



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALİKS[4]PİROL TAŞIYAN *vic*-DİOKSİM
LİGANDLARININ VE GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ;
ELEKTROKİMYASAL VE
SPEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

BİLGE TANER

DOKTORA TEZİ

2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Bilge TANER tarafından hazırlanan "Kaliks[4]Pirol Taşıyan Vic-Dioksim Ligandlarının Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi; Elektro Kimyasal Ve Spektrokimyasal Özelliklerini İncelenmesi" adlı tez çalışması 18/02/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan
Prof.Dr.Zeynel KILIÇ

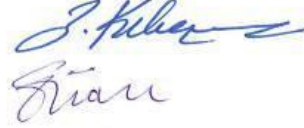
Danışman
Prof.Dr.Emine ÖZCAN

Üye
Prof.Dr.H.İsmet UÇAN

Üye
Doç.Dr.Zafer YAZICIGİL

Üye
Yard.Doç.Dr.Gülşin ARSLAN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP ve TÜBİTAK tarafından 08401056 ve 108T655 nolu projeler ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Bilge TANER

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KALİKS[4]PİROL TAŞIYAN *vic*-DİOKSİM LİGANDLARININ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ; ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bilge TANER

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

2010, 194 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

Doç. Dr. Zafer YAZICIĞİL

Doç. Dr. Ersin GÜLER

Bu çalışmada, amino grubu taşıyan kaliks[4]pirol bileşiği ile glioksim molekülünün bir arada bulunduğu *vic*-dioksim ligandları (**13,14**) sentezlenmiştir. Sentezlenen *vic*-dioksim ligandının Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) geçiş metalleri ile kompleks bileşikler sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, FTIR, ¹H-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu komplekslerin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak DMSO çözeltisinde 200 mVs⁻¹ tarama hızında elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Oktametilkaliks[4]pirol, 3-aminofenil kaliks[4]pirol ve 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiklerinin asetonitril çözeltisinde, elektrokimyasal oksidasyon metodu ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bütün yüzeyler, CV tekniğiyle çeşitli redoks problar (dopamine ve ferrisiyanür) kullanılarak karakterize edilmiştir. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) kullanılarak, kaliks[4]pirol türevlerinin camı karbon elektrot yüzeyine eterik bağlarla bağlandığı bulunmuştur. Hazırlanan bütün yüzeyler, çeşitli spektroskopik ve mikroskopik tekniklerle (X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, temas açısı ölçümü tekniği, elipsometri ve atomik kuvvet mikroskopisi) karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dönüşümlü voltametri, Geçiş metal kompleksleri, Kaliks[4]pirol, *vic*-dioksim, Yüzey modifikasyonu, Yüzey karakterizasyonu.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVOLVING CALIX[4]PYRROLE OF *vic*-DIOXIME LIGANDS AND METAL COMPLEXES SYNTHESIS; ELECTROCHEMICALLY AND SPECTROSCOPIC STUDIED

Bilge TANER

SELCUK UNIVERSITY, GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES, DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Year, 194 Pages

Jury

Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

Doç. Dr. Zafer YAZICIĞİL

Doç. Dr. Ersin GÜLER

In this study, *vic*-dioxime ligands (**13,14**) were synthesized which contains glyoxime and amino group substitue calix[4]pyrrole together. The mononuclear Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) complexes of this *vic*-dioxime ligand were prepared and their structures were confirmed by elemental analysis, FT-IR, ¹H NMR spectra. The electrochemical property of the complexes was investigated in DMSO by cyclic voltammetry (CV) at 200 mVs⁻¹ scan rate. Octamethylcalix[4]pyrrole, 3-aminophenylcalix[4]pyrrole and 4-aminophenylcalix[4]pyrrole modified glassy carbon (GC) electrodes were prepared by the electrochemical oxidation in acetonitrile solution. All surfaces were characterized electrochemically using redox probes of dopamine and ferricyanide by CV. Binding of the calix[4]pyrroles with the glassy carbon surface was investigated that it is through the etheric linkage revealed from the reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS). All surfaces were characterized X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman Spectroscopy, Contact angle technique, ellipsometry and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: Calix[4]pyrrole, Cyclic voltammetry, Surface modification, Surface characterization, Transition metal complexes, *vic*-dioximes.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Emine ÖZCAN ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ali Osman SOLAK danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Hem yüksek lisans hem de doktora tezimde danışmanım olan, çalışacağım konuları belirleyen ve yön veren, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, kıymetli hocam, Sayın Prof. Dr. Emine ÖZCAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Tez çalışmam süresince, bana laboratuvarında çalışma imkanı sağlayarak, tüm imkanları, bilgisi ve tecrübesiyle desteğini veren değerli hocam Prof. Dr. Ali Osman SOLAK'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam boyunca vakitlerini ayırarak değerli önerileri ile bana yön veren Tez izleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a ve Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Akademik çalışma hayatına başladığım günden beri büyük bir özveriyle, ilgi ve alakayla her zaman yanımda olan, laboratuvar çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan kıymetli dostum Arş. Gör. Pervin DEVECİ'ye çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, Arş. Gör. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ, Arş Gör. Dr. Remziye GÜZEL, Ayça AYSEVEN ÇİFÇİ, Haslet EKŞİ, Zeynep DURGUN, Fevziye BÜYÜKKAYA'ya teşekkür ederim. Ayrıca XPS analizlerini yapan ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Selda KESKİN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana gösterdikleri engin anlayış ile önce manevi sonra maddi desteklerinden dolayı aileme ve sevgili eşim Alpaslan TANER'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bilge Taner
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Oksimler	2
1.1.1. Oksimler ve özellikleri	2
1.1.2. Oksimler kompleksleri	3
1.1.3. Oksimleri spektroskopik özellikleri	7
1.1.4. Oksimlerin kullanım alanları	10
1.2. Kaliks[4]piroller	11
1.2.1. Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı	12
1.2.2. Kaliks[4]pirollerin sentezi	16
1.2.3. Kaliks[4]pirollerin modifikasyonu	22
1.2.4. Kaliks[4]pirol ve türevi bileşiklerin uygulama alanları	26
1.3. Elektroanalitik kimyasal yöntemler	28
1.3.1. Elektroanalitik kimya ve sınıflandırılması	28
1.3.2. Yüzey modifikasyon ve karakterizasyon yöntemleri	34
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM	60
3.1. Materyal	60
3.1.1. Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar	60
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	60
3.2 Yöntem.....	61
3.2.1. Maddelerin sentez yöntemi.....	61
3.2.2. Elektrokimya Deneyleri	70
4. DENEYSEL BÖLÜM	74
4.1. Kaliks[4]pirol türevlerinin sentezi.....	74
4.1.1. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin sentezi (1).....	74
4.1.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi	74
4.1.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi	76
4.2. Oksim çıkış maddelerinin sentezi.....	78
4.2.1. <i>anti</i> -Kloroglioksim sentezi	78
4.2.2. <i>anti</i> -Klorofenilglioksim sentezi	79
4.3. <i>vic</i> -Dioksim ligandlarının sentezi.....	81

4.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim (13).....	81
4.3.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim (14).....	82
4.4. <i>vic</i> -Dioksim komplekslerinin sentezi.....	83
4.4.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Ni (II) kompleksi sentezi (15).....	83
4.4.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Cu (II) kompleksi sentezi (16).....	83
4.4.3. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Co (II) kompleksi sentezi (17).....	84
4.4.4. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Zn (II) kompleksi sentezi (18).....	85
4.4.5. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Cd (II) kompleksi sentezi (19).....	86
4.4.6. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Ni(II) kompleksi sentezi (20).....	86
4.4.7. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Cu(II) kompleksi sentezi (21).....	87
4.4.8. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Co(II) kompleksi sentezi (22).....	88
4.4.9. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Zn(II) kompleksi sentezi (23).....	89
4.4.10. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Cd(II) kompleksi sentezi (24).....	90
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Çalışmaları.....	90
4.2.1 Modifiye yüzeylerin hazırlanması.....	90
4.2.2. Yüzeylerin spektroskopî, mikroskopi ve diğer yöntemlerle karakterizasyonları.....	92

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER93

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları.....	93
5.2. Spektral Analiz Yorumları.....	93
5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar.....	93
5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin NMR ve kütle spektrumları ile ilgili yorumlar	101
5.2.3. UV-Vis spektrumu ile ilgili yorumlar.....	116
5.3. <i>vic</i> -Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları.....	118
5.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetikaliks[4]pirol)benzoaminogliksim (13) ve kompleksleri.....	118
5.3.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetikaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim (14) ve kompleksleri.....	121
5.4. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları.....	123
5.4.1. Modifiye yüzeylerin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu ...	123
5.4.2. Modifiye yüzeylerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyonu.....	132
5.4.3. Modifiye yüzeylerin yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile karakterizasyonu.....	141
5.4.4. Modifiye yüzeylerin film kalınlıklarının belirlenmesi.....	143
5.4.5. Modifiye yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	146

5.4.6. Modifiye yüzeylerin atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterizasyon	147
KAYNAKLAR	152
EKLER	160
ÖZGEÇMİŞ.....	193

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E° Standart indirgenme potansiyeli

E_p Pik potansiyeli

E_{pa} Anodik pik potansiyeli

E_{pk} Katodik pik potansiyeli

\dot{I}_{pk} Katodik pik akımı

\dot{I}_{pa} Anodik pik akımı

k_o Heterojen hız sabiti

α Transfer katsayısı

Kısaltmalar

AFM Atomik kuvvet mikroskopisi

3AFKP-GC 3-amino fenil kalik[4]pirol camı karbon

4AFKP-GC 4-amino fenil kaliks[4]pirol camı karbon

CA Kronoamperometri

CC Kronokulometri

CV Dönüşümlü voltametri

0C Santigrad

DA Dopamin

DPP Diferansiyel puls polarografisi

DPV Diferansiyel puls voltametrisi

EIS Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

e.n. Erime Noktası

ES Elektronsprey metodu (kütle spektrumu için)

FTIR Fourier transform infrared spektroskopisi

GC Camsı karbon elektrot

Hz Hertz

M⁺ Moleküler iyon

mL Mililitre

mmol Milimol

NMR Nükleer Magnetik Rezonans

OMKP-GC Oktametilkaliks[4]pirol camsı karbon

RAIRS Yansıtımlı absorbsiyon infrared spektroskopisi

SAMs Kendiliginden düzenlenen tek tabakalar

SEM Taramalı elektron mikroskopu

SPR Elipsometri veyüzey plazmon rezonans

SWV Kare dalga voltametrisi

TBATFB Tetrabütülamanyum tetrafloroborat

XPS X ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

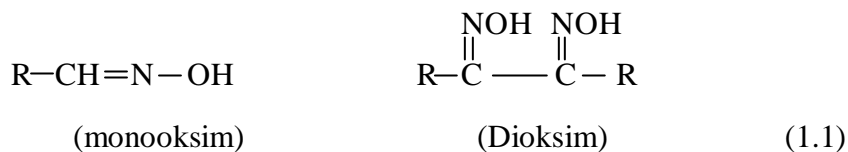
Koordinasyon bileşikleri merkezde bir atom veya iyon içeren (genellikle metal) ve değişik molekül gruplarının bu metali çevrelediği bileşiklerdir. Merkez atom genellikle pozitif yüklü geçiş metalleridir. Ligandlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulundurur. Werner ve Jorgenson adlı iki kimyacının öncülüğünde gelişen koordinasyon kimyası daha sonraları Pauling tarafından bulunan valens bağ, ardından da kristal alan ve moleküler orbital teorilerinin ortaya atılmasıyla büyük bir önem kazanmıştır. Alfred Werner bu konudaki çalışmalarıyla 1913 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksimler ve komplekslerinin, biyokimya, boya maddeler, ilaç kimyası, polimer kimyası ve tarım gibi pek çok alanda kullanımı artmıştır. *vic*-Dioksimlerin ilk kullanılması 1905 yılında Tscugaeff'in nikelin gravimetrik analizi için dimetilglioksimi kullanması ile başlamış ve sonraki yıllarda, Schrauzer'in öncü çalışmasından bu yana β_{12} koenzimi model olarak kullanılarak bu bileşikler ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Son zamanlarda taç eter, tiyo eter, ferrosen gibi farklı gruplar bağlı değişik özellikte *vic*-dioksim ligandı ve kompleksleri sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasında, önemli bir makrosiklik grup olan kaliks[4]pirol grubu içeren *vic*-dioksim ligandı ve kompleksleri sentezlerek, yapıları aydınlatılmıştır. İlk olarak 1886'da Baeyer tarafından oktametilkaliks[4]pirol'ün sentezlenmesiyle başlayan kaliks[4]pirol çalışmaları 1950'li yıllara kadar yavaş ilerleme göstermiş fakat 50'li yıllardan sonra IR, NMR gibi tekniklerin gelişmesiyle yapıları aydınlatılmış ve çalışmalar ivme kazanmış ve son yıllarda üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Kaliks[4]piroller anyonları, geçiş metallerini ve nötral substratları seçici olarak bağlayabildiği için fonksiyonel grup olarak kaliks[4]pirol içeren *vic*-dioksim ligandları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen kaliks[4]pirollerin anyonları ve nötral substratları seçici olarak bağlayabilmesinin yanısıra biyokimyasal aktivite gösterdiklerinden dolayı modifiye elektrot hazırlanmasında kullanılmıştır. Her bir yüzey için, elektrokimyasal teknikler (CV) yanında spektroskopik, mikroskopik ve çeşitli teknikler vasıtasıyla karakterizasyonlar yapılmıştır. Bu yöntemler arasında, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), temas açısı, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve elipsometri teknikleri kullanılmıştır.

1.1. Oksimler

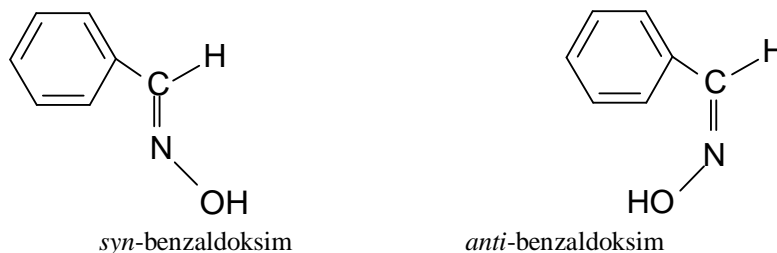
1.1.1. Oksimler ve özellikleri

(R₁R₂C=NOH) oksi-imin adının kısaltması ile ortaya çıkan oksimler, zayıf bazik karakterde azometin (>C=N-) grubu ile zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ihtiva eden amfoter maddelerdir.

Oksimler, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetonoksim, benzofenonoksim v.b.), ana grup keton veya aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Ayrıca oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomerleri oldukları için isimlendirilirken "izonitrozo" terimi de kullanılır (Smith, 1966). O-substitüe oksimler için en iyi adlandırma; O-metil aseton oksim örneğinde olduğu gibi O-alkil (veya açıl) oksim şeklindedir. Basit mono oksimlerin ve dioksimlerin genel formülü aşağıda verilmiştir.

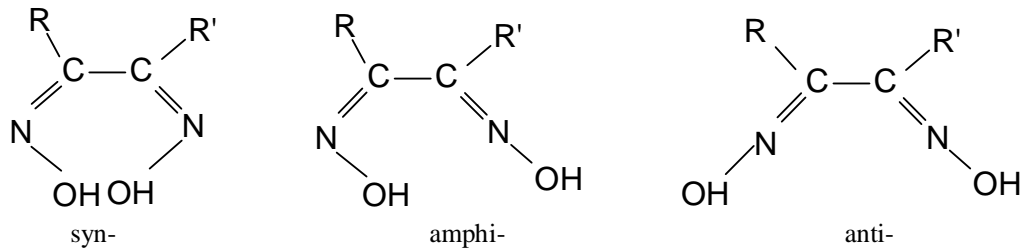


Oksimlerde (C=N) bağının varlığında karbon atomuna R veya R' (R ve R', alkil, aril, v.b) gibi farklı iki grup bağlıysa geometrik izomeri mümkündür. Yapılan çalışmalarda, C=N grubuna süstitüentlerin ataklarındaki farklılıkların temelinde, oksimlerin izomerlerinin bulunduğunu açıklanmıştır. Basit oksimlerin geometrik izomeri *syn*- ve *anti*- ön ekleri ile gösterilir. Basit oksimlerde, *syn*- formunda H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurken; *anti*- formunda bu iki grup, ters taraflarda bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Basit aldoksimlerin geometrik izomerleri

vic-Dioksimlerin izomerleri ise, komşu C=N grubundaki iki OH' in birbirine göre pozisyonlarına göre *syn*-, *amphi*- ve *anti*- şeklinde kullanılmaktadır (Patai, 1970). (Şekil 1.2)



Şekil.1.2. *vic*-dioksimlerde geometrik izomeri

Oksimlerin bazı özellikleri şu şekildedir;

- Oksimler çoğunlukla renksiz, orta derecede eriyen katı maddeler olup, suda çok az çözünürler. Küçük molekül ağırlıklı olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar.
- Dikloro oksimler dışında diğer dioksim bileşiklerinin organik çözücülerde üç ay gibi uzun bir süre bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir.
- Oksimler, azometin (>C=N-) grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil (-OH) grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren, amfoter maddelerdir.
- Basit oksim adı verilen mono oksimlerin pKa değerleri 10-12 arasındadır. Dioksimler ise mono oksimlere göre dikkate değer derecede asidik olup, bunların pKa değerleri 7-10 arasında değişir.

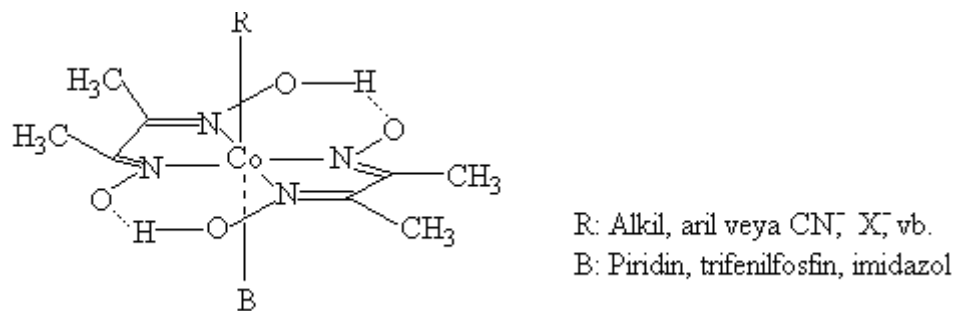
1.1.2. Oksimler kompleksleri

Oksimler, özellikle de *vic*-dioksimler geçiş metalleriyle çok kolay şelat bileşikleri (kompleks) oluştururlar. Bu konudaki çalışmalar ilk defa 1905'de Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerin kullanımını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfetmiştir. Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olması bakımından, önemli bir olay olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$

olarak verilmiştir (Şekil 1.3). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir ve bu şekilde kompleks sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun B₁₂ (vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu, 1978) (Şekil 1.3). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından bis(dimetilglioksimate)kobalt(III) komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi iki dimetilglioksime molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse kararlılık kazandırdığı için; kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksime)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Bekaroğlu, 1978).

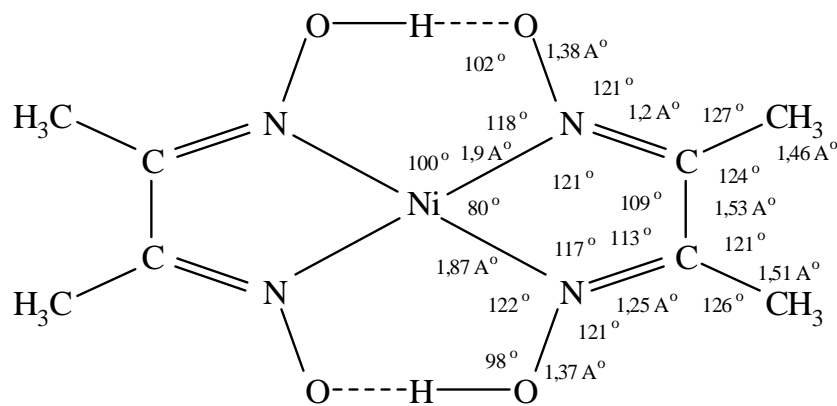
Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genel olarak yapılan çalışmalar halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altı üyeli şelatların daha kararlı yapı oluşturduğunu göstermiştir. *vic*-Dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler.



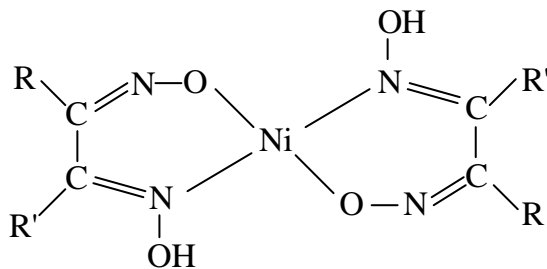
Şekil.1.3. Dimetilglioksime Co(II) Kompleksi

vic-Dioksim ligandlarının Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle(1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.4'deki yapı verilmiştir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle (1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır.

vic-Dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler. Genellikle, *vic*-dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Aihara ve ark.,1985; Gök,1981; Ertaş ve ark.,1987; Yüksel ve ark., 2008) (Şekil 1.4), *amphi*- formları yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith, 1966; Yüksel ve ark., 2008) (Şekil 1.5). Ancak, bu iki kompleks formunun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler.

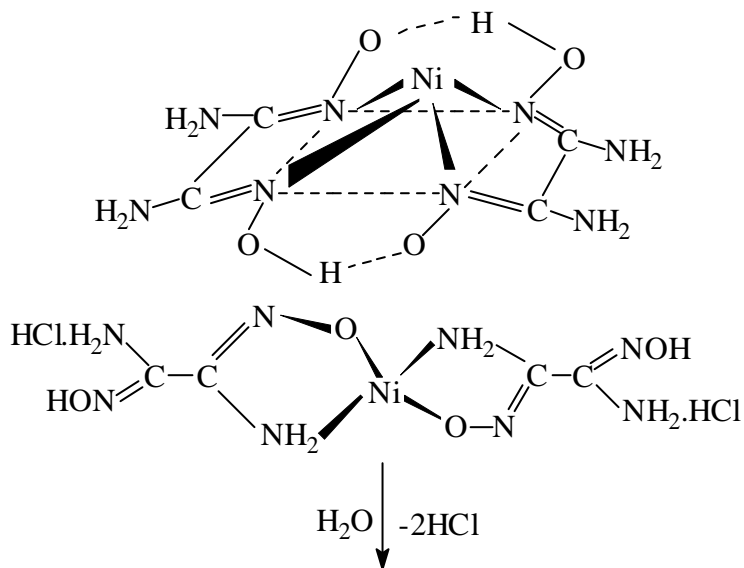


Şekil 1.4. Dimetilglioksimin *anti*- formunun Ni(II) kompleksi



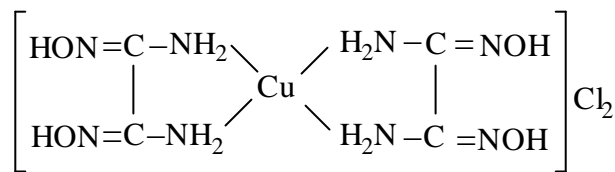
Şekil 1.5. vic-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, sp^3 konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve dsp^2 konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Şekil 1.6). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



Şekil 1.6. vic-Diaminogliksimin Nikel(II) kompleksinin tetrahedral ve karedüzlem yapıları

Dimetilgliksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırıldığında $Co > Ni > Cu$ 'dır. Bu nedenle bakır kompleksleri izole edilemesinde zorluklarla karşılaşmıştır. Buna karşılık diaminogliksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.7). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.



Şekil 1.7. Diaminogliksimin bakır(II) kompleksi

1.1.3. Oksimleri spektroskopik özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerinin birbirine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon çalışmaları ile bir çok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. X-ışını çalışmaları yapılmayan oksimlerin yapılarını aydınlatmada UV-Vis, IR ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleride kullanılmıştır. Ayrıca *vic*-dioksim komplekslerinin çözünürlüğünün az olmasından dolayı yapılarının aydınlatılmasında elementel analiz, IR, TGA ve magnetik süseptibilite ölçümleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.3.1. UV-Vis özellikleri

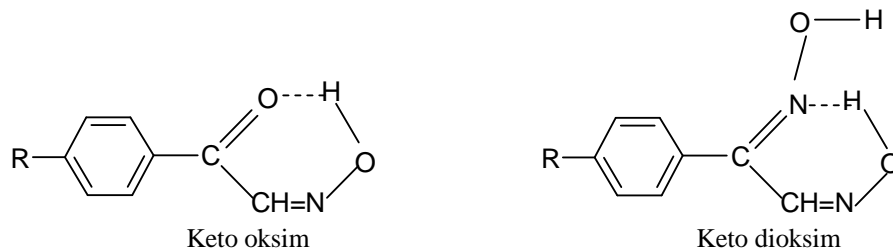
Oksimlerin UV-Vis spekturumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı $\text{C}=\text{N}$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir. Gliksimler, alkol ve su gibi çözücülerde ortamın pH' na bağlı olarak tek geniş bir band verirler. Ortamın pH' sı 7'den büyükse 230 nm' deki molar absortivite azalır ve 280 nm' de yeni maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni bandın sulu tampon çözeltilerde gliksim anyonundan ileri geldiği düşünülmektedir (Ungnade, 1963).

UV-Vis spekturumları ile kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçiş absorpsiyon şiddetlerinin düşük, organik çözücülerde çözünürlüklerinin de az olması, bu geçişlerinin gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d geçişlerine ait bandlar, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden, böyle bir durumda bu bandların ayırtedilmeleri oldukça güçleşmektedir.

1.1.3.2. Infrared (IR) özellikleri

Literatürde bir çok oksim ve komplekslerinin yapı aydınlatılmasında IR tekniği kullanılmıştır (Voter ve ark., 1951; Gök, 1981; Köysal ve ark., 2004; Yüksel ve ark., 2008). –OH gerilme titreşimleri $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ civarında, C=N titreşimleri $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve yine oksimler için karakteristik olan N-O titreşimleri $1000-920\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir. Glioksimlerin 1600 cm^{-1} civarında çıkan zayıf ve tek C=N titreşimi *anti*-glioksimlerin s-trans formu olarak yorumlanır. Bazen mono-süstitüe *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *amphi*-kloroglioksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik s-cis konformasyonundan ileri gelir. Oksimlerin –OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. KBr tablette çekildiği zaman asimetric bileşiklerde çift pik, simetric süstitüe glioksimlerde tek pik olarak gözlenir. Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimi $1000-920\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon göstermesi konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin özelliğine göre değişir.

Aldonitronlar C=N gerilme absorpsiyonunu $1570-1590\text{ cm}^{-1}$ 'de, keto nitronlar ise $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ 'de ve N-O esneme absorpsiyonunu ise $1170-1280\text{ cm}^{-1}$ 'de azoksi bileşiklerine benzer şekilde verirler. Keto oksimler ve dioksimlerde molekül içi hidrojen bağlarından dolayı O-H...O gerilme absorpsiyonunu $1730-1710\text{ cm}^{-1}$ 'de verirler. Keto oksimler ve dioksimlerdeki hidrojen bağları Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



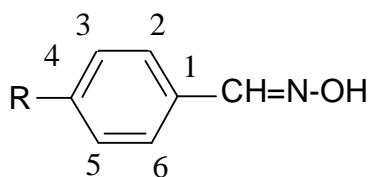
Şekil 1.8. Keto oksim ve dioksimlerde hidrojen bağları

1.1.3.3. ^1H ve ^{13}C NMR özellikleri

^1H NMR spektrumları oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı süstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kayma değerleri 11.0-10.0 ppm arasındadır (Ramanujam, 1987).

Mono oksimlerde $-\text{OH}$ protonlarına ait ^1H NMR pikleri yaklaşık 9-13 ppm arasında gözlenir. Dioksimlerde ise, $-\text{OH}$ protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti-*, *amphi-* ve *syn-* geometrik izomer durumlarına göre ^1H NMR piklerinde farklılık gözlenir. *anti*-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H...N) oluşumu nedeniyle protonlarından bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir. Bu protonlar D_2O ilavesi durumunda döteryumla yerdeğıştirirler ve ^1H NMR pikleri kaybolur.

$\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ grubu karbonuna ait ^{13}C -NMR pikleri mono oksimler için 145-165 ppm arasında (Silverstein, 1981), aminogliksimler için ise 140-155 ppm arasında gözlenmektedir (Ertaş, 1987). Gordon ve arkadaşları (1984) tarafından sentezlenen bazı *anti*-oksim ve oksim eterleri için ^{13}C -NMR değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Bu bileşiklerde $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ için ^{13}C -NMR piklerinin 140-150 ppm arasında ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Çizelge 1.1. Oksim ve oksim eterlerinin ^{13}C -NMR değerleri (ppm) (Gordon 1984).

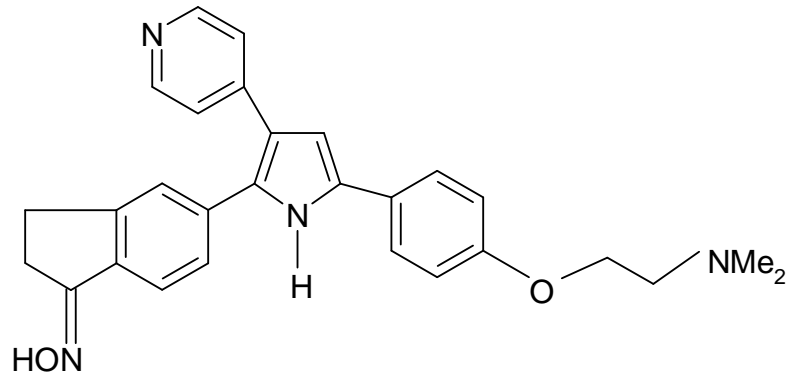
R	R	C=NOH	C-1	C-2-6	C-3-5	C-4
H	145.54	130.71	128.00	129.25	130.33
Cl	144.24	131.67	129.19	129.11	143.92
OMe	54.93	145.28	123.77	132.36	113.38	160.13
CO ₂ Me	51.89	144.52	134.42	129.23	130.16	134.42

1.1.3.4. Termal özellikleri

Termogravimetrik yöntemler, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Gün geçtikçe kullanım alanı artan termal yöntemler ile *vic*-dioksim bileşiklerinin kinetik parametreleri (E^* , ΔS^* , n , A) hesaplanabilmektedir. Oksim ligandı ve komplekslerinin bozunma basamakları ve bozunma ürünleri DTA/TG tekniği kullanılarak belirlenebilir (Varhelyi, 2006; Arslan, 2002).

1.1.4. Oksimlerin kullanım alanları

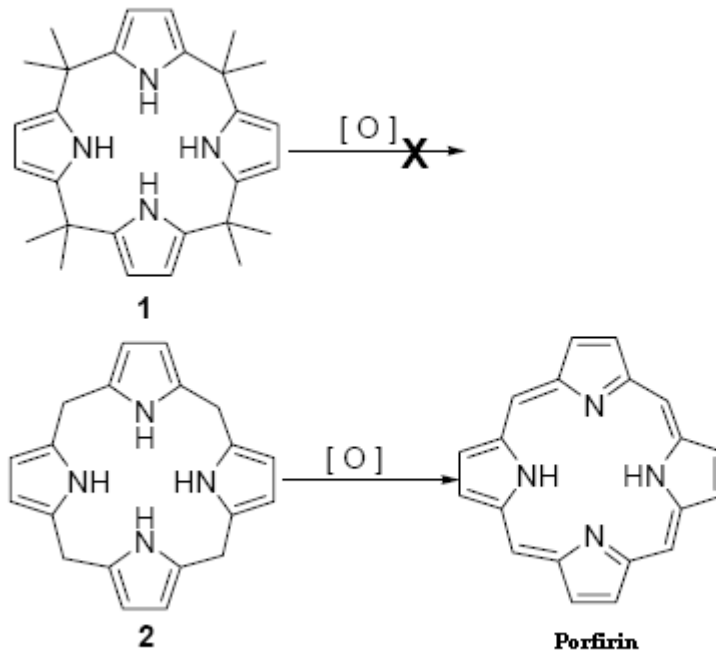
Oksimler; organik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyalarının, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı oksimlerin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik maddelerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için aktif katkı maddeleri olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Oksim bileşiklerinin ve türevlerinin tıpta kullanımı son yıllarda giderek artmıştır (Abele ve ark., 2004). Bazı çalışmalarda oksimlerin, ağrı kesici etkilerini yanı sıra lokal anestezi etkilerinde bulunduğu görülmüştür (Şekil.1.9).



Şekil.1.9. 1-metil-2-asetilpirol'ün oksim bileşiği

1.2. Kaliks[4]piroller

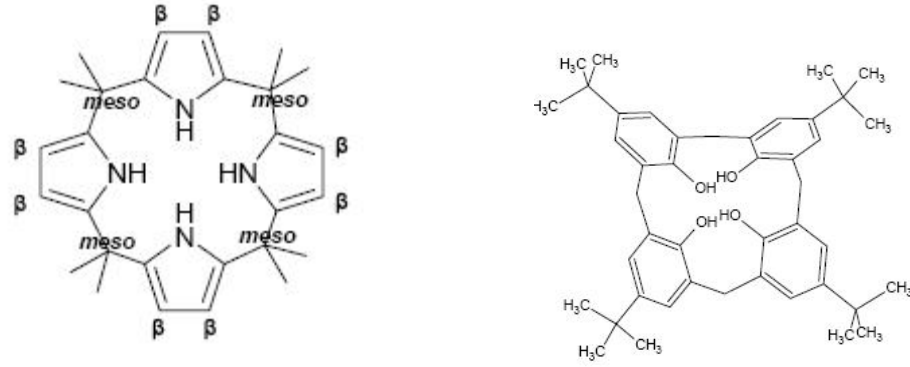
Kaliks[4]piroller dört pirol halkasının birbirine α pozisyonlarından sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarıyla bağlandığı tetrasiklik yapılardır. İlk olarak Baeyer (1886) tarafından oktametilkaliks[4]pirol'ün sentezlenmesiyle başlayan kaliks[4]pirol çalışmaları 1950'li yıllara kadar yavaş ilerleme göstermiş fakat 50'li yıllardan sonra IR, NMR gibi tekniklerin gelişmesiyle yapıları aydınlatılmış ve çalışmalar ivme kazanmış ve son yıllarda bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. 1955 yılında Rothmund ve Gage asetonpirolün yapısı için; hidrojenoliz ve pirolitik degradasyonla köprü karbonlarından en az üçünün pirolün α pozisyonuna bağlı olduğu öngörüsünde bulundular. Bileşiğin yapısı 1964 yılında Corwin ve Chivvis tarafından tam olarak aydınlatılmıştır 1950'li yıllardan 90'lı yıllara kadar mezo pozisyonlarında süstitüent içermeyen ya da bir adet süstitüent içeren kaliks[4]pirollerin oksidasyonla porfirinleri vermesinden dolayı *porfirinojenler* olarak isimlendirilen bu tetrasiklik yapılar 1998 yılında Sessler ve grubu tarafından kaliks[4]arenlere yapısal benzerlikleri dolayısıyla “*kaliks[4]pirol*”ler olarak isimlendirildiler (Şekil 1.10).



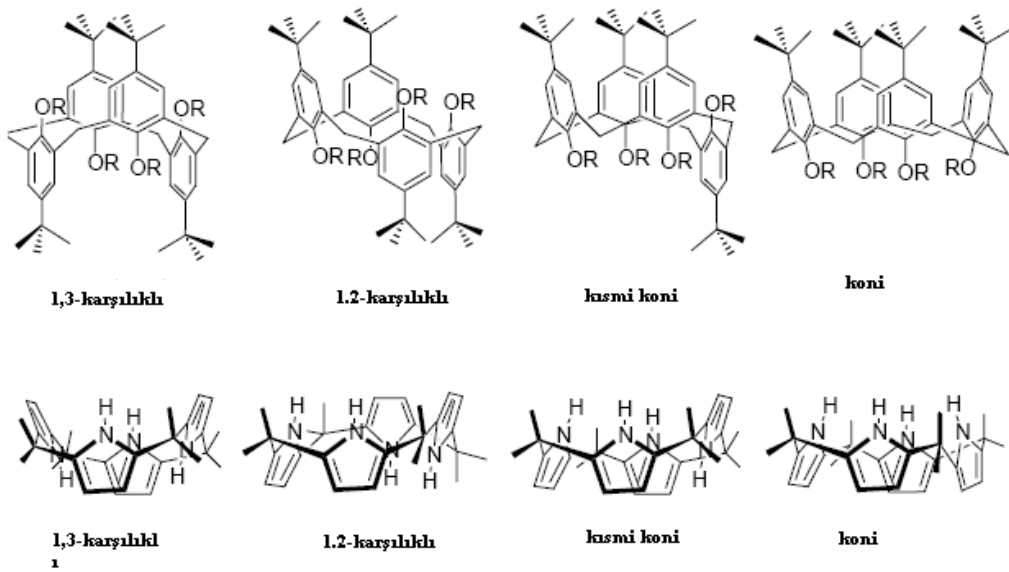
Şekil 1.10. Kaliks[4]pirol ile porfirinojen arasındaki fark

1.2.1. Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı

Kaliks[4]piroller dört pirol halkasının birbirine α (2 ve 5 pozisyonları) veya diğer bir isimlendirme şekli ile *mezo*-benzeri pozisyonlardan sp^3 hibritleşmiş karbon atomları ile bağlı olduğu makrosiklik bileşiklerdir. Literatürde uzun süre porfirinojenler olarak isimlendirilmişler fakat kaliks[4]arenlere yapısal benzerlikleri dolayısıyla kaliks[4]pirol ismini almışlardır. Kaliks[4]pirol bileşiklerinde dört pirol halkasında nötraldir ve bileşikte elektron delokalizasyonu yoktur. Kaliks[4]arenlere zıt olarak kaliks[4]pirollerde pirolik N-H grupları arasında hidrojen bağı zinciri yoktur. Kaliks[4]arenlerde olduğu gibi kaliks[4]pirol bileşiklerinde de 1,3-alterna, 1,2-alterna, kısmi koni ve koni konformasyonları vardır. Herhangi bir substrat olmadıkça makrosiklik yapının kaliksarenlerde çok yaygın olan koni konformasyonu almazlar.

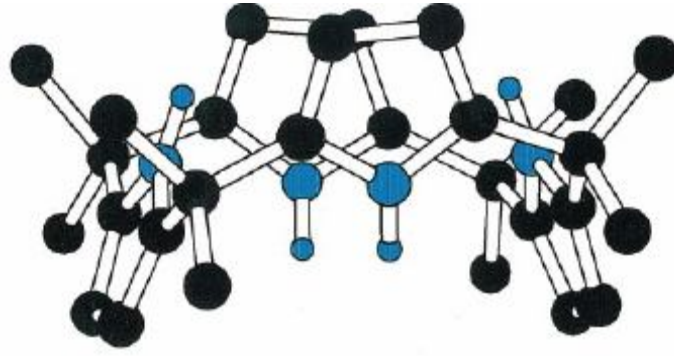


Şekil 1.11. Kaliks[4]pirolün ve kaliks[4]arenin yapısı



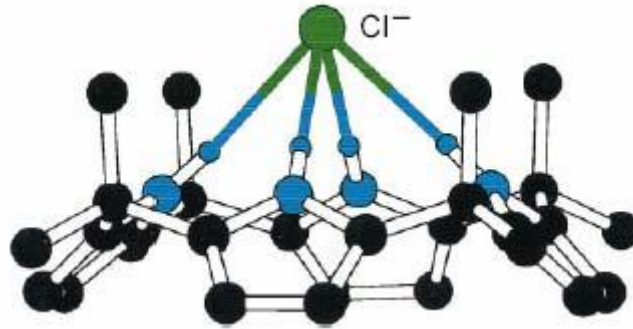
Şekil 1.12. Kaliks[4]pirol ve kaliks[4]aren bileşiklerinin konformasyonları

Kaliks[4]pirol makrosiklik yapıları için yapılan kristalografik çalışmalar (Gale ve ark., 1998), kristal yapının katı halde 1,3-alterne konformasyonda olduğunu göstermektedir (Şekil 1.13).



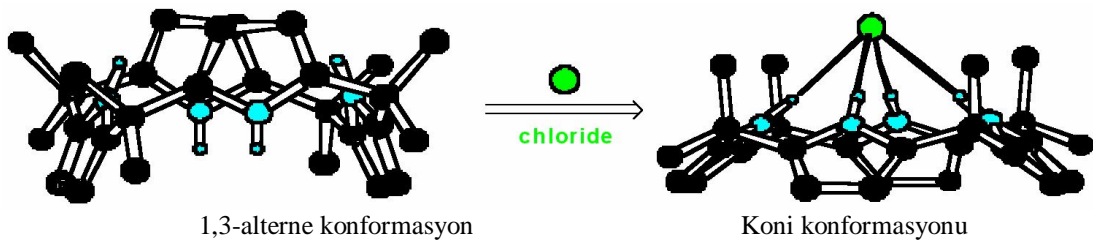
Şekil 1.13. Kaliks[4]pirollerin 1,3-alterne konformasyonu

Kaliks[4]pirollerin içerdiği dört N-H bağı dizisi bu moleküllerin anyonlarla ve nötral substratlarla hidrojen bağı yapmasına olanak vermektedir. Anyonlarla ve nötral substratlarla yapmış olduğu hidrojen bağı yapının koni konformasyonu almasına sebep olur (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Kaliks[4]pirollerin koni konformasyonu

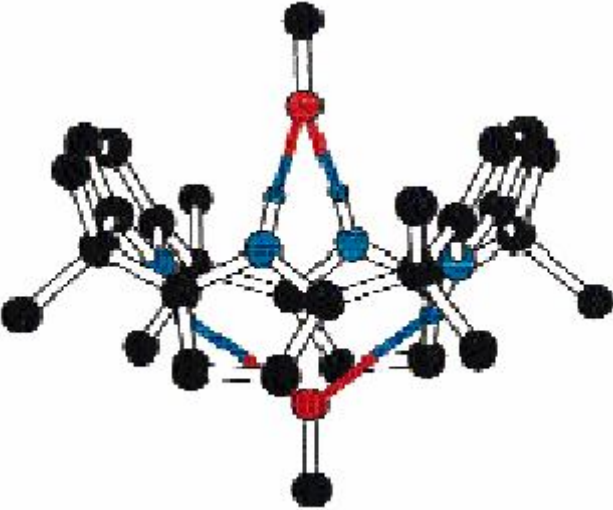
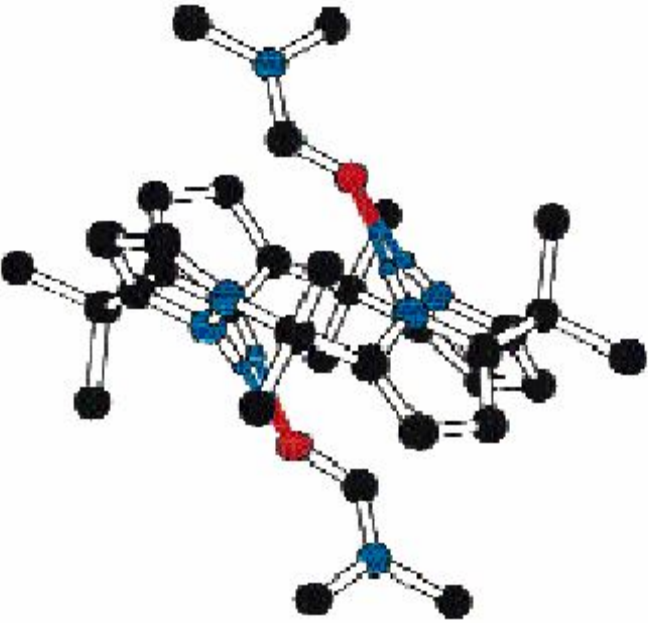
Sonuç olarak kaliks[4]piroller, bir solvent içerisinde çözüldüklerinde veya bir çok durumda katı haldeyken eğer ortamdaki moleküller hidrojen bağı yapmıyorsa 1,3-alterne konformasyonu alırken, eğer ortamda uygun bir anyon veya hidrojen bağı yapabileceği nötral bir bileşik varsa koni konformasyonunu almaktadır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimi

Kaliks[4]pirolerin konformasyonel yapısı kompleks yaptığı bileşiğe göre değişebilmektedir. Buna en güzel örnek metanol ve DMF ile yaptığı komplekslerdir. Kaliks[4]pirol bileşiği metanol ile kompleks yaptığında 1,3-alterne yapıyı tercih ederken DMF ile kompleks yaptığında ise 1,2-alterne yapıyı tercih etmektedir (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2. Kaliks[4]pirol'ün metanol ve DMF ile konformasyonları

	<p>Metanol ile 1,3-alterne konformasyon</p>
	<p>DMF ile 1,2-alterne konformasyon</p>

1.2.2. Kaliks[4]pirollerin sentezi

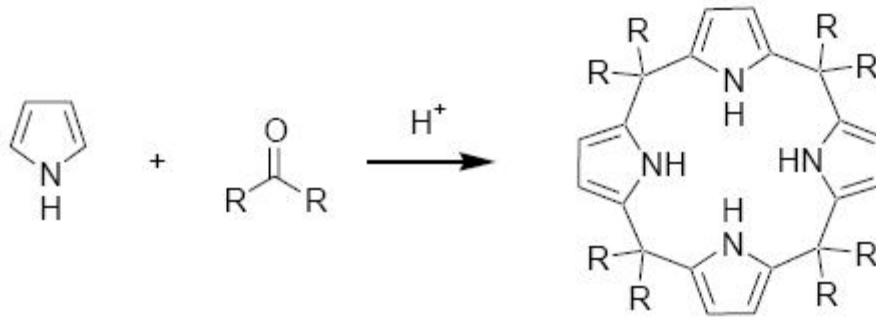
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezinde 3 sentez metodu vardır. Bu metotlar;

- [1+1+1+1] kondenzasyon metodu
- [2+2] kondenzasyon metodu
- [3+1] kondenzasyon metodu

Bu yöntemlerden en sık kullanılanı [1+1+1+1] kondenzasyon metodudur.

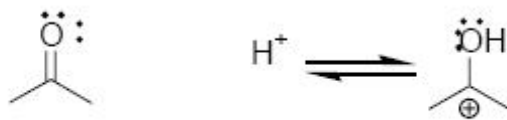
1.2.2.1. [1+1+1+1] kondenzasyon metodu

Yaygın olarak kullanılan bu yöntemde; kaliks[4]pirol bileşiği, ketonun asit katalizli ortamda pirol ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu su çıkışı olmaktadır. Yaygın olarak kullanılan asit katalizörleri hidroklorik asit, metansülfonik asit, trifloroasetik asit ve borontriflorür dietil eter kompleksidir (Joule ve ark., 1995). Pirolün asidik ortamda çabuk polimerleşmesinden dolayı asit katalitik miktarda çok az kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyonlar azot atmosferinde ve 0°C'ye yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çözücü olarak; metanol, etanol, asetonitril ve diklormetan yaygın olarak kullanılır.



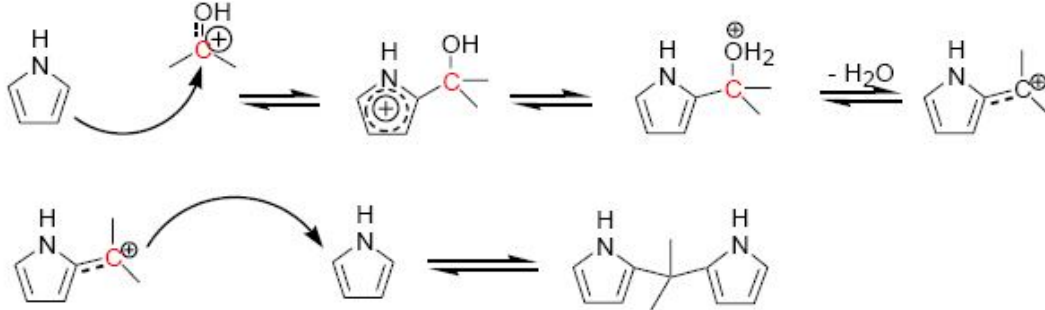
(1.2)

Kaliks[4]pirollerin sentezinde ilk olarak ortamda bulunan asit katalizör karbonil grubunun karbonuna atak ederek karboksilyum kationunu oluşturur.



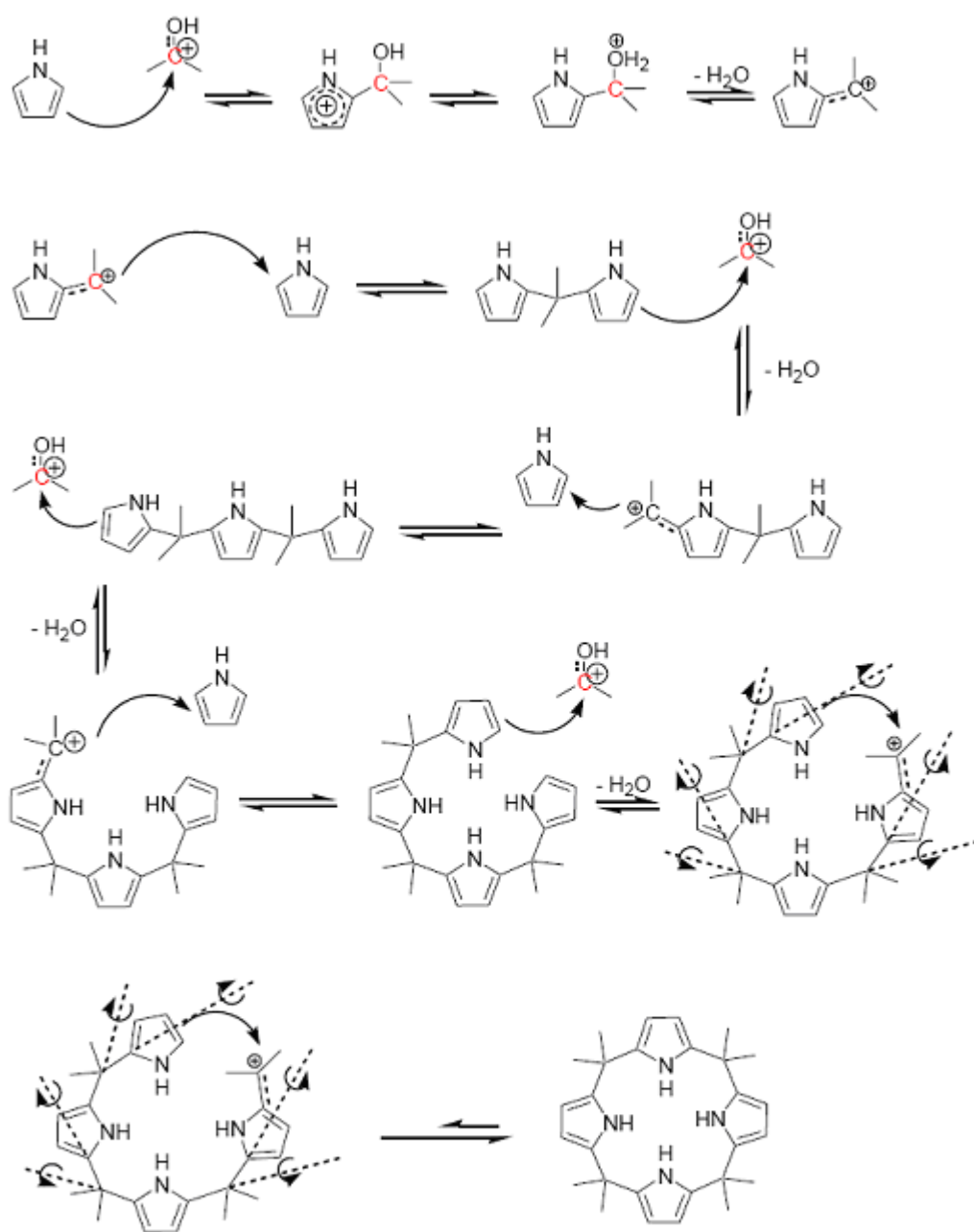
(1.3)

Oluşan elektrofil pirolün α karbonuna atak eder ve pirolyum katyonu oluşur. Oluşan süstitüe pirolyum katyonundan su eliminasyonu olur ve oluşun yeni elektrofil başka bir pirole atak eder ve dipiran yapısı oluşur.



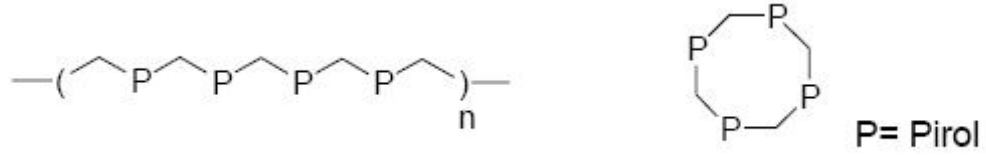
(1.4)

Aynı şekilde ortamdaki diğer karboksilyum katyonu dipiran yapısı üzerindeki pirolün boş olan α karbonuna bağlanır ve yeni bir elektrofilin oluşması ardından suyun eliminasyonu ile yeni bir elektrofil oluşur ve bu elektrofil diğer bir pirole atak eder. Reaksiyon kararlı tetrasiklik yapının oluşumuna kadar devam eder ve son olarak kaliks[4]pirol yapısı oluşmuş olur. Reaksiyonun tam mekanizması 1.5'de görülmektedir.



(1.5)

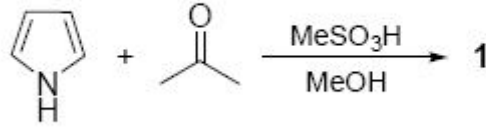
Oluşan ürünün lineer bir yapıyı değil, siklik bir yapıyı tercih etmesinin sebebi ise molekül içi kondenzasyonun tercih edilmiş olması ve oluşan siklik yapının kararlı olmasıdır.



(1.6)

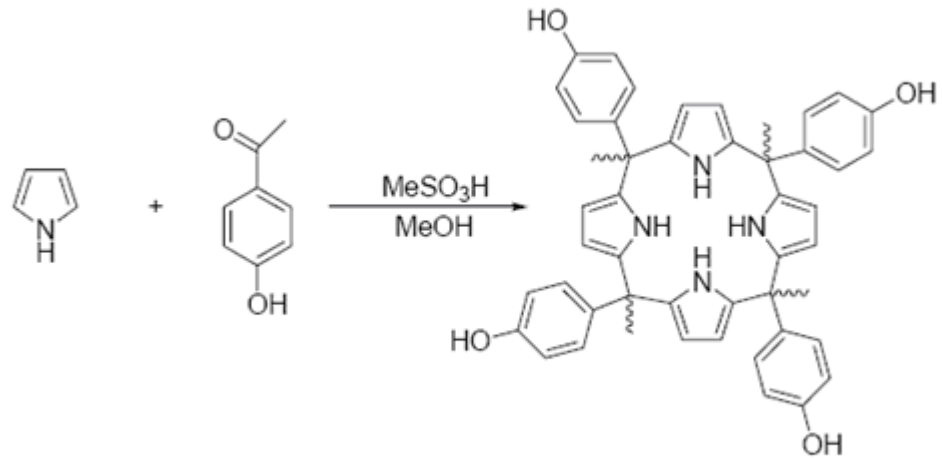
[1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonları homo kondenzasyon ve hetero kondenzasyon olmak üzere iki gruba ayrılır.

Homo kondenzasyon reaksiyonları simetrik ve asimetrik olmak üzere iki gruba ayrılır. Simetrik homo kondenzasyon reaksiyonlarında; pirol ile simetrik bir ketonun 1:1 oranda reaksiyonu gerçekleşir. Pirol ile asetonun 1:1 oranında metansülfonik asit katalizörlüğündeki reaksiyonu simetrik homo kondenzasyon reaksiyonuna örnek verilebilir (Gale ve ark., 1996).



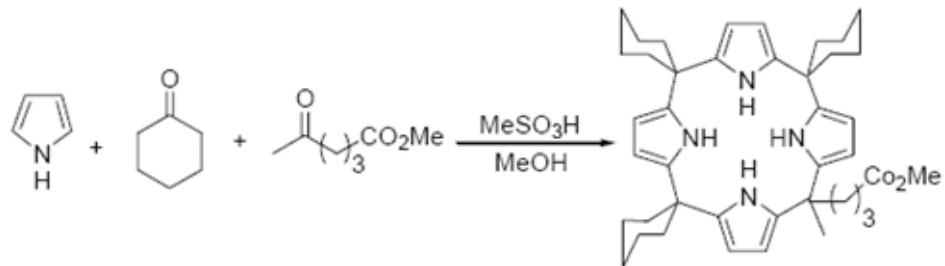
(1.7)

Asimetrik homo kondenzasyon reaksiyonunda, pirol ile asimetrik bir ketonun reaksiyonu söz konusudur (1.8).



(1.8)

Hetero kondenzasyon reaksiyonunda, pirol ile bir veya daha fazla ketonun asidik ortamdaki reaksiyonu söz konusudur. Hetero kondenzasyon reaksiyonunun verimi düşüktür, bu nedenle reaktant oranı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Pirol, sikloheksanon ve metil-4-asetilbütüratın 2:1:1 metansülfonik asit katalizörlündeki reaksiyonu hetero kondenzasyon reaksiyonuna bir örnektir (Sessler ve ark., 1996).

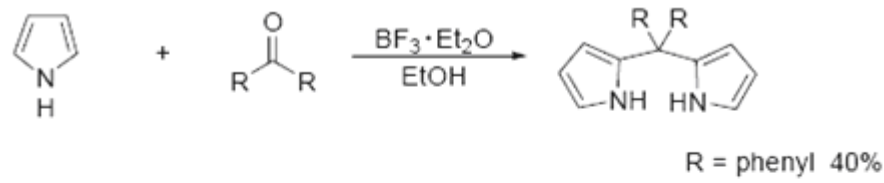


(1.9)

1.2.2.2. [2+2] kondenzasyon metodu

[2+2] kondenzasyon reaksiyonunda, asit katalizörlüğünde iki dipirolmetan halkasının reaksiyonuyla gerçekleşir (Turner ve ark., 1998). [2+2] kondenzasyon

reaksiyonları, [1+1+1+1] kondenzasyon reaksiyonu ile kontrol edilmeyen kaliks[4]pirol bileşiklerinin sentezi için idealdir.

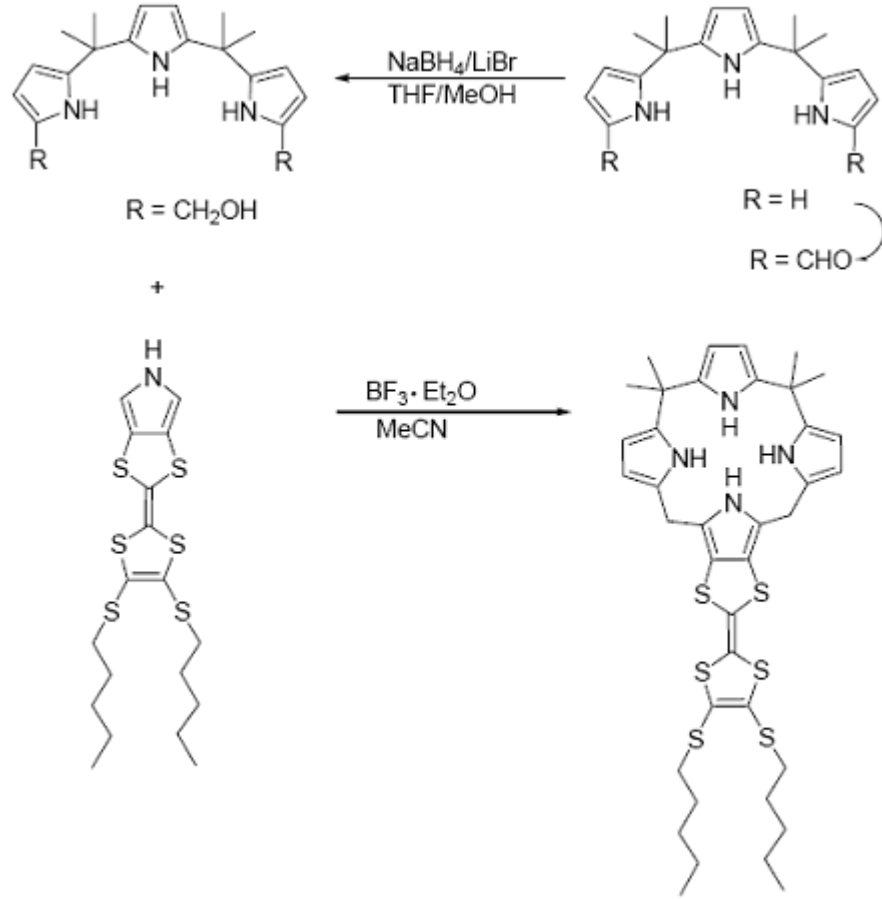


(1.10)

1.2.2.3. [3+1] kondenzasyon metodu

[3+1] kondenzasyon reaksiyonu, tripirol veya tripirol türevi bileşik ile pirol veya pirol türevi bileşiğin asidik ortamdaki reaksiyonu ile gerçekleşir. Tripiran bileşiğinin asidik ortamda kararlılığının az olması nedeniyle, bu tür reaksiyonların verimi düşüktür.

Pseudo kaliks[4]pirolbileşiği [3+1] kondenzasyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir (1.11). Tripiran bileşiğinin formaldehit ile reaksiyonundan elde edilen bileşiğin indirgenmesi ile tripirandimethanol oluşur. Tripirandiölün, asidik ortamda tetrathiafulvaren içeren pirol ile sentezinden %21 verimle mono-TTF kaliks[4]pirol bileşiği meydana gelir. Bu bileşiğin, NMR spektroskopik teknikleri ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak anyon bağlama özelliği incelenmiştir.



1.2.3. Kaliks[4]pirollerin modifikasyonu

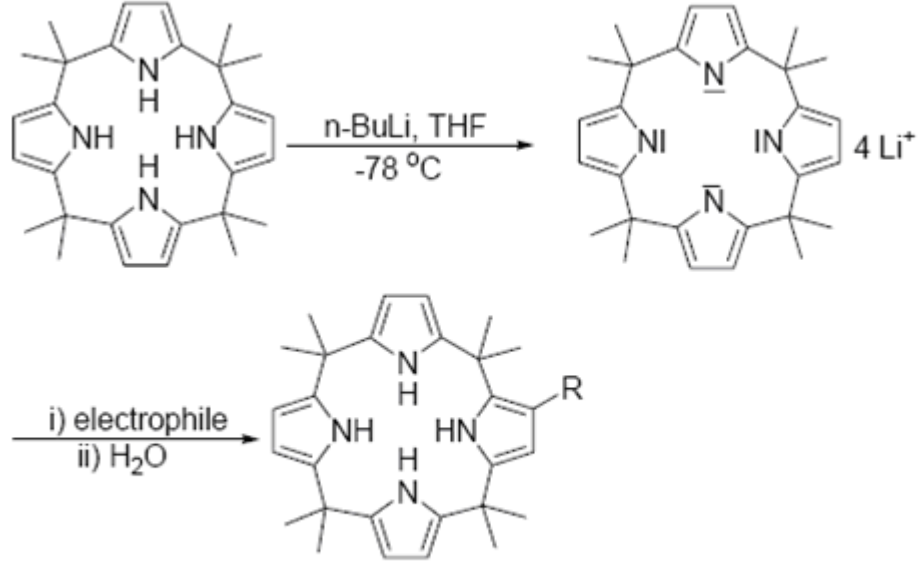
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin modifikasyon metotları şunlardır;

- 1) C-iskeletinin modifikasyonu
- 2) Meso modifikasyonu
- 3) N-iskeletinin modifikasyonu
- 4) Dimerizasyon

1.2.3.1. C-iskeletinin modifikasyonu

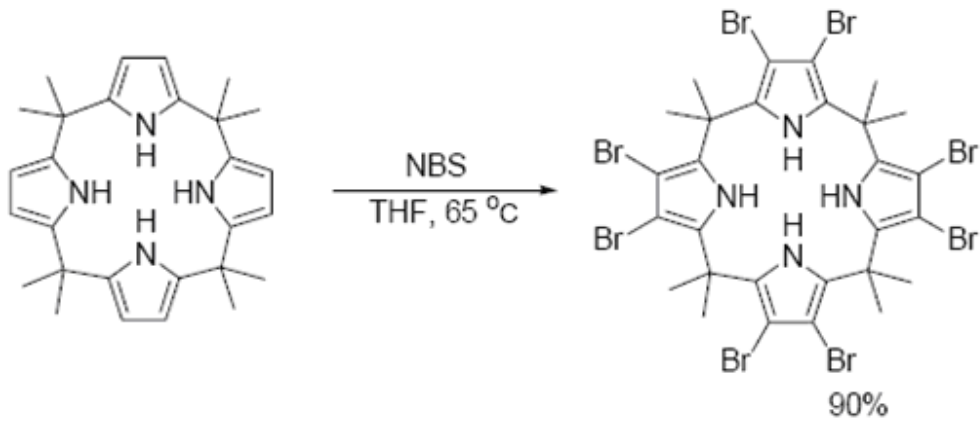
Kaliks[4]pirol bileşiklerinin β pozisyonundan fonksiyonlandırılması C-iskeletinin fonksiyonlandırılması olarak adlandırılır. En yaygın C-iskeletinin fonksiyonlandırılması β -okta ve β -mono fonksiyonlandırılmasıdır. meso-Oktametilkaliks[4]pirol bileşiklerinin 4 ekivalent n-bütillityum ile reaksiyonundan

polianyon bileşiği sentezlenmiştir (Gale ve ark., 1997). Bu bileşiğin etilbromo asetat ile muamele edildiğinde geometrik şekilleri itibari ile C-iskeleti diyebileceğimiz β pozisyonlarından mono fonksiyonlandırma yapılmıştır.



(1.12)

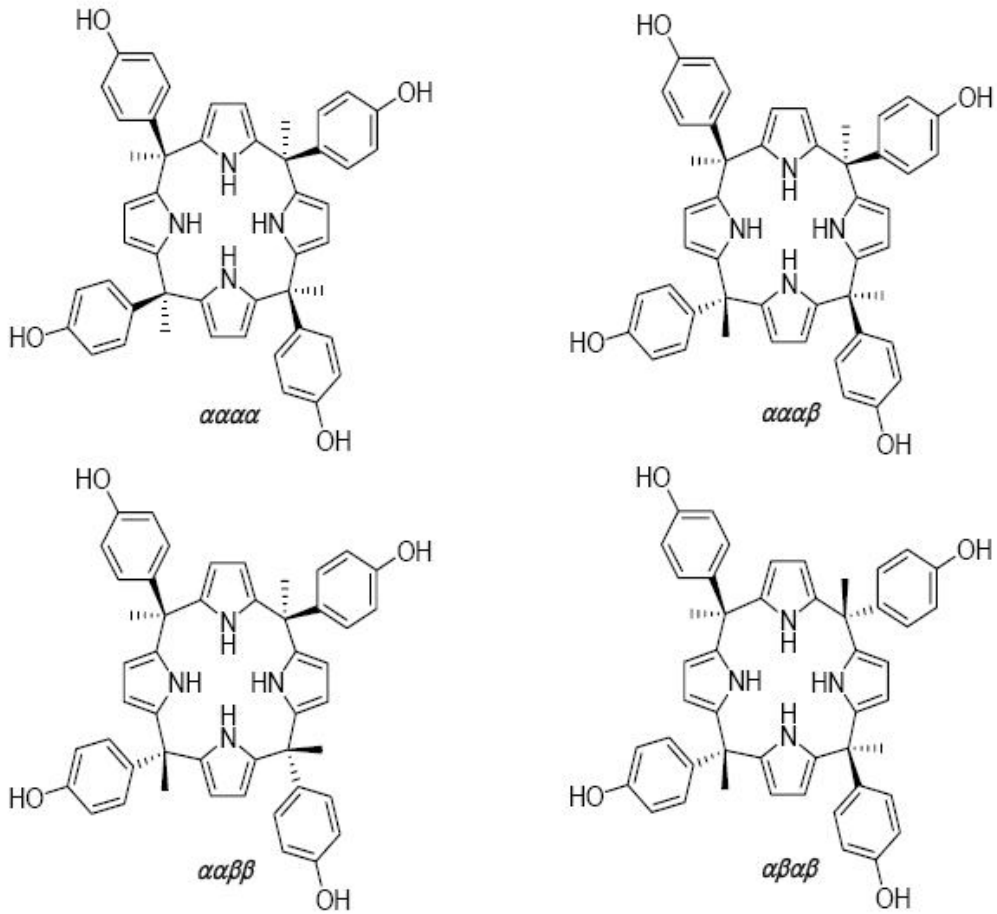
Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin, 8 ekivalent NBS ile 5 saat ısıtılmasıyla %90 verimle β -oktabromokaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



(1.13)

1.2.3.2. Meso modifikasyonu

Kaliks[4]pirol bileşiklerinin *meso* pozisyonlarına aril veya kararlı grupların katılmasıyla kaliks[4]pirol yapısının anyon seçiciliği değişebildiği gibi katodik, anodik ve nötral bağlama için seçici ikincil bağlama tarafları oluşturulur. Kalikspirol bileşiklerinin meso pozisyonlarından modifikasyonunu ile yapılan çalışmada, bileşiğin $aaaa$, $aaa\beta$, $aa\beta\beta$ ve $a\beta a\beta$ izomerleri kolon kromatografisi metodu kullanılarak ayrılmıştır (Gale ve ark., 2001).

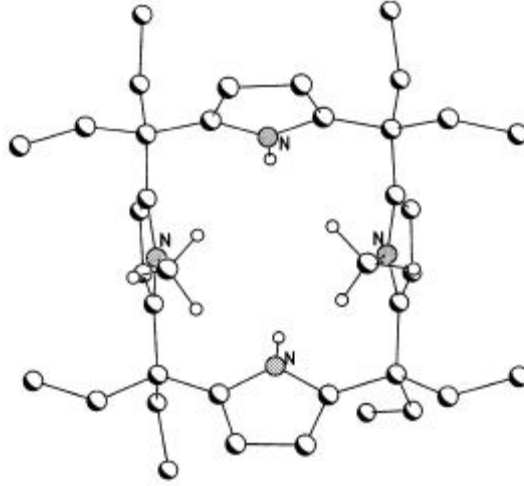


(1.14)

1.2.3.3. N- iskeletinin modifikasyonu

Kalikspirol bileşiklerinin N-iskeleti üzerinden modifikasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Anzenbacher ve ark., 2006). N iskeletinin modifikasyonunda oktaetil kaliks[4]pirolün sodyumhidrür ve metil iyodür ile THF içerisinde 18-crown-6 varlığında

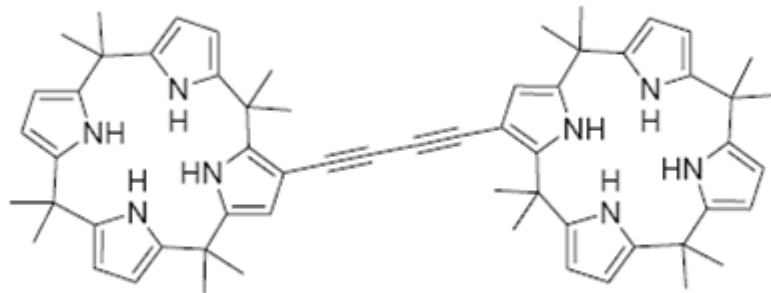
reaksiyonundan N metillenmiş kalikspiroller verdiği bilinmektedir. 1 ekivalent MeI kullanıldığında, mono-N metillenmiş türev, 2 ekivalent kullanıldığında ana ürün olarak 1,3 dimetillenmiş türevi oluşmaktadır. Şekil 1.16’ da 1,3-N-dimetilkalik[4]pirol bileşiğinin X-ışınları kristalografisi görülmektedir.



Şekil 1.16. 1,3-N-dimetilkalik[4]pirol bileşiğinin X-ışınları kristalografisi

1.2.3.4. Dimerizasyon

Kaliks[4]piroller, uygun geometrilere polianyon sübstratların bağlanması ile dimerik bileşikler oluşur.

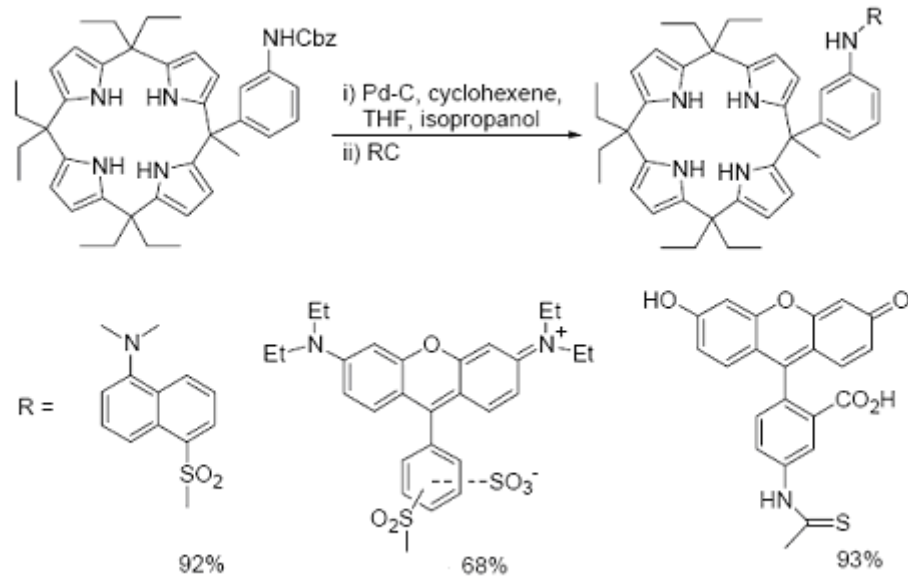


Şekil 1.17. Dimer yapıda kaliks[4]pirol bileşiği

1.2.4. Kaliks[4]pirol ve türevi bileşiklerin uygulama alanları

1.2.4.1. Kaliks[4]pirol kaplı optik sensörler

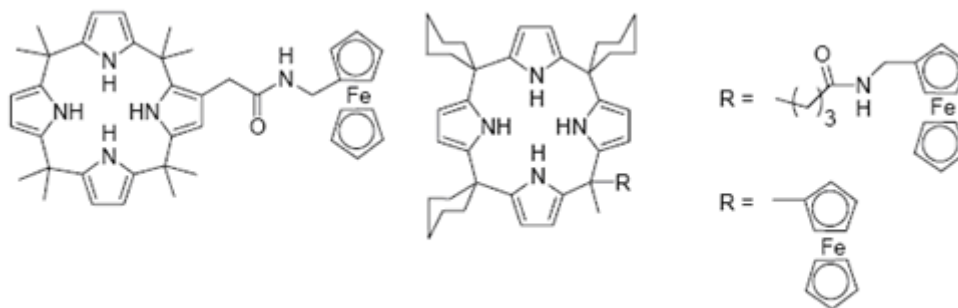
Bulding blocks kaliks[4]pirol bileşiklerine, çeşitli kromofor veya floresans grup bağlanarak çok sayıda optik anyon sensörü sentezlenmiştir. Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenonun asit katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilen bileşiğin hidroliz reaksiyonundan 3-aminofenilkalikspirol bileşiği sentezlenmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Bu bileşiğe floresans özellik gösteren gruplar bağlanarak anyon sensörleri sentezlenmiştir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Optik sensör sentezi

1.2.4.2. Kaliks[4]pirol kaplı elektrokimyasal sensörler

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda kaliks[4]pirol bileşiklerinin β veya *meso* pozisyonlarından fonksiyonlandırılması ile elektrokimyasal sensör olarak kullanılan bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Szymanska ve ark., 2006; Gale ve ark., 2001).

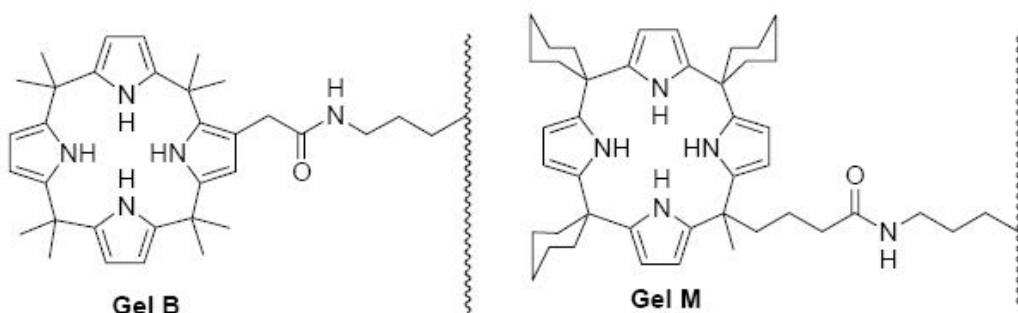


(1.15)

Kaliks[4]piroller, PVC-based membranları kaplayarak iyon seçici elektrot olarak kullanılmaktadır. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiği içeren bir iyon seçici elektrot ile yapılan potansiyometrik çalışmalarda düşük pH'larda (3.5-5.5) Br^- , Cl^- ve H_2PO_4^- güçlü anyonik cevap gösterirken, F^- daha az göstermektedir. Bu çalışmalar sonucunda kalik[4]pirol ve türevi bileşiklerin, PVC- based iyon seçici elektrot yapımında önemli rol oynadığı gözlenmiştir.

1.2.4.3 Kaliks[4]pirol kaplı HPLC destekleri

Kaliks[4]pirol bileşikleri silikajele modifiye edildiğinde, katı faz HPLC destek olarak davranırlar. Gel B ve Gel M F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- ve Cbz-protected anyonik aminoasitlerin ayrımı için etkin iken, hemde nükleoidlerin ve oligonükleoidlerin ayrılmasında kullanılır.



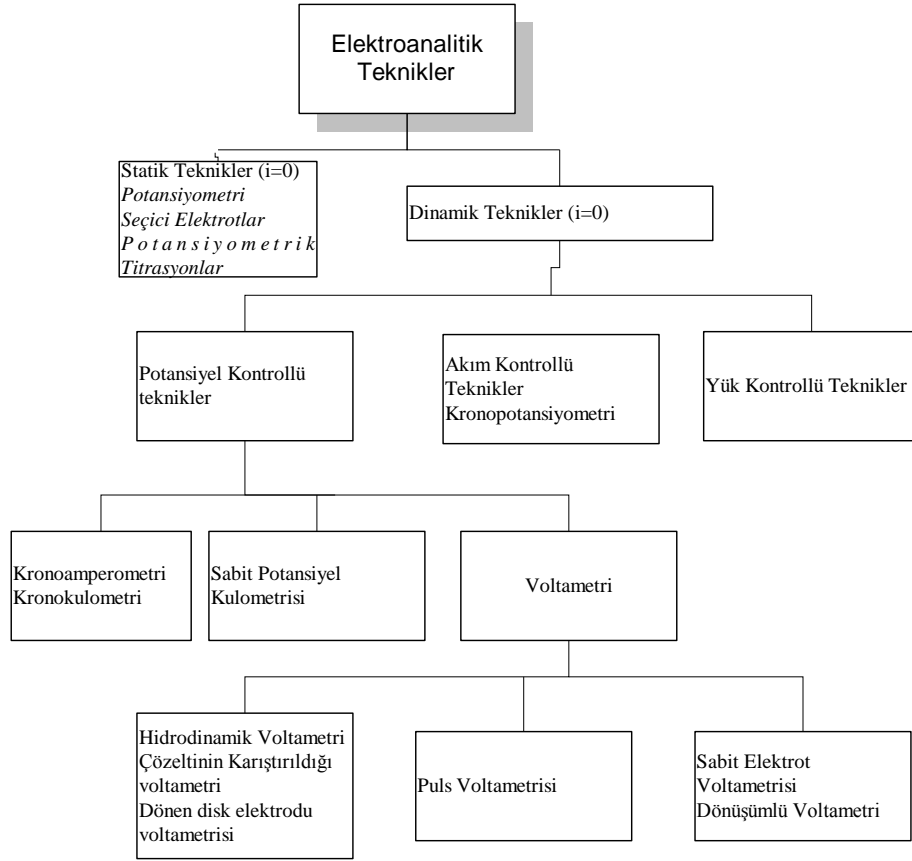
(1.16)

1.3. Elektroanalitik kimyasal yöntemler

1.3.1. Elektroanalitik kimya ve sınıflandırılması

Elektroanalitik kimya, bir kimyasal hücredeki analit çözeltisinin akım, potansiyel veya yük gibi elektriksel parametreler ile arasındaki ilişkileri inceleyen bilim dalıdır. Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceler. Elektroanalitik yöntemlerin analitik amaçlar için kullanılması ile çevresel denetim, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analizler gibi pek çok uygulama alanında bilimsel gelişime olanak sağlanmaktadır.

Elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin çok büyük bir kısmında akım gözlenir ve bunlar da çoğunlukla ya potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Eğer bir voltametrik metotta çalışma elektrodu damlayan civa elektrodu ise metot polarografi adını alır. Asılı duran civa damlası veya bir katı elektrot kullanılırsa metot sabit elektrot voltametrisidir. Dönüşümlü voltametri (CV) asılı duran civa elektrodu veya başka bir katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilir ve hücreden küçük bir akım geçer. Bu nedenle dönüşümlü voltametri, bir potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri metodudur. Kronopotansiyometride akım kontrol edildiği için bu metot akım kontrollü elektroanalitik metotlar grubuna girer. İyon seçici elektrotların kullanıldığı metotlar akımın sıfır olduğu statik elektroanalitik metotlardır. Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, kinetiklerinin incelenmesi ve maddelerin miktar tayinlerinin yapılmasında çok başvurulan bu gruptaki elektroanalitik metotların bir kısmı Şekil 1.19'da gösterilmiştir.

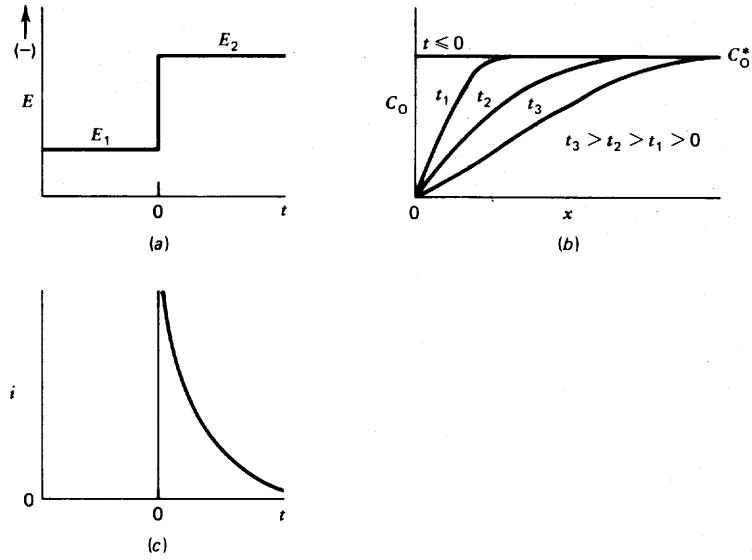


Şekil 1.19. Elektroanalitik metotların sınıflandırılması

Voltametrik çalışmalarda en çok tercih edilen teknikler, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri teknikleridir. Bu tekniklerin yanı sıra, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrileri de birçok çalışmada kullanılmaktadır. Özellikle nicel analiz çalışmalarında diferansiyel puls ve karedalga voltametri oldukça yaygın kullanılmaktadır. Aşağıda kronoamperometri (CA), dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) hakkında kısa bilgiler verilmiştir (Bard and Faulkner 2001).

1.3.1.1. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometride, bir çözeltiliye daldırılmış çalışma elektrodunun potansiyeli ani olarak değiştirilir ve durgun ortamda sırasıyla akım-zaman ilişkisi gözlenir. Başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve $O + ne \leftrightarrow R$ reaksiyonu esnasında, öncelikle çalışma elektroduna indirgenme yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Daha sonra potansiyel ani olarak, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun olacağı E_2 'ye değiştirilir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Kronoamperometrik çalışmalarda a) Potansiyel-zaman dalga biçimi b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi c) Akım zaman değişimi

Elektroaktif madde bu potansiyelde, difüzyon kontrollü bir reaksiyon vermelidir. Potansiyel E_2 'de belirli bir süre sabit tutulur. Seçilen E_1 potansiyeli artık akım bölgesinden ve seçilen E_2 potansiyeli ise pik potansiyelinden daha negatif bir bölgeden alınır. Bu potansiyel bölgesinde oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu akım, Cottrell Eşitliği ile verilir. Cottrel eşitliğine göre,

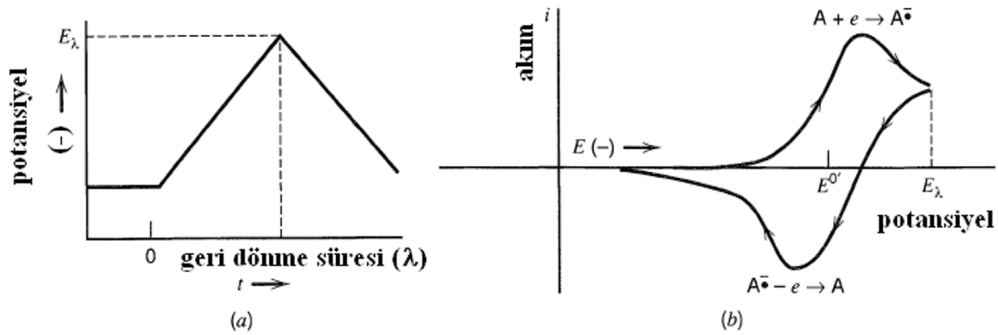
$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.17)$$

'dir. (Bu denlekmde, I : akım, F : Faraday sabiti, D : difüzyon katsayısı, C_0 : O türünün derişimi ve t : zaman'dır) Cottrell Eşitliği'nden de görüldüğü gibi, akım $t^{1/2}$ ile ters orantılı olarak değişir. Başka bir deyişle akım, $t^{-1/2}$ ile doğru orantılıdır. Akım (I) değerleri $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğru, orijinden geçer.

Kronoamperometri genellikle, elektroaktif türlerin difüzyon katsayısını yada çalışma elektrodunun yüzey alanını belirlemek için kullanılır. Kronoamperometrinin analitik uygulamaları, çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit zaman aralıklarıyla ard arda değiştirilmesi esasına dayanır. Kronoamperometri aynı zamanda, elektrot proseslerinin mekanizma çalışmalarında da kullanılabilir.

1.3.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği, elektrokimyasal yöntemlerde en yaygın kullanılan metotlardan biridir. Bu tez çalışmasında da elektrokimyasal yöntemlerden dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği, belli bir tarama hızında çalışma elektroduna, hem ileri hem de geri yönde bir potansiyelin uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Bu teknikte, uygulanan potansiyele karşı, akımın değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Dönüşümlü voltametri (a) potansiyel değişimi ve (b) bir elektrokimyasal aktif türe ait dönüşümlü voltamogram

Bir dönüşümlü voltamogramda sırasıyla katodik ve anodik piklerin pik potansiyelleri (E_{pk} , E_{pa}) ve pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) önemli parametrelerdir. Eğer, elektron transfer prosesi diğer proseslerle karşılaştırıldığında (örneğin difüzyon) daha hızlıysa, reaksiyon elektrokimyasal olarak tersinirdir ve pik ayrımı (ΔE_p) eşitlikteki gibidir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303 RT/nF \quad (1.18)$$

25 °C'de, n elektron için, bir tersinir redoks reaksiyonun ΔE_p değeri $0,0592 / n$ V yada başka bir deyişle, bir elektron için 60 mV civarında olacaktır. Pratikte, hücre direnci gibi faktörler sebebiyle bu değere ulaşmak zordur. Tersinir olmayan sistemler için yavaş elektron transfer hızı sebebiyle, $\Delta E_p > 0,0592 / n$ V, yani bir elektron transferi için 70 mV'tan büyüktür.

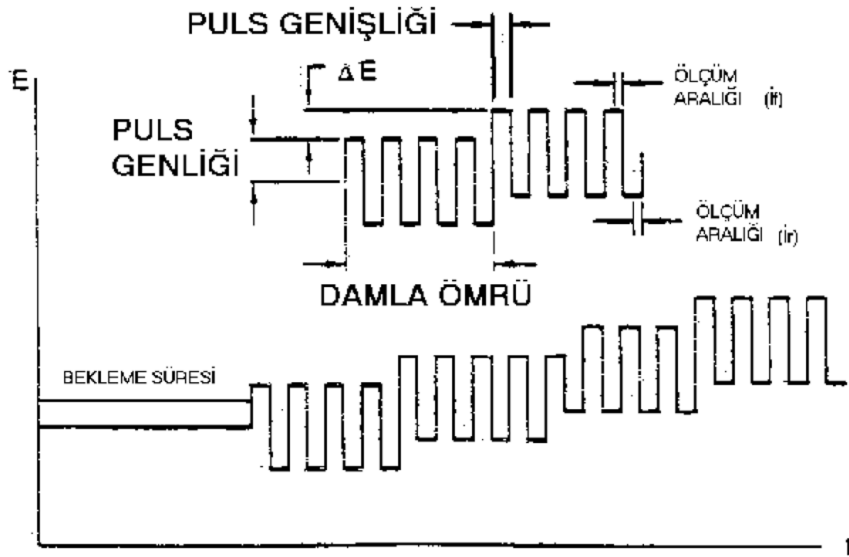
Dönüşümlü voltametri birçok alanda kullanılır. Bu tekniğin kullanım alanlarını;

- kantitatif analizler,

- yüzey modifikasyonu,
- elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması (D , n , i , K , E , $\alpha \dots$),
- adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi ve
- kompleks yapıların belirlenmesi olarak sıralayabiliriz.

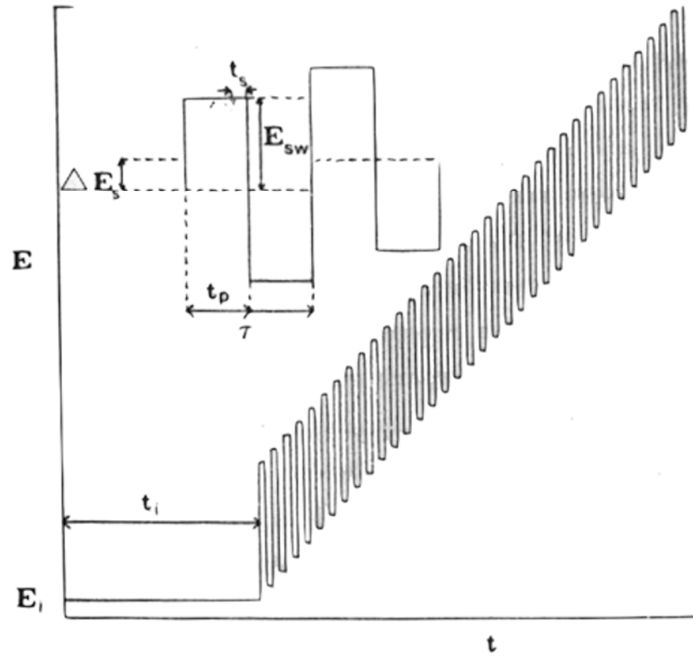
1.3.1.3. Kare dalga voltametri (SWV) teknikleri

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı bir voltametrik yöntemdir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilebilir. Yöntemin tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M civarındadır. Kare dalga voltametri (SWV) ilk olarak Kemula tarafından 1930'larda keşfedildiği halde ancak 1950'li yıllarda analitik kullanıma geçilebilmiştir. Barker, bu tekniğin gelişmesine büyük katkılar sağlamıştır. Barker tarafından geliştirilen kare dalga tekniğinin potansiyel-zaman dalga-şekli Şekil 1.22'de verilmiştir.



Şekil 1.22. Barker kare dalga voltametri (BSWP) için potansiyel-zaman dalga şekli

Osteryang, teorik ve uygulama bakımından kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlara uygulanmasını sağlamıştır (Jiajie ve ark., 2007). Osteryang'ın geliştirdiği kare dalga voltametri kısaca (OSWV) olarak alınır. Sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli Şekil 1.23'de görülmektedir.



Şekil 1.23. Osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü

Şekil 1.23'den görüldüğü gibi uygulanan dalga-şekli, birbirine simetrik kare dalgalardan oluşan merdiven görünümündedir. Bir tane kare dalga'nın tamamlanma süresi periyod adı alır ve τ ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına ise basamaklı adım yüksekliği denir ve ΔE_s ile gösterilir. Her bir dalga'nın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısı kare dalga genliği olarak bilinir ve ESW şeklinde gösterilir. t_p ile gösterilen puls genişliğidir ve $\tau/2$ 'ye eşittir. Çoğu zaman τ yerine $1/\tau$ 'a eşit olan frekans kullanılır ve f ile gösterilir. Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında yapılır. İleri puls için ölçülen akım i_f , geri puls için ölçülen akım i_r olmak üzere her bir kare dalga'nın net akımı $\Delta i = i_f - i_r$ 'ye eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılır (Bard and Faulkner 2001).

1.3.2. Yüzey modifikasyon ve karakterizasyon yöntemleri

1.3.2.1. Yüzey modifikasyonu ve yöntemleri

Elektrot materyallerinin karbon, civa, altın, platin, paladyum ve diğer birkaç soy metalle sınırlı olması nedeniyle bu elektrotların modifiye edilerek yeni elektrotların elde edilmesi son yıllarda üzerinde çok çalışılan konular arasına girmiştir. Modifiye elektrotlar, yaygın olarak kullanılan elektrotların yüzeylerine çeşitli yöntemler kullanılarak, çeşitli kimyasal maddelerin tutturulmasıyla elde edilir. Elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi ile orijinal yüzeylerin kararlılık, seçicilik ve duyarlılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür. Modifikasyon ile bir iletken taban malzeme yüzeyi, özel bir amaç için farklı özelliğe sahip bir yüzeye dönüştürülür. Dolayısıyla modifikasyon işleminde, yüzeye tutturulacak olan malzeme ve modifikasyon metodu, hazırlanan modifiye yüzeyin kullanım amacına uygun olarak seçilmelidir.

Çok çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilen modifiye elektrotlar ile çoğu elektroanalitik problemin çözümü, yeni analitik uygulamaların temellerinin oluşturulabilmesi ve farklı sensörlerin tasarlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca modifiye elektrotlar kullanılarak, elektron transfer reaksiyonlarının hızlandırılması, seçimli biriktirme çalışmalarının yapılabilmesi ve seçici membranların hazırlanabilmesi mümkündür. Yeni elektrot yüzeylerinin tasarlanmasının faydalarını gösteren diğer önemli uygulamalar arasında, elektrokromik rol oynayan aygıtlar, kontrollü ilaç salınımları, elektrosentezler ve korozyondan korunma sayılabilir.

Modifiye elektrotlar, bilinen klasik elektrotlara göre çok daha avantajlıdır. Çünkü;

- Klasik elektrot materyallerinin sınırlı olmasına karşın, modifikasyonda kullanılacak kimyasal maddeler sınırsızdır.
- Modifikasyon ile elektrot yüzeyi tabaka veya film ile kaplanarak elektron aktarım hızı değiştirilebilir.
- Elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler elde edilerek, belirli türlere karşı elektrodun duyarlılığı artırılabilir.
- Modifikasyon ile malzeme yüzeyi korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli olur.
- Yüzey modifikasyonu sonucunda elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.

- Enzimlerin modifiye elektrot yüzeyine veya polimer yüzeyine tutturulması ile (immobilizasyon) biyosensör yapımı kolaylaştırılabilir.

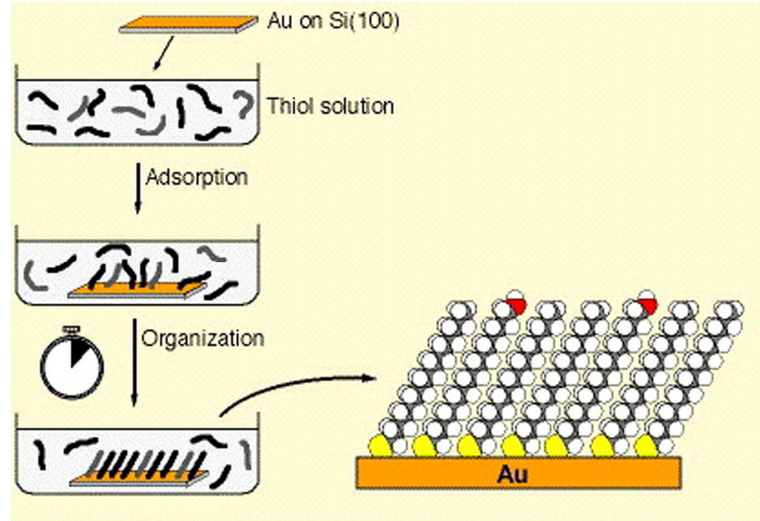
- Elektrot çeşitliliği arttırılabilir.

Modifiye elektrotlar; iletken, dirençli, inert ve kararlı olmalıdırlar. Modifikasyonda taban malzeme olarak metaller (Pt, Au), karbon türevleri (GC, pirolitik grafit), ve yarı iletkenler (SiO₂) kullanılabilir. Yüzey alanı, hegzagonal yapısı, elektrokimyasal uyumluluğu ve çabuk yanıt veren bir malzeme olması sebebiyle GC modifikasyon için en uygun elektrot yüzeylerinden birisidir. Modifiye edici malzemeler olarak, çeşitli organik maddeler, polimerler, inorganik filmler, metal oksitler, killer ve zeolitler, geçiş metallerinin hegzasiyanürleri, biyolojik materyaller ve elektroaktif merkezli organik maddeler kullanılabilir. Modifikasyon; adsorpsiyon , kimyasal bağlanma (kovalent bağlanma), polimer film oluşumu veya polimer karışımları ile kompozit film oluşumu şeklinde gerçekleşebilir.

Modifikasyon metotları;

1. SAMs (kendiliğinden düzenlenen tabakalaşma)
2. Langmuir – Blodgett filmleri
3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi ile
4. Amin Oksidasyonu ile
5. Alkol Oksidasyonu ile
6. Polimerleşme
7. İnorganik filmler
8. Karboksilat Oksidasyonu ile olarak sınıflandırılabilir.

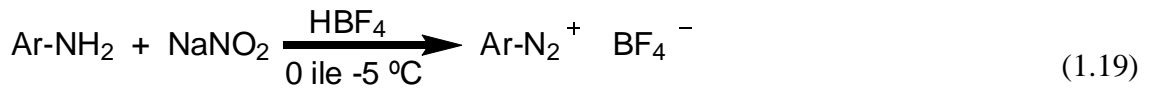
Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile uygun moleküller yüzeye diğer yöntemlere göre daha zayıf bağlarla bağlanırlar. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) yöntemi ile yüzeyler oldukça kolay hazırlandığından bu yöntem çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde genellikle –SH grubu içeren organik bileşikler altın veya platin yüzeylere çözelti içerisinde 10-12 saat bekletmek sureti ile kendiliğinden kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Bu yöntemle yüzeyler kolay hazırlanmakta ancak kararsız olmaktadır. Sülfürün, 20–35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisi sebebiyle altın yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutturulabilmektedir. Şekil 1.24’de SAM yüzeylerinin hazırlanması gösterilmiştir.



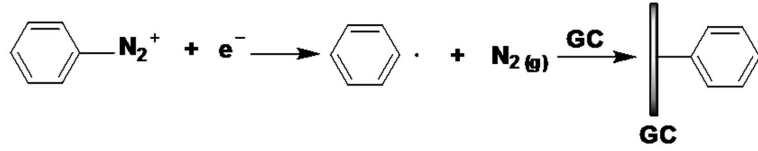
Şekil 1.24. SAM yüzeylerinin hazırlanması

Langmuir–Blodgett (LB) yönteminin temel prensibi SAM yüzeyleri gibidir. Ancak LB yüzeyleri hazırlamak özel bir düzenek gerektirir. Bu yöntemde bir polar bir de apolar uca sahip moleküller sıvı yüzeyinde düzenli bir hal alıp, özel düzenek sayesinde sıkıştırıldıktan sonra katı bir substrat ile sıvı yüzeyinden alınmaktadır.

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, süstitüent olarak amin grubu bağlı bir molekülün diazonyum tuzu hazırlanır. Diazonyum tuzu sentezinde en çok dikkat edilmesi gereken işlem, sıcaklığın 0°C’i geçmesinin engellenmesidir. Bunun için, ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünürse, diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu meydana gelir (1.19).

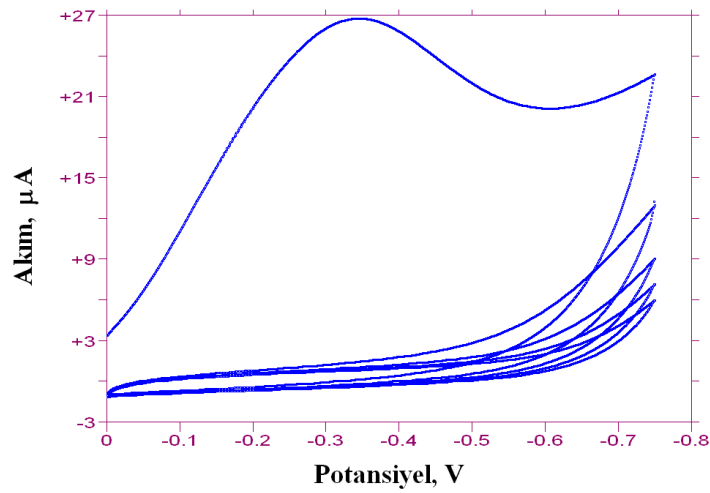


Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektroduna modifiye edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çözeltiliye negatif potansiyel uygulanması ile birlikte diazonyum grubundan N₂ gazı ayrılır ve oluşan radikal elektrot yüzeyi ile kovalent olarak bağlanır. Şekil 1.25’de GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



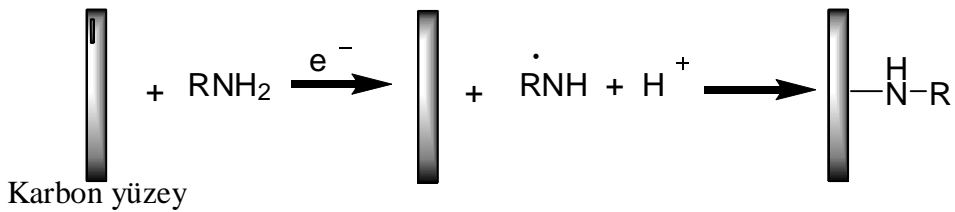
Şekil 1.25. GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu

Modifikasyon, genellikle çok döngülü olacak şekilde yapılır. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde pinholler oluşabilir ve tam olarak kaplanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır (Şekil 1.26).



Şekil 1.26. p-nitroanilin (PNA) diazonyum tuzunun camsı karbon yüzeyine beş döngülü dönüşümlü voltametri (CV) ile modifikasyon voltamogramı

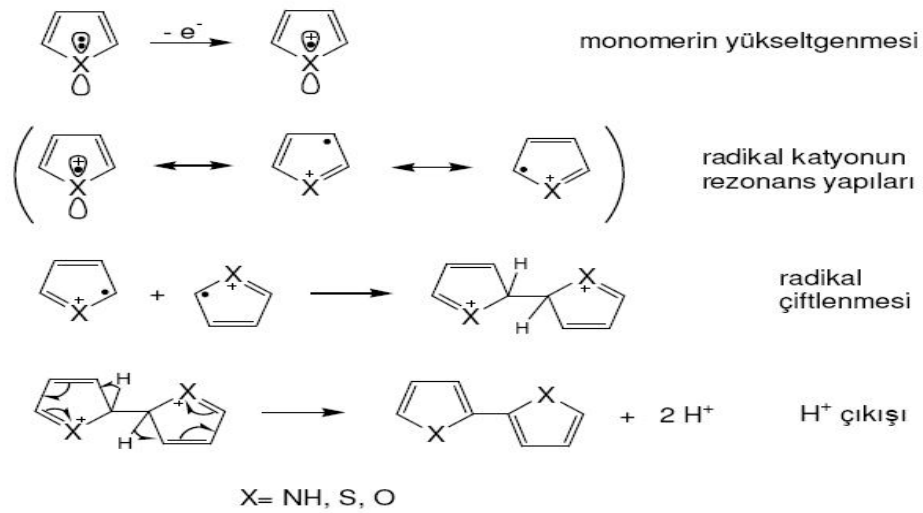
1° ve 2° aminler susuz etanol veya asetonitril elektrolit çözeltisi içinde amin oksidasyonuna uğrayarak, GC veya karbon fiber yüzeylere bağlanabilirler (Şekil 1.27). Elektrokimyasal olarak amin oksidasyonu ile yapılan modifikasyonlarda görülmüştür ki bazı yapılar monolayer olmaktan çok yüzeyde polimerik veya halkalaşmış bir konumda bağlanmıştır.



Şekil 1.27. GC elektrodun amin oksidasyonu ile modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün sulu ortamda camsı karbon veya platin, altın gibi metal bir çalışma elektroduna dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak tutturulması ile gerçekleşmektedir.

Modifikasyon çalışmalarında en yaygın yaklaşımlardan biri, elektrot yüzeyinin uygun bir polimer film ile kaplanmasıdır. Polimer modifiye elektrotlar genellikle, çözünmüş halde monomeri içeren çözelti ortamında elektropolimerizasyon yoluyla, yada yüzey üzerine çözünmüş polimeri içeren çözelti damlatılıp sonrasında çözücünün buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılması ile hazırlanabilir. Elektropolimerizasyon sabit potansiyel uygulayarak biriktirme yada uygun potansiyel aralığında çoklu dönüşümlü voltametri çalışmaları yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu kapsamda polianilin, politiyofen, polipirol, poliindol ve türevleri oldukça dikkat çeken polimerik film kaplamaları arasında yer almaktadır.



Şekil 1.28 Piyol, tiyofen ve furan bileşiklerinin polimerleşme mekanizması

1.3.2.2. Modifiye yüzeylerin elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonu

Malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal niteliklerini aydınlatmak büyük önem taşır. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkün olabilmektedir. Çeşitli yöntemlerle elde edilen modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilir. Yüzey karakterizasyonu, öncelikle, taban malzemenin modifiye edilip edilmediğini gösterir. Taban malzeme yüzeyine modifiye edici malzemenin modifikasyonu kanıtlandıktan sonra, genellikle hazırlanan

yüzeyin uygulama amacına yönelik olarak, modifiye yüzey hakkında bilgi edinebilmek amacıyla karakterizasyon metodu seçilir. Karakterizasyon yöntemleri, modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi bilgiler verir. Elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri oldukça fazla kullanılır. Yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş bir elektrot yüzeyi arasındaki farklılıklar, elektrokimyasal tekniklerle ortaya çıkarılır. En önemli elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri arasında dönüşümlü voltametri (CV) elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans (EQCM) teknikleri söylenebilir. Diğer elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri arasında diferansiyel puls voltametrisi, kronoamperometri ve kronokulometri teknikleri, çeşitli polarografi teknikler, hidrodinamik voltametri tekniği ve açık devre potansiyel ölçüm tekniği sayılabilir. Hatta korozyon çalışmaları bile, ilgili yüzeylerin karakterizasyon tekniğidir.

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda, hızlı, pratik ve uygulamasının kolay olması bakımından ilk başvurulmuş yöntemlerden biridir. Elektrot yüzeyine reaktifin modifikasyonu gerçekleşmiş mi, modifiye yüzey elektroaktif yada iletken özelliğe sahip mi, çeşitli türlere duyarlı yada seçici mi, redoks problemlerin elektron transfer hızları üzerine bir etkisi var mı yada elektrot yüzeyine tutturulmuş olan reaktif pH'ya duyarlı gruplar içeriyor mu gibi soruların cevapları CV ile kısa sürede anlaşılabilir. Dönüşümlü voltametri tekniğinin modifiye yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanımı için, potasyum hekzasiyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)]_6$), dopamin, ferrosen, askorbik asit gibi, yalın elektrot malzemesi yüzeyinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip redoks çiftlerine ihtiyaç duyulur. Redoks çiftlerin yalın elektrot ile modifiye yüzey arasındaki elektron transfer hızları CV voltamogramları yardımıyla karşılaştırılır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Bir diğer önemli elektrokimyasal karakterizasyon tekniği de elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniğidir. Elektrokimyasal impedans ölçümleri, frekans

değişimlerine bağlı olarak yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Bu teknik, elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde çok kullanılan güçlü bir tekniktir. Hassas bir teknik olmasının yanı sıra, modifiye yüzeydeki moleküllerin zarar görmeden karakterize edilmesini sağlar. Çünkü uygulanan potansiyelin genliği oldukça düşüktür. CV tekniğinde oldukça büyük bir potansiyel aralığı kullanıldığı için yüzeyin hasar görme riski vardır. Kullanım alanları;

- korozyon çalışmaları
- film yüzeylerin karakterizasyonu
- piller
- yarı iletken elektrotlar
- sensörler
- biyolojik sistemlerin incelenmesi şeklinde sıralanabilir. Bu tekniğin en önemli avantajı, elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesidir. Voltametrik tekniklerin çoğunda sistemin denge durumu bozulur. Çünkü elektrokimyasal sistemler bir sinyal gönderilir ve cevabı ölçülür. Ancak EIS'de sisteme gönderilen sinyal düşük genlikli AC potansiyelidir. Uygulanan AC potansiyeli genellikle $E_0 = 5$ mV civarındadır. Sistemin denge durumu bozulmaz. Uygulanan AC potansiyeli sinüs dalgasıdır. Bu potansiyelde frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır. (Bard and Faulkner 2001). E, t anındaki potansiyel olmak üzere, E_0 genlik; ω açısal frekans (rad/s) ve t zamanı (s) ifade etmek üzere ac potansiyeli;

$$E = E_0 \cdot \sin \omega t \quad (1.20)$$

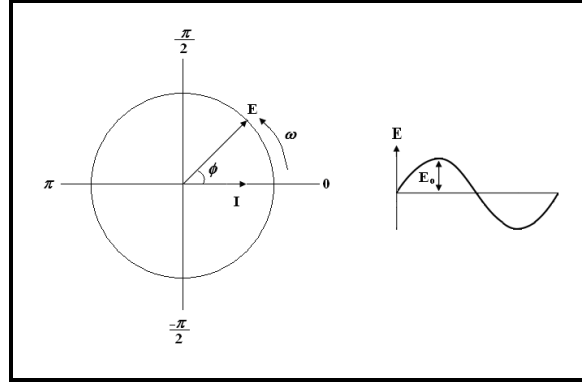
şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte açısal frekans ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\omega = 2 \pi f \quad (1.21)$$

Burada f, frekanstır ve birimi Hertz'dir (Hz, s^{-1}). Sinozoidal potansiyele sistemin verdiği akımın cevabı da sinüs dalgasıdır. Bu dalga potansiyel dalgası ile aynı frekanslıdır. Ancak aralarında ϕ açısı kadar faz farkı vardır.

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (1.22)$$

Burada I, t anındaki akım (Amper, A); I_0 , akım genliği (A) ve ϕ , faz açısı kaymasıdır. Vektörel büyüklükler olan ac potansiyeli ve akımı için zamana göre değişme grafikleri ve fazör diyagramı Şekil 1.29'de gösterilmiştir.



Şekil 1.29. Fazör diyagramı ve potansiyel ile akım için sinüs grafikleri

E ve I aynı frekanslarda dönen iki ayrı fazördür. Aralarında ϕ kadar açı vardır. I, E'yi ϕ kadar faz farkıyla geriden takip eder. dc devrelerindeki Ohm Kanunu'na benzer şekilde ac devrelerinde de E/I oranı impedans (Z) olarak adlandırılır. dc devrelerinde bu oran dirençtir (R). Normal bir direnç için Ohm Kanunu ($R=E/I$) geçerlidir. Direnç değeri, uygulanan ac potansiyel frekansına bağlı değildir. Uygulanan ac potansiyeli ile oluşan ac akımı aynı fazdadır. İmpedans, dirençten daha genel bir ifadedir ve frekansa bağlıdır. Elektriksel devrelerde ve elektrokimyasal sistemlerde normal direnç elemanı yanında daha karmaşık kapasitans ve indüktans gibi devre elemanları da bulunmaktadır. Normal direnç elemanı ac frekansına bağlı olmadığı halde bazı devre elemanı ve elektrokimyasal sistemler bir bütün olarak ac frekansına bağlıdır. Bu nedenle direnç kavramı bu kompleks sistemlerin davranışını karşılamaz. Bunun yerine daha geniş anlamı olan ve direnci de ihtiva eden "impedans" kavramı kullanılır. İmpedans da bir elektriksel devreden geçen akıma karşı koyan bir dirençtir. İmpedans aşağıdaki eşitlik ile bulunur.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (1.23)$$

Bu eşitlikte $E_0/I_0 = Z_0$ 'dır ve impedansın vektörel büyüklüğüdür. O halde impedans, genlik (Z_0) ve faz açısı (ϕ) türünden ifade edilir.

1.3.2.3 Modifiye yüzeylerin spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterizasyonu

Spektroskopik ve mikroskopik teknikler, modifiye yüzeyler üzerinde bulunan atomların türlerini, derişimlerini, kimyasal durumlarını, yüzeydeki tabakaların yapılarını, pürüzlülüğünü ve daha birçok özelliği karakterize edebilme olanağı sağlamaktadır. Hatta günümüzde modifiye yüzeylerin atomik boyutta görüntülerinin alınabilmesi bile mümkün olmaktadır. Modifiye yüzey hakkında elde edilmek istenen bilgiye göre kullanılacak olan karakterizasyon tekniği seçilmelidir. Aşağıda sıklıkla kullanılan modifiye yüzey spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri ile elipsometri ve temas açısı ölçüm yöntemleriyle ilgili temel bilgilere değinilmiştir.

İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopi, moleküllerin, infrared bölgedeki ışını absorplaması sonucu titreşim durumlarındaki değişimlerin ölçümünü esas alan, madde tüketmeyen, hızlı ve duyarlı bir analiz tekniğidir. Moleküllerin absorpsiyon frekansları, titreşim frekanslarına bağlıdır. Absorpsiyon yoğunluğu ise, dipol momentteki, moleküler titreşimin sonucu olarak, ortaya çıkan değişime bağlıdır. Bir molekül infrared ışığı absorpladığında, absorpsiyon sonucunda dipol momentinde değişim meydana gelir. Böylece tüm bileşikler, N₂, H₂ ve O₂ gibi elementel diatomik gazlar hariç, infrared spektrumuna sahiptir ve karakteristik infrared absorpsiyonu ile karakterize edilebilir, yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Ticari FTIR spektrometreleri ile 400-5000 cm⁻¹ aralığında moleküllerin absorpsiyonları incelenebilmektedir. Fakat yüzey karakterizasyon metodu olarak IR spektroskopisinin kullanılmasında bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. IR ışını modifiye yüzey üzerindeki moleküllerle etkileştiği halde, titreşim frekanslarındaki değişimlerin tespiti zor olmaktadır. Bu sıkıntı çok tabakalı polimer yüzey çalışmalarında nispeten daha kolay giderilebilmektedir. Yüzey üzerindeki kaplama sıyrılarak ticari FTIR spektroskopi cihazlarıyla analiz edilebilmektedir. Fakat tek tabakalı yada çok tabakalı, özellikle organik filmlerin analizinde, yansıtmalı absorpsiyon infrared (RAIRS) yada yansıması azaltılmış infrared spektroskopi (ATR) gibi yeni geliştirilen sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kimya, fizik ve biyoloji alanındaki son çalışmalarda sıklıkla kullanılan bu sistemler, yüzeylere adsorbe olan ince film yada moleküllerin yapı ve kimyasal durumlarının

karakterizasyonunda kullanılmaktadır. ATR sistemlerinde tekniğin yüzey duyarlılığını geliştirmek için, gelen IR ışını öncelikle bir ZnSe, Ge yada elmas kristalin içerisinden geçer. Aynı zamanda, yüzeye gönderilen IR ışını, yüzey ile birçok defa temas ettirilerek spektrumun şiddeti arttırılabilmektedir. Ayrıca bu yöntemlerle sıvı yada katı örnekler herhangi bir ön hazırlama işlemine gerek duyulmadan (KBr ile pellet hazırlama gibi) doğrudan analiz edilebilmektedir. Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, kullanılan taban malzeme, yüzeydeki molekülle aynı spektral bölgede absorpsiyon bandı içeriyorsa, taban malzemenin IR spektrumu, modifiye yüzeyin IR spektrumundan çıkarılarak, fark yorumlanmalıdır. Aynı zamanda yüzeye modifiye edilen türler ile yüzeydeki hallerinin benzerliği yada farkları da yorumlanarak da modifiye yüzey karakterize edilebilir. Şiddet, % yansıtma, % geçirgenlik yada absorbans türünde elde edilebilir.

Raman Spektroskopisi

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşimi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ile molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir ışık saçılması olayı oluşur.

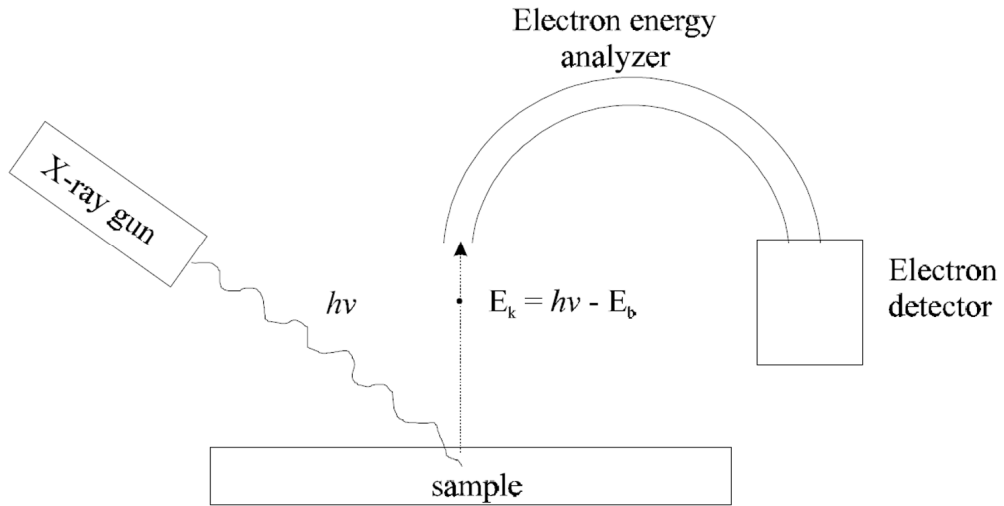
Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesiyle de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkındaki bilgiler edinilebilir. Bu spektroskopik yöntemde saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. $h\nu$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden, çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeniyle molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve

molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonucunda saçılanışmalar *Stokes hatları* olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise, molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyindeyken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına *anti-Stokes hatları* adı verilir. Moleküllerin infrared fotonunu absorplayabilmesi, yani molekülün bu fotonla rezonansa girebilmesi için molekül titreşirken dipol momentinde periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı bir değişimin olması gereklidir. Simetri merkezi bulunan moleküllerde tam simetrik titreşimler yani titreşim sırasında molekülün simetri merkezine göre olan simetrisinin bozulmadığı titreşimler, infrared aktif değildir ve infrared spektrumunda band olarak gözlenemezler. Bu titreşimler Raman aktiftirler ve sadece Raman spektrumunda ortaya çıkarlar. Bu tür moleküllerde simetri merkezine göre simetrisinin bozulduğu titreşimler ise Raman aktif değildir ve Raman kaymasına neden olmazlar. Bunlar sadece infrared absorpsiyon bandları olarak gözlenebilirler. Bir molekülün Raman kaymaları ve infrared absorpsiyon bandları aynı enerji değerlerinde gözleniyorsa, o zaman molekülün simetri merkezi yok demektir. Ancak, Raman spektrumunda kuvvetli olan bir hat, infrared spektrumunda zayıf bir band olarak gözlenebilir. Bir molekülün hem infrared hem de Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile o moleküle ait titreşimlerin hemen hemen tümü incelenebilir ve böylece molekülün yapısı veya nitel analizi daha güvenilir bir biçimde aydınlatılabilir. Infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri, içerdikleri bilgi açısından birbirini tamamlayan yöntemlerdir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi son yıllarda yüzey karakterizasyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir. XPS aynı zamanda, kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (electron spectroscopy for chemical analysis) anlamında ESCA olarak da adlandırılabilir. 10^{-8} torr vakum ortamında, atom veya moleküllerin X-ışınlarıyla bombardımanı sonrasında, saçılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü, yöntemin temelini oluşturur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı X-ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma

enerjisini yenmek için kullanılırken geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi olarak ortaya çıkar. Bağlanma enerjisi, her element için belli bir değere sahiptir, dolayısıyla o elementin nitel analizinde kullanılabilir. Bağlanma enerjisi, aynı zamanda türlerin yükseltgenme basamaklarına ve kimyasal çevrelerine de bağlıdır. Veriler bağlanma enerjisine karşı yoğunluk grafiğe geçirilerek değerlendirilir. Yoğunluk, yüzeydeki atomların dağılımına bağlı olarak saçılan fotoelektronlar ile doğrudan ilişkilidir, dolayısıyla yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiyometrik oranları ve aynı zamanda da yüzeyin atomik bileşimindeki değişimin miktarı hakkında bilgi verebilir. Fotoelektron enerjilerindeki değişimin izlenmesi ile, bir atomun kimyasal çevresi, dolayısıyla da kimyası hakkında bilgi edinilebilir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin atomik bileşimlerinin belirlenebilmesi mümkün olabilmektedir.



Şekil.1.30. XPS cihazının çalışma prensibi

Elipsometri ve yüzey plazmon rezonans (SPR)

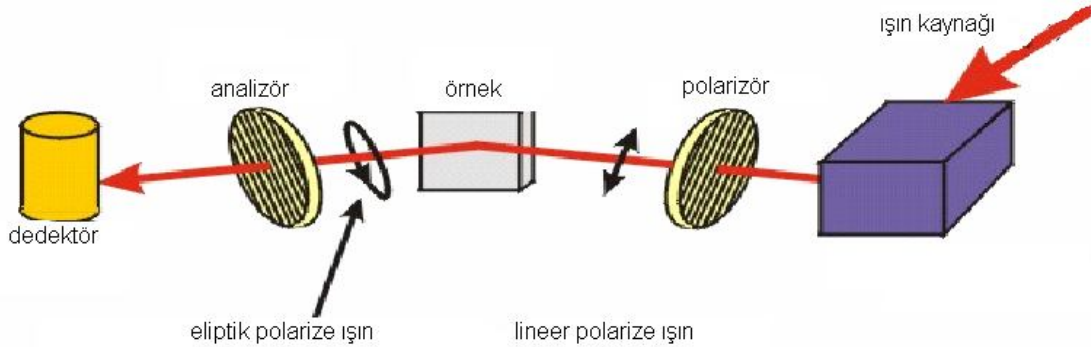
Elipsometri, geçen yüzyılın ortalarında bulunan deneysel bir metottur. Tüm katı maddelerin (metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere) özelliklerini belirlemek için kullanılan ve yüzeye zarar vermeyen bir ölçüm tekniğidir. Elipsometrik ölçümler, dalga boyu ve polarizasyonu bilinen monokromatik ışın kullanılarak, örnek yüzeylerinin aydınlatılmasında kullanılırlar. Bu metot ile yüzeyden yansıyan ışının polarizasyonundaki

değişim ölçülerek yüzey hakkında bilgi edinilir. Bu ölçüm tekniği, filmin kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yüzeyin yapısı gibi özellikleri analiz edebilmektedir.

Elipsometri tekniğinin avantajları;

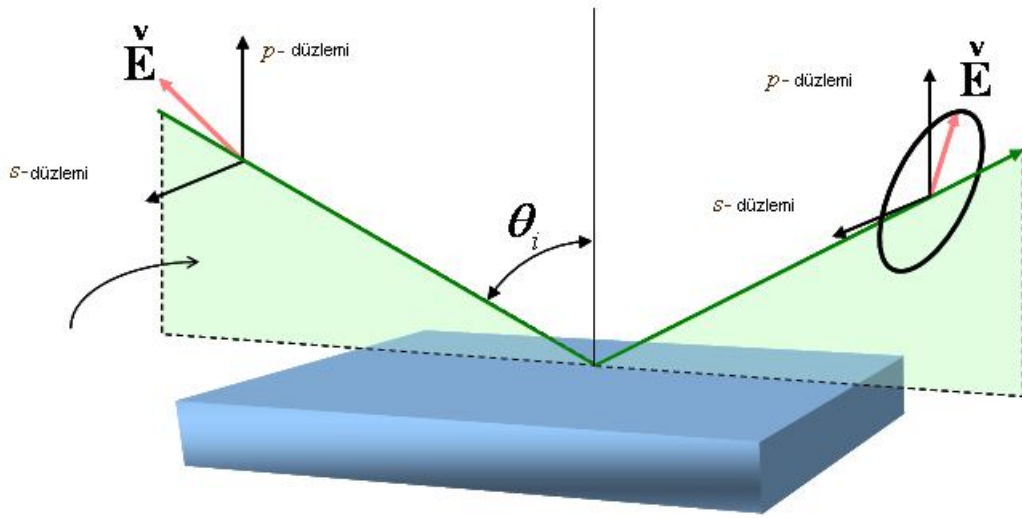
- Yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik,
- Referans örneğe ihtiyaç duyulmaması,
- Saçılma ve ışın kaynağındaki düzensizliklerden etkilenmemesi,
- Her dalga boyunda iki değer ölçüldüğü için örnek hakkında daha çok bilgi vermesi,
- Yüzeyde hasar oluşturmaması

Elipsometrinin çok çeşitli teknolojilerle üretilmiş değişik türleri vardır. Temelde hepsi aynı elemanları içerir. Elipsometre cihazının temel bileşenleri Şekil 1.31 'de verilmiştir.



Şekil 1.31. Elipsometre cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi

Elipsometride üç tip ışın demeti vardır. Gelen ışınla düzlem normali arasında belli bir açı ile lineer polarize ışın gönderilir (θ_i). Gönderilen ışının bir kısmı yansır diğer kısmı örneğin içinden geçer. Lineer polarize olarak gönderilen ışın örnek ile etkileştikten sonra eliptik polarize olarak yansır. Gelen ışının eliptik polarlaşmaya uğramasının nedeni p-polarize ve s-polarize ışının farklı şekilde yansıtılmasıdır (Hauge,1980).



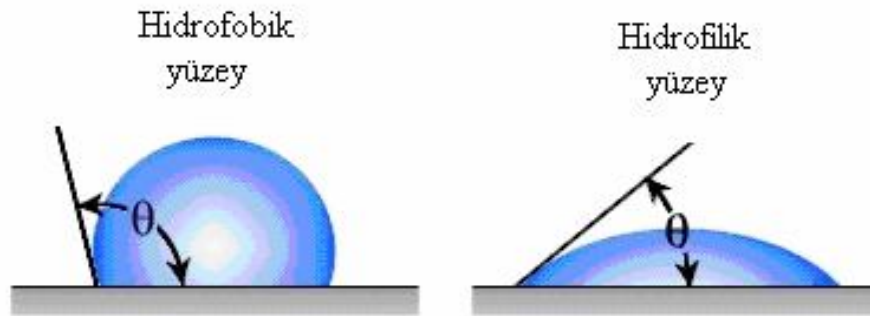
Şekil 1.32. Elipsometri ışının bileşenleri ve düzlemlerin şematik gösterimi

Yüzey plazmon rezonans (SPR) tekniği, ilk defa XX. yüzyılın başlarında R.M. Wood'un bir metal yüzeyde polarizlenen ışığın yansıdığında görünür bölge ışığı bandlarını verdiğini fark etmesiyle ortaya çıkmış bir tekniktir. Daha sonra bu özellik geliştirilerek, yüzey analizlerinde etkin bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır. Düzlem polarize ışık, bir metal yüzeyine düşmesiyle, toplam iç yansımada meydana gelen optik değişimler SPR'nin temelini teşkil eder. Bir prizmanın yansıtıcı yüzeyinin altına yerleştirilen ince bir soy metal film (genellikle altın) yüzeyindeki serbest elektronlar, uygun açılı ve dalgaboylu fotonlarla etkileşirler. Bu etkileşimle, gelen ışının fotonları, metal film tarafından absorplanarak enerji dalgalarına sahip yüzey plazmonları oluşur. Fotonların, plazmonlara dönüşmesi esnasında enerjileri ve momentumları korunur. Gelen ışığın momentumu ile plazmonların momentumunun eşit olduğu anda momentum rezonans meydana gelir. Fotonlara ve plazmonlara ait momentumun, vektörel bir büyüklük olduğu için büyüklüğü ve doğrultusu vardır. Bu yüzden, gelen ışının açısı ve dalgaboyu değiştiğinde, vektör bileşenlerinin bağlı büyüklükleri de değişir. Plazmonlar metal kaplı yüzeye paralel buldukları için, gelen ışığın yüzeye paralel bileşeni ile plazmonların yüzeye paralel vektör bileşenleri eşit büyüklükte olmalıdır. Bu eşitli sağlayacak gelme açısına sahip bir ışının enerjisi yüzey plazmon rezonansına (SPR) yol açar. Yüzeyden yansıyan ışınların optik özelliklerinin incelenmesiyle, SPR tekniği uygulanır. SPR'yi etkileyen başlıca faktörler arasında, metal levhanın her iki tarafında bulunan ortamın kırılma indisi ve dolayısıyla kırılma

indisini değiştiren sıcaklık etkisi, metal levhanın türü ve gelen ışığın dalga boyu söylenebilir. Plazmon oluşturulacak yüzey oldukça temiz ve oksitlerden arındırılmış olmalıdır. SPR tekniği ile altın, cam gibi yüzeylere SAM tekniğiyle maddelerin immobilizasyonu, çeşitli DNA sensörlerinin tutturulması, ligand bağlı yüzeylere çeşitli metallerin komplekslemeyle tutturulması gibi çok çeşitli uygulamaların yapılması mümkündür (Köblinger ve ark., 1995; Hassan ve ark., 1999; Georgiadis ve ark., 2000; Yongdong and Shaojun 2003).

Temas açısı ölçüm yöntemi

Temas açısı (θ), bir sıvı ile, bir katı yüzeyin ıslanmasının nicel ölçümüdür. Düşük değeri, sıvının katı yüzeyde yayıldığını, ıslanmanın yüksek olduğunu gösterirken, yüksek θ değeri ıslanma miktarının az olduğunu ifade eder. θ değerinin 0 olması tamamen ıslanmayı gösterir. Temas açısı ölçümleri, yüzeyin hidrofobik/hidrofilik karakterinin belirlenmesinde, yüzey enerjisi hesaplamalarında, yüzey pürüzlülüğünün karakterizasyonunda kullanılabilir.



Şekil 1.33. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi

Pratik uygulamada, yüzey üzerine, amaca göre çeşitli sıvılar damlatılarak, ölçülen temas açısı değerleri, eşitliklerle değerlendirilir ve yüzeyle ilgili parametreler belirlenir. Taban malzeme ile modifiye yüzey arasındaki temas açısı değerleri karşılaştırılarak, yüzeyin modifikasyonu desteklenebilir. Aynı zamanda yüzey üzerine örneğin su damlatılarak elde edilen temas açısı değerlendirilir, düşük temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofilik karakterinin yüksek olduğu yada yüksek temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofobik karakterde olduğu söylenebilir, taban malzemeyle modifiye yüzey arasındaki farklılık belirlenebilir. Ayrıca, modifiye yüzey üzerine bir pH aralığında

tampon çözeltiler damlatılarak, yüzey asidik yada bazik fonksiyonel gruplara sahip olup olmadığı, eğer sahipse yüzeyin pKa değeri hesaplanabilir.

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

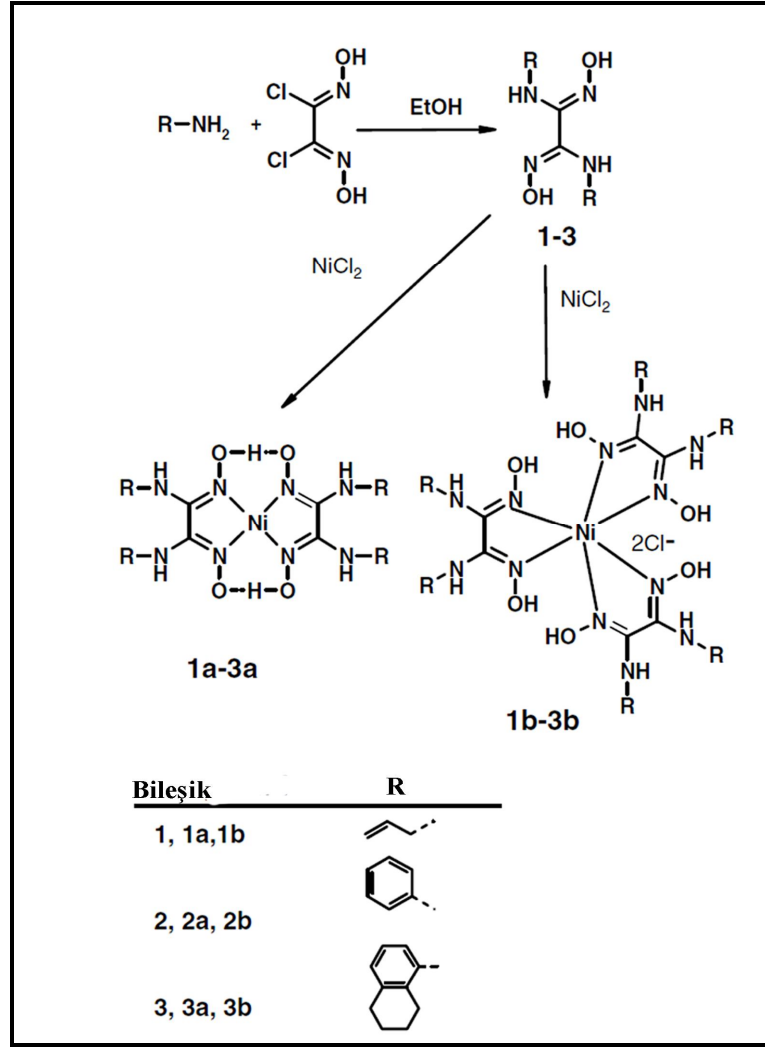
Modern teknolojide kullanılan malzemelerin kimyasal ve özellikle fiziksel özelliklerinin topolojik bakımdan incelenmesi ile özel bilgilerin toplanması ve karakterizasyonunda AFM oldukça önemli avantajlara sahiptir. Karbon esaslı malzemelerin yapımında kullanılan karbon liflerin kalitelerinin tespitinde AFM uygun bir kalite kontrol yöntemidir. Optoelektronik malzeme üretim teknolojisinde ve özellikle yüksek pürüzsüzlük seviyesindeki yüzeylerin ve lazer aynalarının kaplama öncesi ve sonrası yüzey kalitelerinin incelenmesi AFM ile mümkündür. Biyomedikal ve tıp uygulamalarında ürünün makroskopik ve morfolojik özelliklerini bilinmesi oldukça önemlidir. Doğal ve sentetik polimerler arasındaki etkileşimin bilinmesi, ürün formülasyonunun optimum koşullarının belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemi makroskopik ve morfolojik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biridir. AFM, polisakaritlerin geniş yapısını, yüksek ayırıcılıkta yüzey topoğrafisini ve her bir molekülün doğrudan tek tek görüntüsünü verebilmektedir. Bu nedenle de AFM ile polisakaritlerin dallanışı, polimerlerde oluşan tepelik yüksekliği ve boyutu, moleküller arası ve içi etkileşimi gibi moleküler karakteristiklerini gözlemek mümkün olmaktadır. AFM ile çalışırken, sonda ve örnek yüzeyi arasında sabit bir kuvvet (nanonewton mertebesinde) uygulanır. Sondanın örnek yüzeyine yaklaştırılmasıyla önce uzak etkileşim kuvvetleri olan Van der Waals ve sondanın daha da yaklaştırılması ile daha etkin olan atomik kuvvetler devreye girer. Bununla birlikte, AFM sondanın doğrudan doğruya örneğe dokundurularak (contact mode) da çalıştırılabilir. Angström altı ayırıcılık özelliği nedeniyle AFM aracılığı ile malzeme yüzeylerinin atomik örgüsü anlaşılabilir. Örnek türünden bağımsız olarak bu ayırıcılık mertebesinde üç boyutlu görüntü elde edilebilmektedir. AFM kullanılarak sıvı, vakum, yüksek ve düşük sıcaklık koşullarında bile yüzey analizi yapılması olasıdır. Görüntü toplamanın yanı sıra, malzeme yüzeylerinin sertlikleri ile elektrik ve manyetik alan kuvvet dağılımlarının belirlenmesinde de AFM kullanılabilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Koordinasyon bileşiklerinin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması biyokimya, ilaç kimyası, boyar maddeler, polimer kimyası ve tarım gibi birçok alanda önem kazanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan *vic*-dioksim komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır (Özcan ve Mirzaoğlu 1988; Karataş ve ark., 1992; Köysal ve ark., 2004; Gupta ve ark., 2006; Dutta ve ark., 2009).

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında yaygın olarak IR, NMR spektroskopisi metotları, elementel analiz ve X-ışınları kırınımı tekniği kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda elektrokimyasal metotlar özellikle dönüşümlü voltametri tekniği koordinasyon bileşiklerinin redoks potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin elektrokimyasal parametrelerden faydalanarak elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri, ligandın elektron verici/alıcı özelliklerine ve metal atomuna bağlıdır (Pomberio, 2007).

N,N'-bis[allilamino]glioksim, N,N'-bis[anilino]glioksim ve N,N'-bis[1,2,3,4-tetrahidro-5-naftalinamino]glioksim ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandlar, NiCl₂ ile pH=5 civarında turuncu-kırmızı renkli *anti* formunda kompleksler (1a-3a) oluşturulmuş, asidik ortamda (pH=2 civarında) yeşil renkli *amphi* formunda kompleksler (1b-3b) elde edilmiştir. Komplekslerin yapı analizi X-ışınları difraksiyon metodu ile belirlenmiştir (Yüksel ve ark., 2008).



Şekil. 2.1. Yüksel ve ark. tarafından sentezlenen *amphi*- ve *anti*- formundaki *vic*-dioksim ligandları

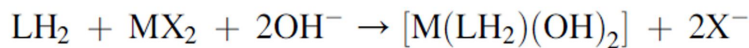
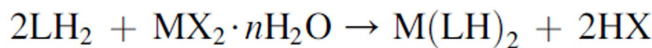
Dutta ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada bis(tiyofenil)glioksim ligandının oktahedral yapıdaki kobalt komplekslerini sentezlemiş ve bileşiklerin yapısı X-ışınları tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Kobalt komplekslerinin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal çalışmaları yapıldığında Co(III)/Co(II) ve Co(II)/Co(I)'e ait indirgenme prosesi gözlenmiştir.

Özer ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada kumarin içeren yeni *vic*-dioksim ligandı (*S,S*-bis-[4-metilkumarinil]-ditiyoglioksim) ve mono ve dinükleer komplekslerini (nikel(II), bakır(II), kobalt(II) ve uranil(II) sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-Vis ve LSI-MS tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Ligandın elektrokimyasal çalışmaları incelendiğinde, oksim ve kumarin gruplarına ait indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Ni(II), Cu(II), Co(II) and $\text{UO}_2(\text{II})$ komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarında ise, oksim ve kumarin gruplarına ait

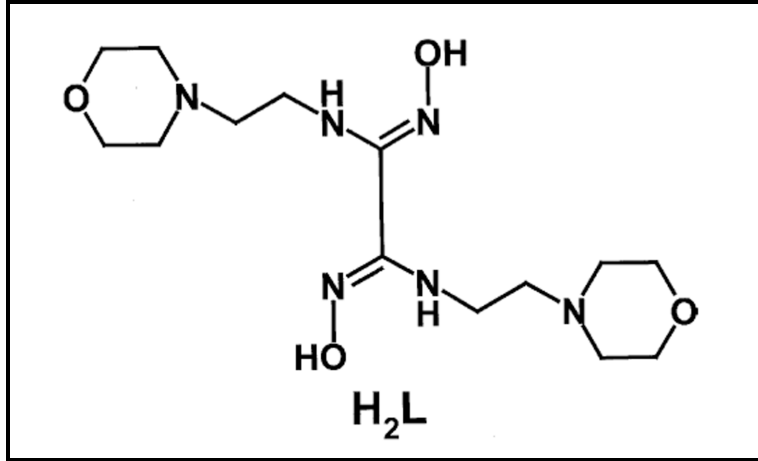
indirgenme potansiyelerinin yanı sıra metallere ait indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

Coşkun ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, 4-(fenoksi)klorofenilgliksim ile 4-kloroanilin'in kondenzasyon reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandını sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligandın Ni(II), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri izole edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹³C-NMR (APT) spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak ligand ve komplekslerin elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

Kurtoğlu ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada (E,E)-monoklorogliksim ile 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalindisülfonikasit disodyum tuzunun reaksiyonundan yeni *vic*-dioksim ligandını (LH₂) sentezlemişlerdir. Elementel analiz sonuçları, Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile ligandın 1:2 oranda kompleks oluşturduğunu gösterirken, Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile ligandın 1:1 oranda kompleks oluşturduğunu göstermiştir (2.1 ve 2.2).



Durmuş ve ark. (2004) N,N'-bis[4-(2-aminoetil)morfolin]gliksim (H₂L) ligandı üç farklı yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. İlk metotta dietileter içerisinde 4-(2-aminoetil)morfolin çözeltisi ile dietileter içerisinde siyanojen di-N-oksit çözeltisi ile reaksiyona girdirilip H₂L sentezi yapılmıştır. İkinci metotta 4-(2-aminoetil)morfolin NaHCO₃ ortamında etanolik diklorogliksim ile reaksiyona sokuldu. Üçüncü metotta silisyum silikajel ortamında çözücünden arındırılmış koşullarda mikrodalga ışınlamasıyla H₂L elde edilmiştir. Bu yöntemlerin en verimli mikrodalga ışınlama tekniğidir. Bu Ligandın Ni(II) metaliyle iki kompleksi elde edilmiştir ve kristal yapıları X ışını kırınımı ile belirlenmiştir ([(E,E)-Ni(HL)₂].H₂O, [(E,E)-NiL₂(BPh₂)₂]). Ligand ve kompleksin yapıları elementel analiz, NMR (¹H, ¹³C), IR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



Şekil. 2.2. Durmuş ve ark. tarafından sentezlenen ligandın (H_2L) yapısı

Özcan ve Mirzaoğlu (1998) *anti*-klorogliksim'in 4-sülfanilamid, p-nitroanilin, p-toluidin ve o-toluidin ile reaksiyonları sonucu dört yeni *vic*-dioksim ligandı sentezleyerek bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) ile 1:2 oranında metal komplekslerini elde ederek yapılarını aydınlatmışlardır.

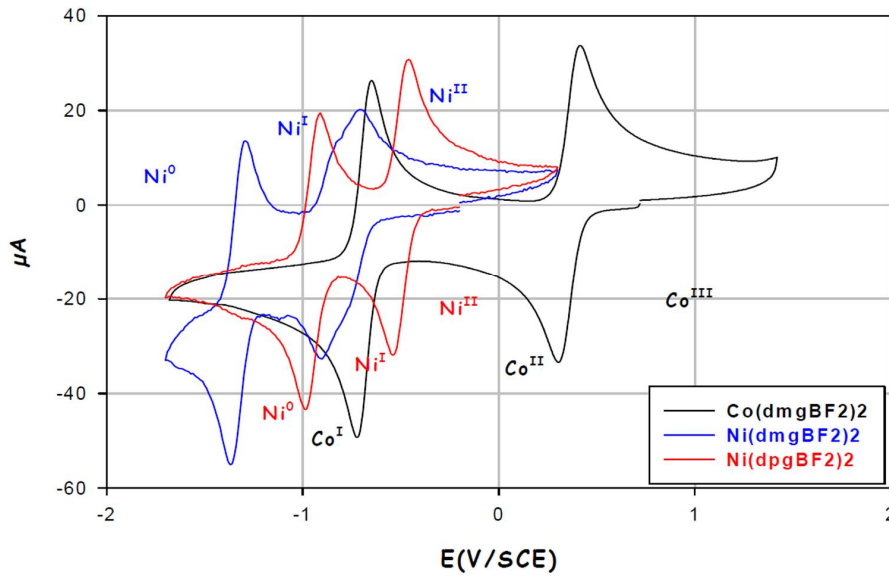
Makrosiklik grup ihtiva eden *vic*-dioksim Ligandları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Karapınar ve ark., (2003) klorofenilgliksim bileşiğine 4-aminobenzo[15-crown-5] bileşiğini bağlayarak yeni makrosiklik *vic*-dioksim ligandını ve bu bileşiğin geçiş metal komplekslerini izole etmişlerdir.

İmin-oksim, pridin-oksim ve *vic*-dioksim ligandları, geçiş metallerinin yaygın olmayan yüksek oksidasyon basamağında kararlı olmalarına neden olurlar. İmin-oksim ve *vic*-dioksim ligandlarının, Cu^{III} , Ni^{II} ve Ni^{IV} geçiş metallerinin kararlılığını sağlamanın sebebi oksimlerin π -verici karakterinden kaynaklanmaktadır. Eltayeb ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada *vic*-dioksim ve imin-oksim ligandlarını sentezleyip, bu ligandların gümüş metalini +3 oksidasyon basamağında kararlı olmasını sağladığını göstermişlerdir.

Sengottuvelan ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada binükleer simetrik olmayan Cu(II) ve Ni(II) oksim komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksler, elementel ve spektral analiz tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Binükleer komplekslerin, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, 0,1 M TBAP içeren DMF'deki çözeltilerinin +1,3/-1,3V potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin incelenmesi ile elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal çalışmaları yarı tersinir olarak iki basamakta indirgendiğini göstermiştir.

Yari ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, (2E,3E)-2H-1,4-benzotriazin-2,3(4H)-diondioksim ligandı ile Ni(II) metalinin kompleksleşmesinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Elektrokimya deneyleri 0,1 M TBATFB içeren DMF çözeltisinde, kare dalga voltametri, dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls polarografisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ligand, Ni(II) metali ile 1:1 ve 1:2 oranında kompleks oluştururken, komplekslerin indirgenmesi tersinmezdir.

Pantani ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada kobalt ve nikel glioksim komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak incelemişlerdir. Kobalt kompleksinin CV voltamogramlarında, iki katodik tersinir pik ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ ve $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) gözlenmiştir. Nikel kompleksinde de $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ ve $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{0}}$ redoks proseslerine ait indirgenme gerçekleşmiştir (Şekil 2.3).

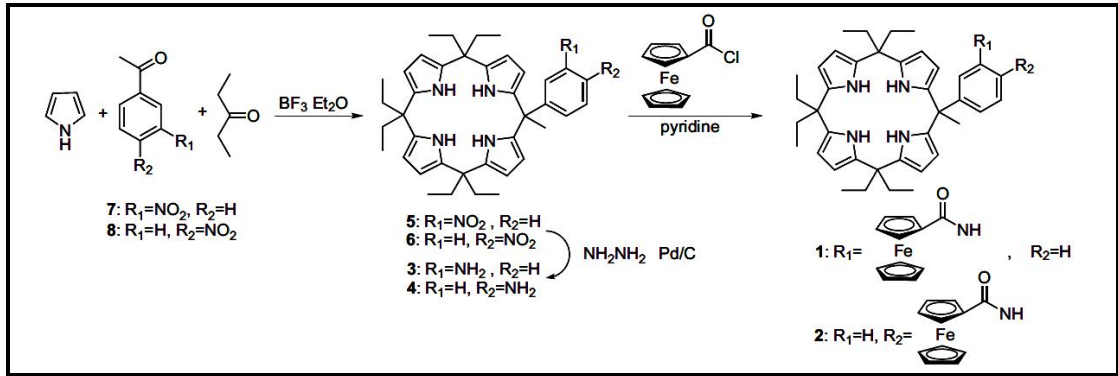


Şekil 2.3. Ni(II) ve Co(III) *vic*-dioksim komplekslerinin +2.0/-2.0V aralığında, 0.1 Vs⁻¹ tarama hızında 0.1 M n-Bu₄NClO₄ destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramları

Bu tez kapsamında sentezlenen *vic*-dioksim ligandı ve komplekslerinin yapısında yer alan kaliks[4]pirol bileşiği türevleri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. 1886' da Baeyer'in aseton ile pirolün asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan tetrametilkaliks[4]pirol bileşiğinin sentezlenmesi ile başlayan kalikspirol çalışması günümüze kadar bir çok yeni kalikspirol bileşiklerinin sentez çalışmalarına öncülük etmiştir. Woodward ve ark., (1983) tarafından sentezlenen pentapirolük porfirin diprotone edildiği zaman anyonlar (özellikle flor anyonu) için mükemmel reseptördür. Bu araştırmaların sonucunda kalikspirol gibi nötral non-aromatik poliprotik makrosikliklerin anyon bağlayıcı özellikleri araştırma konusu olmuştur. Daha sonraki

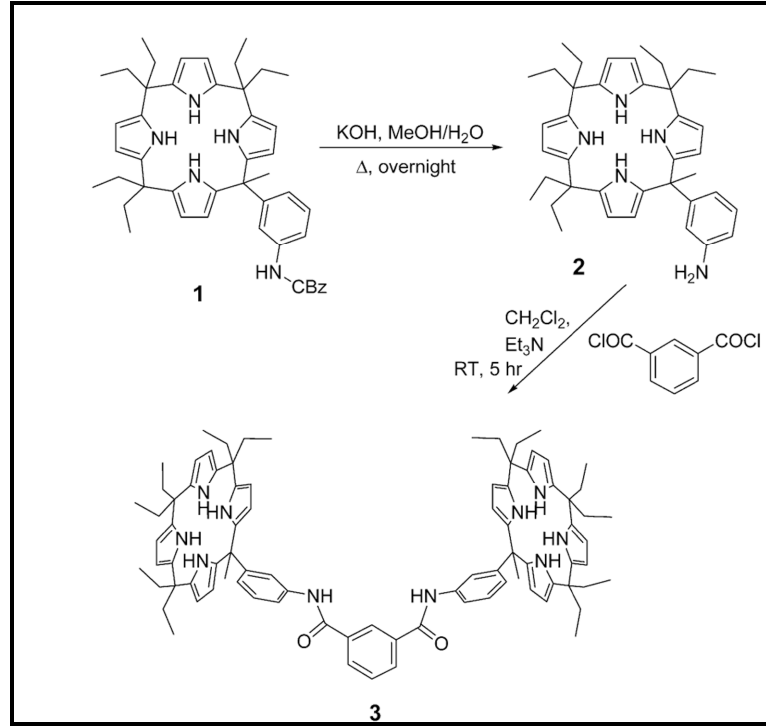
çalışmalarda, kalikspirol bileşikleri incelenerek bu bileşiklerin sadece anyon bağlama özelliği olmadığı aynı zamanda kısa zincirli alkollerle, amidlerle ve oksijen içeren nötral bileşiklerle de kompleks oluşturdukları anlaşılmıştır.

Wenzhi ve ark. (2008) 3-aminofenilkalikspirol ve 4-aminofenilkalikspirol grubu taşıyan yeni redoks anyon reseptörü sentezlemişlerdir (şekil 2.4). Ferrosen grubu taşıyan bu redoks anyon reseptörlerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir.



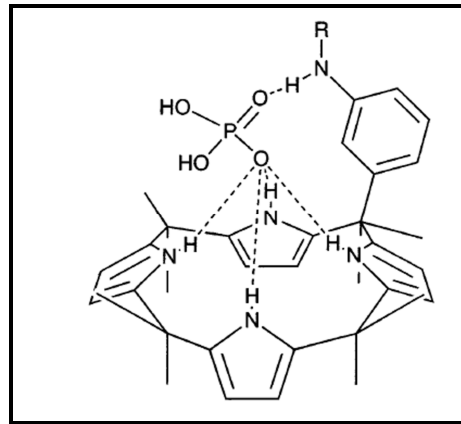
şekil. 2.4. Wenzhi ve ark. tarafından sentezlenen redoks anyon reseptörü

Pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasatofenon (1) bileşiğinin asidik ortamdaki reaksiyonu sonucu oluşan ürünün %40 KOH çözeltisi ile hidrolizi sonucunda 3-aminofenilkalikspirol (2) bileşiği sentezlemiştir. Bu bileşiğin iso-ftaloklorit ile reaksiyonundan dimerik kalikspirol bileşiği (3) sentezlenerek anyon seçicilik özelliği incelenmiştir (şaki ve Akkaya 2005).



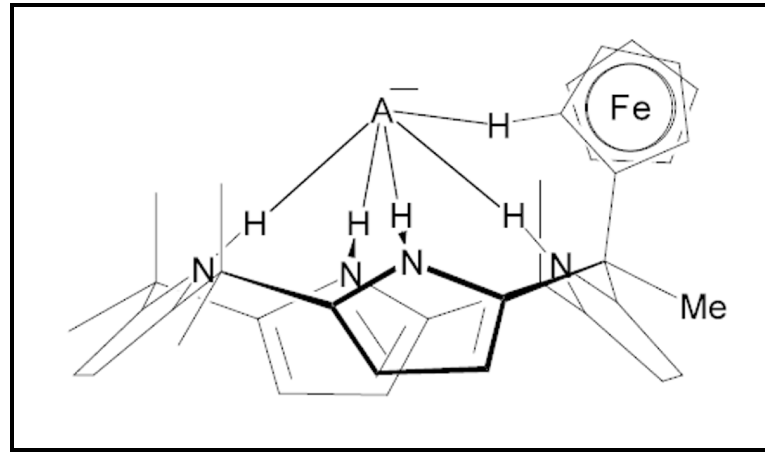
Şekil. 2.5. Şaki ve ark. tarafından sentezlenen kalisk[4]pirol türevi bileşik

Kaliks[4]pirol bileşiğinin *meso* pozisyonuna kromofor grup bağlanarak ikinci jenerasyon kaliks[4]pirol anyon sensörleri sentezlemiştir. Bu çalışmada pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected 3-aminoasetofenon bileşiklerinin asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan kaliks[4]pirol türevi bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin karbonilklorit veya isotiyosiyanat grubu içeren bileşikler ile reaksiyonundan iyi verimle sensör özelliği gösteren bileşikler izole edilmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Sentezlenen 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiğinin F^- , Cl^- , $H_2PO_4^-$ anyonlarını bağlamaları ile ilgili çalışma yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil. 2.6. Kalik[4]pirol türevi bileşiğin $H_2PO_4^-$ anyonu bağlama şekli

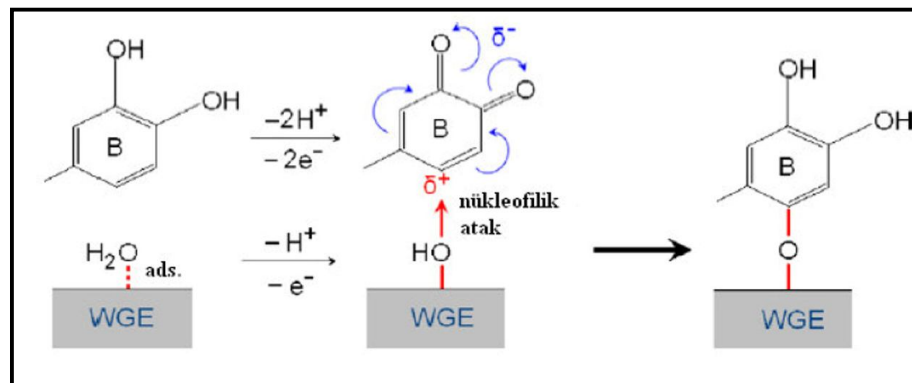
Ferrosen grubu bulunduran kaliks[4]pirol türevi bileşiğin, elektrokimyasal metotlardan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi kullanılarak anyon bağlama özelliği incelenmiştir (Gale ve ark., 2001). Yapılan çalışmada ferrosen CH₁ ile kaliks[4]pirol grubunun bağladığı anyon arasında hidrojen bağı meydana gelmiştir (Şekil 2.7).



Şekil. 2.7. Ferrosen bağlı kaliks[4]pirol bileşiğinin anyon bağlama şekli

Metalik, yarı iletken veya karbon substratlar üzerine organik moleküllerin bağlanması ile farklı özelliklere sahip modifiye elektrot hazırlanması ile ilgili literatürde pek çok çalışma yapılmıştır (Downard, 2000; He ve ark., 2007; İsbir-Turan ve ark.,2009). Hazırlanan bu modifiye elektrotlar moleküler elektronik, fotovoltatik cihazlar ve katalizden, kimyasal ve biyokimyasal sensörlere kadar birçok uygulamada yeni arayüzler oluşturmak için bir alan teşkil etmektedir. Cruickshank ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, GC yüzeyinin alifatik primer aminlerin elektrokimyasal oksidasyonu ile modifiye yüzeyler hazırlanmıştır. Redoks problemleri kullanılarak hazırlanan yüzeylerin yapısı ve kararlılığı ile ilgili bilgi edinilmiştir. Yüzeyin AFM ölçümleri alınarak film kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü belirlenmiştir. İsbir ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, platin yüzey benzo[c]kinolinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile kaplanarak kararlı bir organik film oluşturulmuştur. Molekülün platin yüzeyine bağlanması CV, EIS, raman spektroskopisi ve elipsometri teknikleri kullanılarak doğrulanmıştır. Gale ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, N-Sübsitiye pirol bağlı kaliks[4]pirol bileşiğinin sentezi ve elektrokimyasal modifikasyonu gerçekleştirmişlerdir. Elektropolimerizasyon deneyleri, 5×10^{-4} M'lık bileşiklerin asetonitril ortamında -1,0 V ile +0,9 V arasında yedi döngülü modifikasyonu ile

gerçekleştirilmiştir. Downard hazırladığı derlemede, karbon elektrot yüzeylerine elektrokimyasal metotlarla kovalent bağlanmayı değerlendirmiştir. Karbon yüzey ile modifiye edici tür arasında kovalent etkileşim ilk kez 1990 yılında Pinson ve ark. tarafından belirtilmiştir. 1° ve 2° aminlerin oksidasyonu, aril diazonyum katyonlarının indirgenmesi, aril asetatların oksidasyonu ve alkollerin oksidasyonu ile elektrot yüzeylerinin pasifleşmesi mümkün olabilmektedir. Bu şekilde hazırlanan modifiye yüzeyler, sensör uygulamaları ve enzim immobilizasyon çalışmalarında, katalitik etkiye sahip ve seçici özellikte olmalarıyla kullanılabilir. Bu şekilde kolayca, sonsuz seçeneğe sahip, kararlı yüzeylerin hazırlanabilmesi mümkün olabilmektedir. (Downard, 2000). He ve ark. (2007), kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu ve grafit çalışma elektrodu yüzeyine modifikasyonu, modifiye elektrot yüzeyinde ürik asit ve askorbik asitin katalitik davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmada kuersetinin elektrot yüzeyine iki aşamada modifiye olmaktadır, birinci basamakta B halkasındaki hidroksil grupları o-kinon oluşturacak şekilde hidrojen kaybetmektedirler, sonraki aşamada ise nükleofilik atakla yine B halkasında çift bağ açılmakta ve kısmi pozitif olan bu kısım üzerinden sulu ortamda hidrolize uğramış elektrot yüzeyine oksijen üzerinden eter bağı ile elektrokimyasal olarak bağlanmaktadır. Çalışmanın bundan sonraki aşaması yüzey analizleri ile ilgilidir ve bu amaçla kuersetin modifiye elektrot yüzeyi hem impedans spektroskopisi tekniği ile ve hem de ürik asit ve askorbik asit kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kuersetin'in elektrot yüzeyine modifikasyonuna ait muhtemel reaksiyon mekanizması Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu ile grafit elektrot yüzeyine modifikasyonuna ait reaksiyon mekanizması

Schlapak ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada poli(etilenglikol) kaplı cam yüzeyin karakterizasyonunda X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu, elipsometri ve temas açısı ölçümü tekniğini kullanmışlardır. XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanmıştır. Temas açısı ölçümleri ile yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik özellikleri belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve yüzey karakterizasyonunda kullanılan cihazlar Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
UV lambası ve kabini	Camag	S.Ü.F.F Kimya Bölümü
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi Melting Point, B-540 (Kapiler tüplerle)	S.Ü.F.F Analitik Kimya Araştırma laboratuvarı
IR Spektrumu Kayıt Cihazı	Perkin Elmer 1600 Series FTIR ve Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (Universal/ATR Sampling Accessary)	S.Ü.F.F Kimya Bölümü
Elementel Analiz Cihazı	LECO, CHNS-932	ODTÜ Merkez laboratuvarı
NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	Varian 400 MHz spectrometer	S.Ü.F.F Kimya Bölümü
Magnetik Süsseptibilite	Sherwood Scientific Model MX1	S.Ü.F.F Kimya Bölümü
TG/DTA	Setaram Marka	ODTÜ Merkez laboratuvarı
Kütle Spektrumu Kayıt Cihazı	VG-ZAPSPEC spektrometresi	Tübitak Marmara Araştırma Merkezi

Çizelge 3.2. Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
RAIR Spekturumu Kayıt Cihazı	Bruker-Tensor 27	A.Ü.F.F Elektroanalitik Kimya laboratuvarı
XPS spektrometresi	SPECS marka	ODTÜ Merkez laboratuvarı
Elipsometri	ELX-02C	A.Ü.F.F Elektroanalitik Kimya laboratuvarı
Temas Açısı Ölçümü	Kruss, DSA100	G.Ü.F.F Fizikokimya Araştırma laboratuvarı
AFM	VF STM-AFM system	G.Ü.F.F Fizikokimya Araştırma laboratuvarı

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada sentez deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler; m-aminoasetofenon, p-aminoasetofenon, benzilkloroformat, pirol, 3-pentanon, BF₃.Et₂.O, NaHCO₃, NaCl, HCl, Na₂SO₄, MgSO₄, sodyum metali, bütül nitrit, isonitrosoaseto

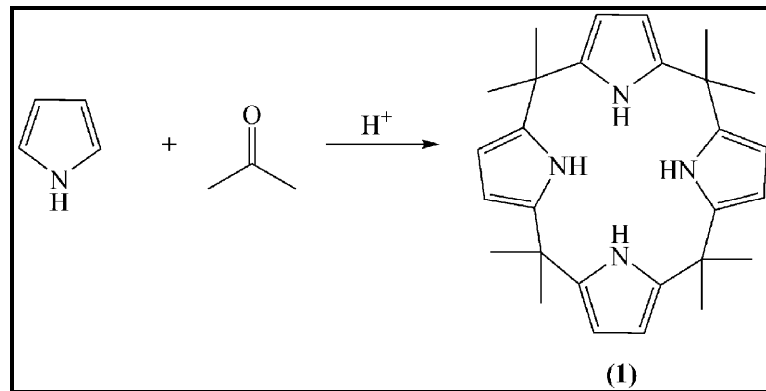
fenon, hidroksilaminhidroklorür, sodyum asetat, potasyum permanganat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, n-hekzan, etilasetat, etilalkol, diklormetan, kloroform, eter, piridin, metanol, asetik asit, silikajel olup Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Elektrokimya çalışmalarında asetonitril (Sigma-Aldrich, %99.9), izopropil alkol (Riedel, %99.9), potasyum ferrisiyanür (Merck, %99.0), dopamin, tetrabutilamonyumtetrafloroborat (Aldrich, puriss) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan camı karbon elektrot, BAS marka MF-2012 elektrottur. Kullanılan zımpara kâğıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 1,0 μm , 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışmak için çözelti içerisinde, deney esnasında da çözeltiye oksijen girmesini engellemek ve inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1. Maddelerin sentez yöntemi

3.2.1.1. Oktametilkaliks[4]pirol (OMKP) bileşiğinin sentez yöntemi

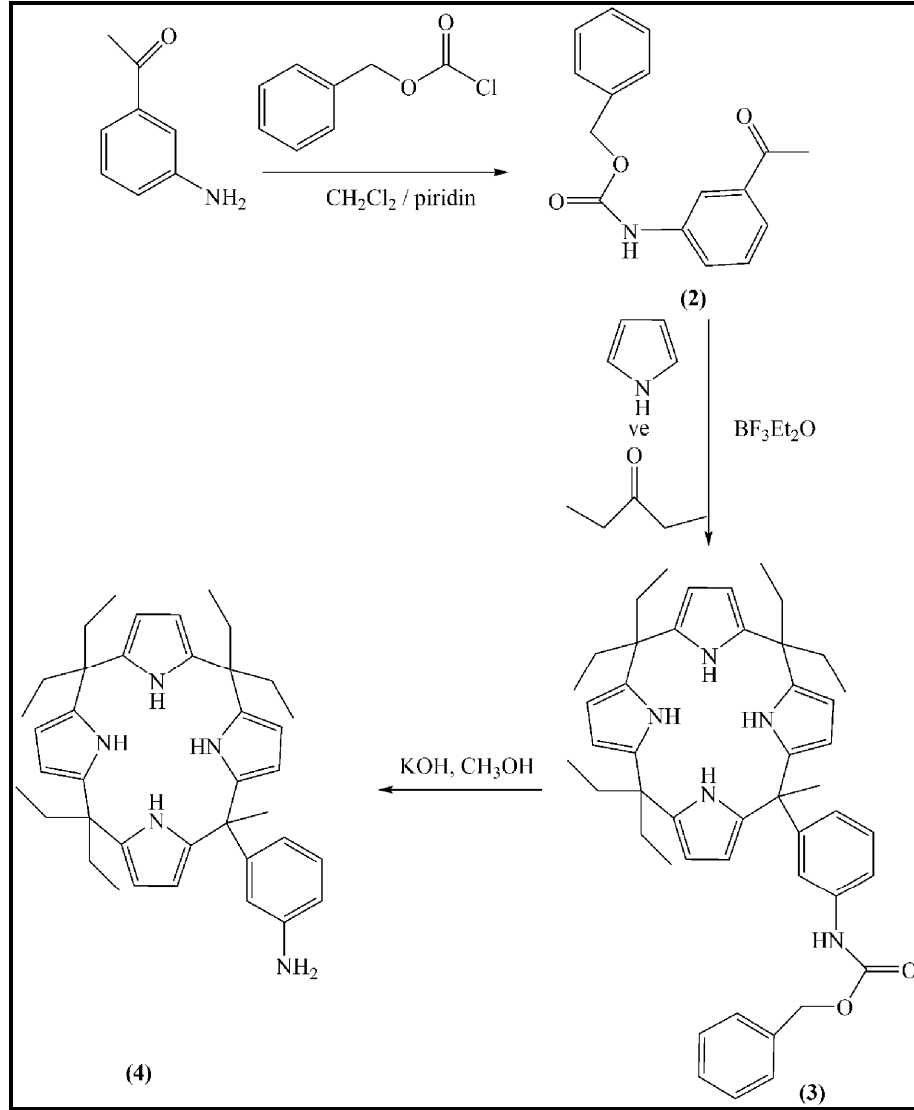
Oktametilkaliks[4]pirol bileşiği (1), literatürdeki sentez yönteminden yararlanılarak (Baeyer 1986) asetonun asit katalizli ortamda pirol ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda, pirolün asidik ortamda çabuk polimerleşmesinden dolayı asit katalitik miktarda çok az kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyonlar azot atmosferinde ve 0°C 'ye yakın sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bileşik (1)'in sentez yöntemi

3.2.1.2. 3-Aminofenilkaliks[4]pirol (3AFKP) bileşığının sentez yöntemi

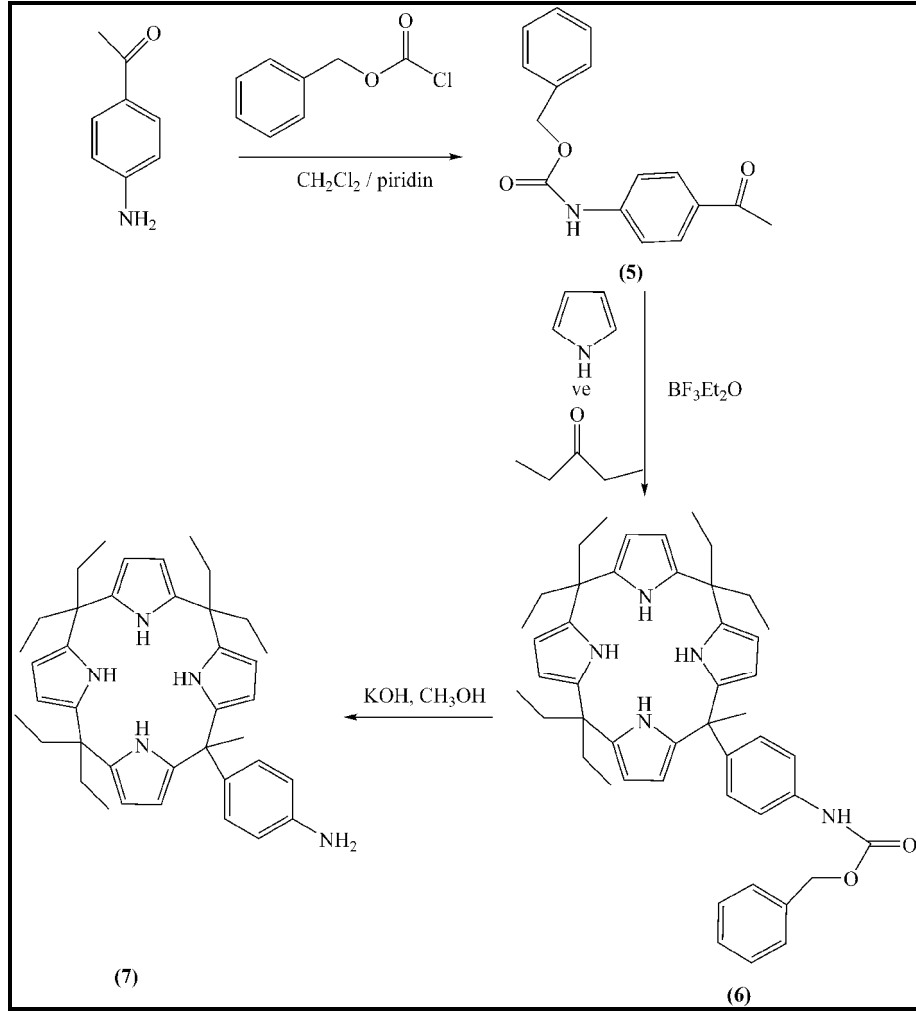
3-Aminofenilkaliks[4]pirol bileşığının ilk sentez basamağında, m-aminoasetofenon'nun piridin ortamında benzilkloroformat bileşığı ile etkileştirilmesi sonucunda Cbz-protected m-aminoasetofenon (**2**) elde edildi (Şekil 3.2). Bu reaksiyonda, piridin reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl'i piridinyumhidroklorür tuzu oluşturarak uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra; pirol, 3-pentanon ve Cbz-protected m-aminoasetofenon'nun bortriflorür eter kompleksi asit katalizörü ile hetereo kondenzasyon reaksiyonundan, benziloksikarbonil protected kaliks[4] pirol (**3**) sentezlenmiştir (Anzenbacher ve ark., 2000). Hetero kondenzasyon reaksiyonlarının verimi düşük olduğu için, reaktant oranı dikkatli bir şekilde kontrol edilmiştir. Reaksiyonun son basamağında, **3** numaralı bileşığın metanol ortamında %40'lık KOH ile hidrolizinden 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşığı (**4**) sentezlenmiştir (Şaki 2006).



Şekil 3.2. Bileşik (2), (3) ve (4)'ün sentez yöntemi

3.2.1.3. 4-Aminofenilkaliks[4]pirol (4AFKP) bileşiğinin sentez yöntemi

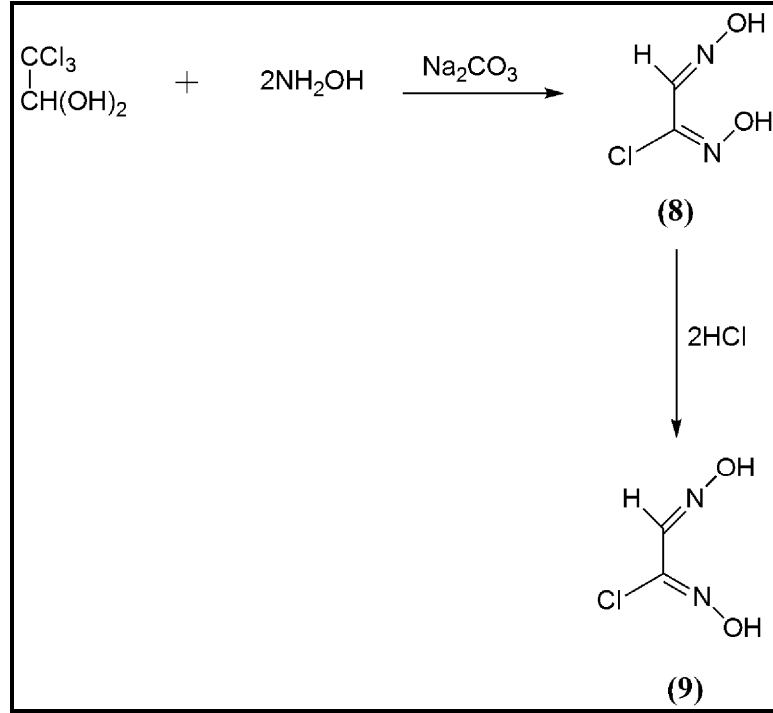
Literatürde 4-aminofenilkaliks[4]pirol, nitrobenzen sübtitüe kaliks[4] pirol'ün Pd/C katalizörü eşliğinde $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile indirgenmesinde elde edilmiştir (Wenzhi ve ark., 2008). Bu tez kapsamında sentezlenen 4-aminofenilkalik[4]pirol bileşiği ise benziloksikarbonil sübtitüe kaliks[4]pirol (6) bileşiğinin %40'luk KOH ile hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilerek yeni bir metot geliştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bileşik (5), (6) ve (7)'nin sentez yöntemi

3.2.1.4. *anti*-Klorogliksim sentez yöntemi

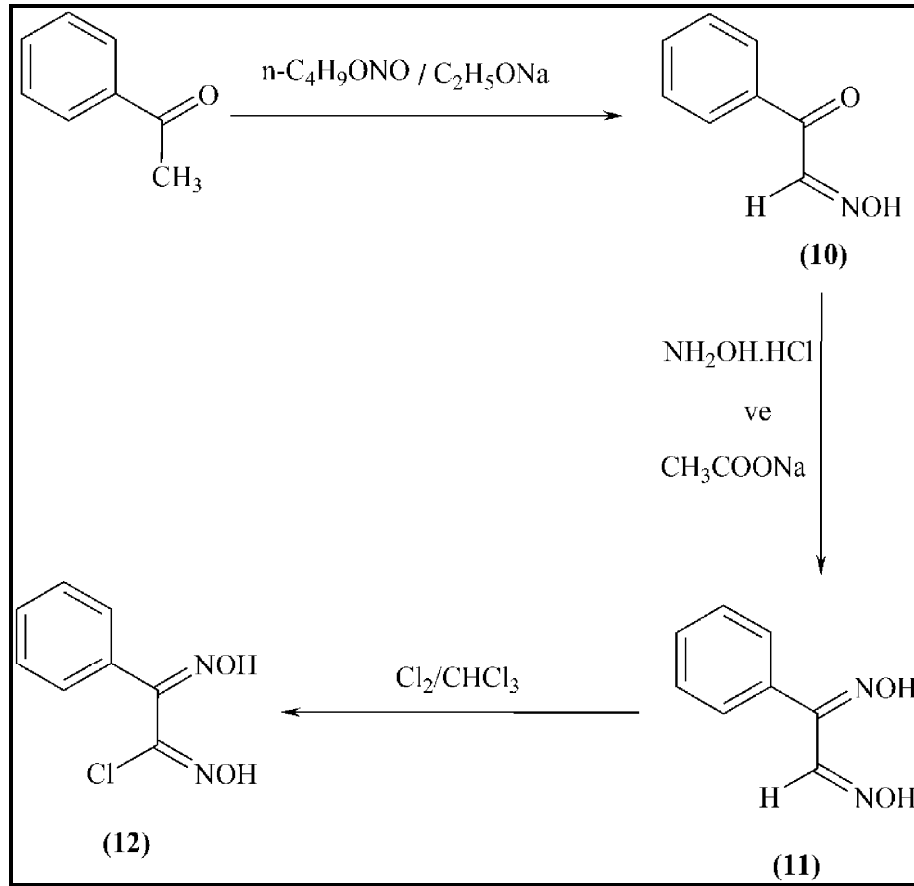
Hidroksilaminhidroklorür sodyum karbonat ile nötrleştirilmesinden sonra kloralhidrat ile muamele edilmiştir. Oluşan derişik çözeltinin soğuk ortamda kuvvetli asit ve kuvvetli baz ile reaksiyonundan sonra, sudan kristallendirilerek *amphi*-klorogliksim bileşiği (8) sentezlenmiştir. Sentezlenen *amphi*-klorogliksim asit katalizörlüğünde *anti*-klorogliksim (9) formuna dönüştürülmüştür (Britzinger ve Titzman, 1952; Grundmann ve ark., 1965; Earnshaw, 1968).



Şekil 3.4. Bileşik (8) ve (9)'un sentez yöntemi

3.2.1.5. *anti*-Klorofenilgliksim sentez yöntemi

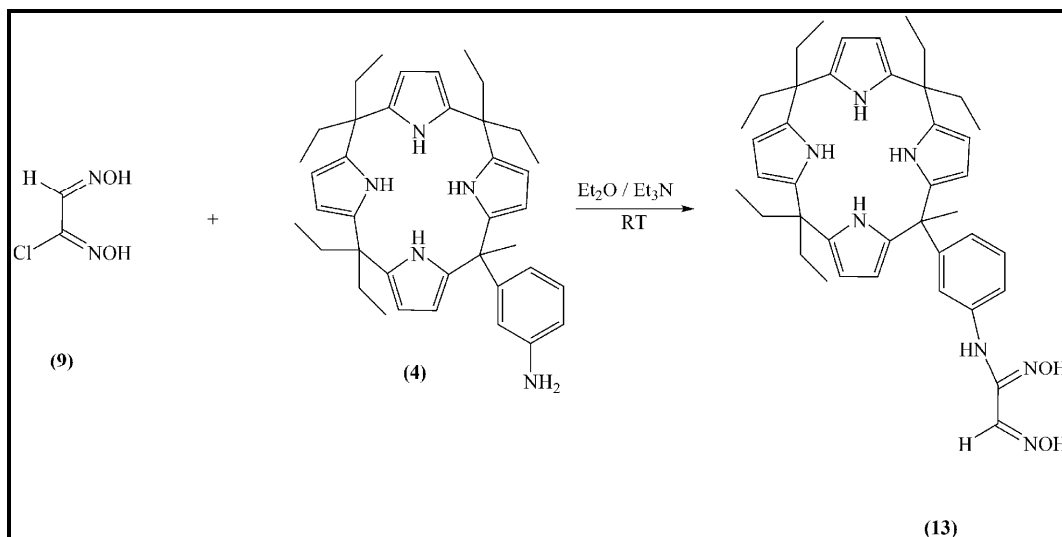
İsonitrosoasetofenon (**10**) bileşiği, asetofenon bileşiğinin bütül nitrit ve sodyum asetat varlığında sentezlenmiştir. **10** nolu bileşiğin hidroksilamin hidroklorür ve sodyum asetat ile reaksiyonundan fenilklorgliksim bileşiği (**12**) izole edilmiştir. Fenilklorgliksim'in CHCl_3 içerisinde çözülüp oda sıcaklığında güneş ışığında kuru Cl_2 gazı geçirilmesiyle elde edilen karışım etanol-su (1/2)'den kristallendirilerek, klorofenilgliksim bileşiği saf olarak elde edilmiştir (Britzinger ve Titzman, 1952; Uçan, 1989).



Şekil 3.5. Bileşik (10), (11) ve (12)'nin sentez yöntemi

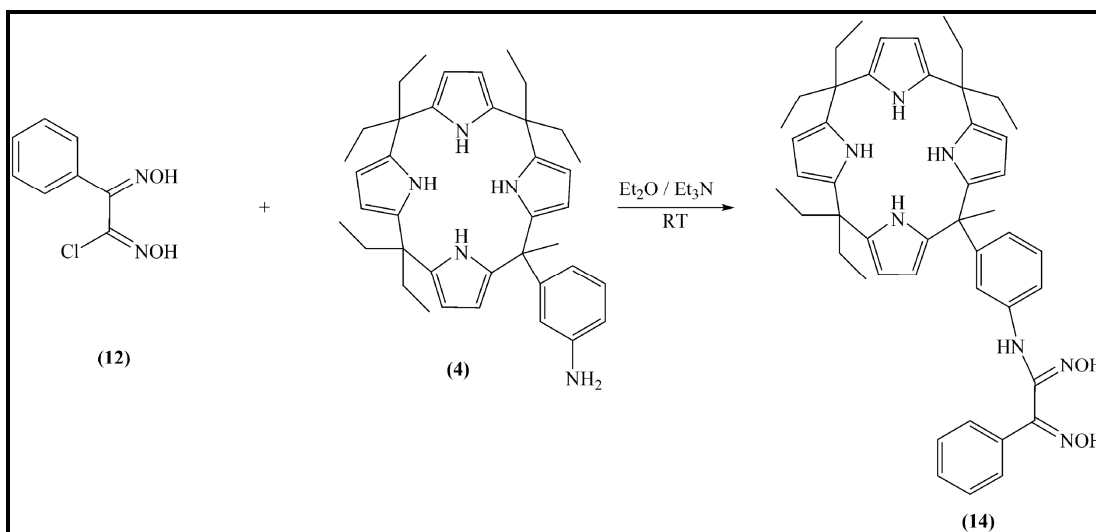
3.2.1.6. *vic*-Dioksim ligandlarının sentez yöntemi

- **3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim**
3-aminofenilkaliks[4]pirol ve *anti*-klorogliksim bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda makrosiklik *vic*-dioksim ligandı sentezlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Bileşik (13)'ün sentez yöntemi

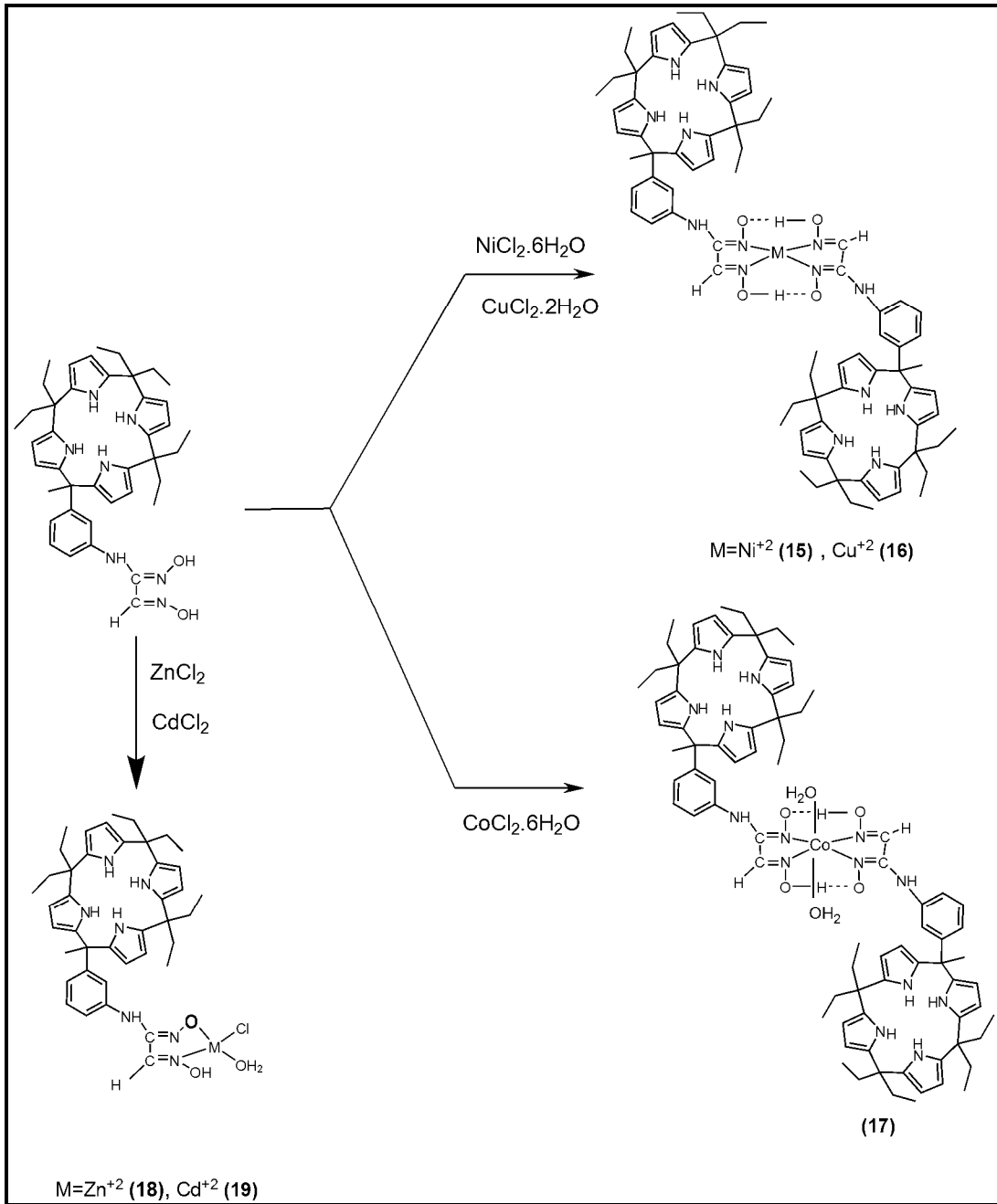
- **3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim**
3-aminofenilkaliks[4]pirol ve klorofenilgliksim bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda makrosiklik *vic*-dioksim ligandı sentezlenmiştir (Şekil 3.7).



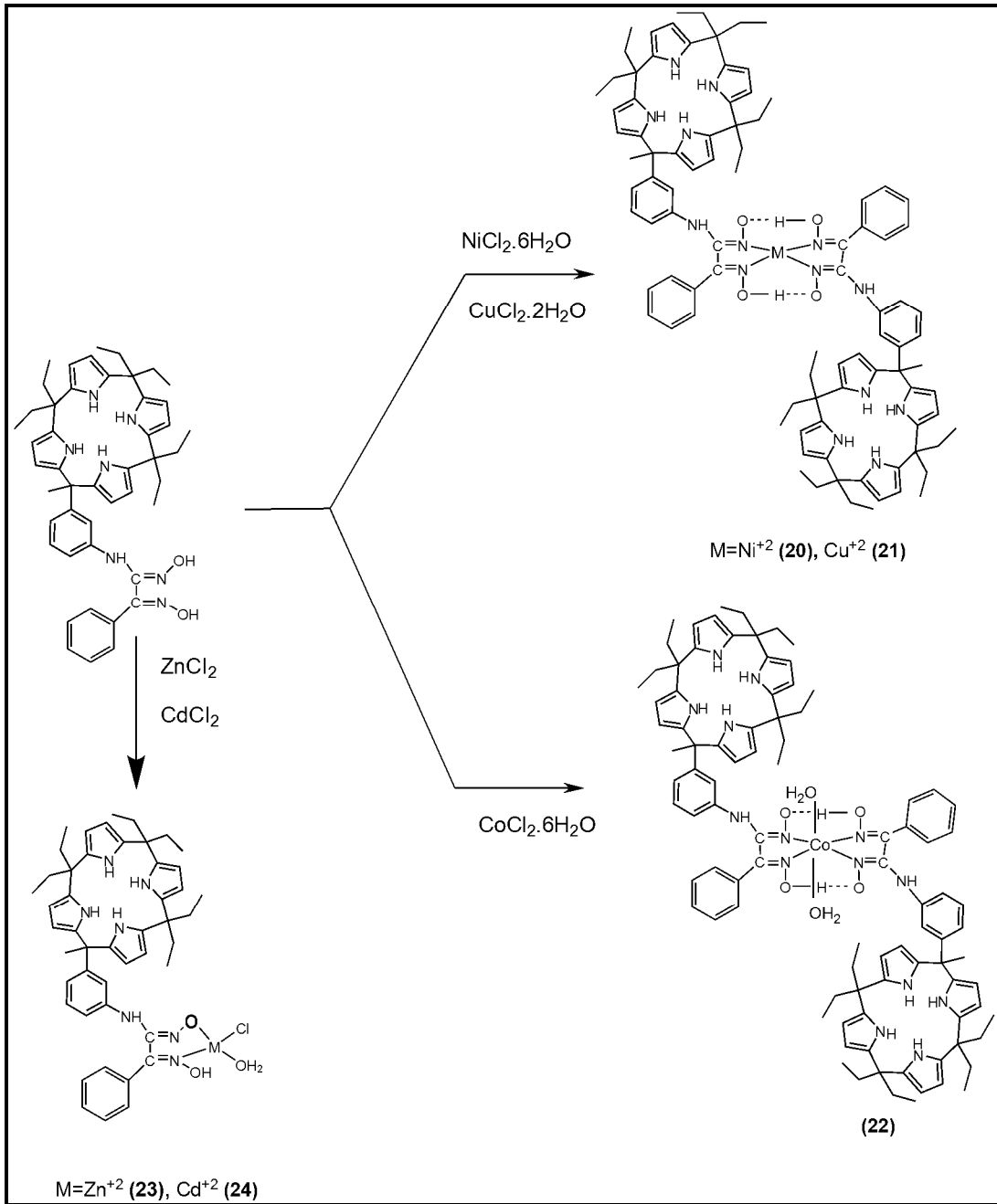
Şekil 3.7. Bileşik (14)'ün sentez yöntemi

3.2.1.7. *vic*-Dioksim komplekslerinin sentez yöntemi

Sentezlenen *vic*-dioksim ligandlarının, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) geçiş metalleri ile 1:2, Zn(II) ve Cd(II) geçiş metali ile 1:1 oranında kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9).



Şekil 3.8. Bileşik (15), (16), (17), (18) ve (19)'un sentez yöntemi



Şekil 3.9. Bileşik (20), (21), (22), (23) ve (24)'ün sentez yöntemi

3.2.2. Elektrokimya Deneyleri

3.2.2.1. Stok çözeltilerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan çözeltiler, 1×10^{-3} M OMKP, 3AFKP ve 4AFKP bileşiklerinin 0,1 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanmıştır ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözeltiler bir süre sonikatörde tutulmuştur. CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan her redoks probu 2×10^{-3} M olup dopamin, 0,1 M H_2SO_4 'de ve ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) çözeltisi ise 0,1 M KCl içeren çözeltilerde hazırlanmıştır.

Sentezlenen *vic*-dioksim komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenebilmesi için, bu komplekslerin 1×10^{-3} M olacak şekilde 0,1 M TBATFB içeren DMSO'da çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.2.2. Kullanılan elektrotlar ve elektrot temizliği

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak camsı karbon (GC) elektrot, referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl_{doy}, susuz ortamlarda Ag/AgNO₃ (0,01 M TBATFB/asetonitril) elektrotları ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. GC elektrotlar olarak modifikasyon çalışmaları ve elektrokimyasal karakterizasyonlar için BAS MF-2012 marka kullanılırken spektroskopik karakterizasyonlar için Tokai GC-20 marka elektrot kullanılmıştır. GC elektrotlar, her deney esnasında Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra sırasıyla 0,1 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır. Sonra saf su, asetonitril ve aktif karbonla muamele edilmiş asetonitril-izopropil alkol (1:1) karışımı ile 5'er dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. Bu parlatma ve temizleme işlemleri uygulanarak önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir.

3.2.2.3. Dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri

Bu tez çalışmasında, dönüşümlü voltametri deneyleri için BAS-100B, Bas CV-50W, CH-600C, Gamry Referans 300 ve Gamry Referans 600 elektrokimyasal analizörleri kullanılmıştır.

3.2.2.4. Elektrokimyasal modifikasyon deneyleri

OMKP, 3AFKP ve 4AFKP bileşiklerinin TBATFB destek elektroliti içeren asetonitrilde hazırlanan 1×10^{-3} M'lık çözeltileri, camsı karbon yüzeylerine 200 mV/2600 mV aralığında 200 mV/s tarama hızı ile 6 döngü sonucu elektrokimyasal yükseltgenmeyle modifiye edilmiştir. Üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı deneylerde, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgNO₃ (0,01 M) kullanılmıştır. Oluşan yüzeyler sırasıyla, oktametilkaliks[4]pirol camsı karbon (OMKP-GC), 3-aminofenilikaliks[4]pirol camsı karbon (3AFKP-GC), 4-aminofenil kaliks[4]pirol camsı karbon (4AFKP-GC) olarak adlandırılmıştır.

3.2.2.5. Redoks problemleriyle elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri

Redoks problemleriyle CV tekniği kullanılarak yapılan elektrokimyasal karakterizasyon deneylerinde dopamin ve ferrisiyanür çözeltileri kullanılmıştır. Dopamin çözeltisi, 0,1 M sülfürik asitte 2×10^{-3} M dopamin hidroklorür'den hazırlanmıştır. Dopamin testi, yaklaşık 200/800 mV potansiyel aralığında pozitif tarama yapılmak suretiyle yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılmıştır. Ferrisiyanür testi, 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide 2×10^{-3} M K₃Fe(CN)₆³⁻ çözülmesi ile 500/-500 mV potansiyel aralığında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.6. Sentezlenen komplekslerin elektrokimyasal deneyleri

Sentezlenen *vic*-dioksim komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını incelerken, 2×10^{-3} M komplekslerin TBATFB içeren DMSO çözeltisinde, camsı karbon elektrot yüzeyinde 0/-1600 mV aralığında 200 mV/s tarama hızı ile elektrokimyasal indirgenme deneyleri yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_{doy} ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

3.2.2.7. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) deneyleri

OMKP, 3AFKP ve 4AFKP bileşiklerinin camsı karbon elektrot yüzeyine bağlanma şeklini belirlemek amacıyla Bruker-Tensor 27 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Deneyler, Pike marka açılı ayarlamalı yansıtımlı absorpsiyon aksesuarı eşliğinde (37° lik açıda) ve sıvı azot soğutmalı MCT (mercurycadmium-tellurium) dedektörü kullanılarak yapılmıştır. OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin RAIR spektrumu alınırken öncelikle çıplak GC yüzeyinin RAIR spektrumu alınmış ve bu spektrum yüzeylerin spektrumundan matematiksel olarak çıkartılmıştır.

3.2.2.8. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) deneyleri

OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonlarında, X ışınları kaynağı olarak Al kaynağı ve $K\alpha$ çizgileri (1486,6 eV) olan SPECS XPS spektrometresi kullanılmıştır. X-ışını bombardımanı, 10 kV voltaj ve 20 mA akımda gerçekleştirilmiştir. Bağlanma enerjisi skalasında, C_{1s} spektrumunda C-H pik maksimumu 285,0 eV alınmış ve atomik bileşim SpecsLab Software kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, yaklaşık 10^{-9} mm-Hg vakum altında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.9. Temas açısı deneyleri

Bu tez çalışmasında, KRÜSS DSA100 optik temas ölçüm cihazı kullanılarak suyun modifiye yüzeyleri ıslatabilirliği ve bu yüzeylerin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri belirlenmiştir. Deney sırasında, temas açıları beşer okuma ortalaması olarak alınmıştır.

3.2.2.10. Elipsometri deneyleri

Modifiye yüzeylerin kalınlığı, ELX-02C (Germany) elipsometri cihazıyla 70° açıyla ve 532 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Yüzeylerden $50 \times 50 \mu\text{m}$ 'lik kısımlar seçilerek 3 boyutlu görüntüleme yapılmış ve her ölçüm birkaç farklı yüzeyde en az üç okuma olarak elipsometre sisteminin kendi çalıştırma programında (software) fit

edilerek hesaplanmıştır. Modellemede, dört faz (hava/organik tabaka/camsı karbon/grafit) esas alınmıştır. Kırma indisleri sırasıyla 1,0000; 1,4600; 1,9000, 3,0841 ve imajiner k sabitleri sırasıyla 0,0000; 0,0000; -0,8100 ve -1,7820 olarak alınmıştır. Bu modellemede GC tabakasının kalınlığı 85 nm'dir.

3.2.2.11. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) deneyleri

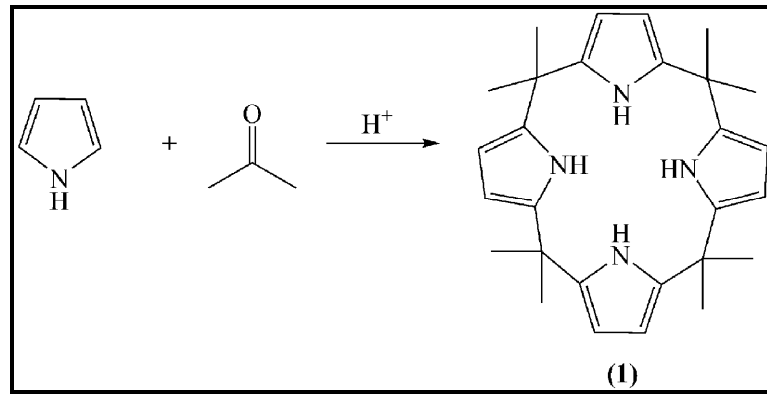
Deneyde VF STM-AFM sistem cihazında, $5 \times 5 \mu\text{m}$ 'lik bir alan seçilerek yalnız OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin üç boyutlu AFM görüntüsü kaydedilmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kaliks[4]pirol türevlerinin sentezi

4.1.1. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiğinin sentezi (1)

Güneş ışığından korunmuş 50 mL'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 15 mmol pirol ve 15 mmol aseton 25 mL metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0oC'ye soğutuldu ve 0,1 mL %37'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10-15 dakika içerisinde açık sarı renge döndü. Üç saat sonunda çökelti süzülerek soğuk aseton ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli madde aseton/metanol 1/3 karışımından kristallendirildi, verim: %60 (3,85 g), erime noktası: 296°C.

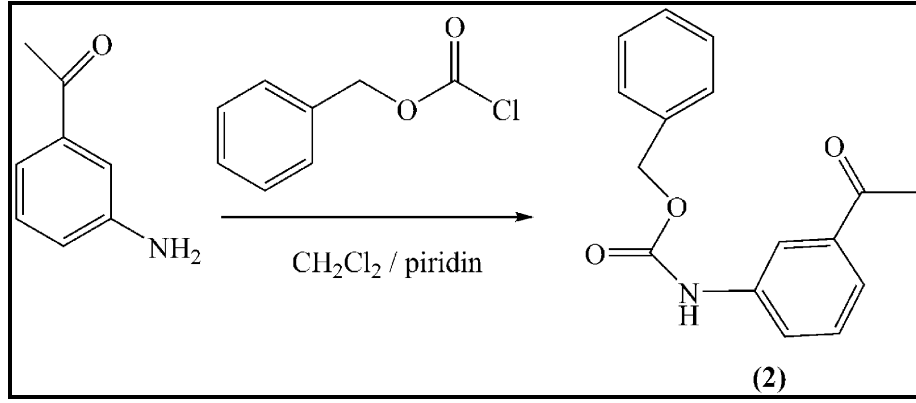


Şekil 4.1. Bileşik (1)'e ait sentez yöntemi

4.1.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi

4.1.2.1. Benziloksikarbonil-m-aminoasetofenon sentezi (2)

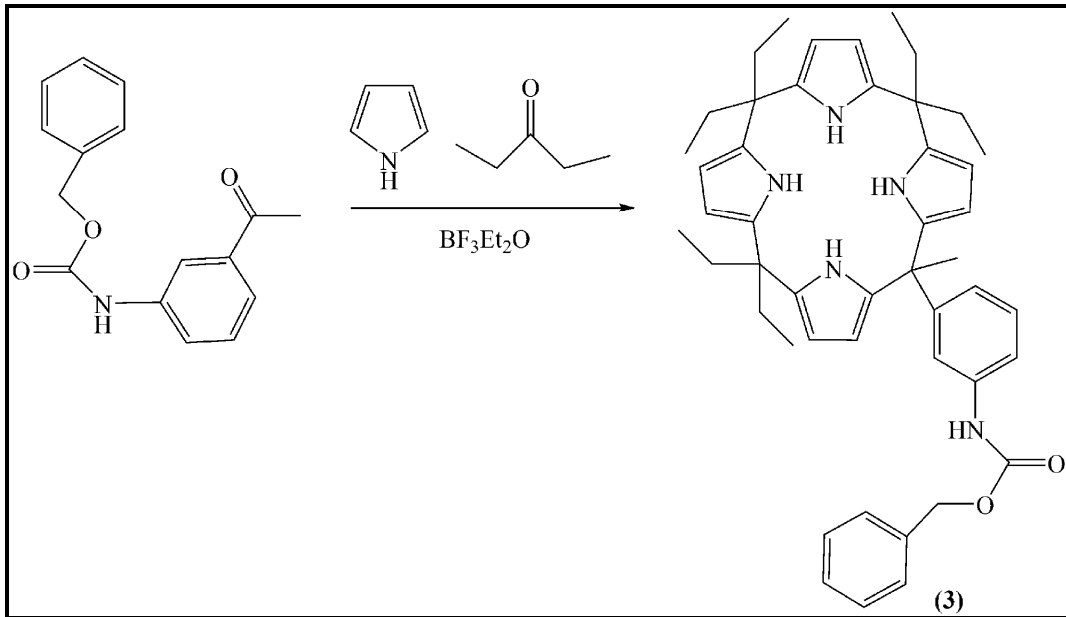
1,5 g m-aminoasetofenon CH_2Cl_2 (52,5 mL) ve piridin (1,5 mL) karışımında çözüldü ve bu karışıma %95'lik benzilkloroformat (1,8 mL) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su, 0,1 M HCl ve doymuş NaHCO_3 çözeltileri ile yıkandı. Bütün yıkamalar tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Madde etanolden kristallendirildi, verim: %50 (1,5 g), erime noktası: 113-114°C.



Şekil 4.2. Bileşik (2)'e ait sentez yöntemi

4.1.2.2. Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol sentezi (3)

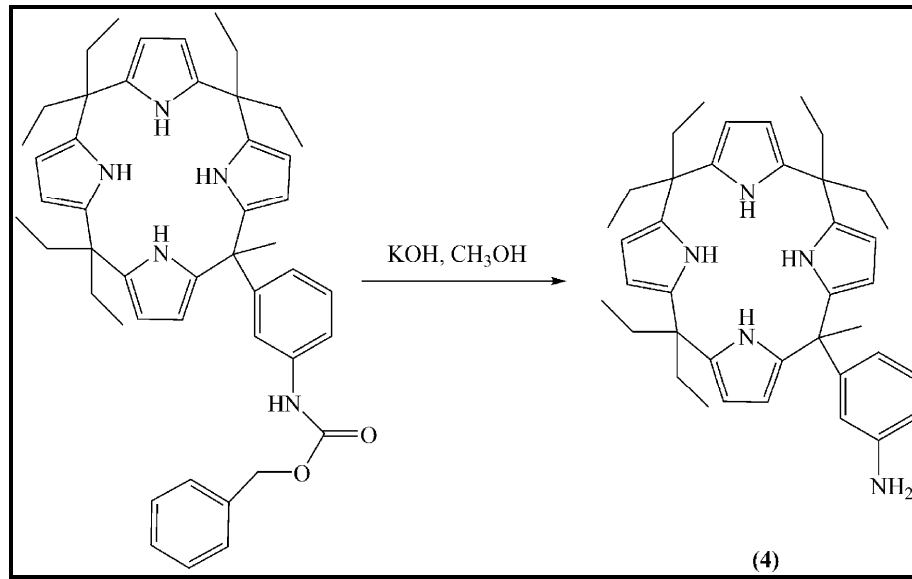
Cbz-protected m-aminoasetofenon (3,8 mmol, 1,0 g), pirol (14,4 mmol, 1 mL) ve 3-pentanon (15,2 mmol, 1,6 mL) 1:1 oranında CH_3OH ve CH_2Cl_2 (80 mL) karışımında çözüldü. Bu çözeltiye ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (9,53 mmol, 1,2 mL) damla damla ilave edildi ve 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücünün %50' si evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra 1:1 oranda CHCl_3 ve doymun NaHCO_3 çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz tuz ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi (n-hekzan-etilasetat 3:1, silikajel) ile saflaştırıldı, verim: %15 (1,2 g), erime noktası: 97°C .



Şekil 4.3. Bileşik (3)'e ait sentez yöntemi

4.1.2.3. 3-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi (4)

Benziloksikarbonilkaliks[4]pirol (0,138 mmol, 100 mg) 10 mL metanolde çözüldü. Sonra %40' lık sulu KOH (10 mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra organik faz dietileter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra kalan ürün kolon kromatografisi (n-hekzan-etilasetat 4:1, silikajel) ile saflaştırıldı, verim:%65 (53 mg), erime noktası: 206°C.

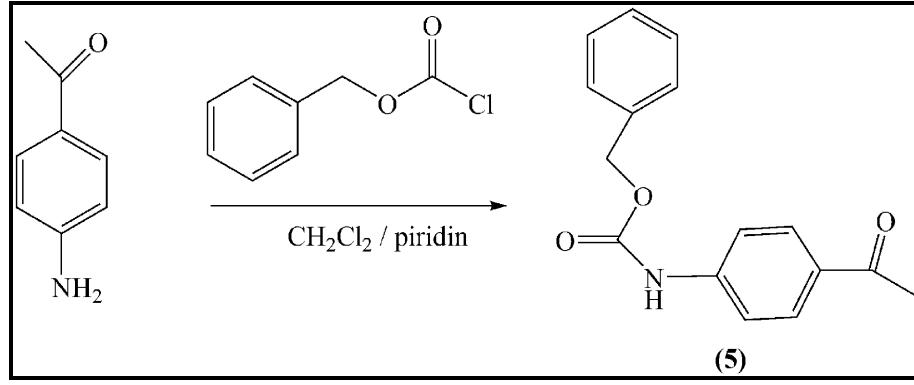


Şekil 4.4. Bileşik (4)'e ait sentez yöntemi

4.1.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi

4.1.3.1. Benziloksikarbonil- p-aminoasetofenon sentezi (5)

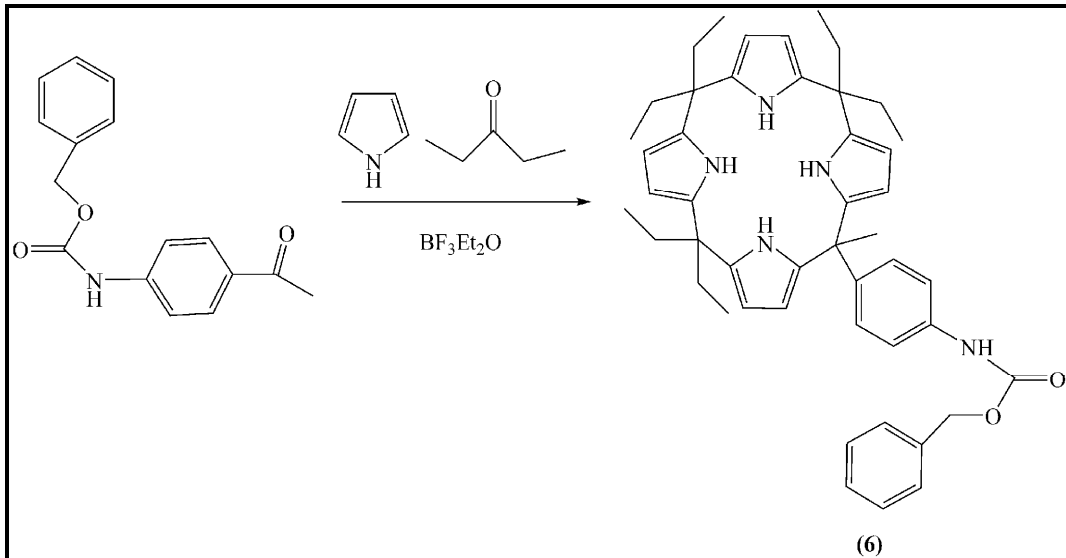
1,5 g p-aminoasetofenon CH₂Cl₂ (52,5 mL) ve piridin (1,5 mL) karışımında çözüldü ve bu karışıma %95'lik benzilchloroformat (1,8 mL) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su, 0,1 M HCl ve doymuş NaHCO₃ çözeltileri ile yıkandı. Bütün yıkamalar tamamlandıktan sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Madde etanolden kristallendirildi, verim: 75% (2,2 g), erime noktası: 120°C.



Şekil 4.5. Bileşik (5)'e ait sentez yöntemi

4.1.3.2. Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol sentezi (6)

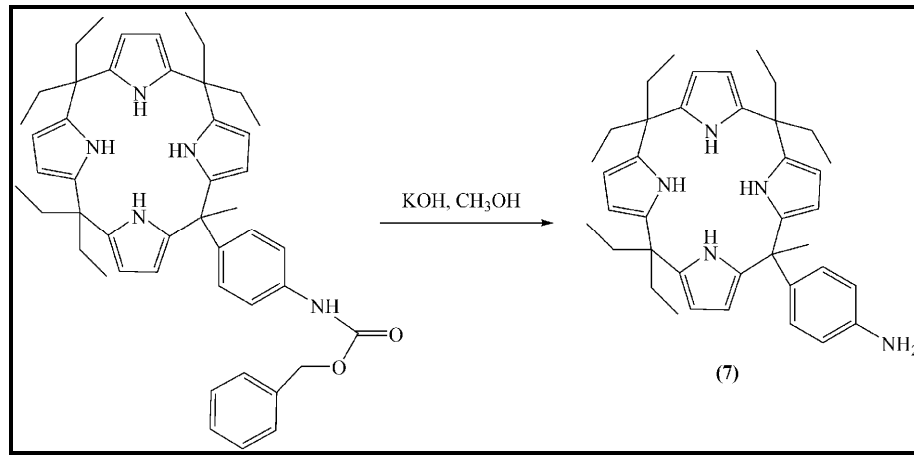
Cbz-protected p-aminoasetofenon (3,8 mmol, 1,0 g), pirol (14,4 mmol, 1 mL) ve 3-pentanon (15,2 mmol, 1,6 mL) 1:1 oranında CH_3OH ve CH_2Cl_2 (80 mL) karışımında çözüldü. Bu çözeltiye ($\text{BF}_3:\text{Et}_2\text{O}$) (9,53 mmol, 1,2 mL) damla damla ilave edildi ve 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücünün %50' si evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra 1:1 oranda CHCl_3 ve doymun NaHCO_3 çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz tuz ile yıkandı ve Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırdıktan sonra kolon kromatografisi (n-hekzan- etilasetat 3:1, silikajel) ile saflaştırıldı, verim: %15 (1,2 g), erime noktası: 103°C .



Şekil 4.6. Bileşik (6)'e ait sentez yöntemi

4.1.3.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol sentezi (7)

Benziloksikarbonilkaliks[4] pirol (0,138 mmol, 100 mg) 10 mL metanolde çözüldü. Sonra %40' lık sulu KOH (10 mL) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışım bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra organik faz dietileter ile ekstrakte edildi, su ile yıkandı ve evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra kalan ürün kolon kromatografisi (n-hekzan-etilasetat 4:1, silikajel) ile saflaştırıldı, verim:%17 (13,86 mg), erime noktası:205°C



Şekil 4.7. Bileşik (7)'e ait sentez yöntemi

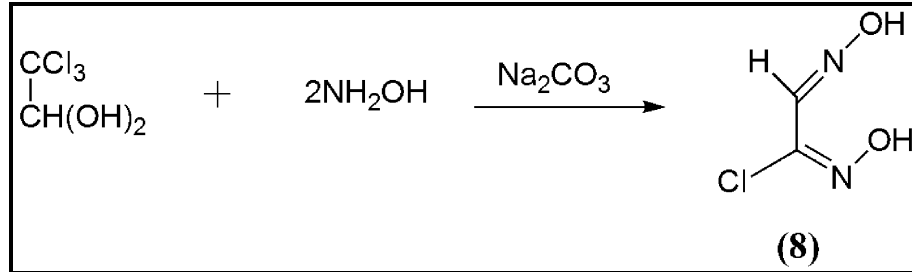
4.2. Oksim çıkış maddelerinin sentezi

4.2.1. anti-Klorogliksim sentezi

4.2.1.1. *amphi*-Klorogliksim sentezi

Literatürde sentezlendiği gibi, 63 g (0,9 mol) NH₂OH.HCl 200 mL suda çözülür ve 48 g (0,45 mol) Na₂CO₃ ile yavaş yavaş nötralleştirilir. Bu çözeltiye 50 g kloralhidrat ilave edilip bir gece kendi haline bırakılır. Derişik çözeltide tabakalar halinde beyaz kristaller oluşur. Buz-tuz karışımı ile çözelti -15°C'ye kadar soğutulur sonra 54 g NaOH'in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla mekanik karıştırıcıyla sürekli karıştırarak sıcaklığı -5°C'i aşmayacak şekilde ilave edilir. Soğutulan çözeltiye 32 mL %98'lik H₂SO₄ damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Rengi sarı olan lapamsı kristaller bir gece dinlenmeye bırakılır. Oluşan madde trompta süzülerek kurutulur ve

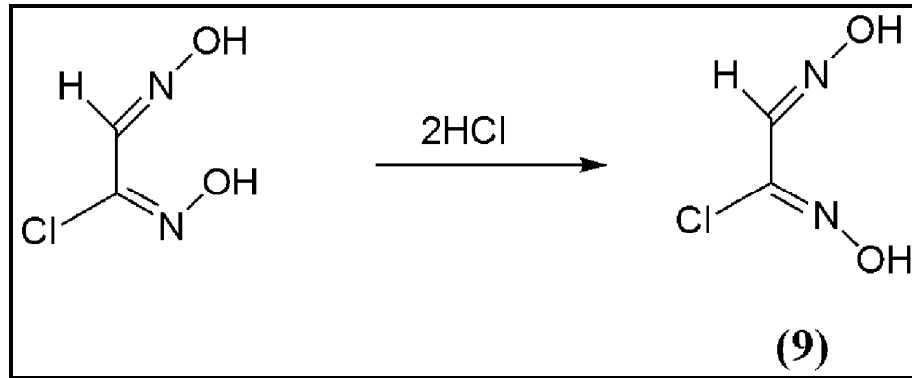
eter ile ekstrakte edilerek *amphi*-klorogliksim eter fazına alınır. Eter buharlaştırıldığında iğnecikler halinde renksiz kristaller oluşur ve 60 °C civarında sudan tekrar kristallendirilir. Oluşan uzun parlak kristaller vakum desikatöründe kurutulur, verim:%63 (23 g), erime noktası:150°C.



Şekil 4.8. Bileşik (8)'e ait sentez yöntemi

4.2.1.2. *anti*-Klorogliksim sentezi

29,5 g *amphi*-klorogliksim 190 mL %36,5'lik HCl içinde çözülür. Çözünen madde biraz sonra çökmeye başlar. Soğuk ortamda tamamen çöken madde süzülür ve trompla kurutulur, verim:%76 (9,74 g), 169-171 °C'de bozunmaktadır.



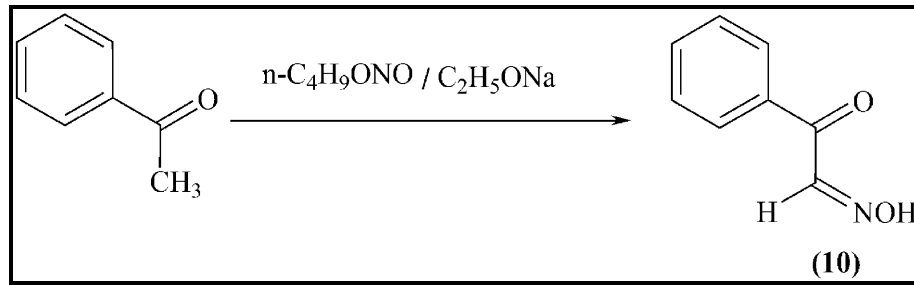
Şekil 4.9. Bileşik (9)'a ait sentez yöntemi

4.2.2. *anti*-Klorofenilgliksim sentezi

4.2.2.1. İsonitrosoasetofenon'un sentezi (10)

1 mol (2,3 g) sodyum metali 75 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine sıcaklık -10 °C'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak 0,1 mol (10,3 g) (12 mL) bütül nitrit yavaş yavaş 1 saat içinde damlatıldı. Karıştırmaya 30 dakika kadar daha

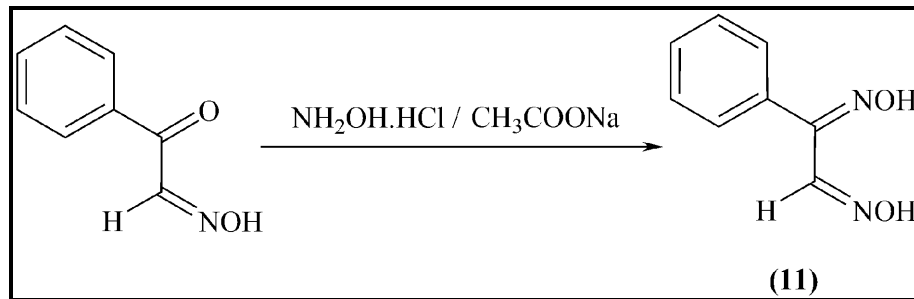
devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 0,1 mol (12 mL) asetofenon 30 dakikada damlatıldı. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Sarı- kırmızı kristaller oluşmaya başlayan madde bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülde, 150 mL dietil eter ile üç defa yıkandı ve eterin tamamı uzaklaştıktan sonra, asgari miktarda su ile çözöldü. Çözelti asetik asit ile asitlendirildiğinde (pH: 4,5-5,0) oluşan çökelti süzölüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Beyaz iğne şeklinde olan kristaller 60 °C etüvde kurutuldu, verim: % 65 (9,74 g), erime noktası: 127 °C.



Şekil 4.10. Bileşik (10)'a ait sentez yöntemi

4.2.2.2. Fenilglioksim sentezi (11)

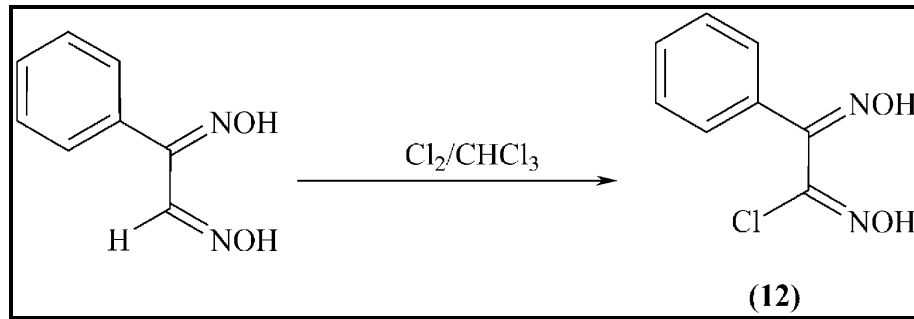
0,068 mol (10 g) isonitrosoasetofenon 30 mL alkolde çözöldü ve 100 mL'lik bir balona konuldu. Bunun üzerine verimi arttırmak için stokiyometrik oranın %20 fazlası 0,082 mol (5,67 g) hidroksilaminhidroklorür ve 0,163 mol (13,39 g) sodyum asetat'ın 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Kaynatma işleminden sonra balondaki karışımın vakum altında çözöcüsünün büyük kısmı uzaklaştırıldı. Süzöldü ve bol su ile yıkandı. Bu işlemlerin sonunda fenilglioksim alkol-su (1/2) karışımında kristallendirildi. Pembe renkli kristaller süzöldü ve vakumlu desikatörde kurutuldu, verim: % 72 (8,0 g), erime noktası: 167 °C.



Şekil 4.11. Bileşik (11)'e ait sentez yöntemi

4.2.2.3. *anti*-Klorofenilgliksim sentezi (12)

5 g fenilgliksim havanda öğütüldükten sonra 40 mL kloroform içerisinde süspansiyon haline getirilerek güneş ışığında 30 dakika kuru klor gazı geçirildi. Kirli beyaz renge dönmeye başlayan fenilgliksimden 254 nm dalga boyunda UV ışığı altında 30 dakika daha klor gazı geçirildi. Bu sırada karışımın sıcaklığı 35-40 °C civarına geldi ve karışım tamamen beyaz çökelek oluşturdu. Klorlama tamamlandıca oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisinde fazla klor gazı uzaklaşmaya kadar hava geçirildi. Çökelek süzülüp birkaç defa kloroform ile yıkandı ve etanol- su (1/2) karışımından kristallendirildi, verim: % 77 (4,6 g), erime noktası: 197 °C.

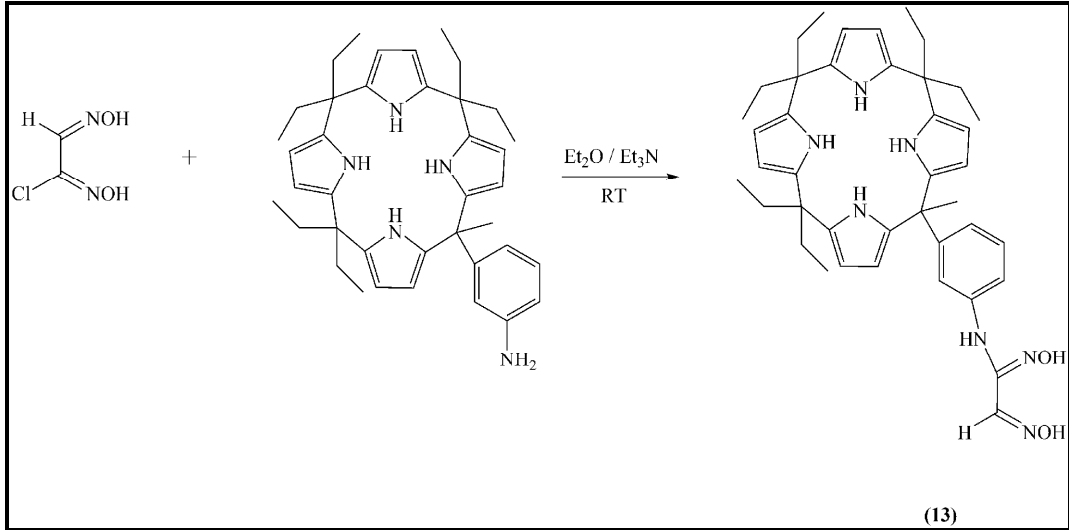


Şekil 4.12. Bileşik (12)'e ait sentez yöntemi

4.3. *vic*-Dioksim ligandlarının sentezi

4.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim (13)

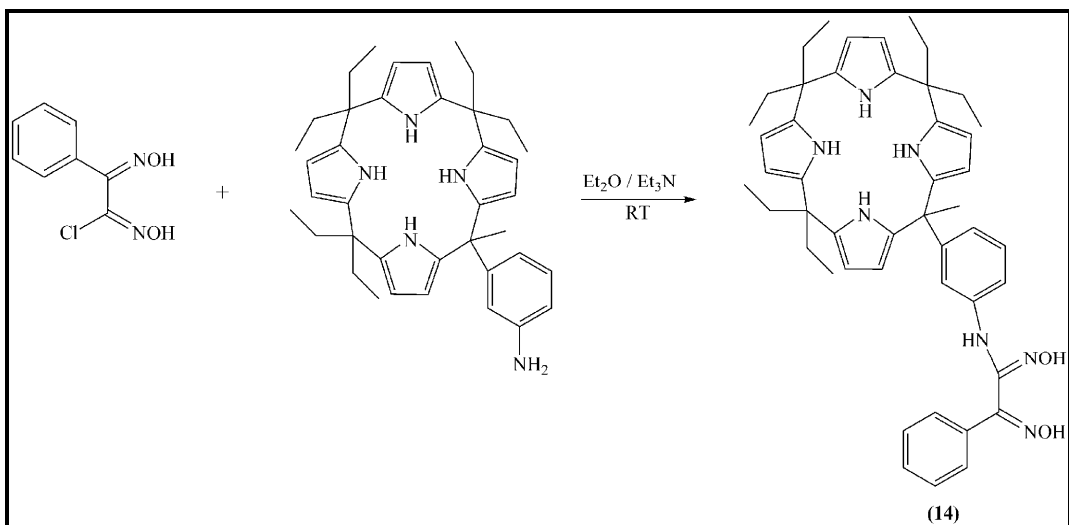
3-aminofenilkaliks[4]pirol (0,5 mmol, 295 mg) bileşiğinin 15 mL eterdeki çözeltisine, *anti*-klorogliksim'in (0,1 mmol, 12 mg) eterdeki çözeltisi soğuk ortamda ilave edildi. Daha sonra ortama 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra doymuş NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı ve susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırdıktan sonra kolon kromatografisi (MeOH/CHCl₃, 3/97) ile saflaştırıldı, verim:%30 (0,1 g), erime noktası:145°C.



Şekil 4.13. Bileşik (13)'e ait sentez yöntemi

4.3.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim (14)

3-aminofenilkaliks[4]pirol (0,5 mmol, 295 mg) bileşiğinin 15 mL eterdeki çözeltisine, *anti*-klorofenilgliksim'in (0,1 mmol, 95 mg) eterdeki çözeltisi soğuk ortamda ilave edildi. Daha sonra ortama 0,5 mL trietilamin ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra doygun NaHCO₃ çözeltisi ile yıkadı ve susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırdıktan sonra kolon kromatografisi (MeOH/CHCl₃, 3/97) ile saflaştırıldı, verim:%25 (0,09 g), erime noktası:168°C.

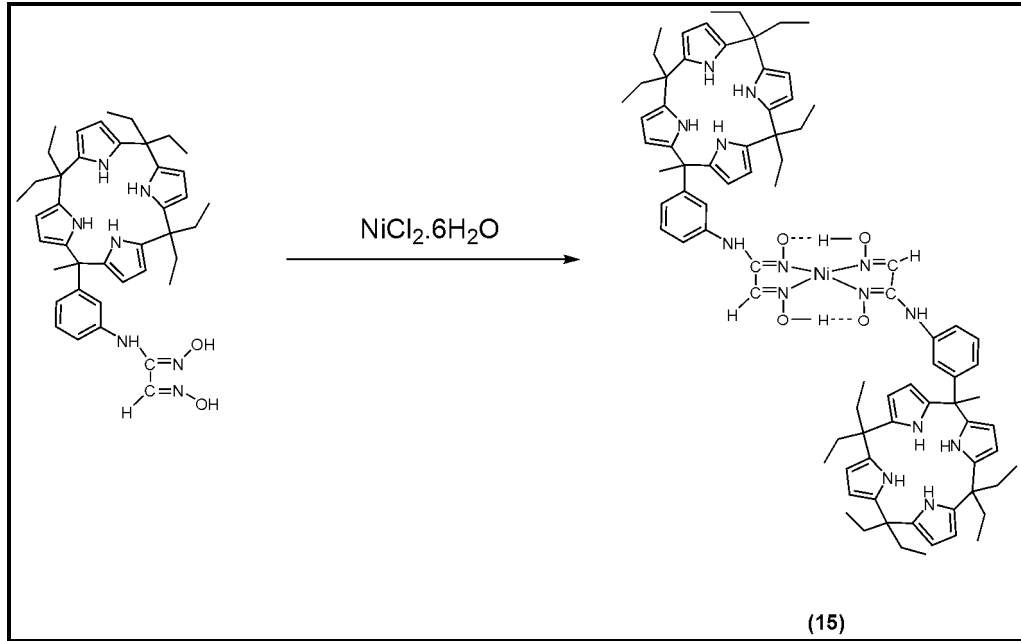


Şekil 4.14. Bileşik (14)'e ait sentez yöntemi

4.4. vic-Dioksim komplekslerinin sentezi

4.4.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Ni (II) kompleksi sentezi (15)

0,1 mmol (67,5 mg) ligandın (13) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (11,8 mg) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim: %65 (0,018 g), erime noktası: 255 °C.

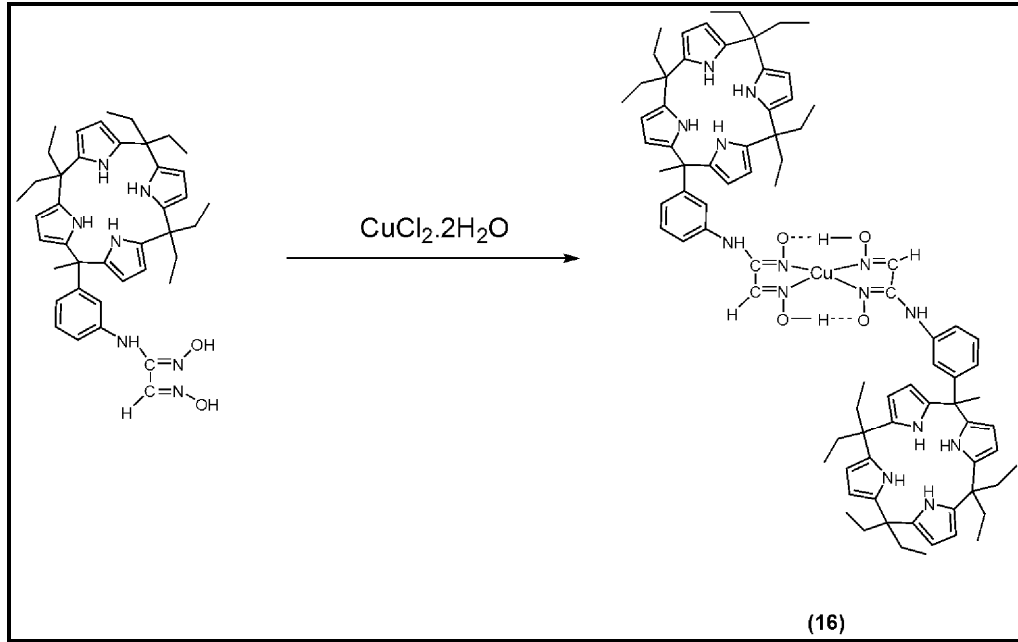


Şekil 4.15. Bileşik (15)'e ait sentez yöntemi

4.4.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Cu (II) kompleksi sentezi (16)

0,1 mmol (67,5 mg) ligandın (13) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (8,5 mg) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' un 10 mL. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan koyu yeşil çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı.

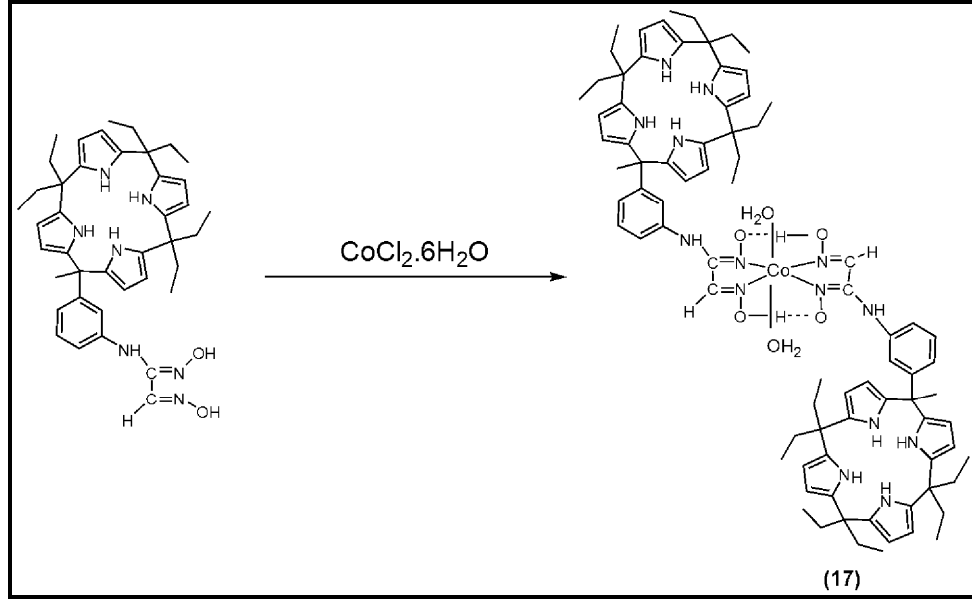
Kompleks süzöldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etövide kurutuldu, verim:%55 (0,038 g), erime noktası:267 °C.



Şekil 4.16. Bileşik (16)'e ait sentez yöntemi

4.4.3. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Co (II) kompleksi sentezi (17)

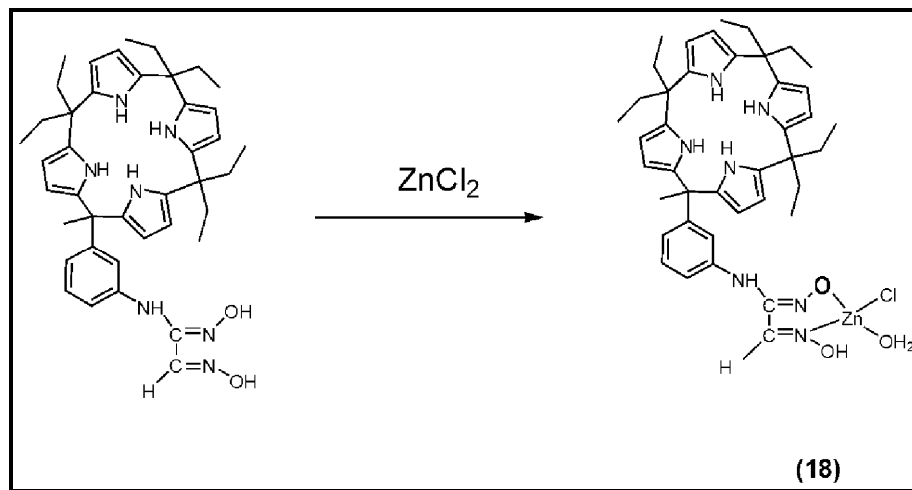
0,1 mmol (67,5 mg) ligandın (13) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (11,9 mg) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzöldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etövide kurutuldu, verim:%35 (0,025 g), erime noktası>300 °C.



Şekil 4.17. Bileşik (17)'e ait sentez yöntemi

4.4.4. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Zn (II) kompleksi sentezi (18)

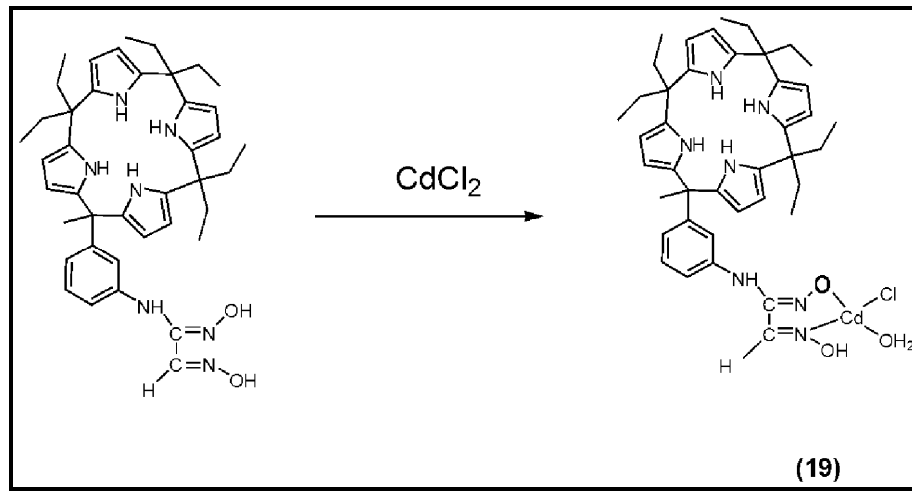
0,1 mmol (67,5 mg) ligandın (13) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,1 mmol (13,8 mg) $ZnCl_2$ 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 5-5,5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan açık sarı renkli çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim:%70 (0,055 g), erime noktası:195 °C.



Şekil 4.18. Bileşik (18)'e ait sentez yöntemi

4.4.5. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Cd (II) kompleksi sentezi (19)

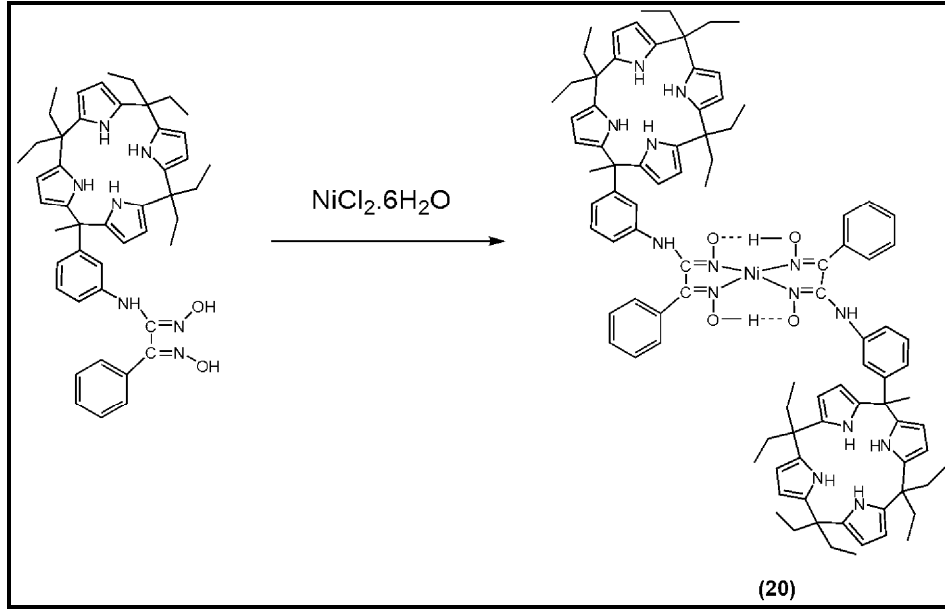
0,1 mmol (67,5 mg) ligandın (**13**) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,1 mmol (18,4 mg) CdCl_2 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 5-5,5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan krem renkli çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim:%65 (0,054 g), erime noktası: 184 °C.



Şekil 4.19. Bileşik (19)'e ait sentez yöntemi

4.4.6. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Ni(II) kompleksi sentezi (20)

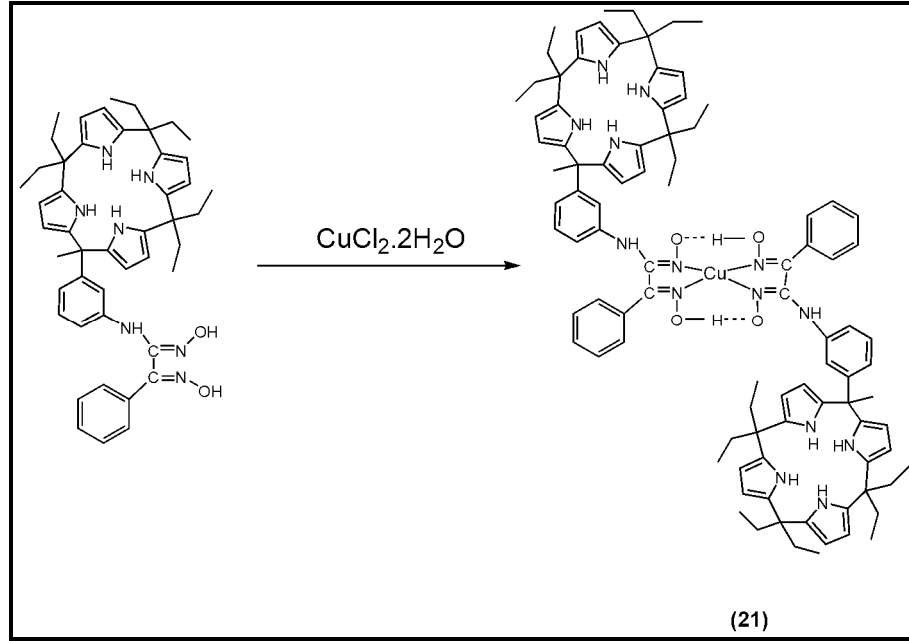
0,1 mmol (75,1 mg) ligandın (**14**) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (11,8 mg) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim: %58 (0,045 g), erime noktası:235 °C.



Şekil 4.20. Bileşik (20)'e ait sentez yöntemi

4.4.7. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Cu(II) kompleksi sentezi (21)

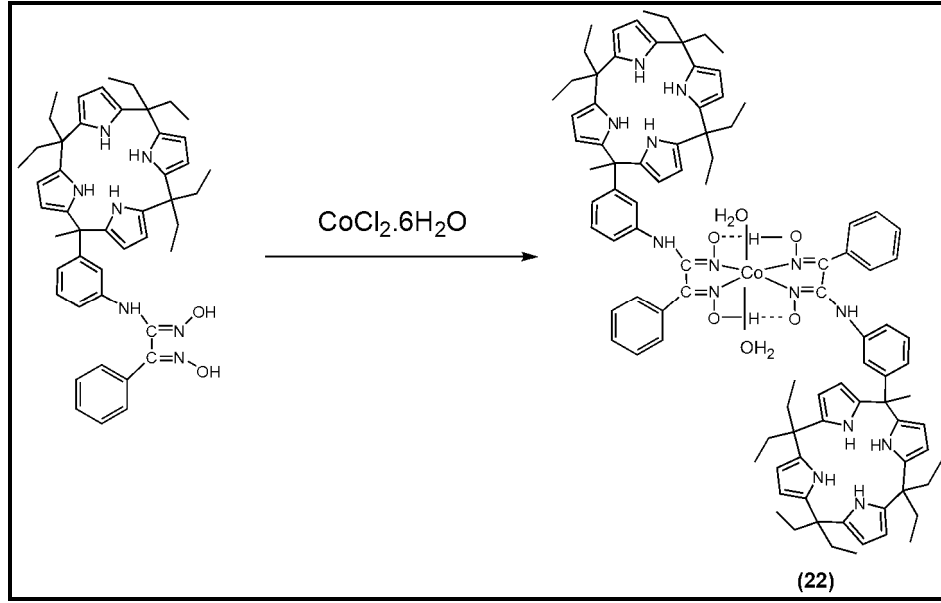
0,1 mmol (75,1 mg) ligandın (14) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (8,5 mg) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' un 10 mL. etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan koyu yeşil çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim: %52 (0,04 g), erime noktası: 215 °C.



Şekil 4.21. Bileşik (21)'e ait sentez yöntemi

4.4.8. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Co(II) kompleksi sentezi (22)

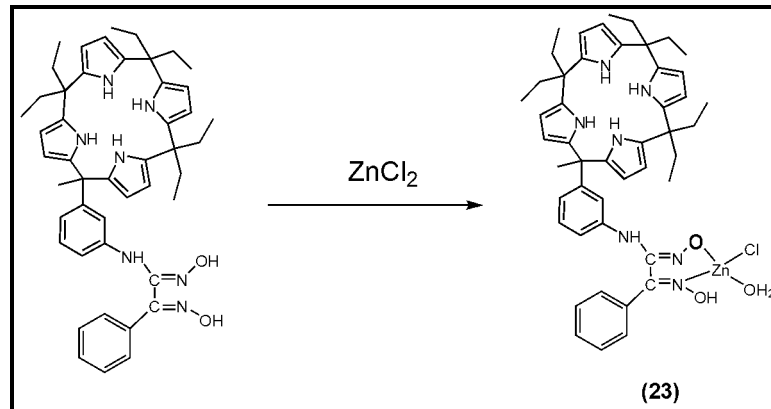
0,1 mmol (75,1 mg) ligandın (14) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,05 mmol (11,9 mg) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 4,5-5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan kahverengi çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim: %46 (0,037 g), erime noktası: 220 °C.



Şekil 4.22. Bileşik (22)'e ait sentez yöntemi

4.4.9. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Zn(II) kompleksi sentezi (23)

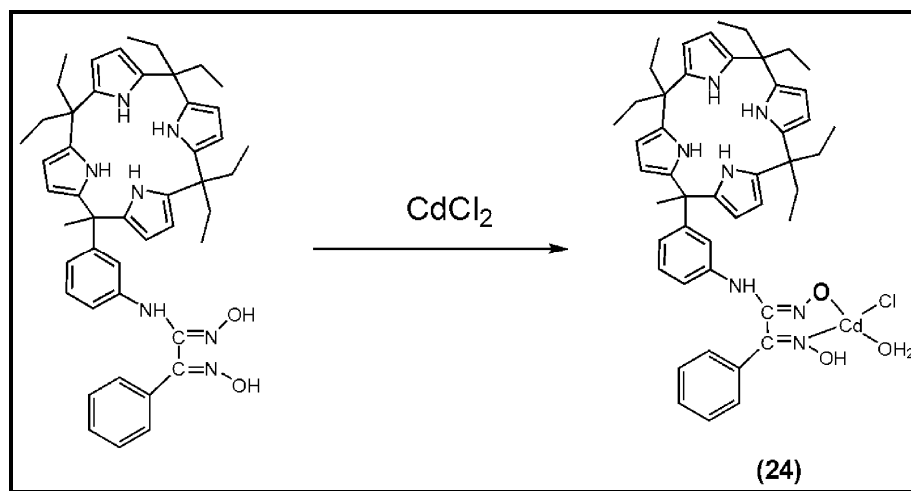
0,1 mmol (75,1 mg) ligandın (14) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,1 mmol (13,8 mg) $ZnCl_2$ 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 5-5,5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim:%42 (0,036 g), erime noktası:185 °C.



Şekil 4.23. Bileşik (23)'e ait sentez yöntemi

4.4.10. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilgliksim Cd(II) kompleksi sentezi (24)

0,1 mmol (75,1 mg) ligandın (**14**) etanoldeki çözeltisinin üzerine 0,1 mmol (18,4 mg) CdCl_2 'un 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin pH'sı 5-5,5 oluncaya kadar 0,1 M NaOH ilave edildi. Oluşan gül kırmızısı çökelek yarım saat su banyosunda dinlenmeye bırakıldı. Kompleks süzüldü, su ve alkolle yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu, verim:%55 (0,045 g), erime noktası: 174 °C.



Şekil 4.24. Bileşik (24)'e ait sentez yöntemi

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Çalışmaları

4.2.1 Modifiye yüzeylerin hazırlanması

4.2.1.1. Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş çıplak GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC yüzeyi, zımparalanmış ve parlatılmış temiz GC elektrodun, 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, dönüşümlü voltametri yöntemi ile yükseltgenme yönünde çoklu potansiyel taramasına maruz bırakılması ile hazırlanmıştır. Şekil 5.10, Şekil 5.13 ve Şekil 5.16'da elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC yüzeyi voltamogramı çizgi ile belirtilmiştir.

4.2.1.2. OMKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için öncelikle oktametilkaliks[4]pirol (OMKP) bileşiği yüksek saflıkta sentezlenmiştir. Sentezlenen oktametilkaliks[4]pirol (OMKP) bileşiğinin 1×10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitrilde hazırlanıp camı karbon elektrot yüzeyine, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenmeyle modifiye edilmiştir. OMKP-GC yüzeyinin modifikasyon voltamogramı Şekil 5.10'da görülmektedir. Elde edilen OMKP-GC yüzeyinin dopamine ve ferrisiyanür redoks problemleriyle elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmış ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir.

4.2.1.3. 3AFKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Bu yüzeyin hazırlanması için 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği üç aşamalı olarak sentezlenmiştir. 3AFKP-GC yüzeyinin hazırlanması için önce 3AFKP'ün 1×10^{-3} M'lık çözeltisi 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren asetonitrilde hazırlanıp camı karbon elektrot yüzeyine, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenmeyle modifiye edilmiştir. 3AFKP-GC yüzeyinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.13'de ve bu yüzeyin dopamine ve ferrisiyanür redoks problemleriyle elektrokimyasal karakterizasyon voltamogramları Şekil 5.15'de gösterilmiştir.

4.2.1.4. 4AFKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

4AFKP-GC modifiye yüzeyi, zımparalanmış ve parlatılmış temiz camı karbon elektrodun, 1×10^{-3} M 4-aminofenilkaliks[4]pirol (4AFKP) bileşiğinin 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenmeyle modifiye edilmiştir. 4AFKP-GC yüzeyinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.16'da ve bu yüzeyin dopamine ve ferrisiyanür redoks problemleriyle elektrokimyasal karakterizasyon voltamogramları Şekil 5.18'de gösterilmiştir.

4.2.2. Yüzeylerin spektroskopisi, mikroskopi ve diğer yöntemlerle karakterizasyonları

Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) deneylerinde dört farklı yüzeyin (camsı karbon, oktametilkaliks[4]pirol camsı karbon (OMKP-GC), 3-aminofenilikalik[4]pirol camsı karbon (3AFKP-GC), 4-aminofenil kaliks[4]pirol camsı karbon (4AFKP-GC) IR spektrumları Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da verilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin XPS genel spektrumları Şekil 5.19, Şekil 5.21 ve Şekil 5.23'de gösterilmiştir ve bu yüzeylerin C ve N atomlarına ait kısmî tarama spektrumları ve fit sonuçları Şekil 5.20, Şekil 5.22 ve Şekil.5.24 'de gösterilmiştir. Fit sonuçlarına göre atomların bağlanma özellikleri ve ait oldukları gruplar Çizelge 5.22, Çizelge 5.23 ve Çizelge 5.24'de verilmiştir. RAIRS ve XPS deneyleri sonucu OMKP, 3AFKP ve 4AFKP moleküllerin camsı karbon yüzeyine bağlanma şekli sırasıyla Şekil 5.11, Şekil 5.14 ve Şekil 5.17'de gösterilmiştir.

Hazırlanan yüzeylerin elipsometri ile kalınlık ölçümü sonuçları Çizelge 5.25, Çizelge 5.26, Çizelge 5.27, Çizelge 5.28, Çizelge 5.29 ve Çizelge 5.30'da verilmiştir. OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin temas açısı deneyi sonuçları Çizelge 5.31'de verilmiştir. Ayrıca yalın GC, OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin üç boyutlu Atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü Şekil 5.27, Şekil 5.28, Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da gösterilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerler arasında büyük bir yakınlık vardır. Bu durum, sentezlenen bileşikler için önerilen yapıları doğrulamaktadır.

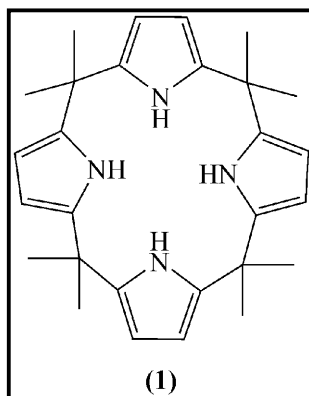
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları

Bileşik	Kapalı formülü	Denel (hesaplanan)		
		% C	% H	% N
13	C ₄₁ H ₅₃ N ₇ O ₂	72,75 (72,89)	7,78 (7,85)	14,35 (14,52)
14	C ₄₇ H ₅₇ N ₇ O ₂	74,95 (75,10)	7,47 (7,59)	12,96 (13,05)
15	C ₈₂ H ₁₀₄ N ₁₄ O ₄ Ni	69,85 (69,98)	7,25 (7,39)	13,82 (13,94)
16	C ₈₂ H ₁₀₄ N ₁₄ O ₄ Cu	69,58 (69,73)	7,28 (7,37)	13,75 (13,89)
17	C ₈₂ H ₁₀₈ N ₁₄ O ₆ Co	68,11 (68,23)	7,42 (7,49)	13,48 (13,59)
18	C ₄₁ H ₅₂ N ₇ O ₃ ClZn	62,15 (62,21)	6,45 (6,57)	12,28 (12,39)
19	C ₄₁ H ₅₂ N ₇ O ₃ ClCd	58,65 (58,72)	6,12 (6,20)	11,55 (11,69)
20	C ₉₄ H ₁₁₂ N ₁₄ O ₄ Ni	72,25 (72,37)	7,08 (7,19)	12,45 (12,58)
21	C ₉₄ H ₁₁₂ N ₁₄ O ₄ Cu	71,95 (72,15)	7,07 (7,16)	12,47 (12,54)
22	C ₉₄ H ₁₁₆ N ₁₄ O ₆ Co	70,67 (70,73)	7,20 (7,27)	12,37 (12,29)
23	C ₄₇ H ₅₈ N ₇ O ₃ ClZn	64,82 (64,94)	6,59 (6,68)	11,19 (11,28)
24	C ₄₇ H ₅₈ N ₇ O ₃ ClCd	61,45 (61,58)	6,12 (6,33)	10,52 (10,70)

5.2. Spektral Analiz Yorumları

5.2.1. FTIR spektrumları ile ilgili yorumlar

5.2.1.1. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiği

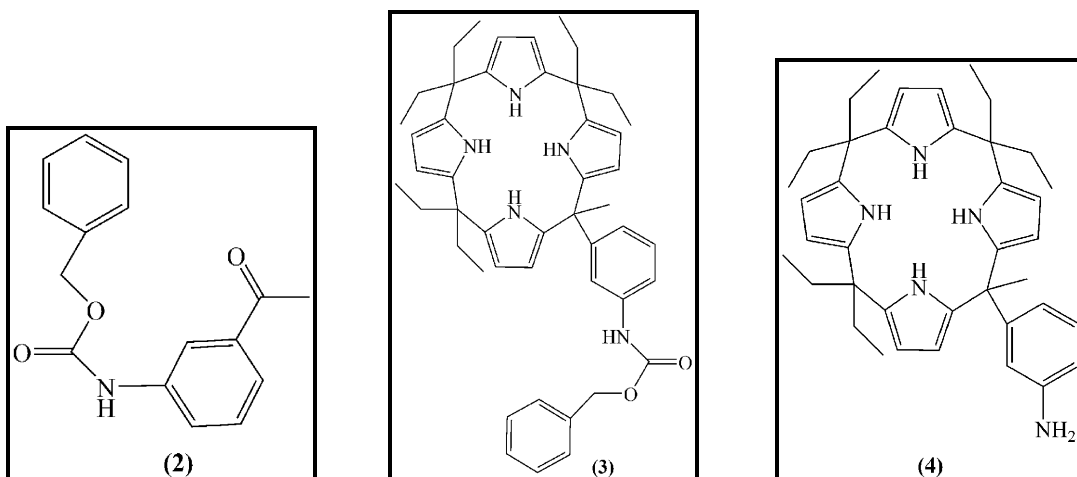


Pirol ve asetonun metanol içerisinde gerçekleşen reaksiyonunda kısa bir süre içinde beyaz toz halinde elde edilen oktametilkaliks[4]pirol (1) bileşiğinin IR spektrumunda 3444 cm⁻¹’de gözlenen kuvvetli pik N-H gerilme titreşimlerine ve 1578

cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmelerine aittir. Ayrıca $2869\text{-}2972\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ gerilmelerine ve 3105 cm^{-1} civarında da aromatik $-\text{CH}$ gerilmelerine ait bandlar gözlenmiştir.

5.2.1.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri

- Benziloksikarbonil-m-aminoasetofenon (**2**)
- Benziloksikarbonil-kaliks[4]pirol (**3**)
- 3-aminofenilkaliks[4]pirol (**4**)



Bileşikler (**2-4**)' e ait FTIR spektrumları Ek'de verilmiştir ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Bileşikler (**2-4**)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri

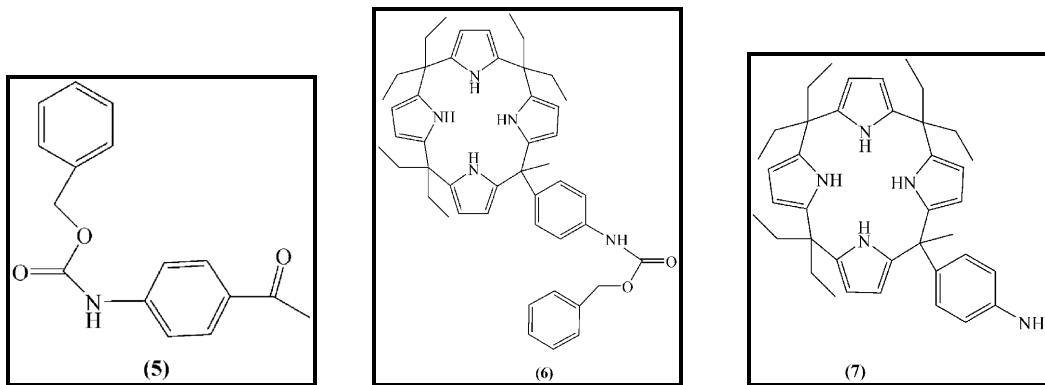
Bileşik	$\nu_{\text{C-H (alf.)}}$	$\nu_{\text{C-H (arm.)}}$	$\nu_{\text{N-H}}$		$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{benzen}	$\nu_{\text{C=C}}$
2	2871- 2897	3000- 3100	3326	-	1705	1423- 1615	1531
3	2876- 2969	3000- 3100	3438	-	1715	1423- 1615	1538
4	2876- 2961	3000- 3100	3384	3307	-	1423- 1615	1584

3 numaralı bileşiğin yapısında bulunan amid N-H gerilme titreşimi 3438 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **4** numaralı bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan $-\text{NH}_2$ grubuna ait 3384 cm^{-1} ve 3307 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri gözlenmiş ve **3** numaralı bileşiğin yapısında bulunan ve

IR spektrumunda 1715 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil pikleri bu bileşiğin hidrolizi ile kaybolmuştur.

5.2.1.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri

- Benziloksikarbonil-p-aminoasetofenon (**5**)
- Benziloksikarbonil-kaliks[4] pirol (**6**)
- 4-aminofenilkaliks[4]pirol (**7**)



Bileşikler (**5-7**)' e ait FTIR spektrumları Ek'de verilmiştir ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.3' de verilmiştir.

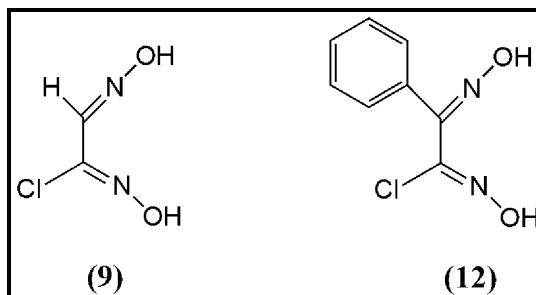
Çizelge 5.3. Bileşikler (**5-7**)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	$\nu_{\text{C-H (alf.)}}$	$\nu_{\text{C-H (arm.)}}$	$\nu_{\text{N-H}}$		$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{benzen}	$\nu_{\text{C=C}}$
5	2871-2897	3000-3100	3326	-	1705	1423-1615	1531
6	2876-2969	3000-3100	3435	-	1715	1423-1615	1538
7	2876-2966	3000-3111	3353	3295	-	1423-1615	1584

6 nolu bileşiğin yapısında bulunan amid N-H gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} 'de, karbonil piki 1710 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **7** nolu bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan $-\text{NH}_2$ grubuna ait 3353 cm^{-1} ve 3295 cm^{-1} 'de asimetric ve simetric gerilme titreşimleri gözlenmiş ve **6** nolu bileşiğinin yapısında bulunan ve IR spektrumunda 1715 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil pikleri bu bileşiğin hidrolizi ile kaybolmuştur.

5.2.1.4. Oksim çıkış maddeleri

- *anti*-klorglioksim (**9**)
- *anti*-klorfenilglioksim (**12**)



Bileşikler (**9,12**)' e ait FTIRspektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.4' de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Bileşikler (**9,12**)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri

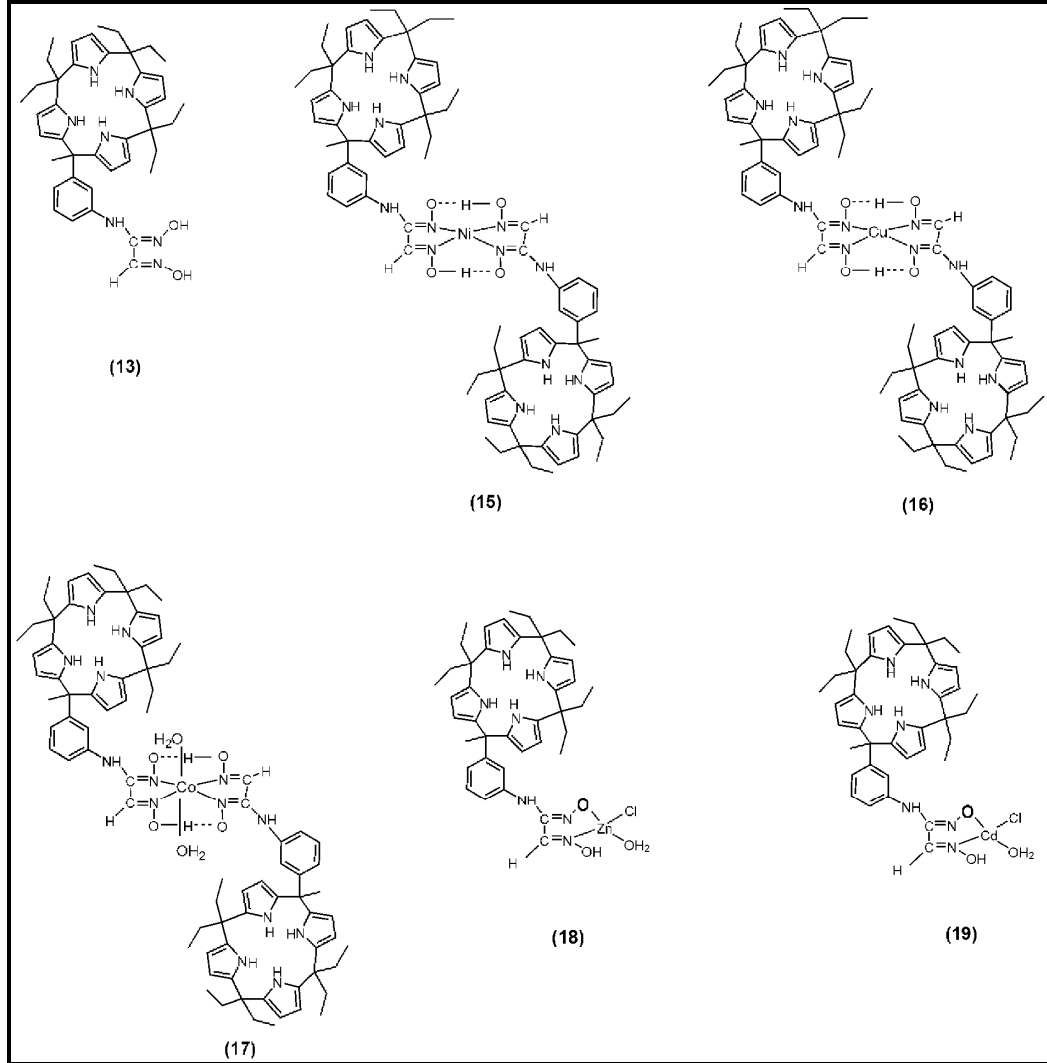
Bileşik	ν_{O-H}	ν_{N-O}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H} (alf)	ν_{C-H} (arm)
9	3250	988	1648		2880-2898	
12	3320	985	1636	1576		2892-3030

Bileşiklerin FTIR spektrumlarında (**9,12**) sırasıyla 3250, 3320 cm^{-1} 'de gözlenen pikler O-H gerilme titreşimlerine, 1576 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pikler aromatik -C=C- gerilmelerine aittir. Oksim türevleri için spesifik olan N-O gerilme frekansının beklendiği gibi 985 cm^{-1} civarında, C=N gerilme titreşimlerinde 1648 ve 1636 cm^{-1} gözlenmesi oksim oluşumunu destekleyen diğer verilerdir. Ayrıca 2892-3030 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pikler, **12** numaralı bileşikte gözlenen aromatik -CH gerilmelerine; 2880-2898 cm^{-1} de gözlenen zayıf pikler, **9** numaralı bileşikte gözlenen alifatik -CH gerilmelerine aittir.

5.2.1.5. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminoglioksim ve kompleksleri

- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminoglioksim (**13**)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminoglioksim Ni (II) kompleksi (**15**)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminoglioksim Cu (II) kompleksi (**16**)

- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Co (II) kompleksi (**17**)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Zn (II) kompleksi (**18**)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminogliksim Cd(II) kompleksi (**19**)



Bileşikler (**13**, **15-19**)' a ait FTIR spektrumları Ek'de verilmiştir ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Bileşikler (13,15-19)'un karakteristik FTIR spektrum verileri

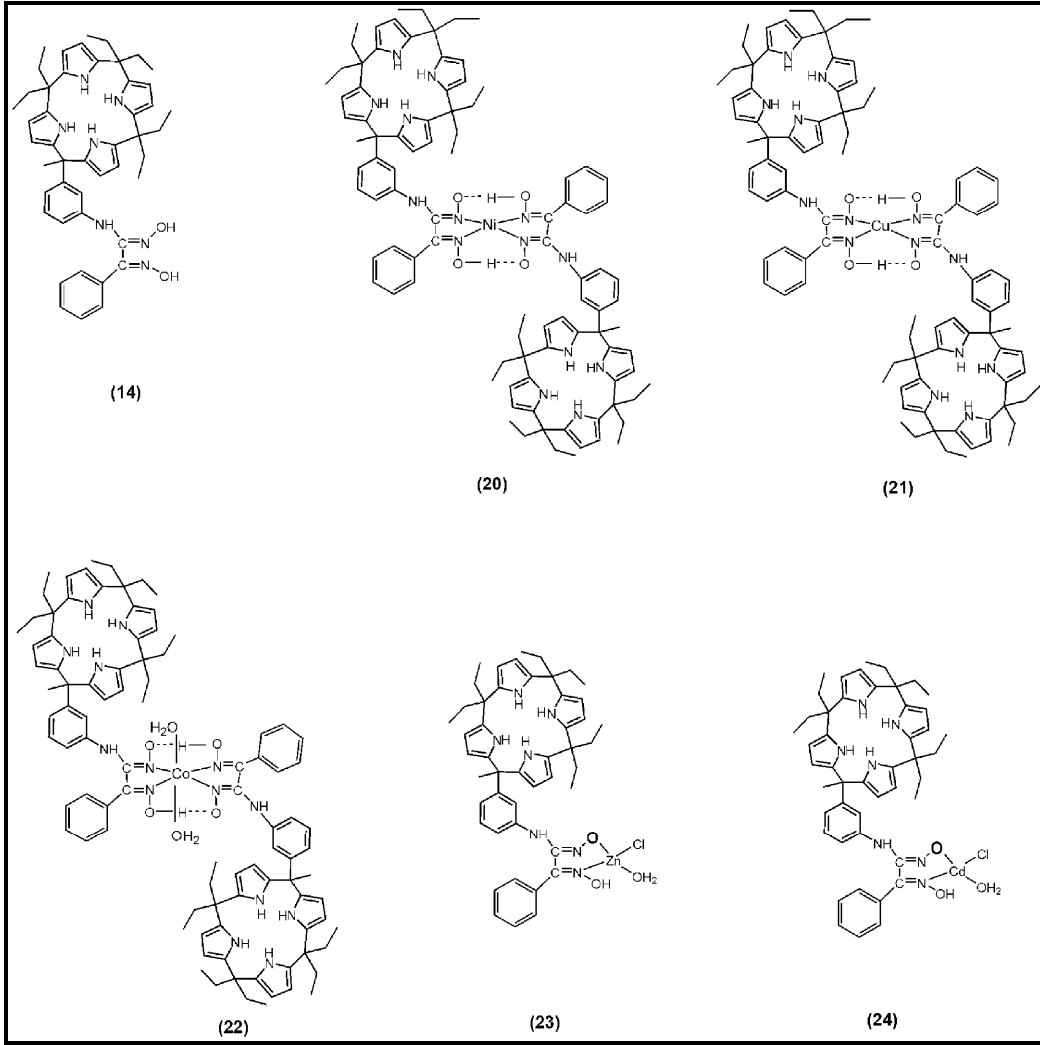
Bileşik	ν_{O-H}	ν_{N-H}	$\nu_{O-H...O}$	ν_{N-O}	$\nu_{C=N}$	ν_{C-H} (alf.)	ν_{C-H} (arm.)
13	3335		-	988	1587	2876-2965	2980-3100
15	-	3435	1710	986	1574	2875-2964	2980-3100
16	-	3431	1716	982	1572	2849-2963	2980-3100
17	3309	3431	1704	982	1578	2849-2963	2980-3100
18	3325	-	-	978	1570	2876-2965	3010-3060
19	3325	-	-	980	1572	2876-2966	3010-3060

Sentezlenen *vic*-dioksim ligandın (**13**) ve komplekslerin (**15-19**) IR spektrum değerleri Çizelge 5.5.'de verilmiş olup bu değerler incelendiğinde, 3-aminofenilkaliks[4]pirol (**4**) bileşiğindeki $-NH_2$ grubuna ait 3430 ve 3384 cm^{-1} de gözlenen asimetrik ve simetrik gerime titreşimlerinin oksim bileşiği oluşması durumunda kaybolduğu, ligandın IR spektrumunda oksimler için spesifik olan O-H ve N-H gerilme frekanslarının tek bir değer olarak 3335 cm^{-1} de geniş bir band olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Amin bileşiğinde bulunmayan ve azometin grubuna dolayısıyla oksim oluşumuna ait C=N gerilme frekansının 1587 cm^{-1} de gözlenmesi, oksim türevleri için spesifik olan N-O gerilme frekansının beklendiği gibi 988 cm^{-1} de gözlenmesi oksim oluşumunu desteklemektedir. Bu değerler benzer *vic*-dioksim ligandları için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir (Kılıç ve ark., 2008, Özer ve ark., 2008).

Komplekslerin IR spektrum değerleri incelendiğinde, Liganda OH grubuna ait gerilme titreşiminin Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinde kaybolması, 1710 cm^{-1} (**15**), 1716 cm^{-1} (**16**), 1704 cm^{-1} (**17**) 'de O-H---O' a ait zayıf deformasyon bandlarının ortaya çıkması *vic*-dioksim komplekslerinde gözlenen hidrojen köprüsüne ait pikler için karakteristik banlardır. Ligandın IR spektrumunda 1587 cm^{-1} de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde $1572-1578\text{ cm}^{-1}$ civarına kayması metalin oksim azotu üzerinden N,N şelatı oluşturduğunu göstermektedir (Karapınar ve Kabay, 2007).

5.2.1.6.3-(4-metil9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim ve kompleksleri

- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim (14)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Ni (II) kompleksi (20)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Cu (II) kompleksi (21)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Co (II) kompleksi (22)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Zn (II) kompleksi (23)
- 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19-hekzaetil-kaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim Cd (II) kompleksi (24)



Bileşikler (14, 20-24)' a ait FTIR spektrumları Ek'de verilmiştir ve gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.6' de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Bileşikler (14,20-24)'ün karakteristik FTIR spektrum verileri

Bileşik	ν_{O-H}	ν_{N-H}	$\nu_{O-H...O}$	ν_{N-O}	$\nu_{C=N}$	ν_{C-H} (alf)	ν_{C-H} (arm)
14	3341	3431	-	981	1635	2876- 2966	2980- 3107
20	-	3425	1702	978	1576	2876- 2965	3010- 3060
21	-	3363	1706	975	1584	2877- 2966	3010- 3060
22	3274	3391	1710	977	1605	2877- 2966	3010- 3060
23	3325	3433	-	978	1601	2876- 2965	3010- 3060
24	3325	3433	-	980	1601	2876- 2966	3010- 3060

vic-Dioksim ligandının (**14**) IR spektrumu incelendiğinde, 3-aminofenilikaliks [4]pirol bileşiği için -NH₂ grubuna ait 3430 cm⁻¹ ve 3384 cm⁻¹'de asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin, oksim bileşiği oluşturması durumunda kaybolduğu ve NH'a ait 3431 cm⁻¹'de ve oksim OH'larına ait 3341 cm⁻¹'de titreşim absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca oksim grubuna ait C=N ve N-O titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 1635 ve 981 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Literatürde benzer oksim bileşikleri için N-H, O-H, C=N ve N-O gruplarına ait titreşim bandları sırasıyla 3460-3390, 3340-3230, 1660-1620 ve 985-930 cm⁻¹ aralıklarında gözlendiği belirtilmektedir (Kılıç ve ark., 2008; Özer ve ark., 2008; Coşkun ve ark.,2008; Karapınar ve ark., 2006; Durmuş ve ark., 2004). Sentezlenen bileşikler için gözlenen değerlerin bu değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir. *vic*-Dioksim ligandı ve kompleksleri (**14,20-24**) için aromatik C=C gerilme titreşimleri 1598-1604 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2876-2966 cm⁻¹'de ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 2980-3100 cm⁻¹'de görülmektedir.

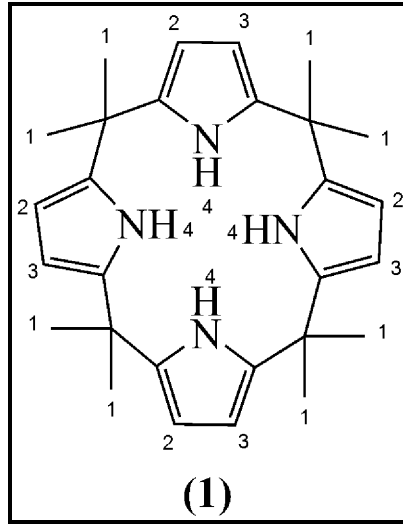
Bileşiklere ait spektrumlarda dikkati çeken en önemli özellik, ligand ve komplekslerine ait benzer grupların titreşimlerine ait bantların çok az kaymalarla yerlerini muhafaza etmeleridir. Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, intramoleküler hidrojen köprülerinin varlığına işaret eden ligand için gözlenmeyen (O-H...O) bükülme titreşimleri 1700 cm⁻¹ civarında çıkmıştır (Taş ve ark., 2004; Özer ve ark., 2008). Liganda ait 3341 cm⁻¹'de bulunan O-H bandının kaybolması hidrojen köprüsü oluştuğunu gösteren ayrı bir delildir. Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde, N,N-metal koordinasyon bağından dolayı $\nu(C=N)$ bandı 1601-1576 cm⁻¹ arasında görülmüştür. Aynı zamanda kare düzlem yapıda olan Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde O-H absorpsiyon bandları gözlenmezken, oktahedral yapıda olan Co(II) ve tetrahedral yapıda bulunan Zn(II) komplekslerinde sırası ile 3274 ve 3433 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandları, su molekülünün varlığını göstermiştir (Canpolat ve ark., 2008; Karapınar ve ark., 2006).

5.2.2. Sentezlenen bileşiklerin NMR ve kütle spektrumları ile ilgili yorumlar

5.2.2.1. Oktametilkaliks[4]pirol bileşiği

Oluşan beyaz toz kristallerin kloroform-d₆'daki ¹H-NMR spektrumu Ek 'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda $\delta=1,56$ ppm'de metil protonları singlet olarak,

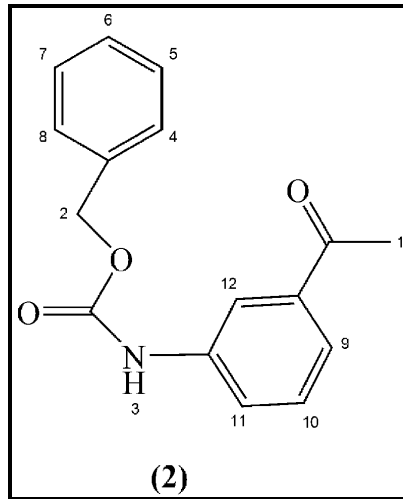
$\delta=5,92$ ppm'de dublet olarak pirolün 3- ve 4- CH protonları ve $\delta=7,01$ ppm'de geniş azot protonları piki görülmektedir.



Çizelge 5.7. 1 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH ₃ (1)	C-H (2-3)	N-H (4)
1	1,56 (s, 18H)	5,92 (d, 8H)	7,01 (brs, 4H)

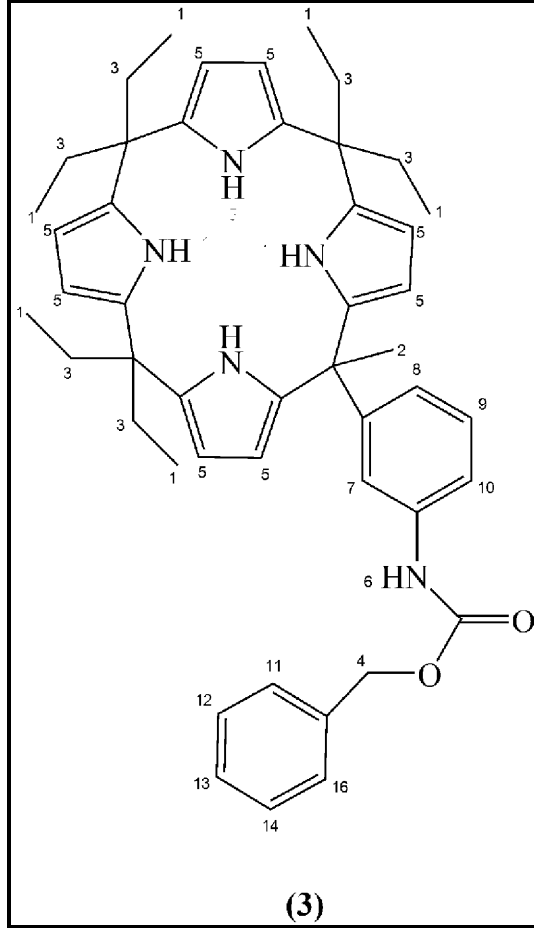
5.2.2.2. 3-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri



Yapı aydınlatılmasında çok önemli verilerden olan $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan, yapıdaki protonlara ait kimyasal değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. 2 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	$-\text{CH}_2$ (2)	N-H (3)	Ar-H (4-11)	Ar-H (12)
2	2,52 (s,3H)	5,21 (s,2H)	7,0 (brs,1H)	7,25-7,71 (m,8H)	7,97 (s,1H)

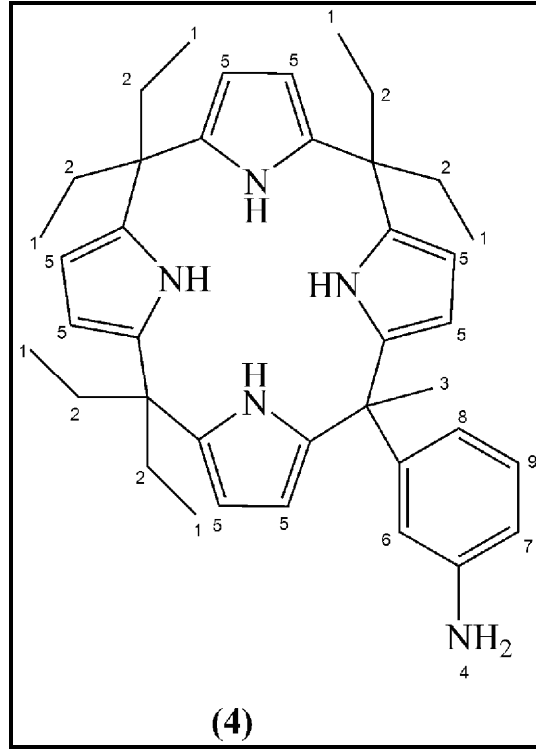


3 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.9’da verilmiş olup, literatür ile uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005).

Çizelge 5.9. 3 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_3+CH_2 (2,3)	OCH_2 (4)	CH_{pyr} (5)	N-H (6)	Ar-H (7-16)	NH_{pyr}
3	0,57-0,70 (m,18H)	1,73-1,94 (m,15H)	5,16 (s,2H)	5,55-5,90 (m,8H)	6,48 (bs,1H)	6,72 (d,1H)	6,90 (brs,2H)
						6,74 (m,1H)	7,37 (brs,2H)
						7,15-7,35 (m,7H)	

3 numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 8,0, 8,1, 8,2, 28,0, 28,6, 28,7, 28,8, 105,1, 105,2, 105,7, 106,1, 128,4, 128,5, 128,6, 128,7, 128,9, 136,2, 136,6, 136,9, 137,2, 137,7, 149,2, 153,7 ppm olup literatür ile uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005).



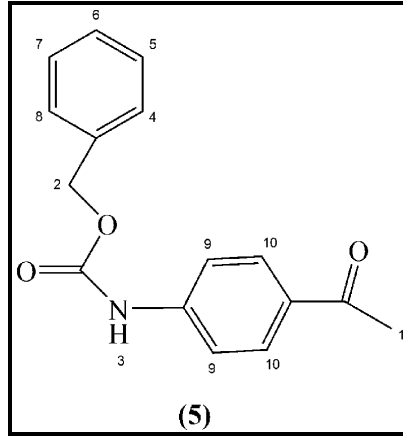
4 numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.10'da verilmiş olup, literatür ile son derece uyum içindedir (Anzenbacher ve ark., 2000; Şaki ve Akkaya, 2005; Wenzhi ve ark., 2008).

Çizelge 5.10. 4 numaralı bileşiğin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_2+CH_3 (2,3)	NH_2 (4)	CH_{pyr} (5)	Ar-H (6-9)	NH_{pyr}
4	0,64-0,71 (m,18H)	1,73-1,86 (m,15H)	3,54 (brs,2H)	5,89-5,93 (m,8H)	6,31 (s,1H)	6,97 (brs,2H)
					6,47 (d,1H)	
					6,49 (d,1H)	
					7,01 (t,1H,J=8Hz)	

4 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 8,3, 8,4, 14,8, 28,9, 29,0, 29,1, 29,3, 29,9, 43,1, 43,2, 44,8, 105,1, 105,5, 105,9, 106,1, 113,4, 114,9, 118,3, 128,6, 136,0, 136,1, 136,7, 136,8, 146,0, 149,0 ppm olup literatür ile uyum içindedir.

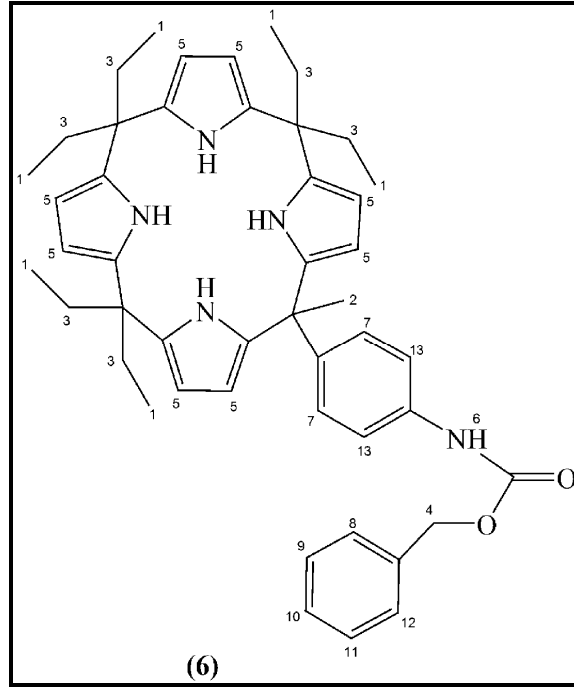
5.2.2.3. 4-aminofenilkaliks[4]pirol bileşiği ve çıkış maddeleri



Yapı aydınlatılmasında çok önemli verilerden olan ^1H -NMR spektrumundan, yapıdaki protonlara ait kimyasal değerleri Çizelge 5.11'da verilmiştir.

Çizelge 5.11. 5 numaralı bileşğin karakteristik ^1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	$-\text{CH}_2$ (2)	N-H (3)	Ar-H (4-8)	Ar-H (9)	Ar-H (10)
5	2,56 (s,3H)	5,21 (s,2H)	7,15 (brs,1H)	7,36-7,40 (m,4H)	7,48 (d,2H)	7,92 (d,2H)

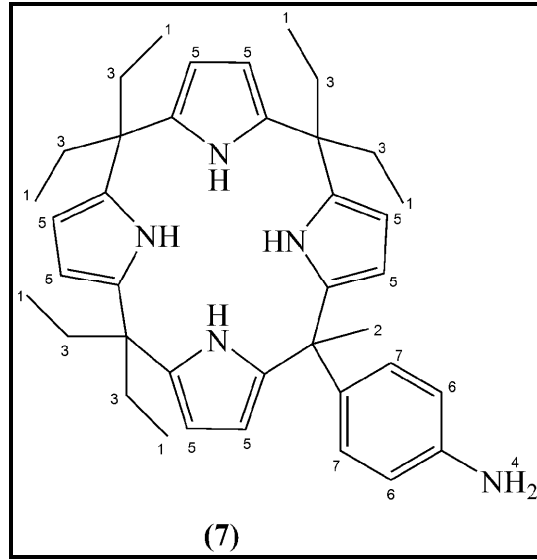


6 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. 6 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_3+CH_2 (2,3)	OCH_2 (4)	CH_{pyr} (5)	N-H (6)	Ar-H (7-13)	NH_{pyr}
6	0.58-0.66 (m,18H)	1.73-1.84 (m,15H)	5,19 (s,2H)	5,89-5,92 (m,8H)	6,63 (brs,1H)	6,96 (d,1H)	7,02 (brs,2H)
						7,34-7,40 (m,5H)	7,22 (brs,2H)
						7,42 (d,1H)	

7 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.13’de verilmiş olup literatür ile uyum içindedir (Wenzhi ve ark., 2008).

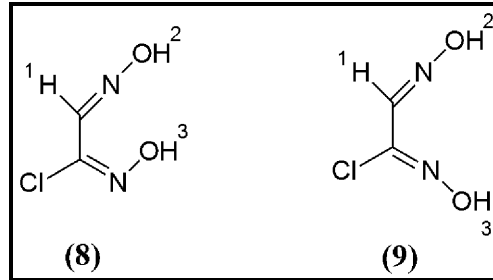


Çizelge 5.13. 7 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_2+CH_3 (2,3)	NH_2 (4)	CH_{pyr} (5)	Ar-H (6-7)	NH_{pyr}
7	0,66-0,70 (m,18H)	1,70-1,86 (m,15H)	3,53 (brs,2H)	5,81-5,94 (m,8H)	6,55 (d,2H, J=8,4Hz)	7,00 (brs,2H)
					6,81 (d,2H, J=8,4Hz)	7,17 (brs,2H)

7 numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda gözlenen pikler ise 144,8, 138,0, 137,3, 136,2, 136,0, 135,8, 128,4, 114,4, 105,1, 105,0, 104,9, 44,0, 43,2, 29,9, 29,3, 28,8, 28,7, 8,3, 8,2 ppm olup literatür ile uyum içindedir.

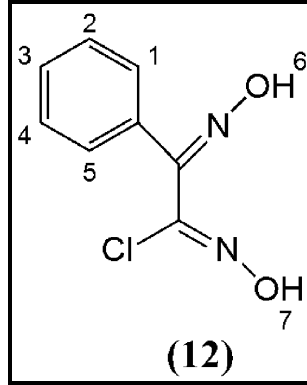
5.2.2.4. Oksim çıkış maddeleri



Bileşikler (8,9)' a ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.14' de verilmiştir.

Çizelge 5.14. 8 ve 9 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	C-H (1)	O-H (2)	O-H (3)
8	8,29 (s,1H)	12,48 (s,1H)	12,26 (s,1H)
9	7,89 (s,1H)	12,70 (s,1H)	12,04 (s,1H)



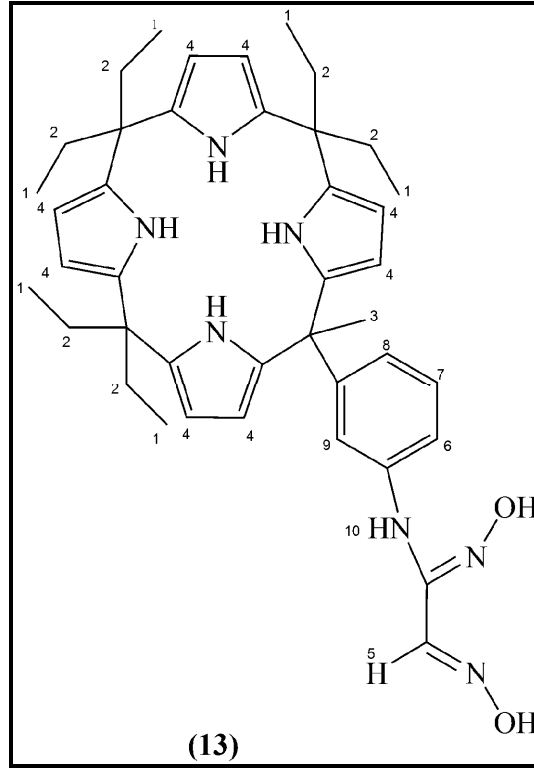
Bileşikler (12)' e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler Çizelge 5.15' de verilmiştir.

Çizelge 5.15. 12 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	Ar-H (1-5)	O-H (6)	O-H (7)
12	7,24-7,40 (m,5H)	12,58 (s,1H)	12,12 (s,1H)

5.2.2.5. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminogliksim ve kompleksleri

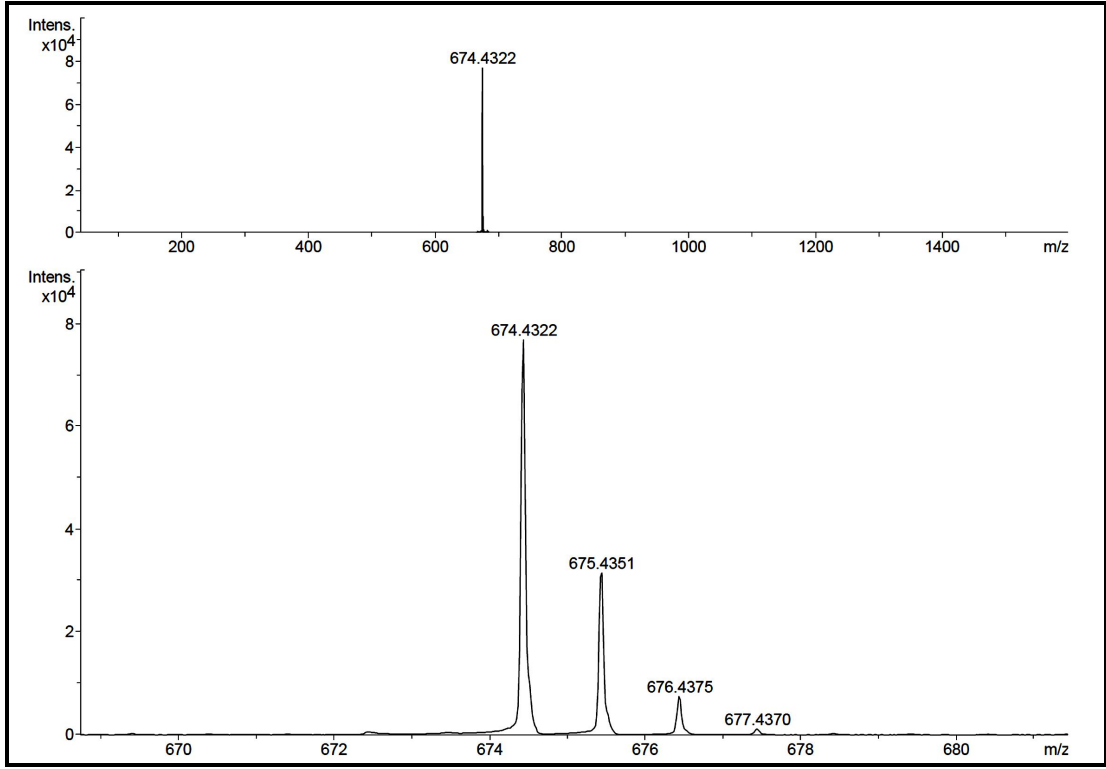
Yapı aydınlatılmasında çok önemli tekniklerden olan $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundan, yapıdaki protonlara ve karbon atomlarına ait veriler elde edilmiştir. Bu tez kapsamında ilk defa sentezlenen ve literatürde yer almayan kaliks[4]pirol taşıyan oksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.16'da verilmiştir.



Çizelge 5.16. **13** numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

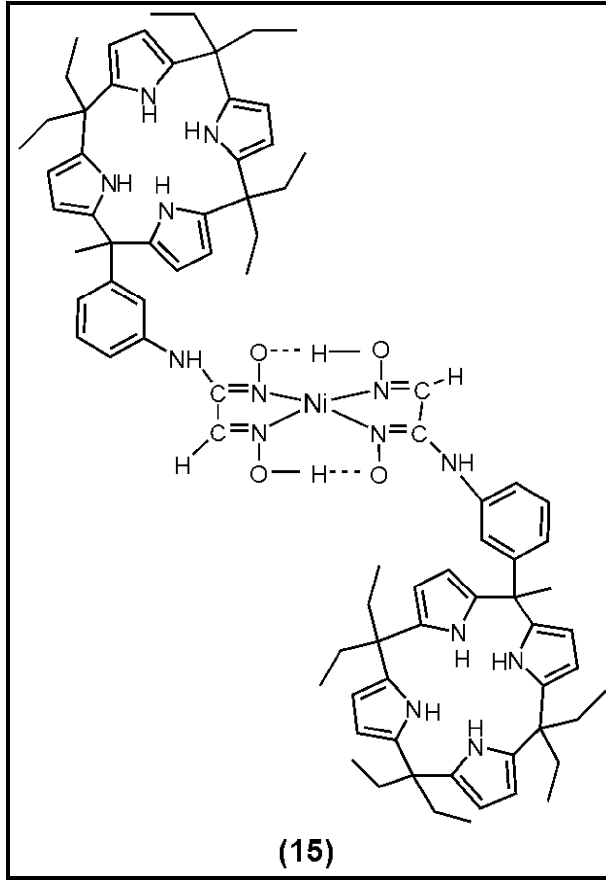
Bileşik	CH_3 (1)	CH_3+CH_2 (2,3)	CH_{pyr} (4)	C-H (5)	Ar-H (6-9)	N-H (10)
13	0.46-0.68 (m, 18H)	1.76-1.86 (m, 15H)	5.86-5.96 (m, 8H)	6.60 (s, 1H)	6.78-7.31 (m, 4H)	7.49 (brs, 1H)

3-aminofenilkaliks[4]pirol'ün *anti*-klorogliksim bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiş olan **13** numaralı ligandın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, CH_3 , CH_2 ve CH_{pyr} protonlarının kimyasal kayma değerlerinin 3-aminofenil kaliks[4]pirol'ün ki ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. **13** numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 3-aminofenilkaliks[4]pirol'ün spektrumunda 3,54 ppm'de gözlenen $-\text{NH}_2$ pikinin kaybolması ve $-\text{NH}$ grubuna ait 7,49 ppm'de broad singlet pik gözlenmesi ligandın önerilen yapısını desteklemektedir. Literatürde, *vic*-dioksim ligandlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kaydedilmesi ile iki oksim grubuna ait -OH protonları farklı çevreye sahip olduğu için iki singlet pik gözlenmektedir (Kılıç ve ark., 2009). **13** numaralı oksim ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler gözlenmemiştir fakat $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu kaydedildiğinde oksim gruplarına ait 148,84 ve 145,81 ppm'de kuarterner karbon atomları gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin kütle spektrumunun alınmasıyla, yapıyı doğrulayacak şekilde $[\text{M}]^+$ molekül iyonu piki ve $[\text{M}+1]^+$ mol kütesinin bir fazlası olan pik bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil.5.1. 13 numaralı bileşiğin kütle spektrumu

13 numaralı bileşiğin Ni(II) kompleksinin (15) ¹H-NMR spektrumu kaydedilerek Ek'de verilmiştir, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.17' de verilmiştir.

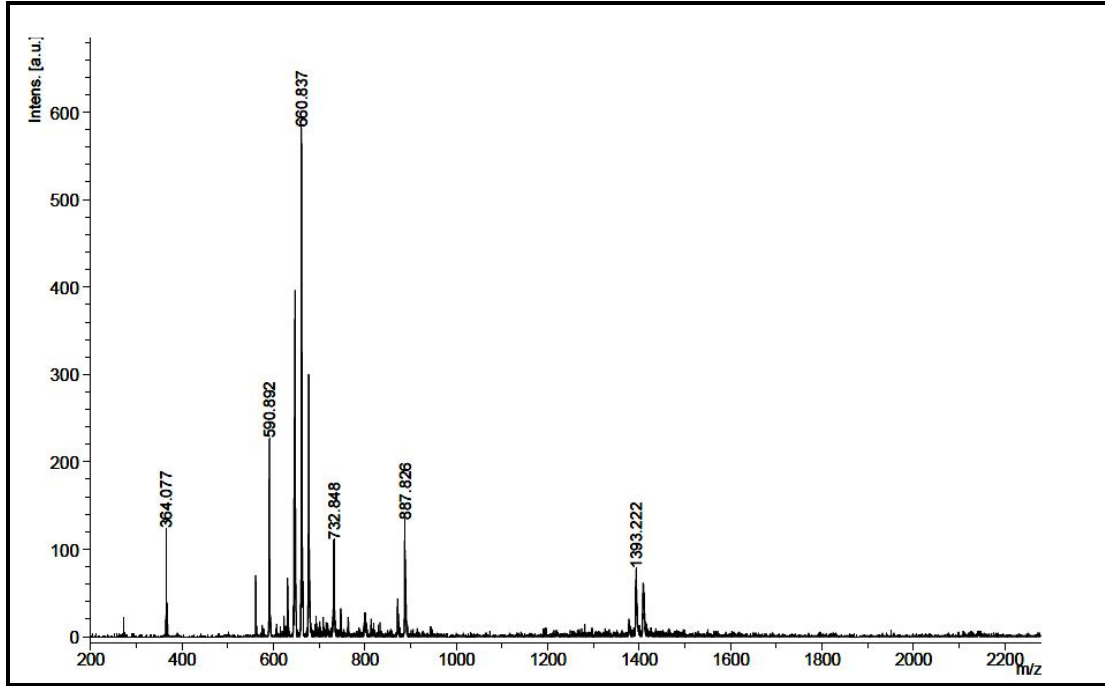


Çizelge 5.17. 15 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3	CH_3+CH_2	CH_{pyr}	N-H	Ar-H	N-H_{pyr}	O-H---O
15	0,29-0,58 (m,36H)	1,55-1,89 (m,30H)	5,52-5,63 (m,16H)	6,30 (s,2H)	6,47-7,06 (m,8H)	8,81 (brs,4H)	14,42 (brs,2H)
						9,31 (brs,4H)	

Ni(II) kompleksinin (15) spektrumuna bakıldığında, genel olarak piklerin yayvanlaştığı ve birbirine yaklaşarak karmaşıklığın arttığı gözlenmiştir. Yayvanlaşmanın nedeni izotop etkisiyle açıklanabilir. Metal atomunun, paramagnetik olan ve belirli bir I (spin kuantum sayısı) değerine sahip olan izotoplarının hidrojenle etkileşime girmesi dolayısıyla, piklerde üstüste binmeler meydana gelir ve yayvanlaşma ortaya çıkar. Ligandın (13) ve onun Ni(II) kompleksinin (15) kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında, kompleksleşme sonucu kimyasal kayma değerlerinde azalma görülmektedir. Beklendiği şekilde kompleksin spektrumunda meydana gelen bu farklılıklar, ligandın metal atomuyla koordinasyona girdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca ligandın Ni(II) metali ile kompleks oluşturması esnasında oluşan O-H---O

grubuna ait kimyasal kayma değeri geniş bir singlet pik olarak 14,42 ppm görülmektedir ve bu değer literatürdeki oksim çalışmaları ile uyum içindedir (Durmuş ve ark., 2009; Gupta ve ark., 2006; Kılıç ve ark., 2009). Ayrıca Ni(II) kompleksinin FAB yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.2’de ve spektrum değerlendirilmesi çizelge 5.18’de verilmiştir.



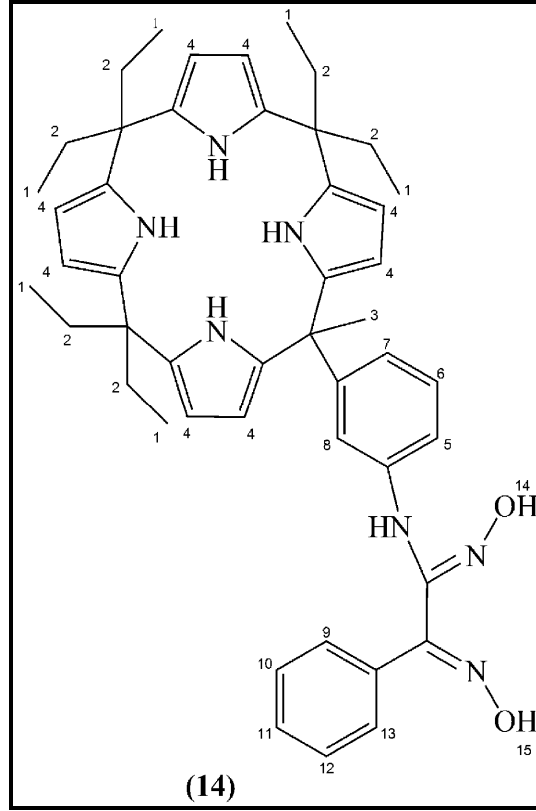
Şekil.5.2. 15 numaralı bileşiğin kütle spektrumu

Çizelge 5.18. 15 numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu verileri

Bileşik	İyon	İyon Kütle	Ayrılan grup
15	$[M+2]^+$	1409	-----
	$[M-518(C_{39}H_{50})]^+$	888	$C_{39}H_{50}^-$
	$[M-746]^+$	661 (Temel Pik)	$C_{40}H_{50}N_5^-$ 2HCN OH- NiO

5.2.2.5.3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilikaliks[4]pirol)benzoaminofenil gliksim ve kompleksleri

Sentezlenen *vic*-dioksim ligandının (14) yapısı NMR (1H -, ^{13}C -, DEPT ve HMBC) tekniği kullanılarak aydınlatılmış olup 1H -NMR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 5.19’da verilmiştir.

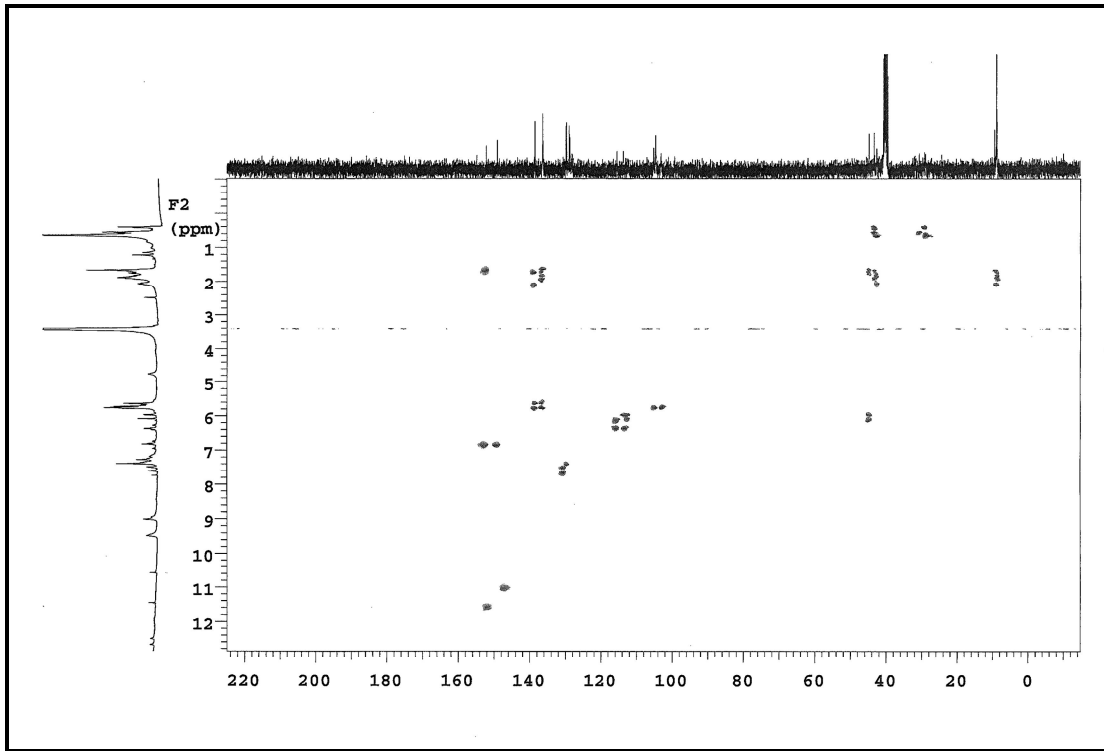


Çizelge 5.19. 14 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3 (1)	CH_3+CH_2 (2,3)	CH_{pyr} (4)	Ar-H (5-13)	N-H _{pyr}	N-OH (14,15)
14	0,45-0,56 (m,18H)	1,31-1,98 (m,15H)	5,63-6,09 (m,8H)	6,80-7,80 (br m,9H)	8,24 (br s,2H)	10,17 (s,1H)
					8,55 (br s,2H)	11,05 (s,1H)

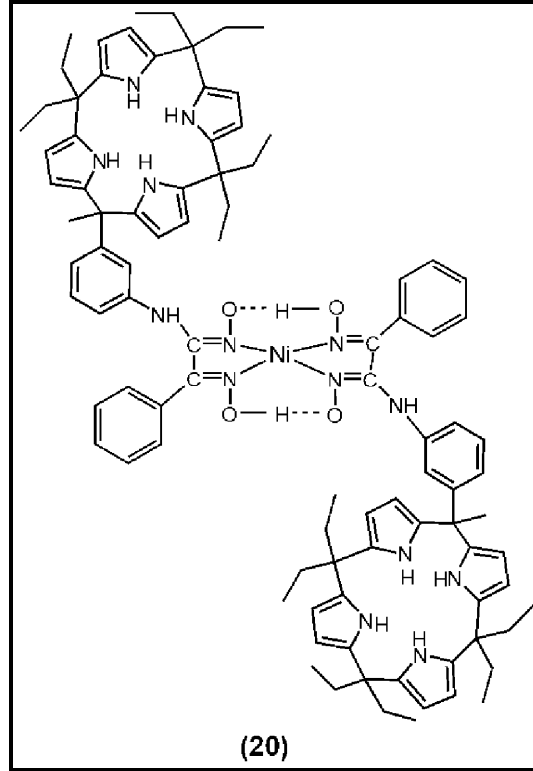
14 numaralı bileşiğin NMR (^1H -, ^{13}C -, DEPT ve HMBC) tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. DEPT spektrumu ile molekülde bulunan ve doğrudan protona bağlı olan karbon atomları (metil, metilen ve metin karbonları) belirlenmiştir. Bu spektrum normal ^{13}C - spektrumu ile kıyaslandığı zaman kuvarterner karbon atomları bulunmuştur. ^{13}C -NMR spektrumunda, 149,61 ve 147,78 ppm'de gözlenen oksim gruplarına ait karbon atomlarının DEPT spektrumunda gözlenmemesi bu karbon atomlarının kuvarterner karbon atomları olduğunu belirlememize yardımcı olmuştur. Oluşan açık sarı renkli vic-dioksime ligandının DMSO- d_6 'da $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kaydedilmesi ile iki oksim grubuna ait -OH protonları için 11,05 ve 10,17 ppm'lerde iki singlet gözlenmesi, -OH gruplarının farklı çevrelere sahip olduğunu göstermektedir (Yüksel ve ark., 2008; Canpolat ve Kaya, 2002). Çift boyutlu NMR'da uygulanan heteronükleer korelasyon tekniği olan HMBC ile ligandın protonları ile karbonları

arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ligandın HMBC spektrumu, iki veya üç bağ üzerinden olan korelasyonları gösterdiği için kuvarterner karbonların çevresi hakkında önemli bilgi vermiştir (Şekil 5.3). Oksim gruplarına ait 149,61 ve 147,78 ppm'de gözlenen kuvarterner karbon atomlarının, sırasıyla 11,46 ve 10,59 ppm'de –OH protonları ile etkileştiği gözlenmiştir. Ayrıca HMBC spektrumundan, 149,61 ppm'de gözlenen karbon atomunun aynı zamanda aromatik hidrojenlerle etkileştiği görülmüştür. Bu nedenle bu karbon atomunun, fenil grubuna bağlı olan oksim karbonuna ait olduğu sonucuna varılmıştır. *vic*-dioksim ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda gözlenen pikler ise 7,65, 8,32, 8,74, 8,89, 8,93, 9,35, 9,42, 27,30, 28,90, 29,20, 29,70, 30,66, 31,79, 42,59, 43,31, 43,38, 44,78, 103,11, 104,65, 104,72, 105,18, 112,13, 113,71, 115,54, 127,92, 128,96, 129,90, 130,42, 135,92, 136,39, 138,56, 147,78, 149,61 ppm' dir.



Şekil.5.3. 14 numaralı bileşiğin HMBC spektrumu

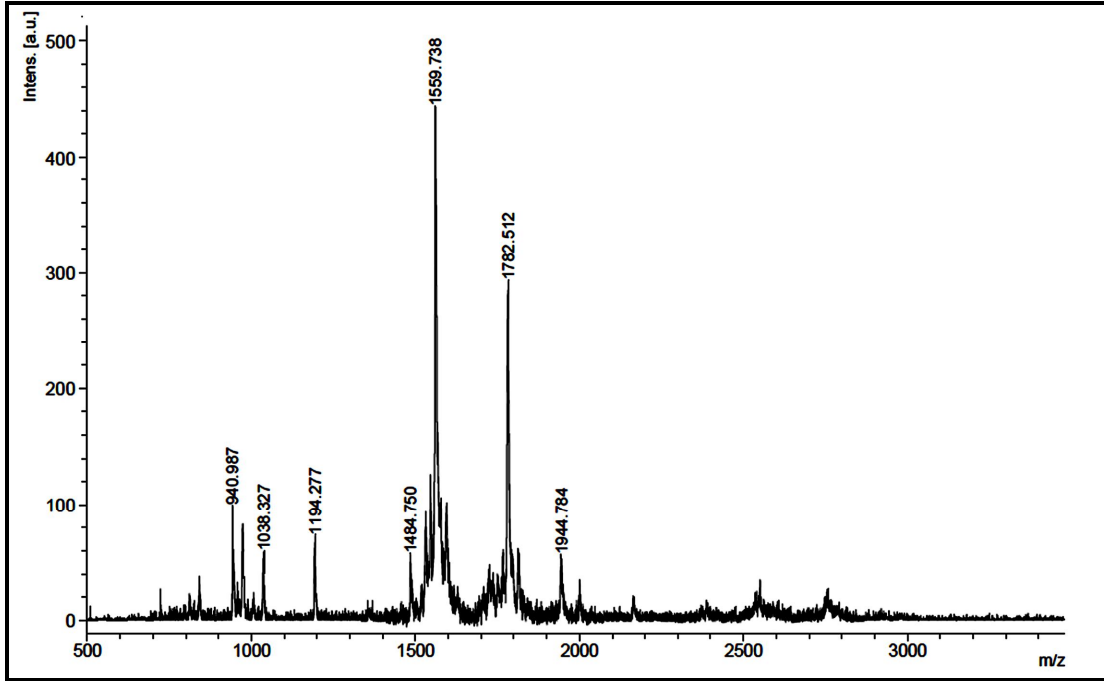
14 numaralı bileşiğin Ni(II) kompleksinin (20) ^1H -NMR spektrumu kaydedilerek Ek'de verilmiştir, yapıdaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 5.20' de verilmiştir.



Çizelge 5.20. 20 numaralı bileşiğin karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri

Bileşik	CH_3	CH_3+CH_2	CH_{pyr}	Ar-H	N-H_{pyr}	O-H---O
20	0,24-0,54 (m,36H)	1,05-1,86 (m,30H)	5,44-5,88 (m,16H)	6,04-7,35 (br m,8H)	8,80 (brs,4H)	15,93 (brs,2H)
					9,22 (brs,4H)	

Ligandın (**14**) ve onun Ni(II) kompleksinin (**20**) kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında, kompleksleşme sonucu kimyasal kayma değerlerinde azalma görülmektedir. Beklendiği şekilde kompleksin spektrumunda meydana gelen bu farklanmalar, ligandın metal atomuyla koordinasyona girdiğinin bir göstergesidir. Ligandın Ni(II) metali ile kompleks oluşturması esnasında oluşan O-H---O grubuna ait kimyasal kayma değeri geniş bir singlet pik olarak 15,93 ppm görülmektedir ve bu değer literatürdeki oksim çalışmaları ile uyum içindedir (Bhuyan ve ark., 2008, Çamur ve ark., 2007). Ayrıca Ni(II) kompleksinin FAB yöntemine göre kaydedilen kütle spektrumu Şekil 5.4’de ve spektrum değerlendirilmesi Çizelge 5.20’de verilmiştir.



Şekil.5.4. 20 numaralı bileşiğin kütle spektrumu

20 numaralı bileşiğin kütle spektrumunun alınmasıyla, yapıyı doğrulayacak şekilde $[M+1]^+$ mol kütesinin bir fazlası olan pik bulunduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.21. 20 numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu verileri

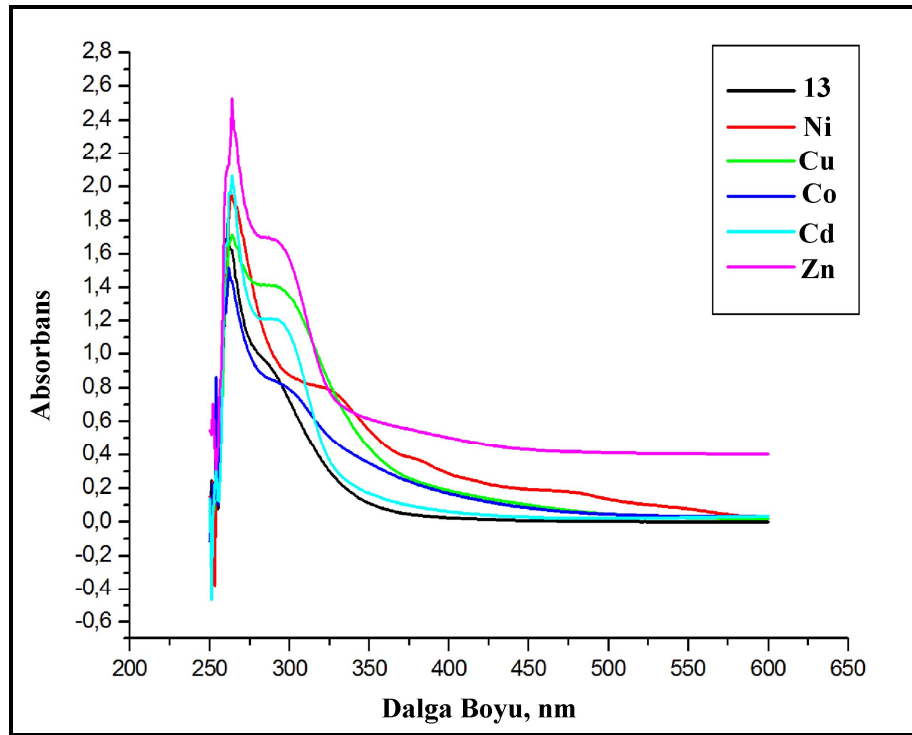
Bileşik	İyon	İyon Kütleli	Ayrılan grup
20	$[M+1]^+$	1559 (Temel Pik)	-----
	$[M-74(C_6H_4)]^+$	1484	$C_6H_4^-$
	$[M-618]^+$	940	$C_{39}H_{50}N_5^-$ NO^-

5.2.3. UV-Vis spektrumu ile ilgili yorumlar

5.2.3.1 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminogliksim (13) ve kompleksleri

Bu çalışmada ligandın (13) ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin 250 ile 600 nm dalga boyu aralığında UV-Vis ölçümleri alınmıştır ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Oksimlerin UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. 13 numaralı ligandın UV-Vis spektrumunda, benzen halkası için 262 nm'de ve 287 nm'de omuz

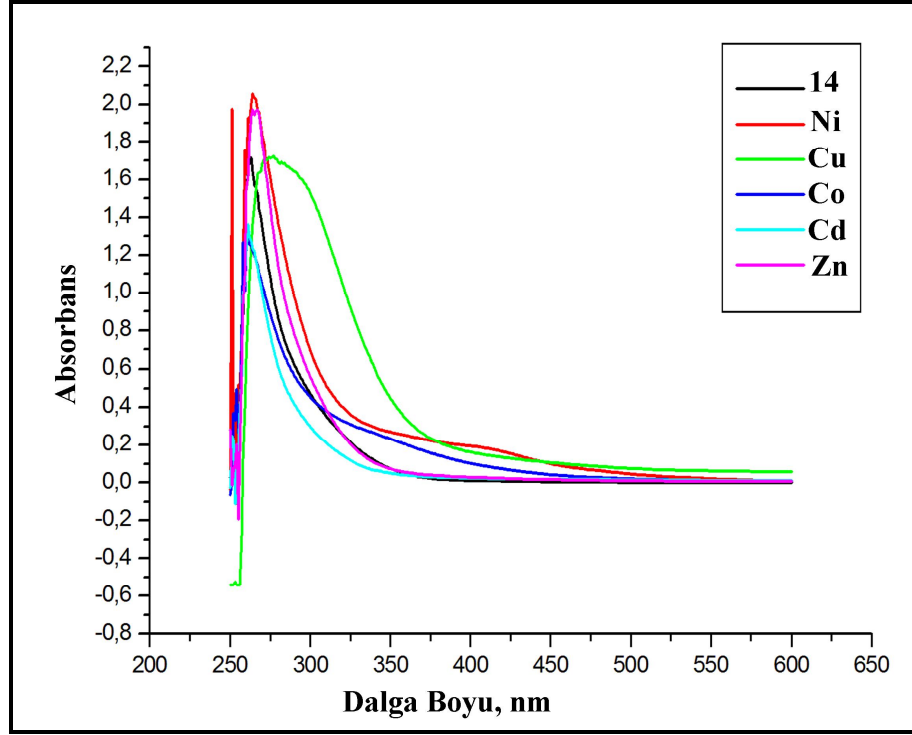
şeklinde C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri meydana gelmiştir. Ligandın geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde C=N grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait bandların uzun dalga boylarına kaldığı görülmüştür. Komplekslerde meydana gelen bu kırmızıya kaymanın sebebi; ligandın metal ile bağ yapması esnasında HOMO enerjisinin LUMO enerjisine göre artmasıdır (Kurtoğlu ve ark., 2008). Ni kompleksinde, 476 nm civarında zayıf d-d geçişleri gözlenmiştir (Esenpınar ve ark., 2008).



Şekil.5.5. 13 numaralı bileşiğin ve komplekslerinin UV-Vis spektrumu

5.2.3.2.3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilikaliks[4]pirol)benzoaminofenil gliksim (14) ve kompleksleri

Bu çalışmada ligandın (14) ve Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) komplekslerinin 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 250 ile 600 nm dalga boyu aralığında UV-Vis ölçümleri alınmıştır ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Oksimlerin UV-Vis spekturumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait bandlar, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir. 14 numaralı ligand ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde karakteristk C=N grubuna ait band ile benzen grubuna ait bandın çakıştığı gözlenmiştir.

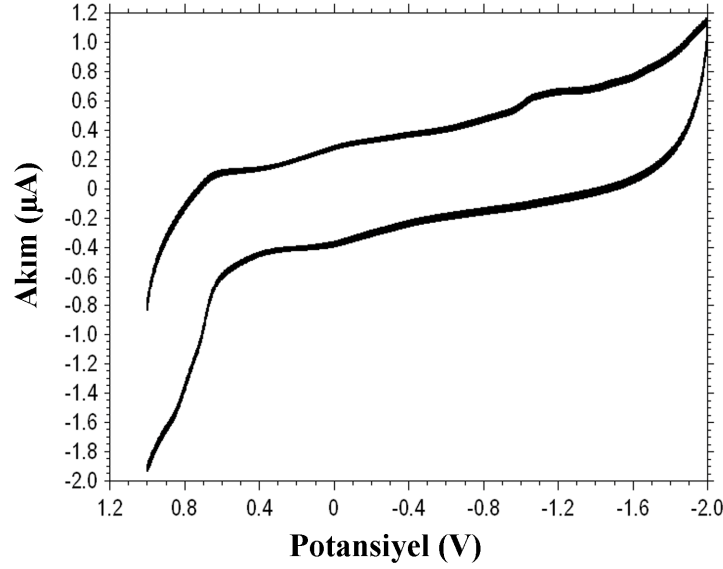


Şekil.5.6. 14 numaralı bileşiğin ve komplekslerinin UV-Vis spektrumu

5.3. *vic*-Dioksim Ligandları ve Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları

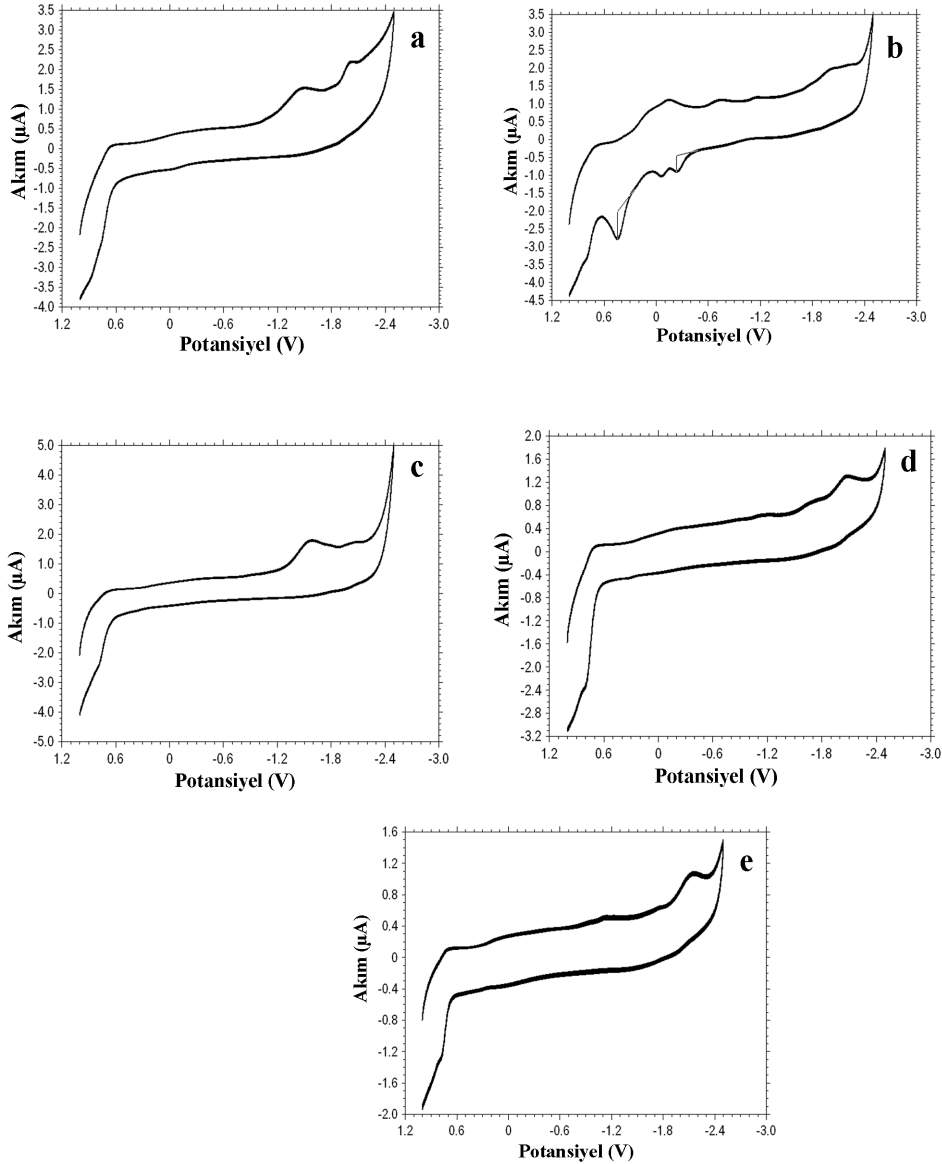
5.3.1. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetilkaliks[4]pirol)benzoaminoglioksim (13) ve kompleksleri

Bu çalışmada ligand (13) ve metal komplekslerinin elektrokimyasal çalışmaları 0,1 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBATFB) destek elektrolit/DMSO çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin hazırlanmasıyla incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan çalışmada referans elektrot olarak $Ag^+ - AgCl$, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak da camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Liganda ait 1,0 ile -2,0 V potansiyel aralığında ve $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında kaydedilen CV voltamogramı Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M ligandın (13) 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, Ag/AgNO₃ (0,01 M)'e karşı.

Şekil 5.7'deki voltamogramda 1,19 V'da tersinmez katodik pik ligandın yapısındaki C=N bağlarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Literatürde yer alan oksim ligandı ve komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalara bakıldığında farklı bilgilere raslanmıştır. Oksimlerin indirgenmesinde ilk basamakta ketimin oluştuğu daha sonra amine dönüştüğü yönünde literatürlerin yanı sıra (Lund 1964, Chattopadhyay ve ark., 1997), bu ligandların tek basamakta indirgendiği yönündede çalışmalar mevcuttur (Çamur ve ark. 2007). Bazı çalışmalarda da *vic*-dioksim ligandlarının indirgenme piki gözlenmemiştir (Kılıç ve ark., 2009). Bu çalışmada da ligand için bir indirgenme piki gözlenmiştir ve literatür ile uyum içindedir.



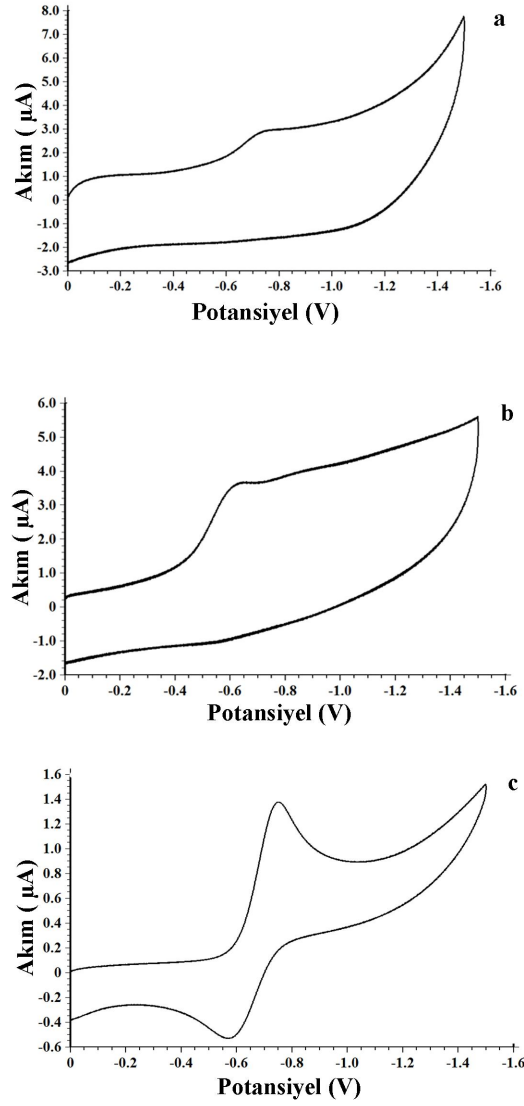
Şekil 5.8. $1,0 \times 10^{-3}$ M ligandın (13) komplekslerinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, Ag/AgNO₃ (0,01 M)'e karşı. a)Ni(II) b) Cu(II) c)Co(II) d)Cd(II) e)Zn(II) kompleksleri.

vic-Dioksim komplekslerinin elektrokimyasal teknikler kullanılarak indirgenme/yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, bu potansiyel değerlerinin metal atomuna, ligandın cinsine, kullanılan çözücü cinsine, koordinasyon sayısı gibi pek çok faktöre bağlı olduğu belirtilmiştir. Şekil 5.8a'da 13 numaralı ligandın Ni(II) kompleksinin CV voltamogramında gözlenen -1,32 V'daki tersinmez katodik pikin Ni(II)/Ni(I) indirgenmesine aittir (Kılıç ve ark., 2009, Yari ve Bagheri, 2009). Liganda 1,19 V'da C=N bağının indirgenmesine ait olan pik nikel kompleksinde 2,1 V'da gözlenmiştir. Şekil 5.8b'de Cu(II) kompleksinin CV voltamogramında -0,06 V'da gözlenen pikin Cu(II)/Cu(I), -0,90 V'da gözlenen pikin Cu(I)/Cu(0), -0,08 V'da

gözlenen pikin Cu(0)/Cu(I)yükseltgenmesine (Chandra ve ark., 2005, Kasumov ve ark., 2005) ve -2,12 V'da gözlenen tersinmez piklerin C=N grubunun indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir. (Lund 1964, Chattopadhyay ve ark., 1997). Şekil 5.8c'de Co(II) kompleksinin CV voltamogramında -1,85 V'da gözlenen pik Co(II)/Co(I) indirgenmesine aittir (Franco ve ark., 2000). Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin CV voltamogramlarında oksim gruplarına ait indirgenme piki gözlenirken Co(II) kompleksinde bu indirgenme piki gözlenmemiştir.

5.3.2. 3-(4-metil-9,9,14,14,19,19hekzaetikaliks[4]pirol)benzoaminofenilglioksim (14) ve kompleksleri

Bu çalışmada ligand (**14**) ve metal komplekslerinin elektrokimyasal çalışmaları 0,1 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat(TBATFB) destek elektrolit/DMSO çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltisilerinin hazırlanmasıyla incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan çalışmada referans elektrot olarak $Ag^+ - AgCl$, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak da camsı karbon elektrot kullanılmıştır. *vic*-Dioksim ligandlarının elektroaktif olmasına rağmen, **14** numaralı ligandın indirgenme veya yükseltgenme pikleri gözlenmemiştir. Bunun sebebi oksim türevine bağlanan kaliks[4pirol bileşiğinin, ligand ve komplekslerinde güçlü polarizasyon etkisi meydana getirmesidir.



Şekil 5.9. $1,0 \times 10^{-3}$ M ligandın (14) komplekslerinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camsı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV/s, Ag/AgNO₃ (0,01 M)'e karşı. a)Ni(II) b) Cu(II) c)Co(II)

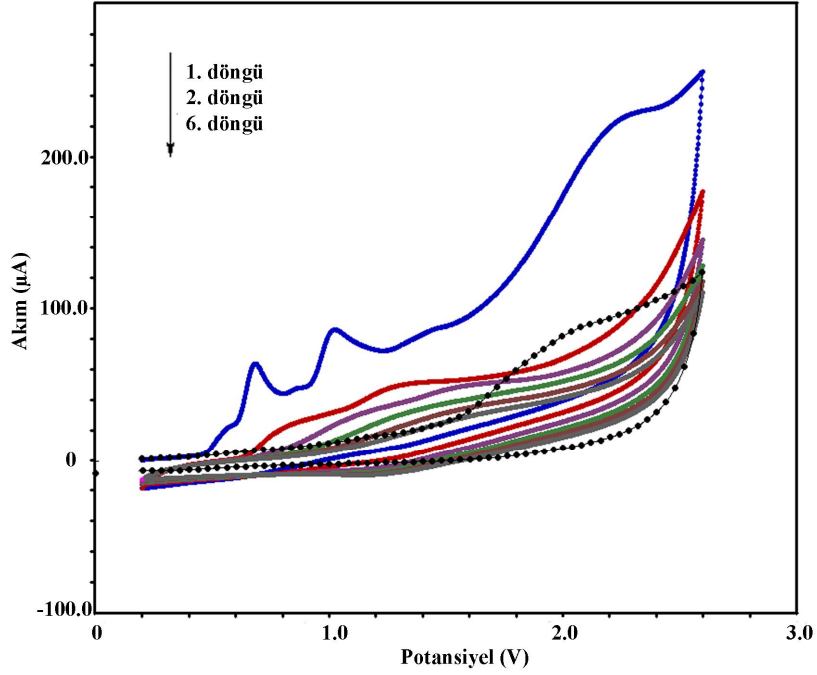
Şekil 5.9'da görüldüğü gibi **14** numaralı ligandın Ni(II) ve Cu(II) komplekslerin CV voltamogramları birbirine benzemektedir. Ni(II) kompleksinde -0,74 V'da, Cu(II) kompleksinde 0,64 V'da tersinmez indirgenme piki gözlenmiştir. Co(II) kompleksinde ise katodik pik akımı 0,75 V'da, anodik pik akımı ise 0,57 V'da gözlenen yarı tersinir pik olarak tanımlanabilir.

5.4. Yüzey Modifikasyon Çalışmaları

5.4.1. Modifiye yüzeylerin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

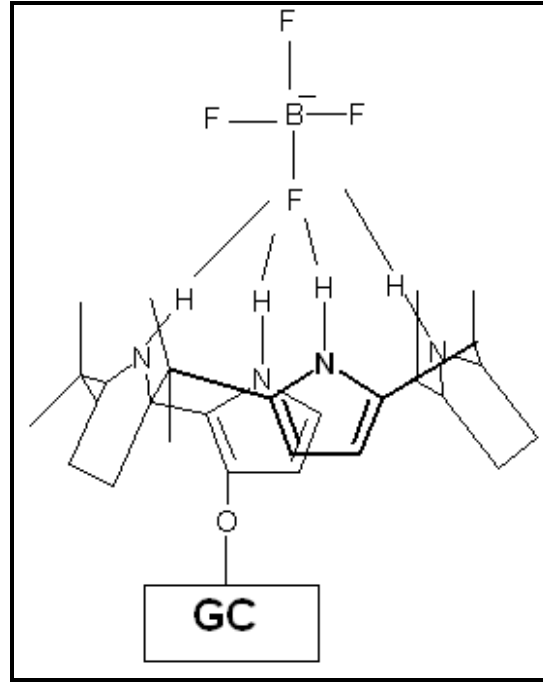
5.4.1.1. OMKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

OMKP-GC yüzeyi, oktametilkaliks[4]pirol (OMKP) bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltisinin GC yüzeyine CV tekniğiyle $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 döngülü olarak modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. OMKP-GC yüzeyinin modifikasyon voltamogramı ve çıplak GC yüzeyinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı (çizgi ile gösterilen) Şekil 5.10'da görülmektedir. Modifikasyon sırasında $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında üç farklı tersinmez yükseltgenme pikleri gözlenmiş olup, bu piklere ait potansiyeller sırasıyla 0,68, 1,10 ve 2,22 V'dur. 0,68 ve 1,10 V'daki yükseltgenme pikleri, oktametilkaliks[4]pirol'ün katyon ve dikatyon radikalleri oluşmasıyla gözlenmiştir. 2,22 V'da gözlenen pikin ise GC yüzeyinin oksidasyonuna ait olduğu çizgi ile gösterilen çıplak GC yüzeyinin voltamogramının kaydedilmesi ile doğrulanmıştır. Tarama hızının $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ 'den $1,0 \text{ Vs}^{-1}$ artırılmasıyla katodik piklerin gözlenmemesi, modifikasyon esnasında katyon ve dikatyon radikallerinin oluşmasının kimyasal bir reaksiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi modifikasyon işlemi altı döngüde tamamlanmış olup, ilk döngüde gözlenen yükseltgenme akımları, sonraki döngülerde azalmıştır.



Şekil 5.10. OMKP'nin GC yüzeyine +0.2/+2.6V aralığında, 0.2 Vs^{-1} tarama hızında 6 döngülü modifikasyon voltamogramı ve çizgi ile gösterilen GC yüzeyinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı

Oktametilkaliks[4]pirol'ün anyon bağlama konformasyonu ve anodik potansiyel uygulanarak GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanması Şekil 5.11'de verilmiştir. Anodik potansiyel uygulanması esnasında GC yüzeyinin oksitlenmesinden dolayı karboksil, hidroksil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar oluşabilir (He ve ark., 2007). Bunun sonucunda, oktametalkaliks[4]pirol molekülü, GC yüzeyine pirol'ün β -karbonundan eterik (GC)C-O-C=C-(OMKP) bağlarla bağlanarak çoklu tabaka oluşturmuştur. Ayrıca molekülün GC yüzeyine bağlanma şekli, RAIRS ve XPS çalışmaları ile doğrulanmıştır. Oktametilkaliks[4]pirol içerdiği dört N-H bağı dizisinden dolayı anyonlarla ve nötral moleküllerle hidrojen bağı yaptığı ile ilgili literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır (Gale ve ark., 2003, Wenzhi ve ark., 2008). Bu molekülün anyonlarla oluşturduğu koni konformasyonundan dolayı, BF_4^- anyonu ile hidrojen bağı yaparak GC yüzeyine bağlanmıştır.



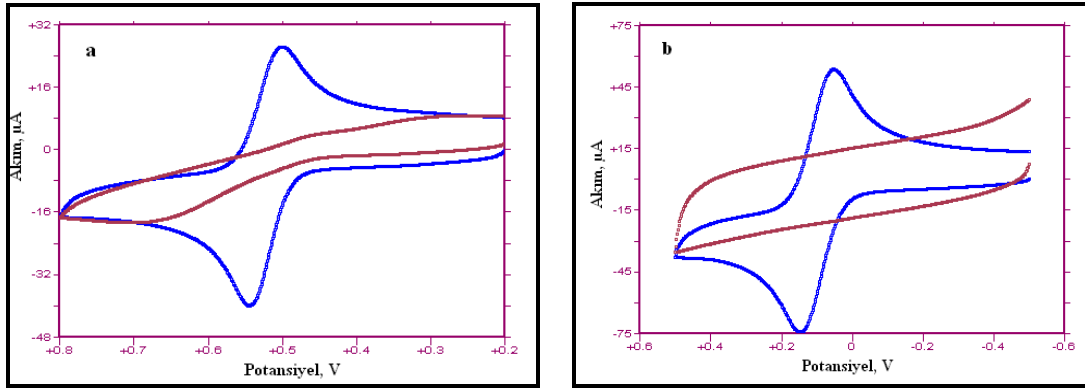
Şekil 5.11. GC yüzeyine, OMKP molekülünün bağlanma şeması

OMKP-GC yüzeyinin elektrokimyasal karakterizasyonda dopamin (3,4-dihidroksifeniletılamin) ve ferrisiyanür ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) redoks problemleri kullanılarak CV yöntemiyle yüzeyin modifiye olup olmadığına karar verilmiştir. Karakterizasyonda elde edilen voltamogramlar Şekil 5.12’de gösterilmiştir. Şekil 5.12a’da OMKP-GC yüzeyi için dopamin testi verilmiştir. Çıplak GC yüzeyi ile modifiye elektrot yüzeyinin dopamindeki elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılması ile modifikasyon hakkında bilgi edinilmiştir. Dopamin, çıplak GC yüzeyinde elektron aktarım hızı yüksek olup tersinir pik veririrken, OMKP-GC yüzeyinde kısmen bloke edilmiştir. Kaliks[4]piroller, nötral moleküller ile koordine bağlar yapabilme özelliklerine sahip olup kararlılık sabiti yüksek bileşikler oluştururlar (Allen ve ark., 1996). Bu nedenden dolayı, OMKP dopaminin yapısındaki hidroksil grubu ile bağ yaparak GC yüzeyinde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımının gerçekleşmesine sebep olur. Ayrıca OMCP-GC yüzeyinin oksidasyonunda bağlanan dopamin molekülünden dolayı katalizlenme olayı gerçekleşmiştir (Kullpere ve ark., 2010). Şekil 5.12b’de ise OMKP-GC ferrisiyanürün voltamogramı verilmiştir ve çıplak GC yüzeyindeki ile karşılaştırılmıştır. Çıplak GC yüzeyinde, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti elektron aktarım hızı yüksek olup tersinir ($\Delta E=65$ mV) bir elektron transfer prosesi göstermiştir. OMKP-GC yüzeyinde ise tersinir pik tamamen kaybolmuştur ve GC yüzeyi ile redoks tür arasındaki elektron aktarım hızında yavaşlama meydana gelmiştir.

OMKP-GC yüzeyi için elektriksel çift tabaka kapasitans ölçümü 0V'da Ag/AgCl/KClsat referansı kullanılarak şu formüle göre hesaplanmıştır (Bard ve Faulkner, 2001)

$$C_d(\mu\text{F}/\text{cm}^2) = i_c / (v \times A)$$

i_c kapasitif akım (μA), v tarama hızı (V/s) and A modifiye elektrodun yüzey alanı (cm^2)'dir. Modifiye yüzeydeki faradayik akım çıplak GC yüzeyi ile karşılaştırdığında çok düşük olup, kapasitif akım artmıştır. Altı döngü tarama ile hazırlanan OMKP-GC yüzeyi için kapasitans $66 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanırken, on beş döngü tarama ile hazırlanan yüzey için $106 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bulunmuştur. Modifiye yüzeydeki yüksek akım yüzeyde polarizlenmenin yüksek olduğunu ve çoklu tabaka oluşumunu doğrulamaktadır.

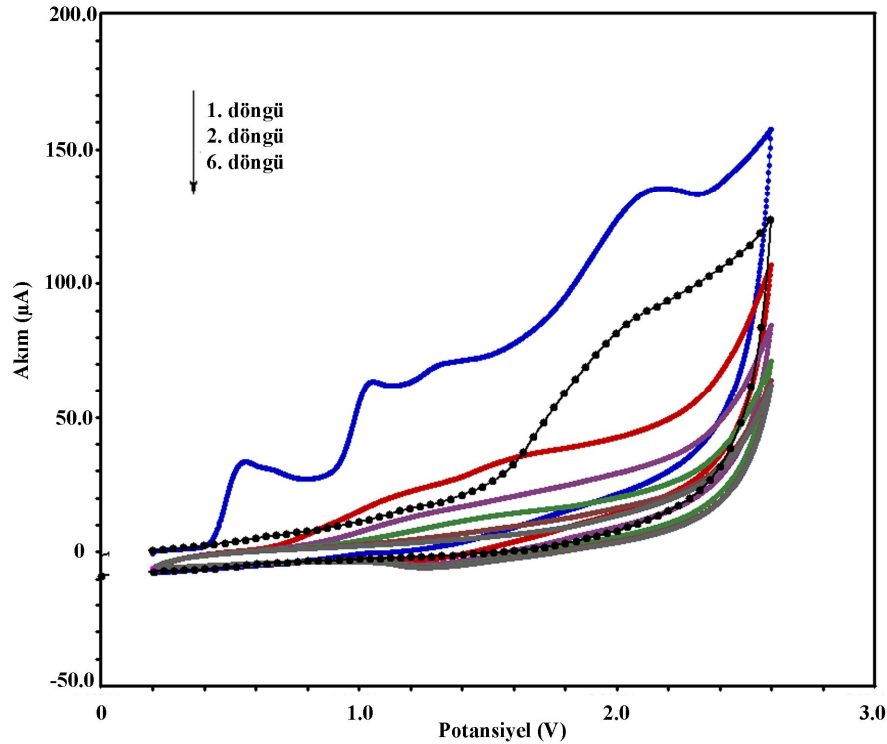


Şekil 5.12. OMKP-GC yüzeyinin redoks problemleri kullanılarak karakterizasyonu a) Dopamin testi (0.1 M H_2SO_4) b) Ferrisiyanür testi (0.1 M KCl). (Tarama hızı; 0.2 Vs^{-1} , Ag/AgCl/KCl_{doy}' e karşı)

5.4.1.2. 3AFKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

3AFKP-GC yüzeyi, 3-aminofenilkaliks[4]pirol (3AFKP) bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltisinin GC yüzeyine CV tekniğiyle $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 döngülü olarak modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. 3AFKP-GC yüzeyinin modifikasyon voltamogramı ve çıplak GC yüzeyinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı (çizgi ile gösterilen) Şekil 5.13'de görülmektedir. Şekil 5.13'de görüldüğü gibi pozitif tarama yapılarak gerçekleşen modifikasyon sırasında üç farklı yükseltgenme pikleri gözlenmiş olup, bu piklere ait potansiyeller sırasıyla 0,51, 0,99 ve 2,12 V'dur. 0,51 ve 0,99 V'daki yükseltgenme pikleri, 3-aminofenilkaliks[4] pirol'ün katyon ve dikatyon radikalleri oluşmasıyla gözlenmiştir. 2,12 V'da gözlenen pikin ise

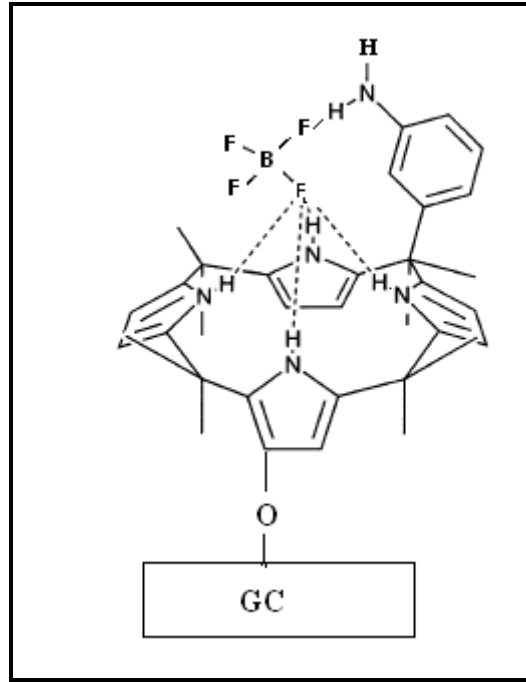
GC yüzeyinin oksidasyonuna ait olduğu çizgi ile gösterilen çıplak GC yüzeyinin voltamogramının kaydedilmesi ile doğrulanmıştır. Tarama hızının $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ 'den $1,0 \text{ Vs}^{-1}$ artırılmasıyla katodik piklerin gözlenmemesi, modifikasyon esnasında katyon ve dikasyon radikallerinin oluşmasının kimyasal bir reaksiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 5.13'de görüldüğü gibi modifikasyon işlemi altı döngüde tamamlanmış olup, ilk döngüde gözlenen yükseltgenme akımları, sonraki döngülerde azalmıştır.



Şekil 5.13. 3AFKP'ün GC yüzeyine +0.2/+2.6V aralığında, $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 döngülü modifikasyon voltamogramı ve çizgi ile gösterilen GC yüzeyinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı

Yapısında amin grubu bulunduran organik moleküllerin, camsı karbon yüzeyine amin oksidasyonu ile bağlanarak sıkı istiflenmiş modifiye yüzeyler hazırlanması ile ilgili literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır (Zhang ve Lin, 2001; Yang ve ark., 2005; Cruickshank ve ark., 2007). Literatürde “aminokasyonradikal metodu” olarak tanımlanan bu yöntemle hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonunda XPS yöntemi kullanılmıştır. Bu literatür çalışmaları incelendiğinde, 3AFKP bileşiğinin camsı karbon yüzeyine amin oksidasyonu ile modifiye olacağı düşünülmüştür. Ancak, RAIRS ve XPS tekniği kullanılarak 3AFKP-GC yüzeyinin, anodik potansiyel uygulanması esnasında

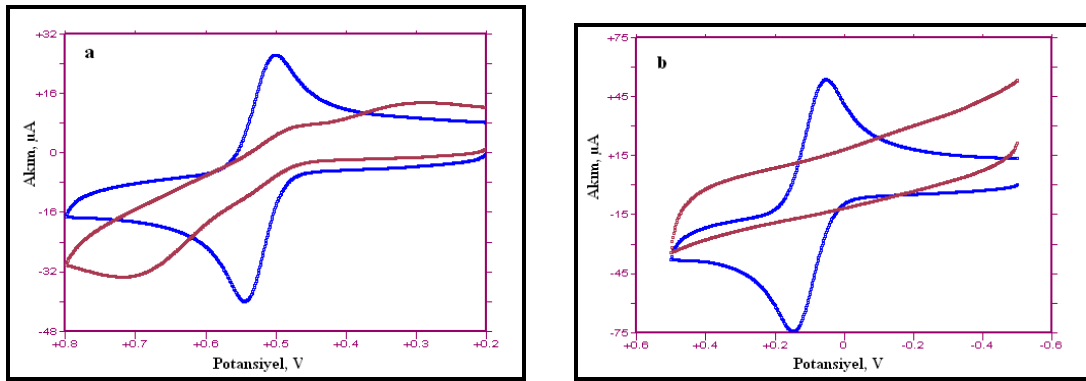
GC yüzeyinin oksitlenmesinden dolayı 3AFKP molekülünün GC yüzeyine pirol'ün β -karbonundan eterik (GC)C-O-C=C-(3AFKP) bağlarla bağlandığı sonucuna varılmıştır. 3-aminofenillkaliks[4]pirol'ün anodik potansiyel uygulanarak GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanması Şekil 5.14'de verilmiştir. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi bu moleküldeki kaliks[4]pirol grubu BF_4^- anyonu ile hidrojen bağı yaparak eterik bağlarla GC yüzeyine bağlanmıştır. Gale ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada ferrosen bağlı kalik[4]pirol bileşiğinin anyon bağlama özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmada, ferrosen CH'mın kaliks[4]pirol bileşiğinin bağladığı anyon ile hidrojen bağı yaptığı sonucuna varmışlardır. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi 3AFKP bileşiği GC yüzeyine eterik bağlarla bağlanırken, BF_4^- anyonu ile $-\text{NH}_2$ hidrojeni arasındaki hidrojen bağı molekülün GC yüzeyinde anyon bağlama kapasitesini artırmıştır.



Şekil 5.14. GC yüzeyine, 3AFKP molekülünün bağlanma şeması

GC elektrot yüzeyine 3AFKP modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra çıplak elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip dopamine ve ferrisiyanür redoks problemleri kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.15'de dopamin ve ferrisiyanüre ait CV voltamogramları görülmektedir. Şekil 5.15a'da görüldüğü gibi çıplak camı karbon yüzeyinde dopaminin elektron aktarımı yüksek iken, 3AFKP-GC yüzeyindeki organik tabaka nedeniyle elektron aktarım hızı oldukça yavaşlamıştır. Şekil 5.15b'de ise 3AFKP-GC ferrisiyanürün voltamogramı verilmiştir

ve çıplak GC yüzeyindeki ile karşılaştırılmıştır. 3AFKP-GC yüzeyinde ise tersinir pik tamamen kaybolmuştur ve GC yüzeyi ile redoks tür arasındaki elektron aktarım hızında yavaşlama meydana gelmiştir. Altı döngü tarama ile hazırlanan 3AFKP-GC yüzeyi için kapasitans $72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bulunmuştur. Modifiye yüzeydeki, kapasitif akım artması yüzeyde polarizlenmenin yüksek olduğunu ve çoklu tabaka oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca 3AFKP'ün GC yüzeyine modifikasyonu ile yüzeyin hidrofobik özelliği OMKP-GC yüzeyine göre daha fazla olması, hidrofilik redoks probu olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 'ün elektron aktarım kinetiğini etkilemiştir ve 3AFKP-GC yüzeyi elektron aktarımını daha uzak mesafede geçirebilmiştir (Kullpere ve ark., 2010).

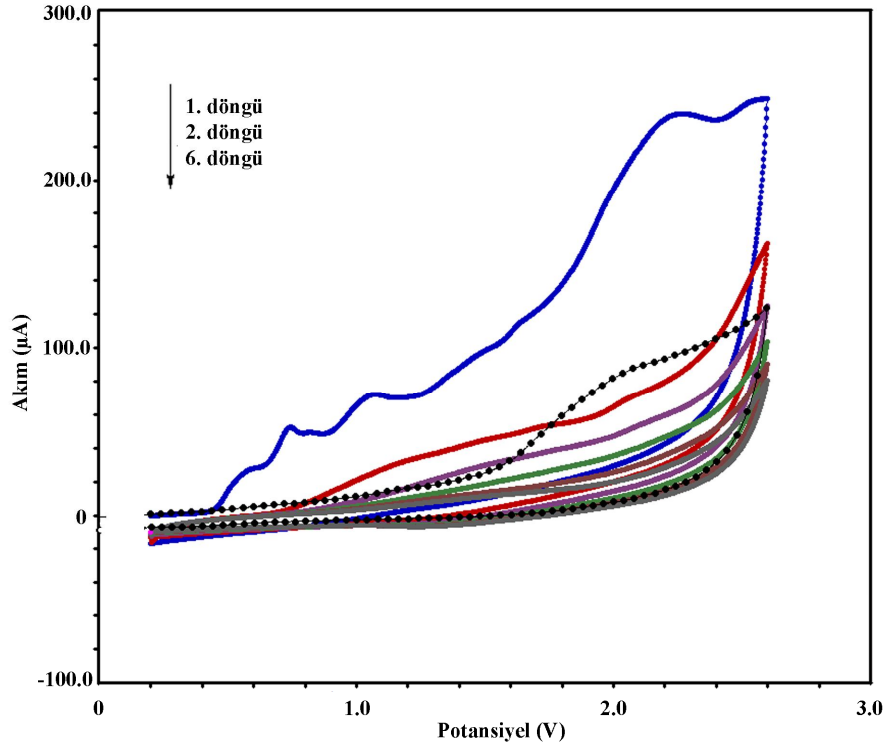


Şekil 5.15. 3AFKP-GC yüzeyinin redoks problemleri kullanılarak karakterizasyonu a) Dopamin testi (0.1 M H_2SO_4) b) Ferrisiyanür testi (0.1M KCl). (Tarama hızı; 0.2 Vs^{-1} , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ ' e karşı)

5.4.1.3. 4AFKP-GC yüzeyinin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu

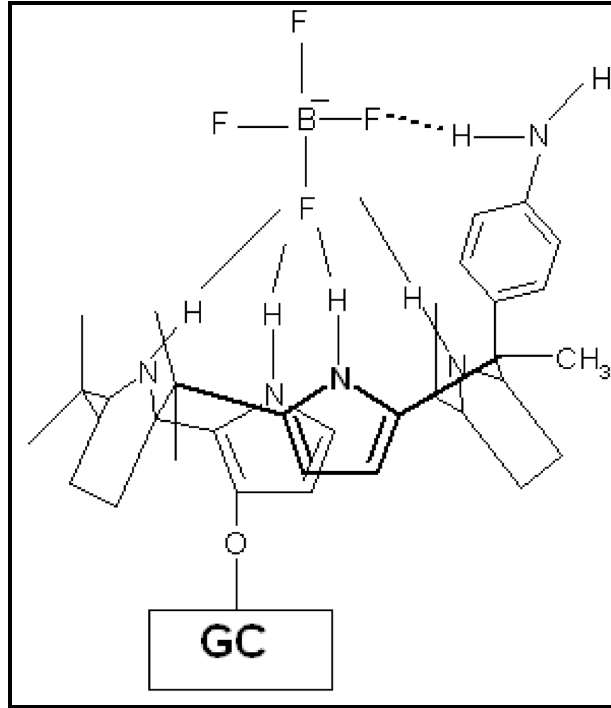
4AFKP-GC yüzeyi, 4-aminofenilkaliks[4]pirol (4AFKP) bileşiğinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık çözeltisinin GC yüzeyine CV tekniğiyle $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 döngülü olarak modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. 4AFKP-GC yüzeyinin modifikasyon voltamogramı ve çıplak GC yüzeyinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı (çizgi ile gösterilen) Şekil 5.16'da görülmektedir. Altı döngüde yapılan dönüşümlü voltametik modifikasyonda ilk döngüde gözlenen yükseltgenme akımı, diğer döngülerde azalmış ve altıncı döngüde neredeyse sıfırlanmıştır. Şekil 5.16'da görüldüğü gibi pozitif tarama yapılarak gerçekleşen modifikasyon sırasında üç farklı yükseltgenme pikleri gözlenmiş olup, bu piklere ait potansiyeller sırasıyla 0,74, 1,05 ve 2,19 V'dur. 0,74 ve 1,05 V'daki yükseltgenme pikleri, 4-aminofenilkaliks[4] pirol'ün katyon ve dikatyon radikalleri oluşmasıyla gözlenmiştir. 2,19 V'da gözlenen pikin ise

GC yüzeyinin oksidasyonuna ait olduğu çizgi ile gösterilen çıplak GC yüzeyinin voltamogramının kaydedilmesi ile doğrulanmıştır.



Şekil 5.16. 4AFKP'ün GC yüzeyine +0.2/+2.6V aralığında, 0.2 Vs⁻¹ tarama hızında 6 döngülü modifikasyon voltamogramı ve çizgi ile gösterilen GC yüzeyinin 0.1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisindeki yüzey voltamogramı

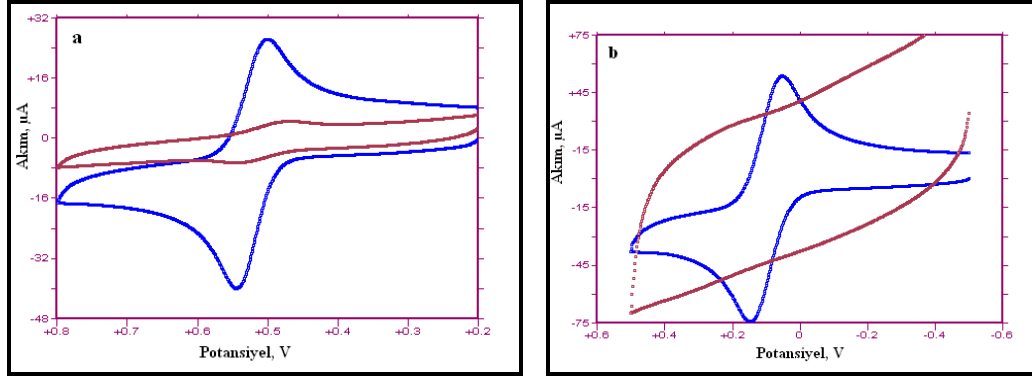
RAIRS ve XPS tekniği kullanılarak 4AFKP-GC yüzeyinin, anodik potansiyel uygulanması esnasında GC yüzeyinin oksitlenmesinden dolayı 4AFKP molekülünün GC yüzeyine pirol'ün β -karbonundan eterik (GC)C-O-C=C-(4AFKP) bağlarla bağlandığı sonucuna varılmıştır. 4-aminofenillkaliks[4]pirol'ün anodik potansiyel uygulanarak GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanması Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17. GC yüzeyine, 4AFKP molekülünün bağlanma şeması

4AFKP-GC yüzeyinin elektrokimyasal karakterizasyonunda dopamin ve ferrisiyanür redoks problemleri kullanılmıştır. Karakterizasyondan elde edilen voltamogramlar Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında, dopamin ve ferrisiyanür redoks problemleri ile yapılan çalışmalarda, 4AFKP-GC yüzeyde tamamen bloke olmamıştır. 4AFKP-GC yüzeyi için dopamin redoks probu ile elde edilen voltamogram Şekil 5.18a'da görülmektedir. Dopaminin elektron transferinin çıplak GC yüzeyden farklı olarak 4AFKP-GC yüzeyde engellendiği, fakat 4AFKP dopaminin yapısındaki hidroksil grubu ile bağ yaparak elektrot yüzeyinde indirgenip yükseltildiği gözlenmiştir. Şekil 5.18b'de ise 4AFKP-GC yüzeyindeki ferrisiyanürün voltamogramı verilmiştir ve çıplak GC yüzeyindeki ile karşılaştırılmıştır. Çıplak GC yüzeyinde, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti elektron aktarım hızı yüksek olup tersinir elektron transfer prosesi gösterirken 4AFKP-GC yüzeyinde ise tersinir pik tamamen kaybolmuştur ve GC yüzeyi ile redoks tür arasındaki elektron aktarım hızında yavaşlama meydana gelmiştir. Modifiye yüzeydeki faradayik akım çıplak GC yüzeyi ile karşılaştırdığında çok düşük olup, kapasitif akım artmıştır. Altı döngü tarama ile hazırlanan 4AFKP-GC yüzeyi için kapasitans $106 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ olarak bulunması modifiye yüzeydeki polarizlenmenin yüksek olduğunu ve çoklu tabaka oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca 4AFKP'nün GC yüzeyine modifikasyonu ile yüzeyin hidrofobik

özelliği OMKP-GC yüzeyine göre daha fazla olması, hidrofilik redoks probu olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 'ün elektron aktarım kinetiğini etkilemiştir ve 4AFKP-GC yüzeyi elektron aktarımını daha uzak mesafede geçirebilmiştir (Kullpere ve ark., 2010).



Şekil 5.18. 4AFKP-GC yüzeyinin redoks problemleri kullanılarak karakterizasyonu a) Dopamin testi (0.1 M H_2SO_4) b) Ferrisiyanür testi (0.1 M KCl). (Tarama hızı; 0.2 Vs^{-1} , Ag/AgCl/ KCl_{doy} ' e karşı)

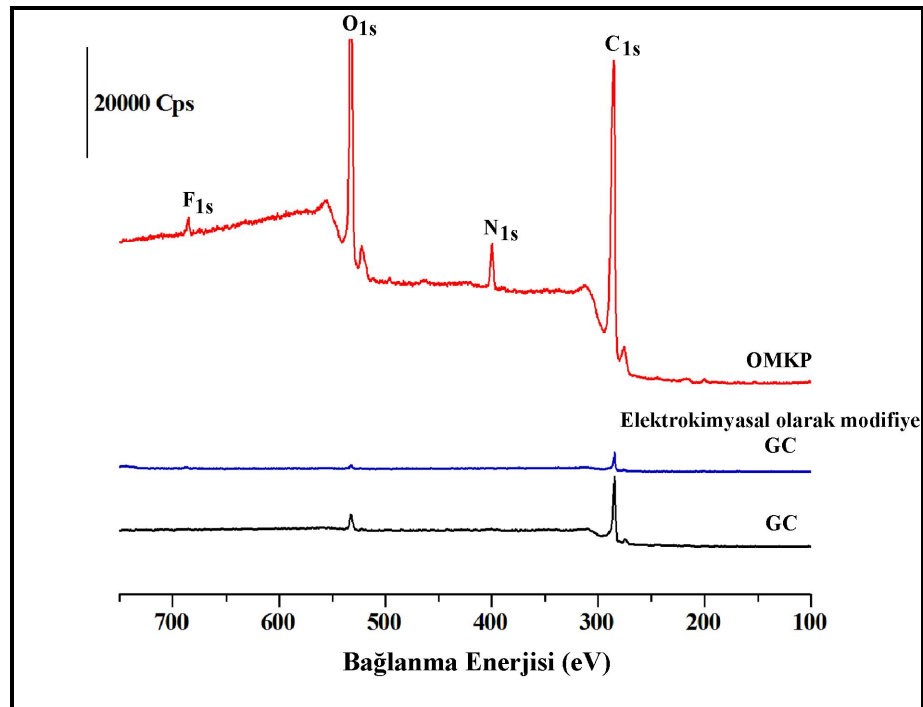
5.4.2. Modifiye yüzeylerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyonu

5.4.2.1 OMKP-GC yüzeyinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyonu

OMKP-GC modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonunda Tokai GC 20 elektrotlar kullanılmıştır. Şekil 5.19'da çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve OMKP-GC yüzeylerinin 0-1000 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama spektrumları gösterilmiştir. Çıplak GC ve elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeylerinde karbon, yüzeyde bulunması muhtemel COO- gruplarından dolayı oksijen (Jaramillo ve ark., 1999) ve çok düşük miktarda safsızlık olarak azot (Zhang ve ark., 2001) bulunmaktadır. GC yüzeyi, elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeyi ile OMKP-GC yüzeylerinin Şekil 5.19'da gösterilen XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, GC yüzeyine OMKP molekülünün bağlanması ile yüzeyde oksijen, azot, flor ve bor heteroatomlarının yüzdelere arttığı görülmüştür. Anodik potansiyel uygulanması ile GC yüzeyinde ve elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeyinde 532 eV'de gözlenen oksijen pikinin modifiye yüzeyde artması bu yüzeye oksijen grubu bulduran moleküllerin bağlandığını açık olarak göstermektedir. GC yüzeyinde safsızlık olarak gözlenen azot atomlarının OMKP-GC yüzeyinde önemli miktarda

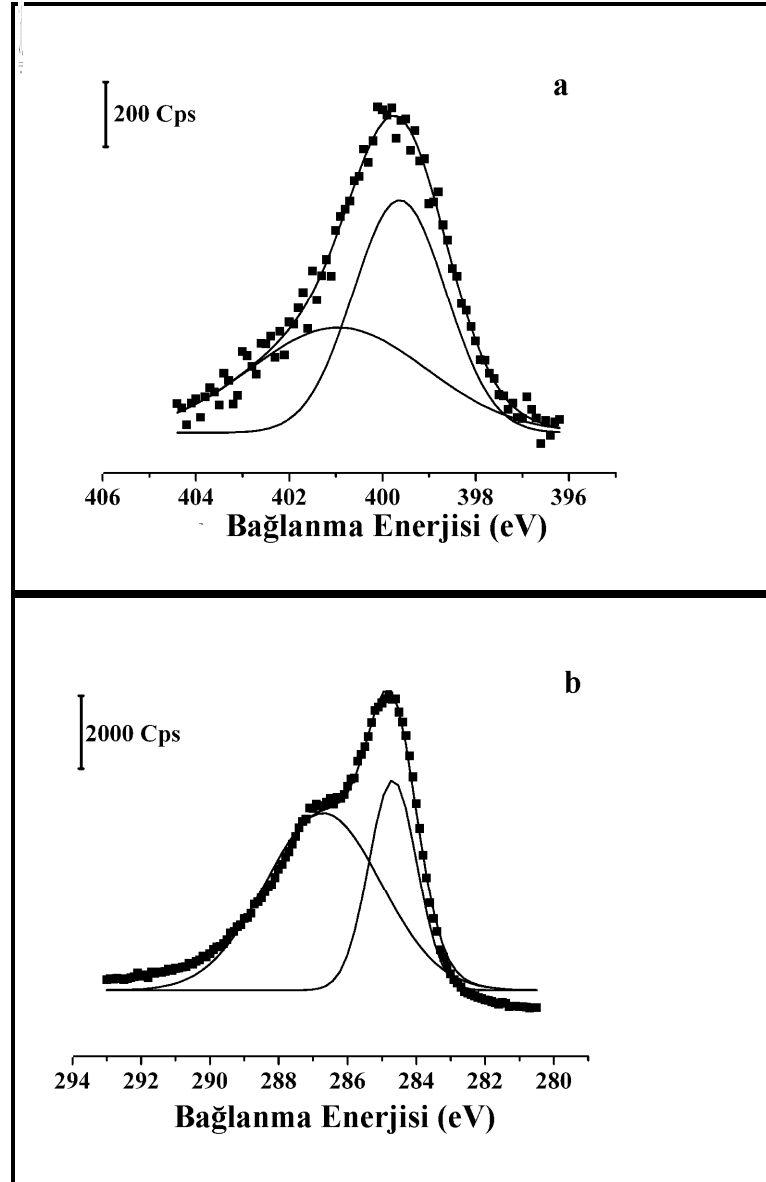
artmış olması yüzeye azot atomu bulduran molekülün bağlandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 5.19'den de anlaşılacağı gibi çıplak GC yüzeyinde bulunmayan F_{1s} pikleri, 685,4 eV civarında OMKP-GC yüzeyinde gözlenmesi, OMKP bileşiğinin GC yüzeyine modifikasyonu esnasında destek elektrolit olarak kullanılan TBATFB'nin yapınındaki BF₄⁻ anyonunu bağladığı göstermektedir. B_{1s} atomunun atomik sensitivite faktörü düşük olduğu için genel tarama pikinde gözlenmezken 195,3 ile 188,4 aralığında kısmi tarama yapıldığında, düşük şiddette gözlenmiştir. Şekil 5.11'de önerilen OMKP molekülünün GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanma şekli XPS ölçümleriyle de doğrulanmaktadır.

Çıplak GC ve OMKP-GC yüzeylerindeki azot ve karbon atomlarının birbirine oranı deneysel olarak hesaplanmıştır (Kolasinski 2002). Deneysel oran hesabı için kıyasalanacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile taranıp, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilmiştir (Baranton ve Bélanger 2005). Çıplak GC yüzeyi için N/C oranı sırasıyla 0,9 iken, OMKP-GC yüzeyi için 7,1'dir. Bu oran, OMCP-GC yüzeyi için teorik olarak hesaplanan oran (8,7) ile karşılaştırıldığında, modifiye yüzeyin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca OMKP-GC yüzeyinde C, N, O ve F yüzdeleri sırasıyla 74,4, 4,1, 18,5 ve 2,8'dir.



Şekil 5.19. Çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve OMKP-GC yüzeylerinin genel tarama spektrumları

Spektrumdaki N ve C için pikler farklı kimyasal çevreye sahip atomlar fit programı ile fit edildiğinde iki farklı N ve iki farklı C piki olduğu görülmüştür (Şekil 5.20). Azot atomlarının bağlanma enerjileri kuartener azot için 400,9 eV ve pirol grubuna ait azot atomları için 399,6 eV’ dur. Karbon atomlarının bağlanma enerjileri – CH gruplarına ait C pikleri aynı zamanda camsı karbona ait C’ lar için 284,7 eV ve C-O ve C-N gruplarına ait C pikleri karışımı için 286,2 eV’ dur.



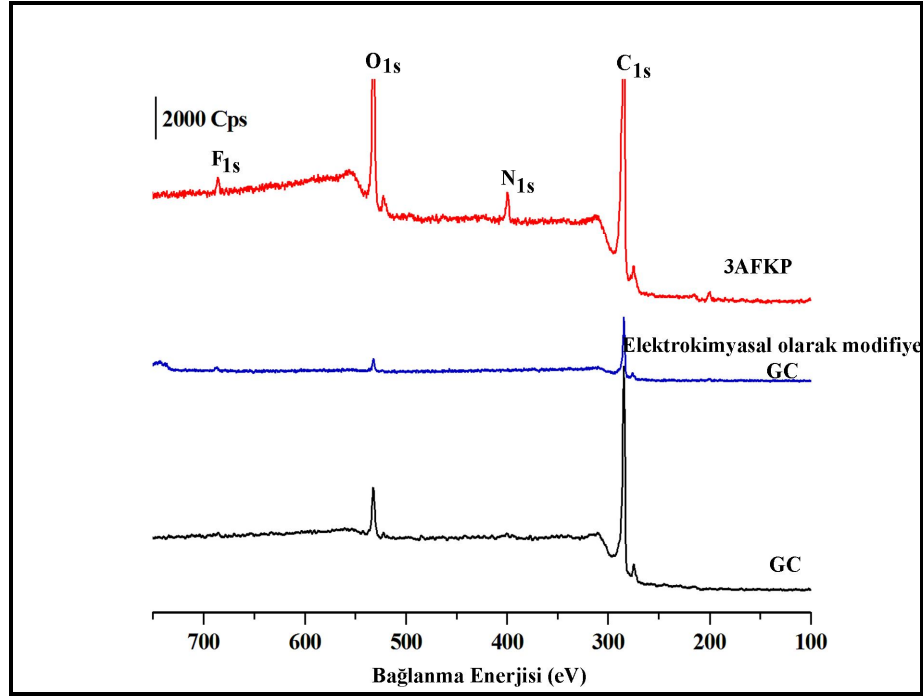
Şekil 5.20. OMKP-GC yüzeyindeki a) N_{1s} ve b) C_{1s} bölgelerinde XPS spektrumlarının karşılaştırılması ve teorik spektrumları

Çizelge 5.22. OMKP-GC'ye ait N_{1s} ve C_{1s} atomlarına ait XPS spektrumlarının teorik modelleme özellikleri

Atom	B.E.(eV)	Açıklama
N_{1s}	400,9	Kuaterner N piki(N^+H)
	399,6	Pirol grubu NH
C_{1s}	284,7	$-CH$ gruplarına ait C pikleri ve aynı zamanda camsı karbona ait C'lar da bu aralıkta pik verirler.
	286,2	Bu aralıkta CO ve CN gruplarına ait C pikleri karışımı

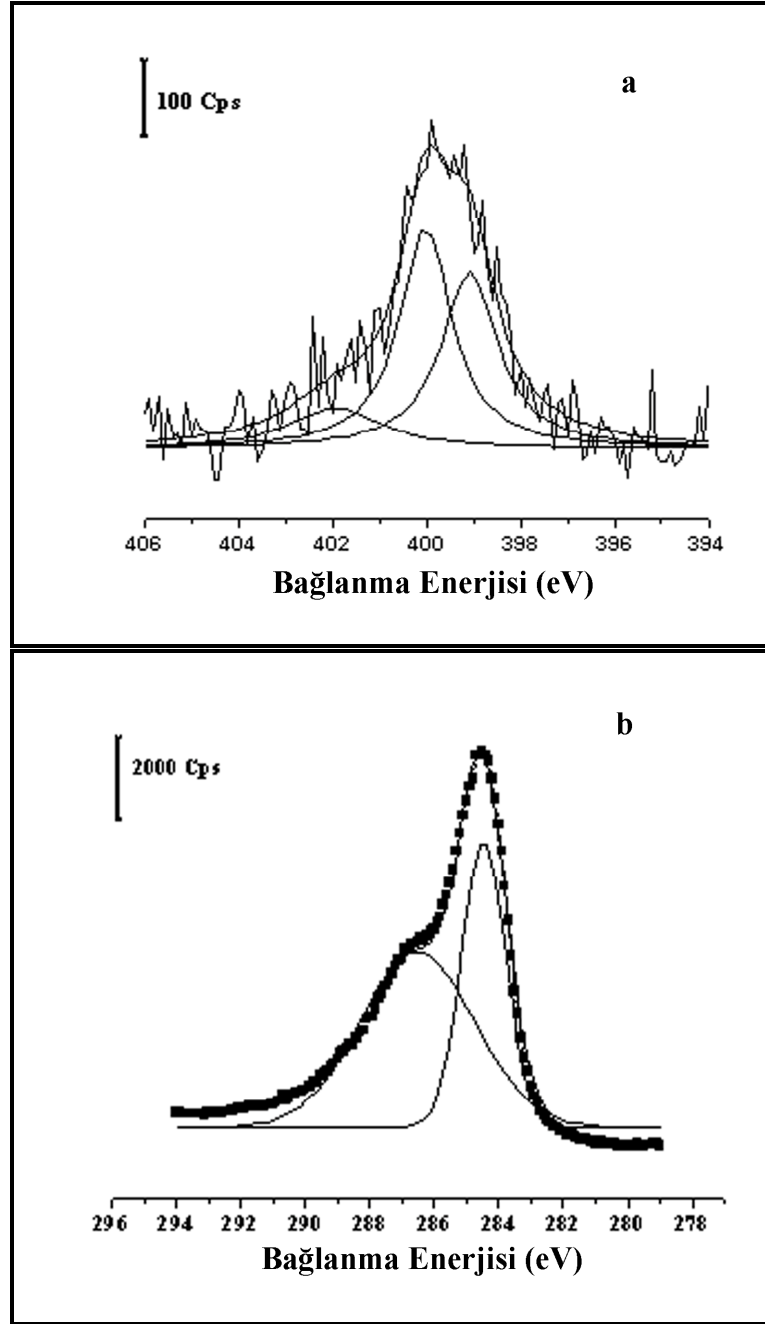
5.4.2.2 3-AFKP-GC yüzeyinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyonu

3AFKP-GC modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonunda Tokai GC 20 elektrotlar kullanılmıştır. Şekil 5.21'de çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve 3AFKP-GC yüzeylerinin 0-1000 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama spektrumları gösterilmiştir. GC yüzeyi, elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeyi ile 3AFKP-GC yüzeylerinin Şekil 5.21'de gösterilen XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, GC yüzeyine 3AFKP molekülünün bağlanması ile yüzeyde oksijen, azot, flor ve bor heteroatomlarının yüzdelerinin belirgin olarak arttığı görülmüştür. Şekil 5.21'de çıplak GC ve elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeylerinde 532 eV'da gözlenen oksijen pikinin modifiye yüzeyde belirgin şekilde artması, bu yüzeye oksijen grubu bulunduran moleküllerin Şekil 5.14'deki gibi bağlandığını doğrulamaktadır. Çıplak GC ve 3AFKP-GC yüzeylerindeki azot ve karbon atomlarının birbirine oranı sırasıyla 0,9 ve 5,8'dir. GC yüzeyinde safsızlık olarak gözlenen azot atomlarının 3AFKP-GC yüzeyinde önemli miktarda artmış olması yüzeye azot atomu bulunduran molekülün bağlandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 5.21'de görüldüğü gibi çıplak GC yüzeyinde bulunmayan F_{1s} pikleri, 686,1 eV civarında 3AFKP-GC yüzeyinde gözlenmesi, 3AFKP bileşiğinin GC yüzeyine modifikasyonu esnasında destek elektrolit olarak kullanılan TBATFB'nin yapındaki BF_4^- anyonunu bağladığı göstermektedir. B_{1s} atomunun atomik sensitiviti faktörü düşük olduğu için genel tarama pikinde gözlenmezken 195,3 ile 188,4 aralığında kısmi tarama yapıldığında, düşük şiddette gözlenmiştir. Şekil 5.14'de önerilen 3AFKP molekülünün GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanma şekli XPS ölçümleriyle de doğrulanmaktadır.



Şekil 5.21. Çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve 3AFKP-GC yüzeylerinin genel tarama spektrumları

Spektrumdaki N ve C için farklı kimyasal çevreye sahip atomlar fit edildiğinde üç farklı azot ve iki farklı karbon piki olduğu görülmüştür (Şekil 5.22). 3AFKP-GC'ye ait N_{1s} ve C_{1s} atomlarına ait XPS spektrumlarının teorik modelleme özellikleri Çizelge 5.23'de verilmiştir. OMKP ve 3AFKP molekülerinin N_{1s} fitleri karşılaştırıldığında, 3AFKP molekülündeki 399,1 eV amin grubundaki azota ait olduğu sonucuna varılmıştır.



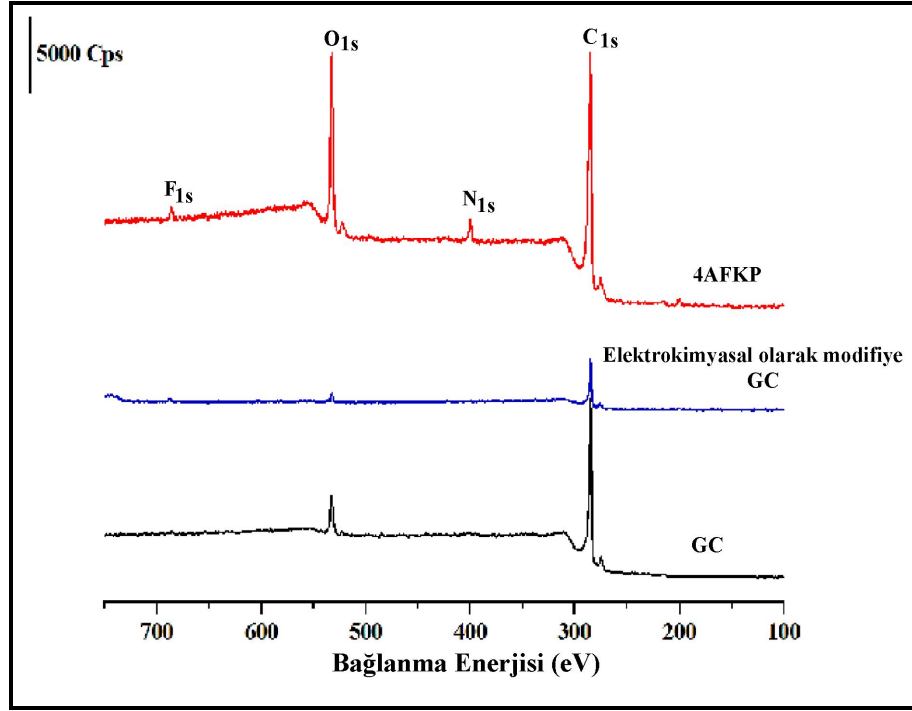
Şekil 5.22. 3AFKP-GC yüzeyindeki a) N_{1s} ve b) C_{1s} bölgelerinde XPS spektrumlarının karşılaştırılması ve teorik spektrumları

Çizelge 5.23. 3AFKP-GC'ye ait N_{1s} ve C_{1s} atomlarına ait XPS spektrumlarının teorik modelleme özellikleri

Atom	B.E.(eV)	Açıklama
N_{1s}	401,9	Kuaterner N piki(N^+H)
	399,9	Pirol grubu NH
	399,1	Amin grubu NH
C_{1s}	284,5	$-CH$ gruplarına ait C pikleri ve aynı zamanda camsı karbona ait C'lar da bu aralıkta pik verirler.
	286,7	Bu aralıkta CO ve CN gruplarına ait C pikleri karışımı

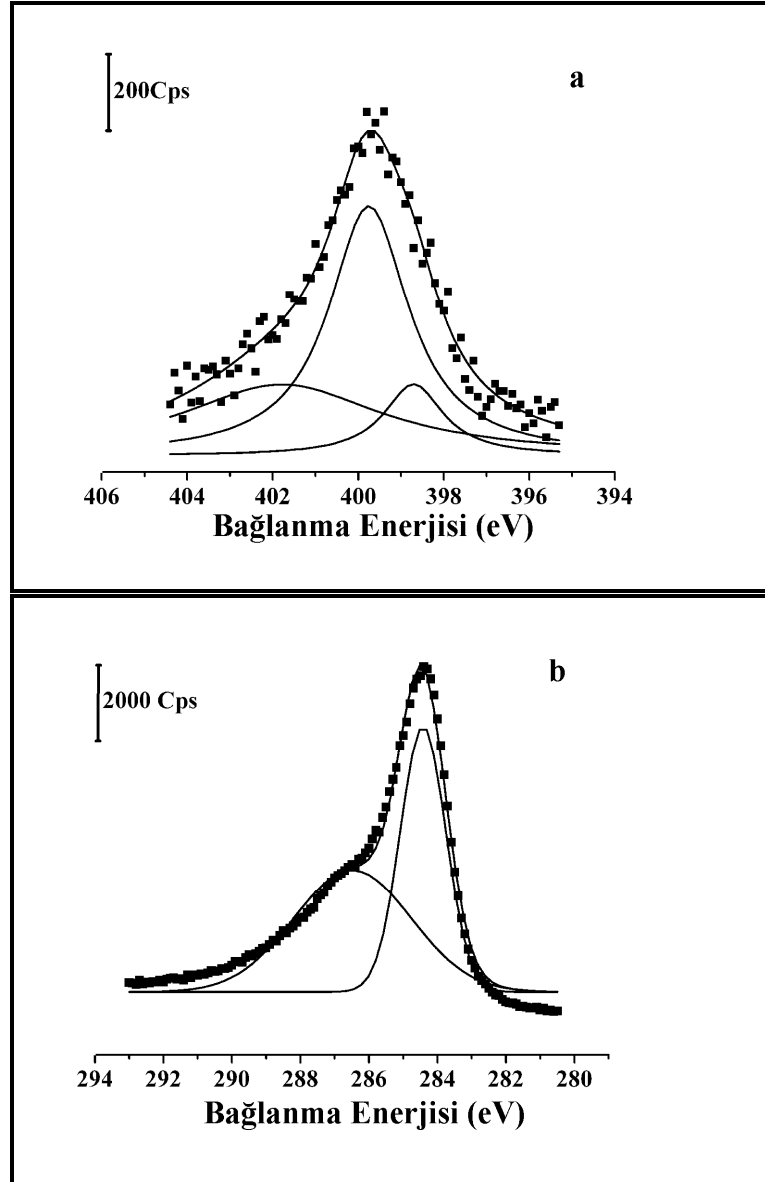
5.4.2.3. 4-AFKP-GC yüzeyinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterizasyonu

XPS spektrumları çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve 4AFKP-GC yüzeyler için, 0-1000 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama ve yüzeyde bulunması muhtemel C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} , F_{1s} ve B_{1s} bölgeleri için kısmi taramalar olarak alınmıştır. Şekil 5.23'de görüldüğü gibi çıplak GC yüzeyinin yapısal özellikleri itibariyle bulunması muhtemel atomlar karbon, yüzey oksitlenmelerinden kaynaklanan oksijen ve safsızlık olarak çok düşük miktarda azottur. Çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve 4AFKP-GC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, 4AFKP molekülünün camsı karbon yüzeyinin oksitlenmesinden kaynaklanan eterik bağlarla bağlanmasıyla (Şekil 5.17) 4AFKP-GC yüzeyde oksijen yüzdesinin önemli miktarda artış gözlenmiştir. Ayrıca çıplak GC yüzeyi için N/C oranı 0,9 iken 4AFKP-GC yüzeyinde bu oranın 6,0 olması, azot atomlarının yüzdesinin arttığını ve GC yüzeyinin farklı bir madde ile kaplanmasından dolayı modifiye yüzeyde karbon atomları yüzdesinin azaldığını göstermiştir. Ayrıca Şekil 5.23'de görüldüğü gibi çıplak GC yüzeyinde bulunmayan F_{1s} pikleri, 686,3 eV civarında 4AFKP-GC yüzeyinde gözlenmesi, 4AFKP bileşiğinin GC yüzeyine modifikasyonu esnasında destek elektrolit olarak kullanılan TBATFB'nin yapısındaki BF_4^- anyonunu bağladığı göstermektedir. B_{1s} atomunun atomik sensitiviti faktörü düşük olduğu için genel tarama pikinde gözlenmezken 195,3 ile 188,4 aralığında kısmi tarama yapıldığında, düşük şiddette gözlenmiştir. Şekil 5.17'de önerilen 4AFKP molekülünün GC yüzeyine tekli tabaka olarak bağlanma şekli XPS ölçümleriyle de doğrulanmaktadır.



Şekil 5.23. Çıplak GC, elektrokimyasal olarak modifiye GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin genel tarama spektrumları

Spektrumdaki N_{1s} ve C_{1s} piklerinin fit edilmesiyle bağlanma enerjileri farklı üç azot atomunun ve iki karbon atomunun olduğu görülmüştür (Şekil 5.24). 4AFKP-GC'ye ait N_{1s} ve C_{1s} atomlarına ait XPS spektrumlarının teorik modelleme özellikleri Çizelge 5.24'de verilmiştir. OMKP ve 4AFKP molekülerinin N_{1s} fitleri karşılaştırıldığında, 3AFKP molekülündeki 398,7 eV amin grubundaki azota ait olduğu sonucuna varılmıştır. 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin N_{1s} ve C_{1s} bölgelerinde XPS spektrumları karşılaştırıldığında, bu atomlara ait teorik modelleme özelliklerinin uyumlu olduğu görülmüştür.



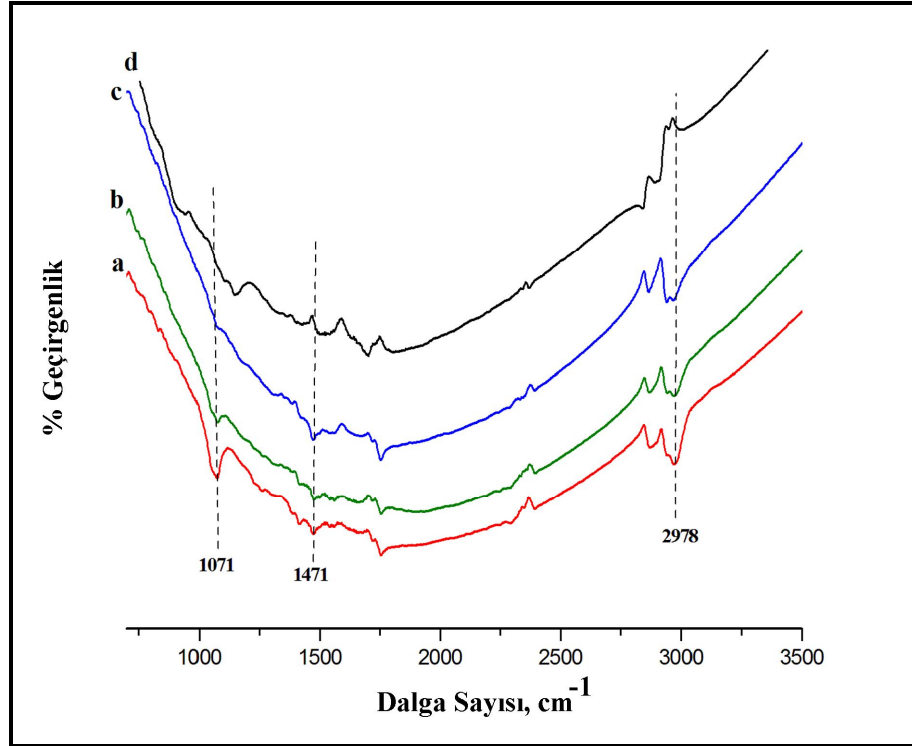
Şekil 5.24. 4AFKP-GC yüzeyindeki a) N_{1s} ve b) C_{1s} bölgelerinde XPS spektrumlarının karşılaştırılması ve teorik spektrumları

Çizelge 5.24. 4AFKP-GC 'ye ait N_{1s} ve C_{1s} atomlarına ait XPS spektrumlarının teorik modelleme özellikleri

Atom	B.E.(eV)	Açıklama
N_{1s}	401,8	Kuaterner N piki(N^+H)
	399,7	Pirol grubu $\underline{N}H$
	398,7	Amin grubu $\underline{N}H$
C_{1s}	284,4	$\underline{C}H$ gruplarına ait C pikleri ve aynı zamanda camsı karbona ait C' lar da bu aralıkta pik verirler.
	286,5	Bu aralıkta $\underline{C}O$ ve $\underline{C}N$ gruplarına ait C pikleri karışımı

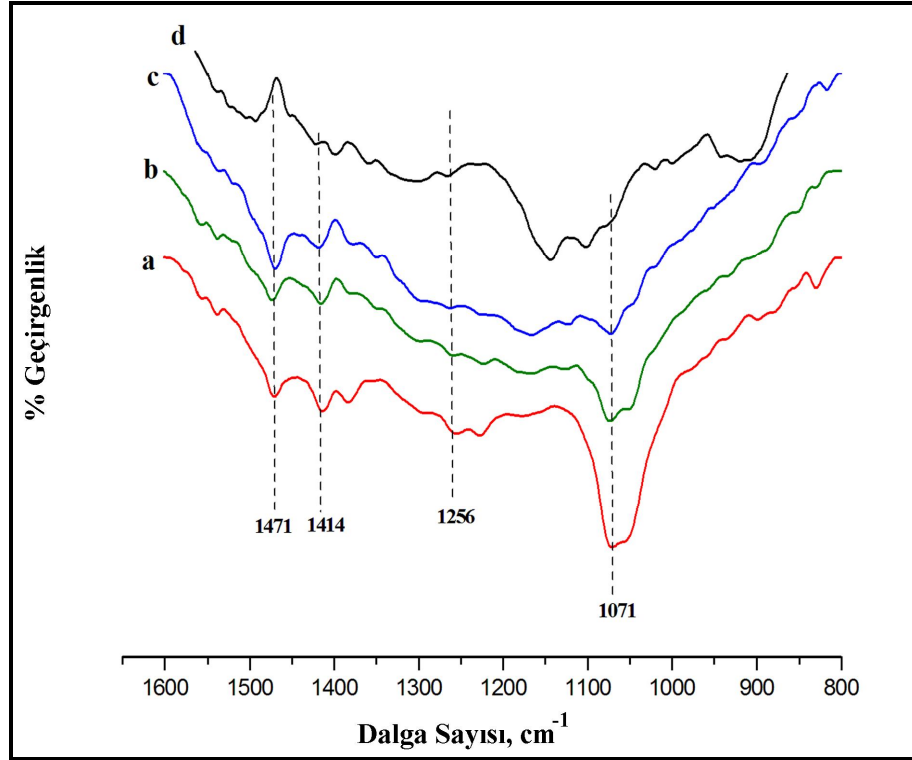
5.4.3. Modifiye yüzeylerin yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile karakterizasyonu

Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin karakterizasyonunda öncelikle yalnız GC yüzeyin RAIR spektrumu alınmış ve bu spektrum OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin RAIR spektrumundan matematiksel olarak çıkarıldığında aradaki fark spektrum, yüzeydeki OMKP, 3AFKP ve 4AFKP moleküllerine ait hale gelmiştir. Spektrumlar, IR ışınlarının birçok kez yüzey ile temas etmesiyle, 256 tarama sayısında, çok ince filmlerin karakterizasyonuna olanak sağlayan Ge kristalli yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflectance) FTIR-ATR yöntemiyle alınmıştır. Dedektör olarak döteryumlanmış triglisin sülfat (DTGS) dedektör kullanılmıştır. OMKP-GC, 3AFKP-GC, 4AFKP-GC ve elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeyinin 3500 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} aralığında RAIR spektrumu Şekil 5.25’ de verilmiştir. Modifiye yüzeylerin RAIR spektrumu incelendiğinde, 3400 cm^{-1} ’de beklenen N-H titreşimlerine ait band (Silverstein ve Webster 1998), RAIRS tekniği ile yüzeye dik konumda bağlanan grupların titreşimlerinin algılanması nedeniyle gözlenmemiştir (Attard ve Barnes 1998). GC yüzeyine bağlanan organik moleküllerin yapısında yer alan kaliks[4]pirol bileşiğinin konformasyonlarından dolayı N-H gruplarının yüzeye dik konumda bulunmamaktadır (Gale ve ark., 1996). Şekil 5.25’da modifiye yüzeylerde gözlenen 2978 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik –CH gerilmelerine aittir.



Şekil 5.25. a) OMKP-GC b) 3AFKP-GC c) 4AFKP-GC ve d) elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeylerinin 3500 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} aralığında RAIR spektrumu

Şekil 5.26'da görüldüğü gibi yüzeylerin 1600 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} aralığında dar bölge spektrumlarının alınmasıyla organik moleküllerin yüzeye eterik bağlarla bağlandığı doğrulanmıştır. -C-O-C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1071 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1471 ve 1414 cm^{-1} civarında C=C-C ile C=C-N bağlarına ait titreşimler gözlenmiştir (Larraz ve ark., 2001). Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC yüzeyinin RAIR spektrumunda (Şekil 5.26d), -C-O-C=C, C=C-C ve C=C-N bağlarına ait titreşimlerin gözlenmemesi yüzeye organik moleküllerin bağlandığını açıkça göstermektedir.



Şekil 5.26. a) OMKP-GC b) 3AFKP-GC c) 4AFKP-GC ve d) elektrokimyasal olarak modifiye GC yüzeylerinin 1600 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} aralığında dar bölge RAIR spektrumu

5.4.4. Modifiye yüzeylerin film kalınlıklarının belirlenmesi

OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin film kalınlığının belirlenmesinde elipsometri tekniği kullanılmıştır. Film kalınlıklarının ölçülmesi için yüzeyler, 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin GC yüzeyine CV tekniğiyle $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 ve 15 döngülü olarak modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin asetonitril (MeCN) ortamında 3 dakika sonikasyon yapılması yüzeyleri düzenli ve homojen bir yapıya getirmiştir ve yüzeyde tavlama etkisi yapmıştır.

OMKP-GC yüzeyinin 6 ve 15 döngülü modifiye edilmesi ile ölçülen film kalınlıkları Çizelge 5.25 ve Çizelge 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.25. 6 dögümlü modifikasyon ile hazırlanan OMKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

OMKP-GC yüzeyinin 6 dögümlü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)				
	2,0092	2,0610	3,3397	
	1,9753	2,1115	3,3427	
	1,9874	2,0666	3,3313	
	1,9865	2,1651	3,3721	
	2,0006	2,0183	3,3907	
		2,2513	3,3830	
Ortalama				2,4880
Standart sapma				0,0531

Çizelge 5.26. 6 dögümlü modifikasyon ile hazırlanan OMKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

OMKP-GC yüzeyinin 15 dögümlü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)						
	5,9184	5,5863	5,8407	7,2337	7,2085	
	5,9627	5,4723	5,8495	7,3749	7,1533	
	5,9311	5,4584	5,8366	7,2791	7,1698	
	5,8629	5,5494	5,7780	7,2742	7,2939	
	5,8040	5,4840	5,7633	7,3084	7,2891	
	6,0480	5,4501	5,8196		7,3208	
Ortalama						6,3538
Standart sapma						0,0566

Çizelge 5.25'deki verilerden hesaplanan OMKP-GC yüzeyinin 6 dögümlü modifiye edilmesinden sonra üç nokta için ortalama film kalınlığı $2,4880 \pm 0,0531$ nm'dir. Bu yüzeyin 15 dögümlü modifiye edilmesinden sonra beş nokta için ortalama film kalınlığı $6,3538 \pm 0,0566$ nm bulunmuştur. Dögü sayısının artması ile film kalınlığında önemli bir artış meydana gelmiştir (Correia ve ark., 2007).

3AFKP-GC yüzeyi için belirlenen elipsometrik film kalınlıkları Çizelge 5.27 ve Çizelge 5.28'de verilmiştir.

Çizelge 5.27. 6 döngülü modifikasyon ile hazırlanan 3AFKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

3AFKP-GC yüzeyinin 6 döngülü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)						
	3,0850	3,0770	3,2175	3,1279	3,3961	
	3,1232	3,1106	3,1285	3,0625	3,3576	
	3,0992	3,1657	3,0735	3,2285	3,2884	
	3,2366	3,1455	3,1424	3,1749	3,3602	
		3,1725	3,1987	3,1644	3,4463	
		3,1100	3,0964	3,2415		
Ortalama						3,1909
Standart sapma						0,1114

Çizelge 5.28.15 döngülü modifikasyon ile hazırlanan 3AFKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

3AFKP-GC yüzeyinin 15 döngülü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)					
	3,0929	3,3497	3,3568	3,2189	
	3,0214	3,3165	3,1842	3,2806	
	3,0721	3,3811		3,1600	
	2,9845			3,3525	
	2,9984				
Ortalama					3,2266
Standart sapma					0,0680

Çizelge 5.27’de görüldüğü gibi 6 döngü ile hazırlanan 3AFKP-GC yüzeyinin ortalama film kalınlığı beş nokta için $3,1909 \pm 0,1114$ nm bulunmuştur. Yüzeyin 15 döngü ile hazırlanması ile ortalama film kalınlığı dört nokta için $3,2266 \pm 0,0680$ nm hesaplanmıştır. Döngü sayısının artması ile diğer yüzeylerde olduğu gibi yüzey kalınlığında %95 güven seviyesinde anlamlı bir fark yaratmamıştır. 3AFKP-GC yüzeyinin 6 ve 15 döngülü modifikasyonundan sonra farklı noktalardan belirlenen kalınlıkların uyumlu çıkması yüzeyin düzenli ve homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.29 ve Çizelge 5.30’da 4AFKP-GC yüzeyinin 6 ve 15 döngülü modifiye edilmesi ile ölçülen film kalınlıkları verilmiştir. Bu yüzeyin ortalama film kalınlığı 6 döngülü modifiye edildikten sonra üç nokta için $4,5766 \pm 0,0759$ nm bulunmuştur. Çizelge 5.30’daki veriler ile karşılaştırıldığında, döngü sayısının artması, 3AFKP-GC yüzeyinde olduğu gibi, yüzey kalınlığında artış meydana getirmiştir.

Çizelge 5.29. 6 döngülü modifikasyon ile hazırlanan 4AFKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

4AFKP-GC yüzeyinin 6 döngülü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)				
	5,4469	4,1148	4,1370	
	5,3743	4,1006	4,1416	
	5,5728	4,1104	4,0640	
	5,4451	4,1830	4,2737	
		4,1941	4,0304	
Ortalama				4,5766
Standart sapma				0,0759

Çizelge 5.30. 15 döngülü modifikasyon ile hazırlanan 4AFKP-GC yüzeyinin film kalınlıkları (nm)

4AFKP-GC yüzeyinin 15döngülü modifiye edildikten sonra elipsometrik kalınlığı, (nm)				
	6,3730	5,1794	5,1857	
	6,4311	5,2310	5,2360	
	6,4381	5,2308	5,2668	
	6,2785	5,2304	5,1925	
	6,3697	5,2623	5,2336	
		5,2454	5,2702	
Ortalama				5,6129
Standart sapma				0,0436

5.4.5. Modifiye yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Temas açısı tekniği ile yüzeylerin karakterizasyonunda; yüzeyler üzerine saf su damlatmak suretiyle statik temas açılarının ölçülmesi ile hidrofobik-hidrofilik özellikleri belirlenmiştir. Hidrofilik özelliklere sahip bir yüzeyde su damlası yayılma eğilimi gösterirken hidrofobik yüzeylerde damla özelliğini korur. Yüzeylerin Histerizi (H) ölçümlerine (dinamik değme açısı ölçümleri) bakılarak yüzey pürüzlülükleri belirlendi. Histerizi, katı yüzeyin pürüzsüzlüğünün bir ölçüsüdür. Histerizi ölçümlerinde, ilerleme açısı (damlanın büyümesi sırasındaki açı, θ_a , advancing) ve gerileme açısı (damlanın küçülmesi sırasındaki açı, θ_r , receding) ölçülür, arasındaki fark ($\Delta\theta$) da histerizi verir. Bu değer ne kadar küçükse yüzey pürüzlülüğü o kadar azdır. Çok düzgün yüzeylerde (ideal katılarda) $\Delta\theta = 0^\circ$ 'dır. Temas açısı ölçümleri su ile yapılır. Çünkü su, yüzeyin kimyasal bileşimine ve yüzeyin pürüzlülüğüne en duyarlı sıvıdır (Wang ve ark., 1994; Drelich ve ark., 1997). Temas açısı ölçümleri, suyun, çıplak GC ve modifiye elektrot yüzeylerine damlatılarak 3 ölçüm sonucunun ortalaması olarak değerlendirilerek Çizelge 5.31'de gösterilmiştir. Saf suyun temizlenmiş çıplak GC yüzeyi üzerine damlatılması ile statik temas açısı $74,69 \pm 0,35^\circ$ ölçülmüştür. Çıplak GC

yüzeyinde temas açısının yüksek çıkması, yüzeyin hidrofobik olduğunun göstergesidir. 0,1 M TBATFB destek elektrolit/asetonitril çözeltisinde 1×10^{-3} M'lık çözeltilerinin GC yüzeyine CV tekniğiyle $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında 6 döngülü olarak modifiye edilmesiyle hazırlanan yüzeyler, su damlası için hidrofilik özellik sergilemiş ve temas açısı azalmıştır. Çizelge 5.31'de görüldüğü gibi OMKP-GC yüzeyi, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerine göre daha fazla hidrofilik özellik göstermiştir. Yapısında polar grup bulunduran 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin beklenenin aksine daha az hidrofilik özellik göstermesinin sebebi yapılarındaki fenil gruplarının polar amin grubunun su ile reaksiyonunu engellemesidir (Schlapak ve ark., 2006). Ayrıca 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin histerezis değerinin yüksek olması yüzeyin pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün fazla olması yüzeylerin hidrofilik özelliğini azaltmıştır (Holmes-Farley ve ark., 1985; Cui ve ark., 2008).

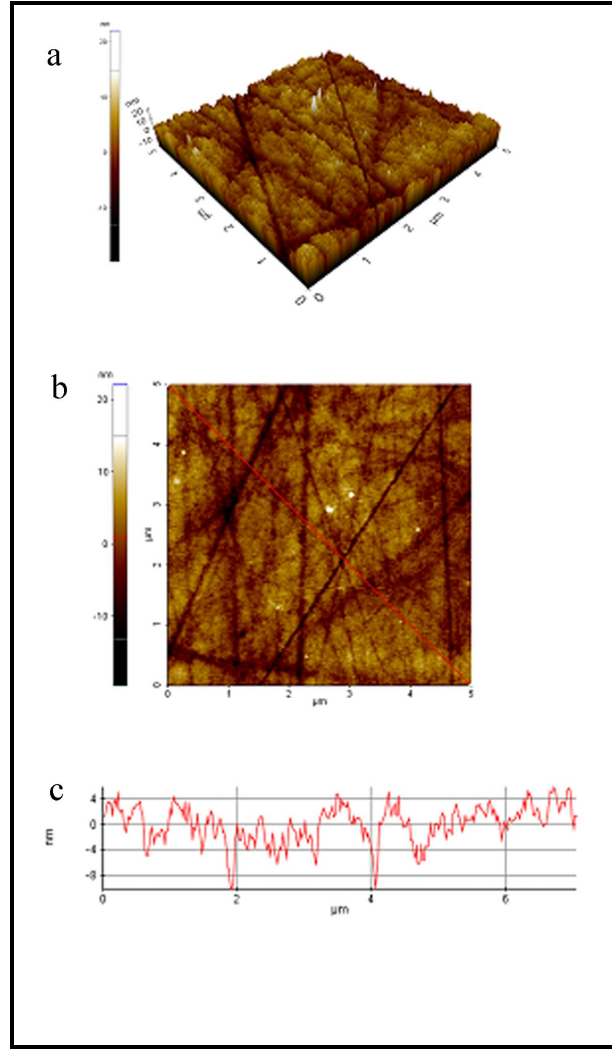
Çizelge 5.31. OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin temas açısı ölçüm değerleri

Yüzey	Statik Temas Açısı ($^{\circ}$)	İlerleme Temas Açısı (θ_a)	Gerileme Temas Açısı (θ_r)	Histerezis ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$)
GC	$74,69 \pm 0,35$	$69 \pm 0,7$	$48 \pm 1,8$	$21 \pm 1,1$
OMKP-GC	$38,33 \pm 1,65$	$44 \pm 0,8$	$22 \pm 1,2$	$23 \pm 0,4$
3AFKP-GC	$57,44 \pm 0,77$	$47 \pm 0,4$	$10 \pm 1,2$	$37 \pm 0,8$
4AFKP-GC	$58,27 \pm 0,64$	$49 \pm 2,3$	$11 \pm 0,1$	$38 \pm 1,9$

5.4.6. Modifiye yüzeylerin atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterizasyon

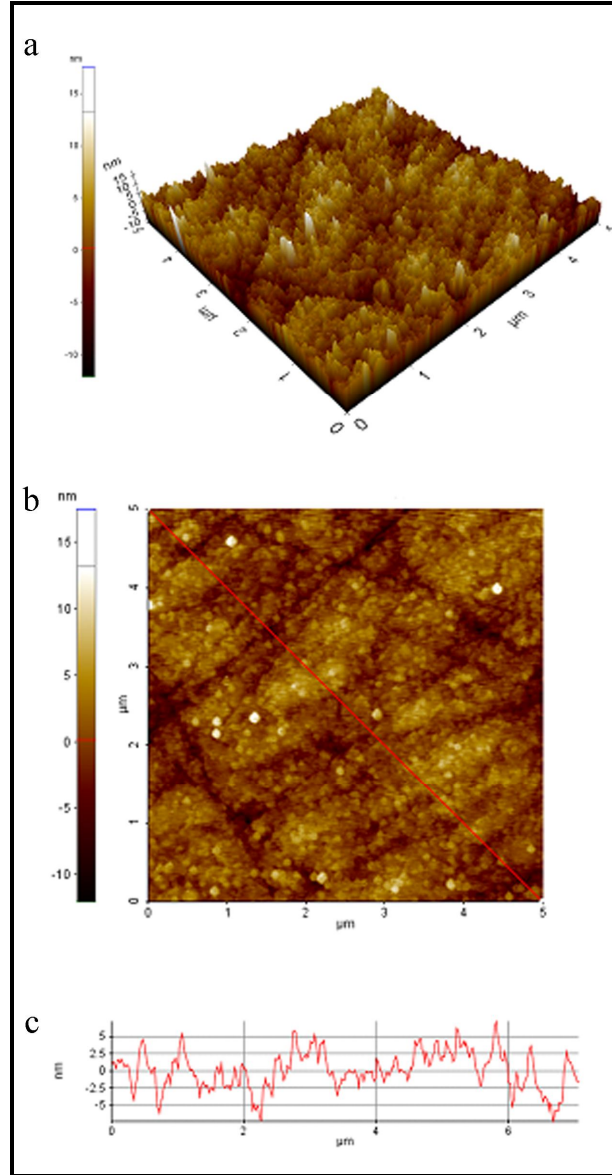
Çıplak GC, OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin AFM kullanılarak elde edilen a) üç boyutlu, b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve c) yükseklik dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 5.27-30'da gösterilmiştir. AFM görüntüleri $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$ ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) genişliğindeki alandan elde edilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ genişliğindeki alanda yüzey pürüzlülüğü belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmede kullanılan en önemli parametrelerden biri RMS (Root Mean Square) değeridir. RMS değeri, ortalama yüzey yüksekliklerinin standart sapmasını temsil eder. Bu değer ne kadar düşükse yüzeydeki moleküller o kadar düzgün ve sıkı yönelmiş denilebilir.

Şekil 5.27'den görüldüğü gibi, çıplak GC yüzeyi, en küçüğünün tanecik boyutu $0,05 \mu\text{m}$ olan alümina süspansiyonu ile temizlendiği için pürüzlü bir görüntü ortaya çıkmıştır ve $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanlarında çıplak GC yüzeyinin RMS pürüzlülüğü $2,28 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür (Zhao ve ark., 2008).



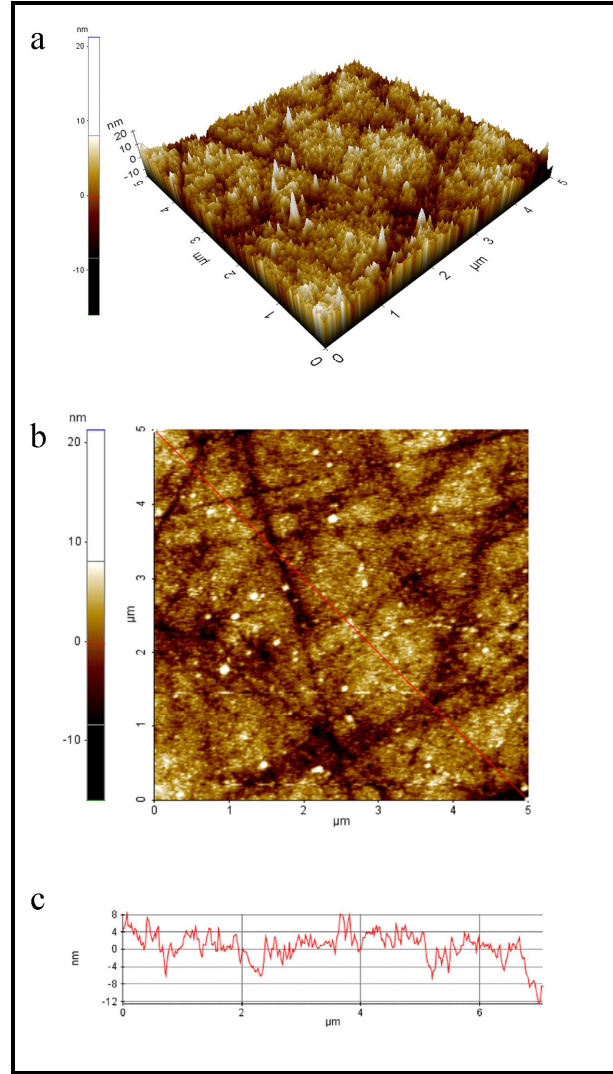
Şekil 5.27. Çıplak GC yüzeyi için a) üç boyutlu, b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve c) yükseklik dağılım görüntüleri

Hazırlanan yüzeylerin iki boyutlu yüzey morfolojilerinde açık renkli bölgeler yüzeyler üzerinde oluşan adacıkları, koyu renkli bölgeler ise çukur bölgeleri göstermektedir. AFM görüntülerinin üç boyutlu ve iki boyutlu morfolojileri incelendiğinde yüzeyler üzerindeki belli bölgelerde çeşitli büyüklükte sık istiflenmiş adacıklar görülmektedir. Bu adacıklar yüzeye bağlanan molekülleri gösterdiğinden, dolayısıyla moleküllerin yüzey üzerindeki dağılımını göstermektedir.

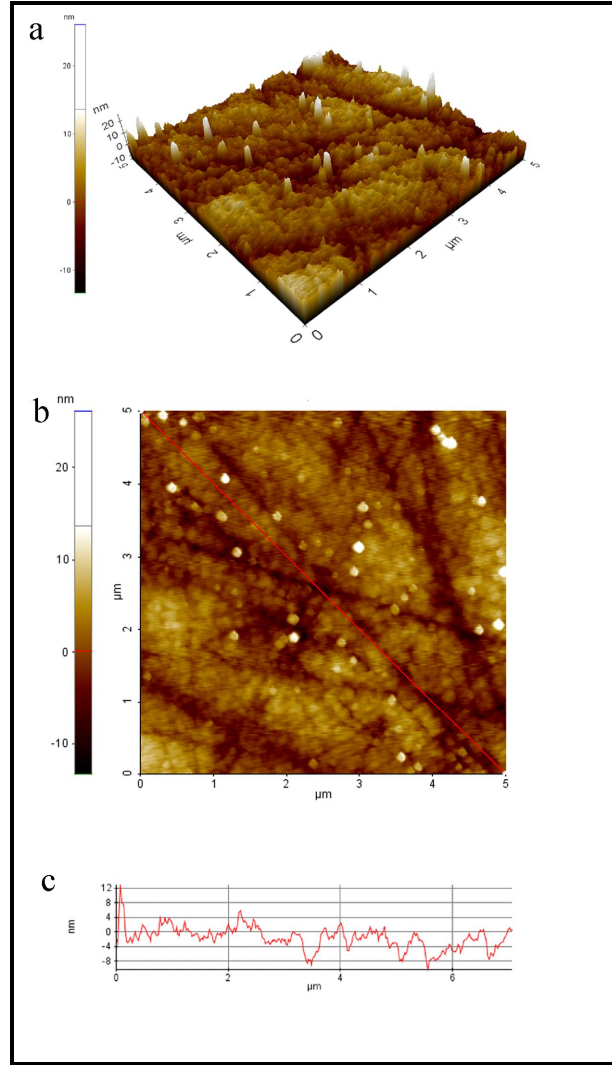


Şekil 5.28. OMKP-GC GC yüzeyi için a) üç boyutlu, b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve c) yükseklik dağılım görüntüleri

3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeyleri için (a) üç boyutlu, (b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve (c) yükseklik dağılım görüntüleri Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da verilmiştir. 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeylerinin RMS değeri sırasıyla 3,34 ve 3,35 nm olarak belirlenmiştir. 3AFKP ve 4AFKP moleküllerinin GC yüzeyine bağlanmasıyla bazı bölgelerde yığılımlar oluşmuş ve düzenlenmesi homojen olarak gerçekleşmemiştir. Bu nedenle yüksek RMS değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.29. 3AFKP-GC yüzeyi için a) üç boyutlu, b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve c) yükseklik dağılım görüntüleri



Şekil 5.30. 4AFKP-GC yüzeyi için a) üç boyutlu, b) iki boyutlu yüzey morfolojileri ve c) yükseklik dağılım görüntüleri

Çizelge 5.32. OMKP-GC, 3AFKP-GC ve 4AFKP-GC yüzeyleri için elde edilen RMS değerleri

Yüzey	RMS (nm)
Çıplak GC	2,28
OMKP-GC	2,31
3AFKP-GC	3,34
4AFKP-GC	3,35

KAYNAKLAR

- Abele, E., Abele, R., Lukevics, E., 2004, Pyrrole oximes: Synthesis, reactions and biological activity, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 687, 191.
- Aihara, M., Nishi, Y., Omatsu, H., Nonaka, Y., 1985, The electrochemical behavior of BR₂-linked Bis(glyoximato)nickel(II) complexes in a nonaqueous solvent, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58, 757-58.
- Allen, W.E., Gale, P.A., Brown, C.T., Lynch, V.M., Sessler, J.L., 1996, Binding of neutral substrates by calix[4]pyrroles, *Journal of American Chemical Society*, 118, 12471-12472.
- Alsolph, H., Corwin, Arthur B., Chivvis and Carlyle B. S., 1964, The structure of acetonepyrrole, *Journal of Organic Chemistry*, 29, 3702-3703.
- Anzenbacher, P., Jurskova, J.R., Sessler, J.L., 2000, Second generation calixpyrrole anion sensors, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 9350-51.
- Anzenbacher, P.Jr., Ryuhei, N., Manuel, A.P., 2006, N-confused calix[4]pyrroles, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2929-2938.
- Arslan, H., Özpozan, N., Tarkan, N., 2002, Kinetic analysis of thermogravimetric data of p-toluidino-p-Chlorophenylglyoxime and some complexes, *Thermochimica Acta*, 383, 69-77.
- Attard, G and C. Barnes, Surfaces, Oxford Chemistry Primes, Oxford Science Publications, 1998.
- Baeyer A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 19, 2184, (1886).
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, Electrochemical methods, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., 833 p. New York.
- Baranton, S. and Bélanger, D., 2005, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 24401-24410.
- Bekaroğlu, O., Saribaslan, S., Koray, A., Nuber, B., Weindenhammer, K., Weiss, J., Ziegler, M., 1978, The crystal structure of tris (oxamideoxime)Cobalt(II)tri chloride Co(C₂H₆N₄O₂)₃Cl₃, *Acta Crystallographica B*, 34, 3591.
- Bhuyan, M., Laskar, M., Gupta, B.D., 2008 Biphenyl-Bridged dicobaloximes synthesis, NMR, CV and X-Ray study, *Organometallics*, 27, 594-601.
- Britzinger, H., Titzmann, R., 1952, Notiz Über Einige Halogenierte Aliphatische Oxime, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 85, 345.

- Chattopadhyay, S.K., Chattopadhyay, D., Banerjee, T., Reiko Kuroda, R., Ghosh, S., 1997, Studies of nickel(II) complexes of 3-hydroxyiminobutanone thiosemicarbazone and 3-hydroxyiminobutanone (4-phenylthiosemicarbazone) crystal structure of bis(3-hydroxyiminobutanone (4-phenyl thiosemicarbazone) nickel(II) nitrate, monohydrate, $[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*, 16, 1925-1930.
- Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 1.
- Chandra, S., Gupta, L.K., Sangeetika, 2005, Spectroscopic, cyclic voltammetric and biological studies of transition metal complexes with mixed nitrogen-sulphur (NS) donor macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide, *Spectrochimica Acta Part A* 62, 453-460
- Canpolat, E., Kaya, M., 2002, Synthesis and characterization of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a new *vic*-dioxime ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 1419-1426
- Correia, J.P., Graczyk, M., Abrantes, L.M. and Vorotyntsev, M.A., 2007, Polypyrrole films functionalized with pendant titanocene dichloride complexes: Ellipsometric study of the electropolymerization process, *Electrochimica Acta*, 53 (3); 1195-1205
- Coşkun, A., Yılmaz, F., Akgemici, E.G., 2008, Synthesis, characterization and electrochemical investigation of a novel *vic*-dioxime ligand and its some transition metal complexes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 60, 393-400.
- Cui, K., Song Y., Yao Y., Huang Z., Wang L., 2008, A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode, *Electrochemistry Communications*, 10, 663-667.
- Çamur, M., Bulut, M., Özkaya, A.R., Kandaz, M., Yaylı, N., 2007, Coumarin-derivatized fluorescent *vic*-dioxime-type ligand and its complexes; the preparation, spectroscopy, and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*, 32, 642-648.
- Drelich, J., 1997, Static contact angles for liquids at heterogeneous solid surfaces, *Polish Journal of Chemistry*, 71: 525-549.
- Downard, A.J. 2000. Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes, *Electroanalysis*, 12, 1085-1096.
- Durmuş, M., Ahsen, V., Luneau, D., Pecaut, J., 2004, Synthesis and structures of morpholine substituted new *vic*-dioximes ligand and Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 588-594.
- Dutta, G., Kumar, K., Gupta, B.D., 2009, Cobaloximes with Bis (thiophenyl) glyoxime: synthesis and structure-property relationship study, *Organometallics*, 28, 3485-91.

- Earnshaw, A., 1968, Introduction to Magnetochemistry; Academic Press, London,4.
- Eltayeb, M.A., Sulfad, Y., 2007, Synthesis and characterization of silver(III) complexes with tetradentate and tridentate ligands with imine-oxime groups, *Polyhedron*, 26, 39-42.
- Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroglu, Ö., 1987, Novel [10] Ferrocenophanedioxime with bridge heteroatoms and its Ni(II) complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 335, 105-08.
- Esenpınar, A.A., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bulut M., Güney, O., 2008, A vic-dioxime ligand bearing fluorescent coumarin moieties and its complexes; preparation, spectroscopy, and electrochemistry, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 1172-1183.
- Franco, E., López-Torres, E., Mendiola, M.A., Sevilla, M.T., 2000, Synthesis, spectroscopic and cyclic voltammetry studies of copper(II) complexes with open chain, cyclic and a new macrocyclic thiosemicarbazones, *Polyhedron*, 19, 441-451.
- Gale, P.A., Hursthouse, M.B., Light, M.E., Sessler, J.L., Warrinera, C.N., Zimmerman, R.S., 2001, Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole: a new electrochemical sensor for anions involving CH \cdots anion hydrogen bonds, *Tetrahedron Letters*, 42 6759-6762.
- Gale, P.A., Bleasdale, E.R., Chen, G.Z., 2001, Synthesis and electrochemical polymerisation of calix[4]pyrroles containing N-substituted pyrrole moieties, *Supramolecular Chemistry*, 13(4), 557-563.
- Gale, P.A., Anzenbacher, P., Sesler, J.L., 2001, Calixpyrroles II, *Coordination Chemistry Reviews*, 222, 57-102.
- Gale, P.A., Sesler, J.L., Kral, V., 1998, Calixpyrroles, *Chemical Communications*, 1.
- Gale, P.A., Sesler, J.L., Allen, W.E., Tvermoes, N.A., Lynch, V., 1997, Calix[4]pyrroles: C-rim substitution and tunability of anion binding strength, *Chemical Communications*, 665.
- Gale, P.A., Sesler, J.L., Kral V, Lynch V., 1996, Calix[4]pyrroles: old yet new anion-binding agents, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 5140-41.
- Georgiadis, R., Peterlinz, K.P. and Peterson, A.W., 2000, Quantitative measurements and modeling of kinetics in nucleic acid monolayer films using SPR spectroscopy, *Journal of American Chemical Society*, 122, 3166-3173.
- Gök, Y., 1981, Yeni α -dioksim sentezleri, geometrik izomeri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi ,Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

- Grundmann, C., Miş, V., Dean, J. M., Frommelt, H.D. 1965 Dicyan-di-N-Oxyd. *Annalen der Chemie*, 687, 191., Earnshaw, A., 1968, Introduction to Magnetochemistry; *Academic Press*, London,4.
- Gupta, B.D., Yamuna, R., Debaprasad, M., 2006, Cobaloximes with mixed dioximes of glyoxime and diphenylglyoxime: synthesis, characterization, CV, X-ray studies, and crystal packing, *Organometallics*, 25, 706-714.
- Hassan, A.K., Nabok, A.V., Ray, A.K., Lucke, A., Smith, K., Stirling, C.J.M. and Davis, F., 1999, Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance, *Materials Science and Engineering: C*, 8, 251-255.
- Hauge, P.S., 1980, Recent developments in instrumentation in ellipsometry, *Surface Science*, 96; 108–140.
- He, J-B., Jin, G-P., Chen, Q-Z. and Wang, Y., 2007, A quercetin-modified biosensor for amperometric determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, *Analytica Chimica Acta*, 585, 337–343.
- Holmes-Farley, S. R., Reamey, R. H., McCarthy, T. J., Deutch, J., Whitesides, G.M., 1985, Acid–base behavior of carboxylic-acid groups covalently attached at the surface of polyethylene—the usefulness of contact-angle in following the ionization of surface functionality, *Langmuir*, 1: 725–40.
- İsbir-Turan, A.A., Üstündağ, Z., Solak, A.O., Kılıç, E., Ayseven, A., 2009, Electrochemical and spectroscopic characterization of a Benzo[c]cinnoline elektrografted platinum surface, *Thin Solid Films*, 517, 2871-2877.
- Jaramillo, A., Spurlock, L.D., Young, V. and Brajter-Toth, A., 1999, XPS characterization of nanosized overoxidized polypyrrole films on graphite electrodes, *Analyst*, 124, 1215-1221.
- Jiajie, L. and Nagaosa, Y., 2007, Cathodic stripping voltammetric determination of As(III) with in situ plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave, *Analytica Chimica Acta*, 593, 1–6.
- Joule, J. A., Mills, K. M., Smith, G. F., 1995, *Heterocyclic Chemistry*, Third Edition, Chaman & Hall, 225-259.
- Kasumov, V.T., Fevzi Köksal, F., Sezer, A., 2005, Synthesis, spectroscopic and redox properties of a novel series of copper(II) complexes of N-alkyl-3,5-But 2 salicylaldimines. Generation of the directly coordinated Cu(II)-phenoxyl radical complexes, *Polyhedron*, 24, 1203–1211.
- Karapınar, E. ve Özcan, E., 2003, Synthesis of N'-[4'-Benzo(15-Crown-5)]-4-tolylamino glyoxime and synthesis of N'-[4'-Benzo(15-Crown-5)]-4-Chlorophenylamino glyoxime and their complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 47, 59-63.

- Karapınar, E., Kabay,N., 2007, Synthesis, characterization and liquid–liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals, *Transition Metal Chemistry*, 32, 784–790.
- Karapınar, E., Karapınar, N.,Özcan, E., Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, 2006, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(12), 885–890.
- Karapınar, E., Karapınar, N.,Özcan, E., Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, 2006, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(12), 885–890.
- Karataş, İ., Uçan, H.İ., İrez, G., 1992, Synthesis of some substituted Bis(*vic*-dioxime) and their polymeric metal complex, *Chimica Acta Turcica*, 20, 167.
- Kılıç, A., Durgun M., Taş, E., Yılmaz, İ., 2008, Novel *vic*-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry, *Transition Metal Chemistry*,33, 29-37.
- Kılıç, A., Taş, E., Yılmaz, İ., 2009, Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear Ni^{II}, Ni^{II}(BPh₂)₂ containing (B–C) bond and trinuclear Cu^{II}–Ni^{II}–Cu^{II} type-metal complexes of N,N'-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime, *Journal of Chemical Sciences*, 121(1), 43-56.
- Kolasinski, K.W., 2002, Surface science: foundation of catalysis of nanoscience. John Wiley and Sons Ltd. 305 p., London.
- Köysal,Y., Işık, Ş., Sarıkavaklı, N., Erduran, F., 2004, Anti-1-(Benzylamino) glyoxime, *Acta Crystallographica*, 515-516.
- Kößlinger, C., Uttenthaler, E., Drost, S., Aberl, F., Wolf, H., Brink, G., Stanglmaier, A. and Sackmann, E., 1995, Comparison of the QCM and the SPR method for surface studies and immunological applications, *Sensor and Actuators B*, 24, 107-112.
- Kullapere, M., Kozlova, J., Matisen L., Sammelselg, V., Menezes, H. A., Maia G., Schiffrin, D.J., Tammeveski, K., 2010, Electrochemical properties of aryl-modified gold electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, in press.
- Kurtoğlu, M., Ispir, E., Kurtoğlu, N., Serin, S., 2008, Novel *vic*-dioximes: Synthesis, complexation with transition metal ions, spectral studies and biological activity, *Dyes and Pigments*, 77, 75
- Larraz, E., Redondo M.I., Gonzalez-Tejera, M.J., Raso, M.A., Tortajada, J., Sanchez de la Blanca, E., Garcia, M.V., 2001, Influence of pH on poly-(N-methylpyrrole) electrochemically synthesized in aqueous solution: an infrared study, *Synthetic Metals*, 122, 413-423.

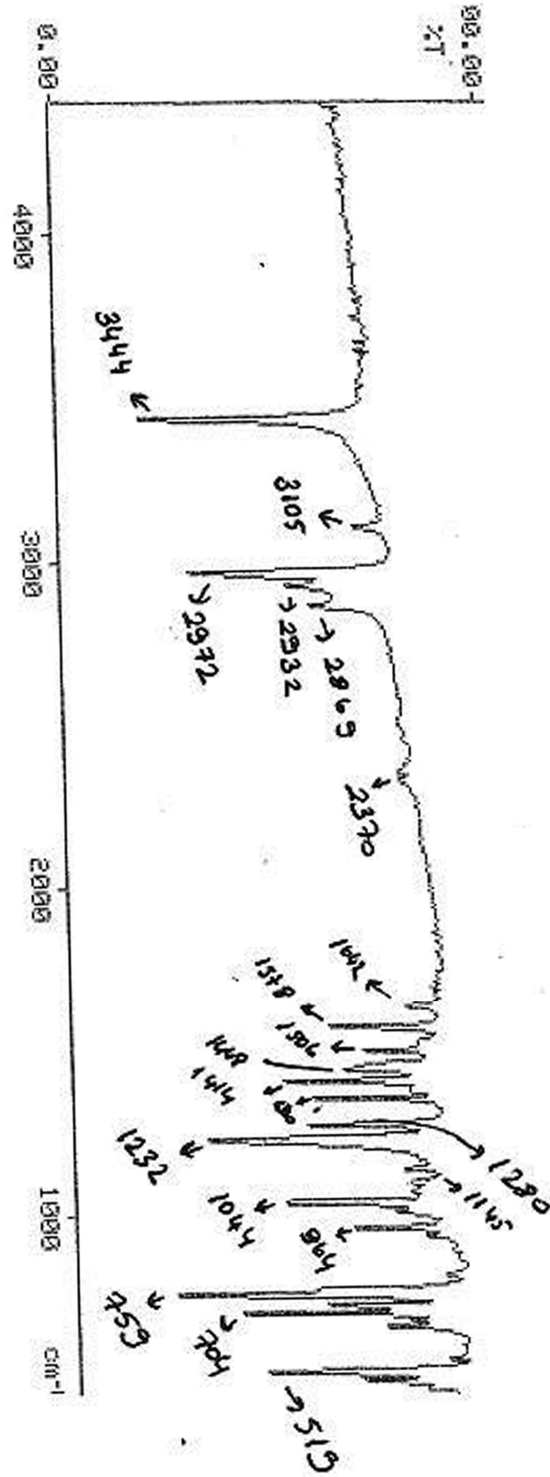
- Lund, H., 1964, Electroorganic Preparations. XV Reduction of Some Oximes to Ketimines, *Acta Chemica Scandinavica*, 18, 563-565.
- Özcan, E. ve Mirzaoğlu, R., 1988, Synthesis of four new substituted arylaminoglyoxime and their complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II) and palladium(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18, 559.
- Özer, M., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bulut, M., Güney, O., 2008, Fluorescent vic-dioxime-type ligand and its mono- and dinuclear complexes: The preparation, spectroscopy, and electrochemistry of its various complexes, *Dyes and Pigments*, 76, 125-132.
- Pantani, O., Anxolabehere Mallart, E., Aukauloo, A., Millet, P., 2007, Electroactivity of cobalt and nickel glyoximes with regard to the electro-reduction of protons into molecular hydrogen in acidic media, *Electrochemistry Communication*, 9, 54-58.
- Patai, S., 1970, The chemistry of the carbon nitrogen double bond, London.
- Pedersen, S.B., Larsen, E., 1973, *Anti-amphi* and *cis-trans* isomerisms in some bis(dioximato) nickel(II) complexes, *Acta Chemica Scandinavica*, 27, 3291.
- Pinson, J. and Podvorica, F., 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society Reviews*, 34, 429-439.
- Pomberio, A.J.L., 2007, Characterization of coordination compounds by electrochemical parameters, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1473-1482.
- Ramanujam, V.V. and Alexander, V., 1987, Vitamin B₁₂ and coenzyme B₁₂ models. synthesis and physical characterization of alkyl- and (Non-alkyl)cobalt(III) complexes of 3,8-Dimethyl-5,6-benzo-4,7-diazdeca-3,7-diene-2,9-dione dioxime, *Inorganic Chemistry*, 26, 3124-34.
- Rothmund, P. and Gage, C. L., 1955, *Journal of the American Chemical Society*, 77, 3340-3342
- Schlapak, R., Pammer P., Armitage D., Zhu R., Hinterdorfer P., Vaupel M., Fruhwirth T., Howorka S., 2007, Glass surface grafted with high-density Poly(ethylene glycol) as substrates for DNA oligonucleotide microarrays, *Langmuir*, 22, 277-285.
- Sessler, J.L., Andrievsky, A., Gale, P.A., Lynch, V., 1996, Anion binding: Self-assembly of polypyrrolic macrocycles, *Angewandte Chemie-International Edition*, 35, 2782-85.

- Sengottuvelan, N., Manonmani, J., Kandawamy, M., 2002, Synthesis of unsymmetrical compartmental oxime nickel(II) and copper(II) complexes: spectral, electrochemical and magnetic studies, *Polyhedron*, 21, 2767-2772.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., 1998, Spectroscopic identification of organic compounds, 6th Ed., John Wiley & Sons, Newyork.
- Smith, P.A.S., 1966, The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol II, New York.,P,19-68.
- Smith, P.A.S.,1966, The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 19, 681, 29-68.
- Szymanska, I., Radecka, H., Radecki, J., Gale, P.A., Warriner, C.N., 2006, Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole modified carbon paste electrodes for anion detection in water, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 223-228.
- Şaki, N., Akkaya, E., 2005, Synthesis p-nitrophenolate complexation and competitive anion signaling of novel calixpyrrole dimer, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 53, 269-273.
- Taş, E., Ulusoy, M., Güler, M.,2004, Synthesis, characterization and redox properties of a new vic-dioxime and its transition metal complexes, *Transition Metal Chemistry*, 29, 180–184.
- Turner, B., Botoshansky, M., Eichen, Y., 1998, Extended calixpyrroles: *meso*-Substituted calix[6]pyrroles, *Angewandte Chemie-International Edition*, 37, 2445-48.
- Uçan, H.I., 1989, Değişik süstitüent ihtiva eden *vic*-Dioksimlerin sentezi ve komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Ungnade, H.E., Fritz, B., Kissinger, L.W., 1963, Structure and physical properties of glyoximes. *Tetrahedron*, 19, 235.
- Ungnade, H.E., Kissinger, L.W., Narath, A., Barham, D.C., 1963, The structure of amidoxime-II. Oxamidoxime, *Journal of Organic Chemistry*, 28, 134.
- Yang, G., Liu, B. and Dong, S., 2005, Covalent modification of glassy carbon electrode during electrochemical oxidation process of 4-aminobenzylphosphonic acid inaqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 301–305.
- Yari, A., Bagheri, H., 2009, Voltammetric study of the complexation of (2E,3E)-2H-1,4-benzothiazine-2,3(4H)-dionedioxime, a newly synthesized oxime derivative, with nickel (II), *Journal of Coordination Chemistry*, 18 (62), 3012-3019.
- Yüksel, F., Gürek, A.G., Durmuş, M., Gürol, İ., Ahsen, V., Jeanneau, E., Luneau, D., 2008, New insight in coordination of vic-dioximes: Bis- and tris(E,E-dioximato) Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2225–2235.

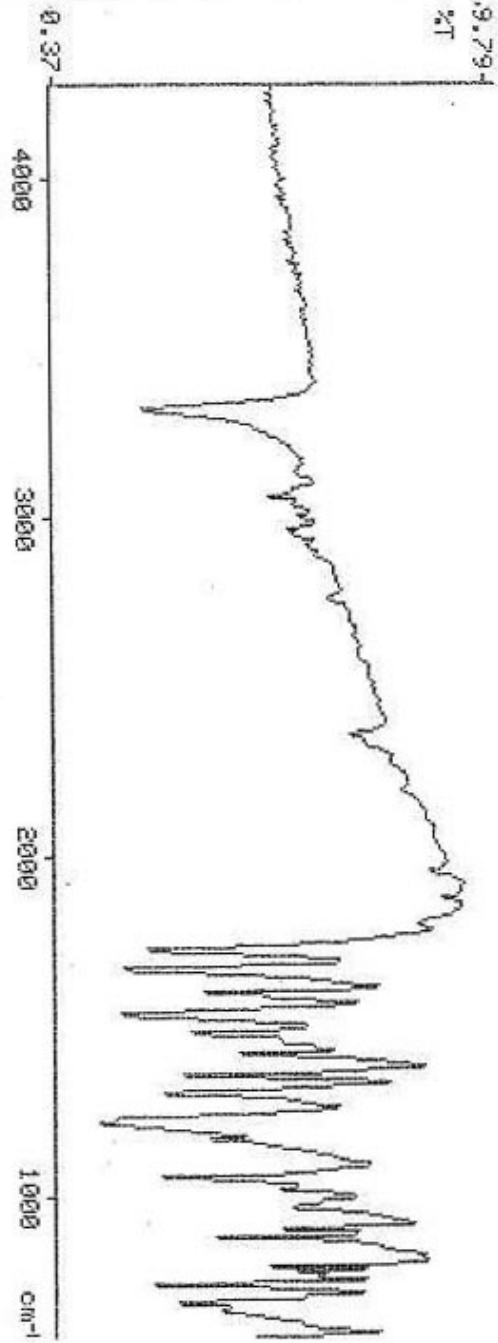
- Yüksel, F., Gürek, A.G., Durmuş, M., Gürol, İ., Ahsen, V., Jeanneau, E., Luneau, D., 2008, New insight in coordination of *vic*-dioximes: Bis- and tris(E,E-dioximato)Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2225-2235.
- Yongdong, J. and Shaojun, D., 2003, Probing UPD-induced surface atomic rearrangement of polycrystalline gold nanofilms with surface plasmon resonance spectroscopy and cyclic voltammetry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 13969 – 13975
- Varhelyi, Jr. Cs., Pokol, G., Gömöry, A., Ganescu, A., Sohar, P., Liptay, G. and Varhelyi, Cs., 2006, On the oximine complexes of transition metals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 701-707.
- Voter, C.R., Banks, V.C., Fassel, A.V. and Kehres, W.P., 1951, Nature of the hydrogen bond in 1,2-Bis(*vic*-dioximo-N,N')Nickel(II) compounds infrared spectrophotometric study, *Analytical Chemistry*, 23, 12, 170-35.
- Wang, J.-H., Claesson, P.M., Parker, J. L., Yasuda, H., 1994, Dynamic contact angles and contact angle hysteresis of plasma polymers, *Langmuir*, 10, 3887-3897.
- Wenzhi, Y., Zhenming, Y., Chun-Hua, W., Chengyun, H., Jiaqi, H., Xiaoqing, Z., Jin-Pei, C., 2008, New redox anion receptors based on calix[4]pyrrole bearing ferrocene amide, *Tetrahedron*, 64, 9244-54.
- Zhang, L., Lin, X., 2001, Covalent modification of glassy carbon electrodes with glycine for voltammetric separation of dopamine and ascorbic acid, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 956-962.
- Zhao, Q., Zhang, Z., Bao L., Pang, D., 2008, Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes, *Electrochemistry Communications*, 10, 181–185.

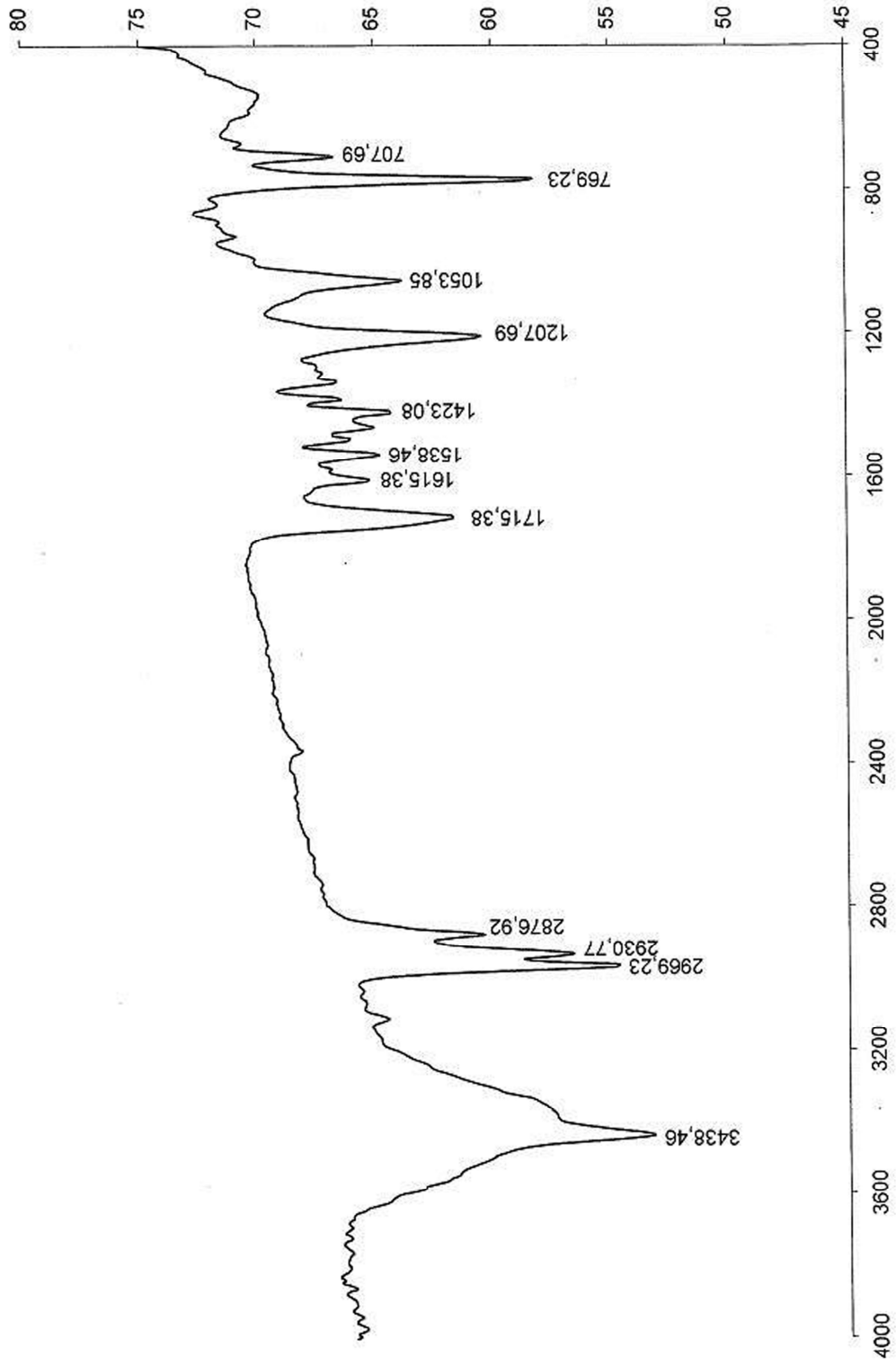
EKLER

EK-1 1 numaralı bileşğin IR spektrumu

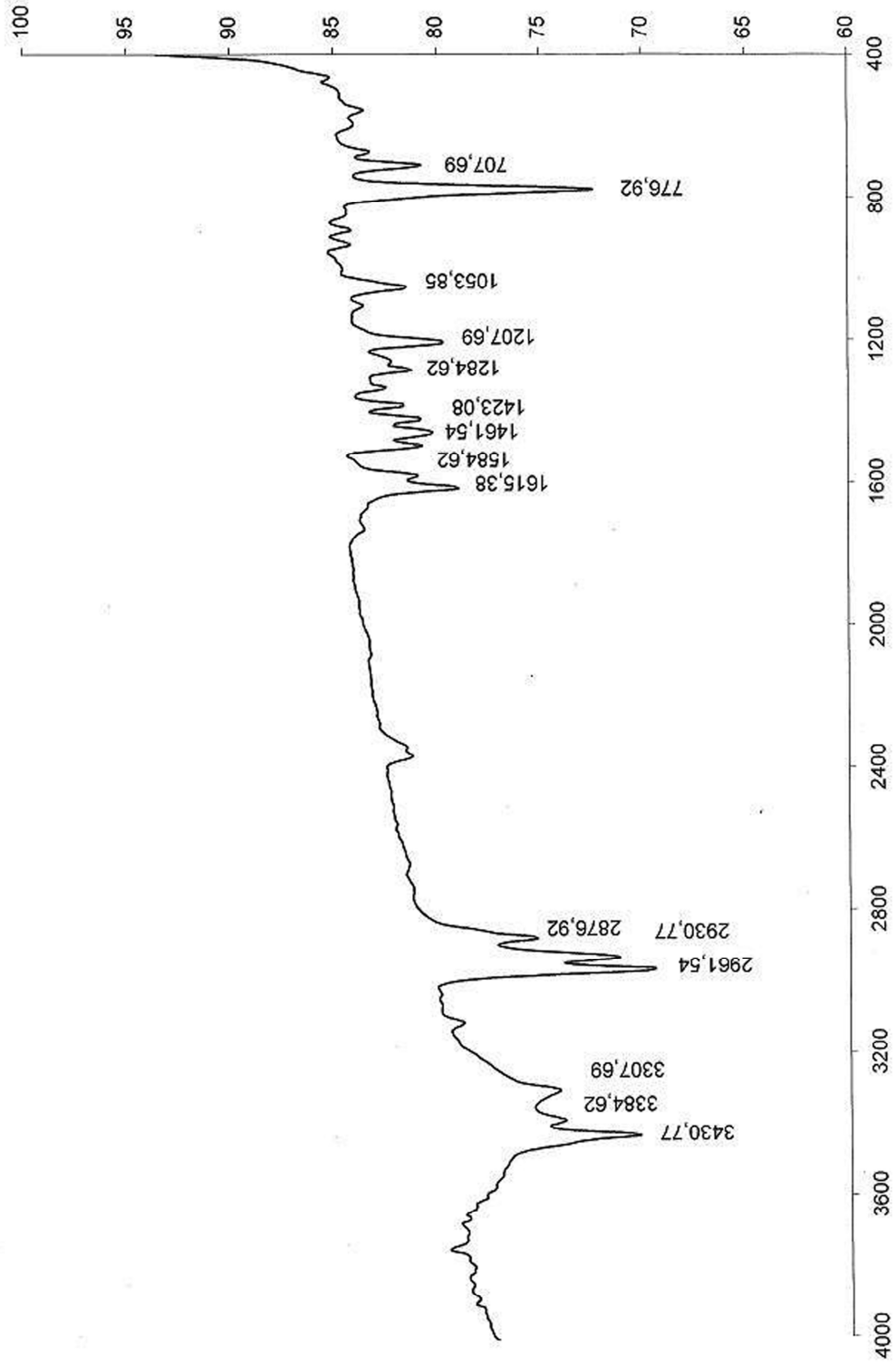


EK-2 2 numaralı bileşğin IR spektrumu

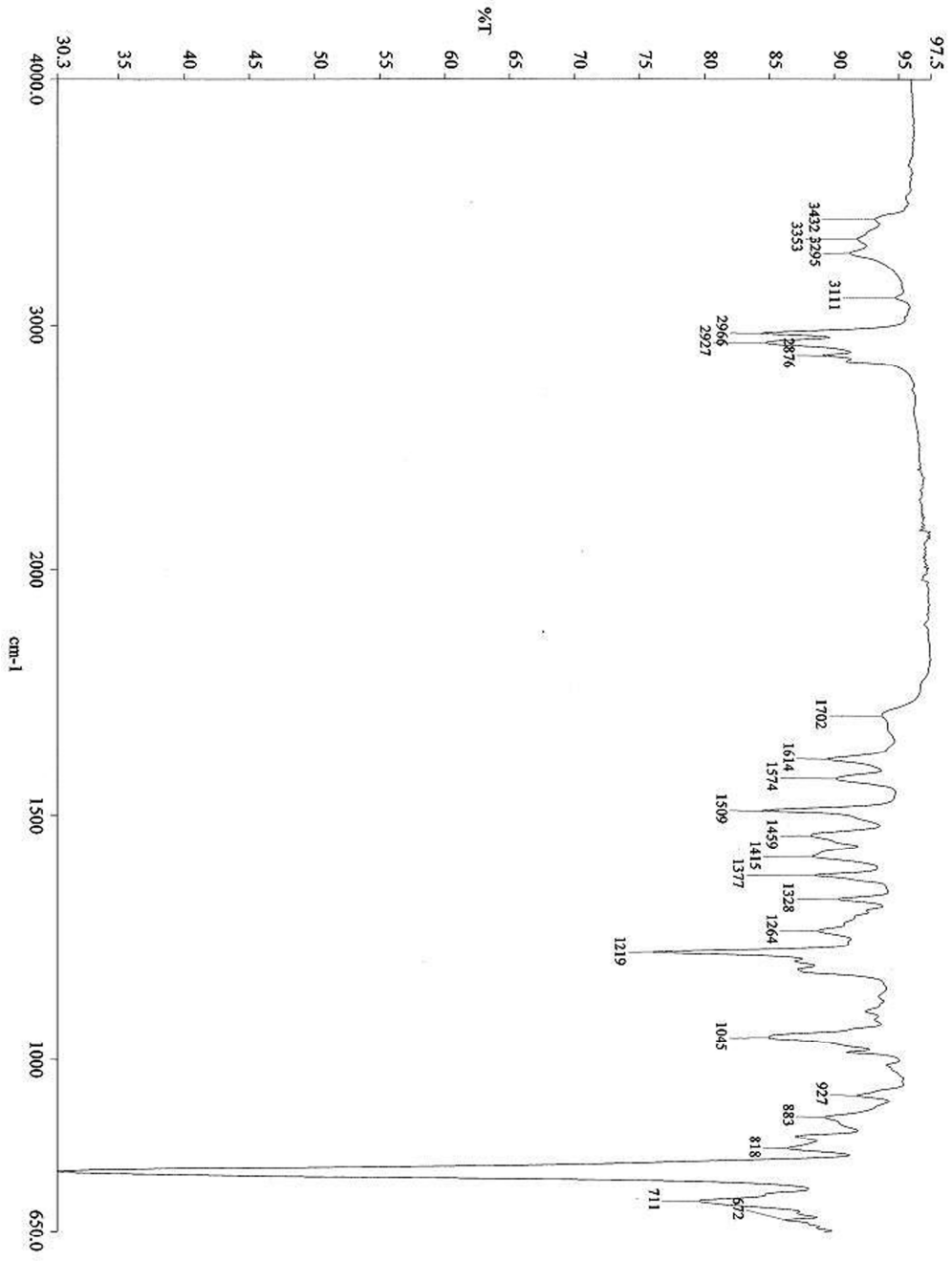


EK-3 3 numaralı bileşğin IR spektrumu

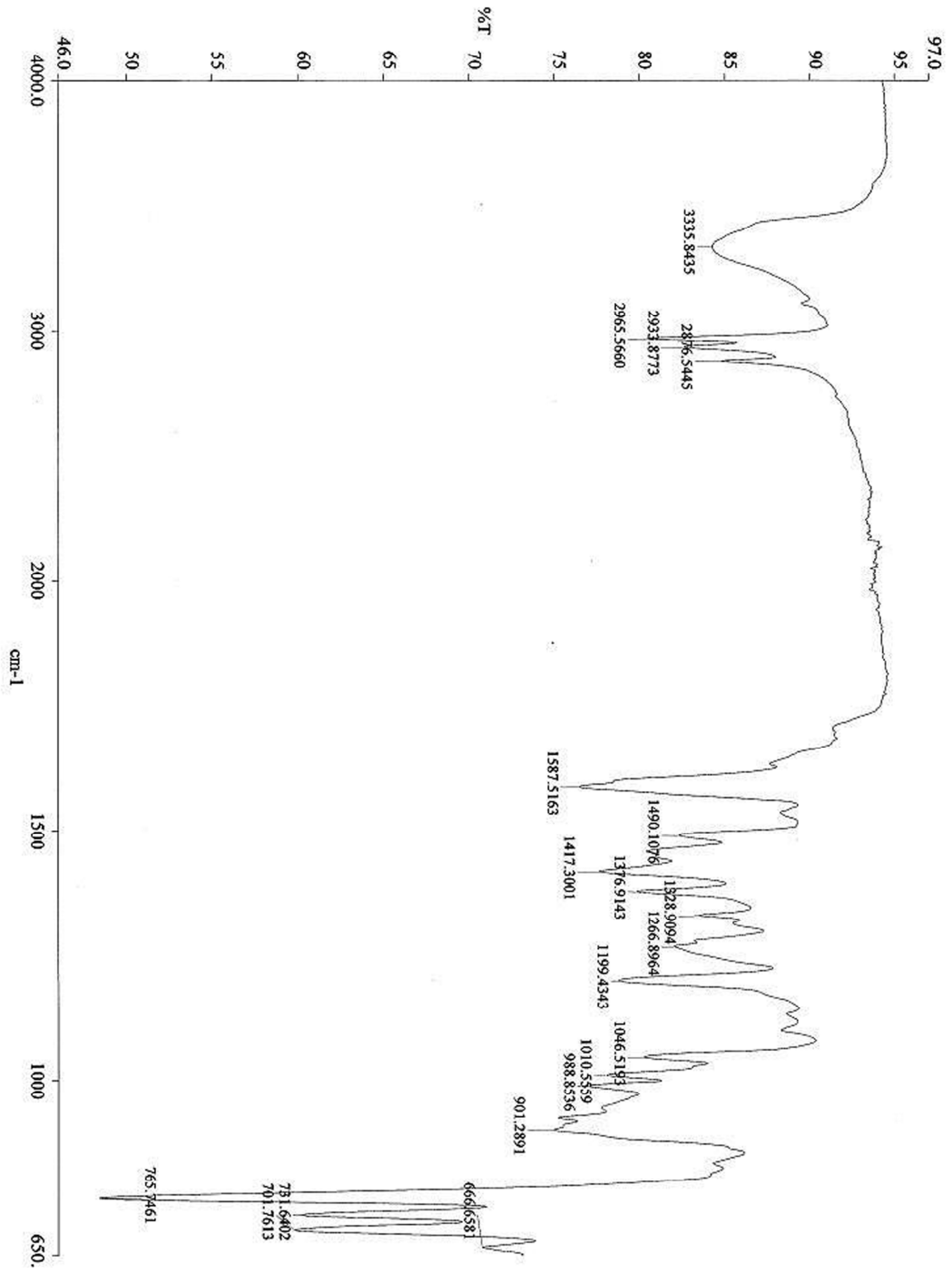
EK-4 4 numaralı bileşğin IR spektrumu



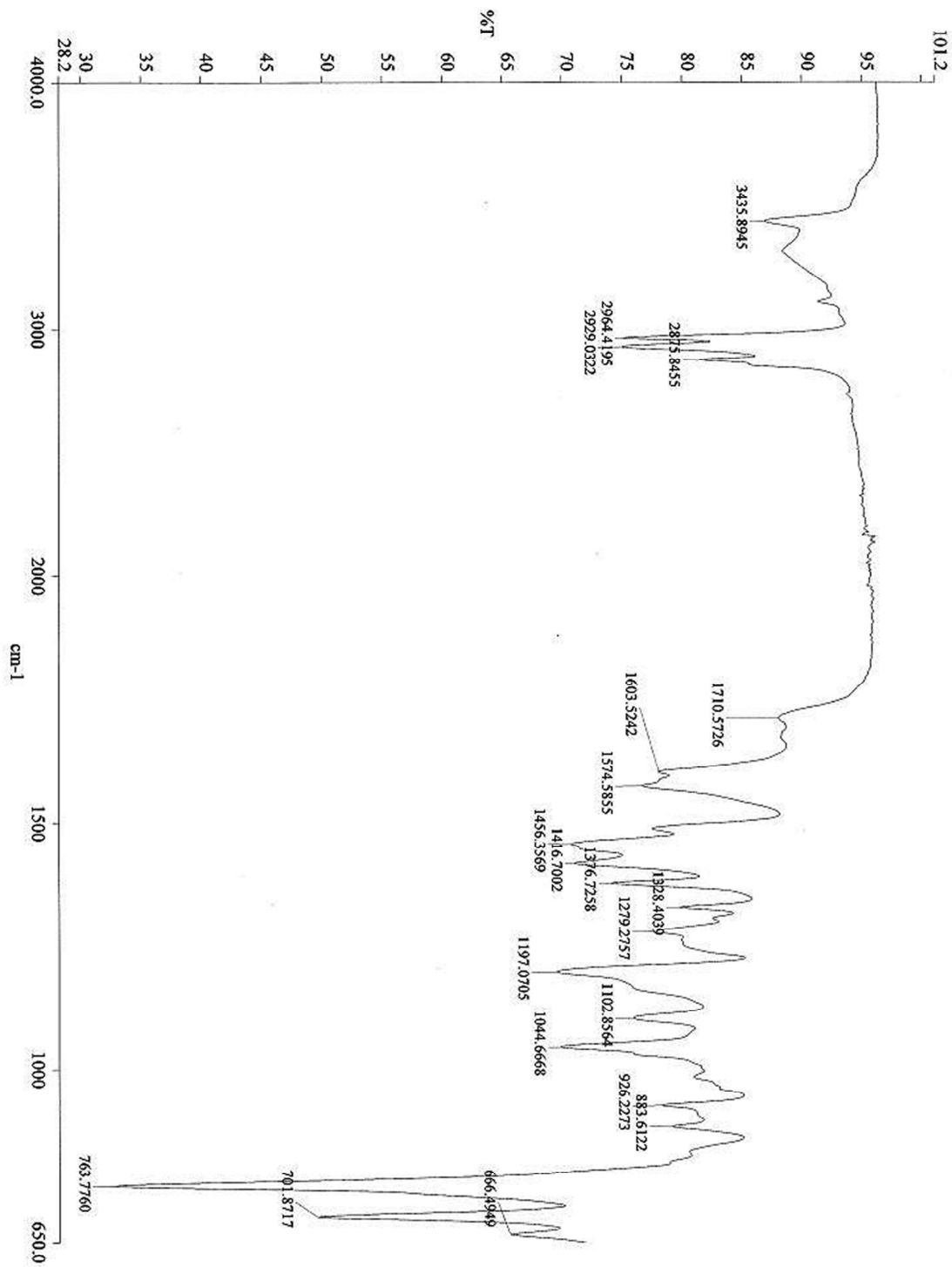
EK-5 7 numaralı bileşğin IR spektrumu



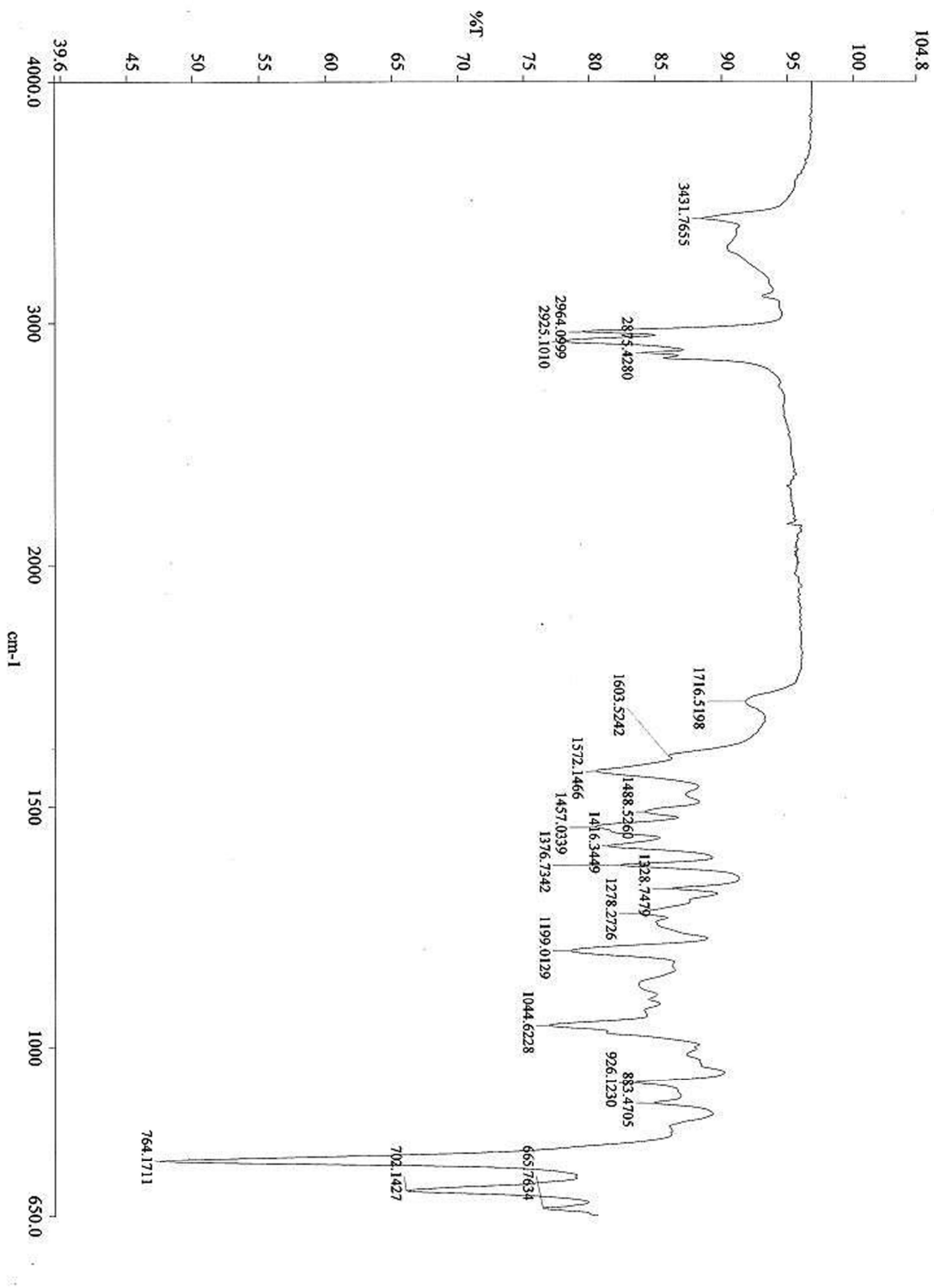
EK-6 13 numaralı bileşğin IR spektrumu



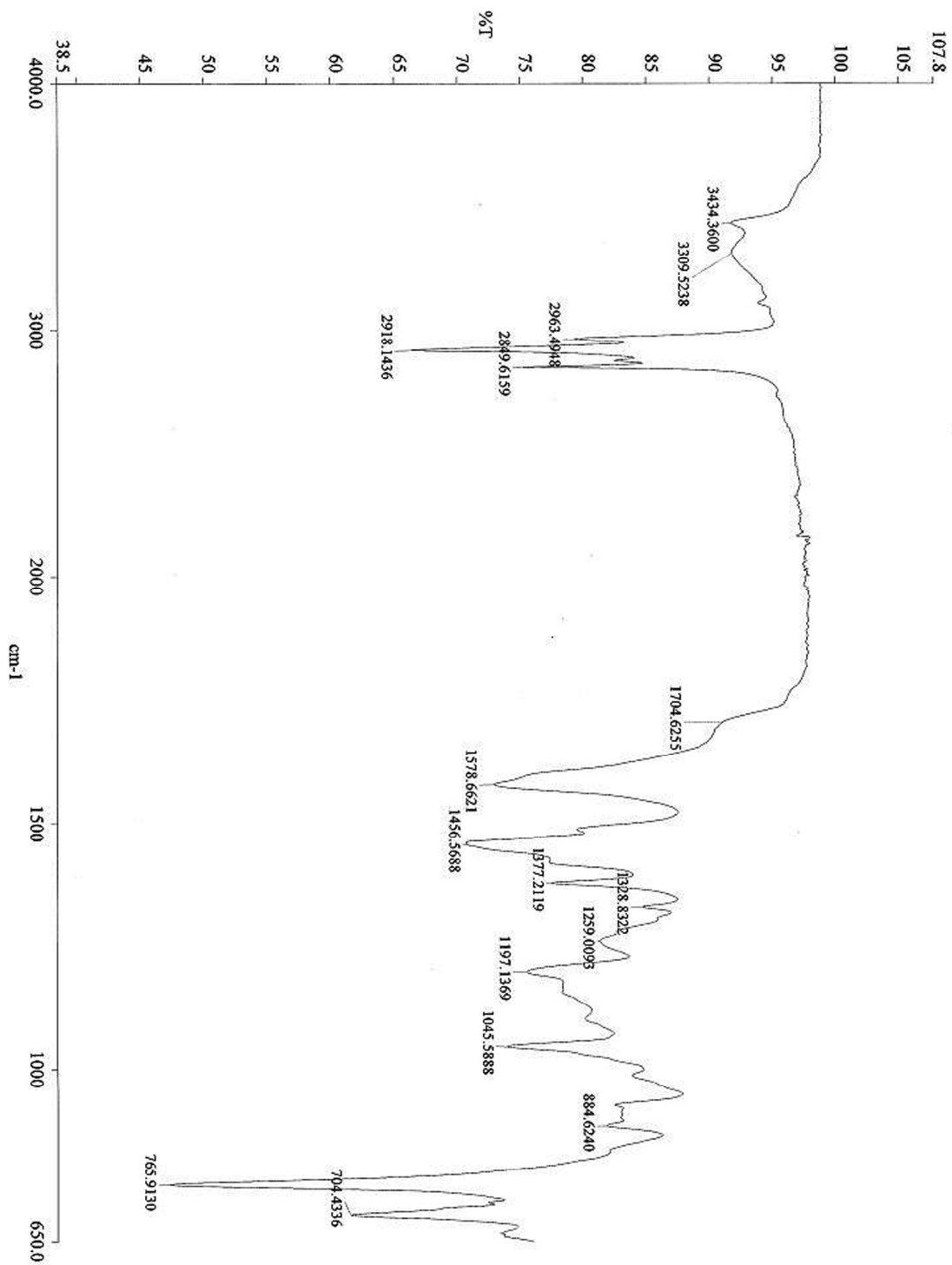
EK-7 15 numaralı bileşğin IR spektrumu



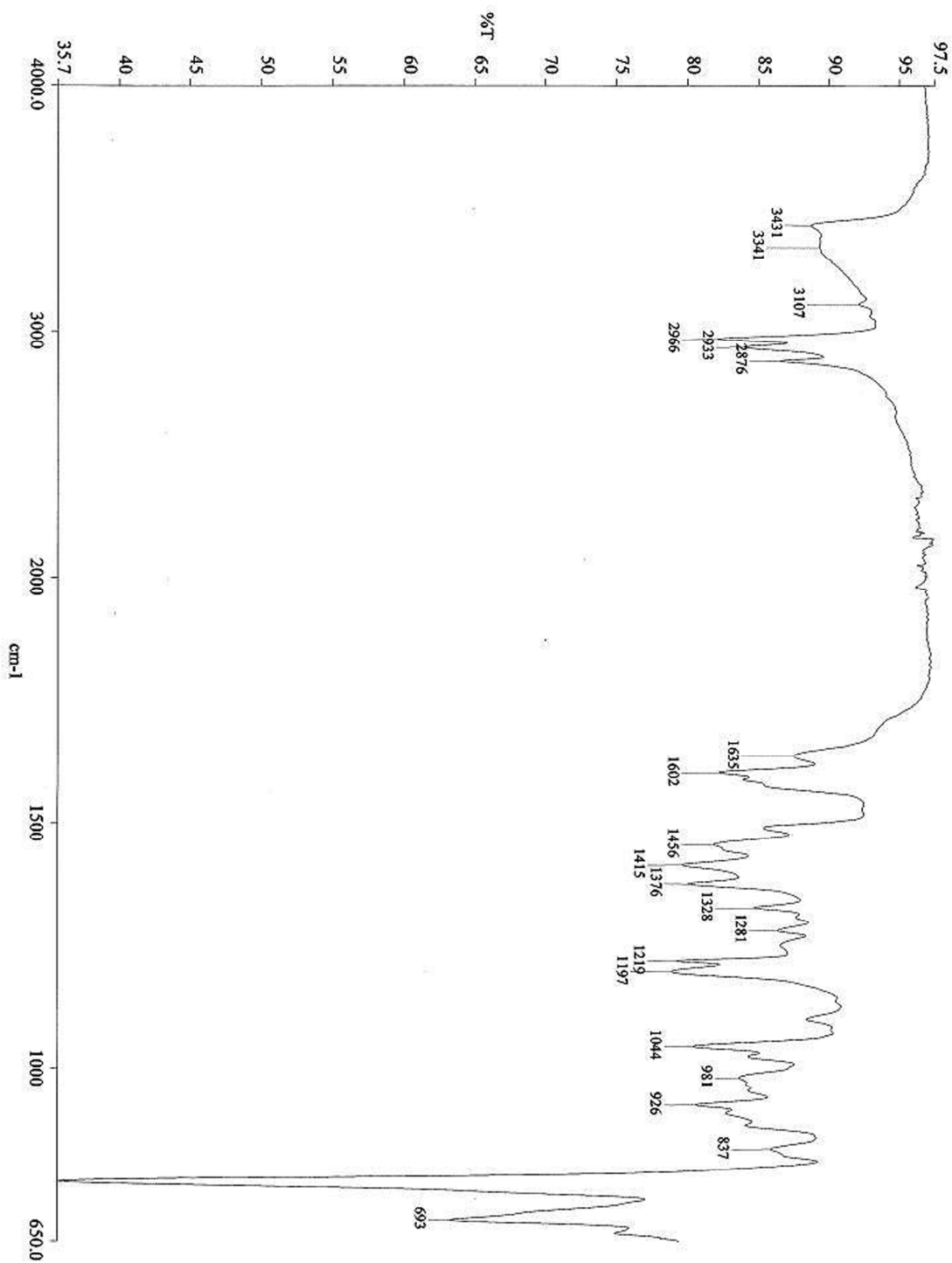
EK-8 16 numaralı bileşğin IR spektrumu



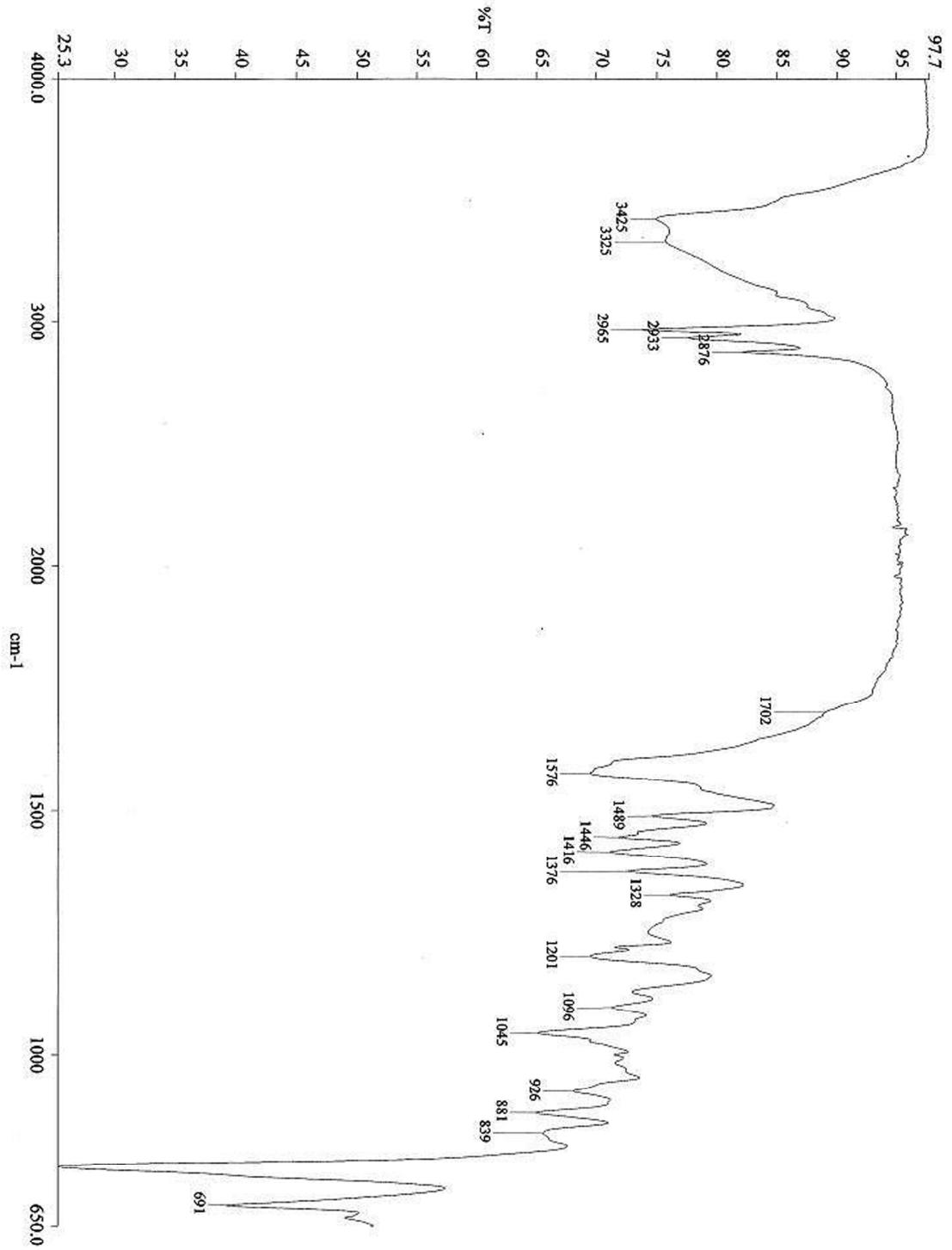
EK-9 17 numaralı bileşğin IR spektrumu



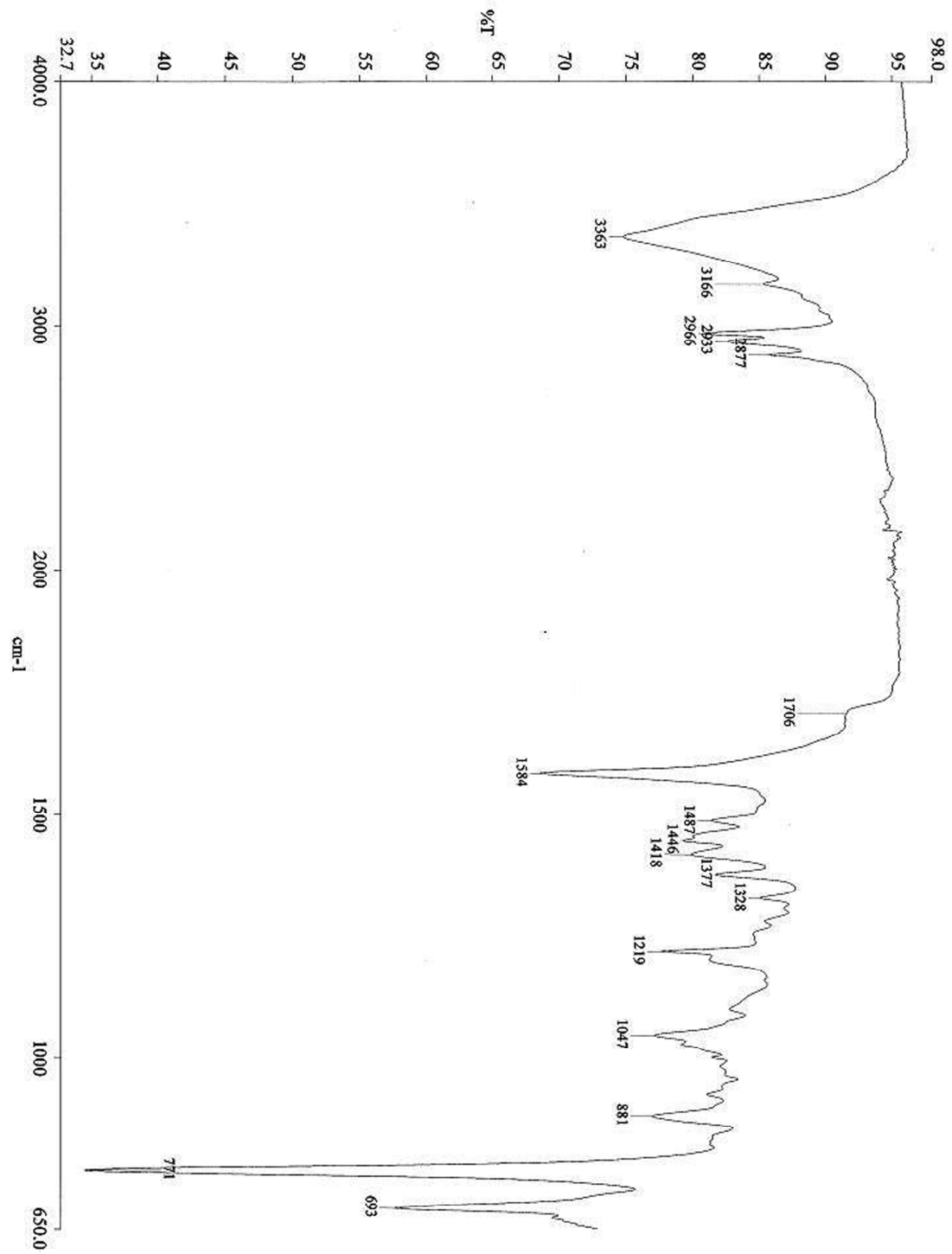
EK-10 14 numaralı bileşğin IR spektrumu



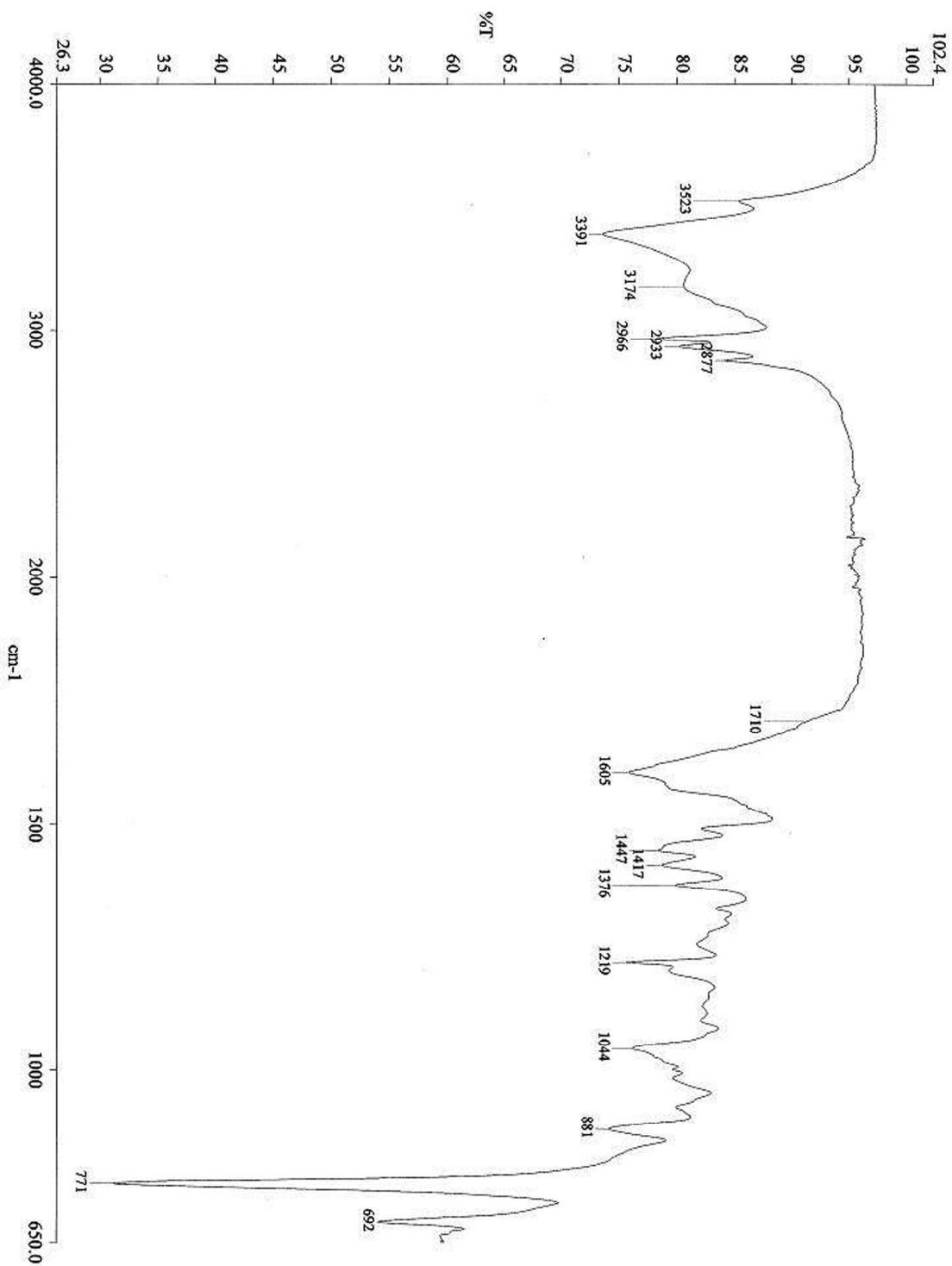
EK-11 20 numaralı bileşğin IR spektrumu



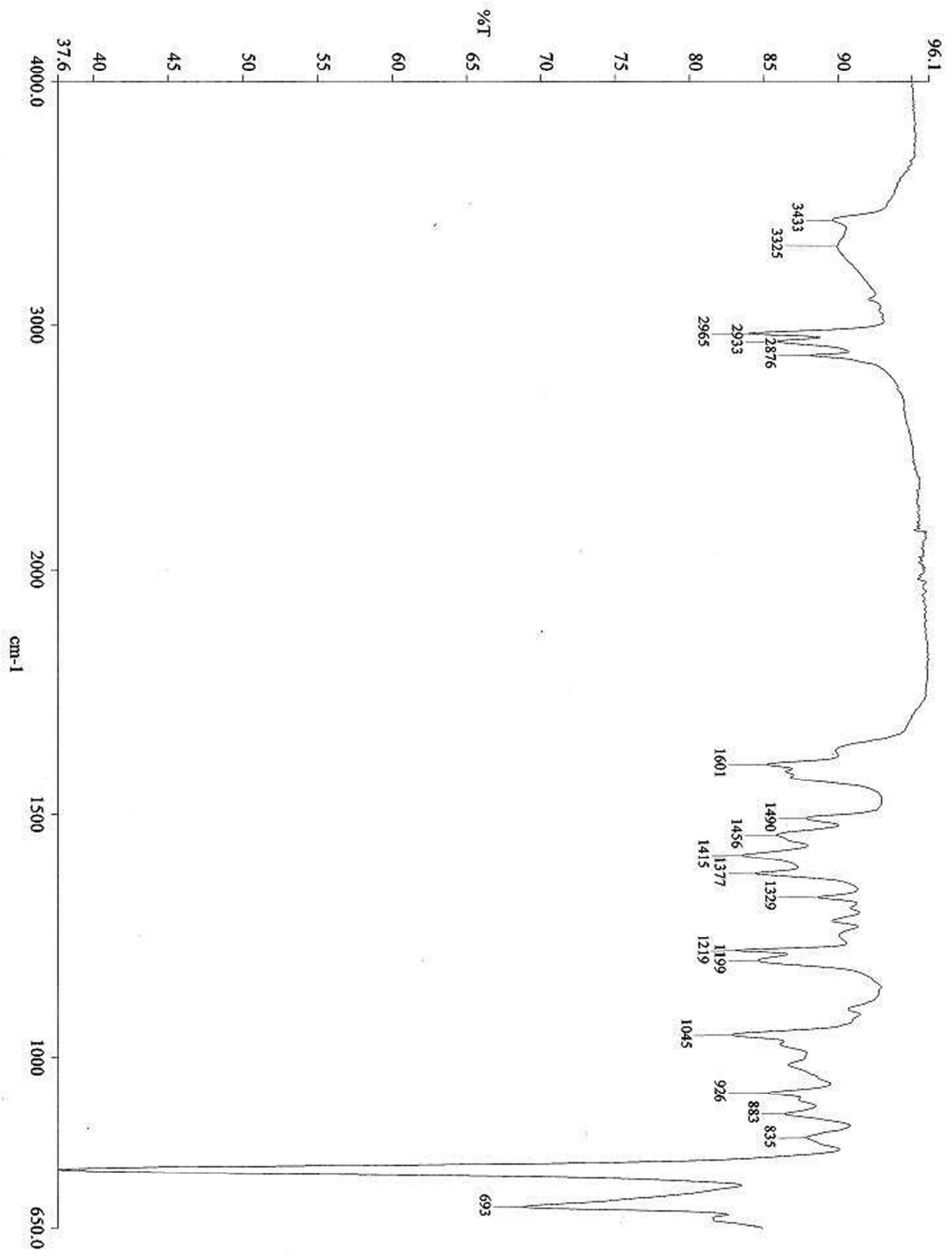
EK-13 21 numaralı bileşğin IR spektrumu



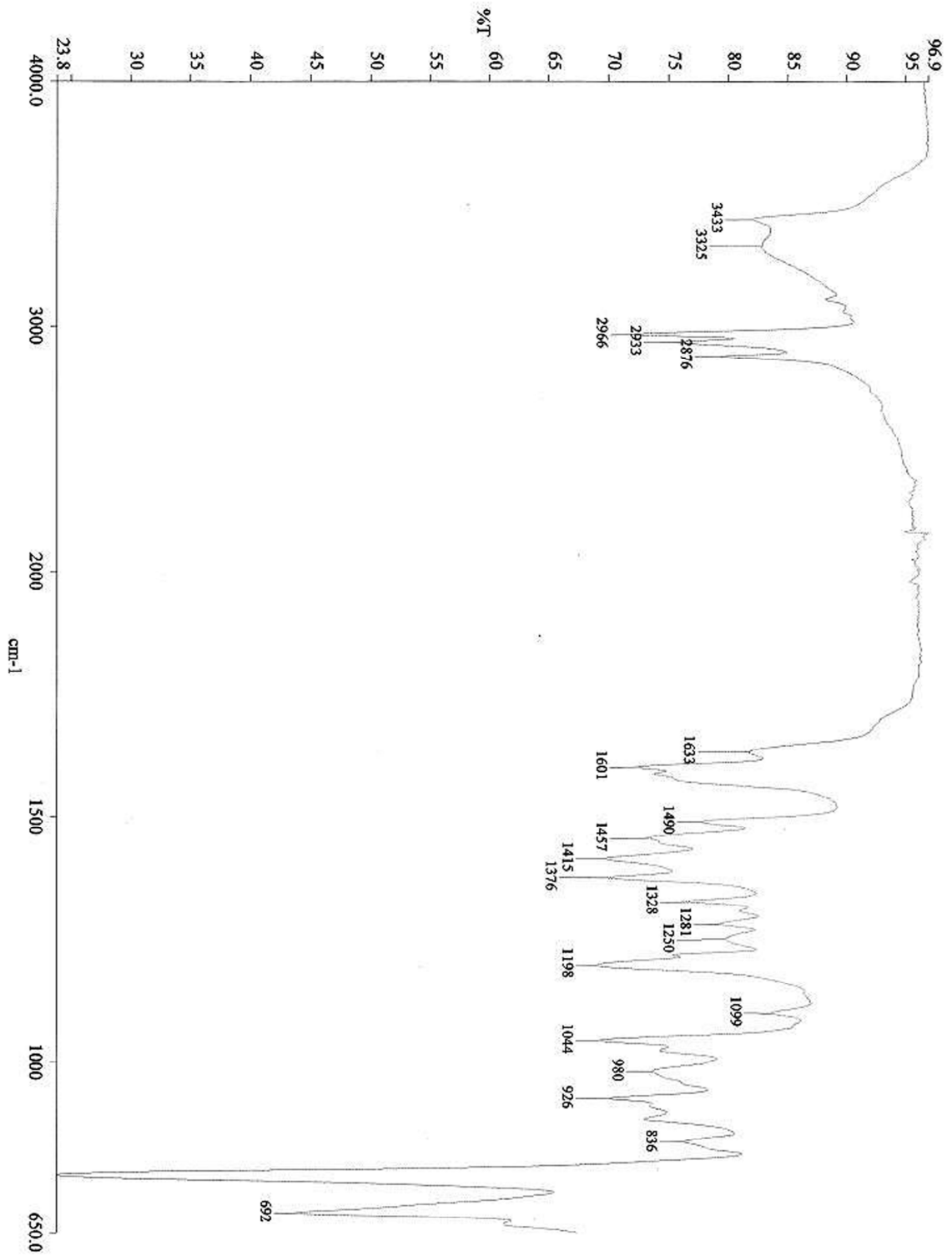
EK-14 22 numaralı bileşğin IR spektrumu

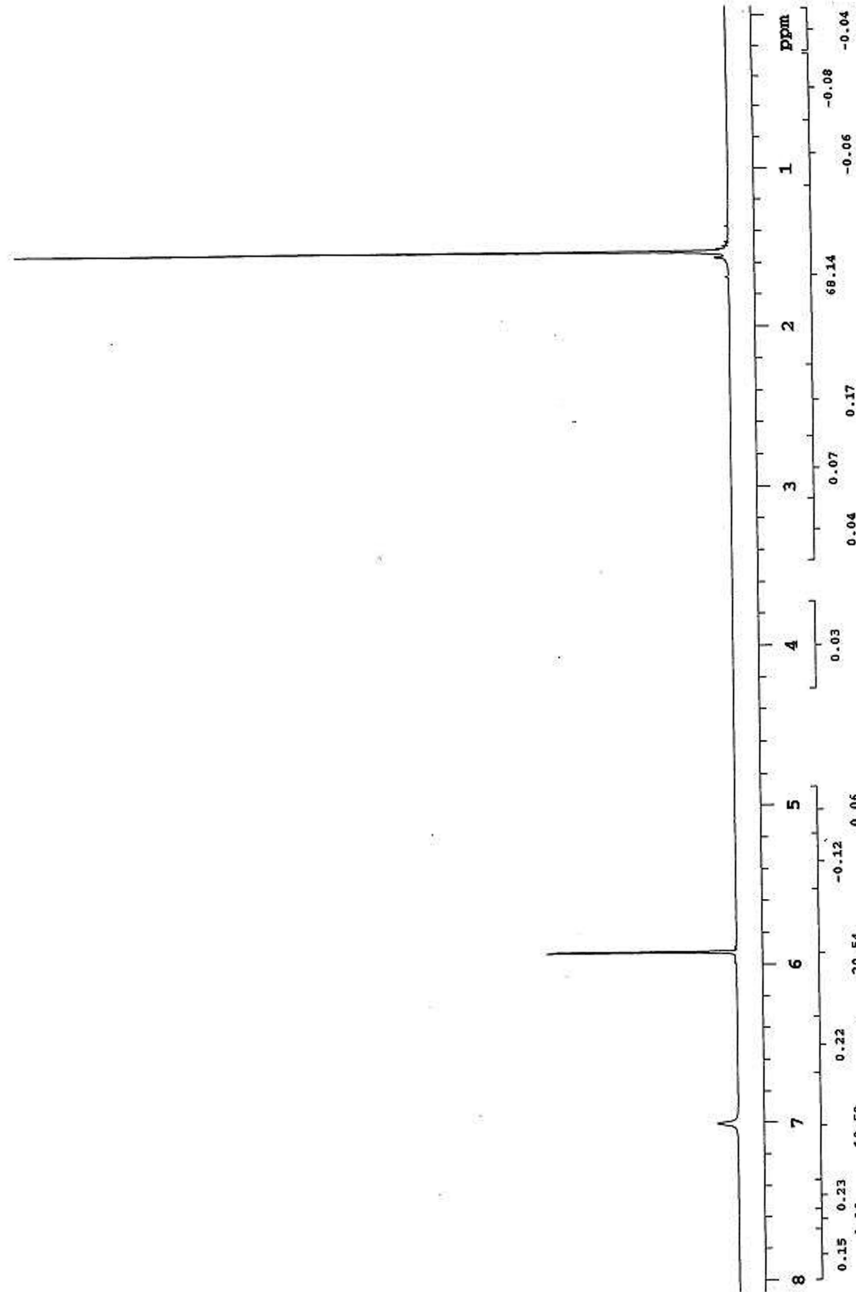


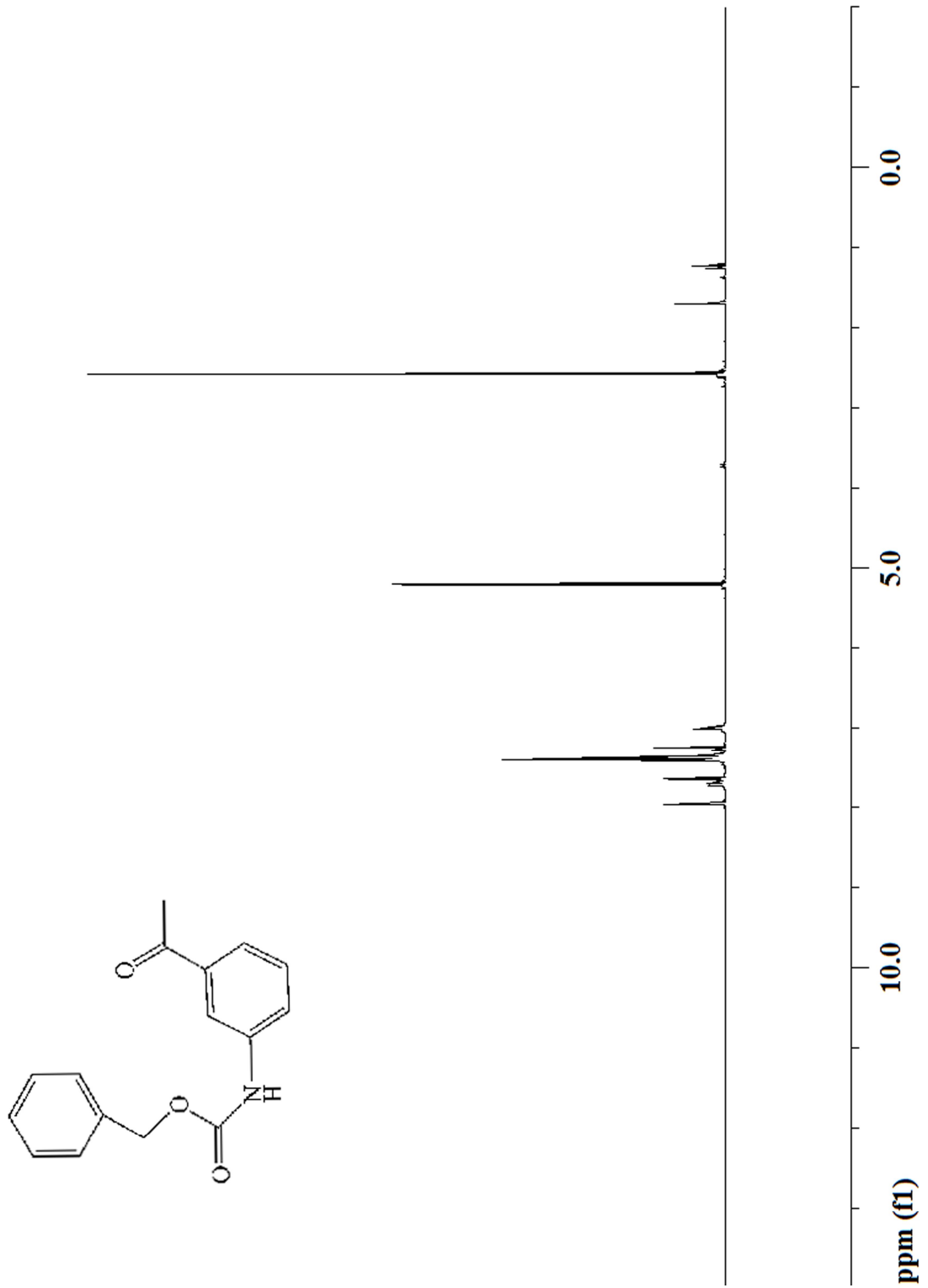
EK-15 23 numaralı bileşğin IR spektrumu

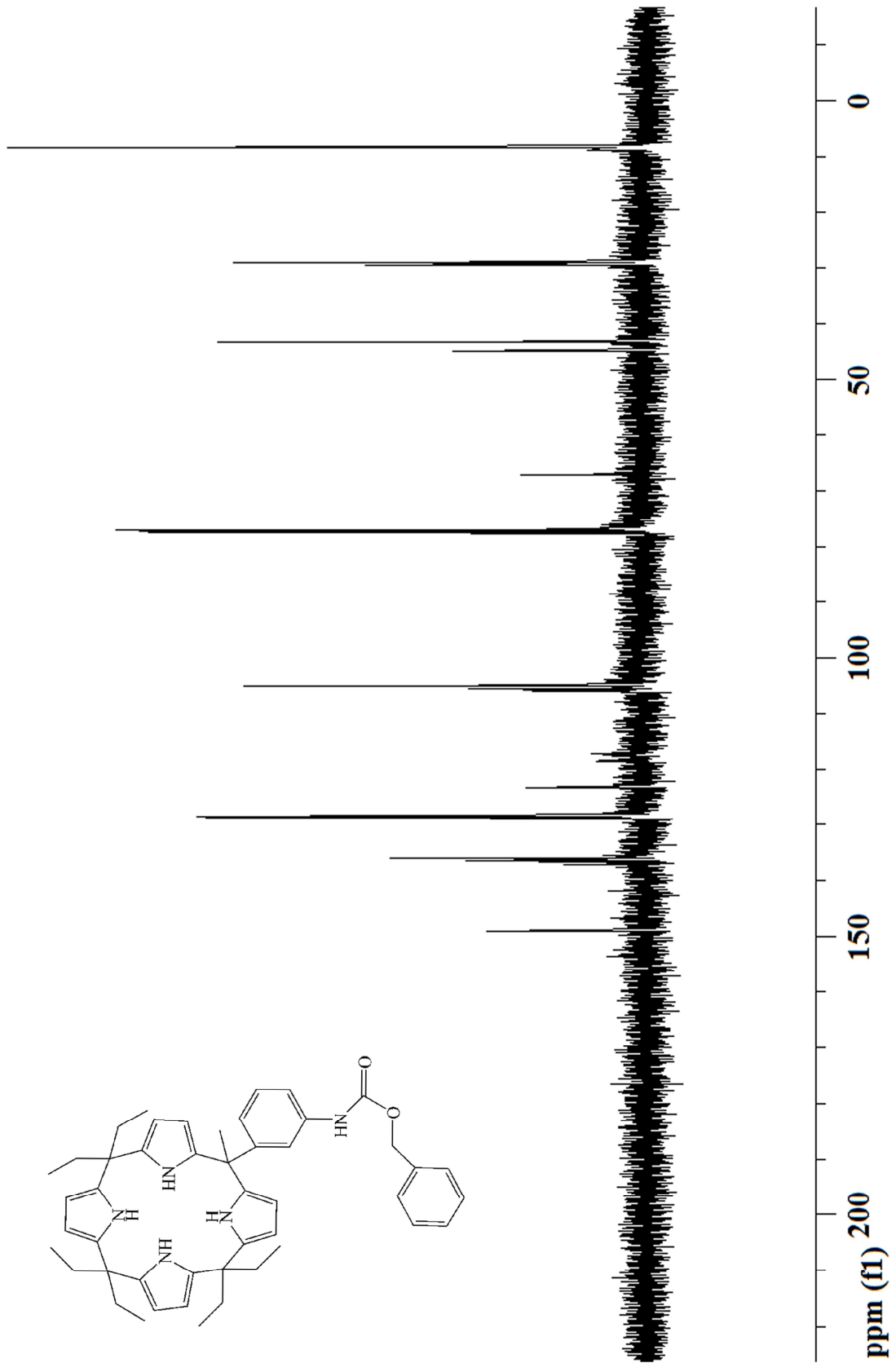


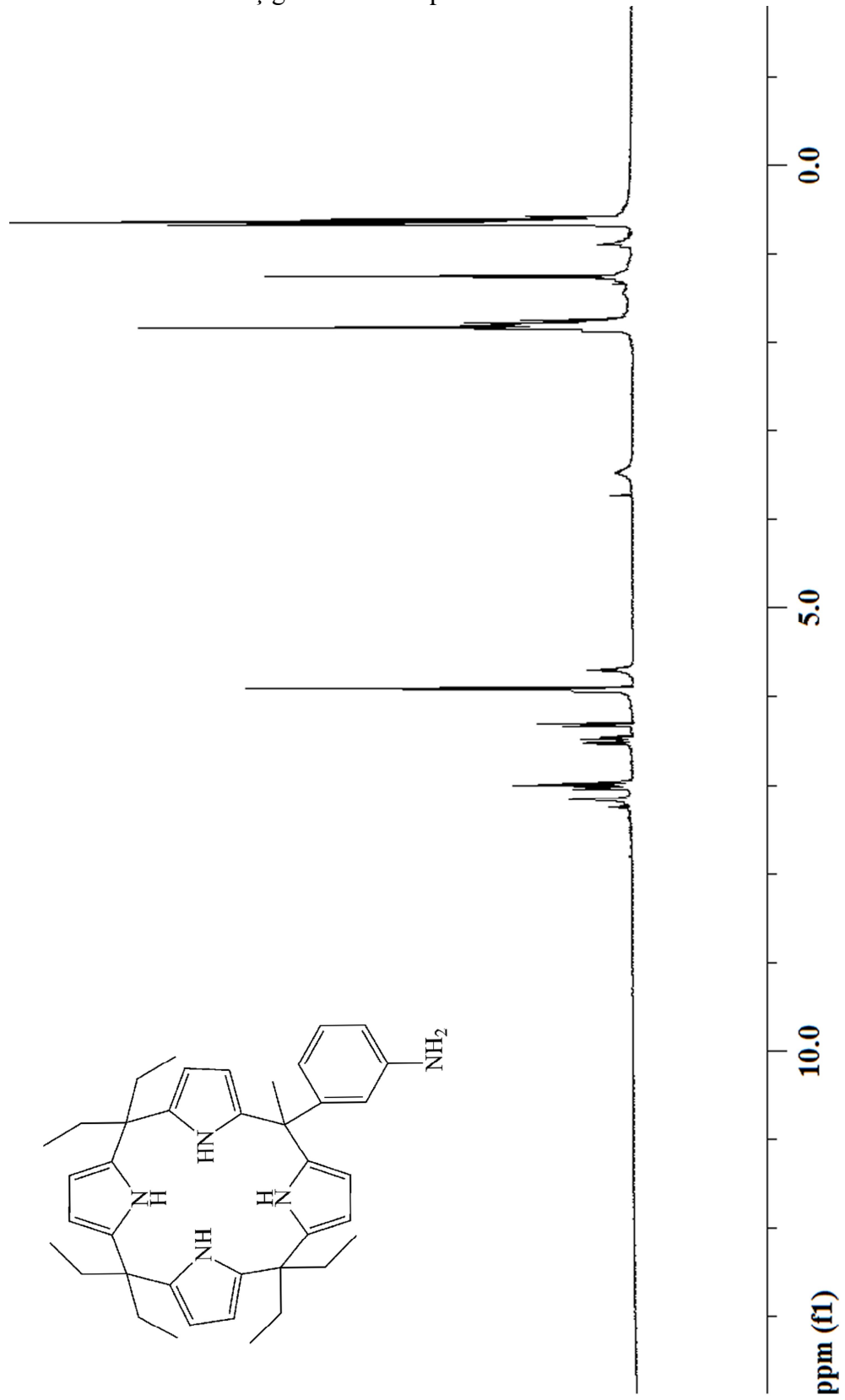
EK-16 24 numaralı bileşğin IR spektrumu

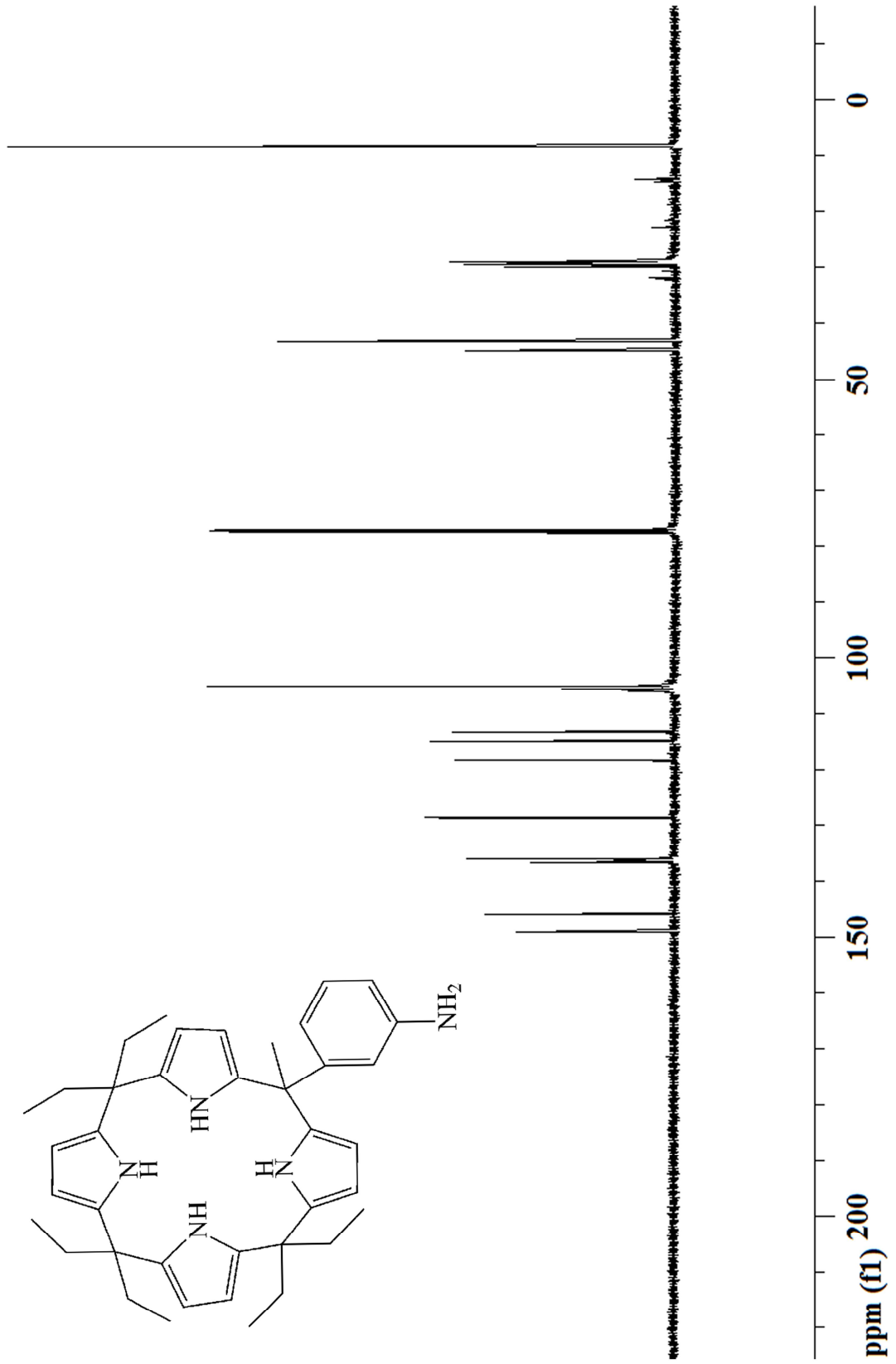


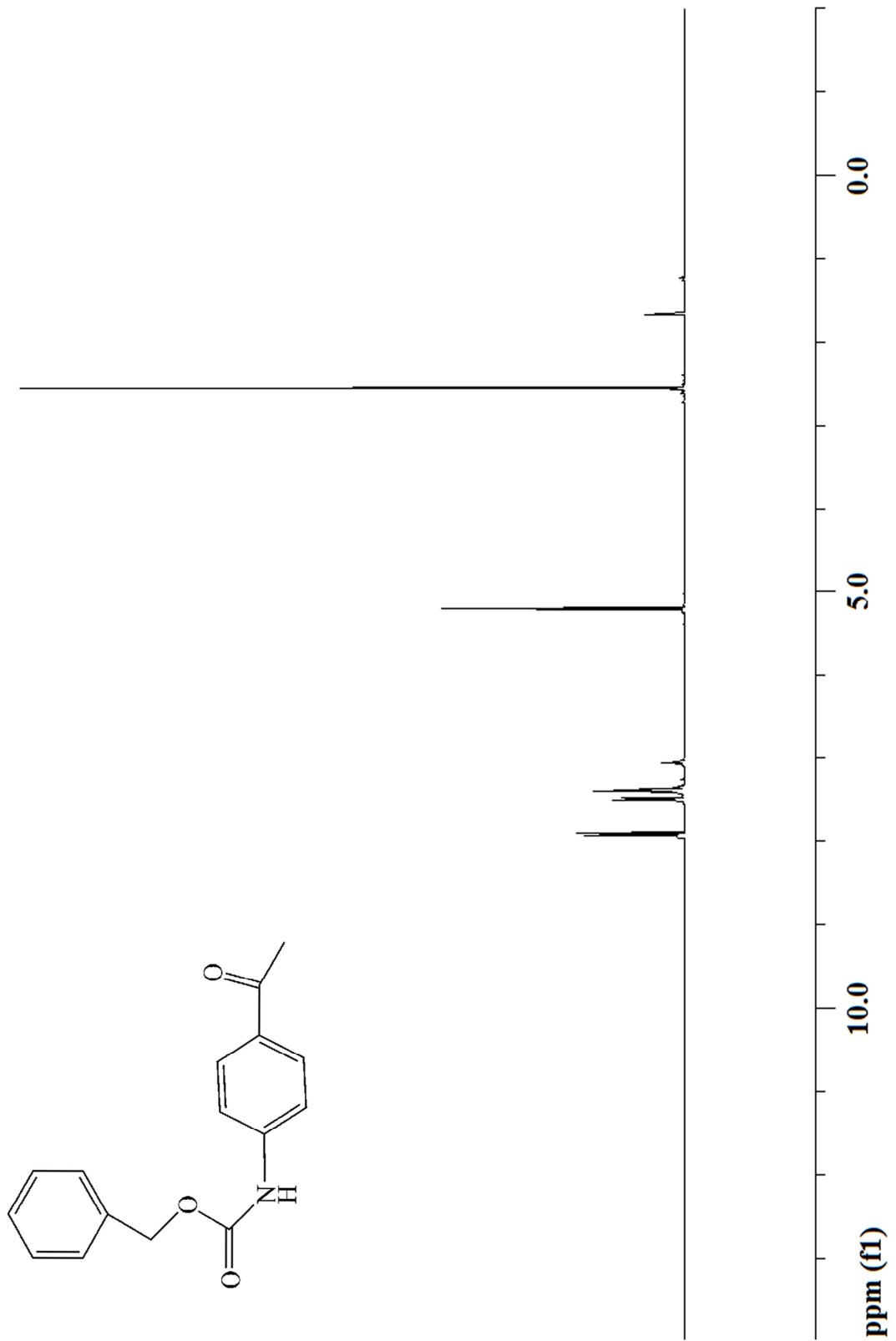
EK-17 1 numaralı bileşiğin H^1 -NMR spektrumu

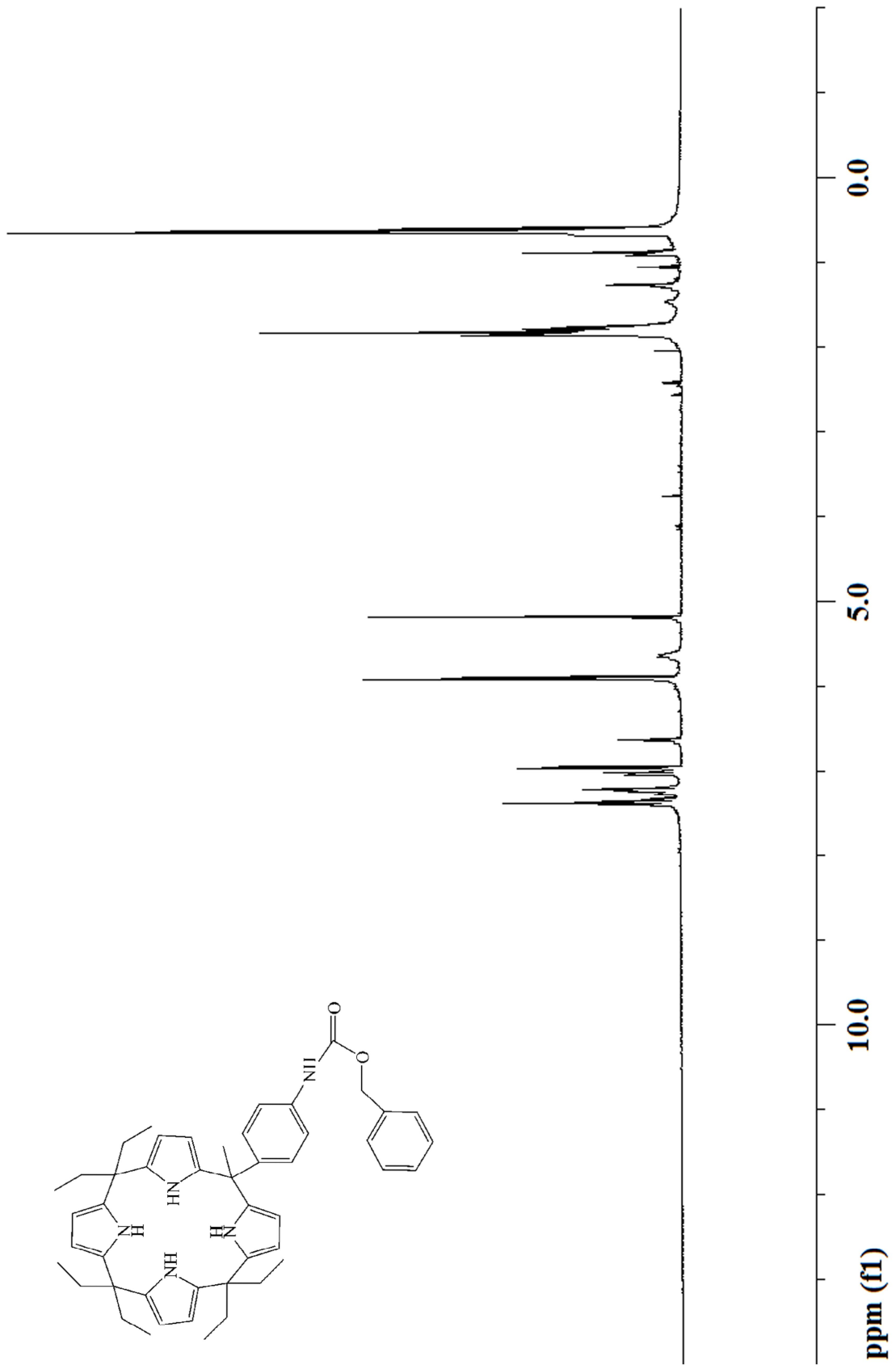
EK-18 2 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

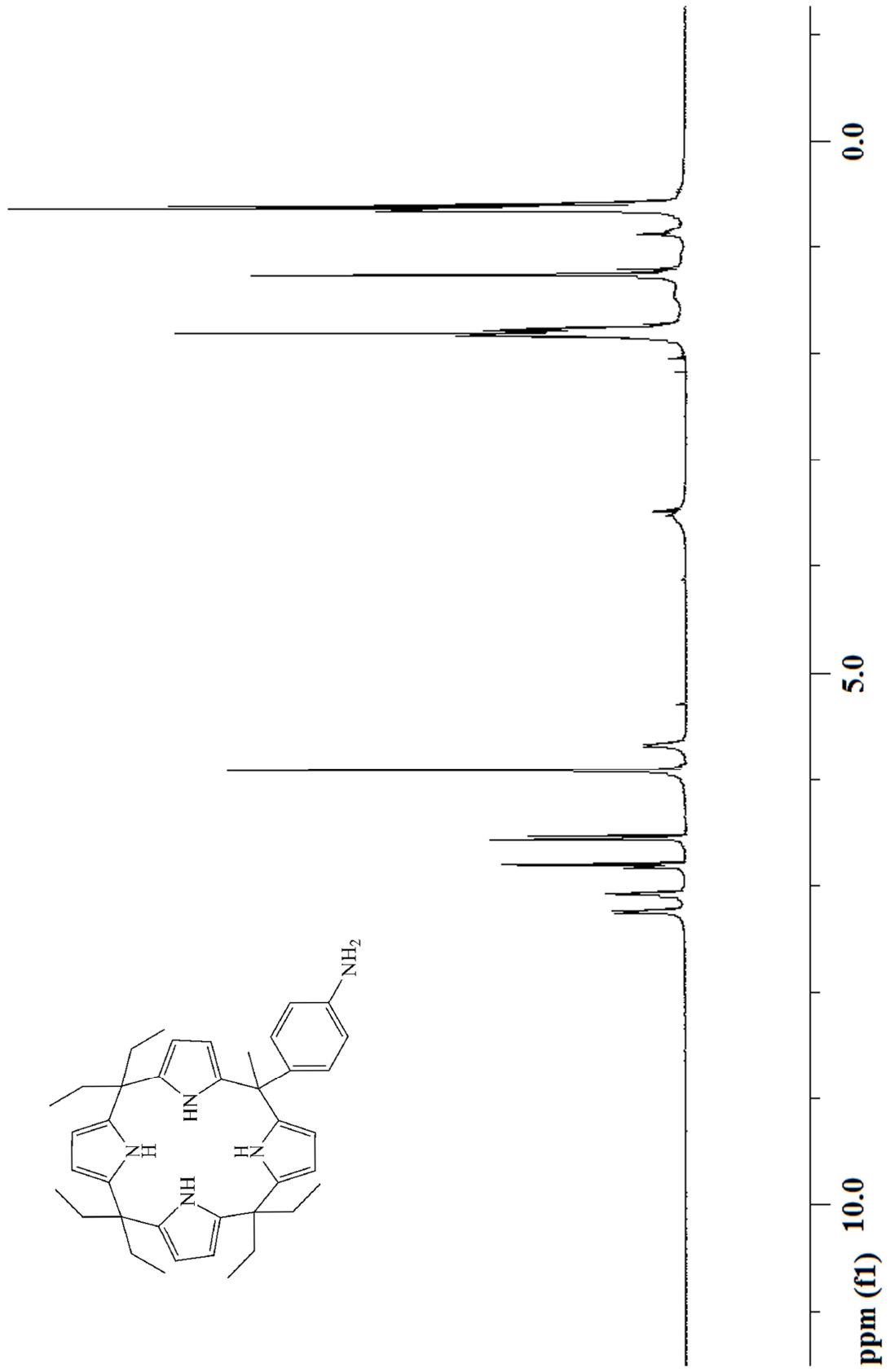
EK-20 3 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

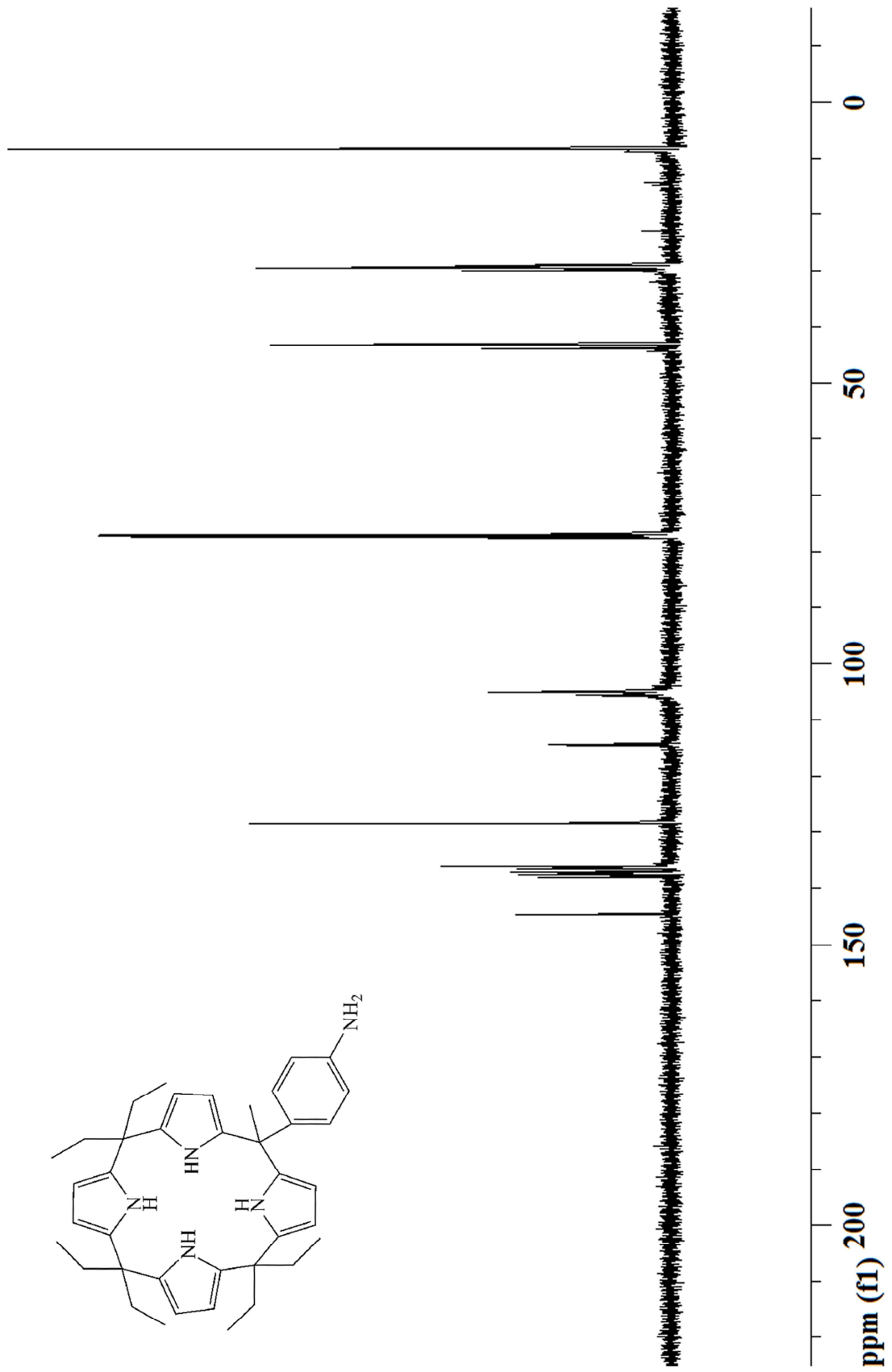
EK-21 4 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

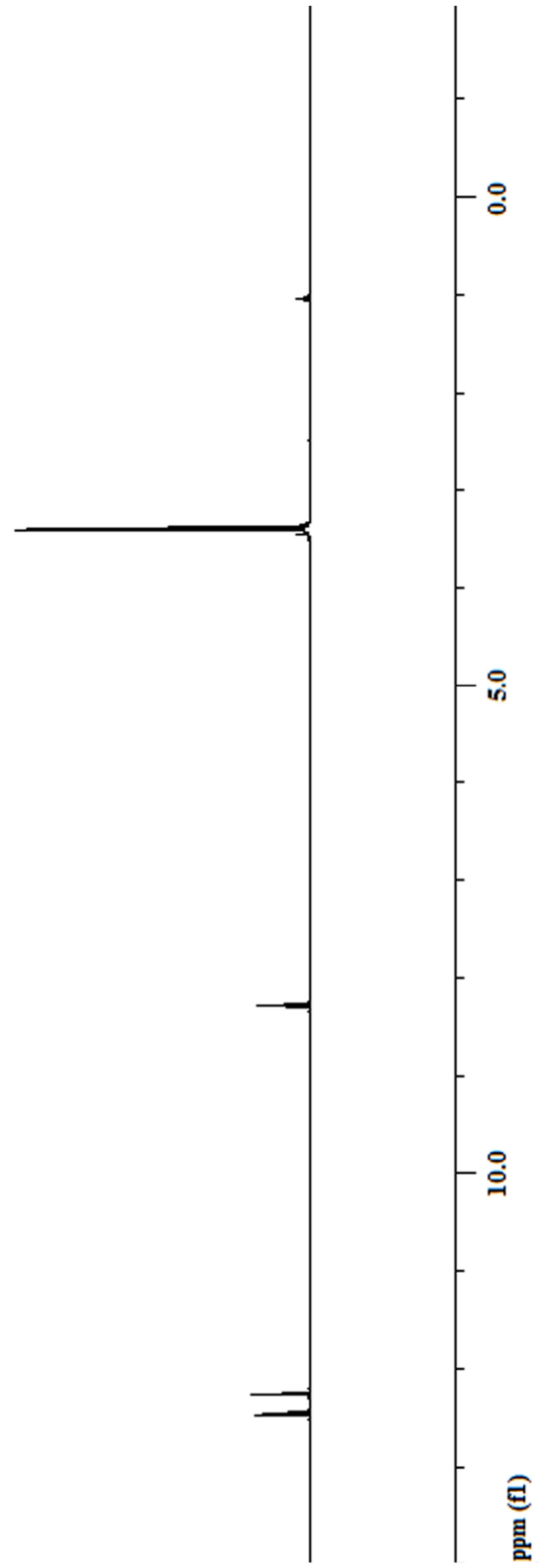
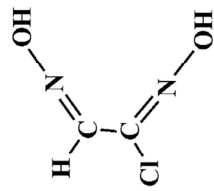
EK-22 4 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

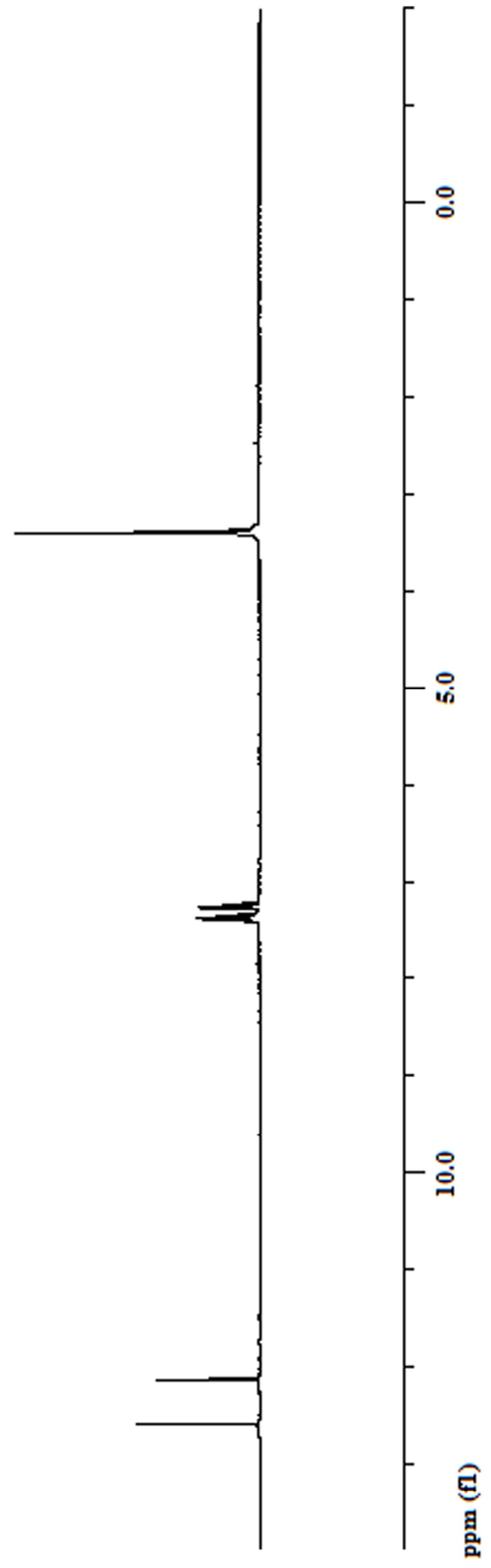
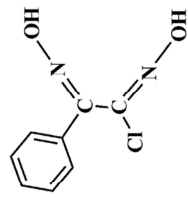
EK-23 5 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

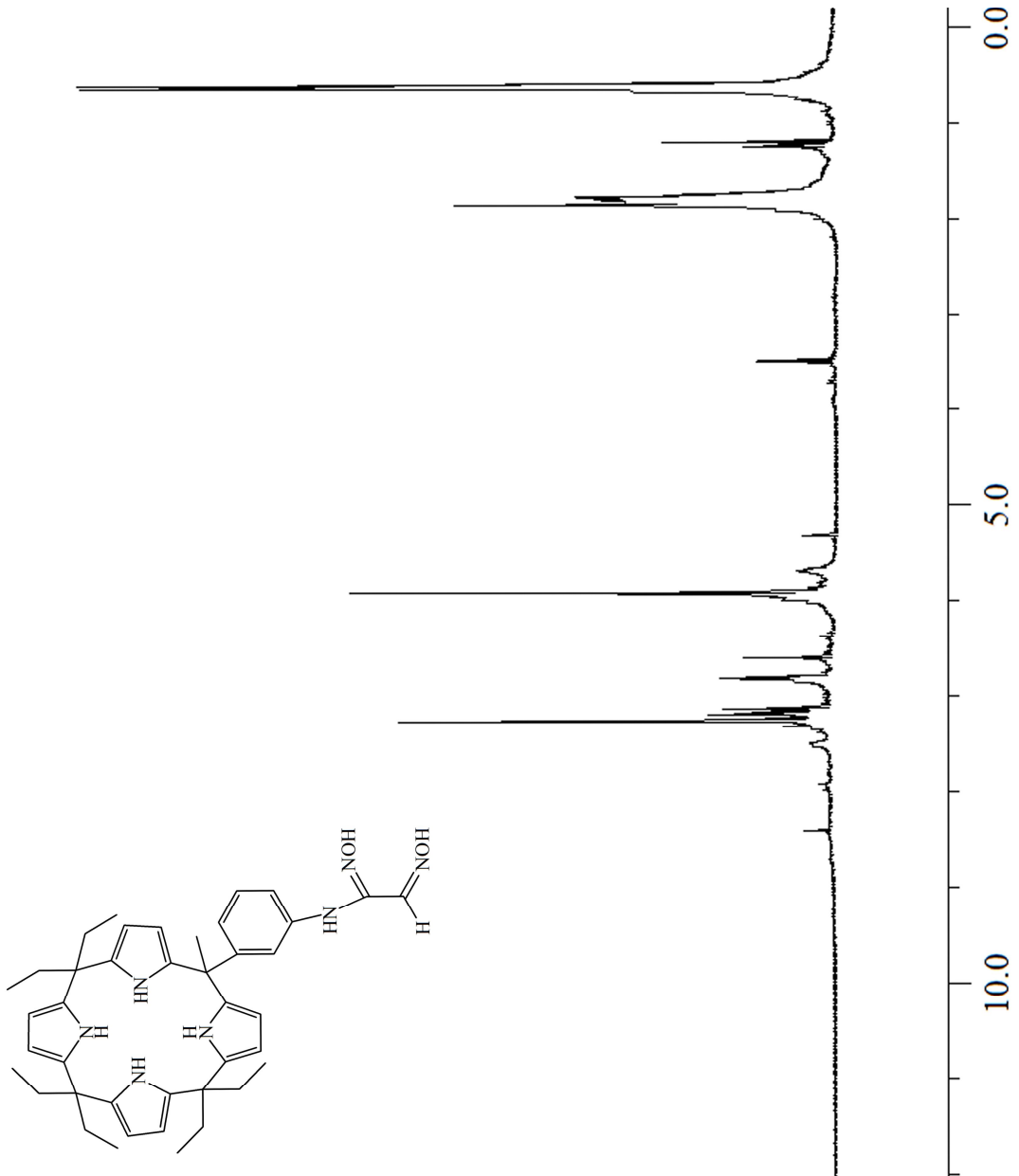
EK-24 6 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

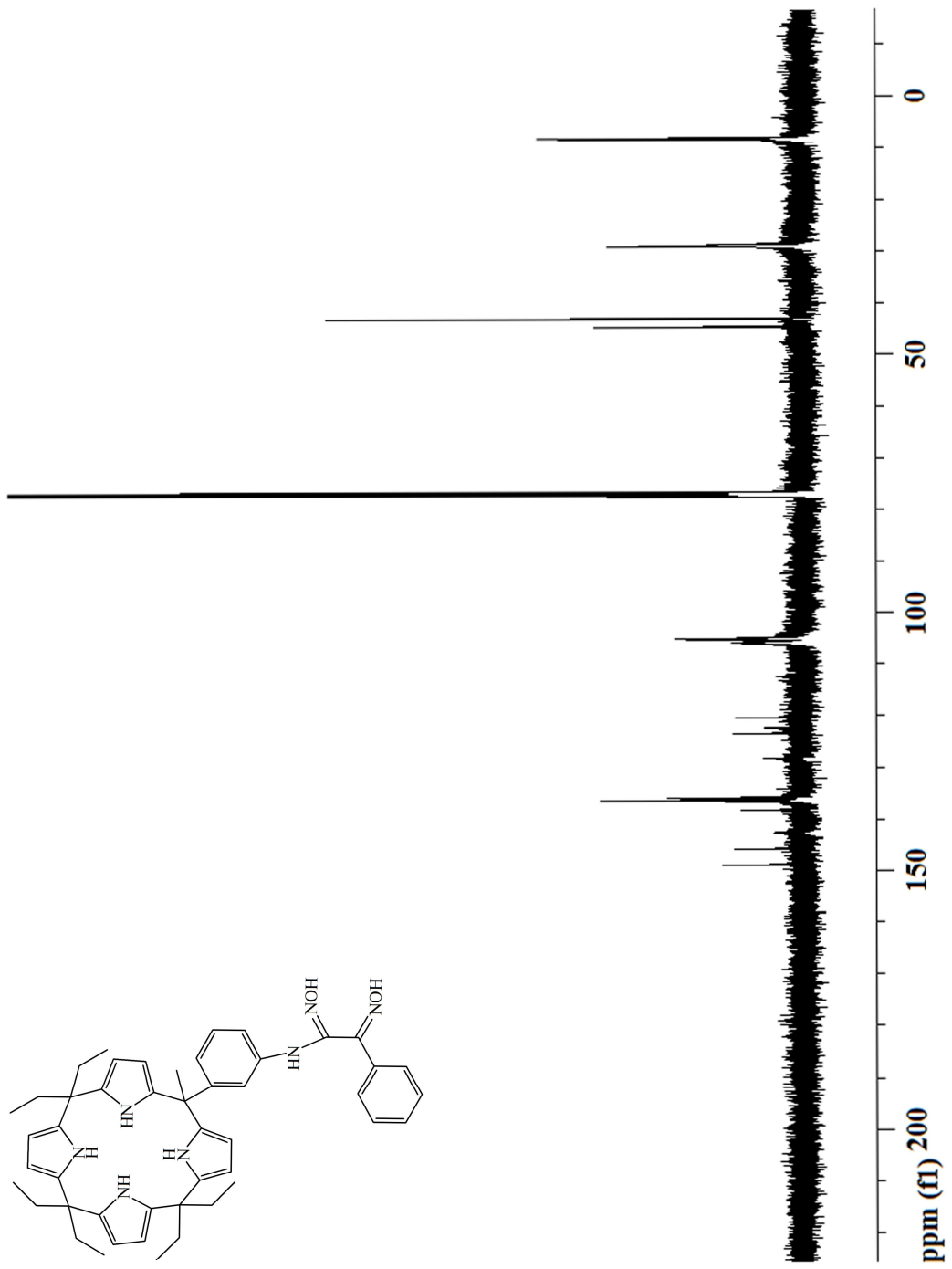
EK-25 7 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

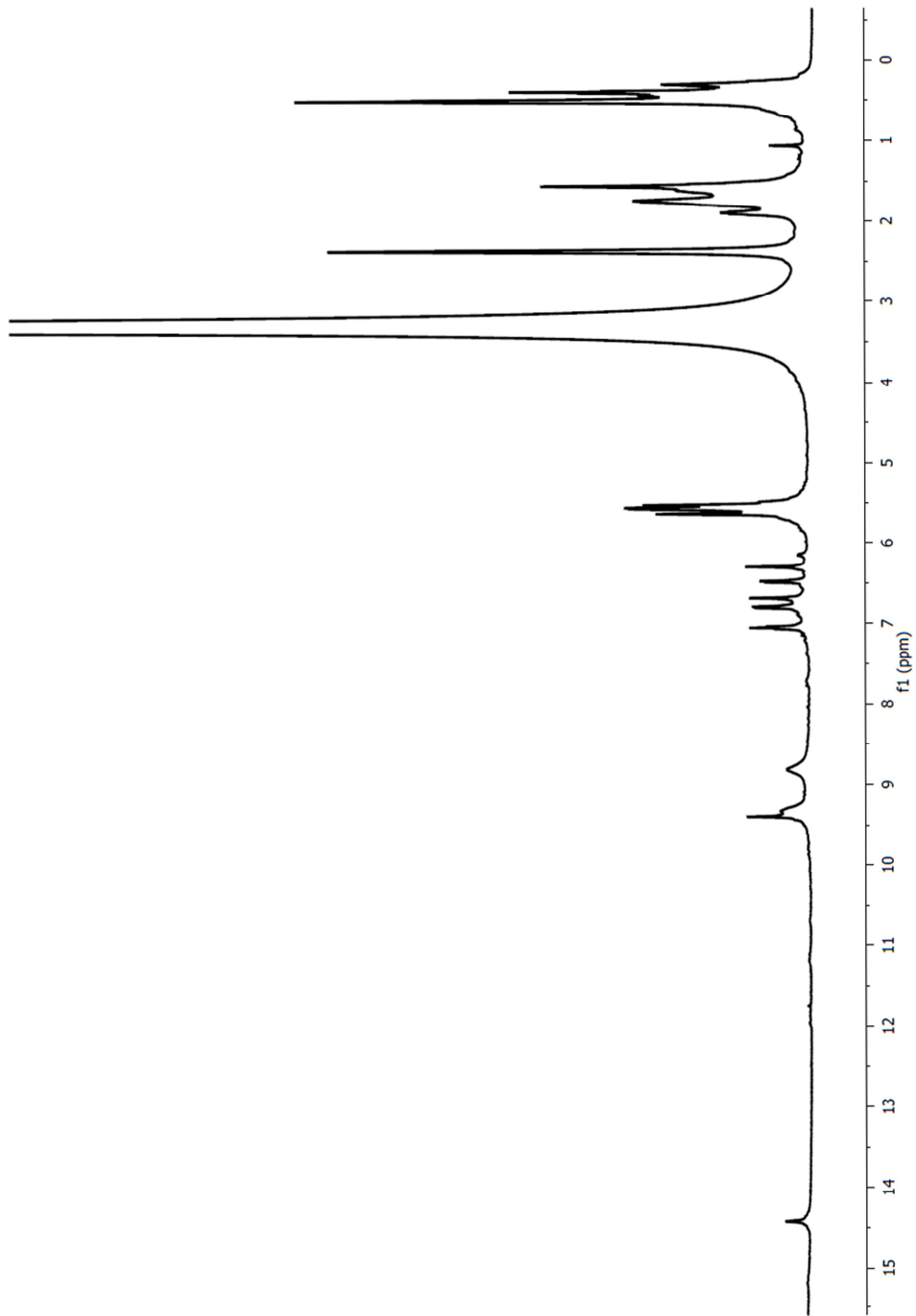
EK-26 7 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

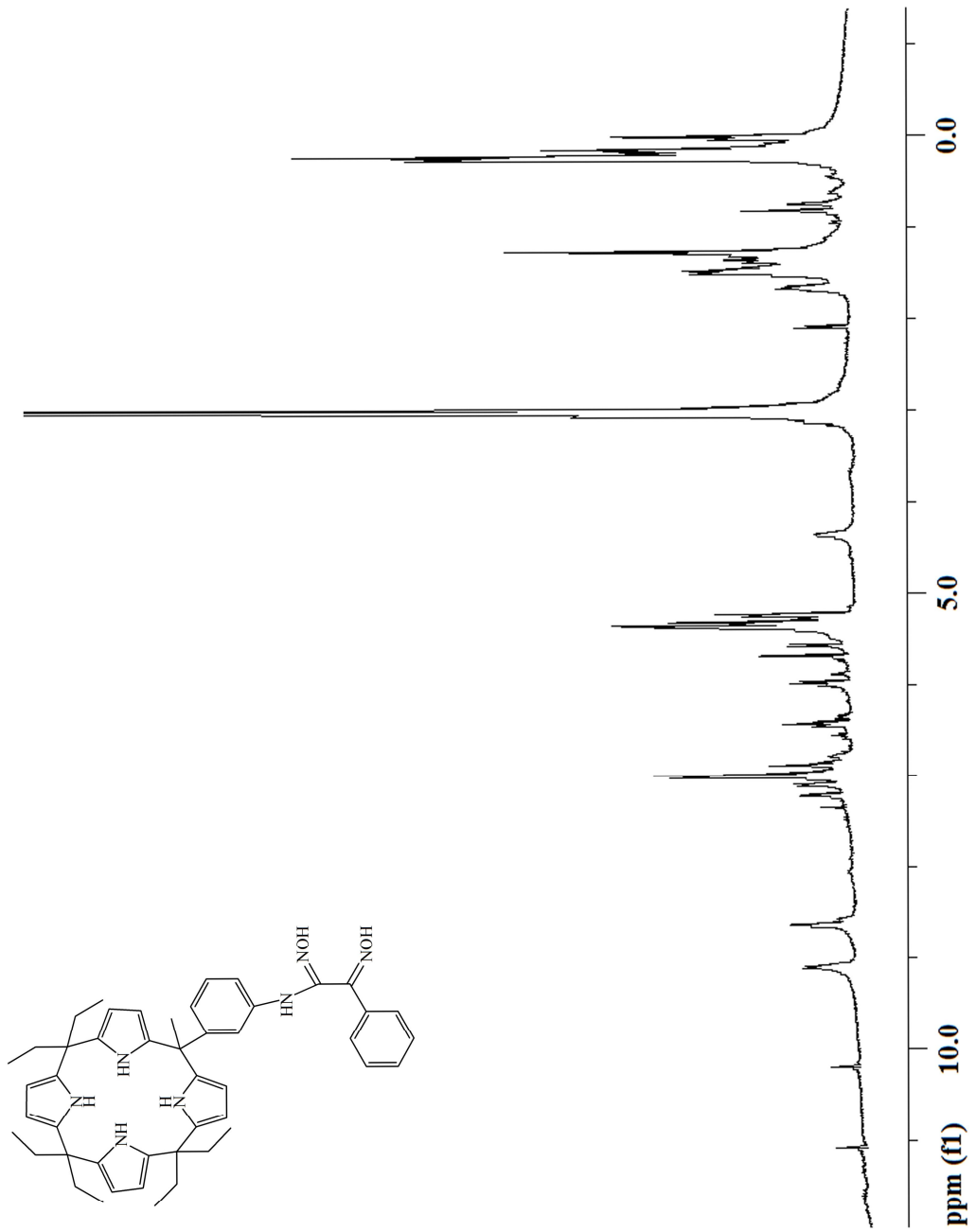
EK-27 9 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

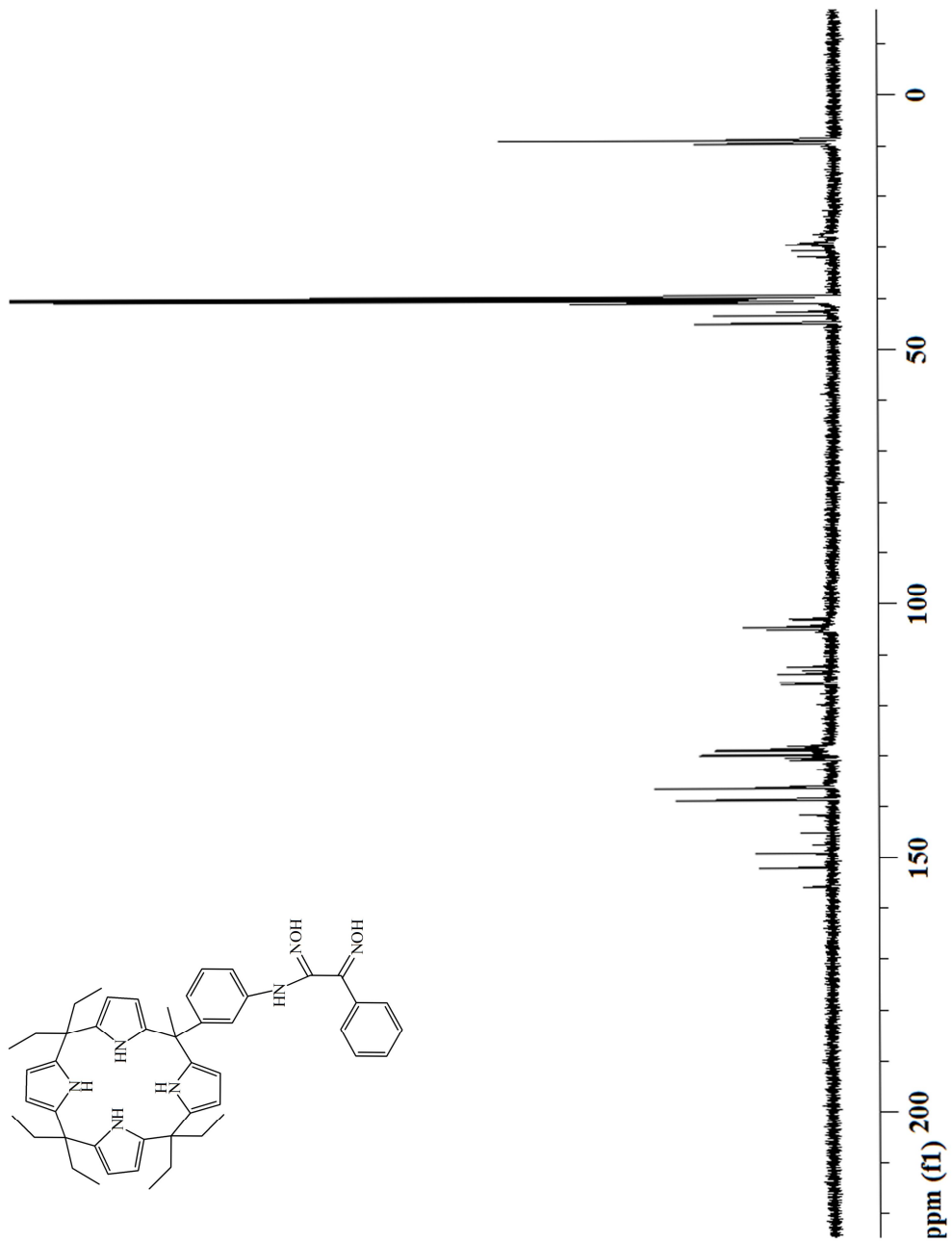
EK-28 12 numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

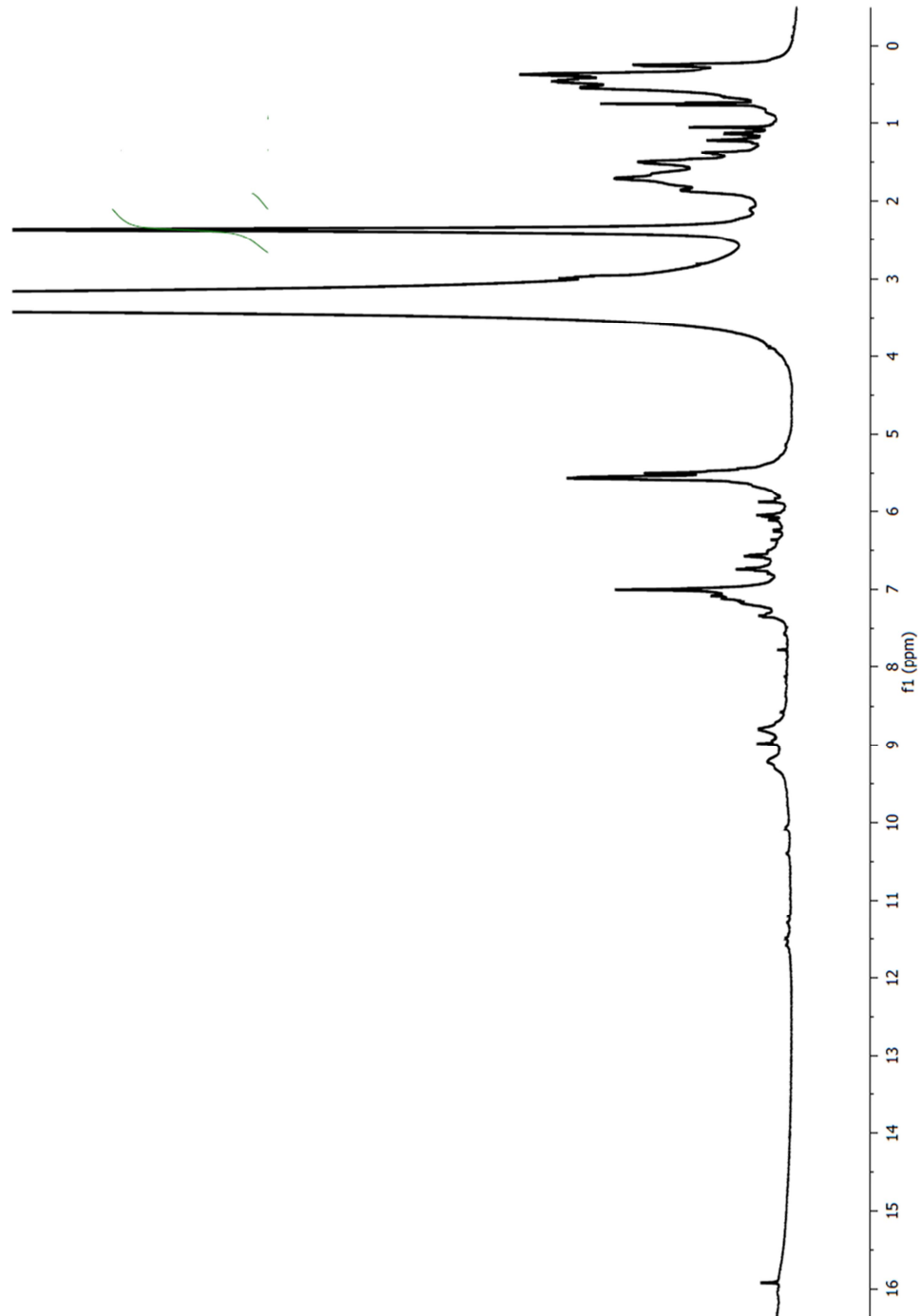
EK-29 13 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-30 13 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-31 15 numaralı bileşğin ^1H -NMR spektrumu

EK-32 14 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK-33 14 numaralı bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu

EK-34 20 numaralı bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bilge TANER
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Kozaklı/1982
Telefon :
Faks :
e-mail : bilgetaner@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sümer Lisesi, Kocasinan, Kayseri	1998
Üniversite	: Erciyes Üniversitesi, Kayseri	2002
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Konya	2005
Doktora	: Selçuk Üniversitesi, Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2002-	S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü	Arş. Gör.

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Yıldırım, B., Özcan, E., Devci, P., New Glyoxime Derivatives and Their Transition Metal Complexes, Russian Journal of Coordination Chemistry 33(6):417-421 ,2007. (Yüksek Lisans Yayını)
2. **Taner, B.**, Özcan, E., Üstündağ, Z., Keskin, S., Solak A. O., Ekşi, H., Fabrication of calix[4]pyrrole nanofilms at the glassy carbon surface and their characterization by spectroscopic, optic and electrochemical methods, Thin Solid Films, 519 (2010) 289–295 (Doktora Yayını)

3. **Taner, B.,** Deveci, P., Bereket, S., Solak, A.O., Özcan E., The first example of calix[4]pyrrole functionalized *vic*-dioxime ligand: Synthesis, characterization, spectroscopic studies and redox properties of the mononuclear transition metal complexes, *Inorganic Chimica Acta*, **363** (2010) 4017–4023 (Doktora Yayını)
4. **Taner, B.,** Deveci, P., Üstündağ, Z., Keskin, S., Solak A. O., Özcan, E., Modification of glassy carbon electrode by the electrochemical oxidation of 3-aminophenylcalix[4]pyrrole in nonaqueous media, *Surface and Interface Analysis*, Revision (Doktora Yayını)