlerine ait 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	31
Şekil 4.8.	Pt elektrot yüzeyinde 0,08 M o-amino benzilalkol ile 0,02 M o-anisidin(a), 0,05 M o-amino benzilalkol ile 0,05 M o-anisidin(b) ve 0,02 M o-amino benzilalkol ile 0,08 M o-anisidin(c) içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde elde edilen kopolimer film gelişimlerine ait 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	32
Şekil 4.9.	Çıplak pt elektrot(a) ve sülfürik asitli ortamda platin elektrot yüzeyine kaplanmış poli(o-amino benzilalkol) (a) ve poli(o-anisidin)(b) filmlerinin %3,5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	34
Şekil 4.10.	Sülfürik asit çözeltisinde farklı monomer mol oranlarında (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2: a, 5/5:b ve 2/8:c) Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filmlerinin %3,5 KCl çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	35
Şekil 4.11.	Homopolimerler ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde elde edilen (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2, 5/5 ve 2/8) kopolimer (Cp) filmlerine ait fotoğraf görüntüleri.....	36
Şekil 4.12.	Homopolimerler ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde elde edilen (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2, 5/5 ve 2/8) kopolimer (Cp) filmlerine ait SEM görüntüleri.	38
Şekil 4.13.	o-aminobenzil, o-anisidin, monomerlerine ait FT-IR Spektrumları.	39
Şekil 4.14.	Poli (o-aminobenzil) ve Poli(o-anisidin) filmlerine ait FT-IR Spektrumları. .	40
Şekil 4.15.	Kopolimer filmlerine ait FT-IR Spektrumları.	41
Şekil 4.16.	Sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerinin muhtemel yapısı.....	43
Şekil 4.17.	Homopolimer filmlerine ve 5/5 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde elde edilen (kopolimer (Cp) filmine ait TGA/DTA diyagramları.....	44

Şekil 4.18. ÇıplakPt elektrot yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL metal komplekslerinin 0,15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 0,1 mV/s tarama hızında alınan çok döngülü voltamogramları.	46
Şekil 4.19. 0,1 M o-amino benzil alkol'ün 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış p(BA) filminin CoL, CuL ve FeL, NiL immobilizasyonu sırasında 0,15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan voltamogramlar.	47
Şekil 4.20. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı p(BA)-Pt elektrot yüzeylerindeki filmlerin (, p(BA)-CoL, p(BA)-CuL, p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL) 0,1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları, 50 mV/s.	48
Şekil 4.21. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri (p(BA)-NiL, p(BA)-CoL, p(BA)-CuL ve p(BA)-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.22. p(BA) homopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.	51
Şekil 4.23. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri p(BA)-CoL, p(BA)-CuL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	52
Şekil 4.24. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri (p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	53
Şekil 4.25. p(BA)-CoL, p(BA)-CuL, p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.....	54
Şekil 4.26. 0,1 M o-anisidin'in 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış p(A) filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 50 mVs ⁻¹ tarama hızında alınan voltamogramlar.	55
Şekil 4.27. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı p(A)-Pt elektrot yüzeylerindeki filmlerin (p(A)-NiL, p(A)-CoL, p(A)-CuL ve p(A)-FeL) 0,1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.	56
Şekil 4.28. o-Anisidin çözeltisinde hazırlanmış homopolimer filminin metal kompleksleri (p(A)-NiL, p(A)-CoL, p(A)-CuL ve p(A)-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.29. p(A) homopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.	59
Şekil 4.30. p(A) homopolimer filminin metal kompleksleri p(A)-CoL, p(A)-CuL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	60
Şekil 4.31. p(A) homopolimer filminin metal kompleksleri p(A)-FeL, p(A)-NiL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	61
Şekil 4.32. p(A)-CoL, p(A)-CuL, p(A)-FeL ve p(A)-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.	62
Şekil 4.33. 2/8 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 0.1 Vs ⁻¹ tarama hızında alınan voltamogramlar.	63
Şekil 4.34. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş farklı 2/8 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (2/8 Cp-NiL, 2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL ve 2/8 Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.	64
Şekil 4.35. 2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri ((2/8 Cp-NiL, 2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL ve 2/8 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.....	66

Şekil 4.36.	2/8 kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.....	67
Şekil 4.37.	2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (2/8 Cp-CoL ve 2/8 Cp-CuL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	68
Şekil 4.38.	2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (2/8 Cp-FeL ve 2/8 Cp-NiL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	69
Şekil 4.39.	2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL, 2/8 Cp-FeL ve 2/8Cp-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.....	70
Şekil 4.40.	5/5 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar..	71
Şekil 4.41.	Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı 5/5, monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (5/5cp-NiL, 5/5Cp-CoL, 5/5Cp-CuL ve 5/5Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.....	72
Şekil 4.42.	5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri ((5/5 cp-NiL, 5/5 Cp-CoL, 5/5 Cp-CuL ve 5/5 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.....	74
Şekil 4.43.	5/5 oranındaki kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.	75
Şekil 4.44.	5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (Cp-CoL, 5/5 Cp-CuL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	76
Şekil 4.45.	5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (5/5 Cp-FeL ve 5/5 cp-NiL,) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	77
Şekil 4.46.	5/5Cp yüzeyine ML (CuL, NiL, FeL, CoL) immobilizasyonu sonucu yüzey için metallere ait EDAX element dağılım analizi	78
Şekil 4.47.	8/2 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0,15 M CH ₃ CN-LiClO ₄ çözeltisinde 0,1 Vs ⁻¹ tarama hızında alınan voltamogramlar.	79
Şekil 4.48.	Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.	80
Şekil 4.49.	8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.50.	5/5 oranındaki kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.	83
Şekil 4.51.	8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-FeL ve 8/2 cp-NiL,) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	84
Şekil 4.52.	8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.	85
Şekil 4.53.	8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL, 8/2 Cp-FeL ve 8/2 Cp-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.....	86

Şekil 4.54.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=4.5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	90
Şekil 4.55.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=7 fosfat tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	90
Şekil 4.56.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	91
Şekil 4.57.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	91
Şekil 4.58.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	92
Şekil 4.59.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s	92
Şekil 4.60.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	93
Şekil 4.61.	p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	93
Şekil 4.62.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	95
Şekil 4.63.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=4.5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	95
Şekil 4.64.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=7 fosfat tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	96
Şekil 4.65.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	96
Şekil 4.66.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	97
Şekil 4.67.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s	97
Şekil 4.68.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	98
Şekil 4.69.	p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde H ₂ O ₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	98

Şekil 4.70.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	99
Şekil 4.71.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=4.5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	100
Şekil 4.72.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	100
Şekil 4.73.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	101
Şekil 4.74.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	101
Şekil 4.75.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	102
Şekil 4.76.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	102
Şekil 4.77.	p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	103
Şekil 4.78.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	104
Şekil 4.79.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=4.5 CH ₃ COOH/CH ₃ COONa tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	104
Şekil 4.80.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	105
Şekil 4.81.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	105
Şekil 4.82.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	106
Şekil 4.83.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	106
Şekil 4.84.	p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.....	107

- Şekil 4.85.** p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s..... 107
- Şekil 4.86.** p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s..... 108



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. p(BA), 2/8 Cp, 5/5 Cp, 8/2 Cp ve p(A) kaplı yüzeyler üzerine CoL, CuL, FeL ve NiL Schiff bazı metal komplekslerinin immobilizasyonu sonrasında modifiye elektrot yüzeylerindeki kaplamaların ICP-MS analiz sonuçları.....	87
---	----



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

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

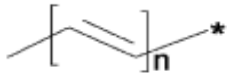
KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV-vis	: Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz-
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
EDAX	: Element dağılım analizi
P(BA)	: Poli(o-amino benzilalkol)
P(A)	: Poli(o-anisidin)
Cp	: Kopolimer (Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol))
H₂L	: Ligand
ML	: Schiff bazı Metal kompleksi (CuL, FeL, NiL, CoL)
Cp-ML	: Schiff bazı Metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kopolimer film (Cp-CuL, Cp-FeL, Cp-NiL, Cp-CoL)
BR tamponu	: Britton Robinson Tamponu

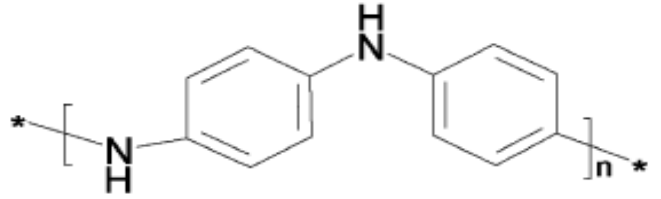
1. GİRİŞ

Polimer, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllü yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu bir araya gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara denir. Polimerler metallerle kıyaslandığında, polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği fakat iletken olmadıkları görülmektedir. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir. İletken polimer terimi yapısında konjuge çift bağ bulunduran ve kendi yapısı içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır (Saçak, 2008).

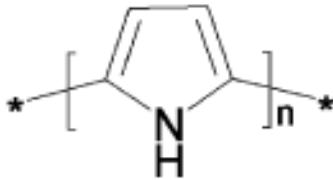
Bazı iletken polimerler;



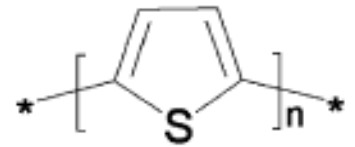
Poliasetilen



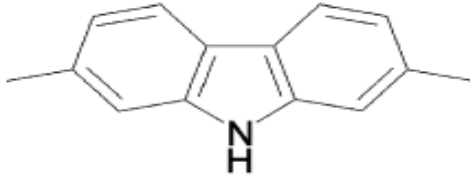
Polianilin



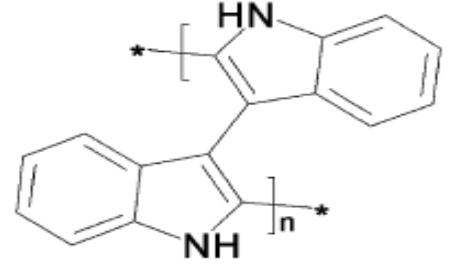
Polipirol



Politiyofen



Polikarbazol



Poliindol

İletken polimerler uygulama amacına bağlı olarak kimyasal yöntemle toz veya elektrokimyasal olarak bir metal yüzeyinde ince film şeklinde sentezlenebilirler.

Kimyasal Yöntem;

Kimyasal polimerizasyon işlemi, bir yükseltgen madde ile monomerlerin doğrudan yükseltgenmesi şeklinde gerçekleşir. Çeşitli yükseltgen maddeler kullanılmakla birlikte, bunların arasında en aygın olarak kullanılan $[(NH_4)_2S_2O_8]$ amonyum persulfattır. Bunun sebebi amonyum persulfatın yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olması, metal içermemesi ve indirgen maddelerle etkileşmemesidir. Kimyasal polimerizasyon işleminde polimerleşme ortamı, yükseltgen maddenin derişimi, sentez ortamının sıcaklığı ve tepkimenin süresi polimerizasyonu etkileyen önemli faktörlerdir. (Yalçinkaya, 2003).

Elektrokimyasal Yöntem;

Elektrokimyasal yöntemde polimerleştirme işlemi uygun bir elektrolit ortamında istenilen tür elektrot (genellikle metal) yüzeyinde uygun potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir. Elde edilen ürün elektrot yüzeyinde film şeklinde oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyon işleminde birinci aşama bir katyon radikalinin oluşmasıdır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da, sentez koşullarına, ortamın sıcaklığına, uygulanan potansiyele, akım yoğunluğuna, elektrodun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişebilir. Literatürde yapılan çalışmalar değişken potansiyel uygulama (tarama) ile gerçekleştirilen dönüşümlü volatametri tekniğinin

kaliteli filmler elde etme bakımından, genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkili olduğunu göstermiştir (Ozyılmaz ve ark., 2006).

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleme yöntemleri kendi aralarında kıyaslandığında uygulamada bir takım avantaj ve dez avantajlar sağlarlar.

Kimyasal Yöntem:

Avantajları:

- Bol miktarda ürün elde edilir.
- Polimerler okside durumdadır yüksek iletkenliğe sahiptir.

Dezavantajları:

- Erimez ve çözünmez olduğu için toz halinde elde edilen ürünün işlenmesi söz konusu değildir.
- Ortamdan dolayı kirlilik meydana gelir.
- Polimerin süzülmesi yıkanması ve kurutulması zordur.

Elektrokimyasal Yöntem:

Avantajları:

- Başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar.
- Bir metal yüzeyinde kolaylıkla film oluşturulabilir ve geliştirilebilir.
- Elde edilen ürün kirlilik içermez.
- Kimyasal polimerleşme ile sentezlenmesi zor olan polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlar.

Dezavantajları:

- Az miktarda ürün elde edilir.
- Elde edilen ürünün metal yüzeyinden alınması zordur.
- Az miktarda ürün elde edildilmesi bazı karakterizasyon işlemlerinde sorun olabilmektedir.

İletken polimerlerin en önemli özelliği sadece iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmaları değil, bunun yanında yapılarındaki belli merkezler arasında elektriksel yük alışverişi yaparak redoks dengesi kurabilmeleridir. Bu özellik onlara çok sayıda uygulama alanı bulma olanağı sağlar (Sharma ve ark., 2001; Herrasti ve ark., 2005; Ivanon ve ark., 2003; Jeevananda ve ark., 2004).

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları;

-Enerji Teknolojisi

-Korozyonu önlemeye yönelik

-Elektronik Cihazlar

-Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

-Yapay Kaslar

-Sensörler (destek materyal olarak)

İletken polimerler uygulamada iyi elektrik, elektronik ve magnetik özellikler göstermelerine rağmen, özellikle mekanik ve termal dayanımları bazı uygulamalar için yetersizdir. Literatürde iletken polimerlerin bu özelliklerini geliştirmek amacıyla en çok başvurulan yollar polimer yasındaki bazı yapıların kimyasal işlemlerle değiştirilmesi[], kopolimerlerinin veya kompozitlerinin sentezlenmesidir[]. Son dönemlerde iletken polimerlerin sanayi ve teknoloji uygulamalarında mevcut kullanım alanları için özelliklerinin geliştirilmesine yönelik ve yeni alanlarda kullanımlarına olanak sağlayacak çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

İletken polimer filmlerin sensör uygulamalarında **destek materyal** olarak kullanılması oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Polianilin ve türevlerinden elde edilen homopolimer ve kopolimer filmler metal yüzeyinde oldukça stabil ve homojen bir şekilde kaplanabildiklerinden bu alanda en çok çalışılan iletken polimerler olarak bilinmektedir. (Borole ve ark., 2004). Polioanilin türevleri arasında poli(o-anisidinin) özel bir yeri vardır. Yapılan çalışmalar bu polimerin diğer anilin türevlerine göre metal yüzeyinde çok kolay film oluşturabildiğini ve oluşan filmlerin oldukça elektroaktif olduğunu göstermiştir (Yalçinkaya ve ark., 2008a)

Polimer yüzeyine tutturulmuş katalizörlerin, ortamdan istenen zamanda kolay bir şekilde ayrılıp saflaştırılabiliyor olmaları onları kullanımda oldukça avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca katı desteklere tutturulmuş katalizörlerin oda koşullarında kararlı

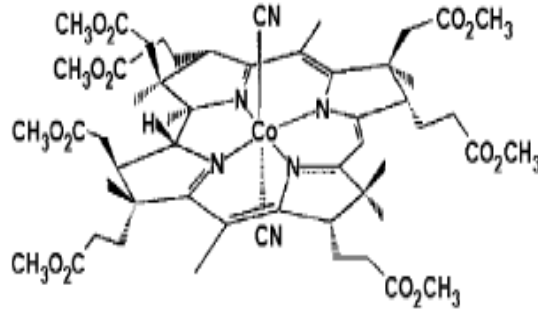
olmaları ve katalitik tepkimeler sonucu yan ürünlerin oluşmaması bu bileşikler homojen katalizörlere göre de avantajlı kılacaktır. Bu bağlamda iletken polimer/kopolimer filmlerinin katalizör özelliklerine sahip maddelerle immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotlar, katalizör ve sensör uygulamalarında iyi etkinlik gösterebilirler. Elektrot yüzeylerinin bu katalitik aktivite gösterme potansiyeline sahip moleküllerle modifiye edilmesi ile çalışma elektrotlarının seçicilik, duyarlılık, kararlılık gibi özelliklerin geliştirilmesi mümkün olabilir (Çakmak ve ark., 2016).

iletken polimer yüzeyine enzim immobilizasyonu ile biyosensör uygulamalarının gerçekleştirildiği çalışma yapılmaktadır. Ancak bu yapılan çalışmaların en büyük dezavantajı immobilizasyon materyali olarak kullanılan enzimlerin kolay bozulabilen, pahalı ve izole edilmeleri zor olan bileşikler olması, aynı zamanda da belirli analitler için belirli enzimlerin kullanım zorunluluğundan dolayı çalışmaların sınırlanmasıdır. Bu sebeple biyosensör geliştirme çalışmalarında enzim immobilizasyonuna alternatif olabilecek katalitik aktiviteye sahip materyaller ile immobilizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda Schiff bazı metal kompleksleri, kolay sentezlenmeleri, kararlı yapıları, çeşitlendirilebilir olmaları ve sahip oldukları redoks aktiviteleri sebebiyle katalitik aktivite gösterme potansiyeli taşımalarından dolayı dikkat çeken materyaller arasındadır. Çeşitli Schiff bazı metal komplekslerinin metal yüzeyinde elde edilen filmlerinin katalizör olarak kullanımı bu alanda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Deletioğlu ve ark., 2011). Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada, enzimler yerine termal kararlılığı ve katalitik özellikleri yüksek olan Schiff bazı metal komplekslerinin immobilizasyon materyali olarak alternatif olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tezde sentezlenen poli(o-amino benzil alkol-ko-o-anisidin) kopolimer filmlerinin sentezine literatürde rastlanmamıştır. Farklı elektrotlara kaplanmış, çeşitli iletken kopolimer kaplamalar ve bunların yüzeyine enzim immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve elektrokatalitik özellikleri belirlenmiş çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak, kopolimer film yüzeyine Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiş çalışmalara çok rastlanmamıştır.

Fraga ve ark. (2005); B12 vitaminli ortama pirol grubu ekleyerek Pt elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirmişlerdir. Elde ettikleri modifiye yüzeyin elektro katalitik özelliklerini incelemişlerdir.

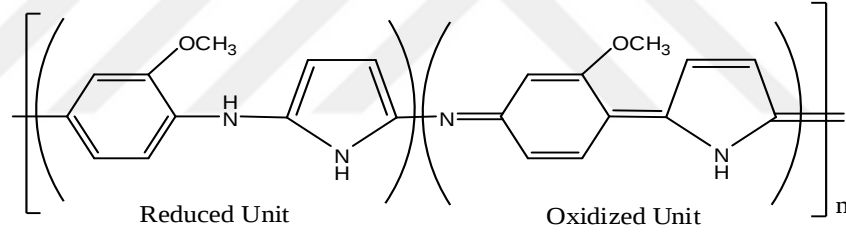


Özyılmaz ve ark. (2006), yaptıkları bir çalışmada, polianilin homopolimer ve poli(anilin-ko-o-anisidin) kopolimer filmlerini dönüşümlü voltametri tekniği ile bakır elektrot yüzeyinde sodyum okzalatlı ortamda sentezlemişlerdir. Sentezledikleri homopolimer ve kopolimer filmlerin morfolojik yapılarını SEM görüntüleri ile karakterize etmişlerdir. Bunun yanında Ac impedans tekniğini kullanarak bakır elektrot yüzeyinde sentezledikleri polimer filmlerin korozyon % 3,5 NaCl çözeltisinde korozyon performanslarını belirlemişlerdir.

Ekanayeke Mala ve ark. (2008), Alumina disk üzerine platin nanopartikülleri tutturarak hazırladıkları elektrot yüzeyine polipirol ince film oluşturmuşlardır. Polipirol yüzeyine horseradish peroksidaz enzimini immobilize ederek hazırladıkları biyosensörü peroksit tayininde kullanmışlardır. Dönüşümlü voltametri tekniğini ve amperometrik

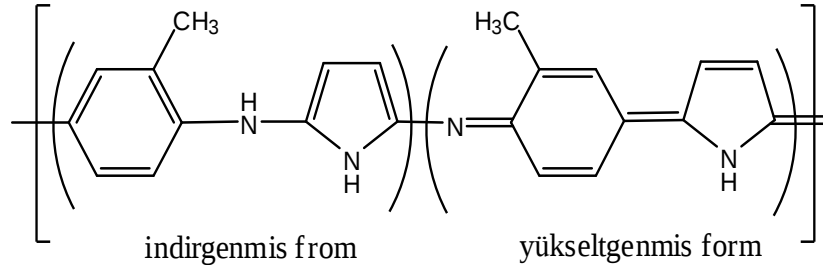
ölçümleri kullanarak biyosensörün doğrusallık sınırını 10 nM- 25 µM olarak belirlemişlerdir.

Yalçinkaya ve ark. (2008)a, çalışmalarında Poli(pirrol-ko-anisidin) kopolimer filmlerini dönüşümlü voltametri tekniği ile yumuşak çelik elektrot yüzeyine okzalik asit çözeltisinde sentezlemeyi başarmışlardır. Değişik monomer mol oranlarındaki (pirrol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 0:1) çözelti ortamlarında sentez işlemini gerçekleştirerek monomer oranlarının kopolimer film gelişimine nasıl etki ettiğini araştırmışlardır. Kopolimer filmlerinin karakterizasyon işlemlerini CV ve FT-IR, UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bunun yanında yaptıkları diğer deneysel çalışmalarda yumuşak çelik yüzeyine değişik monomer mol oranlarındaki çözeltiye hazırlanan kopolimer filmlerin % 3,5'luk NaCl çözeltisindeki korozyona karşı dirençlerinin, elektrokimyasal Impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak tayin etmişlerdir. Ulaştıkları sonuçlara göre 6:4 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanan kopolimer filminin yumuşak çeliğin korozyonuna karşı en etkin korumayı sağladığını belirtmişlerdir.



Yalçinkaya ve ark. (2008)b, yaptıkları diğer bir çalışmada, Poli(pirrol-ko-o-toluidin) kopolimer filmlerinin sentezini farklı monomer mol oranlarındaki (pirrol: o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) okzalik asit çözeltisinde platin ve yumuşak çelik elektrotlara dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sentez ortamının sıcaklığının ve monomer mol oranlarının kopolimerizasyon ve film gelişimine önemli ölçüde etki ettiğini bulmuşlardır. Yüzeyi kaplayıcı kopolimer filmleri elde etmek için 9:1 oranındaki çözelti sıcaklığının 25 ° C'nin altına 8:2 oranındaki çözelti sıcaklığının 5 ° C'nin altına düşürülmesi gerektiğini saptamışlardır. Kopolimer kaplamalarının karakterizasyon işlemmini SEM görüntüleri, UV-vis ve FT-IR spektroskopik tekniklerini ve dönüşümlü voltametri tekniğini kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik elektrotlara kaplanmış kopolimer filmlerin % 3.5 luk NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını belirlemek için elektrokimyasal impedans

teknik ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda 8:2 oranındaki kopolimer filminin diğer kopolimer filmlere göre yumuşak çelgin korozyonuna karşı korozyona karşı en iyi korumayı sağladığını belirlemişlerdir.



Yavuz ve ark. (2009), Substitüe polyanilin/kitosan kompozit örneklerini kimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kompozitleri iletkenlik ölçümleri, UV-vis ve FT-IR spektroskopik teknikleri, SEM ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Chen ve ark. (2009), Poly(aniline-co-p-aminophenol) kopolimerini elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak platin elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Daha sonra elde ettikleri filmi katekol belirlemede sensor olarak kullanmışlardır. Filmin katekol oksidasyonunda oldukça etkili bir katalitik etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Kopolimer filminin elektrot yüzeyi ile çözeltideki katekol arasında elektron transferini sağladığını bildirmişlerdir. Ayrıca katekolun oksidasyonunun uygulanan potansiyele pH' a (pH:5.0) ve sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmişler ve buna bağlı olarak en uygun koşulları belirlemişlerdir. Doğrusal derişim aralığını 5-500 μM , geçerlilik sınırını ise 0.08 μM olarak bulmuşlardır.

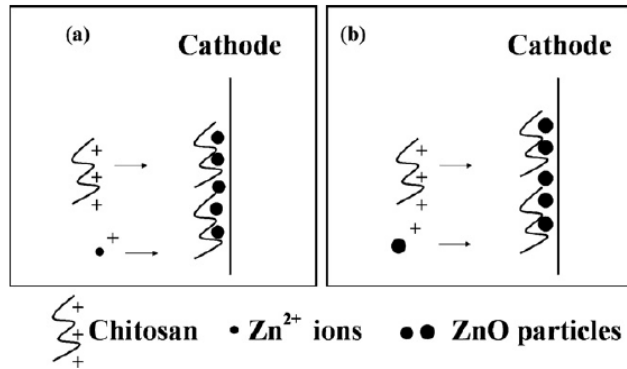
Yalçinkaya ve ark. (2010), çalışmalarında pirol, o-anisidin, o-toluidin monomerlerinden poli(pirol-ko-o-anisidin-ko-o-toluidin) ter-polimer filmlerini yumuşak çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentez çözeltisi olarak 2:1:1 oranında sırasıyla pirol, o-anisidin, o-toluidin katılmış okzalik asit çözeltilerini kullanmışlardır. Sentezledikleri ter-polimerin karakterizasyonunu, UV-vis ve FT-IR spektroskopik teknikleri, SEM görüntüleri ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) tekniklerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kaplamaların % 3.5 luk NaCl çözeltisindeki korozyon performansını elektrokimyasal impedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanılarak araştırmışlardır. Korozif ortamda ter polimerin düşük bir su geçirgenliğine sahip olduğunu ve 72 saat sonunda çeliğin

korozyonuna karşı koruyuculuk gösterdiğini görmüşlerdir. Yaptıkları DSC termogram sonuçlarında ter-polimerin piolden daha iyi bir termal kararlılığa sahip olduğunu bulmuşlardır. Sentezlenen ter-polimer filmni polipirolle kıyaslamışlar ve tamamen farklı bir yapıya ve yapısal özelliklere sahip olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak sentezledikleri ter-polimer filminin yüksek bir kararlılığa sahip ve oldukça ince (0.80 μm) bir film olduğunu bulmuşlardır. Bunun yanında sentezlenen ter-polimer filminin korozyona karşı ve elektrokatalitik uygulamalar gibi çok sayıda uygulama alanı bulabileceğini bildirmişlerdir.

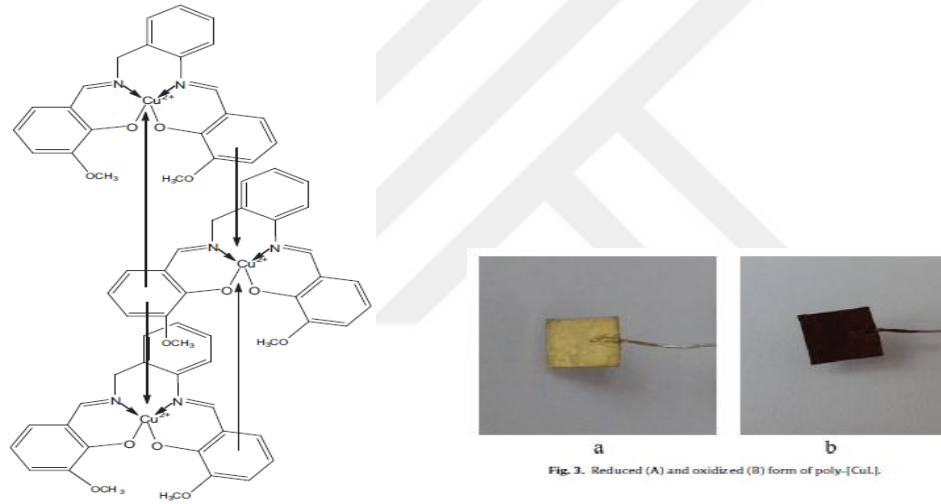
Yavuz ve ark. (2010), Substitue polyanilin/kitosan kompozit filmlerini 0.1 M H_2SO_4 elektrolit ortamında elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kompozit filmlerine glukoz oksidaz (GOD) enzimini immobilize ederek sensör davranışlarına bakmışlardır.

Yalçinkaya ve ark. (2010), Polipirol/kitosan kompozit filmini platin elektrot yüzünde okzalik asitli ortamda dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kompozit filmini CV, FT-IR ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Kompozit filminin termal özelliklerini TG/DTA tekniği ile incelemişlerdir. Kompozit filminin termal davranışlarını polipirol ve kitosanın termal davranışları ile kıyaslamışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda kompozit filminin polipirol ve kitosandan termal olarak daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir.

Li Y ve ark. (2010), Kitosan/çinko oksit kompozit filmini, sabit akım ve sabit potansiyellerde iki farklı metot uygulayarak elektrokimyasal olarak üç elektrot tekniği ile platin elektroda kaplamışlardır (Şekil 3). Elde ettikleri kompozit filmlerini SEM, TG/DTA, FT-IR teknikleri ile karakterize etmişlerdir.



Deletioğlu ve ark. (2011), yaptıkları bir çalışmada 3-metoksi salisilaldehit ile 2-amino benzil aminden yola çıkarak N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-2-aminobenzylamine Schiff bazının Cu(II) kompleksi sentezlemiş ve elementel analiz, UV-Vis, FT-IR, magnetik duyarlılık ölçüm yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir. Daha sonra sentezledikleri Schiff bazı Cu(II) kompleksini Pt çalışma elektrodu yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenme metodu ile elektropolimerize edilmişlerdir. Polimer filmin karakterizasyonunu CV, EIS, FT-IR, iletkenlik ölçüm ve SEM yöntemleri ile yapmışlardır. Hazırladıkları elektrotların hidrojen peroksit in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu katalizlediğini görmüşler ve fosfat tampon ortamında 0-(-0.8) V aralığında hidrojen peroksitin kantitatif tayini için yöntem geliştirmişlerdir.

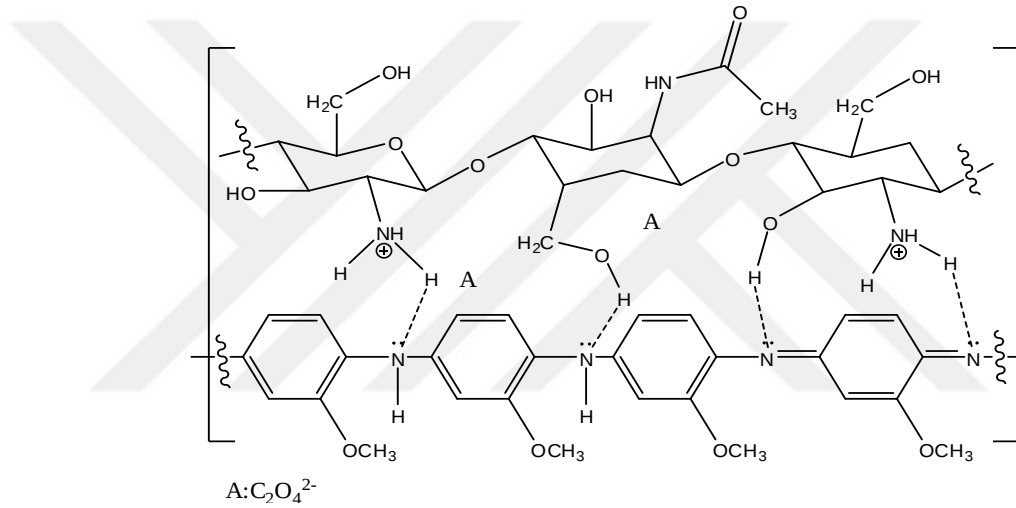


Yalçinkaya ve Çolak (2012), çalışmalarında önce poli(anilin-ko-o-nitroanilin) kopolimerini yükseltgeyici olarak amonyum persülfat kullanılarak asitli ortamda (HCl) kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Daha sonra Poli(anilin-ko-o-aminoanilin) kopolimerini poli(anilin-ko-o-nitroanilin) kopolimerinin Fe katalizörlüğünde 90-100 oC aralığında indirgenmesiyle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kopolimer örneklerini FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, DSC ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak karakterize etmişlerdir.

Komathi ve ark. (2013), Poli(N-[3-(trimetoksisil)propil]anilin/Au kompozitini kimyasal yöntemle elde etmişler ve horseradish peroksidaz enzimini immobilize etmişlerdir. Enzim immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kompozit örneğini UV-Vis, SEM görüntüleri, AC impedans teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra nasyon çözeltisinde dağıtarak İTO elektrot yüzeyine uygulamışlardır. Hazırladıkları biyosensor

elektrotu uygun koşullarda kurutarak peroksit tayininde kullanmışlardır. Peroksit tayinini CV ve amperometrik yöntem ile yapmışlardır elde ettikleri sonuçlardan peroksit tayini için doğrusallık aralığını 1×10^{-5} - 1×10^{-3} M, geçerlilik sınırını ise $0.06 \mu\text{M}$ olarak belirlemişlerdir.

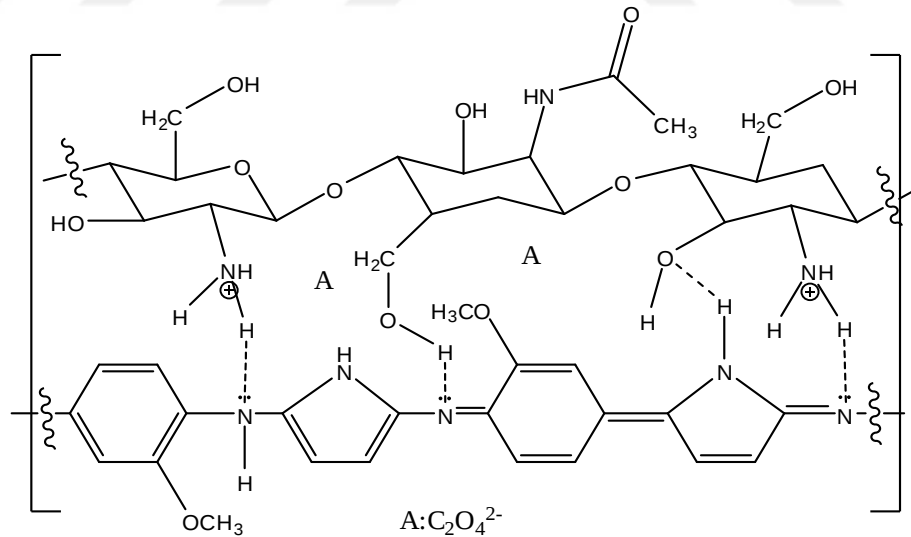
Yalçinkaya (2013), poli(o-anisidin)/kitosan kompozit filmini elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak, platin ve yumuşak çelik elektrotlar yüzeyine sentezlemiştir. Elde ettiği kompozit filmini FT-IR, UV-Vis, dönüşümlü voltametri, SEM ve TGA teknikleri ile karakterize etmiştir. TGA sonuçlarına göre kompozit filminin poli(o-anisidin) den taha termal kararlılığa sahip olduğunu bulmuştur.



Türkmen ve ark. (2014), Gukoz oksidaz enzim immobilizasyonunu, platin elektrot yüzeyine oluşturulmuş poliviilferrosenyum peklorat filmine tutturulmuş platin nanopartiküllerine gerçekleştirerek, glikozun biyoelektrokimyasal belirlenmesinde kullanılacak yeni bir biyosensör elde etmişlerdir. Elde ettikleri biyosensörün glikoz oksidasyonunda doğrusallık sınırını 0.06 mM - 9.64 mM arasında, gözlenebilirlik sınırını ise 0.018 mM olarak bulmuşlardır.

Baghayeri ve ark. (2014), poli(sitiren-maleik anhidrit) grafit 3-aminobenzoikasit ve karbon nanotüp esaslı filmler hazırlamışlardır hazırladıkları filmlerin karakterizasyonunu FT-IR, TGA, CV, AC impedans teknikleri ve SEM görüntüleri ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra hemoglobin immobilizasyonu gerçekleştirerek peroksit tayininde biyosensör olarak kullanmışlardır. Yaptıkları elektrokatalitik çalışmalar sonucunda peroksit tayini için doğrusallık sınırını $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ - $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, geçerlilik sınırını ise $3.2 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak belirlemişlerdir.

Yalçinkaya ve Çakmak (2017), yaptıkları bir çalışmada Poli(piról-kó-o-anisidin)/kitosan kompozit filmlerini farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde (piról:o-anisidin) 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9) okzalik asitli ortamda sentezlemeyi başarmışlardır. Sentezledikleri kompozit filmlerini dönüşümlü voltametri, FT-IR, SEM, dijital fotoğraf görüntüleri ve TGA tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri kompozit filmleri için yapı önermişlerdir.

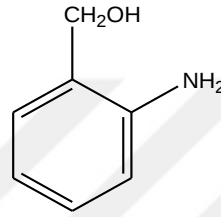


3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

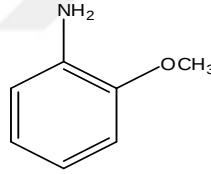
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

o-Aminobenzil alkol: Sigma marka olup sentezden önce herhangi bir işleminden geçirilmemiştir. Homopolimer ve kopolimer (Cp) filmlerin sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.



o-amino benzil alkol

o-Anisidin: Sigma marka olup sentezden önce damıtma işleminden geçirilmiştir. Homopolimer ve kopolimer (Cp) filmlerinin sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.



o-anisidin

Okzalik Asit ($H_2C_2O_4$): Analitik saflıkta olup platin elektrot yüzeyinde homopolimer ve kopolimer (Cp) film sentezi için yapılan denemelerde, sulu ortam destek elektrolit çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

Lityum Perklorat ($LiClO_4$): Analitik saflıkta olup platin elektrot yüzeyinde homopolimer ve kopolimer (Cp) film sentezi için yapılan denemelerde, organik ortam destek elektrolit çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

Sülfürik Asit (H_2SO_4): Analitik saflıkta olup platin elektrot yüzeyinde homopolimer ve kopolimer (Cp) film sentezinde destek elektrolit çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

Asetonitril (CH_3-CN): Analitik saflıkta olup immobilizasyon işleminde destek elektrolit hazırlamada kullanıldı.

Hidrojen Peroksit, dopamin, glukoz, katekol, hidrokinon, resorsinol ve metanol: Analitik uygulamalarda kullanıldı.

Fosfat Tamponu: pH 7,2 ve pH 4 olarak hazırlandı ve analitik uygulamalarda kullanıldı.

Asetik asit/asetat Tamponu: pH 5 olarak hazırlandı ve analitik uygulamalarda kullanıldı.

Britton Robinson Tamponu (BR tamponu): pH 2-12 aralığında hazırlandı ve analitik uygulamalarda kullanıldı.

Shiff Bazı Metal Kompleksleri: N, N'-bis(4-hidroksisalisiliden)-o-fenilendiamin ligandının Cu(II), Ni(II), Fe(III) ve Co(II) kompleksleri kullanıldı.

Neşter: Platin elektrot yüzeyine kaplanan filmlerin karakterizasyon işlemlerine hazırlanmadan önce yüzeyden sıyrılıp alınması amacıyla kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Elektrot Çeşitleri

Çalışma Elektrodu ve Karşıt Elektrot: Aşağıdaki şekilde hazırlanan platin elektrotlar kullanıldı.

Platin Elektrotların Hazırlanması: Yüzey alanı $2 \times 1 \text{ cm}^2$ şeklinde satın alınan platin levhalara önce alev kaynağı ile platin tel tutturuldu sonra açıkta kalan platin tel kısmından levhalar aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bakır tele tutturuldu. Bakır tel kısmı özel olarak kesilmiş cam boruların içine geçirildi cam borunun içi polyester ile dolduruldu ve bir süre kurumaya bırakıldı.



Hazırlanan Platin Elektrot örneği

Referans Elektrot: Crison marka gümüş- gümüş klorür (3M, Ag/AgCl) elektrot kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar:

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Dönüşümlü Voltametri tekniği ile polimer ve Cp filmlerin sentezi ve karakterizasyonu için, daha önceki Tübitak projelerinden temin edilen ve bölümümüzde bulunan CHI 604E model cihazlar kullanıldı.

FT-IR Spektrofotometresi: Analizler için bölümümüzde bulunan 'Perkin Elmer Spectrum two' model cihaz kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve SEM/EDAX: JEOL JSM-5500LV marka/model SEM cihazı homopolimer ve Cp örneklerinin yüzey yapısını belirlemek için kullanıldı. OXFORD INCAx-act marka EDAX cihazı metal komplekslerinin polimer yüzeylerine immobilizasyonu sonrasında yüzey element dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

TGA/DTA Termal Analiz Cihazı: TGA/DTA termal analizleri Hacettepe Üniversitesinde Perkin-Elmer Diamond Pyris marka termal analiz cihazı ile gerçekleştirildi.

ICP-MS Analiz Cihazı: Analizler Agilent marka 7500ce Octopole Reaction System (Japan) model ICP-MS cihazı kullanılarak Mersin Üniversitesi'nde yaptırıldı.

Magnetik karıştırıcı ısıtıcı: Kaplamada kullanılan elektrolit ve monomer çözeltilerinin hazırlanmasında kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Homopolimer ve Kopolimer (Cp) Filmlerinin Sentezi

Homopolimer ve kopolimer filmleri, o-amino benzil alkol ve o-anisidin monomerlerinin toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde, farklı mol oranlarındaki (o-amino benzil alkol/o-anisidin: 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 ve 0/10) çözeltilerinde Dönüşümlü Voltametri tekniği kullanılarak sentezlendi. Karşıt ve çalışma elektrotu olarak platin elektrot (yüzey alanı $2 \times 1 \text{ cm}^2$), referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrotun kullanıldığı üç elektrot yönteminden yararlanıldı. Filmlerin sentezinde en uygun koşulların belirlenmesi için farklı elektrolit ortamlar ve farklı tarama hızları çalışıldı. Elektrolit ortam olarak, özellikle sentez işlemi sırasında, sulu ve

susuz (organik) ortamlarda farklı çözeltiler denendi. Sulu ortam olarak öncelikle 0,3 M okzalik asit çözeltisi, susuz ortam olarak da lityum perkloratın 0,15 M asetonitrildeki çözeltisi denendi. İstenen sonuçlar elde edilemediği için literatür verilerinde karşılaşılan 0.5 M sülfürik asit çözeltisi denendi. Yapılan denemeler sonucunda sülfürik asit çözeltisinin kopolimer film gelişimi için en uygun çözelti olduğu belirlendi (Polimer oluşumu gözlemlendikten sonra sülfürik asit derişimi değiştirilerek yapılan elektropolimerizasyon denemelerinde en homojen kaplamanın 0,5 M derişimde gözlemlendiği belirlendi). Bütün kopolimer filmleri bu çözeltide sentezlendi. Tarama hızının film gelişimine etkisinin incelenmesi için farklı tarama hızları (25 mV, 50 mV ve 100mV) denendi. Ayrıca sentez işlemi sırasında yapılan denemeler sonucunda en iyi filmlerin elde edildiği sülfürik asitli ortamda uygun potansiyel aralığı 0,2-1,6 V olarak belirlendi. Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı çözeltide (-0.6)-1.6 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi.

a) o-aminobenzil alkol/o-anisidin 10/0 homopolimer Filminin Sentezi

50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi 100 ml' lik bir behere alındı. Daha sonra o-amino benzil alkol monomeri 0,1 M olacak şekilde alınarak aynı çözeltiye eklendi ve magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi, çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi. Daha sonra film gelişimi için aynı çözeltide 5 tam döngü alındı. Elde edilen polimer film kaplı elektrot etüvde 50 °C de kurutuldu.

b) o-aminobenzil alkol/o-anisidin 8/2 oranındaki Cp Filminin Sentezi

100 ml' lik bir behere 50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi alındı. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0.08 M o-amino benzil alkol ve 0,02 M o-anisidin monomerleri alınarak aynı çözeltiye eklendi ve magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak iyice çözünmeleri sağlandı. Karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi, çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi. Daha sonra film gelişimi için aynı çözeltide 5 tam döngü alındı. Elde edilen kopolimer film etüvde 50 °C de kurutuldu.

c) o-aminobenzil alkol/o-anisidin 5/ 5 Oranındaki Cp Filminin Sentezi

100 ml' lik bir behere 50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi alındı. Toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,05 M o-amino benzilalkol ve 0,05 M o-anisidin monomerleri alınarak aynı çözeltiye eklendi ve magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak iyice çözünmeleri sağlandı. Karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi, çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi. Daha sonra film gelişimi için aynı çözeltide 5 tam döngü alındı. Elde edilen kopolimer film etüvde 50 °C de kurutuldu.

d) o-aminobenzil alkol/o-anisidin 2/ 8 Oranındaki Cp Filminin Sentezi

100 ml' lik bir behere 50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi alındı. Toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde 0,02 M o-amino benzilalkol ve 0,08 M o-anisidin monomerleri alınarak aynı çözeltiye eklendi ve magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak iyice çözünmeleri sağlandı. Karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi, çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi. Daha sonra film gelişimi için aynı çözeltide 5 tam döngü alındı. Elde edilen kopolimer film etüvde 50 °C de kurutuldu.

e) o-amino benzilalkol/o-anisidin 0/10 homopolimer Filminin Sentezi

50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi 100 ml' lik bir behere alındı. Daha sonra o-anisidin monomeri 0.1 M olacak şekilde alınarak aynı çözeltiye eklendi ve magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Karakterizasyon için 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi, çalışma elektrodu (Pt) yakılarak temizlendi. Daha sonra film gelişimi için aynı çözeltide 5 tam döngü alındı. Elde edilen polimer film kaplı elektrot etüvde 50 °C de kurutuldu.

3.2.2. Polimer Filmlerinin Karakterizasyonu

3.2.2.1. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

a) Sentez ve Film Gelişimi

Amaca yönelik olarak Pt elektrot yüzeyinde en kararlı ve en homojen polimer filmlerinin sentezinde öncelikle en uygun koşulların belirlenmesi için farklı elektrolit ortamlar ve farklı tarama hızları çalışıldı. Elektrolit ortam olarak özellikle sentez işlemi sırasında sulu ve susuz (organik) ortamlarda farklı çözeltiler denendi. Sulu ortam olarak ilk önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi, susuz ortam olarak da lityum perkloratın 0,15 M asetonitrildeki çözeltisi denendi. Ancak yapılan denemelerde yeterli ölçüde homojen şekilde yüzeyi kaplayan, yüzeye tutunabilen ve kararlı filmler elde edilemedi. Bunun üzerine literatür verilerinde rastlanan 0,5 M sülfürik asit çözeltisi destek elektrolit olarak denendi. Yapılan denemeler sonucunda sülfürik asit çözeltisinin hem homopolimer hem de kopolimer film gelişimi için en uygun çözelti olduğu belirlendi. Bu sonuca göre bundan sonraki bütün çalışmalarda polimer filmleri bu çözeltide sentezlendi. Yapılan denemelerde ayrıca tarama hızının film gelişimine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı tarama hızları da (25 mV, 50 mV ve 100mV) uygulanarak denemeler yapıldı. Ayrıca sentez işlemi sırasında yapılan denemelerde en iyi filmlerin elde edildiği sülfürik asitli ortamda uygun potansiyel aralığı 0,2-1,6 V olarak belirlendi. Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı çözeltide -0,6-1,6 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi.

b) Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları

Elde edilen polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılıklarını ve elektro aktifliklerini belirlemek için, elektrolit ortam olarak hazırlanan % 3.5 'luk KCl çözeltisinde 0.2-0.6 potansiyel aralığında 10 tam döngü olacak şekilde voltamogramları elde edildi. Uygulanan potansiyel aralığı filmin elektro aktif olduğu potansiyel aralığı dikkate alınarak, film gelişimi sırasında elde edilen voltamogramlardan belirlendi.

3.2.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri ve EDAX Analizi

Metal yüzeyinde elde edilen ince filmler SEM görüntüleri alınmadan önce 50 °C de etüvde kurutuldu. Uygun bir şekilde cihaza yerleştirilerek görüntüler alındı.

3.2.2.3. FT-IR Spektroskopik Analizleri

Metal yüzeyinde elde edilen ince filmler etüvde 50 °C de kurutulduktan sonra bir neşter ile yüzeyden sıyrarak alındı ve analizler direk olarak ATR yöntemi ile gerçekleştirildi.

3.2.2.4. TGA/DTA Analizleri

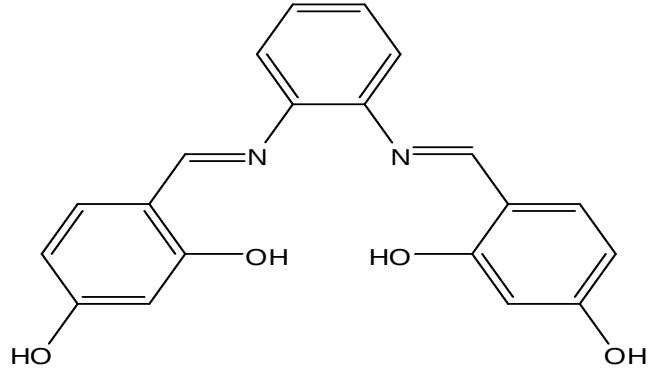
Polimer filmlerin termal davranışları hakkında bilgi elde etmek için TGA ve DTA analizleri 10 °C/dak tarama hızı uygulanarak azot atmosferinde gerçekleştirildi.

3.2.3. Salofen Türevi Schiff Bazı ve metal komplekslerinin Sentezi

Tez kapsamında çalışılan Schiff bazı metal kompleksleri bölümümüz anorganik kimya anabilim dalında görev yapan Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'ün önceki çalışmalarında Karakaplan ve ark. (2008), gerçekleştirdiği sentez yöntemi ile kendisi tarafından sentezlenip karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

a) Schiff Bazının Sentezi

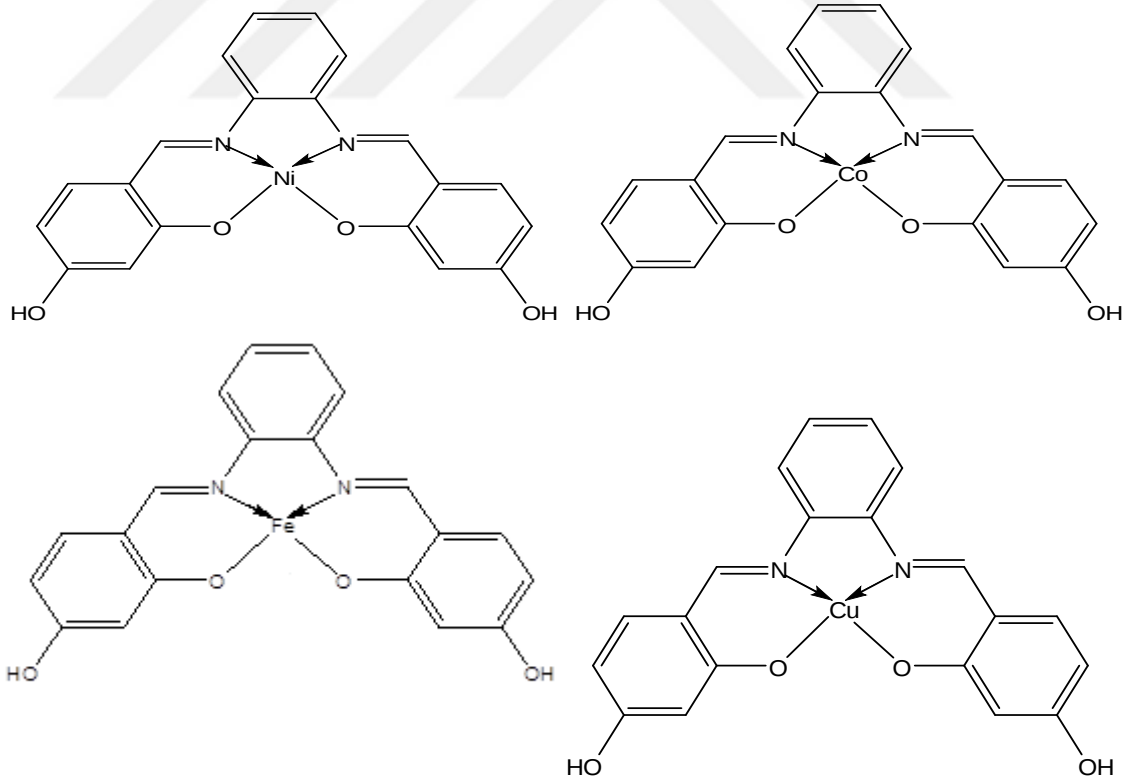
4-hidroksisalisilaldehitin (17.22 g, 120 mmol) etanoldeki çözeltisinin üzerine etanolde çözülmüş o-fenilendiaminin (6.49 g, 60 mmol) damla damla eklenmesinin ardından oluşan karışım 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılıp karıştırılmıştır. Tepkime sonucunda diazometin grup içeren ve sarı renkli Schiff bazı bileşiği çökmüştür (Şekil 3.1). Oluşan çökelek süzölmüş ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. (Renk: Sarı, E.N: 220-222 °C; verim: %90) (Karakaplan ve ark., 2008).



Şekil 3.1. N, N'-bis (4-hidroksisalisiliden) o- fenilendiamin (H_2L)'in yapısı

b) Metal Komplekslerinin Sentezi

Ligandın (H_2L), 0.01 mol, ve metal tuzlarının ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve $FeCl_3$), 0,01 mol, metanolde hazırlanan çözeltileri 1:1 oranında kullanılarak, geri soğutucu altında 4-5 saat kaynatılarak metal komplekslerinin sentez işlemi gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan metal komplekslerinin yapıları Şekil 3.2'de görülmektedir. (Karakaplan ve ark., 2008).



Şekil 3.2. Sentezlenen metal komplekslerinin yapıları

3.2.4. Metal Komplekslerinin İmmobilizasyon İşlemi

Metal komplekslerinin polimer filmlerinin yüzeyine immobilizasyon işlemi dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Karşıt elektrot olarak platin levha (1 cm^2) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Yapılan denemeler ve literatür bilgilerinden, immobilizasyon işlemi için potansiyel aralığı -0.2-2.0 V olarak belirlendi. Sentez çözeltisi olarak lityum perkloratın 0,15 M (LiClO_4) asetonitrildeki (CH_3CN) çözeltisi kullanıldı. İmmobilizasyon işlemi 0.05 g metal kompleksi çözünmüş 50 ml 0,15 M CH_3CN - LiClO_4 çözeltisinde gerçekleştirildi. Farklı mol oranlarındaki monomer çözeltilerinde Pt elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer ve kopolimer filmleri 50°C ' de etüvde kurutulduktan sonra asetonitrilde hazırlanan çözeltiliye daldırıldı ve 50 mV tarama hızında 25 tam çevrim alındı. İmmobilizasyon işlemi bittikten sonra modifiye elektrotlar saf su ile yıkanıp yine 50°C ' de etüvde kurutuldu. Bu şekilde elektrotlar katalizör ve sensör uygulamalarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiş oldu.

3.2.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş Filmlerin Karakterizasyonu

Platin elektroda kaplanan homopolimer ve kopolimer filmlerinin yüzeylerinde immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra karakterizasyonları SEM görüntüleri alınarak, UV-vis spektroskopisi analizleri ve EDAX yüzey analizleri kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.5.1. SEM/EDAX Analizleri

İmmobilizasyondan önce ve sonra elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri alındı. Görüntüler kendi aralarında kıyaslama yapılarak değerlendirildi. Ayrıca immobilizasyon işlemi sonrasında SEM/EDAX element dağılım analizleri ile polimer/metal kompleksi içeren yüzeylerin elementel dağılım haritaları elde edildi.

3.2.5.2. UV-vis Analizleri

UV-vis analizleri polimer örnekleri DMSO' da (dimetil sulfoksit) çözülerek gerçekleştirildi. Polimer ve kopolimer film örneklerinin çözünürlük işlemi, kaplanmış platin elektrotlar direk çözücüye daldırılarak ve ultrasonik banyoda belli sürelerde bekletilerek yapıldı.

3.2.5.3. ICP Analizleri

İmmobilizasyon işleminden sonra elde edilen filmler çok ince ve dolayısıyla çok hafif olduğundan yüzeyden sıyrılıp uygun bir şekilde tartılması mümkün olamadı. Bundan dolayı her bir metal kompleksinin (CuL, NiL, CoL, FeL) immobilizasyonu için 6 elektrot kaplandı ve kaplanan elektrotlar immobilizasyon işleminden sonra yaklaşık olarak 5 ml sıcak derişik nitrik asit çözeltisinde bekletildi. Böylece metal yüzeyindeki filmlerin yüzeyden sıyrılıp yapıdaki metallerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra çözeltiye saf su eklenip 10 ml ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi. Analizler Agilent marka 7500ce Octopole Reaction System (Japan) model ICP-MS cihazı kullanılarak yapıldı.

3.2.6. İmmobilizasyon işleminden sonra elde edilen Modifiye Elektrotların Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan modifiye elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri incelenirken, literatür verileri ışığında elektrokimyasal analizlerinde gelişime ihtiyaç duyulan, analiz duyarlılığının geliştirilmesi ve girişim etkilerinin önüne geçilme ihtiyacı duyulan, özellikle de elektrokimyasal analizlerinde belirli enzimlerin immobilizasyonunu esas alan ve aynı zamanda da immobilizasyon materyali olarak kullanılan metal komplekslerinin katalitik aktivite gösterme potansiyeli olduğu öngörülen türler seçilmeye çalışıldı. Literatür çalışmalarından öngörüldüğü şekilde Cu kompleksi-katekol, Co kompleksi-Glukoz, Fe kompleksi-H₂O₂ ve Ni kompleksi-metanol metal-analit etkileşim çiftleri doğrultusunda çalışmalar yapıldı. Katekol, önemli kirlilik parametrelerinin başında geldiğinden, H₂O₂ çoğu biyokimyasal reaksiyon ortamında

bulunan ve reaksiyon gidişatının incelenmesi sırasında analizi gereklilik arz ettiğinden, fakat derişim sınırlamaları sebebiyle analizinde sıkıntılar bulunduğundan, glukoz gıda endüstrisinde ve metanol ise endüstriyel ve klinik uygulamalarda tayinleri önem taşıdığından dolayı hedef analitler olarak seçilmiştir. Çalışmalarda pozitif ve negatif yönde potansiyel taramaları ile yükseltgenme ve indirgenme yönünde elektrokimyasal davranışların belirlenmesine olanak sağladığından dolayı dönüşümlü voltametri metodu kullanıldı. Çalışmalar sırasında biyolojik pH ya ve mevcut analiz ortamlarının fizyolojisine uygunluk göstermesi dolayısı ile literatürde öncelikli olarak tercih edildiği dikkat çeken pH=7 fosfat tamponu destek elektrolit olarak seçildi. Fakat bazı analitik türler için bu pH da elektrokatalitik aktivite görülmemesi sebebi ile hazırlanan modifiye elektrotların, pH=2 fosfat tamponu, pH=5 asetikasit/sodyum asetat tampon sistemi, pH=7 fosfat tamponu ve pH=2-10 aralığında BR tampon sistemlerinde analitik türler üzerinde konsantrasyon değişimine duyarlı katalitik aktivite gösterip göstermediklerine yönelik çalışmalar yapıldı. Seçilen elektrotların en iyi etkinlik gösterdiği elektrolit ortamları ve pH değerleri belirlendi, aynı zamanda da bu çalışma ile analitik türler üzerinde modifiye elektrotların katalitik aktivitesine hem pH hem de destek elektrolit değişiminin etkisi incelenmiş oldu. Çalışmalar sırasında 0,1 M; 0,01 M ve 0,001 M analit çözeltilerinden belirlenmiş olan uygun pH değerindeki destek elektrolit çözeltisine standart eklemeler yapılarak, kaplamasız Pt elektrot, kopolimer kaplı elektrot ve metal komplekslerinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotların analitlerin elektrokimyasal davranışları üzerindeki katalitik etkileri karşılıklı olarak değerlendirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Filminin Sentezi ve Karakterizasyonu

4.1.1. Kopolimer Filmlerinin Sentezinde Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

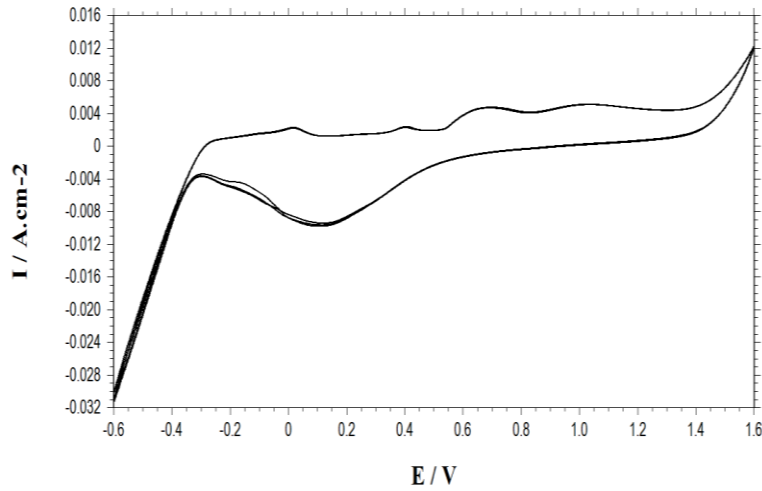
Kopolimer (Cp) sentezi işleminden önce literatürdeki bilgiler ışığında ve yapılan denemeler sonucunda film gelişimi için uygun potansiyel aralığı 0.2-1.6 V olarak belirlendi. Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı çözeltide -0.6-1.6 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Film gelişimi için aynı çözeltide 25 tam döngü alındı. Elde edilen Cp filmlerinin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için, elektrolit ortam olarak hazırlanan % 3.5 'luk KCl çözeltisinde 0,2-0,6 potansiyel aralığında 10 tam döngü olacak şekilde voltamogramları elde edildi. Uygulanan potansiyel aralığı filmin elektro aktif olduğu potansiyel aralığı dikkate alınarak, film gelişimi sırasında elde edilen voltamogramlardan belirlendi. Bütün çalışmalarda 50 mV/s tarama hızı uygulandı.

4.1.1.1. Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Sentezi

Platin elektrot yüzeyinde sentezlenmesi hedeflenen polimer filmlerinin sentez çalışmalarına öncelikle, filmlerin hangi koşullarda (elektrolit ortam, tarama hızı, potansiyel aralığı) oluşacağını belirlenmesine yönelik denemelerle başlandı. Daha ekonomik ve çevre ile uyumlu olacağı düşünüldüğünden kopolimer filmlerinin sulu ortamda sentezlenmesi öncelikli olarak hedeflendi (Tuken ve ark., 2004). Bunun için elektrolit ortam olarak ilk önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi denendi. Ancak yapılan denemelerde okzalik asitli ortamda farklı tarama hızları (25 mV, 50 mV ve 100 mV) ve potansiyel aralıkları denenmesine rağmen istenen kalitede polimer filmler elde edilemediği görülmüştür. Bunun üzerine literatür verilerine dayanarak kolaylıkla film oluşturulabileceği düşünülen 0,15 M Lityum perklorat çözeltisi denendi. Farklı tarama hızları ve potansiyel aralıkları denenmesine rağmen platin elektrot yüzeyinde kalıcı

polimer filmlerinin oluşmadığı gözlemlendi. Organik ortamda da metal yüzeyine tutunabilen, istenen kalitede polimer filmleri elde edilemediğinden, farklı tarama hızları ve potansiyel aralıkları uygulanarak 0,5 M H₂SO₄ ortamında çalışmalar gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalarda metal yüzeyine tutunabilen kararlı polimer ve kopolimer filmlerinin en verimli şekilde elde edilebileceği destek elektrolit ortamının 0.5 M H₂SO₄ olduğunu belirlendi.

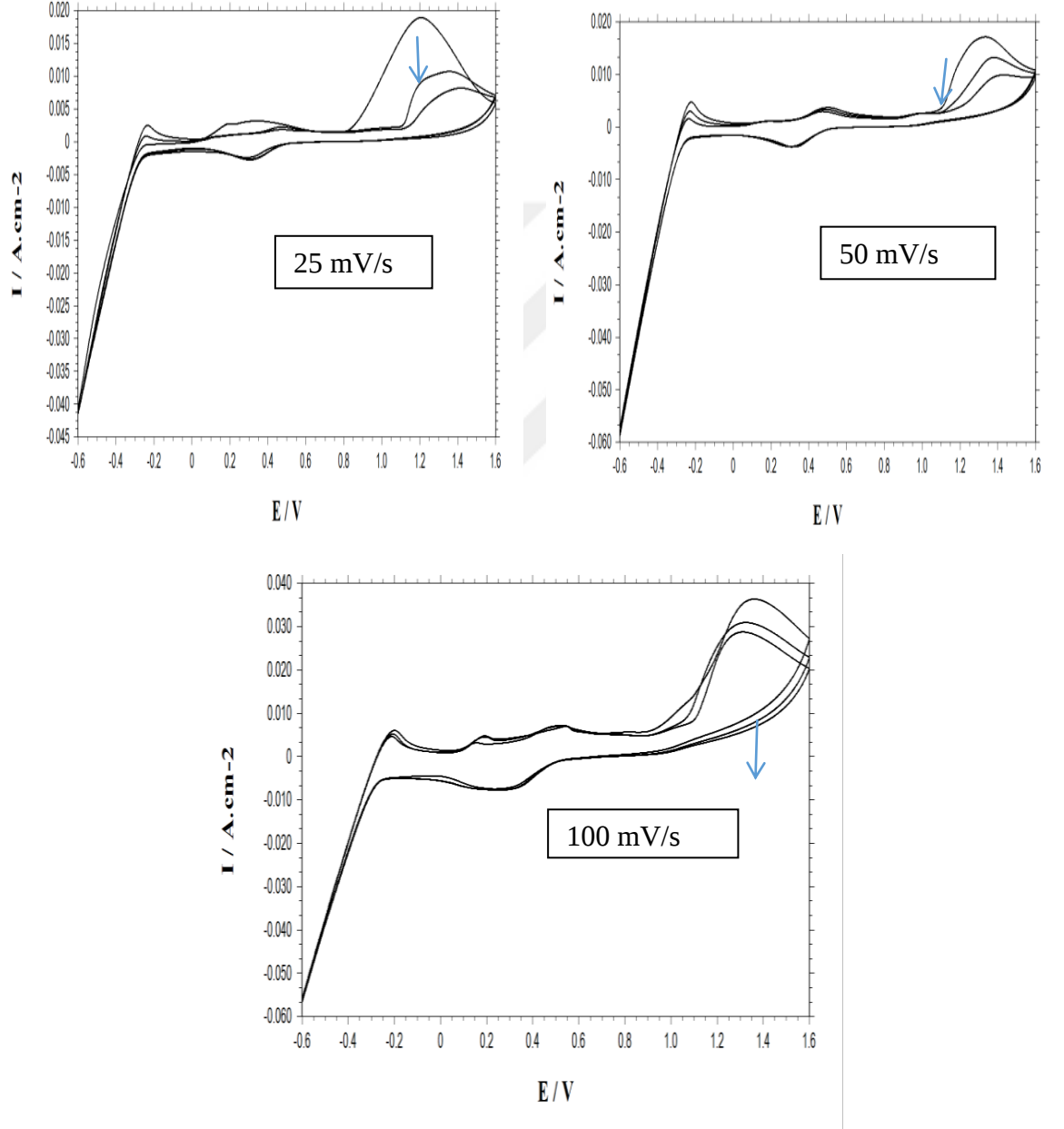
Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı çözeltide -0.6 - 1.6 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Film gelişimi için ise aynı çözeltide 0.2-1.6 V arasında 25 tam döngü alındı. Elde edilen Cp filmlerinin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için, elektrolit ortam olarak hazırlanan % 3.5 'luk KCl çözeltisinde 0.2-0.6 potansiyel aralığında 10 tam döngü olacak şekilde voltamogramları elde edildi. Uygulanan potansiyel aralığı filmin elektro aktif olduğu potansiyel aralığı dikkate alınarak, film gelişimi sırasında elde edilen voltamogramlardan belirlendi. Bütün çalışmalarda 50 mV/s tarama hızı uygulandı.



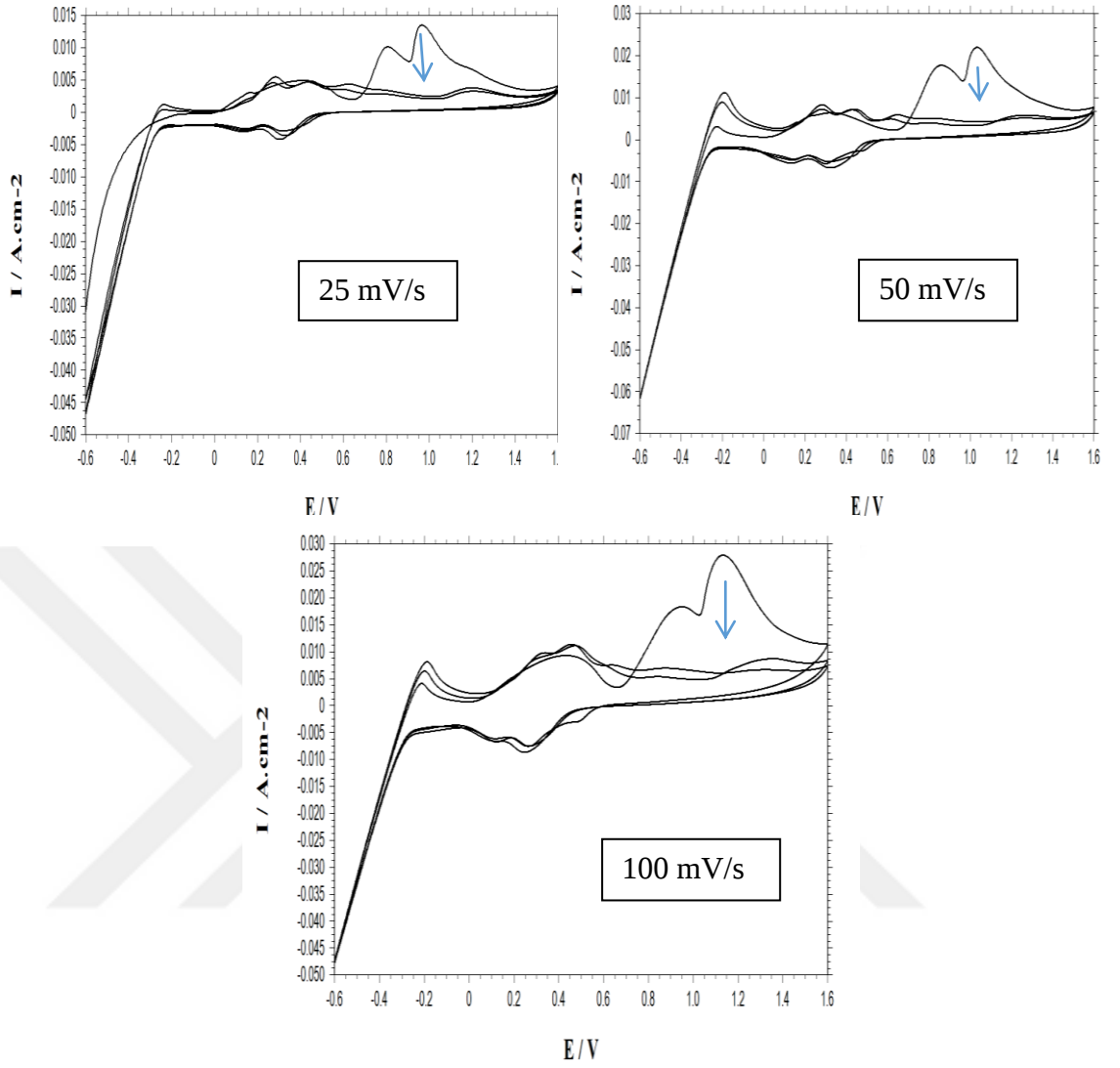
Şekil 4.1. Pt elektrota ait 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.

Pt elektrot yüzeyinde polimer sentez mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için öncelikle platin elektrotun sentez sırasında kullanılan elektrolit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla Pt elektrodun 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1 'de verilmiştir. Şekil 4.1' de verilen platin elektrotun 0.5 M sülfürik asit çözeltisindeki voltamogramı

incelendiğinde -0.6 V-0.0 V arasında hidrojene ait dönüşümler (anodik yönde $H_2 \rightarrow H^+$ ve katodik yönde ise $H^+ \rightarrow H_2$) gerçekleşmektedir (Tüken ve ark., 2007). Voltamogramda ayrıca anodik yönde platin oksit oluşumlarına ait biri 0.65 V diğeri ise 1.1 V civarında olmak üzere iki pik görülmektedir. Son olarak voltamogramda 1.2 V’ dan sonra oksijen çıkışıyla birlikte akımın sürekli bir şekilde arttığı gözlenmektedir (Yalçinkaya ve ark., 2008a).



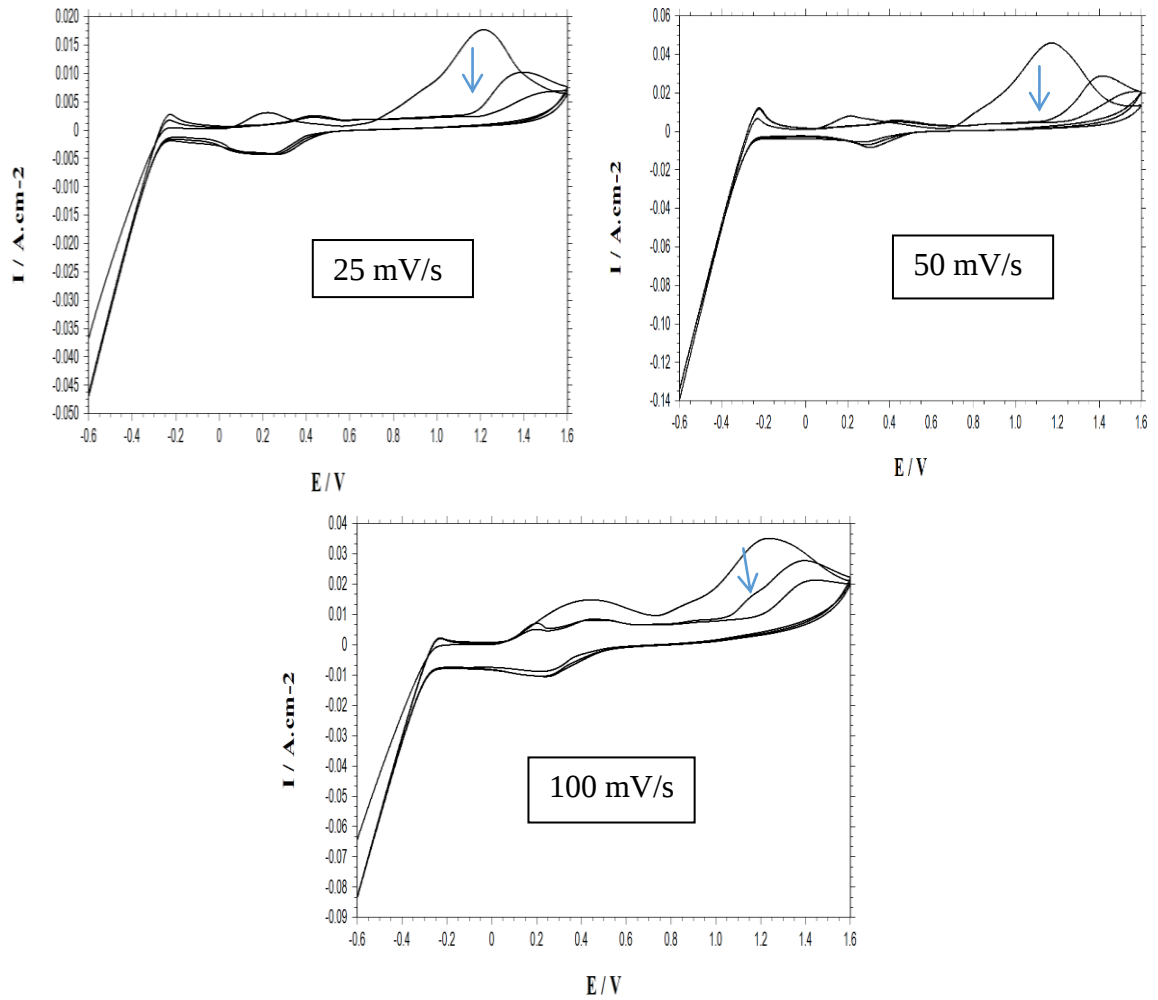
Şekil 4.2. Pt elektrota ait 0,1 M o-amino benzilalkol içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.



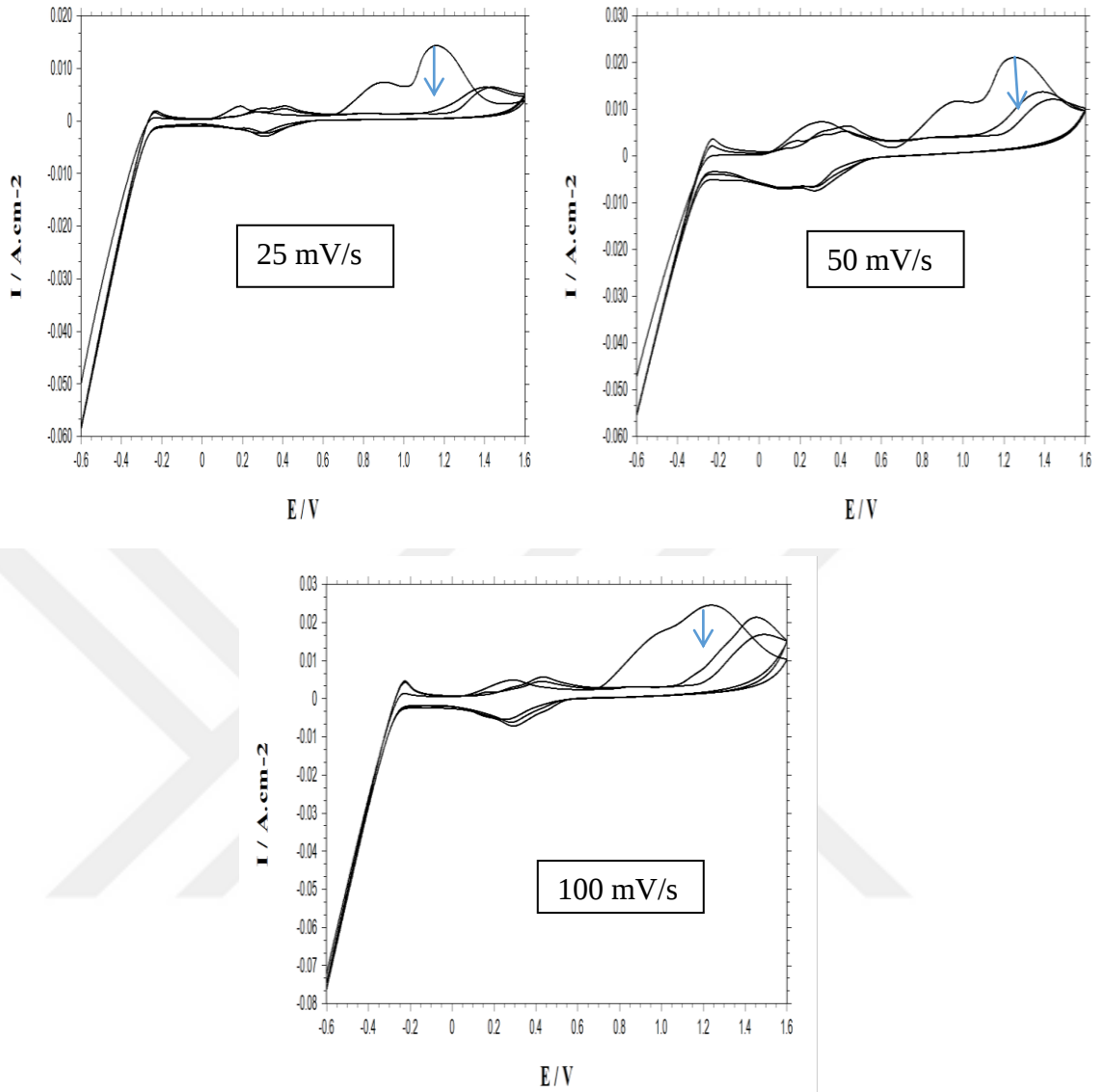
Şekil 4.3. Pt elektrota ait 0,1 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Platin elektrotun 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde monomersiz ortamda alınan ve şekil 4.1’ de verilen voltamogramı ile aynı çözeltiye ayrı ayrı sırasıyla o-amino benzil alkol (şekil.4.2) ve o-anisidin (şekil.4.3) monomerleri eklenerek alınan voltamogramlar kıyaslandığında özellikle monomersiz ortamda alınan voltamogramda görülen ve oksijen çıkışına tekabül eden 1,2 V değerinden sonra gerçekleşen sürekli akım artışının monomerli ortamda farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarda kaybolduğu görülmektedir. o-Amino benzilalkolün voltamogramlarında monomer oksidasyonunun yaklaşık olarak 1,1 V civarında başladığı buna karşın o-anisidine ait voltamogramlarda ise monomer oksidasyonunun 0,7 V dolaylarında başladığı görülmektedir. o-amino

benzil alkolle ait voltamogramlar ile o-anisidine ait voltamogramlarda göze çarpan diğer önemli bir farklılık ise o-amino benzil alkolle ait monomer oksidasyonunun tek bir kademede gerçekleştiği görülürken o-anisidin voltamogramlarında ise iki kademede gerçekleştiği ve dolayısı ile bu voltamogramlarda 0,9 V ve 1,2 V dolaylarında iki pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Alınan üç çevrim sonunda bütün voltamogramlarda görüldüğü üzere hidrojen gazı çıkışına ait -0,6 V ile -0,2 V arasında görülen akım değişimlerinin azalmamasına rağmen, platin elektrot yüzeyinde hem o-amino benzilalkol hem de o-anisidin içeren çözeltilerde diğer çözeltilere göre gözle görülebilir oranda yüzeyi kaplayıcı kararlı filmler elde edilmiştir. Ancak hidrojen gazı çıkışının elektrot yüzeyinde azalmaması film gelişiminin zor ve yavaş olduğunu göstermektedir (Yalçinkaya, 2013).



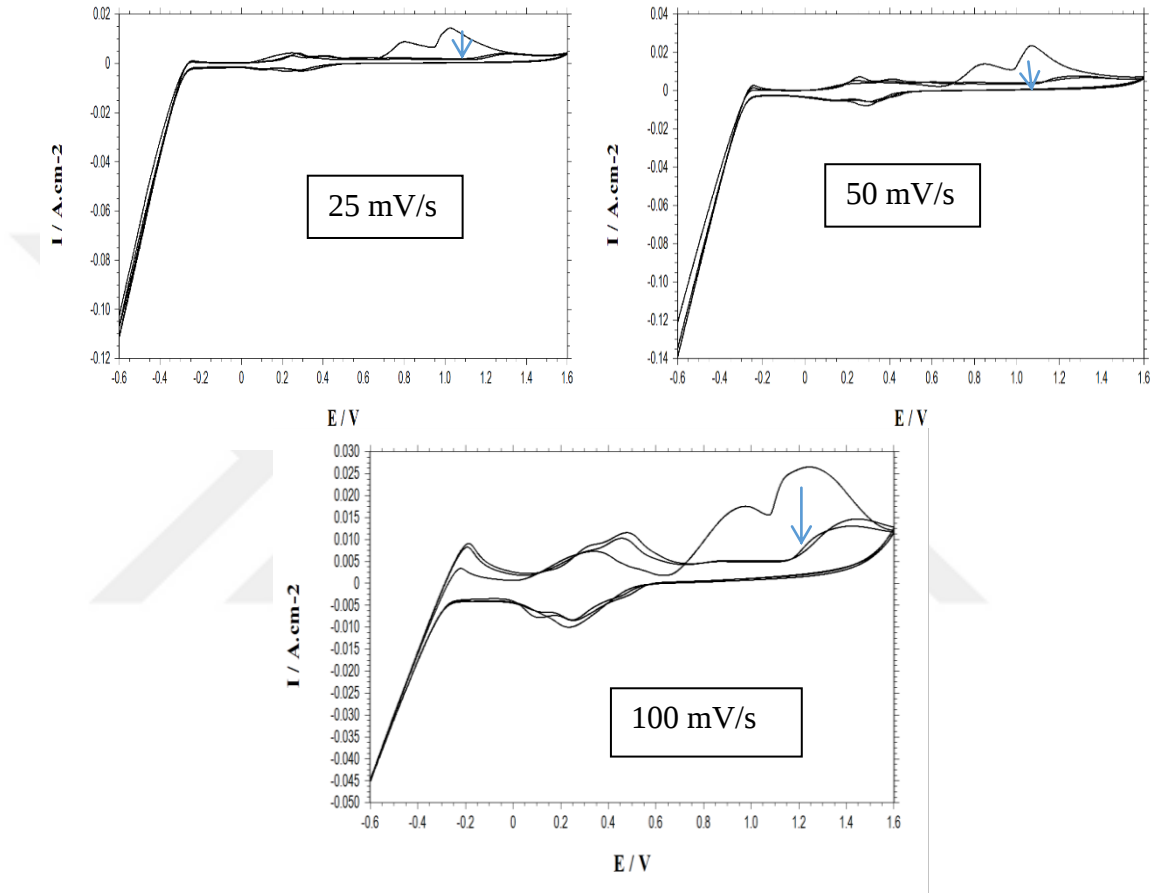
Şekil 4.4. Pt elektrota ait 0,08 M o-amino benzilalkol ile 0,02 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltilisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.5. Pt elektrota ait 0,05 M o-amino benzilalkol ile 0,05 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Farklı monomer mol oranlarında o-amino benzil alkol ve o-anisidin içeren (o-amino benzilalkol /o-anisidin; 8/2, 5/5, 2/8) 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde ve farklı tarama hızlarında alınan platin elektrota ait voltamogramlar Şekil. 4.4, Şekil. 4.5 ve Şekil. 4.6'da verilmiştir. Voltamogramlar Şekil. 4.2 ve Şekil. 4.3 te verilen o-amino benzilalkol ve o-anisidine ait voltamogramlarla kıyaslandığında, çözeltilere hangi monomerden daha büyük miktarda katılmışsa o monomerin tek başına bulunduğu çözeltide alınan voltamogramlara benzediği görülmektedir. Özellikle ilk çevrimlerde o-aminobenzil alkolün büyük oranda bulunduğu çözeltide (8/2) alınan voltamogramlarda

olduğu gibi monomer oksidasyonu tek adımda gerçekleşirken, diğer oranlardaki (5/5 ve 2/8) çözeltilerin voltamogramlarında iki adımda gerçekleşmekte ve iki pik vermektedir. Voltamogramlarda göze çarpan diğer önemli bir nokta ise, ilk çevrimde bütün voltamogramlarda kopolimer için monomer oksidasyonunun o-anisidinin monomer oksidasyonunun gerçekleştiği 0.6 V civarında meydana geldiği görülmektedir.



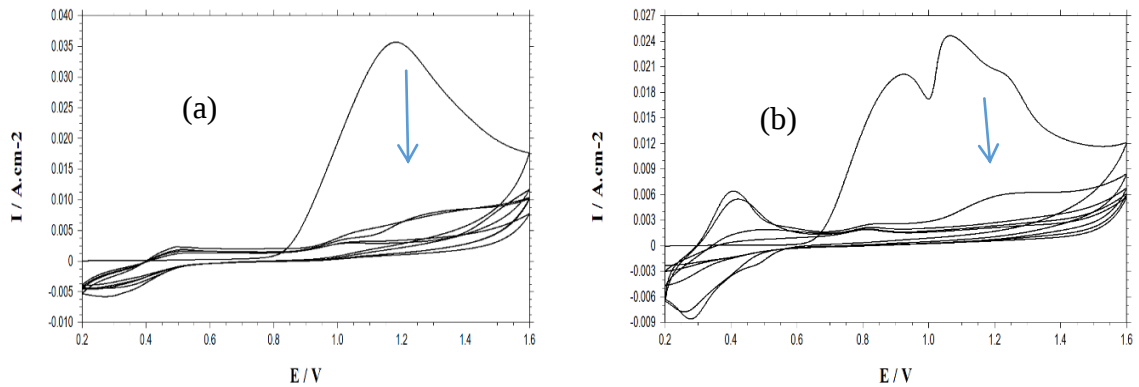
Şekil 4.6. Pt elektrota ait 0.02 M o-amino benzilalkol ile 0.08 M o-anisidin içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Ayrıca bütün oranlardaki çözeltilerde özellikle o-anisidinin büyük oranda olduğu ve bu monomerin özelliklerinin görülmesi beklenen 2/8 oranındaki çözeltinin de voltamogramlarında ilk çevrimden sonra monomer oksidasyonunun sadece o-amino benzil alkol içeren çözeltideki voltamogramlarda (Şekil. 4.2) olduğu gibi 1.1 V civarındaki değerlere kaymasıdır. Bu sonuçlara göre ve kopolimer oluşum mekanizmalarında monomerlerin yarışmalı olarak kopolimer yapısına katıldığı

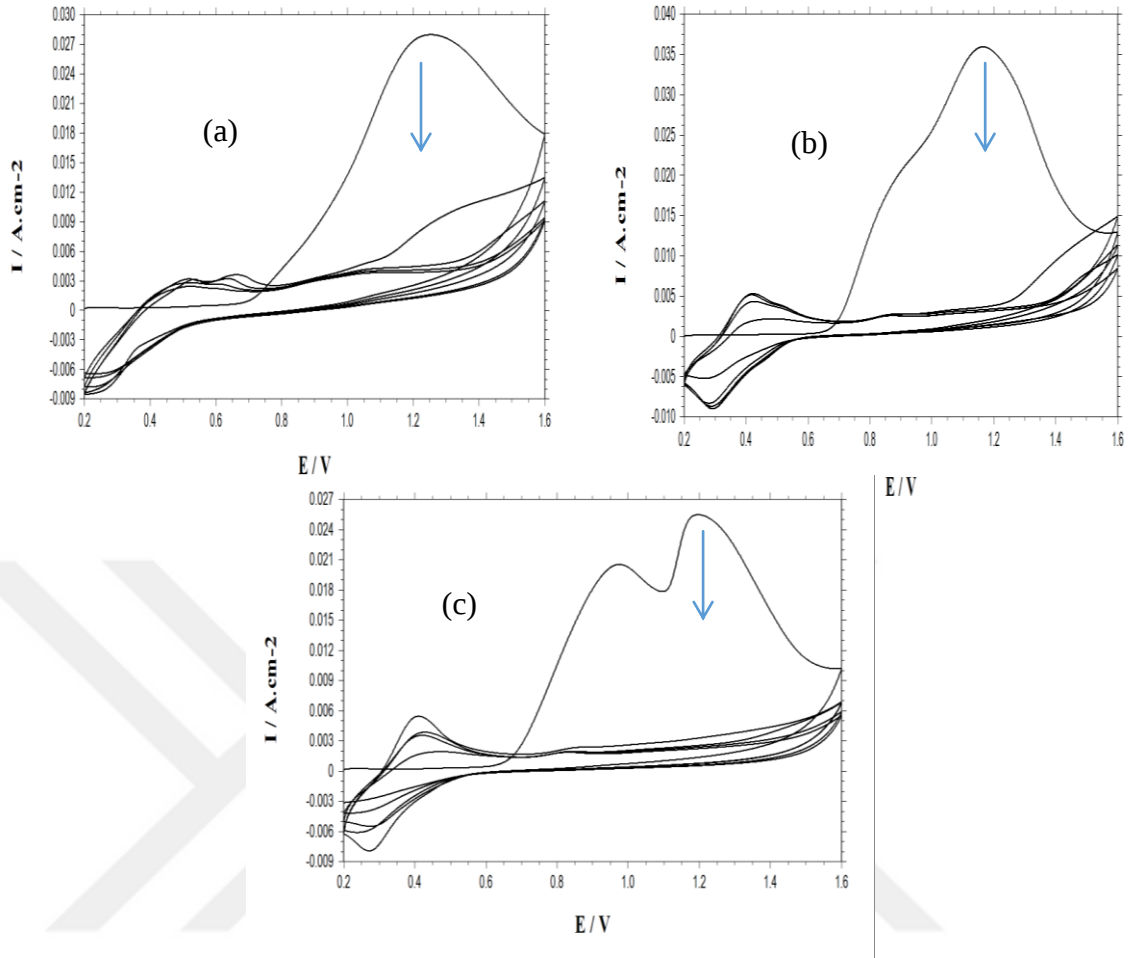
düşünülerek, bütün çözeltilerde ilk çevrimde o-anisidin monomer oksidasyonunun daha etkin olduğu söylenebilir. Ancak yukarıda belirtildiği gibi kopolimer monomer oksidasyonunun o-amino benzilalkol oksidasyonunda olduğu gibi 1.1 V civarı bir değere kayması, sonraki çevrimlerde o-amino benzilalkolün de kopolimer oluşumunda etkin bir şekilde devreye girdiğini işaret etmektedir. Sülfürlük asitli ortamda yapılan kopolimer film sentez çalışmalarında, üç çevrim sonunda hidrojen gaz çıkışının görülmeye devam etmesine rağmen gözle görülebilir bir şekilde yüzeyde kopolimer filmleri oluşmuştur. Ayrıca bütün voltamogramlar (Şekil. 4.4, Şekil. 4.5 ve Şekil. 4.6) incelendiğinde kopolimer filmlerinin redoks davranışlarıyla ilgili olduğu düşünülen ve 0,00 V ile 0,6 V arasında ileri ve geri dönüşümlerde görülen pikler platin elektrot yüzeyinde kopolimer film oluşuma dair önemli bir kanıt niteliğindedir.

Sentez ile ilgili yapılan bütün çalışmalar göz önüne alındığında bu çözeltide (0.5 M sülfürik asit) hazırlanan homopolimer ve kopolimer filmlerinin diğer ortamlarda yapılan denemelere kıyasla hedefe yönelik daha homojen ve kararlı oldukları belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı bundan sonraki bütün film gelişimleri bu çözeltide gerçekleştirilecektir. Ayrıca tarama hızının senteze etkisini görmek için yapılan denemelerin çoğunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda 100 mV/s tarama hızında homojen filmler oluştuğu görülmüştür. .

4.1.1.2. Homopolimerler ve Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) (Cp) Film Gelişimleri



Şekil 4.7. Pt elektrot yüzeyinde 0,1 M o-aminobenzil alkol (a) ile 0,1 M o-anisidin (b) içeren 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde elde edilen polimer film gelişimlerine ait 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.8. Pt elektrot yüzeyinde 0.08 M o-amino benzilalkol ile 0.02 M o-anisidin(a), 0.05 M o-amino benzilalkol ile 0.05 M o-anisidin(b) ve 0.02 M o-amino benzilalkol ile 0.08 M o-anisidin(c) içeren 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde elde edilen kopolimer film gelişimlerine ait 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

Poli(o-amino benzilalkol) ile poli (o-anisidin) homopolimerleri ve farklı monomer mol oranlarındaki (o-amino benzilalkol/o-anisidin; 8/2, 5/5, 2/8) çözeltilerde alınan Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) kopolimerlerinin (Cp) film gelişimlerine ait voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 'de verilmiştir. Sentez çalışmalarından elde edilen sonuçlardan film gelişimleri, hidrojen gaz çıkışı bölgesi ve oksijen gaz çıkışı dikkate alınarak 0.2 V-1.6 V arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda en uygun olduğu daha önce belirlenmiş 100 mV/s tarama hızı uygulanmış ve 5 tam döngü sonunda yüzeyde gözle görülebilir homojen filmler elde edilmiştir. Döngü sayısı

arttırılınca filmin kısmen de olsa sülfürik asitli çözeltide zarar görmeye başladığı tespit edilmiştir. Bu sebeplerden dolayı dolay 5 döngü film gelişimi için yeterli görülmüştür. Şekil 4.7 ve Şekil. 4.8’ de verilen voltamogramlar incelendiğinde, akım değerlerinin ilk çevrimden sonra sürekli azaldığı görülmektedir. Akım değerlerinin azalması oluşan polimer ya da kopolimer filmlerinin iletkenliğinin çok yüksek değerlerde olmadığını da göstermektedir. Akım değerlerinin sürekli azalması yüzeyde bir film oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca kopolimer mekanizması ile ilgili olduğu düşünülen ve voltamogramlarda göze çarpan diğer önemli bir nokta o-anisidin oranı yüksek olan 2/8 oranındaki voltamogramda (Şekil 4.8c) monomer oksidasyonunun şekil 4.7b de verilen o-anisidine ait voltamogramda olduğu gibi ilk çevrimde iki farklı bölgede belirgin pikler verirken, buna karşılık aynı şekilde o-amino benzil alkol oranı yüksek olan 8/2 oranındaki çözeltinin voltamogramında (Şekil. 4.8a) ise şekil. 4.7a ‘ da verilen voltamogramda olduğu gibi tek bir pik gözlenmesidir. Daha öncede açıklandığı gibi çözeltide miktarı yüksek olan monomer polimer film gelişiminde ilk çevrimde öncelikli olarak oksidasyona daha etkin bir şekilde uğramakta daha sonra diğer monomer aynı şekilde ilk çevrimden sonra etkinliğini göstermeye ve kopolimer oluşumuna katılmaya başlamaktadır.

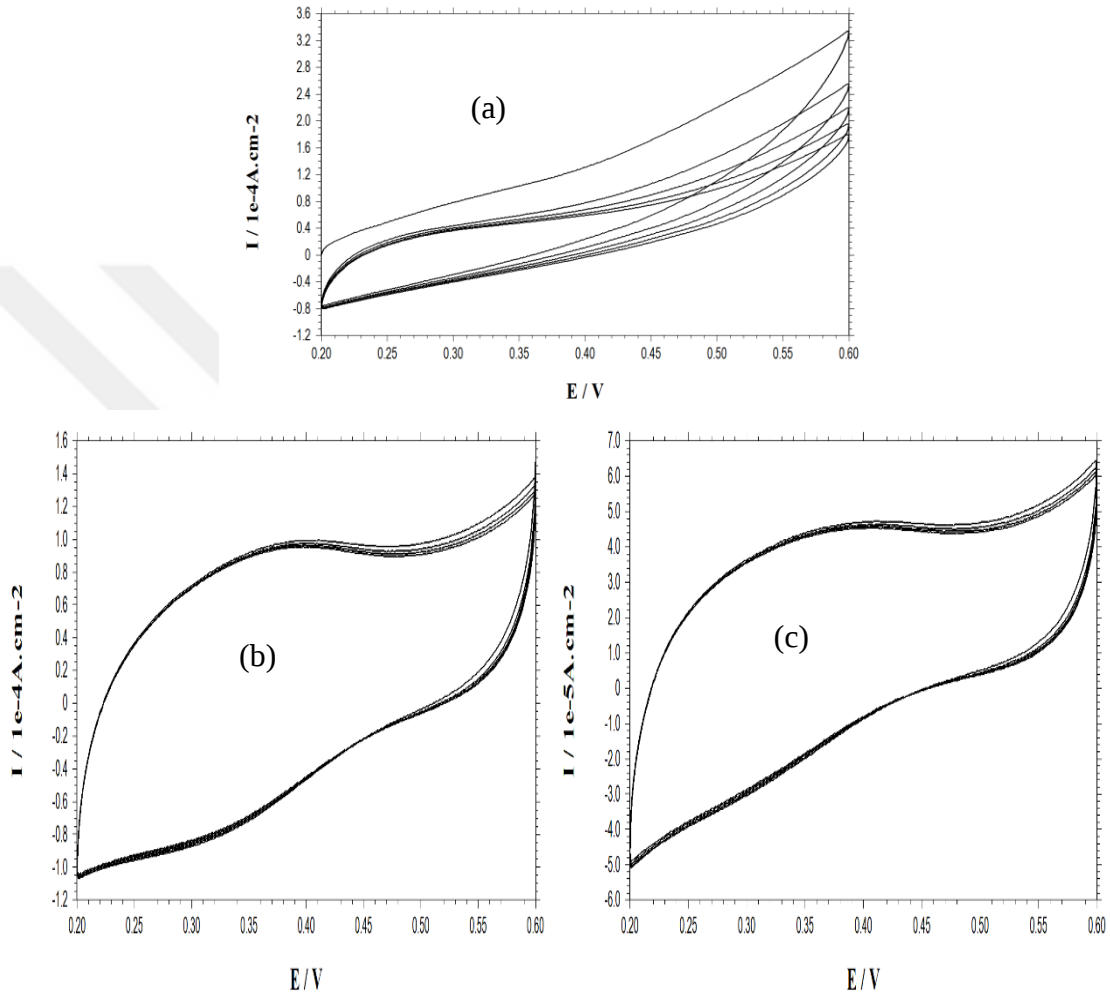
Sonuç olarak 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde 5 çevrim sonunda platin elektrot yüzeyinde homojen ve kararlı poli(o-amino benzilalkol), poli(o-anisidin) homopolimer ve farklı monomer mol oranlarında (o-amino benzilalkol/o-anisidin, 8/2, 5/5, 2/8) Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol) kopolimer filmleri elde edilmiştir.

4.1.1.3. Kopolimer (Cp) Filmlerinin Elektrokimyasal Davranışları

Metal yüzeyine kaplanmış polimer filmi kararlı ise; kaplanmış bir elektrotun elektrolit çözeltisinde alınan voltamogramında anodik veya katodik yönde ardı ardına gelen çevrimlerde akım değişimleri olmamalıdır. Özellikle akım düşüşünün olması filmin bozunduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir. (Yalçınkaya ve ark., 2008a).

Sülfürik asit çözeltisinde platin elektrot yüzeyine kaplanmış poli(o-amino benzilalkol) ile poli(o-anisidin) homopolimerlerinin ve Poli(o-amino benzilalkol-ko-o-anisidin) kopolimer (Cp) filmlerinin (8/2, 5/5, 2/8) elektrokimyasal davranışlarını incelemek için,

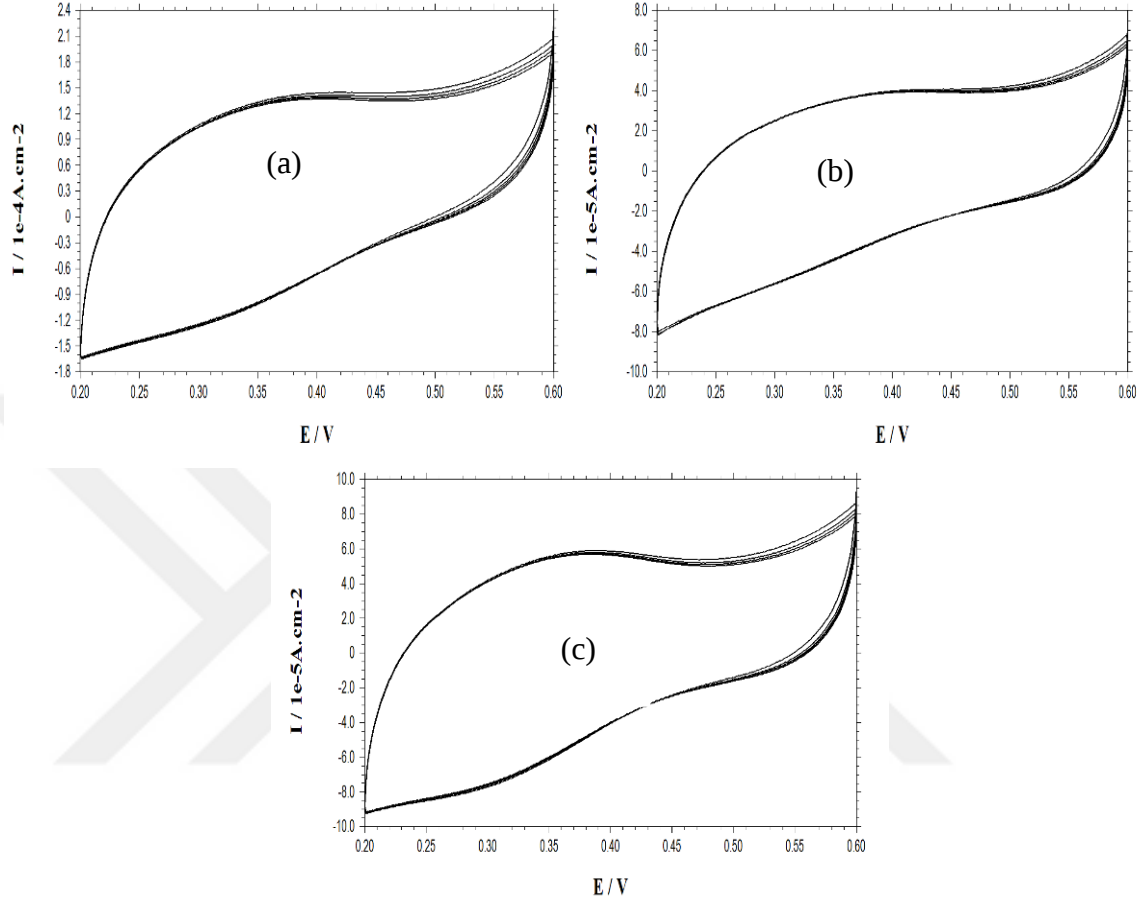
% 3,5 KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Alınan voltamogramlar şekil 4.9 ve şekil 4.10’ da verilmiştir. Voltamogramların potansiyel aralığı film gelişimi sırasında alınan voltamogramlar dikkate alınarak seçilmiştir. Film gelişimi sırasında alınan voltamogramlarda yüzeyde oluşan polimer filmlerinin yaklaşık olarak 0.2 V-0.6 V arasında yükseltgenip indirgendiği belirlenmiştir (Şekil 4.7 ve şekil 4.8).



Şekil 4.9. Çıplak pt elektrot(a) ve sülfürik asitli ortamda platin elektrot yüzeyine kaplanmış poli(o-amino benzilalkol) (a) ve poli(o-anisidin)(b) filmlerinin %3,5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları.

Şekil.4.9 ve şekil. 4.10’ de verilen voltamogramlar incelendiğinde çıplak platin elektrot yüzeyinde akım hızla düşerken (şekil 4.9a), hem homopolimer filmlerinin hem de kopolimer filmlerinin redoks davranışları (anodik yönde yükseltgenme ve katodik

yönde indirgenme) sırasında 0.5 V-0.6 V potansiyel aralığında çok küçük akım düşüşleri olduğu görülmüştür.



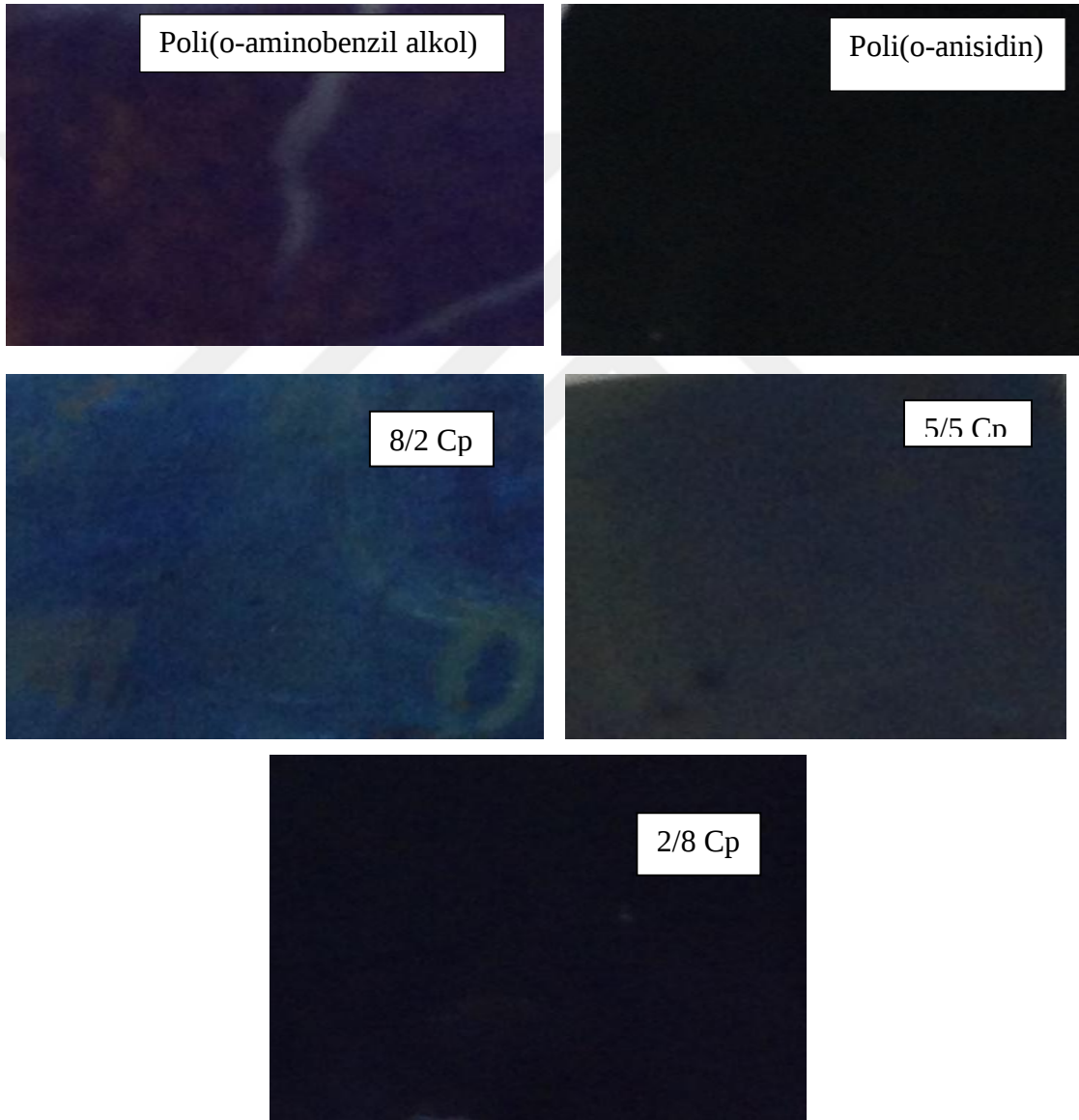
Şekil 4.10. Sülfürik asit çözeltisinde farklı monomer mol oranlarında (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2: a, 5/5:b ve 2/8:c) Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filmlerinin %3,5 KCl çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.

Voltamogramlar (şekil. 4.9 ve şekil. 4.10) kendi aralarında kıyaslandığında 5/5 oranındaki kopolimer örneğinin voltamogramında (şekil.4.10b) kapasitif akım değerlerinin azda olsa diğerlerine göre daha düşük olmasına rağmen bütün çevrimler boyunca akım değerlerinin daha az değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Buna göre bu orandaki kopolimer film örneğinin diğer homopolimer filmleri ve kopolimer filmlerine göre kısmen de olsa elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğu söylenebilir.

4.1.2. Sülfürik Asitli Ortamda Elde Edilen Filmlerin Yüzey Görüntüleri

4.1.2.1. Fotoğraf Görüntüleri

Şekil. 4.11' de verilen homopolimer ve kopolimer örneklerine ait fotoğraf görüntüleri incelendiğinde, filmlerin renklerinden yola çıkarak birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir.



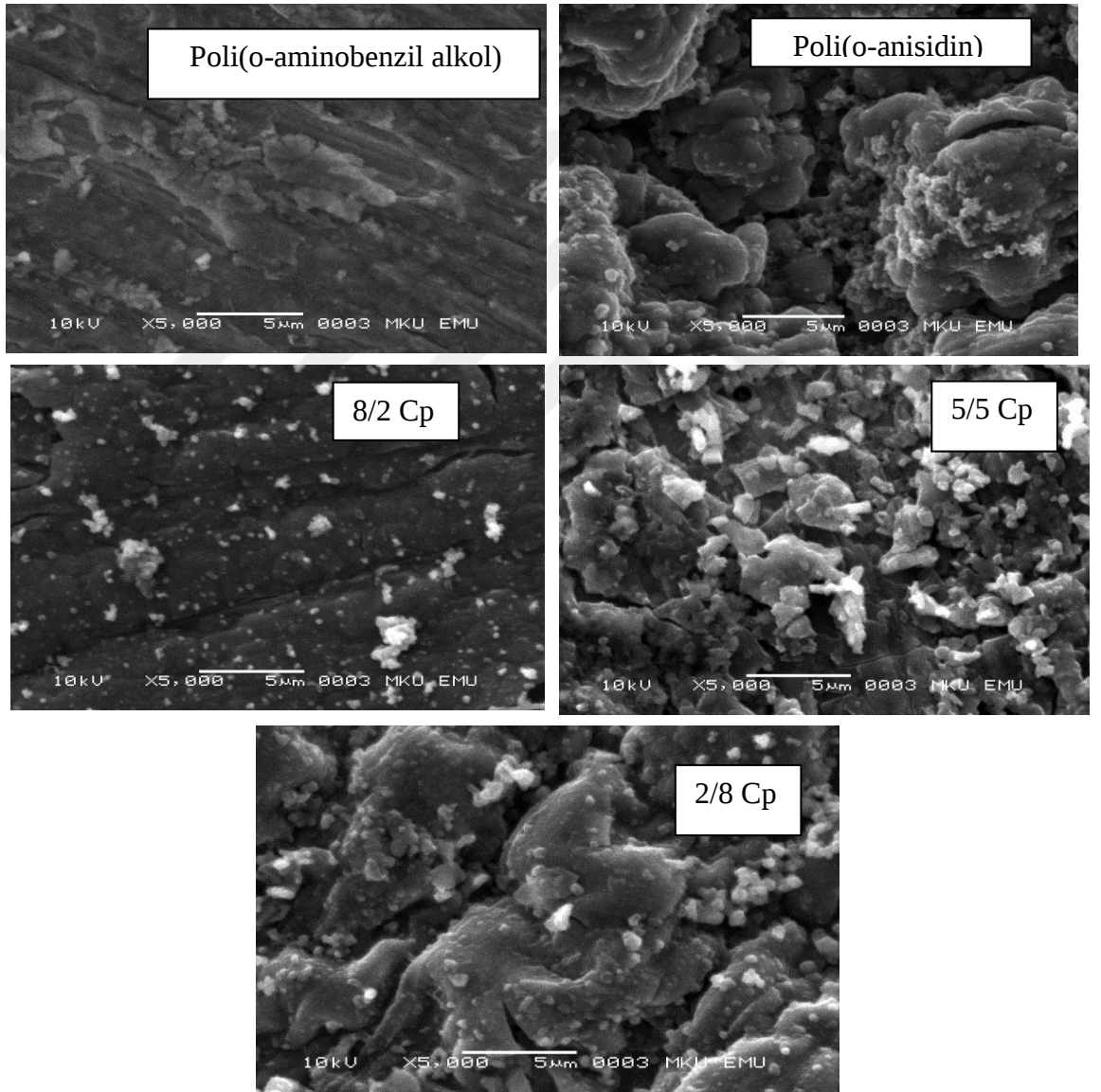
Şekil 4.11. Homopolimerler ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde elde edilen (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2, 5/5 ve 2/8) kopolimer (Cp) filmlerine ait fotoğraf görüntüleri.

Voltamogramlardan ayrıca, Poli(o-amino benzilalkol) filminin renginin mor, poli(o-anisidin) filminin renginin ise siyah olduğu gör÷lmektedir. Kopolimer oluşumu incelendiğinde, o-amino benzilalkol monomerinin yüksek olduğu 8/2 oranındaki kopolimer filminin renginin Poli(o-amino benzilalkol) ve poli(o-anisidin) filmlerinin ikisinin de renginden farklı olarak mavi-lacivert renkte oluştuğu gör÷lmektedir. Her iki homopolimer filminin renginden farklı bir renk oluşumu kopolimer oluşumuna dair önemli bir kanıt niteliğindedir. Ayrıca kopolimer filmleri kendi aralarında değerlendirildiğinde ise yine birbirinden farklı renklerde oldukları gör÷lmektedir. Bunun yanında, o-anisidin oranı arttıkça (8/2' ye doğru) kopolimer filmlerinin rengine siyah rengin hakim olmaya başladığı gör÷lmektedir. Bu durum miktarı fazla olan monomerin kopolimer oluşumunda diğerine göre daha etkin olduğunu düş÷ndürebilir.

4.1.2.2. SEM Görüntüleri

Platin elektrot yüzeyine 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde kaplanmış poli(o-amino benzilalkol), poli(o-anisidin) ve farklı monomer mol oranlarındaki (o-amino benzilalkol/o-anisidin; 8/2, 5/5, 2/8) çözeltielerde elde edilen kopolimer filmlerin SEM görüntüleri şekil. 4.12' de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde Homopolimer filmlerin birbirlerinden ve kopolimer filmlerin yapısından farklı olduğu gör÷lmektedir. Poli(o-amino benzilalkol) filminin yüzey yapısı poli(o-anisidin) filmine göre daha az gözenekli ve daha düz yapıdadır. Poli(o-anisidin) filminin yapısı ise katmanlar ve iç içe geçmiş küresel yapılar şeklindeyir. Bunun yanında diğer önemli bir ayrıntı ise kopolimer örneklerinin görüntüleri kendi aralarında kıyaslandığında, düşün÷ldüğü gibi sentez sırasında monomer oranları değiştikçe yüzey yapılarının değişiklik göstermedir. O-amino benzilalkol oranının yüksek olduğu çözeltide hazırlanan 8/2 oranındaki kopolimer film örneğinin yapısı az gözenekli ve düz bir yapıda olan poli(o-amino benzilalkol) homopolimerinin yapısına benzemektedir. Aynı şekilde o-anisidin oranının yüksek olduğu çözeltide hazırlanan 2/8 oranındaki kopolimer filminin yapısı da poli(o-anisidin) homopolimerinin katmanlar şeklindeki yapısıyla benzerlik göstermektedir. 5/5 oranındaki kopolimer örneğinin yapısının ise poli(o-amino benzilalkol) filminin yapısı kadar düz ve poli(o-anisidin) filminin yapısı kadar katmanlı olmadığı gör÷lmektedir. Sonuç olarak SEM görüntüleri kopolimer oluşumuna dair çok önemli bir kanıt olmakla

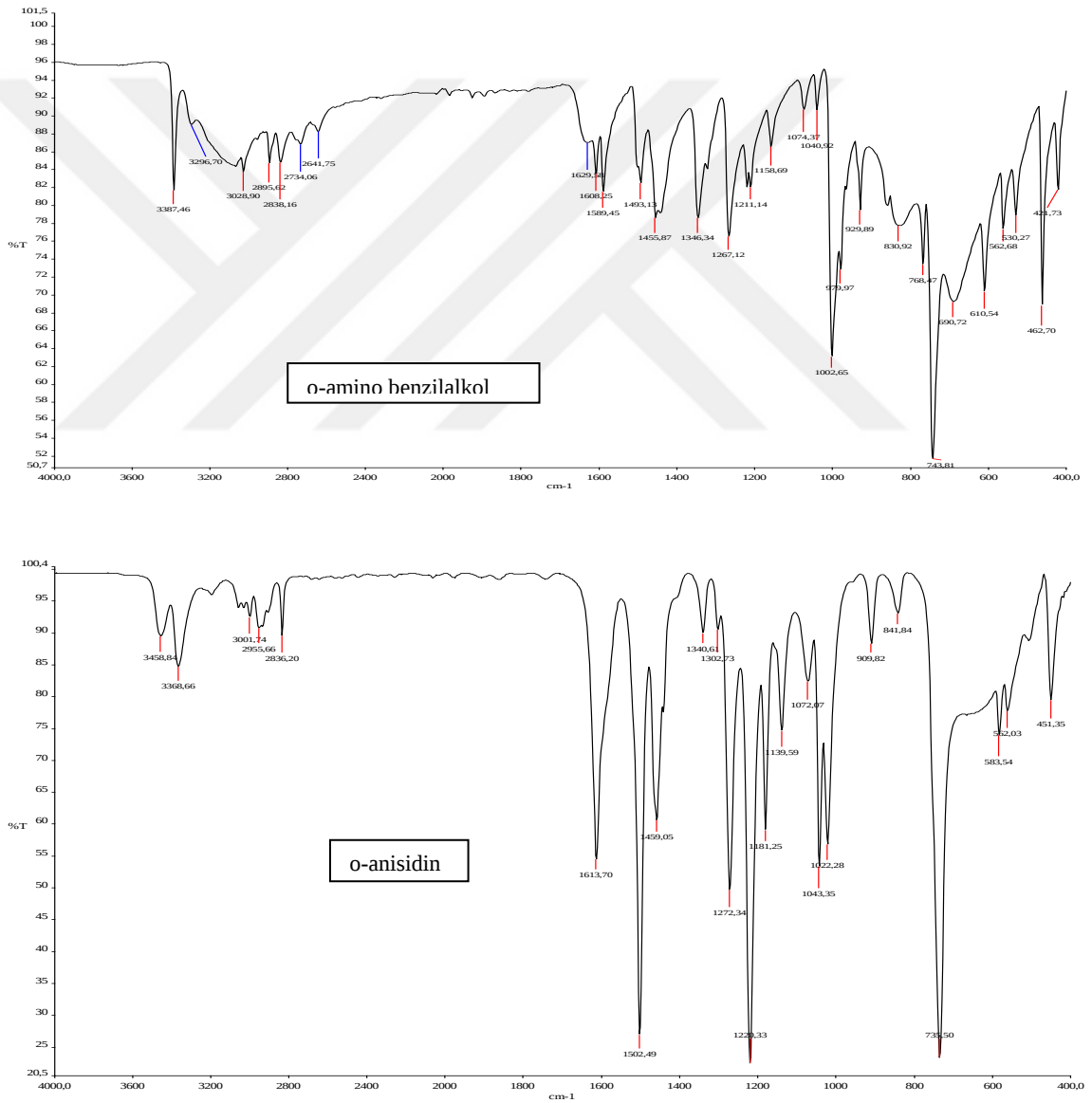
birlikte, kopolimer film sentezinde monomer mol oranının değişimiyle kopolimer yzey yapısının değiştiğini de gstermektedir. Sonuç olarak,SEM görüntüleri kopolimer sentezinde alınan voltamogramlarla uyumlu olup zltide oranı yüksek olan monomerin kopolimer film sentez mekanizmasında daha etkin olduğunu gstermesi bakımından da önemlidir. Farklı oranlardaki zltilerde farklı yzey yapılarında kopolimer filmlerin oluşması uygulamada hedeflendiği gibi monomer derişim oranlarının katalitik aktiviteye etkisinin görülebileceğini gstermektedir.



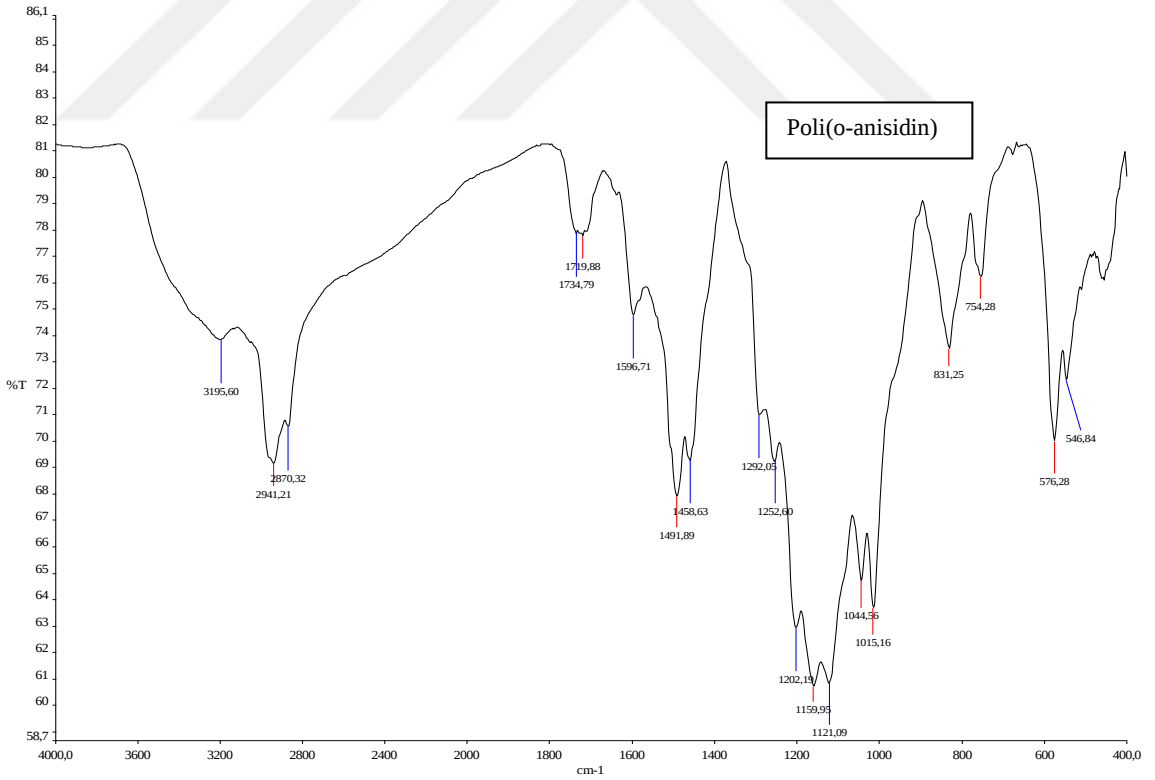
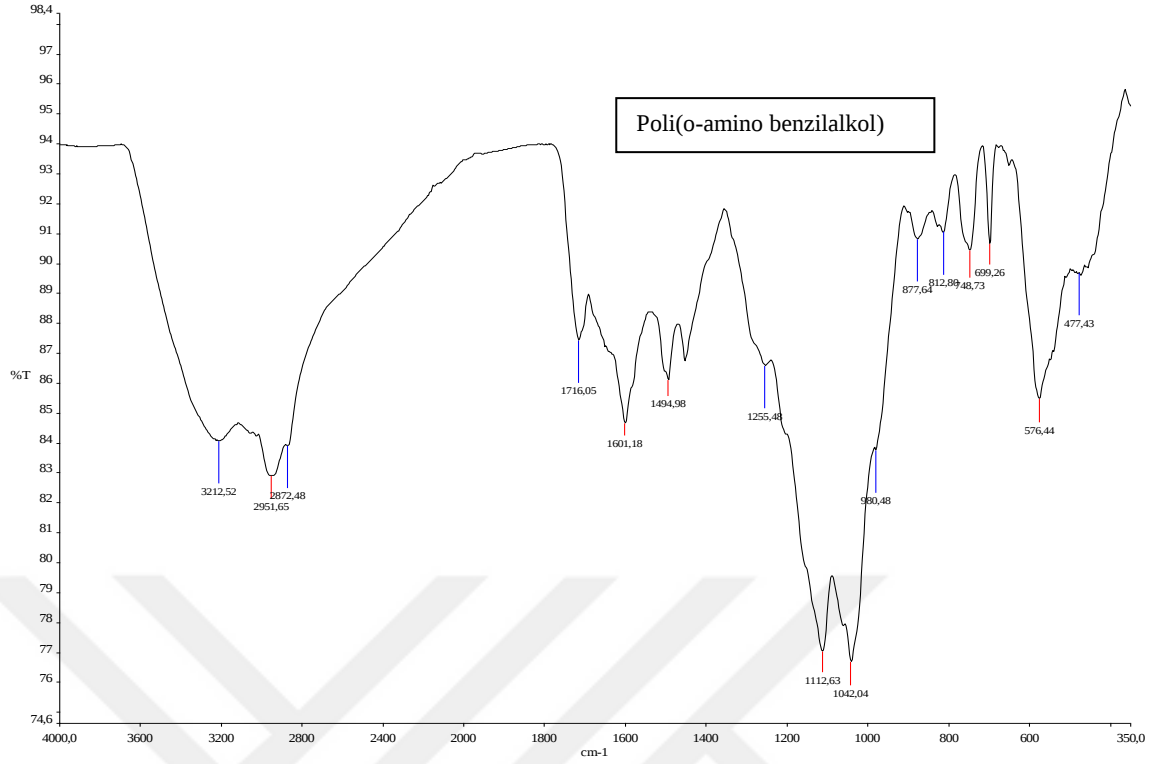
şekil 4.12. Homopolimerler ve farklı monomer mol oranlarındaki zltilerde elde edilen (o-amino benzilalkol/o-anisidin 8/2, 5/5 ve 2/8) kopolimer (Cp) filmlerine ait SEM görüntüleri.

4.1.3. FT-IR Analiz Sonuçları

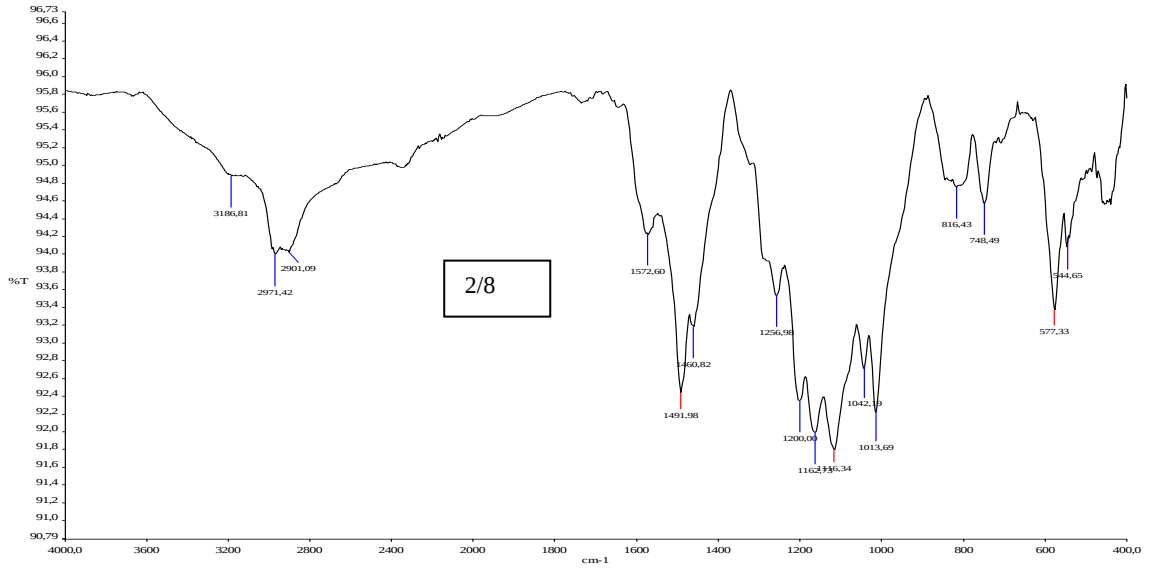
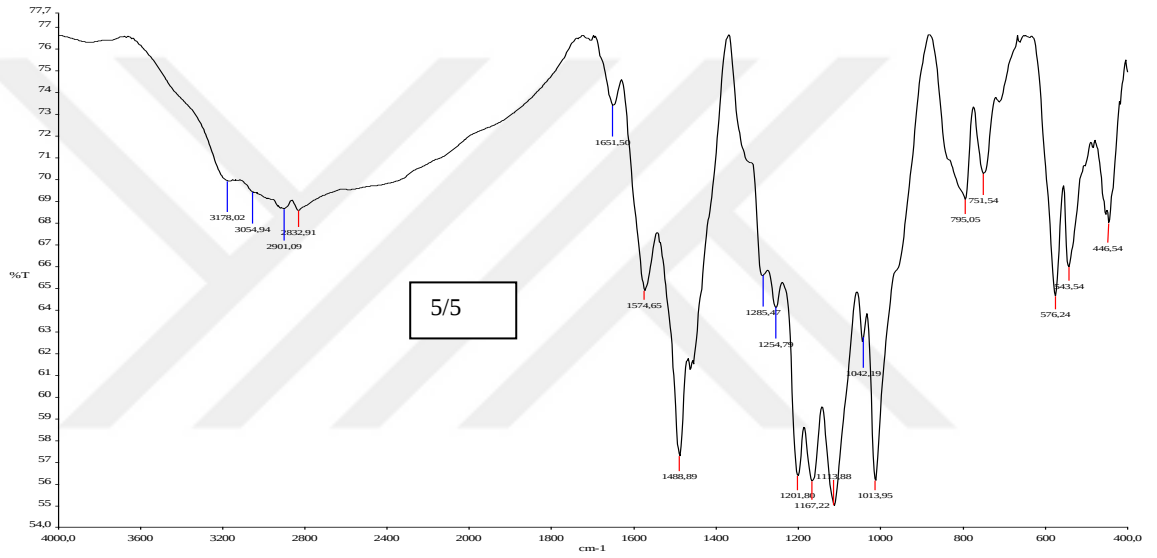
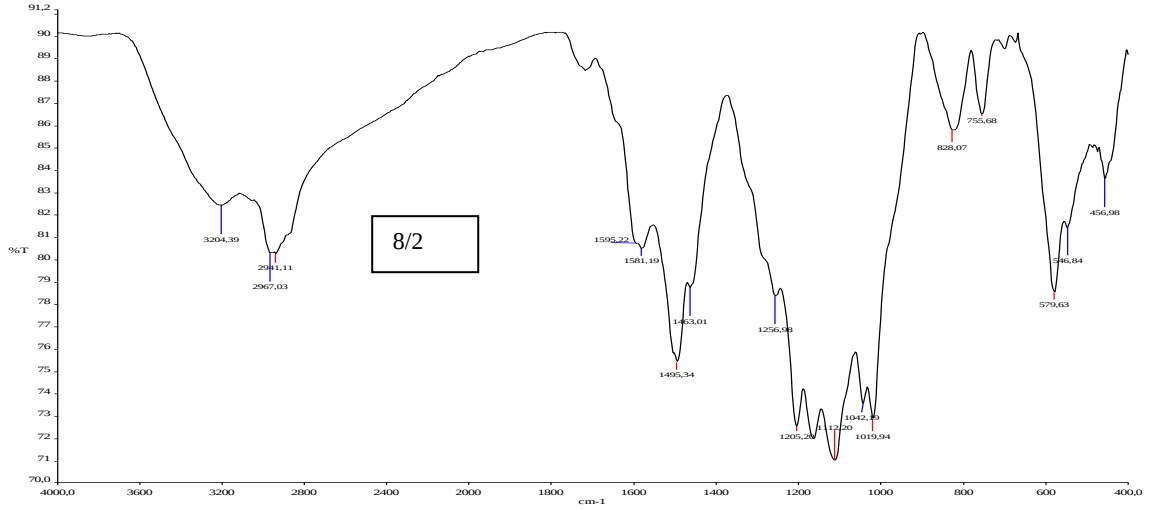
Homopolimerler ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan kopolimer örneklerine ait FT-IR spektrumları şekil 4.13, şekil 4.14 ve şekil.15’ te verilmiştir. o-amino benzilalkol ve o-anisidin monomerlerine ait spektrumlar ile homopolimer ve kopolimer örneklerine ait spektrumlar kıyaslandığında monomerlere ait spektrumlarda keskin pikler görülürken polimer ve kopolimer oluşumundan sonra spektrumların yayvanlaştığı ve piklerin genişlediği görülmektedir. Bu durum polimerleşmenin gerçekleştiğini gösteren önemli bir kanıt niteliğinde dir.



Şekil 4.13. o-aminobenzil, o-anisidin, monomerlerine ait FT-IR Spektrumları.



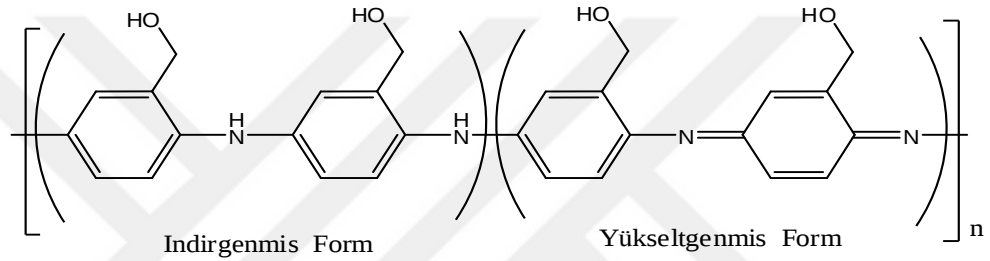
Şekil 4.14. Poli (o-aminobenzil) ve Poli (o-anisidin) filmlerine ait FT-IR Spektrumları.



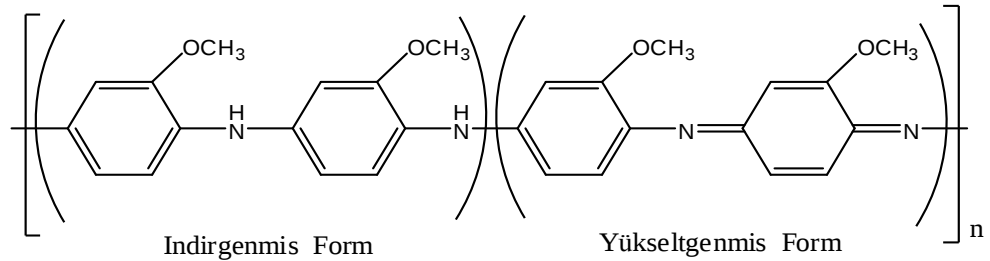
Şekil 4.15. Kopolimer filmlerine ait FT-IR Spektrumları.

Şekil 4.13' te verilen monomerlere ait spektrumlar incelendiğinde her iki monomerin yapısında serbest halde bulunan $-NH_2$ (primer amin) gruplarına ait olduğu bilinen iki pik görülmektedir (Valle ve ark., 2012). Bu pikler o-anisidin monomerinin spektrumunda 3458 cm^{-1} ile 3368 cm^{-1} civarında görülürken, o-amino benzilalkolün spektrumunda 3390 cm^{-1} ile 3300 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkmaktadır. Homopolimer ve kopolimer örneklerinin spektrumları incelendiğinde bu piklerin polimerleşme ve kopolimerleşme sonucunda kaybolduğu görülmektedir (şekil 4.14 ve şekil.4 15). Bu piklerin kaybolması polimerleşme ve kopolimerleşme mekanizmasının her iki monomerin yapısında serbest halde bulunan $-NH_2$ grupları üzerinden gerçekleşmiş olabileceğini destekler niteliktedir. Polimerleşme ve kopolimerleşmeden sonra serbest $-NH_2$ gruplarına ait pikler kaybolurken poli(o-amino benzilalkolün), poli(o-anisidinin) ve farklı monomer mol oranlarında hazırlanan kopolimer örneklerinin 8/2, 5/5, 2/8 spektrumlarında sırasıyla 3212 cm^{-1} , 3195 cm^{-1} , 3204 cm^{-1} , 3178 cm^{-1} ve 3187 cm^{-1} civarında pikler görülmektedir. Bu piklerin polimerleşmeden sonra poli(o-anisidin) spektrumunda molekül içi $-N-H$ gerilmelerine Poli(o-amino benzil alkol) ve kopolimer spektrumlarında ise $-N-H$ gerilmeleri ile $-OH$ grubu titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Bununla birlikte poli(o-amino benzil alkolün) spektrumunda 3212 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bu pikin o-amino benzilalkol monomerinin spektrumunda polimerleşmeden önce de yaklaşık olarak bu bölgede gözlemlenmiş olması dikkate değerdir. Bu pikin serbest $-NH_2$ gruplarının yanında o-amino benzil alkol monomerinin spektrumunda da görülmesi, düşünüldüğü gibi benzil alkol yapısındaki $-OH$ gruplarına karşılık geldiğini desteklemektedir. Kopolimerizasyonun monomerlerin serbest $-NH_2$ grupları üzerinden gerçekleştiğini gösteren diğer bir önemli husus ise genellikle yaklaşık olarak 1150 cm^{-1} ve 1070 cm^{-1} civarında gözlemlendiği bilinen C-O-C bağlarının titreşimlerinin poli(o-amino benzilalkol) homopolimerinin ve kopolimer örneklerinin spektrumunda gözlemlenmemesidir (Bereket ve Duran, 2009). Poli (o-anisidinin) spektrumunda 1015 cm^{-1} civarında görülen keskin pikin poli(o-amino benzil alkol) spektrumunda görülmezken kopolimer örneklerinin spektrumunda yaklaşık olarak bu bölgede görülmesi o-anisidinin kopolimer yapısına katıldığını desteklemektedir. Bununla birlikte poli(o-amino benzilalkol) spektrumunda 1113 cm^{-1} dolaylarında ortaya çıkan pikin kopolimer örneklerinin spektrumlarında görülürken poli(o-anisidinin) spektrumunda olmaması o-amino benzil alkolün yapıya katıldığını ve

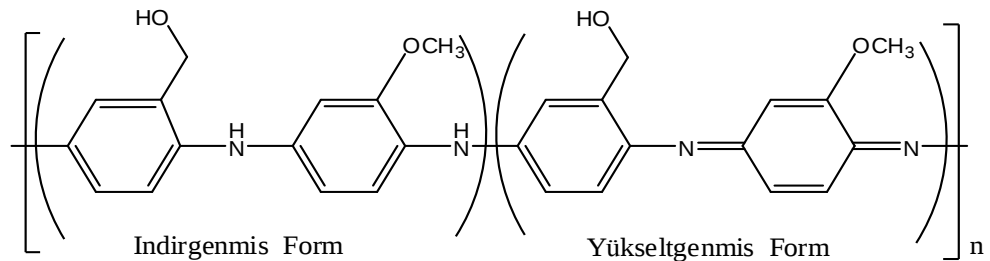
o-amino benzil alkolle kopolimer oluşturduğunu gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir. Kopolimer örneklerinin spektrumlarında 1590 cm^{-1} ile 1490 cm^{-1} dolaylarında görülen C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikler kopolimer yapısında sırasıyla benzenoid ve qinonoid halkaların bulunduğunu göstermektedir(Yalçinkaya ve ark., 2008b). Ayrıca yine kopolimer örneklerinin spektrumlarında 820 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} civarlarında gözlenen pikler sırasıyla aromatik halkanın para ve orto bağlanmalarına aittir. FT-IR sonuçları dikkate alındığında sentezlenen homopolimerler ve kopolimere ait muhtemel yapılar şekil. 4.16’ da verilmiştir.



Poli(o-amino benzilalkol)



Poli(o-anisidin)

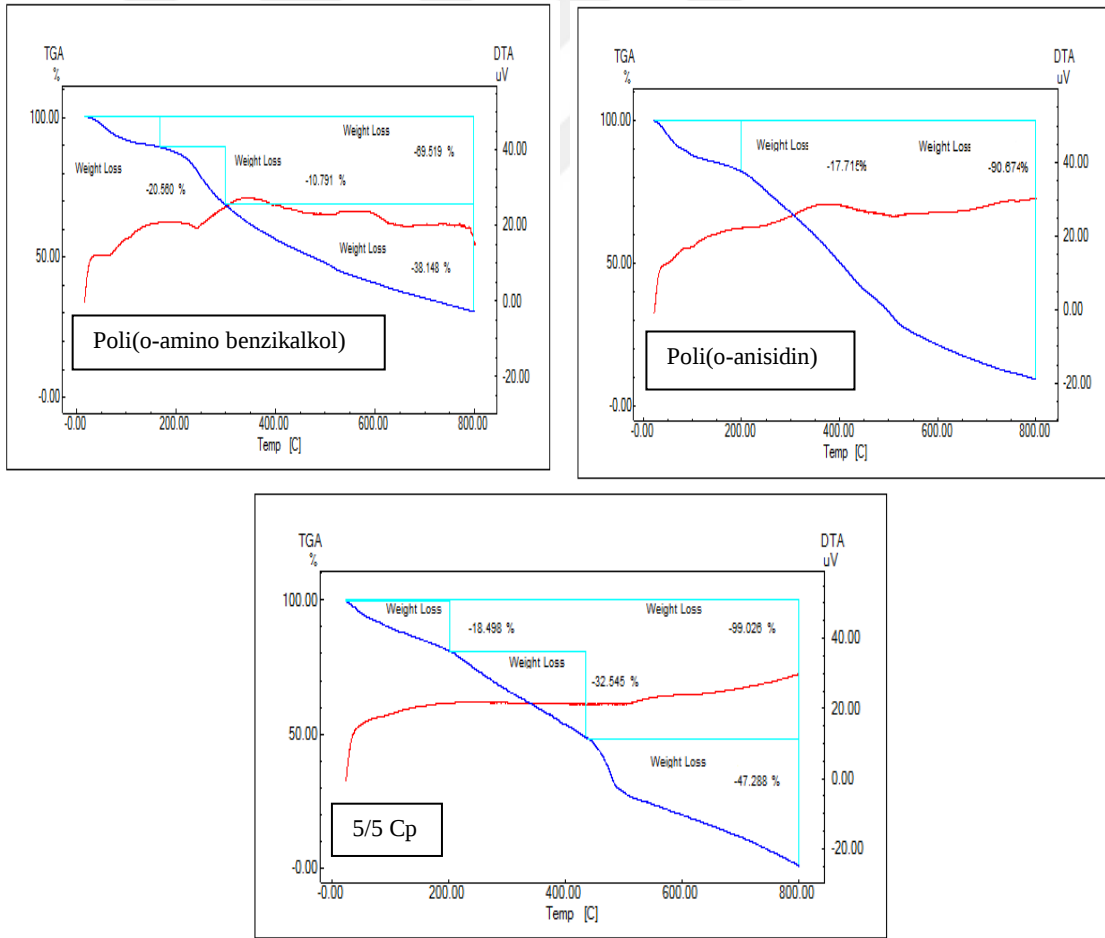


Poli(o-anisidin-ko-o-amino benzil alkol)

Şekil 4.16. Sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerinin muhtemel yapısı.

4.1.4. Kompozit Filmlerinin Termal Analiz Sonuçları

Polimer filmlerinin termal davranışları hakkında bilgi elde etmek için TGA ve DTA analizleri 10 °C/dak tarama hızı uygulanarak azot atmosferinde gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil. 4.17 'de verildi. Termogramlar incelendiğinde birbirlerinden farklılık gösterdikleri görülmektedir. Ancak, hepsinde 200 °C' ta kadar yaklaşık olarak % 20 ye yakın bir kütle kaybı bulunmaktadır. Bu kütle kaybının az da olsa filme tutunmuş olan su moleküllerinin buharlaşmasından, sentez sırasında yapıya tutunan iyonların (SO_4^{2-} gibi) ayrılmasından ve filmin yapısında bulunabileceği düşünülen oligomer düzeyindeki küçük polimer zincirlerinin bozulmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Demetgül, 2012). 200 °C' den sonra polimer örneklerinde bozulmalar başlamaktadır.



Şekil 4.17. Homopolimer filmlerine ve 5/5 monomer mol oranlarındaki çözelti elde edilen (kopolimer (Cp)) filmine ait TGA/DTA diyagramları.

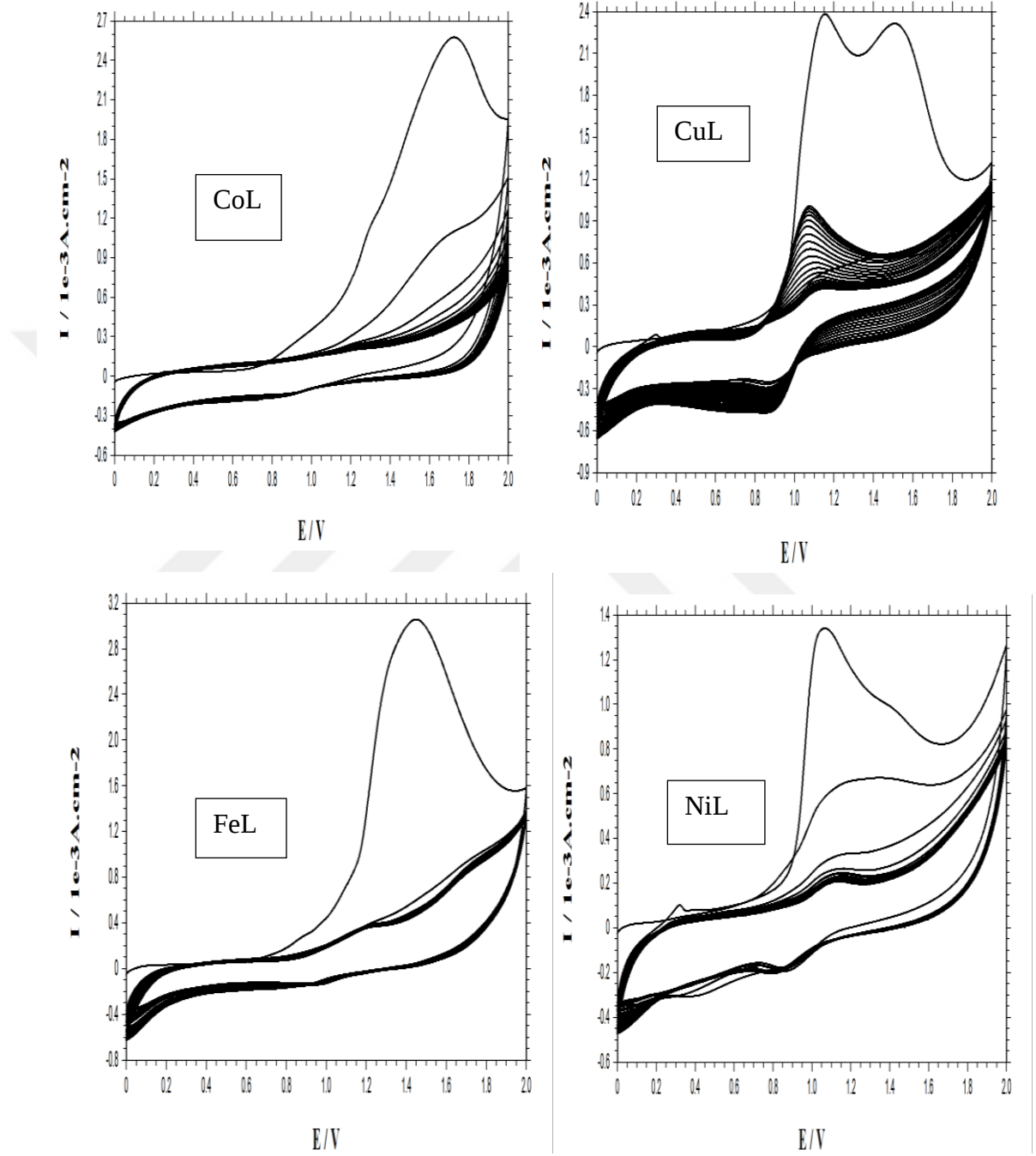
Poli(o-anisidin) ve Poli(o-amino benzilalkol) homopolimerlerinin DTA termogramları incelendiğinde Poli(o-amino benzilalkol)' un termogramında bu bozulmalar sırasında pek bir sıcaklık değişimi gözlemlenmezken, poli(o-anisidin)' in termogramında kütle kayıpları ile birlikte endotermik sıcaklık değişimleri görülmektedir. Bu sıcaklık değişimlerinden 250 °C civarındaki sıcaklık değişimi 5/5 oranındaki kopolimer örneğinin DTA termogramında da görülmektedir. Polimer örneklerinin TGA termogramlarındaki kütle kayıpları kıyaslandığında 800 °C ' ye kadar gerçekleştirilen ısıtma sonunda poli(o-anisidin) filminin sadece % 70 'i bozunurken Poli(o-amino benzilalkol)' filminin % 99, 5/5 kopolimer filminin ise % 90'a yakınının bozulduğu görülmektedir. Bu bozunma oranlarına bakıldığında, elde edilen filmlerden poli(o-anisidin) filminin termal dayanıklılığının diğer filmlere göre daha iyi olduğu, bunun yanında 5/5 oranındaki kopolimer film örneğinin de Poli(o-amino benzilalkol) filminden daha kararlı olduğu söylenebilir. Ayrıca kopolimer oluşumunda o-anisidin monomerinin o-amino benzilalkole göre oluşan filmin termal kararlılığını arttırdığını da söylemek mümkündür.

4.2. Kopolimer (Cp) Filmlerinin Yüzeyine Schiff Bazı Metal Komplekslerinin immobilizasyonu ve Karakterizasyonu

Materyal metotta sentez yöntemi ve yapıları verilen Schiff bazı metal komplekslerinin [Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III)] Pt elektrot yüzeyine, farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerinde kaplanmış Cp filmlerine (o-amino benzil alkol / o-anisidin; 0/10, 8/2, 5/5, 2/8, 10/0) immobilizasyon işlemi 0,15 M LiClO₄ elektrolit ortamında 0,2-2 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca işlemde 50 mV tarama hızı uygulanarak 25 tam çevrim alındı. Öncelikle, kıyaslama amaçlı olarak, çıplak Pt elektrot yüzeyinde 0,15 M LiClO₄ ın asetonitrildeki çözeltisinde, tüm metal kompleksleri için modifikasyon voltamogramları alındı (Şekil.4.18).

Voltamogramlarda ilk döngüde CoL için 1.7 V; CuL için 1.2 ve 1.6 V; FeL için 1.5 V ve NiL için 1.2 V da görülen yükseltgenme pikleri, metal komplekslerinin elektrooksidasyonuna ait olup, ilk döngüden sonra azalarak elektrot yüzeyinde metal

komplekslerinin birikmesi sonucu yüzeyin elektroaktivitesinin değişmesinden dolayı akımların sonraki döngülerde değişimi azalmaktadır (Deletioğlu ve ark., 2011).

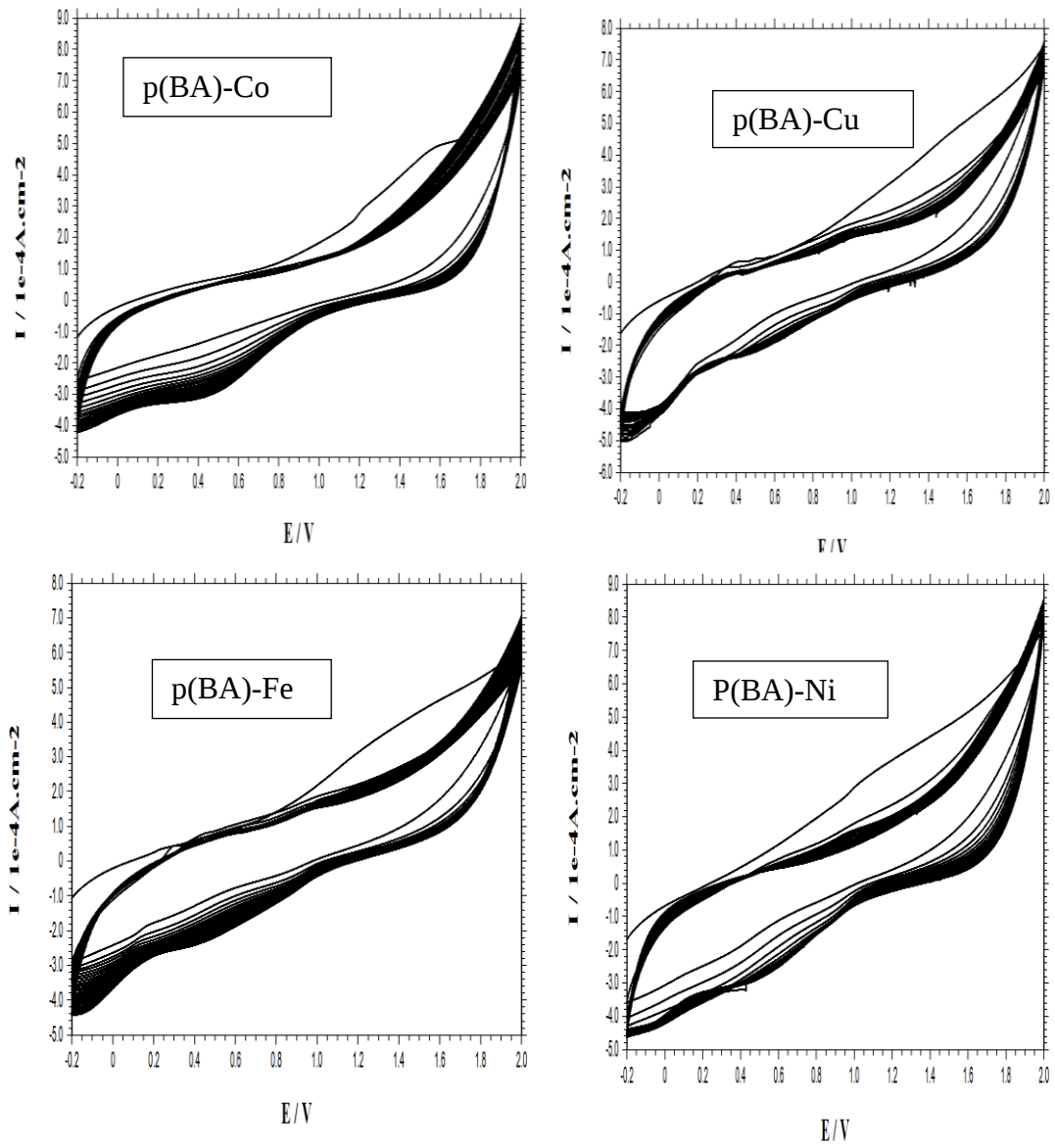


Şekil 4.18. ÇıplakPt elektrot yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL metal komplekslerinin 0,15 M $\text{CH}_3\text{CN-LiClO}_4$ çözeltisinde 0,1 mV/s tarama hızında alınan çok döngülü voltamogramları.

4.2.1. Poli(o-amino-benzil alkol) (pBA) yüzeyine Metal Komplekslerinin(ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1.1. ML Komplekslerinin P(BA) yüzeyine İmmobilizasyon işlemi

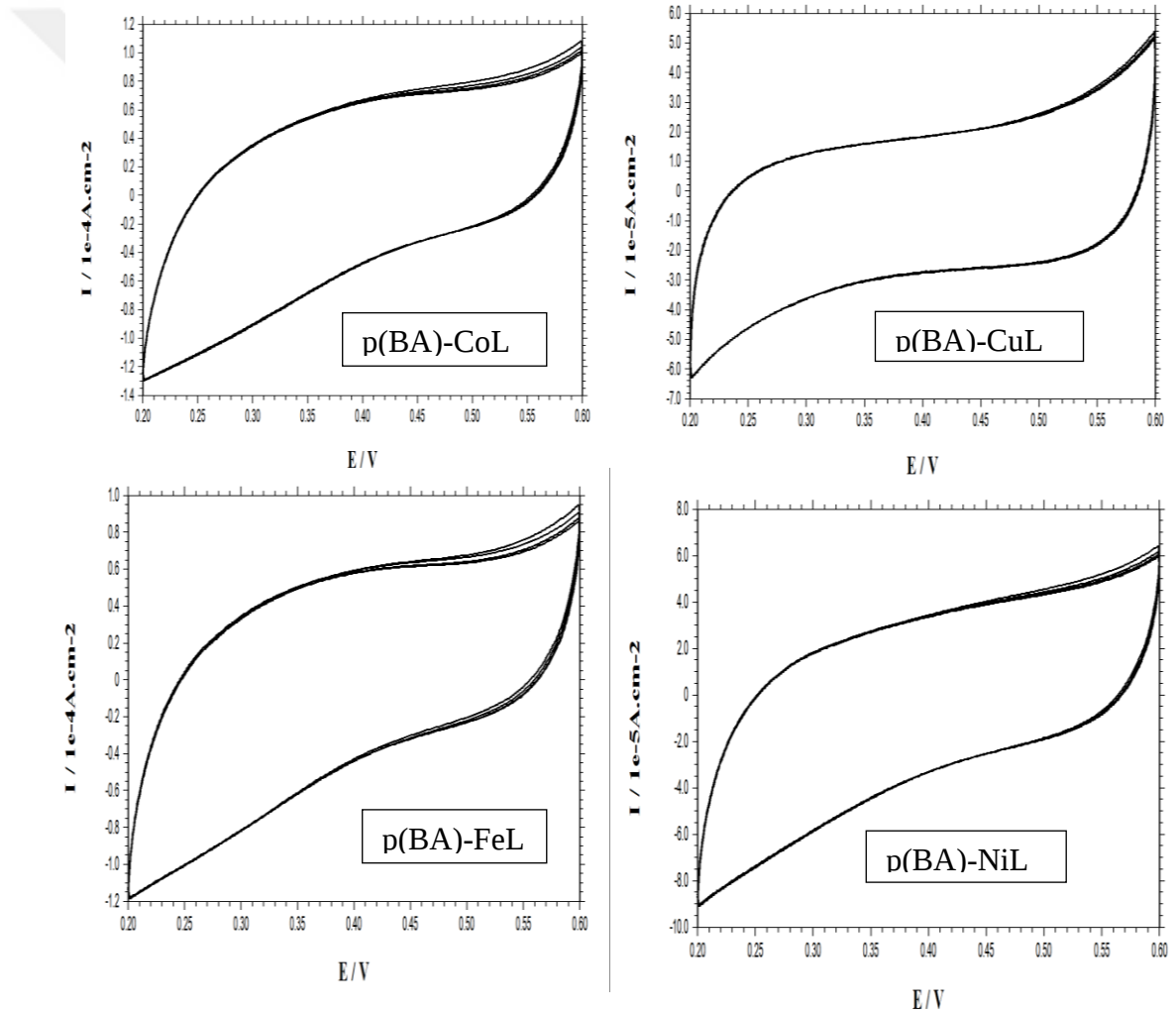
İmmobilizasyon işlemi sırasında platin elektrota kaplanmış poli(o-amino-benzil alkol) polimer filminin yüzeyine (p(BA) Schiff bazı metal komplekslerinin (ML : NiL, CoL, CuL ve FeL) immobilizasyon işlemi sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil. 4.19’de verilmiştir.



Şekil 4.19. 0,1 M o-amino benzil alkol’ün 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış p(BA) filminin CoL, CuL ve FeL, NiL immobilizasyonu sırasında 0,15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında alınan voltamogramlar.

Voltamogramlar incelendiğinde birbirlerine benzedikleri, ancak aynı koşullarda çıplak Pt yüzeyinde alınan metal komplekslerine ait voltamogramlardan farklı oldukları görülmektedir. Bütün voltamogramlarda anodik yönde 1,2 V civarında metal komplekslerinin oksidasyonuna ait olabileceği düşünülen akım artışları görülmektedir. Sonraki çevrimlerde akım artışlarının azalmaya başlamıştır. Bu da yüzeyin sonraki çevrimler boyunca değiştiğini göstermektedir.

4.2.1.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş p(BA)-ML elektrotların Kararlılıkları



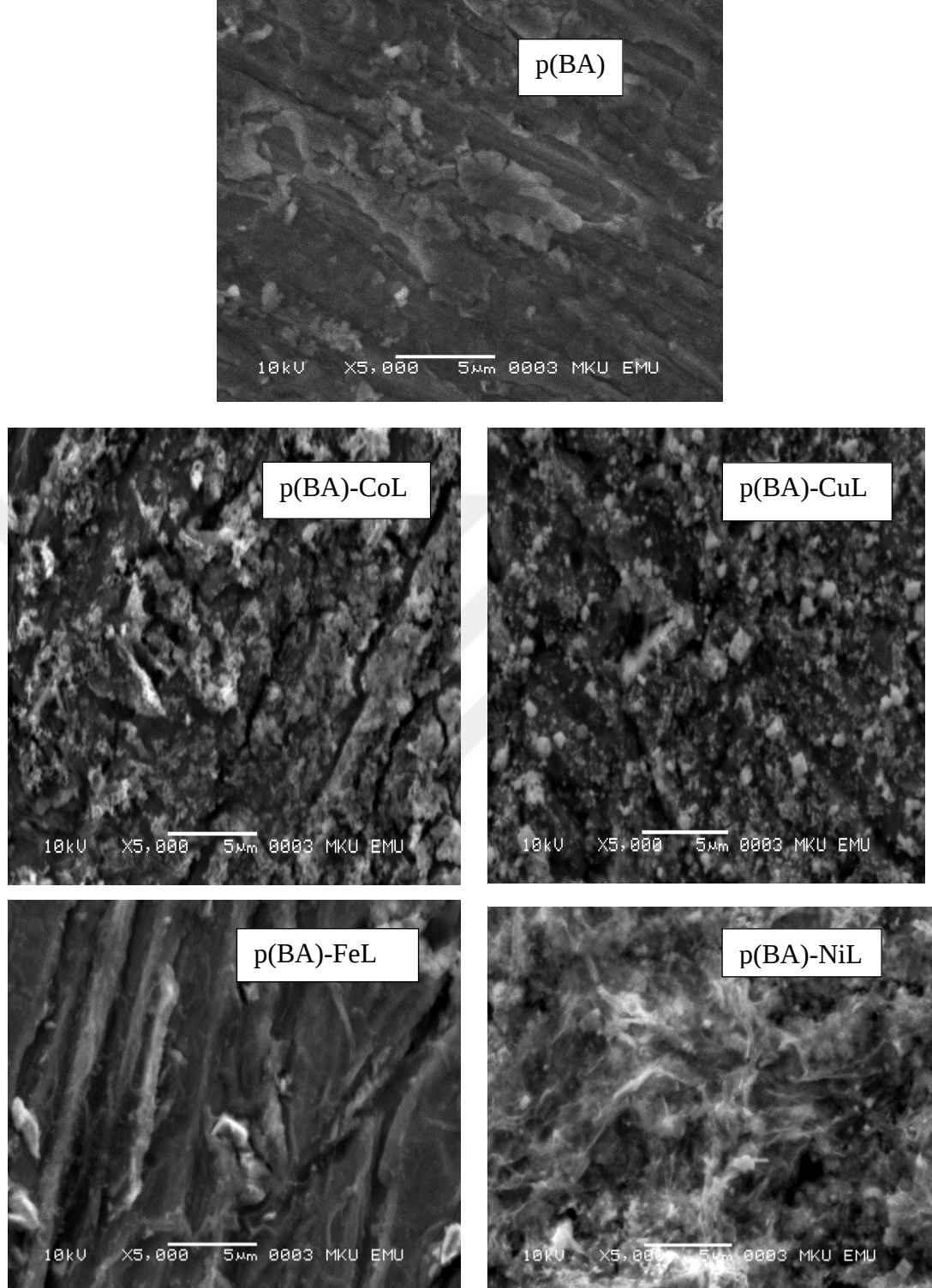
Şekil 4.20. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı p(BA)-Pt elektrot yüzeylerindeki filmlerin (, p(BA)-CoL, p(BA)-CuL, p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL) 0,1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları, 50 mV/s.

0,1 M o-amino benzil alkol'ün 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyinde sentezlenen p(BA) filmlerine NiL, CoL, CuL ve FeL komplekslerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

Şekil 4.20' de verilen Voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım değişimlerinin çok düşük olması immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş filmlerin oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerindeki bu kararlılık Pt elektrot yüzeyine kaplanmış olan polimer filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.2.1.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş p(BA)-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri

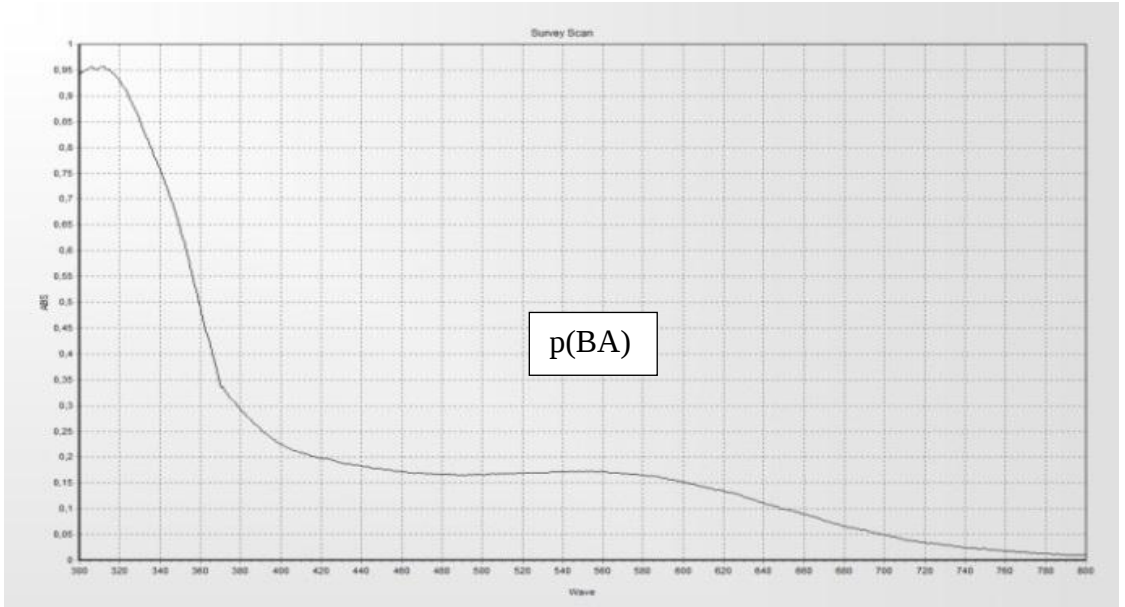
o-amino benzil alkol çözeltisinde hazırlanmış homopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.21' de verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden önceki görüntü kıyaslama amaçlı verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri işlemde önceki görüntüler ile kıyaslandığında immobilizasyondan sonra polimer filminin yüzeyinde yeni oluşumlar meydana geldiği gözenek yapısının değiştiği açıkça görülmektedir. Nikel immobilizasyonu gerçekleştirilmiş filmin (p(BA)-NiL) yüzeyinde p(BA) filminin yüzeyinden farklı olarak NiL kompleksine ait olabileceği düşünülen lifsi yığınlar şeklinde yapıların oluştuğu görülmektedir. Aynı şekilde p(BA)-CoL ve p(BA)-CuL filminin yüzeyinde partikül kristal yapıda oluşumların meydana geldiği, p(BA)-FeL filminin yüzeyinde ise kalın kristal çubuksu yapıda kümelenmelerin yüzeye tutunduğu görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonra p(BA) filminin yüzeyinde meydana gelen bu yeni oluşumlar metal komplekslerinin homopolimer film yüzeyine tutunduğunu büyük oranda desteklemektedir.



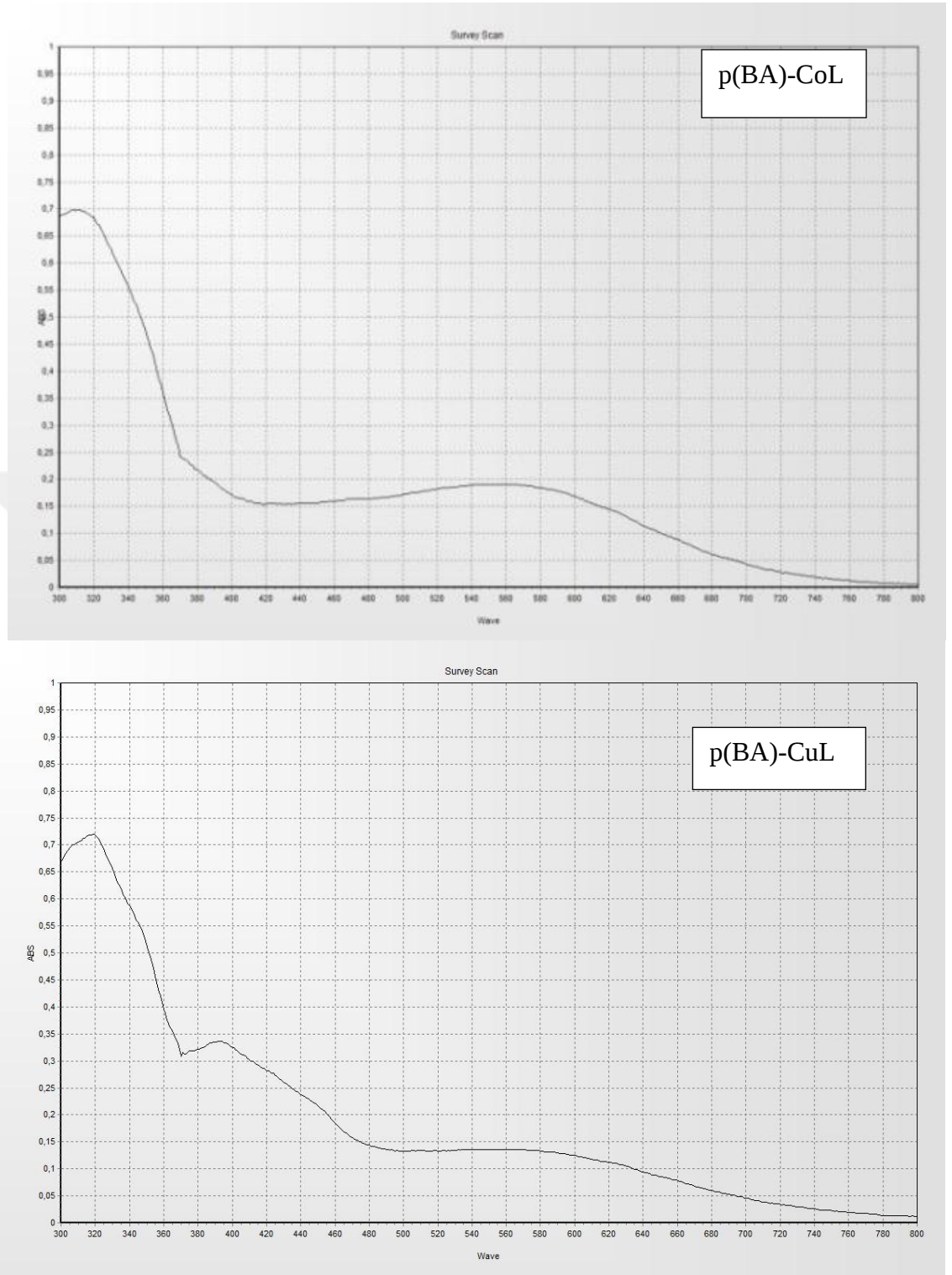
Şekil 4.21. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri (p(BA)-NiL, p(BA)-CoL, p(BA)-CuL ve p(BA)-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.

4.2.1.4. P(BA)-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları

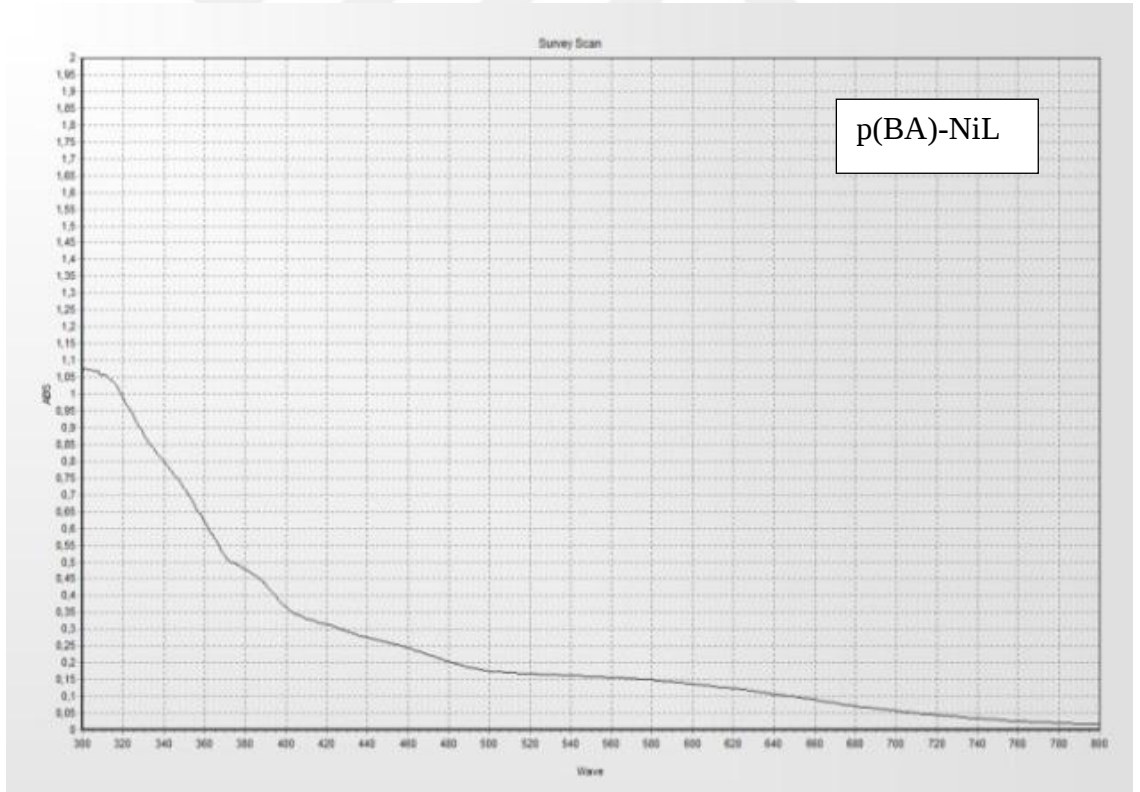
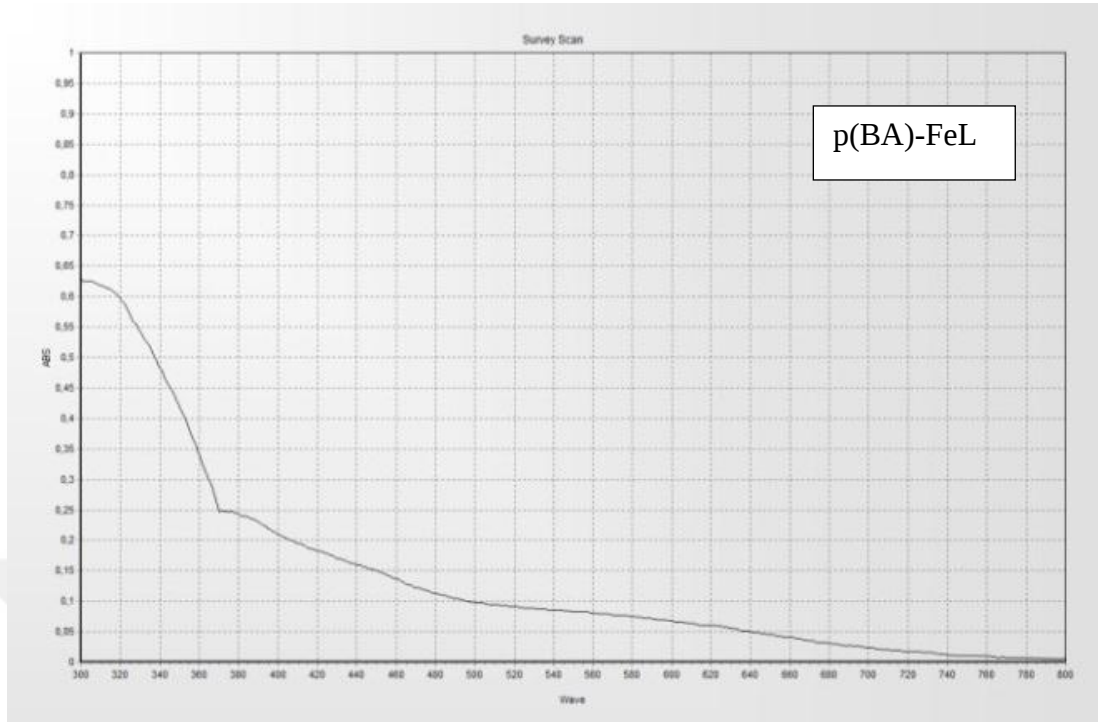
UV-Vis analizleri immobilizasyon işleminden sonra polimer kaplama yüzeyine metal komplekslerinin tutunduğunu destekleyebileceği düşüncesiyle yapıldı. Bunun için immobilizasyondan önce ve sonra polimer filmler dimetil sulfoksit (DMSO) içerisinde çözülerek analizler gerçekleştirildi. o-amino benzil alkol çözeltisinde hazırlanmış homopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki UV-vis spektrumları şekil. 4.22, şekil 4.23 ve şekil. 4.24’ te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde spektrumların tümünde aynı bölgelerde yaklaşık olarak 320 nm ve 620 nm dolaylarında iki band görülürken, immobilizasyondan sonra alınan spektrumlarda (özellikle p(BA)-NiL ve p(BA)-CuL spektrumlarında daha belirgin) 450 nm civarında farklı bir band gözlenmektedir. 320 nm ‘de tüm spektrumlarda gözlenen band benzenoid halkasının π - π * geçişlerine karşılık gelen K bandı soğurmasıdır (Yalçinkaya ve ark., 2008a). 620 nm dolaylarında aynı şekilde tüm spektrumlarda görülen geniş band ise n- π * geçişlerine karşılık gelen qunonoid halkaya bağlı imin gruplarına ait R bandı soğumasıdır (Yalçinkaya ve ark., 2008a). 450 nm civarındaki band ise metal kompleksinin ligand-metal geçişleriyle ilgilidir (Yalçinkaya ve Çakmak, 2016). Bu bandın immobilizasyon işleminden sonra ortaya çıkması İmmobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.



Şekil 4.22. p(BA) homopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.



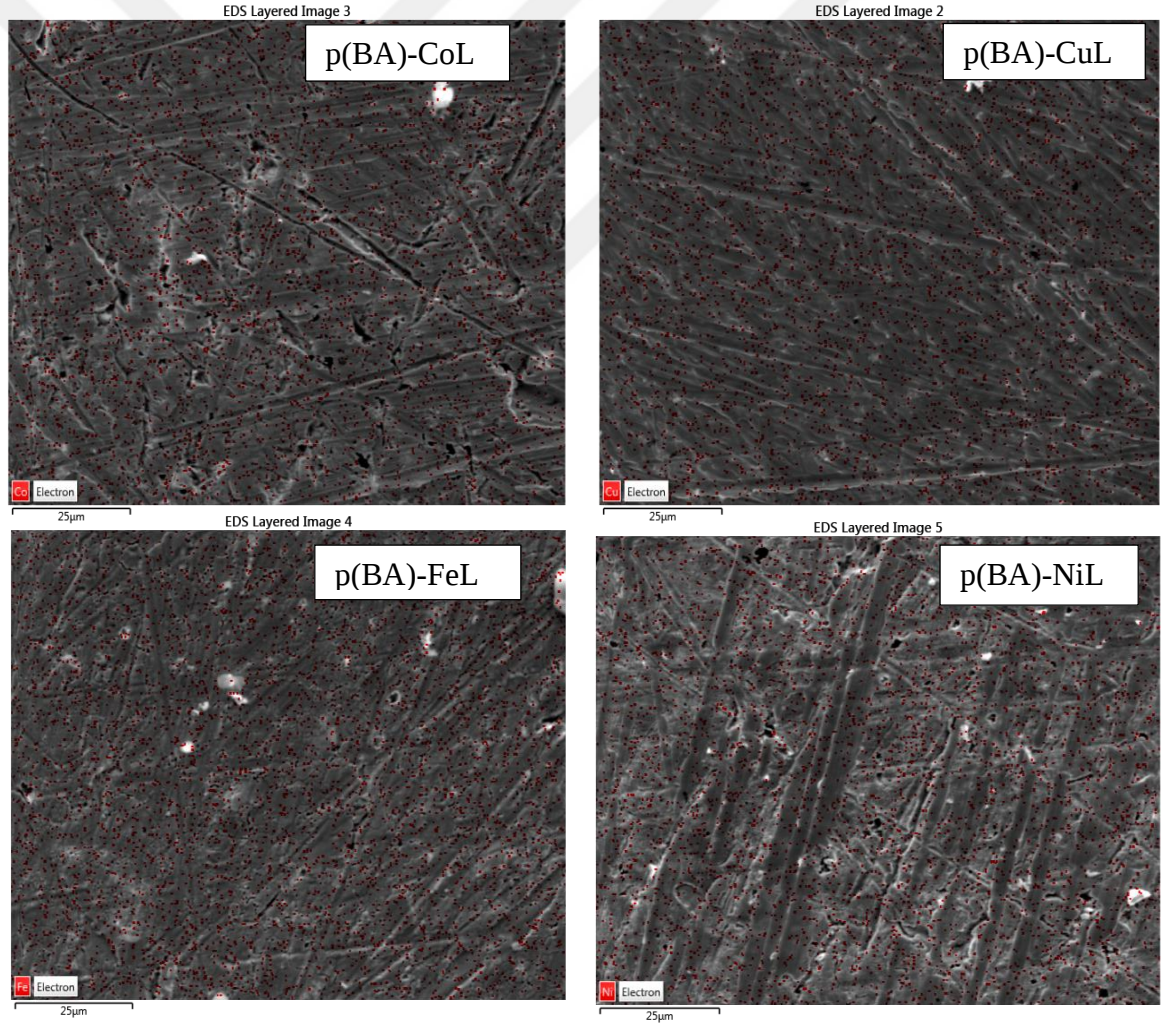
Şekil 4.23. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri p(BA)-CoL, p(BA)-CuL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.24. p(BA) homopolimer filminin metal kompleksleri (p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.

4.2.1.5. P(BA)-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları

p(BA)-ML yüzeylere ait EDAX element dağılım analiz sonuçlarında (Şekil 4.25' te) parlak renkli noktalar, elektrot yüzeyinde dağılmış halde bulunan Cu, Co, Ni ve Fe metallerine ait sinyallere karşılık gelmektedir (Hu ve ark., 2004). EDAX element analiz dağılım haritaları, metal komplekslerinin SEM analiz sonuçları ile uyumlu olarak p(BA) film üzerine Schiff bazının tüm metallerine ait komplekslerinin immobilizasyonunu desteklemektedir. Yüzeylerde metaller dışında, yüzey bileşimi ile uyumlu olarak, yüksek oranda C, yanısıra S, Cl ve O elementlerinin varlığı da belirlenmiştir.

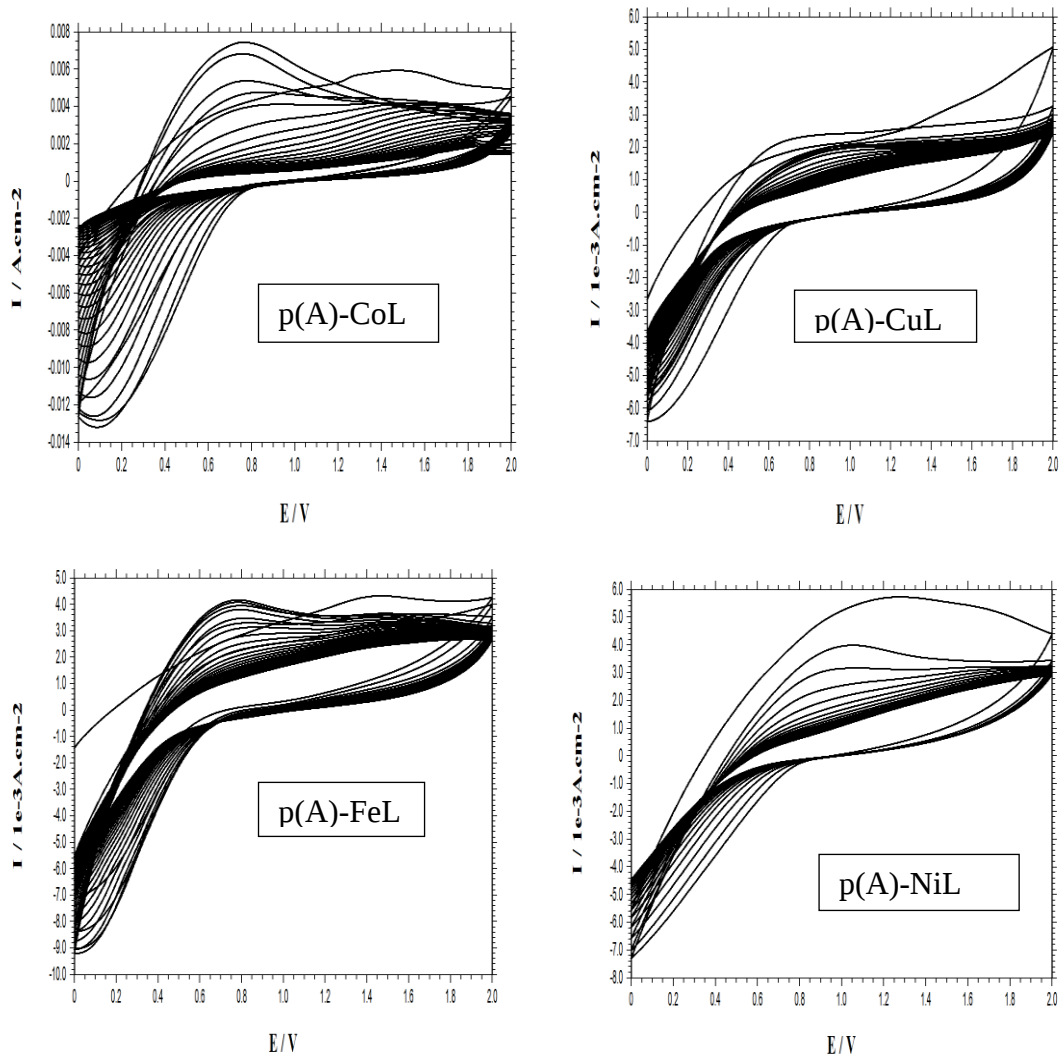


Şekil 4.25. p(BA)-CoL, p(BA)-CuL, p(BA)-FeL ve p(BA)-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.

4.2.2. Poli (o-anisidin) p(A) yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları

4.2.2.1. Poli(o-anisidin) yüzeyine ML komplekslerinin İmmobilizasyon işlemi

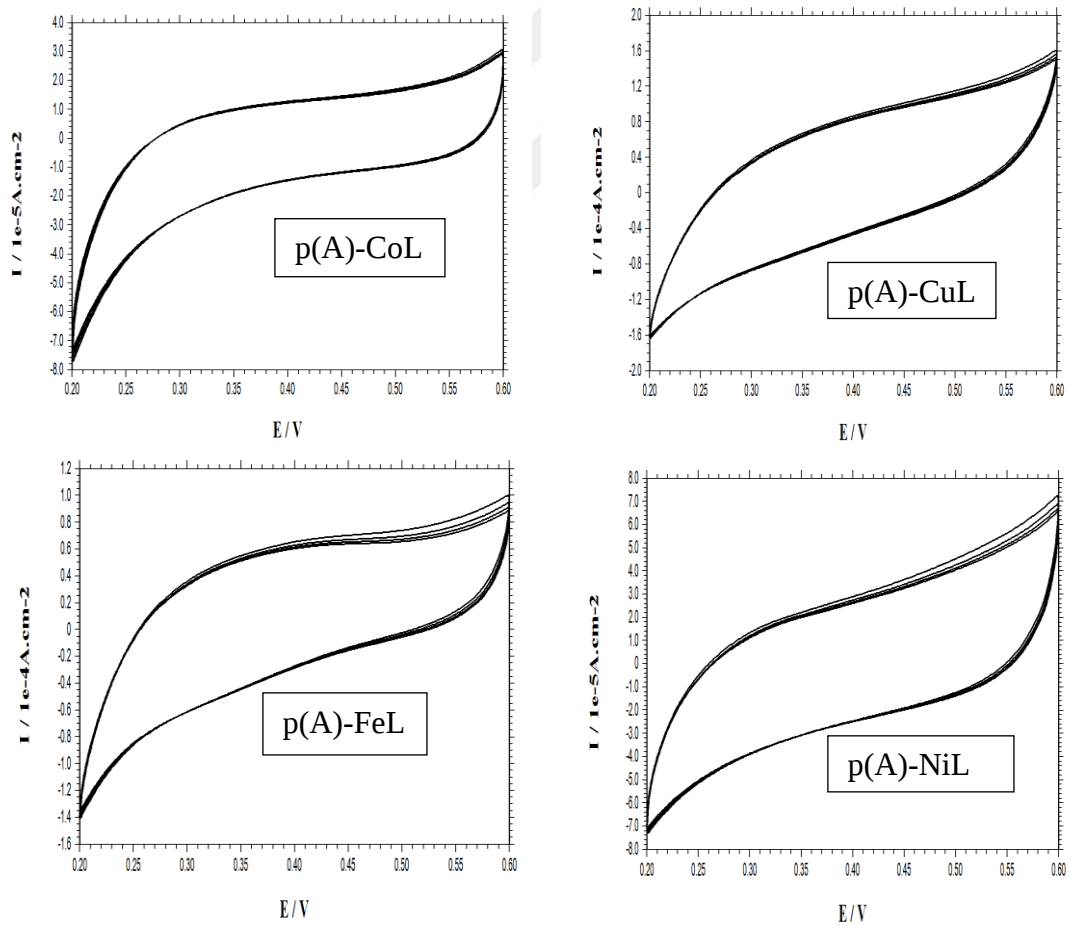
İmmobilizasyon işlemi sırasında platin elektrota kaplanmış poli (o-anisidin) polimer filminin yüzeyine (p(A)) Schiff bazı metal komplekslerinin (ML : NiL, CoL, CuL ve FeL) immobilizasyon işlemi sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil. 4.26' da verilmiştir.



Şekil 4.26. 0,1 M o-anisidin'in 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış p(A) filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında alınan voltamogramlar.

Voltamogramlar incelendiğinde, polimer yüzeylerinde, potansiyel uygulanması ile yükseltgenme bölgesinde metal komplekslerinin elektroksidasyonuna ait pikler içerdikleri, ancak aynı koşullarda çıplak Pt yüzeyinde alınan metal komplekslerine ait voltamogramlardan farklı oldukları görülmektedir. Özellikle CoL, FeL ve NiL komplekslerinin immobilizasyonuna ait voltammogramlarda anodik yönde 1.2 V civarında metal komplekslerinin oksidasyonuna ait olabileceği düşünülen akım artışları mevcuttur. Ardışık çevrimlerle yüzey özelliğinin değişmesinden kaynaklı akım yoğunlukları azalmaya başlamıştır.

4.2.2.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML elektrotların Kararlılıkları

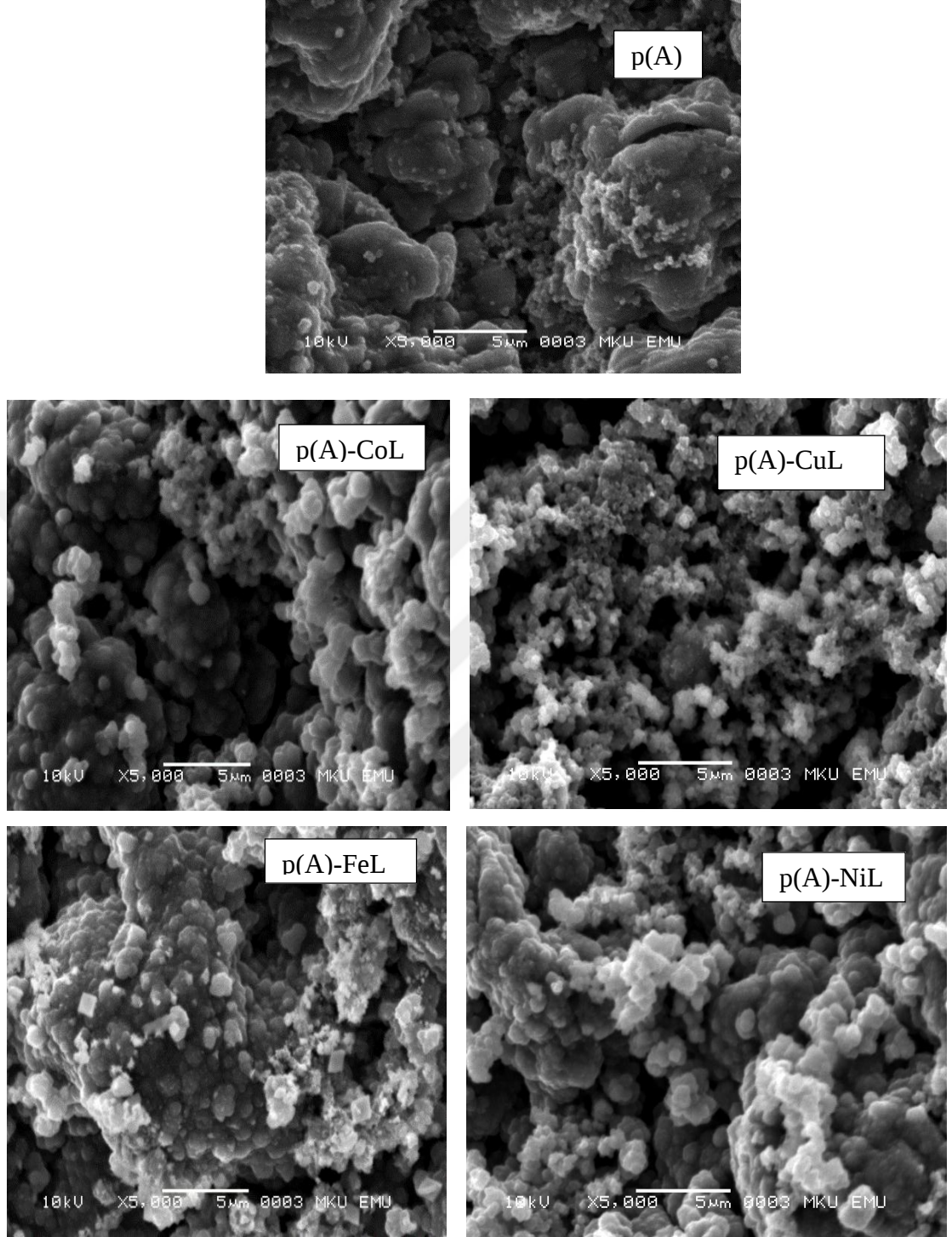


Şekil 4.27. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı p(A)-Pt elektrot yüzeylerindeki filmlerin p(A)-NiL, p(A)-CoL, p(A)-CuL ve p(A)-FeL 0,1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.

0,1 M o-anisidin' in 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyinde sentezlenen p(A) filmlerine NiL, CoL, CuL ve FeL komplekslerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.27' de verilen Voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım düşüşleri görülmemiştir. Akım düşüşlerinin az olması immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş filmlerin oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerindeki bu kararlılık Pt elektrot yüzeyine kaplanmış olan polimer filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir. P(A)-ML yüzeylerin kararlılık voltamogramları p(BA)-ML yüzeylerin kararlılık voltamogramları ile kıyaslandığında kapasitif akım değerlerinin daha düşük olduğu dikkat çekmektedir.

4.2.2.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri

o-anisidin çözeltisinde hazırlanmış p(A) homopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.28' de verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden önceki görüntü kıyaslama amaçlı verilmiştir. P(A) homopolimerinin p(BA) homopolimerine kıyasla daha gözenekli ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri incelendiğinde ise, immobilizasyondan sonra polimer filminin yüzeyinde metal kompleksinin tutunmasından kaynaklanan kristal yapıdaki yeni oluşumlar meydana geldiği, gözenek yapısının değiştiği açıkça görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonra p(A) filminin yüzeyinde meydana gelen bu yeni oluşumlar metal komplekslerinin, homopolimer film yüzeyine tutunduğunu büyük oranda desteklemektedir.

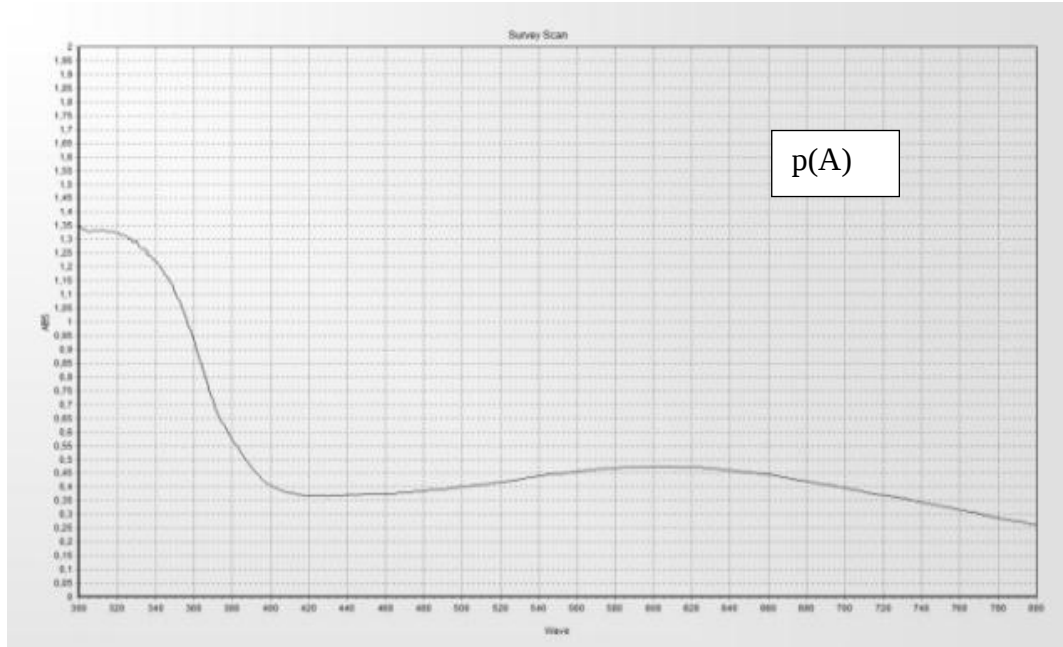


Şekil 4.28. o-Anisidin çözeltisinde hazırlanmış homopolimer filminin metal kompleksleri (p(A)-NiL, p(A)-CoL, p(A)-CuL ve p(A)-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.

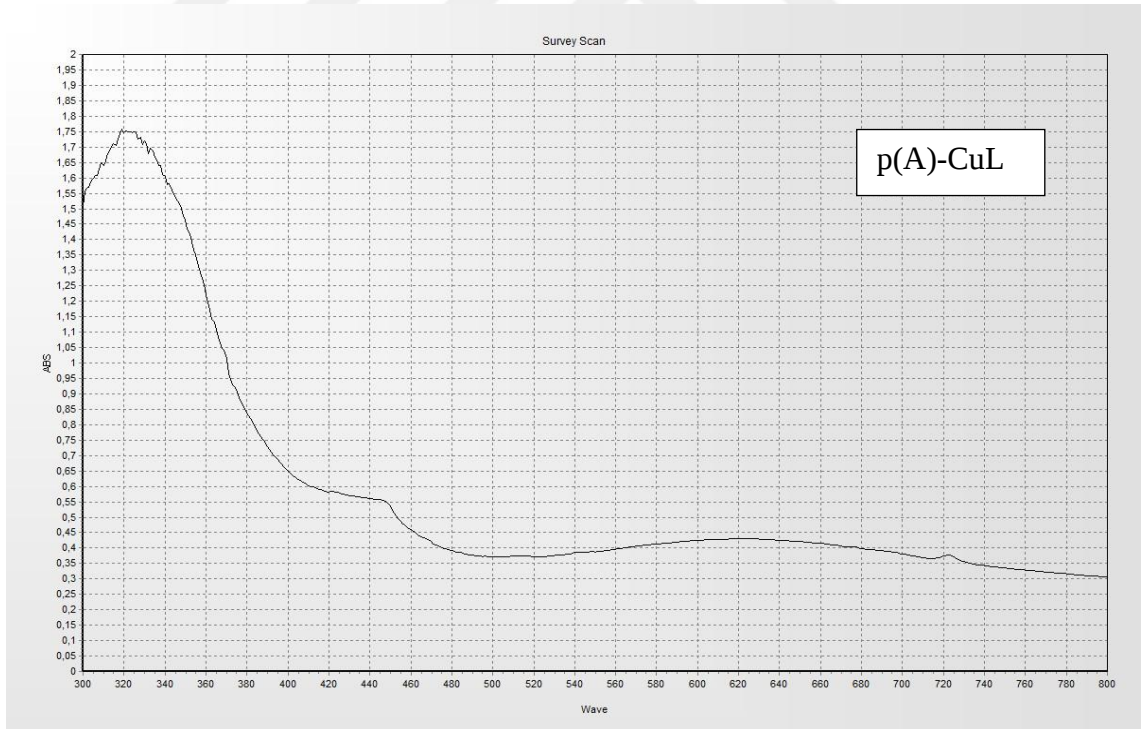
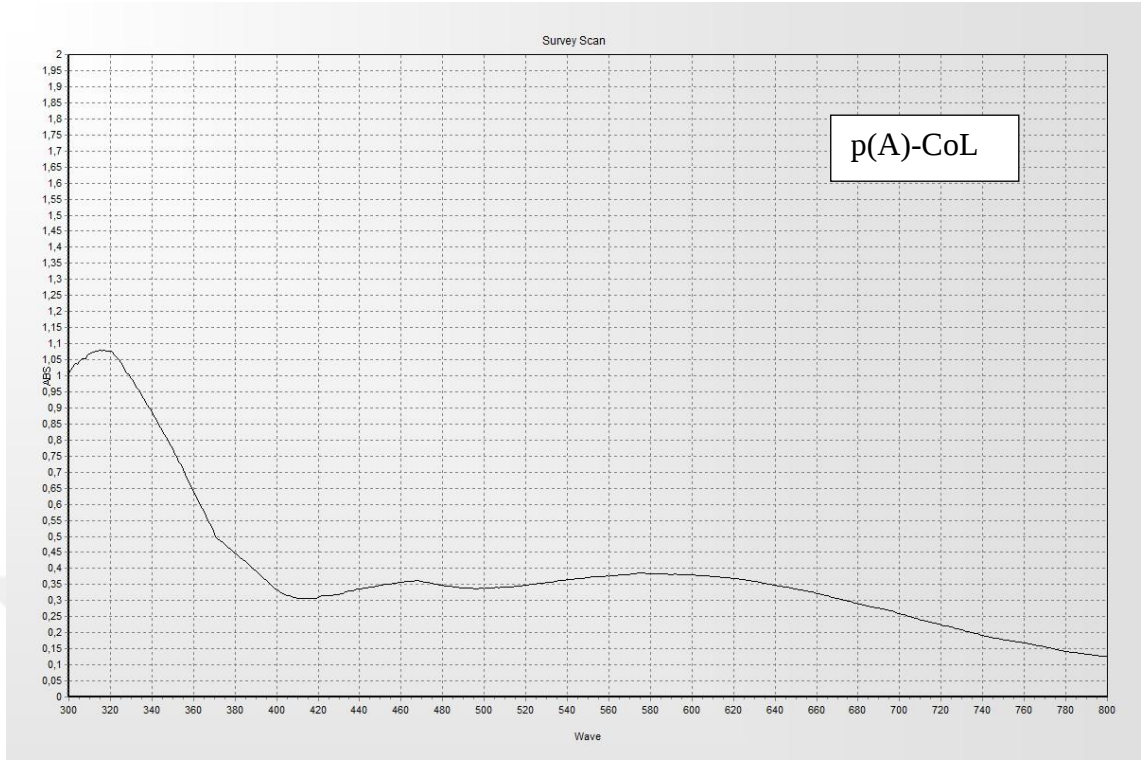
4.2.2.4. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları

o-anisidin çözeltisinde hazırlanmış homopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki UV-vis spektrumları şekil 4.29, şekil. 4.30 ve şekil 4.31’ de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde spektrumların tümünde aynı bölgelerde yaklaşık olarak 320 nm ve 620 nm dolaylarında iki band görülürken, immobilizasyondan sonra alınan spektrumlarda, tüm metal kompleksleri için belirgin şekilde, 450 nm civarında farklı bir band gözlenmektedir. 320 nm ‘de tüm spektrumlarda gözlenen band benzenoid halkasının $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen K bandı soğurmasıdır. 620 nm dolaylarında aynı şekilde tüm spektrumlarda görülen geniş band ise $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen qunonoid halkaya bağlı imin gruplarına ait R bandı soğumasıdır. 450 nm civarındaki band ise metal kompleksinin ligand-metal geçişleriyle ilgilidir. Bu bandın immobilizasyon işleminden sonra ortaya çıkması İmmobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.

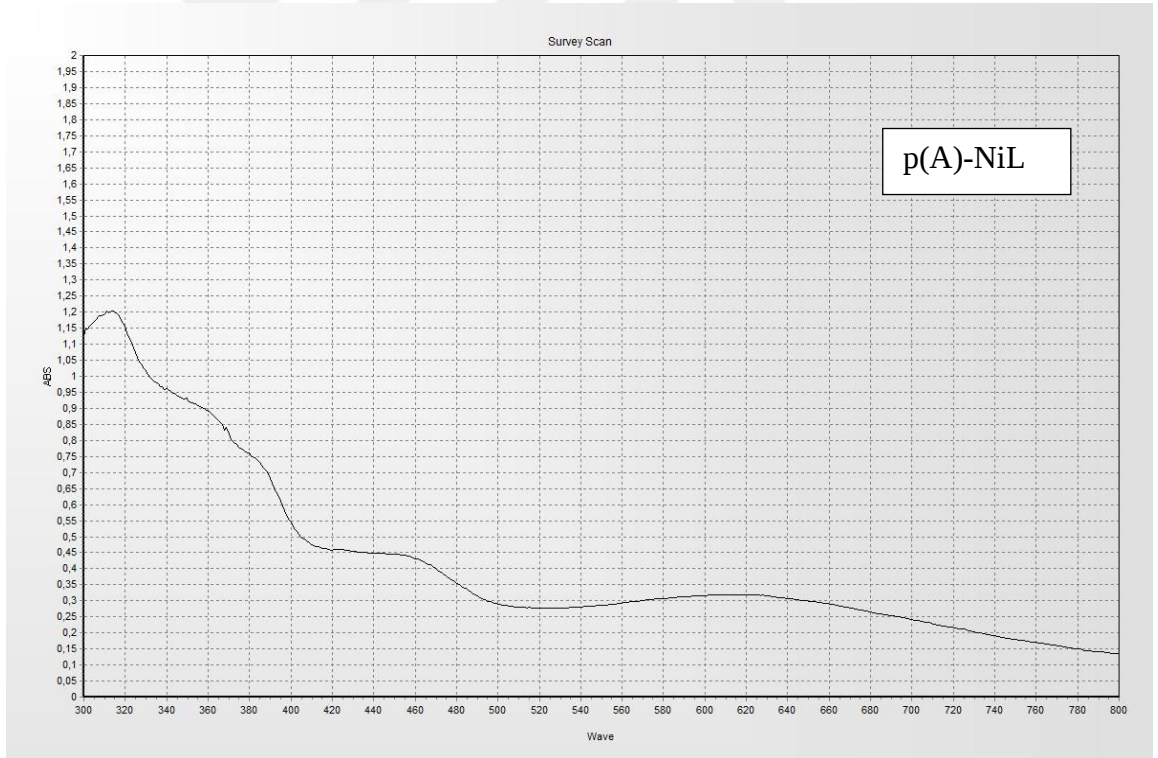
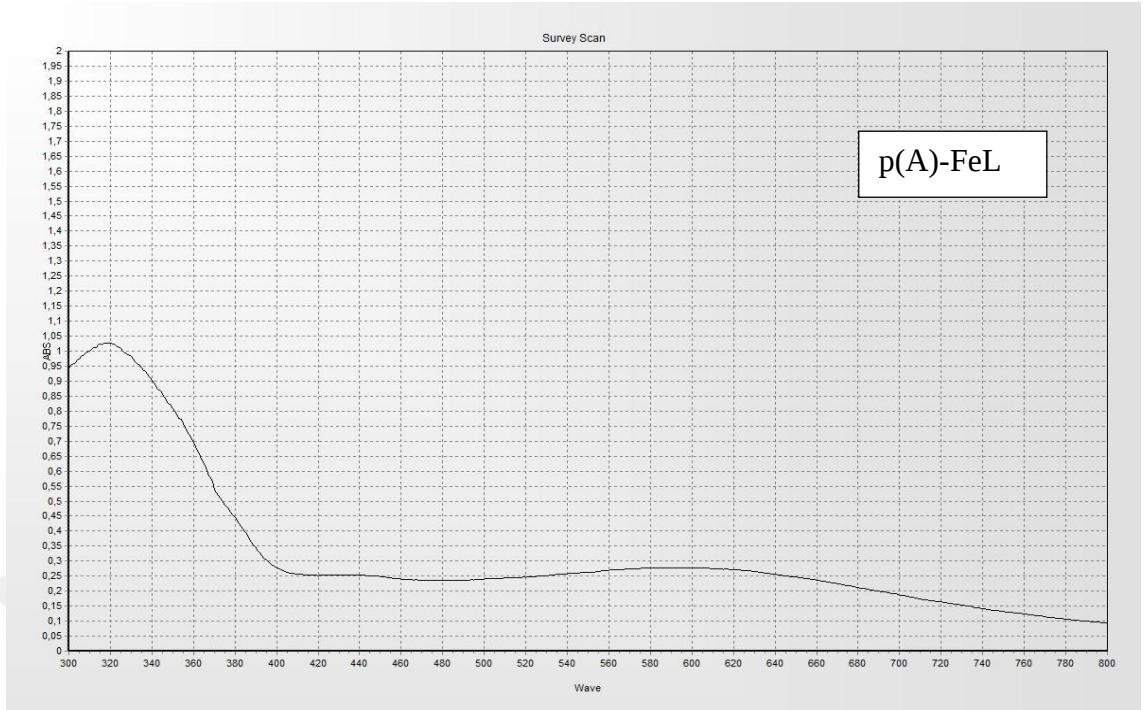
Bu sonuçlar p(BA) yüzeye metal komplekslerinin immobilizasyonu sonucu elde edilen spektrumlarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.29. p(A) homopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.

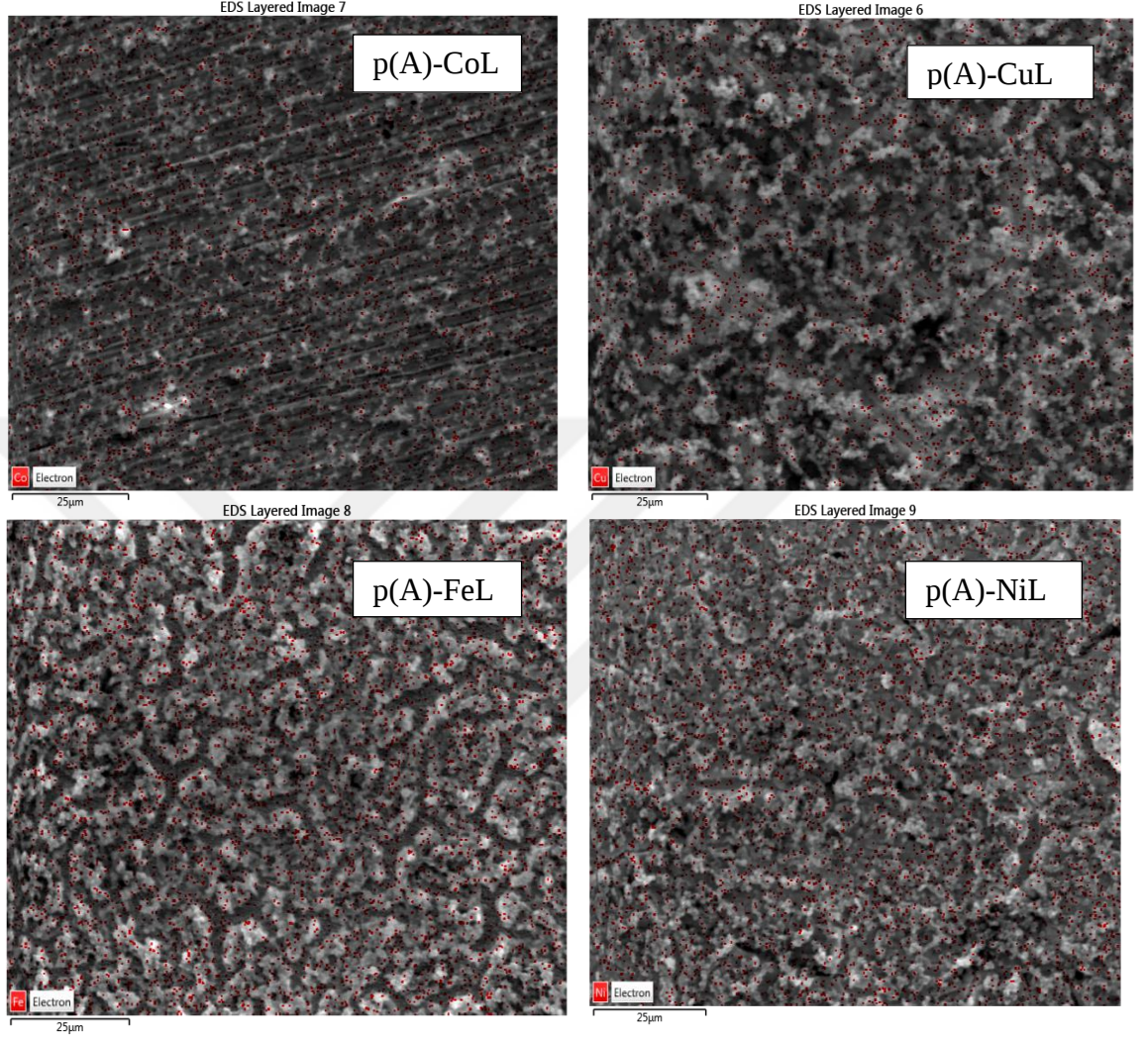


Şekil 4.30. p(A) homopolimer filminin metal kompleksleri p(A)-CoL, p(A)-CuL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.31. p(A) homopolimer filminin metal kompleksleri p(A)-FeL, p(A)-NiL immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.

4.2.2.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş p(A)-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları

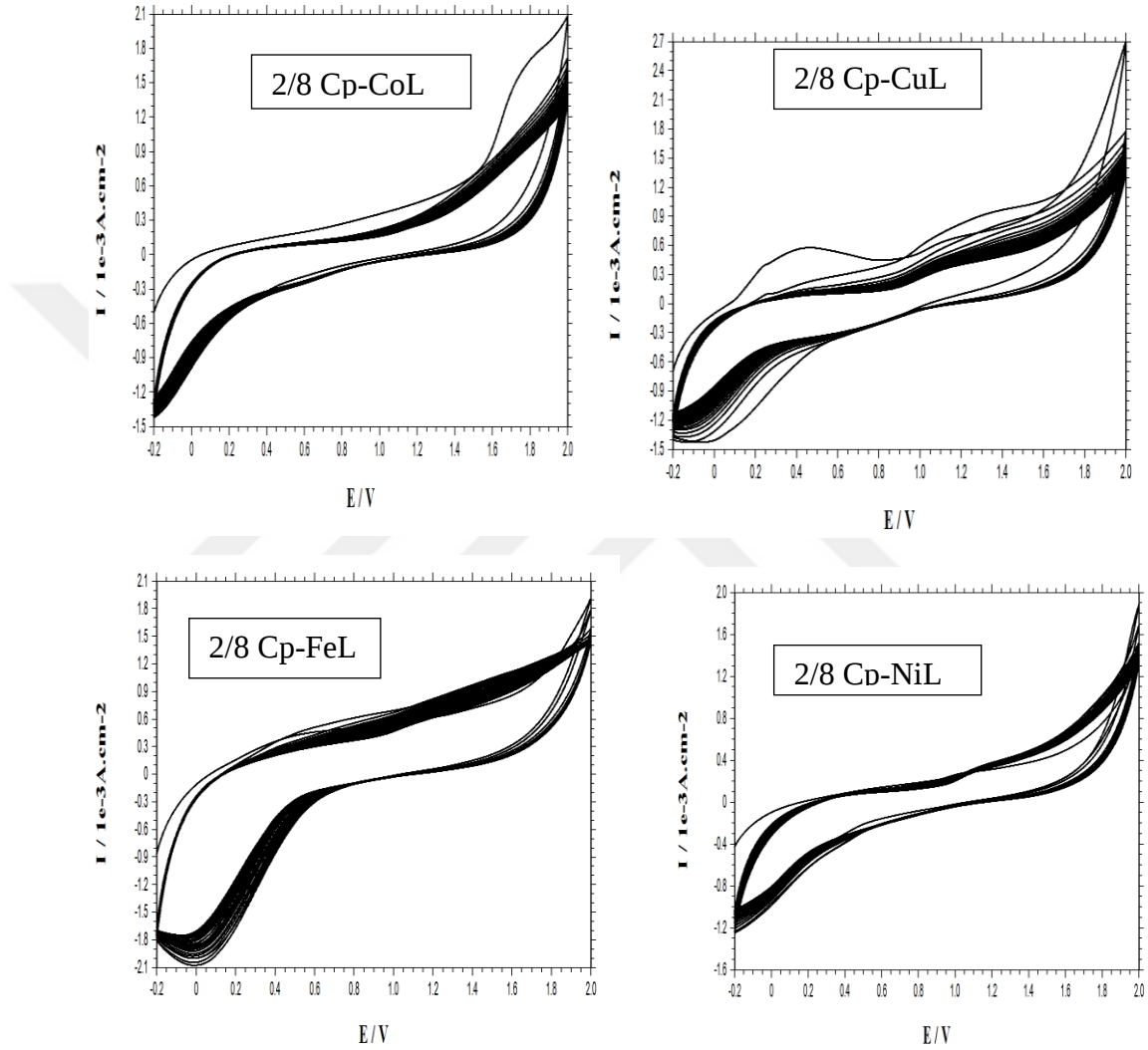


Şekil 4.32. p(A)-CoL, p(A)-CuL, p(A)-FeL ve p(A)-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.

p(A)-ML yüzeylere ait EDAX element dağılım analiz sonuçlarında (Şekil 4.32’ de) parlak renkli noktalar, elektrot yüzeyinde dağılmış halde bulunan Cu, Co, Ni ve Fe metallerine ait sinyallere karşılık gelmektedir. EDAX element analiz dağılım haritaları, metal komplekslerinin SEM analiz sonuçları ile uyumlu olarak p(A) film üzerine Schiff bazının tüm metallerine ait komplekslerinin immobilizasyonunu desteklemektedir. Yüzeylerde metaller dışında, yüzey bileşimi ile uyumlu olarak, yüksek oranda C, yanısıra S, Cl ve O elementlerinin varlığı da belirlenmiştir.

4.2.3. 2/8 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları

4.2.3.1. 2/8 Cp Film Yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) İmmobilizasyon İşlemi

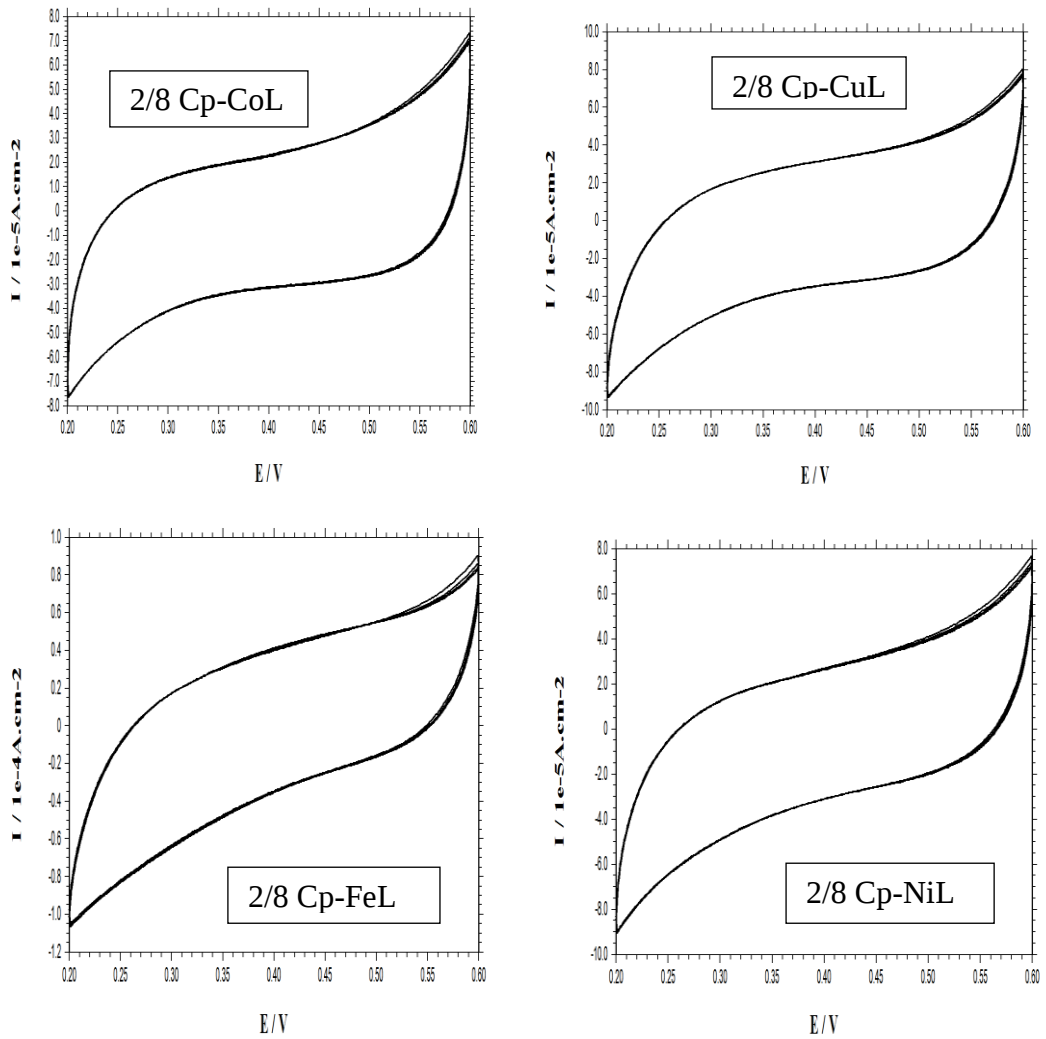


Şekil 4.33. 2/8 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M $CH_3CN-LiClO_4$ çözeltisinde $0.1 V s^{-1}$ tarama hızında alınan voltamogramlar.

İmmobilizasyon işlemi sırasında platin elektrotta kaplanmış 2/8 oranındaki kopolimer filminin yüzeyine (2/8 Cp) Schiff bazı metal komplekslerinin (ML : NiL, CoL, CuL ve FeL) immobilizasyon işlemi sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil. 4.33' te verilmiştir.

Voltamogramlar incelendiğinde, polimer yüzeylerinde, potansiyel uygulanması yükseltgenme bölgesinde özellikle CoL metal kompleksi için 1,8 V ve CuL metal kompleksi için 0,4 V ve 1,3 V da olmak üzere yükseltgenme pikleri mevcuttur. Voltammogramların aynı koşullarda temiz Pt yüzeyinde alınan metal komplekslerine ait voltamogramlardan farklı oldukları görülmektedir. İlk döngüden sonraki çevrimlerle yüzey özelliğinin değişmesinden kaynaklı akım artışları azalmaya başlamıştır.

4.2.3.2. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerin Kararlılıkları

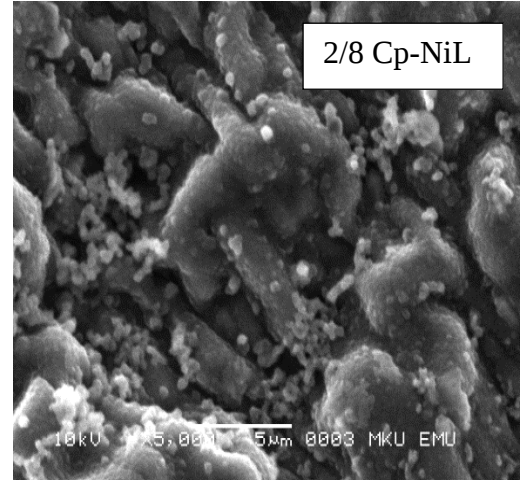
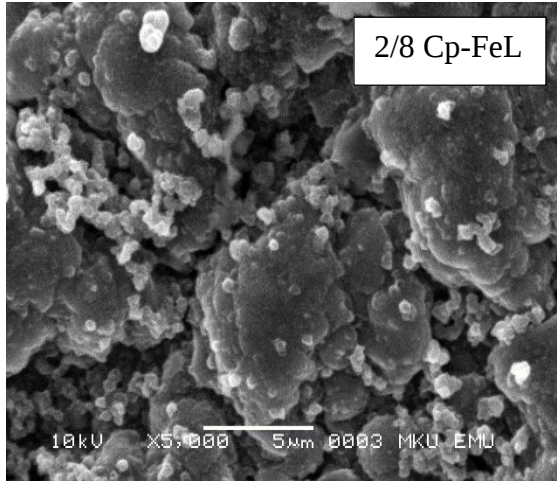
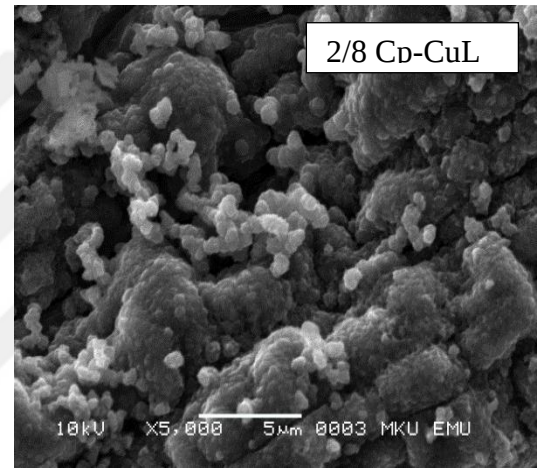
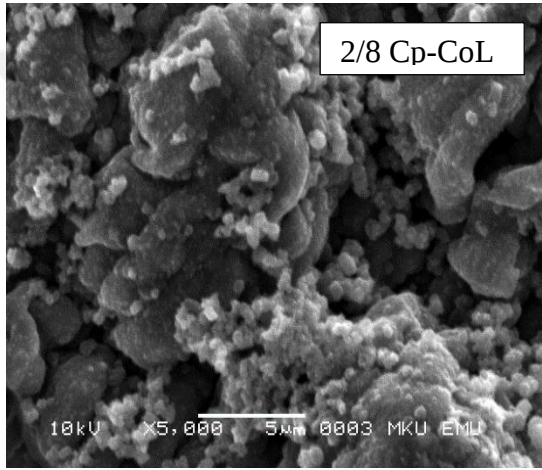
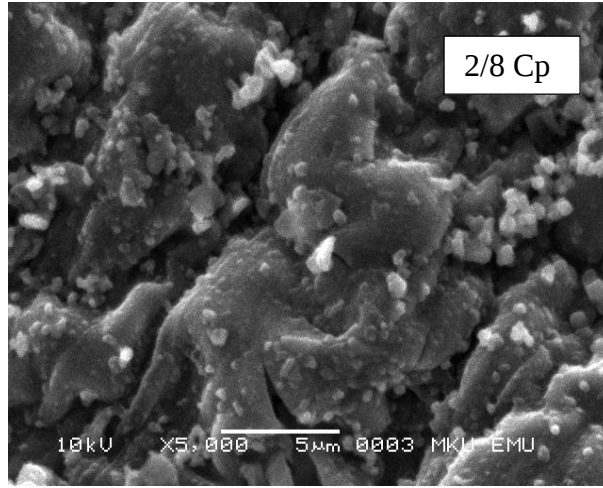


Şekil 4.34. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş farklı 2/8 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (2/8 Cp-NiL, 2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL ve 2/8 Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.

2/8 monomer mol oranlarını içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrot yüzeyinde sentezlenen 2/8 Cp filmlerine NiL, CoL, CuL ve FeL komplekslerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile 0.1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.34' te verilen voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım düşüşlerinin az olması immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş filmlerinin oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerindeki bu kararlılık Pt elektrot yüzeyine kaplanmış olan polimer filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.2.3.3. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri

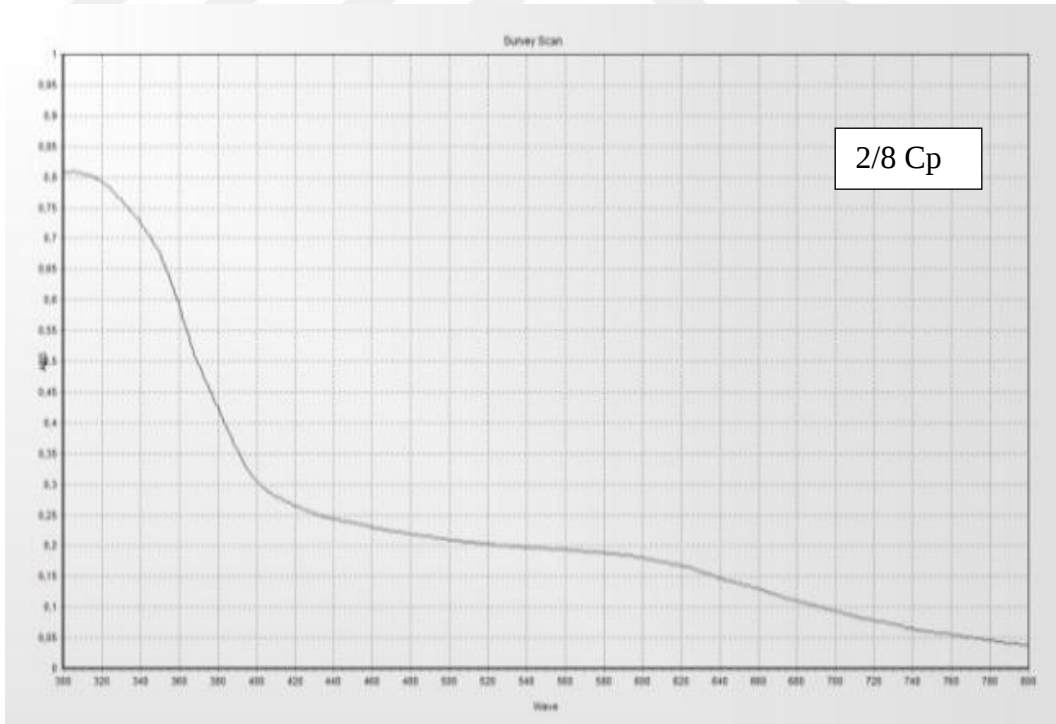
2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer (2/8 Cp) filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.29' de verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden önceki görüntü kıyaslama amaçlı verilmiştir. 2/8 Cp kopolimerinin SEM görüntüsünden, p(BA) homopolimer yapısına p(A) biriminin katılması dolayısıyla yapısal katmanlar ve iç içe geçmiş karnabahar yapıların mevcudiyeti görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri incelendiğinde ise, immobilizasyondan sonra polimer filminin yüzeyinde metal kompleksinin tutunmasından kaynaklanan, CoL ve CuL komplekslerinin immobilizasyonuna ait yüzeylerde daha da dikkat çeken, kristal yapıdaki yeni oluşumlar meydana geldiği, gözenek yapısının değiştiği açıkça görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonra 2/8Cp filminin yüzeyinde meydana gelen bu yeni oluşumlar metal komplekslerinin, kopolimer film yüzeyine tutunduğunu büyük oranda desteklemektedir.



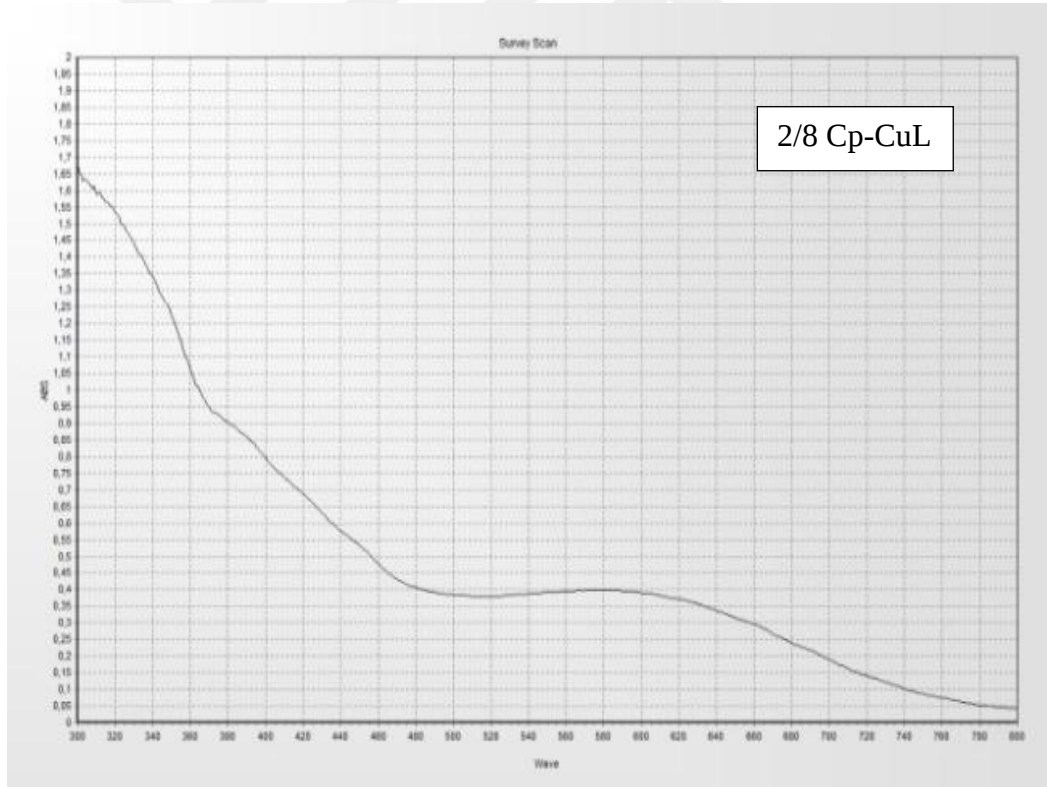
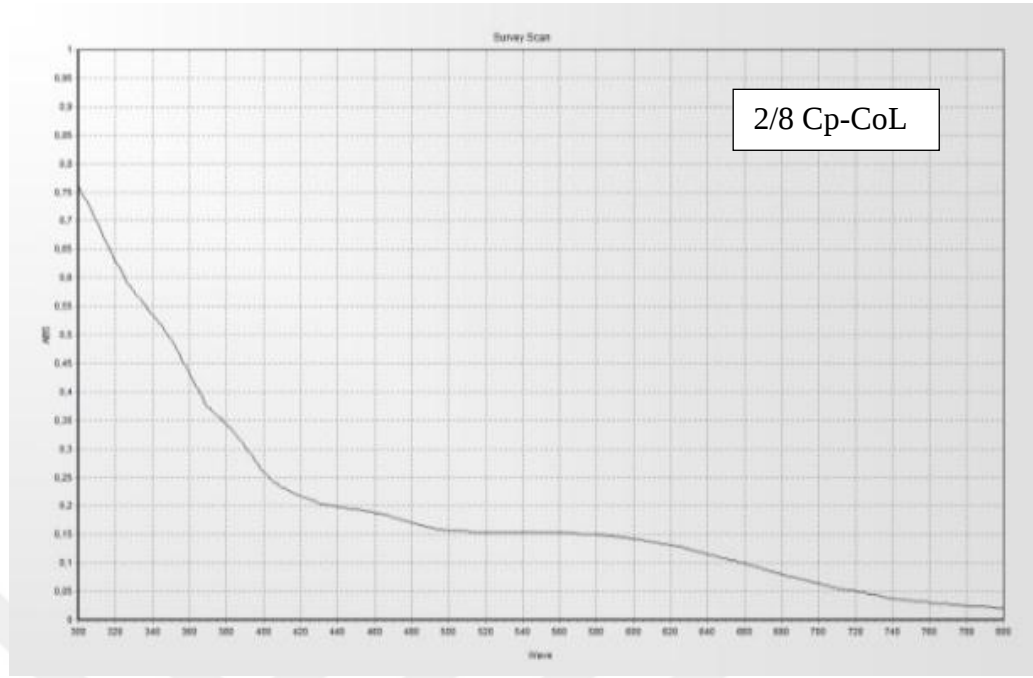
Şekil 4.35. 2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri ((2/8 Cp-NiL, 2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL ve 2/8 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.

4.2.3.4. İmmobilizasyon İşlemi gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları

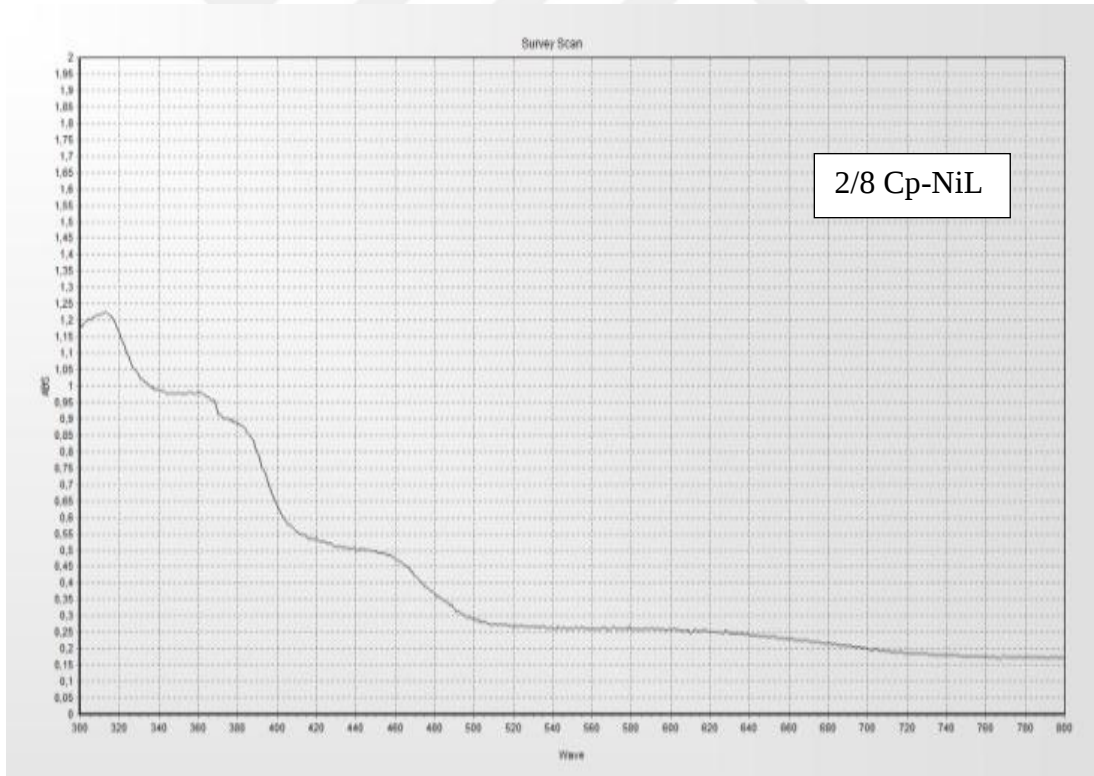
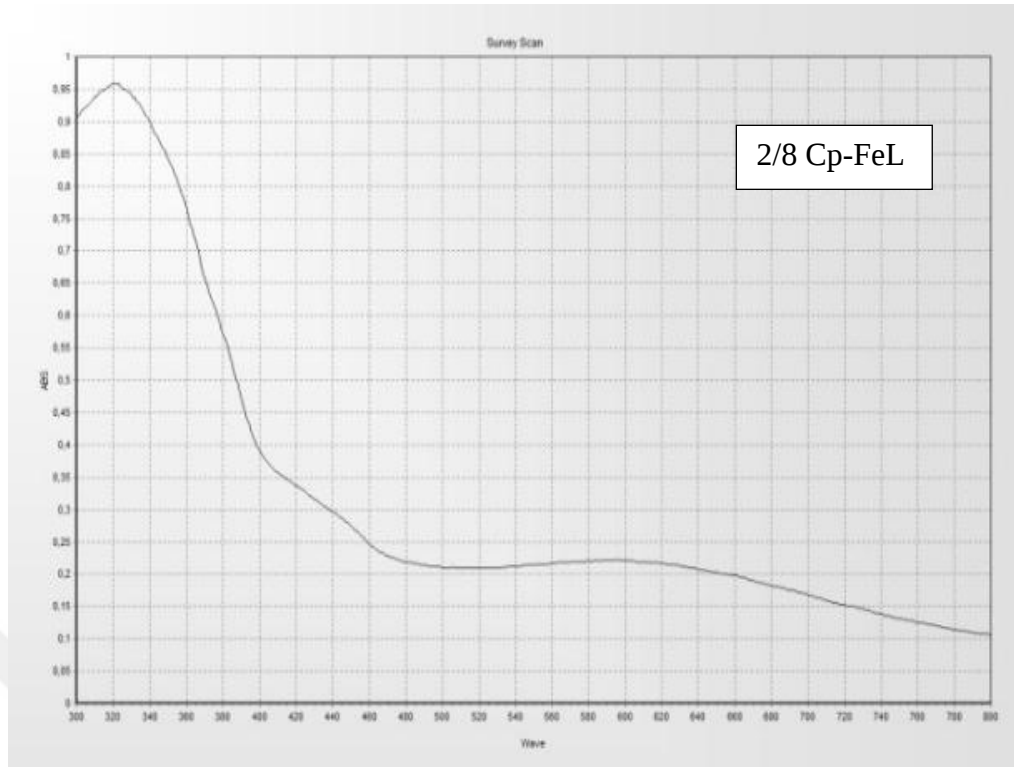
2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki UV-vis spektrumları şekil. 4.36, şekil 4.37 ve şekil.38’ de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde spektrumların tümünde aynı bölgelerde yaklaşık olarak 320 nm ve 620 nm dolaylarında iki band görülürken, immobilizasyondan sonra alınan spektrumlarda (özellikle 2/8 Cp-NiL spektrumunda daha belirgin) 450 nm civarında farklı bir band gözlenmektedir. 320 nm ‘de tüm spektrumlarda gözlenen band benzenoid halkasının π - π * geçişlerine karşılık gelen K bandı soğurmasıdır (Yalçınkaya ve ark., 2008a). 620 nm dolaylarında aynı şekilde tüm spektrumlarda görülen geniş band ise n- π * geçişlerine karşılık gelen quonoid halkaya bağlı imin gruplarına ait R bandı soğurmasıdır. 450 nm civarındaki band ise metal kompleksinin ligand-metal geçişleriyle ilgilidir. Bu bandın immobilizasyon işleminden sonra ortaya çıkması immobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.



Şekil 4.36. 2/8 kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.

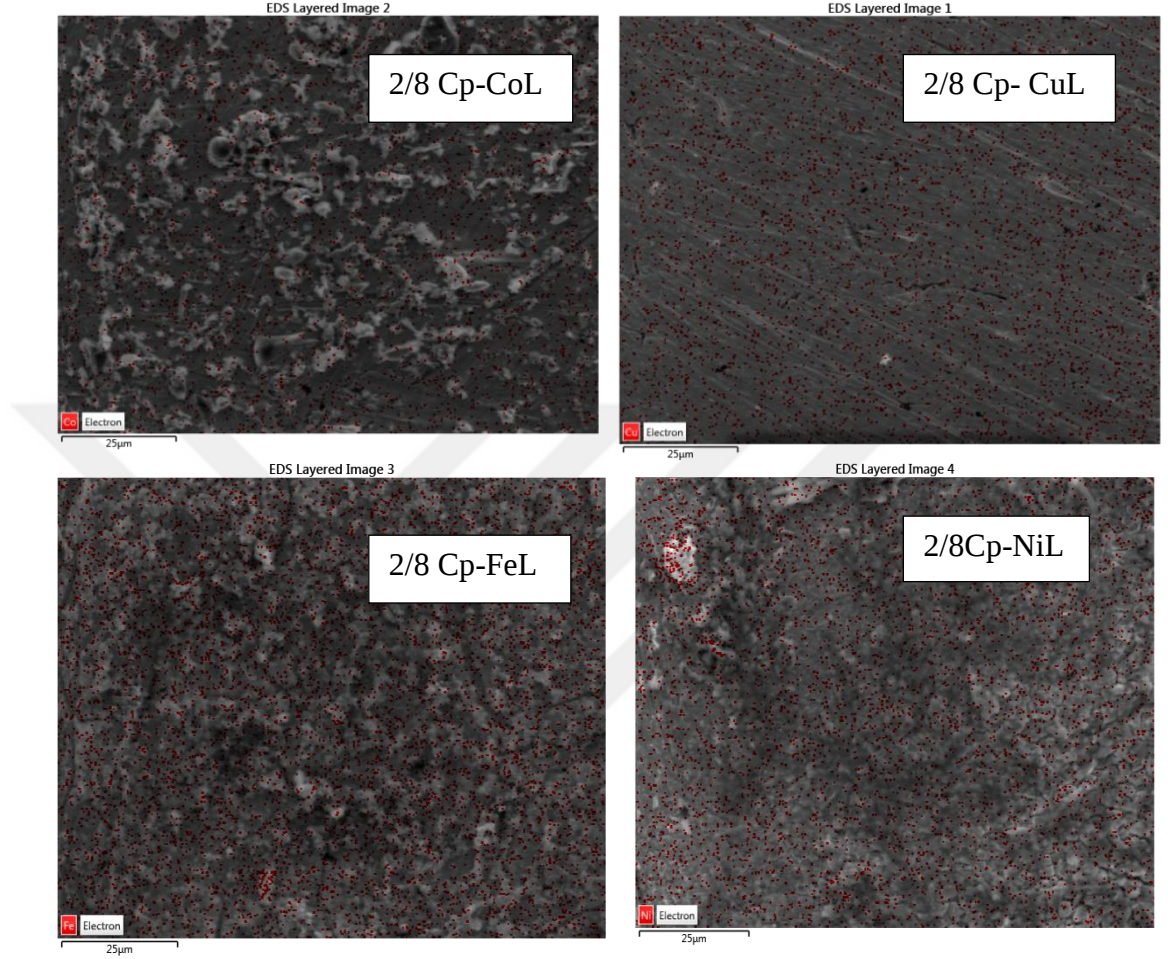


Şekil 4.37. 2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (2/8 Cp-CoL ve 2/8 Cp-CuL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.38. 2/8 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (2/8 Cp-FeL ve 2/8 Cp-NiL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.

4.2.3.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 2/8-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları

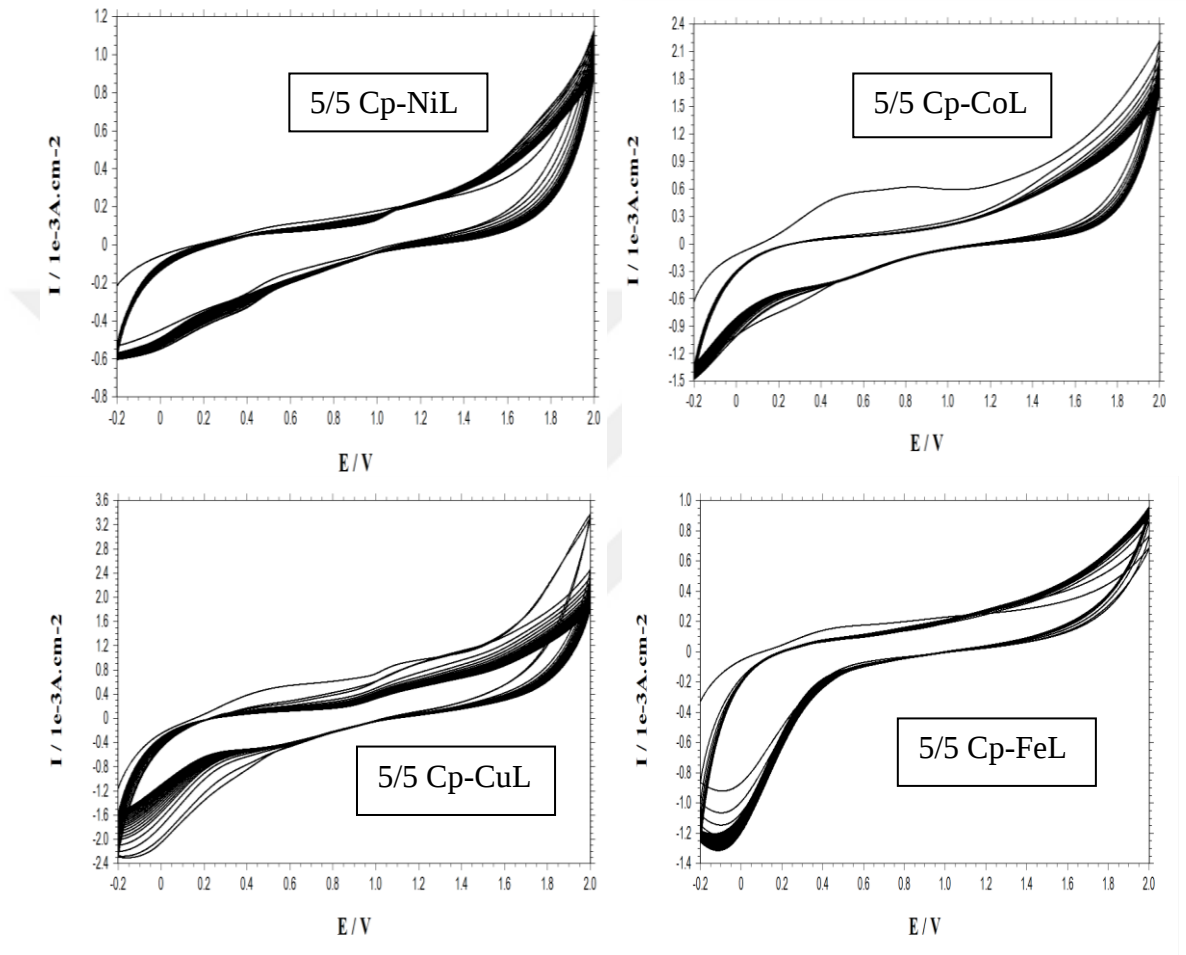


Şekil 4.39. 2/8 Cp-CoL, 2/8 Cp-CuL, 2/8 Cp-FeL ve 2/8Cp-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.

2/8 Cp-ML yüzeylere ait EDAX element dağılım analiz sonuçlarında (Şekil 4.39’ da) parlak renkli noktalar, elektrot yüzeyinde dağılmış halde bulunan Cu, Co, Ni ve Fe metallerine ait sinyallere karşılık gelmektedir. EDAX element analiz dağılım haritaları, metal komplekslerinin SEM analiz sonuçları ile uyumlu olarak 2/8 Cp film üzerine Schiff bazının tüm metallerine ait komplekslerinin immobilizasyonunu desteklemektedir. Yüzeylerde metaller dışında, yüzey bileşimi ile uyumlu olarak, yüksek oranda C, yanısıra S, Cl ve O elementlerinin varlığı da belirlenmiştir.

4.2.4. 5/5 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları

4.2.4.1. 5/5 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) İmmobilizasyon İşlemi

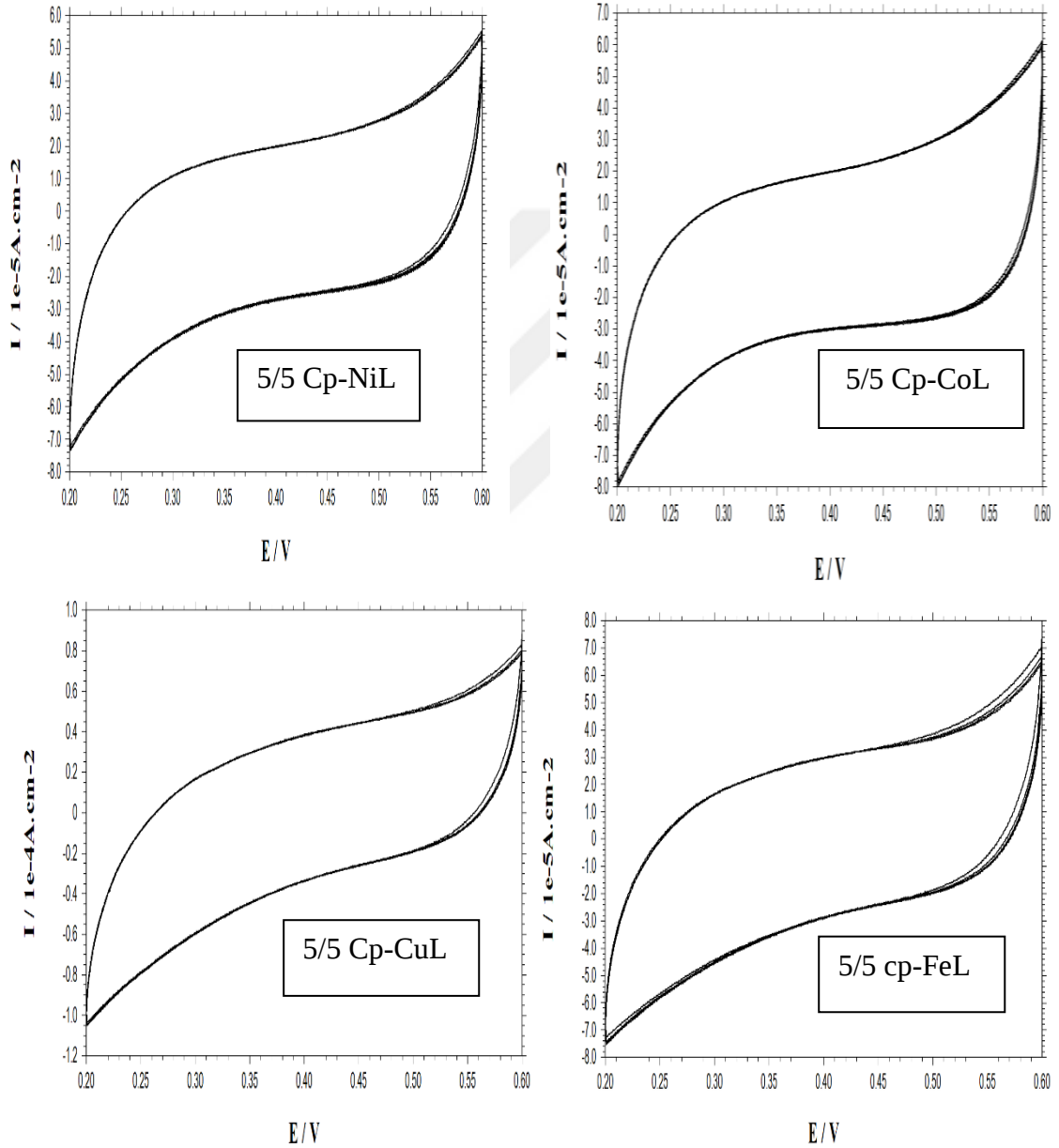


Şekil 4.40. 5/5 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0.15 M $\text{CH}_3\text{CN-LiClO}_4$ çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar.

5/5 monomer mol oranındaki çözelti ortamında elde edilen Cp filmlerinin 0.05 g metal kompleksi çözünmüş 0,15 $\text{CH}_3\text{CN-LiClO}_4$ çözeltisinde alınan voltamogramları Şekil 4.40' ta verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde birbirlerine benzedikleri görülmektedir. Bütün voltamogramlarda anodik yönde 1,2 V civarında metal komplekslerinin oksidasyonuna ait olabileceği düşünülen akım artışları görülmektedir.

Sonraki çevrimlerde akım artışlarının azalmaya başlamıştır. Bu da yüzeyin sonraki çevrimler boyunca değiştiğini göstermektedir.

4.2.4.2. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin Kararlılıkları

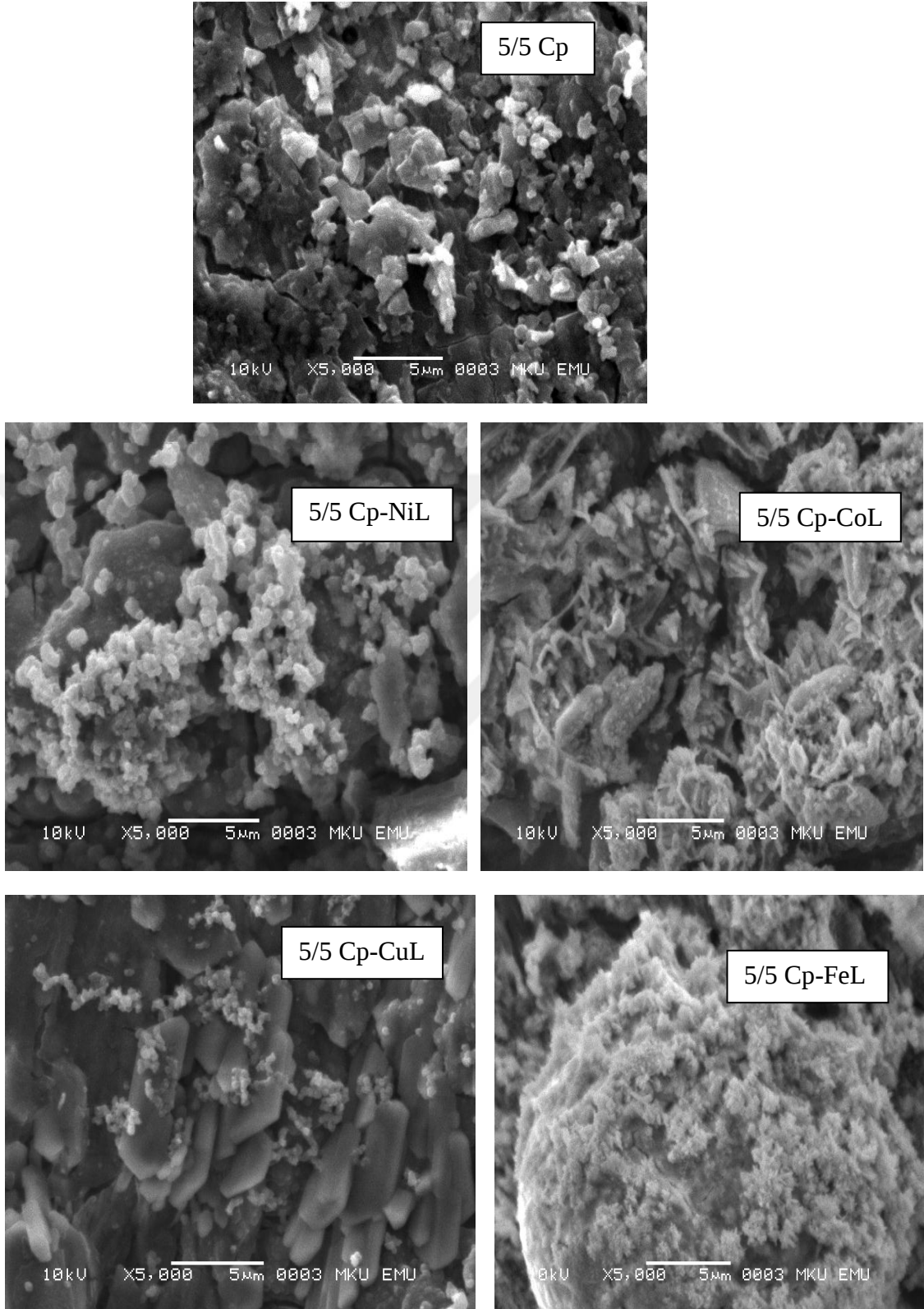


Şekil 4.41. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı 5/5, monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (5/5cp-NiL, 5/5Cp-CoL, 5/5Cp-CuL ve 5/5Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.

5/5 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyinde sentezlenen Cp filmlerine NiL, CoL, CuL ve FeL kompleksinin immobilizasyonu işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.41’ de verilen Voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım düşüşlerin çok düşük olması immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş filmlerinin oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerindeki bu kararlılık Pt elektrot yüzeyine kaplanmış olan Cp filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.2.4.3. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri

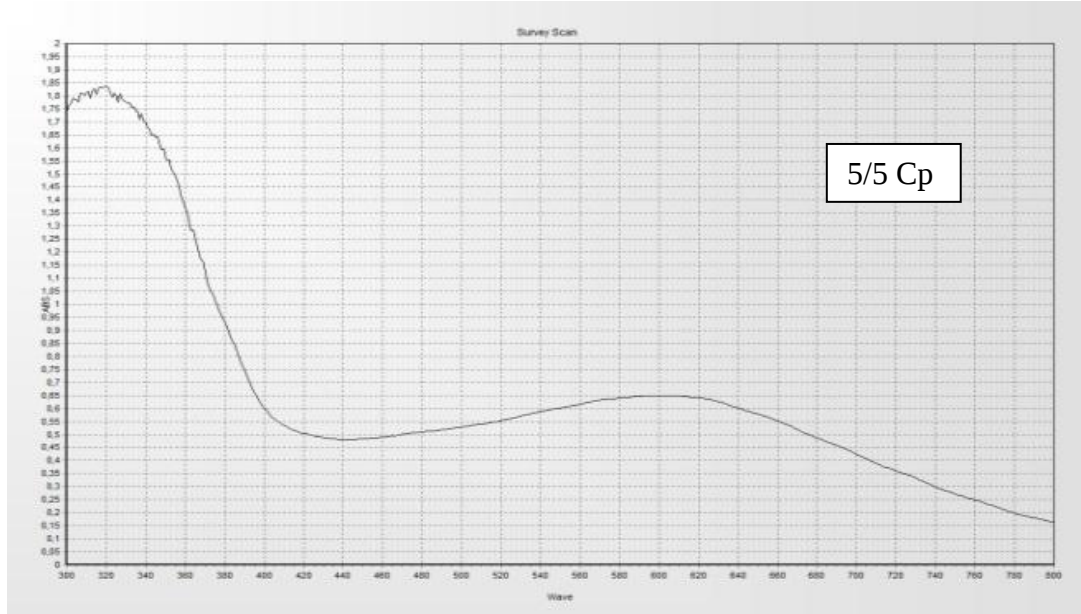
5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.42’ de verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden önceki görüntü kıyaslama amaçlı verilmiştir. İşleminden sonraki SEM görüntüleri işlemde önceki görüntüler ile kıyaslandığında immobilizasyondan sonra kopolimer filminin yüzeyinde yeni oluşumlar meydana geldiği açıkça görülmektedir. Nikel immobilizasyonu gerçekleştirilmiş filmin (5/5 Cp-NiL) yüzeyinde 5/5 Cp filminin yüzeyinden farklı olarak NiL kompleksine ait olabileceği düşünülen yığınlar şeklinde küçük parçacıklar olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 5/5 Cp-CoL filminin yüzeyinde kristal çubuklar şeklinde oluşumların ortaya çıktığı, 5/5 Cp-CuL filminin yüzeyinde kalın çubuklar şeklinde oluşumların meydana geldiği, 5/5 Cp-FeL filminin yüzeyinde ise ince kristal yapılar gibi kümelenmelerin yüzeye tutunduğu görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden sonra 5/5 Cp filminin yüzeyinde meydana gelen bu yeni oluşumlar metal komplekslerinin kopolimer film yüzeyine tutunduğunu büyük oranda desteklemektedir.



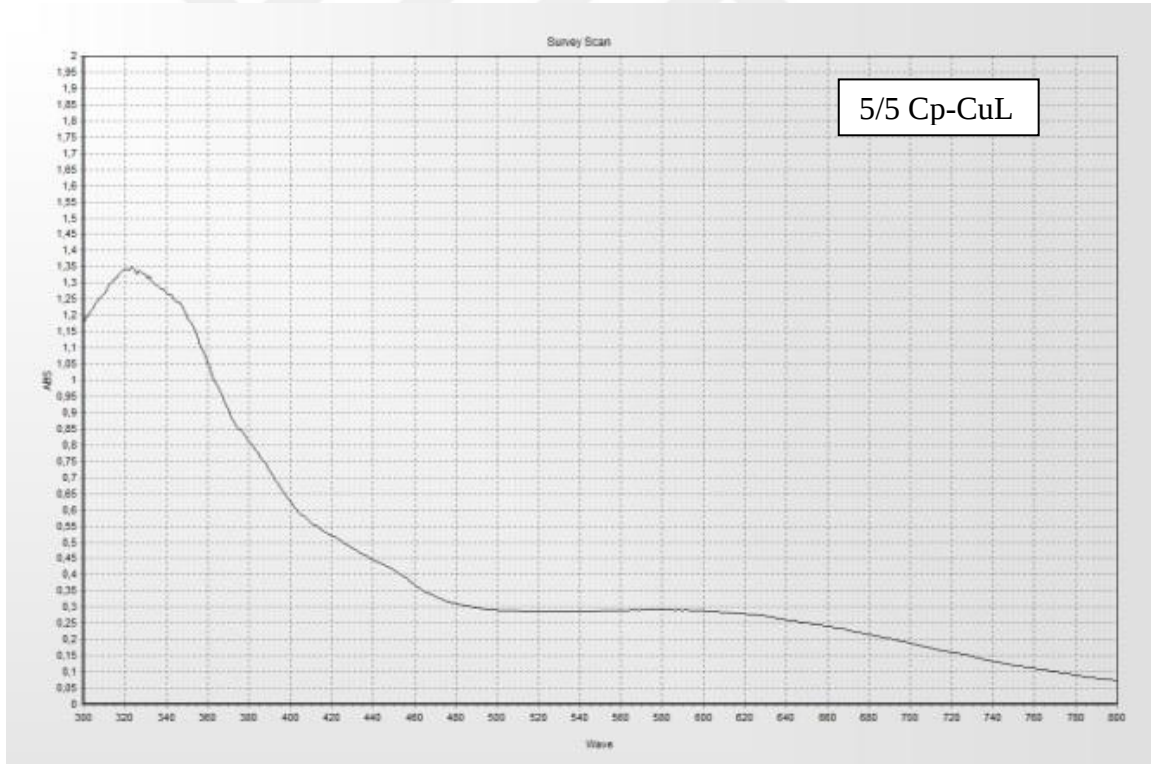
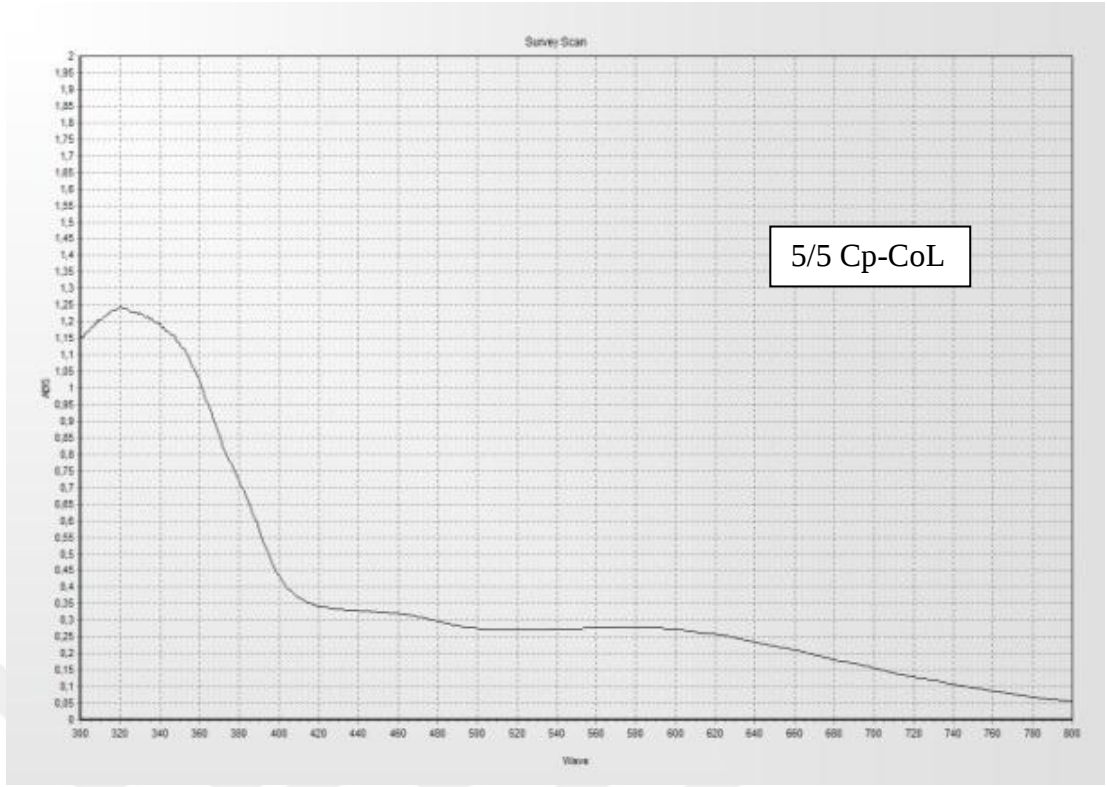
Şekil 4.42. 5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri ((5/5 cp-NiL, 5/5 Cp-CoL, 5/5 Cp-CuL ve 5/5 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.

4.2.4.4. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları

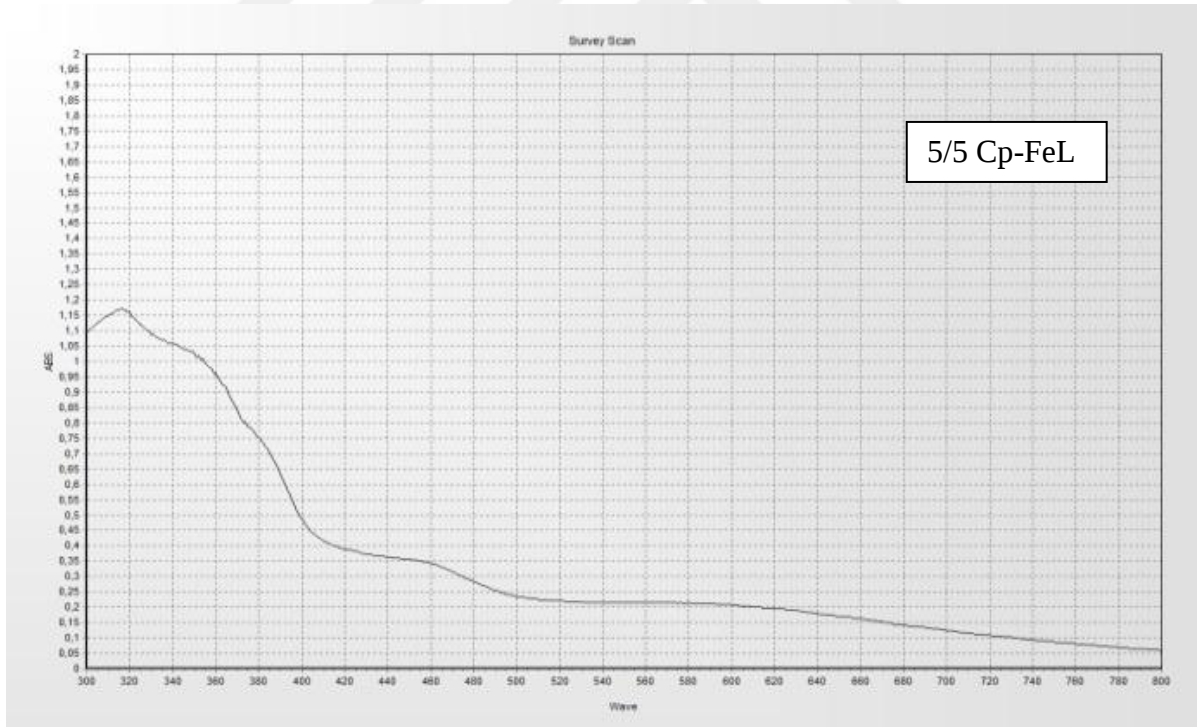
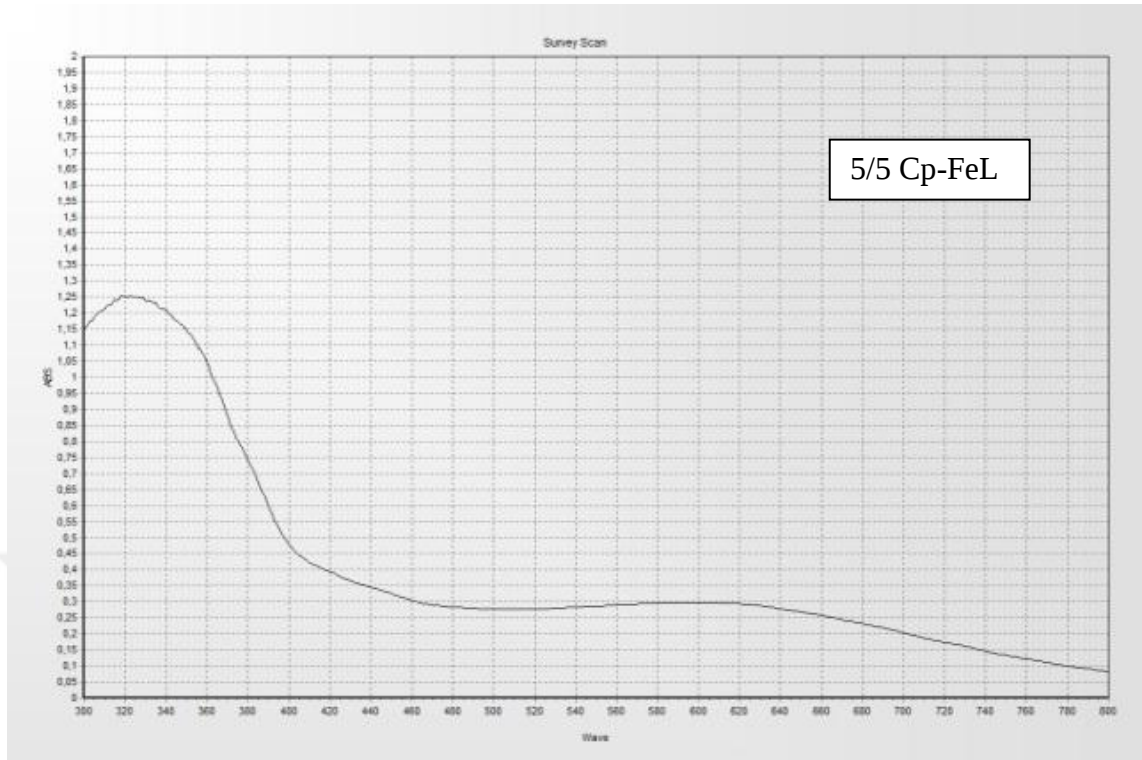
UV-Vis analizleri immobilizasyon işleminden sonra polimer kaplama yüzeyine metal komplekslerinin tutunduğunu destekleyebileceği düşüncesiyle yapıldı. Bunun için immobilizasyondan önce ve sonra polimer filmler dimetil sulfoksit (DMSO) içerisinde çözülerek analizler gerçekleştirildi. 5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki UV-vis spektrumları şekil. 4.43, şekil 4.44 ve şekil 4.45' te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde spektrumların tümünde aynı bölgelerde yaklaşık olarak 320 nm ve 620 nm dolaylarında iki band görülürken, immobilizasyondan sonra alınan spektrumlarda (özellikle 5/5 Cp-NİL ve 5/5 Cp-CoL spektrumlarında daha belirgin) 450 nm civarında farklı bir band gözlenmektedir. 320 nm 'de tüm spektrumlarda gözlenen band benzenoid halkasının π - π^* geçişlerine karşılık gelen K bandı soğurmasıdır. 620 nm dolaylarında aynı şekilde tüm spektrumlarda görülen geniş band ise n- π^* geçişlerine karşılık gelen qunonoid halkaya bağlı imin gruplarına ait R bandı soğumasıdır (Yalçınkaya ve ark., 2008a). 450 nm civarındaki band ise metal kompleksinin ligand-metal geçişleriyle ilgilidir (Yalçınkaya ve Çakmak, 2016). Bu bandın immobilizasyon işleminden sonra ortaya çıkması immobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.



Şekil 4.43. 5/5 oranındaki kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.

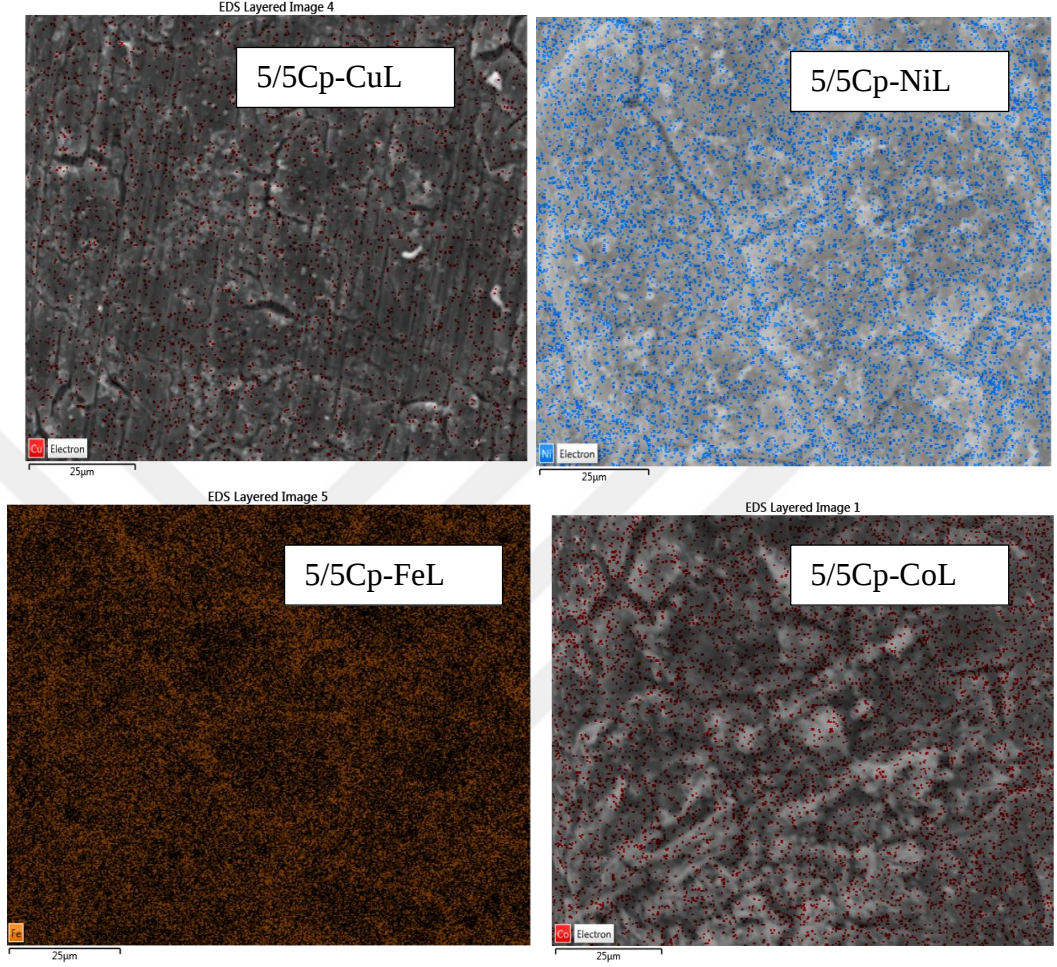


Şekil 4.44. 5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (Cp-CoL, 5/5 Cp-CuL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.45. 5/5 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (5/5 Cp-FeL ve 5/5 cp-NiL,) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.

4.2.4.5. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş 5/5-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları

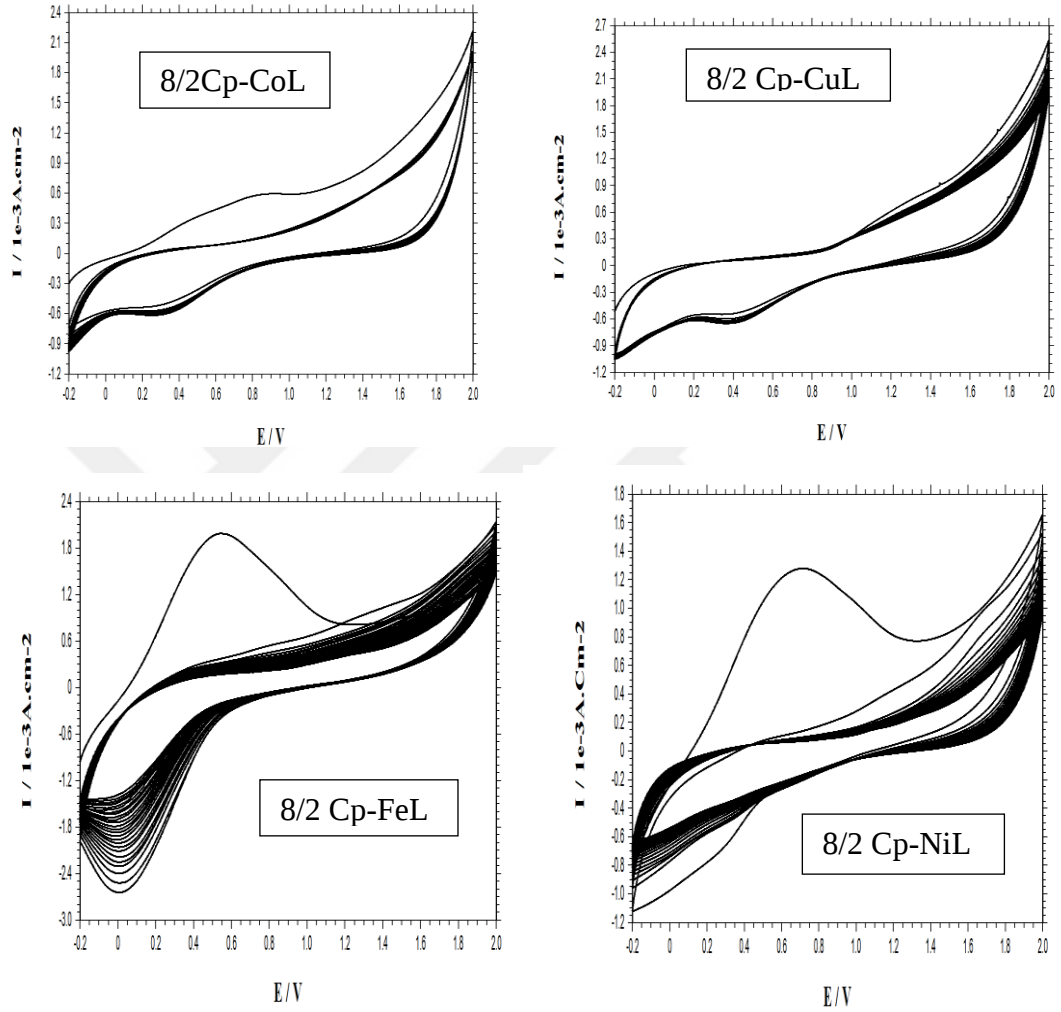


Şekil 4.46. 5/5Cp yüzeyine ML (CuL, NiL, FeL, CoL) immobilizasyonu sonucu yüzey için metallere ait EDAX element dağılım analizi

5/5Cp-ML yüzeylere ait EDAX element dağılım analiz sonuçlarında (Şekil 4.46'da) parlak renkli noktalar elektrot yüzeyinde dağılmış halde bulunan Cu, Co, Ni ve Fe metallerine ait sinyallere karşılık gelmektedir. EDAX element analiz dağılım haritaları, metal komplekslerinin SEM analiz sonuçları ile uyumlu olarak 5/5Cp film üzerine Schiff bazının tüm metallerine ait komplekslerinin immobilizasyonunu desteklemektedir. Yüzeylerde metaller dışında, yüzey bileşimi ile uyumlu olarak, yüksek oranda C, yanısıra S, Cl ve O elementlerinin varlığı da belirlenmiştir.

4.2.5. 8/2 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin (ML) immobilizasyon ve karakterizasyon Çalışmaları

4.2.5.1. 8/2 Cp yüzeyine Metal Komplekslerinin İmmobilizasyon İşlemi

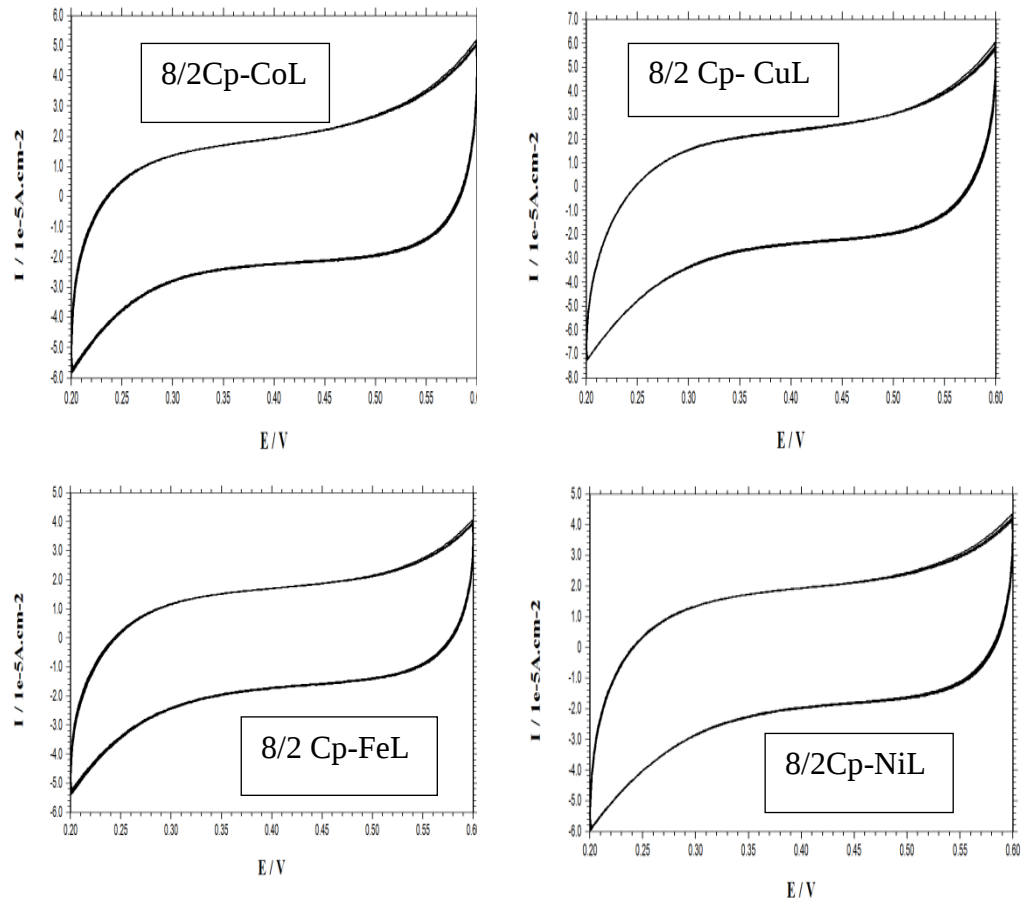


Şekil 4.47. 8/2 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Cp filminin NiL, CoL, CuL ve FeL immobilizasyonu sırasında 0,15 M $\text{CH}_3\text{CN-LiClO}_4$ çözeltisinde $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında alınan voltamogramlar.

İmmobilizasyon işlemi sırasında platin elektrotta kaplanmış 8/2 oranındaki kopolimer filminin yüzeyine (8/2 Cp) Schiff bazı metal komplekslerinin (ML : NiL, CoL, CuL ve FeL) immobilizasyon işlemi sırasında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil. 4.47' de verilmiştir.

Voltamogramlar incelendiğinde, polimer yüzeylerinde, potansiyel uygulanması ile, yükseltgenme bölgesinde metal komplekslerinin elektroksidasyonuna ait pikler içerdikleri, ancak aynı koşullarda temiz Pt yüzeyinde alınan metal komplekslerine ait voltamogramlardan farklı oldukları görülmektedir. Özellikle CoL, NiL ve FeL komplekslerinin immobilizasyonuna ait voltammogramlarda anodik yönde 0,8 V civarında metal komplekslerinin oksidasyonuna ait olabileceği düşünülen yükseltgenme pikleri mevcuttur. İlk döngüden sonraki çevrimlerle yüzey özelliğinin değişmesinden kaynaklı akım artışları azalmaya başlamıştır.

4.2.5.2. İmmobilizasyon işlemi Gerçekleştirilmiş 8/2-ML elektrotların Kararlılıkları

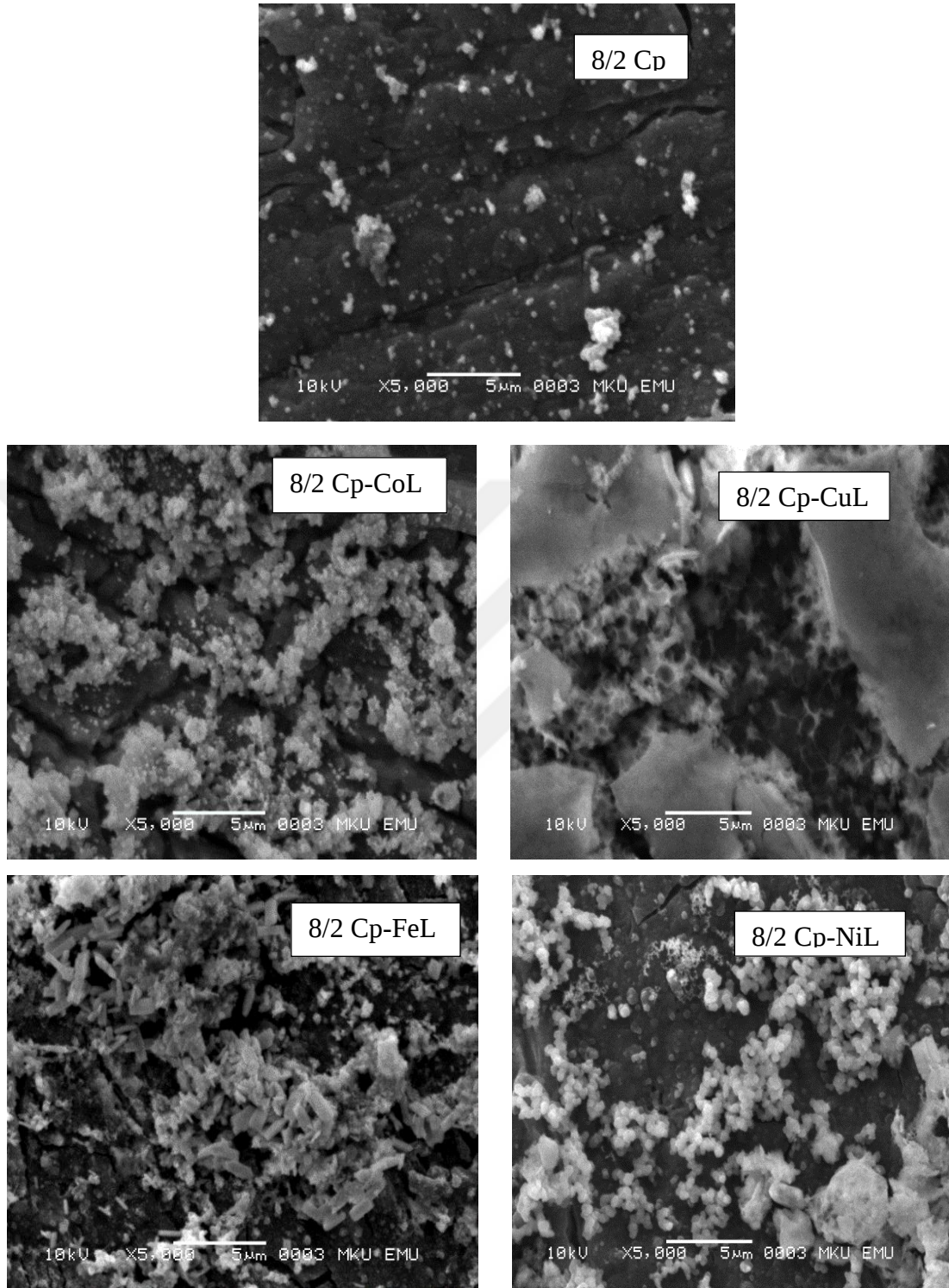


Şekil 4.48. Yüzeyinde NiL, CoL, CuL ve FeL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2 monomer mol oranlarındaki çözeltide Pt elektrot yüzeyine kaplanmış Kopolimer filmlerinin (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) 0.1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.

8/2 monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyinde sentezlenen 8/2 Cp filmlerine NiL, CoL, CuL ve FeL komplekslerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile 0.1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.48’ de verilen voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım değişimlerinin çok düşük olması immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş filmlerinin oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerindeki bu kararlılık Pt elektrot yüzeyine kaplanmış olan polimer filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.2.5.3. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin SEM Görüntüleri

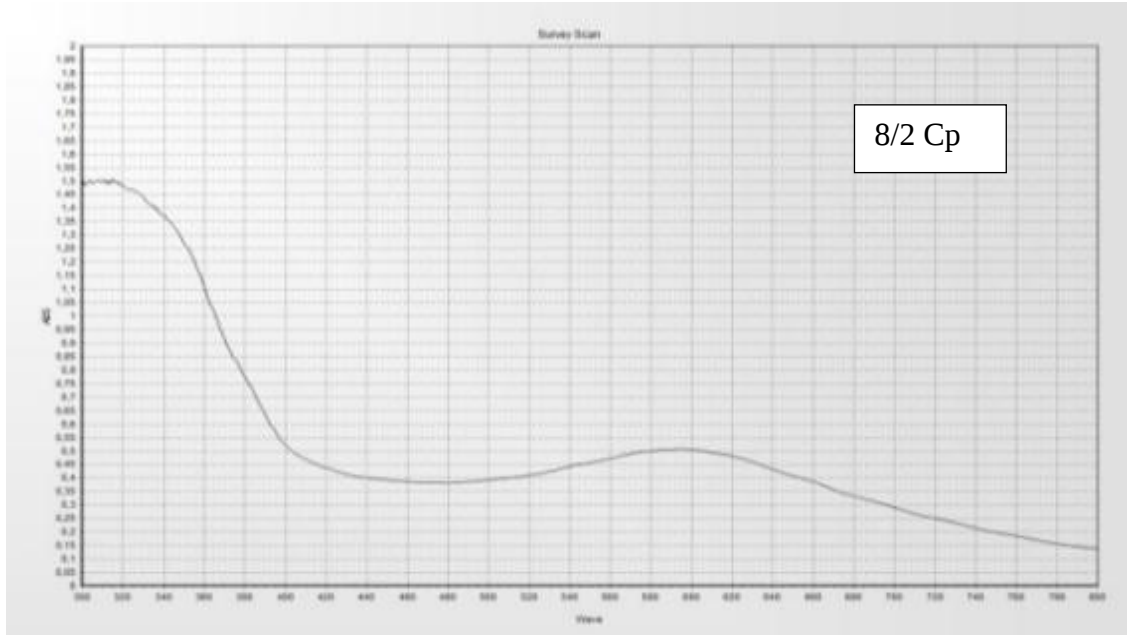
8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış 8/2 Cp kopolimer filminin immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.39’ da verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden önceki görüntü kıyaslama amaçlı verilmiştir. İmmobilizasyon işleminden sonraki SEM görüntüleri incelendiğinde 8/2 Cp kopolimerinin yüzeyinde, yüzeye metal kompleksinin tutunmasından kaynaklanan kristal yapıdaki yeni oluşumlar meydana geldiği, gözenek yapısının değiştiği açıkça görülmektedir. Bu oluşumların 8/2 Cp-CoL yüzeyde yoğun küresel yapılar şeklinde, 8/2 Cp-CuL yüzeyde daha büyük yapıda kristaller şeklinde ve 8/2 Cp-FeL yüzeyde ise ince çubuksu kristal yapılar şeklinde olmak üzere farklılık göstermesi özellikle dikkat çekicidir. İmmobilizasyon işleminden sonra 8/2 Cp filminin yüzeyinde meydana gelen bu metal türüne bağlı olarak farklılık gösteren oluşumlar metal komplekslerinin, kopolimer film yüzeyine tutunduğunu büyük oranda desteklemektedir.



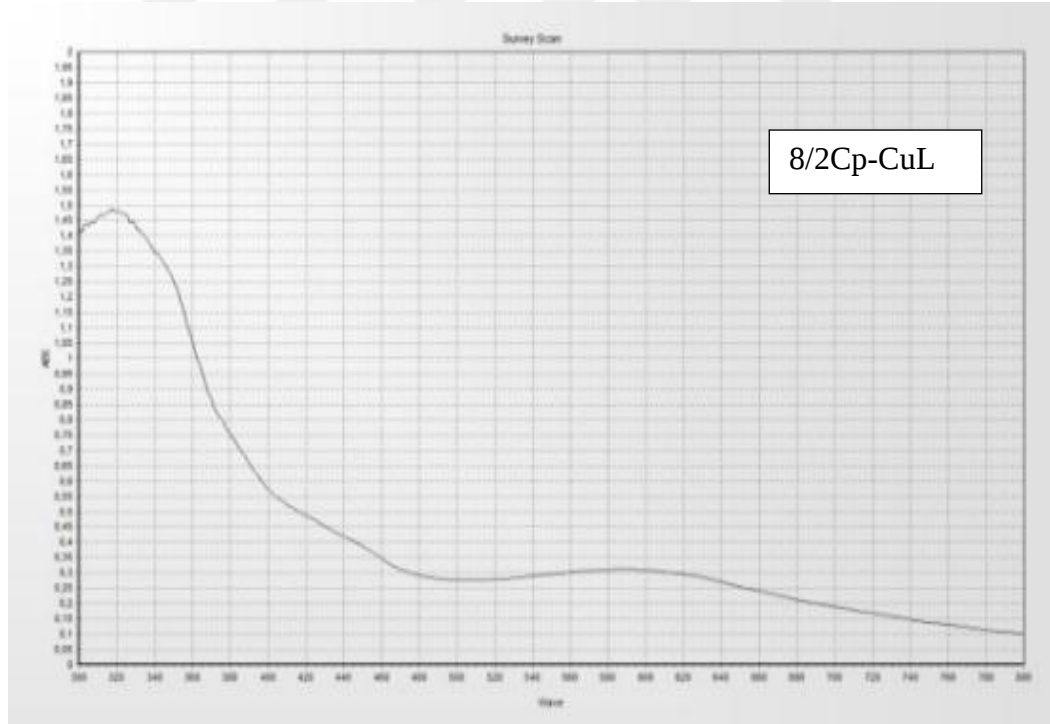
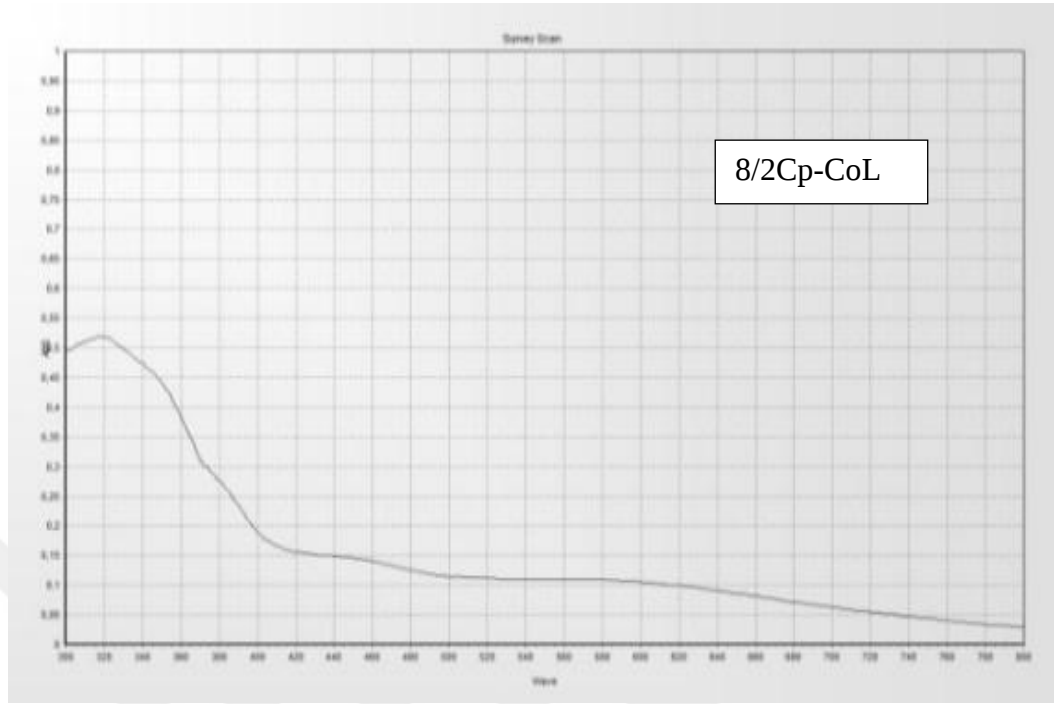
Şekil 4.49. 8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden önceki ve sonraki SEM görüntüleri.

4.2.5.4. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin UV-Vis Analiz Sonuçları

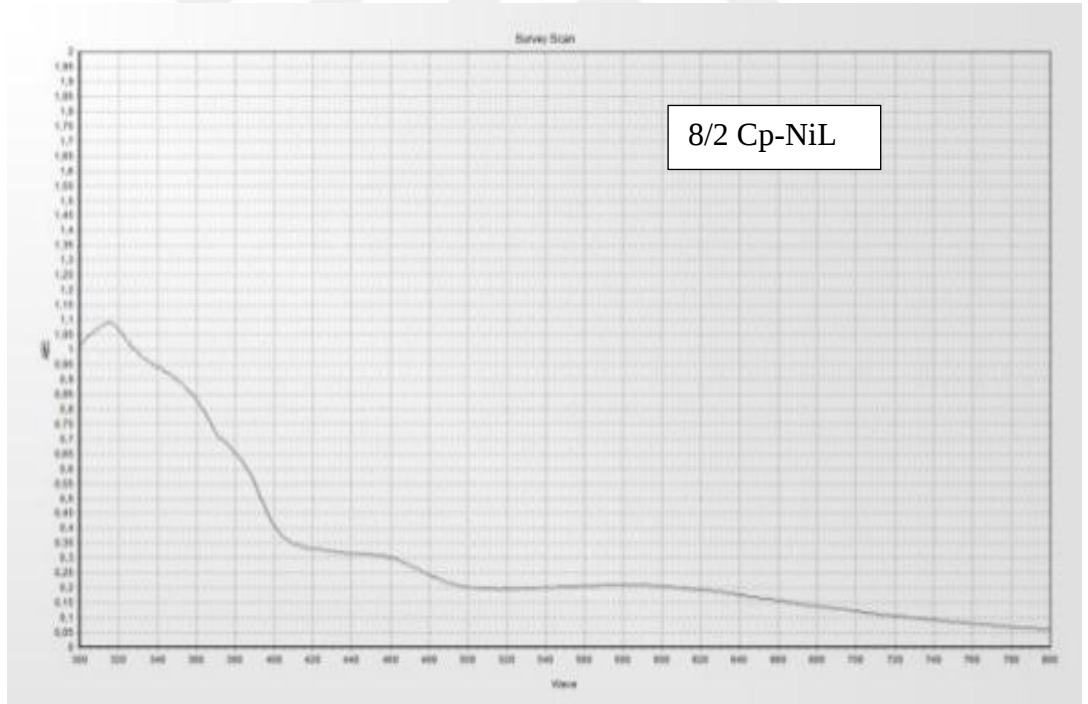
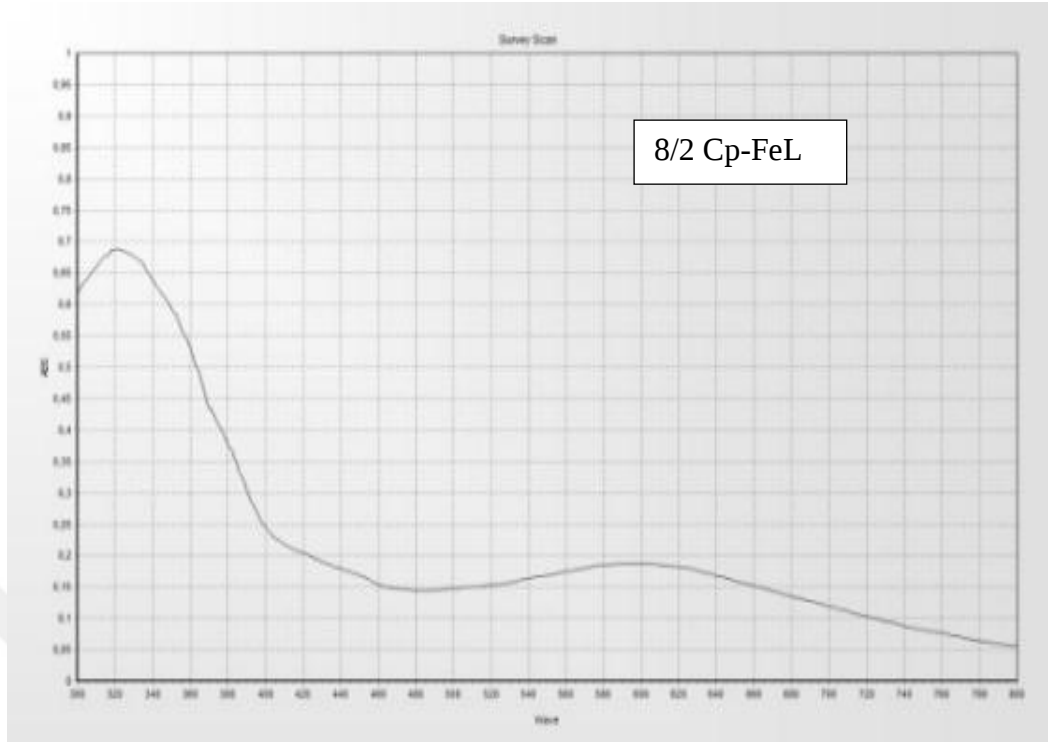
8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin (8/2 Cp) immobilizasyon işleminden önceki ve sonraki UV-vis spektrumları şekil. 4.50, şekil 4.51 ve şekil 4.52’ de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde spektrumların tümünde aynı bölgelerde yaklaşık olarak 320 nm ve 620 nm dolaylarında iki band görülürken, immobilizasyondan sonra alınan spektrumlarda (özellikle p(A)-NiL spektrumunda daha belirgin) 450 nm civarında farklı bir band gözlenmektedir. 320 nm ‘de tüm spektrumlarda gözlenen band benzenoid halkasının π - π * geçişlerine karşılık gelen K bandı soğurmasıdır. 620 nm dolaylarında aynı şekilde tüm spektrumlarda görülen geniş band ise n- π * geçişlerine karşılık gelen quonoid halkaya bağlı imin gruplarına ait R bandı soğurmasıdır. 450 nm civarındaki band ise metal kompleksinin ligand-metal geçişleriyle ilgilidir. Bu bandın immobilizasyon işleminden sonra ortaya çıkması İmmobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır. Bu sonuçlar 8/2 Cp yüzeye metal komplekslerinin immobilizasyonu sonucu elde edilen spektrumlarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.50. 5/5 oranındaki kopolimer filmine ait UV-Vis spektrumu.

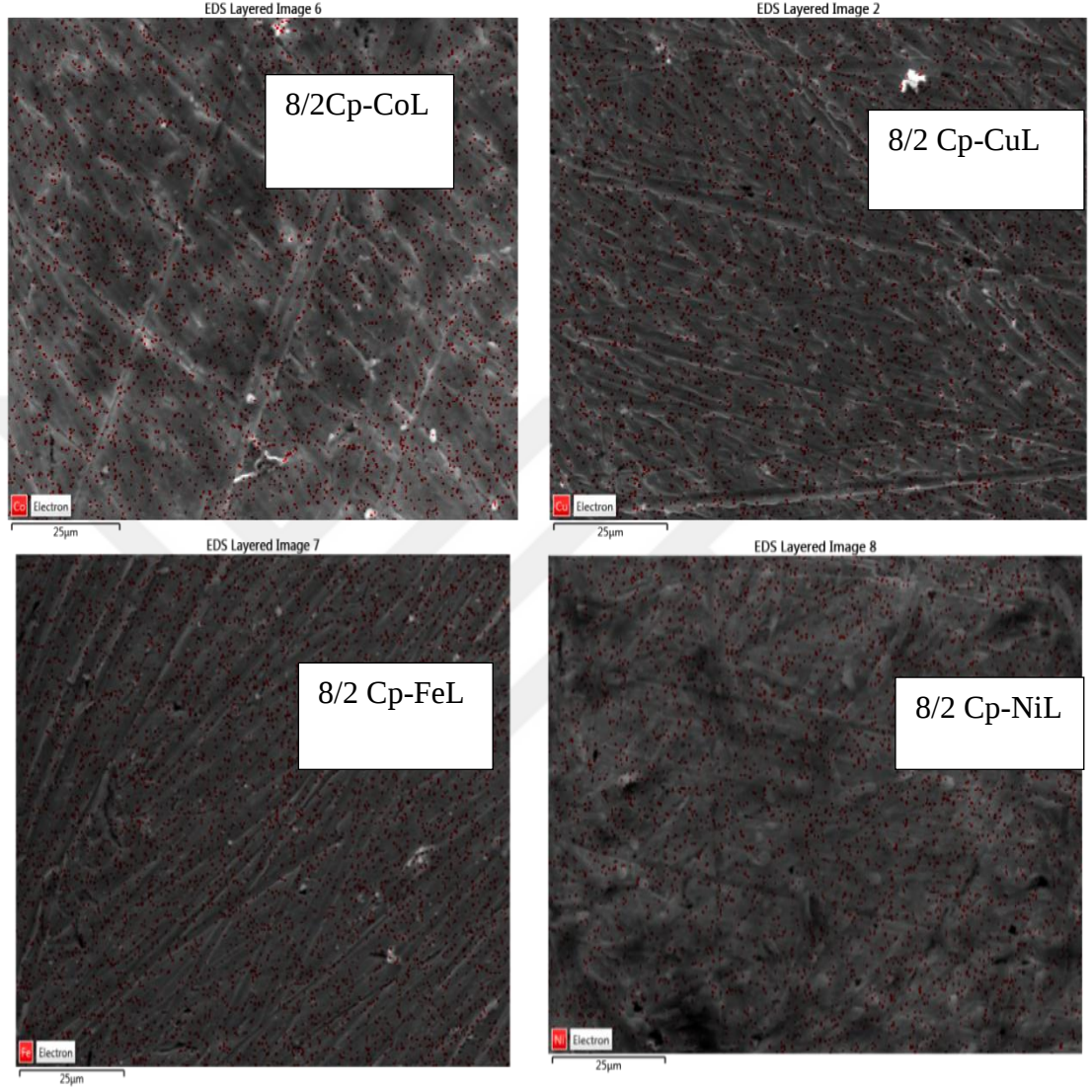


Şekil 4.51. 8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-FeL ve 8/2 cp-NiL,) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.52. 8/2 monomer mol oranındaki çözeltide hazırlanmış kopolimer filminin metal kompleksleri (8/2 Cp-NiL, 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL ve 8/2 Cp-FeL) immobilizasyonu işleminden sonraki UV-Vis spektrumları.

4.2.5.5. İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş 8/2-ML Filmlerinin SEM/EDAX Analiz Sonuçları



Şekil 4.53. 8/2 Cp-CoL, 8/2 Cp-CuL, 8/2 Cp-FeL ve 8/2 Cp-NiL yüzeyler için Co, Cu, Fe ve Ni elementlerinin EDAX element dağılım analizi.

8/2 Cp-ML yüzeylere ait EDAX element dağılım analiz sonuçlarında (Şekil 4.53' te) parlak renkli noktalar, elektrot yüzeyinde dağılmış halde bulunan Cu, Co, Ni ve Fe metallerine ait sinyallere karşılık gelmektedir. EDAX element analiz dağılım haritaları, metal komplekslerinin SEM analiz sonuçları ile uyumlu olarak 8/2 Cp film üzerine Schiff bazının tüm metallerine ait komplekslerinin immobilizasyonunu

desteklemektedir. Yüzeylerde metaller dışında, yüzey bileşimi ile uyumlu olarak, yüksek oranda C, yanısıra S, Cl ve O elementlerinin varlığı da belirlenmiştir.

4.2.6. ICP-MS Analiz Sonuçları

İmmobilizasyon sonrası elektrot yüzeylerinde tutunmuş durumdaki metal türlerinin kantitatif miktarları hakkında fikir sahibi olabilmek amacı ile kaplamaların İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemiyle analizleri Mersin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Agilent Marka 7500ce Octopole Reaction System(Japan) model cihaz kullanılarak yaptırılmıştır.

Çizelge 4.1. p(BA), 2/8 Cp, 5/5 Cp, 8/2 Cp ve p(A) kaplı yüzeyler üzerine CoL, CuL, FeL ve NiL Schiff bazı metal komplekslerinin immobilizasyonu sonrasında modifiye elektrot yüzeylerindeki kaplamaların ICP-MS analiz sonuçları.

Destek Materyal	Co (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)
p (BA)	3,96	28,93	5,34	1,48
2/8 Cp	1,22	21,52	6,98	9,37
5/5 Cp	1,92	39,0	3,46	3,43
8/2 Cp	2,93	18,90	4,45	3,5
p (A)	1,96	38,04	7,31	8,52

İmmobilizasyon işleminden sonra elde edilen filmler çok ince ve dolayısıyla çok hafif olduğundan yüzeyden sıyrılıp uygun bir şekilde tartılması mümkün olamadı. Bundan dolayı her bir metal kompleksinin (CuL, NiL, CoL, FeL) homopolimer ve tüm oranlardaki kopolimer kaplı yüzeylerde immobilizasyonu için ayrı ayrı 5'er elektrot kaplandı ve kaplanan elektrotlar immobilizasyon işleminden sonra yaklaşık olarak 5 ml sıcak derişik nitrik asit çözeltisinde sonikasyona tabi tutuldu. Böylece metal yüzeyindeki filmlerin yüzeyden sıyrılıp metallerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra çözeltiye saf su eklenip 10 ml ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

ICP-MS analiz sonuçları, diğer analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak, polimer kaplamalar üzerine metal komplekslerinin immobilizasyonunun gerçekleştiğini kanıtlar

niteliktedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm oranlar için en çok Cu meteline ait kompleksin yüzeyde tutunduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca UV-Vis analiz sonuçlarında 2/8 Cp-NiL ve p(A)-NiL yüzeyleri için spektrumda diğer nikel komplekslerine kıyasla Schiff bazı metal komplekslerinden kaynaklandığı düşünülen belirgin soğurma bandları dikkat çekmektedir. ICP-MS analizlerinde de özellikle bu oranlar için Ni metal kompleksinin diğer Ni komplekslerine kıyasla miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.3. Hazırlanan Modifiye Yüzeylerin Elektrokatalitik Uygulamalarda Kullanımına Yönelik Çalışmalar

Platin elektrot yüzeyine kaplanmış Poli(o-amino benzil alkol) p(BA) ve poli(o-anisidin) p(A) homopolimer ve farklı monomer mol oranlarında(o-aminobenzil alkol:o-anisidin; 2:8, 5:5, 8:2) hazırlanan poli(o-aminobenzil alkol-ko-o-anisidin) kopolimer filmlerinin üzerine Salofen türevi Schiff bazı Cu(II), Co(II), Fe(III) ve Ni(II) metal komplekslerinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotların, elektrokatalitik uygulamalarına yönelik çalışmalarda, öncelikle, çalışma grupları, metal türleri üzerinden belirlendi. Yine aynı şekilde modifiye elektrotların hangi biyolojik türler (dopamin, H₂O₂, Glukoz ve metanol) için katalitik aktivite çalışmalarının yapılacağı elektrodun metal türüne bakılarak literatür çalışmaları ışığında karar verildi (Baghayeri ve ark., 2014; Li ve ark., 2017; Han ve ark., 2014). Bir Schiff bazı metal kompleksinin, homopolimer ve tüm monomer oranlarındaki kopolimer kaplamalar üzerine immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotlar için, hedef analitler üzerindeki katalitik aktivitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar kapsamında, farklı pH ve farklı analit ortamları denendi. Çalışmalar sonucunda hangi tür elektrodun hangi ortamda en iyi aktivite gösterdiği belirlendi.

4.3.1. Yöntem

Katalitik aktivite belirleme çalışmalarında Elektrokimyasal bir yöntem olan dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Yapılan çalışmalarda pH=2 fosfat tampon sistemi, pH=4,5 asetik asit/Sodyum asetat tampon sistemi, pH=7 fosfat tampon sistemi ve Britton Robinson (BR) tampon sistemleri kullanılarak, pH değişimi ve destek elektrolit

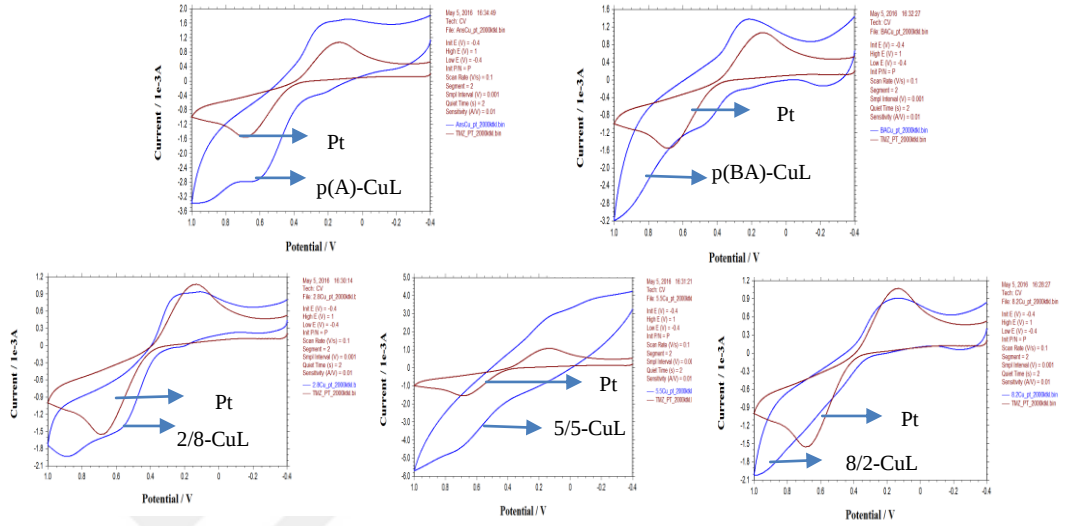
değişiminin modifiye elektrotların hedef analitler üzerindeki katalitik aktivitelerine etkisi incelendi.

pH=2 tamponu 0,1 M H_3PO_4 - NaH_2PO_4 çifti ile, pH=4,5 tamponu 0,1 M CH_3COOH - CH_3COONa çifti ile ve pH=7 tamponu ise 0,1 M Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 çifti ile hazırlandı. Ayrıca geniş bir pH aralığında çalışma olanağı sunduğundan BR tampon sistemi pH=2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde hazırlanarak destek elektrolit olarak denendi. 2.3 mL CH_3COOH , 2,7 mL H_3PO_4 ve 2,7 g H_3BO_3 ' ün 1 L distile suda çözülmesiyle hazırlanan BR tamponunun pH değeri 2 M NaOH ile arttırılarak istenen pH değerine sahip tampon çözeltiler elde edildi. İlave olarak metanol üzerinde katalitik aktivitenin belirlenmesi çalışmalarında literatürde karşılaşılan 0,5 M H_2SO_4 ve 0,5 M NaOH destek elektrolit ortamları çalışmalarda kullanıldı. Bu çözeltilerin 50 mL lik kısımlarına 0,1 M analit çözeltilerinden 1'er mL lik hacimlerle eklemeler yapılarak, yalın Pt elektrot (çıplak=kaplamasız) ve modifiye elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı koşullarda, analite ait elektrokimyasal davranışlar kıyaslandı. Bu şekilde, modifiye elektrodun analitler üzerinde Pt elektroda göre elektrokatalitik anlamda bir üstünlüğe sahip olup olmadığı, eğer sahipse, hangi destek elektrolit ve pH ortamında en yüksek katalitik aktivitenin görüldüğü belirlendi.

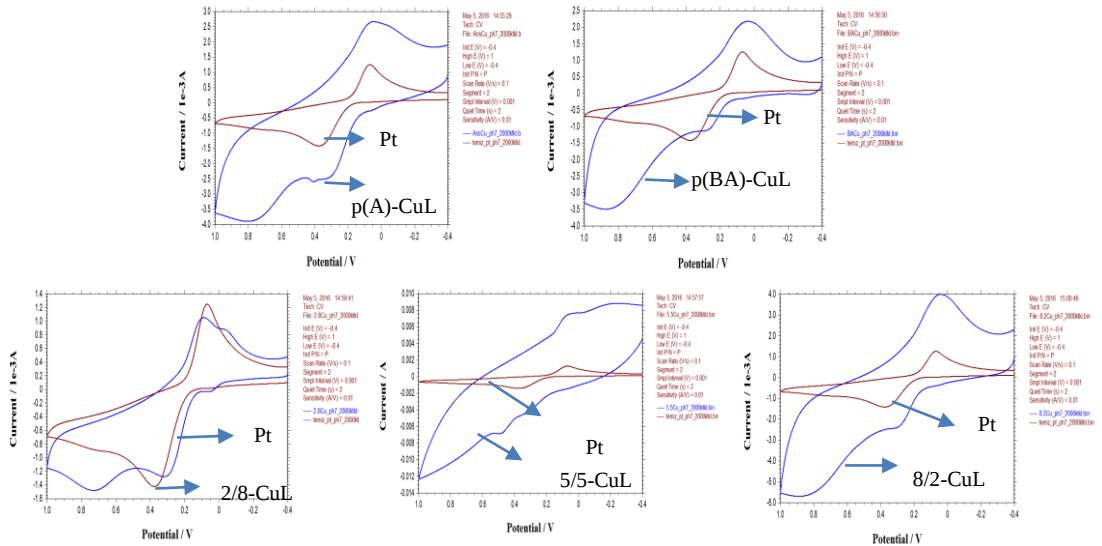
4.3.2. CuL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların Katekol'ün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

Elektrokatalitik çalışmalara öncelikle CuL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL, 8/2 Cp-CuL ve p(A)-CuL modifiye yüzeylerin, Katekol üzerindeki katalitik aktivitesinin belirlenmesi çalışmaları ile başlandı. Analit olarak 0,1 M katekol çözeltisinden farklı pH'ya sahip ve farklı destek elektrolit türleri içeren tampon sistemlerine hacim eklemeleri yapılarak modifiye yüzeylerin analitler üzerindeki elektrokatalitik etkileri yalın elektrot ile kıyaslanarak karşılıklı olarak değerlendirildi. katekol için pH ve destek elektrolit değişimine göre değişiklik gösterebilen yaklaşık 0.0-1.0 V potansiyel aralığında gözlenen yükseltgenme piki dikkate alınarak katalitik aktivite incelendi.

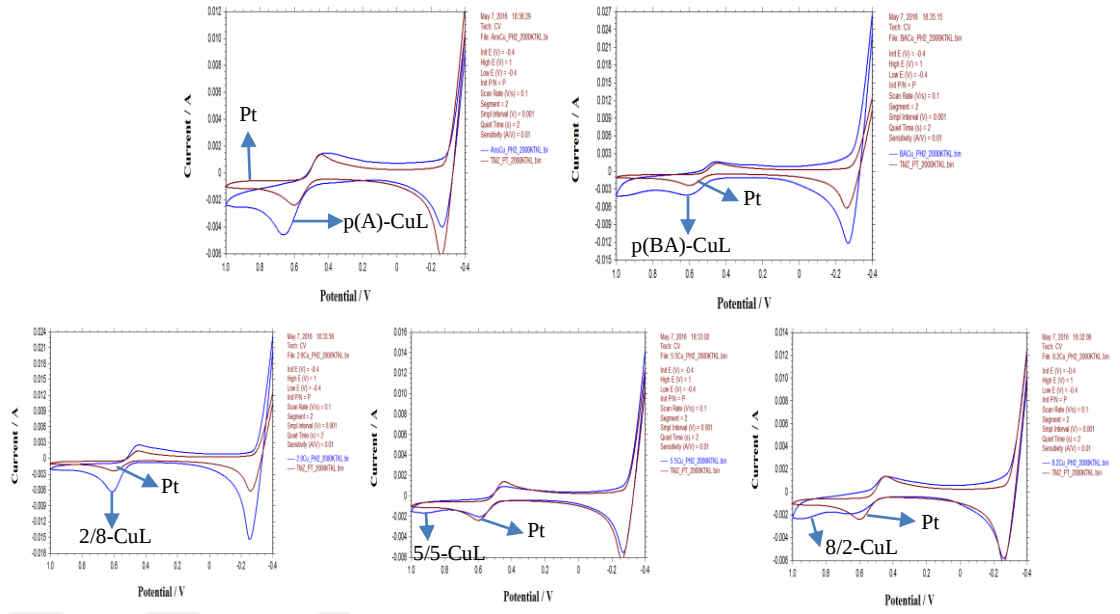
Şekil. 4.54-4.61’ da p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların, farklı destek elektrolit ortamlarında katekolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar verilmiştir.



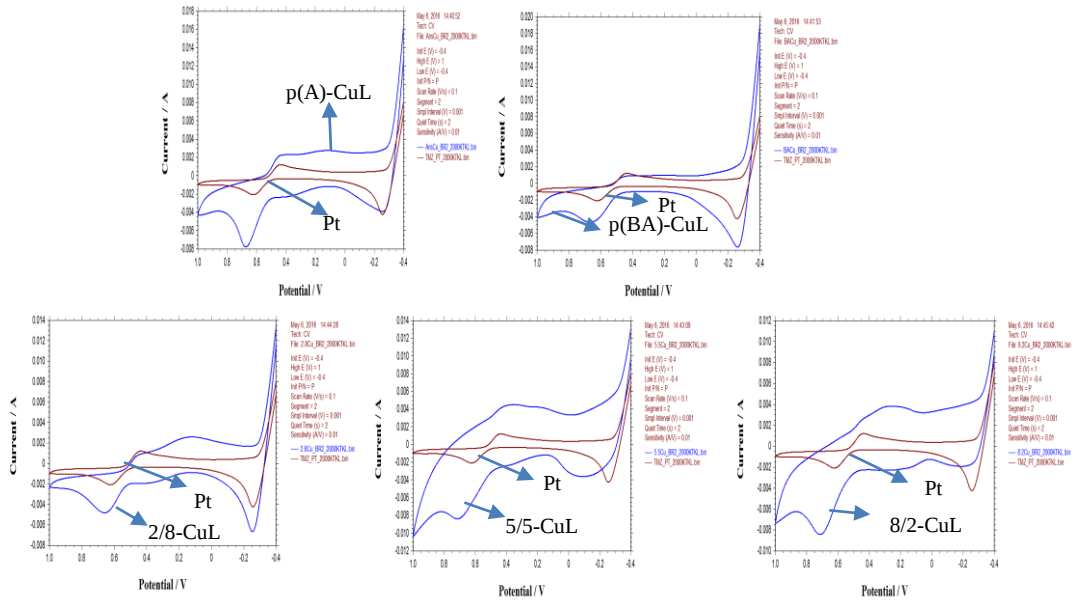
Şekil 4.54. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=4.5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



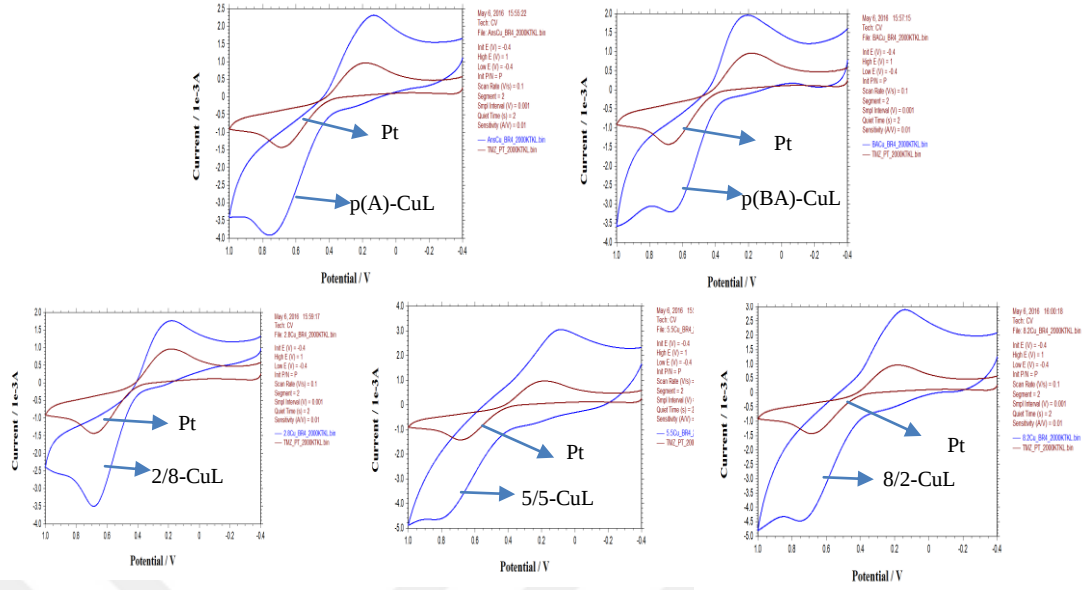
Şekil 4.55. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=7 fosfat tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



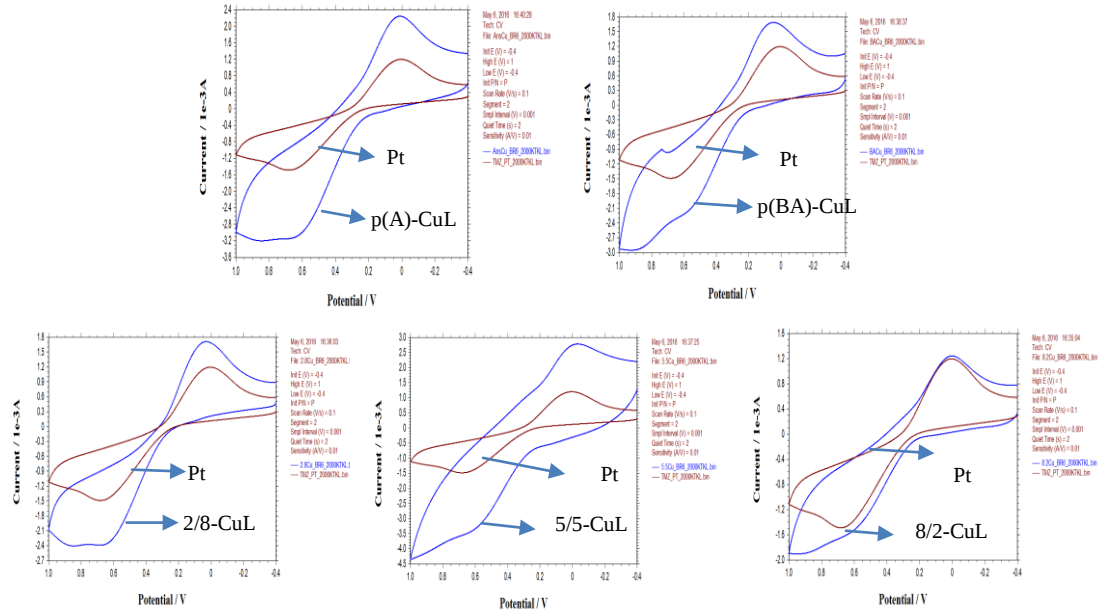
Şekil 4.56. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



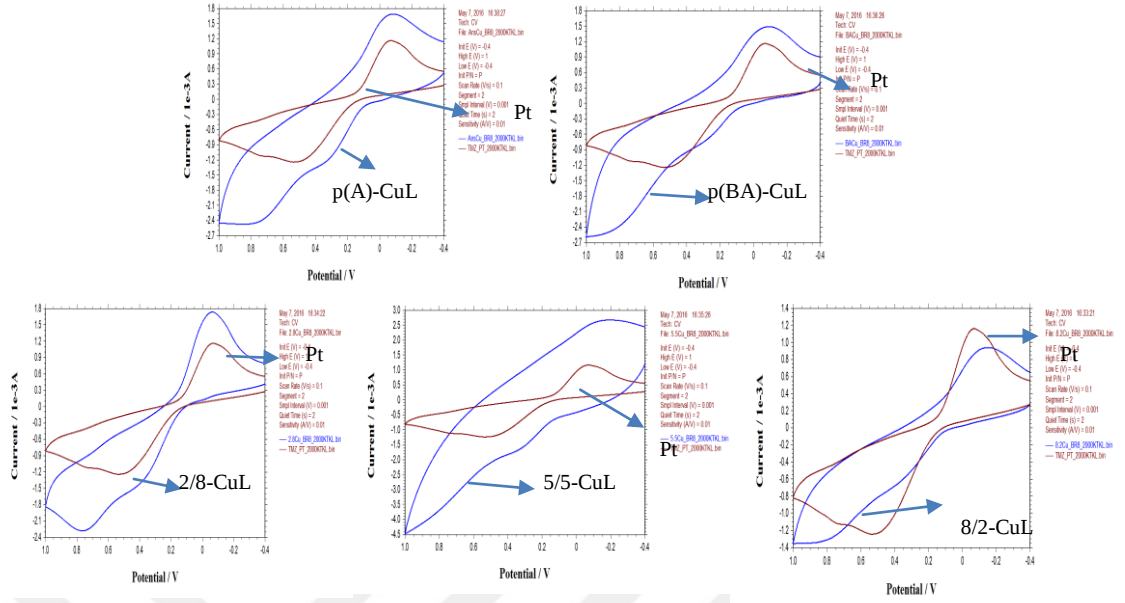
Şekil 4.57. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s



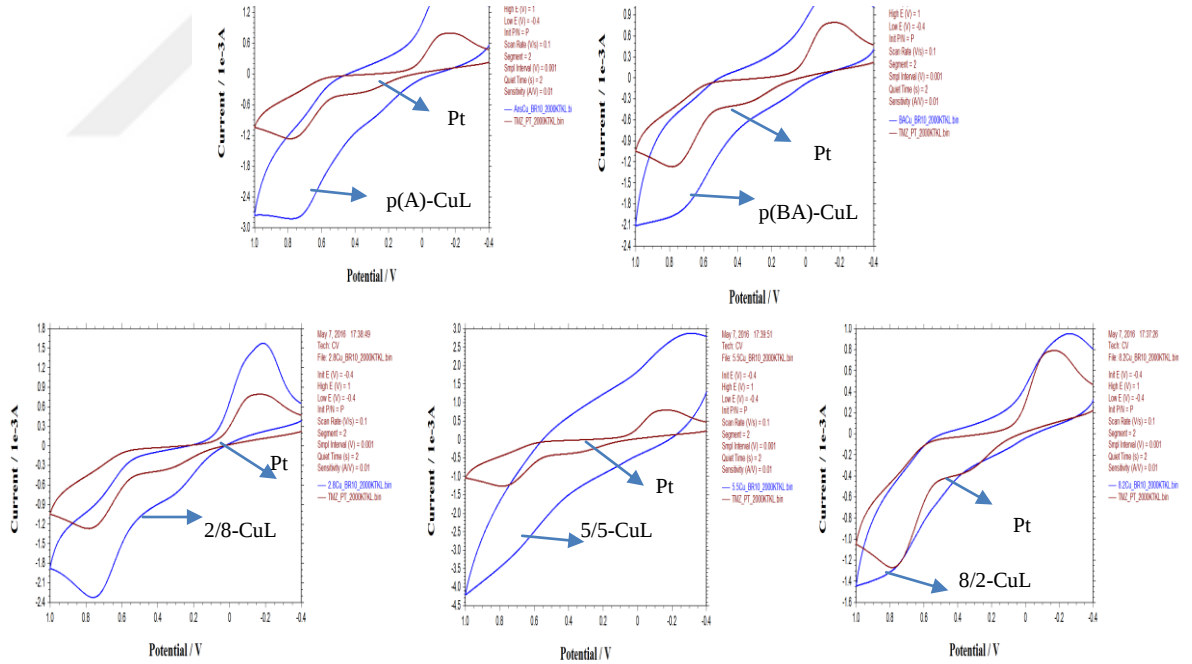
Şekil 4.58. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.59. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s .



Şekil 4.60. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.61. p(A)-CuL, p(BA)-CuL, 2/8 Cp-CuL, 5/5 Cp-CuL ve 8/2 Cp-CuL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde Katekol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.

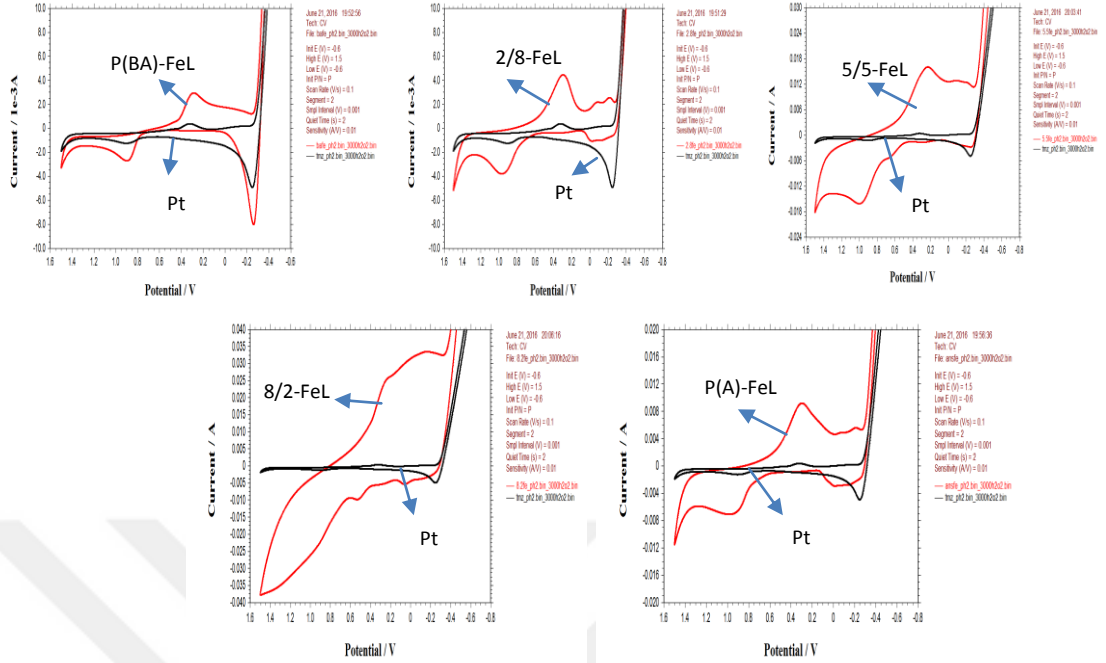
Voltamogramlar incelendiğinde katalitik aktivitenin ortamın pH sı, destek elektrolit ve kopolimer yapısındaki monomer derişiminden kuvvetle etkilendiği

görülmektedir. Yalın Pt elektrotla modifiye elektrotlar arasında katekolün yükseltgenme pik akım değerleri kıyaslandığında en yüksek katalitik aktivitenin modifiye elektrotlar içinde p(A)-CuL ve 2/8-CuL elektrotlara ait olduğu görülmektedir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde katalitik etkinin azaldığı belirlenmiştir. Yüksek aktiviteye sahip elektrotlardan p(A)-CuL elektrodun en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu destek elektrolit ortamının ise pik şekli de dikkate alındığında pH=2 BR tampon sistemi olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında 2/8 Cp-CuL modifiye elektrot için ise en yüksek katalitik aktivitenin gözlemlendiği destek elektrolit ortamının pH=2 fosfat tampon ortamı olduğu görülmüştür.

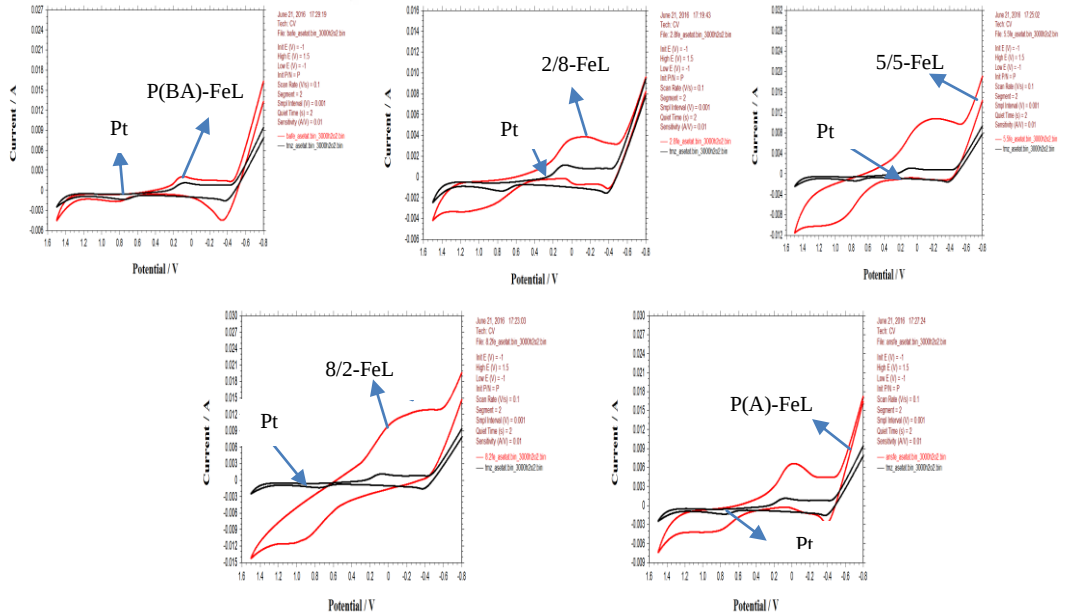
4.3.3. FeL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların H₂O₂'nin Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

FeL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL, 8/2 Cp-FeL ve p(A)-FeL modifiye yüzeylerin elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi çalışmalarında Hidrojen Peroksit (H₂O₂) üzerindeki katalitik aktivite belirlenme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analit olarak 0,1 M H₂O₂ çözeltilerinden farklı pH'ya sahip ve farklı destek elektrolit türleri içeren tampon sistemlerine hacim eklemeleri yapılarak modifiye yüzeylerin analitler üzerindeki elektrokatalitik etkileri yalın elektrot ile kıyaslanarak karşılıklı olarak değerlendirilmiştir. H₂O₂ için pH ve destek elektrolit değişimine göre değişiklik gösterebilen yaklaşık -0.8-1.6 V geniş potansiyel aralığında taramalarda gözlenen yaklaşık 0.9 V civarındaki yükseltgenme piki dikkate alınarak katalitik aktivite incelenmiştir.

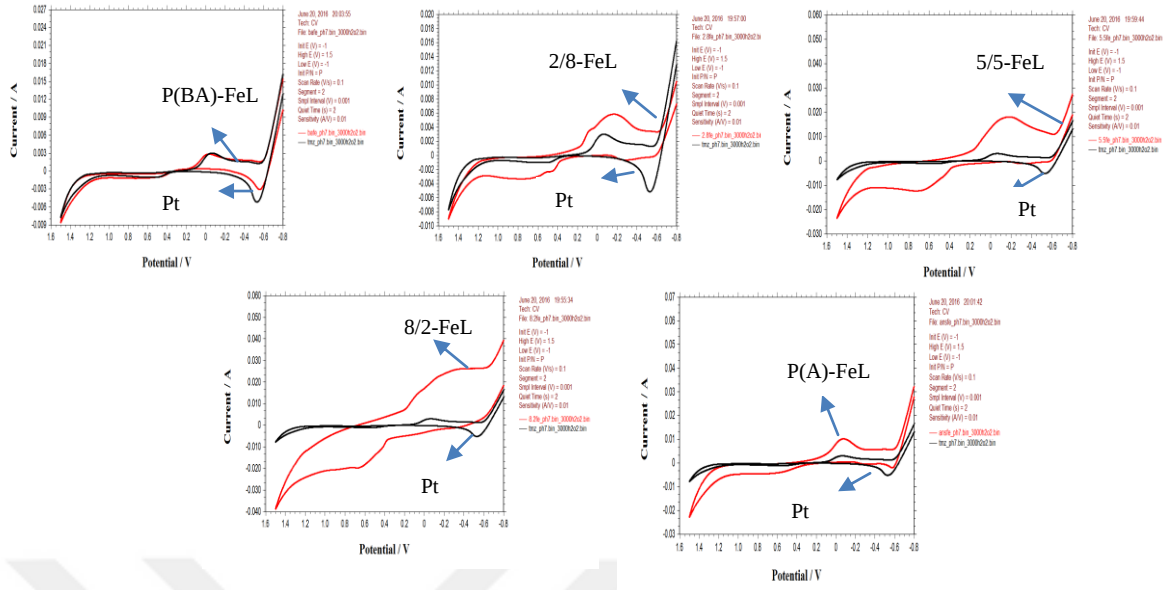
Şekil. 4.62-4.69' de p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların, farklı destek elektrolit ortamlarında hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar verilmiştir.



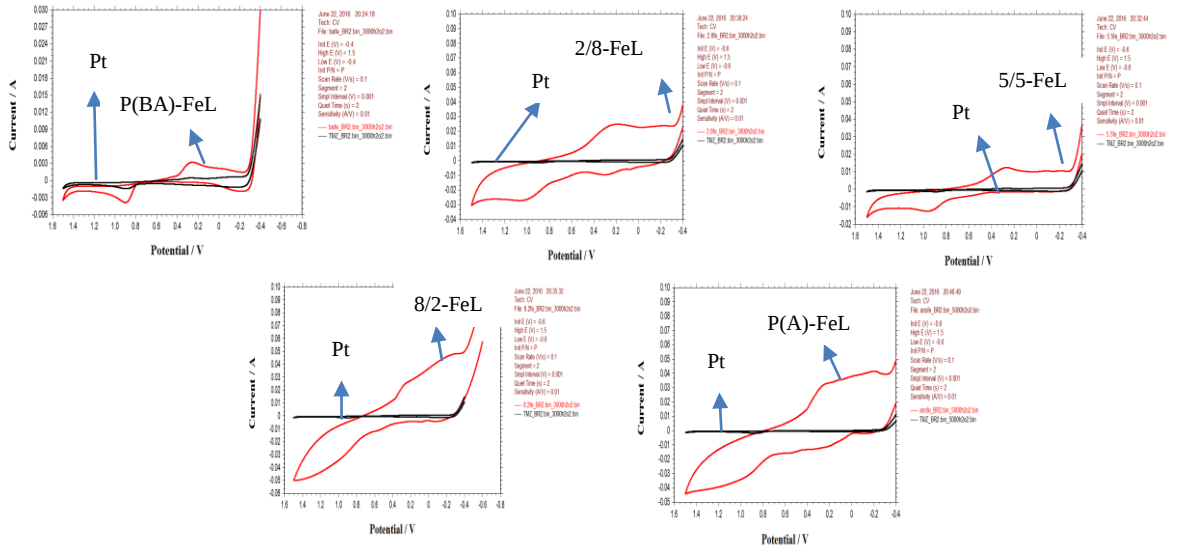
Şekil 4.62. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



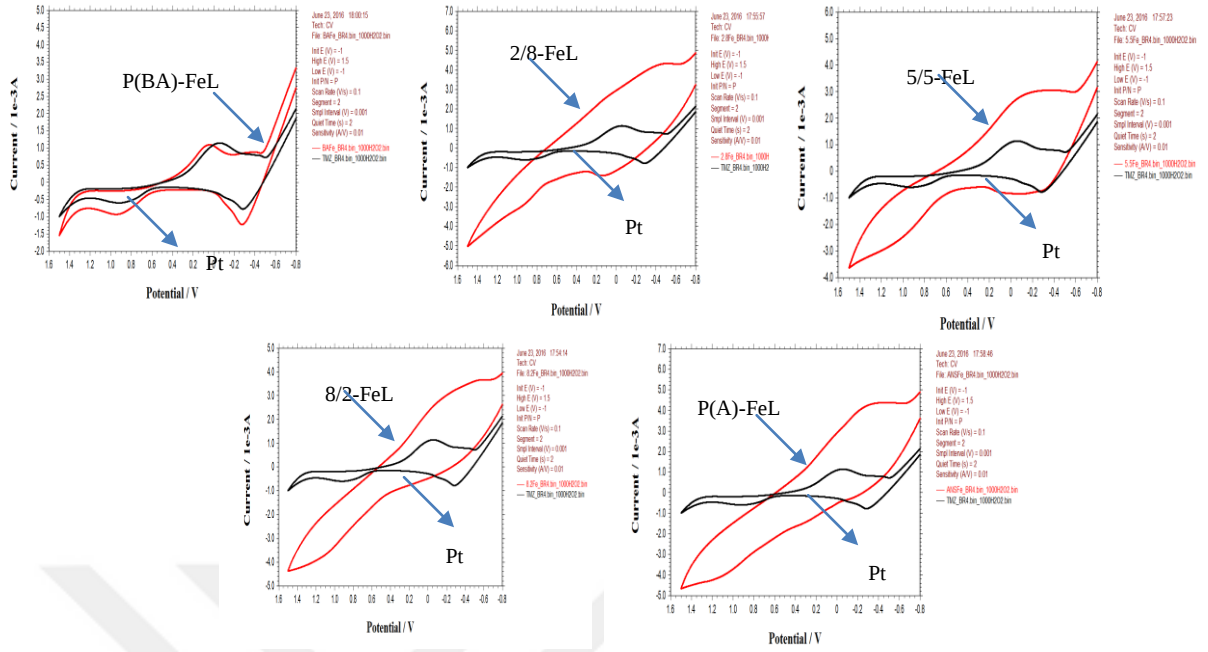
Şekil 4.63. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=4.5 CH_3COOH/CH_3COONa tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



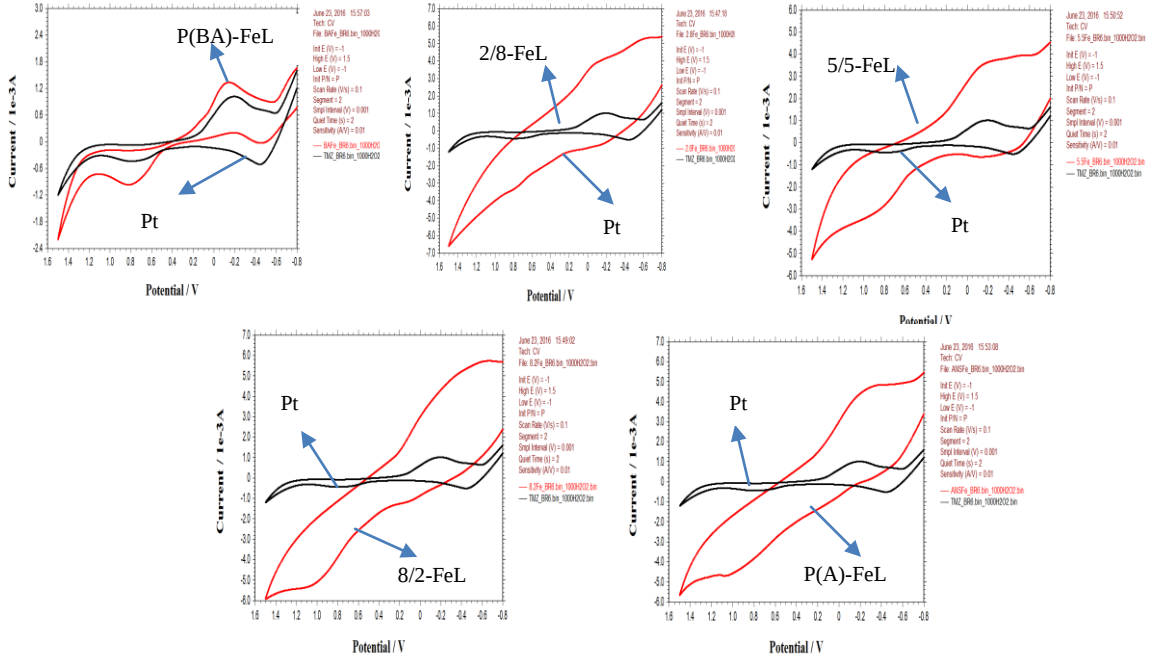
Şekil 4.64. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=7 fosfat tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



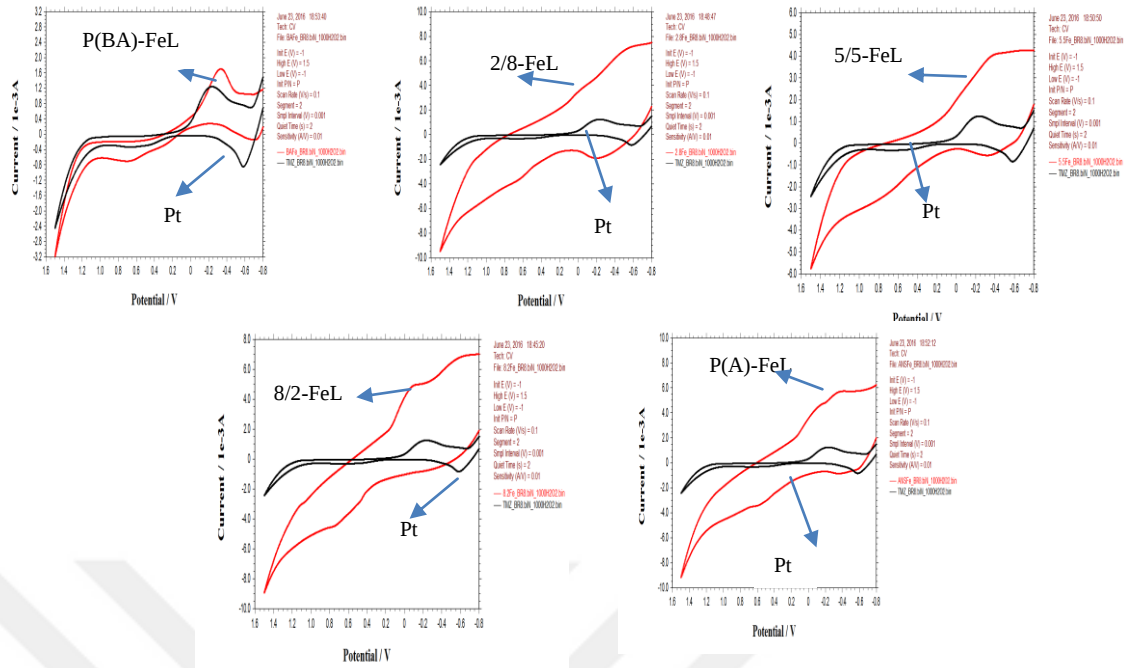
Şekil 4.65. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



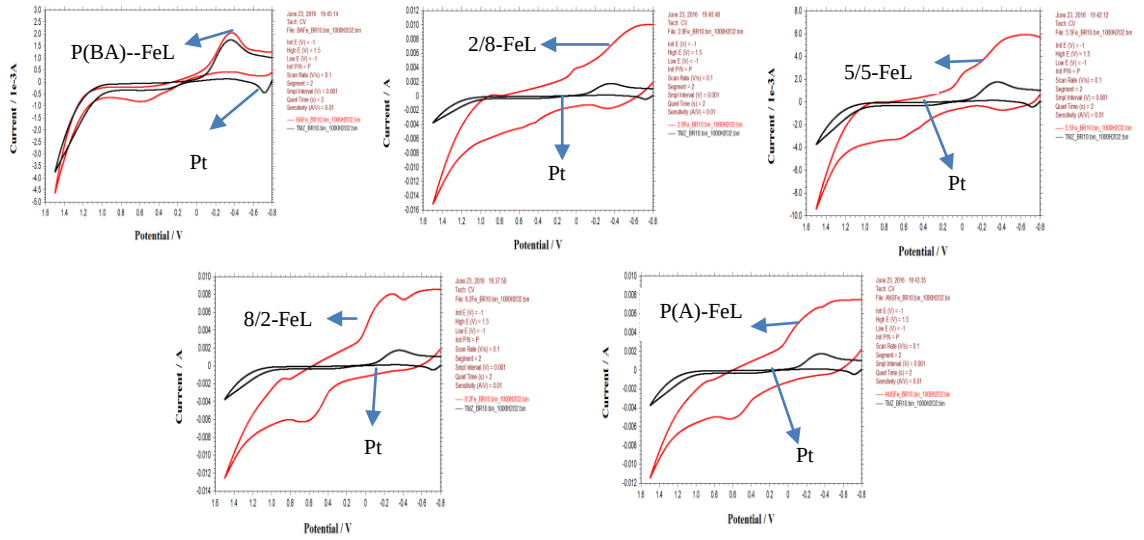
Şekil 4.66. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde H₂O₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.67. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde H₂O₂ üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.68. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.69. p(A)-FeL, p(BA)-FeL, 2/8 Cp-FeL, 5/5 Cp-FeL ve 8/2 Cp-FeL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde H_2O_2 üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.

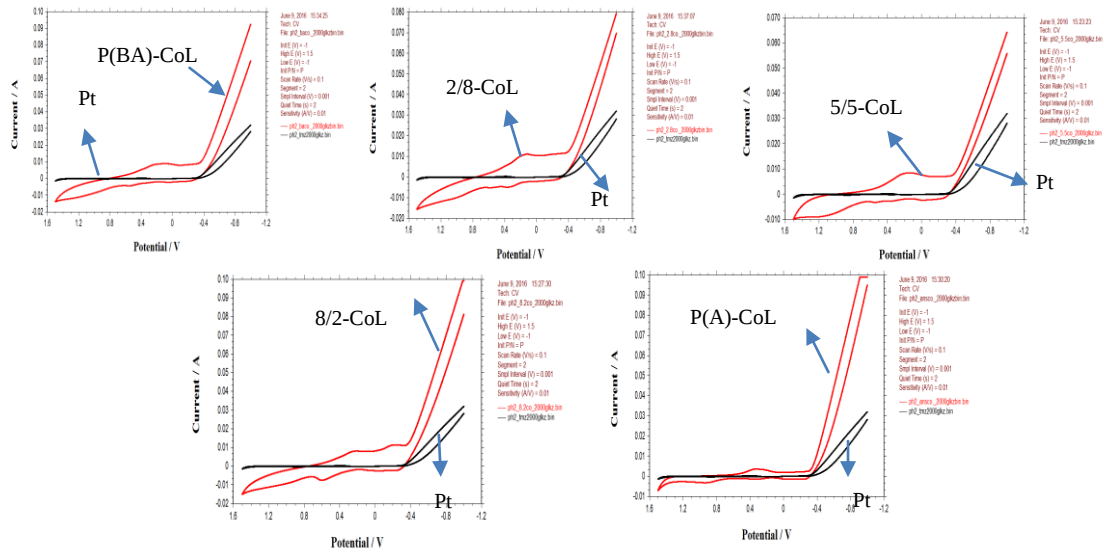
Voltamogramlar incelendiğinde (Şekil 4.60- Şekil4.69) H_2O_2 yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitenin tüm kopolimer oranları için ortam pH'sı ve destek elektrolit türünden kuvvetle etkilendiği belirlendi. Yalın Pt elektrotla modifiye

elektrotlar arasında H_2O_2 'nin yükseltgenme pik akım değerleri kıyaslandığında tüm oranlardaki modifiye elektrotların katalitik aktivite gösterdiği görülmekle beraber en yüksek katalitik aktivitenin modifiye elektrotlar içinde 5/5-FeL elektroda ait olarak pH=7 PBS destek elektrolit ortamında olduğu görüldü.

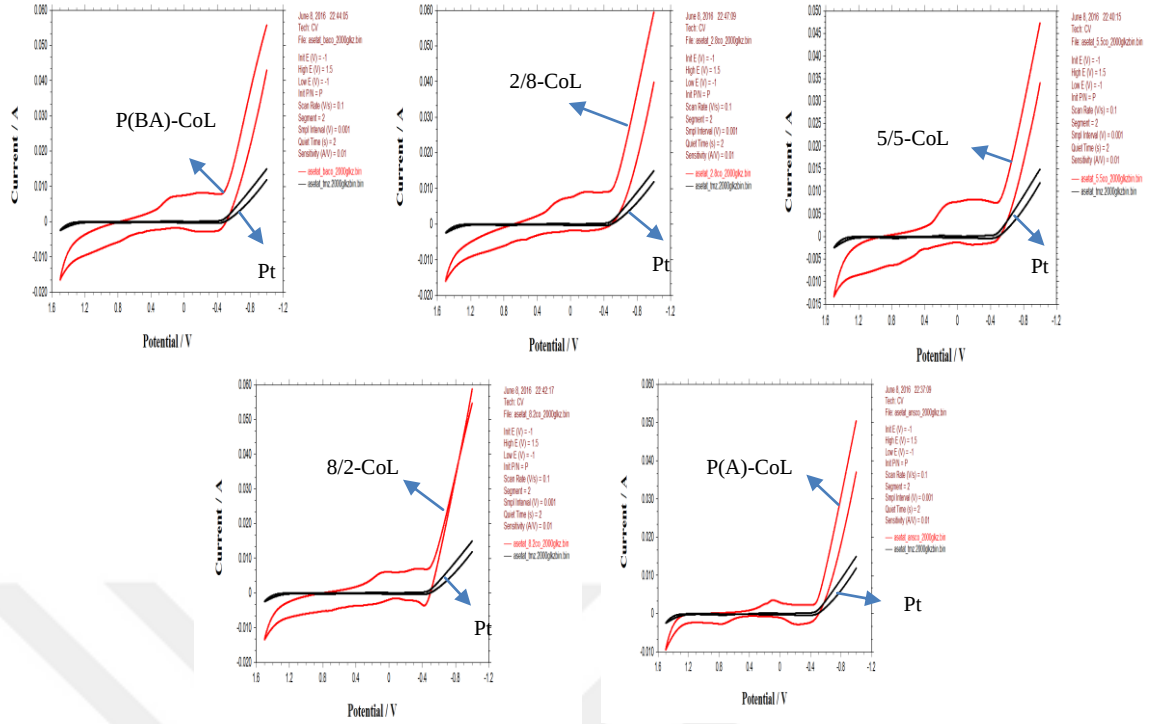
4.3.4. CoL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların glukozun Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

CoL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL, 8/2 Cp-CoL ve p(A)-CoL modifiye yüzeylerin daha önce yapılan çalışmalar dikkate alınarak glukoz üzerindeki elektrokatalitik aktivitesinin belirlenmesi çalışmaları yapıldı (şekil 4.70-şekil 4.77).

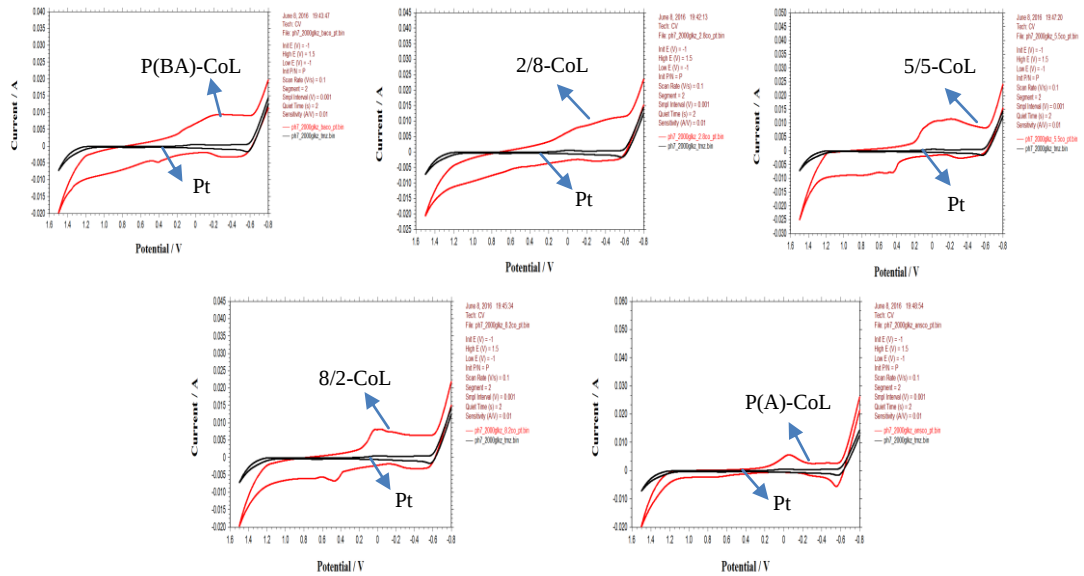
Analit olarak 0,1 M Glukoz çözeltilerinden farklı pH'ya sahip ve farklı destek elektrolit türleri içeren tampon sistemlerine hacim eklemeleri yapılarak modifiye yüzeylerin analitler üzerindeki elektrokatalitik etkileri yalın elektrot ile kıyaslanarak karşılıklı olarak değerlendirildi. glukoz için pH ve destek elektrolit değişimine göre değişiklik gösterebilen yaklaşık -1.0-1.5 V geniş potansiyel aralığında taramalarda gözlenen yaklaşık 0.5 V civarındaki yükseltgenme piki dikkate alınarak katalitik aktivite incelendi.



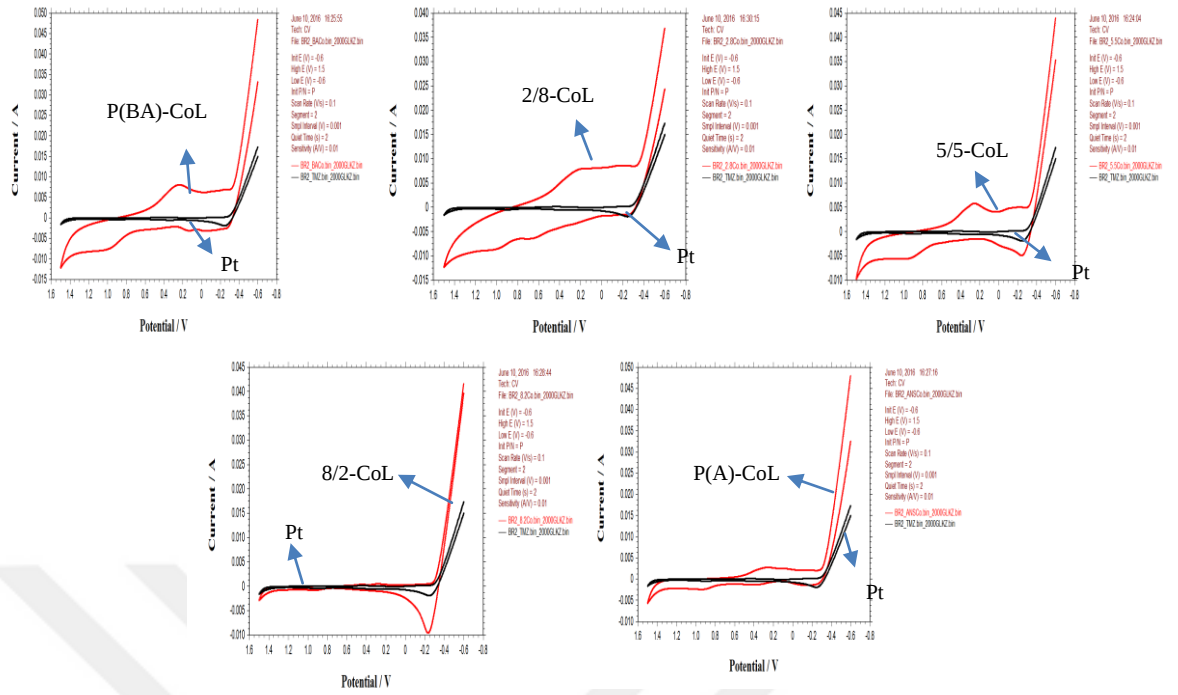
Şekil 4.70. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



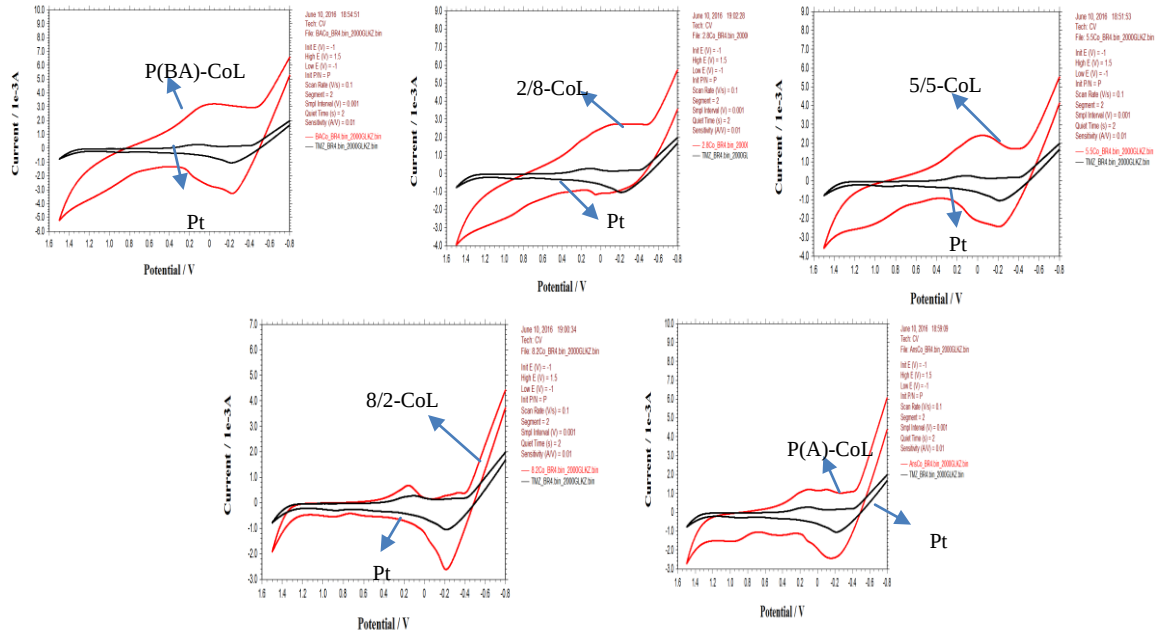
Şekil 4.71. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=4.5 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



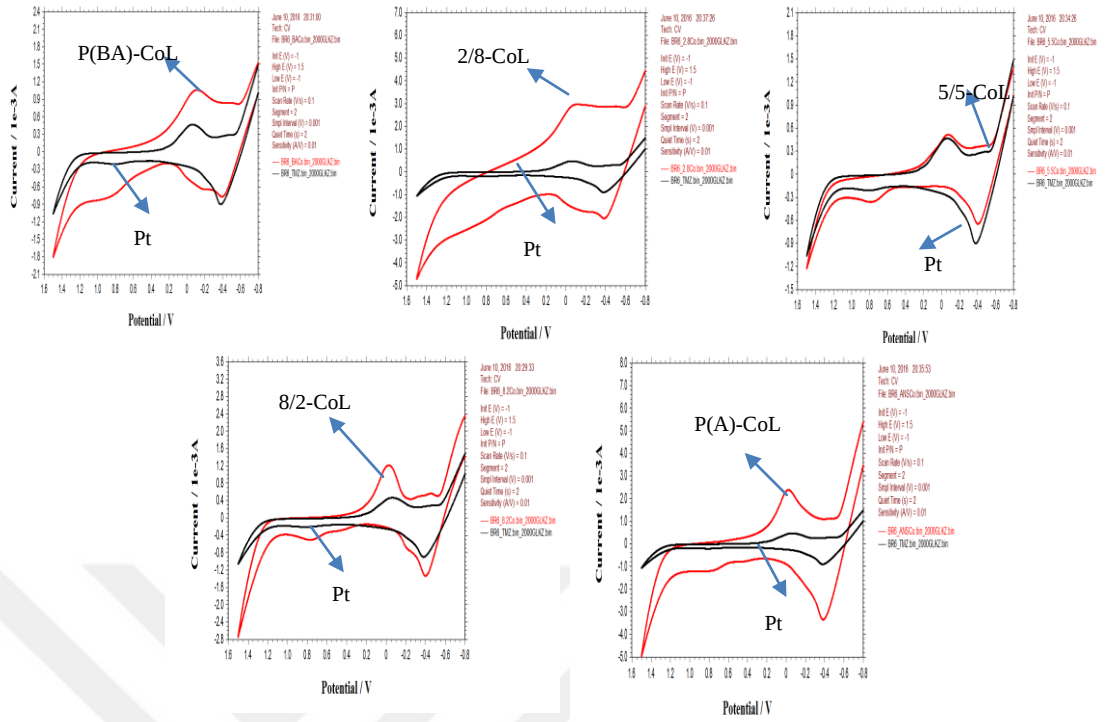
Şekil 4.72. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



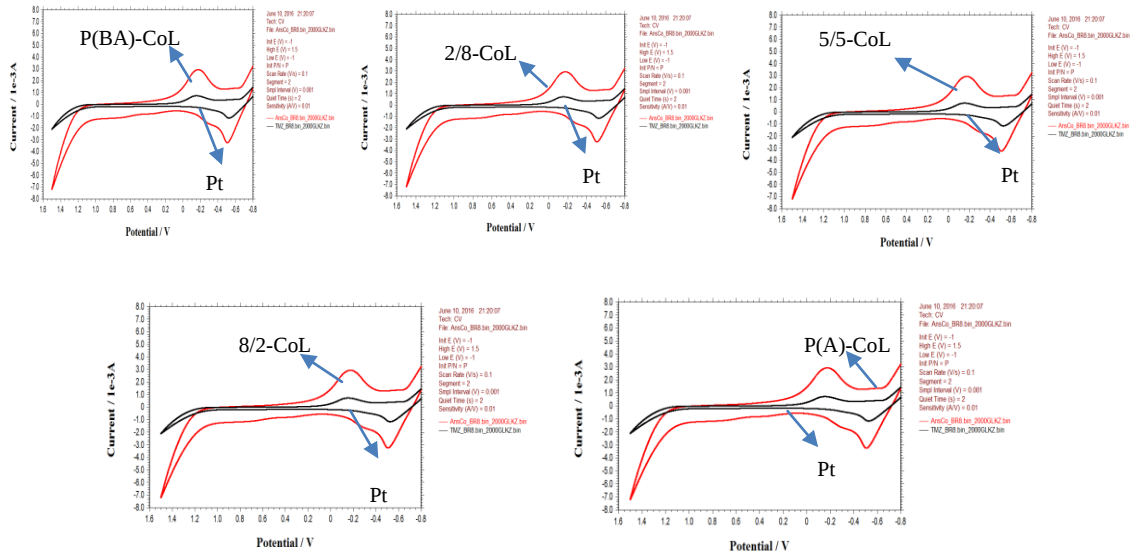
Şekil 4.73. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



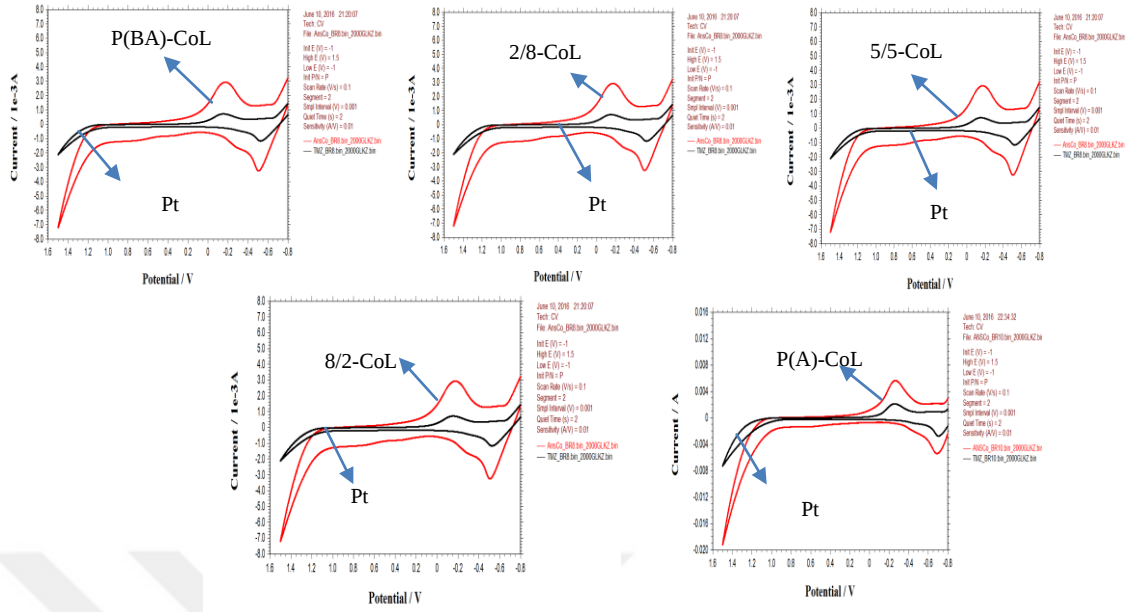
Şekil 4.74. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.75. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.76. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.

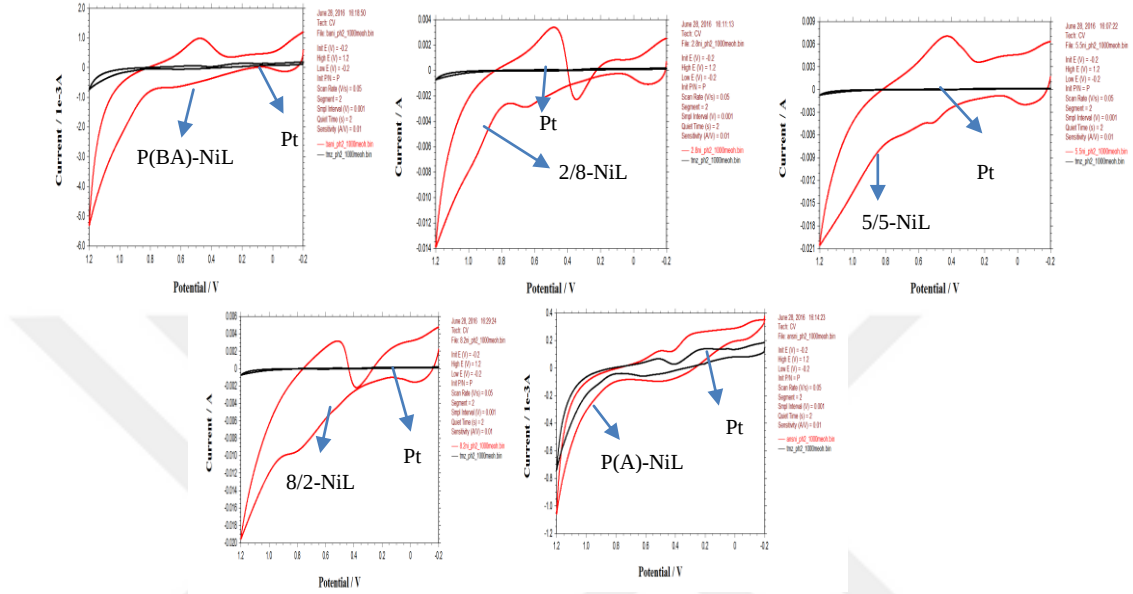


Şekil 4.77. p(A)-CoL, p(BA)-CoL, 2/8 Cp-CoL, 5/5 Cp-CoL ve 8/2 Cp-CoL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde Glukoz üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.

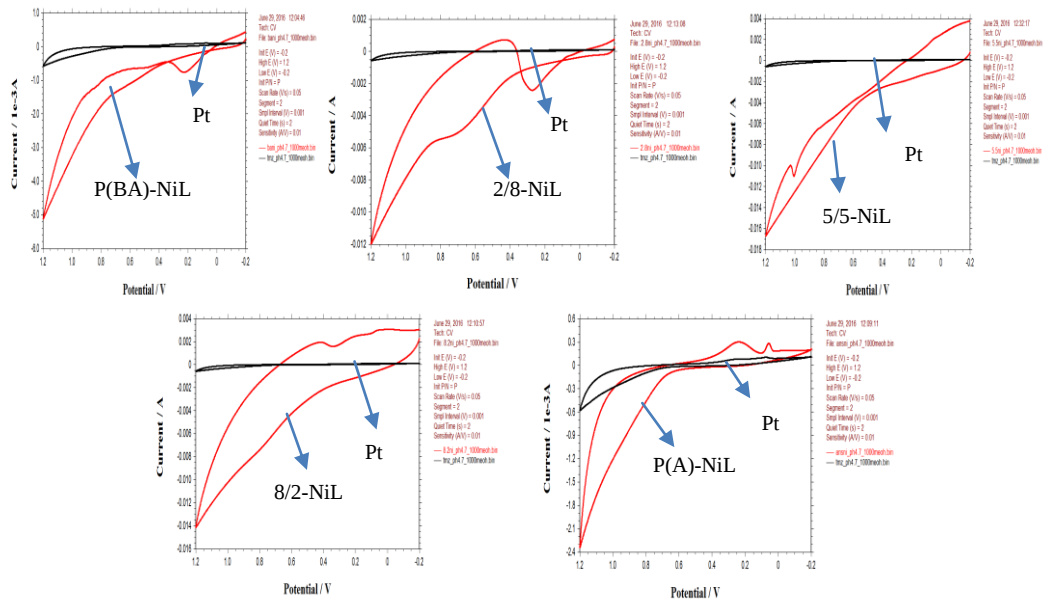
Voltamogramlar incelendiğinde glukoz yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitenin ortam pH'sı ve destek elektrolit türünden etkilendiği açıkça görülmektedir. kaplamasız Pt elektrotla modifiye elektrotlar arasında glukoz'un yükseltgenme pik akım ve pik potansiyel değerleri kıyaslandığında en yüksek katalitik aktivitenin modifiye elektrotlar içinde 8/2-CoL elektroda ait olarak pH=7 PBS destek elektrolit ortamında olduğu görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde glukoz elektrokimyasal yükseltgenme davranışı üzerinde katalitik aktiviteye sahip başka Cp oranlarının da mevcut olduğu görüldü. Bununla birlikte, pik akım ve pik potansiyel değerleri değerlendirildiğinde ve ortam pH'sının biyolojik pH'ya yakın olmasının kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle pH=7 PBS tampon çözelti ortamı uygulamada daha kullanışlı olabileceği söylenebilir.

4.3.5. NiL immobilizasyonu gerçekleştirilmiş Modifiye Elektrotların metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi Üzerinde Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

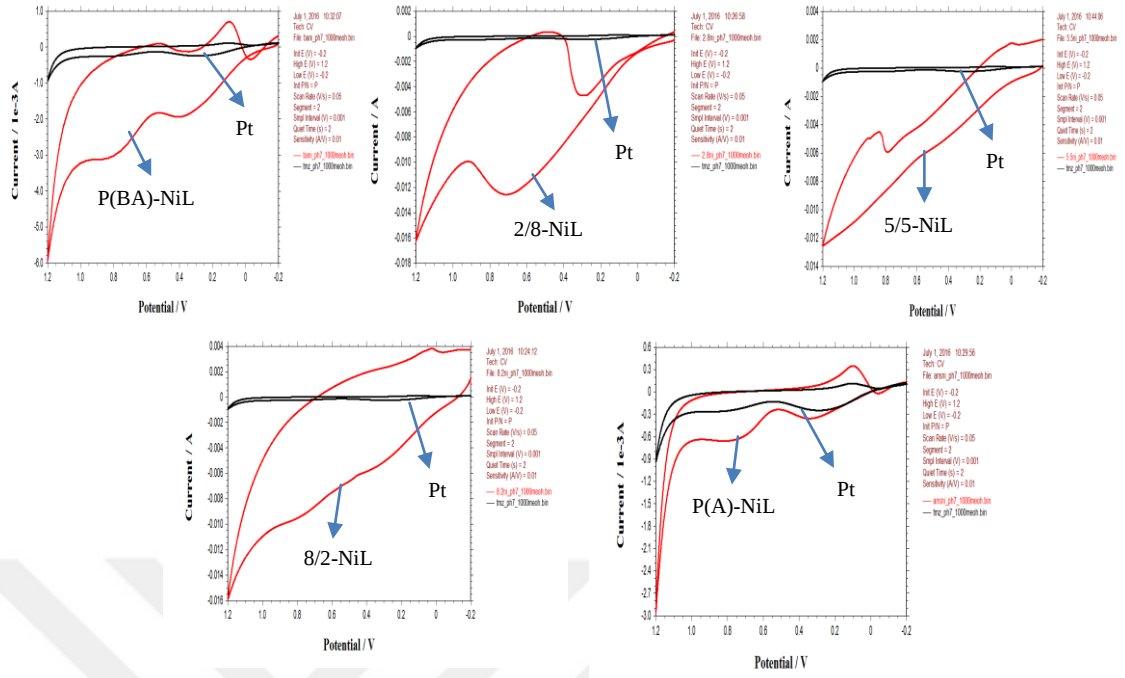
Şekil 4.78-4.86' te p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların, farklı destek elektrolit ortamlarında metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar verilmiştir.



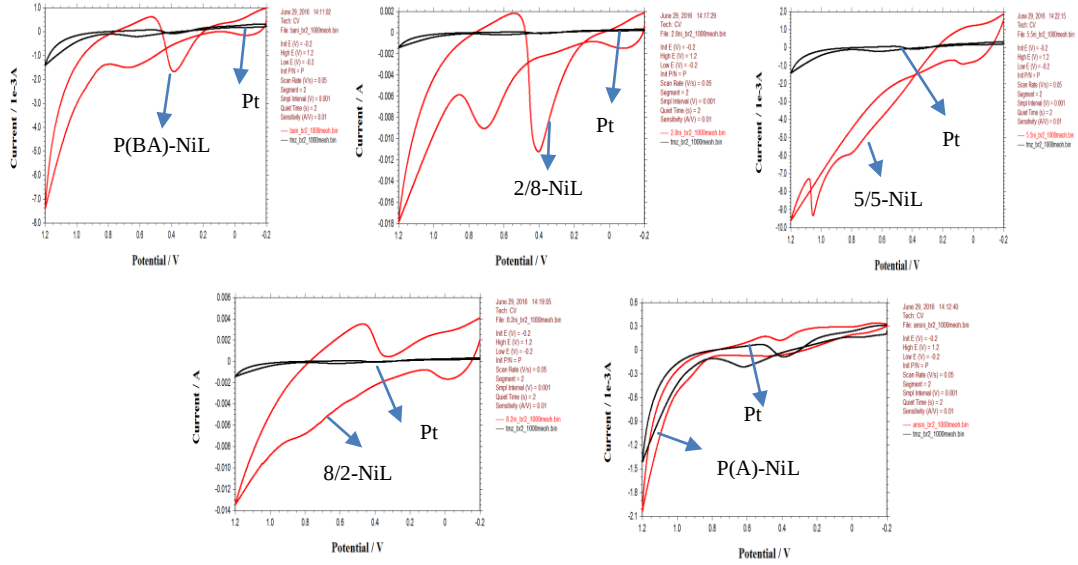
Şekil 4.78. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=2 Fosfat tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



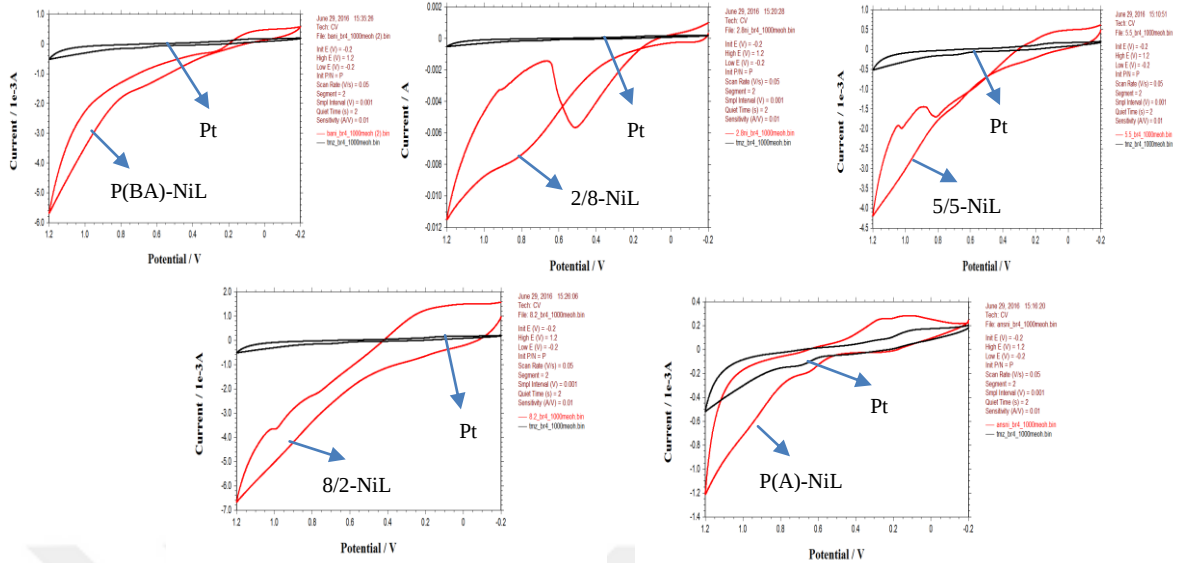
Şekil 4.79. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=4.5 CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



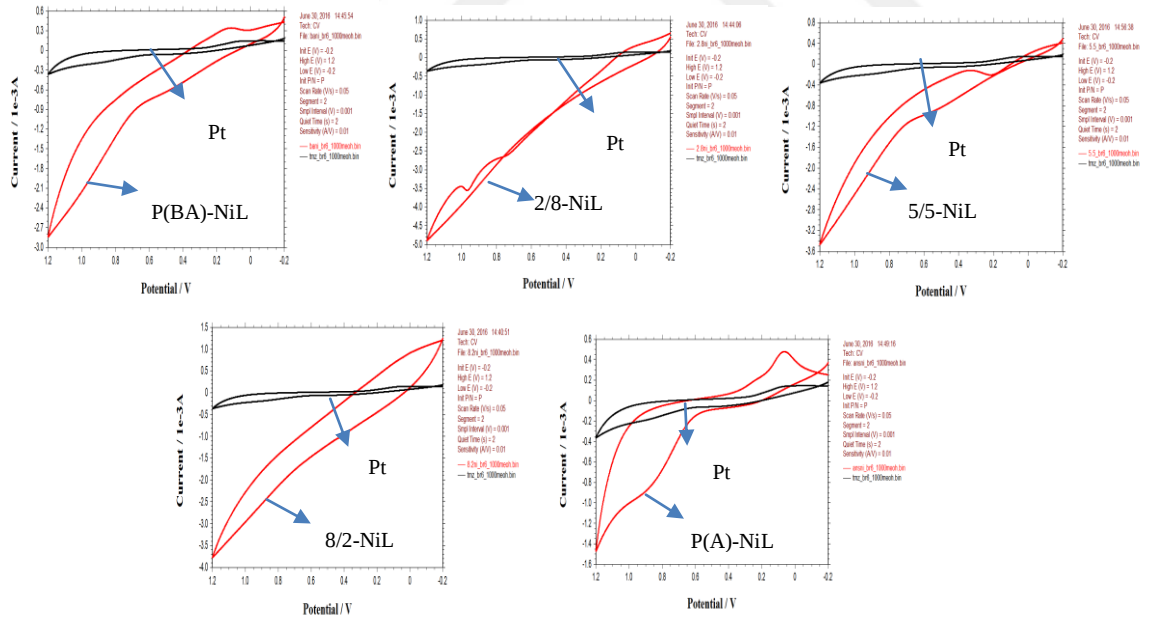
Şekil 4.80. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=7 Fosfat tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



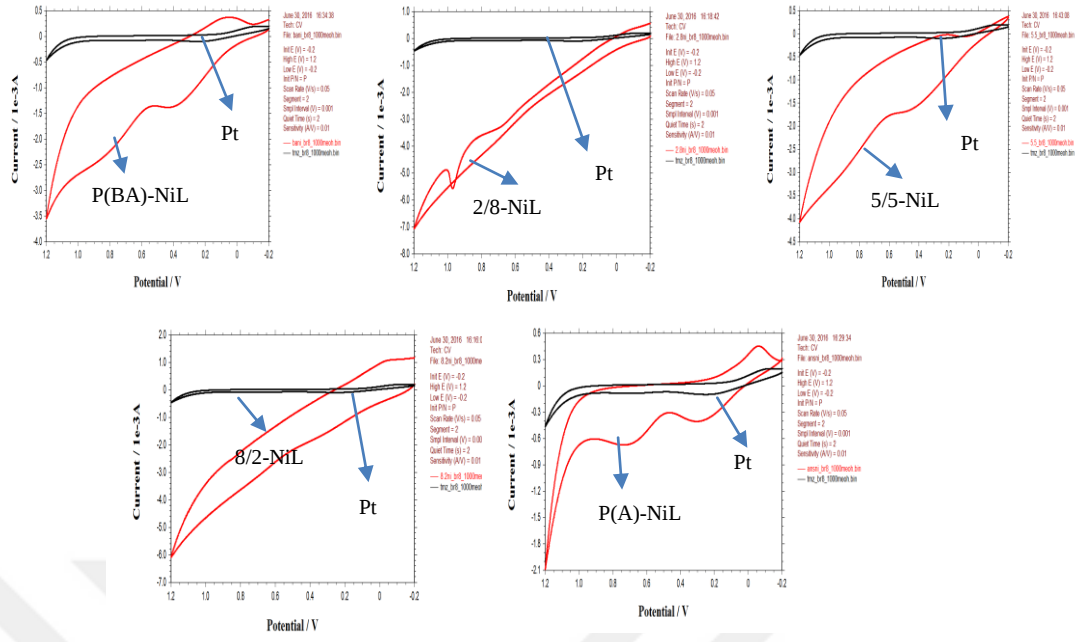
Şekil 4.81. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=2 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



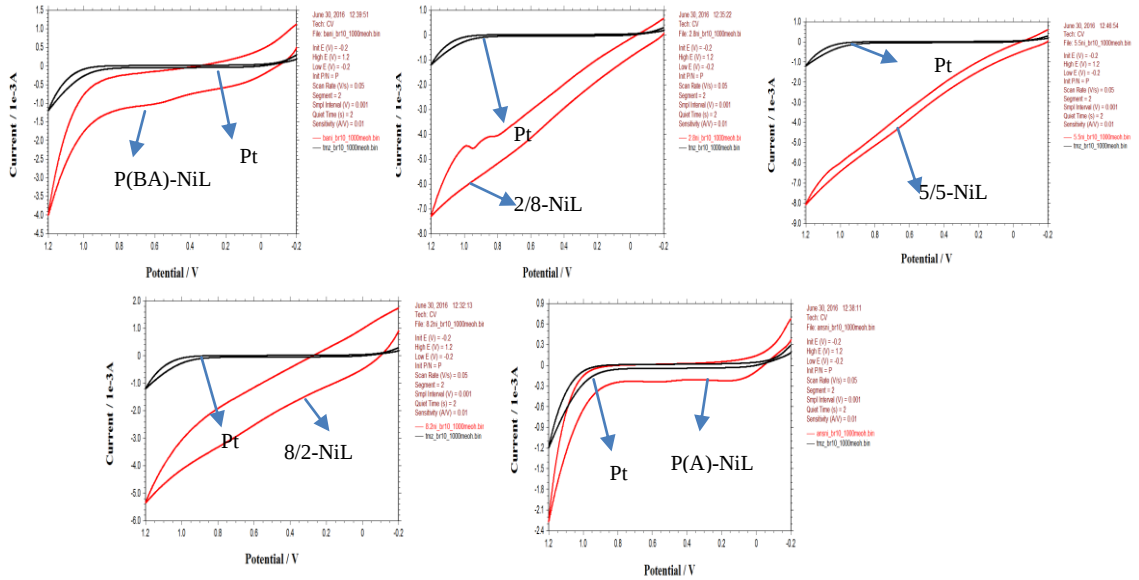
Şekil 4.82. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=4 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



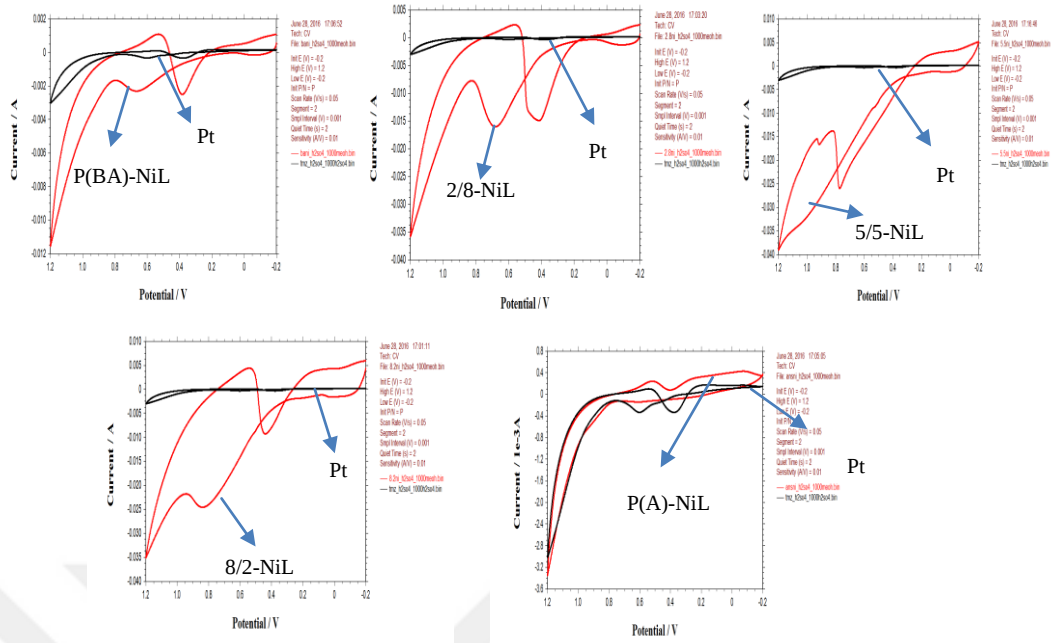
Şekil 4.83. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=6 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.84. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=8 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.85. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların pH=10 BR tampon çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.



Şekil 4.86. p(A)-NiL, p(BA)-NiL, 2/8 Cp-NiL, 5/5 Cp-NiL ve 8/2 Cp-NiL modifiye elektrotların 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanol üzerindeki katalitik etkisinin incelendiği voltamogramlar; 50 mV/s.

Voltamogramlar incelendiğinde metanol yükseltgenmesi üzerindeki katalitik aktivitenin ortam pH'sı, destek elektrolit türü ve monomer oranlarından oldukça etkilendiği görülmektedir. Kaplamasız Pt elektrotla modifiye elektrotlar arasında metanol'un yükseltgenme pik akım ve pik potansiyel değerleri kıyaslandığında en yüksek katalitik aktivitenin modifiye elektrotlar içinde 2/8-NiL elektroda ait olarak 0.5 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

1. Poli(o-amino benzil alkol-ko-o-anisidin) kopolimer filmleri platin elektrot yüzeyine üç elektrot yöntemi kullanılarak, dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde farklı monomer mol oranları (o-amino benzil alkol:o-anisidin 10:0, 8:2, 5:5, 2:8, 0:10) içeren 0.5 M sülfürik asit çözeltisinde, 0.2-1.6 V potansiyel aralığında, 50 mV tarama hızı kullanılarak sentezlendi. Bütün oranlardaki çözeltilerde yüzeyi kapatıcı filmler elde edildi.
2. Kopolimer filmlerin SEM görüntülerinin, monomer filmlerinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde (o-amino benzil alkol:o-anisidin 10:0, 8:2, 5:5, 2:8 0:10) hazırlanan kopolimer filmlerin SEM görüntüleri kendi aralarında karşılaştırıldıklarında monomer mol oranları değıştikçe kopolimer filmlerin yüzey yapılarının farklı olduğu görülmüştür. O-amino benzil alkol oranı arttıkça yüzeyde oluşan kopolimer filmlerin gözenek büyüklüklerinin azaldığı ve dolayısıyla yüzeyin giderek daha düz bir yapıda olduğu belirlenmiştir.
3. Termogramlar incelendiğinde birbirlerinden farklılık gösterdikleri görülmüştür. Bunun yanında diyagramlar kıyaslandığında poli(o-anisidin) filminin termal dayanıklılığının diğer filmlere göre daha iyi olduğu, 5/5 oranındaki kopolimer film örneğinin de poli(o-amino benzil alkol) filminden daha kararlı olduğu söylenebilir. Sonuçlar o-anisidin monomerinin o-amino benzil alkole göre oluşan filmin termal kararlılığını arttırdığını düşündürmüştür.
4. Kopolimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi elde edebilmek için Platin yüzeyine kaplanmış farklı monomer mol oranlardaki çözeltilerde (o-amino benzil alkol:o-anisidin 10:0, 8:2, 5:5, 2:8 0:10) sentezlenen kopolimer filmlerinin 0.1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar 5/5 oranındaki kopolimer filmin kısmen de olsa en iyi kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.
5. Metal komplekslerinin filmlerinin SEM ve EDAX görüntülerinde gözlemlenen yapılar immobilizasyon işleminden sonra kopolimer filmlerin yüzeyinde çok net bir şekilde görülmüştür.
6. İmmobilizasyon işleminden sonra filmlerin elektrokimyasal kararlılıklarını ve immobilizasyon işlemi sırasında herhangi bir bozulmaya uğrayıp uğramadıklarını

anlamak için 0.2-0.6 V arasında dönüşümlü voltamogramları elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar kopolimer filmlerin immobilizasyon işlemi sırasında herhangi bir bozulmaya uğramadığını, aksine metal kompleksleri tutunduktan sonra elektrokimyasal kararlılıklarının arttığı görülmüştür.

7. Elektrokatalitik çalışmalar sonucunda, metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kopolimer filmlerin farklı pH değerlerindeki destek elektrolit ortamlarında, farklı monomer oranlarında hazırlanan kopolimer filmler için H_2O_2 , glukoz ve metanol üzerinde katalitik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, modifiye elektrotların katalitik aktivitesinin sadece yüzeydeki immobilizasyonu gerçekleştirilmiş metal türüyle ilişkili olmadığını, monomer oranları değiştikçe kopolimer film yapısının değişmesinden dolayı katalitik aktivitenin değiştiğini, aynı zamanda da ortam destek elektrolit türü ve pH değişiminin de katalitik aktivite üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.
8. Salofen türevi Schiff bazının Fe(III) kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan farklı monomer mol oranlarındaki kopolimer destek materyalle kaplı modifiye elektrotlardan H_2O_2 'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde en iyi katalitik aktiviteyi 5/5 oranındaki kopolimer destek materyal pH=7 PBS destek elektrolit ortamında göstermiştir.
9. Salofen türevi Schiff bazının Co(II) kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan farklı monomer mol oranlarındaki kopolimer destek materyalle kaplı modifiye elektrotlardan glukoz'un elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde en iyi katalitik aktiviteyi 8/2 oranındaki kopolimer destek materyal pH=7 PBS destek elektrolit ortamında göstermiştir.
10. Salofen türevi Schiff bazının Ni(II) kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan farklı monomer mol oranlarındaki kopolimer destek materyalle kaplı modifiye elektrotlardan metanol'ün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerinde en iyi katalitik aktiviteyi 2/8 oranındaki kopolimer destek materyal 0.5 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında göstermiştir.
11. Yapılan elektrokatalitik çalışmalar sonucunda elde edilen değerler Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamalarda polimer yüzeye immobilizasyon sonucunda enzimler gibi kullanılabileceğini göstermiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin bu alanda kullanım olanağı bulması ile uygulamada enzimlerin

kullanımına yönelik aksaklıkların giderilmesinde önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

12. Bundan sonraki çalışmalarda platin elektrot yüzeyine sentezlenen kopolimer filmlerin farklı metal komplekslerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra farklı türlere karşı katalitik etkileri incelenebilir. Bunun yanında kopolimer filmler farklı metal elektrotlara kaplanarak ve Schiff bazları metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilerek aynı şekilde elektrokatalitik özellikleri incelenebilir.
13. Sentezlenen kopolimer filmlerinin, daha başka özellikleri araştırılarak, bilinen diğer iletken polimer filmlerin kullanıldığı alanlarda kullanımlarıyla ilgili çalışmalar ve uygulamalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Baghayeri, M., Zare, E. N., Hasanzadeh, R., 2014, Facile synthesis of PSMA-g-3 ABA/MWCNTs nanocomposite as a substrate for hemoglobin immobilization : Application to catalysis of H_2O_2 **Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications**, 39, 213-220.
- Bereket G., Duran B., 2009. Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution, **Progress in Organic Coatings**, 64, 57-66.
- Chen C., Sun C., Gao Y., 2009, Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor **Electrochimica Acta**, 54, 2575-2580.
- Çakmak D., Yalçinkaya, S., Seymen K., Demetgül C., 2016. Immobilization of salophen derivative Schiff base cobalt(II) complex on a copolymer coated platinum electrode and electrocatalytic investigations, **Bulgarian Chemical Communications**, 48-Special C, 55–61.
- Deletioğlu, D. Yalçinkaya, S. Demetgül, C. Timur, M. Serin, S. 2011. “Electropolymerization of $\text{CuII}(\text{N,N-bis(3-methoxysalicylidene)-2-aminobenzylamine})$ on platinum electrode: application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide **Materials Chemistry and Physics** ,128, 500–506.
- Demetgül C., Deletioğlu D., Karaca F., Yalçinkaya S., Timur M., Serin S., 2010. Synthesis and characterization of a Schiff base derived from 2-aminobenzylamine and its Cu(II) complex: electropolymerization of the complex on a platinum electrode, **Journal of Coordination Chemistry**, 63, 2181-219.
- Demetgül, C. 2012. “Synthesis of the ketimine of chitosan and 4,6-diacetylresorcinol, and study of the catalase-like activity of its copper chelate”, **Carbohydrate Polymers**, 89 : 354-361,
- Ekanayeke Mala, E. M. I., Preethichandra, D. M. G., Kaneto, K., 2008. Bi-functional amperometric biosensor for low concentration hydrogen peroxide measurements using polypyrrole immobilizing matrix, **Sensors and Actuators**, 132, 166-171.
- Fraga R., Correia J. P., Keese R., Abrantes L.M., 2005. immobilization of vitamin B12 onto solid electrodes by electropolymerization of a catalyst-modified monomer, **Electrochimica Acta**, 50, 1653-1659.
- Han, H. S., You, J. M., Seol, H., Jeong, H., Jeon, S., 2014 “Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO-terthiophene-CNT, **Sensors and Actuators B : Chemical**, 194, 460-469.
- Herrasti, P. Recio F. J., Ocon P., Fatas E., 2005. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: comparison with polymers containing Zn microparticles, **Progress in Organic Coating**, 54, 285-291.
- Hu P, Hsieh Y, Chen J, Chang C., 2004.Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis, **J. Of Colloid and Interf. Sci.** 272, 308-313.
- Ivanon S., Mokreva, P., Tsakova, V., Terlemezyan L., 2003. “Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coating”. **Thin Solid Films**, 441, 44-49.
- Jeevananda, T., Siddaramaiah, Seetharamu, S., Saravanan, S., & D’Souza, L. 2004. Synthesis and characterization of poly(aniline-co-acrylonitrile) using organic

- benzoyl peroxide by inverted emulsion method, **Synthetic Metals**, 140, 247-260.
- Karakaplan, M., Demetgül, C., Serin, S. 2008. Synthesis and Thermal Properties of a Novel Schiff Base Oligomer with a Double Azomethine Group and Its Co(II) and Mn(II) Complexes, **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 45(5), 406-414.
- Komathi S., Gopalan A. I., Kim, S. K., Anand, G. S., 2013, "Fabrication of horseradish peroxidase immobilized poly(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline) gold nanorod film modified electrode and electrochemical hydrogen peroxide sensing" **Electrochimica Acta**, 92, 71-78.
- Li, S., Guo, W., Yuan, B., Zhang, D., Feng, Z., Du, J., 2017. "Assembly of ultrathin NiOOH nanosheets on electrochemically pretreated glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of glucose and methanol" **Sensors and Actuators, B** 240, 398-407.
- Li, Y. Wu, K. Zhitomirsky, I. 2010. "Electrodeposition of composite zinc-chitosan films". **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 356, 63-70.
- Özyılmaz A.T., Özyılmaz G., Çolak N., 2006. Novel synthesis medium for poly(aniline-co-o-anisidine), **Surface and Coatings Technology**, 202, 484-2490.
- Saçak M., 2008, Polimer kimyası, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara, 442s.
- Sharma A. L., Saxena V., Annapoorni S., Malhotra, B. D., 2001. Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(Aniline-co-Fluoroaniline), **Journal of Applied Polymer Science**, 81, 1460-1466.
- Tüken T., Arslan G., Yazıcı B., Erbil M., 2004, The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coating, **Corrosion Science**, 46, 2743-2754.
- Türkmen, E., Baş, S. Z., Gülce, H., Yıldız S. 2014, Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized poly(o-phenylenediamine) film on platinum nanoparticles-polyvinylferrocenium modified electrode" **Electrochimica Acta**, 123, 93-102.
- Valle Del M.A., Gacittua M. A., Borrego E. D., Zamora P. P., Diaz F. R., Camarada M. B., Antilen M. P., Soto J. P., 2012. Electro-synthesis and characterization of aniline and o-anisidine oligomers, **International Journal of Electrochemical Science**, 7: 2552-2565.
- Yalçinkaya S. 2003. Substitue "Polianilinlerin Substituentlerinin Değiştirilmesi ve Karakterizasyonu" M.K. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi 80s.
- Yalçinkaya, S., Cakmak D., 2016. Electrochemical Synthesis of Poly(pyrrole-co-[Cu(salabza)]): its Electrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Catechol" Hacettepe J. Biol. & Chem, 44 (4), 425-434.
- Yalçinkaya, S., Cakmak D., 2017. Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films, **Journal of Molecular Structure**, 1135, 32-43.
- Yalçinkaya, S. 2008 "Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in "Elektrokimyasal Sentezi Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler Üzerinde Korozyon performansının Belirlenmesi" Ç.U. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. 146s.

- Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazici, B., Erbil M., 2008a, Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine) **Progress in Organic Coatings**, 62, 236-244.
- Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazici, B., Erbil M. 2008b Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine) **Progress in Organic Coatings**, 63, 424-433.
- Yalçinkaya, S., Demetgül, C., Timur, M., Çolak, N. 2010 “Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrolechitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors” **Carbohydrate Polymers**, 79(4), 908-913.
- Yalçinkaya S., 2013. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine)/chitosan composite on platinum and mild steel electrodes, **Progress in Organic Coatings**, 76, 181-187.
- Yalçinkaya S., Çolak N., 2012, Synthesis and characterization of poly (aniline-co-o-aminoaniline), **Designed Monomers and Polymers**, 15, 147-157, ().
- Yavuz, A. G., Uygun, A., Bhethanabotla, V. R. 2010. Preperation of substituted polyaniline/chitosan composites by in situ electropolymerization and their application to glucose sensing **Carbohydrate Polymers**, 81, 712-719.
- Yavuz A. G., Uygun A., Bhethanabotla V. R., 2009 “Substitued polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization” **Carbohydrate Polymers**, 75, 448-453.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1989 yılında Şanlıurfa’da doğdu. İlköğretim ve Lise eğitimini aynı şehirde tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2009 yılında kazandı. Üniversiteden 2014 yılında mezun oldu. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Kimya Anabilim Dalı’nda 2014 yılında yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Pedagojik Formasyon Eğitimini tamamladı.

