

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOJEN AMİNLERİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ALİ KÜÇÜK

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. OKTAY TORUL

JÜRİ ÜYELERİ
PROF. DR. ADEM ASAN
PROF. DR. ÖMER İŞILDAK
DOÇ. DR. FATİH İSLAMOĞLU
DR. ÖĞR. ÜYESİ AYDIN KILIÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE - 2018

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOJEN AMİNLERİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

Prof. Dr. Oktay TORUL danışmanlığında, Ali KÜÇÜK tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2018 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Oktay TORUL
Üye	: Prof. Dr. Adem ASAN
Üye	: Prof. Dr. Ömer İŞILDAK
Üye	: Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Aydın KILIÇ

İmzası




Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma, Sayın Prof. Dr. Oktay TORUL yöneticiliğinde, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Başta kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Oktay TORUL olmak üzere, tez izleme üyelerinden Sayın Doç. Dr. Fatih İSLAMOĞLU'na ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aydın KILIÇ'a, hem çalışmalarımda hem de sonuçların değerlendirilmesinde her zaman büyük destek sağlayan ve hiçbir yardımımı esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Emine ÜLKER'e

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, manevi desteklerinden ve içten tavırlarından dolayı çok değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Emine AKYÜZ TURUMTAY'a, Sayın Arş. Gör. Dr. Emine KILIÇKAYA SELVİ'ye, ATR-IR ölçümlerini alan Sayın Arş. Gör. Dr. Günay KAYA KANTAR'a ve SEM ölçümlerin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Murat şİRİN'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı; beni bu günlere yetiştiren, bana her konuda sabırla yardımcı olan, tüm zorluklara rağmen her zaman yanımda olan ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen annem Ayşe KÜÇÜK'e ithaf ederim.

Ali KÜÇÜK

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Biyojen Aminlerin Tayini İçin Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 01/08/2018



Ali KÜÇÜK

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kamunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BIYOJEN AMİNLERİN TAYİNİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Ali KÜÇÜK

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Oktay TORUL

Bu çalışmada, polifuran (PF/Pt) ve poli(3-metiltiyofen) (P3MT/Pt) modifiye platin elektrotlar hazırlanarak ilk kez bazı önemli biyojen aminlerin amperometrik ve voltametrik tayinlerinde kullanıldı. Siyah yapışkan PF ve P3MT filmleri sırasıyla, asetonitril ve diklorometan çözeltilerinde potansiyostatik ve potansiyodinamik olarak Pt elektrotlar üzerinde biriktirildi. Sentezlenen ve biyojen aminlerle etkileştirilmiş polimerik filmler elektrokimyasal, UV-Vis, ATR-IR, SEM ve EDS teknikleriyle karakterize edildi. Biyojen aminlerin modifiye elektrotlar üzerinde elektrokatalitik direkt yükseltgenmeleri pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda gerçekleştirildi. Modifiye elektrotların akım cevapları Pt elektrota göre daha hassas bulundu. Belirlenen optimum şartlarda, PF/Pt elektrotlar ile putresin, histamin ve tiraminin 1,20 V'da amperometrik tayininlerinde sırasıyla, gözlenebilme sınırları $6,63 \times 10^{-4}$ mM, $7,33 \times 10^{-2}$ mM ve $3,96 \times 10^{-4}$ mM, doğrusal çalışma aralıkları $2,21 \times 10^{-3} - 125$ mM, $2,44 \times 10^{-1} - 35$ mM ve $1,32 \times 10^{-3} - 15$ mM bulundu. Tiraminin P3MT/Pt elektrot ile 0,80 V'da voltametrik tayininde gözlenebilme sınırı $1,32 \times 10^{-3}$ mM ve doğrusal çalışma aralığı $4,40 \times 10^{-3} - 14$ mM bulundu. Deneylemlerin tekrarlanabilirliği üç yeni modifiye elektrot kullanılarak her bir biyojen amin için aynı konsantrasyonlarda ölçümler yapılarak test edildi ve tatminkar sonuçlar elde edildi. Geliştirilen yöntemlerin pratik uygulamaları için, standart ilave edilmiş insan serumlarında putresin, histamin ve tiraminin PF/Pt elektrot ile amperometrik ölçümleri ve küflü peynirin asit ekstraksiyonunda tiraminin P3MT/Pt elektrot ile voltametrik tayini yapıldı.

2018, 152 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyojen Aminler, Amperometrik Tayin, Voltametrik Tayin, Polifuran, Poli(3-metiltiyofen)

ABSTRACT

DEVELOPING MODIFIED ELECTRODES FOR BIOGEN AMINES DETERMINATION

Ali KÜÇÜK

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Ph. D. Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Oktay TORUL

In this study, polyfluran (PF/Pt) and poly(3-methylthiophene) (P3MT/Pt) modified platinum electrodes were prepared and used for amperometric and voltammetric determinations of some important biogen amines for the first time. Black adherent PF and P3MT films were deposited on Pt electrodes by potentiostatically in acetonitrile and by potentiodynamically in dichloromethane, respectively. Synthesized and biogen amine interacted polymeric films were characterized with electrochemical, UV-Vis, ATR-IR, SEM and EDS techniques. The electrocatalytically direct oxidation of biogen amines on modified electrodes were performed in pH:2.0 0.2 M sulfate buffer solution. The current responses of modified electrodes were found more sensitive than that of Pt electrode. Under optimized conditions, in amperometric determinations of putrescine, histamine and tyramine with PF/Pt at 1.20 V, the limit of detections 6.63×10^{-4} mM, 7.33×10^{-2} mM and 3.96×10^{-4} mM, the linear concentration ranges $2.2 \times 10^{-3} - 125$ mM, $2.44 \times 10^{-1} - 35$ mM and $1.32 \times 10^{-3} - 15$ mM were found, respectively. In voltammetric determination of tyramine with P3MT/Pt electrode at 0.80 V, the limit of detection and linear concentration range were found 1.32×10^{-3} mM and $4.40 \times 10^{-3} - 14$ mM respectively. The reproducibility of the experiments were tested by using three new modifying electrodes in measuring at the same concentrations for each of the biogenic amines and satisfactory results were obtained. For practical applications of the developed methods, the amperometric measurements of putrescine, histamine and tyramine with PF/Pt electrode in standard supplemented human serum, and the voltammetric determination of tyramine with P3MT/Pt electrode in acid extraction of moldy cheese were performed.

2018, 152 pages

Keywords: Biogen Amines, Amperometric Determination, Voltammetric Determination, Polyfuran, Poly(3-methylthiophene)

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1. Elektron İletken Polimerler.....	2
1.2.1.1. Kompozit Polimerler.....	2
1.2.1.1.1. Termoplastikler	3
1.2.1.1.2. Termosetler... ..	3
1.2.1.2. İntrensik İletken Polimerler	3
1.2.2. Proton İletken Polimerler	4
1.3. İntrensik Polimerler	5
1.3.1. Redoks Özellikleri	7
1.3.2. Katkılama (Doping)	8
1.3.2.1. p-Tipi Katkılama	10
1.3.2.2. n-Tipi Katkılama	10
1.3.3. Katkı Maddeleri ve Doping / Dedoping Mekanizması	11
1.3.4. İletkenlik	13
1.3.4.1. İletkenlik Mekanizması.....	14
1.3.4.2. Atlama Olayı (Hopping)	19
1.3.5. Elektrokromizm	19
1.3.6. Konjugasyonun Bant Aralığına Etkisi	20
1.3.7. Polimer Sentezi	21
1.3.7.1. Kimyasal Polimerizasyon	21
1.3.7.2. Elektrokimyasal polimerizasyon.....	23
1.3.7.2.1. Galvanostatik Depozisyon	24

1.3.7.2.2.	Potansiyostatik Depozisyon	24
1.3.7.2.3.	Potansiyodinamik Depozisyon.....	25
1.3.8.	Polimerizasyon Mekanizması	25
1.3.9.	Polifuran.....	27
1.3.10.	Poli(3-metiltiyofen).....	30
1.3.11.	Yapısal Kusurlar	34
1.3.12.	Kararlılık ve Aşırı Yükseltgenme	36
1.3.13.	İletken Polimerlerin Uygulamaları	40
1.3.14.	Analitik Amaçlı İletken Polimerlerin Kullanımı	43
1.3.15.	Modifiye Elektrotlar.....	44
1.3.16.	Polimerlerin Katalitik Özellikleri	45
1.4.	Biyojen Aminler.....	45
1.4.1.	Biyojen Aminlerin Fizyolojik Önemi	47
1.4.2.	Biyojen Aminlerin Toksik Etkileri	48
1.4.3.	Önemli Biyojen Aminler.....	49
1.4.3.1.	Putresin.....	49
1.4.3.2.	Histamin.....	50
1.4.3.3.	Tiramin.....	51
1.4.4.	Biyojen Aminlerin Tayinlerinin Önemi.....	52
1.4.5.	Biyojen Aminlerin Tayin Yöntemleri	53
1.5.	Biyojen Aminlerin Elektrokimyasal Tayinleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar	54
1.6.	Voltametri	62
1.6.1.	Diferansiyel Puls Voltametri.....	62
1.6.2.	Dönüşümlü Voltametri.....	63
1.7.	Kronoamperometri	69
1.8.	Kronokulometri.....	70
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	72
2.1.	Elektrotların Hazırlanışı	72
2.2.	Elektroliz Hücresi	73
2.3.	Çözeltiler ve Hazırlanışı	73
2.4.	Ölçüm Cihazları	73
2.5.	Kimyasallar	74
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	75
3.1.	Polifuran Filmin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu	75

3.1.1.	Polifuran Filmin Sentezi	75
3.1.2.	Film Karakterizasyonu	76
3.1.2.1.	PF Filmin Elektroaktifliği	76
3.1.2.2.	SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu	77
3.1.2.3.	UV-Vis Spektrumu	79
3.1.2.4.	ATR-IR Spektrumu	80
3.2.	Biyojen Aminlerin Dönüşümlü Voltamogramları	81
3.3.	PF Filminin Biyojen Aminlerle Etkileşimi	81
3.3.1.	PF - Putresin Etkileşmesi	81
3.3.2.	PF - Histamin Etkileşmesi	85
3.3.3.	PF - Tiramin Etkileşmesi	89
3.4.	PF - Kaplı Pt Elektrotlar ile Biyojen Aminlerin Tayini	93
3.4.1.	Putresin Tayini	94
3.4.2.	Histamin Tayini	99
3.4.3.	Tiramin Tayini	104
3.5.	Poli(3-metiltiyofen) Filmin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu	108
3.5.1.	Poli(3-metiltiyofen) Filmin Sentezi	108
3.5.2.	Film Karakterizasyonu	109
3.5.2.1.	P3MT Filmin Elektroaktifliği	109
3.5.2.2.	SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu	109
3.5.2.3.	UV-Vis Spektrumu	110
3.5.2.4.	ATR-IR Spektrumu	111
3.6.	P3MT - Tiramin Etkileşmesi	112
3.7.	Tiramin Tayini	119
3.7.1.	Amperometrik Tiramin Tayini	119
3.7.2.	Voltametrik Tiramin Tayini	122
4.	SONUÇLAR	127
5.	ÖNERİLER	130
	KAYNAKLAR	131
	EKLER	149
	ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	İletken polimerlerin sınıflandırılması	2
Şekil 2.	Nafionun, (a) sülfonik asit gruplarını içeren (-SO ₃ H) perflorlanmış kimyasal yapısı, b) içerisinde su kanallarının olduğu iki boyutlu şematik mikro yapısı (Kreuer vd., 2004) ve (c) iki asidik protonun uzaklaşmasıyla zincirin her iki tarafında altı su molekülünün yer aldığı en kararlı konformasyonunu gösteren büyütülmüş kimyasal yapısı (Paddison, 2003).	4
Şekil 3.	Önemli iletken polimer çeşitleri ve monomer yapıları.	6
Şekil 4.	Bazı önemli konjuge polimerlerin açık zincir gösterimi.....	7
Şekil 5.	Politiyofenin redoks (yükseltgenme / indirgenme) reaksiyonu.	8
Şekil 6.	Polianilin'in iki farklı yolla katkılanması; oksidatif katkılama (I-II) ve protonik asit katkılama (IV-II). A: Karşıt anyon (Pron ve Rannou, 2002).	9
Şekil 7.	Polibitiyofen filmin monomer içermeyen asetonitril çözeltisinde doping / dedoping reaksiyonunun gösteren dönüşümlü voltamogramı (O'Neil vd., 2012).	12
Şekil 8.	Polibitiyofenin doping / dedoping reaksiyon mekanizması (O'Neil vd., 2012).	12
Şekil 9.	Bazı metal ve katkılanmış polimerlerin iletkenlik değerleri (Freund ve Deore, 2007)... ..	13
Şekil 10.	Katılarda yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bantları (Freund ve Deore, 2007).	14
Şekil 11.	Trans poliasetilen'de polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun şematik gösterimi (Tran vd., 2003).	15
Şekil 12.	Üstte: poliasetilen zincir üzerinde nötral solitonun geometrik yapısına ait şematik gösterim, altta: poliasetilen'e ait enerji bant yapıları; (a) nötral soliton, (b) pozitif yüklü soliton ve (c) negatif yüklü soliton (Bredas ve Street, 1985).	16
Şekil 13.	Poli(<i>p</i> -fenilen)'in benzenoid ve quinoid yapıları (Moliton ve Hiorns, 2004).	17
Şekil 14.	Polipirolün π -konjuge sisteminde polaron ve bipolaron oluşum mekanizması	38
Şekil 15.	Farklı oranlarda katkılanmış polietilendioksitiyofen filmlerine ait Gör.-IR absorpsiyon spektrumları (Dyer ve Reynolds, 2007).	20
Şekil 16.	Poliasetilen'de artan monomer sayısının fonksiyonu olarak bant aralığının değişimi.....	21
Şekil 17.	Pirolün kimyasal polimerizasyon mekanizması ve özel polimerizasyon düzeneği.	22

Şekil 18.	Politiyofenin potansiyodinamik depozisyonla sentezini gösteren tipik dönüşümlü voltamogram (O'Neil vd., 2012).	25
Şekil 19.	Aynı beşli heterosiklik yapıya sahip furan, pirol ve tiyofen monomerlerin genel elektropolimerizasyon mekanizması (X= NH, S, O).....	26
Şekil 20.	Furanın kimyasal polimerleşme mekanizması (Chanunpanich vd., 2003).	29
Şekil 21.	Furanın elektrokimyasal polimerleşme mekanizması (Sabouraud vd., 2000).....	30
Şekil 22.	Tiyofen, 3-metiltiyofen ve 3-etiltiyofen monomerleri.....	31
Şekil 23.	3-Alkil tiyofenin FeCl ₃ katalizörlüğünde kimyasal polimerizasyon mekanizması (Niemi vd., 1992).....	32
Şekil 24.	3-Alkil tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (Wallace vd., 2009).....	33
Şekil 25.	Polipirolde gözlenen muhtemel yapısal kusurlar (Saunders vd., 1995).....	35
Şekil 26.	(A) Kuru asetonitril ve (B) suda polifuranın dönüşümlü voltamogramları esnasında oluşan muhtemel yapısal kusurlar (Wan vd., 2002)	36
Şekil 27.	Polipirolün β-karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Beck vd., 1987).....	37
Şekil 28.	Polipirolün halka açılmasına sebep olan α-karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Otero vd., 1987).....	37
Şekil 29.	Polipirolün zincir kırılmasına sebep olan α-karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Park vd., 1993).	38
Şekil 30.	Politiyofenin aşırı yükseltgenmesi ve parçalanma mekanizması (Barsch ve Beck, 1996).....	39
Şekil 31.	Poli(3-metiltiyofen)'in nükleofilik aşırı yükseltgenme mekanizması (Qi ve Pickup, 1992).	39
Şekil 32.	Polifuranın sulu ortamda bozunma mekanizması (Wan vd., 2002).....	40
Şekil 33.	İletken polimerlerin teknolojik uygulama alanları (Kumar ve Sharma, 1998).	43
Şekil 34.	Polimer film ile modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alış verişi.....	44
Şekil 35.	Biyojen aminlerin kimyasal oluşumu (Shalaby, 1996).....	46
Şekil 36.	Biyojen amin çeşitleri.	47
Şekil 37.	Hücre içi metabolik reaksiyonla bazı biyojen aminlerin oluşumu.....	50
Şekil 38.	Biyojen aminlerden nitrozamin oluşumu.....	50
Şekil 39.	Histamin oluşumu.	51
Şekil 40.	Tiramin oluşumu.....	52
Şekil 41.	Molekül yapıya duyarlı sensörün çalışma prensibi.....	56

Şekil 42.	Putresin tayininde SPCE/TTF/PUO modifiye elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonları.....	57
Şekil 43.	Histamin tayini için önerilen elektrokimyasal ölçüm mekanizması.....	57
Şekil 44.	PS/GONC/GCE üzerinde histaminin yükseltgenme mekanizması.....	59
Şekil 45.	Q/MWCNT/GCE modifiye elektrotun şematik gösterimi, LD, UA ve TA'nin modifiye elektrot üzerindeki elektroyükseltgenmesi.....	60
Şekil 46.	Ekran baskılı karbon elektrotun (SPCE) modifikasyonu ve tiramin tayininin şematik gösterimi.....	61
Şekil 47.	Zamanla artan bir doğru akım potansiyeline, sabit genlikli pulsların uygulanma eğrisi ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	63
Şekil 48.	Dönüşümlü voltametride, (a) potansiyel - zaman ve (b) akım-potansiyelgrafikleri.....	64
Şekil 49.	Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı.....	65
Şekil 50.	Ferrosen karboksilik asitin pH:7,0 fosfat tamponunda pik akımının tarama hızı ile değişimi.....	66
Şekil 51.	Dönüşümlü voltametride pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	67
Şekil 52.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile alınan farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması.....	68
Şekil 53.	Kronoamperometride, (a) potansiyel - zaman ve (b) akım - zaman grafikleri.....	69
Şekil 54.	Kronokulometride, a) Q - t ve b) Q - t ^{1/2} grafikleri.....	70
Şekil 55.	Kronokulometride adsorbe olan madde yükü (Q _{ads}), elektriksel çift tabaka yükü (Q _{dl}) ve toplam yük (Q _{toplam}) miktarının t ^{1/2} ile değişimi.....	71
Şekil 56.	PF filmin 2,30 V'da 0,5 M furan monomeri ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirilmesine ait kronoamperogram (Ag/AgCl).....	75
Şekil 57.	Pt ve PF/Pt elektrotların 0,1 M TBAP içeren boş asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mVs ⁻¹).....	76
Şekil 58.	Pt ve beş farklı potansiyelde hazırlanmış PF/Pt elektrotların 0,1 M TBAP içeren boş asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV s ⁻¹).....	77
Şekil 59.	PF filmlere ait SEM görüntüleri; (A-D) farklı ölçekte büyütülmüş (500, 1000, 2000 ve 5000) ön yüz (çözelti tarafı), (E) arka yüz (platin tarafı) ve (F) kesit görüntüsü.....	78
Şekil 60.	PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.....	79
Şekil 61.	DMSO'da çözülmüş PF'nın UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	79
Şekil 62.	PF filme ait ATR-IR spektrumu.....	80

Şekil 63.	pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda hazırlanan 0,1 M (a) histamin, (b) tiramin ve (c) putresin çözeltilerinin Pt elektrot ile alınmış dönüşümlü voltamogramları (DKE, v: 100 mV s ⁻¹).	81
Şekil 64.	Pt ve PF/Pt elektrotların 1,0×10 ⁻⁴ M putresin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v: 100 mV s ⁻¹).	82
Şekil 65.	0.5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz ve (F) kesit SEM görüntüleri.	83
Şekil 66.	0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.	84
Şekil 67.	PF ve 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.	84
Şekil 68.	UV-Vis absorpsiyon spektrumların karşılaştırılması: (a) 1,0×10 ⁻⁶ M putresin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) PF/Pt levha elektrot ile 1,20 V'da 30 dakika elektroliz edilip 1,0×10 ⁻⁶ M'a seyreltilen putresin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) 30 dakika 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin DMSO çözeltisi ve (d) PF'nin DMSO çözeltisi.	85
Şekil 69.	Pt ve PF/Pt elektrotların 1,0×10 ⁻⁴ M histamin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v:100 mV s ⁻¹).	86
Şekil 70.	0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz ve (F) kesit SEM görüntüleri.	87
Şekil 71.	0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.	87
Şekil 72.	PF ve 0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.	88
Şekil 73.	UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) 1,0×10 ⁻⁶ M histamin çözeltisi / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponu, (b) içerisinde 30 dakika PF filmi bekletilmiş 1,0×10 ⁻⁶ M histamin çözeltisi / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponu, (c) PF'nin DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika 1,0×10 ⁻⁶ M histamin / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponunda bekletilmiş PF filminin DMSO çözeltisi.	89
Şekil 74.	Pt ve PF/Pt elektrotların 1,0×10 ⁻⁴ M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v: 100 mV s ⁻¹).	90
Şekil 75.	0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz görüntüleri.	91
Şekil 76.	0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.	91

Şekil 77.	PF ve 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.	92
Şekil 78.	UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) PF/Pt levha elektrot ile 1,20 V'da 30 dakika elektroliz edilmiş $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) PF'nin DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin DMSO çözeltisi.	93
Şekil 79.	pH:1,0 ile 3,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M putresin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE, v : 100 mV s ⁻¹).	94
Şekil 80.	Farklı pH'da (1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0) hazırlanan ve $5,0 \times 10^{-3}$ M putresin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınan voltamogramların anodik pik akımlarının pH'ya karşı grafiği.	95
Şekil 81.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde $1,0 \times 10^{-3}$ – 125 mM putresin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik <i>i-t</i> eğrileri (DKE).	96
Şekil 82.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde putresin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.	96
Şekil 83.	pH:1,0 ile 4,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M histamin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE).	99
Şekil 84.	Farklı pH'da (1,0, 2,0, 3,0 ve 3,0) hazırlanan ve $5,0 \times 10^{-3}$ M histamin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinin PF/Pt elektrotlarla alınmış voltamogramların anodik pik akımlarının pH'ya karşı grafiği.	100
Şekil 85.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde $1,0 \times 10^{-3}$ – 100 mM histamin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik <i>i-t</i> eğrileri (DKE).	100
Şekil 86.	Amperometrik <i>i-t</i> ölçümlerinden elde edilen akım değerlerin histamin derişimine karşı grafikleri.	101
Şekil 87.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde histamin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.	101
Şekil 88.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde $1,0 \times 10^{-3}$ – 150 mM tiramin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik <i>i-t</i> eğrileri (DKE).	104
Şekil 89.	Amperometrik <i>i-t</i> ölçümlerinden elde edilen akım değerlerin tiramin derişimine karşı grafikleri.	105
Şekil 90.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde tiramin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.	105
Şekil 91.	0,1 M TBAP ve 0,5 M 3MT monomer içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile +1,80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT filmin biriktirilmesine ait voltamogram (Ag/AgCl, v : 100 mV s ⁻¹).	108

Şekil 92.	P3MT/Pt modifiye elektrotun 0,1 M TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramı (Ag/AgCl, v : 100 mV s ⁻¹).....	109
Şekil 93.	P3MT filme ait SEM görüntüleri: (A-C) farklı ölçekte büyütülmüş (5000, 10000 ve 15000) ön yüz (çözelti tarafı), ve (D) kesit görüntüsü....	110
Şekil 94.	P3MT filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.....	110
Şekil 95.	DMSO'da çözülmüş P3MT'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	111
Şekil 96.	P3MT filmin ATR-IR spektrumu.....	111
Şekil 97.	Pt ve P3MT/Pt elektrotların 1,0×10 ⁻² M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v : 100 mV s ⁻¹).	112
Şekil 98.	Pt ve P3MT/Pt elektrotların 1,0×10 ⁻² M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri: genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).....	113
Şekil 99.	1,0×10 ⁻² M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmin (A) 5000, (B) 10000, (C) 15000 farklı ölçekteki, ve (D) 0,80 V'da 1,0×10 ⁻² M tiramin / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda 30 dakika elektroliz edilen P3MT filmin SEM görüntüleri.....	113
Şekil 100.	UV-Vis spektrumları: (a) 5,0×10 ⁻⁵ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) P3MT/Pt levha elektrot ile 0,80 V'da 30 dakika elektroliz edilmiş 5,0×10 ⁻⁵ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) P3MT'nin DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika 1,0×10 ⁻² M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmin DMSO çözeltisi.	114
Şekil 101.	P3MT ve 1,0×10 ⁻² M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmlerin ATR-IR spektrumları	115
Şekil 102.	pH:1,5 ile 4,0 arasında değişen ve 1,0×10 ⁻³ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinde P3MT/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE, v : 100 mV s ⁻¹).	115
Şekil 103.	Farklı pH'larda (1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0) hazırlanan ve 1,0×10 ⁻³ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinin P3MT/Pt elektrotlarla alınan voltamogramlarındaki anodik pik akımların pH'ya karşı grafiği.	116
Şekil 104.	Farklı pH'larda (1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0) hazırlanan ve 1,0×10 ⁻³ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinin P3MT/Pt elektrotlarla alınan voltamogramlarındaki anodik pik potansiyellerinin pH'ya karşı grafiği.....	117
Şekil 105.	1,0×10 ⁻³ M tiramin içeren pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda P3MT/Pt elektrotlarla farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE).	117
Şekil 106.	Tiraminin P3MT/Pt elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu.....	118
Şekil 107.	Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinde farklı potansiyellerde 1,0×10 ⁻³ – 50 mM tiramin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik <i>i-t</i> eğrileri (DKE).....	119

Şekil 108. Amperometrik <i>i-t</i> eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin tiramin derişimine karşı grafikleri.	120
Şekil 109. Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde tiramin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.	120
Şekil 110. P3MT/Pt elektrotla 0,80 V'da, 1 mM tiramin eklemesinden önce ve sonra 1'er mM olacak şekilde ilave edilen putresin ve histaminin pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltisinde elde edilen amperometrik <i>i-t</i> eğrisi (DKE).	121
Şekil 111. P3MT/Pt elektrotlar üzerinden 0,005, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 ve 14,0 mM tiramin çözeltilerinin pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda alınmış DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).	122
Şekil 112. DP voltamogramlardan elde edilen anodik pik akımlarının tiramin derişimine karşı kalibrasyon grafiğı.	123
Şekil 113. $1,0 \times 10^{-3}$ M askorbik asit, dopamin, putresin ve histamin varlığında P3MT/Pt elektrotla $5,0 \times 10^{-6}$ M tiraminin pH:2,0 0,2M sülfat tamponunda alınan DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).	124
Şekil 114. Dört yeni P3MT/Pt elektrotla ölçülen $5,0 \times 10^{-3}$ M tiramin / pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltisinin DP voltamogramlarının karşılaştırılması (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).	124
Şekil 115. Küflü peynirin pH:2,0 0,2 M sülfat tamponuyla ekstraktının (0,10 g/mL) P3MT/Pt elektrot ile alınmış DP voltamogramı (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).	125

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	Kullanılan kimyasallar, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	74
Tablo 2.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden putresin tayini için analitik veriler.....	97
Tablo 3.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinden 1,20 V'da putresin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	98
Tablo 4.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen putresinin tayini ve geri kazanım oranları.	99
Tablo 5.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden histamin tayini için analitik veriler.	102
Tablo 6.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinde 1,20 V'da histamin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	103
Tablo 7.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen histaminin tayini ve geri kazanım oranları.	104
Tablo 8.	Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden tiramin tayini için analitik veriler.	106
Tablo 9.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinden 1,20 V'da tiramin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.	107
Tablo 10.	PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen tiraminin tayini ve geri kazanım oranları.	108
Tablo 11.	Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinden tiramin tayini için analitik veriler. ..	121
Tablo 12.	P3MT/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen tiraminin tayini ve geri kazanım oranları.....	122
Tablo 13.	P3MT/Pt modifiye elektrot üzerinden küflü peynirde tiramin tayini ve geri kazanım oranları.	126

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektrot Alanı
ATR-IR	Hafifletilmiş Toplam Yansıma-İnfrared Spektroskopisi
BSS	Bağıl Standart Sapma
CNT	Karbon Nanotüp
C _o	Çözelti Derişimi
CPE	Karbon Pasta Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
DMSO	Dimetil Sülfoksit
D _o	Difüzyon Katsayısı
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
EDS	Enerji Dağılımı Spektroskopisi
E _{p2}	Yarı Pik Potansiyeli
E _{pa}	Anodik Pik Potansiyeli
E _{pc}	Katodik Pik Potansiyeli
F	Faraday Sabiti
FIA	Akış Enjeksiyon Analiz
GCE	Camsı Karbon Elektrot
I _{pa}	Anodik Pik Akımı
I _{pc}	Katodik Pik Akımı
ITO	İndiyum Kalay Oksit
k	Randles-Sevcik Sabiti
LED	Işık Saçan Diyot
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Alt Tayin Sınırı
MWCNT	Çok Cıdarlı Karbon Nonotüp
n	Elektron Sayısı
O	Yükseltgen Tür
P3MT	Poli(3-metiltiyofen)
PF	Polifuran
Q	Yük Miktarı

R	İndirgen Tür
R^2	Regresyon Katsayısı
s	Standart Sapma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPCE	Ekran Baskılı Karbon Elektrot
SWV	Kare Dalga Voltametri
t	Zaman
TBAP	Tetrabütil Amonyum Perklorat
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumu
v	Tarama Hızı
Vis-NIR	Görünür Bölge -Yakın İnfrared Spektrumu
α	Yük Transfer Sabiti
Γ_0	Adsorblanan Madde Miktarı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Polimerlerin ilk tarihsel kullanımı ve gelişimi 1284 yılında doğal kaplumbağa kabuğunun kullanımıyla başlamıştır. Daha sonra 1838'de Amerikalı mucit Charless Goodyear'ın doğal kauçuğa kükürt işleyerek vulkanize polimeri bulmasıyla doğal, sentetik ve yarı sentetik değişik amaç ve niteliklerde çok sayıda polimer bulunmuştur. Ancak üretilen bu polimerlerin çoğu elektriği iletmediği için yalnızca kaplama ve yalıtım malzemesi olarak kullanılmıştır.

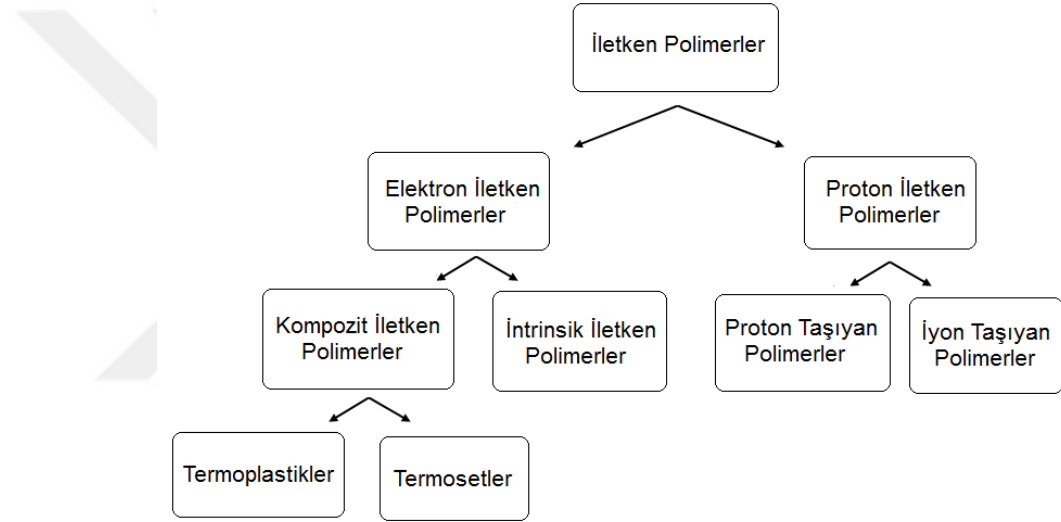
İletken polimerlerin tarihsel gelişimi, ilk olarak Letheby'nin 1862 yılında anilini elektrokimyasal anodik yükseltgemesiyle suda ve organik çözücülerde çözünmeyen siyah polimeri senteziyle başlamıştır (Letheby, 1862). Aradan geçen epey zamandan sonra 1947'de Rembold metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu doktora tez konusu yapmıştır (Rembold, 1947). Natta ve arkadaşları 1958'de iletkenliği $10^{-11} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ arasında değişen yarı iletken poliasetileni siyah toz halinde ilk kez sentezlemişlerdir (Natta vd., 1958). Daha sonra 1968 yılında, Dall'olio ve arkadaşları pirolün sulu ortamda elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirdiler (Dall'olio vd., 1968). Yine, 1973 yılında Walatka inorganik bir polimer olan polisülfürnitritin bir metal gibi iletken madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Walatka vd., 1973). Ancak, bu madde patlayıcı özellikte olduğundan uygulama alanı bulamamıştır. İletken polimer konusunda en önemli gelişme, 1977'de Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid'in daha önce bulunmuş olan yarı iletken polisatilene yükseltgeyici / indirgeyici reaktifler katarak oldukça iletken poliasetilenin keşfiydi (Chiang vd., 1977; Shirakawa vd., 1977). Bu buluş iletken polimer alanında bir başlangıç noktası olarak kabul edilmiş ve 2000 yılında Nobel ile ödüllendirilmişlerdir (Heeger, 2000). Daha sonra 1982'de Tourillon ve Garnier polifuranı ve politiyofeni anodik oksidasyonla ilk kez sentezlemişlerdir (Tourillon ve Garnier, 1982).

Günümüze kadar, bu öncül çalışmalar üzerine onlarca iletken polimer daha araştırılmış ve rapor edilmiştir. Bu gün ise, furan, indol, karbazol, azulen, benzen,

fluoren, selenofen ve daha birçok monomer yeni iletken polimerlerin sentezinde kullanılmakta ve etkin kullanım alanları araştırılmaktadır.

1.2. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

İletken polimerler başlıca elektrik yükün taşınma şekline göre elektron iletken polimerler ve proton iletken polimerler diye iki ana guruba ayrılabilir. Bunlar da Şekil 1’de gösterildiği gibi alt başlıklara ayrılırlar. Molekül yapısından dolayı bazı polimerlerde her iki tip iletkenlik aynı anda gerçekleşebilir.



Şekil 1. İletken polimerlerin sınıflandırılması

1.2.1. Elektron İletken Polimerler

Elektron iletken polimerler iki gruba ayrılır. Bunlar kompozit iletken polimerler ve intrinsik (içsel) iletken polimerlerdir.

1.2.1.1. Kompozit Polimerler

Kompozit polimerlerin iletkenliği, yalıtkan bir polimer içine genellikle karbon siyahı veya iletken metal partikülleri ilave edilerek sağlanır (Heinze, 1991). Kompozit malzemeler korozyona karşı dirençli, uzun kullanım ömrüne sahip, kolay işlenen, hafif, ucuz, karmaşık geometrilere biçimlendirilebilen ve birim kütle başına yük taşıma

kapasitesi yüksek malzemelerdir. Genellikle kullanım sıcaklıkları düşüktür. Fiber olarak kullanılan plastikler yük taşıyıcı özelliğe sahip iken, matrisk olarak kullanılan plastikler de esneklik ve darbelere karşı direnç kazandıran materyallerdir. Kullanılabilecek plastik türler iki ayrı grupta incelenir.

1.2.1.1.1. Termoplastikler

Bu tür plastikler ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Camsı geçiş sıcaklıklarında kalıplandırılabilirler. Bu gruba giren plastikler naylon, poliamid, polipropilen, polibütilen tetraftalat, polikarbonatlar, polietilen, polistiren, karbonflorür akrilikler, selülozikler ve viniller sayılabilir.

1.2.1.1.2. Termosetler

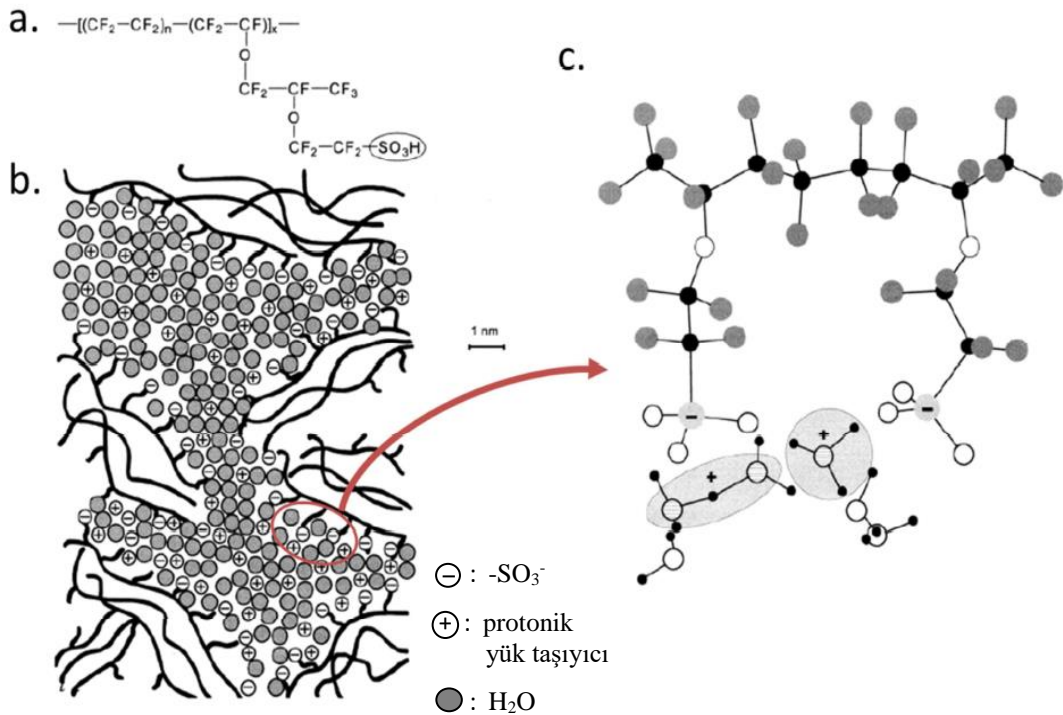
Bu tür plastikler ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle artık eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır. Sentez için termosetler, bir katalizör ve / veya ısının yardımıyla sertleşme aşamasına geçer. Sertleşmeden sonra, orijinal sıvı hallerine döndürülemezler. Isıtıldıklarında erimezler veya akmazlar, yeniden şekillendirilemezler. Bu grubun belli başlı plastikleri; polyesterler, epoksi reçineler, fenolik reçineler, alkitler, vinil ester / bisfenol ve aminler olarak verilebilir.

1.2.1.2. İntrinsik İletken Polimerler

İntrinsik (içsel) iletken polimerler, katkılanmamış (nötral) tipik π -konjuge sistemine sahip hidrokarbon ve aromatik heterosiklik yarı iletken polimerlerdir (Heinze, 1991). Genellikle bu polimerler doymuş olanlarına göre daha kısa polimer zincirlere sahiptir. Eğilme ve bükülmelere karşı dirençli olduklarından katı ve kırılğandırılar. Elektrik iletkenlikleri $10^{-10} - 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ arasında değişen iletken - yalıtkan arası değerlerdedir. Yarı iletken polimerlerin bant aralıkları (E_g) yeterince düşük olduğunda iletkenlikleri sıcaklık veya ışıkla değişebilir. Polifuran, polianilin, polipirol, politiyofen, poliasetilen, poli(*p*-fenilen), poli(*p*-fenilenvinilen) ve poli(*p*-fenilensülfid) önemli intrinsik polimerlerden bazılarıdır (Gurunathan vd., 1999)

1.2.2. Proton İletken Polimerler

Bazı polimerler elektron iletkenliği yanında iyonik iletkenlik de gösterebilirler. Bunlar iyon iletken polimer ve proton iletken polimerler şeklinde iki kategoride incelenebilir. İyon iletken polimerler, lityum pillerde olduğu gibi elektrolit lityum tuzuyla karıştırılmış polietilen oksitten oluşur (Angell vd., 1996; Stephan, 2006). Proton iletkenliği polimer arası geçiş yollarına bağlıdır (Eikerling vd., 2008). Bu yapı hem sulu ağın iletkenliğine hem de proton iletkenliğine imkan tanır. En iyi bilinen polimer elektrolit membran örneği, yan zincir şeklinde vinil eter gruplarıyla sonlanmış sülfonik asit gruplarını içeren (-SO₃H) perflorlanmış ağdan oluşmuş nafiondur. Nafionun molekül formülü ve içerisinde proton taşıyıcıları ile sülfonik asit grupların olduğu dar su kanallarının oluşturduğu polimer yapısı Şekil 2’de gösterilmektedir (Kreuer, 2001; Kreuer vd., 2004; Paddison, 2003). Bir polimer filmin iyonik iletkenliğini belirleyen faktörler, hazırlanma şartları ve destek elektrolit türüdür. Zira iyonik iletkenlik, polimer zincirleri arasındaki elektron iletiminde önemli bir role sahiptir.

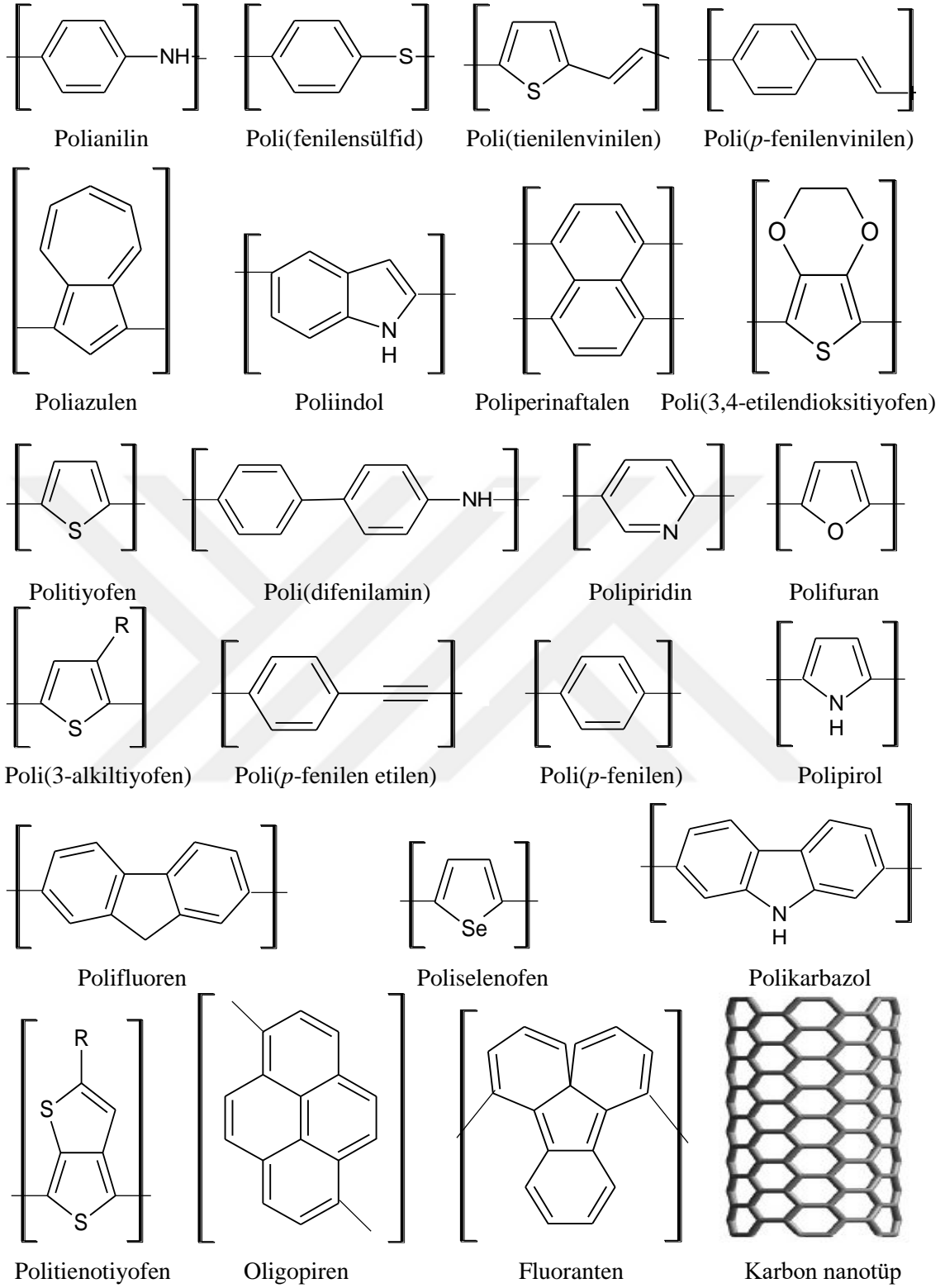


Şekil 2. Nafionun, (a) sülfonik asit gruplarını içeren (-SO₃H) perflorlanmış kimyasal yapısı, b) içerisinde su kanallarının olduğu iki boyutlu şematik mikro yapısı (Kreuer vd., 2004) ve (c) iki asidik protonun uzaklaşmasıyla zincirin her iki tarafında altı su molekülünün yer aldığı en kararlı konformasyonunu gösteren büyütülmüş kimyasal yapısı (Paddison, 2003).

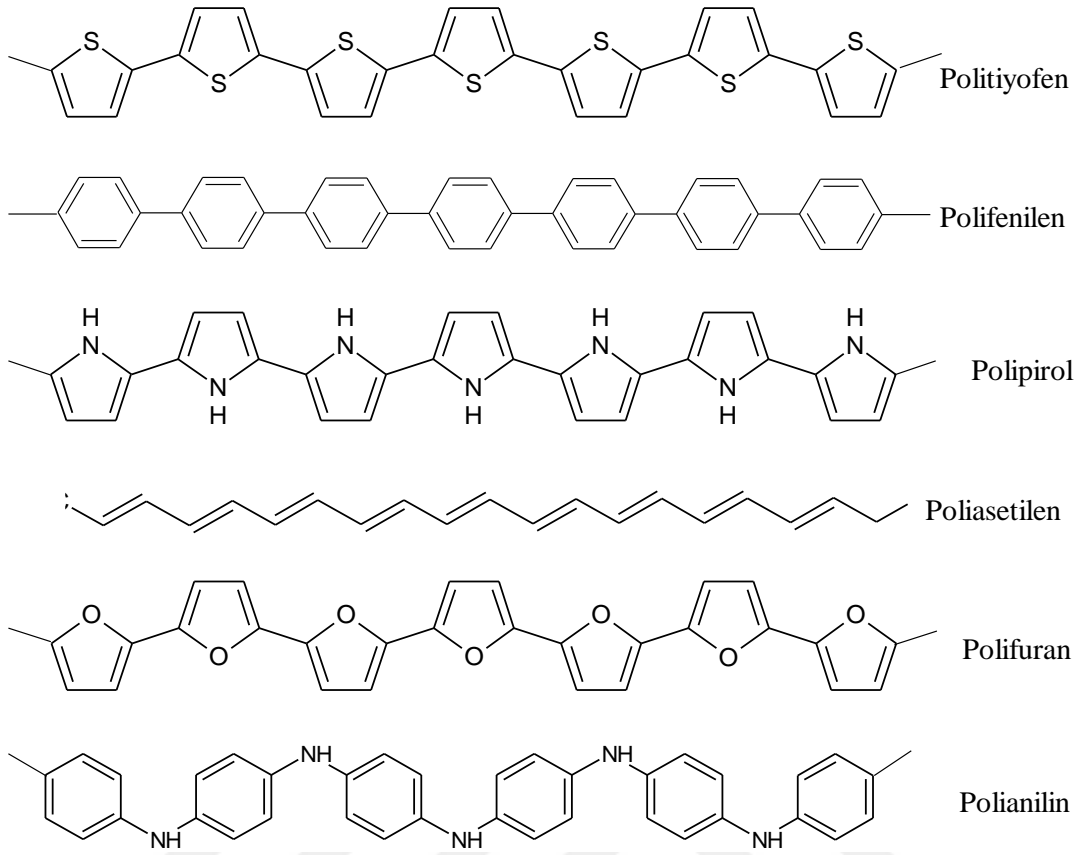
1.3. İntrensik Polimerler

Polimer zincirinde sadece doymamış karbon atomları içeren ya da elektronca zengin heteroatomlara sahip konjuge polimerler yarım asırdır sentezlenmektedir. Shirakawa, Heeger and MacDiarmid'in oldukça yüksek iletkenliğe ulaşabilen poliasetilenin keşfinden sonra, iletken polimerler binlerce bilim adamının ve mühendisin ilgisini çekmiştir. Endüstri, akademi ve yönetim çevrelerin çoğu araştırmaları kolay üretilmesi, işletilmesi ve ucuz olması sebebiyle iletken polimerler konusunda yoğunlaşmıştır. Pazarlara ürün getirecek şirketlerin mevcut koşullarda az olması nedeniyle bu hedeflerin kısa zamanda gerçekleştirilmesi zordur. Ancak, hali hazırda iletken polimer üreten ve satan ticari şirketler vardır. Örneğin, *Zipperling Kessler & Co* şirketi *ORMECON* isminde yığın halde polianilin tozunu üretmekte ve satmaktadır. *Bayer Corporation* şirketi de *Baytron* ve *Panipol* adında farklı iletkenliklerde oldukça kararlı ve şeffaf poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in sulu süspansiyonlarını ticari olarak satmaktadır.

İntrensik polimerler alanındaki yakın gelişmeler sensörler, elektronik burunlar, membranlar, fotovoltailer, ışık saçan diyotlar ve şarj olan piller gibi büyük ticari uygulama potansiyeline sahip bir çok materyalin önünü açmaktadır. İletken polimerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları dahil çok geniş bir araştırma alanına sahiptir. Geçen kırk yıl içinde iletken polimer konusunda büyük bir ilerleme kaydedilmiştir. 1977'den beri iletken polimerlerle ilgili her yıl binlerce makale yayınlanmaktadır. En çok seçilen dergiler *Synthetic Metals*, *Applied Physics Letters*, *Journal of Applied Physics*, *Advanced Materials*, *Macromolecules and Chemistry of Materials* dir. İletken polimer sentezi (Heinze, 1991; 1997; McCullough, 1998; Shirakawa, 1995), uygulama alanları (Garnier, 1989; Heeger, 2001; Holdcroft, 2001; A. G. MacDiarmid, 2001a; Novák vd., 1997) ve elektronik yapının elektrik iletkenliğine katkısı (Brédas vd., 2004; Bredas ve Street, 1985; Moliton ve Hiorns, 2004) gibi konularında detaylı derlenmiş makaleler (reviews) mevcuttur. Üzerinde detaylı çalışılmış polianilin, polipirol, politiyofen, polifenilen ve poli(*p*-fenilenvinilen) en çok ilgi çeken önemli intrinsik iletken polimerlerdir. Bazı önemli iletken polimer çeşitleri ve monomer yapıları Şekil 3'de verilmiştir. Ayrıca doğal halleri yalıtkan olan bazı konjuge polimerlerin açık zincir yapıları Şekil 4'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Önemli iletken polimer çeşitleri ve monomer yapıları.



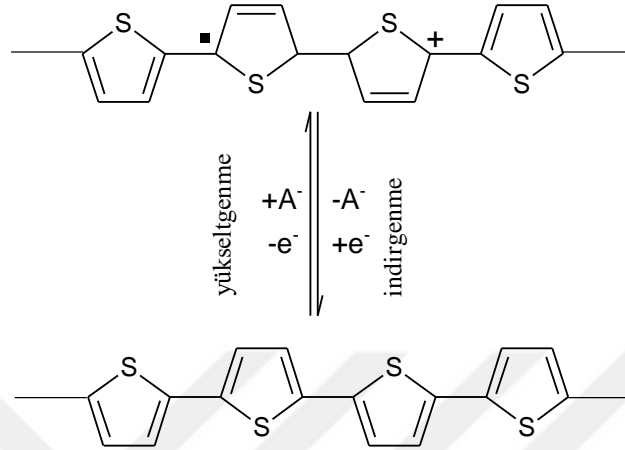
Şekil 4. Bazı önemli konjuge polimerlerin açık zincir gösterimi.

1.3.1. Redoks Özellikleri

İletken polimerler, iyon değişim özelliğın ve spesifik optiksel özelliğın eşsiz bir bütünlüğünü sunar. Nispeten düşük potansiyelerde yükseltgenme / indirgenme ile kolaylıkla gerçekleşen redoks reaksiyonları esnasında polimerik maddelerin renginde, iletkenliğinde ve bileşenlerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Konjuge yarı iletken bir polimerin herhangi bir yükseltgen, indirgen veya protonik bir asit ile reaksiyonu sonucunda zincirin her tarafına dağılmış polikatyon veya anyon oluşturmak üzere kolaylıkla iletkenlik kazanır (Skotheim vd., 1999).

İletken polimerler elektrokimyasal olarak yükseltgenirken elektron verir, indirgenirken de elektron alırlar. Yükseltgenme esnasında anyonlar çözüldüden yapıya difüzelirken, indirgenme durumunda ise yapıdan uzaklaşarak tekrar çözüldü ortamina geçerek elektronötraliye sağlanır. Bir redoks reaksiyonun hızı, polimerin gözenekli yapısına, anyon türüne ve çözücü ortama bağlı olarak ortaya çıkan difüzyon katsayısı ile

kontrol edilir. Bir polimerin yükseltgenmesi esnasında anyonunun yapıya dahil olması veya indirgenme durumunda yapıdan uzaklaşmasını gösteren mekanizma Şekil 5’de. politiyofen örneği üzerinde gösterilmiştir.



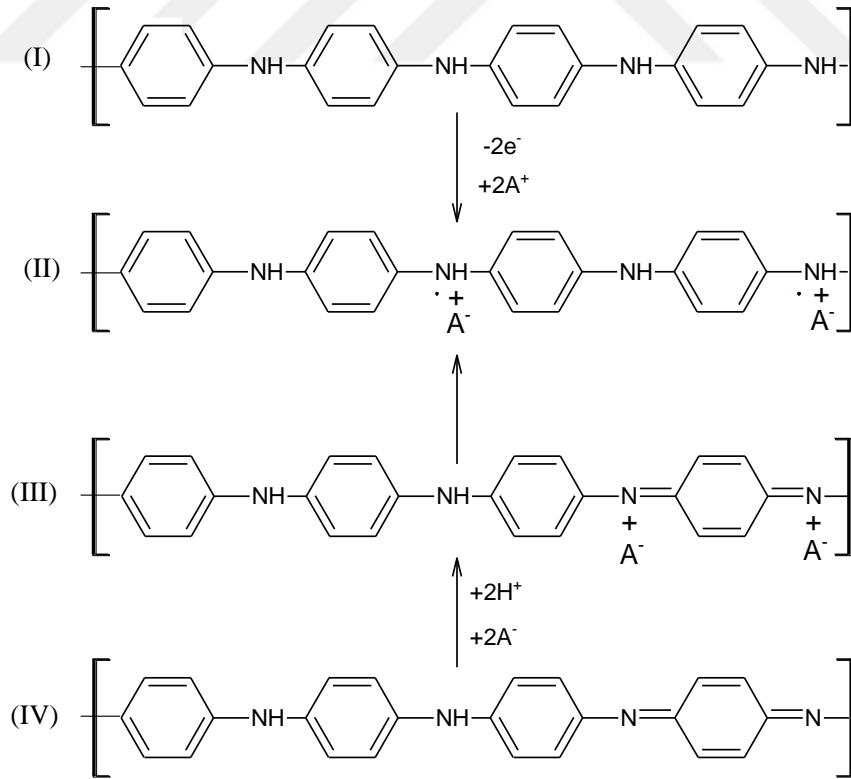
Şekil 5. Politiyofenin redoks (yükseltgenme / indirgenme) reaksiyonu.

1.3.2. Katkılama (Doping)

Organik polimerlerin iletkenliklerini artırmak, hatta metalik özellik kazandırmak için katkılamaları (dop edilmeleri) gerekir (Anderson ve Roth, 1994). Polimerde katkılama işlemi silikon gibi geleneksel inorganik yarı iletkenlerin katkılama işleminden farklıdır. İnorganik yarı iletkenlerde katkılama, yapı örgüsündeki bir atomun farklı değerlik elektron sayısına sahip safsızlık oluşturan başka bir atomla yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Katkı maddesi, n-tipi katkılama için elektron sağlayan (verici) ve p-tipi katkılama için de elektron alandır (alıcı). Çok az katkı maddesi miktarı (ppm) inorganik yarı iletkenlerin iletkenliğini önemli derecede artırmak için yeterlidir (Kittel, 2004). Katkı maddesinin atomları genellikle yapıya iyon şeklinde dahil olurlar.

Polimerlerde katkılama ise katkılanan maddenin atomları polimer zincirlerin herhangi bir atomuyla yer değiştirmez, ama polimer zincirleri arasında yer alarak yapıya dahil olur. Nötral polimerler ya konjuge ya da non-konjuge sistemindedir. Bu yüzden iki farklı katkılama mekanizması vardır. Bunlar indirgenme / yükseltgenme ve asit / baz şeklindedir. Redoks tipi katkılama yükseltgenme / indirgenme şeklinde olduğu için polimerde konjugasyon korunur. Fakat yapıdaki elektron sayısı değişir ve yük polimer

birimleri üzerinde delokalize olur. Bunun için karşıt anyon olarak çok az katkı maddesi kullanılır. Zıt yüklü iyonlar polimere elektrostatik olarak bağlandıklarından artık hareket edemezler. Fakat bunların aksine serbest elektronlar ve pozitif boşluklar (holes) zincir boyunca diğer serbest katkı maddesinin iyonları yardımıyla daha uzak mesafelere gidebilirler. Sonuç olarak konjuge polimerlerde kullanılan katkı maddesi miktarı inorganik yarı iletkenlerinkinden çok daha fazladır ve polimere oranı yaklaşık % 30 civarındadır (Heeger vd., 2000). Bu denli fazla miktarda katkılama polimerin iletkenliğini artırmakla beraber polimerik yapıyı önemli derecede değiştirir ve saf halinden farklı olmasına sebep olur. Bir başka ifadeyle, fiziksel büyüklüğü yanında fazla miktardaki katkı maddesinin polimer molekül yapısına girmemesi polimer yapıyı etkiler. Ayrıca, polimer zincirleri ile katkılanan madde arasında yoğun elektron transferin gerçekleşmesi, polimerin iyonik hal almasını ve zincir geometrisinde önemli değişikliklere sebep olmaktadır. Asit / baz katkılamasına örnek olarak polianilin verilebilir (Şekil 6). Burada polianilin bir asitle protonlandıktan sonra bir iç redoks reaksiyonla konjugasyon kazanır. Süreçte imin azot atomları protonlanır.

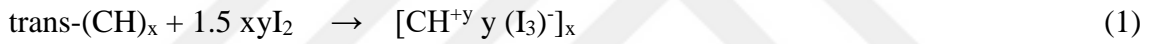


Şekil 6. Polianilin'in iki farklı yolla katkılanması; oksidatif katkılama (I-II) ve protonik asit katkılama (IV-II). A: Karşıt anyon (Pron ve Rannou, 2002).

Aynı zamanda polianilin yükseltgenme ile de katkılanabilir, fakat bunun için polianilin l koemeraldin yapısı (IV) başlangıç maddesi olarak bulunmalıdır. Her iki mekanizmada da aynı ürüne dönüşmektedir. Oksidatif (I-II) katkılamada reaksiyon doğrudan radikal katyona (polarona) giderken, asit / baz katkılamada ise yapı önce bipolarona, daha sonra bazik imin azotun protonlandığı iki aşamalı bir reaksiyondur (III-IV). Sonuç olarak yük bir i redoks reaksiyonla polaron şeklinde dağılır (II-III) (Pron ve Rannou, 2002).

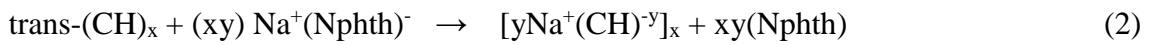
1.3.2.1. p-Tipi Katkılama

p-Tipi katkılama bir organik polimer zincirinin yükseltgenmesi ile meydana gelir. İlk kez kimyasal yöntem ile trans-poliasetilenin (CH)_x iyot gibi bir yükseltgen tür ile muamelesi sonucu keşfedilmiştir (MacDiarmid, 2001b). Bu işlem ile poliasetilenin iletkenliği yaklaşık 10⁻⁵'ten 10³ S cm⁻¹'e artmıştır.



1.3.2.2. n-Tipi Katkılama

n-Tipi katkılama bir organik polimer zincirinin indirgenmesi ile meydana gelir. Kimyasal yöntem ile trans-poliasetilenin sıvı sodyum amalgamı veya sodyum naftalid gibi bir indirgen tür ile muamelesi sonucu keşfedilmiştir.



Bu işlem ile polimerin karşı bağlayıcı orbitalinin elektron yoğunluğu artacağından iletkenliği de artmış olur. Elektrokimyasal olarak n-tipi katkılama işlemi polimer zincirinin indirgenmesi ile meydana gelir. Bu sırada elektriksel n tralliği sağlamak üzere ortamdaki katyonlar polimere katılır (MacDiarmid, 2001b).



Çoğu zaman n-tipi katkılama polimerik yapıyı bozduğundan polimerler genellikle p-tipi şeklinde katkılanırlar. Polimerlerin katkılama işleminde iyon, küçük yüklü moleküller ya da polielektrolitler kullanılır. Katkılama işlemi değişik yöntemlerle hem sentez esnasında hem de difüzyonla gerçekleştirilebilir.

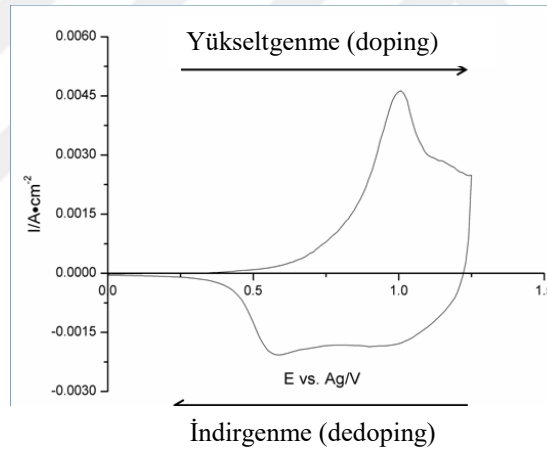
1.3.3. Katkı Maddeleri ve Doping / Dedoping Mekanizması

Polimerler hem anodik hem de katodik olarak katkılandığı daha önce ifade edilmişti. Katodik katkılama polimer zincirinde dianyon oluştururken, anodik katkılama dikasyon oluşturur. Her iki durumda da polimer omurgası yük kazanacağından nötralleşmek için karşıt yüklü iyonlara ihtiyaç duyar. Dolayısıyla, polimerin katkılanabilirliği, oluşacak radikal anyonu ya da katyonu kararlı kılacak karşıt iyonun türüne bağlıdır. Bu kararlılık zıt yüklü iyonların polarlanabilirliği ile (yumuşaklık / sertlik) açıklanabilir (Pearson, 1963).

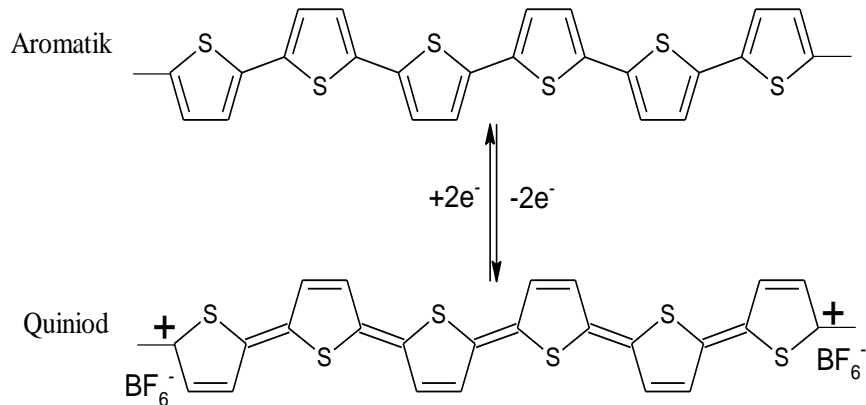
Dianyonik / katyonik polimerler π -konjuge sisteminde oldukları için kolaylıkla polarlanabilir ve elektriksel yük polimer omurgası boyunca makul mesafelere yayılabilir. Bu materyaller yumuşak asit / baz gibi düşünülebilir. Polimer yapısını kararlı kılmak için nispeten büyük ve kolay polarlanabilen zıt yüklü iyonlara (yumuşak) ihtiyaç duyulur. Eğer iyon küçük ve polarize olmuyorsa (sert) yüklü polimeri kararlı kılamaz ve katkılama işlemi gerçekleşmez. Çok iyi biliniyor ki, polimerler anodik olarak katkılandığında aynı şartlarda katodik olarak katkılanamazlar. Bunun örneği Şekil 7'de alkali metal (sert asit) destek elektrolit ortamında ve asetronitril içerisinde polibitiyofen filmin monomersiz ortamda yükseltgenme / indirgenme ile katkılanması verilebilir. Voltamogramda görüldüğü üzere anodik katkılama yüksek bir pik şiddetiyle kolayca gerçekleşirken, katodik katkılama ise zayıf bir pik şiddetiyle çok az gerçekleşmektedir (Mastragostino ve Soddu, 1990). Fakat tetraalkilamonyum katyonu ile (yumuşak asit) katodik katkılama işlemi kolayca gerçekleşebilir (Zotti vd., 1995).

Birçok polimer için PF_6^- , BF_4^- ve ClO_4^- yumuşak iyonken, Cl^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} sert iyondurlar (Visy vd., 1991; Zotti ve Schiavon, 1994). Bu tez çalışmasında, sentezlenen polifuran ve poli(3-metiltiyofen) filmlerin katkılama işlemi elektrokimyasal

polimerizasyon esnasında ClO_4^- destek elektrolit anyonu ile gerçekleştirildi. Şekil 7 aynı zamanda, monomersiz destek elektrolit ortamında polibitiyofen filmin dönüşümlü voltamogramına ait doping / dedoping anını göstermektedir. Bu şartlarda, polimerin redoks davranışını görebiliriz. Polimer, ileri taramada ($0,0 \text{ V} \rightarrow +1,5 \text{ V}$), Şekil 8’de gösterilen quinoidal yapıya dönüşerek katkılanır ve yükseltgenme (doping) gerçekleşir. Polimerin bu hali iletkenidir. Elektrot potansiyeli $0,0 \text{ V}$ ’a geri tarandığında polimer indirgenerek (dedoping) nötral aromatik yapısına geri döner. Polimerin indirgenme pik şiddeti yükseltgenme pikinden daha yayvan ve daha az keskindir. Bunun sebebi, filmin homojen olmayan porozitif yapısı, dedoping işlemi doping işleminden daha yavaş ve rastgele gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bir başka ifadeyle yükseltgenme esnasında iyonlar polimer boşluklara art arda kolay bir şekilde girerken, tersi durumda, polimer içerisinde yığın halde bulunan iyon kümelerinin aynı anda boşluklardan boşalarak polimerden uzaklaşması çok daha zor olmasıdır.



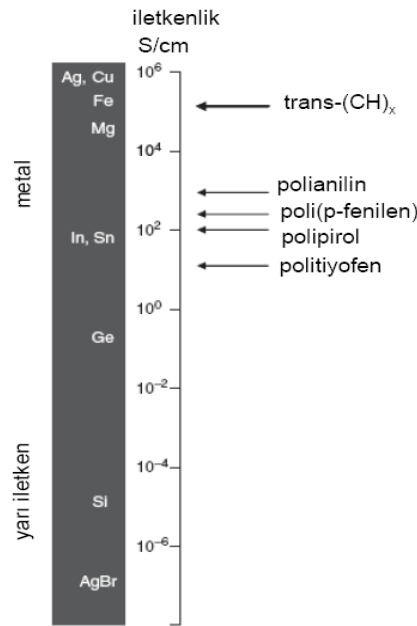
Şekil 7. Polibitiyofen filmin monomer içermeyen asetonitril çözeltisinde doping / dedoping reaksiyonun gösteren dönüşümlü voltamogramı (O'Neil vd., 2012).



Şekil 8. Polibitiyofenin doping / dedoping reaksiyon mekanizması (O'Neil vd., 2012).

1.3.4. İletkenlik

Yalıtkan veya yarı iletken polimerler farklı tür ve konsantrasyonlarda dopant ya da başka bir polimer ile katkılandığında yapılarında önemli değişiklikler olmakla birlikte, iletkenlikleri önemli derecede artar (Anderson ve Roth, 1994). Polimerleri daha iyi iletken yapmak için konjuge sisteminde hareket edebilen yük taşıyıcıların dahil edilmesi gerekir. Katkılanmamış polimerlerin bant aralıkları bir ile birkaç eV arasında değişir. Genelde oda sıcaklığında iletkenlik değerleri 10^{-8} S cm⁻¹, ya da daha düşüktür. Ancak katkılama yoluyla iletkenlikleri birkaç kat daha artırılabilir. Katkılama biçimi polimere spesifik ayırt edici özellik katar (iletkenlik gibi) (Chiang vd., 1978, 1977). Katkılanma sonucunda yarı iletkenler (10^{-10} – 10^{-5} S cm⁻¹), hatta yalıtkanlar bile metalik iletkenliğe (1 – 10^4 S cm⁻¹) ulaşabilirler. Şimdiye kadar elde edilen en iyi iletken polimer iyot katkılı poliasetilen ($>10^5$ S cm⁻¹) olmuştur (Epstein ve Macdiarmid, 1991; MacDiarmid ve Epstein, 1989). Katkılamayla beklenen maksimum teorik iletkenlik, metalik bakır iletkenliğinden daha büyük değer olan $2,0 \times 10^7$ S cm⁻¹'dir (Chiang vd., 1977). Diğer katkılanmış polimerlerin iletkenlik değerleri yaklaşık 10^3 S cm⁻¹'e kadar artırılmıştır (Cao vd., 1995, 1992; Shirakawa, 2001; Shirakawa vd., 1977) (Şekil 9). Ölçekte görüldüğü gibi poliasetilenden sonra en iyi iletken polianilin olmuştur.

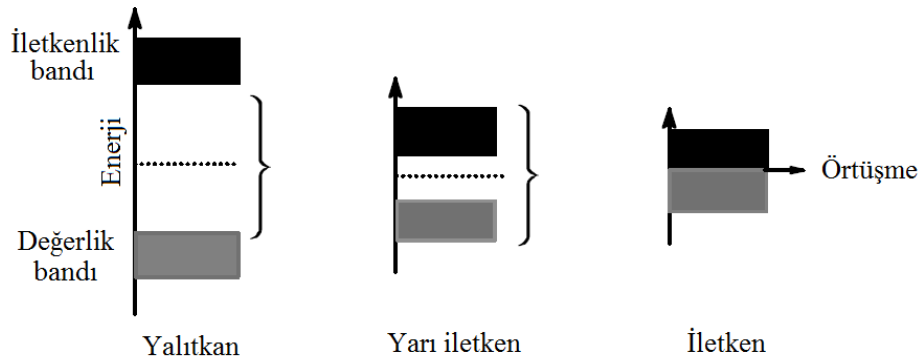


Şekil 9. Bazı metal ve katkılanmış polimerlerin iletkenlik değerleri (Freund ve Deore, 2007).

1.3.4.1. İletkenlik Mekanizması

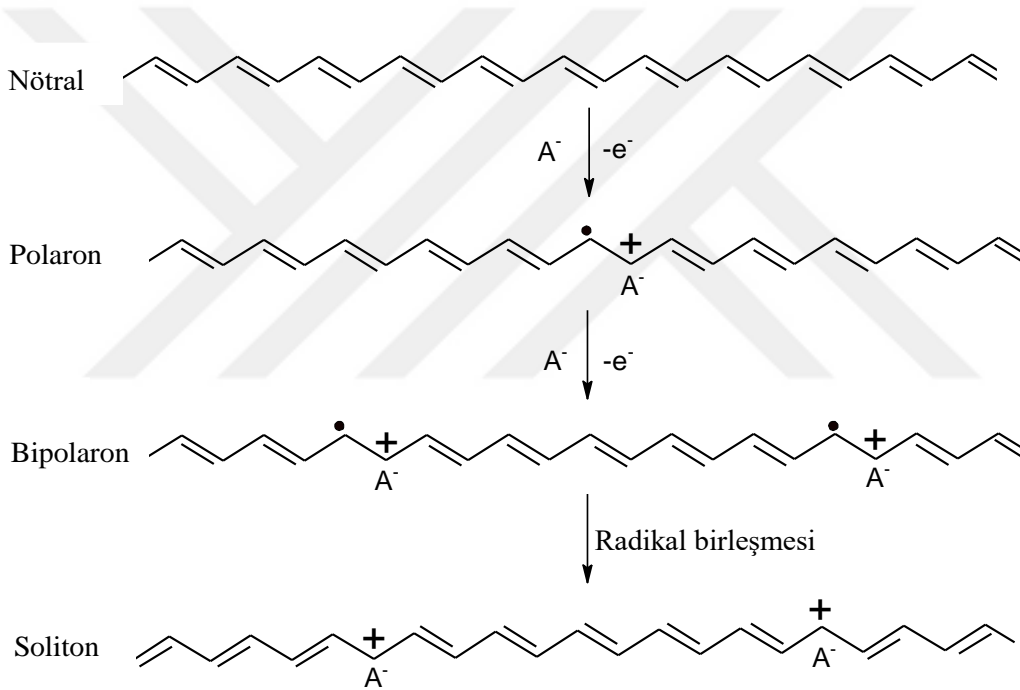
Sadece kimyacıların değil, fizikçilerin de ilgisini çeken iletken polimer filmlerin yük iletme mekanizmasının aydınlatılması konusunda kimyacılar ve fizikçiler tarafından iki farklı yaklaşım sergilenmiştir. Fizikçiler daha çok katkılı / katkısız hallerin özelliklerini kuru ortam şartlarında incelerken, elektrokimyacılar ise polimerlerin çözelti ile temas halindeki durumlarını anlamaya çalışmışlardır.

Maddelerin elektronik özellikleri onların elektronik yapısıyla açıklanır. Maddelerin elektronik yapısını açıklayan en makul teori bant teorisidir. Kuantum mekaniği bir atomun elektronlarının özel ya da kuantlaşmış enerjileri olduğunu kabul eder. Ancak, örgüde yer alan atomların elektronik enerjileri değişkendir ve bu enerji seviyeleri bantlar oluşturur. En yüksek dolu elektronik seviyeler değerlik bandını oluştururken (HOMO), en düşük boş seviyeler ise iletkenlik bandını (LUMO) oluşturur (Şekil 10). Maddelerin elektronik özellikleri bantların doluluk şekline bağlıdır. Eğer bantlar tamamen dolu ya da boş ise hiç bir iletkenlik gerçekleşmez. Bant aralığı darsa, oda sıcaklığında elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına termal olarak uyarılarak iletkenlik gerçekleşir. Yarı iletkenlerde iletkenlik bu şekilde sağlanır. Bant aralığı büyük olması halinde oda sıcaklığın termal enerjisi elektronik geçişleri sağlayamaz ve yalıtkanlarda olduğu gibi elektrik iletkenliği gerçekleşemez. İletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı üst üste çakıştığı için bant aralığı yoktur, bu yüzden iyi iletkenlerdir (Freund ve Deore, 2007).



Şekil 10. Katılarda yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bantları (Freund ve Deore, 2007).

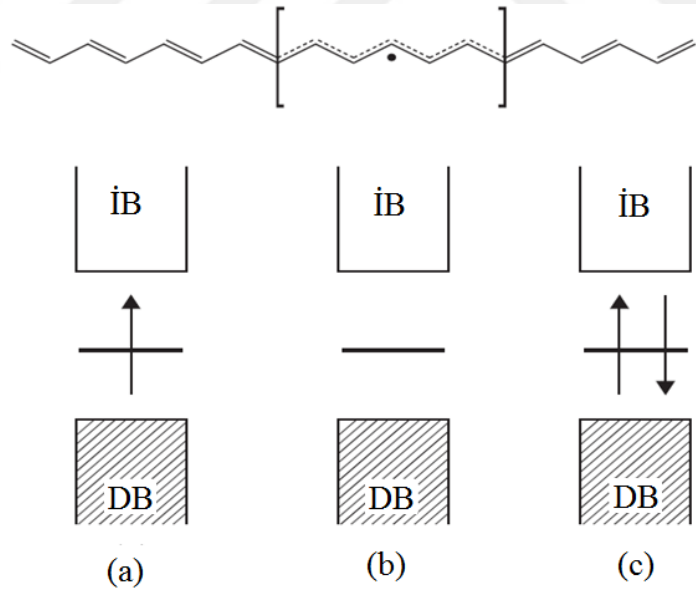
İntrinsik yarı iletken polimerlerde iletkenlik klasik yarı iletkenlerde tanımlanan basit bant teorisiyle açıklanamaz. Örneğin, yük taşıyıcıların, genellikle elektronların ve hollerin neden spinsiz olduğunu açıklayamaz. İntrinsik polimerlerde iletkenlik katkılama yoluyla π -konjuge sistemine dahil edilen hareketli yük taşıyıcı iyonların varlığıyla gerçekleşir. Bu tip organik polimerlerin elektronik olaylarını açıklamak için, katıhal fizikçileri soliton, polaron ve bipolaron gibi yeni kavramlar önerdiler (Campbell ve Bishop, 1981; Su vd., 1980, 1979; Su ve Schrieffer, 1980). Bozulmuş ve bozulmamış π -konjugasyonlu polimerlerin elektronik yapıları farklıdır. π -konjuge sisteminin yapısal kusurlardan olan soliton, önemli ve baskın yük taşıma merkezidir. Bu durum poliasetileninde görülen en iyi örnektir (Şekil 11) (Dai, 1999).



Şekil 11. Trans poliasetileninde polaron, bipolaron ve soliton oluşumunun şematik gösterimi (Tran vd., 2003).

Poliasetilenin hem kimyasal hem de elektrokimyasal oksidatif katkılanması esnasında oluşan radikal karbokasyon merkezlere uygun sayıda karşıt iyonlar polimer zincirleri arasına difüzlenerak nötrallite ve kararlık sağlar (Pron ve Rannou, 2002). Daha sonra iki radikal katyon birleşerek pozitif solitonda görülen ve yük taşımayı gerçekleştiren spinsiz dikasyon oluşur (Su vd., 1979). Her bir soliton π -bağlarını ayıran farklı bölgeler oluşturur. Poliasetilenin temel hal yapısı iki kat dejenere olur ve bu yüzden yüklü katyonlar daha yüksek enerjili bağlayıcı konfigürasyonla bir birlerine

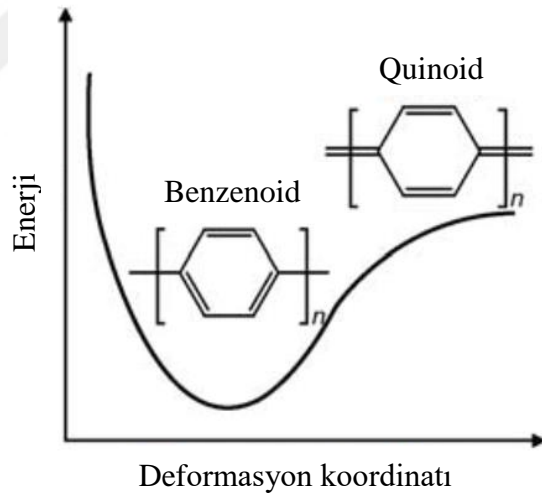
bağlanamaz ve zincir boyunca serbest kalırlar. Bu etki, yüklü grupların birbirinden bağımsız olmasını ve zıt oryantasyonlu eşit enerjili iki durumu birbirinden ayıran alan duvarlarının oluşmasına neden olur. Katıhal fiziğinde alan duvarları veya sınırlarla ayrılmış yüklere soliton denir. Çünkü bu, deformsız ve dağılmaz hareket edebilen yalnız bir dalga özelliğindedir (Rebbi, 1979). Soliton yapısında görülen çiftleşmemiş π -elektronların (radikallerin) oluşması ve zincirin bir sürü dejenere konjuge karbon içermesi halinde nötral soliton oluşur. Uzun bir zincirde, nötral solitondaki spin yoğunluğu (ya da yüklü bir solitondaki yük yoğunluğu) sadece bir karbon üzerinde yoğunlaşmaz, birkaç karbon üzerinde dağılıbilir ve solitonun yayılmasını sağlar (Boudreaux vd., 1983; Su vd., 1979; Thomann vd., 1983). Bu hareket, solitonun bir tarafından başlayarak çift bağların giderek uzaklaşırken tekli bağların kısalmasıyla değişimin tamamen bittiği diğer tarafa varıncaya kadar devam eder. Yani solitonun ortasında bağ uzunlukları eşitlenir. Solitonun varlığı bant aralığının ortasında yeni elektronik seviyenin oluşmasına neden olur. Nötral soliton durumunda bu elektronik seviyenin yarısı doluyken, pozitif soliton durumunda boş olur (Şekil 12).



Şekil 12. Üstte: poliasetilen zincir üzerinde nötral solitonun geometrik yapısına ait şematik gösterim, altta: poliasetilene ait enerji bant yapıları; (a) nötral soliton, (b) pozitif yüklü soliton ve (c) negatif yüklü soliton (Bredas ve Street, 1985).

Poliasetilenden farklı olarak polifuran, politiyofen, polipirol ve türevlerinde olduğu gibi aromatik halkalar içeren π -konjuge sistemlerin bozulmayan temel halleri vardır. Bu polimerlerde polaron ve bipolaron (soliton çiftleri) önemli ve baskın yük

merkezleridir. Yük merkezlerin oluşması polimerin temel hal enerjisini az da olsa artırır. Örneğin poli(*p*-fenilen)'in Şekil 13'de gösterildiği gibi yükseltgenmiş halin (quinoid) enerjisi nötral halin (benzenoid) enerjisinden biraz daha yüksektir. Bir başka örnekte polipirolün oksidatif katkılaması Şekil 14'de gösterilmiştir. Polipirolün konjuge yapısından bir elektronun ayrılmasıyla bir radikal katyon oluşur. Katıhal fiziğinde polimerin bir bölümünde kısmen delokalize olan radikale polaron adı verilir ve etrafını saran çevrenin polarizlenmesiyle kararlılık kazanır. Bir polaronun spini $\frac{1}{2}$ dir. Yük ve radikalin kısmi rezonansıyla radikal ve katyon birbiriyle eşleşir. Polaron aromatik bağ dizilimine sahip polipirol zincir içerisinde quinon tipi bağ sıralanışına sebep olur. Bundan kaynaklanan yapı gerilmeleri zincirin diğer kısımlarından daha yüksek enerjilidir (Şekil 13). Bu kusurların oluşumu ve ayrışması radikal ve katyonu birleştiren quinoid tipi halkaları azaltan bir enerjiye ihtiyaç duyar.

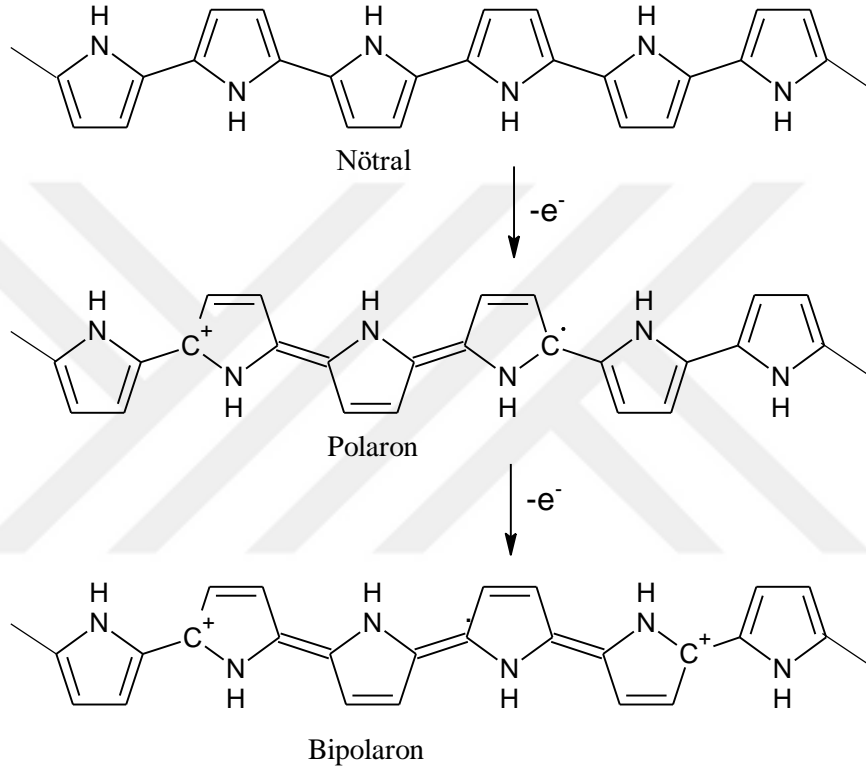


Şekil 13. Poli(*p*-fenilen)'in benzenoid ve quinoid yapıları (Moliton ve Hiorns, 2004).

Benzer durumda bir *n*-tipi katkılamada nötral zincir, ya kimyasal ya da elektro kimyasal olarak polikarbonyum anyonuna indirgenir ve zıt yüklü katyonlar aynı esnada polimer matriks içine difüzlenir. Bu durumda spinsiz negatif yüklü solitonlar yük taşıma merkezleridir.

Daha fazla yükseltgenme durumunda bir başka elektronun kaybı iki farklı muhtemel yerden olabilir. Ya polimerin farklı bölgesinden olur, ki bu da bir başka bağımsız polarona sebep olur, ya da önceki polaronun çiftleşmemiş elektronundan, bu

da polimer zincirindeki aromatik tipi bant diziliminden quinon bant alanını ayıran, bipolaron olarak adlandırılan dikatyonu oluşturur. Bu, yeni bir polaron oluşmasından daha düşük enerjilidir. Bu yüzden yüksek katkılama oranlarında iki polaronun birleşerek bipolaronu oluşturma ihtimali artar. Böylece polaron bipolaronla yer değiştirir (Bredas ve Street, 1985; Ofer vb., 1990). Ayrıca, bipolaron Şekil 14’de görüldüğü gibi dört pirol halkası boyunca genişleyebilir.



Şekil 14. Polipirolün π -konjuge sisteminde polaron ve bipolaron oluşum mekanizması.

Sonuç olarak, intrinsik yarı iletken polimerlerde iletkenlik, inorganik yarı iletkenlerden farklı olarak, elektriksel alanda tek ve çift bağların yeniden düzenlenmesiyle polaron ve bipolaronların polimer zincir boyunca taşınmasıyla gerçekleşir. Katkılama derecesine bağlı olarak değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında oluşan bipolaronlardan kaynaklı yeni enerji seviyeleri meydana gelir ve polimerin dar bant aralığından dolayı iletkenlik artar. Ayrıca, zincirler arası yük taşınımı karışık iyonların hareketiyle sağlandığı gibi elektron zıplamasıyla da gerçekleşebilir. Bu durum zincir üzerindeki farklı konjuge segmentler arasındaki zincir içi iletimde de görülür, çünkü bir zincirin tamamen konjuge ve kusursuz olması ihtimal dışıdır.

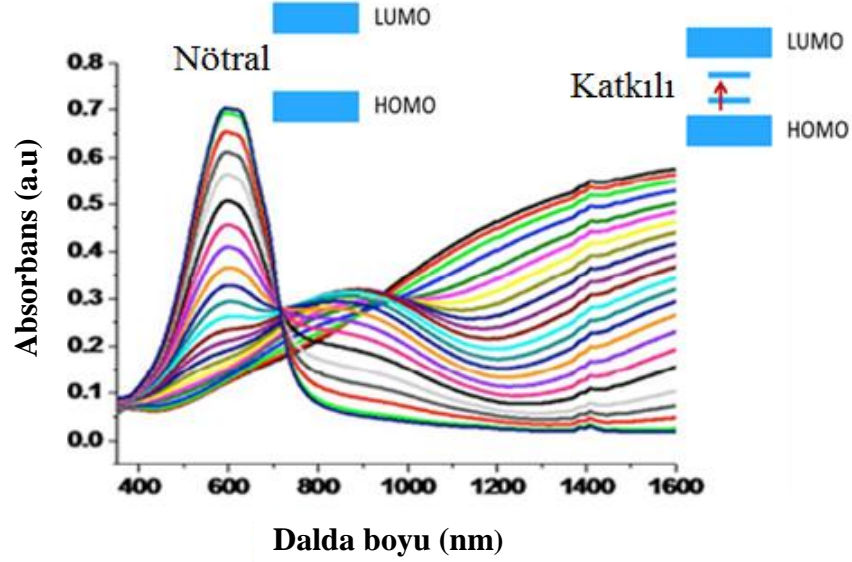
1.3.4.2. Atlama Olayı (Hopping)

Son yıllarda, iletken polimerlerde iletkenlik yalnızca uzun konjuge zincirler tarafından gerçekleşmediği ve polimer zincirinde elektronik yük hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcıların hareketi atlama (hopping) ile açıklanmaktadır (Wang ve Tan, 2006). Hopping kuramında polimerlerin iletkenliğini belirleyen bir kriter olan yüklerin zincirler arasındaki hareketi göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde meydana gelen iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişini bu mekanizma açıklamaktadır. Hopping mekanizması bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun alınmasını gerektirmektedir. Hopping kuralına göre yük taşıyıcılarının hareketliliği zincir boyunca moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilir (Kutaniş, 2002)

1.3.5. Elektrokromizm

Maddelerin optiksel özellikleri $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerin gerçekleştiği bant aralığındaki elektronik yapıyla ilgilidir. Maddeler katkılандığında bant aralığında fazladan elektronik geçişler oluşur ve elektronik yapıları değişir (Dai, 1999). Dolayısıyla daha düşük enerji geçişleri meydana gelir ve absorpsiyon yüksek dalga boylarına kayar. İletken polimerler görünür bölge spektrumunda 1,5 – 3,0 eV arasında değişen bant geçişlerine sahiptirler ve katkılандıklarında absorpsiyonları IR bölgesine doğru kayar. Polimerlerin absorpsiyon spektrumları bir anlamda onların renkli imzasıdır. Dolayısıyla farklı miktarda katkılanan bir polimer maddesi farklı renklerde gözükebilir. Bu olay elektrokromik olarak adlandırılır. Spesifik renklere sahip olmaları nedeniyle iletken polimerler diğer maddeler üzerinde avantaj sunarlar. Yapısal değişiklikten kaynaklanan bant aralığı, hem katkılı hem de katkısız hallerin renk farkıyla ayarlanabilir. Şekil 15, farklı oranlarda katkılanmış polietilendioksitiyofen'in absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Filmin katkılama işlemi potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi. Katkısız polietilendioksitiyofen'in rengi koyu mavi iken (indirgenmiş halde), katkılандığında (yükseltgenmiş halde) yarı şeffaf mavi renge dönüşür. Polietilendioksitiyofen'in katkısız halde bant aralığı yaklaşık 1,6 – 1,7 eV ve

λ_{\max} : 600 nm'de geniş bir absorpsiyon pikine sahiptir. Polimer katkılandığında bu absorpsiyon piki güçlü bir şekilde azalmakta ve daha yüksek dalga boylarına (NIR ile IR spektrum bölgesine) kaymaktadır (Dyer ve Reynolds, 2007; Monk vd., 2007).

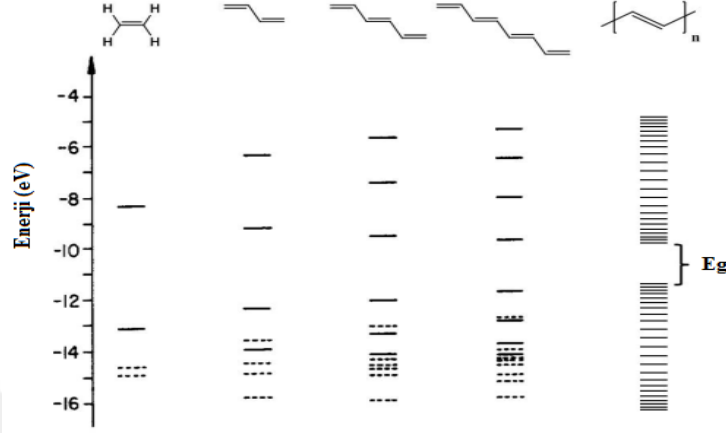


Şekil 15. Farklı oranlarda katkılanmış polietilendioksitiyofen filmlerine ait Gör.-IR absorpsiyon spektrumları (Dyer ve Reynolds, 2007).

1.3.6. Konjugasyonun Bant Aralığına Etkisi

Konjuge sistemin uzunluğu, bağ uzunluğu, düzlemsellik gibi çeşitli yapısal durumlar, elektron alıcı / verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri doğrusal π -konjuge sistemin bant aralığını doğrudan etkiler (Roncali vd., 2005). Polimerlerde konjugasyon arttıkça iletken ve yalıtkan bantlar arasında yeni elektronik seviyeler oluşur, dolayısıyla bant aralığı azalır ve iletkenlik artar. Şekil 16'da etilen molekülünün enerji seviyeleri monomer sayısındaki artışın fonksiyonu olarak gösterilmektedir. İki ya da daha fazla etilen molekülün birleşimi bağlayıcı ve antibağlayıcı orbitallerin üst üste gelerek yeni molekül enerji düzeylerinin oluşmasına neden olur. Daha fazla monomer birimin yapıya dahil olmasıyla bant aralığı azalmaktadır, yani iletkenlik artmaktadır. Bu yüzden yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin iletkenliği düşük olanlara göre daha fazladır. Yüksek molekül kütleli polimerlerin sentezi, bundan dolayı her zaman istenilen bir durumdur. Monomerlere

uygun sübstitue grupların dahil edilmesi polimer zincir uzunluğunu artıran önemli özelliklerden biridir.



Şekil 16. Poliasetilende artan monomer sayısının fonksiyonu olarak bant aralığın değişimi.

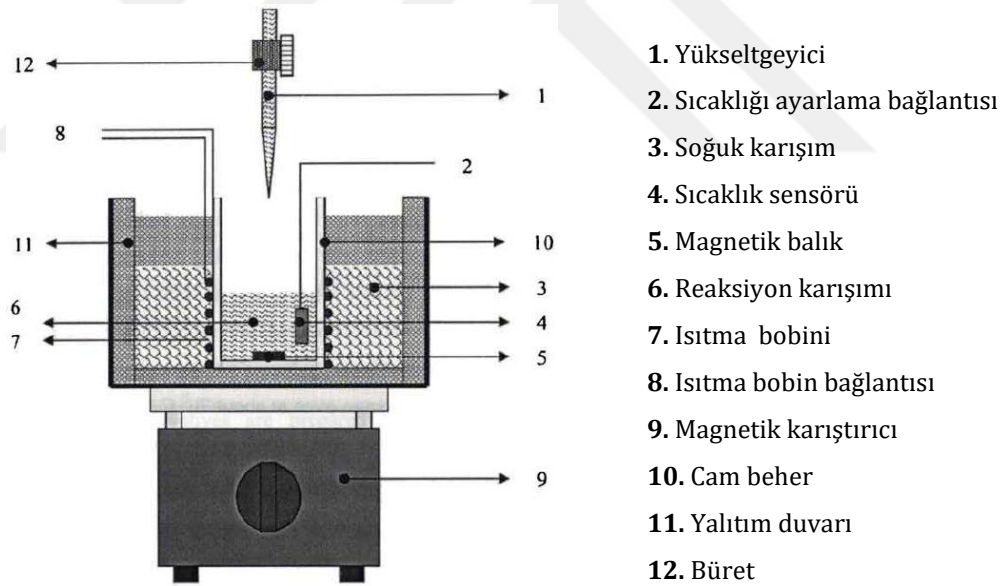
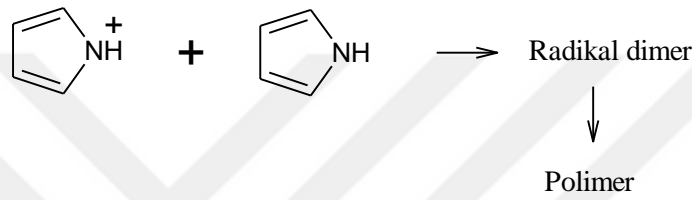
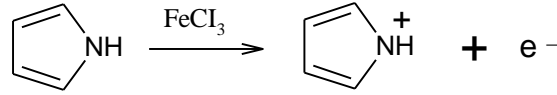
1.3.7. Polimer Sentezi

İntrinsik iletken polimerler genelde elektron stokiyometrisi üzerinden monomerin yükseltgenmesine dayalı kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenirler (Diaz ve Bargon, 1988). Ancak doğal enzimlerin kullanıldığı biyokatalitik ya da fotokimyasal başlatılan yükseltgenme polimerizasyonların yanında, plazma, metatez, piroliz, inküzyon, katihal ve yoğunlaştırılmış emülsiyon gibi başka polimerizasyon teknikleri de mevcuttur.

1.3.7.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyonda elde edilen polimerler genellikle yığın toz halindedir (Amrithesh vd., 2008). Bu yöntemde, monomer ve katkı maddeleri uygun bir çözücüde çözünür ve reaksiyonun başlaması için damlalar halinde yükseltgen veya indirgen reaktif ilave edilerek belirli sıcaklık ve sürede polimerizasyona bırakılır. Başlatıcı reaktifler genellikle asit, baz, yükseltgen veya tuz gibi maddelerdir. Kimyasal polimerleşme yönteminde, başlatıcı radikaller $FeCl_3$ gibi yükseltgeyici bir reaktif tarafından oluşturulur. Daha sonra bu başlatıcılar monomer ile reaksiyona girerek serbest radikalleri veya iyonları oluşturur ve devam eden zincir büyüme reaksiyonları

ile polimer elde edilir. Elde edilen çökelek süzülür, yıkanır ve kurutulur. Şekil 17'de pirolün kimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon basamakları ve özel polimerizasyon düzeneği gösterilmektedir. Kimyasal polimerizasyonun ilk basamağı radikal kation oluşumudur. Bu basamaktan sonra radikal - radikal bağlaması yerine radikal - monomer bağlanması gerçekleşir ve bekleme süresine göre uzun zincirli pirol polimerleri oluşur.



Şekil 17. Pirolün kimyasal polimerizasyon mekanizması ve özel polimerizasyon düzeneği.

İletken polimerlerin kimyasal yöntemle sentezinde birçok farklı yükseltgen madde kullanılabilir. En yaygın olarak kullanılan yükseltgeyiciler $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ve çoğu geçiş metal (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Mn^{7+}) tuzlarıdır.

Kimyasal polimerizasyonun avantajları çözülebilir polimerlerin sentezlenmesi ve sonradan katkılamayla istenilen iletkenlikte bol miktarda üretim yapılabilmesidir. Bu yöntemin dezavantajları, her zaman yükseltgen maddelerin polimer yapısında bulunma zorunluluğu, fazlası durumunda polimeri aşırı yükseltgemesi ve meydana gelen kirlilik nedeniyle, polimerlerin süzülmesi, yıkanması ve kurutulması gibi işlemlerinin zorunlu olmasıdır.

1.3.7.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, polimerlerin inert iletken elektrot yüzeylerinde biriktirilerek istenilen kaplı modifiye yüzeylerin hazırlanması için önemli bir yöntemdir. İletken polimerlerin sentezi polipirolin senteziyle başlamış ve bu alanın gelişmesinde önemli bir adım olmuştur (Diaz vd., 1979). Elektropolimerizasyon işleminde monomer uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve bu çözeltiye aynı anda katkı maddesi olarak kullanılacak destek elektrolit ilave edilir. Elektrota anodik bir potansiyel uygulanır ve monomerin elektropolimerizasyonu başlatılır. Polimerizasyon süresince polimer giderek kalınlaşan bir tabaka halinde anotta birikir. Bu yöntemle kalın polimer filmlerin elektrot yüzeyinde biriktirilebilmesi için filmlerin iletken olması gerekir. Oluşan film iletken değilse, elektrot yüzeyi oldukça ince bir film ile kaplandıktan sonra akım artışı düşer ve kısa bir süre sonra durur. Polimer yükseltgenmiş halde pozitif yük taşıyıcılar içerir. Bunlar polaron veya bipolaron şeklindedir. Aynı zamanda bu pozitif yükler denk miktarda negatif yüklerle dengelenir. Negatif yükler elektrolitte bulunan anyonlardan oluşur ve polimer yükseltgendiğinde elektronötrallitenin sağlanması için polimer yapısına difüzlenir. Bu nedenle anyonun türü ve özelliği elde edilen polimer filmin kalitesinde önemli bir etkiye sahiptir.

Elektrokimyasal polimerleşmenin diğer yöntemlere göre birçok avantajları vardır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir: 1. reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir, 2. polimer film kalınlığı gerilimin ve akımın zamanla değişimi ile kontrol edilebilir, 3. polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde elde edilebilir, böylece elde edilen polimerin ayrıştırılması gibi fazladan işlem gerektirmez, 4. homojen filmler oluşturmak mümkündür, 5. istenen iyonla polimerin katkılanması aynı anda gerçekleştirilir, 6. kopolimerin elde edilmesi kolaydır ve 7. herhangi bir çözücüde çözünmeyen iletken

polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmesi mümkündür (Abrantes vd., 2001; Geniès vd., 1990; Van Hoang ve Holze, 2006).

Elektrokimyasal çalışmalarda, uygulanan potansiyelin monomer yükseltgenmesi üzerinde önemli bir kontrol mekanizmaya sahiptir. Çok sayıda potansiyel uygulama biçimleri vardır. İletken polimer sentezinde monomerlerden hariç ortamda bulunan maddelerin çalışılan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullar sağlandığında polimerleşme doğrudan monomerin anot ya da katotta vereceği tepkimeler üzerinden kontrollü bir şekilde başlar.

1.3.7.2.1. Galvanostatik Depozisyon

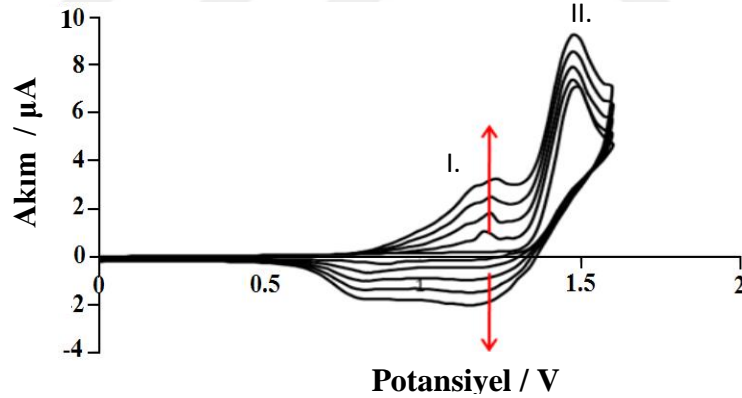
Galvanostatik depozisyon, monomer çözeltisine daldırılan elektrota belli bir sürede sabit bir akım uygulanarak gerçekleştirilir. Sentez esnasında radikal - radikal birleşme mekanizması gerçekleşir, fakat oluşan film katkılı haldedir. Bu nedenle yüksüz (katkısız) polimer filmler için potansiyostatik polimerizasyon gerekir. Aynı zamanda, bu tekniğin genel dezavantajı elektropolimerizasyon mekanizması kontrol edilemez, sadece toplam birikme oranı kontrol edilebilir.

1.3.7.2.2. Potansiyostatik Depozisyon

Potansiyostatik depozisyon sabit bir potansiyelde gerçekleştirilir. Bu teknikte de polimerizasyon radikal - radikal birleşme mekanizması üzerinden yürür ve galvanostatik depozisyonda olduğu gibi film yüklü (katkılı) halde gelişir. Aynı zamanda istenilirse, filme uygun bir indirgenme potansiyeli uygulanarak filmin yüksüz (katkısız, nötral) hali olan yarı iletken biçimi elde edilebilir. Bu tekniğin galvanostatik polimerizasyondan farkı, elektropolimerizasyonun daha iyi kontrol edilebilmesi ve daha iyi özellikte filmler elde edilmesidir. Fakat bu metotta, filmin kalınlığı ve depozisyon yükünün kontrolü zordur. Buna rağmen istenilen polimer film kalınlıklarda polimer büyümesini sonlandıracak doğru bir depozisyon yükünü bulmak için sırasıyla çoklu depozisyon uygulanılarak ayarlanabilir.

1.3.7.2.3. Potansiyodinamik Depozisyon

Potansiyodinamik polimerizasyon tekniğinde, elektrot potansiyeli belli bir potansiyel aralığında monomer içeren çözeltide dönüşümlü olarak taranır. Taramalar birleştirilerek polimerizasyona ait dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Şekil 18’de gösterilen dönüşümlü voltamogramlarda potansiyel ileri tarandığında (0,0 → +1,50 V) iki pik oluşmaktadır. Birinci pik elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenme pikidir. Çünkü, voltamogramın ilk taramasında elektrot yüzeyinde herhangi bir polimerleşme olmadığından bu pike rastlanmaz. Nispeten daha yüksek potansiyelde gözlenen ikinci pik ise çözelti ortamındaki monomerin yükseltgenme pikidir. Elektrot potansiyeli geri tarandığında (+1,50 → 0,0 V) negatif akım bölgesinde görülen pik polimerin indirgenmesine aittir. Her iki yönde artan taramalar elektrot yüzeyinde daha fazla polimerleşmeyi sağlar (kırmızı ok). Sonuç olarak, yükseltgenme ve indirgenme pik akımları tarama sayısına bağlı olarak artan polimerleşme ile artar. Bu yöntemin en önemli avantajları, istenilen film kalınlıkları tarama sayısı ile direkt ayarlanabilmesi ve daha homojen polimer filmlerin elde edilmesidir.

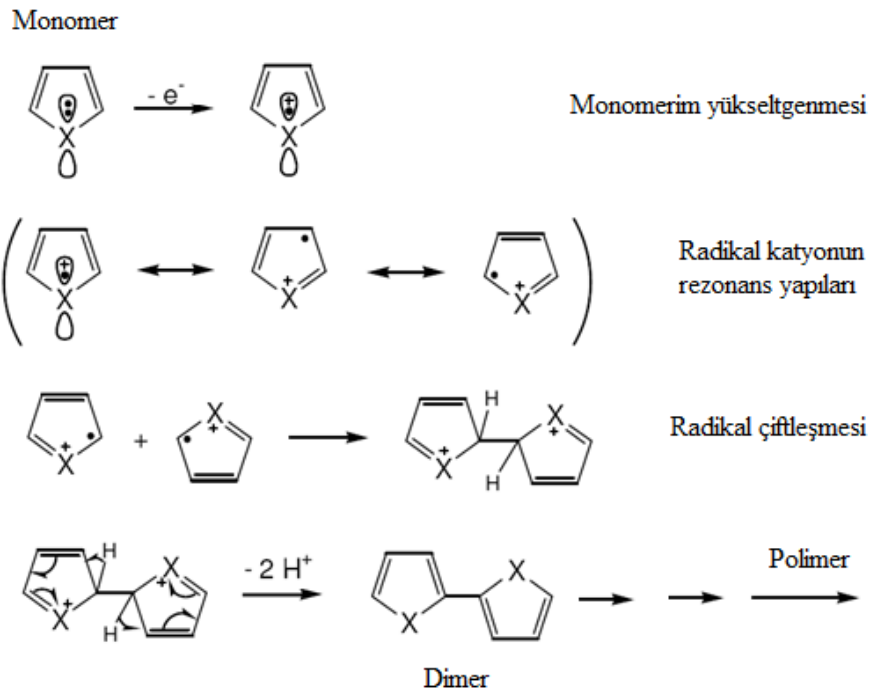


Şekil 18. Politiyofenin potansiyodinamik depozisyonla sentezini gösteren tipik dönüşümlü voltamogram (O'Neil vd., 2012).

1.3.8. Polimerizasyon Mekanizması

Polimerleşme mekenizmaları sentez yöntemine göre değişir. Önerilen başlıca mekanizma çeşitleri: 1. radikal zincir büyümesi, 2. koordinasyon polimerizasyonu ve 3. adım adım polimerizasyondur. Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması radikal zincir büyümesi esasına dayanır (Genies vd., 1983). Bu mekanizmada, monomer

elektron vererek aktif radikal katyon oluşturmak üzere elektrokimyasal olarak yükseltgenir. Meydana gelen rezonans yapı, radikalın kararlılığını artırır. Oluşan radikal bir başka radikal katyona saldırarak dimeri oluşturur. Dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan tekrar yükseltgenir ve trimeri, tetrameri... vb. vermek üzere bir başka yükseltgenmiş grupla reaksiyona girer. Pasifleşme olmadan sürekli artan bu katılmalar çözeltide çözünmeyen oligomer kümeler oluşuncaya kadar devam eder ve polimer filmi şeklinde elektrot yüzeyinde birikir. Furan, pirol ve tiyofen monomeri aynı beşli heterosiklik yapıda oldukları için ortak elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmaları Şekil 19'da verilmiştir. Bu tez çalışmasında, polimer film kalınlığı ve özelliklerinin kontrolü daha kolay olduğundan çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri seçildi.



Şekil 19. Aynı beşli heterosiklik yapıya sahip furan, pirol ve tiyofen monomerlerinin genel elektropolimerizasyon mekanizması (X= NH, S, O).

Elektropolimerizasyonda uygulanan potansiyel değeri ilgili monomerin yükseltgenme potansiyeline paralel olarak farklılık gösterir. Yapıdaki elektron verici gruplar uygulanan potansiyeli daha düşük seviyelere çeker ve monomerin yükseltgenmesini kolaylaştırır. Benzer şekilde elektron alıcı grupların varlığı ters etki yapar (Vorotyntsev vd., 2010). Elektropolimerizasyonda önemli olan bir diğer faktör

kullanılan çözücüdür. Çözücü sadece elde edilen polimerlerin iletkenlik değerlerini, morfolojilerini ve elektrokimyasal niteliklerini değil aynı zamanda kimyasal özelliklerini de etkiler. Ayrıca, elektropolimerizasyon işlemi uygulanan potansiyel ve çözücünün yanı sıra kullanılan elektrolit, sıcaklık ve pH gibi bir çok değişkene bağlıdır. Elektropolimerizasyonda platin (Pt), camısı karbon (GC), indiyum kalay oksit (ITO), altın ve paslanmaz çelik gibi inert çalışma elektrotlar kullanılabilir. ITO, Vis-NIR spektrum bölgesinde geçirgen olduğu için katkılı polimerlerin *in-sitü* ve dairesel dikroizim (empedans) çalışmalarında sıklıkla kullanılan yarı iletken şeffaf bir elektrottur. Elektrokimyasal polimerizasyon tekniğın dezavantajları polimerleşme sırasında bazı yapısal kusurların oluşması ve filmlerin aşırı yükseltgenmesi (overokidasyon) durumunda iletkenliklerini yitirebilmesidir.

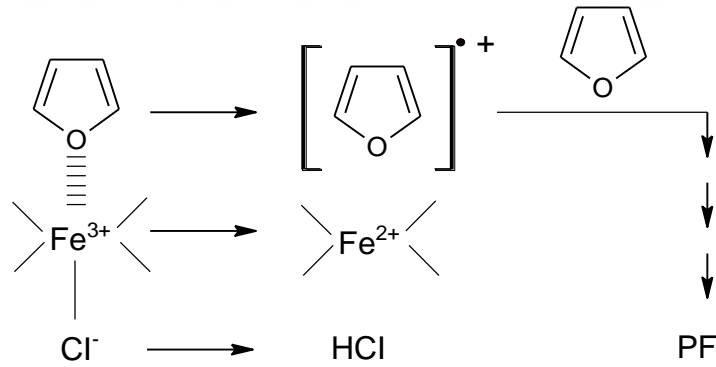
1.3.9. Polifuran

Polifuranın ilk elektrokimyasal polimerizasyonu Tournillon ve Garnier tarafından gerçekleştirilmiştir (Tourillon ve Garnier, 1982). Daha sonra, Ohsawa ve arkadaşları anodik birleşme yöntemiyle polifuran filmlerin sentezini gerçekleştirdiler (Ohsawa vd., 1984). Elde edilen bu filmler daha kısa π -konjuge zincirlere sahip olduğundan politiyofen ve polipirol filmlerine göre daha düşük iletkenliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Pons ve Hinman furanın oksidasyonunu platin elektrot üzerinde yalıtkan film halinde elde etmişlerdir (Pons ve Hinman, 1984). Bu yalıtkan filme furanın yükseltgenme potansiyelinden daha yüksek bir potansiyel uyguladıklarında iletken bir filme dönüştüğünü görmüşlerdir. Glenis ve arkadaşları furan monomeri yerine terfuran monomerini kullanarak polimerizasyonu daha düşük potansiyelde gerçekleştirmişlerdir (Glenis vd., 1993). Dönüşümlü voltametri tekniğiyle asetonitril içerisinde furanın elektrokimyasal davranışı Nessakh ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır, fakat polimer özelliğinden söz etmemişlerdir (Nessakh vd., 1990). Zotti ve arkadaşları, Ni(bipy)₃ katalizörü kullanarak 2,5-dibromofuranın elektrokimyasal indirgenmesiyle polikonjuge polifuran filmini sentezlemişlerdir (Zotti vd., 1990). Ayrıca, ilk olarak ITO üzerinde polifuranın elektronik absorpsiyon spektrumunu almışlardır. Fakat aynı deneyler asit katalizör eşliğinde yapıldığında furanın düşük konjugasyonla polimerleştiği görülmüştür. ClO₄⁻ katkılı polifuran filmlerin sentezinde, potansiyelin polimerizasyona olan etkileri Carrillo ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Carrillo

vd., 1994; González-Tejera ve Carrillo, 2002). Bu çalışmada 2,10 ve 2,30 V' larda (DKE karşı), siyah yapışkan polifuran filmleri elde edilirken, 2,10 V'dan daha düşük potansiyelerde furanın platin elektrot üzerinde tam olarak polimerleşmeden kahve renkli bir yalıtkan film oluşturduğu, potansiyelin artırılmasıyla da siyah iletken bir filme dönüştüğü belirtilmiştir. Aynı şekilde, furanın asidik polimerizasyonda, birimlerin halka açılmasına uğradığını ifade etmişlerdir. Önal ve arkadaşları elektrolitin film iletkenliğine ve sıcaklığın polimerleşmeye olan etkilerini araştırmışlardır (Demirboğa ve Önal, 1999). En iyi polifuran iletken filmler tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) veya sodyum perklorat elektrolitleriyle elde edilmiştir. Wan ve arkadaşları bor triflorür / etil eter ikili karışık çözelti ortamında düşük potansiyelerde esnek polifuran film sentezini yapmışlardır (Wan vd., 1999). Bu şekilde elde edilen polifuran filmlerin öncekilerinden daha iletken olduklarını göstermişlerdir. Çalışma şartlarının polifuranın yapısı ve büyüme mekanizması üzerindeki etkileri Del Valle ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Del Valle vd., 2004 a,b). Polimerizasyon için susuz ortamın gerekli olduğunu ve elektrolit anyonun furanın yükseltgenme potansiyelini değiştirdiğini belirtmişlerdir.

Polifuran, yukarıda belirtildiği gibi, yüksek potansiyelerde elektropolimerize olması (2,00 – 2,60 V, DKE), zayıf iletkenlik, sertlik ve zor işlenebilirlik gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bundan dolayı diğer iletken polimerler kadar ilgi ve kullanım alanı bulamamıştır. Bunun yanında, iyi redoks yeteneği ve elektrokromik etki gibi üstün özelliklere sahiptir (Shilabin ve Entezami, 2000). Polifuran neme karşı çok duyarlıdır ve nemle temas ettiğinde, neme bağlı ve tersinir olarak elektriksel direnci düşmektedir. Bu özelliği ile polifuranın nem sensörü olarak kullanımı mümkündür (De La Blanca vd., 2000). Ayrıca katkılama derecesine bağlı olarak polifuran renginin sarı-kahverengiden siyah-kahve renge dönüşmesiyle optoelektronik cihazlarda kullanılabilir (Ohsawa vd., 1984). Furanın yüksek potansiyelde polimerleşme dezavantajı, yüksek potansiyelerde çalışılma zorunluluğunda avantaja çevrilebilir. Çünkü bu potansiyelerde çoğu iletken polimer (polianilin, politiyofen, polipiro vb.) aşırı yükseltgenmeye uğrayarak elektroaktivitelerini yitirir. Üstelik furan tarımsal bir kaynaktan tersinir olarak üretilbildiğinden pirol ve tiyofenden daha ucuzdur.

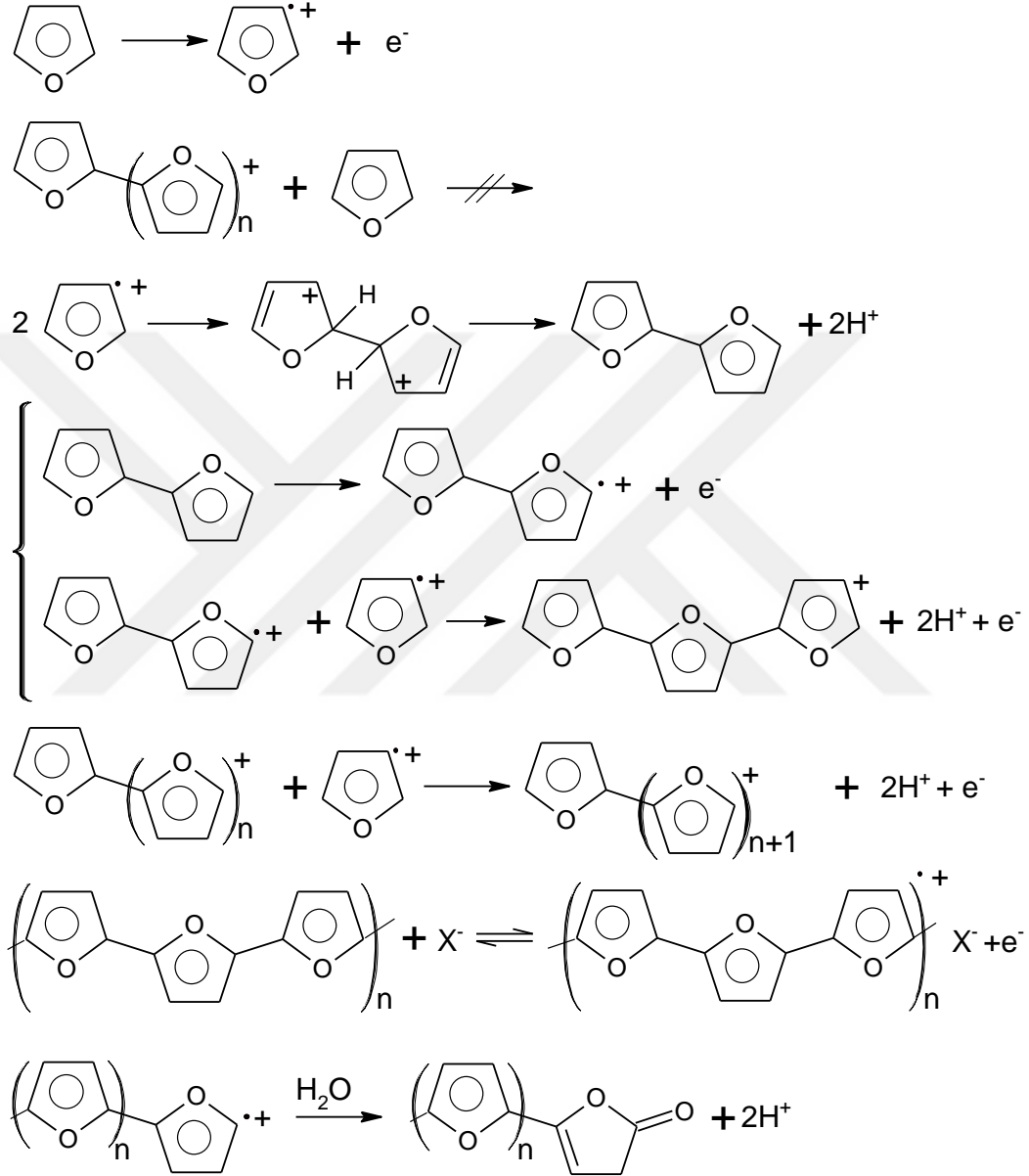
Çeşitli yöntemlerle furanın polimerizasyonu mümkündür. Katyonik başlatıcılarla furanın kimyasal polimerleşmesine yönelik ilk çalışmalar aromatikliğin büyük bir kısmının kaybolması ile sonuçlanan ve düşük iletkenlik gösteren 2,3-dihidro-2,3-furilen ve 3-(2-furil)-tetrahidro-2,5-furilen birimlerini içeren polimerlerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır (Martinez vd., 1989). Diğer bir sentez yönteminde asidik çözücüler kullanılarak paladyum tuzlarının dopant etkisiyle polifuran ve poli(2-metilfuran) elde edilmiştir (Nessakh vd., 1990). Özellikle, katalitik işlemlerle redoks sistemi incelenmiş ve ortamın asitliği polifuranın aşırı yükseltgenerek bozunmasına neden olduğu vurgulanmıştır. Yoshino ve arkadaşları kimyasal polimerizasyonla elde ettikleri polifuranın yapısında çok fazla kusurlara rastlamışlardır. Elde edilen polifuran maddesi oldukça zayıf elektroiletkenliğe ve işlenemez katı bir halde olduğu belirtilmiştir (Yoshino vd., 1984). Bu yöntemde, oktet boşluğu olan metal tuzunun (yükseltgen) merkez atomu, monomerden bir elektron kopartarak radikal katyon oluşturmakta, bunun da monomere katılması ile dimer, trimer, tetramer... vb en sonunda polimer oluşmaktadır. Furanın FeCl_3 dopant / katalizör eşliğinde kimyasal polimerleşme mekanizması ve sentezi Şekil 20’de gösterilmiştir (Chanunpanich vd., 2003).



Şekil 20. Furanın kimyasal polimerleşme mekanizması (Chanunpanich vd., 2003).

Elektrokimyasal yöntemle furanın yükseltgenerek polimer oluşturma reaksiyonunda önce radikal katyon oluşur. Oluşan radikal katyon elektrokimyasal - kimyasal - elektrokimyasal reaksiyonlarla α -pozisyonundan büyüyen bir zincir polimeri oluşturur (Sabouraud vd., 2000). Karbokasyon merkezleri monomerle reaksiyona girmez. Dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkinden daha düşük olduğundan çalışılan potansiyelde yükseltgenmesi gerçekleşir ve zincirin gelişerek büyümesini sağlar. Ortamdaki bir miktar nemin ya da çözülmüş oksijenin varlığı, nükleofilik

katılmalarla polimer yapısında karbonil grupların oluşmasıyla bazı yapısal kusurların ortaya çıkmasına sebep olur. Polifuranın elektrokimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 21’de gösterilmiştir.



Şekil 21. Furanın elektrokimyasal polimerleşme mekanizması (Sabouraud vd., 2000).

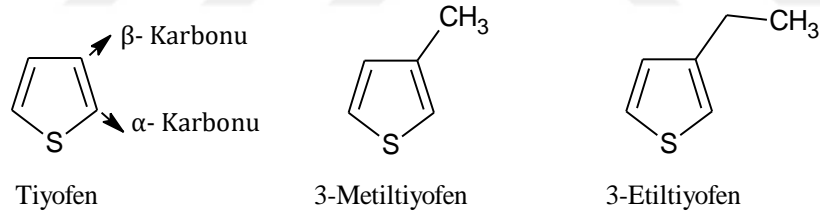
1.3.10. Poli(3-metiltiyofen)

Politiyofen ve türevleri en çok çalışılan konjuge polimerlerden bazılarıdır. Çok kararlı olmaları (900 C⁰'de % 42 ağırlık kaybı), elektrik iletkenliği ($3,4 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$

S cm⁻¹, katkılı) ve çevresel kararlılıkları nedeniyle olağanüstü özelliklere sahiptirler (McCullough ve Jeffries-EL, 2007).

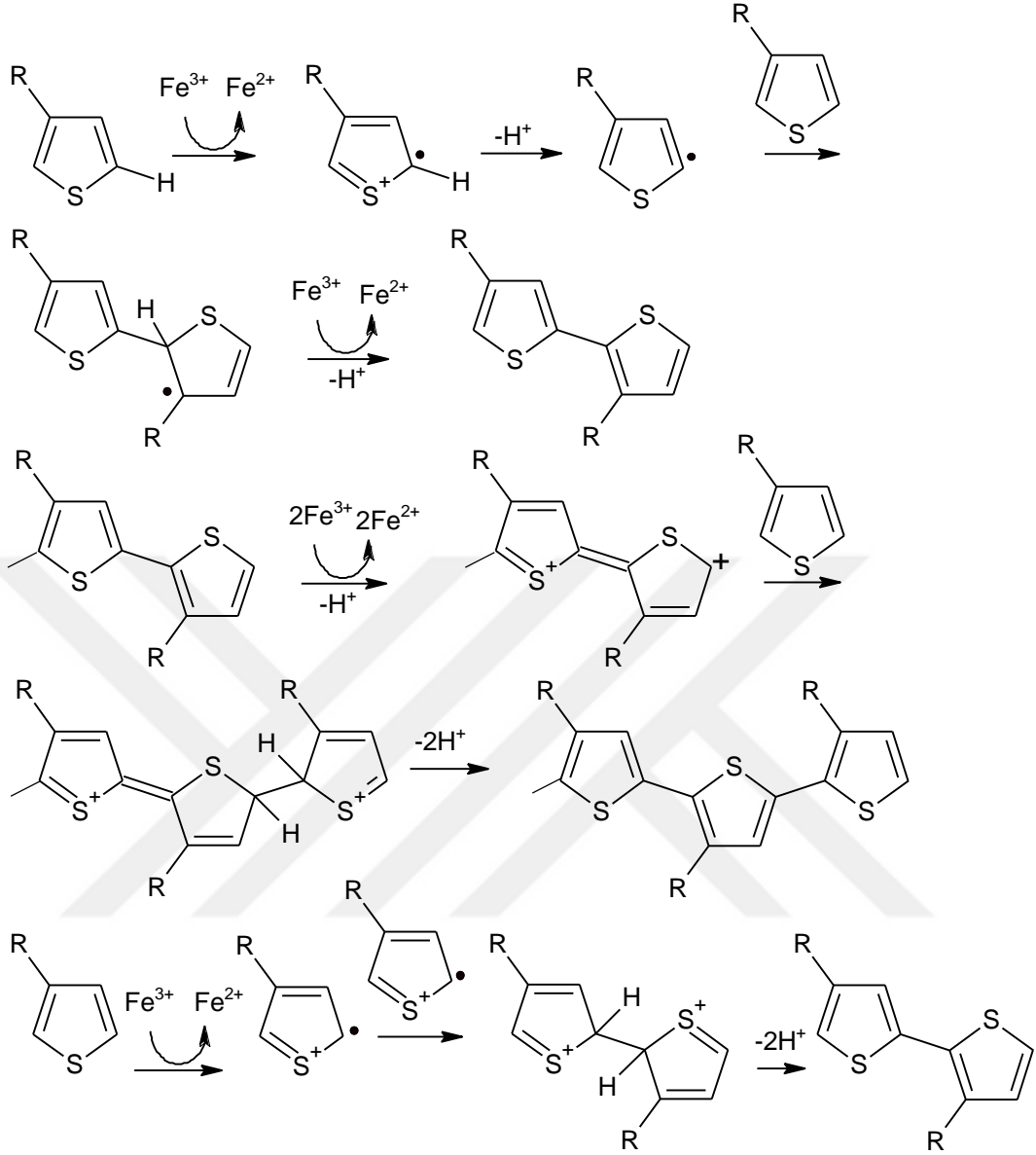
Politiyofen ilk olarak 1980'li yıllarda 2,3-dibromotiyofenin metal katalizörü eşliğinde polikondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir (Lin ve Dudek, 1980; Yamamoto vd., 1980). Bu yöntemle elde edilen polimerler işlenmez, çözünmez ve erimez türdendi (McCullough, 1999).

Araştırmacılar bu sorunları gidermek için tiyofen halkasına farklı sübstütientler bağlayarak özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır (Sato vd., 1986). Çeşitli sübstütientler içeren tiyofenler sentezlenmekle birlikte bunlardan en yaygın olanı 3-alkil tiyofenlerdir (Şekil 22). Tiyofen türevlerin yükseltgenme potansiyelleri, 3-metiltiyofen < 3-etiltiyofen < tiyofen sırasıyla artmaktadır. Etiltiyofen sterik faktörlerden dolayı metiltiyofene göre daha zor yükseltgenmektedir. Organik çözücü ortamlarında çözünebilir 3-alkil sübstüte politiyofenler ilk olarak Elsenbaumer ve arkadaşları tarafından 1987 yılında sentezlenmiştir (Elsenbaumer vd., 1987).



Şekil 22. Tiyofen, 3-metiltiyofen ve 3-etiltiyofen monomerleri.

Poli(3-metiltiyofen)'in kimyasal polimerizasyonu FeCl₃, Cu(ClO₄)₂ gibi yükseltgenler eşliğinde kolaylıkla gerçekleşir (Freund ve Deore, 2007; Wallace vd., 2009). Ancak, Poli(3-metiltiyofen)'in sudaki çözünürlüğü az olması nedeniyle polimerizasyon susuz ortamda gerçekleştirilmelidir. Bu amaçla polimerizasyon kloroform, asetonitril, karbon tetraklorür ve metilen klorür gibi çözücülerde gerçekleşir. 3-metiltiyofen'in FeCl₃ katalizörlüğünde kimyasal oksidatif polimerizasyonu ve reaksiyon mekanizması Şekil 23'de verilmiştir (Niemi vd., 1992).

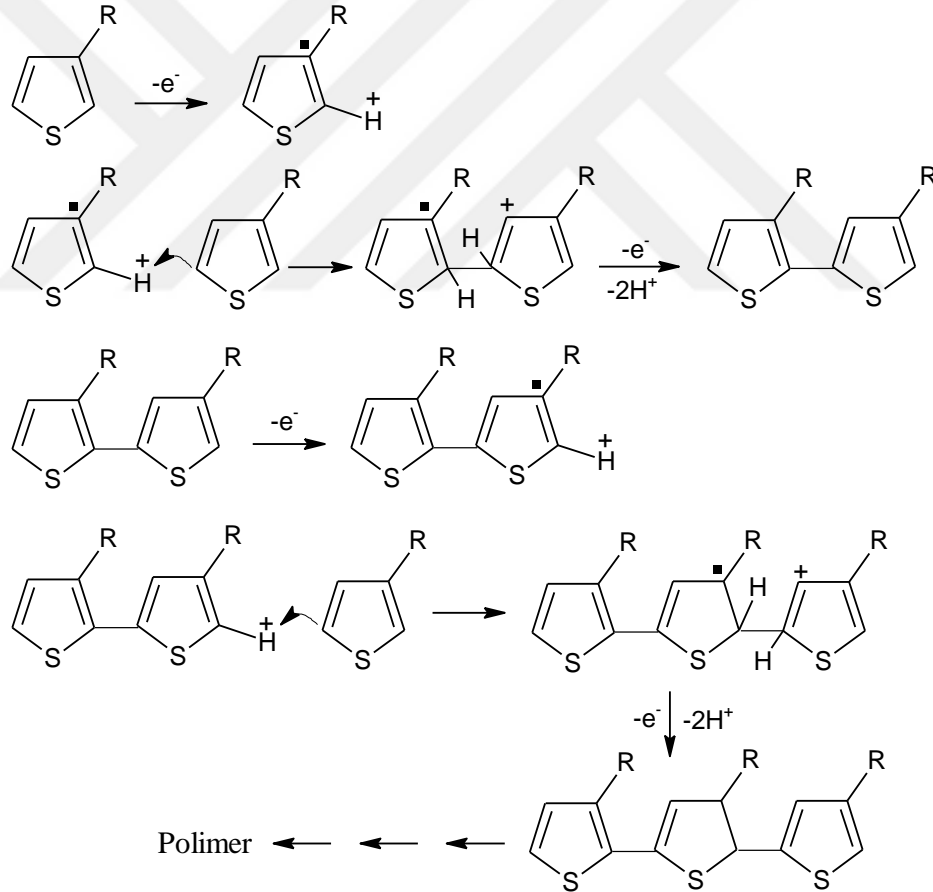


Şekil 23. 3-Alkiltiyofenin FeCl₃ katalizörlüğünde kimyasal polimerizasyon mekanizması (Niemi vd., 1992).

Mekanizmada iki kabul yapılmaktadır; 1. polimerizasyon kloroform, tolüen, karbon tetraklorür gibi FeCl₃'ün kısmen veya tamamen çözünmediği çözücülerde gerçekleşiyorsa, polimerik aktif merkezler katı FeCl₃ yüzeyinde olduğundan iki katyon radikalın birbirleriyle reaksiyona girme olasılığı azalır. Çünkü katı yüzeyindeki Cl⁻ iyonları radikallerin ya da katyon radikallerin dimerleşmesi için uygun pozisyon almasını engeller, 2. monomer olarak 3-metiltiyofen kullanıldığında, yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalara göre halkadaki en negatif yüklü katyon radikalın en yüksek

elektron yoğunluğuna sahip σ -karbon olduğundan nötr türlerde en kararlı radikaller, baş - kuyruk eşleşmesi şeklinde oluşur.

3-Metiltiyofen'in elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması Şekil 24'de görülmektedir. Polimerizasyonun ilk basamağında radikal katyonlar oluşur ve bu radikal katyonlar ortamdaki diğer tiyofen monomerlerine saldırarak polimerizasyonu başlatırlar. Büyüme, ortamdaki aktif türlerin sürekli monomere katılmasıyla ve yeni aktif türlerin oluşumuyla devam eder. Yapılan çalışmalar, radikal katyonların tiyofen ile reaksiyonu sırasında, çok az miktarda ortama ilave edilen bi- ya da ter-tiyofenlerin, polimerizasyon için gerekli potansiyeli düşürdüğü ve polimerizasyonun daha düşük potansiyellerde devam ettiğini göstermiştir (Wei ve Tian, 1992).



Şekil 24. 3-Alkiltiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (Wallace vd., 2009).

Elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanan politiyofen filmlerinin kalitesi kullanılan elektrotun cinsine, akım yoğunluğuna, sıcaklığa, çözücü ve elektrolite,

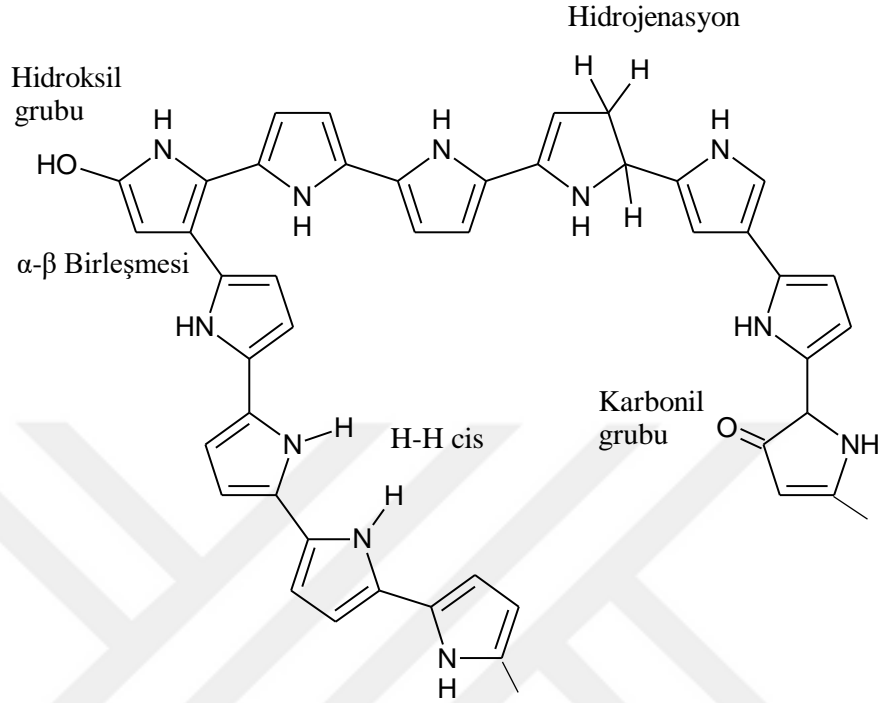
ortamda suyun bulunup bulunmamasına, polimerizasyon tekniğine (potansiyostatik, potansiyodinamik, galvanostatik gibi) ve monomer derişimine bağlı olarak değişir (Schopf ve Kosmehl, 1997).

Tiyofen, sulu ortamda çözünmediği için genellikle susuz ortamda polimerleştirilir. Yapılan çalışmalarda, polimerizasyon ortamında bulunan % 1'lik suyun, zincirde hatalı bağlanmalara ve özelliklerinin değişmesine neden olduğu belirtilmiştir (Beck ve Barsch, 1993). Bir başka önemli parametre de monomerin yapısı ve uygulanan gerilimdir. Monomerlerin yükseltgenmesi için uygulanması gereken potansiyel, tiyofen halka sistemindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron veren gruplar gerekli yükseltgenme potansiyelini düşürürken, elektron çeken gruplar potansiyeli artırır. Örneğin, asetonitril ortamında, tetrabütül amonyum tetrafloroborat elektrolit varlığında sübstüte olmayan tiyofen 1,70 V civarında polimerleşirken, 3-metiltiyofen 1,50 V civarında polimerleşmektedir. Tiyofen halkasının β -karbonunda gözlenen dallanmalar tiyofen polimerizasyonunu inhibe etmektedir (Roncali vd., 1987). Bu olaya 'politiyofen paradoksu' denilmektedir. Çoğu tiyofen monomerlerin yükseltgenme potansiyeli polimerik ürünün yükseltgenme potansiyelinden daha büyüktür. Bir başka deyişle, polimer geri dönüşümsüz olarak ve polimerizasyon hızına paralel olarak tekrar parçalanır. Bu durum tiyofen için oldukça büyük dezavantaj oluşturmakta ve birçok tiyofen türevinin elektrokimyasal yöntem ile polimerleşmesini engellemektedir.

1.3.11. Yapısal Kusurlar

İntrinsik polimerler Şekil 4'de gösterildiği gibi monomerlerin tamamen zincir boyunca $\alpha - \alpha$ şeklinde bağlandığı, kusursuz bir yapıda olmaları gerçek dışıdır. Aslında hem elektropolimerizasyon hem de kimyasal polimerizasyon esnasında bir çok yapısal kusurlar meydana gelebilir (Saunders vd., 1995). Polimerizasyonu bozan ya da polimer zincir uzunluğunu kıran genellikle az miktarda çözünmüş oksijen, su veya klorür gibi nükleofilik özelliğe sahip bileşiklerin varlığıdır. Polimerlerde oluşabilecek başlıca muhtemel kusurlar detaylı çalışılmış polipirol üzerinde Şekil 25'de gösterilmiştir. Birinci tip kusurlar, zincir büyümesine sterik engel yapan $\alpha - \beta$ karbon bağlanmaları ve birbirine bağlı iki pirol halkasının cis- pozisyonundaki komşu hidrojen atomlarıdır.

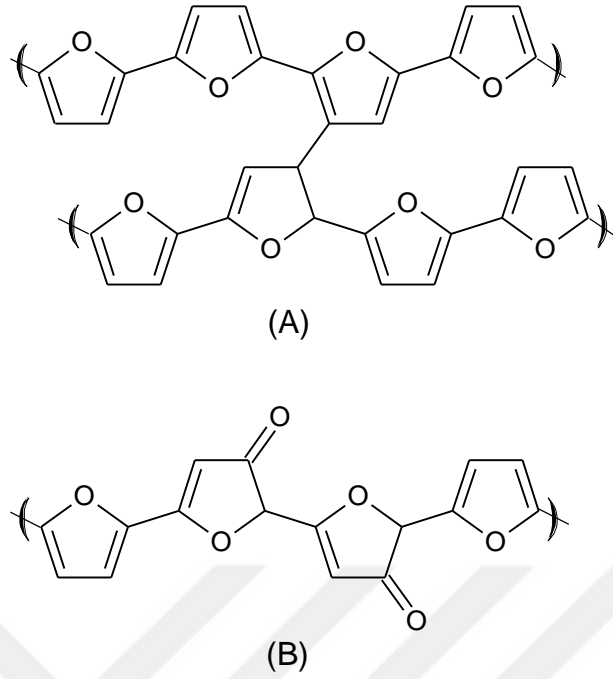
Konjugasyona engel olan ikinci tip yapısal kusurlar hidrojenasyon, hidroksil katılması ve karbonil grupların varlığıdır.



Şekil 25. Polipirolde gözlenen muhtemel yapısal kusurlar (Saunders vd., 1995).

Daha önce, Street ve arkadaşlarının belirttiği gibi (Street vd., 1982) kuru ve oksijensiz asetonitril ortamında polipirolün elektrokimyasal büyümesi esnasında hidrojenasyon gerçekleşmiş ve deneysel ölçümler sonucunda yaklaşık % 10 hidrojen bulunmuştur. Aynı çalışmada yapı bükülmelerine sebep olan ve oluşturduğu sterik engelden dolayı zincir büyümesini erken sonlandıran α - β karbon çapraz bağlanmaların oluştuğu da belirtilmiştir. Aynı grubun daha sonraki dönüşümlü voltametri çalışmalarında (Pfluger vd., 1983) kuru asetonitril içerisinde bile polipirolün oksitlenerek karbonil grupların oluşabileceği belirtilmiştir.

Benzer şekilde furanın asetonitril içerisindeki elektropolimerizasyonunda bazı yapısal kusurlar oluşmaktadır (Wan vd., 2002). Hidrojen katılmasıyla çift bağlar doymakta ve zincir dallamasına neden olan α - β karbon çapraz bağlanmalar meydana gelmektedir. Aynı zamanda, asetonitril içerisindeki muhtemel nem ya da çözünmüş oksijenin varlığından dolayı polimer yapısına oksijen katılır ve zincirlerde karbonil grupların oluşmasına neden olur (Şekil 26).

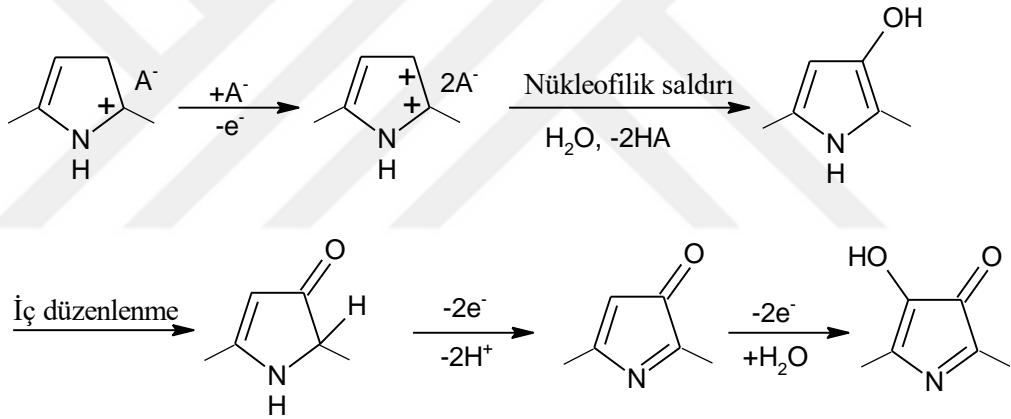


Şekil 26. A) Kuru asetonitril ve (B) suda polifuranın dönüşümlü voltamogramları esnasında oluşan muhtemel yapısal kusurlar (Wan vd., 2002).

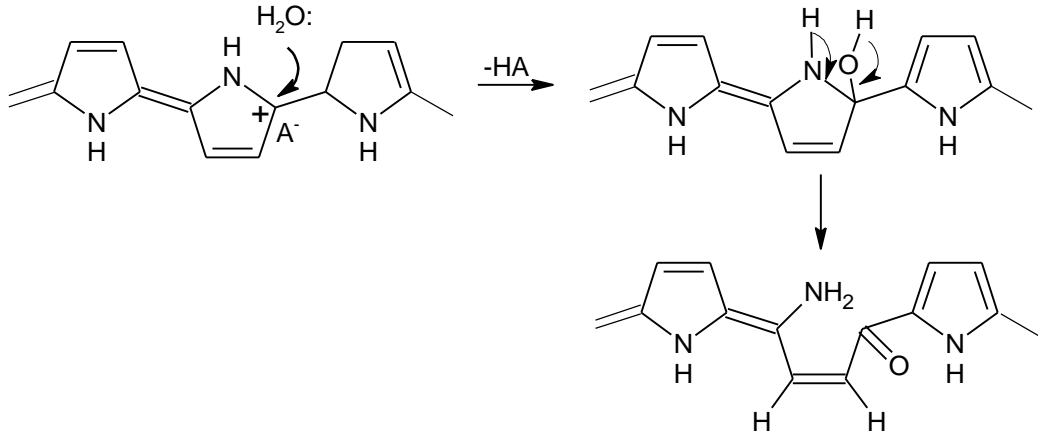
1.3.12. Kararlılık ve Aşırı Yükseltgenme

İletken polimerlerin kararlılığı pratik uygulamayı sınırlayan önemli faktörlerden biridir. Çünkü çabuk bozunan bir polimer iletkenlik özelliğini kaybeder, dolayısıyla kullanılabilirliğini yitirir. Bu yüzden farklı şartlar altında polimerlerin bozunma durumları geniş bir şekilde araştırılmaktadır (Pud, 1994). Çoğu çalışmalar geleneksel iletken polimerler olan polipirol (Christensen ve Hamnett, 1991; Novak vd., 1991; Zotti vd., 1989), politiyofen (Bukowska ve Jackowska, 1990; Harada vd., 1991; Wang vd., 1989) ve polianilin hakkındadır (Kitani vd., 1987; Tashiro vd., 1984; Yang ve Bard, 1992). İletken polimerler aşırı yükseltgendiklerinde yapılarında önemli değişiklikler meydana gelir. Nispeten düşük potansiyelerde alınan dönüşümlü voltamogramlarda konjuge polimerler çoğu zaman bir ya da daha fazla redoks çifti reaksiyonlara sahipken, yüksek potansiyel taramalarda ise, başta elektrolit ortama bağlı olarak dönüşümsüz elektrokimyasal bozunma reaksiyonları (degradasyon) gösterirler (Pud, 1994). Aşırı yükseltgenen bir polimer, iletkenliğini, şarj yeteneğini, elektrokromizmini, elektroaktivitesini, konjugasyonunu, mekaniksel özelliklerini ve elektrota olan yapışkanlığını kısacası, hemen hemen tüm faydalı özelliklerini yitirir. Örneğin,

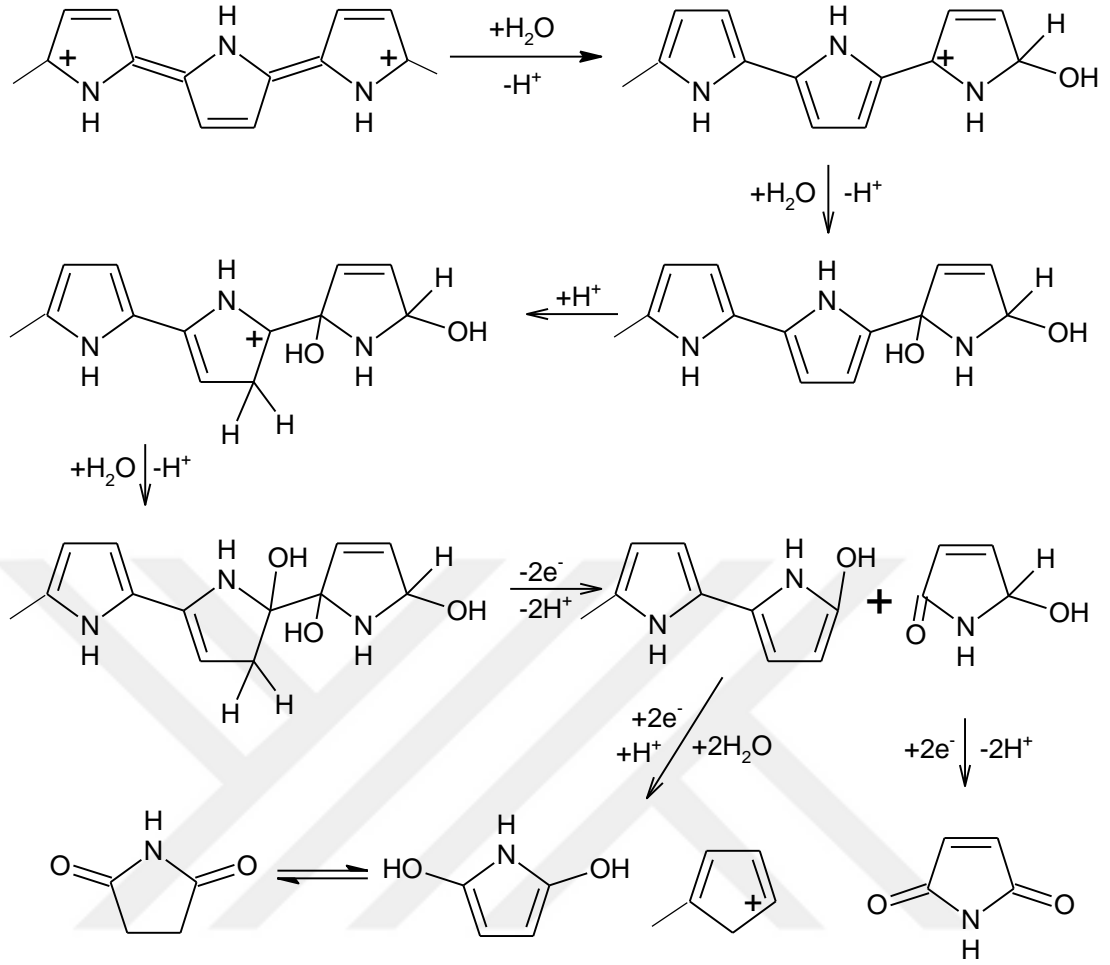
Rangamani ve arkadaşları nitrat katkılı polipirolün (PPy / NO₃⁻) sulu ortamda - 0,70 ile + 0,80 V arasında yüksek tarama döngülerinde elektroaktivitesinin çoğunu kaybettiğini saptamışlardır (Rangamani vd., 1995). Ancak organik çözücülerde yapılan benzer çalışmalarda polipirol daha yavaş ve daha yüksek potansiyellerde elektroaktivitesini yitirdiği görülmüştür (Pyo vd., 1994; Novak ve Vielstich, 1990). Polimerlerin aşırı yükseltgenmeleri yalnız uygulanan potansiyele bağlı değil, çözeltinin pH'sına (Witkowski vd., 1991), katkı maddesine (Mostany ve Scharifker, 1997; Reynolds vd., 1993) ve polimerizasyon yöntemine de bağlıdır (Chen vd.,1997). Polipirolün aşırı yükseltgenmesi için farklı mekanizmalar önerilmiştir; β-karbonlu nükleofilik saldırı (Şekil 27) (Beck vd., 1987), halka açılmasına sebep olan α-karbonlu nükleofilik saldırı (Şekil 28) (Otero vd., 1987) ve zincir kırılmasına sebep olan bir başka α-karbonlu nükleofilik saldırı mekanizmalarıdır (Şekil 29) (Park vd., 1993).



Şekil 27. Polipirolün β-karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Beck vd., 1987).

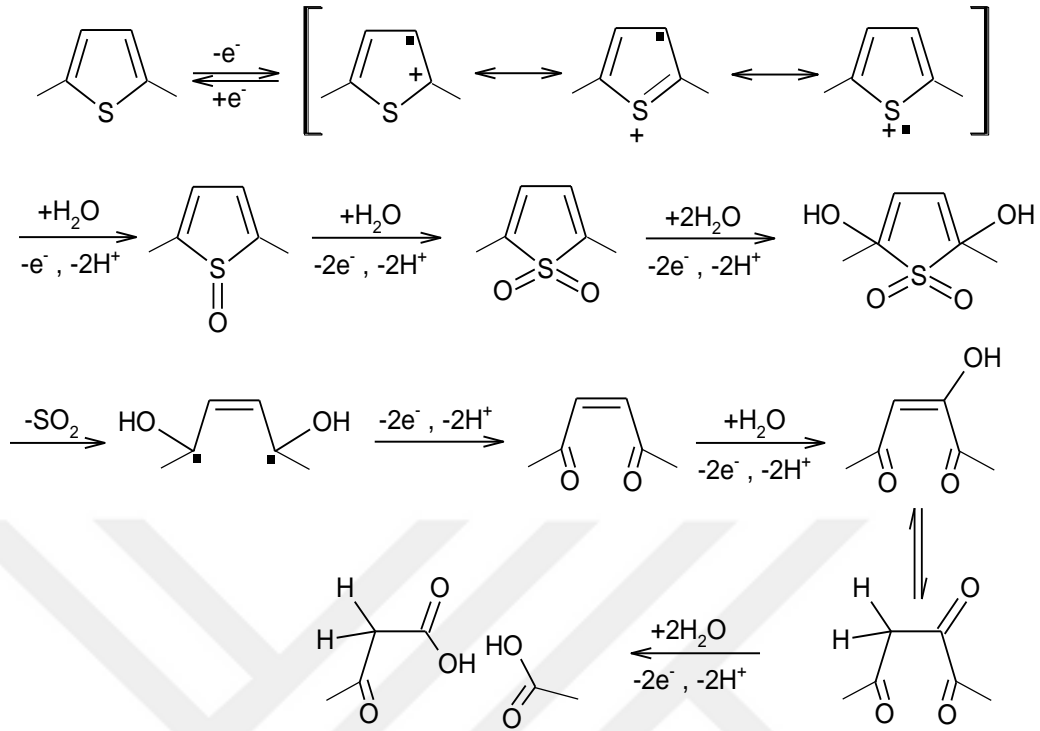


Şekil 28. Polipirolün halka açılmasına sebep olan α-karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Otero vd., 1987).



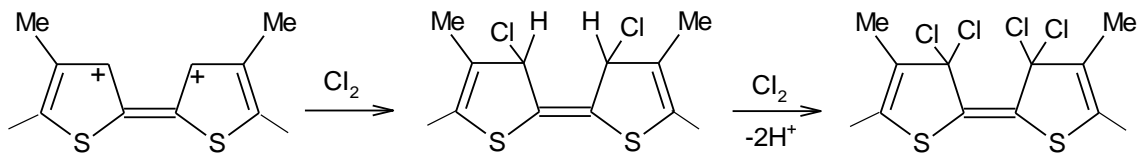
Şekil 29. Polipirolün zincir kırılmasına sebep olan α -karbonuna nükleofilik saldırı mekanizması (Park vd., 1993).

Politiyofen filmlerinin aşırı yükseltgenmesiyle ilgili Barsch'ın yaptığı çalışmada, asetonitril içerisine azar azar su ilavesiyle suyun polimer üzerindeki nükleofilik parçalama etkisi araştırılmıştır (Barsch ve Beck, 1996). Su miktarı ve uygulanan aşırı potansiyelin tiyofen filmlerin parçalanmasında doğrudan ilgisi olduğu belirtilmiş ve çok basamaklı bir parçalanma mekanizması önerilmiştir (Şekil 30). Bu mekanizmada oksijenin tiyofen halkasındaki kükürt atomuyla kimyasal bağ yaptıktan sonra zincirden SO_2 şeklinde ayrıldığı belirtilmiştir.



Şekil 30. Politiyofenin aşırı yükseltgenmesi ve parçalanma mekanizması (Barsch ve Beck, 1996).

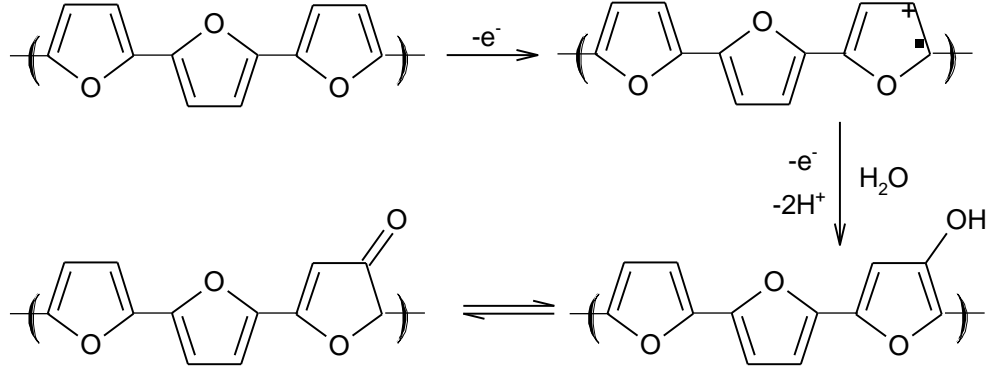
Bir başka çalışmada, poli(3-metiltiyofen)'in Cl^- içeren bir elektrolit ortamında aşırı yükseltgenmesiyle (+1,30 V) Cl^- iyonların tiyofen birimlerine nükleofilik katılma yaptığı ve konjugasyonu bozduğu belirtilmiştir (Qi ve Pickup, 1992). Filmin parçalanmasına ait reaksiyon Şekil 31'de gösterilmiştir.



Şekil 31. Poli(3-metiltiyofen)'in nükleofilik aşırı yükseltgenme mekanizması (Qi ve Pickup, 1992).

Polifuranla ilgili yapılan sulu çalışmalarda yüksek anodik potansiyellerde su moleküllerinin furan halkasının β -karbonuna nükleofilik katılma gerçekleştirdiği ve proton çıkışıyla da ketonik yapıya dönüştüğü belirtilmiştir (Wan vd., 2002) (Şekil 32). Bu durum konjugasyonun kırılmasına ve iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır.

Düşük pH'larda çalışmak polimerlerin aşırı yükseltgenmelerini kısmen önleyebilir (Harada vd., 1991).



Şekil 32. Polifuranın sulu ortamda bozunma mekanizması (Wan vd., 2002).

1.3.13. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerler teknolojik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Metaller gibi toksik olmaması (Stenger-Smith, 1998) kolay sentezi, ucuz ve iyi olan mekanik özelliklerin yanında iletkenlik kazandırılması, iletken polimerlerin endüstriyel alanda kullanılmasını sağlamıştır (Kobayashi vd., 1984). İletken polimerlerin pratik uygulamaları genellikle katkılanmış polimerin elektriksel özellikleriyle, nötral yarı iletken formunun elektronik özellikleriyle veya katkılı / katkısız formları arasındaki elektrokimyasal tersinir özelliğine bağlıdır. Dünyada iletken polimer teknolojisinden faydalanan; *UNIAX Corporation, Cambridge Displays Technology (CDT), DuPont Displays, Siemens, Kodak and Universal Displays Corporation* şirketlerden bazılarıdır.

İletken polimerlerin ilk pratik uygulamalarından biri organik bataryalarda yük depolayıcı olarak yer almasıdır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Li / polipirol ya da Li / polianilin şeklindeydi. Birincil ve ikincil hücreler kimyasal veya elektrokimyasal olarak hazırlanmış politiyofenlerden yapılmıştır. Politiyofen hücrelerden yüksek voltaj ve enerji sağlanmasına rağmen kendiliğinden deşarj olması önemli bir sorun oluşturmuştur. Katı lityum hücreler, polietilen oksit - LiClO₄ elektrolit ve politiyofen katot ile oluşturulmuştur. Ancak bu bataryalar sadece elektrolitin faz geçiş sıcaklığının altında çalışmaktadır. Birçok fonksiyonel grup içeren politiyofenler de uygun elektrot materyali olarak kullanılmıştır.

İletken polimer kaplamalar metalik malzeme yüzeyinde bariyer etkisi oluşturarak metalik korozyonu azaltmaktadırlar. Ayrıca metal korozyonuna karşı anodik koruma etkisi yaptığı da bilinmektedir. Kendisi indirgenebilen polimer filmler, metalin yükseltgenmesini kolaylaştırarak, elektronca zengin yapısı sayesinde kararlı oksit oluşumuna yardımcı olmaktadır (Stenger-Smith, 1998).

İletken polimerler pillerin ve süper pillerin yapımında da kullanılmaktadır. Polipirol temelli bir elektrolitik pil ticari olarak piyasada yer almaktadır. Polipirol p-doping / p-dedoping konfigürasyonunda materyal olarak kullanılmaktadır. İletken polimerlerin bir diğer uygulama alanı ışık saçan diyotlardır (LED) dir (Dai, 1999).

Bazı iletken polimerler yükseltgenme ve indirgenme sırasında renk değiştirirler. Bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler görüntülü cihazlarda, yazın güneş ışığı altında kararlı akıllı pencereler ve elektrokromik ekranlarda kullanılırlar. Poli(3-metiltiyofenin) platin elektrot üzerine sentezlenmesi ile çarpıcı sonuçlar elde edilmiştir. Polimerin, iyi bir renk ayarlayıcı, hızlı sinyal veren ve yüksek bir tersinirliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Shibata vd., 2001).

İletken polimerler yükseltgenme işlemi sırasında şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların, polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi % 30'lara kadar artabilir. Böylece elektromekaniksel özelliklerinden ötürü polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlamıştır. Bu amaçla polipirol esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Skaarup vd., 2000).

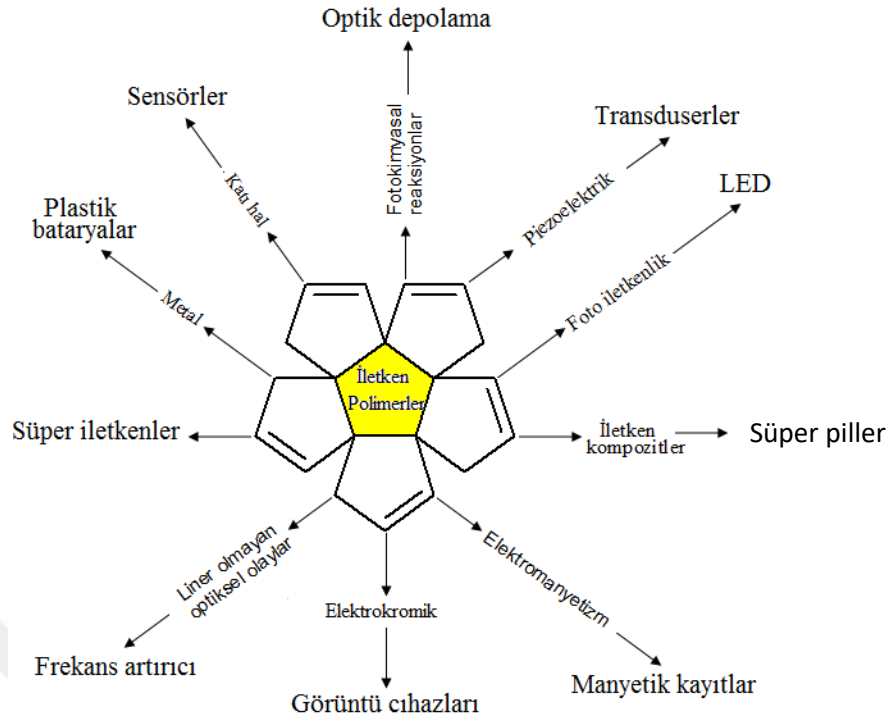
İletken polimerler sahip oldukları gözenekli yapılarından dolayı membran olarak düşünülmektedirler. İletken polimer filmlerin geçirgenliği, indirgenmiş ve yükseltgenmiş halleri arasında farklıdır. Bu durum iletken polimerin sahip olduğu yapısal ve hidrofilik özelliklerinin değişimiyle açıklanabilir. Kimyasal olarak hazırlanan polianilin filmleri gazlar için membran görevi görürler. Bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler iyon değiştirici membran olarak da kullanılmaktadırlar.

İletken polimerlerin teknik önemi büyük olan uygulama alanlarından biri spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polipirol, politiyofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Bir diğer örnek uygulama da mikron düzeyinde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için iletken polimerler yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından geliştirilen bir teknikle polianilinin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir (Başbilen, 2006).

Ayrıca yakıt enerjisini bir yanma prosesine başvurmadan doğrudan akıma çeviren elektrokimyasal sistemler olan yakıt hücrelerinde, kimyasal olarak depolanan enerji elektrokimyasal bir prosesle elektrik akımına çevrilir. Proton geçirgen membran teknolojisine sahip yakıt hücrelerinde, elektrolit ince bir polimer membrandan oluşmaktadır. Bu membran, poliperflorosulfonik asit veya nafiondur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir.

Sensör uygulamalarında iletken polimerler yaygın olarak kullanılırlar. Polipirol SO_2 , NO_2 ve I_2 gazları için sensör olarak kullanılmaktadır. Bu durum, nötral halde iletken olmayan polimerin yükseltgen maddeler varlığında iletkenliğinin artması ile açıklanır. Politiyofenin iletkenliği de NO ve NO_2 gazlarına maruz bırakıldığında artarken, H_2S ve NH_3 varlığında azalır. İletken polimerlerin gaz sensörü olarak kullanılması yanında enzim ve pH sensörü olarak da kullanılabilirler. Ortamdaki hidrojen iyonu derişimine bağlı olarak polianilinin iletkenliği değiştiğinden pH sensörü olarak kullanılmaktadır.

İletken polimerler, son yıllarda güneş pili malzemeleri, süper piller, kontrollü ilaç salımı ve elektrokimyasal kataliz amaçlı yeni birçok teknolojik alanda kullanımı geliştirilmektedir (Şekil 33).



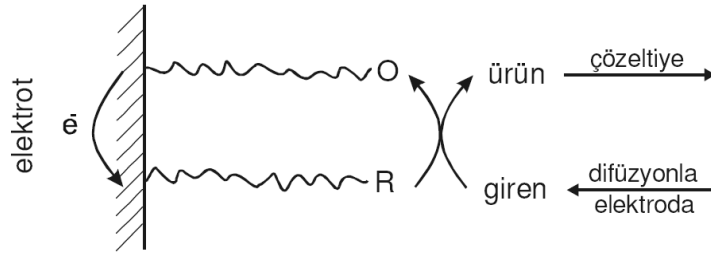
Şekil 33. İletken polimerlerin teknolojik uygulama alanları (Kumar ve Sharma, 1998).

1.3.14. Analitik Amaçlı İletken Polimerlerin Kullanımı

İletken polimer konusunda şimdiye kadar gerçekleştirilen detaylı çalışmalar bu sınıf materyaller için geniş çaplı bir potansiyel uygulama alanı doğurmuştur. Analitik kimyada özellikle düşük analit konsantrasyonlarda ve girişim yapan bileşenlerin varlığında analizler yapmak için seçiciliği yüksek, kullanımı kolay ve ucuz modifiye elektrotların geliştirilmesi önemlidir. Organik iletken materyaller çeşitli sensörlerin geliştirilmesi için yeterli özelliğe sahiptirler. Polimer esaslı kimyasal sensör ve biyosensörlerin çalışma prensibi polimerik maddenin optik ve elektriksel özelliklerin değişimine dayalıdır. İletken polimerler yeni ve ilginç özellikler sağlayan, geleneksel elektrotların yüzey modifikasyon olanağını artırırlar. Modifiye elektrotlar analitik amaçlı biyoaktif maddelerin elektrokataliz oksidasyonunda da kullanılmaktadır. Bu tezde iletken polimerlerin elektrokatalitik uygulamalarına yönelik çalışmalar sunulacaktır.

1.3.15. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotların bulunuşu ve çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir. Modifiye elektrotlarda kimyasal maddeler elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutturulur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot yüzeyinde bir film tabakası meydana getirdikleri gibi önceden var olan başka bir film üzerinde de ikinci bir tabaka oluşturabilir. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma alanı kazanmakla birlikte seçicilik ya da katalizör gibi özellikler de kazanabilir. Elektrotların modifikasyonu analite özgü aktif merkezlerin bulunduğu filmlerle gerçekleştirilir. Aktif merkezler polimerin kendisi olabileceği gibi sonradan kazandırılmış ya da ilave edilmiş bir elektroaktif tür olabilir. Elektrokimyasal aktif merkezler elektrot ile analit arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır (Şekil 34). Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir.



Şekil 34. Polimer film ile modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alış verişi.

Elektrot yüzeyine tutturulan maddelerin elektrot iletkenliğini kaybetmemesine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici materyal iletken olmalı ya da elektrot iletken özelliğini yitirmeyeceği biçimde kaplatılmalıdır. Modifiye malzemeler organik ya da inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık, inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitler kullanılırlar.

1.3.16. Polimerlerin Katalitik Özellikleri

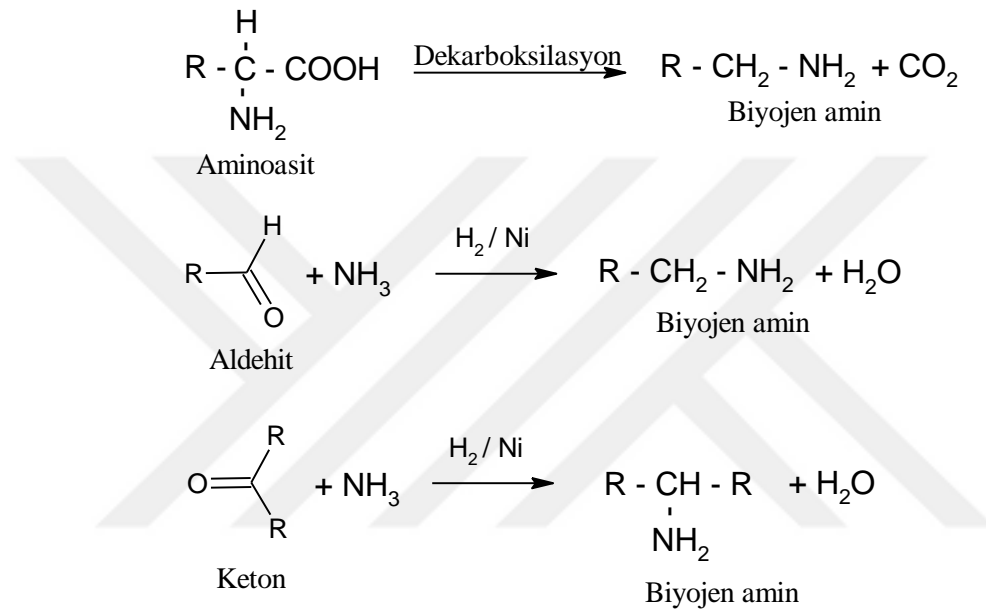
Elektrokataliz, heterojen elektrokimyasal reaksiyonların elektrot yüzeyinde katalizlenmesi olarak tanımlanır (Bockris ve Reddy, 2002). Çoğu elektrokatalitik reaksiyon bir adsorbsiyon prosesine dayalıdır. Aynı zamanda bir filmin elektrokatalitik aktivitesi güçlü bir şekilde doğasına ve yapısına bağlıyken, katalitik etkisi filmin aktif yüzey alanının büyüklüğüne, çalışma şartlarında kararlı oluşuna, filmde kaynaklanan ohmik direncin az olması için iyi bir iletken olmasına ve elektroaktif türlerin filmin katalitik aktif merkezlerine ulaşması için yeteri kadar gözenekli yapıda olmasına bağlıdır. İletken filmlerin analit ile etkileşim prensibi, tersinir elektroaktif olmaları ve doping / dedoping esnasında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesidir.

Polimer esaslı sensörlerin analitle etkileşme prensipleri: 1. redoks reaksiyonu, 2. kısmi yük transfer reaksiyonu, 3. katalitik yükseltgenme, 4. asit / baz reaksiyonu, 5. analitin polimer içerisine absorpsiyonu ile polimer özelliğinin değişimine bağlı olarak bir analitik sinyal vermesi, 6. analitin polimer ile fiziksel etkileşerek polimeri şişirmesi ve kütle, direnç gibi özelliklerin değişimi esasına bağlıdır.

1.4. Biyojen Aminler

Biyojen aminler bitki, hayvan ve mikroorganizmaların çeşitli metabolik aktiviteleri sonucu üretilen, alifatik, aromatik ve genelde heterosiklik yapılar içeren küçük moleküllü, antibesleyici özellikleri olan, gıdalarda yaygın olarak bulunabilen toksik bileşiklerdir (Bardócz, 1995). Canlı organizmaların aktiviteleri sonucu oluştuklarından biyojen amin adını almaktadırlar. Biyojen aminler aminoasitlerin dekarboksilasyonu ya da aldehit ve ketonların aminasyon ve transaminasyonu ile oluşan temel azotlu bileşiklerdir (Hernández-Jover vd., 1996; Maijala vd., 1993; Shalaby, 1996). Amino asit dekarboksilasyonu α -karboksil grubunun uzaklaşmasıyla meydana gelir (Rice vd., 1976). Amino asitlerden karbondioksitin ayrılmasıyla bu amino asidin amini oluşmaktadır. Bu olay organizmaya özgü enzimlerle olabildiği gibi mikrobiyal olarak da gerçekleşebilir. Amino asitlerden karbondioksitin ayrılmasına dekarboksilasyon, ilgili enzime de dekarboksilaz ismi verilir (Sinell, 1978). Biyojen

aminlerin oluşumu serbest amino asitlerin varlığı, dekarboksilaz enzim aktivitesi, yüksek mikroorganizmaların gelişimi ve dekarboksilazlar için uygun koşulların var olması gibi faktörlere bağlıdır. Biyojen amin oluşumu mikrobiyal ortamın pH'sını yükseltmekte ve bu da mikroorganizmayı asidik ortam etkisinden korumaktadır (Maijala, 1994). Bazı bileşiklerden biyojen aminlerin oluşma reaksiyonları Şekil 35'de verilmiştir.



Şekil 35. Biyojen aminlerin kimyasal oluşumu (Shalaby, 1996).

Biyojen aminler, alifatik (putresin, kadaverin, spermin, spermidin, agmatin, izopentilamin), aromatik (tiramin, dopamin, feniletilamin) veya heterosiklik (histamin, triptamin, seretonin) yapıda olabilirler (Bardócz, 1995) (Şekil 36).

<chem>NCCCCCN</chem> Putresin	<chem>NCCc1c[nH]c1</chem> Histamin
<chem>NCCCCCCN</chem> Kadaverin	<chem>NCCc1ccc(O)cc1</chem> Tiramin
<chem>NCCCCN=C(N)N</chem> Agmatin	<chem>NCCc1c[nH]c2ccccc12</chem> Triptamin
<chem>NCCCCNC(CCCN)CCN</chem> Spermidin	<chem>NCCc1ccc(O)c(O)c1</chem> Dopamin
<chem>NCCCCNC(CCCN)CCN</chem> Spermin	<chem>NCCc1c[nH]c2cc(O)ccc12</chem> Seretonin
<chem>CC(C)CCN</chem> İzopentilamin	<chem>NCCc1ccccc1</chem> Feniletilamin

Şekil 36. Biyojen amin çeşitleri.

1.4.1. Biyojen Aminlerin Fizyolojik Önemi

Bir çok biyojen amin insan ve hayvanların fizyolojik fonksiyonlarında önemli rol oynar. Bazı aminler insanlarda hormon olarak etki gösterirler. Büyümenin düzenlenmesi, kan dolaşımının ayarlanmasında ve iletken madde olarak sinir sisteminde ve düz kaslarda önemli rol oynarlar. Biyojen aminler organizmalar için azot kaynağıdır. Biyojen aminlerin fizyolojik önemi maddeler halinde aşağıda belirtilmiştir.

- Biyojen aminler, vücutta protein, hormon ve nükleik asit sentezinin ilk basamağını oluştururlar.

- Putresin, spermin, spermidin gibi poliaminler canlı hücrelerin vazgeçilmez bileşenleridir
- Poliaminler, bağırsaklardaki immünolojik sistemde ve normal metabolik fonksiyonların aktivitesinin sürdürülmesinde de gereklidir.
- Putresin, spermidin ve spermin DNA, RNA ve protein sentezinin neredeyse bütün basamaklarında yer almaktadırlar. Bu nedenle hücre çoğalması ve büyümesi için gereklidirler.
- Katesolamin, indolamin, histamin gibi bazı aminler çeşitli metabolik fonksiyonlarda özellikle sinir sistemi ve kan basıncının kontrolünde önemli görevler almaktadırlar.
- Feniletilamin ve tiramin kan basıncının yükselmesinde etkili olurken histamin tersine düşürülmesinde etkili olmaktadır.
- Poliaminler bağırsakların ve bağışıklık sisteminin normal fonksiyonu için gereklidir. Spermin ve spermidin bağırsak dokusunun gelişiminde rol oynamaktadır.
- Aminler aroma ve tat maddelerinin öncü basamağı rolündedirler. Karakteristik amin kokusu böceklerde vardır. Trimetilamin ve izopentilamin burada asıl rolü oynamaktadır. Bozulmuş balık ve diğer et ürünlerinde bu koku daha belirgindir.
- Spermin, spermidin, putresin gibi poliaminler çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu önlediği ve bu antioksidan etkinin amin grubu sayısı ile orantılı olduğu ifade edilmektedir.
- Biyojen aminler enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarında etkilidirler. Burada gerçekleşen esmerleşme reaksiyonları serbest amino grubu içeren biyojen aminlerin şeker, aldehit ve hidroksi keton gruplarıyla bir seri kompleks bileşik oluşturmasından ileri gelmektedir. Özellikle muzların kahverengine dönüşmesinde serotonin etkilidir.
- Diaminlerden putresin ve poliaminlerden spermin ve spermidin bitkilerde hücre bölünmesi, çiçek açma, meyve gelişimi ve çevresel streslere karşı koyma gibi pek çok fizyolojik prosesle ilişkilidir.

1.4.2. Biyojen Aminlerin Toksik Etkileri

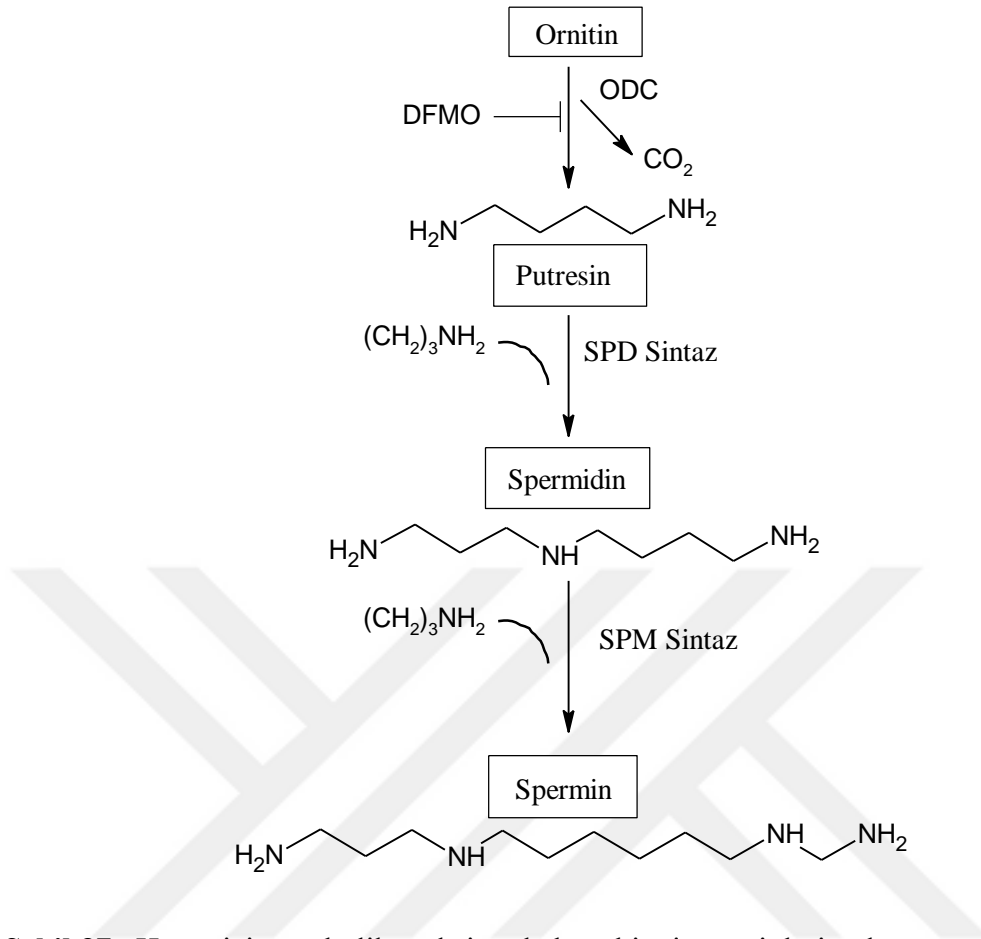
Biyojen aminlerin hayati fonksiyonların yanında, gıdalarla alımında yüksek oranlarda tüketilmedikçe veya bireyin doğal katabolizma mekanizması sınırlı veya genetik olarak kusurlu olmadıkça sağlık tehlikesi oluşturmazlar (Rice vd., 1976). Ancak

bir gıdanın belirli bir düzeyin üzerinde (80 – 100 ppm) biyojen amin içermesi o gıdayı tüketen insanlarda gıda zehirlenmesi, alerjik reaksiyonlar, nefes darlığı, bulantı kusma gibi önemli rahatsızlıklara, hatta ölüme sebep olabilmektedirler (Joosten, 1988).

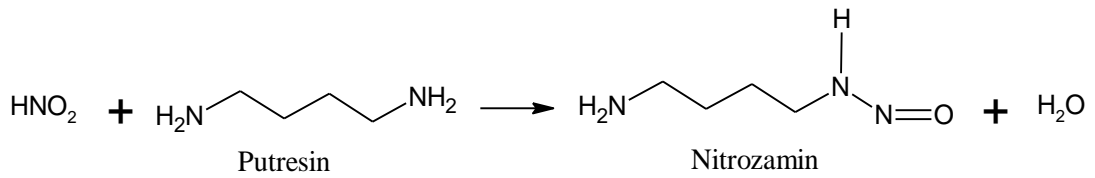
1.4.3. Önemli Biyojen Aminler

1.4.3.1. Putresin

Putresin (1,4-diaminobütan) doğal amino asit olmayan ornitinin, enzimatik dekarboksilasyonu sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı alifatik bir biyojen amindir (Şekil 37). Putresin protein ve nükleik asit sentezinde görev alarak (Löser, 2000), hücre çoğalması, değişimi ve dönüşümünde önemli rol oynayan poliaminlerin oluşumunda öncül bir bileşiktir. İnsanlarda putresin ihtiyacı üç temel şekilde karşılanır. Birincisi, hücre içi endojenik biyosentezle, ikincisi, doğal gıdalarla ve üçüncüsü de bağırsak mikroflorasında bakteriler tarafından üretilmektedir. En fazla putresin alımı gıdalarla sağlanmaktadır (Bardócz vd., 1995). Eğer üç şekilde alınan putresin miktarı fazla değilse, kendi fizyolojik fonksiyonları için kullanılır. Fazlası durumunda metabolik yolla dışarı atılır. Ancak gıdalarla putresin alımı artarsa, hipotansiyon, kalp atışında azalma, çene kilitlenmesi, kol ve bacaklarda felçler, kusma, alerji, ishal, mide bulantısı gibi ciddi toksik etkiler görülür (Franzen ve Eysell, 1969). Aynı zamanda bazı kanser türlerinde dokulardaki putresin konsantrasyonu arttığı çok iyi bilinmektedir. Örneğin, putresin kanser hastaların mukoza, kan, serum ve akciğer tümörlerinde birikmektedir (Hoet vd., 1996). Bu yüzden putresin bir tümör belirteci olarak kliniklerde belirtilmiş (Quemener vd., 1994; Stanley, 1999) ve gizli kanser teşhisleri için ölçülmektedir. Kemoterapi (Seiler, 1977) ve radioterapi (Khuhawar vd., 1999) tedavilerinde putresin miktarı ölçülerek sonuçlar değerlendirilmektedir. Putresin ve kadaverin gibi diaminler nitritlerle reaksiyona girme yatkınlıkları ve potansiyel kanserojen nitrozaminler (Şekil 38) oluşumu nedeniyle, mutajenik öncül maddeler olarak değerlendirilir (Del Prete vd., 2009). Bu aminler ısıyla nitrozopirolidin ve nitrozopiperidini meydana getirerek pirolidin ve piperidine dönüşür. Bu yüzden pişirme (kızartma), serbest nitrozamin bulunan çiğ ürünlerde, bunların oluşumunu arttırmaktadır. Putresinin temel kaynakları meyve, peynir ve yeşil olmayan sebzelerdir.



Şekil 37. Hücre içi metabolik reaksiyonla bazı biyojen aminlerin oluşumu.

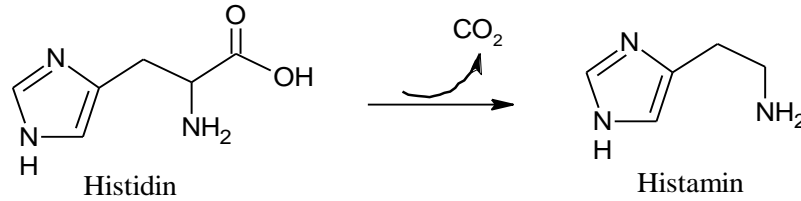


Şekil 38. Biyojen aminlerden nitrozamin oluşumu.

1.4.3.2. Histamin

Histamin (2-aminoetil imidazol) ilk olarak 1910'da Henry ve Laidlaw tarafından bulunmuştur (Bongaers vd., 2010). Bir doku ve nerohormon olarak bir çok fizyolojik ve patolojik proseslerin düzenlenmesinde rol oynayan önemli düşük molekül ağırlıklı heterosiklik bir amindir. Histamin, histidin dekarboksilaz enzimi tarafından amino asit histidin dekarboksilasyonu sonucu oluşur (Bi ve Gong, 1999) (Şekil 39). Bu reaksiyon bitki ve hayvanların iskelet ve farklı dokularda bulunan bazı akyuvar hücrelerinde

(*bazofil*) gerçekleşir (Metcalf vd., 1997). Histaminin depolanması ve salıverilmesi mide ve bağırsaklardaki bazı hücrelerde (*enterokromafin*) gerçekleştiğinden bağırsakların fizyolojik fonksiyonlarının düzenlenmesinde görev alır (Rang vd., 1995). Histamin, böbrek üstü bezlerden adrenalin ve noradrenalin açığa çıkarır, rahim düz kaslarını, bağırsak ve solunum sistemini aktive eder. Ayrıca histamin doğal olarak birçok meyve ve sebze toksik seviyenin altında bulunur. Konsantrasyon genelde düşüktür, ancak, yiyecekler bozulduğunda toksik seviyesi (500 mg/kg) sınırına ulaşarak gıda zehirlenmesine sebep olur (Adlesic vd., 2007). Bu nedenle, histaminin doğal faydaları yanında, toksik miktarlarda tüketildiğinde, normal kalp damar sistem fonksiyonlarını, nonvasküler düz kasları ve çevresel sinir sistemi (Lehane ve Olley, 2000; Pihel vd., 1995) yanında, bağırsak sendromu (Barbara vd., 2004; Tokita vd., 2006) alerjik rahatsızlıklar (Wood, 2006), astım (Lin vd., 2000), eklem iltihabı ve ilgili hastalıklara (Chhabra vd., 2007) sebep olmaktadır. Bu yüzden, histamin özellikle balık ve balık ürünlerinde kalite belirleyici ve mikrobiyal bozulma belirteci olarak kullanılır. İnsan serumundaki normal fizyolojik histamin konsantrasyonu 200 – 600 nM arasındadır (Jackson vd., 1998). Yüksek miktarlardaki histamin konsantrasyonu kansere sebep olabilir (Degefu vd., 2014).

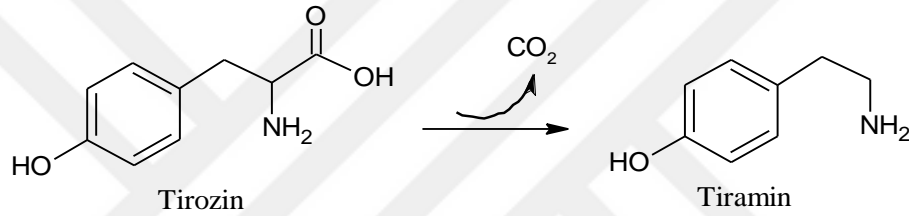


Şekil 39. Histamin oluşumu.

1.4.3.3. Tiramin

Tiramin (*p*-hidroksifeniletilamin), histamin gibi vücutta önemli bir metabolit olmakla beraber genellikle düşük miktarlarda bulunan bir doku hormonudur. Bitki ve hayvanlarda yaygın olarak bulunan monoamin oksidaz enzimi tarafından metabolize edilmektedir. Şekil 40'da tirozin aminoasitten tiramin oluşum reaksiyonu verilmiştir. Tiramin nöronlardaki keselerde depolanır. Vücudun birçok fonksiyonu sempatik sinir sistemi tarafından kontrol edildiği için, tiramin sindirildiğinde çok çeşitli fizyolojik

reaksiyonlara yol açar. Kan basıncının artması, damar daralması ve kalbin pompalandığı kan basıncındaki artış ve tiramine bağlı noradrenalin salımı gibi tiraminin önemli etkileri vardır. (Yerlikaya ve Gökoğlu, 2002). Tiramin aynı zamanda göz bebeğinin genişlemesinde, tükürük ve gözyaşı salgılanmasında ve solunum artışına neden olmaktadır (Yeğin, 2006). Tiramin, gıdaların fermantasyon veya bozulma sürecinde tirozin aminoasitinin dekarboksilasyonu ile oluşmaktadır (Atta ve Abdel-Mageed, 2009). Bekletilmiş veya bozulmuş et ürünlerinde ya da tütülenmiş, fermente ve marine edilmiş et ve balık ürünlerinde (bazı balık, kümes ve sığır etleri), domuz etlerinde (kürleri), çikolata, alkollü içecekler, peynir çeşitleri, kremalarda önemli miktarda tiramin bulunmaktadır.



Şekil 40. Tiramin oluşumu.

Toksik seviyenin (>1080 mg/kg) üzerinde tiramin içeren gıdaların tüketilmesi tiramin zehirlenmesine sebep olur (Brink vd., 1990). Örneğin, çok sık rastlanan zehirlenmelerinden biri peynirlerde bol miktarlarda bulunan tiraminden kaynaklanmaktadır (Halasz vd., 1994). Tiramin temel olarak sempatik sinir sistemindeki kan damarların büzülmesiyle kan basıncını arttırarak dolaylı olarak etki eder. Fazla miktarlarda alınan tiramin, çoğu zaman baş ağrısı ile birlikte seyreden hipertansiyon ve kalp yetmezliğine, putresin ve histaminin toksik etkisini artırarak hipotansiyona, düşük kalp atışına, nefes darlığı ve kol ve bacaklarda felce neden olmaktadır.

1.4.4. Biyojen Aminlerin Tayinlerinin Önemi

Halk sağlığının korunması açısından biyojen amin oluşturma riski bulunduran gıdaların üretimi ve depolanmaları esnasında bu maddelerin miktarı kontrol altına alınmalıdır. Bunun için biyojen amin oluşumunda etkili mikroorganizmaların ve

dekarboksilaz enzim aktivitelerinin önlenmesi esastır. Toksik seviyede tüketilen biyojen aminler daha önce ifade edildiği gibi bulantı kusma gibi belirtiler gösteren bazı zehirlenmelerin yanında tümör oluşumuna da sebep olmaktadır. Biyojen aminler nitritlerle kolaylıkla reaksiyona girebilme ve nitrozamin oluşturabilme özelliklerinden dolayı kanserojenik bileşikler olarak bilinirler. Biyojen aminlerin tümör oluşumunu tetiklemedeki etkileri, sadece büyüme ve farklılaşmayı teşvik edici etkilerinden ileri gelmemekte aynı zamanda tümörlerin ortadan kaldırılmasında rol oynayan bağışıklık sistemi üzerinde olumsuz etkilerinden de ileri gelmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı, biyojen aminlerin gıda ve biyolojik sıvılarda hızlı ve ucuz tayini, sadece gıdaların toksikolojik risk bulundurmalarının bilinmesi değil, aynı zamanda gıdaların kalite kontrolü, insan sağlığının korunması ve denetimi için önem arz etmektedir.

1.4.5. Biyojen Aminlerin Tayin Yöntemleri

Biyojen aminlerin tayini bir çok analitik metotla gerçekleştirilmektedir. En çok kullanılanlar; sıvı komatografisi (Engelmann vd., 2009), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Dadáková vd., 2009), kapiler elektroforez (Steiner vd., 2009), gaz kromatografisi (Khuhawar vd., 2008), gaz kromatografisi - kütle spektroskopisi (Fernandes vd., 2001), sıvı kromatografisi - kütle spektroskopisi (Koyama vd., 2011) ve fluorometrik (Larionova vd., 2008) teknikleridir. Ancak bu teknikler, ön numune hazırlama ihtiyacı, UV-Vis bölgede biyojen aminlerin zayıf absorpsiyonundan dolayı *o*-fitalaldehit, dansil klorür, benzoil klorür, dabsil klorür ve dinitro benzoil klorür gibi kromofor gruplarla türevlendirme ihtiyacı, kolonda ayırma işlemlerin yapılması, analizlerin uzun sürmesi, pahalı cihazlara ve uzman kişilere ihtiyaç duyulması gibi bir çok dezavantajları vardır. Diğer taraftan elektrokimyasal yöntemler, hızlı, basit, ucuz ve laboratuvarından uzak direk numune yerinde analiz imkanı sunan önemli alternatiflerdir. Biyojen aminler elektrokimyasal enzim elektrotlarla (biyosensör) tayinleri yapılmıştır (Bóka vd., 2012; Gumpu vd., 2016, 2014; Henao-Escobar vd., 2013b; Rosini vd., 2014; Yamada vd., 2008; Yamamoto vd., 2001). Ancak, biyosensörler enzim - analit seçiciliği, çözünmüş oksijenin etkisi (Pietrzyk vd., 2009), tiramin gibi diğer biyojen aminlerin girişim etkileri ve enzim pahalılığı (Niculescu vd., 2000; Rosini vd., 2014) bu yönteme sınırlamalar getirmiştir. Üstelik, immobilizasyonda kullanılan yöntemler (çapraz bağlama gibi) enzimin aktivite kaybına sebep olmaktadır (Vasylieva vd., 2013).

Analite özgü spesifik katalitik elektroaktif merkezler içeren polimer bazlı modifiye elektrotlar ile biyojen aminlerin çok daha hızlı, basit nitel ve nicel analizleri mümkündür (Degefu vd., 2014; Geto vd., 2014; Lin vd., 2011; Spehar-Délèze vd., 2015; Veseli vd., 2016). Bu tez çalışmasında, polimer yapısında oksijen atomu içeren, dolayısıyla bir metal oksit gibi biyojen aminlerin elektroyükseltgenmesini katalizleyen polifuran ve aynı şekilde yapısında kükürt atomu içeren poli(3-metiltiyofen) film kaplı platin elektrotlar kullanıldı.

1.5. Biyojen Aminlerin Elektrokimyasal Tayinleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Xia vd., elektrokimyasal putresin tayininde kararlı akım elde etmek için amperometrik biyosensör geliştirdiler. Putresin oksidaz - peroksidaz çift enzimi glutraldehit (GA) ile mezopor *ketjen black* destekli platin elektrota immobilize edildi. Geliştirilen enzim elektrotla 0,60 V'da (Ag/AgCl elektrota karşı) putresin oksidazın katalitik reaksiyonu sonucu oluşan H₂O₂'din yükseltgenme piki gözlemlendi. Enzim içeren *ketjen black* modifiye mikrodisk elektrotun optimum şartlarda ve putresin varlığında difüzyon kontrollü kararlı bir akıma sahip olduğu, $0,33 \pm 0,01 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^2$ hassasiyet ile 17 – 500 μM arasında doğrusal bir çalışma aralığına ve 5 μM 'dan daha düşük bir gözlenebilme sınırına sahip olduğu belirtildi (Xia vd., 2017).

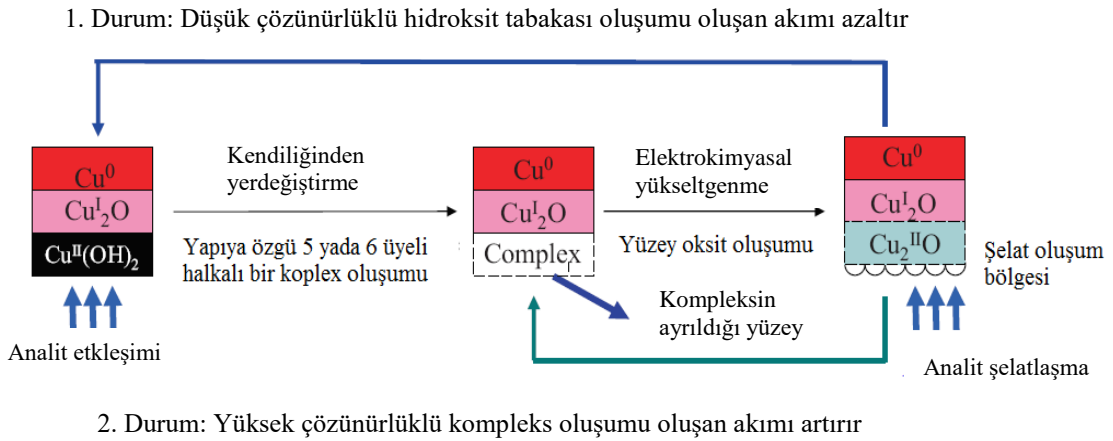
Apetrei vd., bisfitalosiyanın ve polipirol ile modifiye edilmiş ekran baskılı karbon elektrot (SPCE) ile çalışan voltametrik sensörlerin algılama özelliklerini araştırdılar. Sensörlerin amonyak ve putresin gibi aminli bileşiklere karşı elektrokimyasal tepkileri analiz edildi. Voltametrik sinyaller, elektrolitte bulunan amin bileşiklerden kuvvetle etkilenen ve modifiye yüzey olarak kullanılan elektroaktif bileşiklerin redoks özellikleriyle ilgili olduğu belirtildi. Geliştirilen yöntemle sığır eti özü tozunda bulunan amin bileşimlerin tespiti ve miktarı ölçüldü. Geliştirilen sensörlerin amin bileşiklerine karşı çok hassas olduğu, en düşük gözlenebilme sınırları amonyak için 1,85 μM ve putresin için 0,34 μM bulundu (Apetrei ve Apetrei, 2016).

Koppang vd., beş çeşit poliamini (putresin, etilendiamin, kadavrain, spermin ve spermidin) dönüşümlü voltametri (CV) ve akış enjeksiyon analiz (FIA) tekniklerini kullanarak bor katkılı ince bir film ile kaplı polikristalin elmas elektrotlar üzerinde

elektrokimyasal olarak incelediler. Deneysel çalışmalar pH:10'da karbonat tamponunda gerçekleştirildi. Kaplanmamış elektrota göre bor katkılı elektrotlarla daha iyi anodik pikler elde edildi ve tarama hızına bağlı olarak akım - potansiyel eğrileri poliaminlerin yavaş bir desorpsiyon kinetiğine sahip olduğu belirtildi. Analiz edilen beş çeşit poliamin için yarı pik potansiyelleri + 0,88 V (Ag/AgCl'e karşı) olarak ölçüldü. Poliaminlerin yükseltgenme reaksiyonları aktif hidroksil radikallerinden oksijen transferine dayanan bir mekanizma önerildi. Radikaller oksijen çıkışının ilk aşamasında elmas olmayan ve kirlilik oluşturan karbon aktif merkezlerinde oluştu. Aktif merkezlerin öncelikle granüller etrafında oluştuğu ve kirliliklerin birer kusur halinde kristal örgü içerisine nüfuz etmesine rağmen elmasın mikro kristalleri tarafından birbirinden ayrıldığı düşünülmektedir. Poliaminlerin kararlılığı, fonksiyonel amin grupların yükseltgenmeden önce bor katkılı atom yüzeylerinde adsorblanma - kompleksleşme yoluyla sağlandığı ve granüllerin etrafında kümeleştiği belirtildi. FIA sonuçları, araştırılan beş poliaminin genel olarak 1,0 µM gözlenebilme sınırı ile 1,0 – 1000 µM doğrusal çalışma aralığında etkili bir biçimde tayin edilebileceğini gösterdi. Bu yöntemde çok kaliteli elmas filmlere ihtiyaç duyulmadığı ve ayrıca film özellikleri uygun depoizasyon şartlarıyla ayarlanabildiği belirtildi (Koppang vd., 1999).

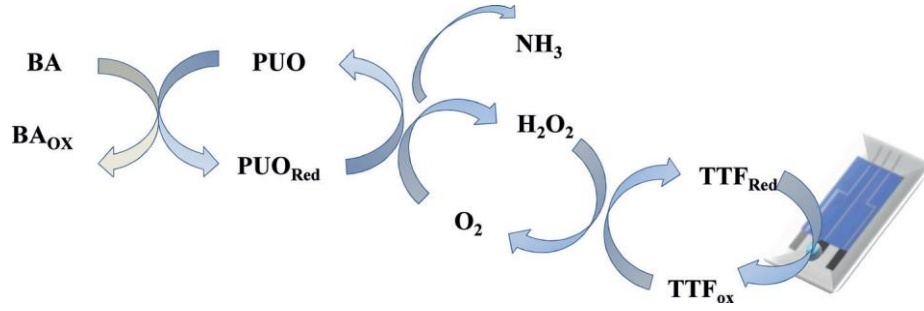
Lin vd., bir analiti kendi yükseltgenme potansiyelinden farklı bir potansiyelde tayin etmek için moleküler yapıya özgü yeni bir elektrokimyasal algılama metodu geliştirdiler. Bakır iyonlarla beş ya da altılı halkalı kompleks oluşturabilen çok dişli şelat molekülleri bu metotta kullanıldı. Bunun için üç farklı bakır içeren elektrotlar hazırlandı. Bakır kaplı platin elektrot; temizlenmiş platin elektrot 0,1 M CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılıp - 0,20 V'da 1 dakika boyunca elektroliz edilerek hazırlandı. Diğer iki CuO ve Cu₂O modifiye camsı karbon elektrotlar (GCE) ise, sırasıyla, ağırlıkça % 50 toz CuO ve Cu₂O içeren iletken karbon mürekkeplerinden 2 µL GCE yüzeyine tatbik edilerek hazırlandı. Bakır modifiye elektrotların çalışma prensibi Şekil 41'de gösterildi. Putresin, spermin, spermidin ve kadaverin gibi alifatik poliaminlerin amperometrik tayinleri düşük ve yüksek potansiyelde iki farklı mekanizma ile belirlendi. Yüksek potansiyelde serbest poliaminlerin direkt yükseltgenmesi veya kompleks oluşması söz konusu iken, düşük potansiyelde ise poliaminlerin bakır oksit ile yüzeyde kompleks oluşturduğu gözlemlendi. Bu nedenle uygulanan potansiyel ile elektrot yüzeyi kontrol edildi. Bakır (I) oksit (Cu₂O) dolaylı olarak yükseltgenme akımı

sağlayan ana türdür. Bakır (I) oksidin yükseltgenmesi Cu^{2+} iyonun şelatlaştırıcı analit ile kompleks oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Geliştirilen yöntemin duyarlılığı, oluşan kompleksin kararlılığına bağlıdır. İki ya da üç C - C tek bağ yapısına sahip çok dişli aminler bu yöntemde en uygun analit türleridir. Bakır (II) oksit (CuO) tabakası herhangi bir yükseltgenme akımı oluşturmaz fakat kimyasal kompleks oluşum esnasında elektrot yüzeyinin pasifleşmesini yüksek potansiyellerde bile engeller. Geliştirilen yöntem putresin gibi diamino bileşiklerin ve diğer çift fonksiyonel bileşiklerin yüksek duyarlılıkla tayininde önemli bir alternatif sunmaktadır. Düşük potansiyelde (0,25 V) spermin ve spermidin $0,14 \mu\text{M}$ ve $0,19 \mu\text{M}$ tayin sınırlarıyla belirlenirken, putresin ve kadaverinin tayinleri ancak $0,85 \text{ V}$ 'da yapıldı, gözlenebilme sınırları $0,11 \mu\text{M}$ ve $0,27 \mu\text{M}$ olarak belirtildi (Lin vd., 2011).



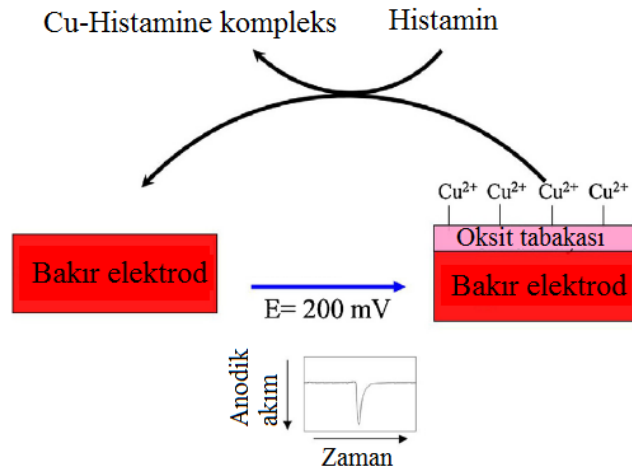
Şekil 41. Molekül yapıya duyarlı sensörün çalışma prensibi.

Escobar vd., putresin tayinini için *micrococcus rubens*'den elde edilen putresin oksidazı (PUO) elektrokimyasal biyosensörlerin geliştirilmesinde biyokatalitik bileşen olarak kullandılar. Tetratıyofulvalen (TTF) kaplı SPCE üzerine PUO bovin serum albümin (BSA) ve glutaraldehid (GA) gibi yüzey aktif maddelerle immobilize edilerek SPCE /TTF/ PUO enzim elektrot hazırlandı. Putresin tayini Şekil 42'de gösterildiği gibi enzimatik reaksiyon sonucu oluşan H_2O_2 'in elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oluşan akımın amperometrik ölçülmesi esasına dayanır. Geliştirilen enzim elektrotla putresin $10,1 \pm 0,6 \mu\text{M}$ gözlenebilme sınırı ile $10 - 74 \mu\text{M}$ doğrusal çalışma aralığında ahtapottaki miktarı tayin edildi (Hena-Escobar vd., 2015 b).



Şekil 42. Putresin tayininde SPCE/TTF/PUO modifiye elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonları.

Lin vd., başka çalışmalarında, enzim ya da herhangi bir türevlendirme işlemi gerektirmeyen bakır kaplı platin elektrot ile amperometrik yöntemle histamin tayini yaptılar. Histamin, elektrot yüzeyindeki CuO'di çözerek Cu^{2+} iyonu ile güçlü bir kompleks oluşturur ve uygulanan potansiyelde histamin miktarına bağlı olarak artan bir anodik akımla tekrar elektrot yüzeyi CuO ile kaplanır (Şekil 43). pH:10 0,1 M fosfat tamponunda ayarlanan optimum şartlarda histamin $0,33 \mu\text{M}$ gözlenebilir sınırla ve $1,0 - 750 \mu\text{M}$ doğrusal çalışma aralığında FIA yöntemle belirlendi. Ancak, bu sistemde spermin ve spermidin gibi bazı biyojen aminlerin güçlü girişim etkileri nedeniyle numune matrisi HPLC ile ayrıldıktan sonra ancak elektrokimyasal ölçümleri yapılabildi (Lin vd., 2017).



Şekil 43. Histamin tayini için önerilen elektrokimyasal ölçüm mekanizması.

Veseli vd., ReO_2 ile modifiye ettikleri heterojen karbon (karbon pasta ve ekran baskılı karbon) elektrotları kullanarak FIA teknik ile balık sosunda bulunan önemli biyojen aminlerden histamini başarılı bir şekilde tayin ettiler. Katalitik amaçlı

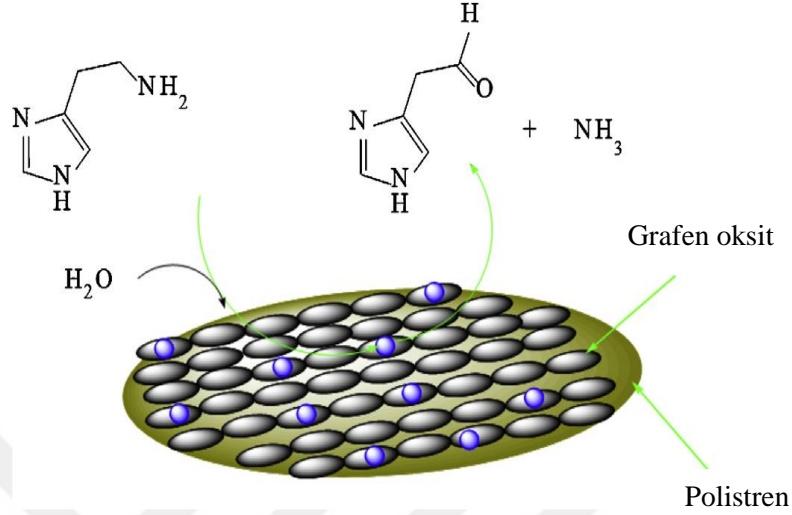
kullanılan ReO_2 , analitin elektroaktif pozitif potansiyelini ($\sim 1,20$ V) negatif potansiyelle ($-0,10$ V) düşürerek sensörün duyarlılığını ve seçiciliğini artırdı. ReO_2 histamini yükseltirken kendisi indirgenir ve uygulanan potansiyelde elektrokimyasal olarak tekrar yükseltgenir. Geliştirilen histamin sensörü $0,2$ mg/L tayin sınırına ve 10 mg/L'ye kadar doğrusal çalışma aralığına sahiptir (Veseli vd., 2016).

Geto vd., yapmış oldukları çalışmada, GCE yüzeyini çok cidarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve elektropolimerleştirilmiş 4-amino-3-hidroksinaftalen sulfonik asitle ve bunların tabaka tabaka kompozit yapılarıyla modifiye ettiler. Hazırlanan elektrotlar, balıkların bozunma belirtisi olan histaminin DPV ile tayininde kullanıldı. Modifiye elektrotlarla alınan voltamogramlarda kaplanmamış GCE'a göre histaminin daha düşük potansiyelde ve artan pik akımlarıyla yükselttiği görüldü. Deneysel şartların optimizasyonundan sonra elde edilen en iyi kompozit elektrot histaminin analitik tayininde kullanıldı, gözlenebilirlik sınırı $7,62 \times 10^{-2}$ μM ve doğrusal çalışma aralığı $0,1 - 100$ μM olarak belirlendi. Ayrıca geliştirilen metotla balık kası ekstraktındaki histamin miktarı başarılı bir şekilde ölçüldü (Geto vd., 2014).

Degefu vd., GCE yüzeyini potansiyostatik olarak lignin ile kaplamışlar, yapılan CV çalışmalarında lignin filmi elektroaktif bir polimerik madde olduğunu ve fosfat tamponunda histamini katalitik olarak yükselttiğini gördüler. Lignin ile yapılan modifikasyon elektrotla histamin $0,28$ μM gözlenebilirlik sınırı ile $5,0 - 200$ μM doğrusal çalışma aralığında kare dalga voltametri (SWV) tekniği ile belirlendi. Ayrıca geliştirilen bu yöntemin uygulamalarında insan idrarında ve şarap örneklerinde histamin miktarı başarılı bir şekilde ölçüldü (Degefu vd., 2014).

Saghatforoush vd., polistren - grafen oksit nanokompozitin (PS/GONC) basit ve hızlı bir yöntem olan *in-situ* polimerizasyon metoduyla ilk kez sentezini gerçekleştirdiler. PS/GONC modifiye GCE, histaminin elektrooksidasyonu için etkili bir nanosensör olarak geliştirildi. Uygulanan potansiyelde ve PS/GONC'in katalizörlüğünde histaminin alifatik amin grubu amonyak çıkışıyla aldehit grubuna yükseltgenmektedir (Şekil 44). DPV yönteminde histamin tayini için PS/GONC/GCE elektrokimyasal nanosensör olarak kullanıldı. Geliştirilen modifiye elektrotla histamin tayininde gözlenebilirlik sınırı $0,03$ μM ve doğrusal çalışma aralığı $0,1 - 3,0$ μM olarak

bulundu. Bu yöntemle değişik balık numunelerinde histamin analizleri yapıldı (Saghatforoush vd., 2014).

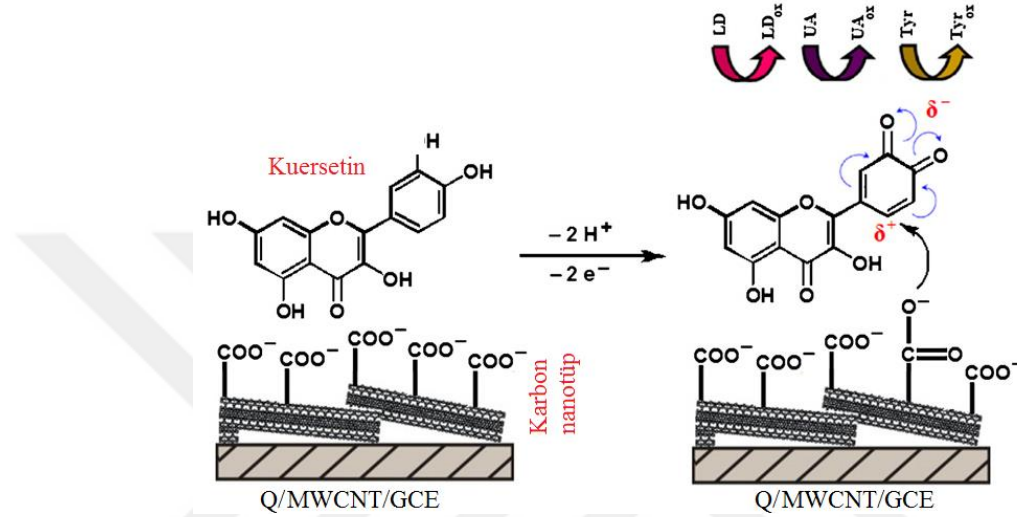


Şekil 44. PS/GONC/GCE üzerinde histaminin yükseltgenme mekanizması

Zhang vd., elektrodepozisyon yöntemiyle GCE yüzeyinde çok ince indirgenmiş grafen oksiti (ERGO) biriktirerek oktapamin ve tiraminin hassas tayini için basit bir elektrokimyasal sensör geliştirdiler. CV ve DPV teknikleri kullanılarak ERGO modifiye camsı karbon elektrot (ERGO/GCE) yüzeyinde oktapamin ve tiraminin ayrı ayrı elektrokatalitik oksidasyonları araştırıldı. Optimum şartları belirlemek için çözelti pH'sı ve film kalınlığı gibi bazı parametreler incelendi. Geliştirilen sensör elektrotla sırasıyla oktapamin ve tiramin tayinlerinde gözlenebilir sınırları 0,1 μM ve 0,03 μM , doğrusal çalışma aralıkları 0,5 – 40 μM ve 0,1 – 25 μM bulundu. Yöntemin uygulamalarında birada oktapamin ve tiramin tayinleri başarılı bir şekilde gerçekleştirildi (Zhang vd., 2016).

Raouf vd., ilk kez MWCNT ve kuersetin (Q) ile modifiye edilmiş GCE üzerinde levodopa (LD), ürik asit (UA) ve tiraminin (TA) eş zamanlı voltametrik tayinlerini gerçekleştirdiler. Basit elektrot modifikasyonu, GCE yüzeyine tatbik edilen aktifleştirilmiş MWCNT film üzerine kuersetinin elektrodepozisyonuyla (Q/MWCNT/GCE) gerçekleştirildi (Şekil 45). Modifiye elektrotun elektrokimyasal özellikleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile araştırıldı. Modifiye elektrotla LD, UA ve TA'nin elektrokatalitik olarak yükseltgemesi CV ve DPV tekniklerle incelendi. LD, UA ve TA'nin pH:7,0 fosfat tamponunda Q/MWCNT/GCE

üzerinde elektroyükseltgenmesi nispeten diğer denenen Q/GCE, MWCNT/GCE ve kaplanmamış GCE'lara göre daha düşük potansiyelerde gerçekleştirildi. LD, UA ve TA'nin DPV yöntemiyle tayinlerinde sırasıyla gözlenebilme sınırları 0,381 μM , 0,575 μM ve 0,647 μM , doğrusal çalışma aralıkları 0,90 – 85,0 μM , 1,0 – 125,0 μM ve 0,70 – 75,0 μM olarak belirlendi. Bu elektrotla (Q/MWCNT/GCE) biyolojik ve farmasötik nünunelerdeki LD, UA ve TA'nin eş zamanlı analizleri yapıldı (Raof vd., 2012 a).

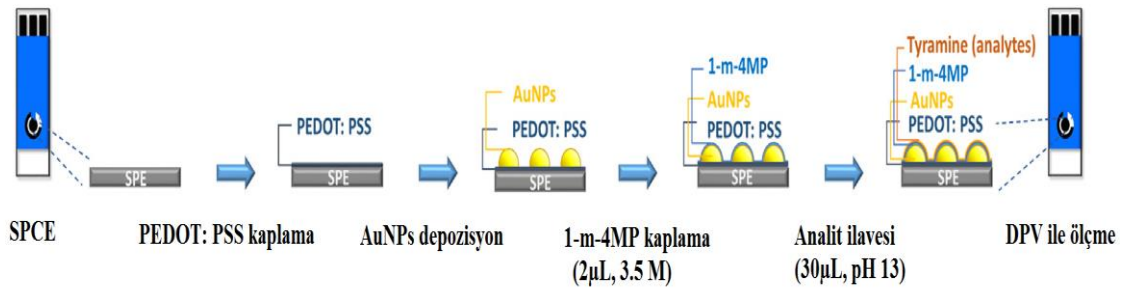


Şekil 45. Q/MWCNT/GCE modifiye elektrotun şematik gösterimi, LD, UA ve TA'nin modifiye elektrot üzerindeki elektroyükseltgenmesi.

Cooper ve Venton, tiramin ve oktopamin derişimlerini belirlemek için karbon fiber mikro elektrotlar üzerinde hızlı taramalı dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak yeni bir elektrokimyasal metot geliştirdiler. Tiramin polimerleşerek elektrot yüzeyini pasifleştirdiği bilindiğinden, kirlenmeyi önlemek için tarama parametreleri optimize edildi. Oktopamin için elektrot 0,10 ile 1,30 V arasında 600 V/s hızla tarandığında hiçbir kirlenme gözlenmezken, tiramin için ancak 15 döngüden sonra analitik sinyalin % 10'nu kadar bir azalma görüldü. Bu yöntemle tiramin tayininde gözlenebilme sınırı 18 nM, oktopamin tayininde 30 nM bulundu. Akım 5,0 μM konsantrasyona kadar doğrusal değişmekte olup, bu yöntemin böceklerdeki oktopamin ve tiramin değişikliklerini ölçmek için kullanışlı olduğu belirtildi (Cooper ve Venton, 2009).

Li vd., tiraminin tayini için hassas elektrokimyasal algılama platformlu ve katı faz ekstraksiyonu için moleküler *imprint* polimer (MISPE) sistemine entegreli yeni bir

yöntem geliştirdiler. SPCE yüzeyi sırasıyla, poli(3,4-etilendioksitiyofen): polistiren sülfonat (PEDOT: PSS) iletken polimerle kaplatıldı, daha sonra üstüne elektrotdepozisyonla altın nanopartikülleri (AuNPs) biriktirildi ve son olarak da Au - S atomik bağlanmayla pozitif yüklü 1-metil-4-merkaptopiridin (1-m-4-MP) tabakası oluşturularak elektrot modifikasyonu tamamlandı (SPCE/PEDOT:PSS/AuNP/1-m-4-MP) (Şekil 46). MISPE tekniği ile tiramin secici olarak örnekten izole edildi ve tekrar deriştirildi. Analitik ölçümler pH:13 0,1 M NaOH çözeltide DPV ile yapıldı. Elektrot performansı için deneysel parametreler optimize edildikten sonra gözlenebilme sınırı 2,31 nM ve doğrusal çalışma aralığı 5,0 – 100 nM bulundu. Geliştirilen yöntem uygulamalarında serum ve sütte tiramin analizleri yapıldı (Li vd., 2017).



Şekil 46. Ekran baskılı karbon elektrotun (SPCE) modifikasyonu ve tiramin tayininin şematik gösterimi.

López vd., tirozinaz enzimini gluteraldehid çapraz bağlayıcıyla kalsiyum fosfat matriksine immobilize ederek tiramin tespiti için elektrokimyasal biyosensör geliştirdiler. Sensörün çalışma prensibi, tiraminin enzimatik reaksiyonu sonucu oluşan *o*-dopakinonun -0,10 V'da elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşan akımın amperometrik olarak ölçülmesi esasına dayanır. İmmobilizasyon sistemi için üç farklı kalsiyum fosfat malzemesi (*monetite*, *brushite* ve *brushite cement*) denendi ve en iyi destek maddesi *brushite* matriksi seçildi. Enzim tutuklama işleminde, bağlayıcıda bekleme süresi, enzim / *brushite* oranı, *brushite* - enzim film kalınlığı, pH ve sıcaklık gibi parametreler optimize edilerek biyosensörün performansı iyileştirildi. Geliştirilen tiramin biyosensörü güvenilir, ucuz, hızlı ve oldukça duyarlı olması yanında kolay bir analitik metot içermektedir. Sensörün gözlenebilme sınırı 0,05 µM ve doğrusal çalışma aralığı 0,58 – 16 µM bulundu. Gerçek numune analizleri *gouda* ve *brie* peynirlerinde yapıldı (Sánchez-Paniagua López vd., 2017).

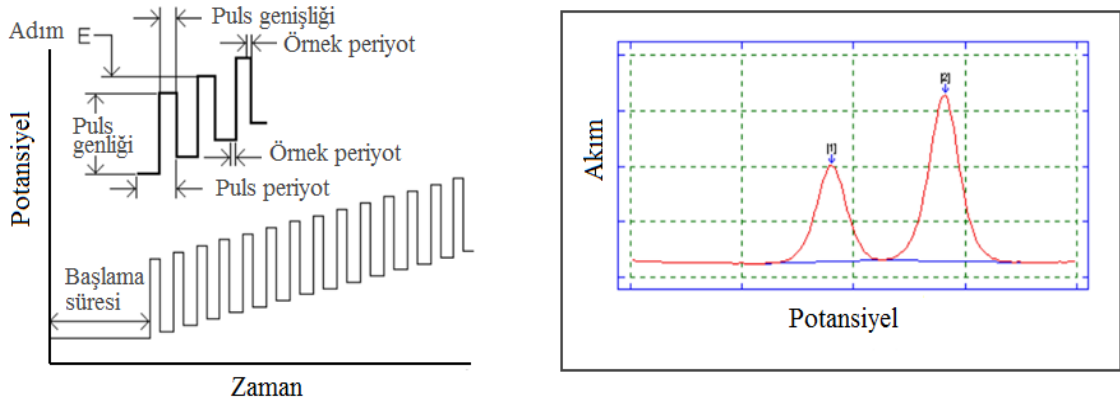
1.6. Voltametri

Elektrokimyanın bir dalı olan voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky'nin 1922'de polarografinin keşfinden sonra geliştirildi. Bu katkılarından dolayı 1959'da kimya Nobel ödülü verildi. Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. İki elektrotun kullanıldığı potansiyometrik ölçümlerin aksine, voltametrik ölçümler üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede gerçekleştirilir. Potansiyostat denilen bir cihazla üçlü elektrot sistemi kullanıldığında (çalışma, yardımcı ve referans) doğru potansiyel fonksiyonların uygulanması ve oluşan akımın ölçülmesi mümkün olur. Rutin analitik ölçümler, çözünüş organik ve inorganik maddelerin kantitatif tayinlerinde voltametrik tekniklerden faydalanılır. İnorganik kimya, fizikokimya ve biyokimya çalışanlar, çeşitli ortamlarda yükseltgenme / indirgenme reaksiyonlarında, yüzey adsorbsiyon işlemlerinde, reaksiyon mekanizmalarında, kinetik çalışmalarda, çözünen türlerin taşınması ve termodinamik özelliklerin aydınlatılmasında voltametrik teknikler kullanırlar.

1.6.1. Diferansiyel Puls Voltametri

Puls voltametrisi ve spektroskopik tekniklerin geliştirilmesiyle; kullanımı zor ve yavaş olan klasik polarografi yöntemi önemini kaybetmiştir. Puls voltametrisi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük konsantrasyonlarda elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Bu yüzden normal puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirildi. Normal puls voltametrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve böylece seçiciliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir. Bu teknikle çalışan yöntem diferansiyel puls voltametrisi (DPV) denir. Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım - potansiyel eğrisi Şekil 47'de verildi. Redoks potansiyeli civarındaki potansiyellerde akım farkı maksimuma çıkar ve akım difüzyon kontrollü olmaya başladığında sifira yaklaşır. Bu

yüzden akım sinyali simetriktir. Bu teknik kullanılarak, tersinir elektrot reaksiyonlarında $1,0 \times 10^{-8}$ M, tersinmez elektrot reaksiyonlarında ise $5,0 \times 10^{-8}$ M madde tayini yapılabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan analitik yöntem haline gelmiştir.



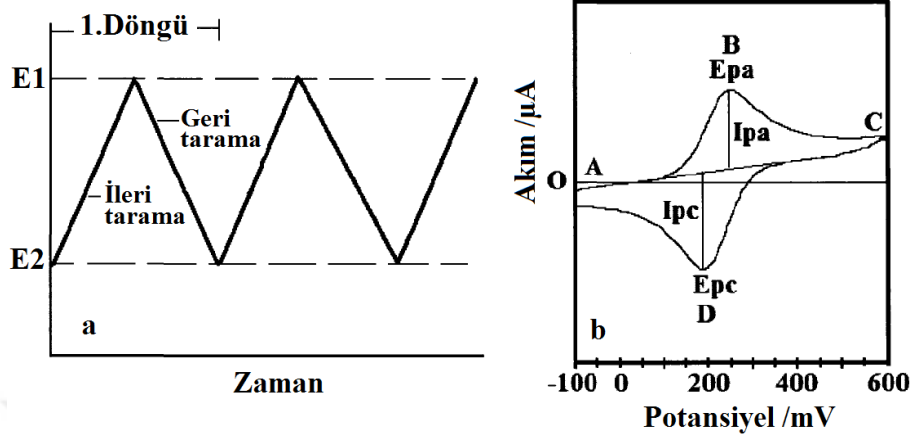
Şekil 47. Zamanla artan bir doğru akım potansiyeline, sabit genlikli pulsların uygulanma eğrisi ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

1.6.2. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) bir sistemin elektrokimyasal davranışını araştırmaya yarayan önemli bir metottur. İlk olarak 1938'de Randles tarafından teorik olarak tanımlanmış ve rapor edilmiştir (Randles, 1938). CV tekniği redoks proseslerin termodinamiği konusunda, heterojen elektron transfer reaksiyonların kinetiğinin aydınlatılmasında ve eş zamanlı kimyasal reaksiyonlar ya da adsorbsiyon prosesler hakkında hızlı, makul bilgiler vermesi bakımından önemlidir. Aynı zamanda, elektroaktif türlerin redoks potansiyel değerlerinin belirlenmesi ve elektrolitin reaksiyon üzerine etkisinin araştırılmasında da CV kullanılır.

Dönüşümlü voltametrimin çalışma prensibi potansiyel tarama tekniğine dayanır. Potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 48a'da verilmiştir. Potansiyel sabit bir tarama hızla iki değer arasında ($E_1 \rightarrow E_2$) taranır, ancak potansiyel E_2 değerine vardığında taramanın yönü değiştirilir ve E_1 değerine doğru

gidilerek ilk döngü tamamlanır. İstenilen tarama hızında potansiyel döngü sayısına bağlı olarak iki değer arasında taranarak tekrarlanır.



Şekil 48. Dönüşümlü voltametri, (a) potansiyel - zaman ve (b) akım - potansiyel grafikleri.

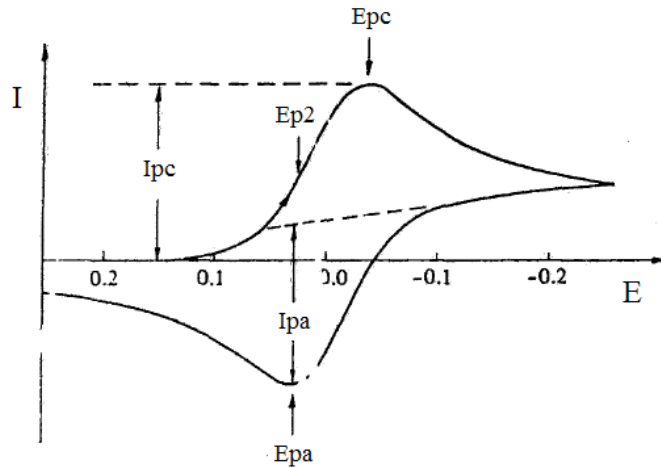
Dönüşümlü voltametri bir yükseltgenme olayın gerçekleşmesi için pozitif yönde potansiyel uygulanması gerekir. Ulaşılan yükseltgenme potansiyelinde (E_{pa}) elektroaktif türler elektron kaybederek bir anodik pik akıma (I_{pa}) sebep olur. İndirgenmede ise negatif yönde potansiyel uygulanır ve indirgenmenin gerçekleştiği potansiyelde (E_{pc}) katodik pik akımı (I_{pc}) oluşur.

Şekil 48b, - 100 mV ile + 600 mV arasında 50 mV/s tarama hızında alınmış bir dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. Elektrot potansiyeli - 100 mV'tan + 100 mV'a kadar tarandığında, uygulanan potansiyel reaktifin yükseltgenme potansiyelinden küçük olduğundan herhangi bir akım artışı gözlenmez. Fakat, + 100 mV'dan sonra analit yükseltgenmeye başladığından anodik akım artışları gözlenir ve B noktasında maksimuma ulaşır. Bu noktadan sonra yüzeyindeki analit konsantrasyonu hızla azaldığından akım azalmaya başlar. Reaksiyon C noktasında potansiyelin tarama yönü değiştirildiğinde tersine döner, yani indirgenme reaksiyonu başlar ve D noktasında akım maksimum katodik pik akıma ulaşır. Aynı şekilde ürün konsantrasyonu bu andan itibaren tükenmeye başlar ve böylece katodik akım azalarak sifıra yaklaşır.

Teorik olarak, herhangi bir atom ya da moleküle yeteri kadar enerji verilirse yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ancak sistemin enerjisi oldukça deneysel şartlara

bağlıdır. Bir türün elektrokimyasal olarak aktif olması için yapısında eşleşmemiş elektron çifti ya da π -konjuge bağları bulundurması gerekir. Bu yüzden çoğu molekül elektroaktiftir. Dönüşümlü voltametrde elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimine, sıcaklığına, tarama hızına, alınan / verilen elektron sayısına, elektrot yüzey alanına ve difüzyon katsayısına bağlıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar üç farklı şekilde gerçekleşebilir. Bunlar tersinir, yarı tersinir ve tersinmez reaksiyonlardır.

Tersinir Reaksiyonlar: Tersinir bir reaksiyonunun [O (oksidant) + ne \leftrightarrow R (redüktant)] dönüşümlü voltamogramı Şekil 49'da verilmiştir. Voltamogramda görüldüğü gibi tersinir reaksiyonlarda yükseltgenme ve indirgenme pikleri simetriktr. Bu tip voltamogramlarda elektrot çevresinde elektroaktif türün redoks reaksiyonu dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon ya da adsorbsiyon gerçekleşmez.



Şekil 49. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı Randles - Sevcik eşitliği ile verilir.

$$I_p = kn^{1/2}AD_o^{1/2}C_o\nu^{1/2} \quad (4)$$

I_p : pik akımı, Amper

D_o : O türünün difüzyon katsayısı, cm^2/s

ν : tarama hızı, V/s

C_o : O türünün çözelti konsantrasyonu, mol / cm^3

k : Randles - Sevcik sabiti ($2,69 \times 10^5$)

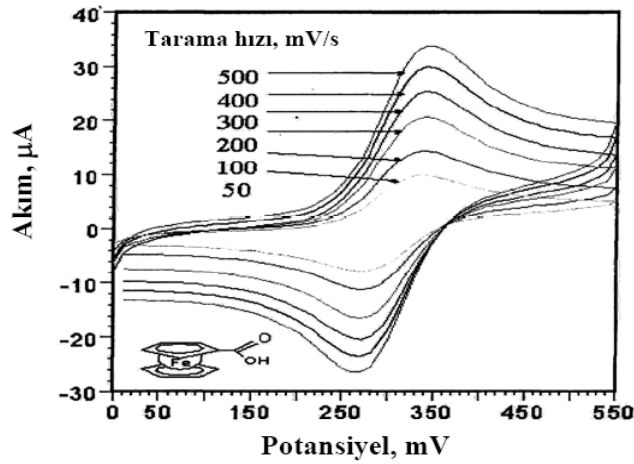
Pik potansiyeli (E_p) tarama hızından bağımsızdır ve yarı pik potansiyeli (E_{p2}) ile aşağıdaki eşitlikle değişir.

$$E_p = E_{p2} \pm 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (5)$$

Alınan voltamogramın tersinir olup olmadığı aşağıdaki kriterlerin sağlanması durumunda anlaşılabilir (Greef vd. 1990). Bunun için;

1. E_p , tarama hızından bağımsızdır
2. $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusaldır
3. $E_{pc} - E_{pa} = \frac{59}{n}$ mV veya $E_p - E_{p2} = \frac{57}{n}$ mV olmalıdır
4. $I_{pa}/I_{pc} = 1$ olmalıdır ve tarama hızıyla değişmemelidir.

Tüm bu kriterlerin geçerli olduğu ferrosen karboksilik asitin tersinir voltamogramlarında görülebilir (Şekil 50). Pik potansiyelleri değişmeden tarama hızına karşılık pik akımının arttığı görülmektedir.

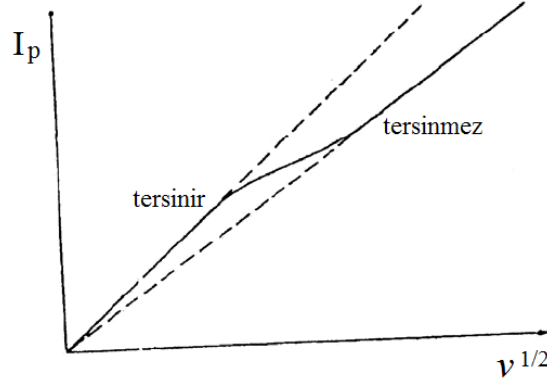


Şekil 50. Ferrosen karboksilik asitin pH:7,0 fosfat tamponunda pik akımının tarama hızı ile değişimi.

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (6)$$

Yarı tersinir reaksiyonlar: Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez durumlar için akım, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilirse Şekil 51'deki gibi bir grafik elde edilir.



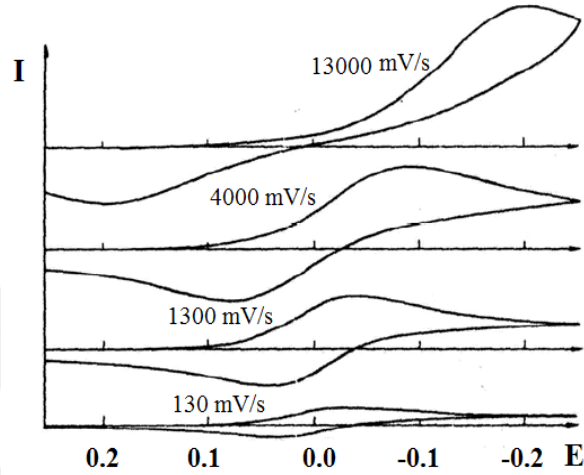
Şekil 51. Dönüşümlü voltametri de pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.

Şekilde tarama hızındaki artış ile sistemin tersinir durumdan tersinmez duruma geçişi görülmektedir. Dönüşümlü voltametri de bir reaksiyonun yarı tersinirlik kriterleri aşağıda belirtilmiştir (Greef vd. 1990).

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir
2. E_p , tarama hızı ile değişir, bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir
3. $I_{pa}/I_{pc} = 1$ olmalıdır ($\alpha = 0,5$ ise, α : yük transfer sabiti).
4. Düşük tarama hızlarında $E_{pc} - E_{pa}$ farkı $59/n$ 'e yaklaşmalıdır.

Tersinmez reaksiyonlar: Tersinmez sistemlerde yalnızca ileri yöndeki yükseltgenme ya da indirgenme pikleri görülür, bazen zayıf da olsa ters yöndeki pikler de görülebilir. Elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden

uzaklaşması ile belli olur (Şekil 52). Tersinmez elektron aktarım reaksiyonlarında standart hız sabiti tersinir reaksiyonlarinkine göre daha küçüktür. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. Anodik pik gözlenmeyişi her zaman sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyon varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir.



Şekil 52. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile alınan farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması.

Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun pik akımı aşağıdaki eşitlikle verilir.

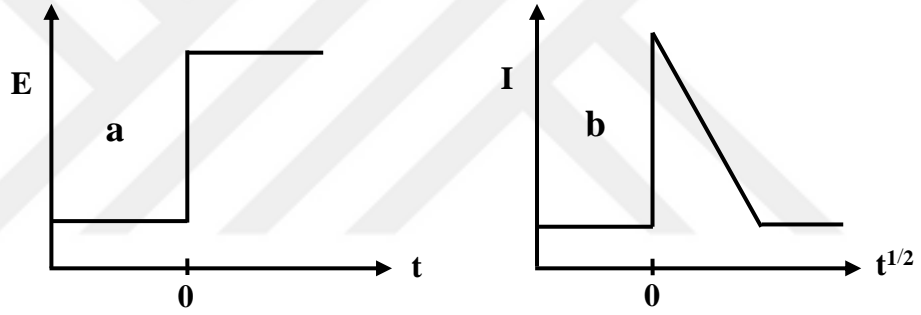
$$I_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad (7)$$

Dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun tanınma kriterleri;

1. Ters yönde pik oluşmaz
2. $I_p - \nu^{1/2}$ grafiği doğrusaldır
3. $10\nu = E_p + 30/\alpha n_a$ olmalıdır
4. $|E_p - E_{p2}| = 47,7/(\alpha n_a)$ mV'dur, şeklinde belirtilmiştir (Greef vd. 1990).

1.7. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, durgun çözeltilerde çalışma elektrotuna sabit potansiyel uygulanır ve sistemin dengesi bozulur. Sistem de buna tepki olarak, elektrotun daldırdığı çözeltilerde bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi veya indirgenmesi sunucunda bir akım oluşur. Kronoamperometride, zamanın fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım - zaman grafikleri elde edilir. Kronoamperometrik deneylerde çalışma elektrota uygulanan etki sabit bir potansiyel basamağı uyarmasıdır (Şekil 53a). Başlangıçta çalışma elektrotun potansiyeli pozitifdir, $t = 0$ anında, çalışma elektrotun potansiyeli elektrot yüzeyinde analit derişimini bir anda sıfıra düşürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 53b).



Şekil 53. Kronoamperometride, (a) potansiyel - zaman ve (b) akım - zaman grafikleri.

Kronoamperometride oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir (Bard vd., 1944).

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (8)$$

Cottrell eşitliğine göre, I: akım (A), n: mol başına (veya molekül başına) aktarılan elektron sayısı, F: Faraday sabiti (96487 Coulomb/ekivalent), A: elektrot yüzey alanı (cm^2), D_0 : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_0 : derişim (mol/cm^3) ve t: zaman (s)'dir.

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır. Eşitliğe göre akım $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orjinden geçen bir doğru elde edilir. Çünkü bu eşitlikte bulunan n ve D bir elektrot reaksiyonu için spesifik

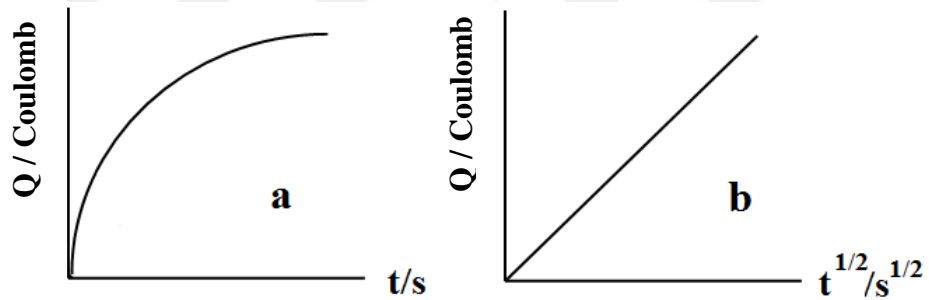
ve sabit sayılardır. Bu grafik yardımıyla bir elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edilebildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı da bulunabilir.

1.8. Kronokulometri

Kronokulometri tekniğinde kronoamperometrideki akım - zaman ilişkisi yerine yük - zaman ilişkisi incelenir. Deneylerde oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilir ve integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (9)$$

Bu eşitlik yardımı ile çizilen Q - t veya Q - t^{1/2} grafikleri Şekil 54'de verilmiştir.



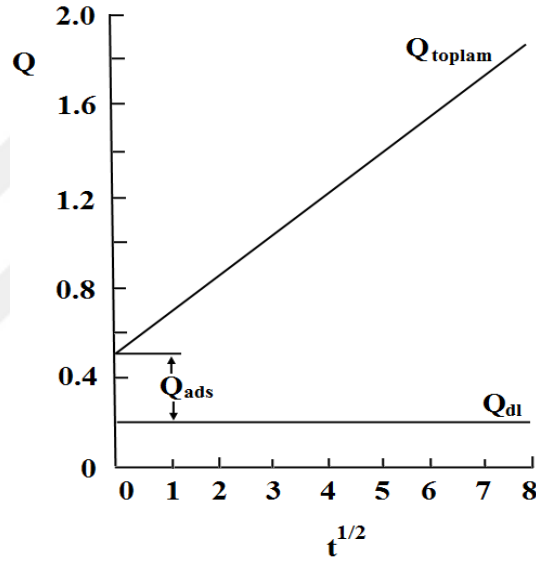
Şekil 54. Kronokulometride, a) Q - t ve b) Q - t^{1/2} grafikleri.

Q - t^{1/2} grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorblanmış ise Eşitlik-9'a, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakada biriken yükler de ilave edilmelidir. Bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nF\Gamma_0 \quad (10)$$

Bu eşitlikte ilk terim, difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı; Q_{dl} , çift tabakada biriken yük miktarı; $nFA\Gamma_0$ terimi ise adsorbe olan maddenin indirgenmesi sonucunda oluşan yük miktarıdır. Γ_0 , elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin mol/cm^2 olarak konsantrasyonudur. Bu durumda önce ortamda elektroaktif madde yokken yalnız elektrolitin kulometrik $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilir. İki eğrinin tarama hızı eksenini $t = 0$ anında kestiği noktadaki farktan elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır. Bu hesaplama metodu Şekil 55’de gösterilmiştir.



Şekil 55. Kronokulometride adsorbe olan madde yükü (Q_{ads}), elektriksel çift tabaka yükü (Q_{dl}) ve toplam yük (Q_{toplam}) miktarının $t^{1/2}$ ile değişimi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Elektrotların Hazırlanışı

Pt disk elektrot: Çapı 1,0 mm olan Pt telden yaklaşık 2,0 cm kesilip çapı 1,0 mm olan bakır tel ucuna, gümüş lehim ile tutturuldu. Daha sonra çapı 1,5 mm olan kapiler cam boru içine geçirildi ve çözücülere karşı dirençli özel bir epoksi (Torr Seal) kullanarak kapiler boru içindeki boşluklar dolduruldu. Epoksinin kuruması için bir gün bekletildi. Elektrot ucundaki Pt disk kısmın açığa çıkması için elektrot ucundaki epoksi fazlası zımpara ile temizlendi. Çalışma elektrotu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı, ultrasonik banyoda saf su ile temizlendi daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı.

Pt levha: 0,5 mm kalınlığındaki Pt levha $1,0 \times 2,0$ cm boyutlarında düzgün bir şekilde kesildi. Pt levhanın uç kısmına yaklaşık 5,0 cm uzunluğunda 1,0 mm çapında Pt tel puntolandı. Pt tel kısmı yine yaklaşık 1,0 mm çapında bakır tele puntolandı. Bakır kısmı tamamen cam boru içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel kısmından cam boru ısıtılarak kapatıldı. ATR-IR, UV- Vis spektroskopisi ve SEM ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında çalışma elektrotu olarak Pt levha ($2,0 \text{ cm}^2$) elektrot kullanıldı. Bu elektrot kullanılmadan önce bunzen beki alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Pt karşıt elektrot: Elektrokimyasal hücre girişine uygun, teflondan yapılmış rodajlı elektrot 1,5 mm çapında delindi. 1,0 mm çapında Pt tel uç kısmına yine yaklaşık 1,0 mm çapında bakır tele putolandı ve delinmiş teflondan geçirildi. Bakır kısmı tamamen teflon içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel kısmı epoksi ile kapatıldı. Bu elektrot kullanılmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl): Organik çözücü ortamında kullanılan Ag/AgCl elektrot, bir gümüş tel elektrotun 0,1 M HCl çözeltisinde $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda yaklaşık dört saat süre ile 0,1 – 0,7 V arasında yapılan anodik

elektroliz sonucunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde 0,1 M TBAP ve AgCl katısı içeren asetonitril veya diklorometan çözeltisi bulunan ayrı bir bölme içine yerleştirildi.

Doygun kalomel referans elektrot (DKE): Sulu çözeltilerde karşılaştırma elektrotu olarak kullanıldı. Potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C'de doygun KCl çözeltisinde 0,244 V'dur. Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan biridir.

Tetrabutil Amonyum Perklorat (TBAP) Destek Elektrolit Sentezi: Belirli hacimde alınan tetra-n-bütillamonyum hidroksit çözeltisi üzerine nötraleşinceye kadar derişik perklorik asit çözeltisi ilave edildi. Elde edilen TBAP elektrolit tuzu 1 : 9 oranında su - etilalkol karışımında kristallendirilerek vakum altında 120 °C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde tutuldu (Kavanoz ve Pekmez, 2012).

2.2. Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişli bir cam hücrede yapıldı. Bu girişlerin üç tanesi çalışma, karşıt ve karşılaştırma elektrotlar için, kalan iki giriş ise gaz giriş borusu ve gaz çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal polimerizasyon deneyleri azot gazı ortamında yapıldı.

2.3. Çözeltiler ve Hazırlanışı

Ultra saf su ile 0,2 M Na₂SO₄ çözeltisi hazırlandı ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak pH metre yardımıyla pH 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ve 4,0 olan Na₂SO₄/NaHSO₄ çözeltileri hazırlandı. pH'sı 2,0 olan Na₂SO₄/NaHSO₄ çözeltisi kullanılarak putresin, histamin, tiramin, dopamin ve askorbik asit bileşiklerinin 0,5 M'lık stok çözeltileri hazırlandı ve +4 °C'de buz dolabında saklandı.

2.4. Ölçüm Cihazları

Elektrokimyasal deneylerde CHI Instrument elektrokimyasal ölçüm sistemlerinden model 1140B kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin yapısal analizleri için ATR-IR

spektrumları (Perkin Elmer Spectrum 100), UV-Vis spektrumları (Perkin Elmer Lambda 35) spektrometreleri kullanıldı. Filmlerin yüzey görüntüleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEG Quanta 450 Rigaku Jeo jsm-6610) ve kimyasal bileşen analizleri için x-ışını enerji dağılımı spektrumları (EDS) (Bruker EDAX ve Oxford Instruments 51-Add0013) cihazları kullanıldı.

2.5. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 1’de verildi.

Tablo 1. Kullanılan kimyasallar, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

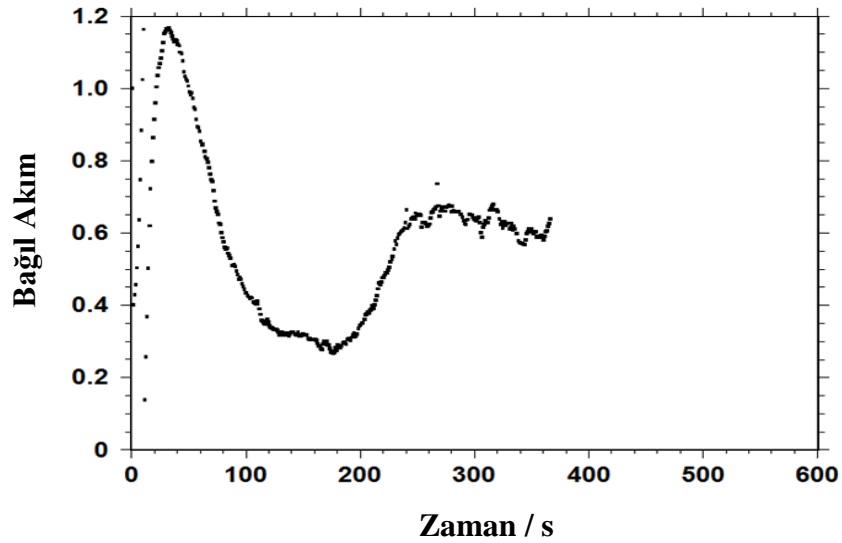
Maddeler	Firma	Saflık (%)
Sodyum sülfat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich	99
Sodyum hidrojen sülfat (NaHSO_4)	Sigma-Aldrich	99
Tetrabutilamonyumhidroksit ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NOH}$)	Sigma-Aldrich	40 su
Perklorik asit (HClO_4)	Riedel de Haën	70
Ürik asit	Sigma	99
Askorbik asit	Sigma	99
Dopamin	Basf	98
Tiramin	Sigma	99
Histamin	Sigma	98
Putresin	Fluka	99
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Merck	99
Metanol (CH_3OH)	Merck	99
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck	95-97
Nitrik asit (HNO_3)	Merck	60
Azot gazı ($\text{N}_{2(g)}$)	Linde	99
Furan	Sigma-Aldrich	99
3-Metiltiyofen	Aldrich	99
Diklorometan	Sigma-Aldrich	99
Asetonitril	Merck	99

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Polifuran Filmin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1. Polifuran Filmin Sentezi

ClO_4^- katkılı siyah, homojen ve kararlı polifuran filmi (PF); elektroliz hücresine 10 mL susuz asetonitril konup üzerine 0,1 M TBAP ve 0,5 M furan monomeri olacak şekilde ilave edildi ve Pt elektrot yüzeyinde 2,30 V'da potansiyostatik olarak biriktirildi. Başlangıçta, elektrot yüzeyi iletken olmayan, ince yapışkan kahve renkli bir film ile kaplandı, ancak birkaç saniye sonra kalın siyah bir filme dönüştü. Şekil 56, furan monomerin polimerleşme esnasındaki kronoamperogramını göstermektedir. Başlangıçtaki ani akım artışı monomerlerin yükseltgenme basamağıdır. Elektrot yüzeyi iletken olmayan radikal furan monomerleri ile tamamen kaplandıktan sonra akım hızlıca azalmaya başlar. Daha sonra, çekirdekleşme ile polimerizasyon başlayınca akım tekrar artmaya başlar ve bir plato görünümü alır. İkinci maksimum akımın hemen hemen sabit kaldığı monomerlerin film yüzeyine difüzyonla taşındığını gösterir (Otero ve Angulo, 1992). Polimerizasyon sırasında tüketilen yük, yaklaşık $7,04 \times 10^{-2}$ Coulomb'dur. Bu değer, tüm deneyler için aynı kalınlıklara sahip PF filmlerin hazırlanması için kullanıldı.

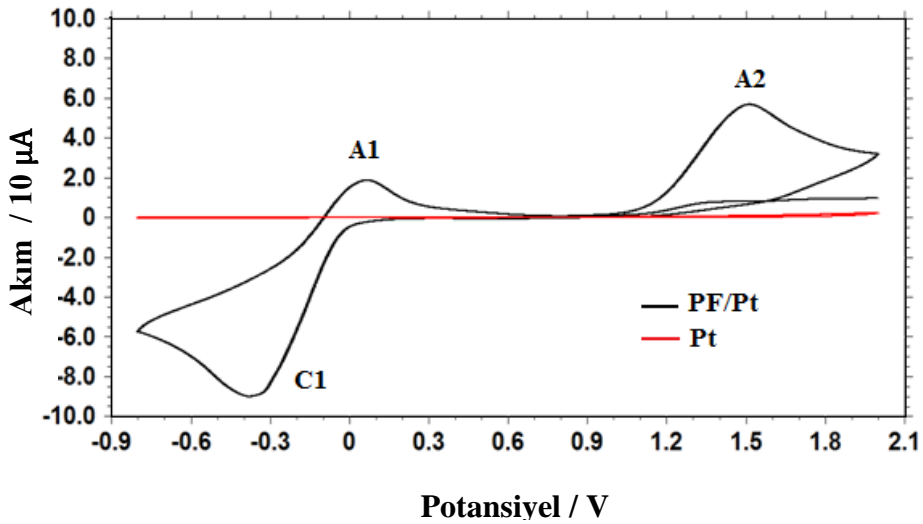


Şekil 56. PF filmin 2,30 V'da 0,5 M furan monomeri ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden Pt disk elektrot yüzeyinde biriktirilmesine ait kronoamperogram (Ag/AgCl).

3.1.2. Film Karakterizasyonu

3.1.2.1. PF Filmin Elektroaktifliği

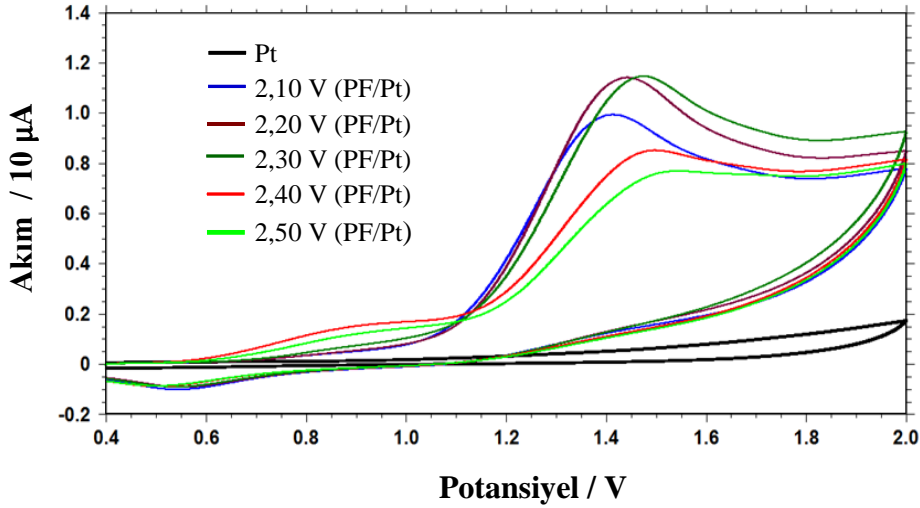
PF kaplı Pt elektrotun (PF/Pt) elektroaktivitesini belirlemek için 0,1 M TBAP içeren monomersiz asetonitril ortamında (boş çözelti) -0,80 ile +2,00 V potansiyel aralığında Pt ve PF/Pt elektrotların dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 57). Pt elektrotla alınan voltamogramda herhangi bir reaksiyon gözlenmedi. PF/Pt elektrotla alınan voltamogramda ise PF filmi -0,40 V'da yarı tersinir bir indirgenme pike (C1) ve +1,5 V'da tersinmez bir yükseltgenme pike (A2) sahip iki farklı elektroaktif reaksiyon göstermektedir.



Şekil 57. Pt ve PF/Pt elektrotların 0,1 M TBAP içeren boş asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları ($v: 100 \text{ mVs}^{-1}$).

Furanın en iyi polimerizasyon potansiyelini belirlemek için beş farklı potansiyelde (2,10, 2,20, 2,30, 2,40 ve 2,50 V) filmler hazırlandı. Modifiye elektrotlar kullanılmadan önce kirlilik oluşturan fazla miktardaki elektrolit, monomer ve polimerizasyon esnasında adsorbe edilen çözünür durumdaki oligomerleri uzaklaştırmak için bir süre saf asetonitrilde bekletildi. Elde edilen filmlerin elektroaktiviteleri dönüşümlü voltametri ile kontrol edildi. Bunun için, Pt ve PF/Pt elektrotların 0,1 M TBAP monomersiz asetonitril çözeltisinde +0,40 ile +2,00 V arasında dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 58). Filmlerin anodik pik akımları, 2,10 V'tan 2,30 V'a

kadar artan polimerizasyon potansiyeli ile arttığı, 2,30 V'tan sonra azaldığı ve anodik pik potansiyellerin de pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek potansiyellerdeki polimerleşmeyle zincirdeki furan halkalarının kırılarak açılmasıdır. Bu durum film iletkenliğini azalttı. Bu yüzden, en iyi elektroaktif PF filmin elde edildiği 2,30 V optimum polimerizasyon potansiyeli olarak belirlendi.

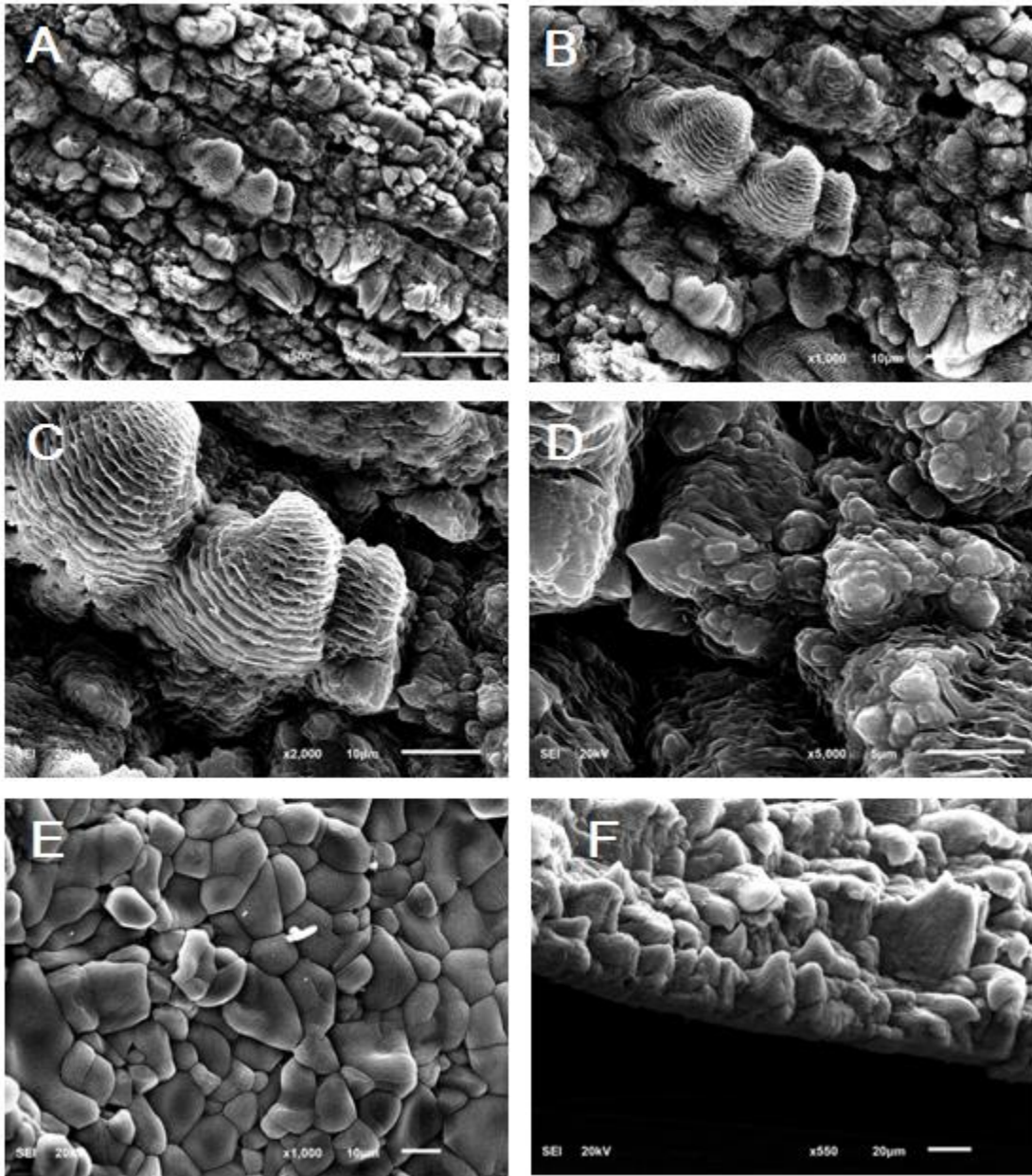


Şekil 58. Pt ve beş farklı potansiyelde hazırlanmış PF/Pt elektrotların 0,1 M TBAP içeren boş asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v : 100 $mV s^{-1}$).

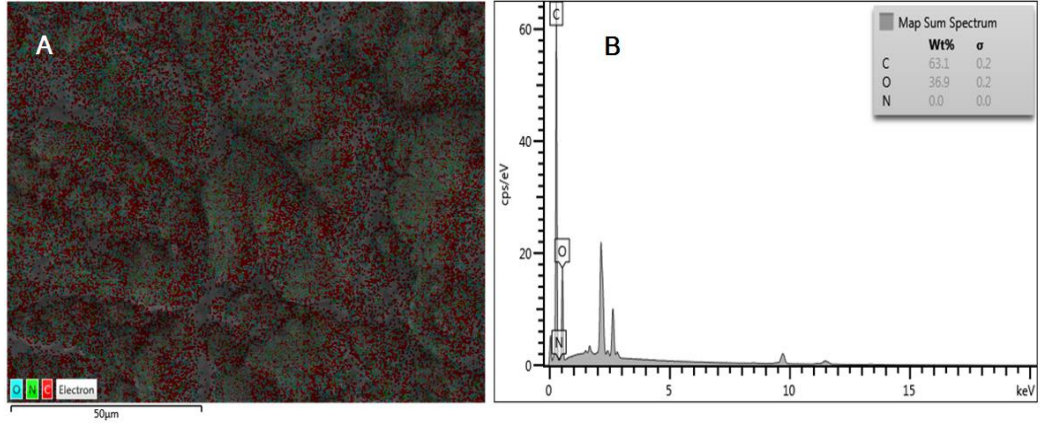
3.1.2.2. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu

Sentezlenen PF filmlerin fiziksel yapılarının aydınlatılması çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Her iki taraftan SEM görüntüsü almak için Pt levha elektrot yüzeyindeki filmler sökülerek çıkarıldı. Filmlerin farklı ölçekteki önyüz SEM görüntülerinden (500, 1000, 2000 ve 5000), elektrot yüzey alanını artıran ve analitin kolayca adsorbe edilmesini sağlayan oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 59A-D). Filmlerin arka yüzü ön yüzünden daha homojen ve pürüzsüzdür (Şekil 59E). Polimerleşme gerçekleşirken nodüller arasında herhangi bir boşluk kalmadan hegzagonal bir şekilde büyümektedir (Carrillo vd., 1996). Filmlerin kalınlığını ölçmek için enine kesit görüntüleri alındı (Şekil 59F). Kesit görüntülerinden filmlerin gözenekli dokusu daha iyi görülmektedir. Alınan tüm SEM görüntülerden furanın polimerizasyonu, farklı çekirdeklenme zamanına bağlı olarak katmanlar halinde üç boyutlu büyüdüğü anlaşılmaktadır (M.A. Del Valle vd., 2004).

Sentezlenen PF filmlerin kimyasal yapısını aydınlatmak için EDS haritalama (Şekil 60A) ve EDS spektroskopi tekniklerinden faydalandı (Şekil 60B). PF'nın önemli atomik bileşenlerinden karbon ve oksijen pikleri sırasıyla spektrumda 0,28 keV ve 0,52 keV'a karşılık gelmektedir. Polimerin nispi element oranı % 63,1 C ve % 36,9 O'den oluşmaktadır. Polimerin elektriksel yükünü dengeleyen ClO_4^- anyonunun C1 piki 2,82 keV'da ortaya çıkmaktadır.



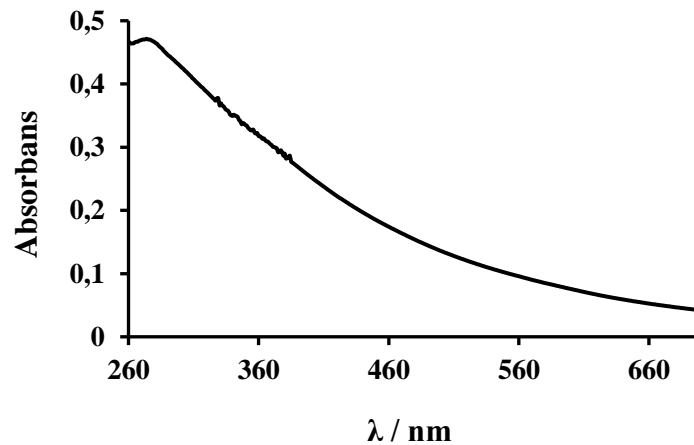
Şekil 59. PF filmlere ait SEM görüntüleri; (A-D) farklı ölçekte büyütülmüş (500, 1000, 2000 ve 5000) ön yüz (çözelti tarafı), (E) arka yüz (platin tarafı) ve (F) kesit görüntüsü.



Şekil 60. PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.

3.1.2.3. UV-Vis Spektrumu

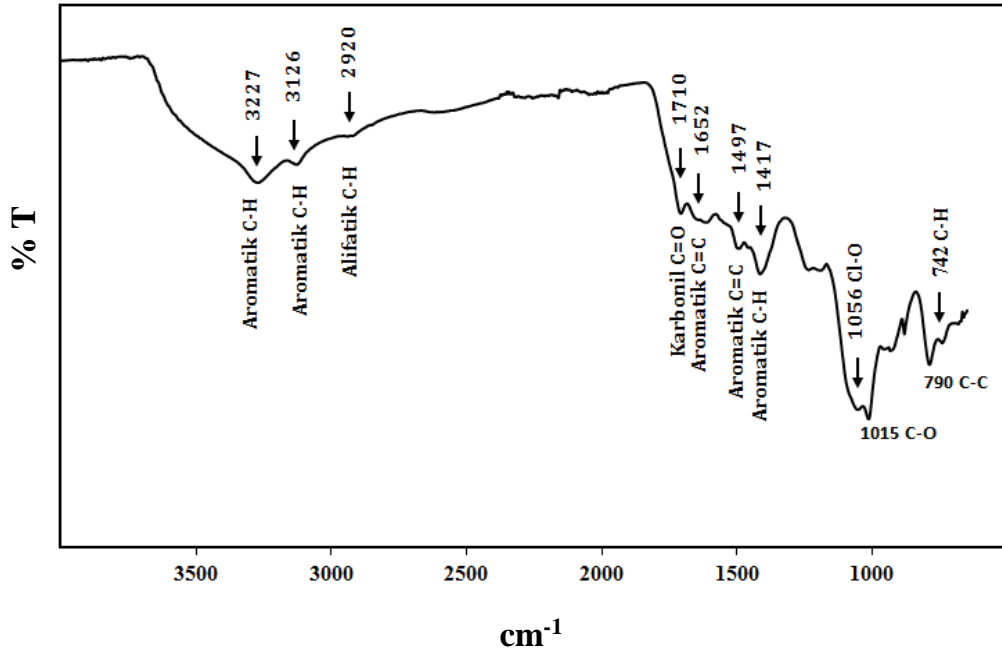
Konjuge polimerlerin elektronik özellikleri genellikle bant aralığında bulunan enerji seviyelerin yoğunluğuna bağlı olarak geniş bir absorpsiyon bandıyla bilinir. Diğer bir deyişle, uzun zincirli konjuge polimerler, yüksek dalga boylarından başlayan geniş bir absorpsiyon aralığına sahiptir. DMSO'da çözülmüş PF'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 61'de verilmiştir. PF, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerden kaynaklanan büyük bir absorpsiyon bandına sahiptir. Dolayısıyla elektrokimyasal olarak sentezlenen PF'nin kısa ve uzun konjuge polimer zincirlerden oluştuğu söylenebilir (Wan vd., 1999; Zotti vd., 1990).



Şekil 61. DMSO'da çözülmüş PF'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

3.1.2.4. ATR-IR Spektrumu

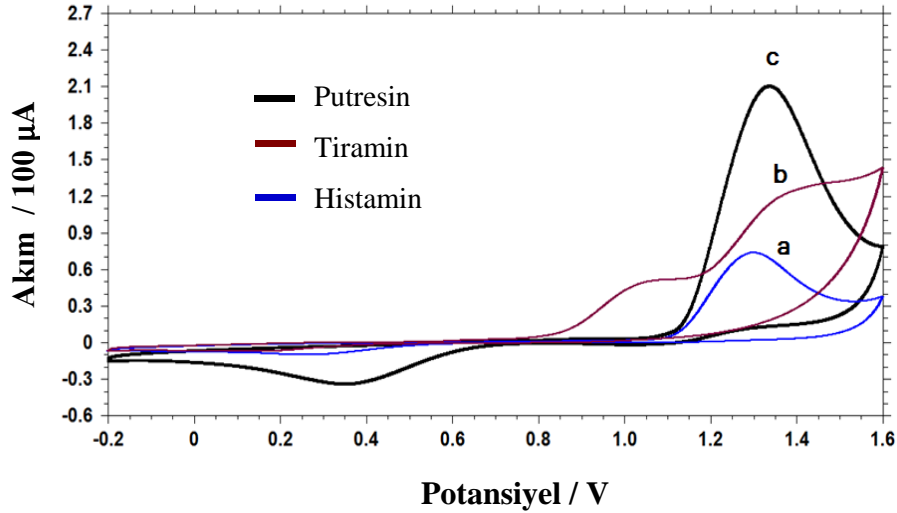
Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PF'nın fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için ATR-IR spektroskopisi kullanıldı. Alınan spektrumda (Şekil 62) furan birimlerin 2,5 pozisyonda birbirine bağlanarak polimerleştiği, yani 742 cm^{-1} de düzlem dışı aromatik C - H gerilmesi, 790 cm^{-1} de $\alpha - \alpha'$ çapraz bağlanma pozisyonundaki C - C gerilmeleri, 1015 cm^{-1} deki düzlem içi C - O - C gerilme titreşimleri, 1417 cm^{-1} de aromatik C - H eğilme titreşimleri, $1497 - 1652\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C = C halka gerilmelerinden kaynaklanan kombinasyon bantları ile deformasyon titreşimleri ve $3126 - 3227\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C - H gerilmelerine ait piklere karşılık gelmektedir (De La Blanca vd., 2000). Karakteristik aromatik piklerin varlığı çoğu furan biriminin bozulmadan polimerleştiğini göstermektedir (Glenis vd., 1993). Ayrıca 1056 cm^{-1} deki Cl - O gerilme titreşimi filmin yapısında zıt yüklü ClO_4^- iyonların bulunduğunu kanıtlamaktadır (Carrillo vd., 1999). Ancak, spektrumda alifatik C - H (2920 cm^{-1}) ve karbonil (C = O) (1710 cm^{-1}) piklerin görülmesi halka açılması ve β - pozisyonundan dallanma gibi bazı yapısal kusurların polimerizyon esnasında oluştuğu anlaşılmaktadır (Wan vd., 2002).



Şekil 62. PF filme ait ATR-IR spektrumu.

3.2. Biyojen Aminlerin Dönüşümlü Voltamogramları

Molekül yapısında konjuge çift bağ veya ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran çoğu bileşik elektroaktiftir. Bu yüzden biyojen aminler elektroaktiflik gösterirler. Önemli biyojen aminlerden histamin, tiramin ve putresinin sülfat tamponundaki Pt elektrot üzerinde elektrokimyasal davranışları Şekil 63'de verildi. Analitlerin 0,1 M'lık çözeltileri pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda hazırlandı ve dönüşümlü voltamogramları alındı. Buna göre -0,20 V'tan başlayarak pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldığında sırasıyla 1,28, 1,35 ve 1,33 V'da bileşiklere ait fonksiyonel amin grupların aldehite yükseltgenme pikleri ve geri taramada ise histamin ve putresinin yaklaşık 0,35 V'da azda olsa indirgenme pikleri görülmektedir. Tiraminin diğerlerinden farklı olarak, 1,0 V'da hidroksil grubuna ait ikinci bir yükseltgenme piki olduğu ve herhangi bir indirgenme pikinin de olmadığı görülmektedir.



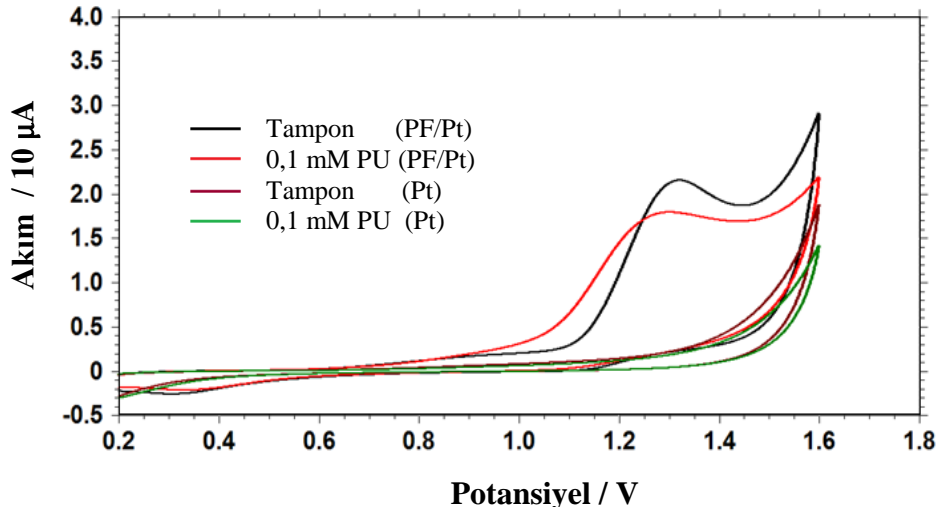
Şekil 63. pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda hazırlanan 0,1 M (a) histamin, (b) tiramin ve (c) putresin çözeltilerinin Pt elektrot ile alınmış dönüşümlü voltamogramları (DKE, v : 100 mV s⁻¹).

3.3. PF Filminin Biyojen Aminlerle Etkileşimi

3.3.1. PF - Putresin Etkileşmesi

PF/Pt modifiye elektrotun putresinin elektroaktivitesi üzerindeki olumlu etkisini görmek için Pt elektrotla karşılaştırıldı. Pt ve PF/Pt elektrotlar ile $1,0 \times 10^{-4}$ M putresin

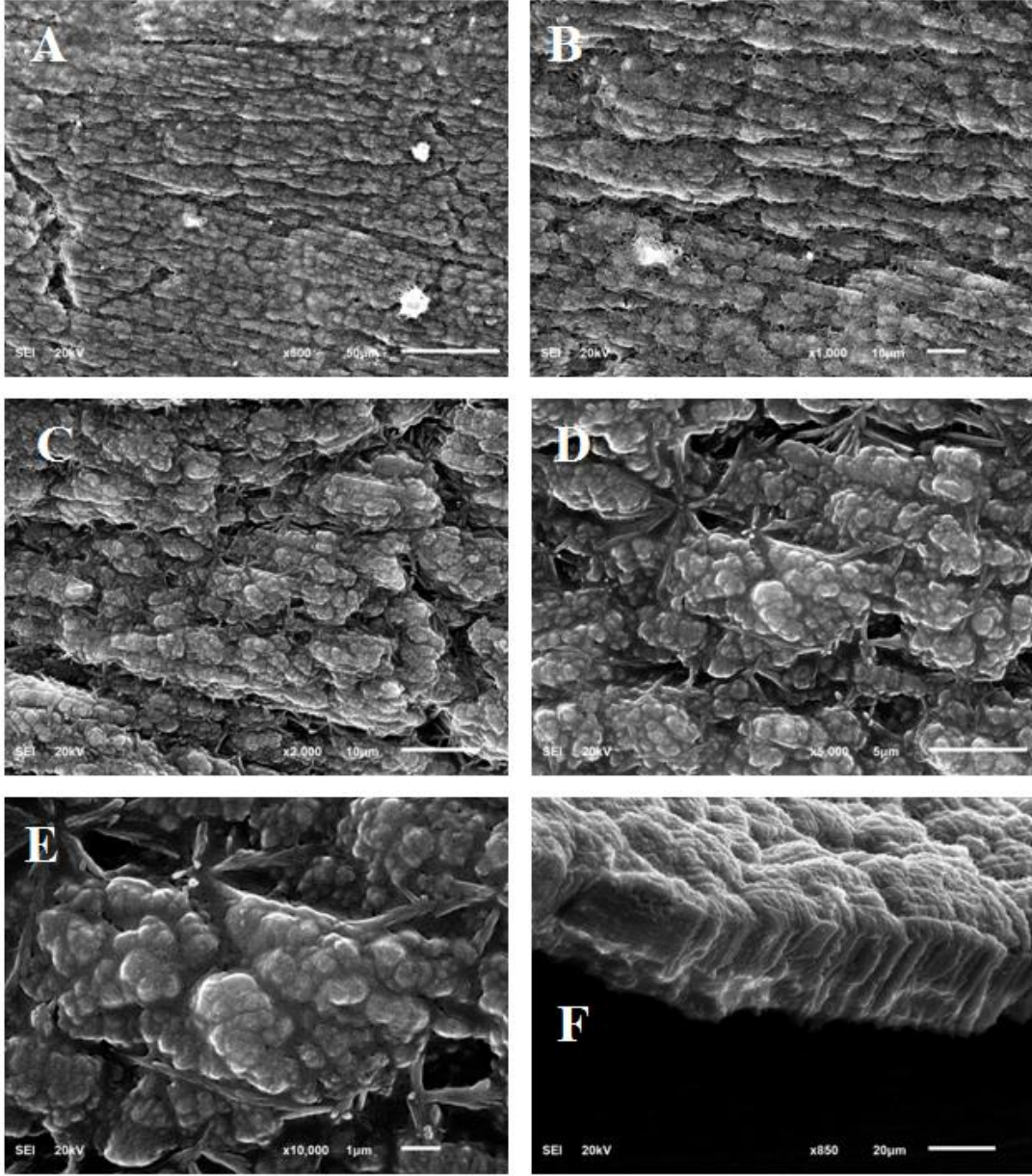
içeren ve içermeyen (boş çözelti) pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 64’de gösterildi. Pt elektrot ile alınan boş ve putresin içeren çözeltilerin voltamogramları hemen hemen aynı olup, $1,0 \times 10^{-4}$ M putresinden kaynaklanan herhangi bir analitik sinyal gözlenmedi. Ancak yüksek konsantrasyonlarda (0,1 M), Pt elektrodun putresine cevap verdiği görüldü (Şekil 63c). PF/Pt elektrotun sülfat tampondaki potansiyel taramasında PF’nın 1,30 V’da tersinmez bir yükseltgenme piki oluştu. Aynı elektrot ile $1,0 \times 10^{-4}$ M putresin çözeltisi ölçüldüğünde PF’nın pik akımı bir miktar azalmakla beraber pik potansiyeli negatif değere kaydı. Ancak, 1,20 V civarındaki akım değeri artışı görüldü. PF filmi putresinin yükseltgenme potansiyelini Pt elektroda göre (Şekil 63c) 1,33 V’tan 1,27 V’a kaydırды (60 mV). Gözlenen bu elektrokatalitik etki Pt elektrotun PF film ile modifikasyonu sonucu yüzey alanı artırması ve analit ile etkileşimini kolaylaştıracak negatif yüklü polimer aktif merkezlerin protonlanmış putresin gruplarıyla elektrostatik etkileşimine bağlanabilir. Ancak, putresinin PF yüzeyine film halinde adsorbsiyonundan dolayı elektrot iletkenliğini bir miktar azaltmaktadır.



Şekil 64. Pt ve PF/Pt elektrotların $1,0 \times 10^{-4}$ M putresin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v : 100 mV s^{-1}).

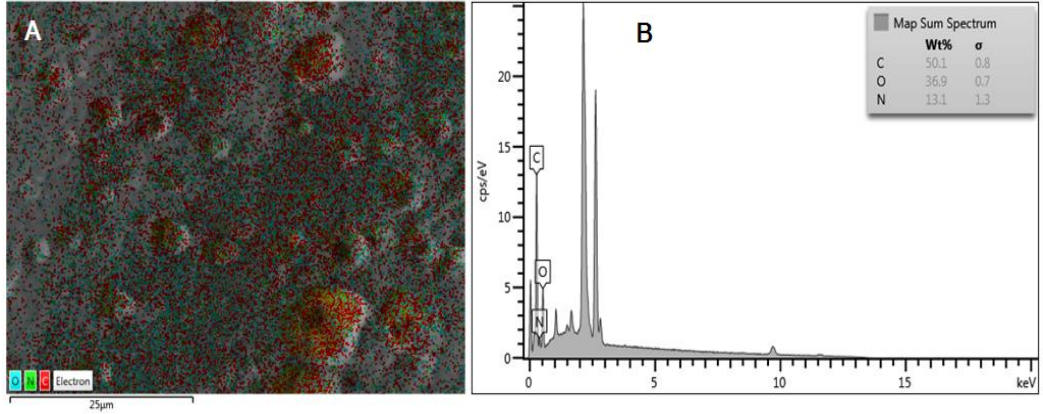
PF - putresin etkileşmesinin görüntülenmesi için sentezlenen PF filmi 0,5 M putresin çözeltisinde 30 dakika bekletildi. Film tampon çözeltiyle yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu ve SEM görüntüsü alındı. Filmin farklı ölçekteki ön yüz ve kesit görüntüleri Şekil 65’de verildi. Putresinin, film boşluklarını tamamen doldurarak

ince bir film halinde yüzeye adsorbe olduğu görülmektedir. Bundan dolayı filmin kalınlığı 25,88 μm 'den 29,76 μm 'e çıktı.



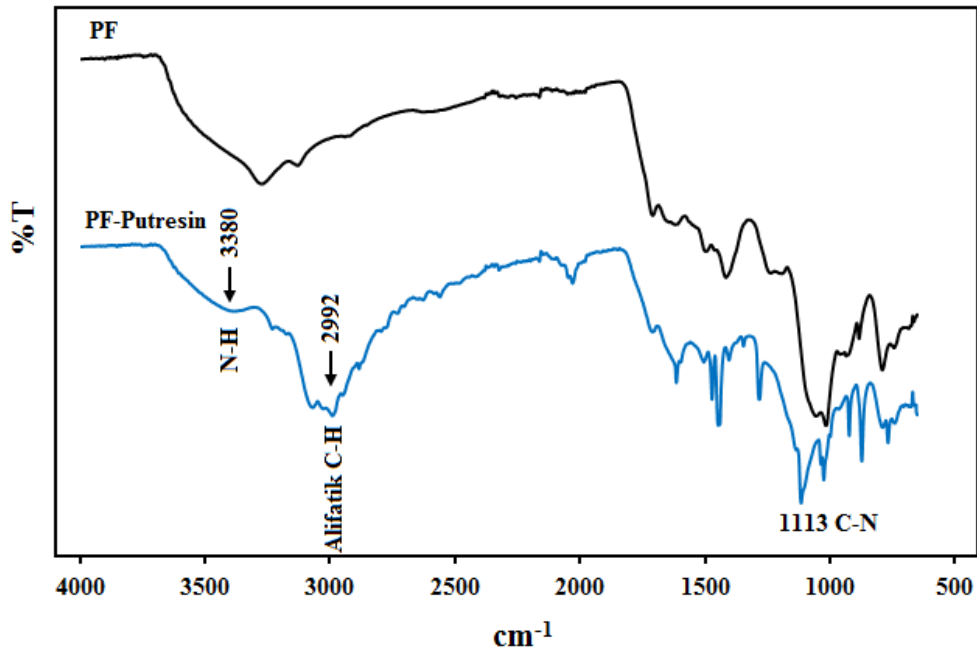
Şekil 65. 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz ve (F) kesit SEM görüntüleri.

Etkileşime ait EDS haritalama ve EDS spektrum görüntüleri Şekil 66'da verildi. PF filmin ana bileşen atomlarından C ve O ile putresinden gelen N atomu, sırasıyla, 0,28, 0,52 ve 0,39 keV'da gözükmektedir. PF'nın molekül yapısında N atomu bulunmadığından N piki film üzerine adsorblanan putresini kanıtlamaktadır (Şekil 66B).



Şekil 66. 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.

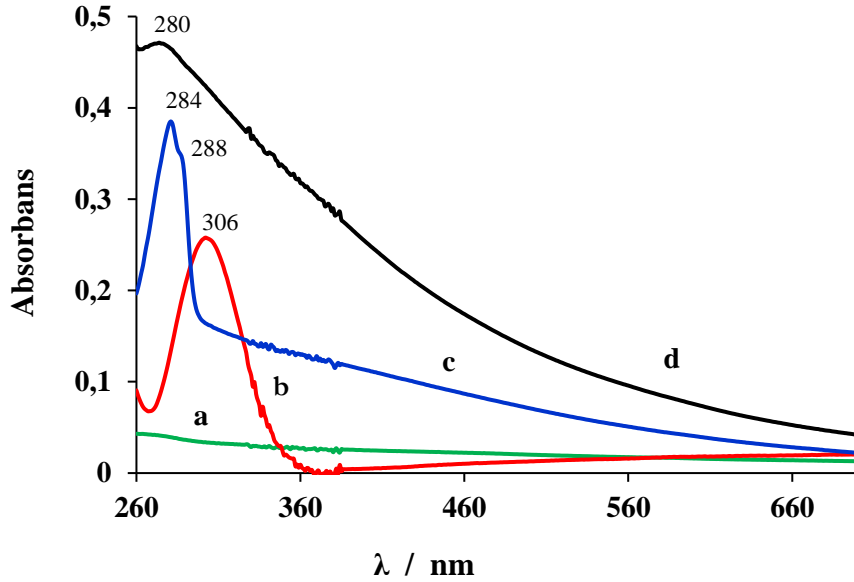
PF ve 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları Şekil 67’de karşılaştırıldı. Putresinin PF film üzerine yoğun adsorbsiyonundan dolayı 2992 cm^{-1} de alifatik C - H gerilme pik şiddeti arttı. Ayrıca 1113 cm^{-1} de C - N ve 3380 cm^{-1} de N - H gerilme titreşimleri de putresinin N atomlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 67. PF ve 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.

PF’nın putresin üzerindeki katalitik etkisini anlamak için UV-Vis absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 68). Bunun için, önce $1,0 \times 10^{-6}$ M putresin çözeltisi 0,2 M sülfat tampon çözeltisiyle hazırlandı ve spektrumu alındı (a). Literatürde belirtildiği

gibi, alifatik aminlerin UV-Vis bölgede önemli absorpsiyonları yoktur (Casella ve., 2001). Daha sonra, 0,5 M putresin çözeltisi 1,20 V'da PF/Pt levha elektrot ile 30 dakika boyunca elektroliz edildi ve sülfat tamponuyla $1,0 \times 10^{-6}$ M'a seyreltilerek ölçüldü (b). Putresinin elektroliz edilmesiyle oluşan ürün nedeniyle spektrumda 306 nm'de büyük bir absorpsiyon piki oluştu. Son olarak, 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilen PF filmi sülfat tamponla yıkanıp, vakum altında kurutulduktan sonra DMSO'da çözüldü ve spektrumu alındı (c). Adsorbe olan putresin nedeniyle PF'nın absorpsiyon piki (d) 280'den 284 nm'ye kaydı ve 288'de putresinin yükseltgenme ürününe karşılık gelen yeni bir omuz oluştu, bu da PF'nın potansiyel uygulanmadan putresini aldehite katalitik olarak yükseltgeyebileceğini göstermektedir.

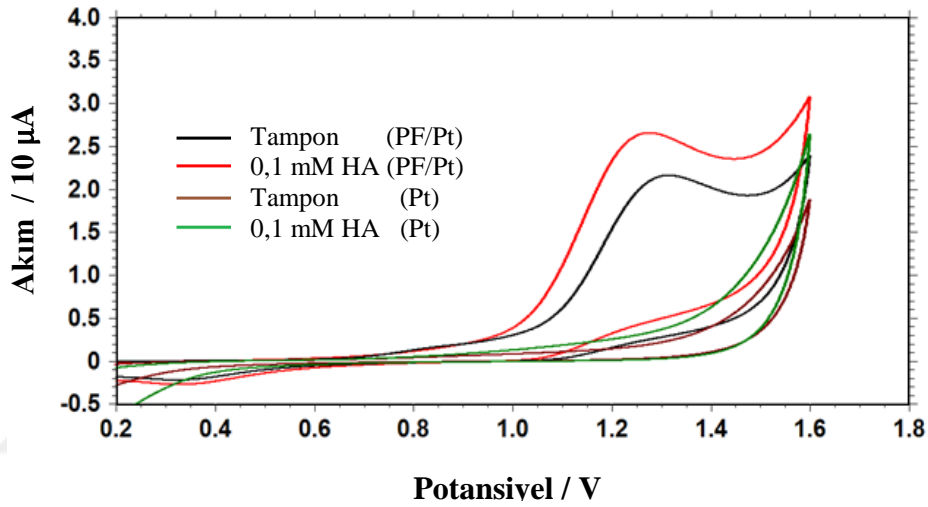


Şekil 68. UV-Vis absorpsiyon spektrumların karşılaştırılması: (a) $1,0 \times 10^{-6}$ M putresin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) PF/Pt levha elektrot ile 1,20 V'da 30 dakika elektroliz edilip $1,0 \times 10^{-6}$ M'a seyreltilen putresin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) 30 dakika 0,5 M putresin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin DMSO çözeltisi ve (d) PF'nın DMSO çözeltisi.

3.3.2. PF - Histamin Etkileşmesi

Histaminin dönüşümlü voltmogram ölçümlerinde (Şekil 69), PF filmi histamin yükseltgenmesinde olumlu bir etkiye sahiptir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri Pt ve PF/Pt elektrotlarla boş ve $1,0 \times 10^{-4}$ M histamin içeren sülfat tamponunda alındı. Pt elektrot üzerinde düşük histamin konsantrasyonlarda herhangi bir anodik pik akımı

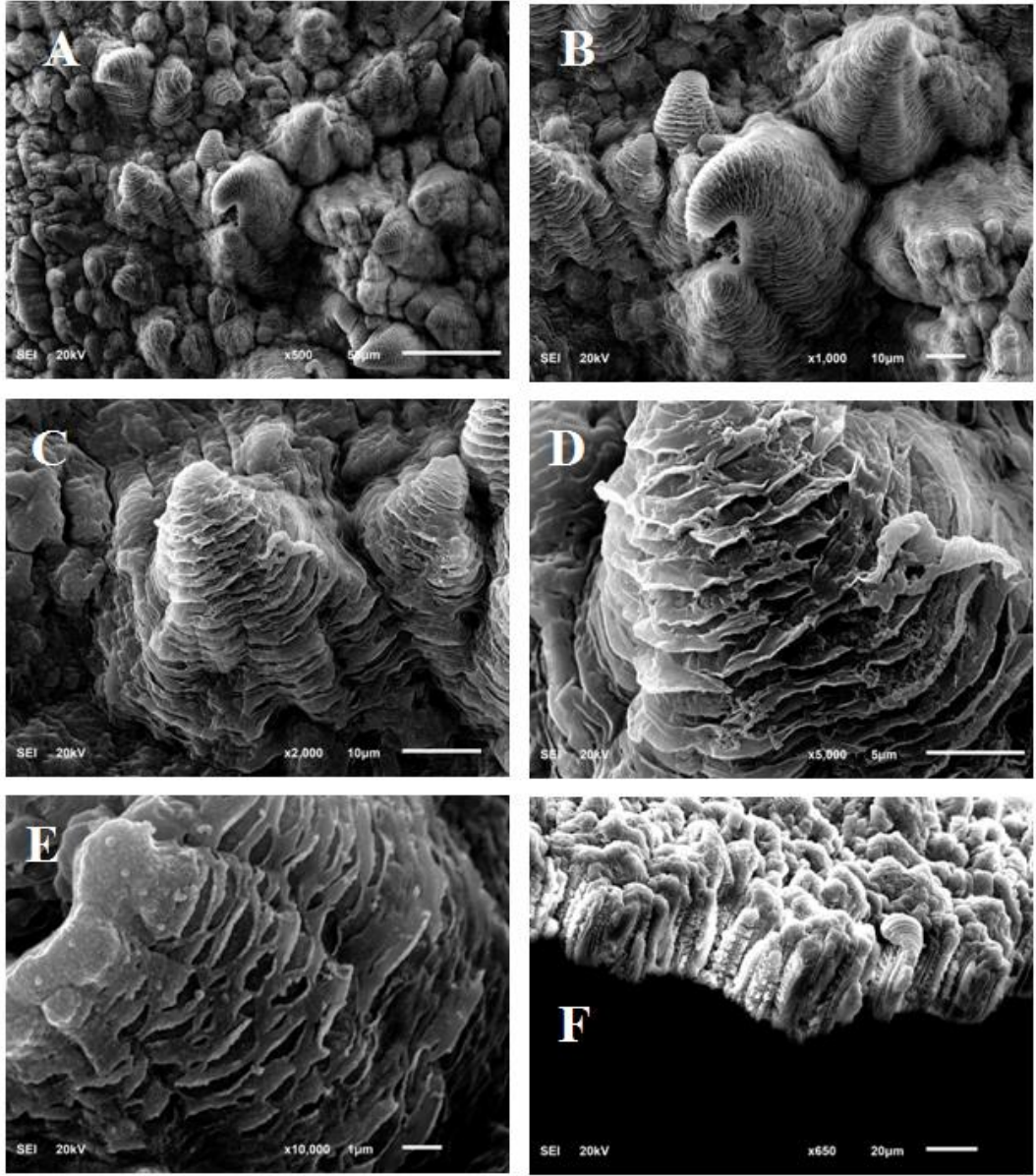
oluşmazken, PF/Pt elektrotun boş çözeltideki anodik pik akımı $1,0 \times 10^{-4}$ M histaminin yükseltgenmesi nedeniyle arttı ve Pt elektrota göre (Şekil 63a) 1,28 V'tan 1,26 V'a kayd (20 mV). Bu durum, PF modifiye elektrotun histamin elektroaktivitesine duyarlı olduğunu göstermektedir. Modifiye elektrotun performansı, histaminin pH:2,0'de protonlanmış fonksiyonel amin grupları ile polimer filmin aktif merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşimden ileri geldiği düşünülmektedir. PF filmin histamin üzerindeki katalitik etkisi geniş yüzey alanına ve güçlü adsorblama kapasitesine sahip yapısal ve elektronik özelliklerinden ileri gelmektedir.



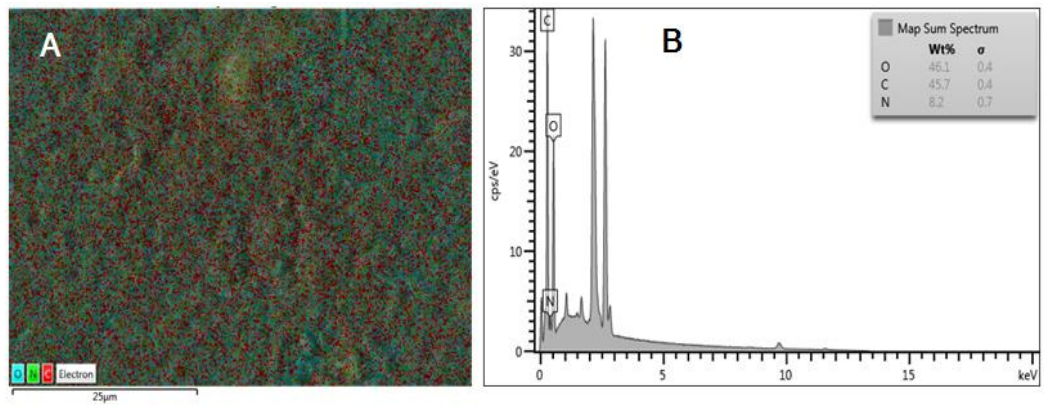
Şekil 69. Pt ve PF/Pt elektrotların $1,0 \times 10^{-4}$ M histamin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v:100 \text{ mV s}^{-1}$).

PF - histamin etkileşiminin aydınlatılması için PF filmi 0,5 M histamin çözeltisinde 30 dakika bekletildi. PF filmin farklı ölçekteki ön yüz ve kesit SEM görüntüleri alındı (Şekil 70). Histamin, putresinden farklı olarak PF film yüzeyini tamamen kaplamadığı, ancak kümeler halinde yüzeyde biriktiği görülmektedir. Film kalınlığı adsorbsiyondan dolayı ortalama $32,48 \mu\text{m}$ 'den $40,12 \mu\text{m}$ 'ye arttı.

Histamin ve PF film arasındaki etkileşmeyi teyit etmek için, 0,5 M histamin çözeltide bekletilen PF filmin EDS haritalama ve EDS spektrumu alındı ve kimyasal bileşen analizi yapıldı (Şekil 71). Spektrumda PF'nın ana bileşen atomlarından C 0,28 keV'da, O 0,52 keV'da ve histaminden gelen N piki de 0,39 keV'da gözlemlendi.

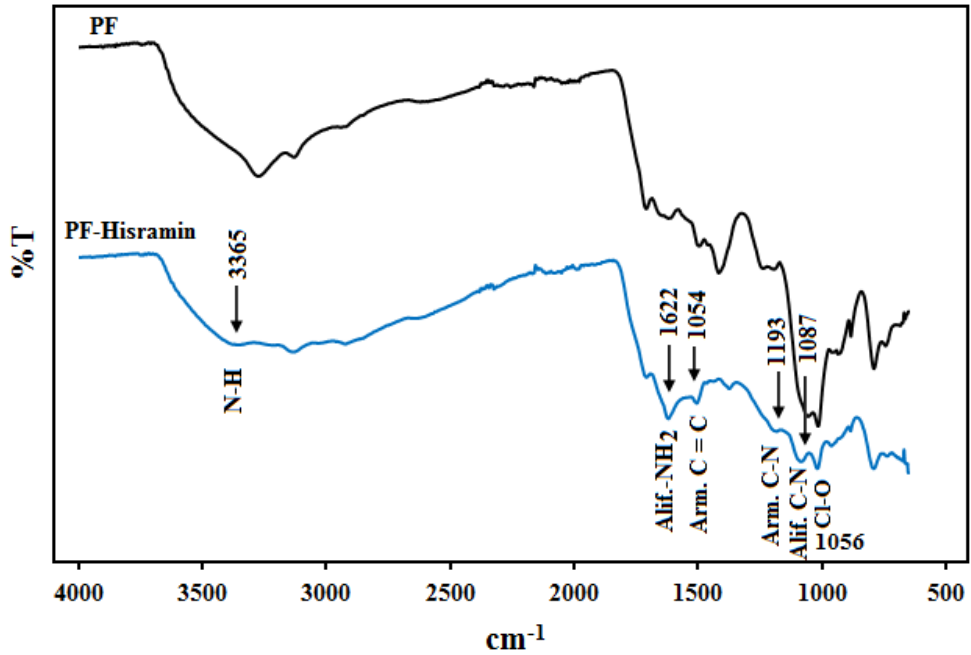


Şekil 70. 0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz ve (F) kesit SEM görüntüleri.



Şekil 71. 0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.

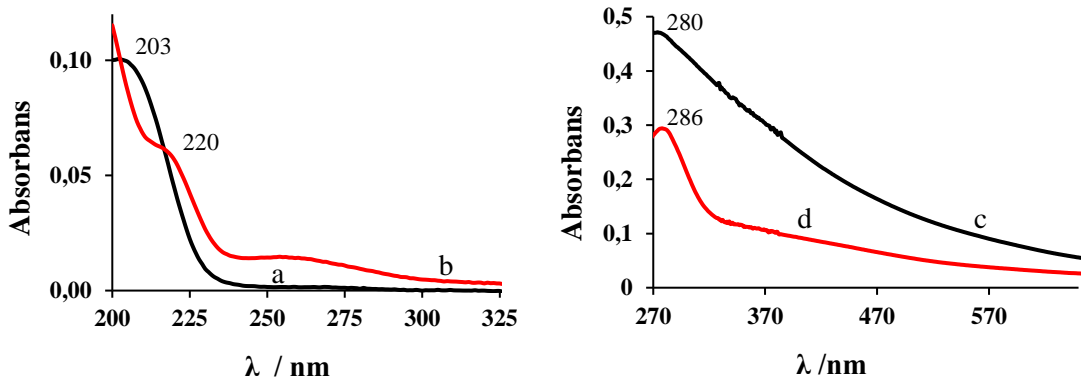
Karşılaştırma yapmak için PF ve histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerinin ATR-IR spektrumları Şekil 72’de verildi. Her iki spektrum arasında önemli farklılıklar göze çarpmaktadır. Çözeltide bekletilmiş PF filmin spektrumunda, 3365 cm^{-1} ’de N - H gerilmesi, 1622 cm^{-1} ve 1504 cm^{-1} ’de sırasıyla alifatik $-\text{NH}_2$ bükülmesi ve aromatik C = C gerilme kombinasyon pikleri mevcuttur. Bu piklerin varlığı polimer yüzeyine adsorblanan histamini kanıtlamaktadır. Çünkü daha önce belirtildiği gibi PF’nın molekül yapısında N atomu yoktur. Aynı zamanda, alifatik C - N gerilmesi (1087 cm^{-1}) ve tautomerik C - N halka gerilmeleri (1193 cm^{-1}) histamin imidazol halkasının pH 2.0 de protonlandığını doğrulamaktadır (Torreggiani vd., 2003). Ayrıca histamin adsorbsiyonundan kaynaklanan 1056 cm^{-1} deki Cl - O pik şiddetinin azalması etkileşim esnasında yüzeydeki bir miktar ClO_4^- iyonlarının çözeltiye geçtiğini gösterir.



Şekil 72. PF ve 0,5 M histamin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.

PF filmin histamin yükseltgemesi üzerindeki katalitik etkisini anlamak için UV-Vis absorpsiyon spektrumundan faydalanıldı (Şekil 73). İlk olarak, pH: 2,0 0,01 M sülfat tamponunda hazırlanmış $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin çözeltisinin 200 nm ile 320 nm aralığında absorbansı ölçüldü (a). Histamin 203 nm’de bir absorpsiyon piki verdi (Pietrzyk vd., 2009). Daha sonra, bir parça PF filmi 30 dakika boyunca $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponunda bekletildi. Bu çözelti, film çıkarıldıktan

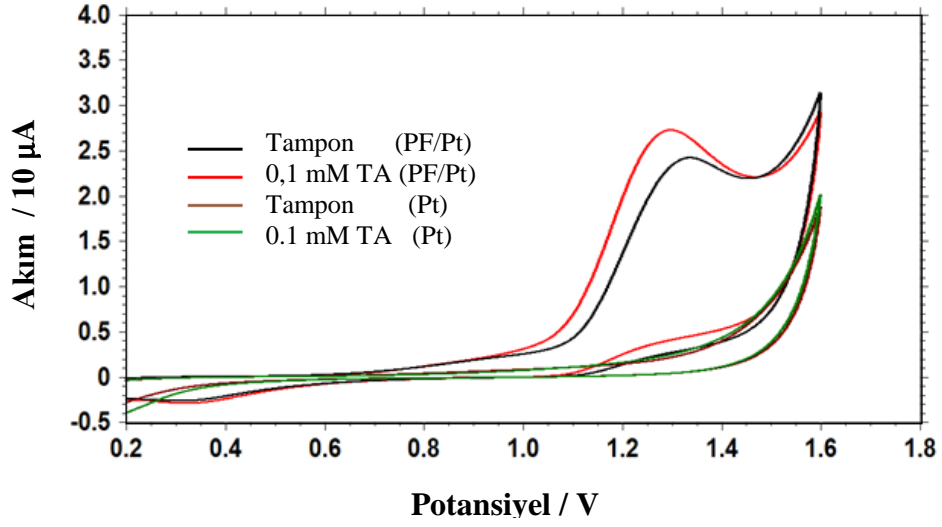
sonra ölçüldü (b). Alınan spektrumda iki absorpsiyon bandı mevcuttur. Histamine karşılık gelen 220 nm'deki ilk bant, saf histamin çözelti spektrumuna göre azaldı ve batokromik bölgeye kayd. Bunun nedeni, bir miktar histaminin PF filmi üzerine adsorbe olması ve bir miktarının da potansiyel uygulanmadan film tarafından yükseltgenme ürününe katalitik olarak dönüşmesiyle açıklanabilir. Çünkü ilk spektrumda 275 nm'de olmayan ikinci bir absorpsiyon bandı oluştu. Benzer farklılıklar histamin çözeltisinde bekletilen PF filmi üzerinde görülmeye çalışıldı. Karşılaştırma için önce PF filmin DMSO'daki çözeltisinin spektrumu (c) ve $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin çözeltide bekletilmiş PF filmin DMSO'daki çözeltisinin spektrumu alındı (d). Histamin etkileşmesinden kaynaklanan PF'nın 280 nm'deki pik şiddeti arttı ve bir miktar batokromik bölgeye (286 nm) kayd. Bu artışın, sulu ortamda aynı bölgede absorbans gösteren histamin ürününden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 73. UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin çözeltisi / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponu, (b) içerisinde 30 dakika PF filmi bekletilmiş $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin çözeltisi / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponu, (c) PF'nın DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika $1,0 \times 10^{-6}$ M histamin / pH:2,0 0,01 M sülfat tamponunda bekletilmiş PF filminin DMSO çözeltisi.

3.3.3. PF - Tiramin Etkileşmesi

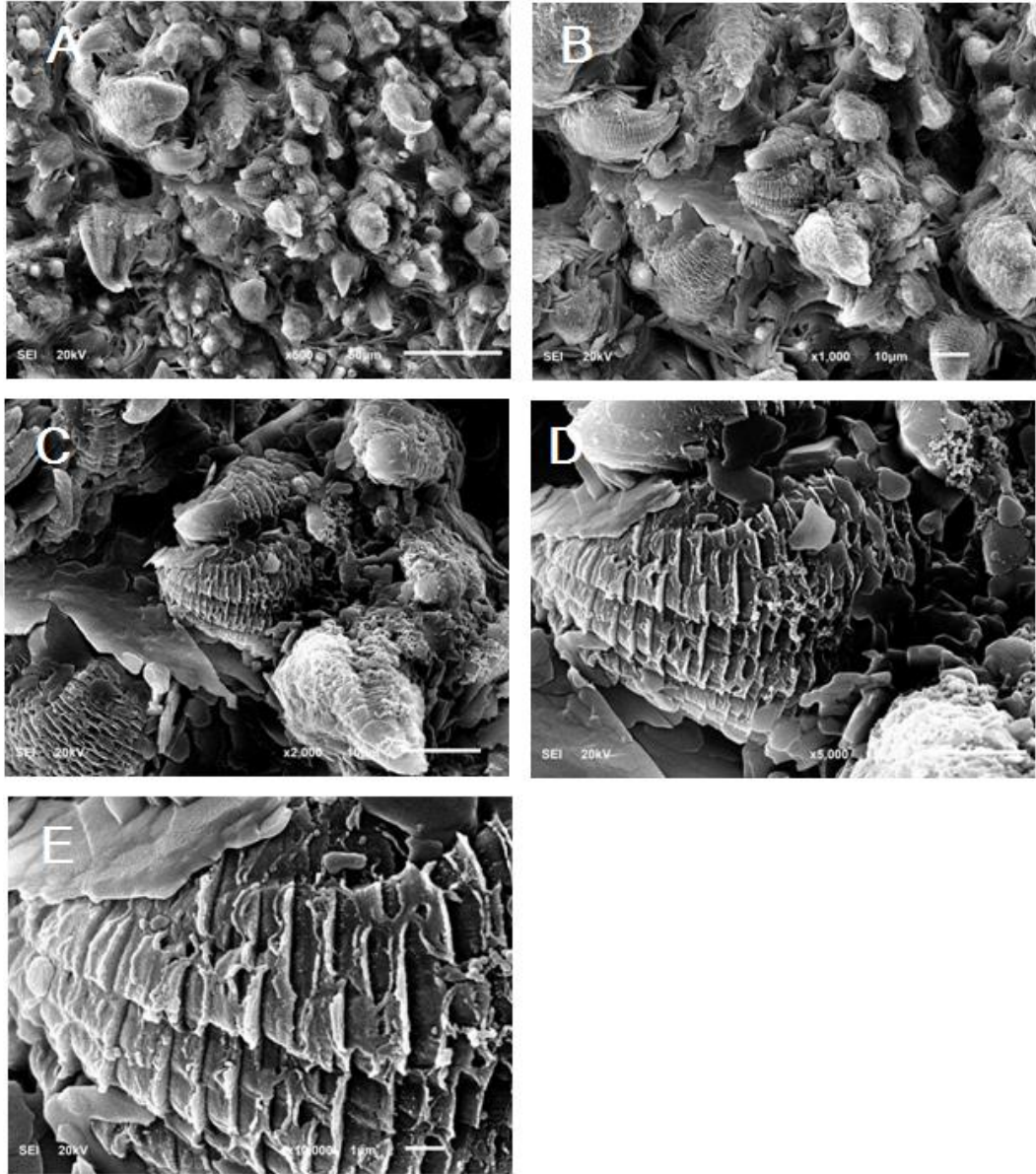
Tiraminin PF/Pt modifiye elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı pH:2,0 0,2 M sülfat tampon ortamında incelendi (Şekil 74). Tiramin, putresin ve histaminde olduğu gibi düşük konsantrasyonlarda Pt elektrot yüzeyinde herhangi bir analitik sinyal vermedi. PF/Pt modifiye elektrot kullanıldığında $1,0 \times 10^{-4}$ M tiraminin polimer yüzeyinde elektrokatalitik yükseltgenmesi nedeniyle pik akımı arttı ve pik potansiyeli Pt elektrota göre (Şekil 63b) 1,35 V'tan 1,29 V'a, yaklaşık 60 mV kadar kayd.



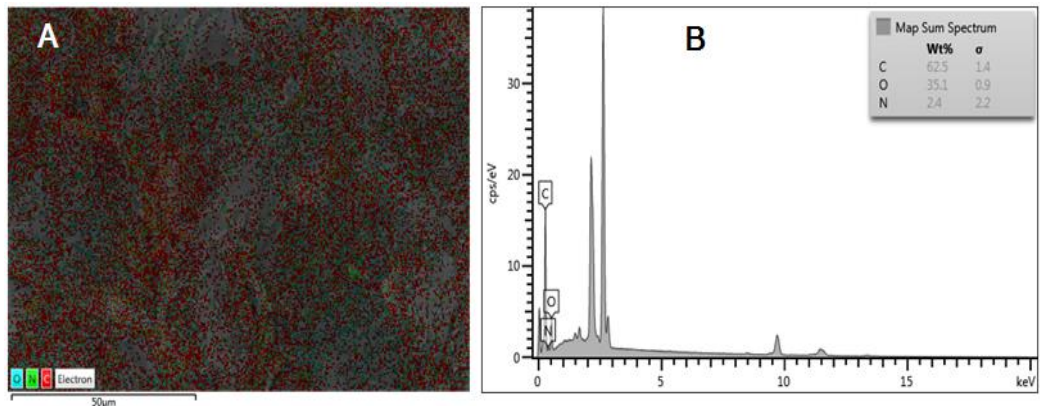
Şekil 74. Pt ve PF/Pt elektrotların $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki dönüşümlü voltamogramları (DKE, v : 100 mV s^{-1}).

Tiraminin PF filmi ile etkileştiğini görüntülemek için, PF filmi 0,5 M tiramin içeren pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda 30 dakika bekletildi ve SEM görüntüleri alındı (Şekil 75). Farklı ölçekte büyütülmüş ön yüz görüntülerden tiraminin polimer boşlukları arasında yaprak kristalleri halinde biriktiği açıkça görülmektedir.

Tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin elementel bileşimini belirlemek için EDS haritalama ve EDS spektrumları alındı (Şekil 86A-B). PF filme ait C ve O atomları ile tiraminin N atomu, sırasıyla, 0,28, 0,52 ve 0,39 keV'da görülmektedir. PF'nın molekül yapısında N atomu olmadığı için N piki filmin üzerinde biriken tiraminin varlığını kanıtlamaktadır.

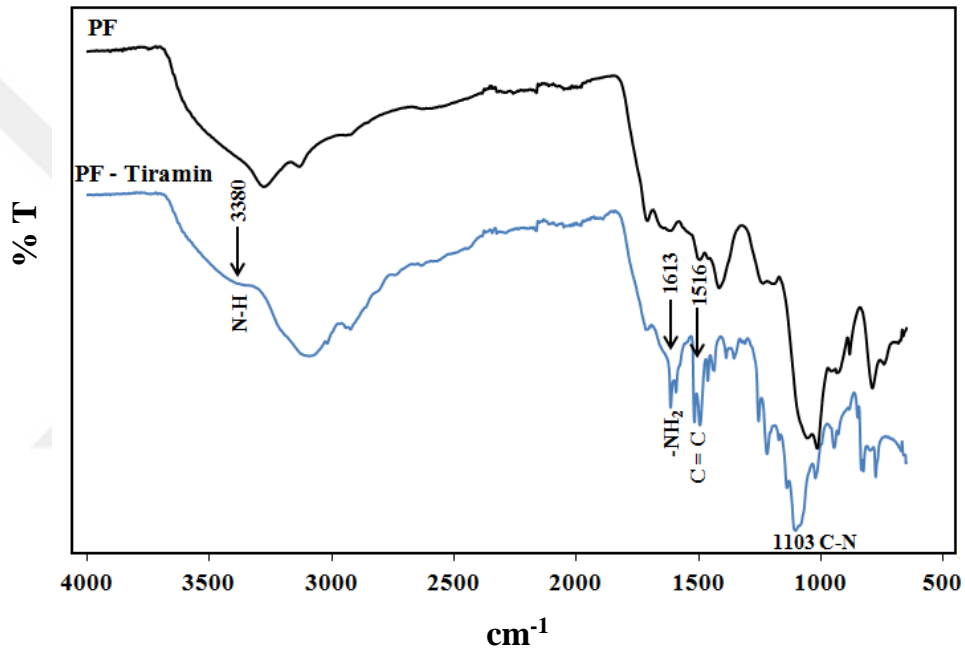


Şekil 75. 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PI filmin (A) 500, (B) 1000, (C) 2000, (D) 5000, (E) 10000 kat büyütülmüş ön yüz görüntüleri.



Şekil 76. 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PI filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.

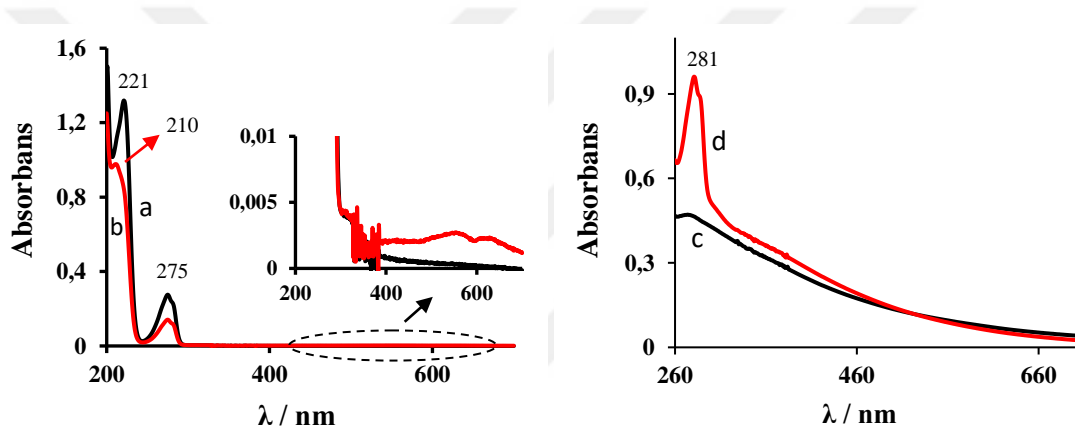
Karşılaştırma yapmak için PF ve 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerinin ATR-IR spektrumları alındı (Şekil 77). Spektrumlar incelendiğinde aralarında belirgin farklar göze çarpmaktadır. Tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin spektrumunda, 3380 cm^{-1} 'de N - H gerilmesi, 1613 cm^{-1} ve 1516 cm^{-1} 'de sırasıyla alifatik $-\text{NH}_2$ bükülmesi ve aromatik C = C gerilme kombinasyonlarına ait pikler görülmektedir. Ayrıca, baskın alifatik C - N gerilmesi 1103 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. N atomundan kaynaklanan piklerin varlığı polimer yüzeyinde biriken tiramini doğrulamaktadır.



Şekil 77. PF ve 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmlerin ATR-IR spektrumları.

Tiraminin PF filmi ile etkileşmesi ve yüzeyinde verdiği elektrokimyasal polimerleşme reaksiyonun aydınlatılması için sülfat tamponunda ve DMSO içerisinde hazırlanan çözeltilerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 78). Bunun için önce pH:2,0 0,2 M sülfat içerisinde hazırlanmış $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin çözeltisinin absorbansı ölçüldü (a). Tiramin UV-bölgede 221 ve 275 nm'de iki absorpsiyon pike sahiptir. Daha sonra, $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda, PF/Pt levha elektrot ile 1,20 V sabit potansiyelde 30 dakika boyunca elektroliz edildi. Elektroliz sonucunda çözeltinin rengi berrak halden açık kahve renege dönüştü. Bu elektroliz çözeltisi tamponla $1,0 \times 10^{-4}$ M'a seyreltildi ve ölçüldü (b). Tiraminin UV-

bölgedeki karakteristik pik şiddeti azaldı ve 221 nm'deki piki 210 nm'ye kaydı. Ayrıca, saf tiramin çözeltisinde görünür bölgede gözlenmeyen yeni bir absorpsiyon bandı oluştu (büyütülmüş görsel). Gözlenen bu değişikliklerden, tiraminin PF yüzeyinde 1,20 V'da elektrolizi sonucunda polimerleştiği, yani UV-bölgedeki absorpsiyonun azalmasıyla tiraminin bir miktar tükendiği ve gözlenen kahve renginden dolayı görünür bölgede yeni bir absorpsiyon bandının oluşmasıyla da polimerleşme ürününe dönüştüğü söylenebilir. Ayrıca, PF (c) ve 0,5 M tiramin / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda bekletilen PF (d) filmlerin DMSO'da hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumları karşılaştırıldı. PF film yüzeyinde biriken tiraminin varlığı açıkça görülmektedir ve etkileşmeden dolayı tiramin piki 275 nm'den 281 nm'ye kaydı.



Şekil 78. UV-Vis absorpsiyon spektrumları: (a) $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) PF/Pt levha elektrot ile 1,20 V'da 30 dakika elektroliz edilmiş $1,0 \times 10^{-4}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) PF'nin DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika 0,5 M tiramin çözeltisinde bekletilmiş PF filmin DMSO çözeltisi.

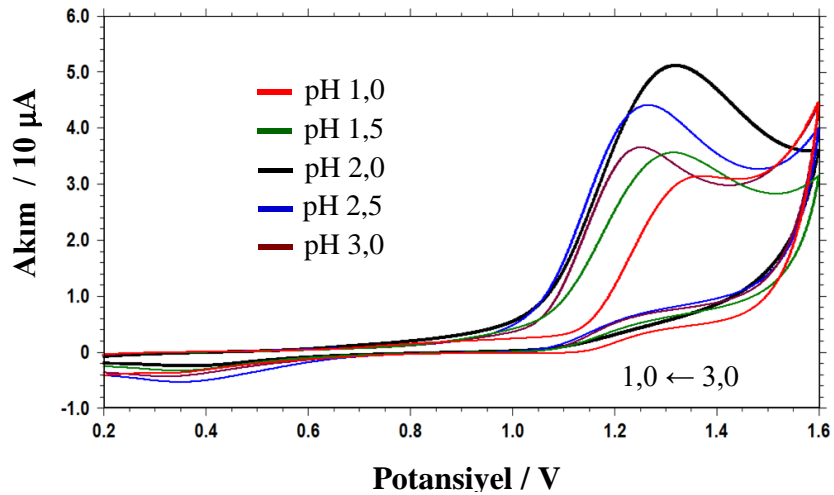
3.4. PF - Kaplı Pt Elektrotlar ile Biyojen Aminlerin Tayini

Önemli biyojen aminlerden putresin, histamin ve tiramin bileşiklerin tayini için amperometrik *i-t* yöntemi kullanıldı. PF modifiye elektrotlar (PF/Pt) 0,1 M TBAP / 0,5 M furan monomeri içeren asetonitril çözeltisinde 2,30 V'da potansiyostatik olarak Pt disk elektrot yüzeyinde PF filmi biriktirilerek hazırlandı. Amperometrik ölçümlerde, hazırlanan PF/Pt modifiye elektrotların en iyi elektroaktif oldukları pH:2,0 sülfat tamponunda kararlı akıma ulaşıncaya kadar 1,20 V potansiyelde elektroliz edildi. Sonra pH:2,0 sülfat tamponunda çözülerek hazırlanan stok biyojen amin çözeltilerinden $1,0 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi, 30 saniye karıştırıldı ve

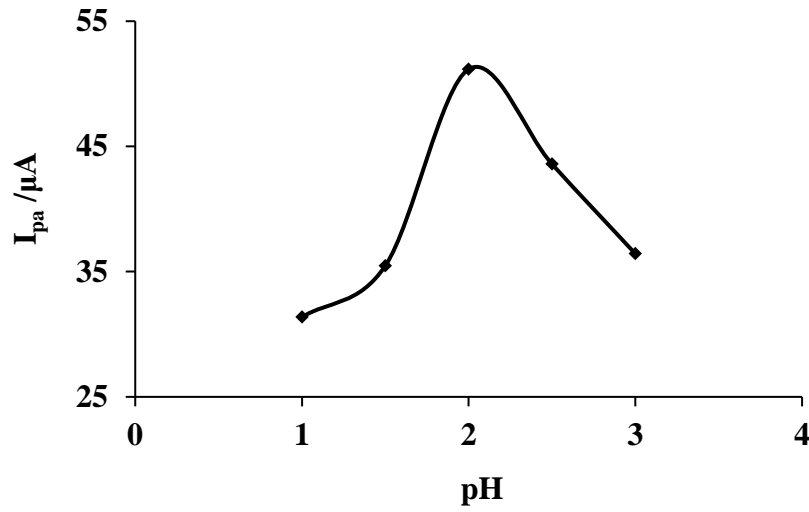
eklemenin başlangıç süresi temel alınarak, 200. saniye sonundaki akım değeri kaydedildi. Analitlerin derişimi artırılarak akım değeri benzer şekilde ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

3.4.1. Putresin Tayini

PF modifiye elektrot ile putresin tayininde pH etkisinin optimize edilmesi için pH: 1,0 ve 3,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M putresin içeren / 0,2 M Na_2SO_4 / NaHSO_4 çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin yeni PF/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramları Şekli 79'da verildi. pH artıkça pik potansiyellerin negatif değerlere kayması, putresinin yükseltgenmesinin proton çıkışı üzerinden gerçekleştiğini ifade eder. Voltamogramdaki anodik pik akımları pH:1,0 ile 2,0 arasında arttı ve daha sonraki pH değerlerinde azaldı (Şekil 80). Bu yüzden elektroaktivitenin en iyi olduğu pH:2,0 optimum değer olarak seçildi. pH:1,0 ve 2,0 arasında anodik pik akımdaki artış, negatif yüklü PF aktif merkezleri ile putresinin protonlanmış amin grupları arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanır ($\text{pK}_{a1} = 9,71$, $\text{pK}_{a2} = 11,15$) (Bencini vd., 1999). Ancak, pH:2,0'den sonra pik akımın azalması filmin yüksek pH değerlerinde elektroaktivitesini yitirmeye başlamasıyla açıklanabilir.

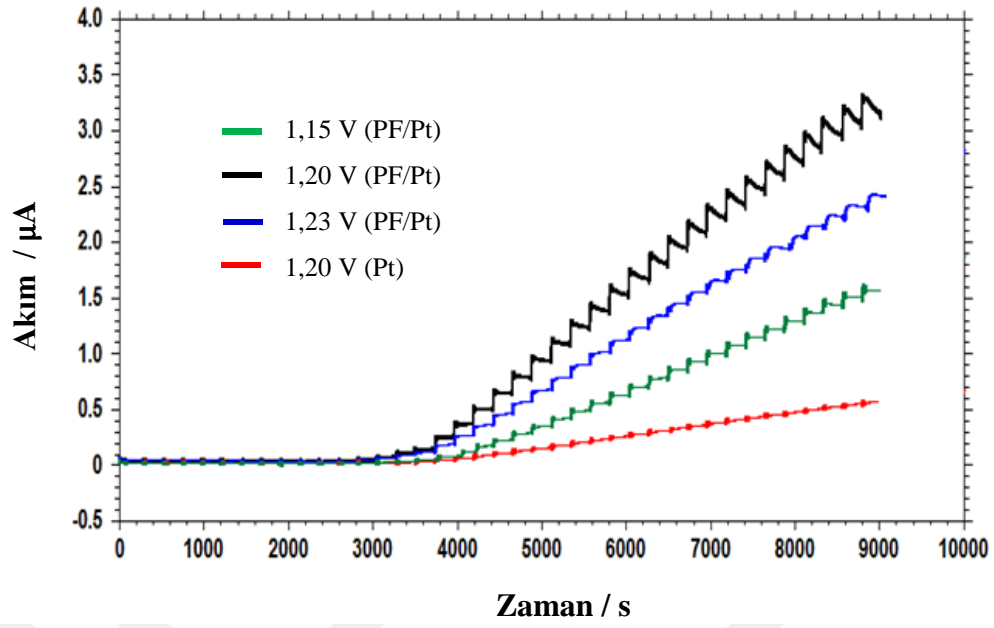


Şekil 79. pH:1,0 ile 3,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M putresin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE, v : 100 mV s^{-1}).

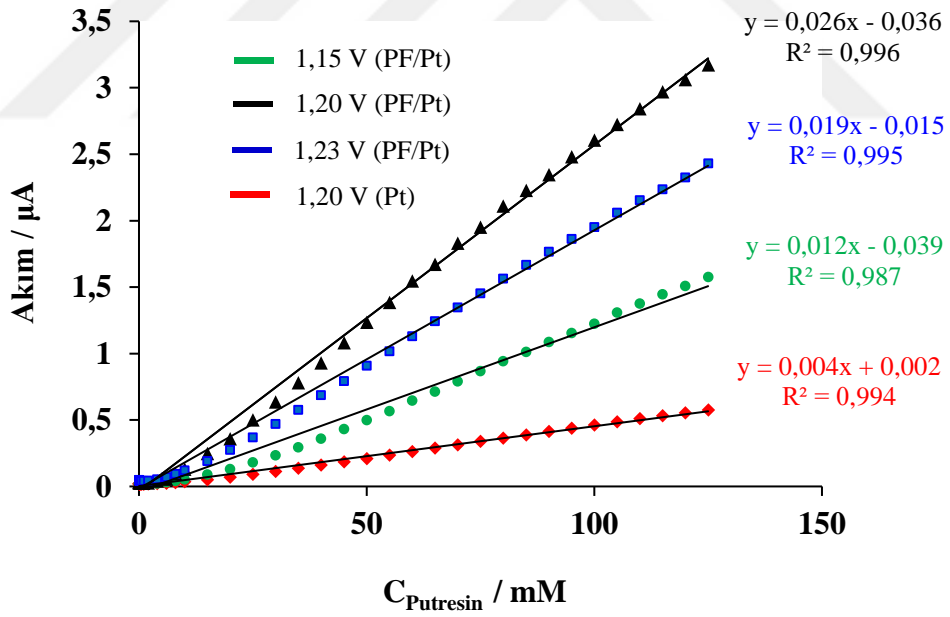


Şekil 80. Farklı pH'da (1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0) hazırlanan ve $5,0 \times 10^{-3}$ M putresin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınan voltamogramların anodik pik akımlarının pH'ya karşı grafiği.

PF/Pt elektrotun putresin konsantrasyonuna karşı ölçülen akım değerleri amperometrik *i-t* metoduyla ölçüldü. Ölçümler, 15 dakika sonunda akım sabit değerine ulaşıldıktan sonra başlatıldı. En iyi ölçüm potansiyelini belirlemek için, üç farklı değer (1,15, 1,20, ve 1,23 V) denendi (Şekil 81). Amperogramlardan elde edilen doğrusal kalibrasyon eğrileri Şekil 82'de verildi. Bu eğrilerden, Pt ve PF/Pt elektrotların performansını gösteren analitik parametreler; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve regrasyon katsayısı (R^2) Tablo 2'de verildi. PF/Pt modifiye elektrot Pt elektrotla karşılaştırıldığında, modifiye elektrotun kaplanmamış Pt elektrottan daha düşük LOD, daha büyük doğrusal çalışma aralığı, ve daha iyi R^2 katsayısına sahip olduğu görüldü. En yüksek akım cevabı 1,20 V'da elde edildiğinden optimum potansiyel olarak seçildi. PF/Pt modifiye elektrotla 1,20 V'da elde edilen optimum analitik veriler; gözlenebilme sınırı (Long ve Winefordner, 1983), alt tayin sınırı (Long ve Winefordner, 1983) ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $6,63 \times 10^{-4}$ mM, $2,21 \times 10^{-3}$ mM ve $2,21 \times 10^{-3} - 125$ mM olarak belirlendi.



Şekil 81. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde $1,0 \times 10^{-3} - 125$ mM putresin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik *i-t* eğrileri (DKE).



Şekil 82. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde putresin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.

Tablo 2. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden putresin tayini için analitik veriler.

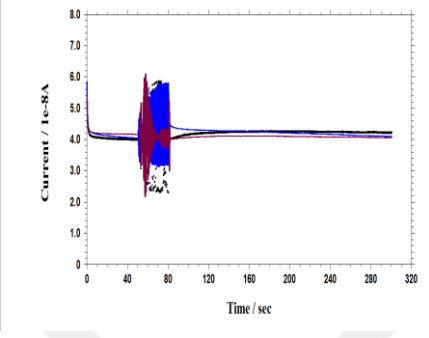
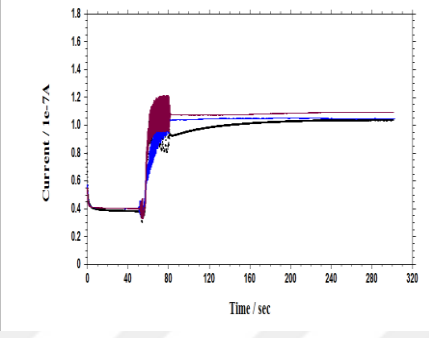
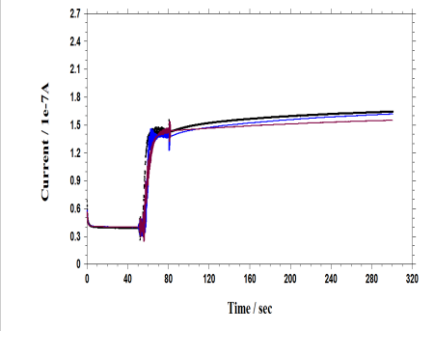
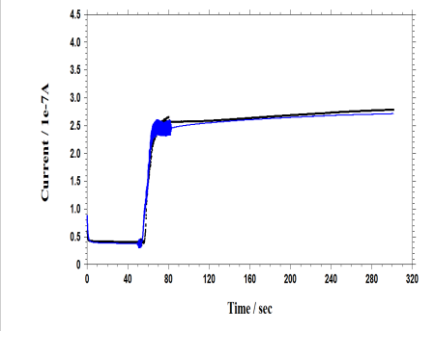
Potansiyel (V)	Elektrot	LOD (mM)	LOQ (mM)	D. Aralık (mM)	Doğru Denklemi	R ²
1,20	Pt	5,67 x10 ⁻²	1,89 x10 ⁻¹	1,89 x10 ⁻¹ – 125	y = 4,50x10 ⁻³ x + 2,69x10 ⁻³	0,994
1,15	PF/Pt	1,39 x10 ⁻³	4,65 x10 ⁻³	4,65 x10 ⁻³ – 125	y = 1,24x10 ⁻² x – 3,94x10 ⁻²	0,988
1,20	PF/Pt	6,63 x10 ⁻⁴	2,21 x10 ⁻³	2,21 x10 ⁻³ – 125	y = 2,61x10 ⁻² x - 3,65x10 ⁻²	0,997
1,23	PF/Pt	2,30 x10 ⁻³	7,68 x10 ⁻³	7,68 x10 ⁻³ – 125	y = 1,94x10 ⁻² x – 1,50x10 ⁻²	0,996

y: akım (μA), x: putresin konsantrasyonu (mM)

PF/Pt modifiye elektrot üzerinde putresin tayini için kaydedilen amperometrik *i-t* eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her konsantrasyon ölçümü için en az üç yeni elektrot kullanılarak test edildi. Kullanılan elektrotlar pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda sabit akıma gelinceye kadar optimum potansiyelde (1,20 V) elektroliz edildi ve 1,0, 5,0, 10,0, 20,0 mM putresin derişimleri için ölçümler yapılarak 200. saniye sonunda kararlı akım değerleri okundu. Ölçümlerden elde edilen amperometrik *i-t* eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve yüzde bağıl standart sapmaları Tablo 3’de verildi. Geliştirilen modifiye elektrot üzerinde putresin tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen akım değerleri kullanılarak % 95 güven aralıkları hesaplandı.

İnsan serumuna standart biyojen aminler ilave edilerek serumdan kaynaklanan olası matriks girişim etkileri, geliştirilen yöntemle araştırıldı. Bunun için Rize Eğitim ve Araştırma Hastanesi’nden sağlıklı insan serum örneği tedarik edildi. Serum örneklerinden 10’ar mL alınarak üzerine belli miktarda standart putresin çözeltileri ilave edildi. Üzerine pH:2,0 0,2 M sülfat çözeltisinden belli hacimler eklenerek 1,0 ve 5,0 mM putresin içermesi sağlandı. Ayrıca 10 mL serum örneği alınıp pH:2,0 sülfat tampon çözeltisiyle örneklerin hacmine kadar tamamlandı. Putresin içeren ve içermeyen çözeltiler belirlenen optimum şartlarda üç yeni PF/Pt elektrot ile 200. saniye sonundaki kararlı akım değerleri ölçüldü. Putresin içermeyen örnekte herhangi bir analitik sinyal gözlenmedi. İnsan serumdaki putresinin yüzde geri kazanım oranları hesaplanarak Tablo 4’de verildi. Geri kazanım oranları % 100’e yakın olduğundan serumun putresin tayininde önemli etkisinin olmadığı sonucuna varıldı.

Tablo 3. PF/Pt modifiye elektrot üzerinden 1,20 V'da putresin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

C_{put} (mM)	Amperometrik $i-t$ eğrisi	I (μA)	S (μA)	%BSS	$[\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}]^{a,b}$ (μA)
1,0		0,0435 0,0425 0,0431	$5,200 \times 10^{-4}$	1,21	$0,0430 \pm 1,291 \times 10^{-3}$
5,0		0,1032 0,1052 0,1084	$2,623 \times 10^{-3}$	2,48	$0,1056 \pm 6,512 \times 10^{-3}$
10,0		0,1517 0,1552 0,1591	$3,702 \times 10^{-3}$	2,38	$0,1553 \pm 9,191 \times 10^{-3}$
20,0		0,2732 0,2730 0,2725	$2,944 \times 10^{-4}$	0,11	$0,2729 \pm 7,308 \times 10^{-4}$

% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

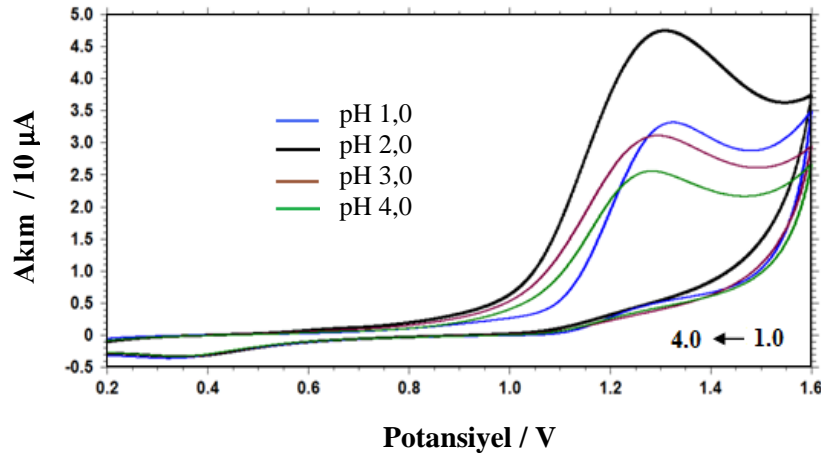
Tablo 4. PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen putresinin tayini ve geri kazanım oranları.

Örnekler	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	% BSS*	Geri Kazanım (%)
1	1,0	1,03	1,59	103
2	5,0	5,12	2,48	102

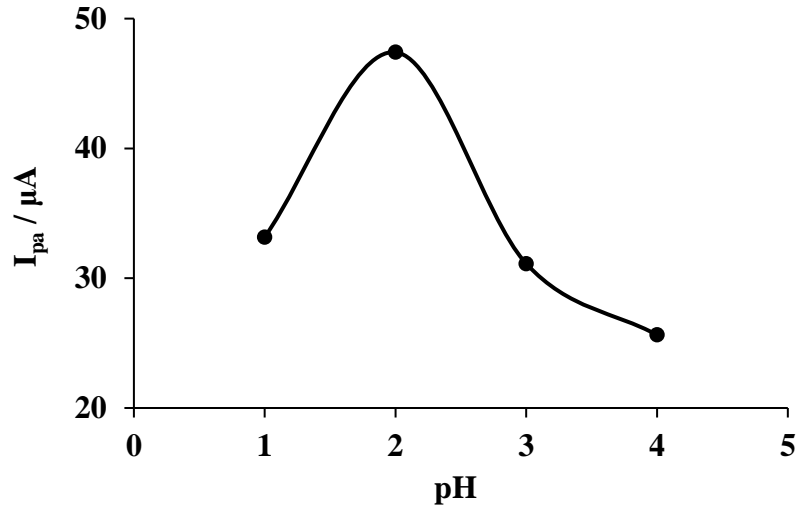
*: Üç farklı ölçüm yapıldı

3.4.2. Histamin Tayini

PF/Pt modifiye elektrot ile histamin tayininde pH etkisinin optimize edilmesi için pH:1,0 ile 4,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M histamin içeren 0,2 M sülfat çözeltileri hazırlandı. Her çözelti için yeni PF/Pt elektrotlar kullanılarak dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekli 83). Voltamogramlarda görüldüğü üzere artan pH değerlerinde pik potansiyeli negatif bölgeye kaymaktadır. Ancak, pik akımı pH:1,0'den pH:2,0'ye kadar artmakta; bu noktadan sonra azalmaktadır (Şekil 84). Bu yüzden histamin tayininde elektroaktivitenin en iyi olduğu pH:2,0 optimum değer olarak seçildi. Bu noktada maksimum akım değerinin görülmesi, histamin ve PF film arasındaki etkileşimin en fazla olduğunu ifade eder. Çünkü, histaminin imidazol halkasındaki azot ($pK_{a1} = 6,14$) ve zincirdeki serbest amin grubu ($pK_{a2} = 9,85$) pH:2,0'de protonlanır (Pietrzyk vd., 2009). Böylece protonlanmış amonyum grupların ($-NH_4^+$) negatif PF merkezleriyle elektrostatik etkileşimi kolaylaştırır (Ensafi vd., 2010).

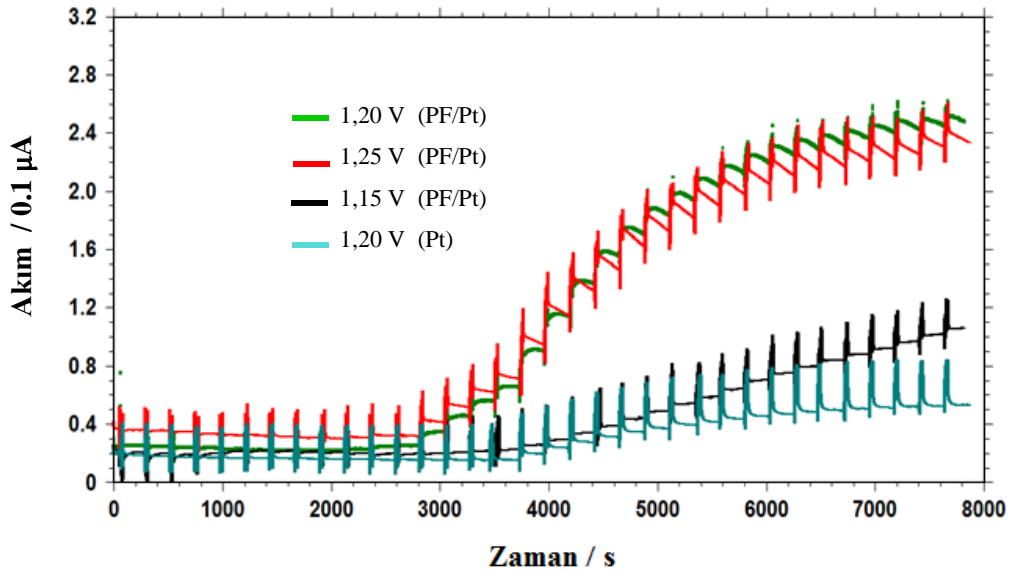


Şekil 83. pH:1,0 ile 4,0 arasında değişen ve $5,0 \times 10^{-3}$ M histamin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinde PF/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE).

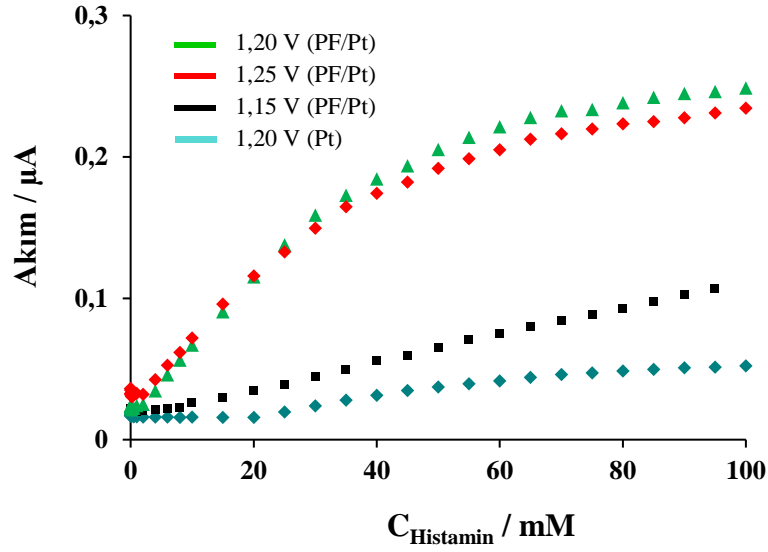


Şekil 84. Farklı pH'da (1,0, 2,0, 3,0 ve 3,0) hazırlanan ve $5,0 \times 10^{-3}$ M histamin içeren 0,2 M sülfat çözeltilerinin PF/Pt elektrotlarla alınmış voltamogramların anodik pik akımlarının pH'ya karşı grafiği.

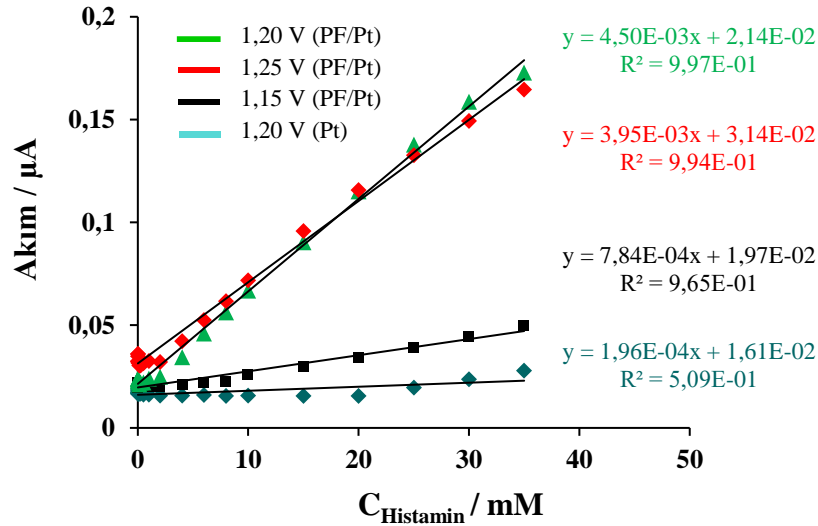
PF/Pt modifiye elektrot üzerinden amperometrik *i-t* yöntemi ile 1,15 ile 1,25 V potansiyel aralığında histamin tayini gerçekleştirildi. Amperometrik *i-t* eğrileri (Şekil 85), amperometrik *i-t* eğrilerinden elde edilen akım değerlerin histamin derişimine karşı grafikleri (Şekil 86) ve doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 87) gösterilmiştir.



Şekil 85. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyellerde $1,0 \times 10^{-3}$ – 100 mM histamin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik *i-t* eğrileri (DKE).



Şekil 86. Amperometrik *i-t* ölçümlerinden elde edilen akım değerlerinin histamin derişimine karşı grafikleri.



Şekil 87. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde histamin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.

Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden üç farklı potansiyelde histamin tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 5’de gösterildi. En yüksek akım cevabın elde edildiği 1,20 V optimum potansiyel olarak seçildi. PF/Pt modifiye elektrotla elde edilen optimum analitik veriler; gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $7,33 \times 10^{-2}$ mM, $2,44 \times 10^{-1}$ mM, ve $2,44 \times 10^{-1} - 35$ mM olarak belirlendi.

Tablo 5. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden histamin tayini için analitik veriler.

Potansiyel (V)	Elektrot	LOD (mM)	LOQ (mM)	D. Aralık (mM)	Doğru Denklemi	R ²
1,20	Pt	$4,59 \times 10^{-1}$	1,53	1,53 – 35	$y = 1,96 \times 10^{-4}x + 1,61 \times 10^{-2}$	0,509
1,15	PF/Pt	$7,27 \times 10^{-1}$	2,42	2,42 – 35	$y = 7,84 \times 10^{-4}x + 1,97 \times 10^{-2}$	0,965
1,20	PF/Pt	$7,33 \times 10^{-2}$	$2,44 \times 10^{-1}$	$2,44 \times 10^{-1} - 35$	$y = 4,50 \times 10^{-3}x + 2,14 \times 10^{-2}$	0,997
1,25	PF/Pt	$2,53 \times 10^{-1}$	$8,43 \times 10^{-1}$	$8,43 \times 10^{-1} - 35$	$y = 3,95 \times 10^{-3}x + 3,14 \times 10^{-2}$	0,994

y: akım (μ A), x: histamin konsantrasyonu (mM)

PF/Pt modifiye elektrot üzerinden histamin tayini için kaydedilen amperometrik *i-t* eğrilerden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her konsantrasyon ölçümü için en az üç yeni elektrot kullanılarak test edildi. Kullanılan elektrotlar pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda sabit akıma gelene kadar 1,20 V optimum potansiyelde elektroliz edildi ve 1,0, 2,0, 10,0, 20,0 mM histamin derişimleri için ölçümler yapılarak 200. saniye sonunda kararlı akım değerleri okundu. Ölçümlerden elde edilen amperometrik *i-t* eğrileri, akım değerlerin standart sapmaları ve yüzde bağıl standart sapmaları Tablo 6'da verildi. Geliştirilen modifiye elektrot üzerinde histamin tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen akım değerler kullanılarak % 95 güven aralığında hesaplamalar yapıldı.

İnsan serumuna standart biyojen aminler ilave edilerek serumdan kaynaklanan olası matriks girişim etkileri, geliştirilen yöntemle araştırıldı. Serum örneklerinden 10'ar mL alınarak üzerine belli miktarda standart histamin çözeltileri ilave edildi. Üzerine pH: 2,0 0,2 M sülfat çözeltilisinden belli hacimler eklenerek 1,0 ve 5,0 mM histamin içermesi sağlandı. Ayrıca 10 mL serum örneği alınıp pH:2,0 sülfat tampon çözeltilisiyle örneklerin hacmine kadar tamamlandı. Histamin içeren ve içermeyen çözeltiler belirlenen optimum şartlarda üç yeni PF/Pt elektrot ile 200. saniye sonundaki kararlı akım değerleri ölçüldü. Histamin içermeyen örnekte herhangi bir analitik sinyal gözlenmedi. Tablo 7'de insan serumundaki histaminin yüzde geri kazanım oranları hesaplandı. Ortalama geri kazanım oranları % 95 civarında olup serumun histamin tayininde önemli etkisinin olmadığı söylenebilir.

Tablo 6. PF/Pt modifiye elektrot üzerinde 1,20 V'da histamin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

C_{his} (mM)	Amperometrik <i>i-t</i> eğrisi	I (μ A)	S (μ A)	%BSS	$[\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}]^{a,b}$ (μ A)
1,0		0,0414 0,0412 0,0421	$5,151 \times 10^{-4}$	1,24	$0,0417 \pm 1,279 \times 10^{-3}$
5,0		0,0508 0,0510 0,0519	$6,218 \times 10^{-4}$	1,21	$0,0512 \pm 1,544 \times 10^{-3}$
10,0		0,0635 0,0607 0,0624	$1,416 \times 10^{-3}$	2,28	$0,0622 \pm 3,516 \times 10^{-3}$
20,0		0,0803 0,0808 0,0816	$6,634 \times 10^{-4}$	0,82	$0,0809 \pm 1,647 \times 10^{-3}$

% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

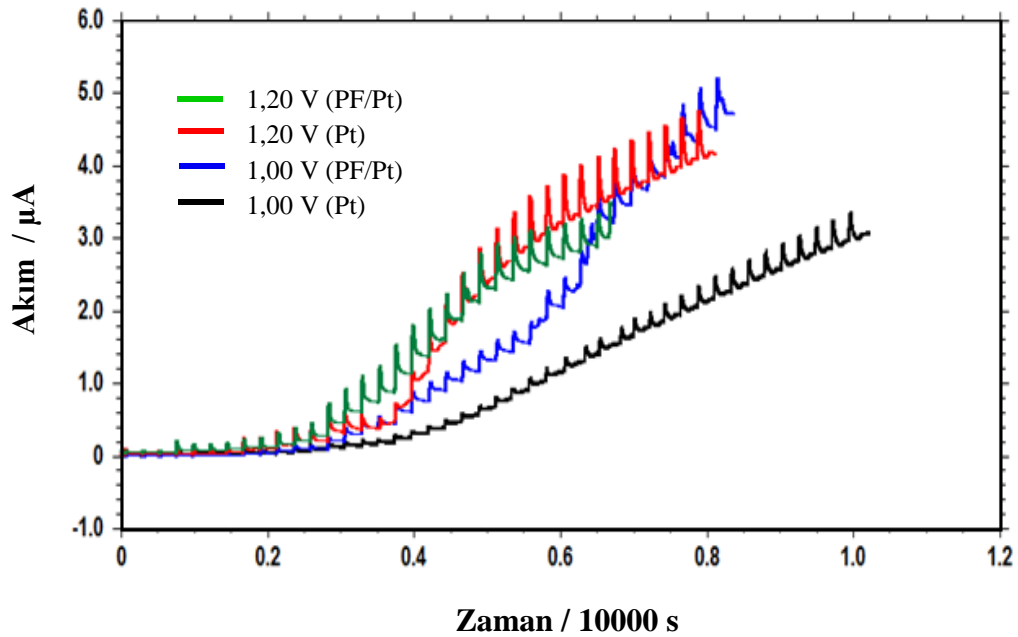
Tablo 7. PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen histaminin tayini ve geri kazanım oranları.

Örnekler	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	% BSS*	Geri Kazanı (%)
1	1,0	0,89	2,48	89
2	5,0	4,95	2,13	99

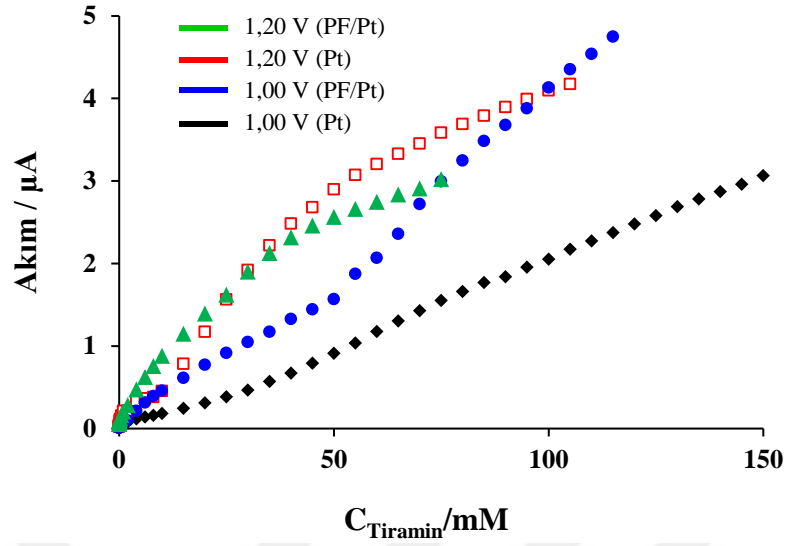
*: Üç farklı ölçüm yapıldı

3.4.3. Tiramin Tayini

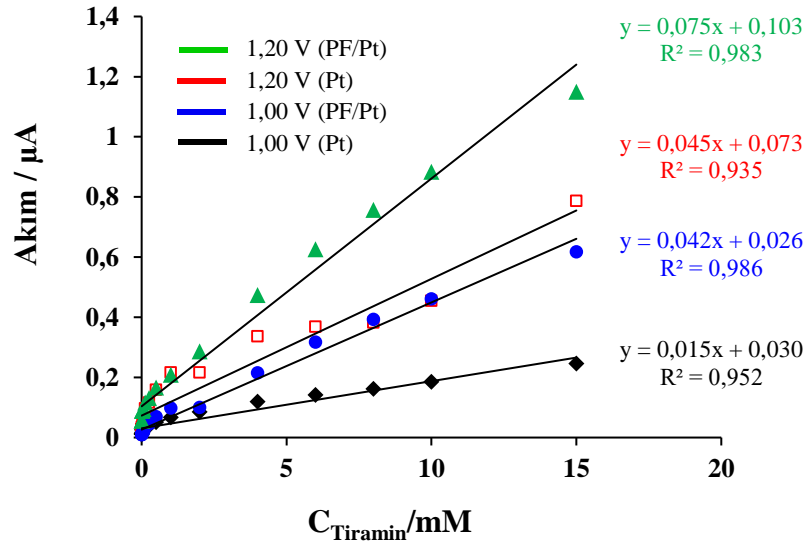
PF/Pt modifiye elektrot üzerinden amperometrik *i-t* yöntemi ile 1,00 ile 1,20 V potansiyel aralığında tiramin tayini gerçekleştirildi. Amperometrik *i-t* eğrileri (Şekil 88), amperometrik *i-t* eğrilerinden elde edilen akım değerlerin tiramin derişimine karşı grafikleri (Şekil 89) ve doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 90) gösterildi.



Şekil 88. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyellerde $1,0 \times 10^{-3} - 150$ mM tiramin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik *i-t* eğrileri (DKE).



Şekil 89. Amperometrik *i-t* ölçümlerinden elde edilen akım değerlerin tiramin derişimine karşı grafikleri.



Şekil 90. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyellerde tiramin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.

Değişen potansiyellerde Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden tiramin tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırı (LOD), alt tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 8’de verildi. Düşük konsantrasyonlarda en yüksek akım cevabı 1,20 V’da elde edildiğinden optimum potansiyel olarak belirlendi. PF/Pt modifiye elektrotla elde edilen optimum analitik veriler; gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal

çalışma aralığı sırasıyla $3,96 \times 10^{-4}$ mM, $1,32 \times 10^{-3}$ mM, ve $1,32 \times 10^{-3} - 15$ mM olarak belirlendi.

Tablo 8. Pt ve PF/Pt elektrotlar üzerinden tiramin tayini için analitik veriler.

Potansiyel (V)	Elektrot	LOD (mM)	LOQ (mM)	D. Aralık (mM)	Doğru Denklemi	R ²
1,20	Pt	$1,89 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^{-3} - 15$	$y = 4,55 \times 10^{-2}x + 7,30 \times 10^{-2}$	0,936
1,00	Pt	$4,74 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-1}$	$1,57 \times 10^{-1} - 15$	$y = 1,57 \times 10^{-2}x + 3,08 \times 10^{-2}$	0,953
1,20	PF/Pt	$3,96 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3} - 15$	$y = 7,57 \times 10^{-2}x + 1,04 \times 10^{-1}$	0,984
1,00	PF/Pt	$6,58 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-1}$	$2,19 \times 10^{-1} - 15$	$y = 4,23 \times 10^{-2}x + 2,63 \times 10^{-2}$	0,987

y: akım (μ A), x: tiramin konsantrasyonu (mM)

PF/Pt modifiye elektrot üzerinden tiramin tayini için kaydedilen amperometrik *i-t* eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her ölçüm için en az üç yeni elektrot kullanılarak test edildi. Kullanılan elektrotlar pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda sabit akıma gelene kadar 1,20 V optimum potansiyelde elektroliz edildi ve 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 mM tiramin derişimleri için ölçümler yapılarak 200. saniye sonunda kararlı akım değerleri okundu. Ölçümlerden elde edilen amperometrik *i-t* eğrileri, akım değerlerin standart sapmaları ve yüzde bağıl standart sapmaları Tablo 9’de verildi. Geliştirilen modifiye elektrot üzerinden tiraminin tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen akım değerleri kullanılarak % 95 güven aralığında hesaplamalar yapıldı.

İnsan serumuna standart biyojen aminler ilave edilerek serumdan kaynaklanan olası matriks girişim etkileri, geliştirilen yöntemle araştırıldı. Serum örneklerinden 10’ar mL alınarak üzerine belli miktarda standart tiramin çözeltileri ilave edildi. Üzerine pH: 2,0 0,2 M sülfat çözeltilisinden belli hacimler eklenerek 0,5 ve 1,0 mM tiramin içermesi sağlandı. Ayrıca 10 mL serum örneği alınıp pH:2,0 sülfat tampon çözeltilisiyle örneklerin hacmine kadar tamamlandı. Tiramin içeren ve içermeyen çözeltiler belirlenen optimum şartlarda üç yeni PF/Pt elektrot ile 200. saniye sonundaki kararlı akım değerleri ölçüldü. Tiramin içermeyen örnekte herhangi bir analitik sinyal gözlenmedi. Tablo 10’da insan serumdaki tiramin yüzde geri kazanım oranları hesaplandı. Ortalama geri kazanım oranları % 100’e yakın olduğundan serumun tiraminin tayininde önemli etkisinin olmadığı söylenebilir.

Tablo 9. PF/Pt modifiye elektrot üzerinden 1,20 V'da tiramin tayini için tekrarlanabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

C_{tir} (mM)	Amperometrik $i-t$ eğrisi	I (μA)	S (μA)	%BSS	$[\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}]^{a,b}$ (μA)
0,5		0,1307 0,1312 0,1321	$5,793 \times 10^{-4}$	0,44	$0,1313 \pm 1,438 \times 10^{-3}$
1,0		0,3659 0,3652 0,3653	$3,091 \times 10^{-4}$	0,08	$0,3655 \pm 7,674 \times 10^{-4}$
5,0		0,6608 0,6600 0,6602	$3,399 \times 10^{-4}$	0,05	$0,6603 \pm 8,438 \times 10^{-4}$
10,0		1,4280 1,4285 1,4279	$2,625 \times 10^{-4}$	0,01	$1,4228 \pm 6,517 \times 10^{-4}$

% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır.

Tablo 10. PF/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen tiraminin tayini ve geri kazanım oranları.

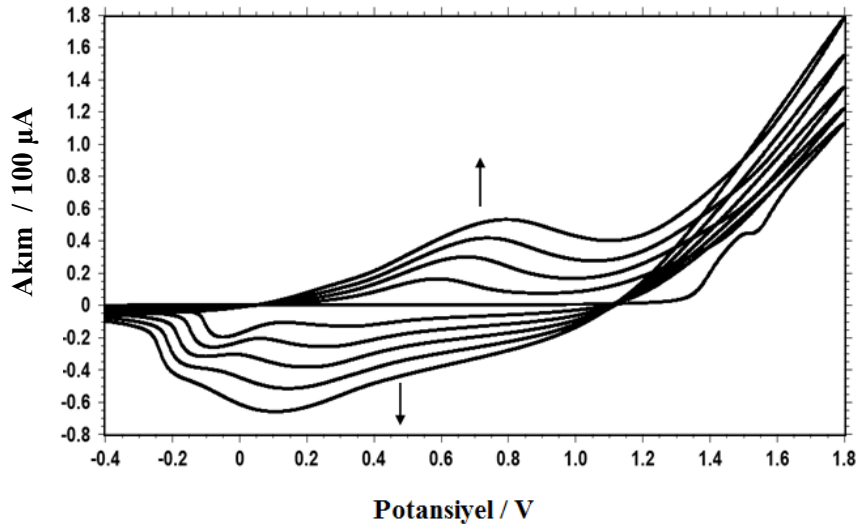
Örnekler	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	% BSS*	Geri Kazanım (%)
1	0,5	0,52	1,77	104
2	1,0	0,97	1,13	97

*: Üç farklı ölçüm yapıldı

3.5. Poli(3-metiltiyofen) Filmin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

3.5.1. Poli(3-metiltiyofen) Filmin Sentezi

P3MT filminin Pt disk elektrot üzerinde biriktirilme işlemi, içerisinde 0,5 M 3MT monomeri ve 0,1 M TBAP destek elektroliti bulunan susuz diklorometan ortamında potansiyodinamik olarak gerçekleştirildi. Şekil 91’de P3MT filmin Pt elektrot üzerinde biriktirilme anında -0,40 ile +1,80 V aralığında alınan dönüşümlü voltametrik taramaları verildi. Şekilde görüldüğü gibi tüm voltametrik pik akımları her döngüyle doğrusal olarak arttı. Dolayısıyla sentezlenen polimer filmim iletken olduğu anlaşıldı.

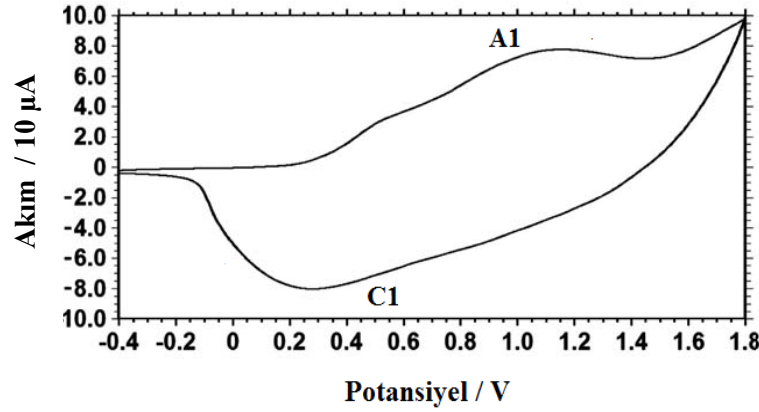


Şekil 91. 0,1 M TBAP ve 0,5 M 3MT monomer içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile +1,80 V potansiyel aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde P3MT filmin biriktirilmesine ait voltamogram (Ag/AgCl, v: 100 mV s⁻¹).

3.5.2. Film Karakterizasyonu

3.5.2.1. P3MT Filmin Elektroaktifliği

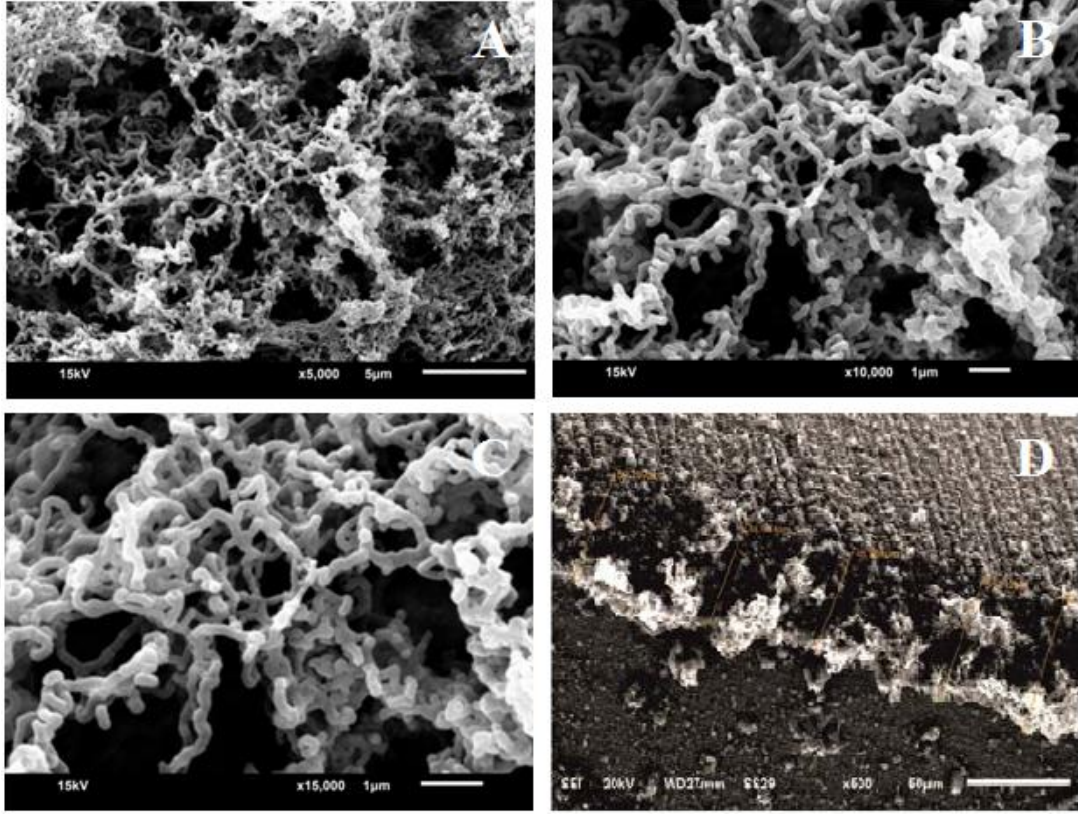
P3MT kaplı Pt elektrot (P3MT/Pt) diklorometan içinde bir süre bekletilerek adsorblanan elektrolitler, monomerler ve çözünebilir oligomerler film yüzeyinden uzaklaştırıldı. Temizlenen P3MT/Pt elektrotun 0,1 M TBAP içeren monomersiz diklorometan ortamında -0,40 V ile +1,80 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alındı (Şekil 92). P3MT filmin yükseltgenme (A1) ve indirgenme (C1) pikleri belirgin bir şekilde görüldü.



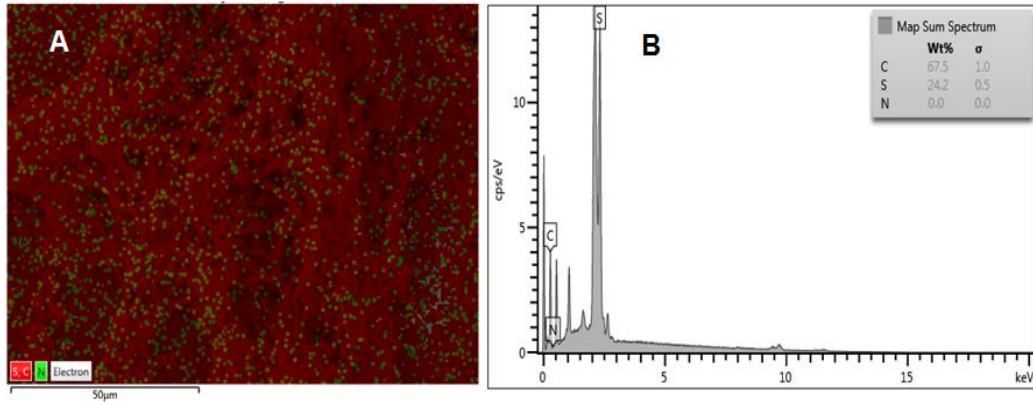
Şekil 92. P3MT/Pt modifiye elektrotun 0,1 M TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramı (Ag/AgCl, v: 100 mV s⁻¹).

3.5.2.2. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu

Pt levha elektrot üzerinde biriktirilen P3MT filmin yüzey analizi için farklı ölçekte alınan SEM görüntülerinden filmin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 93). Diklorometan ortamında sentezlenen P3MT filmlerin asetonitril gibi diğer organik çözücülerde sentezlenenlere göre daha gözenekli olduğu görüldü. Filmin kesit görüntüsünden (D) film kalınlığı 52,16 μm olarak ölçüldü. P3MT filmin elementel bileşimi EDS haritalama (Şekil 94A) ve EDS spektrum (Şekil 94B) teknikleriyle incelendi. Spektrumdaki pikler ve ilgili atomlar, 0,28 keV'da C ve 2,47 keV'da S atomları görüldü. Aynı zamanda 2,82 keV'da Cl piki polimer içerisindeki ClO₄⁻ kaşıt iyonların varlığını göstermektedir.



Şekil 93. P3MT filme ait SEM görüntüleri: (A-C) farklı ölçekte büyütülmüş (5000, 10000 ve 15000) ön yüz (çözelti tarafı), ve (D) kesit görüntüsü.

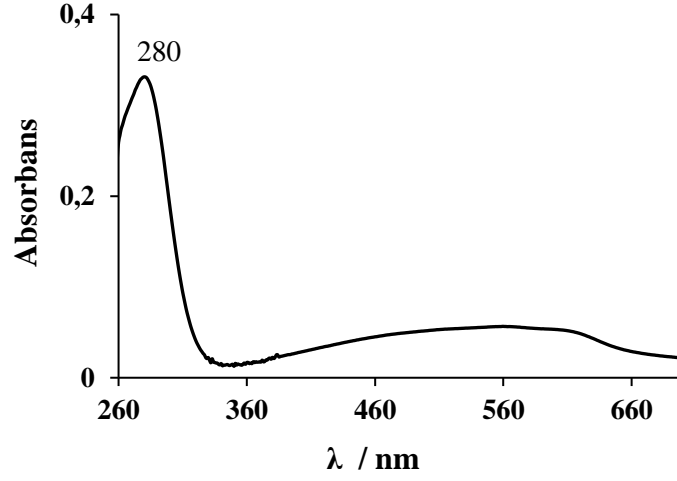


Şekil 94. P3MT filmin (A) EDS haritalama ve (B) EDS spektrumu.

3.5.2.3. UV-Vis Spektrumu

Diklorometan ortamında potansiyodinamik olarak sentezlenen P3MT filmin DMSO'daki çözeltisinin UV-Vis spektrumu Şekil 95'de verildi. P3MT'nin, UV ve görünür bölgede karakteristik iki absorpsiyon bandı vardır. Birincisi 360 ile 660 nm arasında olup, elektrik yükün taşınmasını sağlayan polimer zincirindeki bipolaron

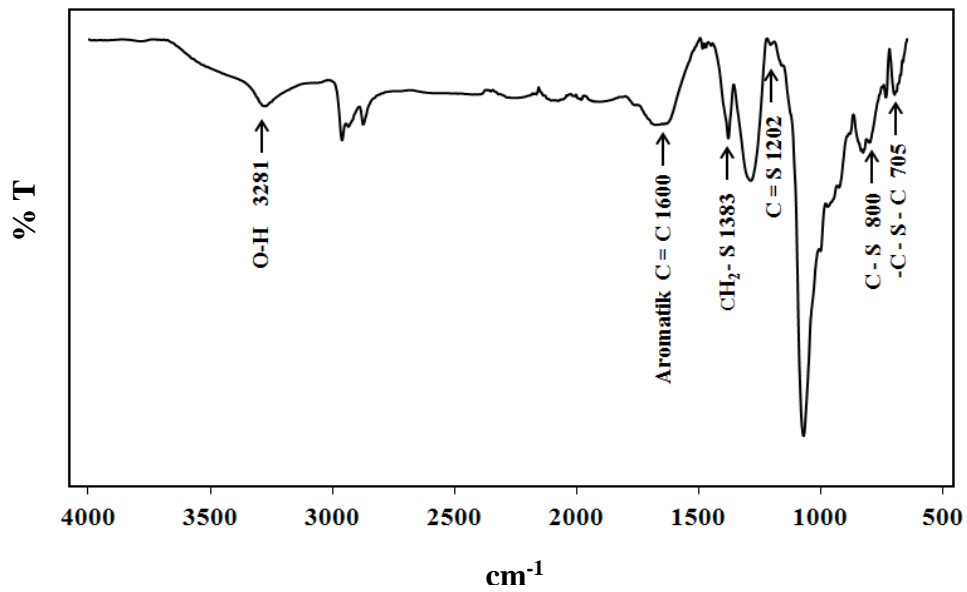
yapılarından, ikincisi de 280 nm'deki bantlar arası $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 95. DMSO'da çözülmüş P3MT'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

3.5.2.4. ATR-IR Spektrumu

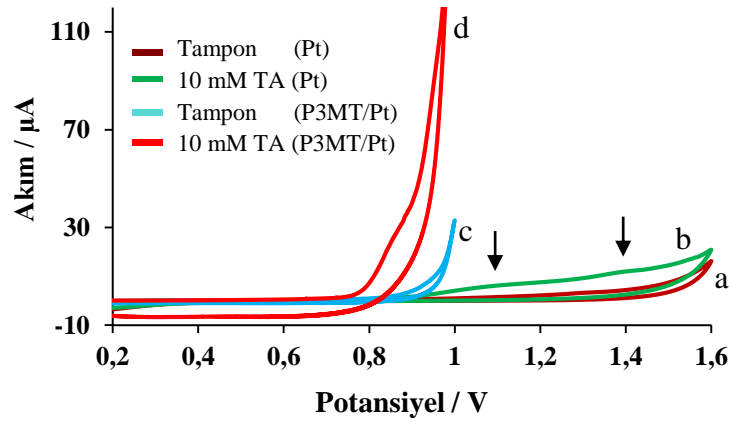
P3MT filmin ATR-IR spektrumunda (Şekil 96), 3000 cm^{-1} 'de asimetrik C - H, 1383 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2\text{-S}$, 1300 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$, 1600 cm^{-1} 'de C = C, 800 cm^{-1} 'de C - S, ve 705 cm^{-1} 'de C - S - C pikleri mevcuttur (Kamat vd., 2011). Spektrumda 3281 cm^{-1} 'de gözlenen pik polimer filmin absorbladığı nemin O - H gerilme titreşimine aittir.



Şekil 96. P3MT filmin ATR-IR spektrumu.

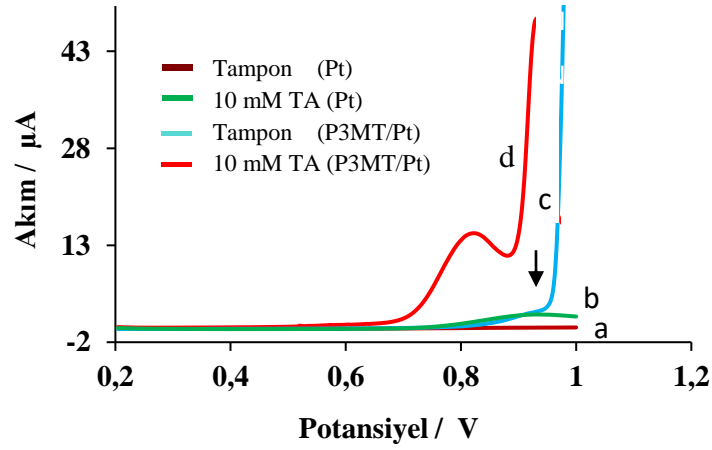
3.6. P3MT - Tiramin Etkileşmesi

P3MT/Pt modifiye elektrotun pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda tiramin tayininde verdiği elektrokimyasal tepki dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleriyle incelendi (Şekil 97). Pt elektrotun sülfat tampondaki dönüşümlü voltametrik taramasında herhangi bir akım gözlenmedi (a). Ancak, aynı elektrotla $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin varlığında alınan voltamogramında (b) tiramine ait çok küçük $1,10$ V ve $1,40$ V'da iki tersinmez yükseltgenme pikleri oluştu. Bu pikler sırasıyla tiraminin -OH ve $-NH_2$ fonksiyonel gruplarının yükseltgenmelerine aittir. P3MT/Pt modifiye elektrotun boş çözelti voltamogramındaki elektroaktifliği (c), $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin varlığında (d) -OH grubunun yükseltgenme pik potansiyeli filmin katalitik etkisinden dolayı $1,10$ V'tan $0,85$ V'a kaydı ve pik akımı önemli derecede arttı.



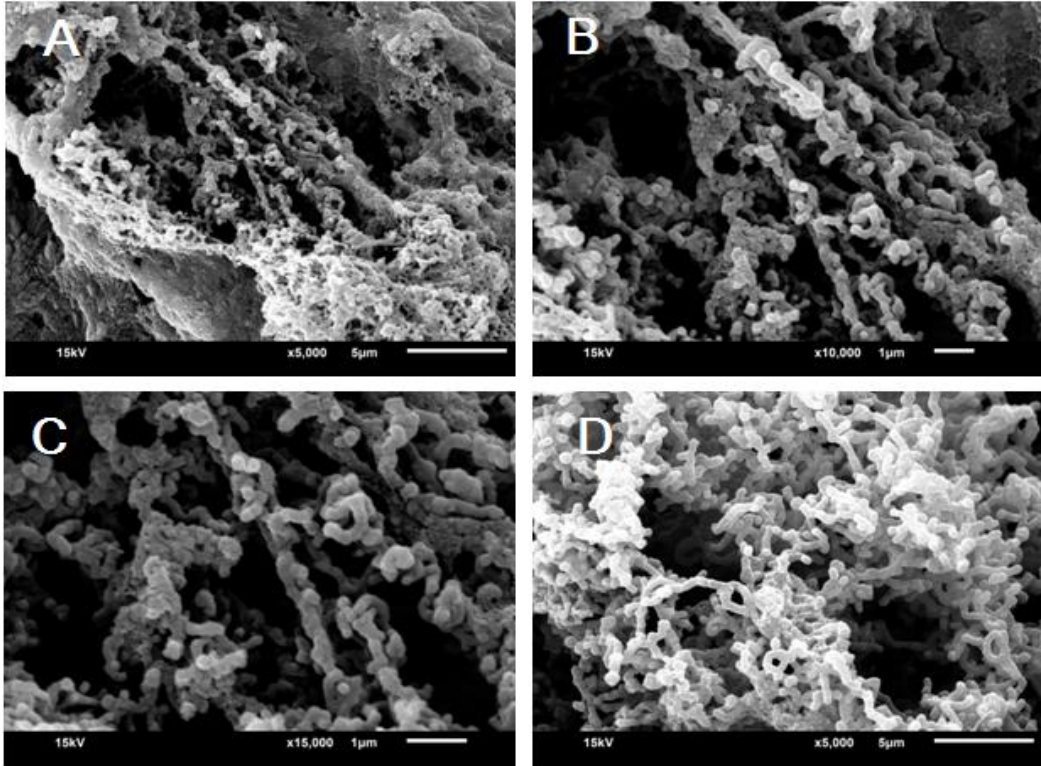
Şekil 97. Pt ve P3MT/Pt elektrotların $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltilerindeki dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v: 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Tiraminin daha hassas tayini için diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanıldı (Şekil 98). CV'de olduğu gibi, Pt elektrot üzerinde tampon çözeltide herhangi bir akım gözlenmezken (a), $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde tiraminin yükseltgenme piki $0,90$ V'da ortaya çıktı (b). P3MT/Pt modifiye elektrot kullanıldığında, tiraminin yükseltgenme pik potansiyeli $0,90$ V'tan $0,80$ V'a kaydı ve pik akımı da önemli derecede arttı (d). Her iki teknikte P3MT'nin tiramin üzerinde gözlenen katalitik etkisi filmin aktif yüzey alanını artıran mikroporlu yapısından (Agüi vd., 1996) ve elektron aktarımını kolaylaştıran tiyofen halkasındaki S atomlarından kaynaklanmaktadır (Kelley vd., 2006; Mark vd., 1995).



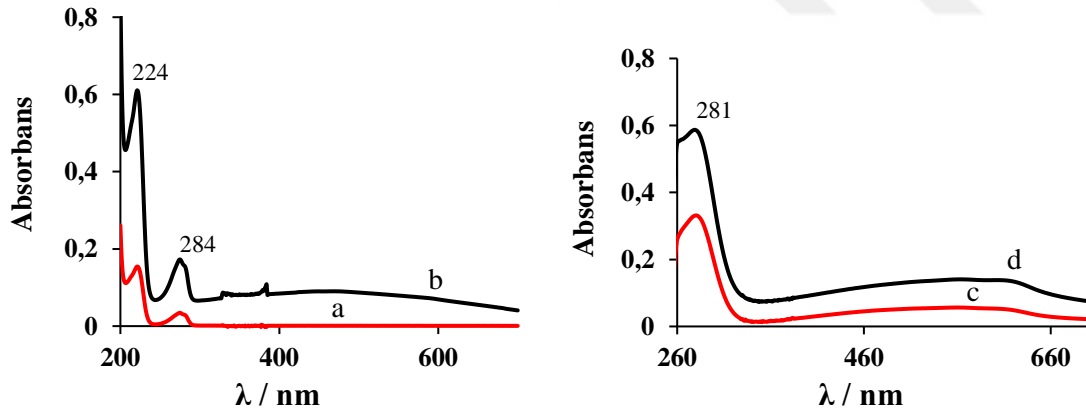
Şekil 98. Pt ve P3MT/Pt elektrotların $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin içeren / içermeyen pH:2,0 0,2 M sülfat tamponundaki DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri: genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).

P3MT filmi $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin içeren pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda 30 dakika bekletildiğinde tiraminin kolaylıkla film yüzeyine adsorblanarak biriktiği, alınan SEM görüntülerden anlaşılmaktadır (Şekil 99A-C).



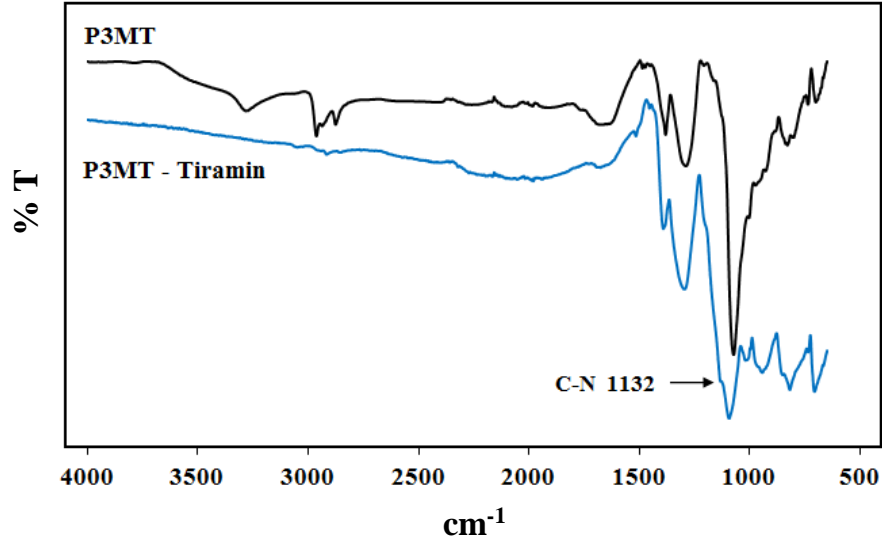
Şekil 99. $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmin (A) 5000, (B) 10000, (C) 15000 farklı ölçekteki, ve (D) 0,80 V'da $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda 30 dakika elektroliz edilen P3MT filmin SEM görüntüleri.

Tiraminin P3MT film yüzeyinde katalitik yükseltgenmesi UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile incelendi (Şekil 100). Karşılaştırma yapmak için, önce $5,0 \times 10^{-5}$ M tiramin çözeltisinin UV-Vis spektrumu alındı (a). Tiramin UV-bölgede 224 ve 284 nm’de iki karakteristik pike sahiptir (Abraham vd., 2013). Sonra, P3MT/Pt levha elektrotla $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisi 0,80 V’da DKE’ya karşı 30 dakika boyunca elektroliz edildiğinde çözelti rengi berrak halden açık kahve renge dönüştü. Elektroliz edilen çözelti sülfat tamponuyla $5,0 \times 10^{-5}$ M tiramin çözeltisine seyreltildi ve spektrumu alındı (b). UV bölgedeki absorpsiyonların şiddeti arttı ve görünür bölgede geniş yeni bir absorpsiyon bandı oluştu. Bu farklılıklar, çözelti renginin değişimine sebep olan pozitif yüklü radikal ve oligomer düzeydeki tiramin türlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer değişiklikler P3MT’nin DMSO’daki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında da görüldü. Daha önce ifade edildiği gibi P3MT’nin iki karakteristik absorpsiyon bandı vardır (c) (Kavanoz vd., 2014). $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde bekletilen P3MT filmin DMSO çözeltisinin spektrumu incelendiğinde (d), 281 nm ve görünür bölgedeki pik şiddetleri arttı. Bu durum film üzerine adsorblanan tiramin türlerinden kaynaklanmaktadır.



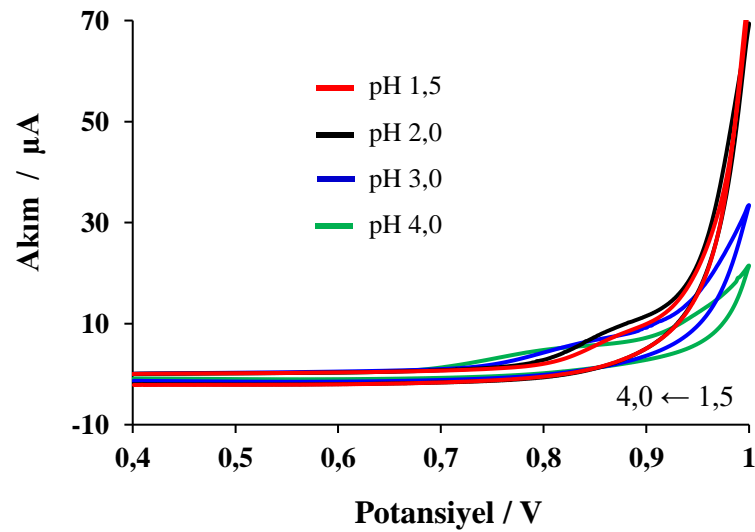
Şekil 100. UV-Vis spektrumları: (a) $5,0 \times 10^{-5}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (b) P3MT/Pt levha elektrot ile 0,80 V’da 30 dakika elektroliz edilmiş $5,0 \times 10^{-5}$ M tiramin çözeltisi / pH:2,0 0,2 M sülfat tamponu, (c) P3MT’nin DMSO çözeltisi ve (d) 30 dakika $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmin DMSO çözeltisi.

P3MT ve $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmlerinin ATR-IR spektrumları Şekil 101’de karşılaştırıldı. Tiraminin film üzerine adsorpsiyonundan dolayı 1113 cm^{-1} de önemli bir C - N gerilme piki görüldü.



Şekil 101. P3MT ve $1,0 \times 10^{-2}$ M tiramin çözeltisinde bekletilmiş P3MT filmlerin ATR-IR spektrumları

Tiraminin elektroaktivitesi üzerindeki pH etkisini görmek için pH:1,5, 2,0, 3,0, 4,0'de ve $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren 0,2 M sülfat çözelti ortamında yeni P3MT/Pt elektrotlarla dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 102). Deneysel sonuçlar, tiraminin yükseltgenmesinde pH'nın oldukça etkili olduğunu gösterdi. pH'nın artmasıyla pik potansiyelleri negatif değerlere kaydı. Bu durum tiraminin elektroyükseltgenme reaksiyonunun proton çıkışıyla daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



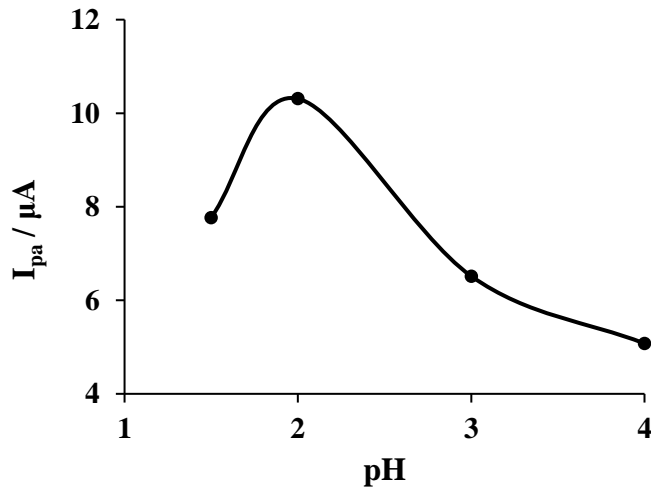
Şekil 102. pH:1,5 ile 4,0 arasında değişen ve $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinde P3MT/Pt elektrotlarla alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE, v : 100 mV s^{-1}).

Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen anodik pik akımların pH'ya karşı grafiğinde (Şekil 103), pH: 2,0'den büyük değerlerinde pik akım değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni artan pH değerlerinde P3MT filmin elektroaktivitesini yitirmeye başlamasıdır. Analitin elektrostatik olarak film ile etkileşiminin maksimum olduğu pH değeri, pik akımın en fazla elde edildiği pH: 2,0 noktasıdır. Bu yüzden optimum şartlarda tiramin tayini pH:2,0'de gerçekleştirildi.

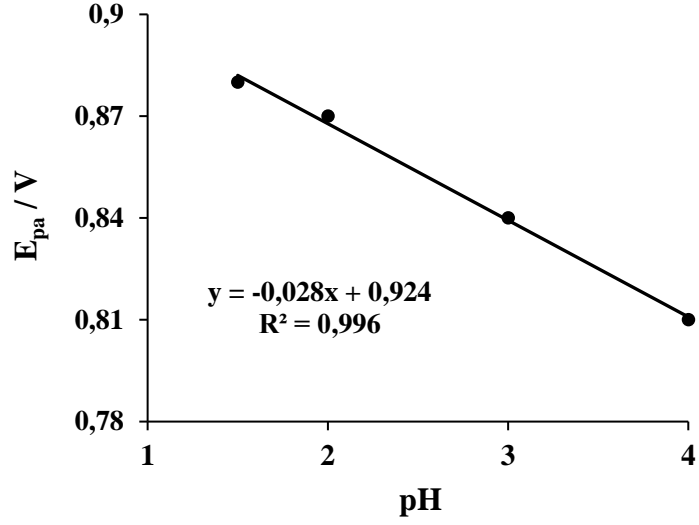
Anodik pik potansiyellerin pH'ya karşı grafiğinde (Şekil 104), pik potansiyellerinin pH ile değişimi aşağıdaki doğru denklemi ile verildi.

$$E_{pa} \text{ (V)} = -0,028 \text{ pH} + 0,924 \quad (R^2 = 0,996) \quad (11)$$

Eşitlikte, doğrunun eğimi yaklaşık -0,029 V olduğundan Nernst eşitliğine göre tiraminin pH :2,0'de P3MT film yüzeyinde elektroyükseltgenme reaksiyonu iki elektron ve bir proton çıkışı üzerinden gerçekleşmektedir (Maroneze vd., 2008).

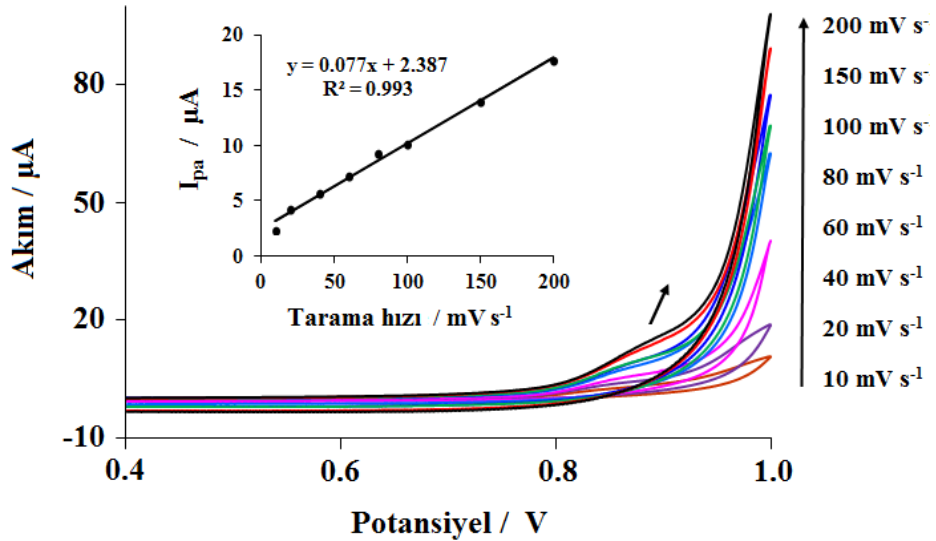


Şekil 103. Farklı pH'larda (1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0) hazırlanan ve $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerinin P3MT/Pt elektrotlarla alınan voltamogramlarındaki anodik pik akımların pH'ya karşı grafiği.



Şekil 104. Farklı pH'larda (1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0) hazırlanan ve $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren 0,2 M sülfat tampon çözeltilerin P3MT/Pt elektrotlarla alınan voltamogramlarındaki anodik pik potansiyellerinin pH'ya karşı grafiği.

Tiraminin, çözelti ortamından P3MT modifiye elektrot yüzeyine olan kütle aktarımını tahmin etmek için pik akımın pik potansiyeline ve tarama hızına karşı grafikleri çizildi (Şekil 105). Bunu için, $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözelti ortamında P3MT/Pt elektrot ile 10 – 200 $mV s^{-1}$ arasında değişen tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alındı. Anodik pik akımların tarama hızlarına



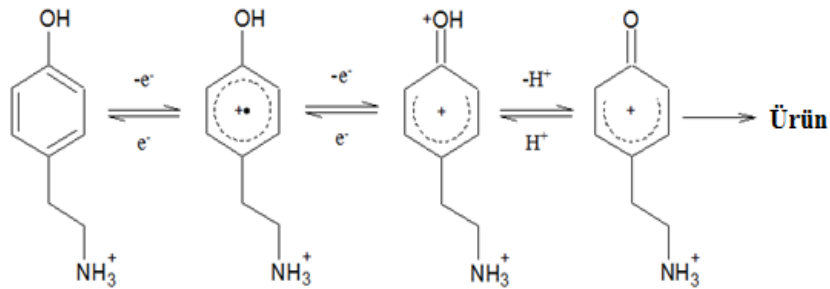
Şekil 105. $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin içeren pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda P3MT/Pt elektrotlarla farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramlar (DKE).

karşı grafiğinde (Şekil 105, iç şekil) aşağıdaki eşitlikle verilen doğrusal bir ilişki elde edildi.

$$I_{pa} (\mu A) = 0,077 v (mV s^{-1}) + 2,387 \quad (R^2 = 0,993) \quad (12)$$

Doğrusal eşitlikten kütle aktarımının adsorbsiyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır (Mazloum-Ardakani vd., 2010). Zaten daha önce alınan SEM görüntülerinden de tiraminin P3MT film yüzeyine adsorblanarak biriktiği görülmüştü (Şekil 99).

Yapılan UV-Vis absorpsiyon, pH ve kinetik çalışmaların sonuçlarına göre, tiraminin asidik ortamda (pH:2,0) P3MT film yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması Şekil 106'da gösterildi. Tiramin, taşıdığı -OH grubu açısından elektroaktivitesi fenolik bileşiklere benzer (Agüi vd., 1999). Tiraminin -NH₂ grubu çalışılan pH:2,0'de protonlanmış haldedir (pK_a = 9.7) (Tran vd., 2003). Elektroyükseltgenme esnasında fenil ve hidroksil gruplarından birer elektron ayrılarak radikal katyonlar oluşur ve daha sonra bir protonun ayrılmasıyla da ara ürün oluşur (Hammerich, 1994). Oluşan radikallerin elektrot yüzeyinde polimerleşme eğilimi (Tenreiro vd., 2007) P3MT filmin sterik etkisiyle engellenir (Wang ve Li, 1989). Aktif yüklü türler çözelti ortamına difüzlenererek kimyasal bir reaksiyon ile daha kararlı olan oligomerlere dönüşür (Castro vd., 2008). Bu olay çözelti renginin değişmesinden ve SEM görüntüleriyle desteklenmektedir (Şekil 99D).



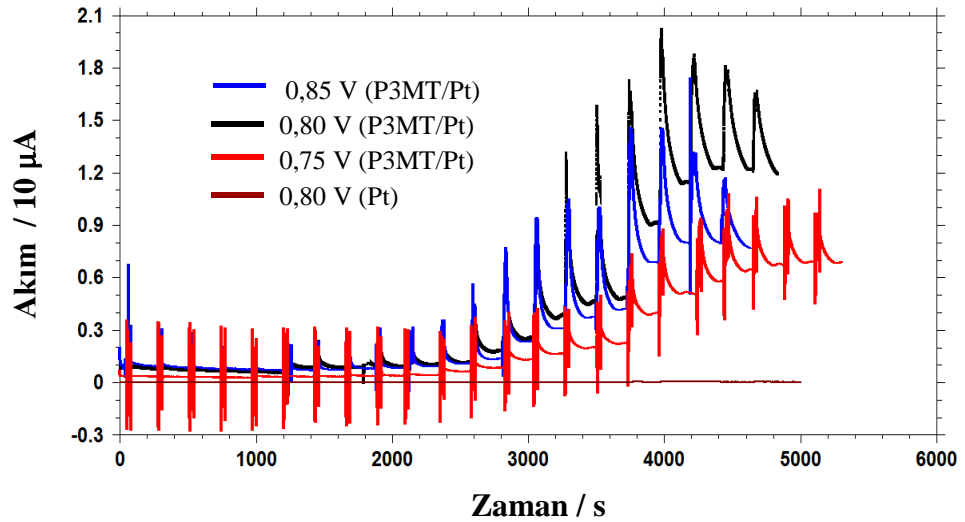
Şekil 106. Tiraminin P3MT/Pt elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu.

3.7. Tiramin Tayini

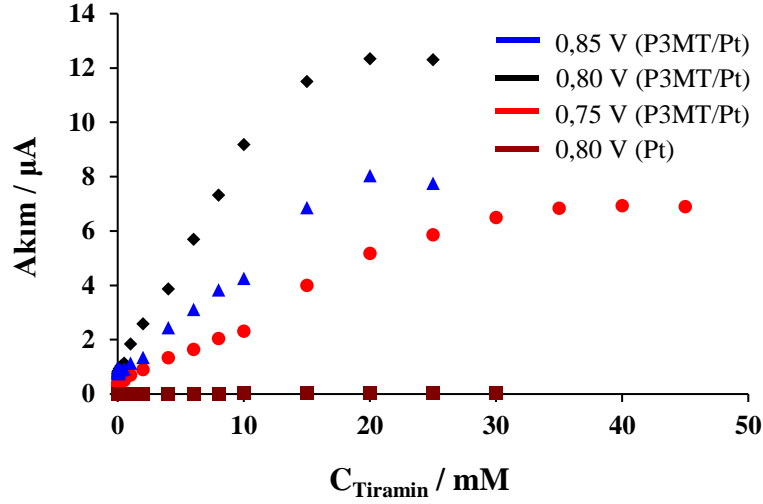
P3MT/Pt modifiye elektrotla biyojen aminlerden sadece tiramin tayini yapıldı. Çünkü tiramin taşıdığı hidroksil grubundan dolayı 0,80 V gibi nispeten diğer biyojen aminlerden daha düşük potansiyelde tayin edilebilmektedir. Bu elektrotla, putresin ve histaminin elektroaktif oldukları yüksek potansiyelde (1,20 V) çalışılırsa P3MT filmi aşırı yükseltgenir ve elektroaktifliğini yitirir. Tiramin tayininde önce amperometrik yöntem denendi. Daha sonra hassasiyeti biraz daha iyi olan diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanıldı.

3.7.1. Amperometrik Tiramin Tayini

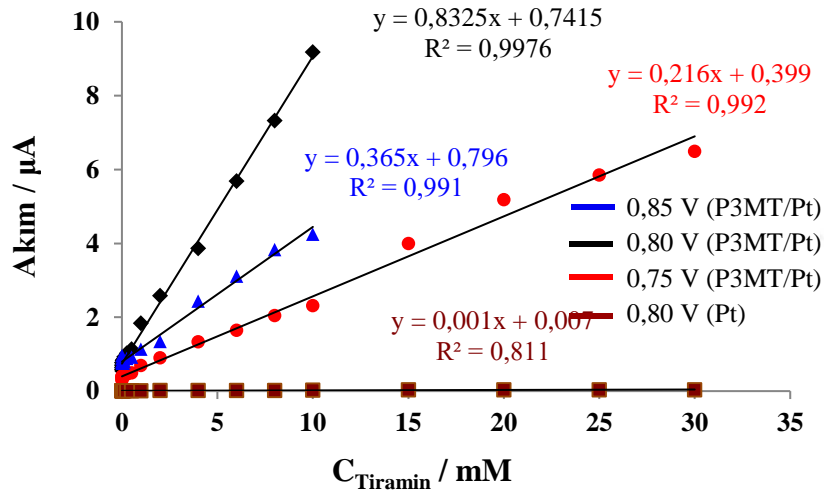
P3MT/Pt modifiye elektrot üzerinden amperometrik *i-t* yöntemi ile 0,75 ile 0,85 V potansiyel aralığında tiramin tayini gerçekleştirildi. Amperometrik *i-t* eğrileri (Şekil 107), amperometrik *i-t* eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin, tiramin derişimine karşı grafikleri (Şekil 108) ve doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 109) gösterildi.



Şekil 107. Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinde farklı potansiyellerde $1,0 \times 10^{-3} - 50$ mM tiramin konsantrasyon aralığında pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda kaydedilen amperometrik *i-t* eğrileri (DKE).



Şekil 108. Amperometrik *i-t* eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin tiramin derişimine karşı grafikleri.



Şekil 109. Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinden farklı potansiyelerde tiramin tayini için elde edilen doğrusal kalibrasyon grafikleri.

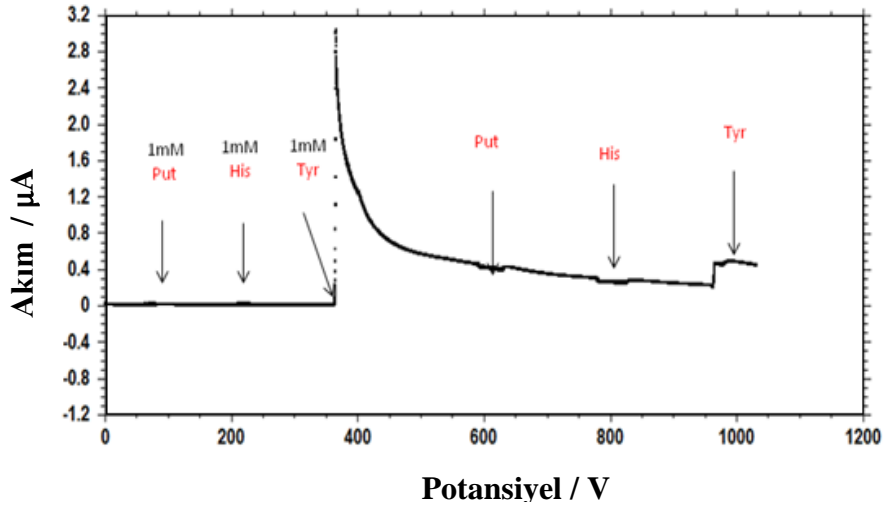
Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinden üç farklı potansiyelde (0,75, 0,80 ve 0,85 V) tiramin tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; gözlenebilme sınırları (LOD), alt tayin sınırları (LOQ), doğrusal çalışma aralıkları, doğru denklemleri ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 11’de verildi. En yüksek akım cevabı 0,80 V’da elde edildiğinden optimum potansiyel olarak belirlendi. P3MT/Pt elektrotla elde edilen optimum analitik veriler; gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $4,06 \times 10^{-3}$ mM, $13,5 \times 10^{-3}$ mM, ve $13,5 \times 10^{-3}$ – 10 mM olarak belirlendi.

Tablo 11. Pt ve P3MT/Pt elektrotlar üzerinden tiramin tayini için analitik veriler.

Potansiyel (V)	Elektrot	LOD (mM)	LOQ (mM)	D. Aralık (mM)	Doğru Denklemi	R ²
0,80	Pt	—	—	—	—	—
0,75	P3MT/Pt	$6,48 \times 10^{-2}$	$2,16 \times 10^{-1}$	$2,16 \times 10^{-1} - 30$	$y = 2,16 \times 10^{-1}x + 3,99 \times 10^{-1}$	0,992
0,80	P3MT/Pt	$4,06 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3} - 10$	$y = 8,33 \times 10^{-1}x + 7,42 \times 10^{-1}$	0,997
0,85	P3MT/Pt	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,35 \times 10^{-1}$	$3,35 \times 10^{-1} - 10$	$y = 3,65 \times 10^{-1}x + 7,96 \times 10^{-1}$	0,991

y: akım (μ A), x: tiramin konsantrasyonu (mM)

P3MT/Pt elektrot ile 0,80 V'da yapılan amperometrik ölçümde, $1,0 \times 10^{-3}$ M tiramin eklemesinden önce ve sonra aynı derişimde ilave edilen putresin ve histaminin akımda herhangi bir artışa neden olmadı (Şekil 110). Bu yüzden bu analitlerin P3MT/Pt elektrot üzerinden tayinleri yapılamadı. Aynı zamanda çalışılan potansiyelde bu maddelerin tiramin tayininde herhangi bir girişim etkileri olmadığı anlaşıldı.



Şekil 110. P3MT/Pt elektrotla 0,80 V'da, 1 mM tiramin eklemesinden önce ve sonra 1'er mM olacak şekilde ilave edilen putresin ve histaminin pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltisinde elde edilen amperometrik *i-t* eğrisi (DKE).

Serum örneklerine standart tiramin çözeltileri ilave edilip geliştirilen yöntemle P3MT/Pt elektrotla amperometrik ölçümleri yapılarak yüzde geri kazanım oranları hesaplandı (Tablo 12).

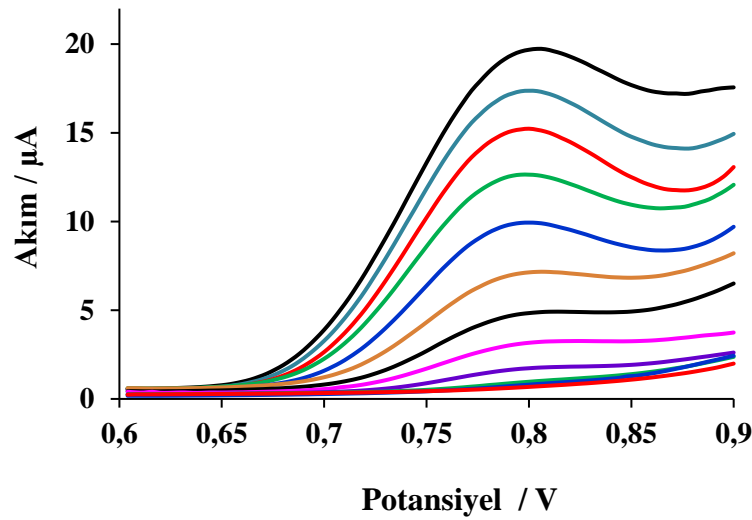
Tablo 12. P3MT/Pt modifiye elektrot üzerinden insan serumuna eklenen tiraminin tayini ve geri kazanım oranları.

Örnekler	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	% BSS*	Geri Kazanım (%)
1	2,0	2,04	2,75	102
2	5,0	5,19	2,12	104

*: Üç farklı ölçüm yapıldı

3.7.2. Voltametrik Tiramin Tayini

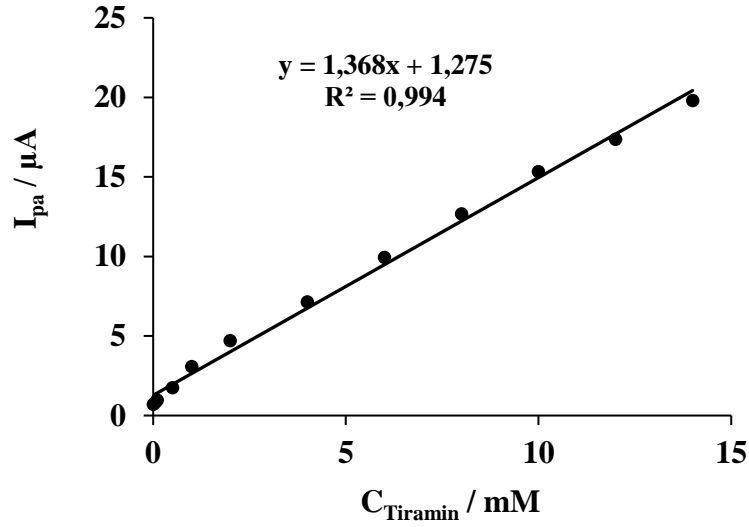
P3MT/Pt elektrotları üzerinden 0,005, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0, ve 14,0 mM'lık tiramin çözeltilerinin DPV ölçümleri yapıldı (Şekil 111).



Şekil 111. P3MT/Pt elektrotlar üzerinden 0,005, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0, 12,0 ve 14,0 mM tiramin çözeltilerinin pH:2,0 0,2 M sülfat tamponunda alınmış DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).

Optimize edilmiş şartlarda ölçülen pik akımları $4,40 \times 10^{-3}$ – 14 mM tiramin konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu Şekil 112'de görülmektedir. Bu doğrunun denklemi Eşitlik-13'de verildi.

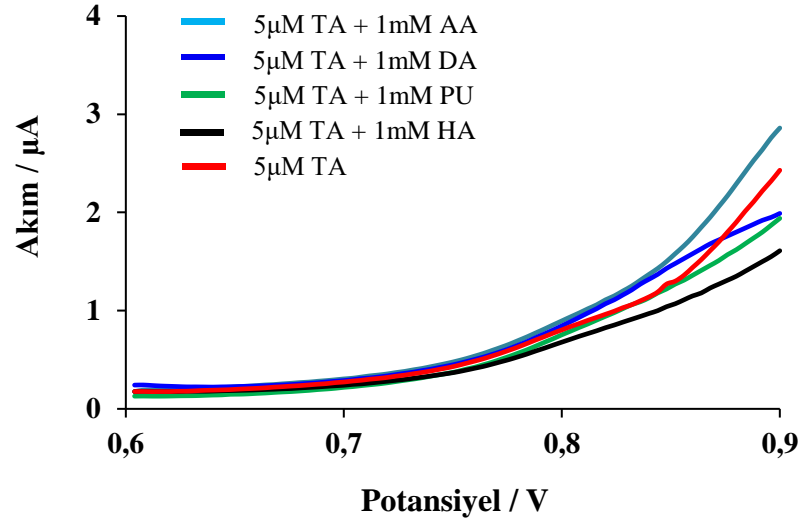
$$I_p (\mu A) = 1,368 C (\text{mM}) + 1,275 (R^2 = 0,994) \quad (13)$$



Şekil 112. DP voltamogramlardan elde edilen anodik pik akımlarının tiramin derişimine karşı kalibrasyon grafiği.

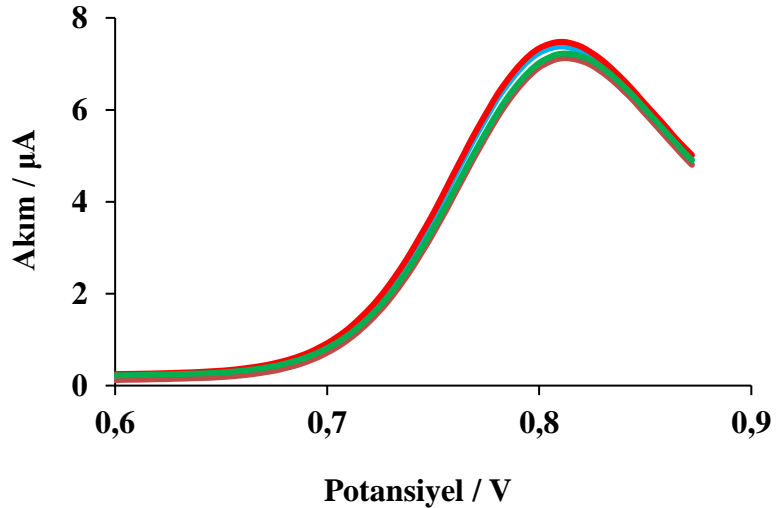
Bu yöntemle tiramin tayininde LOQ ve LOD değerleri sırasıyla $1,32 \times 10^{-3}$ mM ve $4,40 \times 10^{-3}$ mM olarak hesaplandı.

Geliştirilen yöntemin gerçek numune analizlerinde analite karşı seçici ve duyarlı olması gerekir. Bu yüzden diğer muhtemel elektroaktif türlerin analit sinyali üzerinde önemli bir girişim etkisi olmaması gerekir. Süt ve süt ürünlerinde bulunan askorbik asit (AA), dopamin (DA), histamin (HA) ve putresinin (PU) belirlenen optimum şartlarda tiramin tayininde girişim etkilerinin olup olmadığı DPV tekniği kullanılarak araştırıldı. Bunu için $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık AA, DA, HA ve PU varlığında $5,0 \times 10^{-6}$ M tiramin çözeltilerinin diferansiyel puls voltamogramları alındı (Şekil 113). Voltamogramlardan bu maddelerin 0,80 V'daki tiraminin pik akımı üzerinde önemli bir etkilerinin olmadığı görüldü. Daha önce belirtildiği gibi fonksiyonel amin grubu içeren HA ve PU'nin elektrokimyasal yükseltgenmeleri yaklaşık + 1,20 V'da gerçekleşmiştir (Henao-Escobar vd., 2015a). AA ve DA gibi fonksiyonel hidroksit grubu taşıyanlar, + 0,80 V'tan daha düşük potansiyelerde elektroaktiflik gösterirler (Huang vd., 2008). Bu yüzden çalışılan potansiyel aralığında (0,60 – 0,90 V) önemli girişim etkileri yoktur.



Şekil 113. $1,0 \times 10^{-3}$ M askorbik asit, dopamin, putresin ve histamin varlığında P3MT/Pt elektrotla $5,0 \times 10^{-6}$ M tiraminin pH:2,0 0,2M sülfat tamponunda alınan DP voltamogramları (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).

Geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirliği için $5,0 \times 10^{-3}$ M tiramin çözeltisi dört yeni P3MT/Pt elektrotla ölçüldü (Şekil 114). DP voltamogramlar karşılaştırıldığında hemen hemen hepsi üst üste geldi. Sonuç olarak geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu anlaşıldı.

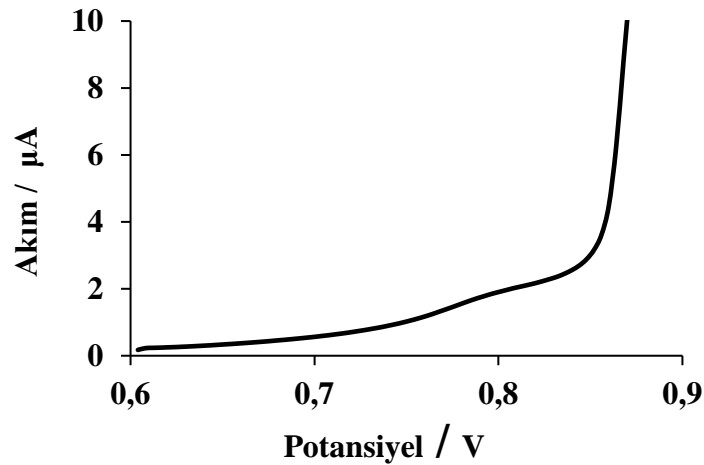


Şekil 114. Dört yeni P3MT/Pt elektrotla ölçülen $5,0 \times 10^{-3}$ M tiramin / pH:2,0 0,2 M sülfat tampon çözeltisinin DP voltamogramlarının karşılaştırılması (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).

Geliştirilen voltametrik sensörün pratik uygulaması için küflü peynir seçildi. Küflü peynir, Erzurum ilinde inek sütünden yapılan bir çeşit yağsız peynirdir. Üretim aşamasında mayalanan peynir, altı delinmiş plastik kaplara sıkıca bastırılmakta ve kuruyup küflenmesi için nemsiz ortamda yaklaşık beş altı ay bekletilmektedir.

Peynir Ekstraksiyonu: Örnek hazırlamak için yerel bir marketten küflü peynir satın alındı. Asit ekstraksiyonu, literatürde ifade edilen çalışmaların benzeri uygulanarak yapıldı (Sánchez-Paniagua López vd., 2017). Özetle, 1,00 gram küflü peynir cam bir santrifüj tüpüne konuldu ve üzerine 4,0 mL pH 2,0 0,2 M sülfat tamponu ilave edildi. Süspansiyon, 1 dakika vortekstte karıştırıldıktan sonra 10 dakika ultra sonikatörde bekletildi. Karışım +4 °C’de 15000 rpm’de 10 dakika santrifüjlendi ve cam yünü üzerinden süzüldü. Süzgeç üzerindeki kalıntıya aynı işlemler bir kere daha uygulandı. Çözeltiler bir mezürde biriktirildi ve toplam hacim sülfat tamponu ile 10,0 mL’ye tamamlandı.

Elde edilen berrak peynir ekstraktın (0,10 g/mL), herhangi bir seyreltme yapılmadan P3MT/Pt elektrot ile diferansiyel puls voltamogramı alındı (Şekil 115). Ölçümler üç kere tekrarlanarak 0,80 V’a karşılık gelen pik akım değerleri, Eşitlik-13 denkleminde yerine konularak küflü peynirin tiramin içerdiği $627 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak hesaplandı. Küflü peynirin içerdiği tiramin miktarı toksik seviyenin ($>1080 \text{ mg kg}^{-1}$) (Nout, 1994) altında olduğu için sağlıklı olarak tüketilebileceği görüldü.



Şekil 115. Küflü peynirin pH:2,0 0,2 M sülfat tamponuyla ekstraktının (0,10 g/mL) P3MT/Pt elektrot ile alınmış DP voltamogramı (DKE, DPV parametreleri; genlik: 50 mV, puls genişliği: 0,2 s, puls periyodu: 0,5 s).

Geliştirilen yöntemin güvenilirliği ve kesinliği için tekrarlanabilirlik ve geri kazanım deneyleri yapıldı. Peynir ekstraktına 200 ve 400 mg kg⁻¹ standart tiramin ilave edildi ve ölçüldü. Tüm ölçümler üç yeni P3MT/Pt elektrotla tekrarlanarak yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 13’de verildi. Bağıl standart sapma oranı % 2,59 – 3,58 ve geri kazanım % 99 – 102 aralıklarında bulundu. Sonuç olarak geliştirilen yöntemin küflü peynirdeki tiramin tayini için güvenilir olduğu belirlendi.

Tablo 13. P3MT/Pt modifiye elektrot üzerinden küflü peynirde tiramin tayini ve geri kazanım oranları.

Örnekler	Eklenen (mg kg ⁻¹)	Beklenen (mg kg ⁻¹)	Bulunan (mg kg ⁻¹)	% BSS*	Geri Kazanım (%)
Küflü peynir	–	–	627	3,27	–
1	200	827	841	2,59	102
2	400	1027	1018	3,58	99

*: Üç farklı ölçüm yapıldı

4. SONUÇLAR

PF'nın elektrokimyasal sentezi, asenonitril ortamında potasyostatik olarak Pt elektrotlar üzerinde gerçekleştirildi. En iyi elektroaktif PF filmleri 2,30 V potansiyelde biriktirilerek elde edildi. PF filmin -0,80 ile +2,00 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alındığında -0,40 V'da yarı tersinir indirgenme ve +1,50 V'da tersinmez yükseltgenme pikleri oluştu. PF filmin yüzeyi analiz edildiğinde oldukça gözenekli bir yapıda olduğu SEM görüntülerinden anlaşıldı. Furanın polimerizasyonu farklı çekirdeklenme zamanı ile tabakalar halinde üç boyutlu olarak geliştiği görüldü. Alınan ATR-IR spektrumunda çoğu furan monomerlerin bozunmadan polimerleştiği saptandı. Ancak, spektrumda alifatik C - H ve karbonil (C = O) piklerin görülmesi polimerizasyon esnasında halka açılması ve β -pozisyonunda dallanma gibi bazı yapısal kusurların oluştuğu görüldü.

Bu tez çalışmasında, putresin, histamin ve tiraminin elektrokimyasal olarak sentezlenen PF modifiye elektrotla ilk kez amperometrik tayinleri yapıldı. Elektrokimyasal ölçümler elektroaktivitelerin en iyi olduğu 0,2 M sülfat tampon (pH: 2,0) çözeltilerinde gerçekleştirildi. Amperometrik ölçümler en yüksek akımların elde edildiği 1,20 V'ta gerçekleştirildi. Film ile putresin arasındaki güçlü etkileşim, SEM görüntüleri ve UV-Vis spektrumlarıyla desteklendi. PF modifiye elektrot ile putresin tayininde voltametrik ve amperometrik akım cevaplarında Pt elektrota göre katalitik bir artış görüldü. Pt elektrota göre putresinin yükseltgenme potansiyeli yaklaşık 60 mV kadar negatif potansiyele doğru kaydı. PF filmin katalitik etkisi, putresinin gözlenebilme sınırını önemli ölçüde düşürdü. Bu çalışma, benzer elektrokimyasal tekniklere dayanan önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında (Ek Tablo 1) daha geniş doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu görüldü. Gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $6,63 \times 10^{-4}$ mM, $2,21 \times 10^{-3}$ mM ve $2,21 \times 10^{-3} - 125$ mM olarak bulundu. PF/Pt modifiye elektrotlarla insan serumuna katılan putresin ölçümlerinde düşük bir standart sapmayla ortalama geri kazanım oranı % 100'e yakın olduğundan, serumun putresin tayininde önemli girişim etkisi olmadığı söylenebilir.

PF/Pt modifiye elektrot histamin tayininde kullanıldığında, histaminin putresinden farklı olarak PF filmini tamamen kaplamadığı ancak kümeler halinde üzerinde biriktiği

alınan SEM görüntülerden tespit edildi. Yapılan UV-Vis ölçümlerde PF filmi, herhangi bir potansiyel uygulanmadan histamini katalitik olarak yükseltgeyebildiği tespit edildi. Ayrıca, histaminin yükseltgenme potansiyelini yaklaşık 20 mV kadar negatif değerlere kaydırarak daha düşük konsantrasyonlarda analizi gerçekleştirildi. Bu elektrotla elde edilen analitik verilerden; gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $7,33 \times 10^{-2}$ mM, $2,44 \times 10^{-1}$ mM, ve $2,44 \times 10^{-1} - 35$ mM olarak belirlendi. Elektrotun analitik performansı literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldı (Ek Tablo 2) ve iyi bir doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu görüldü. İnsan serumuna katılan histamin ölçümlerinde düşük bir standart sapmayla ortalama geri kazanım oranı % 98'e yakın bulunduğundan, serumun histaminin tayininde önemli girişim etkisi olmadığı söylenebilir.

Hazırlanan PF/Pt modifiye elektrot tiramin tayininde de kullanıldı. Putresin ve histaminde olduğu gibi PF filmi tiramin elektroaktivitesi üzerinde önemli bir katalitik etkisi görüldü. Tiraminin $-NH_2$ grubuna ait yükseltgenme pik potansiyelini yaklaşık 60 mV kadar düşük değerlere kaydırıldı. Tiramin, putresin ve histaminden farklı olarak çalışılan 1,20 V potansiyelde polimerleştiği saptandı. Oluşan polimerin tiramine göre UV-Vis spektrumunda yeni bir absorpsiyon bandı oluştu. PF/Pt elektrot Pt elektroda göre tiraminin tayin sınırını önemli ölçüde düşürdü. Bu elektrotla elde edilen analitik veriler; gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $3,96 \times 10^{-4}$ mM, $1,32 \times 10^{-3}$ mM, ve $1,32 \times 10^{-3} - 15$ mM olarak belirlendi. İnsan serumuna ilave edilen tiramin tayinleri düşük bir standart sapmayla ve ortalama geri kazanım oranı % 100'e yakın bulunduğundan serumun tiramin tayininde önemli girişim etkisi olmadığı söylenebilir.

P3MT filmi, 0,1 M TBAP ve 0,5 M 3MT içeren diklorometan çözeltisinde potansiyodinamik olarak Pt elektrotlar üzerinde biriktirildi. P3MT filmi PF filminden hem daha iyi iletken hem de daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görüldü. Fakat, PF filmle 1,20 V gibi yüksek potansiyelde çalışılırken P3MT film ile ancak 0,90 V'a kadar çıkılabildi. Çünkü 0,90 V'dan daha yüksek potansiyelerde parçalanarak aşırı yükseltgenmeye uğradığı görüldü. Bu yüzden P3MT/Pt modifiye elektrotla putresin ve histaminin elektroanalizi gerçekleştirilemedi. Ancak tiraminin hidroksil grubundan dolayı 0,80 V'da tayini yapıldı.

P3MT/Pt modifiye elektrotla yapılan tiramin analizlerinde amperometri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanıldı. Her iki teknikle P3MT/Pt elektrotla alınan voltamogramlarda tiraminin yükseltgenme pik potansiyelini Pt elektrotla göre sırasıyla 1,10'dan 0,85 V'a ve 0,90'dan 0,80 V'a düşürdü ve pik akımını da önemli derecede artırdı. Gözlenen bu katalitik etki, P3MT filmin fiziksel yapısından ve içerdiği S atomunun elektron iletim üzerindeki kolaylaştırıcı etkisinden ileri gelmektedir. Tiraminin P3MT film yüzeyinde verdiği elektroyükseltgenme reaksiyonu iki elektron ve bir proton çıkışı üzerinden gerçekleşmektedir. Belirlenen optimum şartlarda modifiye elektrotun tiramin tayini için, $1,32 \times 10^{-3}$ mM gözlenebilme sınırı, $4,40 \times 10^{-3}$ mM alt tayin sınırı ve $4,40 \times 10^{-3} - 14$ mM doğrusal çalışma aralığı belirlendi. Elde edilen analitik sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırıldı (Ek Tablo 3). Geliştirilen P3MT/Pt modifiye elektrot iyi bir seçicilik, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik özellikleri gösterdi.

Küflü peynirdeki tiramin tayini için hazırlanan asit ekstraksiyonunda en az üç yeni elektrotla yapılan ölçümlerde düşük standart sapmayla ve % 100'e yakın ortalama geri kazanım oranı bulundu. Küflü peynirdeki tiramin miktarı, 627 ± 20 mg kg⁻¹ bulunmuş olup, bu değer standart değerlere uygundur.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada kullanılan modifiye elektrotlar daha da geliştirilerek pek çok analitik çalışmalarda (iyon seçici elektrotlar, sensörler, biyosensörler, korozyon önleyici, elektrokromizm ve metal tayinleri vb.) uygulama alanı bulabilir. Sentezlenen modifiye yüzeylere özellikle, polifuran filmlerine metal ve metal oksit nanopartikülleri katılarak biyojen aminlerin daha düşük potansiyelerde tayinleri yapılabilir. Ayrıca bu modifiye elektrot yüzeylerine bazı enzimler immobilize edilerek biyoanalitik çalışmalarda da kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- Abrahaio, O., Machado, A.E.D.H., Silva, F.F.S., Madurro, J.M., De Castro, C.M. and Sonoda, M.T., 2013.** Tyramine electropolymerization revisited by DFT and experimental study. *Journal of Molecular Structure*, 1037, 200–208. DOI:10.1016/j.molstruc.2012.12.056.
- Abrantes, L.M., Correia, J.P., Savic, M. and Jin, G., 2001.** Structural modifications during conducting polymer formation: An ellipsometric study. *Electrochimica Acta*, 46, 3181–3187. DOI:10.1016/S0013-4686(01)00610-7.
- Adlesic, M., Verdrengh, M., Bokarewa, M., Dahlberg, L., Foster, S.J. and Tarkowski, A., 2007.** Histamine in rheumatoid arthritis. *Scandinavian Journal of Immunology*, 65, 530–537. DOI:10.1111/j.1365-3083.2007.01938.x.
- Agüi, L., Lopez-Huertas, M.A., Yanez-Sedeno, P. and Pingarron, J.M., 1996.** Voltammetric behaviour of poly(3-methylthiophene)-coated cylindrical carbon fibre microelectrodes: Electrochemical oxidation of the antioxidant propyl gallate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 414, 141–148. DOI:10.1016/0022-0728(96)04685-2.
- Agüi, L., González-Cortés, A., Yáñez-Sedeño, P. and Pingarrón, J., 1999.** Continuous monitoring of amino acids and related compounds with poly(3-methylthiophene)-coated cylindrical carbon fiber microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 401, 145–154. DOI:10.1016/S0003-2670(99)00507-3.
- Akbari-Adergani, B., Norouzi, P., Ganjali, M.R. and Dinarvand, R., 2010.** Ultrasensitive flow injection electrochemical method for determination of histamine in tuna fish samples. *Food Research International*, 43, 1116–1122. DOI:10.1016/j.foodres.2010.02.007.
- Amrithesh, M., Aravind, S., Jayalekshmi, S. and Jayasree, R.S., 2008.** Polyaniline doped with orthophosphoric acid: A material with prospects for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 458, 532–535. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.04.034.
- Anderson, T. and Roth, S., 1994.** Conducting polymers: Electrical transport and current applications. *Brasilian Journal of Physics*, 24, 746–754.
- Angell, C.A., Xu, K., Zhang, S.S. and Videa, M., 1996.** Variations on the salt polymer electrolyte theme for flexible solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 86–88, PART 1, 17–28. DOI:10.1016/0167-2738(96)00088-4.
- Apetrei, I.M. and Apetrei, C., 2016.** Application of voltammetric e-tongue for the detection of ammonia and putrescine in beef products. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 234, 371–379. DOI:10.1016/j.snb.2016.05.005.
- Apetrei, I.M. and Apetrei, C., 2013.** Amperometric biosensor based on polypyrrole and tyrosinase for the detection of tyramine in food samples. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 178, 40–46. DOI:10.1016/j.snb.2012.12.064.
- Atta, N.F. and Abdel-Mageed, A.M., 2009.** Smart electrochemical sensor for some neurotransmitters using imprinted solgel films. *Talanta*, 80, 511–518. DOI:10.1016/j.talanta.2009.07.014.

- Barbara, G., Stanghellini, V., De Giorgio, R., Cremon, C., Cottrell, G.S., Santini, D., Pasquinelli, G., Morselli-Labate, A.M., Grady, E.F., Bunnett, N.W., Collins, S.M. and Corinaldesi, R., 2004.** Activated mast cells in proximity to colonic nerves correlate with abdominal pain in irritable bowel syndrome. *Gastroenterology*, 126, 693–702. DOI:10.1053/j.gastro.2003.11.055.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. and Kirby, B., 1944.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley-INDIA, ISBN: 9780123813749, 512 p., 125-130.
- Bardócz, S., 1995.** Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 341–346. DOI: 10.1016/S0924-2244(00)89169-4.
- Bardócz, S., Duguid, T.J., Brown, D.S., Grant, G., Pusztai, A., White, A. and Ralph, A., 1995.** The importance of dietary polyamines in cell regeneration and growth. *British Journal of Nutrition*, 73, 819–828. DOI:10.1079/BJN19950087.
- Barsch, U. and Beck, F., 1996.** Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes. *Electrochimica Acta*, 41, 1761–1771. DOI:10.1016/0013-4686(95)00493-9.
- Başbilen, B., 2006.** Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 56 s.
- Beck, F. and Barsch, U., 1993.** The role of water in the electrodeposition and doping of polythiophene and two of its derivatives. *Die Makromolekulare Chemie*, 194, 2725–2739. DOI:10.1002/macp.1993.021941008.
- Beck, F., Braun, P. and Oberst, M., 1987.** Organic electrochemistry in the solid state-overoxidation of polypyrrole. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, 91, 967–974. DOI:10.1002/bbpc.19870910927.
- Bencini, A., Bianchi, A., Garcia-España, E., Micheloni, M. and Ramirez, J.A., 1999.** Proton coordination by polyamine compounds in aqueous solution. *Coordination Chemistry Reviews*, 188, 97–156. DOI:10.1016/S0010-8545(98)00243-4.
- Lafon, M., 2013.** *Rabies*, Academic Press, 3. Edition, ISBN: 9780123965479, 704 p., Alen, J. (Ed), 387-408.
- Bockris, J. and Reddy, A., 2002.** *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals Electrodeics*. Kluwer Academic Plenum Publishers, 2. Edition, ISBN-13: 978-0306461675, 825 p., 522-540.
- Bóka, B., Adányi, N., Szamos, J., Virág, D. and Kiss, A., 2012.** Putrescine biosensor based on putrescine oxidase from *Kocuria rosea*. *Enzyme and Microbial Technology*, 51, 258–262. DOI:10.1016/j.enzmictec.2012.07.006.
- Bongaers, E., Alenus, J., Horemans, F., Weustenraed, A., Lutsen, L., Vanderzande, D., Cleij, T.J., Troost, F.J., Brummer, R.J. and Wagner, P., 2010.** A MIP-based biomimetic sensor for the impedimetric detection of histamine in different pH environments. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 207, 837–843. DOI:10.1002/pssa.200983307.

- Boudreaux, D.S., Chance, R.R., Brédas, J.L. and Silbey, R., 1983.** Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. *Physical Review B*, 28, 6927–6936. DOI:10.1103/PhysRevB.28.6927.
- Brédas, J.L., Beljonne, D., Coropceanu, V. and Cornil, J., 2004.** Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chemical Reviews*, 104, 4971–5004. DOI:10.1021/cr040084k.
- Bredas, J.L. and Street, G.B., 1985.** Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18, 309–315. DOI:10.1021/ar00118a005.
- Brink, T.B., Damink, C., Joosten, H.M.L.J. and Huis in't Veld, J.H.J., 1990.** Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 11, 73–84. DOI:10.1016/0168-1605(90)90040-C.
- Bukowska, J. and Jackowska, K., 1990.** In situ Raman studies of polypyrrole and polythiophene films on Pt electrodes. *Synthetic Metals*, 35, 143–150. DOI:10.1016/0379-6779(90)90037-L.
- Calvo-Pérez, A., Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M.A. and Arcos-Martínez, M.J., 2013.** Disposable amperometric biosensor for the determination of tyramine using plasma amino oxidase. *Microchimica Acta*, 180, 253–259. DOI:10.1007/s00604-012-0926-y.
- Campbell, D.K. and Bishop, A.R., 1981.** Solitons in polyacetylene and relativistic-field-theory models. *Physical Review B*, 24, 4859–4862. DOI: 10.1103 / Phys Rev B. 24. 4859.
- Cao, Y., Qiu, J. and Smith, P., 1995.** Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies. *Synthetic Metals*, 69, 187–190. DOI:10.1016/0379-6779(94)02412-R.
- Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A.J., 1992.** Counter ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Metals*, 48, 91–97. DOI:10.1016/0379-6779(92)90053-L.
- Carralero, V., González-Cortés, A., Yáñez-Sedeño, P. and Pingarrón, J.M., 2005.** Pulsed amperometric detection of histamine at glassy carbon electrodes modified with gold nanoparticles. *Electroanalysis*, 17, 289–297. DOI: 10. 1002 / elan. 200403101.
- Carrillo, I., Barba, C., González-Tejera, M.J. and Hernández-Fuentes, I., 1996.** Microstructure of polyfuran/perchlorate doped films by scanning and transmission electron microscopies and electron diffraction. *Macromolecules*, 29, 5585–5589.
- Carrillo, I., de la Blanca, E.S., González-Tejera, M.J. and Hernández-Fuentes, I., 1994.** FTIR study of the influence of the deposition potential in the synthesis of polyfuran/perchlorate doped films. *Chemical Physics Letters*, 229, 633–637. DOI:10.1016/0009-2614(94)01105-2.
- Carrillo, I., Fernandez-Martin, F., Barba, C., Sanchez de la Blanca, E., Gonzalez-Tejera, M.J. and Hernandez-Fuentes, I., 1999.** Thermal stability of polyfuran/pechlorate doped films. *Polymer Bulletin*, 43, 269–276. DOI:10.1007/s002890050562.

- Casella, I.G., Gatta, M. and Desimoni, E., 2001.** Determination of histamine by high pH anion exchange chromatography with electrochemical detection. *Food Chemistry*, 73, 367–372. DOI:10.1016/S0308-8146(01)00117-0.
- Castro, M. De, Vieira, S.N., Goncalves, R.A., Brito-Madurro, A.G. and Madurro, J.M., 2008.** Electrochemical and morphologic studies of nickel incorporation on graphite electrodes modified with polytyramine. *Journal of Materials Science*, 43, 475–482. DOI:10.1007/s10853-007-1880-7.
- Chanunpanich, N., Ulman, A., Strzhemechny, Y.M., Schwarz, S.A., Dormicik, J., Janke, A., Braun, H.G. and Kratzmüller, T., 2003.** Grafting polythiophene on polyethylene surfaces. *Polymer International*, 52, 172–178. DOI:10.1002/pi.1016.
- Chen, X.B., Issi, J.P. and Devaux, J., 1997.** The stability of polypyrrole and its composites. *Journal of Materials Science*, 32, 1515–1518.
- Chhabra, J., Li, Y.Z., Alkhouri, H., Blake, A.E., Ge, Q., Armour, C.L. and Hughes, J.M., 2007.** Histamine and tryptase modulate asthmatic airway smooth muscle GM-CSF and RANTES release. *European Respiratory Journal*, 29, 861–870. DOI:10.1183/09031936.00106306.
- Chiang, C.K., Druy, M.A., Gau, S.C., Heeger, A.J., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Park, Y.W. and Shirakawa, H., 1978.** Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1013-1015. DOI:10.1021/ja00471a081.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G., 1977.** Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39, 1098–1101. DOI:10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- Christensen, P.A. and Hamnett, A., 1991.** In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 36, 1263–1286. DOI:10.1016/0013-4686(91)80005-S.
- Cooper, S.E. and Venton, B.J., 2009.** Fast scan cyclic voltammetry for the detection of tyramine and octopamine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394, 329–336. DOI:10.1007/s00216-009-2616-0.
- Dadáková, E., Pelikánová, T. and Kalač, P., 2009.** Content of biogenic amines and polyamines in some species of European wild growing edible mushrooms. *European Food Research and Technology*, 230, 163–171. DOI:10.1007/s00217-009-1148-3.
- Dai, L., 1999.** Conjugated and fullerene containing polymers for electronic and photonic applications: Advanced syntheses and microlithographic fabrications. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 39, 273–387. DOI:10.1081/MC-100101421.
- Dall’olio, A., Dascola, Y., Varacca, V. and Bocchi, V., 1968.** Electrochemical oxidation of pyrrole in aqueous sulphuric acid. *Comptes Rendus C*, 267, 433-440.
- De La Blanca, E.S., Carrillo, I., Gonzalez-Tejera, M.J. and Hernandez-Fuentes, I., 2000.** Structure of polyfurane/perchlorate doped films by FTIR spectroscopy: Effect of the synthesis conditions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer*

Chemistry, 38, 291–298.

- Degefu, H., Amare, M., Tessema, M. and Admassie, S., 2014.** Lignin modified glassy carbon electrode for the electrochemical determination of histamine in human urine and wine samples. *Electrochimica Acta*, 121, 307–314. DOI:10.1016/j.electacta.2013.12.133.
- Del Prete, V., Costantini, A., Cecchini, F., Morassut, M. and Garcia-Moruno, E., 2009.** Occurrence of biogenic amines in wine: The role of grapes. *Food Chemistry*, 112, 474–481. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.102.
- Del Valle, M.A., Ugalde, L., Del Pino, F., Díaz, F.R. and Bernède, J.C., 2004.** Nucleation and growth mechanisms of poly(furan). Effect of electrolyte and monomer concentration in acetonitrile. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 272–276. DOI:10.1590/S0103-50532004000200018
- Del Valle, M.A., Ugalde, L., Díaz, F.R., Bodini, M.E. and Bernède, J.C., 2004.** Effect of working conditions on the morphology of electrosynthesized polyfuran. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1346–1354. DOI:10.1002/app.20129.
- Demirboğa, B. and Önal, A. M., 1999.** Electrochemical polymerization of furan and 2-methylfuran. *Synthetic Metals*, 99, 237–242. DOI:10.1016/S0379-6779(98)01509-4.
- Diaz, A.F. and Bargon, J., 1988.** Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, New York, 684 p., Skotheim, T.A. (Ed), 81-115.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P., 1979.** Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, 635-640. DOI:10.1039/c39790000635
- Dyer A.L. and Reynolds, J.R. 2007.** Electrochromism of conjugated conducting polymers in Handbook of Conducting Polymers. CRC Press, 2869 p., Skotheim, T.A. and Elsenbaumer, R.L. (Ed), 357-345.
- Eikerling, M., Kornyshev, A.A. and Spohr, E., 2008.** Proton conducting polymer electrolyte membranes: Water and structure in charge. *Fuel Cells I*, 215, 15–54. DOI:10.1007/12_2008_132.
- Elsenbaumer, R.L., Jen, K.V., Miller, G.G., Eckhardt, H., Shacklette, L.W. and Jow, R., 1987.** Poly(alkyl thiophenes) and poly(substituted heteroaromatic vinylenes): Versatile, highly conductive, processible polymers with tunable properties. *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 76, 400-406
- Engelmann, W., Zeyner, A., Markuske, K.D. and Aschenbach, J.R., 2009.** LC analysis of histamine and other biogenic amines in digesta cultures. *Chromatographia*, 70, 1207–1213. DOI:10.1365/s10337-009-1303-9.
- Ensafi, A.A., Taei, M. and Khayamian, T., 2010.** Simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly(p-xylene)sulfonephthalein modified glassy carbon electrode. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 79, 480–487. DOI:10.1016/j.colsurfb.2010.05.017.
- Epstein, A.J. and Macdiarmid, A.G., 1991.** Structure, order and the metallic state in polyaniline and its derivatives. *Synthetic Metals*, 41, 601–606. DOI:10.1016/0379-6779(91)91142-W.

- Fernandes, J.O., Judas, I.C., Oliveira, M.B., Ferreira, I.M.P.L.V.O. and Ferreira, M.A., 2001.** A GC-MS method for quantitation of histamine and other biogenic amines in beer. *Chromatographia*, 53, S327–S331. DOI:10.1007/BF02490351.
- Franzen, F. and Eysell, K., 1969.** Biologically Active Amines Found in Man. *Biologically Active Amines Found in Man*, ISBN: 9780080138770, 473 p., 63-91.
- Freund, M.S. and Deore, B.A., 2007.** Self Doped Conducting Polymers. *Self Doped Conducting Polymers*, ISBN: 9780470029695, 560 p., 1-326.
- Garnier, F., 1989.** Functionalized conducting polymers towards intelligent materials. *Advanced Materials*, DOI:10.1002/adma.19890010404.
- Genies, E.M., Bidan, G. and Diaz, A.F., 1983.** Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149, 101–113. DOI:10.1016/S0022-0728(83)80561-0.
- Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C., 1990.** Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals.*, 36, 139-182. DOI:10.1016/0379-6779(90)90050-U.
- Geto, A., Tessema, M. and Admassie, S., 2014.** Determination of histamine in fish muscle at multi walled carbon nanotubes coated conducting polymer modified glassy carbon electrode. *Synthetic Metals*, 191, 135–140. DOI:10.1016/j.synthmet.2014.03.005.
- Glenis, S., Benz, M., Legoff, E., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R. and Kanatzidis, M.G., 1993.** Polyfuran: A new synthetic approach and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 12519–12525. DOI:10.1021/ja00079a035.
- González-Tejera, M.J. and Carrillo, I., 2002.** Cyclic voltammetric behaviour of polyfuran perchlorate doped films. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 447–453. DOI:10.1023/A:1016381808539.
- Pletcher, D., Greef, R., Peat, R., Peter, L.M. and Robinson, J., 2001.** *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing, ISBN: 9781782420545, 442 p.
- Gumpu, M.B., Nesakumar, N., Sethuraman, S., Krishnan, U.M. and Rayappan, J.B.B., 2016.** Determination of putrescine in tiger prawn using an amperometric biosensor based on immobilization of diamine oxidase onto ceria nanospheres. *Food and Bioprocess Technology*, 9, 717–724. DOI:10.1007/s11947-016-1672-7.
- Gumpu, M.B., Nesakumar, N., Sethuraman, S., Krishnan, U.M. and Rayappan, J.B.B., 2014.** Development of electrochemical biosensor with ceria-PANI core-shell nano-interface for the detection of histamine. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 199, 330–338. DOI:10.1016/j.snb.2014.04.009.
- Gurunathan, K., Murugan, A.V., Marimuthu, R., Mulik, U. and Amalnerkar, D., 1999.** Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61, 173–191. DOI:10.1016/S0254-0584(99)00081-4.
- Halasz, A., Barath, A., Simon-Sarkadi, L. and Holzappel, W., 1994.** Biogenic amines

- and their production by microorganisms in food. *Trends in Food Science and Technology*, 5, 42-49. DOI:10.1016/0924-2244(94)90070-1
- Hammerich, O. and Lund, H., 2001.** *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker, 4. Edition, ISBN: 0-8247-0430-4, 1347 p., 589-620.
- Harada, H., Fuchigami, T. and Nonaka, T., 1991.** Degradation and its prevention, and the deactivation and reactivation of electroactive polythiophene films during oxidation/reduction cycles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 303, 139–150. DOI:10.1016/0022-0728(91)85121-5.
- Heeger, A., MacDiarmid, A.G. and Shirakawa, H., 2000.** The Nobel Prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences, 1-16.
- Heeger, A.J., 2001.** Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Current Applied Physics*, 1, 247–267. DOI:10.1016/S1567-1739(01)00053-0.
- Heinze, J., 1991.** Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 43, 2805–2823. DOI:10.1016/0379-6779(91)91183-B.
- Henao-Escobar, W., Del Torno-De Román, L., Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M.A. and Arcos-Martínez, M.J., 2016.** Dual enzymatic biosensor for simultaneous amperometric determination of histamine and putrescine. *Food Chemistry*, 190, 818–823. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.06.035.
- Henao-Escobar, W., Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M.A. and Arcos-Martínez, M.J., 2015a.** Resolution of quaternary mixtures of cadaverine, histamine, putrescine and tyramine by the square wave voltammetry and partial least squares method. *Talanta*, 143, 97–100. DOI:10.1016/j.talanta.2015.05.047.
- Henao-Escobar, W., Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M.A. and Arcos-Martínez, M.J., 2013a.** A screen printed disposable biosensor for selective determination of putrescine. *Microchimica Acta*, 180, 687–693. DOI:10.1007/s00604-013-0989-4.
- Henao-Escobar, W., Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M.A., Cascalheira, J.F., Dias-Cabral, A.C. and Arcos-Martínez, M.J., 2015b.** Characterization of a disposable electrochemical biosensor based on putrescine oxidase from *Micrococcus rubens* for the determination of putrescine. *Electroanalysis*, 27, 368–377. DOI:10.1002/elan.201400387.
- Henao-Escobar, W., Domínguez-Renedo, O., Asunción Alonso-Lomillo, M. and Julia Arcos-Martínez, M., 2013b.** Simultaneous determination of cadaverine and putrescine using a disposable monoamine oxidase based biosensor. *Talanta*, 117, 405–411. DOI:10.1016/j.talanta.2013.09.043.
- Hernández-Jover, T., Izquierdo-Pulido, M., Veciana-Nogués, M.T. and Vidal-Carou, M.C., 1996.** Biogenic amine sources in cooked cured shoulder pork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 3097–3101. DOI:10.1021/jf960250s.
- Hoet, P.H., Dinsdale, D., Verbeken, E.K., Demedts, M. and Nemery, B., 1996.** Putrescine accumulation in human pulmonary tumours. *British Journal of Cancer*, 73, 96–100. DOI:10.1038/bjc.1996.17.

- Holdcroft, S., 2001.** Patterning π -conjugated polymers. *Advanced Materials*, 13, 1753-1765. DOI:10.1002/1521-4095(200112)13:23<1753::AID-ADMA1753>3.0.CO;2-2
- Huang, X., Li, Y., Wang, P. and Wang, L., 2008.** Sensitive determination of dopamine and uric acid by the use of a glassy carbon electrode modified with poly(3-methylthiophene)/gold nanoparticle composites. *Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 24, 1563–1538.
- Jackson, J.A., Riordan, H.D., Neathery, S. and Revard, C., 1998.** Histamine levels in health and disease. *Journal of Orthomolecular Medicine*, 13, 236–240.
- Joosten, H.M.L.J., 1988.** The biogenic amines contents of Dutch cheese and their toxicological significance. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 42, 2-42.
- Kamat, S. V., Yadav, J.B., Puri, V., Puri, R.K. and Joo, O.S., 2011.** Characterization of poly(3-methyl thiophene) thin films prepared by modified chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 258, 482–488. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.08.084.
- Kavanoz, M., Bük, U. and Ülker, E., 2014.** Determination of hydroquinone using poly(3-methylthiophene) synthesized electrochemically on Pt electrode in methylene chloride. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 21–24. DOI:10.1002/app.40859,
- Kavanoz, M. and Pekmez, N.Ö., 2012.** Poly(vinylferrocenium) perchlorate-polyaniline composite film-coated electrode for amperometric determination of hydroquinone. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1175–1186. DOI:10.1007/s10008-011-1505-6.
- Kelley, A., Angolia, B. and Marawi, I., 2006.** Electrocatalytic activity of poly(3-methylthiophene) electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 397–404. DOI:10.1007/s10008-005-0032-8.
- Keow, C.M., Abu Bakar, F., Salleh, A.B., Heng, L.Y., Wagiran, R. and Bean, L.S., 2007.** An amperometric biosensor for the rapid assessment of histamine level in tiger prawn (*Penaeus monodon*) spoilage. *Food Chemistry*, 105, 1636–1641. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.04.027.
- Khuhawar, M.Y., Memon, A.A., Jaipal, P.D. and Bhangar, M.I., 1999.** Capillary gas chromatographic determination of putrescine and cadaverine in serum of cancer patients using trifluoroacetylacetone as derivatizing reagent. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 723, 17–24. DOI:10.1016/S0378-4347(98)00478-2.
- Khuhawar, M.Y., Zardari, L.A. and Laghari, A.J., 2008.** Ethyl chloroformate as a derivatizing reagent for capillary GC determination of dopamine, adrenaline, putrescine, and histamine. *Chromatographia*, 67, 847–851. DOI:10.1365/s10337-008-0574-x.
- Kitani, A., Kaya, M., Yano, J., Yoshikawa, K. and Sasaki, K., 1987.** Polyaniline : Formation reaction and structure. *Synthetic Metals*, 18, 341–346. DOI:10.1016/0379-6779(87)90902-7.
- Kittel, C., 2004.** *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8th Edition, ISBN: 978-0-

471-41526-8, 704 p., 89-128.

- Kobayashi, T., Yoneyama, H. and Tamura, H., 1984.** Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 161, 419–423. DOI:10.1016/S0022-0728(84)80201-6.
- Koppang, M.D., Witek, M., Blau, J. and Swain, G.M., 1999.** Electrochemical oxidation of polyamines at diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry*, 71, 1188–1195. DOI:10.1021/ac980697v.
- Koyama, J., Taga, S., Shimizu, K., Shimizu, M., Morita, I. and Takeuchi, A., 2011.** Simultaneous determination of histamine and prostaglandin D2 using an LC-ESI-MS/MS method with positive/negative ion-switching ionization modes: Application to the study of anti-allergic flavonoids on the degranulation of KU812 cells. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, 1385–1392. DOI:10.1007/s00216-011-5200-3.
- Kreuer, K.D., 2001.** On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185, 29–39. DOI:10.1016/S0376-7388(00)00632-3.
- Kreuer, K.D., Paddison, S.J., Spohr, E. and Schuster, M., 2004.** Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews*, 104, 4637–4678. DOI:10.1021/cr020715f.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998.** Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34, 1053–1060. DOI:10.1016/S0014-3057(97)00204-8.
- Kutunis, S., 2002.** Poli(etilentereftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 75s, 45-50.
- Larionova, D.A., Shtykov, S.N., Beloglazova, N. V. and Koroleva, E.N., 2008.** Effect of nucleophilic agents and organized media on the fluorimetric determination of histamine with o-phthalic aldehyde. *Journal of Analytical Chemistry*, 63, 1044–1050. DOI:10.1134/S1061934808110051.
- Lehane, L. and Olley, J., 2000.** Histamine fish poisoning revisited. *International Journal of Food Microbiology*, 58, 1-37. DOI:10.1016/S0168-1605(00)00296-8.
- Letheby, H., 1862.** On the production of a blue substance by the electrolysis of sulfate of aniline, *Journal of the Chemical Society*, 15,161-163.
- Li, Y., Hsieh, C.H., Lai, C.W., Chang, Y.F., Chan, H.Y., Tsai, C.F., Ho, J.A. and Wu, L.C., 2017.** Tyramine detection using PEDOT:PSS/AuNPs/1-methyl-4-mercaptopyridine modified screen-printed carbon electrode with molecularly imprinted polymer solid phase extraction. *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 142–149. DOI:10.1016/j.bios.2016.08.006.
- Lin, J.W.P. and Dudek, L.P., 1980.** Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 2869–2873. DOI:10.1002/pol.1980.170180910.
- Lin, M.S., Chen, C.H. and Chen, Z., 2011.** Development of structure-specific electrochemical sensor and its application for polyamines determination. *Electrochimica Acta*, 56, 1069–1075. DOI:10.1016/j.electacta.2010.10.083.

- Lin, R.Y., Schwartz, L.B., Curry, A., Pesola, G.R., Knight, R.J., Lee, H.S., Bakalchuk, L., Tenenbaum, C. and Westfal, R.E., 2000.** Histamine and tryptase levels in patients with acute allergic reactions: An emergency department based study. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 106, 65–71. DOI:10.1067/mai.2000.107600.
- Lin, Y.T., Chen, C.H. and Lin, M.S., 2017.** Enzyme-free amperometric method for rapid determination of histamine by using surface oxide regeneration behavior of copper electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 255, 2838–2843. DOI:10.1016/j.snb.2017.09.101
- Long, G.L. and Winefordner, J.D., 1983.** Limit of detection: A closer look at the IUPAC definition, *Analytical Chemistry*, 55, 712A–724A.
- Löser, C., 2000.** Polyamines in human and animal milk. *The British journal of Nutrition*, 84, S55–S58. DOI:10.1017/S0007114500002257.
- Luong, J.H.T., Hrapovic, S. and Wang, D., 2005.** Multiwall carbon nanotube (MWCNT) based electrochemical biosensors for mediatorless detection of putrescine. *Electroanalysis*, 17, 47–53. DOI:10.1002/elan.200403117.
- MacDiarmid, A.G., 2001a.** “Synthetic Metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie - International Edition*, 40, 2581–2590. DOI:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581:AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
- MacDiarmid, A.G., 2001b.** “Synthetic Metals”: A novel role for organic polymers. *Current Applied Physics*, 1, 269–279. DOI:10.1016/S1567-1739(01)00051-7.
- MacDiarmid, A.G., 1997.** Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synthetic Metals*, 84, 27–34. DOI:10.1016/S0379-6779(97)80658-3.
- MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J., 1989.** Polyanilines: A novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317–320. DOI:10.1039/dc9898800317
- Maijala, R., 1994.** Histamine and tyramine production by a lactobacillus strain subjected to external pH decrease. *Journal of Food Protection*, 57, 259–262. DOI:10.4315/0362-028X-57.3.259.
- Maijala, R.L., Eerola, S.H., Aho, M.A. and Hirn, J.A., 1993.** The effect of GDL-induced pH decrease on the formation of biogenic amines in meat. *Journal of Food Protection*, 56, 125–129. DOI:10.4315/0362-028X-56.2.125.
- Mark, H.B., Atta, N., Ma, Y.L., Petticrew, K.L., Zimmer, H., Shi, Y., Lunsford, S.K., Rubinson, J.F. and Galal, A., 1995.** The electrochemistry of neurotransmitters at conducting organic polymer electrodes: Electrocatalysis and analytical applications. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38, 229–245. DOI:10.1016/0302-4598(95)01846-7.
- Maroneze, C.M., Arenas, L.T., Luz, R.C.S., Benvenuti, E. V., Landers, R. and Gushikem, Y., 2008.** Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. *Electrochimica Acta*, 53, 4167–4175. DOI:10.1016/j.electacta.2007.12.072.
- Martinez, R., Alvarez, R. and Gandini, A., 1989.** The cationic polymerization of 2-alkenyl furans. V. Kinetic of the polymerization of 2-ethenyl furan. *Acta*

- Polymerica, 40, 613–618. DOI:10.1002/actp.1989.010400915.
- Mastragostino, M. and Soddu, L., 1990.** Electrochemical characterization of “n” doped polyheterocyclic conducting polymers-I. Polybithiophene. *Electrochimica Acta*, 35, 463–466. DOI:10.1016/0013-4686(90)87029-2.
- Mazloum-Ardakani, M., Rajabi, H., Beitollahi, H., Bi, B., Mirjalili, F., Akbari, A. and Taghavinia, N., 2010.** Voltammetric determination of dopamine at the surface of TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 5, 147–157.
- McCullough, R.D., 1998.** The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10, 93–116. DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F.
- McCullough, R.D. 1999.** Handbook of Oligo- and Polythiophenes. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-29445-7, 558 p., Fichou, D. (Ed.), 1-44.
- McCullough, R.D. and Jeffries-EL, M.J., 2007.** Handbook of Conducting Polymers. CRC Press, 3. Edition, ISBN: 9781574446654, 1680 p., Skotheim, T.A. and Reynolds, J.(Ed.), 345-421.
- Metcalf, D.D., Baram, D. and Mekori, Y.A., 1997.** Mast cells. *Physiological Reviews*, 77, 1033–1079. DOI:10.1016/j.iac.2006.05.007.
- Moliton, A. and Hiorns, R.C., 2004.** Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53, 1397–1412. DOI:10.1002/pi.1587.
- Monk, P.M.S., Mortimer, R.J. and Rosseinsky, D.R., 2007.** Electrochromism and Electrochromic Devices. Cambridge University Press, ISBN: 978-0-521-82269-5, 504 p., 419-475.
- Mostany, J. and Scharifker, B.R., 1997.** Direct microcalorimetric measurement of doping and overoxidation processes in polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 42, 291–301. DOI:10.1016/0013-4686(96)00162-4.
- Natta, G., Mazzanti, G., Atti Accad, P. and Nazl. Lincei, C., 1958.** Stereospecific polymerization of acetylene. *Scienze Fisiche, Matematiche Naturali Rendiconti*, 25, 3-12.
- Nessakh, B., Kotkowska-Machnik, Z. and Tedjar, F., 1990.** Electrochemical behaviour of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 296, 263–268. DOI:10.1016/0022-0728(90)87249-J.
- Niculescu, M., Frébort, I., Peč, P., Galuszka, P., Mattiasson, B. and Csöregi, E., 2000.** Amine oxidase based amperometric biosensors for histamine detection. *Electroanalysis*, 12, 369–375. DOI:10.1002/(SICI)1521-4109(20000301) 12:5 < 369::AID-ELAN369>3.0.CO;2-J.
- Niemi, V.M., Knuutila, P., Österholm, J.E. and Korvola, J., 1992.** Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer*, 33, 1559–1562. DOI:10.1016/0032-3861(92)90138-M.
- Nout, M.J.R., 1994.** Fermented foods and food safety. *Food Research International*, 27, 291–298. doi:10.1016/0963-9969(94)90097-3.

- Novak, P. and Vielstich, W., 1990.** The influence of water on the cycling behavior of the polypyrrole electrode in lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1036-1042.
- Novák, P., Müller, K., Santhanam, K.S. V. and Haas, O., 1997.** Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 97, 207–282. DOI:10.1021/cr941181o.
- Novak, P., Rasch, B. and Vielstich, W., 1991.** Overoxidation of polypyrrole in propylene carbonate an in situ ftir study. *Journal of The Electrochemical Society*, 138, 3300–3304. DOI:10.1149/1.2085406.
- Ofer, D., Crooks, R.M. and Wrighton, M.S., 1990.** Potential dependence of the conductivity of highly oxidized poly thiophenes, polypyrroles, and poly aniline: Finite windows of high conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 7869–7879. DOI:10.1021/ja00178a004.
- Ohsawa, T., Kaneto, K. and Yoshino, K., 1984.** Electrical and optical properties of electrochemically prepared polyfuran. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23, L663–L665. DOI:10.1143/JJAP.23.L663.
- O'Neil, Kevin D., 2012.** Scanning Probe Microscopy Studies of the Properties of Conducting Polymers. Doctor of Philosophy. The University of Western Ontario, The School of Graduate and Postdoctoral Studies London, 172 p., 21-23.
- Otero, T.F. and Angulo, E., 1992.** Comparative kinetic studies of polypyrrole electrogeneration from acetonitrile solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 369–375. DOI:10.1007/BF01092691.
- Otero, T.F., Tejada, R. and Elola, A.S., 1987.** Formation and modification of polypyrrole films on platinum electrodes by cyclic voltammetry and anodic polarization. *Polymer*, 28, 651–658. DOI:10.1016/0032-3861(87)90483-6.
- Paddison, S.J., 2003.** Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid - based polymer electrolyte membranes. *Annual Review of Materials Research*, 33, 289–319. DOI:10.1146/annurev.matsci.33.022702.155102.
- Park, D.-S., Shim, Y.B. and Park, S.M., 1993.** Degradation of electrochemically prepared polypyrrole in aqueous sulfuric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 140, 609–614. DOI:10.1149/1.2056130.
- Pearson, G., 1963.** Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533–3539. DOI:10.1021/ja00905a001.
- Pfluger, P., Krounbi, M., Street, G.B. and Weiser, G., 1983.** The chemical and physical properties of pyrrole-based conducting polymers: The oxidation of neutral polypyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 78, 3212–3218. DOI:10.1063/1.445237.
- Pietrzyk, A., Suriyanarayanan, S., Kutner, W., Chitta, R. and D'Souza, F., 2009.** Selective histamine piezoelectric chemosensor using a recognition film of the molecularly imprinted polymer of bis(bithiophene) derivatives. *Analytical Chemistry*, 81, 2633–2643. DOI:10.1021/ac8025652.
- Pihel, K., Hsieh, S., Jorgenson, J.W. and Wightman, R.M., 1995.** Electrochemical detection of histamine and 5-hydroxytryptamine at isolated mast cells. *Analytical*

- Chemistry, 67, 4514–4521. DOI:10.1021/ac00120a014.
- Pons, S. and Hinman, A.S., 1984.** Anodic oxidation of furans in aprotic solvents. *Electrochimica Acta*, 29, 1251–1255. DOI:10.1016/0013-4686(84)87187-X.
- Pron, A. and Rannou, P., 2002.** Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27, 135–190. DOI:10.1016/S0079-6700(01)00043-0.
- Pud, A.A., 1994.** Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems. *Synthetic Metals*, 66., 1–18. DOI:10.1016/0379-6779(94)90155-4.
- Pyo, M., Reynolds, J.R., Warren, L.F. and Marcy, H.O., 1994.** Long-term redox switching stability of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 68, 71–77. DOI:10.1016/0379-6779(94)90149-X.
- Qi, Z.G. and Pickup, P.G., 1992.** Reactivation of poly(3-methylthiophene) following overoxidation in the presence of chloride. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22, 1675–1676. DOI:10.1039/C39920001675.
- Quemener, V., Blanchard, Y., Chamailard, L., Havouis, R., Cipolla, B. and Moulinoux, P.J., 1994.** Polyamine deprivation: A new tool in cancer treatment. *Anticancer Research*, 14, 443–448.
- Randles, B.J., 1938.** Cathode ray polarograph a cathode ray polarograph. *Industrial Engineering Chemistry, Phillips Technology Review Chemistry* 73, 213–77.
- Rang, H., Dale, M., Ritter, M., Flower, R. and Henderson, G., 1995.** Rang and Dale's Pharmacology. 8. Edition, ISBN: 9780702053627, 776 p., 126-154.
- Rangamani, A.G., McTigue, P.T. and Verity, B., 1995.** Slow deactivation of polypyrrole during oxidation-reduction cycles. *Synthetic Metals*, 68, 183–190. DOI:10.1016/0379-6779(94)02278-7.
- Raof, J.B., Ojani, R., Amiri-Aref, M. and Baghayeri, M., 2012a.** Electrodeposition of quercetin at a multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode as a novel and efficient voltammetric sensor for simultaneous determination of levodopa, uric acid and tyramine. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 166–167, 508–518. DOI:10.1016/j.snb.2012.02.096.
- Raof, J.B., Ojani, R., Baghayeri, M. and Amiri-Aref, M., 2012b.** Application of a glassy carbon electrode modified with functionalized multi-walled carbon nanotubes as a sensor device for simultaneous determination of acetaminophen and tyramine. *Analytical Methods*, 4, 579-1587. DOI:10.1039/c2ay05494a.
- Rebbi, C., 1979.** Solitons in particle physics. *Scientific American*, 240, 92-116.
- Rembold, E. A., 1947.** Ph.D. Thesis. Ohio State University.
- Reynolds, J.R., Pyo, M. and Qiu, Y.J., 1993.** Cation and anion dominated ion transport during electrochemical. *Synthetic Metals*, 55, 1388–1395.
- Rice, S.L., Eitenmiller, R.R. and Kohler, P.E., 1976.** Biologically active amines in food: A review. *Journal of Milk and Food Technology*, 39, 353-358. DOI: 10.4315/0022-2747-39.5.353
- Roncali, J., Blanchard, P. and Frère, P., 2005.** 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems.

Journal of Materials Chemistry, 15, 1589–1610. DOI:10.1039/B415481A.

- Roncali, J., Garreau, R., Yassar, A., Marque, P., Garnier, F. and Lemaire, M., 1987.** Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes). *Journal of Physical Chemistry*, 91, 6706–6714. DOI:10.1021/j1003 11a 030.
- Rosini, E., Tonin, F., Vasylieva, N., Marinesco, S. and Pollegioni, L., 2014.** Evolution of histamine oxidase activity for biotechnological applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 739–748. DOI:10.1007/s00253-013-5159-4.
- Sabouraud, G., Sadki, S. and Brodie, N., 2000.** The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29, 283–293. DOI:10.1039/a807124a.
- Saghatforoush, L., Hasanzadeh, M. and Shadjou, N., 2014.** Polystyrene-graphene oxide modified glassy carbon electrode as a new class of polymeric nanosensors for electrochemical determination of histamine. *Chinese Chemical Letters*, 25, 655–658. DOI:10.1016/j.ccllet.2014.01.014.
- Sánchez-Paniagua López, M., Redondo-Gómez, E. and López-Ruiz, B., 2017.** Electrochemical enzyme biosensors based on calcium phosphate materials for tyramine detection in food samples. *Talanta*, 175, 209–216. DOI:10.1016/j.talanta.2017.07.033.
- Sato, M. aki, Tanaka, S. and Kaeriyama, K., 1986.** Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): Comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene). *Synthetic Metals*, 14, 279–288. DOI:10.1016/0379-6779(86)90041-X.
- Saunders, B.R., Fleming, R.J. and Murray, K.S., 1995.** Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions. *Chemistry of Materials*, 7, 1082–1094. DOI:10.1021/cm00054a007.
- Schopf, G. and Koßmehl, G. 1997.** Polythiophenes - electrically conductive polymers. *Advances in Polymer Science*, 129, 1–166.
- Seiler, N., 1977.** Assay procedures for polyamines in urine, serum, and cerebrospinal fluid. *Clinical Chemistry*, 23, 1519-1526.
- Shalaby, A.R., 1996.** Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International*, 29, 675–690. DOI:10.1016/S0963-9969(96)00066-X.
- Shibata, M., Kawashita, K.-I., Yosomiya, R. and Gongzheng, Z., 2001.** Electrochromic properties of polypyrrole composite films in solid polymer electrolyte. *European Polymer Journal*, 37, 915–919. DOI:10.1016/S0014-3057(00)00218-4.
- Shilabin, A.G. and Entezami, A.A., 2000.** Electrochemical behaviour of conducting polyfuran derivatives containing pyrrole, thiophene and ethylenic spacers. *European Polymer Journal*, 36, 2005–2020. DOI:10.1016/S0014-3057(99)00262-1.
- Shirakawa, H., 2001.** The discovery of polyacetylene film - The dawning of an era of

- conducting polymers. *Current Applied Physics*, 1, 281–286. DOI:10.1016/S1567-1739(01)00052-9.
- Shirakawa, H., 1995.** Synthesis and characterization of highly conducting polyacetylene. *Synthetic Metals*, 69, 3–8. DOI:10.1016/0379-6779(94)02340-5.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977.** Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578–580. DOI:10.1039/c39770000578.
- Sinell, H.J., 1978.** Biogene amino als risikofaktoren in der fischhygiene. *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 29, 206-210.
- Skaarup, S., West, K., Gunaratne, L.M.W.K., Vidanapathirana, K.P. and Careem, M.A., 2000.** Determination of ionic carriers in polypyrrole. *Solid State Ionics*, 136–137, 577–582. DOI:10.1016/S0167-2738(00)00340-4.
- Skotheim, T.A., Elsenbaumer, E. and Reynolds, J.R., 1999.** Handbook of conducting polymers, 2nd edition. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 15, 1-37. DOI:10.1109/MEI.1999.744595.
- Spehar-Délèze, A.M., Almadaghi, S. and O’Sullivan, C., 2015.** Development of solid-state electrochemiluminescence (ECL) sensor based on Ru(bpy)₃²⁺-encapsulated silica nanoparticles for the detection of biogenic polyamines. *Chemosensors*, 3, 178–189. DOI:10.3390/chemosensors3020178.
- Stanley, D.E., 1999.** Tietz textbook of clinical chemistry. *The Journal of the American Medical Association*. 282, 283–283. DOI:10.1001/jama.282.3.283.
- Steiner, M.S., Meier, R.J., Spangler, C., Duerkop, A. and Wolfbeis, O.S., 2009.** Determination of biogenic amines by capillary electrophoresis using a chameleon type of fluorescent stain. *Microchimica Acta*, 167, 259–266. DOI:10.1007/s00604-009-0247-y.
- Stenger-Smith, J.D., 1998.** Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. *Progress in Polymer Science*, 23, 57–79. DOI:10.1016/S0079-6700(97)00024-5.
- Stephan, A.M., 2006.** Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42, 21-42. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- Street, G.B., Clarke, T.C., Krounbi, K., Pfluger, P., Rabolt, J.F. and Geiss, R.H., 1982.** Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 23, 117–118. DOI:10.1080/00268948208072174.
- Su, W.P. and Schrieffer, J.R., 1980.** Soliton dynamics in polyacetylene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77, 5626–5629. DOI:10.1073/pnas.77.10.5626.
- Su, W.P., Schrieffer, J.R. and Heeger, A.J., 1980.** Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22, 2099–2111. DOI:10.1103/PhysRevB.22.2099.
- Su, W.P., Schrieffer, J.R. and Heeger, A.J., 1979.** Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42, 1698–1701. DOI:10.1103/PhysRevLett.42.1698.

- Tashiro, K., Takano, K., Kobayashi, M., Chatani, Y. and Tadokoro, H., 1984.** Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content. *Ferroelectrics*, 57, 297–326. DOI:10.1080/00150198408012770.
- Tenreiro, A.M., Nabais, C., Correia, J.P., Fernandes, F.M.S.S., Romero, J.R. and Abrantes, L.M., 2007.** Progress in the understanding of tyramine electropolymerisation mechanism. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, 1059–1069. DOI:10.1007/s10008-007-0268-6.
- Thomann, H., Dalton, L.R., Tomkiewicz, Y., Shiren, N.S. and Clarke, T.C., 1983.** Electron nuclear double resonance determination of the C13 and H1 hyperfine tensors for polyacetylene. *Physical Review Letters*, 50, 533–536. DOI:10.1103/PhysRevLett.50.533.
- Tokita, S., Takahashi, K. and Kotani, H., 2006.** Recent advances in molecular pharmacology of the histamine systems: Physiology and pharmacology of histamine H3 receptor: Roles in feeding regulation and therapeutic potential for metabolic disorders. *Journal of Pharmacological Sciences*, 101, 12–18. DOI:10.1254/jphs.FMJ06001X4.
- Torreggiani, A., Tamba, M., Bonora, S. and Fini, G., 2003.** Raman and IR study on copper binding of histamine. *Biopolymers*, 72, 290–298. DOI:10.1002/bip.10406.
- Tourillon, G. and Garnier, F., 1982.** New electrochemically generated organic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173–178. DOI:10.1016/0022-0728(82)90015-8.
- Tran, L.D., Piro, B., Pham, M.C., Ledoan, T., Angiari, C., Dao, L.H. and Teston, F., 2003.** A polytyramine film for covalent immobilization of oligonucleotides and hybridization. *Synthetic Metals*, 139, 251–262. DOI:10.1016/S0379-6779(03)00131-0.
- Van Hoang, H. and Holze, R., 2006.** Electrochemical synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their characterization. *Chemistry of Materials*, 18, 1976–1980. DOI:10.1021/cm052707w.
- Vasylieva, N., Maucler, C., Meiller, A., Viscogliosi, H., Lieutaud, T., Barbier, D. and Marinesco, S., 2013.** Immobilization method to preserve enzyme specificity in biosensors: consequences for brain glutamate detection. *Analytical Chemistry*, 85, 2507–2515. DOI:10.1021/ac3035794.
- Veseli, A., Vasjari, M., Arbnesi, T., Hajrizi, A., Švorc, ubomír, Samphao, A. and Kalcher, K., 2016.** Electrochemical determination of histamine in fish sauce using heterogeneous carbon electrodes modified with rhenium(IV) oxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 228, 774–781. DOI:10.1016/j.snb.2016.01.085.
- Visy, C., Lukkari, J. and Kankare, J., 1991.** A thermodynamic approach to the interpretation of anodic and cathodic doping of poly(3-methylthiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 319, 85–100. DOI:10.1016/0022-0728(91)87069-G.
- Vorotyntsev, M.A., Zinovyeva, V.A. and Konev, D.V., 2010.** *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32414-9, 296 p., Cosnier, S. and Karyakin, A. (Ed.), 27-50.

- Walatka, V. V., Labes, M.M. and Perlstein, J.H., 1973.** Polysulfur nitride-a one-dimensional chain with a metallic ground state. *Physical Review Letters*, 31, 1139–1142. DOI:10.1103/PhysRevLett.31.1139.
- Wallace, G.G., Teasdale, P.R., Spinks, G.M. and Kane-Maguire, L.A.P., 2009.** *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. CRC Press, 2. Edition, ISBN-13: 978-1-4200-3189-8, 226 p., 59-97.
- Wan, X., Yan, F., Jin, S., Liu, X. and Xue, G., 1999.** Low potential electrochemical synthesis of polyfuran and characterization of the obtained free-standing film. *Chemistry of Materials*, 11, 2400–2407. DOI:10.1021/cm9900453.
- Wan, X.B., Li, A., He, J.B., Zhou, D.S., Xue, G. and Wang, T.W., 2002.** Electrochemical degradation of polyfuran in wet acetonitrile and aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3160–3165. DOI:10.1002/app.11343.
- Wang, J. and Li, R., 1989.** Highly stable voltammetric measurements of phenolic compounds at poly(3-methylthiophene)-coated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 61, 2809–2811. DOI:10.1021/ac00199a025.
- Wang, S., Tanaka, K. and Yamabe, T., 1989.** A study of the electroactivity decay of polythiophene film electrodes. *Synthetic Metals*, 32, 141–150. DOI:10.1016/0379-6779(89)90837-0.
- Wang, T. and Tan, Y.J., 2006.** Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method. *Corrosion Science*, 48, 2274–2290. DOI:10.1016/j.corsci.2005.07.012.
- Wei, Y. and Tian, J., 1992.** A gel permeation chromatography study of electrochemically synthesized poly(3-alkylthiophene)s. *Polymer*, 33, 4872–4874. DOI:10.1016/0032-3861(92)90708-5.
- Witek, M.A. and Swain, G.M., 2001.** Aliphatic polyamine oxidation response variability and stability at boron-doped diamond thin film electrodes as studied by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 440, 119–129. DOI:10.1016/S0003-2670(01)01055-8.
- Witkowski, A., Freund, M.S. and Brajter-Toth, A., 1991.** Effect of electrode substrate on the morphology and selectivity of overoxidized polypyrrole films. *Analytical Chemistry*, 63, 622–626. DOI:10.1021/ac00006a013.
- Wood, J.D., 2006.** Histamine, mast cells, and the enteric nervous system in the irritable bowel syndrome, enteritis, and food allergies. *Gut*, 55, 445–447. DOI:10.1136/gut.2005.079046.
- Xia, H., Kitazumi, Y., Shirai, O., Ohta, H., Kurihara, S. and Kano, K., 2017.** Putrescine oxidase/oxidase co-immobilized and mediatorless mesoporous microelectrode for diffusion controlled steady state amperometric detection of putrescine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 804, 128–132. DOI:10.1016/j.jelechem.2017.09.056.
- Yamada, R., Fujieda, N., Tsutsumi, M., Tsujimura, S., Shirai, O. and Kano, K., 2008.** Bioelectrochemical determination at histamine dehydrogenase-based electrodes. *Electrochemistry*, 76, 600–602.

- Yamamoto, K., Takagi, K., Kano, K. and Ikeda, T., 2001.** Bioelectrocatalytic detection of histamine using quinohemoprotein amine dehydrogenase and the native electron acceptor cytochrome c-550. *Electroanalysis*, 13, 375–379. DOI:10.1002/1521-4109(200104)13:5<375::AID-ELAN375>3.0.CO;2-R.
- Yamamoto, T., Sanechika, K. and Yamamoto, A., 1980.** Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18, 9–12. DOI:10.1002/pol.1980.130180103.
- Yang, H. and Bard, A.J., 1992.** The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339, 423–449. DOI:10.1016/0022-0728(92)80466-H.
- Yerlikaya, P. ve Gököğlü, N., 2002.** Biyojen Aminler ve Önemi. Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Dergisi, 6, 24-30.
- Yeğın, S., 2006.** Geleneksel Fermente Ürünlerimizden Olan Bozada Biyojen Amin Varlığının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 182910.
- Yoshino, K., Hayashi, S. and Sugimoto, R., 1984.** Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23, L899–L900. DOI:10.1143/JJAP.23.L899.
- Zeng, K., Tachikawa, H., Zhu, Z. and Davidson, V.L., 2000.** Amperometric detection of histamine with a methylamine dehydrogenase polypyrrole-based sensor. *Analytical Chemistry*, 72, 2211–2215. DOI:10.1021/ac9911138.
- Zhang, Y., Zhang, M., Wei, Q., Gao, Y., Guo, L., Al-Ghanim, K.A., Mahboob, S. and Zhang, X., 2016.** An easily fabricated electrochemical sensor based on a graphene-modified glassy carbon electrode for determination of octopamine and tyramine. *Sensors*, 16, 535–539. DOI:10.3390/s16040535.
- Zotti, G. and Schiavon, G., 1994.** Electrochemical n-doping of poly(dithienylvinylene). A comparison of cyclovoltammetric and conductive properties in n- and p-doping. *Synthetic Metals*, 63, 53–56. DOI:10.1016/0379-6779(94)90248-8.
- Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A. and Pagani, G., 1989.** Electrochemical polymerization of 3-alkylthiopyrroles. *Synthetic Metals*, 28, 183–186. DOI:10.1016/0379-6779(89)90518-3.
- Zotti, G., Schiavon, G., Comisso, N., Berlin, A. and Pagani, G., 1990.** Electrochemical synthesis and characterization of polyconjugated polyfuran. *Synthetic Metals*, 36, 337–351. DOI:10.1016/0379-6779(90)90258-M.
- Zotti, G., Schiavon, G., and Zecchin, S., 1995.** Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena. *Synthetic Metals*, 72, 275–281. DOI:10.1016/0379-6779(95)03280-0.

EKLER

Ek Tablo 1. Putresin tayini için geliştirilen bazı elektrokimyasal sensör ve biyosensörlerin analitik performans bakımından karşılaştırılması.

Yöntem	M. Elektrot	LOD (mM)	D. Aralığı (mM)	R ²	Referans
Amp.	MWCNT/GC	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3} - 0,25$	0,996	(Luong vd., 2005)
Amp.	GC	$5,0 \times 10^{-3}$	0,01 – 0,25	0,99	(Bóka vd., 2012)
Amp.	TTF/SPCE	$17,2 \times 10^{-3} \pm 4,6 \times 10^{-3}$	$16 \times 10^{-3} - 0,1$	–	(Henaó-Escobar vd., 2013a)
Amp.	AuNPs/TTF/SPCE	$9,9 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-3} - 74,1 \times 10^{-3}$	–	(Henaó-Escobar vd., 2013b)
Amp.	CeO ₂ /Chitosan/GC	–	$0,1 \times 10^{-3} - 5,0$	0,99	(Gumpu vd., 2016)
Amp.	TTF/SPCE	$10 \times 10^{-3} \pm 0,6 \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-3} - 0,2$	0,998	(Henaó-Escobar vd., 2016)
CV	LnPc ₂ /SPCE	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3} - 0,1$	–	(Apetrei ve Apetrei, 2016)
ECL	RuNP/SPCE	$0,9 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-3} - 0,02$	0,994	(Spehar-Délèze vd., 2015)
FIA	Cu/Pt	$1,1 \times 10^{-4}$	–	–	(Lin vd., 2011)
FIA	BDD	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0$	–	(Witek ve Swain, 2001)
Amp.	PF/Pt	$6,63 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-3} - 125$	0,997	Bu çalışma

Amp: amperometri, MWCNT: çok cidarlı karbon nanotüp, LnPc₂: bisftalosiyenin, TTF: tetratiafulvalen, FIA: akış enjeksiyon analiz, ECL: elektrokemiluminesans, NPs: nano partikül, SPCE: ekran baskılı elektrot, BDD: bor katkılı elmas elektrot, GC: camı karbon elektrot.

Ek Tablo 2. Histamin tayini için geliştirilen bazı elektrokimyasal sensör ve biyosensörlerin analitik performans bakımından karşılaştırılması.

Yöntem	M. Elektrot	LOD (mM)	D. Aralığı (mM)	R ²	Referans
FIA	PVI ₁₃ -dmeOs/GC	$2,2 \times 10^{-3}$	0,01 – 0,20	–	(Niculescu vd., 2000)
Amp.	Poly(HEMA)/CPSPE	0,65 ppm	up to 60 ppm	0,994	(Keow vd., 2007)
Amp.	CeO ₂ -PANI/GC	$4,9 \times 10^{-3}$	0,45 – 1,05	–	(Gumpu vd., 2014)
Amp.	PPD/Pt	$1,5 \times 10^{-7}$	up to 0,02	–	(Rosini vdl., 2014)
Amp.	PVI ₁₃ -dmeOs/GC	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$ – 0,03	–	(Yamada vd., 2008)
Amp.	PPy/Au	–	$2,5 \times 10^{-4}$ – 4,0	–	(Zeng vd., 2000)
Amp.	PySSPy/Au	$0,5 \times 10^{-3}$	up to 1,5	–	(Yamamoto vdl., 2001)
PAD	nAu/GC	$0,6 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$ – 0,1	–	(Carralero vd., 2005)
FIA	Au	0,35 pg/ml	1.1 – 5555 pg/ml	0,998	(Akbari-adergani vd., 2010)
DPV	MWCNTs/p-(AHNSA)/GC	$7,6 \times 10^{-5}$	$0,1 \times 10^{-3}$ – 0,10	0,998	(Geto vd., 2014)
Amp.	ReO ₂ /SPCE	0,2 mg/l	0,5 – 10 mg/l	0,999	(Veseli vdl., 2016)
SWV	Lignin/GC	$0,28 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-4}$ – 0,20	0,999	(Degefu vd., 2014)
DPV	PS/GONC/GC	$0,3 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-3}$ – $0,3 \times 10^{-2}$	0,992	(Saghatforoush vd., 2014)
Amp.	PF/Pt	$7,33 \times 10^{-2}$	0,24 – 35	0,997	Bu çalışma

FIA: akış enjeksiyon analiz, Amp: amperometri, PAD : puls amperometrik tayin, DPV : diferansiyel puls voltametri, SWV : kare dalga voltametri, PS: polistiren, GONC: grafen oksit nonokompozit, PPy: polipirol, AHNSA: 4-amino-3-hidroksinaftalen sulfonik aist, PVI₁₃-dmeOs: poli(1-vinilimidazol), CPSPE: karbon pasta ekran baskılı elektrot, HEMA: 2-hidroksietil metakrilat, PySSPy: 4,4'-ditiopiridin.

Ek Tablo 3. Tiramin tayini için geliştirilen bazı elektrokimyasal sensör ve biyosensörlerin analitik performans bakımından karşılaştırılması.

Yöntem	M. Elektrot	LOD (mM)	D. Aralık (mM)	R ²	Referans
Amp.	PO ₄ -Ppy/Pt	$0,57 \times 10^{-3}$	$4,0 - 80 \times 10^{-3}$	0,998	(Apetrei ve Apetrei, 2013)
Amp.	Carbon ink/SPCE	$2,0 \pm 0,18 \times 10^{-3}$	$2,0 - 164 \times 10^{-3}$	0,998	(Calvo-Pérez vd., 2013)
DPV	Q/MWCNT/GCE	$0,647 \times 10^{-3}$	$0,7 - 75 \times 10^{-3}$	–	(Raof vd., 2012a)
CV	CFME	$0,18 \times 10^{-4}$	up to 5×10^{-3}	0,995	(Cooper ve Venton, 2009)
DPV	ERGO/GCE	$0,03 \times 10^{-3}$	$0,1 - 25 \times 10^{-3}$	0,994	(Zhang vd., 2016)
DPV.	MWCNT/GCE	$0,8 \times 10^{-3}$	$17 - 85 \times 10^{-3}$	–	(Raof vd., 2012b)
DPV	P3MT/Pt	$1,32 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-3} - 14$	0,997	Bu çalışma

Q: kuersetin, MWCNT: çok cidarlı karbon nanotüp, GCE: camı karbon elektrot, CFME: karbon fiber mikro elektrot, ERGO: elektro indirgenmiş grafen oksit , SPCE: ekran baskılı karbon elektrot, Ppy: polipirol.

ÖZGEÇMİŞ

Ali KÜÇÜK, 13/05/1980 Trabzon'da doğdu. 1998 yılında başladığı lisans eğitimini 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı doktora eğitimini halen devam ettirmektedir.

