

**T.C.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOFENİN ELEKTROKİMYASAL
POLİMERİZASYONU KARAKTERİZASYONU VE
BİYOSENSÖR OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Hasret TÜRKMEN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Haşim YILMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Mart 2013
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOFENİN ELEKTROKİMYASAL
POLİMERİZASYONU KARAKTERİZASYONU VE
BİYOSENSÖR OLARAK GELİŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Hasret TÜRKMEN**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Haşim YILMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Mart 2013
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Haşim YILMAZ danışmanlığında **Hasret TÜRKMEN** tarafından “**Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu Karakterizasyonu ve Biyosensör Olarak Geliştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

22/03/2013

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Haşim YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

Üye : Doç. Dr. Bülent KURT

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun..05./04./2013.tarih ve..2013../10...-01 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15/04/2013

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Nevşehir Üniversitesi'ne geçiş yapmama imkân sağlayan bana hem hayatta hem çalışmalarında yardım eden tezime hayat katan, sözleri ve insanlara yaklaşımıyla yolumu aydınlatan çok değerli hocam Prof. Dr. Haşim YILMAZ'a sonsuz saygı ve sevgilerimle çok teşekkür ederim.

Giresun Üniversitesi'ndeki eski danışmanım Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya her zaman beni desteklediği için çok teşekkür ederim.

Çok meşgul olmasına rağmen polarografik çalışmalarında benden yardımını esirgemeyen gece gündüz telefonlarıma cevap veren değerli hocam Doç. Dr. Ümmihan YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Selçuk Üniversitesi'ndeki lisans hocam Doç. Dr. İ. Ender MÜLAZIMOĞLU'na çalışmalarında bana yardımcı olduğu için çok teşekkür ederim.

Laboratuar çalışma saatlerini benimle paylaşan Araştırma Görevlisi Soner DÖNMEZ'e ve her daim yanımda olan sevgili arkadaşım Araştırma Görevlisi Hacer DOLAŞ'a çok teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarımı yapabilmem için olanak sağlayan Nevşehir İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğü'ndeki müdürlerime ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tezimi dokunuşlarıyla canlandıran Melek GÜNER 'e (Meleşime) ve slaytlarımı hazırlamada bana yardım eden bütün gecesini ayıran sevgili arkadaşım Araştırma Görevlisi Hilal İNCEBAY'a çok teşekkür ederim.

Ve bana her zaman güven veren her yaptığım işte arkamda olan canım aileme sonsuz sevgi ve saygılarımla.

Annem ve Babam için....

TİYOFENİN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU KARAKTERİZASYONU VE BİYOSENSÖR OLARAK GELİŞTİRİLMESİ

Hasret TÜRKMEN
Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek lisans Tezi, Mart 2013
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Haşim YILMAZ

ÖZET

Bu çalışmada susuz ortamda tiyofen monomerinin hangi şartlar altında ve hangi konsantrasyonda İTO (indiyum kalay oksit), GC (camı karbon elektrot) ve paslanmaz çelik elektrot yüzeyine elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplandığı optimum şartları belirleyerek, politiyofenle kaplanan bir çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Politiyofenle kaplanan çalışma elektrodunun uygulama alanı olarak da 0,1 M 100 mL su içerisinde hazırlanan fosfat tamponu ve 0,1 M 100 mL su içerisinde hazırlanan asetat tamponu içerisinde 10^{-2} M dopamin, askorbik asit, histamin, ve sistein çalışmaları yapılmıştır. En iyi sonuçlar 0,1 M asetat tamponu içinde hazırlanmış 10^{-2} M dopamin ve askorbik asitteki pik akımlarında görülmüştür. Deneysel çalışmalar neticesinde İTO yüzeyinde 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü olarak 1000-1600 mV çalışma aralığında uygun kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen polimer iletken filminin karakterizasyon çalışmaları içinse CV, temas açısı, SEM, FTIR ve AFM spektroskopik teknikleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İTO, GC, SEM, Politiyofen, Elektropolimerleşme

ELECTROPOLYMERIZATION OF POLYTHIOPHENE AND THE DEVELOPMENT OF BIOSENSORS

Hasret TÜRKMEN

Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, March 2013

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Haşim YILMAZ

ABSTRACT

In this study; polythiophene what circumstances and in what concentration of non-aqueous media were covered with İTO, GC, and stainless steel electrode to find the surface of the electropolymerization to prepare the working electrode modified polythiophene. This electrode application of 100 mL of 0.1 M acetate buffer into water and 100 mL of 0.1 M phosphate buffer into water to work 10^{-2} M histamine, cysteine, dopamine and ascorbic acid. The top result, 0.1 M acetate buffer in water was prepared 10^{-2} M dopamine' s and ascorbic acid peak current. Results of an experimental study, scan rate of 100 mV/s on the surface of İTO, as a cycle of 10 plates were obtained from the appropriate operating range 1000-1600 mV. For conductive polymer film obtained characterization studies were used by CV, SEM, AFM, Contac Angle and FTIR.

Keywords: İTO, GC, SEM, Polythiophene, Electropolymerization.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.1.1. Modifiye Elektrotlar.....	8
2.1.2. Tiyofen.....	11
3. BÖLÜM	
YÖNTEMLER.....	15
3.1. Spektroskopik Teknikler ve Yüzey Analizleri.....	15
3.1.1. Elipsometri.....	15
3.1.2. Temas Açısı.....	16

3.1.3. AFM (Atomic Force Microscopy).....	16
3.1.4. FTIR (Infrared Spektroskopisi).....	17
3.2. Elektropolimerizasyon.....	19
3.2.1. Elektropolimerizasyona Etki Eden Faktörler.....	20
3.3. Elektroliz Çeşitleri.....	22
3.3.1. Sabit Potansiyel Elektrolizi.....	22
3.3.2. Sabit Akım Elektrolizi.....	29
4. BÖLÜM	
BULGULAR.....	30
4.1. Deneyin Yapılışı.....	30
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	33
4.2.1. Dopamin (DP).....	33
4.2.2. Askorbik Asit (AA).....	33
4.3. IR Spektroskopisi.....	34
4.4. Yüzey Testleri.....	35
4.4.1. Ferrosen Testi.....	35
4.4.2. Ferri Testi.....	35
4.4.3. Temas Açısı (Contac Angle) Ölçümleri.....	36
4.4.4. Politiyofenin Sem Görüntüleri.....	39
4.4.5. AFM (Atomic Force Microscopy) Görüntüleri.....	40

4.5. Polarografik Çalışmalar.	
47	
4.5.1. Farklı Döngülerde Politiyofenle kaplanmış GC'daki Pik Akımları.	47
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER.	54
KAYNAKLAR.	56
ÖZGEÇMİŞ.	61

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	IR'deki önemli spektral bölge.	19
Tablo 3.2.	Tersinir, yarı tersinir, tersinmez reaksiyon özellikleri.	26
Tablo 4.1.	Çıplak İTO ve politiyofenle kaplanmış İTO'nun temas açısı ölçümleri.	37
Tablo 4.2.	Çıplak GC ve politiyofenle kaplanmış GC 'nin temas açısı ölçümleri..	38
Tablo 4.3.	İki farklı yüzeyden alınan farklı mikrometrelerdeki AFM görüntüleri..	47
Tablo 4.4.	Farklı konsantrasyonlarda D'nin döngü- akım grafikleri	51

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kuarttan bakıra diğer maddelerinkiyle polimer iletkenliğinin kıyaslanması.	3
Şekil 2.2.	Bazı iletken polimerlerin bilinen iletken malzemelere göre iletkenlik karşılaştırılması.	5
Şekil 2.3.	Polaron katkılı polimerlerde yük taşınması.	6
Şekil 2.4.	İletken polimerlerin uygulama alanları	7
Şekil 2.5.	Polimer yüzeyiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi. . .	8
Şekil 2.6.	Amin oksidasyonu yöntemiyle elde edilen yüzey.	9
Şekil 2.7.	Alkol oksidasyonu yöntemiyle elde edilen yüzey.	9
Şekil 2.8.	Polimerleşen aromatik monomerler.	10
Şekil 2.9.	Çeşitli iletken polimerler.	10
Şekil 2.10.	Tiyofenin yükseltgen polimerizasyonu.	11
Şekil 2.11.	Tiyofenin elektrofilik katılma mekanizması.	12
Şekil 2.12.	Politiyofenin radikal –radikal birleşmesi mekanizması.	13
Şekil 3.1.	Elipsometri şematik gösterimi.	16
Şekil 3.2.	Atomik kuvvet mikroskopisinin basit gösterimi.	17
Şekil 3.3.	Bir polarogramın genel görünümü.	25
Şekil 3.4.	Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik bir sistem.	25
Şekil 3.5.	Dönüşümlü voltametri potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi.	26

Şekil 3.6.	Farklı numuneler için elektrot yüzeyinde pik akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile değişimi.	27
Şekil 3.7.	Elektroaktif bir maddenin dönüşümlü voltogramı.	28
Şekil 3.8.	Diferansiyel puls Polarografisi.	29
	..	
Şekil 4.1.	Dopaminin kimyasal yapısı.	33
Şekil 4.2.	Askorbik asitin kimyasal yapısı.	34
Şekil 4.3.	Tiyofenin ve politiyofenin IR görüntülerinin karşılaştırması.	34
Şekil 4.4.	Ferrosen içinde çıplak GC elektrot.	35
Şekil 4.5.	Ferrosen içinde politiyofenle kaplanmış GC elektrot.	35
Şekil 4.6.	Ferri içinde çıplak GC elektrot.	36
Şekil 4.7.	Ferri içinde politiyofenle kaplanmış GC elektrot.	36
Şekil 4.8.	Çıplak İTO ve politiyofenle kaplanmış İTO 'nun temas açısı görüntüleri.	37
Şekil 4.9.	Çıplak GC ve politiyofenle kaplanmış GC'nin temas açısı görüntüleri.	38
Şekil 4.10.	10pm de Mag=1.00 İTO kaplanmış politiyofen.	39
Şekil 4.11.	1pm de Mag=5.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen.	39
Şekil 4.12.	1 pm de Mag=10.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen.	39
Şekil 4.13.	10 pm de Mag=1.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen.	39
Şekil 4.14.	2pm de Mag=514 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen.	40
Şekil 4.15.	1pm de Mag=10.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen.	40
Şekil 4.16.	Politiyofen +İTO-5um-3d-2.b.	41
Şekil 4.17.	Politiyofen +İTO-5um-3d-1b.	41

Şekil 4.18.	Politiyofen +İTO-3um-3d-2b.	41
Şekil 4.19.	Politiyofen +İTO-3um-3d-1b.	41
Şekil 4.20.	Politiyofen +İTO-25um-3d-2b.	42
Şekil 4.21.	Politiyofen +İTO-25um-3d-1b.	42
Şekil 4.22.	Politiyofen +İTO-10um-3d-2b.	42
Şekil 4.23.	Politiyofen +İTO-10um-3d-1b.	42
Şekil 4.24.	Politiyofen +İTO-3um-2d-2b.	43
Şekil 4.25.	Politiyofen +İTO-3um-2d-1b.	43
Şekil 4.26.	Politiyofen +İTO-5um-2d-2b.	44
Şekil 4.27.	Politiyofen +İTO-5um-2d-1b.	44
Şekil 4.28.	Politiyofen +İTO-25um-2d-2b.	45
Şekil 4.29.	Politiyofen +İTO-25um-2d-1b.	45
Şekil 4.30.	Politiyofen +İTO-10um-2d-2b.	46
Şekil 4.31.	Politiyofen +İTO-10um-2d-1b.	46
Şekil 4.32.	DPP yöntemi kullanılarak 1.) çıplak GC 2.)20 döngü GC 3.) 40 döngü GC 4.) 60 döngü GC 5.) 80 döngü GC 6.) 100 döngü GC 'da kaplanan AA'nın pik akımları.	48
Şekil 4.33.	DPP yöntemi kullanarak yapılan standart ekleme metoduyla pik akımları.	49
Şekil 4.34.	DPP yöntemi kullanılarak 1.) çıplak GC 2.) 20 döngü GC 3.) 60 döngü GC 4.) 40 döngü GC 5.)80 döngü GC'da kaplanan GC yüzeyindeki D'nın pik akımları.	50
Şekil 4.35.	DPP yöntemi kullanarak yapılan standart ekleme metoduyla pik akımları 1) 0,1 mL D 2) 0,2 mL D 3) 0,3 mL D.	51

Şekil 4.36.	Çıplak GC daki pik akımları, 1) 0,2 mL AA'nın DPP'si, 2) 0,2 mL D'nin DPP'si.	52
Şekil 4.37.	Kaplanmış GC daki pik akımları, 1) 0,2 mL D'nin DPP'si, 2) 0,2 mL AA'nın DPP'si.	53

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler	Açıklamalar
AA	Askorbik asit
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
Ag/Ag ⁺	Gümüş/gümüş +
C	Madde derişimi, (mmol/L)
D	Dopamin
<i>D</i>	Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
E	Uygulama potansiyeli
E _p	Pik potansiyeli, (V)
E _{1/2}	Yarı dalga potansiyeli, (V)
E ^o	Standart potansiyel, (V)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
GC	Glassy karbon elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
IR	İnfrared spektroskopisi
I	Damla ömrü sonundaki akım, (A)
İTO	İndiyum kalay oksit
I _{pk}	Katodik pik akım, (A)
I _{pa}	Anodik pik akımı, (A)

Id	Difüzyon akımı, (A)
t	Damla ömrü, s
m	Damla akış hızı, (mg/s)

BÖLÜM

GİRİŞ

1862 yılında Londra Hastanesi Kolejinde, sülfürik asit içinde anilin anodik oksidasyonu ile polianilin elde edildi. Ama o yıllarda kimse bu buluşla ilgilenmedi. 1930'lu yılların başında bütün polimerlere yalıtkan gözüyle bakılıyordu. Plastiklerin elektriği iletebileceği düşüncesi bilime aykırı bir düşünce olarak varlığını koruyordu. İlerleyen yıllarla birlikte endüstrideki gelişmeler plastik sanayindeki gelişmeleri de beraberinde getirdi. 1950'li yılların başında Almanya'daki BASF plastik araştırma laboratuvarında aromatik bileşiklerin oksidatif geçiş çalışmaları sırasında politiyofen ve polienlerin elektriksel iletkenliklerinin $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ 'lik artış göstermesi bir laboratuvar kazası sonucunda bulunmuştur. Bu yeni buluşla birlikte başka polimerik bileşiklerin de elektriksel iletkenliklerinin olabileceği düşüncesi başka çalışmaları da beraberinde getirdi. 1958 yılında Natta ve arkadaşları asetileni katalizörlü ortamda hegzan içerisinde polimerleştirerek poliasetileni buldular. Shirakawa ve arkadaşları yaptıkları buluşla poliasetilenin metaller gibi iletken olabileceğini buldular. Ama o parlak gümüş renkli siyah film şeridi tam anlamıyla iletken değildi. Bu yeni polimeri halojenlerle oksidasyon yaptırıldıklarında orijinal halinden 109 kat daha çok iletken olduğunu buldular. Polimerlerin halojenlerle oksidasyonuna var olan polimeri daha kullanışlı hale getirip daha fazla elektriksel iletken sağladığından bu oksidasyon işlemine "doplama" dediler. Bu buluş Nobel 2000 Kimya ödülünü de beraberinde getirdi. Çünkü polimerlerin yalıtkan olduğuna dair düşünce tam anlamıyla çürüdü ve doplama kavramı bilim dünyasında hak ettiği yeri aldı. Shirakawa'nın esas buluşu inert bir gaz ortamında toluenin küçük bir hacmine önce Titanyum bütoksit, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, ekleyip sonra Et_3Al ilave edip 20°C sıcakta 45 dakika bekletip sonrasında -78°C 'ye kadar beklettiğinde

kataliz yüzeyinde poliasetilen filminin oluştuğunu gözlemesidir. Bu uygulama sonucunda bakır renkli all-cis-poliasetilen elde edildi. Bu uygulama 150°C'de n-hekzadekan kullanılarak tekrar yapıldı ve all-trans-poliasetilen elde edildi. Cis-poliasetilenin iletkenliği 10^{-8} - 10^{-7} Scm⁻¹ iken trans-poliasetilenin iletkenliği 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹'dir [1, 2].

1977'de yayınladıkları bir makaleyle elektriksel olarak iletken polimerlerin sentezi poliasetilenin elektriksel alan iletkenliğinin bulunmasıyla başladı. 1980 yılında ise polipirol ve politiyofenle ilgili çalışmalar başladı. Çünkü bu iki polimer açık havada daha kararlıydı poliasetilen ise açık havada doğrudan okside olabiliyordu [1, 2].

Bugün çevremizde gördüğümüz her gün kullandığımız birçok malzeme plastiktir yani polimeriktir. Kullandığımız araba tekerlekleri, çocukların oyuncakları, mutfak eşyalarımız bunlar hayatımızı kolaylaştıran günlük kullandığımız polimerik malzemelerdir.

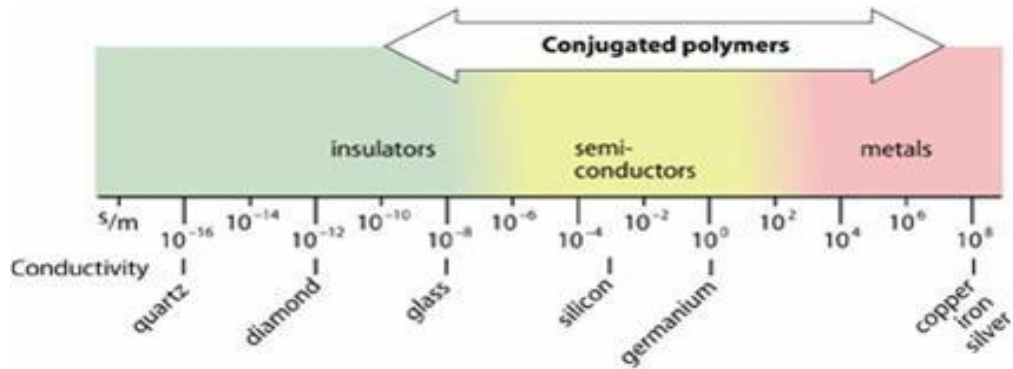
Bu çalışmadaki amacımız; tiyofen monomerini elektropolimerizasyon yöntemiyle çeşitli çalışma elektrotlarına kaplayarak yüzey karakterizasyonunu ve yüzey morfolojisini inceleyerek, dopamin, absorbic asit, histamin, sistein gibi maddelerin pik potansiyellerine ve pik akımlarına duyarlı biyosensörler yapmaktır.

BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. İletken Polimerler

Polimerler, monomer (yapısında çift bağ ya da iki farklı radikal grup bulunduran tekrarlanmayan birimlerdir) adı verilen çok sayıda tekrarlanan molekülün birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Merlerden oluşturulan polimerik maddelerin reaksiyonlarına polimerleşme reaksiyonları denir. İkisi arasındaki ilişkiyi proteinlerle aminoasitler arasındaki ilişkiye benzetebiliriz. Nasıl ki aminoasitler proteinlerin yapıtaşlarını oluşturuyorsa merlerde polimerlerin yapıtaşlarını oluşturur. Polimerle mer arasındaki fark ise polimerler yapısında konjuge çift bağları bulundururken merler tek bağlıdır. Bu çift bağlardan biri sigma bağı diğeri lokalize olmuş pi bağıdır. Polimerler irili, ufaklı, uzunlu, kısıklı birçok zinciri bir arada bulundurduklarından ortalama molekül ağırlıklarından söz edilir. Polimerler; organik, inorganik ve sentetik polimerler olarak 3 gruba ayrılırlar. Selüloz organik polimerlere, polikarbonat sentetik polimerlerin, elmasta inorganik polimerlerin en güzel örneklerini teşkil ederler. İletken polimerlerin yapısı Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) metoduyla belirlenir [1].



Şekil 0.1. Kuarzdan bakıra diğerk maddelerinkiyile polimer iletkenliğinin kıyaslanması

Polimerler genel olarak yalıtkan veya çok düşük iletkenliğe sahip maddelerdir. Polimerleri elektrik iletkenlikleri istenmez [1]. 20. yüzyılın başlarından itibaren yeni malzemelere ihtiyaç duyuldukça ve farklı özelliklerinden dolayı polimerlere ilgi artmıştır. Çünkü elektriksel, mekaniksel, optiksel ve termal özellikleri yönünden polimerler günümüzde ilgi kaynağı olmuştur. Bugüne kadar 20' ye yakın monomer ve binlerce türeyle çok fazla iletken polimer sentezlenmiştir. Bilinen en yaygın polimer anilinin yükseltgenmesiyle oluşmuş polianilindir ve anilin siyahı olarak bilinir. İletken polimerler 1960'larda Pohl, Katon ve arkadaşlarının yarı iletken polimerler ve konjuge polimerlerini sentez ve karakterizasyona dayanır[3]. Polimer sentezi boyunca konjugasyon varsa iletkenlik özelliği kazanırlar. Konjuge polimer zincirleri 1,5 ile 3 eV arasında değişen küçük elektronik bant genişliğine sahiptirler[4]. Genelde 'sentetik metal' olarak bilinip pi-orbital sistemine sahiptir. Böylece elektronlar serbest hareket özelliği kazandığından bazı polimerler elektrik, manyetik ve optik özellikler kazanırlar [5, 6].

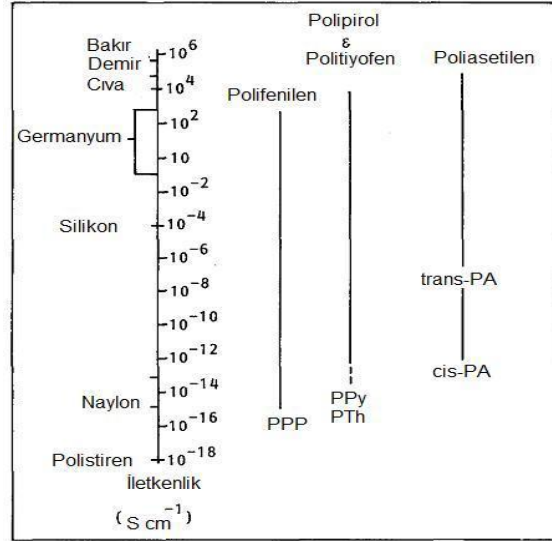
İletken polimerlerin en önemli özelliği C=C konjuge bağlarıyla bağlanmalarıdır [7]. Doymuş hidrokarbonlar sp³ hibriti içeren farklı geometrik yapılarda olabilirler. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan (C-C) tek bağındaki elektronları uyararak fazla enerji (7-10 eV) gerektirdiğinden bu maddeler yasak bant geçişe sahiptirler ve bu maddeler yalıtıcıdır. sp ve sp² içeren bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri olduğundan bu p orbitalindeki elektronların örtüşmesiyle metalik iletkenlik kazanırlar. İletken polimerlerin eldesinde π elektron konjugasyonu önemli rol oynar.

İletken polimerler 6 farklı teknikle sentezlenebilir:

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Fotokimyasal polimerizasyon
4. Metatez polimerizasyonu
5. Plazma polimerizasyonu
6. Piroliz

Özellikle kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon günümüzde çok kullanılan iki önemli tekniktir. Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları yüzünden yarı iletkenlik

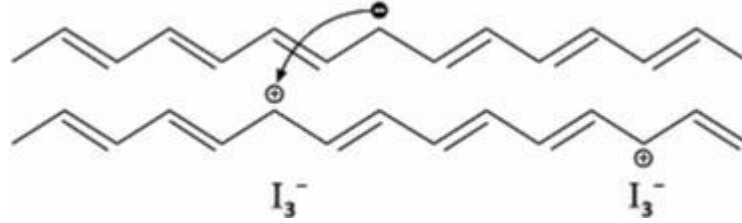
gösterdikleri için elektriksel ya da kimyasal yollarla yükseltgenme ya da indirgenmeyle iletkenlikleri değişebilir. Kimyasal polimerizasyon monomerlerin yükseltgenmesiyle kation radikallerine dönüşmesi ve olayın tekrar etmesiyle polimerlerin meydana gelmesini takip eder. Konjuge polimerlerin bütün türleri bu teknik ile sentezlenebilir [8]. Katkılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değeri, yarı iletkenlerin mertebesinde iken Arsenik penta florür, AsF_5 , ile katkılandığında bu değer 10^7 - 10^8 kat artırılmış ve metalik iletkenliklerin düzeyine çıkarılmıştır. Böylece bazı konjuge polimerlerin elektrokimyasal ya da kimyasal yolla katkılandıklarında iletkenliklerin arttığı görülmüştür[9].



Şekil 0.2. Bazı iletken polimerlerin bilinen iletken malzemelere göre iletkenlik karşılaştırması.

Bazı iletken polimerlerde iletkenliği açıklamak için bant teorisi kullanılır. Bu teoriye göre; metallerin değerlik bandıyla iletken bandı arasında boşlukları yoktur yani yüksek elektron hareketlerine ve iletkenliğe sahiptirler. Yarı iletkenlerin ise değerlik bandıyla iletken bandı arasında, dar bant boşlukları vardır. İletkenlik uyarılmış elektronların değerlik bandından, iletkenlik bandına geçişi ile olur. Eğer değerlik bandıyla iletken bandı arasındaki bant aralıkları geniş ise (> 3 eV) elektronların oda sıcaklığındaki termal hareketleri elektronların boşluğa geçmesini uyarmada yetersiz kalır. Böylece madde yalıtkan olur. İletken polimerler, kısmen boş veya kısmen dolu orbitalleri olmaksızın iletkenlik gösterirler [9]. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmeleri

için; elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar[10]. Konjuge çift bağlar da bazen yeterli düzeyde iletkenlik sağlayamazlar, bu durumda bu polimerleri doplayıp iletkenliklerini artırmak gerekir. Doplama sayesinde polimerler elektron alarak ya da vererek boşluklar oluşturup iletkenlik özelliği kazanırlar. Aynı zamanda polimer çözelti içindeki türlerinde (destek elektrolit, çözücü molekülleri, karşıt iyon) moleküller arası etkileşimden kaynaklanan iyonik iletkenliğin, polimerin elektronik özelliğini artırdığı bilinmektedir. Polimerlerin iletkenliği konusunda yapılan tüm açıklamalara rağmen polimerin iletkenliğinin maddenin yük taşıma özelliğine göre değiştiği, yani maddenin doğasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu yük taşıyıcılar; nötral noktacıklar halindeki solitonlar, radikal katyonlar (polaron yani yüklü ya da nötral soliton) ve yükseltgendikten sonra çiftlenmiş iki yüklü nokta halindeki bir dikatyon formu (bipolaron) olmak üzere üç tanedir [11]. Burada elektronlar yan yana dizilmiş lokalize polimer zincirleri arasında zıplar. Solitonların rolü ise; yakın olarak yerleşmiş lokalize soliton ile elektronu değiş tokuş ettirmek veya onun etrafında hareket ettirmektir. Tüm konjuge polimerler soliton taşımazlar ama polaron taşırlar. Polaron katkılı polimerlerde yük taşınması elektron transferiyle yapılır.



Şekil 0.3 Polaron katkılı polimerlerde yük taşınması

Üsteki nötr solitonlar serbest hareket ederken alttaki yüklü dopantlar tarafından yakalanmaktadır. Yüklü bir soliton ile yakın zincirdeki nötr soliton eşleşebilir. İletken polimerlerde, yarı yükseltgenmiş durumdaki filmin iletkenliği, indirgenmiş haline ve redoks polimerlerine göre daha yüksektir ve aktivasyon enerjileri redoks polimer filmlerine göre düşüktür.

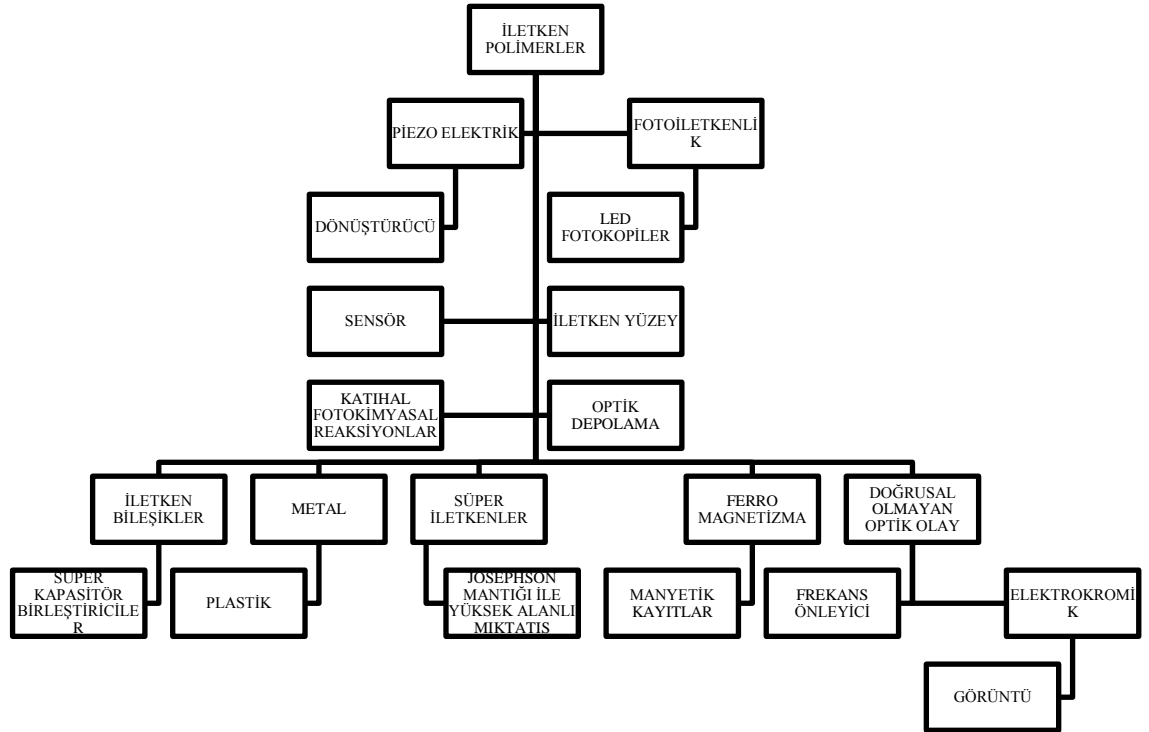
Polimerizasyon mekanizması genel olarak iki şekilde verilir:

1. Monomerin radikal katyonunun elektrokimyasal yöntemle oluşturulması

2. Büyüme

- radikal –radikal birleşmesi
- radikal –radikal ara ürünlerinden 2 proton kaybı ile dimer oluşumu
- dimerin elektrokimyasal yükseltgenme ile oligomerik radikal oluşumu
- oligomerik radikallerin monomerik radikallerle birleşmesi

İletken polimerlerin günümüzde yeni uygulama alanları vardır. Pirol, tiyofen, anilin ve türevlerinden elde edilen polimerler yüksek iletkenlik özelliği taşımaktadırlar.



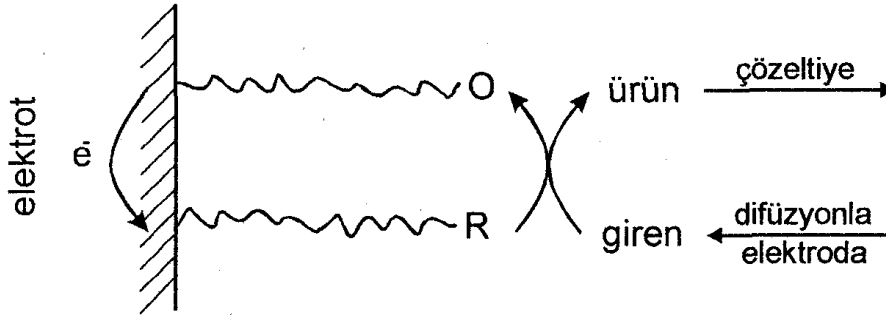
Şekil 0.4. İletken polimerlerin uygulama alanları [18]

Bu şekli özetlemek istersek iletken polimerler; pillerde özellikle lityum pillerinde yüksek gerilim farkından yararlanılarak yüksek güç yoğunluğu elde edilir. Sensör ve diğer aygıtlarda elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebildiğinden ve iyonlara duyarlı olduğundan çok kullanılır. Özellikle son birkaç yıldır ilaç salımında DNA ve RNA çalışmalarında iletken polimerlerin üstün özellikleri göz ardı edilemeyecek kadar fazladır. Korozyon önleyici olarak ve radar uygulamalarında mikrodalgasal ışımının çoğunu emerek bu sinyallerin geri dönmesini engellemesinden dolayı kullanılır. Işık

yayan diyotlar (LED); Friend ve çalışma arkadaşlarının poli(p-fenilvinilen) türevleri ve politiyofen türevleri kullanılarak yapılmaktadır[12].

2.1.1. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlar, elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle organik (polimerler) ya da inorganik (ligandlar, metaller) maddelerin tutturulmasıyla oluşturulan sistemlerdir. Burada amaç yeni özelliklere sahip bir yüzey elde etmektir. Çıplak elektrot yüzeyine tutturuldukları gibi daha önceden tutturulmuş yüzeyin üzerine de tekrar tutturulabilirler. Ama elektrot yüzeyine modifiye edilen maddenin elektrodun özelliklerine zarar vermeden modifiye sonrasında elektrodu daha dayanıklı daha iletken yapması ve korozyona karşı dirençli olması istenmektedir.



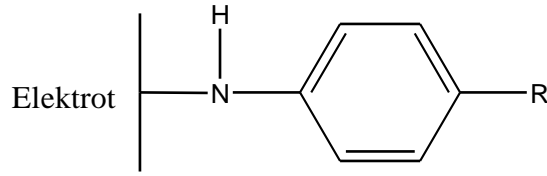
Şekil 0.5 Polimer yüzeyiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi

Elektrotlar şelatlama (halkasal yapı) bileşenleri ile de modifiye edilebilirler. Guadalupe; kuaterner vinilpiridin ve vinilferrosinin kopolimer filmi, elektrooksidasyon ile biriktirilebilir demiştir [13]. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (self assembly monolayer, SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca tutunabilmektedirler [14]. Bu filmler organik bir maddenin çözeltisine katı bir yüzeyin daldırılmasıyla oluşan basit mekanizmalardır. Yüzeyin düzenli olup olmadığı AFM tekniğiyle anlaşılır [15].

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunda amin grubu bulunduran bir diazonyum tuzu hazırlanır ve uygun çözücüde (tetrafloroborik asit gibi) çözünürse anyonlu tuzu meydana gelir ve susuz ortamda çok döngülü voltametri tekniğiyle

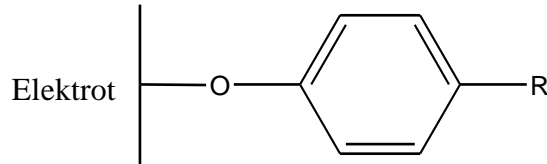
elektrot yüzeyine modifikasyonu yapılır. Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgendiğinde, bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir [16].

Amin oksidasyonu modifikasyonu, sulu ortam da amin grubu bulunduran maddenin çoklu döngü ile elektrot yüzeyine tutturulmasıyla yapılır. Diazonyum tuzu indirgenmesinde birkaç döngüde kaplanan elektrot yüzeyi, amin oksidasyonu sentezinde genellikle ilk döngüde kaplanır. Ancak amin oksidasyonu ile modifiye edilen elektrodun kullanım ömrü kısa olduğundan modifiye edildikten hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Diazonyum tuzu sentezi ile, amin grubu içeren molekülün amin grubu, N_2^+ grubuna dönüşür ve modifikasyon sırasında, N_2^+ grubu ayrılır. Bu molekül karbon atomundan elektroda bağlanırken, amin oksidasyonunda molekül elektroda azot atomundan bağlanır [15].



Şekil 0.6. Amin oksidasyonu yöntemiyle elde edilen yüzey

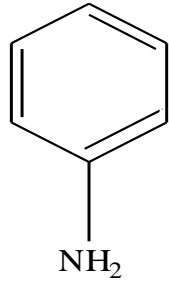
Alkol oksidasyonu modifikasyonu sulu ortamda hidroksil grubu bağlı yapıların camsı karbon gibi elektrot yüzeyine çoklu döngü ile tutturulmasıyla gerçekleşir.



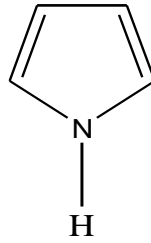
Şekil 0.7. Alkol oksidasyonu yöntemiyle elde edilen yüzey

Modifiye elektrot elde etme yollarından biride tiyofen, pirol, anilin gibi aromatik bileşiklerin elektropolimerleştirme reaksiyonlarıdır. Bunlar düşük potansiyelerde yükseltgenebilen genelde elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları veren monomerlerdir. Bunlar tersinir özellik gösterip iletken ya da yarı iletken olabilirler. Elektrot yüzeyine

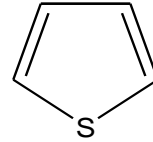
kuvvetlice tutunup elektrotla birlikte çözeltiden uzaklaştırılabilir ya da modifiye edildikten sonra bir gün boyunca açık havada bekletildikten sonra başka bir çözücü ortamında bulunabilirler. Modifiye yüzeylerin karakterizasyon çalışmaları iki şekilde yapılır. Bunlar elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerdir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, Taramalı elektro mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), taramalı elektrokimyasal mikroskopisi (STM)'dir. Yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, temas açısı, kronoamperimetri ve kronokulometri yöntemleridir [15].



Anilin

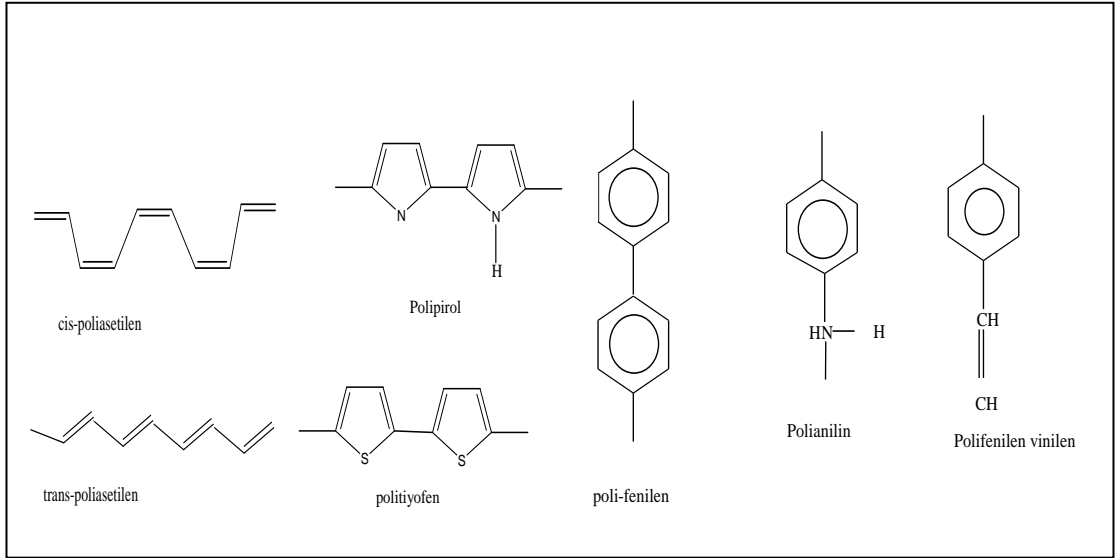


Piról



Tiyofen

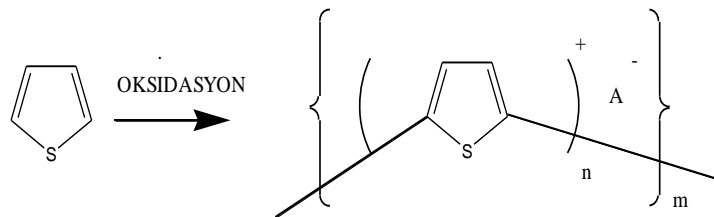
Şekil 0.8. Polimerleşen aromatik monomerler



Şekil 0.9. Çeşitli iletken polimerler

2.1.2. Tiyofen

Tiyofen berrak bir sıvı olup düzlemsel bir geometriye sahiptir. 1882 de alman kimyacı V.Meyer tarafından keşfedilmiştir. Aromatik bir yapıya sahip olan tiyofenin d orbitalleri reaksiyonlarda önemli rol oynar. İletkenliği (10^{-3} - 10^{-4} S/cm) olup diğer iletken polimerlere göre iletkenliği düşüktür. Politiyofen elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla sentezlenebilmektedir. Politiyofen ilk olarak Mayer tarafından 1883 de sülfirik asit katalizörlüğünde kimyasal olarak sentezlenmiştir [17]. Bu tarihlerde iletken polimerlerin özellikleri bilinmediğinden üzerlerinde fazla durulmamıştır. 1977 de katkılanmış poliasetilenin iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi [18] ve özellikle 1979 da iletken polimer olan polipirolün elektrokimyasal olarak sentezlenmesi [19] ile birlikte tiyofen ve furan gibi heterosiklik bileşiklerin sentezlenmesi önem kazanmıştır [6].



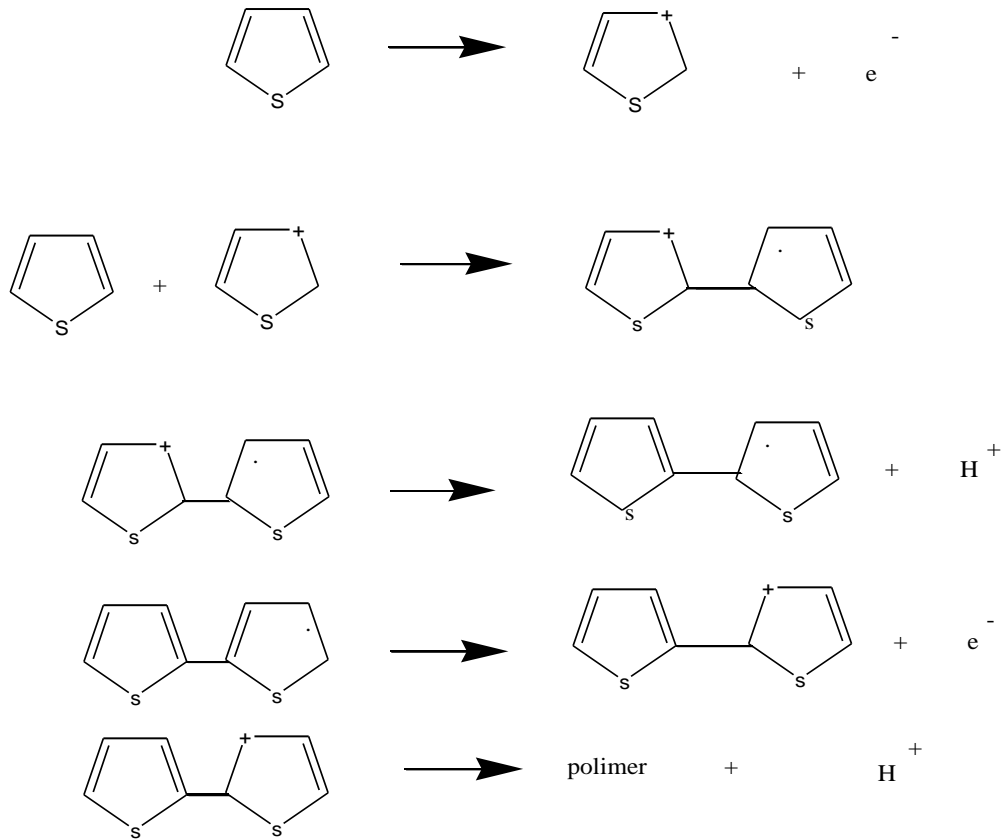
Şekil 0.10. Tiyofenin yükseltgen polimerizasyonu

Tiyofen kimyasal yöntemde uygun bir çözücü içinde yükseltgen bir reaktif yardımıyla yükseltgenir. Elektrokimyasal yöntemde inert bir elektrot üzerinden (GC, İTO, paslanmaz çelik elektrot) monomeri yükseltgenerek polimerleşir. Tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi Tourillon ve Garnier tarafından ilk olarak gerçekleştirilmiştir [20].

Polimer sentezinde elektrokimyasal yöntemin tercih edilmesinin bazı sebepleri vardır. Bunlar; Elektropolimerizasyon oda sıcaklığında yapılabilir ve film kalınlığının kontrol edilebilir [6].

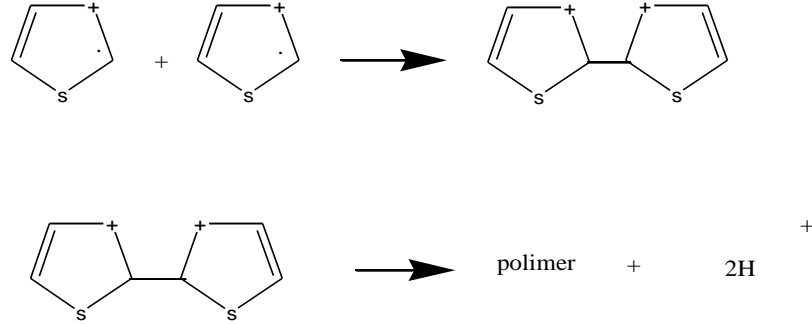
Tiyofenin elektropolimerleşmesi iki şekilde yapılır [21] :

İlk olarak; nötral tiyofen monomerinin, tiyofen kation radikaline elektrofilik katılmasıdır.



Şekil 0.11. Tiyofenin elektrofilik katılma mekanizması

İkincisi ise tiyofen kation radikallerinin radikal-radikal birleşmesiyle polimerleşmesidir.



Şekil 0.12. Politiyofenin radikal –radikal birleşmesi mekanizması

(+1,7 V) veya (+2 V) aralığında tiyofenin elektropolimeri gerçekleşir. 1990 da Wei ve arkadaşları tiyofenin düşük gerilimde (+1,3 V) yükseltgenme özelliğine sahip olan 2,2-bitiyofen dimerinin bir polimer başlatıcısı olarak polimerizasyon çözeltisine eklenmesi sonucunda düşük gerilimde polimer elde edildiğini söylemişlerdir [22]. Dong ve arkadaşları tiyofen monomerlerini asit varlığında tiyofenin oligomeri olan tertiyofene (trimer) veya tetratiyofene dönüştürmek ve daha sonra bu çözeltide düşük gerilimde elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmiştir [23].

T.Tüken tarafından yapılan çalışmalarda asetonitril LiClO₄ ortamında nikel kaplı yumuşak çelik elektrot üzerine politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleşmiştir[24]. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniğiyle politiyofen sentezlenmiş olup yumuşak çelik üzerine kaplandığında barier etkisi artmış ve iyi bir korunma sağladığı gözlenmiştir. Lagrost ve arkadaşları sulu ortamda bitiyofenin asetonitril çözeltisi içinde elektropolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri ve kronoamperimetre teknikleri kullanarak gerçekleştirmiştir [25].

Politiyofen 10^{-3} ile 10^{-1} Scm⁻¹ iletkenlik göstermektedir. Tiyofenden ince film oluşturmak için asetonitril, tetrabutylamonyumtetrafloroborat, benzonitril, propilen karbonat gibi çözücüler kullanılmıştır. Bunların kullanılma sebeplerinin başında bu çözücülerin düşük nükleofilik özellik göstermeleri ve yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları gelir. Çoğunlukla 2 ve 5 pozisyonlarına doplama yapılır. Genellikle lityum

gibi katyonlarla tetrafloroborat gibi anyonların bulunduğu elektrolit ortamlarında hızla polimerleşebilmektedirler. Ortamın sıcaklığı polimerizasyon hızını etkiler. Politiyofenin 40 derece hazırlanan polimeri 5 derecede hazırlanan polimerine göre daha düşük konjugasyon özelliği göstermektedir [6].

Elektropolimerizasyon sırasında düşük akım yoğunluğu ile elde edilen film, yüksek akım yoğunlukları ile elde edilen filmlere göre daha yüksek kalitededir. İyi iletken polimerler çok sayıda çekirdeklenme noktası oluşturmaktadır. Elektriksel durum aynı zamanda politiyofenin mekanik özelliğini etkilemektedir [6].

Monomerin konsantrasyonunda film kalınlığını ve ince film yüzeyi oluşumunu etkiler. Düşük sıcaklıktaki sentezler iletkenliği artırıp oksidasyonu önlemektedirler.

BÖLÜM

YÖNTEMLER

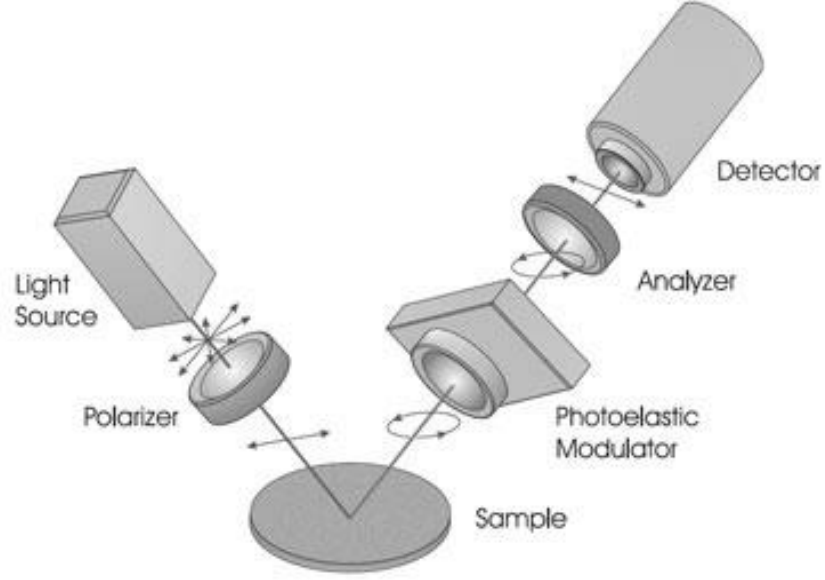
3.1. Spektroskopik Teknikler ve Yüzey Analizleri

Bu çalışmada elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen politiyofenin yapısını aydınlatmak için spektroskopik tekniklerden FTIR, yüzey karakterizasyonu için Temas Açısı (contact angle) ve Elipsometri teknikleri kullanılmıştır.

3.1.1. Elipsometri

Elipsometri; ışığın bir malzemeden ya da yüzeyden geçmesi sırasında kutuplanmasındaki değişimi ölçen tahrip edici olmayan bir yüzey ölçüm tekniğidir. 19. yy da Fresnel tarafından oluşturulan formüllerden yola çıkılarak 1960'lı yıllarda yüzey fizikokimyasının bilinmesiyle küçük yararlı elektronik sistemler oluşturulmuştur. Kutuplanmadaki değişim Fresnel katsayılarına bağlı olarak genlik oranı Ψ ve faz değişimi Δ ile ifade edilir. Bu iki oran Jones matrisi ile elde edilir. Bu iki katsayı optik özellikler ve fiziksel boyutlar hakkında bilgi verir. Elde edilen veriler maddelerin film kalınlığını, optik sabitlerini, kristalleşme seviyesini, düzgünsüzlüğünü, katkılanma oranını belirlemede kullanılır [26]. Elipsometri tekniğinde yüksek verim elde etmenin iki yolu vardır:

Öncelikle film kalınlığı, kesin bir oranı olmamakla birlikte ölçüm için kullanılacak ışığın dalga boyundan çok büyük ya da küçük olmamalıdır. Diğerisi ise incelenecek yüzeyin pürüzlülüğü gönderilen ışığın dalga boyunun yaklaşık olarak %10'undan daha küçük olmalıdır. Ölçümler sırasında bu iki noktaya dikkat edilirse, elipsometrinin ölçüm hassasiyeti artar [27].



Şekil 0.1 Elipsometri şematik gösterimi

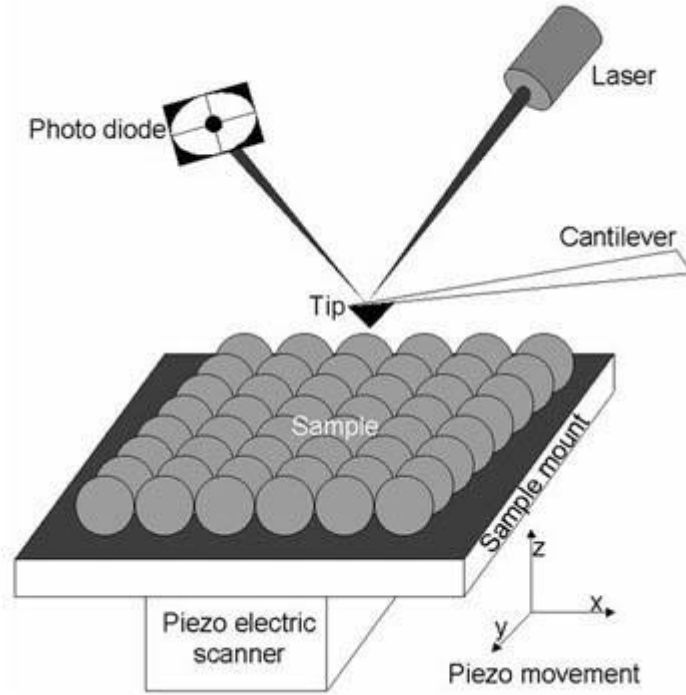
3.1.2. Temas Açısı :

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Bu açının büyüklüğü; Sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvveti (kohezyon) ile sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetinin (adezyon) büyüklüğüne bağlıdır. Büyük temas açısı sıvı-katı çekiminin azlığını gösterir. Açı 90° yakınsa hidrofobiktir. Temas açısının büyüklüğü katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine bağlıdır. Temas açıları sıvı-katı sistemlerine ait karakteristik sabitlerin ve katıların yüzey enerjilerinin elde edilmesinde önemli bilgi verir. Bu verileri kullanarak ara yüzey geriliminin hesaplanması ilk kez Fowkes tarafından yapılmıştır. Su damlatılarak ölçümler alınmıştır. Kaplanan filmler 1 gün açık havada bekletildikten sonra ölçümler alınmıştır. Bu çalışmada KSV CAM200 (Finland) model cihaz kullanılmıştır.

3.1.3. AFM (Atomic Force Microscopy)

1980'lerin başında Heinrig Rohrer ve Gerg Binning tarafından keşfedilmiş olup maddelerin yüzey özelliklerini ve malzeme topografyasını incelemede kullanılan bir yöntemdir. Atomik kuvvet mikroskobu van der Waals kuvvetlerine dayanır. Yüzeyin üzerinde gezen düz bir cetvel düşünürsek eğer, bu cetvelin yüzeydeki çukurları algılaması yada molekülün oluşturduğu tepe noktasını algılarken meydana gelen

bükülmeler bir bilgisayar yardımıyla ölçülür. Bu ölçümler bize molekülün yüzey topografyası hakkında bilgi verir. Bu yüzey analiz metodu özellikle polimerler ve iletken polimerlerin analiz ve incelemesinde kullanılır. Bu metotla maddenin kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir [26].

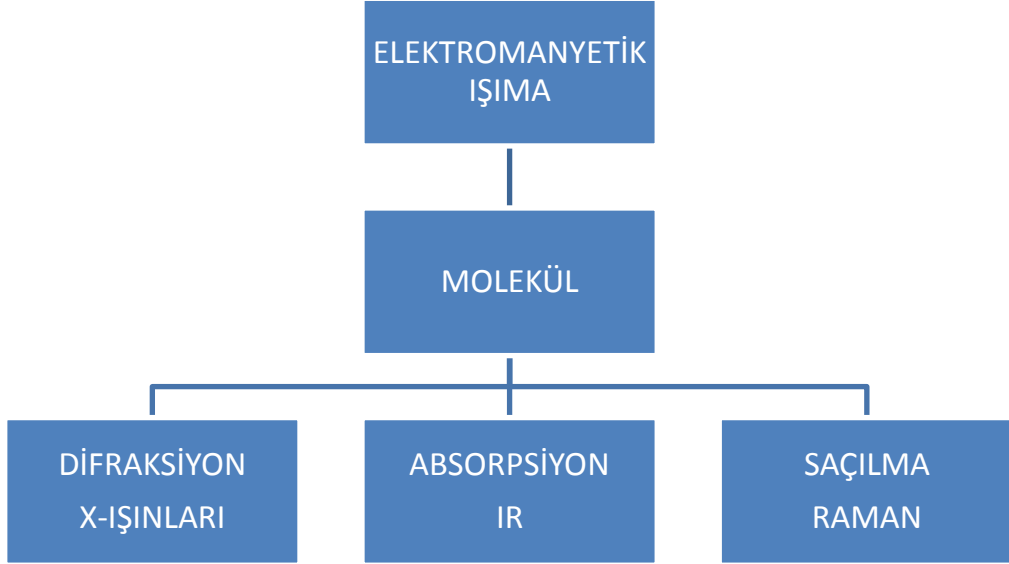


Şekil 0.2 Atomik kuvvet mikroskobisinin basit gösterimi

3.1.4. FTIR (Infrared Spektroskopisi)

IR ışığı; moleküllerin absorpsiyonuyla, titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının, ölçümüne dayanır. Bu ışık 1000-300.000 dalga boylu veya 2500-25.000 nm arasında oluşan ışıklardan yararlanır. Bu aralık dalga sayısı cinsinden 400-4000 cm^{-1} 'e karşılık gelir. Titreşim spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması veya saçması üzerine kurulmuş olup homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 , Cl_2) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrumunu verirken bu homo moleküller Raman spektrumunda sinyal verirler [28].

Elektromanyetik ışına molekül ile üç şekilde etkileşir:



Moleküller üzerine düşen elektromanyetik ışığı absorblarlar. Moleküller arasındaki bağların gerilmesi sonucu moleküller birbirinden uzaklaşır veya yaklaşır. Her molekülde bu gerilmeler ve açılar farklı olduğundan her birinin titreşim enerjileride farklıdır. Yani moleküldeki gerilme ve bükülme titreşim enerjileri molekül üzerine düşen uygun frekanstaki ışığı absorblar. IR 'de gözlenemeyen zayıf titreşimler Raman IR' de gözlenir.

Tablo 3.1 IR'deki önemli spektral bölgeler

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Gerilme Türü	Element
3700-2500	Y-H gerilmesi	C, N, O, S
2300-2000	$\text{C} \equiv \text{Y}$ gerilmesi	C, N
1900-1500	$\text{C} = \text{Y}$ gerilmesi	C, N, O
1300-800	C-Y gerilmesi	C, N, O

3.2. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon; monomerin elektrolit bir çözelti ortamında anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerine toplanmasıdır. Elektrot yüzeyinde oluştuğundan diğer polimerizasyon tekniklerinden farklıdır. Elektrodu pasifleştiren ve yüzeyinde iletken ve elektroaktif bir film tabakası oluşturan bir sistemden meydana gelir. Oluşturulan bu filmler oldukça kararlı olup mekanik özellikleri bakımından çok az bozunmaya uğrarlar. Aromatik halkalı yapılar polimerizasyon sonrasında iletken bir film oluştururlar. Bu polimerizasyon sırasında aromatik halka korunup elektrofilik bir reaksiyon mekanizması üzerinden reaksiyon ilerler. Pirolün polimerizasyonunda ilk adım pirol monomerinin oksidasyonu ile radikal katyonu oluşumudur [6]. Böylece pirol radikal katyonunun nötral monomer ile birleşmesi ile radikal katyon dimeri oluşmakta ve zincir oluşturacak şekilde devam etmektedir. Ama belli bir süreden sonra pirolün oligomerlerinin çözünürlüğü azalır. Çözelti içindeki monomerler elektrot yüzeyine difüzenir ve sürekli büyüyen film tabakaları oluşur. Bazı monomerler çözelti içinde elektrot yüzeyine adsorbe olarak meydana gelirler. Bunlar elektrot yüzeyinde düzgün olarak birikirken ince bir iletken film tabakası meydana getirirler. Bu sistemde polimerizasyon hücre içinde gerçekleşir. Üçlü elektrot sisteminden oluşur. Hücre içinde; destek elektrolit, karşıt elektrot ve referans elektrot bulunur. Çoklu döngü süresince ortamdaki azot gazı geçirilir. 1862 yılında Letheby ilk elektrokimyasal sentezi anilin monomeriyle gerçekleştirmiştir. Siyah renkli polianilini elde etmiştir. 1990'lı yıllarda ise Szavas bu metodu kullanıp vinil monomerinden elektropolimerizasyon yöntemiyle polivinil elde etmiştir. Bazı durumlarda ise radikal katyonlar başka radikal katyonlarla reaksiyona girip dimer ve oligomer oluşturur [29].

Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajları;

- 1.Reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleşir
- 2.Homojen filmler oluşturmak mümkündür
- 3.Polimer filmler doğrudan elektrot yüzeyinde elde edilir
- 4.İstenen iyonla polimerin katkılanması aynı anda gerçekleşir
- 5.Filmin kalınlığı kontrol edilir

3.2.1. Elektropolimerizasyona Etki Eden Faktörler

- ***Monomerin Katılması***

Klasik elektropolimerizasyonda, elektrot yüzeyinde elektroaktif film oluşurken monomerin yükseltgenmesi devam eder. Monomerin yükseltgenmesi polimerin yükseltgenmesinden daha yüksek gerilimde meydana geldiği için polimerin aşırı yükseltgenmesi çapraz bağlanma yan reaksiyonları olabilir[29]. Eğer büyük substituent gruplar varsa bunlar büyük sterik etki göstereceklerinden düşük iletkenlik oluştururlar. Bazı spesifik gruplarda bazik olduklarından polimerizasyonu önlerler.

- ***Elektrolitin Etkisi***

Elektrolit seçimi ve konsantrasyonu polimerin çözünebilirliği ve nükleofilitesi göz önüne alınarak yapılır. Kassim, sulu çözeltilerde büyük aromatik sülfat anyonu kullanımını, perklorat anyon kullanımından daha iyi mekanik özelliklere sahip kararlı iletken polimerler elde edildiğini söylemiştir [29]. Anyonun bazikliği arttığında polimerin iletkenliği azalırken, katyonun boyutu büyüdükçe polimerin iletkenliği artmıştır.

- ***Çözücü Etkisi***

İmanish ve grubu; çözücünün etkisini çözücünün bazlığına ve polaritesine bağlayarak açıklamıştır. Çözücünün bazlığı, polaritesi çözücünün ve elektrolit anyonları arasındaki etkileşim gücü önemli parametrelerdir. Ko ve grubu asetonitrilde sulu ve susuz çözeltiler içinde hazırladıkları filmlerin morfolojisinin birbirlerinden çok farklı olduğunu bulmuşlardır. Sulu çözeltide hazırlanan polimerlerin daha düzensiz ve daha zayıf olduğu anlaşılmıştır.

- ***pH Etkisi***

Monomerlerin yükseltgenme gerilimi genel olarak pH'dan bağımsızdır [29]. Polimerler en iyi sonuçları tampon çözeltiler içinde hazırladıklarında verirler. Dolayısıyla polimerler tampon türlerin pH'sına bağlı olarak reaksiyon gerçekleştirirler. Düşük pH ve ya asit çözeltisi polimerizasyonu hızlandırır. Ama düşük pH da çalışmak düşük iletkenlikte polimer filmlerin oluşumuna neden olur. Çünkü konjuge olmayan trimerin oluşumunu asit katalizler ve bu trimer polimere katılarak iletkenliği düşürür [30].

- ***Elektrokimyasal Metodun Etkisi***

Oteto ve De Larette, sabit akım ve gerilim kullanıldığında oluşan polimerin yapışkan ve düzensiz olduğunu, potansiyon-dinamik bir yöntemle elde edilen polimerlerinse siyah renkli düzenli ve homojen bir yapıda olduğunu açıklamışlardır.

Kaini ve Mitchel, elektrokimyasal metodun tek başına geçerli bir parametre olmadığını çözücü ve elektrolit seçimine de bağlı olduğunu açıklamışlardır.

Zhou ve Heinze 1999 yılında yaptıkları incelemelerde polipirolün yapısal şeklini seçtikleri elektrokimyasal metodun belirlediğini belirtmişlerdir.

- ***Sıcaklığın Etkisi***

Elektropolimerizasyon sıcaklığı redoks reaksiyonunu, filmlerin iletkenliklerini ve mekanik özelliklerini etkiler [27]. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan polimer filmlerin yapılarının daha düzenli olduğu yüksek sıcaklıklarda ise polimer radikali üzerinde nükleofilik saldırı gibi yan reaksiyonlar yapısal hatalı oluşumlara ve düşük iletkenliklere neden olur [27].

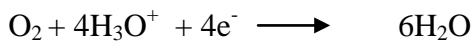
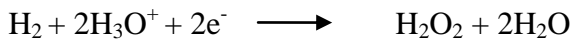
Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde elektroliz; sabit potansiyel elektrolizi ve sabit akım elektrolizi diye iki çeşittir.

3.3. Elektroliz Çeşitleri

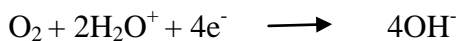
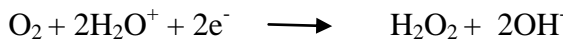
3.3.1. Sabit Potansiyel Elektrolizi

Sabit tutulan potansiyel üzerinden polimerizasyon gerçekleşir. Potansiyostat yardımıyla çalışma elektrodunun potansiyeli istenen değere ayarlanabilmektedir. Potansiyelin sabit tutulmasıyla ortamda istenmeyen türler engellenir, üçlü elektrot sistemi olduğu için IR düşüşü yok edilir ve referans elektrottan gelen aşırı akımın engellenmesi bu yöntemin avantajlarıdır. Galvanik veya elektrolitik hücrelerin her ikisinde de bir akım oluşturmak için iyonların anot ve katoda doğru hareketlerine olan direnci yenmek üzere potansiyel şeklinde olan bir itici güce ihtiyaç duyulur. Metalik iletkenlikte olduğu gibi bu güç OHM yasasına uyar ve amper olarak akımın ohm olarak hücre direncinin çarpımına eşittir ve bu güce IR düşüşü denir (ohmik düşme). IR düşüşünün net etkisi bir elektrolitik hücreyi çalıştırmak için gereken potansiyeli artırmak ve ya bir galvanik hücrenin ölçülen potansiyelini azaltmaktır. Bu yüzden IR düşüşü teorikte hücre potansiyelinden çıkarılır. IR düşüşünü engellemek için 3 elektrotlu bir sistem kullanırız. IR düşüşü çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Bir empedans devresinde referans elektrotla çalışma elektrodu arasındaki akımın geçmesini engellemeye çalışır. Böylece elektronlar platin tel üzerinden geçerler bizde 3 elektron kullanmış oluruz. Ortamda var olan oksijen piklerini engellemek için ortamdan inert bir gaz geçirilir. Çünkü oksijen pikleri elektroaktif maddenin piklerini maskeleyip görünmesini engelleyebilir. Ya da oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan türler maddeyle reaksiyona girebilir. Tüm bu sebeplerden dolayı oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Oksijen elektroaktif bir madde olup sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu verir:

Asidik ortamda;



Nötral ve bazik ortamda;



Bu sistemde dönüşümlü voltametri tekniği ile potansiyeli sabit tutulacak potansiyelin değeri tayin edilir. Dönüşümlü voltamogramlarda akım uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilip, bu sistemden geçen akım, voltaj tarama hızına, elektron transfer hızına ve elektroaktif maddenin yüzeye difüzyonuna bağlıdır [4].

- ***Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV)***

Voltametik çalışmalar 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Heyrosky tarafından polarografiden geliştirilmiştir. Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan cıva kullanılır. Damlayan cıva elektrodu (DCE) 0,05- 0,08 mm çaplı ince bir boru olup hücre içinde bulunan çözeltinin içine daldırılır. Polarografide akım çalışma elektrodu yüzeyinde maddenin indirgenmesi veya yükseltgenmesiyle meydana gelir. Eğer akım indirgenmeden dolayı oluşuyorsa katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşuyorsa anodik akım adı verilir. Elektroliz süresi boyunca elektrotlardan birinin (referans elektrot) potansiyeli sabit tutularak diğer elektrodun (çalışma elektrodu) S şeklinde olan polarizasyon eğrisi çizilir. Polarografide maddelerin sadece difüzyonla taşınması istenir. Belli bir potansiyelden sonra oluşan akıma da sınır akım denir. Sınır akım bir voltametik dalgaının tepesinde oluşan akım platosudur. Bu akımda oluşan potansiyel tüm elektroaktif maddeyi indirgeyebilecek büyüklüktedir. Elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfır olur ve bu bölgedeki akım difüzyon kontrollüdür. Reaksiyon başlamadığı halde oluşan akıma artık akım denir. Artık akım safsızlıktan ve cıva etrafında oluşan elektriksel çift tabakadan kaynaklanır. Elektriksel çift tabaka; potansiyeli artırdığımızda pozitif yükler elektronlar tarafından daha çok çekilirken negatif yükler ise itilir. Böylece elektrot yüzeyinde pozitif yük konsantrasyonu daha da artar. Bu durumda negatif yük tabakası ile elektroda komşu pozitif yük tabakasına denir. Sınır akım ile artık akım arasında oluşan yüksekliğe dalga yüksekliği denip maddenin konsantrasyonu ile ilgilidir. Akımın sınır akımın yarısına eşit olduğu zamanki potansiyele de yarı dalga potansiyeli denir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilir. Artık akım ile sınır akım arasındaki farka difüzyon akımı denir. Potansiyel negatife doğru taranırsa elektrot yüzeyinde indirgenme başlar ve potansiyelin derişime bağlı olarak derişimin eğimi (gradienti) (dC/dx) hızla artar ve sınır akıma ulaşıldığında elektroda gelen aktif tür anında indirgenmeye uğrar. Bu durumda akım ancak difüzyonla taşınan madde miktarına bağlı olur. Bu nedenle bu akıma difüzyon kontrollü anlamında difüzyon akımı denir. Şekil 3.3. bir polarogramın genel görünümü üzerinde sınır akım, artık akım,

difüzyon akımı gösterilmiştir. Fick kanunundan yola çıkarak oluşturulan İlkoviç eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\dot{I} = 0.627nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

\dot{I} : damla ömrü sonundaki akım, A

n: aktarılan elektron sayısı, eq/mol

F: faraday sabiti, C/eq

D: difüzyon katsayısı, cm²/s

m: cıvanın akış hızı, g/s

t : damla ömrü, s

İlkoviç eşitliği bize tarama hızından bahsetmediği için Randles- Sevcik eşitliğine geçeriz.

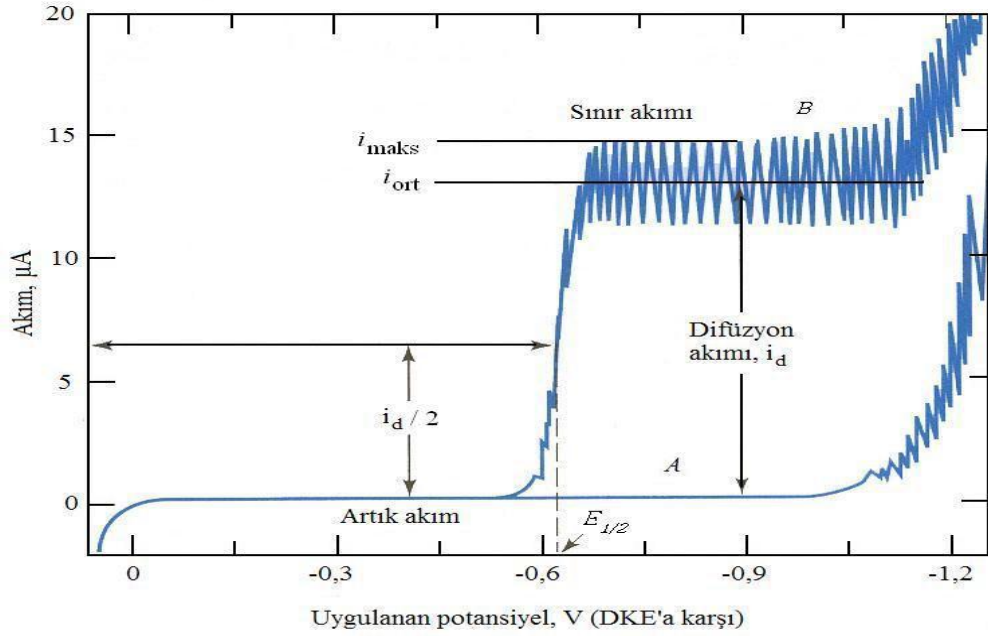
$$I_p = -0,4463.n.F.(nF/RT)Co. D^{1/2}.V^{1/2}$$

$$I_p = -2.69 e^5 .n.Co. D^{1/2}.V^{1/2}$$

$$I_p = sbt. V^{1/2}$$

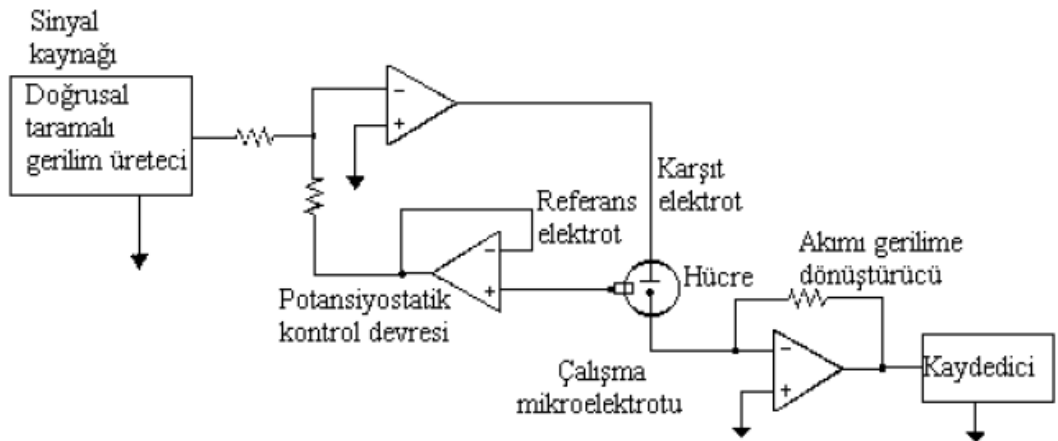
$$I_p = -A. V^{1/2}$$

Buradan çıkan sonuca göre; I_p 'yi $V^{1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirirsek eğim 0'dan geçerse reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu, eğim 0'dan geçmezse ise adsorbsiyon kontrollü olduğu anlaşılır.



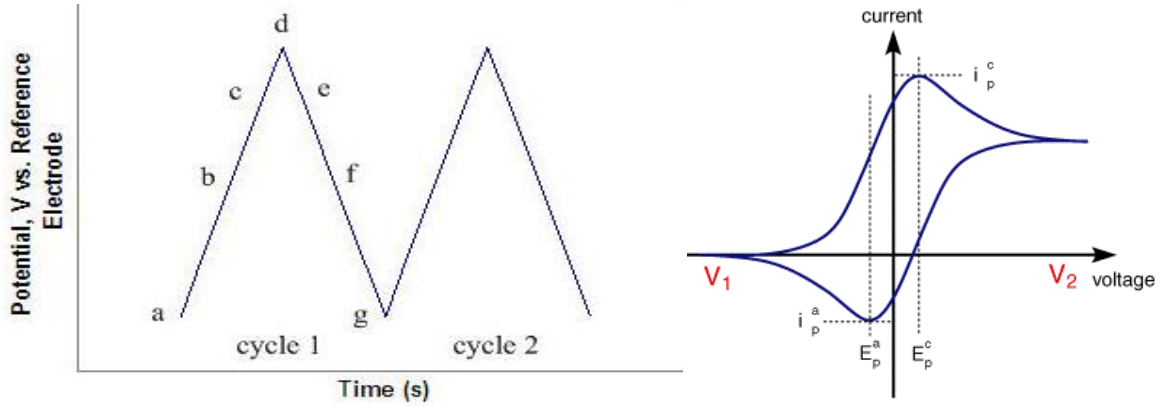
Şekil 0.3 Bir polarogramın genel görünümü

Element analizinin yanı sıra hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu, adsorbsiyon, kimyasal reaksiyonların stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının aydınlatılmasında ve ilaç etken maddelerle ilgili çalışmalarda kullanılmaktadır. Voltametri ise katı elektrotlar tercih edilir. Voltametri farklı ortamlardaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarını, modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan bir yöntemdir [10].



Şekil 0.4. Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik bir sistem

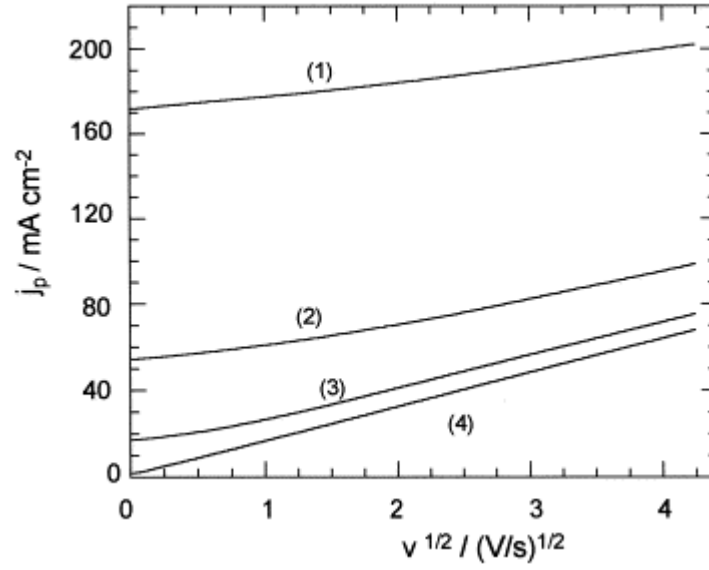
Dönüşümlü voltametri (CV), üçlü elektrot sisteminden meydana gelir. Bu yöntemde çalışma elektrodu (Pt, Au.), karşıt elektrot, referans elektrot (doymuş kalomel elektrot, Ag/Ag⁺), potansiyostat, fonksiyon jeneratörü ve hücre içinde bulunan destek elektrolitten oluşur. Referans elektrodu ile karşıt elektrot arasına bir gerilim uygulanır ve çalışma elektroduyla karşıt elektrot arasında oluşan akım okunur. Devreden geçen akım potansiyele karşı kaydedilerek voltamogramlar elde edilir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transfer edilen elektrotların sayısına, elektrot yüzey alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır [31]. Tersinmez tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızına bağlıyken tersinir tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızına bağlıdır.



Şekil 0.5. Dönüşümlü voltametricde potansiyel taraması ve akım potansiyel eğrisi
a) Dönüşümlü potansiyel taraması, b) Tarama sonucunda elde edilen voltamogram

Tablo 3.2. Tersinir, yarı tersinir, tersinmez reaksiyon özellikleri

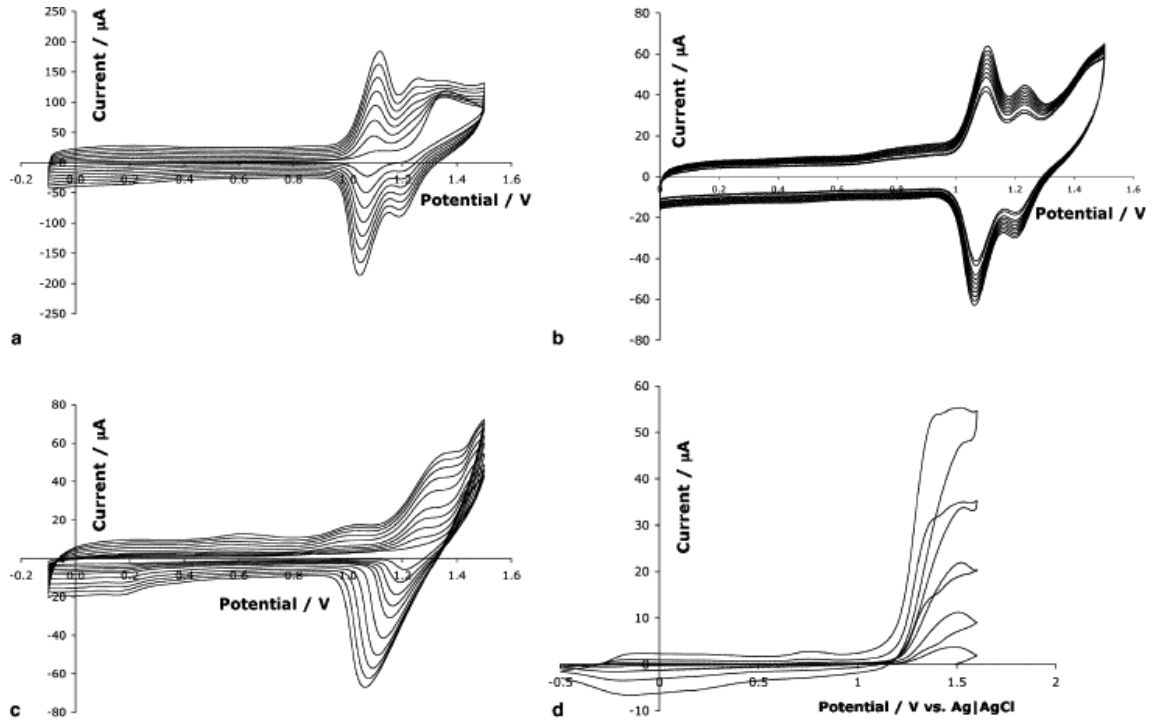
Tersinir	Yarı tersinir	Tersinmez
$\Delta E_p = 59/n$ Mv $E_p - E_{p/2} = 59/n$	$\Delta E_p > 59/n$ V ile artar	$E_p - E_{p/2} = 48/\sim$ cm
$I_{pa}/I_{pk} = 1$	Değişebilir ve 1'den küçük	Geri pik gözlenmez
I_p $v^{1/2}$ ile doğrusal E_p ise v 'den bağımsız	I_p $v^{1/2}$ doğrusal değil v arttıkça E_{pk} negatife kayar	I_p $v^{1/2}$ doğrusal v deki her 10 kat artışta $E_{pk} - 30/\sim$ cm



Şekil 0.6. Farklı numuneler için elektrot yüzeyinde pik akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile değişimi.

Dönüşümlü voltametri tekniği bileşiklerin elektroaktif özellikte olup olmadığı, yükseltgenme ve indirgenme davranışları, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farka eşdeğer olan bant aralığı belirlenebilmektedir [31].

Elektroaktif bir monomerin polimerizasyonu tersinmez bir tepkime gibidir. Sistemde iki tür bulunur: birincisi elektroaktif monomer diğeri elektrot yüzeyine birikmiş polimerdir. Anodik akımın artmaya başladığı potansiyel değerinde, monomerler radikal katyonuna yükseltgenmeye başlarlar. Monomerin yükseltgenmesini kimyasal eşleşme takip eder ve ilk önce dimerin sonra oligomerin oluşumu ile sonuçlanır. Halka birim sayısının artması ile akım şiddetinde artma olur [31].

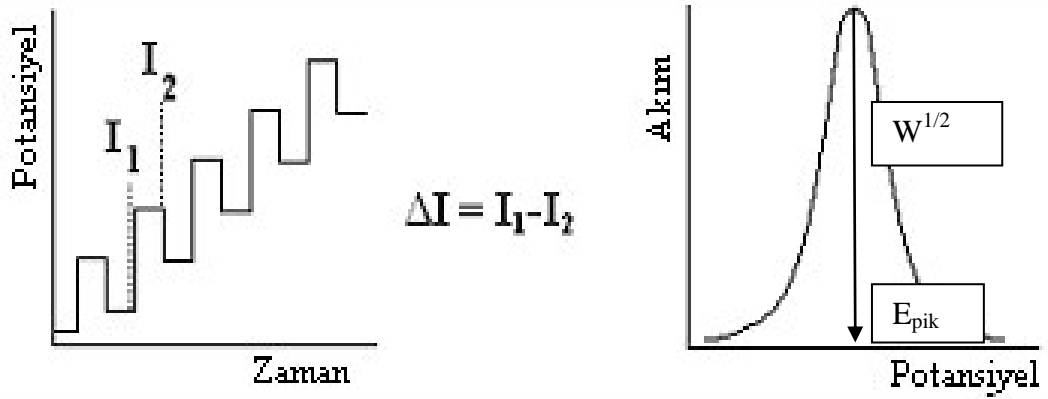


Şekil 0.7 Elektroaktif bir maddenin dönüşümlü voltogramı

Bu çalışmada bir elektroliz hücresi kullanılmış olup; çalışma elektrodu olarak İTO ve GC, karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ ve destek elektrolit içinse ACN içinde çözülmüş LiClO₄ kullanılmıştır.

- ***Difarensiyel Puls Polarografisi (DPP)***

Bu teknik eser miktarda elektroaktif maddenin tayinine fırsat verir. CV'den farkı akım pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı alınır. Çalışma elektrodu olarak da damlayan cıva kullanılır. Damlama zamanı kontrol edilebilir.



Şekil 0.8. Diferansiyel puls Polarografisi

$E^{1/2}$ de akım arttığı için potansiyelde azar azar arttığı için dönüm noktası azalır.

- **Potansiyostat**

Potansiyostat, elektroliz hücresinde çalışma elektrodunun potansiyelini belli bir değerde sabit tutmak için gereken akımı ayarlayan bir sistemdir. Böylece elektroliz boyunca elektroaktif maddenin derişimini, çözeltideki IR potansiyel düşüşünü ve çözeltinin direncini sabit tutar.

- **Fonksiyon Jeneratörü**

Fonksiyon jeneratörü sayesinde elektrodun potansiyeli istenilen hıza değiştirilebilir. Fonksiyonel jeneratörüne taranacak potansiyel aralığının komuta edilmesine izin verir.

3.3.2. Sabit Akım Elektrolizi

Bu elektroliz yönteminde akım sabit tutulur. İki elektrotlu hücre kullanılır. Bu sistemin dezavantajı potansiyel değişken bir parametre olduğundan çözücü ve elektrolit gibi istenmeyen türlerin reaksiyona girmesine engel olamaz.

BÖLÜM

BULGULAR

1.1. Deneyin Yapılışı

Bu çalışmada; susuz ortamda asetonitril içinde hazırlanmış 10^{-2} M LiClO_4 'dan 10mL alınarak, Ag/Ag^+ referans elektrodunun ve karşıt elektrot olarak platin telin bulunduğu hücreye 0,025 M tiyofen konulup İTO, GC, paslanmaz çelik elektrot gibi çeşitli çalışma elektrotlarının yüzeyinde elektropolimerizasyonla çoklu döngü yöntemiyle kaplamalar yapılmak istenmiştir. Hücre içinde her deneme öncesinde 15 dakika azot gazı geçirilmiştir. Azot gazının geçirilmesinin nedeni havanın oksijenini ortamdan uzaklaştırmaktır. Böylece oluşabilecek safsızlıklardan arındırılmış olur. Tiyofenden elektropolimerizasyon yöntemiyle ince iletken filmler elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bu ince filmlerin morfolojisi ve yüzey analizleri incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda daha verimli sonuçlar alınmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda platin telde kararmalar gözlenmiş olup bazen de çözelti içinde siyah benekler oluşmuştur. BASİ model voltametri cihazı kullanılmıştır. Konsantrasyon çalışmalarında 0-1600 mV aralığı taranmış olup her 20 döngüden sonra hücre temizlenmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda yapılan deneyler sonucunda en iyi sonucun 0,025 M tiyofen alınarak, İTO yüzeyinde döngülü voltametri yöntemiyle 100 mV tarama hızında 50 döngüde ve GC yüzeyinde 100 mV tarama hızında 10 döngüde olduğu gözlenmiştir. GC ve İTO yüzeyinde ince iletken, parlak siyah polimer filmler elde edilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotta yapılan elektropolimerizasyon da İTO ve GC gibi gözle görülebilen ince siyah film şeridi kaplama gözlenememiştir. Bunun sebebini Hacettepe Üniversitesi, Elif Abacı "Sulu ortamda anilin- tiyofen kopolimeri, homopolimeri ve kompozitlerinin paslanmaz çelik üzerine elektro sentezi" başlıklı tez çalışmasında 0,05 M bitiyofenin (-0,2)- (1,2) V gerilim aralığında paslanmaz çelik üzerinde siyah renkli bir film tabakası meydana getirdiğini ama bu aralıkta elektroaktif

olmadığını fakat yüzeyin de kaplanmış elektrottan farklı olduğunu tezine yazmıştır. Elektrot yüzeyine tiyofenin kaplanıldığından emin olmak için ferrosan ve ferri yüzey testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda çıplak elektrotta var olan ferrosan ve ferri piklerinin tiyofenle kaplanan GC elektrot yüzeyinde deneyin tekrarlanmasında yok olduğu gözlenmiştir. Buda bize GC yüzeyinin elektropolimerizasyon yöntemiyle tiyofenle iyi bir şekilde kaplandığını göstermiştir. İTO yüzeyinde ferrosan ve ferri yüzey testleri yapılmamış, İTO cam yüzeyi olduğundan mikroskopla bakılmış alınan yüzey analizi ve spektroskopik yöntemler neticesinde kaplama sırasında boşlukların olmadığı sonucuna varılmıştır. Daha sonra İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonla politiyofen biriktirme çalışmalarına geçilmiştir. Döngü sayısı arttıkça pik akımında azalmalar meydana gelmesi politiyofenin voltametik olarak biriktiğinin kanıtıdır. Kaplanan parlak siyah maddenin gerçekten de politiyofen olup olmadığını anlamak için IR'si alınmış iletken polimerlerin karakteristik piklerine bakılmıştır. Alınan IR sonuçlarına göre 1300 cm^{-1} civarında gözlenen gerilme bize elektropolimerizasyon yöntemiyle elde edilen siyah maddenin gerçekten de polimer olduğunu kanıtlamıştır. Akıllara gelen bir soru ise elektropolimerizasyonla yüzeye kaplanan polimerin yüzeye homojen kaplanıp kaplanmadığını anlamaktır. Bu sorunun cevabı içinse AFM ve SEM görüntüleri alınmıştır. AFM ve SEM sayesinde politiyofenin morfolojisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bize, politiyofenle kaplanan İTO yüzeyinin homojen bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Kaplama sonucunda elektropolimerizasyonla kaplanan elektrot yüzeylerinin suyla etkileşimlerinin nasıl olduğunu anlamak için temas açılarına (contac angle) bakılmıştır. Temas açısı ölçümlerine göre elektrot değişince yüzey açılarının değiştiği sonucuna varılmıştır. Temas açısı ölçümlerinde hem İTO hem GC elektrotları kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmamızda ise politiyofenle kaplanan elektrotların farklı pH'larda asetat tamponu, Britton Robinson tamponu ve Fosfat Tamponu içinde çözülmüş dopamin, askorbik asit, sistein ve histaminin voltametik davranışlarına bakılmıştır. Optimum şartların oluşturulmasına çalışılmıştır. Tiyofenle kaplanan çalışma elektrotlarına en iyi duyarlılık gösteren sonuçlar ise; asetat tamponu içinde çözülmüş dopamin ve askorbik asitin pik akımlarının verdiği duyarlılık olduğu gözlenmiştir. Sistein ve histamin çalışmalarında elde edilen veriler yeterli görülmemiştir. Sistein ve histamin için optimum şartlar sağlanamamıştır. Asetat tamponu içindeki dopamin ve askorbik asit için standart ekleme metodu kullanılmış ve farklı döngülerde politiyofenle kaplanmış GC yüzeyindeki pik akımlarının farklı olup

olmadığına da bakılmıştır. Bu iyonların duyarlılığına bakılırken sulu ortam referans elektrodu olan Ag/AgCl kullanılmıştır. Her deney öncesi hücreden 5 dakika azot gazı geçirilerek oluşabilecek safsızlıkları giderilmesi sağlanmıştır.

1.2. Kullanılan Kimyasallar

1.2.1. Dopamin (D)

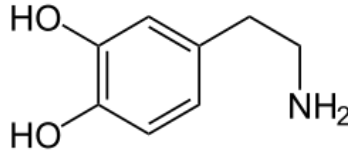
Vücutta kimyasal olarak depolanan bu madde beyinde nörotransmitter olarak görev yapmaktadır. Ayrıca beyindeki hipotalamustan da salgılanan bu madde nörohormon olarak da görev yapmaktadır. Eksikliğinde vücutta sinir sistemini etkilediğinden Parkinson hastalığına, şizofreniye sebep olur. Aşık olduğunda da bu madde beyin tarafından salgılanır. Dopamin (DA) amin yapılı nörotransmitter sınıfındadır. Dopamin sentezi fenilaminden başlar. Fenilamin hidroksilaz enzimi bunu tirozine çevirir. Tirozin ise tirozin hidroksilaz enzimiyle dopaya dönüşür. Dopa dekarboksilaz ile dopamine dönüşür [32].

Kimyasal formülü:



Kimyasal adlandırılması:

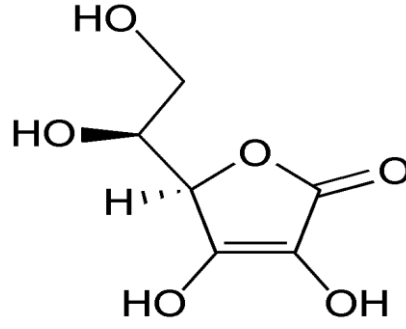
4-(2-aminometil)benzen-1,2-diol



Şekil 0.1 Dopaminin kimyasal yapısı

1.2.2. Askorbik Asit (AA)

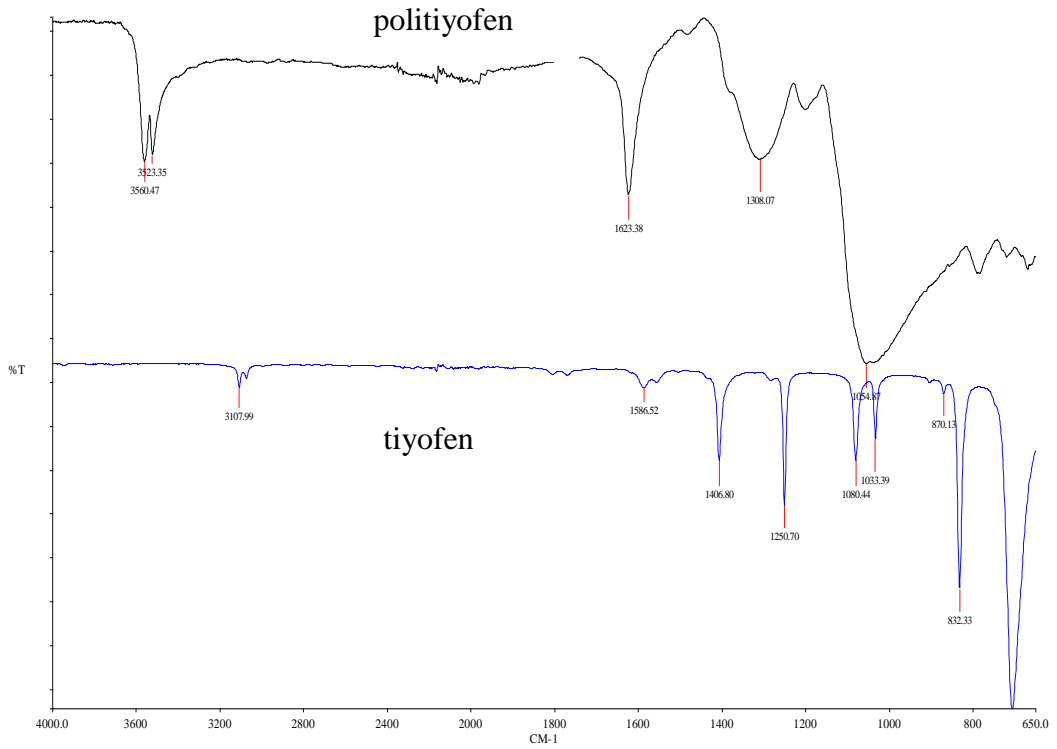
C vitamini olarak da bilinir. Bir monosakkarit türevidir olup glikoza ve diğer 6 C'lu monosakkaritlere benzer. Omurilik, akciğer ve göz gibi dokularda çok bulunur. Optikçe aktif olup polarize ışığı sağa çevirir. Eter, benzen, kloroformda çözünmez. Çoğu mekanizma C vitamini sentezleyemez. Dışarıdan alınması zorunludur. Eksikliğinde halsizlik, eklem ağrısı, uyuşukluk, küçük kanamalar baş gösterir.



Şekil 0.2 Askorbik asitin kimyasal yapısı

1.3. FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.3’de ITO yüzeyine susuz ortamda çoklu döngülerle kaplanan politiyofeni neşter yardımıyla kazıyıp biriktirerek etüvde kuruttuktan sonra FTIR spektroskopisinde alınan ölçümleri görülmektedir. 1300cm^{-1} de civarında gözlenen gerilme polimerleşme oluştuğunu gösterir. Monomerde gözlenen 1500 cm^{-1} deki pikler monomerin karakteristik pikleridir.

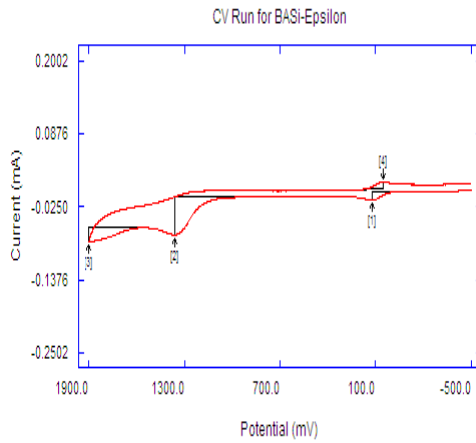


Şekil 0.3 Tiyofenin ve politiyofenin IR görüntülerinin karşılaştırması

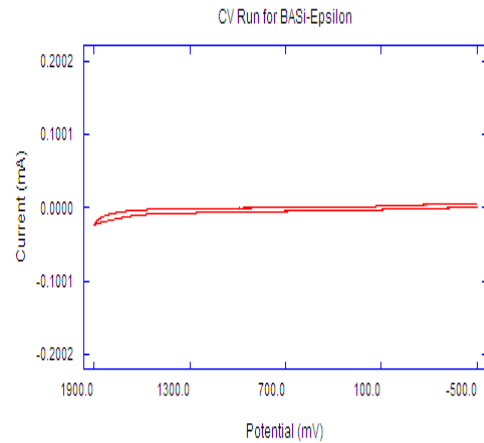
1.4. Yüzey Testleri

1.4.1. Ferrosen Testi

ACN ortamında 0,1 M LiClO₄ içinde 10⁻³ M ferrosendan 0,8- 1,6 V aralığında 100 mV/s tarama hızında 0,1 mL alınıp çıplak GC, Ag/Ag⁺ bulunan hücreye eklenmiştir. CV alınmış ve anodik ve katodik piklerinin görünmesinden sonra daha önceden politiyofenle 10 döngüde kaplanmış ve birgün açık havada bekletilmiş GC elektrot alınarak temiz bir hücrede tekrar CV'si alınmıştır. Çıplak GC elektrotta var olan piklerin kaplanan GC elektrotta kaybolması bize GC elektrodu politiyofenle tamamen kapladığımızı gösterir.



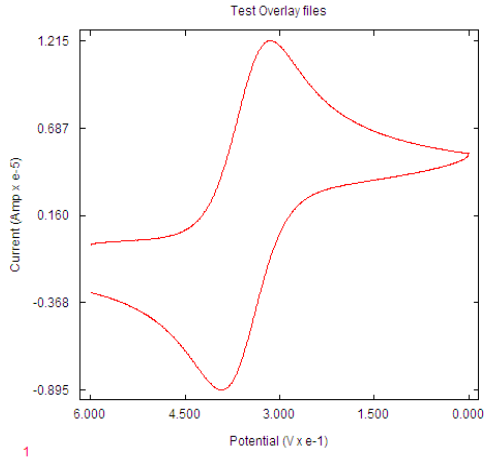
Şekil 0.4. Ferrosen içinde çıplak GC elektrot



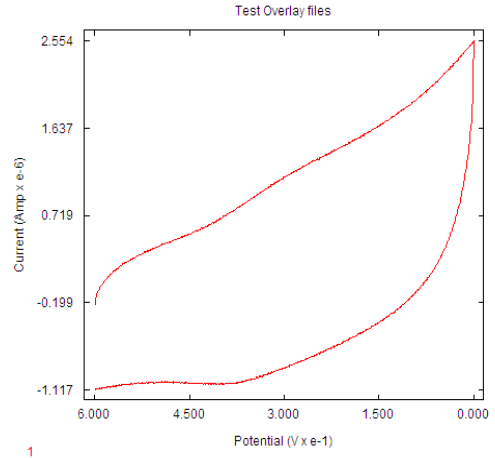
Şekil 0.5. Ferrosen içinde politiyofenle kaplanmış GC elektrot

1.4.2. Ferri Testi

10⁻³ M potasyum ferri siyanür K₃(Fe(CN)₆) 0,01 M sülfürik asit ortamında hazırlanmıştır. Ferrosen testinden farklı olarak negatiften pozitif doğru değil pozitifden negatife doğru taranmıştır. Ferrosen testinde uygulanan ortam sağlanmaya çalışılmış olup ferrosen testinde yapılan uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Çıplak GC elektrotta var olan piklerin kaplanan GC elektrotta kaybolması bize GC elektrodun politiyofenle tamamen kaplandığını gösterir. Elde edilen sonuçlar bize GC elektrodu politiyofenle başarılı bir şekilde kaplandığı sonucunu verir.



Şekil 0.6. Ferri içinde çıplak GC elektrot

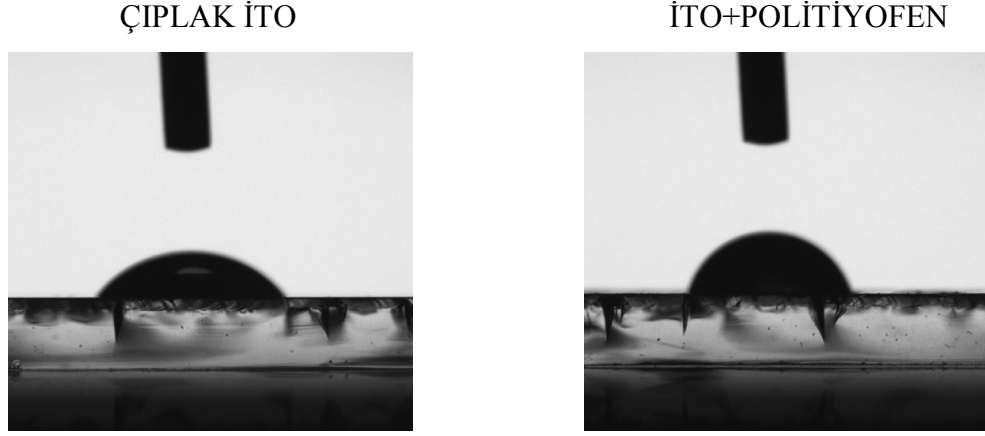


Şekil 0.7. Ferri içinde politiyofenle kaplanmış GC elektrot

1.4.3. Temas Açısı (Contac Angle) Ölçümleri

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Bu açının büyüklüğü; Sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvveti (kohezyon) ile sıvı katı arasındaki çekim kuvvetinin (adezyon) büyüklüğüne bağlıdır. Büyük temas açısı sıvı katı çekiminin azlığını gösterir. Açı 90° 'ye yakınsa hidrofobiktir. Ölçümler su damlatılarak ve kaplanan filmler 1 gün açık havada bekletildikten sonra alınmıştır. Temas açısı ölçümlerinde KSV marka (Finland) CAM200 modeli cihaz kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak İTO ve GC kullanılarak politiyofen de alınan ölçümler aşağıda verilmiştir:

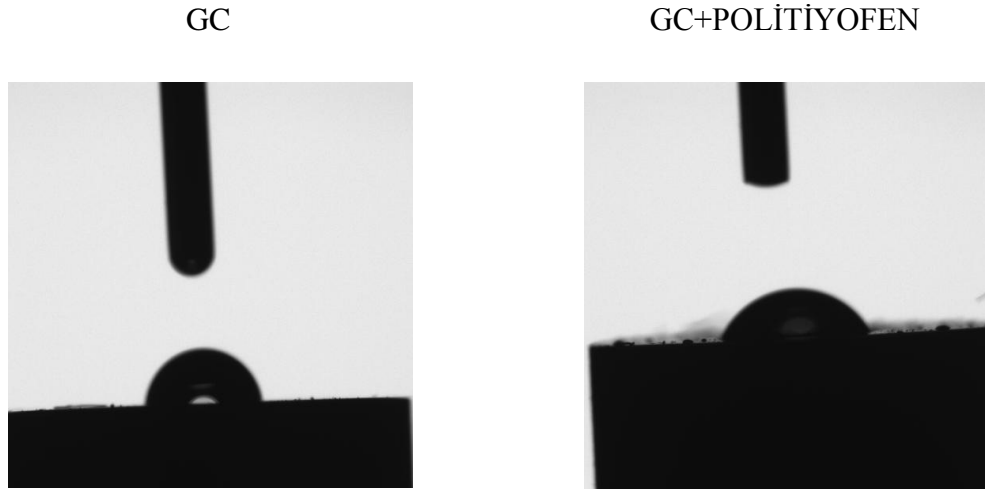


Şekil 0.8. Çıplak İTO ve politiyofenle kaplanmış İTO'nun temas açısı görüntüleri

Tablo 4.1 Çıplak İTO ve politiyofenle kaplanmış İTO'nun temas açısı ölçümleri

	1.ÖLÇÜM	2.ÖLÇÜM
ÇIPLAK İTO	53.78°	60.15 °
İTO+POLİTİYOFEN	76.27 °	65.8 °

Kaplanmamış (çıplak) İTO yüzeyinden farklı bölgelerden alınan iki farklı ölçüm değerlerine göre açısı 90°'den daha küçük bir açıya sahip olduğundan hidrofilik olma özelliği gösterirken, politiyofenle kaplanmış İTO yüzeyinin farklı bölgelerinden alınan iki ölçüm sonrasında açısının 90°'ye yakın olması hidrofobik özellik göstermeye başladığının bir sonucudur.



Şekil 0.9 Çıplak GC ve politiyofenle kaplanmış GC'nin temas açısı görüntüleri

Tablo 4.2 Çıplak GC ve politiyofenle kaplanmış GC'nin temas açısı ölçümleri

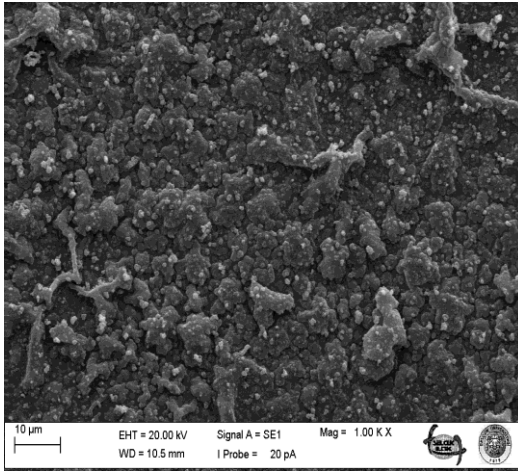
	1. ÖLÇÜM
GC	85.01 °
GC+POLİTİYOFEN	61.87 °

GC yüzeyi oldukça küçük olduğundan ikinci bir ölçüm alma imkanımız olmamıştır. Çünkü GC elektrodunun yarıçapı küçüktür. İTO yüzeyi ise oldukça geniştir. Sonuçlara bakıldığında İTO'dan farklı bir durumla karşılaşmaktayız. Çıplak GC daha hidrofobik bir özellik gösterirken (açısı 90° ye oldukça yakın) politiyofenle kaplanmış GC yüzeyinden alınan ölçümde açı küçülmüş ve daha hidrofilik bir özellik göstermiştir.

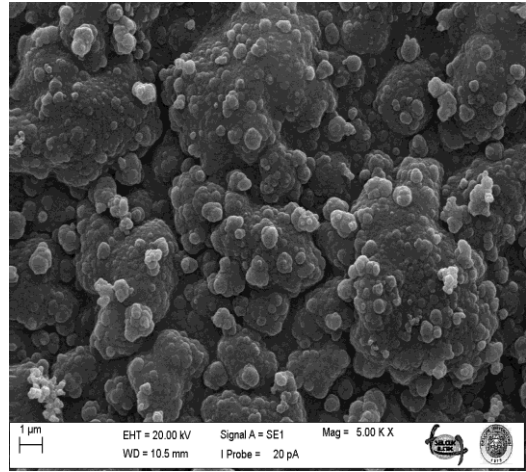
Buda bize politiyofenin GC ve İTO yüzeyine kaplandığında suyla farklı açılar yaptığını dolayısıyla elektrot değiştiğinde yüzey morfolojisinin de değiştiğini gösterir.

1.4.4. Politiyofenin SEM Görüntüleri

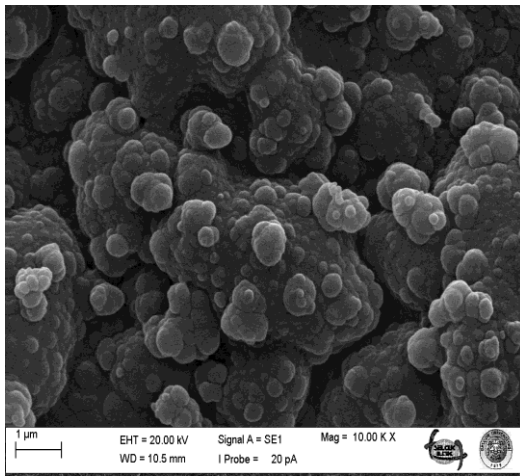
Taramalı elektron mikroskobunda (SEM); İTO yüzeyine kaplanan politiyofenin mikro yapıları incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda üst üste istiflenmiş granüllü, gözenekli, farklı boyutlarda tabakalı yapılar gözlenmiştir. Bunun sebebi politiyofenin yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Üst üste istiflenmiş granüllü yapılar birbirine benzerlik göstermektedir. Farklı bölgelerden alınan ölçümlere bakıldığında yüzeyin morfolojisinin her yerde aynı olduğu sonucuna varılmıştır.



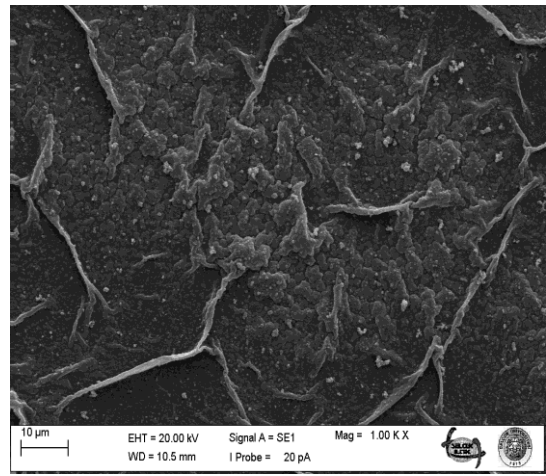
Şekil 0.10 10µm de Mag=1.00 İTO kaplanmış politiyofen



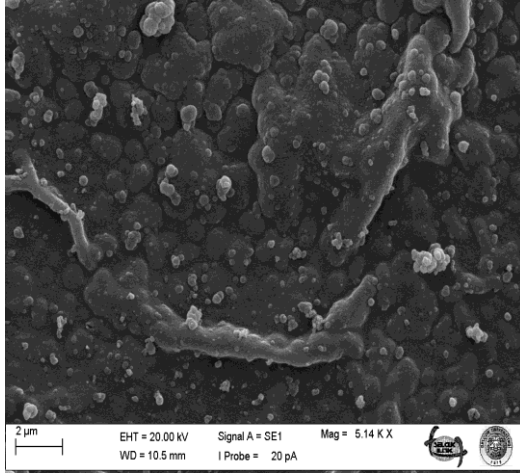
Şekil 0.11 1µm de Mag=5.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen



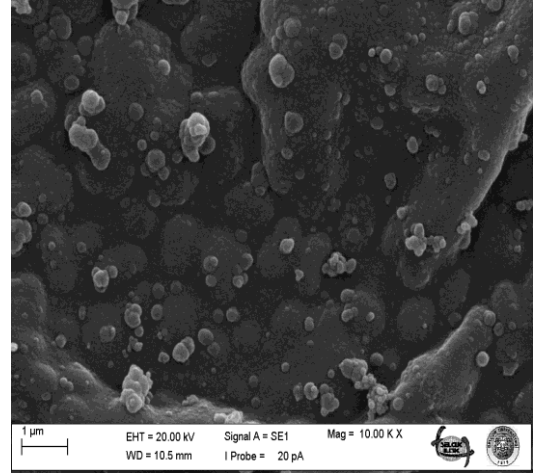
Şekil 0.12 1 µm de Mag=10.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen



Şekil 0.13 10 µm de Mag=1.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen



Şekil 0.14 2µm de Mag=514 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen



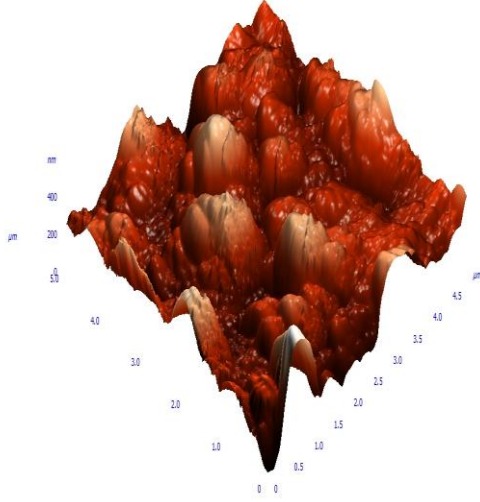
Şekil 0.15 1µm de Mag=10.00 İTO yüzeyine kaplanmış politiyofen

1.4.5. AFM (Atomic Force Microscopy) Görüntüleri

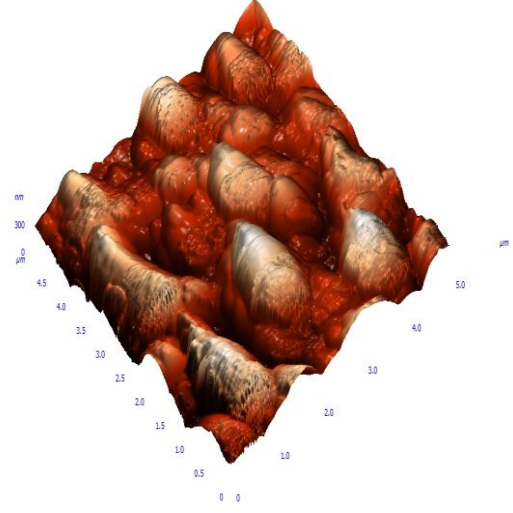
Bu sistemle doğrudan numunenin yüksekliğini ve numunedeki pürüzlülüğü ölçebilmekteyiz. SEM'den farkı numune vakum altında olmadan ölçüm alınırken TEM'den farkı ise numuneyi hazırlamak daha kolay ve ucuz olmasıdır. AFM'lerde alan küçüldükçe ra (Root Mean Square) ve rms (Average Roughness) değerlerinin küçülmesi ve bu iki değer birbirine yaklaşması beklenir. Böylece numunenin homojenliği hakkında bir karar verilebilir. Aşağıda 3, 5, 10, 25 µm (mikrometre)'lerde 1b ve 2b diye iki farklı bölgelerden alınan 2d ve 3d boyutlu görüntüler verilmiştir. Alınan sonuçlara göre İTO yüzeyinde politiyofenle kaplanmış elektrottun iki farklı bölgesinden alınan ölçümlerde; alan küçüldükçe ra ve rms değerlerinin küçülmesi yüzeyde homojen bir dağılım olduğunu şekilde gözükten yükseltelerin agregat birikimleri olduğunu bize gösterir. Agregat birikimleri İTO yüzeyinde kaplanmış politiyofen sonrasında yüzeyde biriken toz parçaları ve kaplama sırasında kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği sonucunda politiyofenin üst üste birikmesinden kaynaklanmaktadır. 2 boyutlu AFM görüntülerinde çıkan çizgiler kaplanmış İTO yüzeyinin tozlanmış olduğunu gösterir.

Aşağıda 2 ve 3 boyutlu görüntüleri verilmiştir:

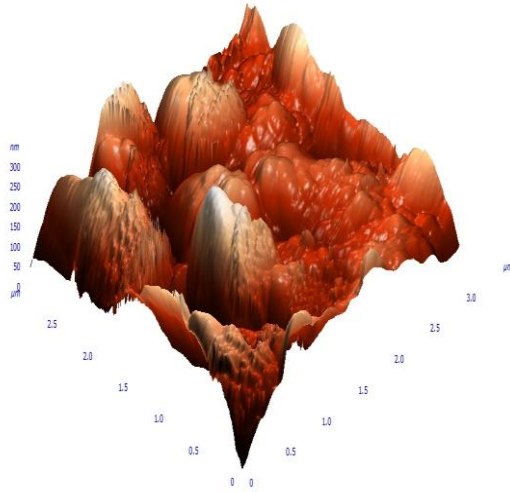
3 boyutlu AFM görüntüleri:



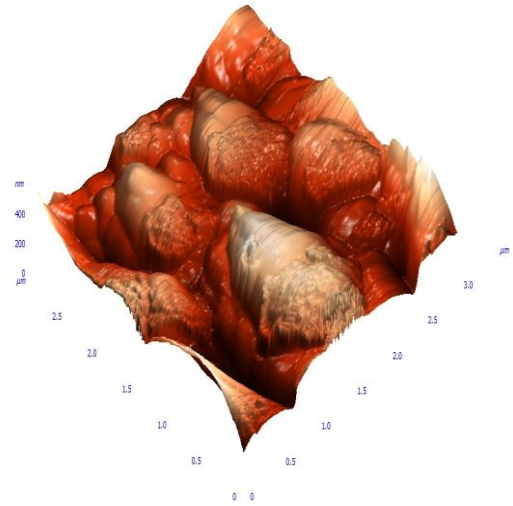
Şekil 0.16 Polityofen +İTO-5um-3d-2.b



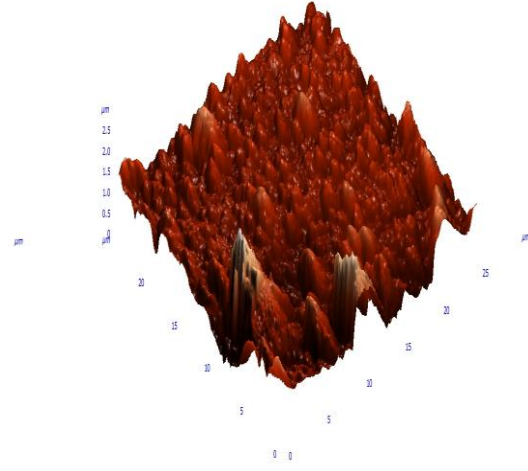
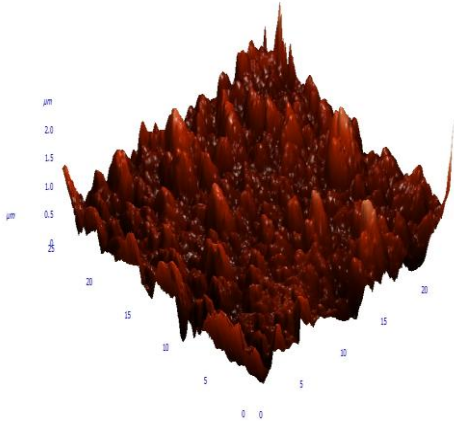
Şekil 0.17 Polityofen +İTO-5um-3d-1b



Şekil 0.18 Polityofen +İTO-3um-3d-2b

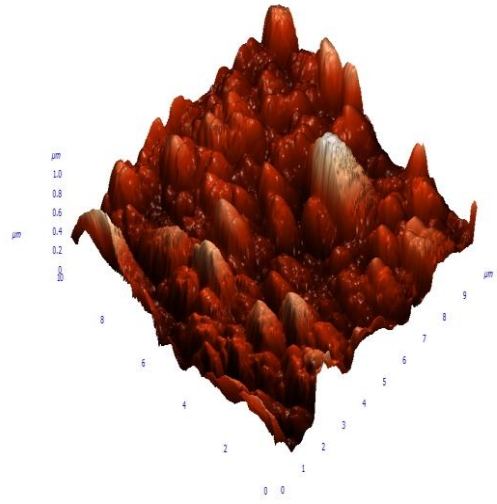
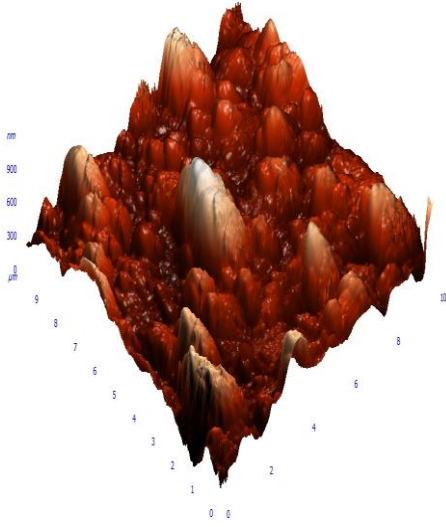


Şekil 0.19 Polityofen +İTO-3um-3d-1b



Şekil 0.20 Politiyofen +İTO-25um-3d-2b

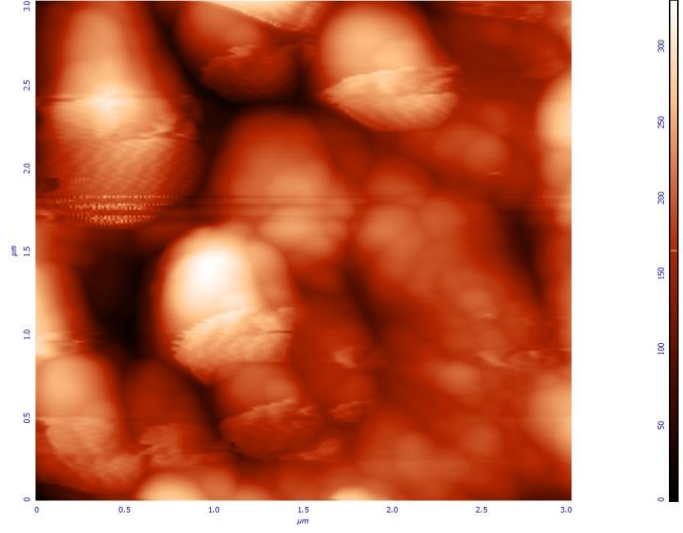
Şekil 0.21 Politiyofen +İTO-25um-3d-1b



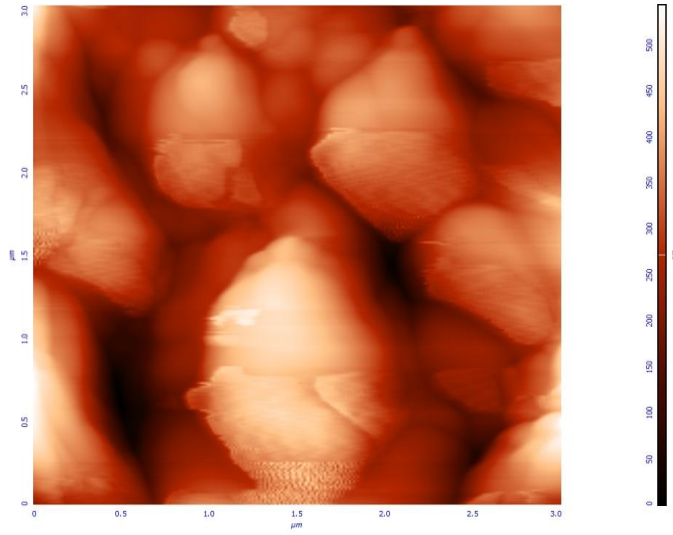
Şekil 0.22 Politiyofen +İTO-10um-3d-2b

Şekil 0.23 Politiyofen +İTO-10um-3d-1b

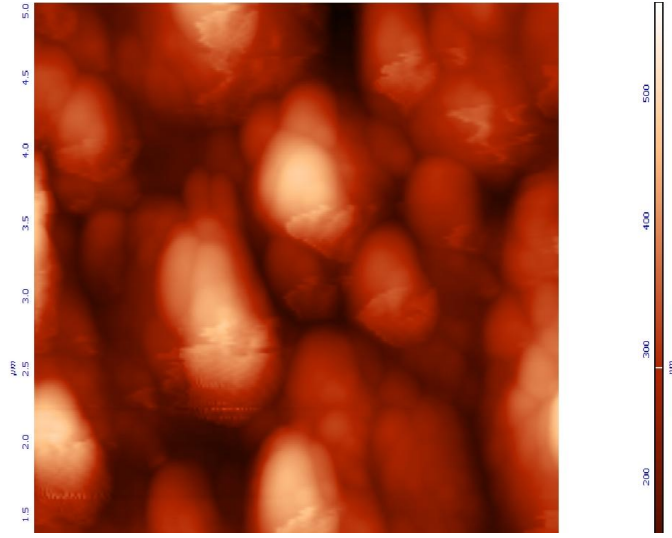
2 boyutlu AFM görüntüleri:



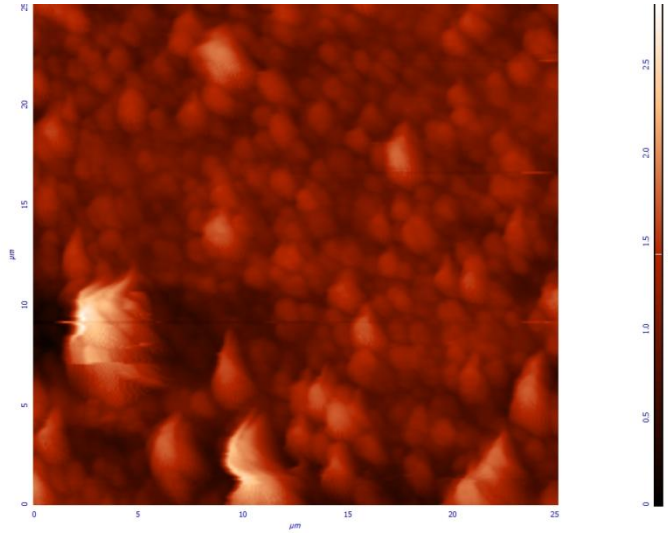
Şekil 0.24 Politiyofen +İTO-3um-2d-2b



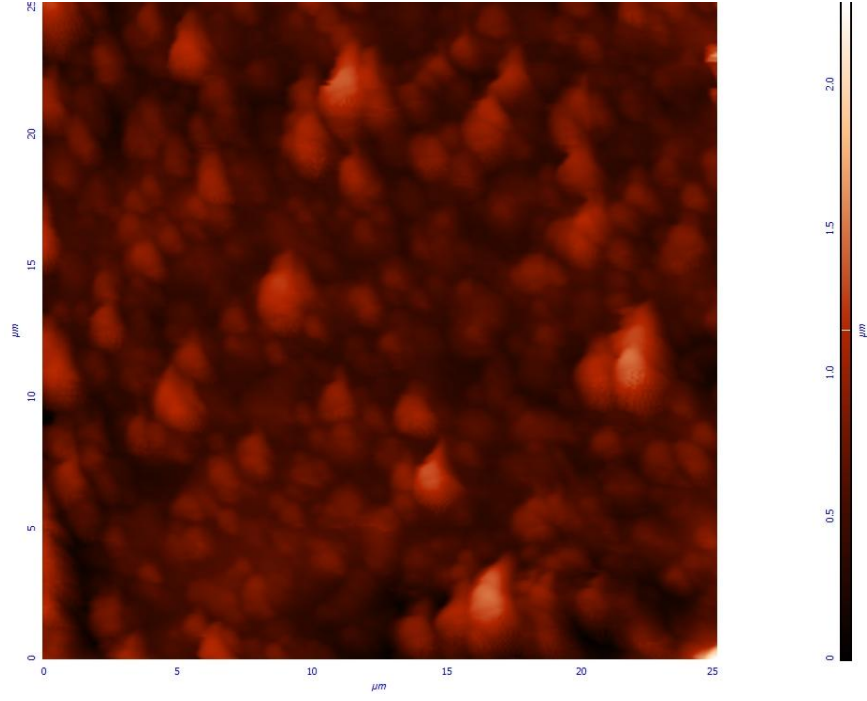
Şekil 0.25 Politiyofen +İTO-3um-2d-1b



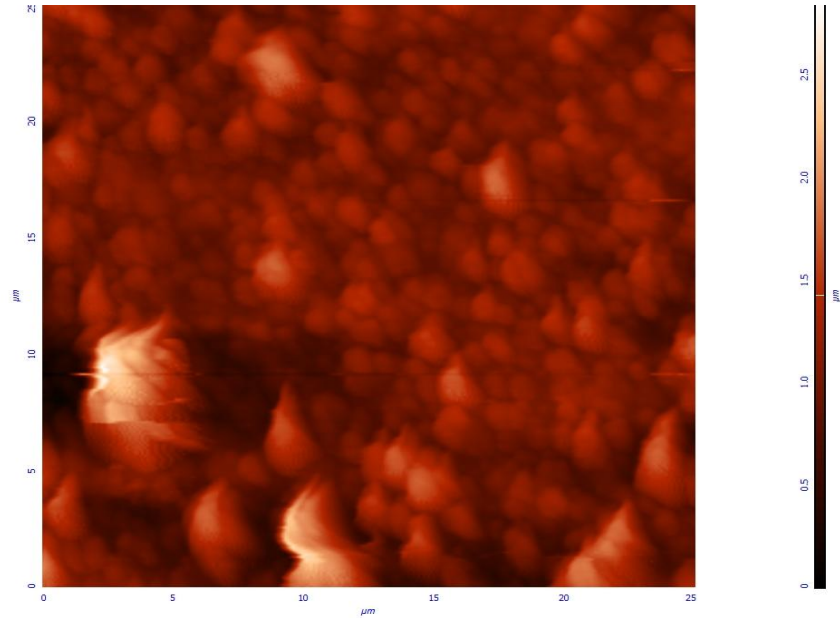
Şekil 0.26 Politiyofen +İTO-5um-2d-2b



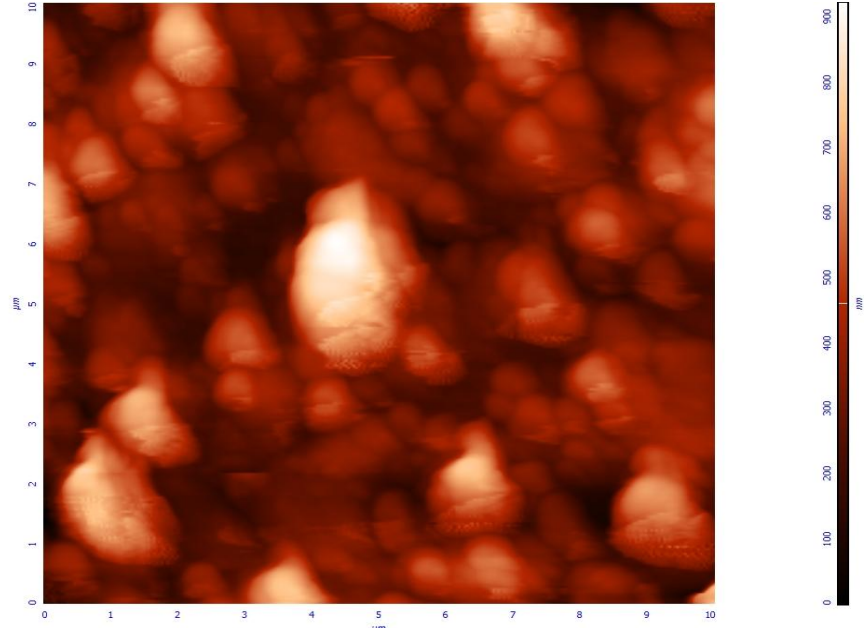
Şekil 0.27 Politiyofen +İTO-5um-2d-1b



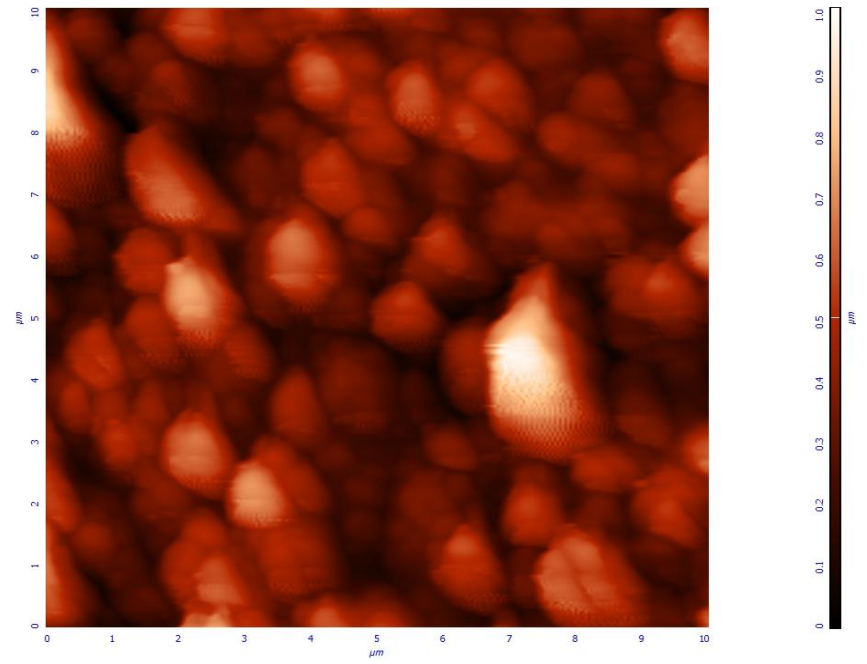
Şekil 0.28 Politiyofen +İTO-25um-2d-2b



Şekil 0.29 Politiyofen +İTO-25um-2d-1b



Şekil 0.30 Polityofen +İTO-10um-2d-2b



Şekil 0.31 Polityofen +İTO-10um-2d-1b

Tablo 4.3. İki farklı yüzeyden alınan farklı mikrometrelerdeki AFM görüntüleri

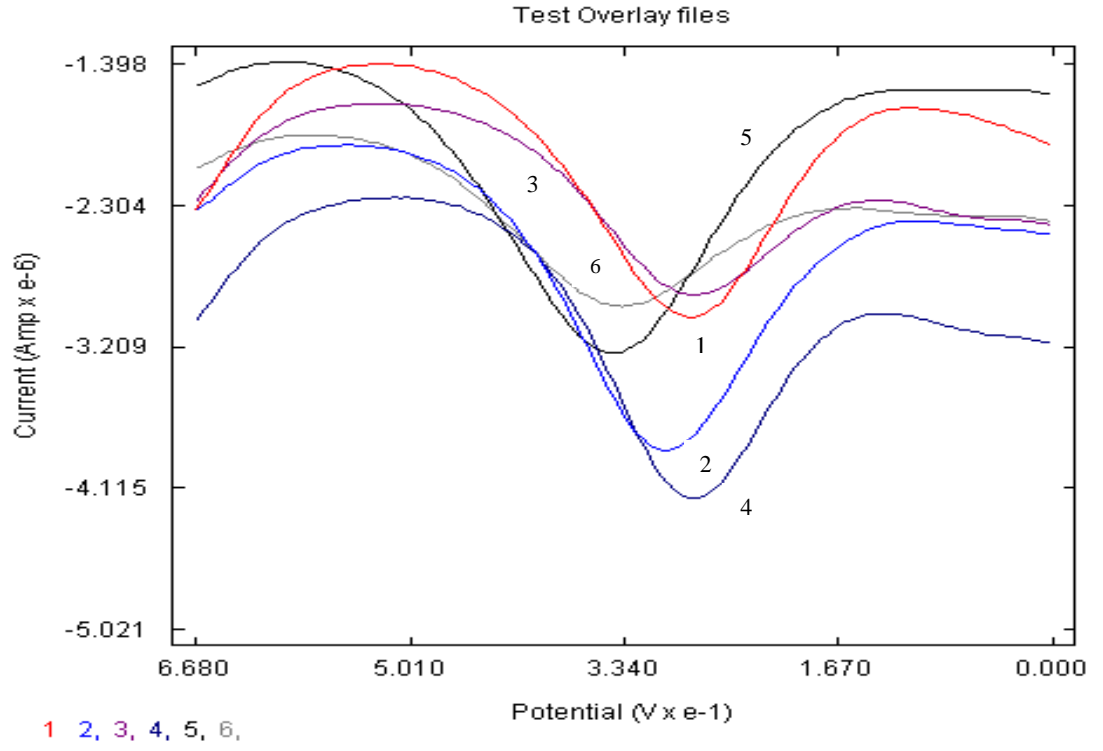
	1.YÜZEY	2.YÜZEY
25 um	ra : 204,141 nm rms: 287,642 nm	ra : 148,26 nm rms: 197,267 nm
10 um	ra : 112,66 nm rms: 144,023 nm	ra : 109,129 nm rms: 141,23 nm
5 um	ra : 85,977 nm rms: 105,42 nm	ra : 64,4725 nm rms: 82,6772 nm
3 um	ra : 73,5449 nm rms: 92,4067 nm	ra : 40,19 nm rms: 52,6597 nm

1.5. Polarografik Çalışmalar

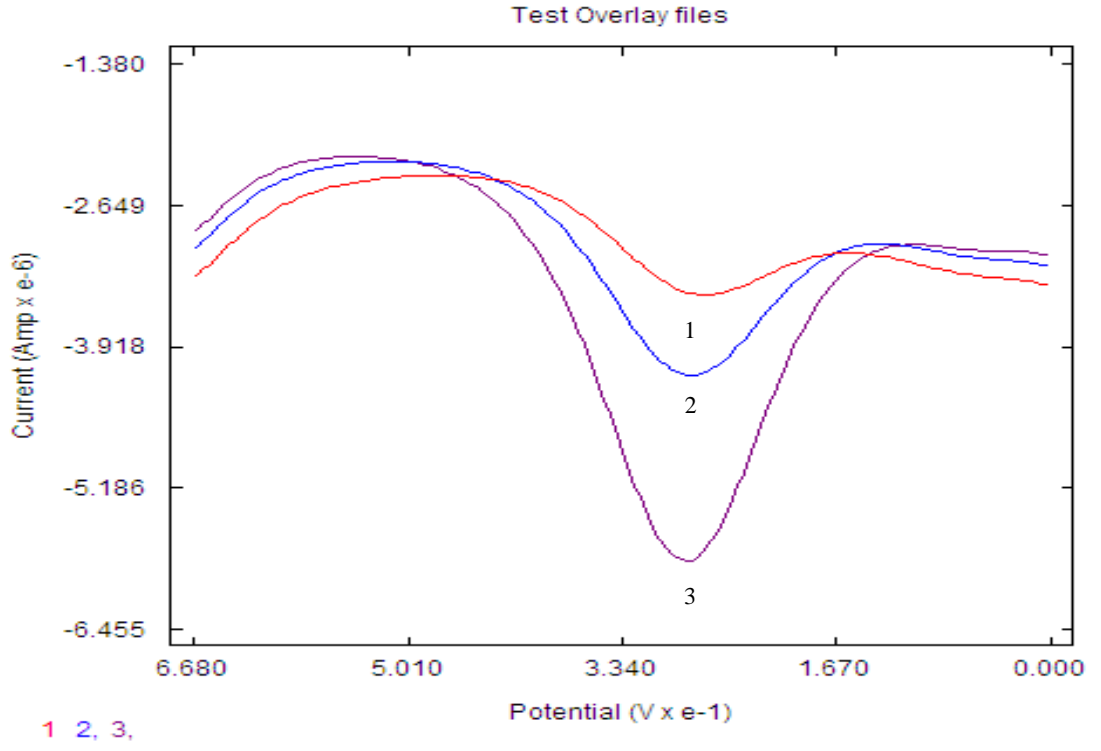
1.5.1. Farklı Döngülerde Politiyofenle Kaplanmış GC elektrottaki Pik Akımları

- *AA İçin Pik Akımları*

0,1 M 100 mL suda hazırlanan Asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M AA'nın daha önceden politiyofenle farklı döngülerde kaplanıp, bir gün açık havada bekletilen elektrot yüzeyinde, DPP metoduyla pik akımlarına bakılmıştır. 10^{-2} M LiClO_4 'dan 10 mL hücreye alınarak 0,025 M tiyofen eklenerek farklı döngülerde politiyofenle kaplanan elektrotlar kullanılmıştır. Kullanılan hücrede karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Ortamdan her ölçüm öncesi 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. En yüksek pik akımının 60 döngüde politiyofenle kaplanan elektrot yüzeyinde olduğunu gözlemlenmiştir. Standart ekleme metodu kullanılırken 60 döngüde kaplanan GC elektrot kullanılmıştır. AA için duyarlı bir çalışma elektrodu, bir sensör yapılabilmesi için uğraşmıştır.



Şekil 0.32. DPP yöntemi kullanılarak 1.) çıplak GC 2.) 20 döngü GC 3.) 40 döngü GC 4.) 60 döngü GC 5.)80 döngü GC 6.)100 döngü GC döngüde kaplanan GC yüzeyindeki AA'nın pik akımları.

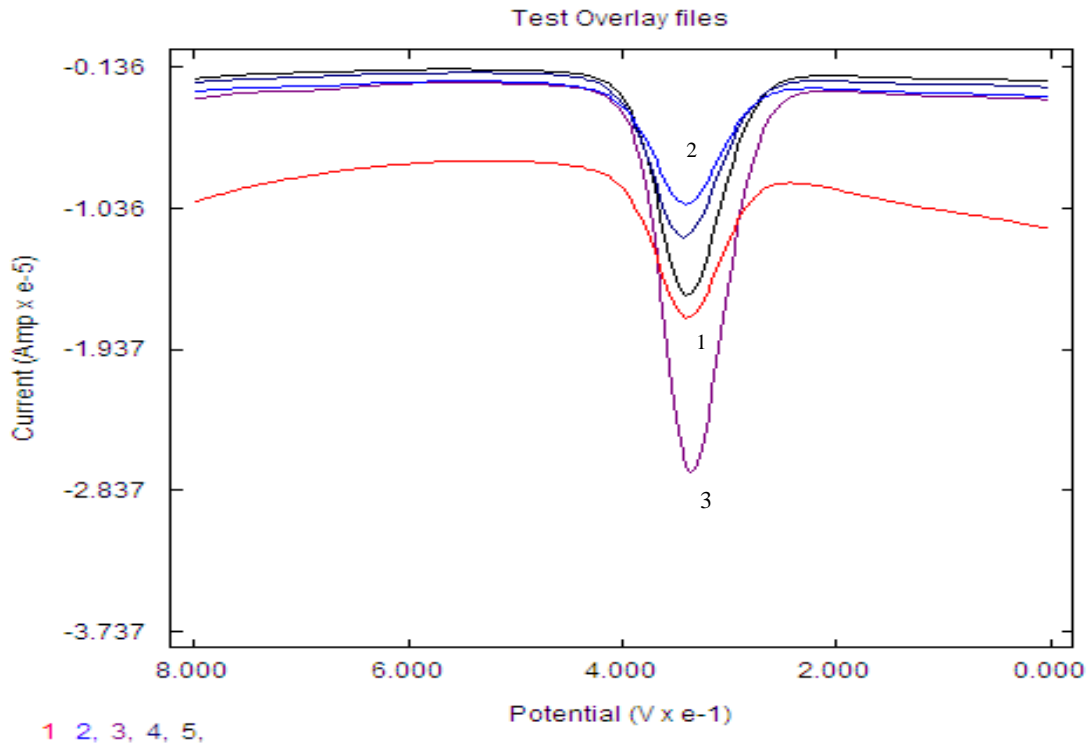


Şekil 0.33. DPP yöntemi kullanarak yapılan standart ekleme metoduyla pik akımları

1) 0,1 mL AA 2) 0,2 mL AA 3) 0,3 mL AA

- **D İçin Pik Akımları**

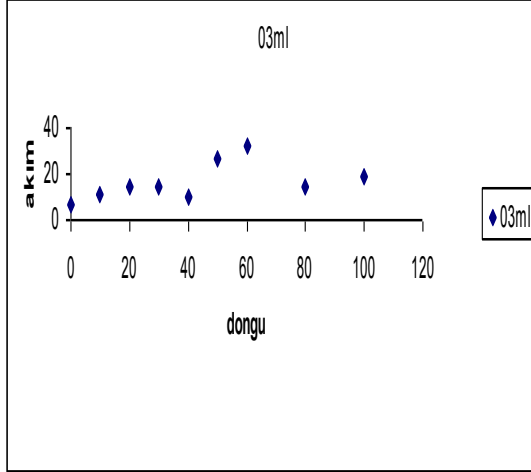
0.1 M 100 mL suda hazırlanan Asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M D'nin daha önceden politiyofenle farklı döngülerde döngülerde kaplanıp, bir gün açık havada bekletilen elektrot yüzeyinde, DPP metoduyla pik akımlarına bakılmıştır. 10^{-2} M LiClO₄'dan 10 mL hücreye alınarak 0,025 M tiyofen eklenerek farklı döngülerde politiyofenle kaplanmış elektrotlar kullanılmıştır. Kullanılan hücrede karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl kullanılmıştır. Ortamdan her ölçüm öncesi 5 dakika azot gazı geçirilmiştir. En yüksek pik akımının 60 döngüde politiyofenle kaplanmış elektrot yüzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. Standart ekleme metodu kullanılırken 60 döngüde kaplanmış GC kullanılmış olup, D'nin pik akımlarına duyarlı bir sensör yapılmaya çalışılmıştır.



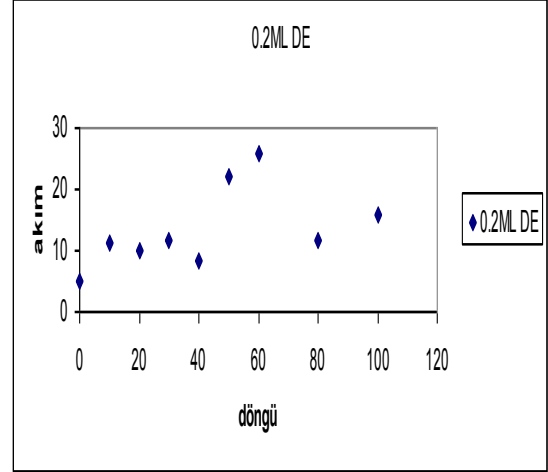
Şekil 0.34 DPP yöntemi kullanılarak 1.) çıplak GC 2.) 20 döngü GC 3.) 60 döngü GC 4.) 40 döngü GC 5.) 80 döngü GC'da kaplanan GC yüzeyindeki D'nin pik akımları

Tablo 4.4. Farklı konsantrasyonlarda D'nin döngü-akım grafikleri

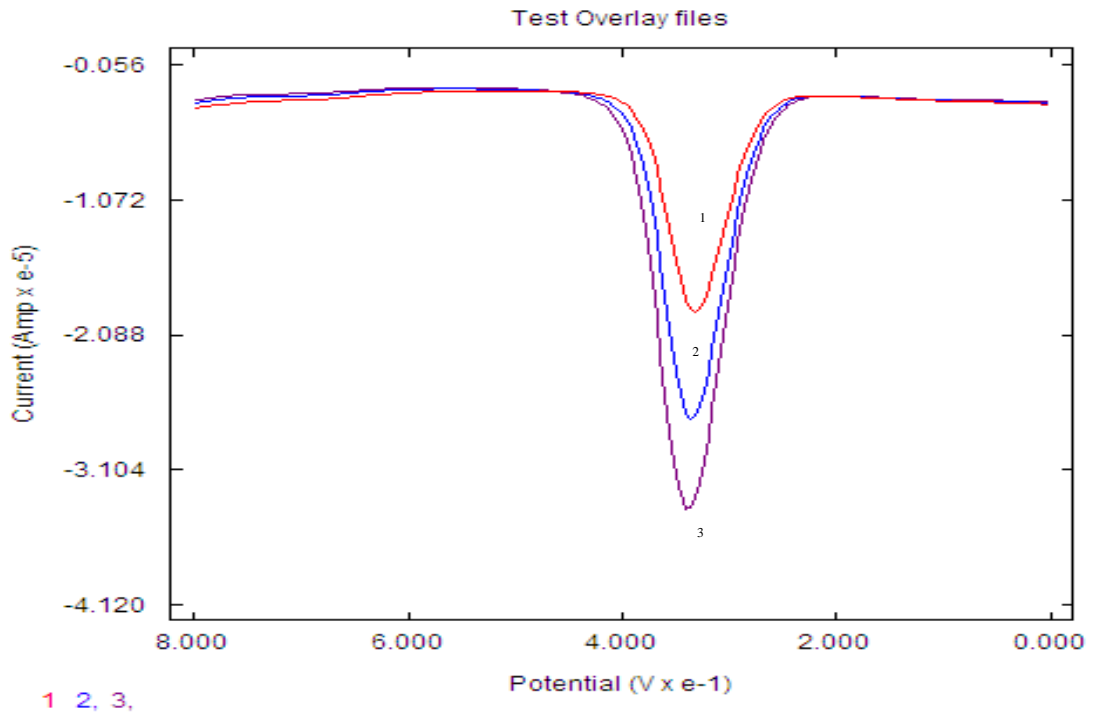
a.)



b.)

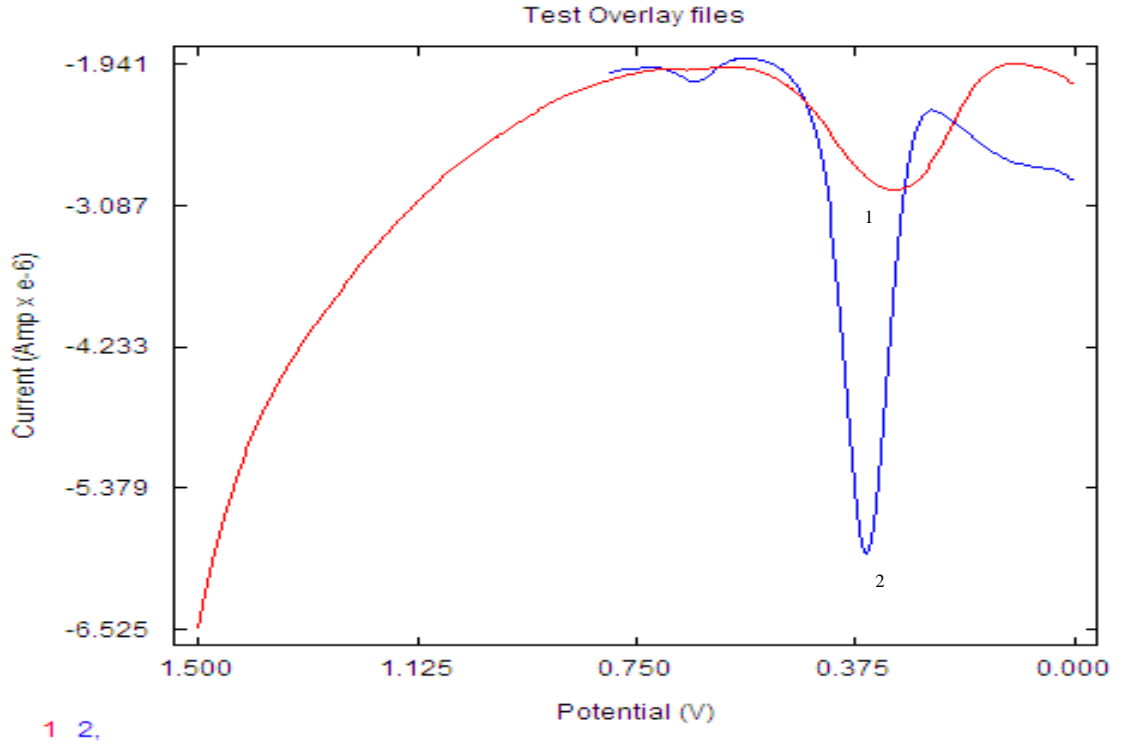


Tablo 4.4.a) ve Tablo 4.4.b) 'de 10^{-2} M D'den 0,2 mL ve 0,3 mL alınarak 10^{-2} M 10 mL asetat tamponu olan hücreye eklenmiştir. Alınan DPP ölçümlerini pik akımlarına karşı döngü sayıları grafiğe geçirilmiştir.



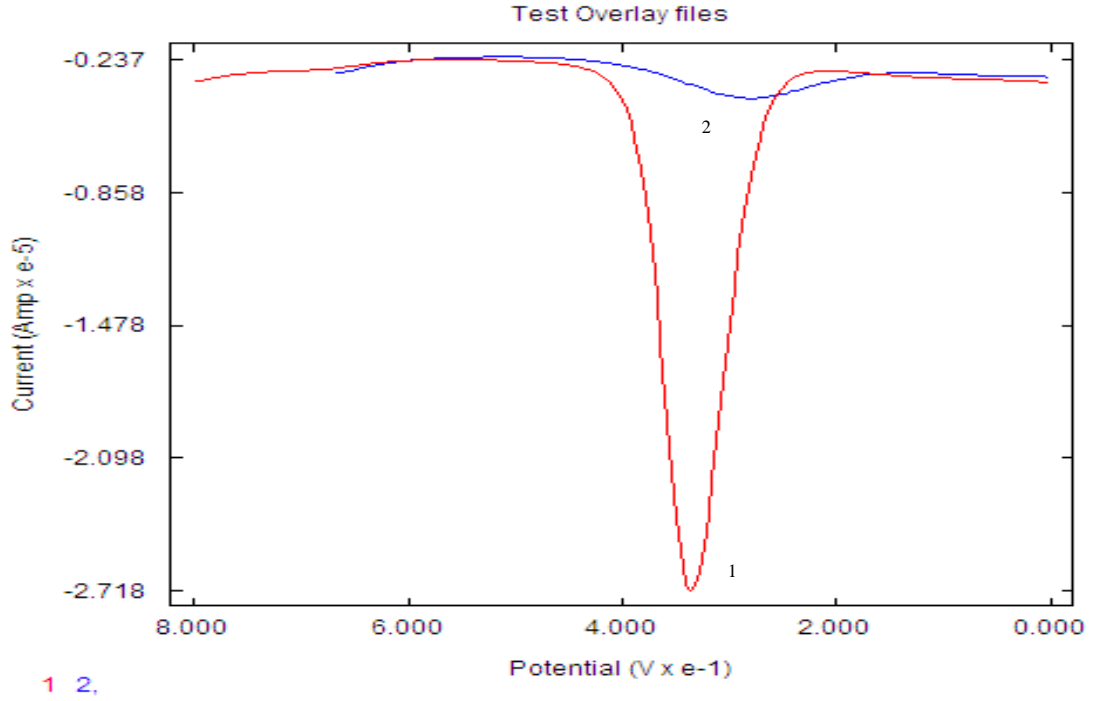
Şekil 0.35. DPP yöntemi kullanarak yapılan standart ekleme metoduyla pik akımları
1) 0,1 mL D 2) 0,2 mL D 3) 0,3 mL D

Yapılan çalışmalarda D ve AA'nın kaplanmış GC da pik potansiyellerinin yaklaşık aynı yerde olduğunu ama farklı yerlerde pik akımlarının çıktığı gözlenmiştir. Aşağıda karşılaştırmak amacıyla çıplak ve kaplanmış GC elektrot da 0,1 M asetat tamponunda 10^{-2} M D ve AA'nın DPP metodu kullanarak pik akımları alınmıştır.



Şekil 0.36. Çıplak GC' daki pik akımları

1) 0,2 mL AA'nın DPP'si 2) 0,2 mL D'nin DPP'si.



Şekil 0.37. Kaplanmış GC' daki pik akımları

1) 0,2 mL D'nin DPP'si 2) 0,2 mL AA'nın DPP'si.

DPP ölçümlerinden de anlaşıldığı gibi kaplanmış GC elektrotta ve çıplak GC elektrotta pik potansiyeli aynı yerde çıkmıştır. Buna rağmen kaplanmış GC elektrotun DPP ölçümleri alındığında, pik akımlarında yaklaşık 10 katlık bir artış olmuştur. AA ve D'nin pik akımlarına duyarlı bir çalışma elektrodu yapılmıştır.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektropolimerizasyon yöntemiyle İTO yüzeyine politiyofen kaplandıktan sonra biriktirilme işlemlerine başlanılmıştır. Biriktirilen politiyofen kurutulup IR'si alınmıştır. Sentezlenen siyah malzemenin gerçekten de polimer olup olmadığı şekil 4.3'de gözükten 1300 cm^{-1} 'lerde çıkan gerilme pikinin varlığıyla kanıtlanmıştır.

Elektropolimerizasyonla sentezlenen polimere ferrosen ve ferri yüzey testleri uygulanmıştır. Yapılan yüzey testlerinde şekil 4.5 ve şekil 4.7 de olduğu gibi çıplak GC elektrotta var olan piklerin kaplanan GC elektrotta kaybolduğu gözlenmiştir. Bu piklerin kaplanan elektrotta kaybolması GC yüzeyinin tam anlamıyla politiyofenle kaplandığı sonucunu vermiştir.

Çıplak İTO ve çıplak GC elektrotlarının sıvı yüzeyi ile temasta oluşturdukları açılara bakılmıştır. Alınan politiyofen temas açısı ölçümlerinde çıplak İTO'nun sıvı yüzeyiyle yaptığı açı 90° 'den küçük olduğu için hidrofilik karakter göstermiştir. Kaplanan İTO ise tablo 3'de gösterildiği gibi sıvı yüzeyiyle yaptığı açıyı 90° ye yaklaştırdığı için hidrofobik karakter sergilemiştir. Alınan ölçümlerinde çıplak GC'nun sıvı yüzeyiyle yaptığı açıysa hidrofobik karakter sergilerken politiyofenle kaplanmış GC elektrot tablo 4'de gösterildiği gibi hidrofilik karakter sergilemiştir. Çalışma elektrodu değişikçe yüzeyin sıvı yüzeyiyle yaptığı açı da değişmiştir.

Kaplanan İTO yüzeyinden alınan SEM görüntüleri bize elektropolimerizasyonla sentezlenen politiyofenin İTO yüzeyinde homojen bir şekilde kaplandığını gösterir. Çünkü üst üste istiflenmiş granüllü yapılar birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik yüzeyin morfolojisinin her yerde aynı olduğunu yani yüzeyin homojen bir

şekilde kaplanmış olduğunu gösterir. 2 ve 3 boyutlu olarak İTO' nun farklı bölgelerinden ve farklı boyutlarda alınan AFM görüntülerinde agregat oluşumuna rastlanılmıştır. Bu agregatlar yüzeyin tozlanmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 5'te olduğu gibi alan küçüldükçe r_a ve rms değerlerinin küçülmesi yüzeyin homojen dağıldığını gösterir.

Kaplanan GC elektrotların, uygulama alanı olarak Polarografik çalışmalar yapılmıştır. 0,1 M 100 mL suda hazırlanan asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M D ve 0,1 M 100 mL suda hazırlanan asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M AA'nın kaplanan GC elektrottaki voltametrik ve Polarografik davranışları incelenmiştir. Döngü sayısının pik akımına etki edip etmediğini anlamak için 20, 40, 60, 80, 100 döngülerde GC elektrot politiyofenle kaplanıp, DPP yöntemi kullanılarak ayrı ayrı 0,1 M 100 mL suda hazırlanan asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M AA ve 10^{-2} M D için pik akımlarına bakılmıştır. En yüksek pik akımının 60 döngü ile kaplanan GC elektrotta olduğu şekil 4.32 ve 4.34 de gözlenmektedir. AA ve D'nin çıplak GC elektrotta pik potansiyelleri yaklaşık olarak aynıdır. 60 döngü ile politiyofenle kaplanan GC elektrot yüzeyinde AA ve D için DPP metodu kullanılarak yapılan standart ekleme metodu şekil 4.33 ve 4.34'te uygulanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda ise 10 mL asetat tamponu bulunan hücreye konulan 0,1 M 100 mL suda hazırlanan Asetat tamponu içinde çözülmüş 10^{-2} M AA ve D'den 0,2 mL alınarak modifiye edilen GC elektrotla pik potansiyellerinin ayrılıp ayrılmayacağına bakılmıştır. Elde ettiğimiz sonuca göre pik potansiyellerinde ayrım olmadığı ama pik akımlarında çıplak GC'a göre 10 katlık bir artış olduğu gözlenmiştir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle politiyofen kaplanan İTO ve GC çalışma elektrotlarının AA ve D'nin pik akımlarını ayırmada duyarlı olduğunu, AA ve D'nin pik akımlarını ayırabilen, pik akımlarına duyarlı bir sensör yapıldığını gösterir.

KAYNAKLAR

1. Yılmaz, L. Ciangaa, Y. Güner, L. Topppare, Y. Yağcı, elektropolimerizasyonda fotokimyasal radikal polimerizasyon ve bunların kullanımı ile, tiyofen-ihativa eden N-fenil maleimid ve stirenin kopolimerleri alternatif sentezi ve karakterizasyonu, polimer cilt: 45, 5765- 5774, 2004
2. H.Shirakawa, The discovery of polyacetylene film the dawning of conducting polymers (Nobel Lecture), Angewandte Chemie-Internation Edition, 40, 2575, 2001
3. Stenger-Smith j.d. Intrinsically Electrically Conducting Polymers, Synthesis, Characterization, and Their Applications Volume 23, number 1, s. 57-79(23), 1998
4. Mustafa Okutan, Yusuf Yerli, S. Eren San, Faruk Yılmaz, Okan Günaydın, Murat Durak, Tiyofen Tabanlı İletken Polimerlerin Dielektrik Özellikleri, Sentetik Metal Cilt: 157, 368- 373, 2007
5. Pekmez K, Araştırmacılar: Yıldız A, Özyörük H., Pekmez Özçiçek N, İletken Polimerler, Redoks Polimerleri ve Bunların Kompozitlerinin Elektrokimyasal yolla Sentezi ve Uygulamaları, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi, Güzümlü Araştırma Projesi, Proje No: 03 G 081, Proje Yürütücüsü, Mart, 2006
6. Tokgöz S, Enerji Depolamada Polimer Modifiye Karbon Fiber Mikroelektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, s. 2- 11-18-20, 2008
7. Naarmann, H., at all., Science and Applications on Conducting Polymers, Makromal chem. , 2345, 1991
8. Kumar, D., Sharma, RC., Advances in Conductive Polymers, Eur polym. J.;34 1053-1060, 1998
9. <http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm>
10. Varol R, Tiyofen Sonlu Bisfenol –A-Diglisidileter ve Piroölün İletken Aşı Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ün, Niğde, 23, 2007
11. Çelikkın H, Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot Kullanarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini, Gazi Ün., Ankara, Yüksek lisans tezi, 23, 2001

12. Stenger-Smith, J. D. Prog. Polym. Sci.,s. 23,57, 1998
13. Guadalupe, A.R., and Abruna, H.D., Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes. Anal. Chem., s.57, 142, 224, 225, 1985
14. Peterson at all., Electrochim. Acta., s. 37(9), 1495, 1992
15. İnce A, Ferrosen Bulunduran Bazı Tiyofasfanat Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Adsorbsiyonlarının İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Selçuk Ün., Konya, 21-23-28, 2008
16. Delamar, M. Desarmot, G. Fagebaume, O. Hitmi, R. and Pinson, J., Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. Carbon., s. 35; 801-807., 1997
17. Meyer, V., Ueber den Begleiter des Benzols im Steinkohlenteer [On a substance that accompanies benzene in coal tar], Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft , 16: 1465–1478.doi:10.1002/cber.188301601324, 1883
18. Shirakawa, H., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers , Department of Chemistry and Department of Physics, Laboratory for Research on the Structure of Matter, Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x, University of Pennsylvania, Philadelphia 19104, 1977
19. Zourob at. all, Principles of Bacterial Detection Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems, Cranfield Universty, UK, 2008
20. Yasuhiko Shirota , Naoki Noma , Humiaki Kanega and Hiroshi Mikawa., Preparation Of An Electrically Conducting Polymer By The Electrolytic Polymerization of *N*-vinylcarbazole, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 470-471, 1984
21. Imanishi et al Sato J., Sekizawa, Y., Owada, E., Ito, K., Sakuta, N., Yoshihara, M., Goto, T. and Kobayashi, Y., Sensitive Analytical Method For Serum Primidone And Its Active Metabolites For Single-Dose Pharmacokinetic Analysis İn Human Subjects, Chem Pharm Bull, 34:3409–3052, 1986,
22. Wei, A., Covarrubias, M., Butler, A., Baker, K., Pak, M., Salkoff, L., K⁺ Current Diversity is Produced By An Extended Gene Family Conserved in Drosophila and Mouse.Science, 248: 599-603, 1990

23. Dong and Zhang, Bazzaoui et al., Tropane alkaloids of *Datura innoxia* from Morocco, *Z Naturforsch C. Apr*; 60(2): 158-62, 1994
24. A. Tuken., Analysis and Assessment of Seismic Drift of Reinforced Concrete Mixed (Shear Wall - Frame) Structures, *Technology*, Volume 7, Issue 4, pp.523-532, 2004
25. C. Lagrost, M. Jouini, J. Tanguy, J.-C. Lacroix, K.I. Chane Ching, P.C. Lacaze, Bithiophene Electropolymerization in Aqueous Media: A Specific Effect of SDS andb-cyclodextrin *Electrochimica Acta*, 46, 3985-3992, 2001
26. Uğuz B, Organik ve Yarı İletken İnce Film Kalınlıklarının ve Yüzey Haritalarının Belirlenmesi FZM451 Araştırma Teknikleri, Ankara Ün., Ankara, s.2, 2010
27. Özer M, GaAs Alttaş Üzerine Büyütülen Epikatmanların Elipsometri Tekniği İle Kalınlıklarının Belirlenmesi, Fizik projesi, Anadolu Ün, 2012
28. <http://tr.scribd.com/doc/9504129/TTREM-SPEKTROSKOPS-INFRA-RED-RAMAN>
29. Karayünlü S, Polipirol/Sülfolanmış Melamin Formaldehit Filmlerinin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterasyonu, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Ün., Kocaeli, 43-46-47, 2002
30. www.gefad.gazi.edu.tr/window/dosyapdf/2010/3/2010-3-955-978-15-GEF-1041.pdf
31. Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş. F.N., Ensrümental Analiz1 Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları no:186 s:131 Bornova-İzmir, 2003
32. Yakar, E., Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianalin ile Kaplanmış Aliminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Ün., Kocaeli ,2006
33. Sadıkoğlu M, Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ün, Ankara, 2005
34. Kalkan M, Dopamin Periferik ve Santral Solunum Kontrol Mekanizması Üzerine Etkisinin Çeşitli Dopamin Antagonistleri ile İncelenmesi, Tezi, İstanbul Ün, İstanbul. 11, 1989

35. M. C. Petty, M. R. Bryce and D. Bloor, An Introduction to Molecular Electronics Oxford un. Press. 1995
36. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, J. C. S, Chem. Comm. 578, 1977
37. H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid and J. Heeger J. Chem. Com. 578, 1977
38. Hoffman H., Schumacher G., Tetrahedron Lett. 8-2963, 1967
39. Ak S.M., Tiyofen ve Piyol Esaslı Yeni Monomerlerin Sentezi, Doktora Tezi, Ankara Ün., Ankara, 2011
40. Kızıldağ T., Dioksan Esaslı Tiyofen ve Piyol Birimleri İçeren Yeni Monomerlerin Sentezi ve İletken Polimer Özelliklerinin İncelenmesi, Proje, Ankara Ün., 2010
41. İnzelt, G, Mechanism of Charge Transport in Polymer Modified Electrodes, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, 18-89-241, 1994
42. Lewis, T. W, Wallace, G G, Smyth, M. R, Electrofunctional Polymers, Their Role In The Development Of New Analytical Systems, Analyst, 124-213, 1999
43. Panero, S, Prosperi, P, Passerini, S., Scrosal B, Perlmutter, D. D., Characteristics of Electrochemically Synthesized Polymer Electrodes, J. Electrochemical Soc. 136-3729-3734, 1989
44. Shiu, K. K, Pang, S. K, Cheung, H. K, Electroanalysis of Metal Species at Polypropylene Modified Electrodes. J. Electroanalytical Chemistry, 367-122, 1994
45. Arrigan. D. W. M, Loviens, M. J, Studies of the Applications of Overoxidised Polypropylene Film in Anodic Stripping Voltammetry, Analytical Communications, 35-61-62, 1998
46. Peerce, P, J. Bard, A. J. Polymer Films on Electrodes, Digital Simulation Model for Cyclic Voltammetry of Electroactive Polymer Film and Electrochemistry of Poly (vinylferrocene) on platinum, J. Electroanalytical Chemistry, 114-89, 1980
47. Yuan, Y. J. , Adeloju, S. B. , Wallace, Electrochemical Studies on the Redox Properties of Polypropylene in Aqueous solutions, European Polymer Journal, 35-1762, 1999
48. Baldwin, R. P. , Christensen, J. K. , Kryger, L. , Voltammetric Determination of Traces of Nickel at a Chemically Modified Electrode Based on Dimethylglyoxime-Containing Carbon Paste Analytical Chemistry, 58, 1790

49. Funt, B. L, Electrochemical Polymerization, Organic Electro Chemistry, Marcel Dekker, 1361, 1991
50. Song, F, Y, Shiu, K. K ,Preconcentration and Electroanalyses of Silver Species at Polypropylene Film Modified Glassy Carbon Electrodes, J. Electroanalytical Chemistry, 498-161-170, 2001
51. Brown, A. P and Andson, F. C ,Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface Anal. Chem. 49-1589-1595, 1977
52. Cheng, H. L. Kuei, C. H. Sun, I. W . Electrochemical Detection of Odiethyldithiophosphoric Acid at a Tosflex Film Modified Glassy Carbon Electrode, Electroanalyst,767-772, 2002
53. Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 2010
54. S. M. ; Yang, C. C. ; Sung, S. C., The Cultivation and The Nutritional Value of *Lemnaceae.*, Bull. Inst. Chem., Acad. Sin., 24: 19-30,1977
55. Erdoğan G.,Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini,Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ün., Ankara, 2006
56. Pekmez K. , Udum Arslan Y, Elektrokimyasal Yolla Sülfolanmış İletken Politiyofen ve Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Sentezlenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi Projesi, Proje No: 02 01 601 009. Temmuz 2004
57. Pekmez K,, Pekmez N,, Can M,, Susuz Ortamda, Polianilin, Politiyofen İletken Polimerleriyle, Anilin-Tiyofen Kopolimerlerinin Elektropolimerizasyonla Eldesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Hacettepe Ü. Araştırma Fonu Projesi, Proje No: 94-04, 007,017, Aralık 1996
58. Solak, A.O. Üstündağ, Z. Bilge, S. Nadsagdorj, A. Kiliç, E. and Kiliç, Z., The Electrochemical Behavior of Some Podands at A benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon electrode, Anal. Chim. Acta., 547; 59-63, 2005

ÖZGEÇMİŞ

Hasret TÜRKMEN 1987 yılında Ordu'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ordu'da tamamladı. 2005-2010 yılları arasında Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim fakültesinde okudu. 2010 yılında 3.24 derecesiyle lisans eğitimini tamamladı. 2011'de Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2012 yılında Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'na yatay geçişle yüksek lisansına devam etti.

E-mail: gaspara52@hotmail.com

Mobil: 543 576 85 70

