

CuII-N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminin) Kompleksinin Poli(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan Kompozit Filmlerinin Yüzeyine İmmobilizasyonu ve Hidrojen Peroksit TayiniSüleyman YALÇINKAYA^{1*}, Didem ÇAKMAK²^{1,2}Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 31040, Hatay¹<https://orcid.org/0000-0003-3743-5932>²<https://orcid.org/0000-0003-1653-873X>

*sorumlu yazar: suleyman1444@hotmail.com

Araştırma Makalesi**Makale Tarihi:**

Geliş tarihi: 10.06.2023

Kabul tarihi: 15.09.2023

Online Yayınlanma: 20.12.2023

Anahtar Kelimeler:

Pirrol,

o-anisidin

Kitosan

Kompozit

Elektrokimyasal sentez

ÖZ

Bu çalışmada, CuII-(N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminin) (CuL) kompleksinin pol(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit (Kz) filmlerinin yüzeyine immobilizasyon işlemi 0,15 M asetonitril-LiClO₄ çözeltisinde 0,2-2,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Schiff bazı metal kompleksinin farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde platin elektrota kaplanan kompozit filmlerin yüzeyine immobilizasyon işleminin gerçekleştiği SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Schiff bazı metal komplekslerinin kompozit filmlerin yüzeyine tutunduğu SEM görüntülerinde ortaya çıkan Schiff bazı metal komplekslerinin karakteristik şekilleri olan çiçek ve çubuk şeklindeki yapıların varlığından açık bir şekilde kanıtlanmıştır. Bunun yanında elektrokimyasal kararlılık çalışmaları kompozit filmlerinin immobilizasyon işlemi gerçekleştiğinden sonra herhangi bir bozulmaya uğramadığını ve oldukça elektroaktif olduklarını göstermiştir. Yapılan elektroanalitik çalışmalar peroksit tayini için hazırlanan elektrotlar arasında en iyi elektrotun Schiff bazı metal kompleksi tutturulmuş 9:1 oranındaki modifiye elektrot olduğu tespit edilmiştir.

Immobilization of CuII-(N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylamine) Complex on The Surface of Poly (pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan Composite Films and Hydrogen Peroxide Determination**Research Article****Article History:**

Received: 10.06.2023

Accepted: 15.09.2023

Published online: 20.12.2023

Keywords:

Pyrrole

O-anisidine

Chitosan

Composite

Electrochemical synthesis

ABSTRACT

In this study, the immobilization of Cu II (N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylamine) (CuL) on the surface of poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite (Cs) films was carried out in a 0.15 M acetonitrile-LiClO₄ solution at the potential range of 0.2-2.0 V by cyclic voltammetry technique. It was determined by SEM images that the Schiff base metal complex was immobilized on the surface of the composite films coated on the platinum electrode in solutions with different monomer mole ratios. The presence of flower and rod-shaped structures, which are the characteristic shapes of Schiff base metal complexes, revealed in SEM images that Schiff base metal complexes are attached to the surface of composite films. In Addition, electrochemical stability studies have shown that composite films have not any degradation after immobilization and are quite electroactive. Electroanalytical studies have shown that the best electrode among the electrodes prepared for peroxide determination is the modified electrode with a Schiff base metal complex at a ratio of 9:1.

To Cite: Yalçinkaya S., Çakmak D. CuII-N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminin) Kompleksinin Poli (pirol-ko-o-anisidin) Kompozit Filmlerinin Yüzeyine İmmobilizasyonu ve Hidrojen Peroksit Tayini. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(Ek Sayı): 339-354.

Giriş

İletken polimerlerin katalitik uygulamalarda destek materyal olarak kullanımları ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Komathi ve ark., 2013; Balint ve ark., 2014) Bu alanda iletken polimerlerin mekanik termal ve biyo-uyumluluk gibi özelliklerini geliştirme konusunda çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir (Yalçinkaya ve Çakmak, 2021; Yalçinkaya ve Duran, 2022). Bu özelliklerin geliştirilmesi için en çok başvurulan yöntemler iletken polimerlerin yapılarının modifiye edilmesi (Yalçinkaya ve Çolak, 2012), kopolimer (Chen ve ark., 2009) ve kompozitlerinin (Yalçinkaya ve Duran, 2023) hazırlanmasıdır. Bilindiği gibi iletken polimerler kullanım amacına göre kimyasal yöntemle toz halinde üretilmekte ya da elektro-polimerizasyon yöntemiyle metallerin yüzeyine ince bir film şeklinde kaplanabilmektedir (Beaujuge ve ark., 2010; Cansu-Ergun, 2019; Çakal ve ark., 2021; Carbas ve Ergun, 2022). Son zamanlarda özellikle metal yüzeyine ince film olarak kaplanmış iletken polimerin katalitik uygulamalarda katı destek olarak kullanılması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Ahikari ve ark., 2004; Yalçinkaya ve Çakmak, 2021). İletken polimerlerin güçlü elektronik özelliklerine ve biyo polimerlerin biyo- aktif özelliklerine sahip metallerin yüzeyinde elde edilecek kompozit filmlerin sentezlenmesi ile katalizör uygulamalarında katı destek olarak iyi bir alternatif malzeme olabilecek modifiye yüzeyler oluşturulabilir (Karthikiyan ve ark., 2011; Yalçinkaya ve Çakmak, 2017). Bu amaçla iletken polimerlerin kitosan gibi biyo polimerlerle kompozitlerinin hazırlanması yaygın bir şekilde araştırılmaktadır (Yavuz ve ark., 2009; Yavuz ve ark., 2010). Kitosan elektrokimyasal yolla tek başına film oluşturamamakla birlikte kimyasal yolla homojen ve mekanik dayanımı iyi filmler oluşturabilme özelliği vardır. Ayrıca bu filmler yüksek termal özelliklere de sahiptirler. Kimyasal yolla hazırlanan kitosan filmlerinin çok fazla uygulama alanı mevcuttur. Son yıllarda bunların katalizör uygulamalarında katı destek malzeme olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Hu ve ark., 2001). Bilindiği gibi enzim immobilizasyonu gerçekleştirilmiş iletken polimer ve kompozit filmlerinin elektrokimyasal biyosensör uygulamaları oldukça ilgi gören bir araştırma konusudur (Yıldız ve ark., 2007; Dervisevic ve ark., 2016; Azak ve ark., 2018; Çevik ve ark., 2018a; Çevik ve ark., 2018b). Çoğunlukla, oluşturulan iletken polimer filmlere enzimler immobilize edilerek duyarlı elektrotlar hazırlanmaktadır (Bagyeri ve ark., 2014). Bu çalışmalar çok yoğun olmakla birlikte enzimlerin zor izole edilebiliyor olmaları ve kolay bozulmaya uğramaları nedeniyle bunlara alternatif malzemeler oluşturma konusu bu alanda oldukça ilgi çeken bir araştırma konusu haline gelmiştir. Son dönemlerde Schiff bazı metal komplekslerinin bir metal yüzeyinde polimerleştirilerek elde edilen ince filmlerinin yüksek termal kararlılık ve katalitik özellikler gösterdiğine dair çalışmalara sıkça rastlanılmaktadır. Bu anlamda Schiff bazı metal kompleksleri enzimler yerine polimer yüzeyine immobilize edilerek hazırlanacak yüzeylerin katalitik

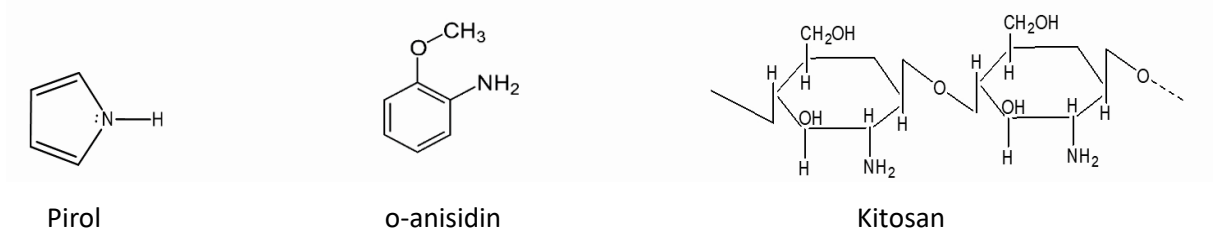
uygulamalarda iyi bir alternatif olabileceğine dair çalışmalar oldukça ilgi çekici hale gelmeye başlamıştır (Amiri ve ark., 2011; Uzun ve ark., 2015; Yalçınkaya ve ark., 2021).

Temel bir oksitleyici madde olan hidrojen peroksit (H_2O_2), çevre, biyoloji, klinik, gıda ve diğer birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında hidrojen peroksitin vücuttaki konsantrasyonu fizyolojik denge için de oldukça önemlidir. Bu anlamda fizyolojik dengeyi kontrol etmek için peroksit miktarının belirlenmesi önemli bir parametredir (Wu ve ark., 2013). Vücuttaki anormal bir H_2O_2 miktarı oluşumu bazı hastalıklara sebep olabilir. Hidrojen peroksitin hassas ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi için bu güne kadar kemilüminesans, florometri ve titrimetri gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmış olsa da özellikle zaman alıcı oluşları, çalışma koşullarının karmaşık olması, pahalı malzemeler gerektirmesi ve uzun ön işlem sürecine sahip olmaları nedeniyle dezavantajlar göstermiştir. Bu yöntemlere alternatif olarak günümüzde, daha hassas ve daha hızlı sonuç vermesi, daha ekonomik ve daha kolay olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler giderek daha fazla uygulanmaya başlanmıştır (Saghatfroush, ve ark., 2011; Rong ve ark., 2012).

Bu çalışmada, hidrojen peroksit tayininde bu alanda enzimlere alternatif malzemeler olarak yüksek termal kararlılığa ve katalitik özelliklere sahip metal komplekslerinin kullanılması planlandı. Destek malzemesi olarak, önceki bir çalışmaya göre laboratuvarımızda sentezlenen poli (pirol-ko-o-anisidin) / kitosan kompozit filmler kullanıldı. Kompozit filmler farklı monomer oranları içeren çözeltilerde platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal yöntemle kaplandı. Daha sonra Schiff bazı bakır kompleksinin (Cu^{II} -(N,N'-bis(salisiliden))-2-aminobenzilaminin) (CuL) elektrokimyasal yöntemle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kompozit filmlerin yüzeyine immobilizasyonu ile elektro katalitik yüzeyler hazırlandı. Son olarak kompozit filmlerine CuL Immobilizasyon işlemi ile hazırlanan elektrotların hidrojen peroksit üzerinde elektro katalitik aktivitesi yine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi.

Materyal ve Metot

Kullanılan Pirol ve o-anisidin monomerleri Merck firmasından temin edildi. Ayrıca kullanmadan önce damıtma işlemi uygulandı. Kitosan biyopolimerinin ise Aldrich marka yüksek moleküler ağırlıklı (%75 deasetillenmiş) türü kullanıldı. (Şekil 1). Diğer bütün kimyasallar analitik saflıkta kullanıldı. Çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, üç elektrot yöntemi uygulandı. Çalışma elektrotu ve karşı elektrot olarak yüzey alanı 1 cm^2 olan platin elektrotlar, $Ag/AgCl$ elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı.



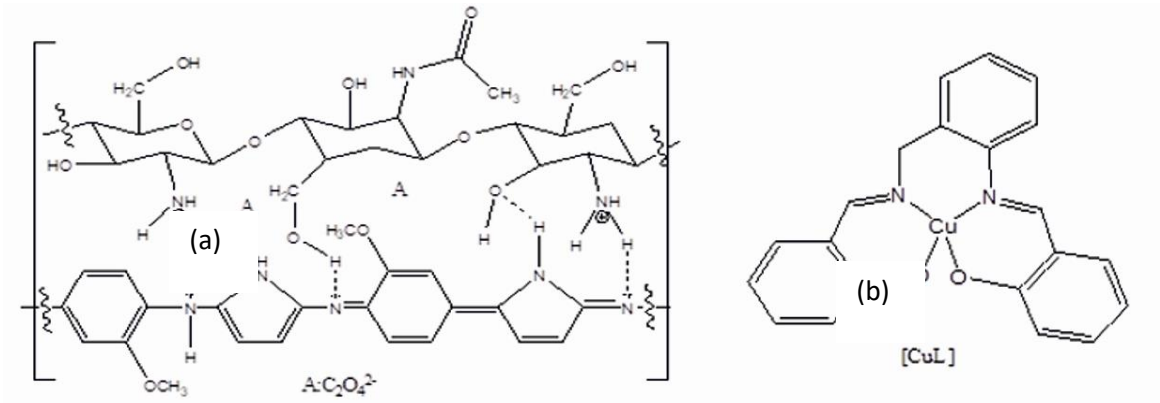
Şekil 1. Pirrol, o-anisidin monomerleri ve biyopolimerin kimyasal yapıları

Kompozit filmlerinin Sentezi

Daha önce ve literatürde yer alan çalışmalarda kullandığımız yöntemle (Yalçınkaya ve Çakmak, 2017) poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit (Şekil 2) filmleri farklı monomer mol oranları (pirrol:oanisidin: 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9) içeren 0.1 g kitosan katılmış toplam derişimi 0.1 M olan monomer çözeltilerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlendi. Sentez üç elektrot yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu yöntemde yüzey alanı 2x1 cm² olan platin elektrotlar hem karşı hem de çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Referans elektrot olarak ise tüm elektrokimyasal işlemlerde aynı Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Sentez ortamı olarak 0.3 M okzalik asitin sudaki çözeltisi kullanıldı. Bunun yanında bütün kompozit filmlerinin sentez işlemleri 50 mV/sn tarama hızı uygulanarak 0.2-1.4 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi.

CuII-(N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminin) kompleksinin immobilizasyonu:

Hazır bir şekilde temin edilen ve literatürde bilinen yöntemle hazırlanan Schiff bazı metal kompleksinin (CuL) (Şekil 2) kompozit filmlerine immobilizasyonu elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Karşı elektrot olarak platin levha (1 cm²) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotun kullanıldığı ile üç elektrot yöntemi uygulandı. İmmobilizasyon işlemine geçmeden önce monomer oranları farklı çözeltiler içerisinde Pt elektrotun yüzeyine kaplanan kompozit (Kz) filmleri etüvde kullanılarak 50 °C' de kurutuldu. İmmobilizasyon işlemi lityum perklorat içeren 50 ml asetonitril çözeltisine 0.05 g metal kompleksi çözümlenerek hazırlanan çözeltide gerçekleştirildi. 50 mV tarama hızı uygulanarak 0-2.0 V potansiyel aralığı seçildi ve 25 tam çevrim alındı. İmmobilizasyon işleminin ardından elektrotlar saf su kullanılarak yıkandı ve 50°C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Böylece immobilizasyon işlemi tamamlanmış olan modifiye elektrotlar katalitik uygulamalarda kullanılabilir hale getirilmiş oldu.



Şekil. 2 Poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozitinin (a) ve Schiff Bazı metal kompleksinin (b) kimyasal yapısı

Peroksit (H₂O₂) tayini

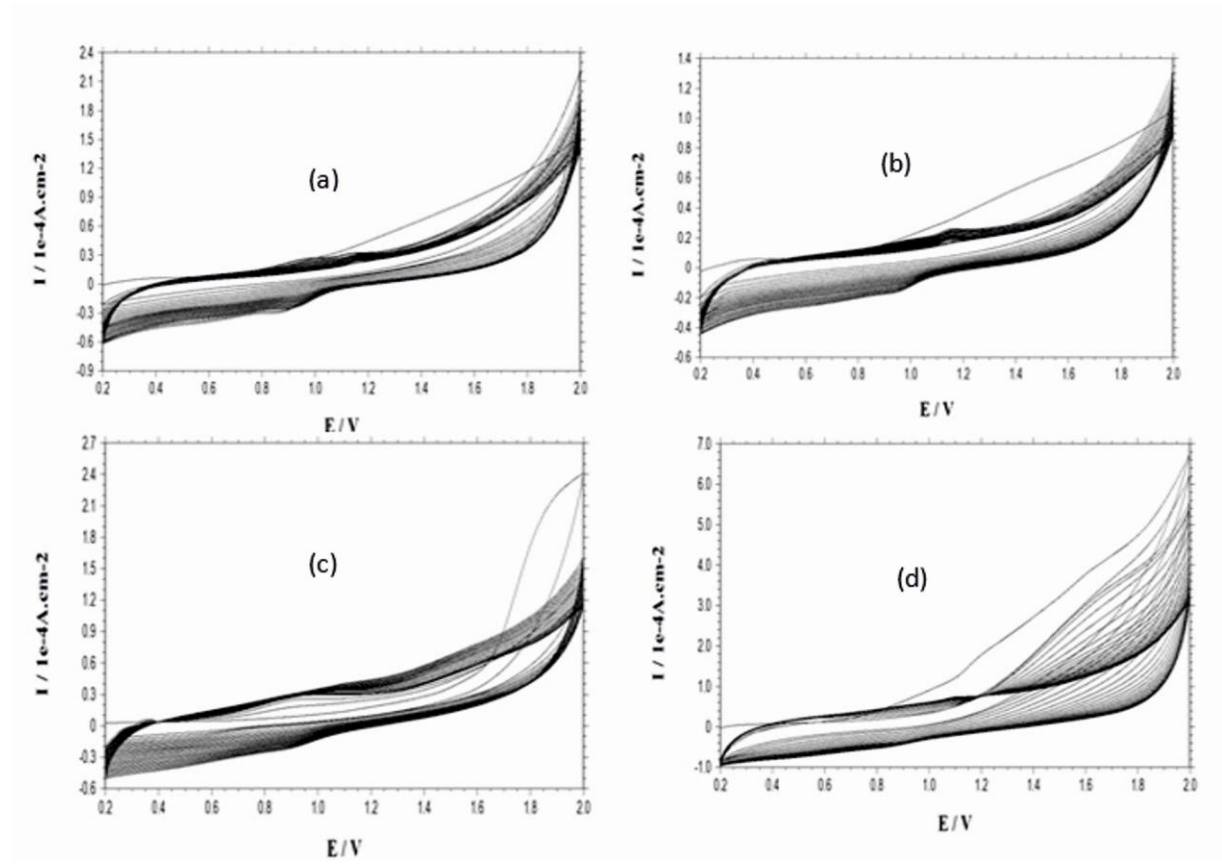
Çalışmada elektrokimyasal teknikler arasında bir takım üstünlükleri (çift yönlü potansiyel taramalı ile elektrokimyasal davranışların belirlenmesi gibi) olduğu için dönüşümlü voltametri tekniği uygulandı. Çalışma ortamı olarak biyolojik pH olmasından dolayı ve peroksit için analiz ortamının fizyolojik yapısı ile uyumlu olması sebebiyle literatürde ilk olarak tercih edilen pH=7 fosfat tamponu kullanıldı. Öncelikli olarak, Platin elektroda kaplanmış ve yüzeyinde CuL metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş modifiye elektrotların peroksidin (H₂O₂) elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkileri elde edilen voltamogramlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Deneysel çalışmalar için analit çözeltileri 0,1 M ; 0,01 M ve 0,001 M derişimlerde hazırlandı daha sonra bu çözeltiler pH değeri 7 olan destek elektrolit çözeltisi içine standart eklemeler şeklinde katıldı. Peroksidin elektrooksidasyonu için (metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilerek modifiye edilmiş kompozit kaplı) en iyi etkinliğe sahip elektrot tespit edildikten sonra, bu elektrot çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Daha sonra analit konsantrasyonu ile akım değişimi incelenip duyarlılık grafikleri oluşturuldu. En sonunda LOD değerleri (doğrusal çalışma aralıkları) belirlendi.

Bulgular ve Tartışma

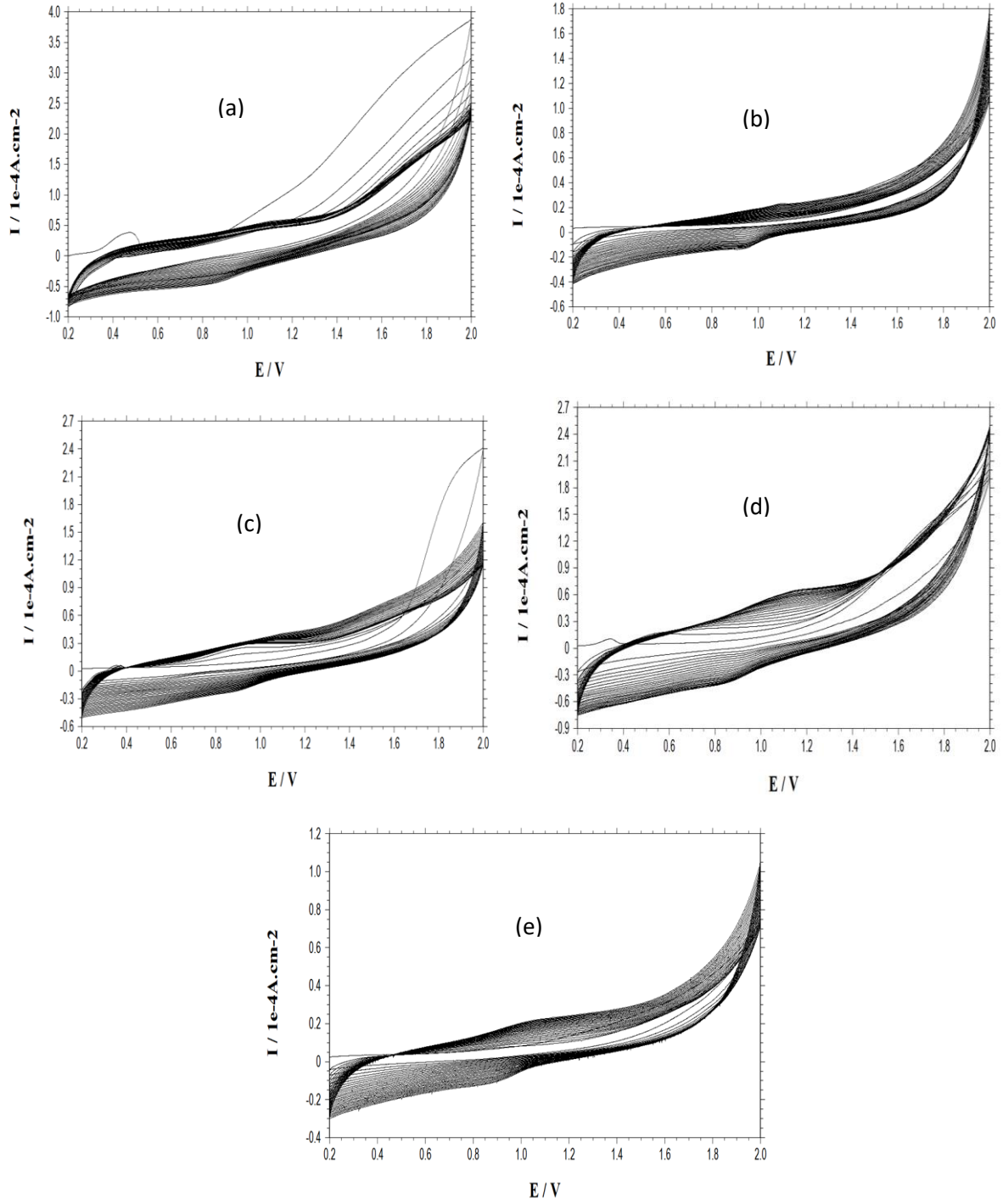
İmmobilizasyon işlemi

Platin elektrotlara farklı oranlarda monomer içeren çözeltilerde kaplanmış poli(pirrol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozitlerinin yüzeylerine Schiff bazı bakır kompleksi immobilizasyonu sırasında Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak alınan voltamogramlar sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4' te verildi. Voltamogramlar incelendiğinde birbiri ile oldukça benzer oldukları görülmektedir. En dikkat çekici noktalardan bir tanesi bütün voltamogramlarda anodik ve katodik yönde 0.8-1.2 V arasında metal kompleksi yapısında bulunan bakırın (Cu) yükseltgenme ve indirgenmesine ait olduğu düşünülen piklerin bütün voltamogramlarda gözlemlenmiş olmasıdır. Bu da metal kompleksinin kompozit filmlerinin yüzeylerine tutunduğunu gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir. Ayrıca voltamogramlarda

0.2-0.4 V potansiyel aralığında yine anodik ve katodik yönlerde filmin yükseltgenme ve indirgenmesinden kaynaklanan akım değişimleri görülmektedir.

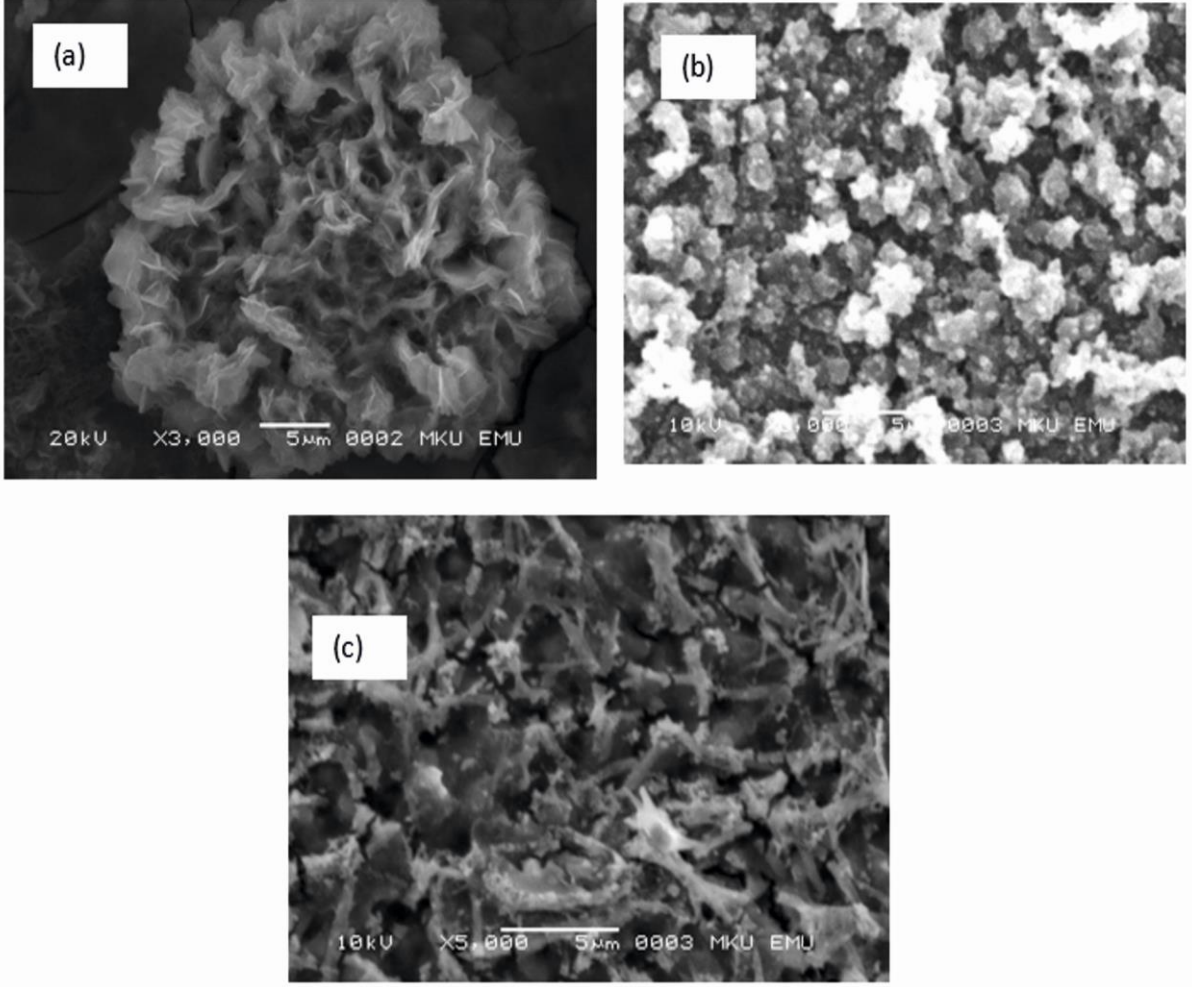


Şekil 3 (Pirrol:o-anisidin) 9:1(a) , 8:2(b), 7:3(c), 6:4(d), monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerine CuL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar.



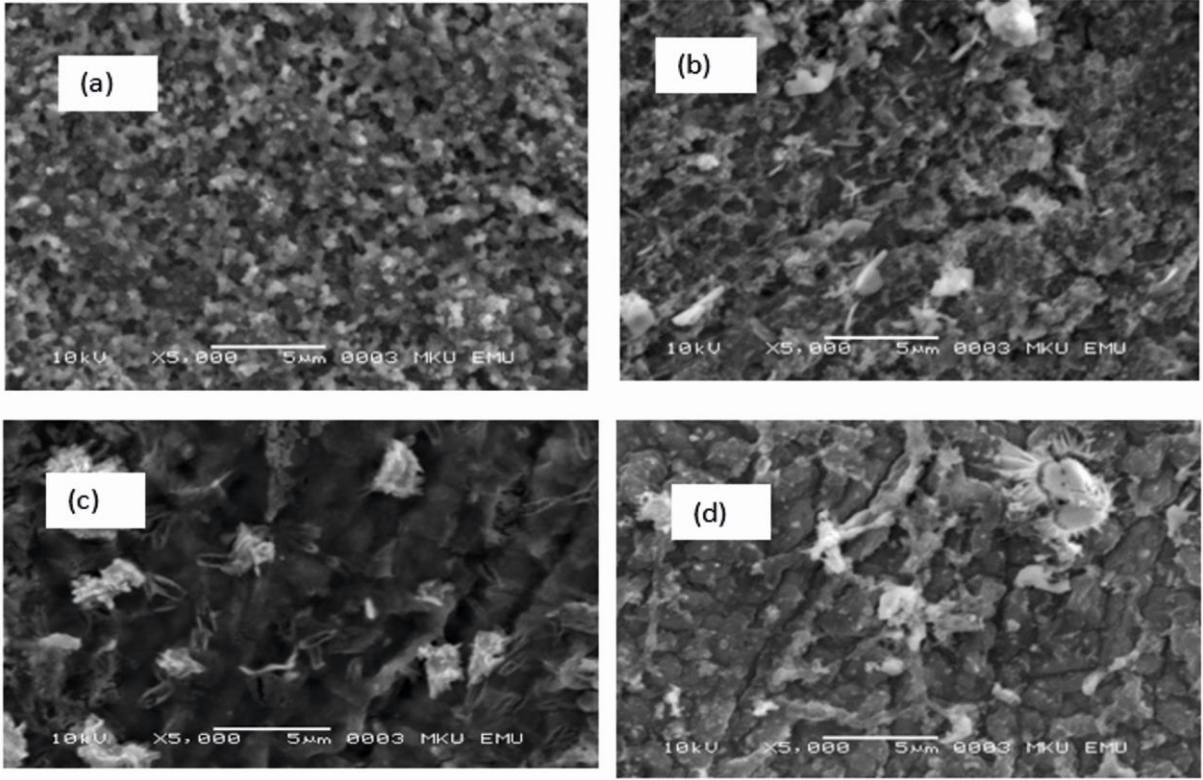
Şekil 4 (pirol:o-anisidin) 1:1(a) , 4:6(b), 3:7(c), 2:8(d), 1:9 (e) monomer mol oranlarındaki çözeltilerde Pt elektrot yüzeyine kaplanmış kompozit filmlerine CuL immobilizasyonu sırasında 0.15 M CH₃CN-LiClO₄ çözeltisinde 50 mV tarama hızında alınan voltamogramlar.

İmmobilizasyon İşleminde Sonra Kompozit Filmlerine Ait SEM Sonuçları

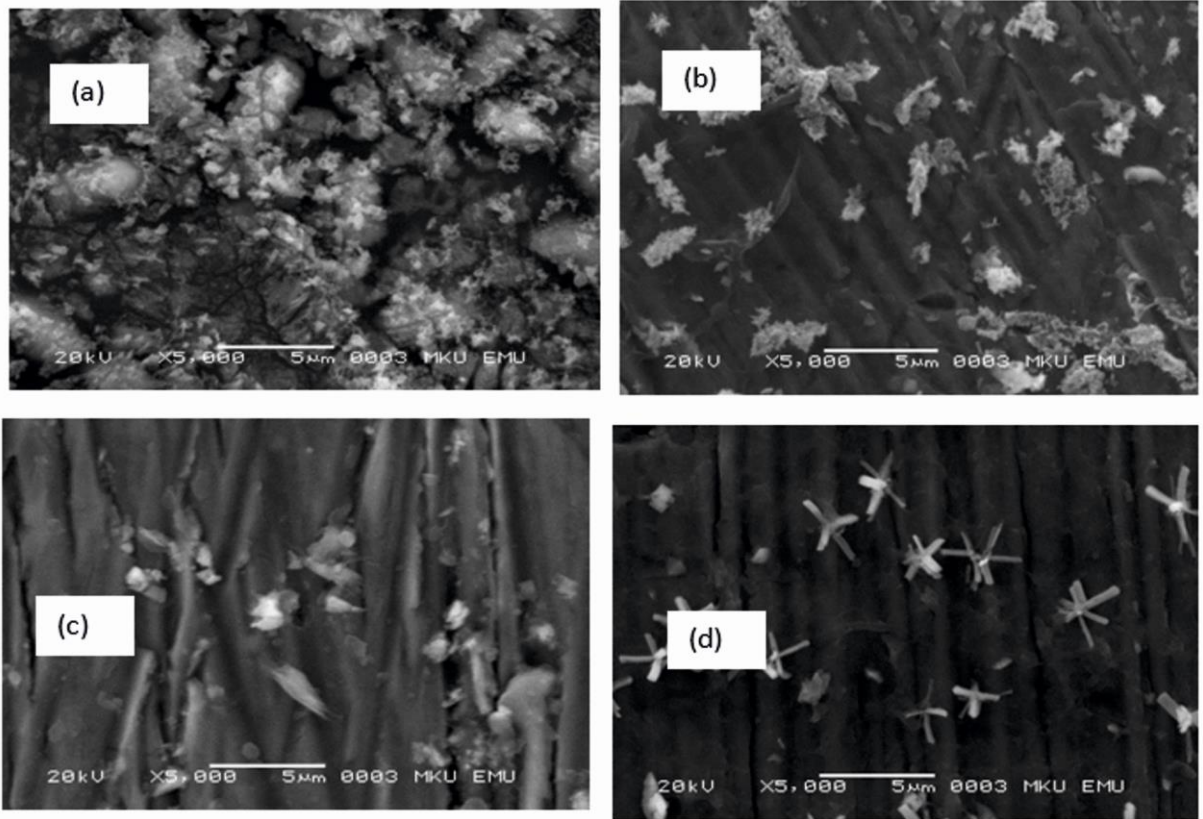


Şekil.5 CuL metal kompleksi filmi (a), 9/1 oranındaki kompozit filminin immonilizasyon işleminden önce (9/1 Kz) ve sonra (9/1 Kz-CuL) SEM görüntüleri.

CuL metal kompleksi filmi ve 9/1 oranındaki kompozit filminin immonilizasyon işleminden önce (9/1 Kz) ve sonrasına (9/1 Kz-CuL) ait SEM analiz sonuçları şekil 5' te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine bakıldığında metal kompleksinin yapısının çubuklardan oluşmuş bir çiçek şeklinde olduğu görülmektedir. İmmobilizasyon işleminden önce kompozit filminin yapısı ise istiflenmiş küresel yapılar şeklindedir. İmmobilizasyon işleminden sonra 9:1 kompozit filminin yüzeyinin çubuk şeklindeki metal kompleksi ile tamamen kaplandığı açıkça görülmektedir. Şekil 6' ve Şekil 7' de verilen farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde hazırlanan ve immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş kompozit filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde çubuk ve çiçek şeklindeki yapıların bütün oranlardaki kompozit filmlerinin yüzeylerinde farklı oranlarda ve şekillerde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak SEM görüntüleri bütün kompozit oranlarındaki filmlerde metal komplekslerinin film yüzeylerine tutunduğunu kanıtlamaktadır.

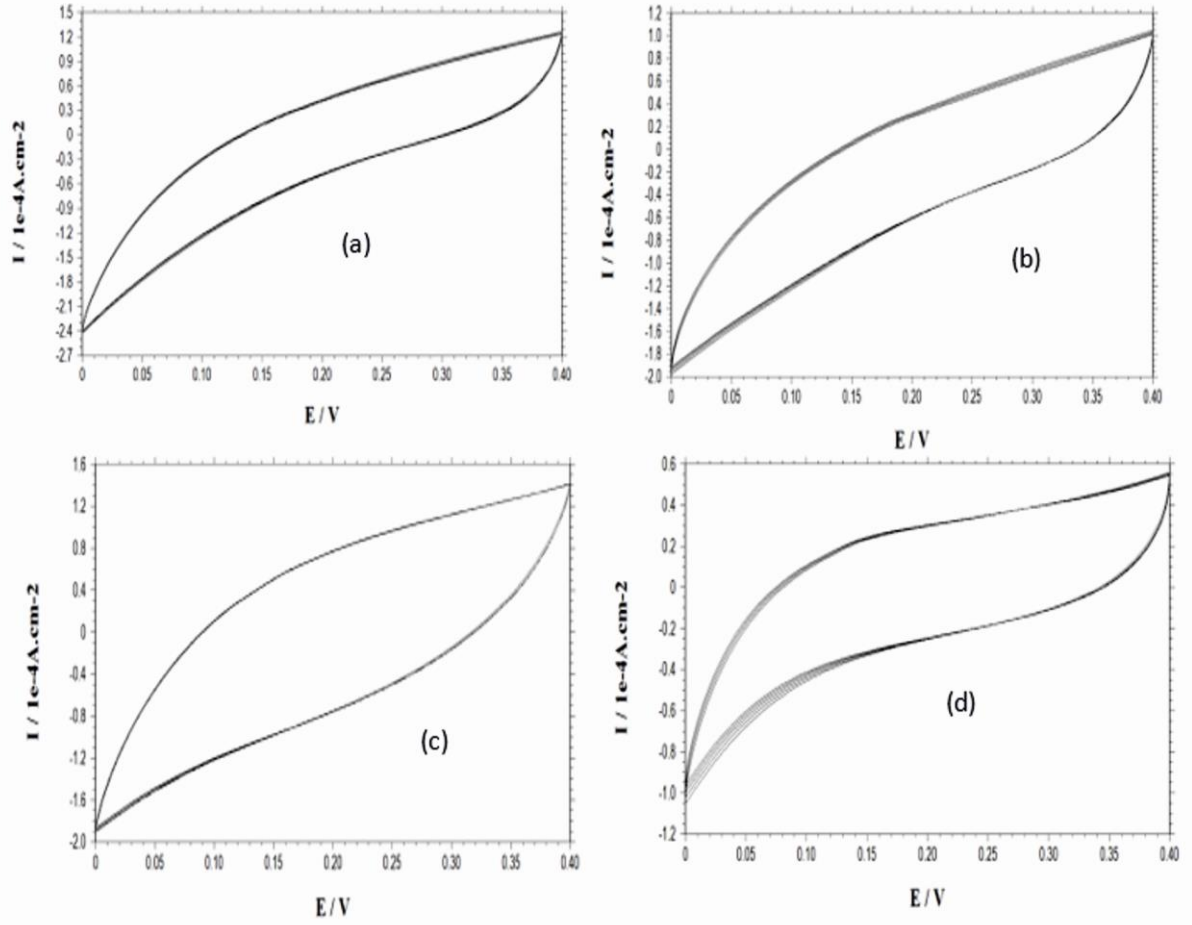


Şekil 6. İmmonilizasyon işleminden sonra farklı monomer mol oranlarındaki [pirol/o-anisidin; 8/2(a), 7/3 (b), 6/4(c), 5/5(d)] Kz-CuL filmlerine ait SEM görüntüleri.



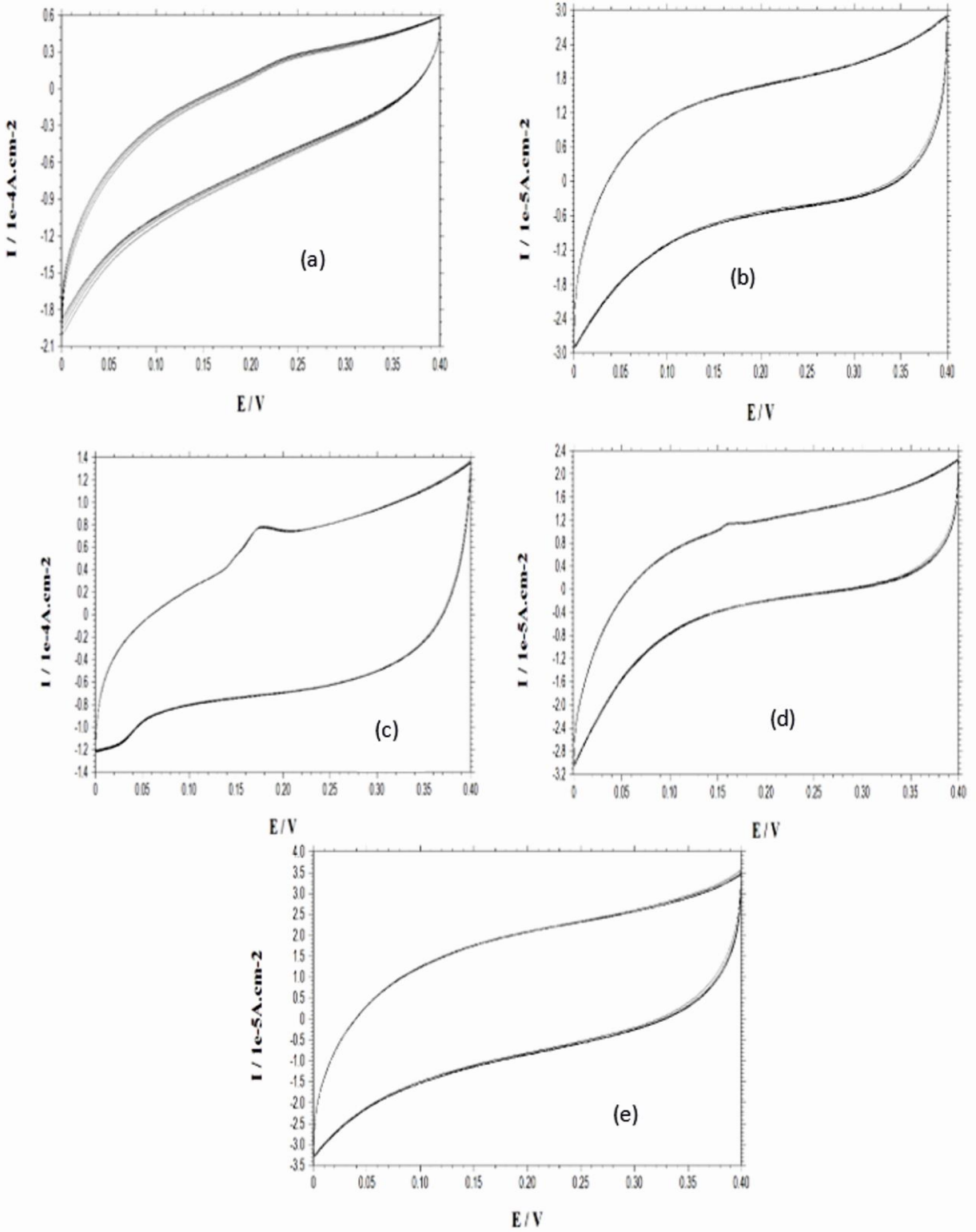
Şekil 7. İmmonilizasyon işleminden sonra farklı monomer mol oranlarındaki [pirol/o-anisidin; 4/6 (a), 3/7(b), 2/8(c), 1/9(d)] Kz-CuL filmlerine ait SEM görüntüleri.

İmmobilizasyon İşlemi Gerçekleştirilmiş Kompozit Filmlerin Elektrokimyasal Davranışları



Şekil 8. Yüzeyinde CuL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde [pirol:o-anisidin; 9/1(a), 8/2(b), 7/3(c), 6/4(d)] Pt elektrot yüzeyine sentezlenmiş Kompozit (Kz-CuL) filmlerinin % 3,5 KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları.

Farklı oranlarda monomer içeren sentez çözeltilerinde Pt elektrot yüzeyine sentezlenen kompozit (Kz) filmlerine CuL Metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirildikten sonra elektrokimyasal kararlılıklarını belirlemek amacıyla 0.1 M KCl elektrolit çözeltisinde Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak elde edilen voltamogramlar sırasıyla Şekil 8 ve Şekil. 9' da verilmiştir. Verilen voltamogramlara bakıldığında ileri ve geri dönüşümlerde akım değerlerinin oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Bu da immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş kompozit filmlerinin (Kz-CuL) elektrokimyasal olarak yüksek bir kararlılığa sahip olduklarını göstermektedir (Yalçınkaya ve ark., 2010). Akım değerlerindeki kararlılık ayrıca kompozit filmlerin immobilizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra herhangi bir bozulmaya uğramadığını da kanıtlamaktadır.

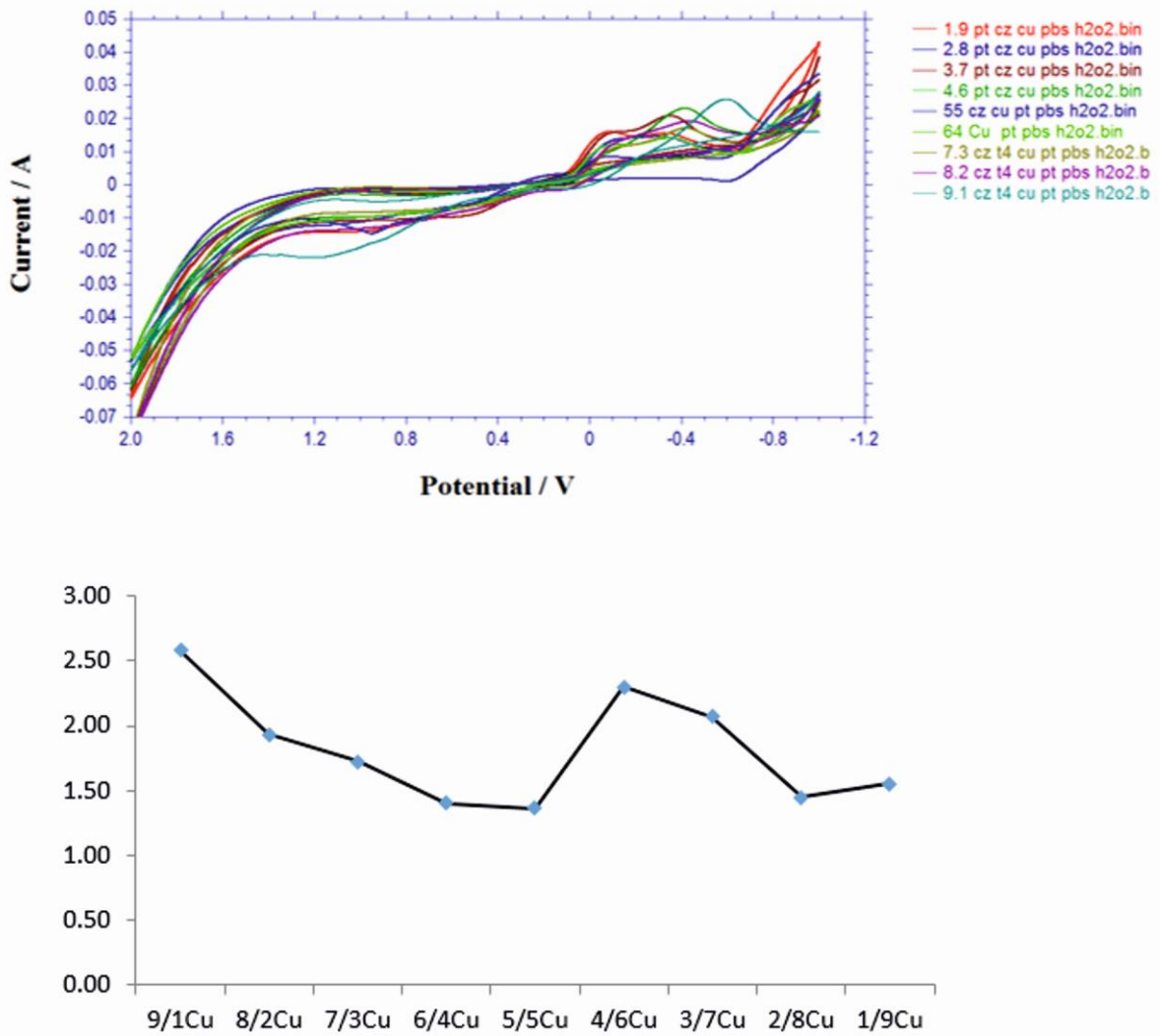


Şekil 9. Yüzeyinde CuL İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilmiş farklı monomer mol oranlarındaki çözeltilerde [pirolo:o-anisidin; 5:5(a), 4:6(b), 3:7(c), 2:8(d), 1:9(e)] Pt elektrot yüzeyine sentezlenmiş Kompozit (Kz-Cu) filmlerinin % 3,5 KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları

Peroksit Tayini Sonuçları

Nötr (pH=7) fosfat tampon ortamı biyolojik ortam olduğundan genellikle literatürde en çok çalışılacak pH ortamı olarak seçilmektedir. Bu sebepten dolayı bu çalışmada H_2O_2 ' in belirlenmesinde pH değeri 7 olan elektrolit ortam kullanılmıştır.

Şekil 10' da karşılaştırılarak verilen voltamogramlarda kompozit monomer mol oranı değişiminin CuL kompleksi ile modifiye edilmiş elektrotların katalitik aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Voltamogramlara bakıldığında CuL kompleksi ile modifiye edilmiş kompozit elektrotlarda monomer mol oranları değiştikçe katalitik etki, pik potansiyeli ve pik akımlarında belirgin değişiklikler görülmektedir.



Şekil 10 pH=7 fosfat tamponu ortamındaki Cu metal kompleksi immobilizasyonu ile hazırlanan modifiye elektrodun farklı kompozit oranlarında H_2O_2 üzerinde katalitik aktivitesinin incelenmesi (Grafik H_2O_2 indirgenme pik akım değerleri esas alınarak çizilmiştir).

Tablo 1. Bazı H₂O₂ biyosensör elektrotların analiz performanlarının mevcut çalışma ile karşılaştırılması

Elektrot	pH	Doğrusal Aralık(μ M)	LOD(μ M)	Ref.
Polianilin/Grafen-karbon (HRP)	4.3	0.5-100.0	0.17	Sheng Vd. (2008)
Polipirol/Alumina/Pt (HRP)	6.5	0.01- 15.0	-	Ekanayake Vd. (2008)
Karbon Pasta (Hemoglobin)	7.0	1.0- 500.0	0.32	Baghayeri Vd. (2014)
Poly(N-[3-(trimehoxyiy)propil]an)HRP	7.0	10-1000.0	0.06	Komathi Vd. (2013)
Poly(m-fenilendiamin)/GCE(Ag)	7.5	100-10000.0	0.88	Wu Vd. (2013)
9/1 Kz-CuL	7.0	2.0-17.7	0.54	Yapılan çalışma

LOD: Dedeksiyon Limiti; **HRP:** Horseradish peroksidaz; **GCE:** Camsı karbon elektrot

Şekil 10’ da verilen voltamogram değerlendirildiğinde 9:1 Kz-CuL modifiye elektrot ile H₂O₂ konsantrasyon artışı akım değişimi ilişkisi belirlenmiş, LOD değeri $5,4 \cdot 10^{-7}$ doğrusal çalışma aralığı $2 \cdot 10^{-6} - 1,77 \cdot 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler tablo 1’ de verilen değerlerle kıyaslandığında değerlerin literatürle uyumlu olduğu ve dolayısıyla 9:1 Kz-CuL modifiye elektrotun uygulamada alternatif elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Sonuç

Pol(pirol-ko-o-anisidin)/kitosan kompozit filmleri elektrokimyasal yöntemle farklı oranlarda monomer içeren çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak platin elektrot yüzeyine ince film şeklinde kaplandı. Platin elektrot yüzeyine kaplanan kompozit filmlerin yüzeyine CuII-(N,N’-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminin) kompleksi immobilizasyonu 0,15 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde uygun bir potansiyel aralığında (0,2-2,0 V) dönüşümlü voltametri tekniğini uygulanarak başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Schiff bazı Cu kompleksinin platin elektrot yüzeyine kaplanan kompozit filmlere immobilizasyonunun gerçekleştiği SEM analizleri ile karakterize edildi. SEM görüntüleri Schiff bazı metal komplekslerinin karakteristik yapısı olan çubuk ve çiçek şeklindeki yapıların bütün oranlardaki kompozit filmlerinin yüzeylerinde farklı oranlarda ve şekillerde tutunduğunu gösterdi. Yüzeyinde metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş farklı monomer oranlarındaki kompozit filmlerin elektrokimyasal kararlılık çalışmaları sonucunda kompozit filmlerin immobilizasyon işleminden sonra herhangi bir bozulmaya uğramadığı ve iyi bir elektrokimyasal kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca yapılan elektroanalitik deneyler sonucunda peroksit tayininde etkin elektrotun Schiff bazı metal kompleksi immobilizasyonu gerçekleştirilmiş 9:1 oranındaki modifiye elektrot olduğu ve dolayısıyla bu elektrotun peroksit tayini uygulamalarında alternatif olabileceği tespit edilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makalenin ikinci yazarı **Doç. Dr. Didem ÇAKMAK 6 Şubat 2023 Kahramanmaraş depreminde vefat etmiştir**. Makalenin birinci yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Bu çalışma Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünde yapılan 112T523 numaralı TÜBİTAK projesinden üretilmiştir.

Teşekkür

6 Şubat 2023 Kahramanmaraş depreminde vefat eden makalenin ikinci yazarı çok iyi bir bilim insanı ve bir anne olan değerli çalışma arkadaşım ve kıymetli dostum Doç. Dr. Didem ÇAKMAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Kendisini kaybetmiş olmanın derin üzüntüsü içinde birlikte paylaştığım anılarla sonsuza kadar yaşatarak, bu makaleyi ona atfediyorum.

Çalışmanın finansal desteğini sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim (proje No:112T523). Bu çalışmada Schiff bazı metal kompleksini hazırlayıp kullanımımıza sunan Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL'e (HMKÜ Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

- Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor application. Progress in Polymer Science 2004; 29(7): 699-766.
- Amiri M., Pakdel Z., Bezaatpour A., Shahrokhian S. Electrocatalytic determination of sumatriptan on the surface of carbon-paste electrode modified with a composite of cobalt/Schiff-base complex and carbon nanotube. Bioelectrochemistry 2011; 81(2): 81-85.
- Azak H., Yildiz HB., Carbas BB. Synthesis and characterization of a new poly (dithieno (3, 2-b: 2', 3'-d) pyrrole) derivative conjugated polymer: Its electrochromic and biosensing applications. Polymer 2018; 134: 44-52.
- Baghayeri M., Zare EN., Hasanzadeh R. Facile synthesis of PSMA-g-3 ABA/MWCNTs nanocomposite as a substrate for hemoglobin immobilization: Application to catalysis of H₂O₂. Materials Science and Engineering 2014; 39: 213-220.
- Balint R., Cassidy NJ., Cartmell SH. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. Acta Biomaterialia 2014; 10(6): 2341-2353.
- Beaujuge PM., Reynolds JR. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. Chemical Reviews 2010; 110(1): 268-320.

- Cansu-Ergun EG. Covering the more visible region by electrochemical copolymerization of carbazole and benzothiadiazole based donor-acceptor type monomers. *Chinese Journal of Polymer Science* 2019; 37: 28-35.
- Carbas BB., Ergun EGC. A classified and comparative review of Poly (2, 5-dithienyl-N-substituted-pyrrole) derivatives for electrochromic applications. *European Polymer Journal* 2022; 175: 111363.
- Chen C., Sun C., Gao Y. Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor. *Electrochimica Acta* 2009; 54(9): 2575-2580.
- Çakal D., Cihaner A., Önal AM. Synthesis and electropolymerization of donor-acceptor-donor type monomers based on azobenzene-substituted thieno [3, 4-c] pyrrole-4, 6-dione acceptors. *Electrochimica Acta* 2021; 398: 139325.
- Cevik E., Carbas BB., Senel M., Yildiz HB. Construction of conducting polymer/cytochrome C/thylakoid membrane based photo-bioelectrochemical fuel cells generating high photocurrent via photosynthesis. *Biosensors and Bioelectronics* 2018a; 113: 25-31.
- Cevik E., Cerit A., Gazel N., Yildiz HB. Construction of an amperometric cholesterol biosensor based on DTP (aryl) aniline conducting polymer bound cholesterol oxidase. *Electroanalysis* 2018b; 30 (10): 2445-2453.
- Dervisevic M., Dervisevic E., Azak H., Çevik E., Şenel M., Yildiz HB. Novel amperometric xanthine biosensor based on xanthine oxidase immobilized on electrochemically polymerized 10-[4H-dithieno (3, 2-b: 2', 3'-d) pyrrole-4-yl] decane-1-amine film. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2016; 225: 181-187.
- Ekanayeke Mala EMI., Preethichandra DMG., Kaneto K. Bi-functional amperometric biosensor for low concentration hydrogen peroxide measurements using polypyrrole immobilizing matrix. *Sensors and Actuators* 2008; 132(1): 166-171.
- Hu DD., Sh QZ., Tang ZX., Fang Y., Kennedy JF. Co Salen immobilized on chitosan and its electrochemical behavior. *Carbohydrate Polymers* 2001; 45(4): 385-393.
- Karthikeyan M., Satheesh Kumar KK., Elango KP. Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites. *Desalination* 2011; 267(1): 49-56.
- Komathi S., Gopalan AI., Kim SK., Anand GS. Fabrication of horse radish peroxidase immobilized poly(N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline) gold nano rods film modified electrode and electrochemical hydrogen peroxide sensing. *Electrochimica Acta* 2013; 92(1): 71-78.
- Rong Li X., Liu J., Kong F., Liu X., Xu J. Chen H. Potassium-doped graphene for simultaneous determination of nitrite and sulfite in polluted water. *Electrochemistry Communications* 2012; 20(1): 109-112.
- Saghatforoush L., Hasanzadeh M., Shadjou N., Khalilzadeh B. Deposition of new thia-containing Schiff-base iron (III) complexes onto carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes as a

- biosensor for electrooxidation and determination of amino acids. *Electrochimica Acta* 2011; 56 (3): 1051-1061.
- Sheng Q., Wang M., Zheng J. A novel hydrogen peroxide biosensor based on enzymatically induced deposition of polyaniline on the functionalized graphene-carbon nanotube hybrid materials. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2011; 160(1): 1070-1077.
- Uzun D., Balaban Gündüzalp A., Hasdemir E. Selective determination of dopamine in the presence of üricacidand ascorbicacid by N,N'-bis(indole-3-carboxaldimine)-1,2-diaminocyclohexane thin film modified glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2015; 747(1): 68-76.
- Wu Z., Yang S., Chen Z., Zhang T., Guo, T., Wang Z. Synthesis of Ag nanoparticles-decorated poly(m-phenylenediamine) hollow spheres and the application for hydrogen peroxide dedection. *Electrochimica Acta* 2013; 98(1): 104-108.
- Yalçinkaya S., Demetgül C., Timur M., Çolak N. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole chitosan composite on platinum electrode its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate Polymers* 2010; 79(4): 908-913.
- Yalçinkaya S., Çolak N. Synthesis and characterization of poly (Aniline-co-o-amino aniline). *Designed Monomers and Polymers* 2012; 15(2): 147–157.
- Yalçinkaya, S., Çakmak D. Electrochemical synthesis of poly (pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films. *Journal of Molecular Structure* 2017; 1135(1): 32-43.
- Yalçinkaya S., Çakmak D. N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) Kompleksinin poli(pirol-ko-o-anisidin) kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonu ve NO₂⁻ iyonu tayini. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2017; 21(6):1377-1388
- Yalçinkaya S., Çakmak D. Immobilization of CoII-(N,N'-bis(salicylidene)-2-aminobenzylamine) on Poly(pyrrole-co-o-anisidine)/chitosan composite films: Application to electrocatalytic oxidation of catechol. *Electroanalysis* 2021; 33(3): 755-765.
- Yalçinkaya S., Duran Ş. Chemical synthesis and characterization of poly (pyrrole co o aminophenol) / chitosan composite. *Polymer Bulletin* 2022; 79(1) : 10037–10052.
- Yavuz AG., Uygun A., Bhethanabotla VR. Substitued polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers* 2009; 75(3): 448-453.
- Yavuz AG., Uygun A., Bhethanabotla VR. Preperation of substitued polyaniline/chitosan composites by in situ electropolymerization and their application to glucose sensing. *Carbohydrate Polymers* 2010; 81(3): 712-719.
- Yildiz HB., Castillo J., Guschin DA., Toppare L., Schuhmann W. Phenol biosensor based on electrochemically controlled integration of tyrosinase in a redox polymer. *Microchimica Acta* 2007; 159: 27-34.