

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 08-09-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 01-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.337254	

N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) Kompleksinin poli(pirol-ko-o-anisidin) kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonu ve NO₂⁻ iyonu tayini

Süleyman Yalçınkaya^{*1}, Didem Çakmak²,

ÖZ

Bu çalışmada, poli(pirol-ko-o-anisidin)kitosan kompozit filmleri pirol ve o-anisidinin farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerinde (pirol : o-anisidin; 7:3, 1:1 ve 3:7) elektrokimyasal olarak sentezlendiler. Kompozit filmlerin sentezi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Kompozit filmleri FT-IR, dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. SEM analiz sonuçları o-anisidin oranı arttıkça kompozit filmlerin parçacık büyüklüklerinin giderek azaldığını ve oran daha da arttıkça düz bir yüzey halini aldığını göstermiştir. Ayrıca elektrokimyasal çalışmalar 3:7 oranındaki kompozit filminin elektrokimyasal olarak iyi bir kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) [NiL] kompleksinin kompozit film yüzeylerine immobilizasyon işlemi 0.15 M asetonitril-LiClO₄ çözeltisinde 0.2-2.0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı metal kompleksinin kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonunun gerçekleştiği SEM görüntülerinden belirlenmiştir. SEM görüntüleri Schiff bazı metal kompleksinin kompozit film yüzeylerine immobilizasyonunun açık bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş poli(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmlerinin elektrokatalitik aktivite çalışmaları NO₂⁻ iyonu için denenmiştir. Elektrokatalitik çalışmalar 3:7 oranındaki modifiye kompozit filminin NO₂⁻ iyonunun katalizlenmesinde oldukça yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirol, o-anisidin, Kitosan, Kompozit, Elektrokimyasal Sentez

Immobilization of N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylaminonickel(II) complex on surfaces of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films and determination of NO₂⁻ ion

ABSTRACT

In this study, poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films were electrochemically synthesized in various monomers feed ratio (pyrrole : o-anisidine; 7:3, 1:1 and 3:7) of pyrrole and o-anisidine on the platinum electrode. Electrochemical synthesis of the composite films was carried out via cyclic voltammetry technique. They were characterized by FT-IR, cyclic voltammetry, SEM. The SEM results indicated that the particle size of the composite decreases with increasing o-anisidine ratio and the films became more likely to be smooth morphology. Also, electrochemical studies exhibited that the 3:7 composite film has good electrochemical stability. Immobilization process of N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylaminonickel(II) [NiL] complex on the composite films was achieved in 0.15 M acetonitrile-LiClO₄ via cyclic voltammetry technique at 0.2-2.0 V potential range. The immobilization of the Schiff

¹ Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye

² Didem ÇAKMAK

base metal complex, was determined by SEM micrographs. The SEM results clearly showed that the Schiff base metal complex was immobilized on the surface of composite films. Also, after the immobilization process, electrochemical stability studies exhibited that modified electrodes not show any degradation. Electrocatalytic activities of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films immobilized metal complex experimented for NO₂⁻ ion. The electrocatalytic studies show that the modified composite film (3:7) is highly active for catalysis of NO₂⁻ ion in pH=7 buffer solution.

Keywords: Pyrrole, o-anisidine; chitosan; composite; electrochemical synthesis

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İletken polimerlerin elektrokromik ve fotoelektrokimyasal cihazlar, şarj olabilen piller, korozyonu önlemeye yönelik ve sensör uygulamaları gibi çok sayıda uygulama alanı mevcuttur [1,2,3,4]. İletken polimerler elektrokimyasal yöntemle metal yüzeyinde kararlı filmler oluşturabilirler. Son yıllarda metal yüzeyine oluşturulmuş iletken polimer filmlerin destek materyal olarak katalitik uygulamalarda kullanımıyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır [5]. İletken polimerlerin mekanik ve termal özellikleri zayıf olduğundan, bu durum uygulamada dezavantaj oluşturmaktadır. İletken polimerlerin elektronik özelliklerine ve kitosan gibi biyopolimerlerin biyo uyumluluk özelliklerine sahip metal yüzeyinde oluşturulacak kompozit filmlerin geliştirilmesiyle katalitik uygulamalarda destek materyal olarak iyi alternatif olabilecek yüzeyler elde edilebilir. Kitosan tek başına elektrokimyasal olarak film oluşturamazken, kimyasal yöntemle yüksek bir film oluşturabilme özelliğine sahiptir ve elde edilen bu filmler iyi termal ve mekanik özellikler gösterirler[6]. Kimyasal olarak hazırlanmış kitosan filmlerin çok sayıda uygulama alanı mevcuttur. Özellikle son yıllarda bu filmlerinin katalitik ve sensör uygulamalarında katı destek olarak kullanıldığı çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır [7]. Sensor uygulamalarında genellikle hazırlanan iletken polimer filmlere enzim immobilizasyonu gerçekleştirilerek duyarlı elektrotlar hazırlanır. Ancak enzimler zor izole edilebildiklerinden ve kolay bozunduklarından bunlar yerine termal kararlılığı ve katalitik özellikleri yüksek olan Schiff bazı metal kompleksleri iyi bir alternatif olarak düşünülebilir [8].

Bu çalışmada; polipirol filmleri yüksek iletkenliğe sahip ve kolay sentezlenebildiğinden, poli(o-anisidin)'in metal yüzeyinde kararlı filmler oluşturduğu bilindiğinden ve kitosandan elde edilen filmlerin biyolojik etkileşimi, mekanik ve termal kararlılığının yüksek olduğu düşünülerek,

bu özellikleri sağlayabilecek poli(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmleri hazırlandı. Filmler platin elektrot yüzeyine üç elektrot yöntemi kullanılarak, dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde farklı monomer mol oranları (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5 ve 3:7) içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisinde, 0.2-1.4 V potansiyel aralığında sentezlendi . Kompozit filmlerinin karakterizasyon işlemleri ise Dönüşümlü Voltametri (CV), FT-IR, SEM teknikleri ile yapıldı. Daha sonra bu kompozit filmleri ile kaplanmış elektrotlara, literatürden bilinen [9, 10] ve hazır şekilde temin edilen, N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) kompleksinin [NiL] immobilizasyon işlemi yine dönüşümlü voltametri tekniği ile -0.2-0.2 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Bu işlemde elektrolit çözelti olarak 0.15 M LiClO₄' ın asetonitrildeki çözeltisinde çözünmüş 0.05 g metal kompleksi içeren çözeltileri kullanıldı. Immobilizasyon işleminden sonra hazırlanan elektrotların NO₂⁻ iyonu üzerinde elektro katalitik aktivitesi incelendi.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL)

2.1 Kompozit filmlerinin sentezi (Synthesis of the composite films)

Kompozit filmleri, pirol ve o-anisidin monomerlerinin toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde, 0.1 g kitosan katılmış farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin: 7:3, 5:5 ve 3:7) çözeltilerinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sentezlendi. Karşı ve çalışma elektrotu olarak platin elektrot (yüzey alanı 2x1 cm²) referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrotun kullanıldığı üç elektrot yönteminden yararlanıldı. Bütün sentez işlemleri 50 mV/s tarama hızı uygulanarak gerçekleştirildi. Elektrolit çözeltisi olarak 0.3 M okzalik asitin sulu çözeltisi kullanıldı. Sentez işleminden yapılan denemeler sonucunda film gelişimi için uygun potansiyel aralığı 0.2-1.4 V olarak belirlendi. Film gelişimi deneylerinden önce karakterizasyon amaçlı aynı

çözeltide -0.6-1.4 V arasında 3 tam döngü alınarak voltamogramlar elde edildi. Film gelişiminde 25 tam döngü alındı.

2.2[NiL] kompleksinin immobilizasyonu: (Immobilization of [NiL] complex)

Literatürden bilinen [9, 10] ve hazır şekilde temin edilen, NiL kompleksinin kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyon işlemi dönüşümlü voltametri tekniği ile üç elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Karşıt elektrot olarak platin levha (1 cm²) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Yapılan denemeler sonucunda immobilizasyon işlemi için potansiyel aralığı 0-2.0 V olarak belirlendi. Sentez çözeltisi olarak lityum perkloratın (LiClO₄) asetonitrildeki (CH₃CN) çözeltisi (0.15 M) kullanıldı. İmmobilizasyon işlemi 0.05 g metal kompleksi çözünmüş 50 ml 0.15 M CH₃CN- LiClO₄ çözeltisinde gerçekleştirildi. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Platin elektrot yüzeyinde oluşturulan kompozit (Cz) filmleri 50 °C' de etüvde 24 saat bekletilerek kurutulduktan sonra asetonitrilde hazırlanan çözeltiliye daldırıldı ve 50 mV/s tarama hızında 25 tam çevrim alındı. İmmobilizasyon işlemi bittikten sonra modifiye elektrotlar saf su ile yıkanıp 50 °C' de, etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Bu şekilde elektrotlar katalizör uygulamalarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiş oldu.

2.3 Kompozit Filmlerin Karakterizasyonu (Characterization of composite films)

Kompozit filmleri immobilizasyon işleminden önce FT-IR, dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. İmmobilizasyon işleminden sonra kompozit film yüzeylerinin SEM görüntüleri alınarak NiL metal kompleksinin yüzeye tutunup tutunmadığı belirlendi. FT-IR ölçümlerinde Perkin Elmer Spectrum Two' model cihaz kullanıldı. Bütün elektrokimyasal ölçümler CHI 604E model cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. SEM görüntüleri elektrot yüzeyinden JEOL JSM-5500LV marka/model SEM cihazı kullanılarak alındı.

2.4 Nitrit (NO₂⁻) tayini (Determination of nitrite ion)

Çalışmalarda pozitif ve negatif yönde potansiyel taramaları ile yükseltgenme ve indirgenme yönünde elektrokimyasal davranışların belirlenmesine olanak sağladığından dolayı

öncelikli olarak dönüşümlü voltametri metodu kullanıldı. Sonraki aşamada duyarlılık çalışmalarında üstünlük gösteren türler için daha duyarlı bir elektrokimyasal analiz yöntemi olması dolayısı ile kantitatif tayin çalışmalarında daha çok tercih edilen kare dalga voltametri (SWV) metodu kullanıldı. Öncelikle uygun cihaz parametrelerini (frekans, genlik, potansiyel artış aralığı) belirlemek için denemeler yapıldı. Çalışmalar sırasında biyolojik pH'ya ve mevcut analiz ortamlarının fizyolojisine uygunluk göstermesi dolayısı ile literatürde öncelikli olarak tercih edildiği dikkat çeken pH=7 fosfat tamponu destek elektrolit olarak seçildi. Çalışmalar sırasında 0.1 M, 0.01 M ve 0.001 M analit çözeltilerinden belirlenmiş olan pH=7 değerindeki destek elektrolit çözeltisine standart eklemeler yapılarak, kaplamasız Pt elektrot, kompozit kaplı elektrot ve metal komplekslerinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrotların NO₂⁻ iyonunun elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkileri karşılıklı olarak değerlendirildi. NO₂⁻ iyonu için en iyi elektrokatalitik etkinlik gösteren modifiye elektrot belirlendikten sonra, bu elektrotun çalışma elektrotu olarak kullanıldığı durum için analit konsantrasyonu akım değişimi incelenerek, duyarlılık grafikleri oluşturuldu. Daha sonra doğrusal çalışma aralıkları, LOD değerleri belirlendi.

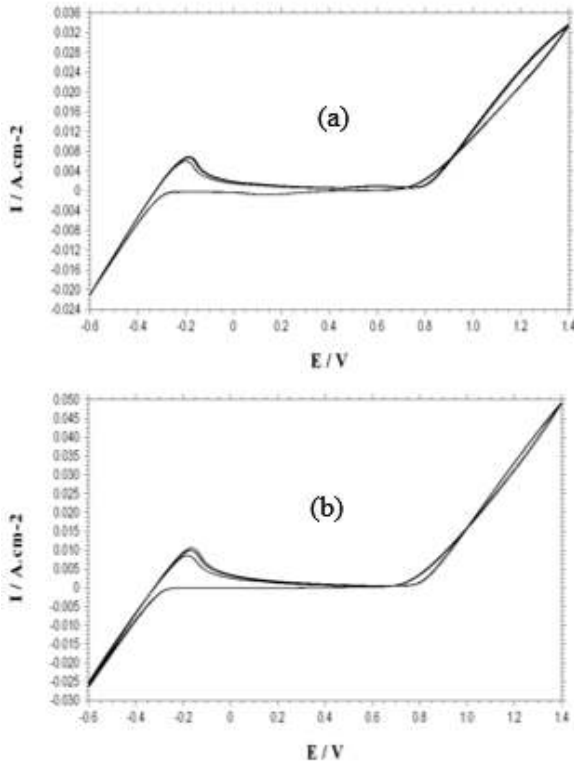
3. TARTIŞMA (DISCUSSION)

3.1. Kompozit (Cz) film sentezi (Synthesis of composite film)

Platin elektrot yüzeyinde polimer sentez mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için öncelikle platin elektrotun sentez sırasında kullanılan elektrolit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla Platin elektrodun 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı şekil 1.(a)' da verilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, -0.3 V dolayında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojen molekülünün yükseltgenmesi (H₂ → 2H⁺) ile ilgili pik, geri çevrimlerde ise katodik yönde hidrojen çıkışına (2H⁺→H₂) ait pik görülmektedir. Ayrıca 0.8 V dolayında da hızlı bir akım artışı görülmektedir. Bu akım artışı oksijen gazı çıkışı ile ilgilidir [11].

Kitosanın elektrolit ortamdaki davranışlarını belirlemek amacı ile 0.3 M okzalik asit ve 0.1 g kitosan içeren çözeltide üç tam çevrim alındı. Şekil

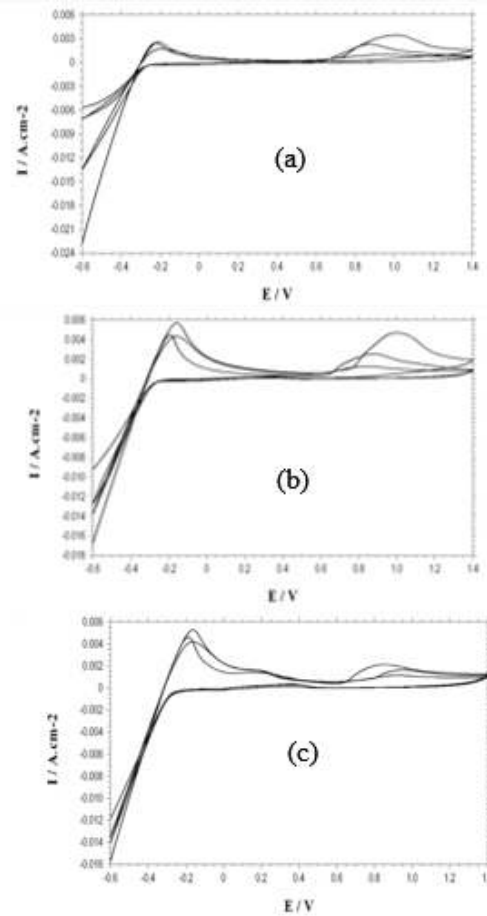
1.(b)' de elde edilen voltamogram analiz edildiğinde Platin elektrotun okzalik asit çözeltisindeki voltamogramına benzediği görülmektedir. Deney sırasında aynı şekilde elektrotların yüzeyinde şiddetli hidrojen ve oksijen gaz çıkışları gözlenmiştir. Bu durum kitosanın yeterince elektroaktif bir madde olmadığını ve dolayısıyla tek başına elektrokimyasal yoldan platin elektrot yüzeyinde herhangi bir film oluşturmadığını açıkça göstermektedir [12].



Şekil 1. Platin elektrota ait 0,3 M okzalik asit (a) ve 0.1 g kitosan içeren 0.3 M okzalik asit (b) çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar (The voltammograms recorded for Pt in 0.3 M oxalic acid(a) and 0.3 M oxalic acid containing 0.1 g chitosan (b), scan rate; 50 mV/s).

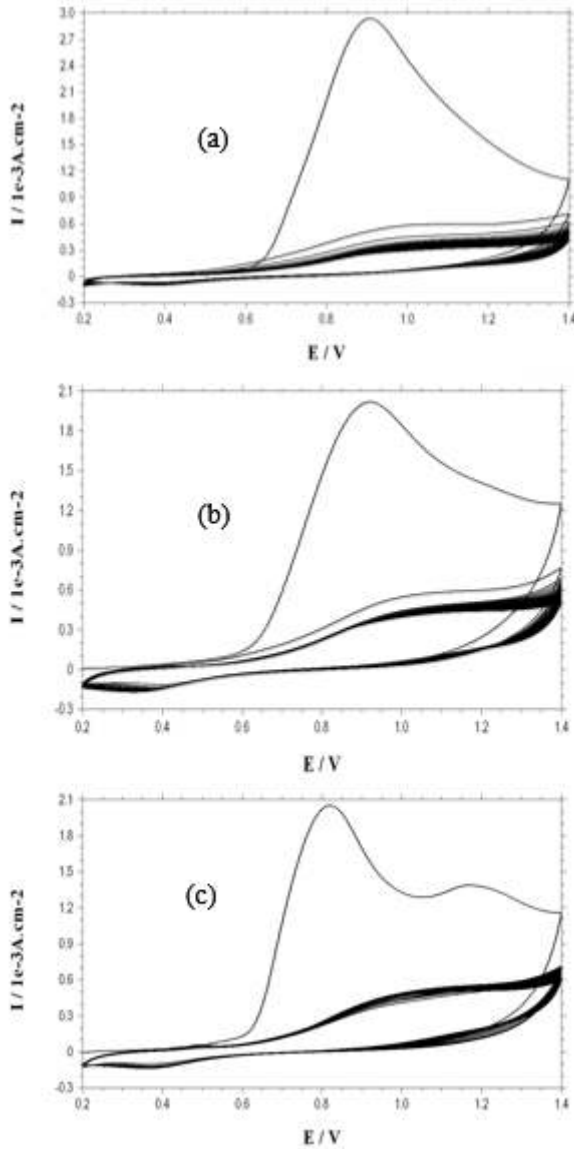
Kompozit film (Cz) sentez mekanizmasını açıklamak için, şekil 1.(a)' da, verilen Pt elektrodun 0.3 M okzalik asit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı ve şekil 1.(b)' de verilen 0.3 M okzalik asit ve 0.1 g kitosan içeren çözeltide alınan voltamogram ile şekil 2.' de verilen farklı monomer mol oranlarında pirol:o-anisidin [7:3 (a), 5:5(b), 3:7(c)] ile 0.1 g kitosan içeren okzalik asit çözeltisinde alınan voltamogramlar birlikte değerlendirilmelidir. Şekil 2.' de verilen voltamogramlar incelendiğinde şekil 1.' deki voltamogramlardan farklı olarak, farklı monomer oranlarındaki çözeltilerde alınan bütün voltamogramlarda monomer oksidasyonunun 0.6

V civarında başladığı görülmektedir. Voltamogramlarda en dikkat çekici nokta sentez çözeltisinde o-anisidin miktarı arttıkça (pirol:o-anisidin; 7:3 oranındaki çözeltiden 3:7 oranındaki çözeltiye doğru) katodik yönde hidrojen gazı çıkışına ait akım değişimlerinin ilk çevrimden sonraki çevrimlerde giderek şiddetlenmeleridir. Bu da pirol miktarı azaldıkça yani o-anisidin miktarı arttıkça platin elektrot yüzeyinde kompozit (Cz) film gelişiminin zorlaştığı düşüncesini destekleyen önemli kanıt niteliğindedir. Ayrıca monomer mol oksidasyonuna ait en yüksek akım değerleri pirol oranının en yüksek olduğu 7:3 oranında monomer içeren çözeltiye ait olan voltamogramda gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Platin elektrota ait 0.07 M pirol, 0.03 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan (a), 0.05 M pirol, 0.05 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan (b) 0.03 M pirol, 0.07 M o-anisidin ile 0.1 g kitosan içeren 0.3 M okzalik asit çözeltilerinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar.(The voltammograms recorded for Pt in 0.3 M oxalic acid containing 0.07 M pyrrole , 0.03 M o-anisidine and 0.1 g chitosan (a), 0.05 M pyrrole , 0.05 M o-anisidine and 0.1 g

chitosan(b), 0.03 M pyrrole , 0.07 M o-anisidine and 0.1 g chitosan(c), scan rate; 50 mV/s).



Şekil 3. Platin elektrot yüzeyinde poli(pirol-ko-o-anisidin)/Kitosan kompozit filmlerinin [pirol:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] gelişimleri sırasında 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltammogramlar. (The voltammograms recorded for during the poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films [pyrrole:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] growth on Pt electrode, scan rate; 50 mV/s).

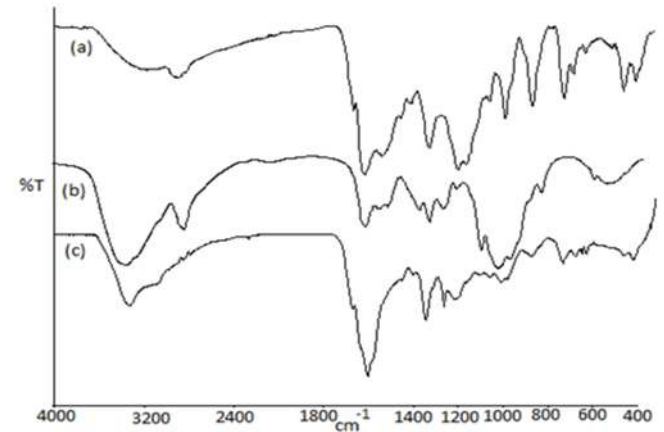
4. GENERAL REQUIREMENTS

Sonuç olarak 25 tam çevrim sonunda platin elektrot yüzeyinde farklı monomer oranlarında (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5, 3:7) bütün çözeltilerde gözle görülebilir düzeyde ve yüzeyi kapatıcı ince kompozit filmleri elde edilmiştir.

3.2. FT-IR Sonuçları (FT-IR Results)

Poli(pirol-ko-o-anisidin) (kopolimer), kitosan ve 3:7 monomer mol oranındaki kompozit (Cz)

filmlerine ait FT-IR spektrumları şekil 4.' te verilmiş olup, spektrumlarda gözlenen bazı önemli pikler tablo.1' de listelenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, kopolimerin spektrumunda 3200 cm⁻¹ civarında N-H gerilmelerine ait geniş bir pik gözlemlenmektedir. Bu pik kompozit filmlerinin spektrumlarında 3350 cm⁻¹ civarında kitosanın bu bölgedeki O-H ve N-H gerilmelerine ait olan keskin bir pik ile birleşik tek bir omuz şeklinde ortaya çıkmaktadır. Kompozit filmlerinin ve kitosanın spektrumunda 1320 cm⁻¹ dolaylarında görülen ve kitosanın yapısında bulunan amin grubunun C-N bağı titreşimlerine karşılık gelen karakteristik pik kopolimerin spektrumunda görülmemektedir [12]. Bunun yanında, kitosan spektrumuna göre daha zayıf şiddette olsa da 1070 cm⁻¹ civarında kompozit filmlerinin spektrumlarında görülen ve kitosanın yapısında bulunan C-O bağlarının titreşimlerine karşılık gelen pik, kopolimer spektrumunda gözlemlenmemektedir [12].



Şekil 4. Poli(pirol-ko-o-anisidin) (kopolimer) (a), kitosan (b) ve kompozit (pirol:o-anisidin; 3:7) (c) filmlerine ait FT-IR spektrumları. (FT-IR spectrum of poly(pyrrole-co-o-anisidine) (copolymer) (a), chitosan(b) and the composite (pyrrole:o-anisidine; 3:7).

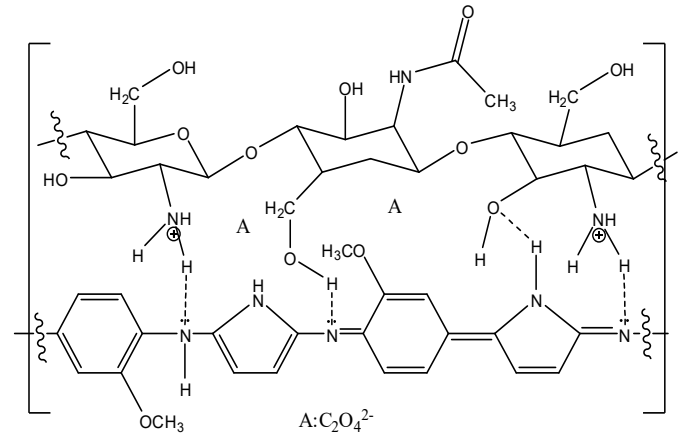
Ayrıca kitosanın yapısında bulunan β(1-4) glikozit bağlarının gerilme titreşimlerine ait 1150 cm⁻¹ civarında gözlemlenen karakteristik pik [13], kompozit filmlerinin spektrumlarında küçük bir omuz şeklinde görünmektedir. Kitosana ait bu pikin kompozit örneğinin spektrumunda görülmesi, kitosanın kopolimer yapısına girdiğini, yani kompozit film oluşumunu destekleyen önemli birer kanıt niteliğindedir. Ayrıca kopolimerin spektrumunda görülen ve benzen halkasına ait olduğu bilinen 720 cm⁻¹ ve 790 cm⁻¹ civarında gözlemlenen orto sübstitüsyon piklerinin kitosanın spektrumunda gözlenmezken kopolimer ve kompozit spektrumlarında gözlemlenmesi

kompozit oluşumuna dair bir başka önemli kanıt niteliği taşımaktadır (Tablo.1).

Tablo.1 Poli(pirol-ko-o-anisidin)(kopolimer), Kitosan ve (pirol:o-anisidin;3:7) kompozit filmlerine ait FT-IR spektrumlarındaki bazı karakteristik pikler.

Polimer Filmler	Dalga Sayısı, cm ⁻¹	Fonksiyonel Grup
Kopolimer	3200	N-H gerilmesi
	720,790	Aromatik Substitüsyon
	1400-1580	Aromatik C=C gerilmeleri
	1660	C-N gerilmeleri
	1720, 1280	COO ⁻ grubu (okzalal)
Kitosan	3390	N-H, OH gerilmeleri
	1320	C-N (amin) gerilmeleri
	1150	β(1-4) glikozit gerilmeleri
	1579	N-H gerilmeleri
	1655	C-O (amid) gerilmeleri
Kompozit(3:7)	3350	N-H, OH gerilmeleri
	1320	C-N (amin) gerilmeleri
	720, 790	Aromatik Substitüsyon
	1150	β(1-4) glikozit gerilmeleri
	1650	C-N, C=C ve C=O gerilmeleri
1720, 1278	COO ⁻ grubu (okzalal)	

Kopolimer ve kompozit filmlerinin spektrumlarında küçük bir omuz şeklinde 1720 cm⁻¹ civarında gözlemlenen zayıf pik ile yine her iki spektrumda 1280 cm⁻¹ civarında görülen pik okzalal iyonlarının karboksil gruplarına aittir [14]. Bu piklerin gözlenmesi okzalal iyonlarının kompozit filminin yapısına tutunduğunu göstermektedir. Kitosanın yapısında bulunan amid gruplarının C=O gerilmeleri kitosanın spektrumunda 1655 cm⁻¹ civarında görülürken, kompozitin spektrumunda C-N, C=C gerilmeleri ile örtüşmüş olarak 1650 cm⁻¹ dolaylarında şiddetli bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlara göre ve literatür bilgileri doğrultusunda [6, 12] sentezlenen kompozit filmi için önerilen muhtemel yapı şekil 5.' te verilmiştir.

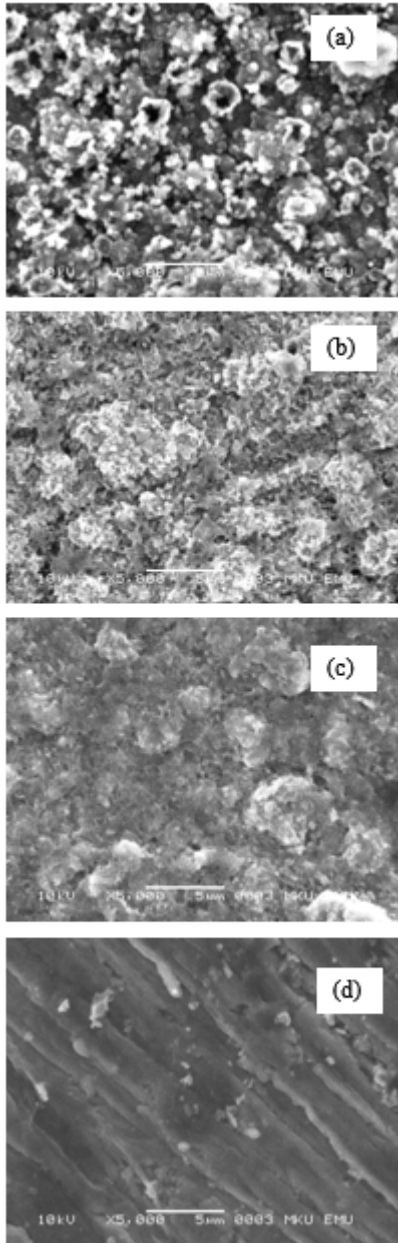


Şekil 5. Kompozit filminin muhtemel yapısı (Structural representation of the composite)..

3.3 Kompozit(Cz) Filmlerinin SEM Görüntüleri (SEM Images of Composite Films)

Poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimerine ve farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde oluşturulan (pirol:o-anisidin; 7:3, 5:5 3:7) kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri şekil 6.'da verilmiştir. Polipirol filmi bilindiği gibi karnabahar yapısı göstermektedir [3]. Polianilin türevlerinin filmleri ise küresel yapılara benzemektedirler [4]. Kitosan elektrokimyasal olarak metal yüzeyinde film oluşturamamakla birlikte kimyasal olarak elde edilen kitosan filminin görüntüsünün düz bir yüzey şeklinde olduğu bilinmektedir [12]. Şekil 6.(a)' da verilen kopolimere ait SEM görüntüsü incelendiğinde polipirol ve tek başına anilin türevlerinin küresel yapısından farklılık gösterdiği ve oldukça gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Kopolimerin SEM görüntüsü kompozit filmlerinin görüntüleri ile kıyaslandığında ise, kompozit filmlerinin yüzeylerinin kopolimer yüzeyine göre, kitosanın yapıya girmesiyle daha farklı ve daha düz bir yüzey yapısında olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 6.' da verilen farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde oluşturulan [pirol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve kendi aralarında kıyaslandığında, monomer oranları değişikçe yüzey morfolojilerinin değişiklik gösterdiği açıkça görülmektedir. Pirol miktarı azaldıkça ve buna bağlı olarak o-anisidin miktarı arttıkça kompozit filmlerin gözenek yapısının küçüldüğü ve yüzeyin daha düz bir şekil almaya başladığı görülmektedir. Sonuç olarak SEM görüntüleri, kompozit film oluşumunun gerçekleştiğine dair önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır. Bunun yanında kompozit filmlerinin gözenek yapısının ve dolayısıyla yüzey

morfolojinin monomer oranları değişikçe farklılaştığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

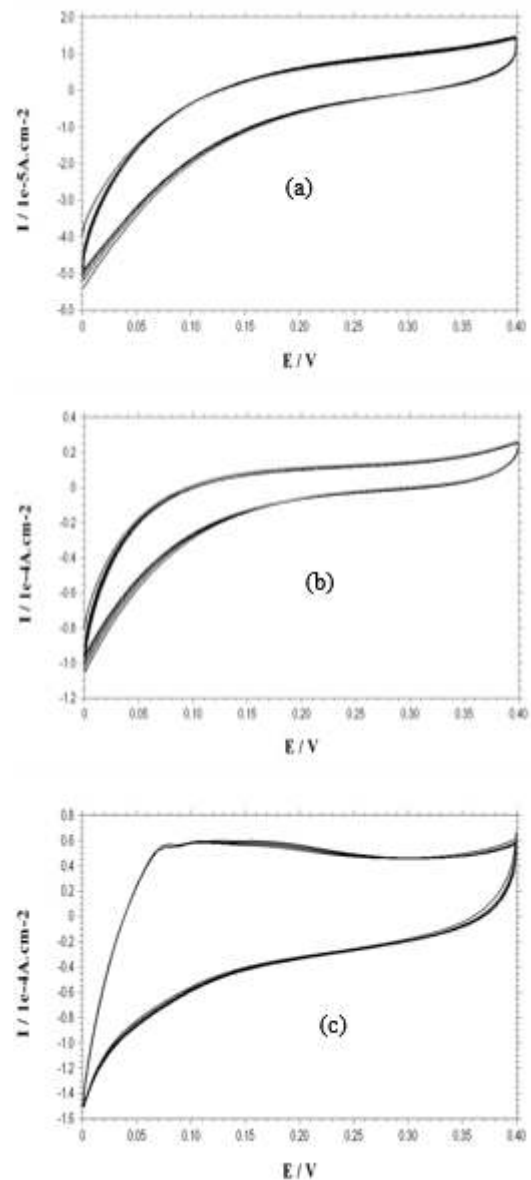


Şekil 6. Poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimerine (a) ve farklı monomer oranlarındaki [pirol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri . (SEM images of poly(pyrrrole-co-o-anisidine) copolymer and different monomer mol ratio [pyrrrole:o-anisidine; 7:3(b), 5:5(c), 3:7(d)] of the composite films.)

3.4.Kompozit(Cz) Filmlerinin Elektrokimyasal Davranışları (Electrochemical Behaviour of Composite films)

Metal yüzeyine kaplanmış polimer filmi kararlı ise; kaplanmış bir elektrotun elektrolit çözeltisinde alınan voltamogramında anodik veya katodik yönde ardı ardına gelen çevrimlerde akım değişimleri olmamalıdır. Özellikle akım düşüşünün olması filmin bozulduğunun ve elektrokimyasal kararlılığını (yük depolama ve boşaltma) kaybetmeye başladığının işaretidir [11].Platin yüzeyine kaplanmış farklı monomer

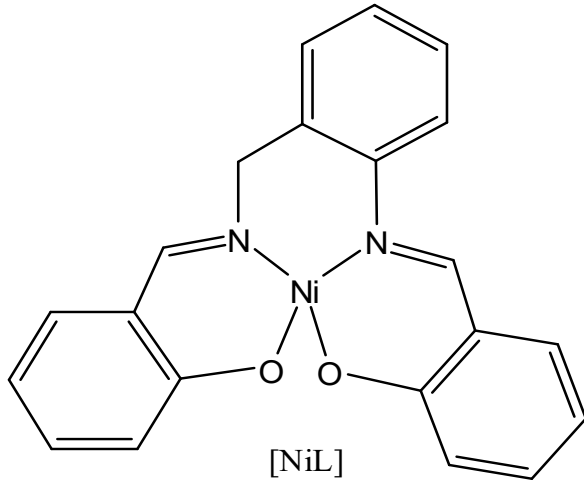
mol oranlarındaki (pirol/o-anisidin; 7:3, 5:5, 3:7) kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için, % 3.5 KCl çözeltisinde 0-0.4V aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 7.' de verilen bu dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, anisidin oranının yüksek olduğu oranındaki kompozit filminin (pirol:o-anisidin; 3:7) voltamogramındaki kapasitif akım değerlerinin pirol oranının yüksek (pirol:o-anisidin; 7:3) ve eşit olduğu (pirol:o-anisidin; 5:5) diğer filmlere göre daha büyük olduğu ve bu filmin daha iyi kararlılık gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, o-anisidin' in kompozit filmlerinin elektrokimyasal kararlılığını artırdığı söylenebilir.



Şekil 7. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] % 3.5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (Successive CVs recorded for [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)]. Composite coated films on Pt electrode in 3.5% KCl).

3.5. İmmobilizasyon İşlemi (Immobilization Process)

Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde [pirrol:o-anisidin; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] elde edilen Cz filmlerinin 0.05 g NiL metal kompleksi (şekil 8) çözülmüş 0.15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde alınan voltamogramları şekil 9.' da verilmiştir.

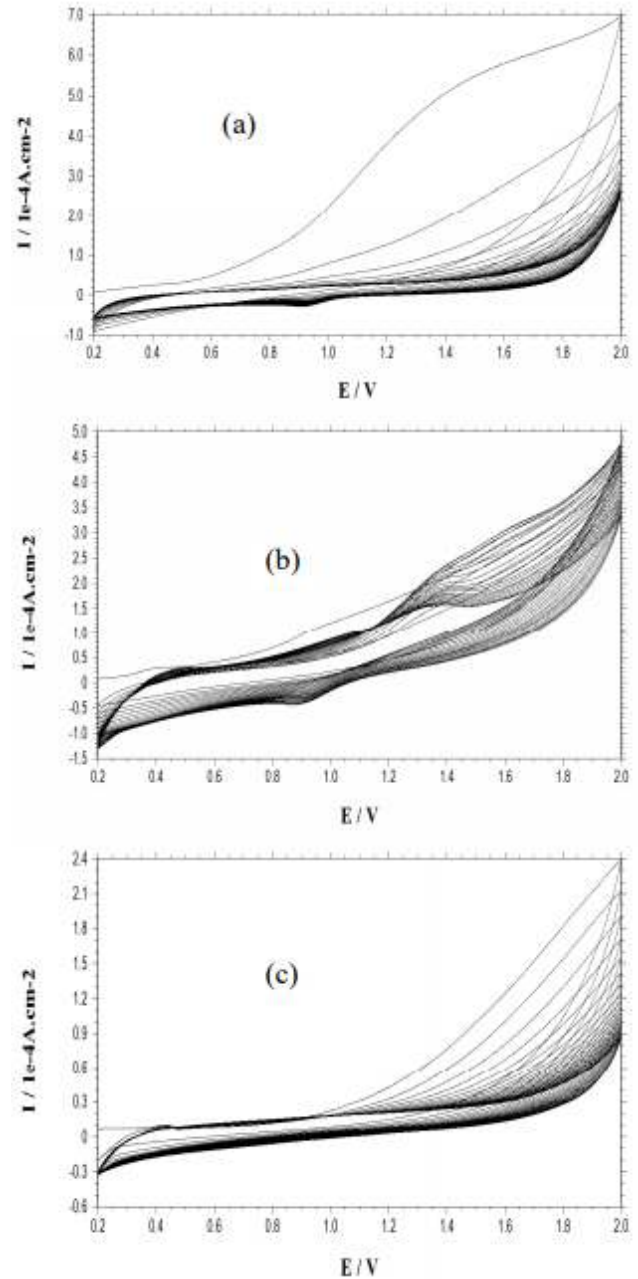


Şekil 8. (NiL) kompleksinin yapısı (Structure of NiL complex).

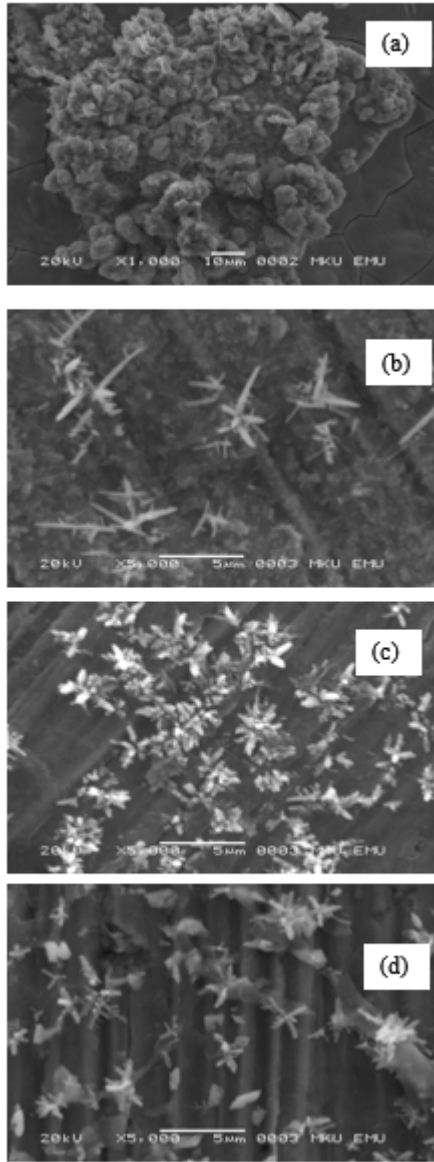
Kompozit Filmlerine Ait SEM Sonuçları (SEM Results of Composite Films After Immobilization process)

NiL filmine şekil 10.(a) ve immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra alınan Kompozit filmlerine (Cz-NiL) (7:3, 5:5, 3:7) ait SEM görüntüleri şekil 10.' da verilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde NiL kompleksinin SEM görüntüsündeki yapıya benzer çiçek ya da yıldız şeklindeki kristal benzeri yapıların immobilizasyon işleminden sonra Cz filmlerinin yüzeyine dağınık bir şekilde tutunduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanında immobilizasyon işleminden sonra alınan SEM görüntüleri kendi aralarında kıyaslandığında, kompozit filmlerinin farklı yapılarda olması immobilizasyon işlemi sırasında NiL kompleksinin yüzeyde tutunma miktarını ve şeklini oldukça etkilediği açıkça görülmektedir. Sonuç olarak elde edilen SEM görüntüleri NiL kompleksinin farklı monomer mol oranlarındaki Cz filmlerine immobilizasyon işleminin gerçekleştiğine dair çok önemli bir kanıt niteliği taşımaktadır.



Şekil 9. Platin elektrot yüzeyine kaplanmış poli(pirrol-ko-o-anisidin) filmlerine ait [pirrol:o-anisidin; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] NiL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar. (The voltammograms recorded for poly(pyrrole-co-o-anisidine) films [pyrrole:o-anisidine; 7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] coated on platinum electrode during the NiL immobilization process in 0.15 M CH₃CN-LiClO₄, scan rate; 50 mV/s).

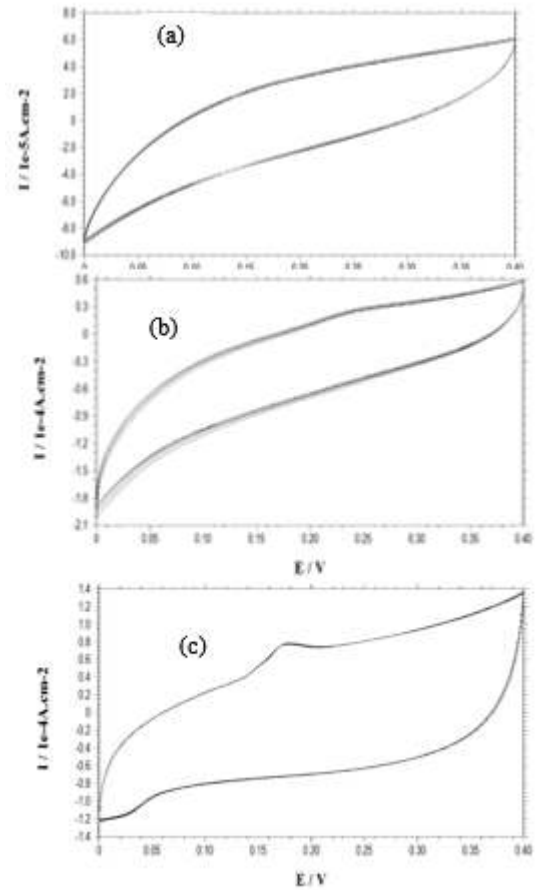


Şekil 8. NiL metal kompleksi filmi (a) ve immobilizasyon işleminden sonra poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan filmlerine ait (pirrol:o-anisidin; 7:3(b), 5:5 (c), 3:7(d)) SEM görüntüleri (SEM images of NiL metal complex film and poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan films after immobilization process [pyrrole:o-anisidine; 7:3(b), 5:5 (c), 3:7(d)])

3.7. İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları (Electrochemical Behavior of Immobilized composite films)

Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Platin elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit (Cz) filmlerine NiL kompleksinin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmlerin kararlılıklarını incelemek amacı ile % 3.5 KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 11.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde birinci çevrimden sonra gelen çevrimlerde çok belirgin akım değişimleri görülmemiştir. Akım değerlerindeki bu değişmezlik immobilizasyon işlemi

gerçekleştirilmiş Cz-NiL filmlerinin elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduklarını göstermektedir. Ayrıca akım değerlerinin kararlılığı Platin elektrot yüzeyine kaplanmış olan Cz filmlerinin immobilizasyon işlemi sırasında bozulmadığını gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

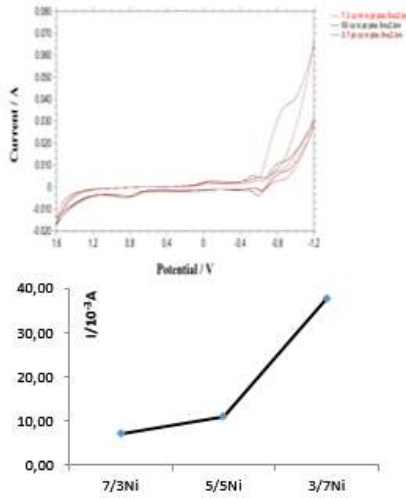


Şekil 9. Pt elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerinin [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] immobilizasyon işleminden sonra % 3.5 KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları (Successive CVs recorded for [7:3(a), 5:5(b), 3:7(c)] Composite coated films on the Pt electrode after the immobilization process in 3.5% KCl).

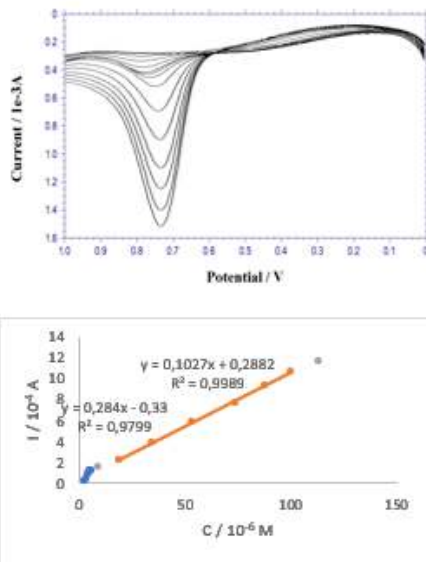
3.8. Nitrit İyonu Tayini: (Determination of Nitrite ion)

Biyolojik pH ortamı olduğundan pH=7 fosfat tampon ortamı literatürde çoğunlukla tercih edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada da daha anlamlı olacağı düşünülerek NO₂⁻ tayininde aynı pH ortamında çalışılmıştır.Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından alınan sonuçlar dikkate alınarak (şekil 12.) NO₂⁻ iyonunun elektrokimyasal yükseltgenmesine ait en yüksek akım değerine sahip olduğu görülen 3:7 Cz yüzeyine Ni metal kompleksinin immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrot diğer oranlardaki

elektrotlar (5:5, 7:3) arasından NO₂⁻ tayininde yöntemin duyarlılık belirleme çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiştir.



Şekil 10. pH=7 fosfat tamponu ortamındaki Ni metal kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrodun farklı kompozit oranlarında NO₂⁻ üzerinde katalitik aktivitesinin incelenmesi (Grafik NO₂⁻ iyonuna ait -0.8 V civarındaki elektrokatalitik indirgenme pik akımları esas alınarak çizilmiştir). (Investigation of electrocatalytic activity on NO₂⁻ for NiL metal complex immobilized [7:3, 5:5, 3:7] composite films coated Pt electrode in pH 7.0 Phosphate Buffer solution medium). (Graph was drawn according to peak currents of electrocatalytic reduction belongs to NO₂⁻ at approximately -0.8 V).



Şekil 11. pH=7 fosfat tamponu ortamında 3:7 Cz-NiL modifiye elektrot ile NO₂⁻ iyonunun Kare Dalga Voltamogramları ve kalibrasyon grafiği. (The SWVs (a) and the calibration curve (b) of NO₂⁻ at the 3/7 Cz-NiL modified electrode in pH 7.0 phosphate buffer solution medium).

Nitrit iyonuna ait SWV yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada, nitrit iyonuna ait CV yöntemi kullanıldığı koşullarda ortaya çıkan katalitik indirgenme dalgasına rastlanmamıştır. Bu durum, katalitik indirgenme dalgasının, elektrot

yüzeylerindeki kaplama ile ilişkili olarak, elektrot yüzeyinde pozitif yönde tarama sırasında yükseltgenen tür üzerindeki elektrokatalitik etki sonucu ortaya çıktığını düşündürmüştür. Bu veri ışığında SWV ile yapılan çalışmalarda nitrit iyonuna ait yükseltgenme piki üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Şekil 13.' te verilen voltamogramdan 3:7 Cz-NiL modifiye elektrot ile pH=7 tampon ortamında NO₂⁻ konsantrasyon artışı akım değişimi ilişkisi incelenmiş, iki doğrusal çalışma aralığı gözlenmiştir. 1. Doğrusal çalışma aralığı için LOD değeri 8.3×10^{-7} M, doğrusal çalışma aralığı 2×10^{-6} – 6×10^{-6} M olarak, 2. Doğrusal çalışma aralığı için ise LOD değeri 6.3×10^{-6} M, doğrusal çalışma aralığı 2×10^{-5} – 1×10^{-4} M olarak belirlenmiştir. 2. Doğrusal çalışma aralığının R=0,9989 değeri ile daha geçerli olduğu görünmektedir.

Çalışma sonuçlarının literatürdeki doğrusal çalışma aralıkları (Tablo 2) ile uyumlu olduğu [15, 16, 17, 18], yalnız nispeten daha dar bir doğrusal aralık gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 2. Bazı NO₂⁻ sensörlerinin Cz-NiL elektrot ile karşılaştırılması (Comparasion of some NO₂⁻ sensors with Cz-NiL electrode).

Elektrot	pH	Doğrusal Aralık (µM)	LOD	Ref
Grafen/GCE(Pd)	4.1	0.04-108.0	0.016	Zhang Vd.2014
Poly(dialildimetil amonyum)/GO	7.4	0.5-2000	0.20	XuVd. (2014)
Karbon nanotüp /Kitosan(Cu)	5.0	0.1-2500	0.024	Yang Vd.(2010)
Camsı Karbon /Co(II) Forfirin(Au)	7.2	0.5-4700	0.060	Muhtukumar Vd. (2014)
3:7 Cz-NiL	7.0	2.0-6.0	0.083	Yapılan Çalışma (1.Bölge)
3:7 Cz-NiL	7.0	20-100	6.3	Yapılan Çalışma (2. Bölge)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bütün oranlardaki çözeltilerde (pirrol:o-anisidin; 7:3, 1:1, 3:7) yüzeyi kapatıcı Kompozit filmler elde edildi. Ancak, voltamogramlardan elde edilen bilgiler ışığında o-anisidin oranı arttıkça metal

yüzeyinde hidrojen gaz çıkışının ilk çevrimden sonraki çevrimlerde de gözlemlendiği ve dolayısıyla kompozit filmlerinin yüzeyde oluşumunun pirol oranı yüksek olan çözeltiye göre daha yavaş olduğu görülmüştür. Farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde (pirol:o-anisidin; 7:3, 1:1, 3:7) hazırlanan kompozit filmlerin SEM görüntüleri kendi aralarında karşılaştırıldıklarında monomer mol oranları değiştikçe kompozit filmlerin yüzey yapılarının farklı olduğu görülmüştür. Monomerlerden o-anisidin oranı arttıkça yüzeyde oluşan kompozit filminin gözenek büyüklüklerinin azaldığı ve dolayısıyla yüzeyin giderek daha düz bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Kompozit filmlerin elektrokimyasal kararlılığının belirlenmesi çalışmalarında elde edilen voltamogramlardan, o-anisidin oranı yüksek çözeltide (3:7) sentezlenen kompozit filminin elektrokimyasal kararlılığının diğer çözeltilerde (1:1, 7:3) hazırlanan filmlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Immobilizasyon işleminin gerçekleştiği SEM görüntüleri ile teyit edilmiştir. Bunun yanı sıra, metal komplekslerinin filmlerinin SEM görüntülerinde gözlemlenen yapılar, immobilizasyon işleminden sonra kompozit filmlerin yüzeyinde çok net bir şekilde görülmüştür. Elektrokatalitik çalışmalar sonucunda, metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş kompozit filmlerin pH=7 fosfat tamponu ortamında NO₂⁻ iyonuna karşı duyarlı bir katalitik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. CV tekniği ile pH=7 fosfat tamponu ortamında NO₂⁻ iyonu için iyi bir katalitik aktivite gösterdiği belirlenen 3:7 oranındaki elektrotun SWV yöntemi ile konsantrasyon-akım değerleri ilişkisi incelenmiş ve tayin yöntemine ait doğrusal aralıklar ve dedeksiyon limitleri (LOD) değerleri belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için sağladığı maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 112T523) teşekkür ederiz. Ayrıca N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) kompleksini önceki proje çalışmalarında hazırlayıp kullanımımıza sunan Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e (MKÜ Kimya Bölümü.) teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. L. Sharma, V. Saxena, S. Annapoorni ve B. D. Malhotra, «Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(Aniline-co-Fluoroaniline),» *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 81, pp. 1460-1466, 2001.
- [2] P. Herrasti, F. J. Recio, P. Ocon ve E. Fatas, «Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: comparison with polymers containing Zn microparticles,» *Progress in Organic Coating*, cilt 54, pp. 285-291, 2005.
- [3] S. Ivanov, P. Mokreva, V. Tsakova ve L. Terlemezyan, «Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coating»,» *Healthcare Quarterly*, cilt 441, pp. 44-49, 2003.
- [4] T. Jeevananda, S. Siddaramaiah, S. Seetharamu, S. Saravanan ve L. D'Souza , «Synthesis and characterization of poly(aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method,» *Synthetic Metals*, cilt 140, pp. 247-260, 2004.
- [5] D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulikar ve D. G. Hundivale, «Glucose oxidase electrodes of a terpolymer Poly(aniline-co-o-anisidine-o-toluidine) as biosensor,» *European Polymer Journal*, cilt 41, pp. 2183-2188, 2005.
- [6] A. G. Yavuz, A. Uygun ve V. R. Bhethanabotla, «Substituted polyaniline/chitosan composites: synthesis and characterization,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 75, pp. 448-453, 2008.
- [7] D. D. Hu, Q. Z. Shi, Z. X. Tang, Y. Fang ve J. F. Kennedy, «CoSalen immobilized to chitosan and its electrochemical behavior,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 45, pp. 385-394, 16 Ekim 2001.
- [8] D. Deletioğlu, S. Yalçınkaya, C. Demetgül , M. Timur ve S. Serin, «Electropolymerization of Cu^{II}-(N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-2-aminobenzylamine) on platinum electrode: application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide,» *Materials Chemistry and Physics*, cilt 128, pp. 500-506, 2011.

- [9] M. Asadi, M. Mohammadikish ve K. Mohammadi, «Metallation of tetradentate N₂O₂ Schiff base with Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II): synthesis, characterization and formation constants measurement,» *Central European Journal of Chemistry*, cilt 8, no. 2, pp. 291-299, 2010.
- [10] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. Bagheri, F. A. Najafabadi, K. Mereiter, K. Schenk ve J. F. Ziaee, «Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with two unsymmetrical N₂O₂ Schiff base ligands,» *J. Iran Chem. Soc.*, cilt 11, pp. 985-991, 2014.
- [11] S. Yalçınkaya, T. Tüken, B. Yazici ve M. Erbil, «Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-toluidine),» *Progress in Organic Coatings*, cilt 63, pp. 424-433, 2008.
- [12] S. Yalçınkaya, C. Demetgül, M. Timur ve N. Çolak, «Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrolechitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 79, no. 4, pp. 908-913, 2010.
- [13] F. Tian, Y. Liu, K. Hu ve B. Zhao, «Study of the depolymerization behaviour of chitosan by hydrogen peroxide,» *Carbohydrate Polymers*, cilt 57, pp. 31-37, 2004.
- [14] V. Shinde, S. R. Sainkar ve P. P. Patil, «Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on copper,» *Corrosion Science*, cilt 42, pp. 1352-1369, 2005.
- [15] Y. Zang, Y. Zhao, S. Yuan, H. Wang ve C. He, «Electrocatalysis and dedection of nitrite on a reduced graphene/Pd nanocomposite modified glassy carbon electrode,» *Sensor and Actuators B : Chemical*, cilt 185, pp. 602-607, 2013.
- [16] F. Xu, M. Deng, Y. Liu, X. Ling, X. Deng ve L. Wang, «Facile preparation of poly(diallyldimethylammonium chloride) modified reduced graphene oxide for sensitive dedection of nitrite,» *Electrochemistry Communications*, cilt 47, pp. 33-36, 2014.
- [17] S. Yang, X. Liu, X. Zeng, B. Xia, J. Gu ve S. Luo, «Fabrication of nano-copper/carbon nanotubes/chitosan film by one-step electrodeposition and its sensitive determination of nitrite,» *Sensors and Actuators B:Chemical*, cilt 145, pp. 762-768, 2010.
- [18] P. Muthukumar ve S. A. John, «Gold nanoparticles decorated on cobalt porphyrin-modified glassy carbon electrode for the sensitive determination of nitrite ion,» *journal of Colloid and Interface Science*, cilt 421, pp. 78-84, 2014.