

**ULTRAMİKROELEKTROT (UME)
HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI**

**PREPARATION OF ULTRAMICROELECTRODE
AND ITS APPLICATIONS**

GÜNEŞ EROĞLU

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :
Prof. Dr. Mehmet Doğan

Üye (Danışman) :
Doç. Dr. Serdar Abacı

Üye :
Prof. Dr. Sema Bektaş

Üye :
Doç. Dr. Nuray Öğün Şatıroğlu

Üye :
Yrd. Doç. Dr. Yasemin Arslan Udum

ONAY

Bu tez ... /... / 2009 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

.. /... / 2009

Prof. Dr. Erdem Yazgan
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ULTRAMİKROELEKTROT (UME) HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI

Güneş Eroğlu

ÖZ

Son on yıl içinde ultramikroelektrotlarla (UME) birçok voltametrik çalışma yapılmıştır. UMElerin voltametrik veriler için oldukça gelişmiş sinyal/gürültü oranı ve düşük tayin limitleri oluşturma kapasitesi nedeniyle bir çok uygulama alanı vardır. UME üretiminde ilk aşama, metal yüzeyin üzerine kendi kendine oluşan tek tabaka (SAM) kaplanmasıdır. Böylece kontrol edilebilir kimyasal fonksiyonelliğe sahip yüzeyler elde edilebilir. SAM kaplı yüzey üzerine iletken polimerler uygun şekilde kaplanarak UME elde edilir ve UME üretimi elektrokimyasal ve spektroskopik yollarla denetlenebilir.

Bu çalışmada, ilk önce altın (Au) yüzeyler, 4-merkapt-1-bütanol (MB) çözeltisinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanmıştır. Oluşturulan bu yüzeyler üzerinde sırasıyla pirol ve anilinin elektropolimerizasyonları dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak Au yüzeyler, 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltisi içerisinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanmıştır ve yüzey üzerinde sadece polianilin (PANI) oluşturularak UME elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonucunda 0.1 M Fe²⁺ çözeltisi içerisinde belirlenen koşullarda UME davranışına yakın davranış elde edilmiştir. Elde edilen UME, DNA tayininde kullanılmıştır. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle yapılan bu çalışmalarda, UMEnin makroelektrotlara göre daha avantajlı olduğu saptanmış, ayrıca dsDNA ve ssDNA ayrımı yapılmıştır. PANI ile oluşturulan yüzeyler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultramikroelektrot, polianilin, polipirol, SAM

Danışman: Doç. Dr. Serdar Abacı, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı

PREPARATION OF ULTRAMICROELECTRODE (UME) AND ITS APPLICATIONS

Güneş Eroğlu

ABSTRACT

In the last ten years voltammetric studies were done with ultramicroelectrodes (UME). UMEs have large number of applications due to their highly developed signal/noise ratio for voltammetric data and low detection limit formation capacities. First stage in UME production is the coating of self-assembled monolayer (SAM) on metal surfaces. Thereby surfaces with controllable chemical functionalities can be obtained. With coating conducting polymers on the SAM coated surfaces, UMEs are obtained and UME production can be controlled with electrochemical and spectroscopic methods.

In this study, first, SAM creation was achieved with keeping gold (Au) electrodes in 4-mercapto-1-butanol (MB) solution. Electropolymerization of pyrrole and aniline on the formed surfaces were done respectively with cyclic voltammetry and bulk electrolysis methods. Secondly, SAM creation was achieved with keeping Au electrodes in 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) solution. This time UME was tried to be obtained with the formation of only polyaniline (PANI) on the surface. At the end of this study, close behaviors to UME behavior were obtained with the defined conditions in 0.1 M Fe²⁺ solution. The obtained UME was used in DNA determination. In these studies that were done with differential pulse voltammetry (DPV) method, it was established that UME was more advantageous according to macroelectrodes; furthermore differentiation was done between dsDNA and ssDNA. The surface that was created with PANI was characterized with scanning electron microscope (SEM).

Keywords: Ultramicroelectrode, polyaniline, polypyrrole, SAM

Advisor: Doç. Dr. Serdar Abacı, Hacettepe University, Department of Chemistry, Analytical Chemistry Division

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince benimle bilgilerini paylaşan ve benden desteğini esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam **Doç. Dr. Serdar Abacı**'ya,

Tez çalışmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan **Filiz Kuralay**'a,

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Yüzey Elektrokimyası Araştırma Grubu üyeleri **Hande Torun** ve **Gülçin Bolat**'a,

Hiçbir zaman sevgilerini esirgemeyen çok sevdiğim **arkadaşlarıma**,

Başarımdaki manevi katkısı çok büyük olan **Volkan Kapancı**'ya,

Ayrıca tüm hayatım boyunca bana inanan ve her zaman yanımda olan canımdan çok sevdiğim **aileme** sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler	3
2.1.1. Konjugasyon ve İletkenlik.....	6
2.1.2. Kararlılık	8
2.1.3. İşlenebilirlik.....	8
2.1.4. Uygulamaları	9
2.1.5. Polianilin	11
2.1.6. Polipirol.....	15
2.2. Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalar (SAM)	17
2.2.1. Hazırlanmaları	17
2.2.2. Özellikleri.....	19

2.2.3. Uygulamaları	20
2.3. Ultramikroelektrotlar	20
2.3.1. Çeşitleri.....	21
2.3.2. Özellikleri.....	22
2.3.3. Avantajları.....	22
2.3.4. Elektrokimyasal Davranışları	23
2.4. Deoksiribonükleik Asit (DNA).....	25
2.4.1. Özellikleri.....	25
2.4.2. Elektrokimyasal İmmobilizasyonu	26
3. DENEYSEL KISIM.....	27
3.1. Deneysel Yöntemler	27
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri	27
3.1.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz (Potansiyostatik Kulorimetri).....	29
3.1.3. Diferansiyel Puls Voltametri.....	30
3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar	32
3.2.1. Elektrokimyasal Hücre	32
3.2.2. Çalışma Elektrodu	32
3.2.3. Referans Elektrot.....	33
3.2.4. Karşıt Elektrot.....	33

3.3. Kullanılan Malzemeler	33
3.3.1. Elektronik Cihazlar.....	33
3.3.2. Kimyasal Malzemeler.....	33
3.3.3. Elektrotlar	34
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması	34
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Au Elektrodun 0.1 M HClO₄ Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı	35
4.2. Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı	35
4.3. Pirolün Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı	36
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Pirol Elektropolimerizasyonu.....	37
4.3.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Pirol Elektropolimerizasyonu.....	38
4.3.3. PPY Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı.....	39
4.4. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (4-Merkapto-1-Bütanol)	40
4.4.1. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri ile Pirol Elektropolimerizasyonu	41
4.4.2. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Pirol Elektropolimerizasyonu	42
4.4.3. MB + PPY Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı.....	42
4.5. Anilin Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı	43

4.5.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu	44
4.5.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu	45
4.5.3. PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı	46
4.6. SAM (4-Merkapto-1-Bütanol) Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Anilin Elektropolimerizasyonu	47
4.6.1. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu	47
4.6.2. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu.....	48
4.6.3. MB + PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı	49
4.7. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (11-Merkaptoundekanoik Asit)	50
4.7.1. MUA Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu	51
4.7.2. MUA Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu.....	51
4.7.3. MUA + PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı	52
4.8. Au Elektrot Üzerinde Oluşturulan MB ve MUA ile Oluşturulan SAMlerin Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışlarının Karşılaştırılması.....	53
4.9. Tarama Hızı Çalışması	55

4.10.DNA İmmobilizasyonu	58
4.10.1. DNA İmmobilizasyonunun Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Oluşturulan Elektrotlarda İncelenmesi	58
4.10.2. DNA İmmobilizasyonunun Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Oluşturulan Elektrotlarda İncelenmesi.....	59
4.11.Pt Levha Elektrot Üzerine DNA İmmobilizasyonunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu	60
5. SONUÇLAR.....	64
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerler.....	4
Şekil 2.2. Bazı metallerin ve katkı polimerlerin yer aldığı logaritmik iletkenlik merdiveni.....	5
Şekil 2.3. Karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) ($A \rightarrow B$). Polaron göçü ($C \rightarrow E$)	6
Şekil 2.4. Konjuge polimer iletkenliğinin diğer maddelerin iletkenlikleri ile karşılaştırılması	7
Şekil 2.5. Polianilin: lökoemeraldin($y=1$), emeraldin($y=0.5$) ve pernigranilin ($y=0$) $x=$ polimerizasyon derecesi (DP).....	12
Şekil 2.6. Polianilinin yükseltgenme halleri	13
Şekil 2.7. Polianilin (yeşil Emeraldin HCl tuzu), R= uzamış polimer zinciri, elektriksel iletkenlik 25 °C'de $4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	14
Şekil 2.8. SAMlerin hazırlanması	18
Şekil 2.9. UME çeşitlerinin şematik gösterimi. (a) disk elektrot (üst görünüş); (b) silindirik elektrot (yan görünüş); (c) halka elektrot (üst görünüş); (d) bant elektrot (üst görünüş).	21
Şekil 2.10. Makroelektrot ve mikroelektrotlarda gerçekleşen difüzyon ve oluşan voltamogramlar.....	23
Şekil 2.11. Ultramikroelektrotlardaki tarama hızı ve boyuta dayanan düzenler.....	24
Şekil 2.12. Pik akımının tarama hızıyla değişim grafiği ve denklemi.....	24
Şekil 2.13. Çift sarmal DNA yapısı	25
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrizde gerilimin zamanla değişimi.....	27
Şekil 3.2. Tipik bir dönüşümlü voltamogram	28
Şekil 3.3. Diferansiyel puls voltametrizde elde edilen voltamogram	30
Şekil 3.4. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali	31
Şekil 3.5. Elektrokimyasal hücre	32

Şekil 4.1. Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	35
Şekil 4.2. Au elektrodun 0.1 M Fe ²⁺ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	36
Şekil 4.3. Au elektrodun 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 0.0–1.1 V'da alınan dönüşümlü voltamogramı (υ:50 mV/s).....	37
Şekil 4.4. 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO ₄ çözeltisine daldırılan Au elektrodun 0.0–1.1 V arasında alınan 20 döngüsü (υ:50 mV/s)	37
Şekil 4.5. PPY filminin 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	38
Şekil 4.6. 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)	39
Şekil 4.7. 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s)	40
Şekil 4.8. 4-Merkapto-1-Bütanol (MB).....	40
Şekil 4.9. 20 dakika MB kaplandıktan sonra 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 0.0–1.1 V arasında alınan dönüşümlü voltamogram (υ:50 mV/s).....	41
Şekil 4.10. 20 döngü sonrasında PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)	42
Şekil 4.11. 20 dakika MB kaplandıktan sonra 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s).....	43
Şekil 4.12. Au elektrot, 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram (υ:50 mV/s)	44
Şekil 4.13. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 0.0–1.4 V arasında alınan ilk 20 döngüsü (υ:50 mV/s)	44
Şekil 4.14. PANI filminin 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	45

Şekil 4.15. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz ile 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)	46
Şekil 4.16. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s)	47
Şekil 4.17. MB kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)	48
Şekil 4.18. MB kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	49
Şekil 4.19. MB kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s).....	50
Şekil 4.20. 11-Merkaptoundekanoik Asit.....	50
Şekil 4.21. MUA kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)	51
Şekil 4.22. MUA kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde +0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO ₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s).....	52
Şekil 4.23. 30 dakika MUA kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s).....	53
Şekil 4.24. 15 dakika (a) MUA ve (b) MB kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s)	54
Şekil 4.25. 30 dakika (a) MUA ve (b) MB kaplandıktan sonra sabit potansiyelde elektroliz ile 20 dakika 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde PANI kaplanan Au elektrodun Fe ²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s).....	55

Şekil 4.26. Dönüşümlü voltametri ile PANI kaplanan Au elektrodun (a) 1, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400 ve (f) 500 mV/s tarama hızındaki voltametrik davranışı.....	56
Şekil 4.27. (a) Tarama hızına (v) karşı pik akımı (i_p) ve (b) tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı pik akımı (i_p) grafikleri.....	56
Şekil 4.28. Sabit potansiyelde elektroliz (0.9 V) ile PANI kaplanan Au elektrodun (a) 1, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 100, (f) 200 ve (g) 300 mV/s tarama hızındaki voltametrik davranışı.....	57
Şekil 4.29. (a) Tarama hızına (v) karşı pik akımı (i_p) ve (b) tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı pik akımı (i_p) grafikleri.....	57
Şekil 4.30. PANI, PANI + MUA, PANI + dsDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışı	59
Şekil 4.31. PANI, PANI + MUA, PANI + ssDNA, PANI + dsDNA, PANI + MUA + ssDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışı	60
Şekil 4.32. (a) MUA + PANI, (b) MUA + PANI + dsDNA ve (c) MUA + PANI + ssDNA kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüleri	62
Şekil 4.33. MUA + PANI + dsDNA kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüsü	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri, kararlılıkları ve işlenebilme olasılıkları.....	8
Çizelge 2.2. İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar.....	8

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Au	–	Altın
DNA	–	Deoksiribonükleik Asit
DPV	–	Diferansiyel Puls Voltametri
dsDNA	–	Çift sarmal DNA
MB	–	4-Merkapto-1-Bütanol
MUA	–	11-Merkaptoundekanoik Asit
PANI	–	Polianilin
PPY	–	Polipirol
Pt	–	Platin
SAM	–	Kendi Kendine Oluşan Tek Tabaka
SEM	–	Taramalı Elektron Mikroskobu
ssDNA	–	Tek sarmal DNA
UME	–	Ultramikroelektrot

1. GİRİŞ

Ultramikroelektrotlar (UME) üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak oldukça sık kullanılmaktadır. Boyutlarından en az birinin mikrometre düzeyinde olduğu ultramikroelektrotların elektrokimyasal davranışları klasik mikroelektrotlardan önemli ölçüde farklıdır ve analitik uygulamalarda üstünlükleri vardır. Elektrot boyutu azalırken, elektrota veya elektrottan kütle aktarım hızı artar ve bunun sonucunda karıştırılan çözeltilerde klasik mikroelektrotlardaki gibi milisaniye yerine bir mikrosaniyeden daha kısa süre içinde kararlı akımlar oluşur. Ultramikroelektrotlar voltametrik veriler için oldukça gelişmiş sinyal/gürültü oranı ve düşük tayin limitleri oluşturma kapasitesine sahiptir (Wightman, 1989) ve düşük dielektrik sabitli çözücülerin kullanılmasını mümkün kılan çok küçük IR düşüşü gösterirler. Ayrıca normal mikroelektrotlarla çalışılırken gözlenebilme sınırını etkileyen yükleme akımlarının, elektrot alanı küçülürken elektrot kapasitansının azalması sebebiyle önemli oranda küçülmesi ultramikroelektrotların önemli bir özelliğidir (Skoog).

Metal yüzeyler üzerindeki tiyollerin kendi kendine oluşan tek tabakaları (SAM), kontrol edilebilir kimyasal fonksiyonelliğe sahip yüzeyler oluşturacak metotlar sağlamaları sayesinde kullanılmaktadır. SAMler, uygun katı maddelerin yüzeyleri üzerindeki fonksiyonelleşmiş uzun-zincirli alkanların kemisorpsiyonu ile kendiliğinden oluşan oldukça düzenli moleküler topluluklardır (Whitesides, 1990; Dubois, 1992 ve Ulman, 1991). SAMler, iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu için platform olarak kullanılabilirler (Skotheim, 1998). SAM kaplı yüzey üzerine iletken polimerler uygun şekilde kaplanarak UME elde edilir.

Bu çalışmanın amacı polianilin (PANI) ve polipirol (PPY) kullanarak UMEler hazırlamak ve hazırlanan bu elektrotların uygulamasını gerçekleştirmektir. Çalışmanın ilk kısmında altın (Au) yüzeyleri 4-merkapt-1-bütanol (MB) çözeltisinde bekleterek SAM oluşumu sağlamıştır. Oluşturulan bu yüzeyler üzerinde sırasıyla pirol ve anilinin elektropolimerizasyonları dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde

elektroliz yöntemleriyle gerçekleştirmiştir. Daha sonra ise elde edilen UMElerin elektrokimyasal davranışları 0.1 M Fe²⁺ çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise Au yüzeylerin, 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltisi içerisinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanmış ve yüzey üzerinde sadece PANI oluşturularak UME elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonucunda 0.1 M Fe²⁺ çözeltisi içerisinde belirlenen koşullarda UME davranışına yakın davranış elde edilmiştir. Elde edilen UMEler, diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle DNA tayini amaçlı kullanılmıştır. PANI ile oluşturulan yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

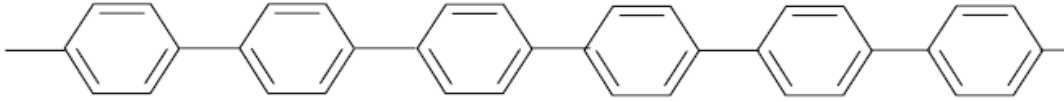
Otuz yıl öncesine kadar bütün karbon-bazlı polimerlere çok iyi bir yalıtkan olarak bakılıyordu. Plastiklerin elektriği iletme fikri o yıllarda pek rağbet görmüyordu. Plastik malzemeler bu yalıtkan özelliği ile elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılıyordu. Ancak bu dar bakış açısı yeni keşfedilen ve kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerlerle birlikte çok süratli bir şekilde değişti ve polimerler plastiklerin endüstrideki öneminden çok daha fazla önem kazanmaya başladı.

Polimerler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özellikleri ile de elektrik tellerinin kaplanmasında kullanılmaktaydı. Böylece elektrik tellerinin canlılarla ve birbirleriyle kısa devre teması önlenmekteydi. Ancak, bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş oldu. Bu bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı 2000 yılındaki Nobel kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.

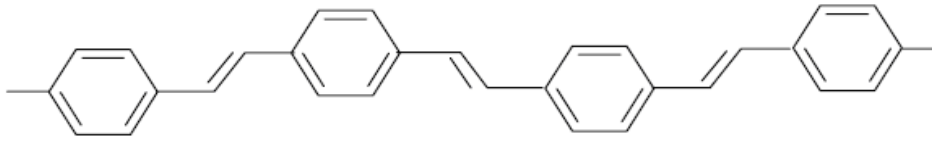
1980'nin başlarından beri geniş olarak çalışılan başka polimerler de vardır. Bunlar polipirol, politiyofen ve türevleri, polifenilenvinilen ve polianilin polimerleridir. Bunlar içinde poliasetilen en çok kristalimsi iletken polimer olarak durur, fakat ticari olarak yapılacak iletken polimerler içinde birinci sırada değildir. Çünkü poliasetilen havadaki oksijenle kolaylıkla okside (yükseltgenebilir) olabilir ve neme de duyarlıdır. Polipirol ve politiyofen, poliasetilenden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü bunlar katkılı biçime doğrudan sentezlenebilir ve havada çok kararlıdır. Bunların iletkenlikleri 10^4 Sm^{-1} civarındadır ve bu da birçok pratik amaç için yeterli büyüklüktedir. Şekil 2.1'de bazı iletken polimerler gösterilmektedir.



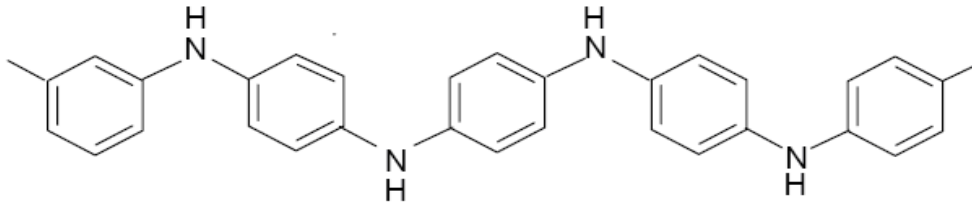
Poliasetilen



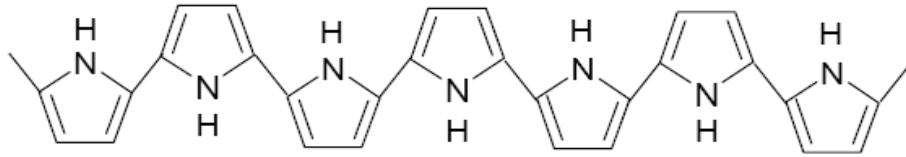
Polifenilen



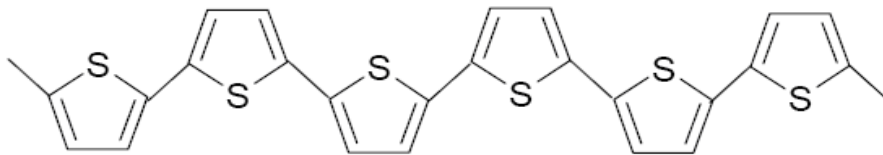
Poli(fenilen vinilen)



Polianilin



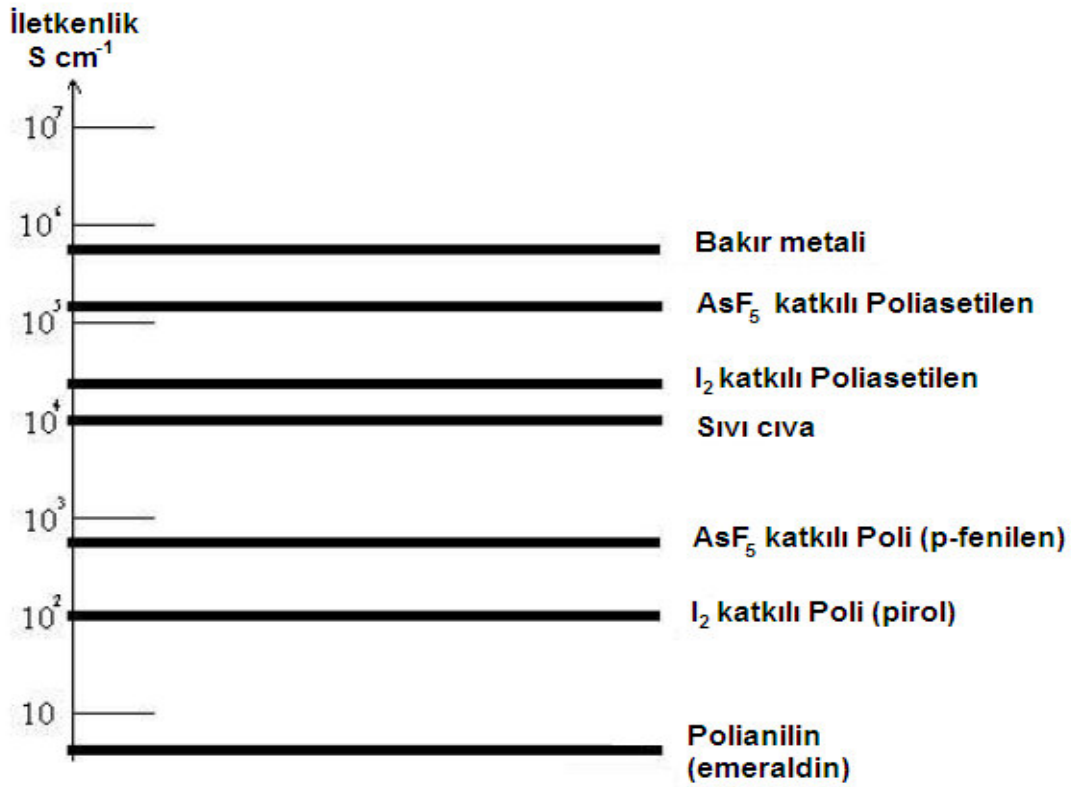
Polipirol



Politiyofen

Şekil 2.1. Bazı iletken polimerler

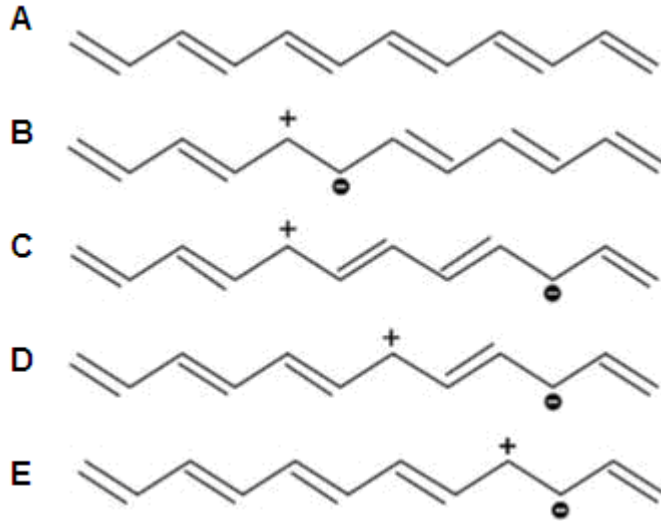
1958'de poliasetilen ilk kez siyah bir toz olarak sentezlendi (Natta, 1958). Shirakawa ve arkadaşları 1974'te, Ziegler Natta katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar da siyah bir toz olarak bilinmeye devam etti. Fakat poliasetilen metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. Bununla birlikte, 1977 de, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor, brom veya iyot buharı ile yükseltgedikleri polimer filmlerinin, orijinal hallerinden, 109 kez daha iletken olduklarını buldular (Shirakawa, 1977). Polimerlerin halojenlerle olan bu işlemleri yarıiletkenlerdekine benzer biçimde "katkılama" (doping) olarak isimlendirilmektedir. Poliasetilenin "katkılı" hali 10^5 S cm^{-1} iletkenliğe sahiptir. Şekil 2.2'de bazı metallerin ve katkılı polimerlerin yer aldığı logaritmik iletkenlik merdiveni yer almaktadır.



Şekil 2.2. Bazı metallerin ve katkılı polimerlerin yer aldığı logaritmik iletkenlik merdiveni

2.1.1. Konjugasyon ve İletkenlik

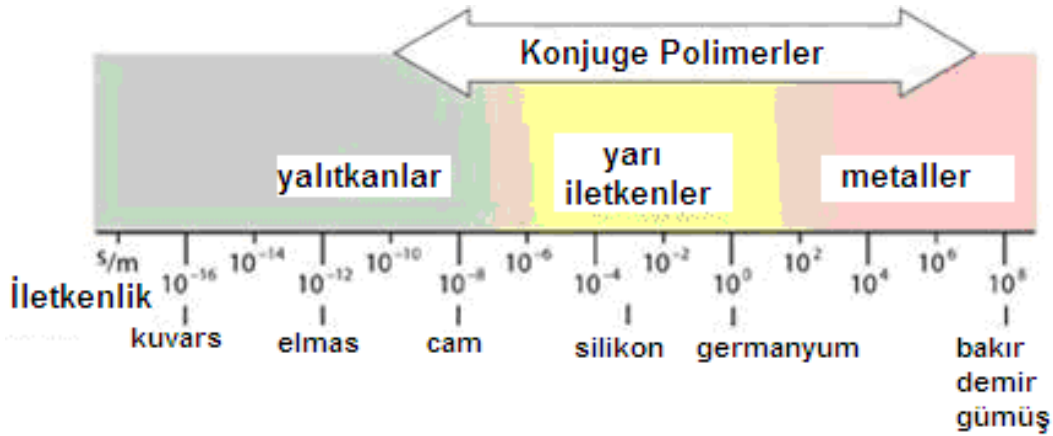
İletken bir polimerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zincir) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf ve daha az lokalize olmuş bir “pi” π bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Ancak polimerlere dopant maddeleri eklenerek iletkenlikleri artırılabilir. Dopantların yaptığı şey malzeme içersinde elektron ve boşluk (hole) sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir “hole” denir. Böyle bir “hole” komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bunun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır. Yükseltgeyici dopant olarak genellikle iyot, arsenik pentaklorür, demir(III) klorür ve NOPF_6 , indirgeyici dopant olarak ise sodyum naftalit kullanılır. Şekil 2.3’de karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) ve polaron göçü gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) ($A \rightarrow B$). Polaron göçü ($C \rightarrow E$)

Poliasetilen boyunca bir polaronun hareketliliği yüksek olabilir ve Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, yük zincir boyunca taşınabilir. Pozitif yüke göre tamamlayıcı anyon çok hareketli olmadığından, polaronun hareket edebilmesini sağlayacak birbirine yakın tamamlayıcı anyon alanları oluşması için yüksek bir tamamlayıcı anyon konsantrasyonu gereklidir. Bu nedenle daha çok katkılamaya (doping) ihtiyaç duyulur.

Konjuge olmuş çift bağlar kolektif davranır ve sonraki en yakın bağ da çift bağdır. Hückel teorisi ve diğer basit teoriler π elektronlarının tüm zincir üzerine delocalize (yayılmaya) olduğunu ve yeterince uzun bir zincir için "band gap"ın ihmal edilebilecek kadar küçük olacağını varsayarlar. Bu varsayımın bir sebebi bir moleküler π orbitalinin, karakteri gereği, konjuge çift bağ zinciri boyunca bütün karbon atomlarının p orbitallerini kapsamasıdır. Bütün dolu moleküler orbitallerin katkı yaptığı elektron yoğunluğu dağılımına bakıldığında, elektronların tüm zincir boyunca daha ziyade çift olarak dizildiği varsayılır. Diğer deyişle, bütün bağlar eşit kabul edilir. Şekil 2.4'de konjuge polimerlerin iletkenliği diğer maddelerin iletkenlikleri ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 2.4. Konjuge polimer iletkenliğinin diğer maddelerin iletkenlikleri ile karşılaştırılması

2.1.2. Kararlılık

Kararlılığın iki farklı türü vardır. Harici (dış) kararlılık oksijen, su, peroksitler gibi dış çevre ajanlarının hassasiyetine bağlıdır. Bir iletken polimer harici kararlı olmadığı zaman kararlı bir kaplamayla korunmak zorundadır. Birçok polimer kuru ve oksijensiz bir ortamda bulunmalarına rağmen zamanla bozunabilirler. Bu iç kararsızlık aslında termodinamiğe bağlıdır. Bu kararsızlık, polimerin yüklü kısımları ile dopant karşıt iyonu veya ardışık yüksüz zincirin p-sistemi arasında tersinmez bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmesiyle meydana gelir ve iletkenliğin bozulmasıyla sonuçlanır. İç kararsızlık ayrıca polimerin dopantını kaybetmesine yol açan termal olarak yürütülen bir mekanizmadan da meydana gelebilir. Bu durum, polimer omurgasında oluşan biçimsel değişiklikler nedeniyle yüklü kısımların kararlılıklarını kaybetmeleriyle oluşur.

2.1.3. İşlenebilirlik

Konjuge polimerlerin omurgaları, polimer filmlerinin kolay kontrol edilmemesine ve çözünmemesine yol açar. Bu problemin üstesinden gelmek için dört farklı metot vardır. Bunlardan ilki konjuge bir polimere dönüşebilen yumuşak bir polimer üretmektir. İkinci metot istenen özelliklere sahip ana konjuge polimerin kopolimerlerini veya türevlerini sentezlemektir. Bir diğer metot polimeri istenen şekil ve formda geliştirmektir. Son metot ise moleküler tabakada kontrol edilebilir yapı ve kalınlığa sahip oldukça düzenli ince filmlere yüzey aktif maddeleri işleyen Lagmuir-Blodgett kanalı kullanmaktır. Çizelge 2.1'de bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri, kararlılıkları işlenebilme olasılıkları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri, kararlılıkları ve işlenebilme olasılıkları

Polimer	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Kararlılık (katkılı hal)	İşlenebilme Olasılıkları
Poliasetilen (<i>PA</i>)	$10^3 - 10^5$	zayıf	sınırlı
Polifenilen (<i>PP</i>)	1000	zayıf	sınırlı
Poli (fenilen sülfid) (<i>PPS</i>)	100	zayıf	çok iyi
Poli (fenilen vinilen) (<i>PPV</i>)	1000	zayıf	sınırlı
Polipirol (<i>PPY</i>)	100	iyi	iyi
Politiyofen (<i>PT</i>)	100	iyi	çok iyi
Polianilin (<i>PANI</i>)	10	iyi	iyi

2.1.4. Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulamalarını iki ana grupta toplayabiliriz. Birinci grup polimerlerin iletkenlik özelliğini kullanırken ikinci grup elektroaktiflik özelliklerini kullanır. Çizelge 2.2'de yukarıda bahsedilen polimer uygulamaları yer almaktadır.

Çizelge 2.2. İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar

Grup 1	Grup 2
Elektrostatik maddeler	Elektromekanik işleticiler
İletken yapıştırıcılar	İlaç salım sistemleri
Yapay sinirler	Optik bilgisayarlar
Antistatik giysiler	İyon değiştirici membranlar
Elektromanyetik korumalar	Elektromekanik çalıştırıcılar
Uçak yapıları	Şarj edilebilir piller
Diyotlar, transistörler	Kimyasal, biyokimyasal ve gaz sensörleri

Birinci grupta polimerler üretim kolaylığı veya maliyet için düşük ağırlıkları ve biyolojik uygunlukları nedeniyle kullanılırlar:

Elektrostatik maddeler: Statik elektriğin birikmesinin önlenmesi için yalıtkan bir madde ince bir iletken polimer tabakasıyla kaplanır. Bu durum patlayıcı endüstrisinde ve yanıcı gaz ve sıvıların bulunduğu çevrelerde çok önemlidir.

İletken yapıştırıcılar: İletken yapıştırıcılarda iletken iki yüzey arasına bir monomer yerleştirilir ve polimerleştirilerek yüzeylerin birbirlerine yapışması sağlanır. Böylece bu yapışkan iletken nesnelere arasında elektrik akımının geçmesini sağlar.

Yapay sinirler: Yapay sinir olarak kullanılan iletken polimerler biyoygunluklarına dayanarak vücut boyunca küçük elektrik sinyalleri iletirler.

Elektromanyetik korumalar: Birçok elektronik cihaz, özellikle bilgisayarlar, elektromanyetik radyasyon çoğunlukla radyo ve mikrodalga frekansları oluşturur. Bu durum, yakınlarda bulunan elektrik aletlerinde bozukluklara neden olabilir. Plastik kaplamanın içi iletken bir yüzey ile kaplandığında bu radyasyon absorblanabilir.

Uçak yapıları: Uçak yapıları iletken bir polimerle kaplandığında elektrik, yapının korunmasız iç kısımlarından uzağa yönlendirilebilir.

İkinci grupta ise polimerler elektroaktiflik özellikleri nedeniyle kullanılırlar:

Elektromekanik işleticiler: İletken polimerler yükseltgenme basamaklarına göre hacim değiştirebilirler. Bu nedenle iletken polimerlerin elektrik enerjisini mekanik işe çevirmeleri mümkün olur. İşletici çalışmaları ilk olarak MacDiarmid tarafından bildirilmiştir (MacDiarmid, 1994).

İlaç salım sistemleri: İletken polimerlerin bir diğer uygulaması kontrollü salım sistemleridir. İyonlar, özellikle ATP ve Heparin gibi biyolojik aktif iyonlar seçici olarak salınabilirler. Bu uygulamadaki prensip gerilime dayanan iyon transferidir. Bu gerilime dayanan iyon transferi, iyonik ilaçların belirli biyolojik sistemlere dağılımı için ilginç bir yöntemdir.

Şarj edilebilir piller: Şarj edilebilir piller, iletken polimerlerin ticari olarak umut vaat ettikleri ilk alanlardan biridir. Bu pillerde poliasetilen, polianilin ve diğer poliheterosiklikler elektrot maddeleri olarak kullanılmaktadır. Trivedi ve çalışma arkadaşları iletken polimerlerin kullanıldığı şarj edilebilir piller üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Dhawan, 1996).

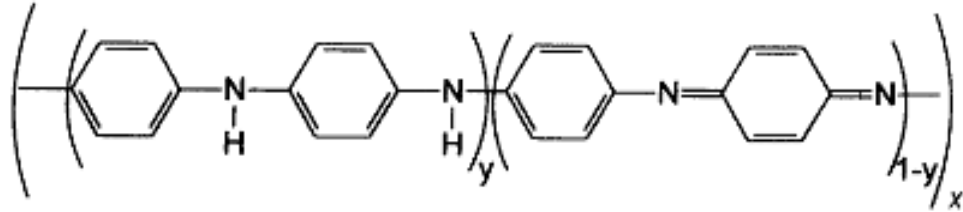
Kimyasal, biyokimyasal ve gaz sensörleri: iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği farklı malzemelerin varlığında değiştiği için bu polimerler kimyasal veya gaz sensörü olarak kullanılabilirler. Dhawan ve çalışma arkadaşları polianilinli amonyak sensörleri tasarlamışlardır (Dhawan, 1997). Contractor ve çalışma arkadaşları ise üre sensörleri için elektrokimyasal olarak hazırlanmış polianilin filmlerini kullanmışlardır ve iletken polimer-tabanlı biyosensör çalışmaları yapmışlardır (Contractor, 1994 ve 2002).

2.1.5. Polianilin

Anilin monomeri ilk kez indigonun pirolitik damıtmasından sonra elde edilmiş ve sülfürik ve fosforik asit ile iyi biçimlenmiş kristal tuzları oluşturması nedeniyle "Kristalin" adını almıştır. 1840'ta Fritzsche indigodan renksiz bir yağ elde etmiş ve buna anilin adını vermiştir. Daha sonra anilini polianiline yükseltmiştir (Letheby, 1862). 1980'lerde MacDiarmid polianilin protonik katkı ile elektriksel iletken olabileceğini keşfetmiştir. Polianilininkine benzer iletkenlik daha önce polipirolda, poliasetilen türevlerinde ve organik yarı iletkenlerde görülmüştür (Feast, 1996). Son yıllarda polianilin çalışmaları oldukça önem kazanmıştır.

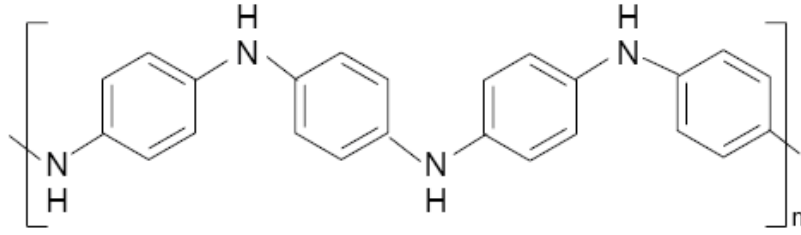
2.1.5.1. Yükseltgenme Halleri

Şekil 2.5'de polianilin'in yapısı görülmektedir. $y=1$ ile lökoemeraldin en indirgenmiş haldir. $y=0$ ile imin bağları yerine amin bağlarına sahip pernigranilin en yükseltgenmiş haldir. $y=0.5$ ile polianilin'in diğer bir hali emeraldindir ve emeraldin bazı olarak da bilinir (EB). Emeraldin bir asit ile protonlanmış imin nitrojenlerine sahiptir ve nötr veya katkılı olabilir. Oda sıcaklığında oldukça kararlı olması ve katılanma sırasında polianilin'in emeraldin bazının elektriksel iletken olması nedeniyle emeraldin bazı polianilin formları arasında en çok kullanılanıdır. Lökoemeraldin ve pernigranilin bir asitle katkılansalar bile kötü iletkenlerdir.



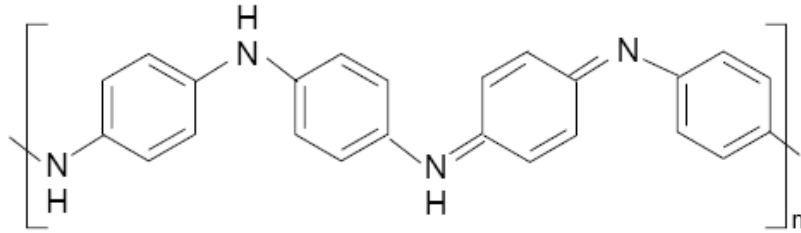
Şekil 2.5. Polianilin: lökoemeraldin($y=1$), emeraldin($y=0.5$) ve pernigranilin ($y=0$)
 x = polimerizasyon derecesi (DP)

Şekil 2.6'da polianilin'in bulunduğu dört farklı yükseltgenme formu ve bu formların özellikleri gösterilmektedir (Stevens, 1999).



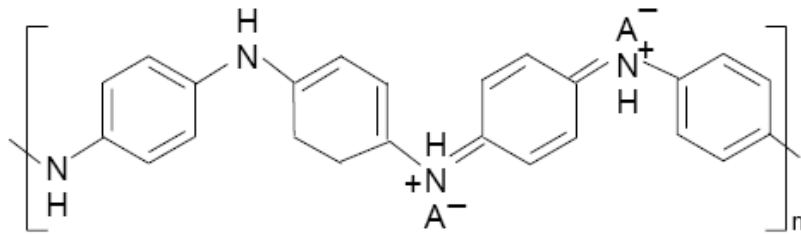
Lökoemeraldin

Renksiz
Yalıtkan
Oldukça indirgenmiş



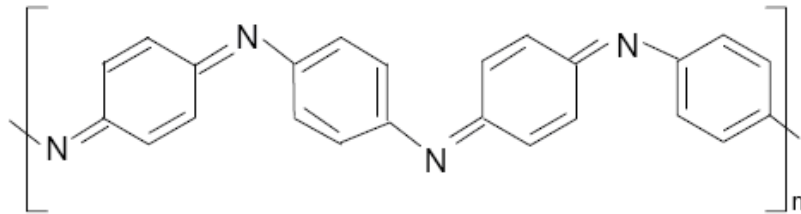
Emeraldin Bazı

Yeşil
Yalıtkan
Kısmi yükseltgenmiş



Emeraldin Tuzu

Mavi
İletken
Kısmi yükseltgenmiş



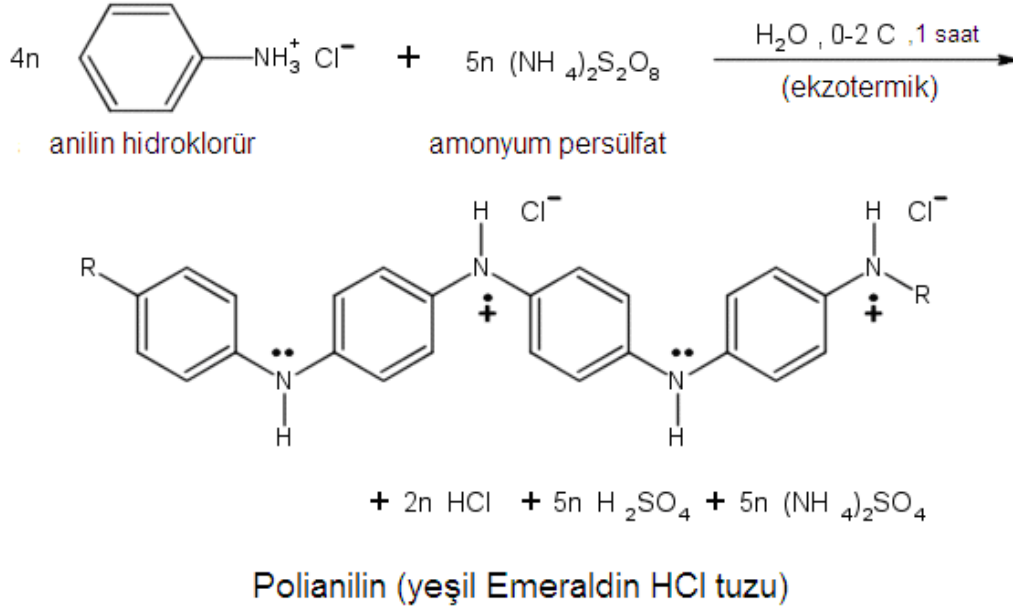
Pernigranilin

Mor
Yalıtkan
Oldukça yükseltgenmiş

Şekil 2.6. Polianilin'in yükseltgenme halleri

2.1.5.2. Sentezi

Polianilinin en yaygın sentezi, yükseltgeyici olarak amonyum persülfat ile oksidatif polimerizasyonu ile olur. Her iki bileşen de 1M HCl'de çözülür ve reaksiyon oldukça ekzotermik olduğu için yavaşça birbirlerine eklenir. Polimer küçük parçacıklar halinde çöker. Elektrokimyasal sentez metodu ise 1862'de anilinin küçük miktarlarının tayini için bulunmuştur. Emeraldin bazının oluşumu için iki basamaklı bir model önerilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağında pernigranilin tuzunun (PS) yükseltgenme basamağı oluşur. Reaksiyonun ikinci basamağında ise anilin monomeri radikal katyonuna yükseltgenirken pernigranilin emeraldin tuzuna indirgenir. Üçüncü basamakta ise radikal katyonu emeraldin tuzu ile eşleşir. Bu prosesten sonra ışık saçılması analizi yapıldığında ise mutlak molar kütle tayin edilebilir. Şekil 2.7'de polianilinin oksidatif polimerizasyonu görülmektedir (Stejskal, 2002).



Şekil 2.7. Polianilin (yeşil Emeraldin HCl tuzu), R= uzamış polimer zinciri, elektriksel iletkenlik 25 °C'de 4 Ω⁻¹cm⁻¹

2.1.5.3. Uygulamaları

Polianilin; antikorozyon kaplamalarında, pillerde, sensörlerde, ayırma membranlarında ve antistatik kaplamalarda kullanılabilir (Skotheim, 1998 ve Chandrasekhar, 1999).

Polianilin-tabanlı iletken polimerlerin çözelti işleme özellikler yeni ürünlerin geliştirilmesini mümkün kılmaktadır. Böylece polianilin, elektroaktif mürekkeplerde, boyalarda, kaplamalarda ve yapıştırıcılarda, elektrokromik akıllı pencerelerde, elektriksel aktif iletken transparan filmlerde ve iletken yüksek performanslı fiberlerde kullanılabilir.

2.1.6. Polipirol

2.1.6.1. Sentezi

Pirolün kimyasal polimerizasyonu ilk olarak 1916'da Angeli ve çalışma arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Polipirolü, pirolün hidrojen peroksit ile oksidasyonu ile sentezlemişlerdir. Polipirol tozu amorf olarak elde edilmiş ve pirol siyahı olarak bilinmiştir. Polipirolün elektrokimyasal sentezi ise ilk olarak Dall'Ollio tarafından sulu sülfürik asit çözeltisinde Pt elektrodu üzerinde gerçekleştirilmiştir (Dall'Ollio, 1968). Diaz ve Kanazawa'ya göre polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi, pirol yükseltgenmesinin Pt elektrodu üzerinde kararsız bir radikal katyonu oluşturması ve daha sonra komşu pirol türleriyle etkileşmesi ile ilerlemektedir (Diaz, 1979).

2.1.6.2. Özellikleri

Polipirol, basit hazırlanma metotlarına sahip olması nedeniyle en çok çalışılan polimerlerden biridir (Elsenbaumer, 1997). Polipirol malzemeleri yüksek iletkenliğe, iyi elektrokimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahip olmalarının yanı sıra havada

kararlılardır ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak üretilebilirler (Wang, 2001). İletkenliği 1000 Scm^{-1} 'e kadar çıkabilir.

Polipirol, monomerin fonksiyonelliğine karşıt iyon veya dopantın doğasına dayanan geniş aralıklarda yüzey iletkenlikleri gösterir (da Cruz, 2006). Ancak polipirolün, kırılabilirlik ve düşük işlenebilirlik gibi mekanik özellikleri pratik uygulamalarda problem oluşturur (Migahed, 2004). İletkenliklerini kaybetmeden yalıtkan polimerlerle karıştırılmaları mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için cazip bir yoldur (Selampinar, 1997).

Polipirolün en büyük avantajı, pirol monomerinin kolay yükseltgenmesini sağlayan düşük yükseltgenme gerilimidir.

2.1.6.3. Uygulamaları

Polipirol;

- Biyosensör (Vidal, 1999 ve Campbell, 1999)
- Gaz sensörü (Kincal, 1998 ve Kemp, 1999))
- Mikroışletici (Smela, 1999)
- Kablo (Jerome, 1999)
- Antielektrostatik kaplama (Yang)
- Katı elektrolitik kapasitör (Takamatsu ve Kojima)
- Elektrokromik pencere ve ekran
- Polimerik pil
- Elektronik cihaz
- Fonksiyonel membran (Skotheim, 1986 ve 1998 ve Wallace, 1997) olarak kullanılabilir.

Ayrıca polipirol kaplamaları mükemmel termal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle karbon kompozitlerde kullanılır (Iroh, 1999).

2.2. Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalar (SAM)

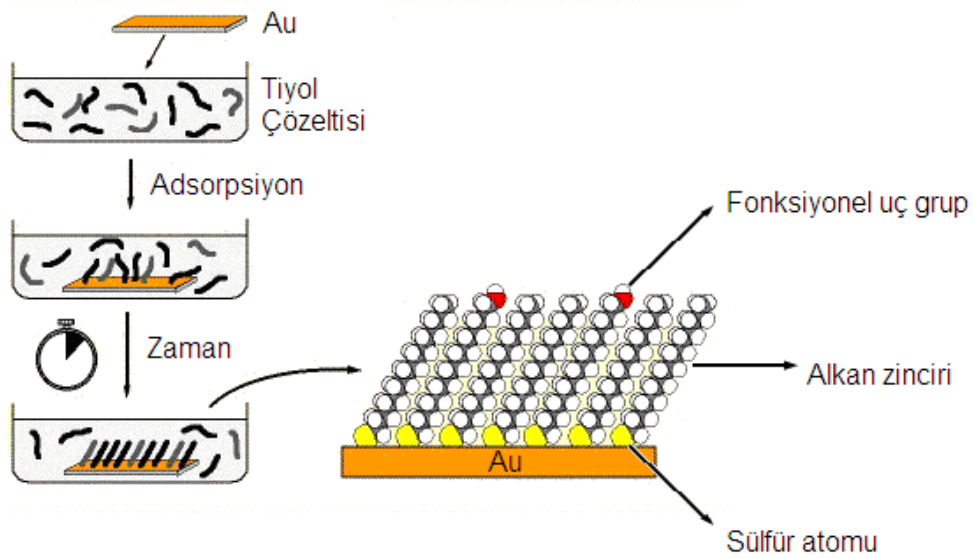
Konjuge polimerlerin elektrosentezi çoğunlukla anodik polimerizasyon ile gerçekleştirilir. Bu nedenle anot olarak Al, Ti, Ag, veya Fe gibi oksitlenir metallerin kullanılması, metallerin yükseltgenmesinin ve/veya çözünmesinin elektropolimerizasyon potansiyeline ulaşılmadan önce başlayabileceğinden dolayı oldukça zor olur (Mekhalif, 1998). Bu sorunun üstesinden gelebilmek için metal yüzeyi, yükseltgenme ve/veya kimyasal reaktifliği değiştirme ile ilgili olarak metal yüzeyin pasifleştirilmesi için organik ince bir film kullanılarak modifiye edilebilir. Metal yüzeyler üzerindeki tiyollerin SAMleri, kontrol edilebilir kimyasal fonksiyonelliğe sahip yüzeyler oluşturacak metotlar sağlamaları nedeniyle bilimsel bir merak uyandırmışlardır (Azzaroni, 2003).

SAMler, uygun katı maddelerin yüzeyleri üzerindeki fonksiyonelleşmiş uzun-zincirli alkanların kemisorpsiyonu ile kendiliğinden oluşan oldukça düzenli moleküler topluluklardır. Islatma, adsorpsiyon, yağlama, korozyon, protein adsorpsiyonu ve hücre bağlanması için model sistemler olarak oldukça sık çalışılırlar (Whitesides, 1990; Dubois, 1992 ve Ulman, 1991). Uzun-zincirli moleküllerin katı yüzeyine adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleştiği için tersinmezdir ve bu nedenle oluşan tek tabaka çok iyi bilinen Lagmuir-Blodgett tekniği ile elde edilen filmlerden daha kararlıdır (Sabatani, 1987).

2.2.1. Hazırlanmaları

Altının kimyasal olarak inert olması nedeniyle SAMler ortam koşullarında kolaylıkla hazırlanabilirler. Sülfür, altına kovalent olarak 45 kkal/mol bağlanma enerjisi ile bağlanır (Dubois, 1992). Tiyol baş gruplu bir alkan altın yüzeyi üzerine yapışır ve van

der Waals kuvvetleri ile alkil zinciriyle birleşip oldukça düzenli topluluklar oluşturur. Altın üzerindeki alkil tiyoller için uzun alkil zincirleri yaklaşık 30 derecelik bir açıyla substrata dik olarak yönelirler (Porter, 1987). Genellikle moleküllerin alkil zincir uçlarının ilk olarak altın yüzeyi üzerine düz olarak yatar (lying down) pozisyonunda bağlandığı düşünülmektedir. Tiyol etkileşimi başlangıç bağlanması, yaklaşık 45 kkal/mol yürütücü kuvvet sağlar (Boeckl, 2006). Bu bağlanma olayı, “lying down” moleküller yüzeyde birbirleriyle etkileşime girecek kadar yoğunlaşana kadar devam eder. Alkil zincirlerin tiyol uçlarıyla altın yüzeyine bağlanırken zincirler dışarıya doğru uzanırlar. Toplanmanın uzun periyotlarından sonra alkil tiyol SAMler uzun tane sınırları sergilerler. SAM oluşumunun başlangıç safhası normal şartlar altında 0.1 – 10 mmol/L tiyol çözelti konsantrasyonları için çoğunlukla birkaç dakika sürer. İlgilenilen moleküle göre daha düzenli olan toplanma günler hatta aylar sonra gerçekleşebilir. Şekil 2.8’de SAMlerin nasıl hazırlandığı gösterilmektedir.



Şekil 2.8. SAMlerin hazırlanması

SAMlerdeki substratlar ile adsorbatlar arasındaki etkileşimler; van der Waals kuvvetleri ile fizisorpsiyon ($\Delta H < 10$ kkal/mol), kovalent bağ ile kemisorpsiyon ($\Delta H > 10$ kkal/mol) ve bunlara ek olarak hidrojen bağı, iyonik bağ ve hidrofobik etkileşimlerini içerir.

2.2.2. Özellikleri

Tiyol tek tabakaları;

- Elektropolimerizasyon hızını
- Polimer filminin substrata adsorpsiyonunu
- Polimerin yoğunluğunu
- Filmin morfolojisini etkileyebilir.

Uç gruplar SAMlerin fonksiyonelliklerini belirler. Sık kullanılan alkanların zincirlerinin fonksiyonel grupları;

- -CH₃
- -OH
- -O(C=O)CH₃
- -COOH
- -OSO₃H

Tiyol zincir uzunluğu arttıkça SAMlerin üzerinde büyüyen filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin geliştiği görülmüştür (Mekhalif, 1995). Zincir uzunluğu hemen hemen aynı olan SAMler ile yapılan başka bir çalışmada ise -COOH ve -CH₃ gruplarıyla sonlanan tiyollerin, elektrot ile polimer filmi arasında izolasyonu gerçekleştirdiği, ancak -OH grubuyla sonlanan tiyol tabakasının depozisyon sırasında kararlı olmadığı ve polimer filmimin elektrodun geniş yüzey alanları ile etkileştiği görülmüştür (Mazur, 2001). Yaygın olarak kullanılan SAMlerden bazıları:

- 8-amino-1-oktantiyol hidroklorür
- 6-amino-1-hekzatiyol hidroklorür
- 10-karboksi-1-dekantiyol
- 11-merkaptoundekanoik asit

2.2.3. Uygulamaları

Tiyol tek tabakaları iletken polimerlerin elektrodpozisyonu için platform olarak kullanılırlar (Skotheim, 1998). Reaktif uç grupları olan SAMler, monomerlerin immobilizasyonu ve bunu takip eden iki boyutlu polimer oluşturmak için yüzeye paralel veya polimer fırçaları oluşturmak için ise yüzeye dik polimerizasyonu için kullanılabilirler (Inaoka, 1999 ve Mazur, 2001). Tiyol tek tabakaları ayrıca birçok uç grubu içeren tiyollerin farklı çekirdeklenme hızlarına dayanan polimerin depozisyonunun kontrolünde de kullanılabilir (Mazur, 2001). Tiyol tek tabakalarına kovalent veya iyonik olarak tutturulan monomerler, ultra ince ve iki boyutlu polimer filmleri oluşturmak amacıyla elektropolimerleştirilirler (Mazur, 2002). Kovalent olarak sarılmış monomerler, polimer zincirlerinin yüzeye yamandığı fırça-tipi polimerlerin hazırlanmasında çekirdeklenme bölgeleri olarak kullanılabilirler (Fikus, 1999 ve Appelhans, 2000).

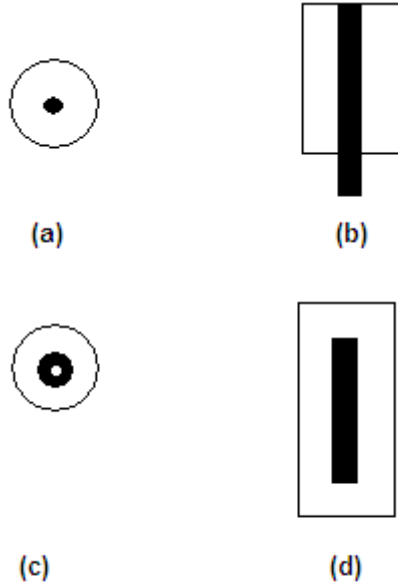
SAM filmleri elektrotlarda yalıtkan bariyerler olarak kullanılırlar. Redoks türlerinin elektrot yüzeyinden etkin bir şekilde engellendiği iğne deliği (pinhole) kusurlardan yoksun tek tabaka filmler için elektron transferinin baskın olan mekanizması, tek tabaka filmi boyunca elektron tünelleme aracılığıyla olur. Bu yüzden bu tür filmlerle kaplanmış elektrotlardaki redoks reaksiyon hızları yalıtkan tek tabakanın yapısı ve kalınlığına bağlı olmalıdır (Bokris, 1979).

2.3. Ultramikroelektrotlar

Son on yıl içinde boyutları genellikle 20 μm 'den daha küçük hatta bir μm 'nin onda biri kadar olan mikroelektrotlarla birçok voltametrik çalışma yapılmıştır. Bu tür elektrotların elektrokimyasal davranışları klasik mikroelektrotlardan önemli ölçüde farklıdır ve bazı analitik uygulamalarda üstünlükleri olduğu görülmüştür (Wightman, 1981, 1988, 1989 ve Heinze, 1993). Bu ince elektrotlar ultramikroelektrot (UME) olarak adlandırılmıştır. Ultramikroelektrotlar üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak kullanılır.

2.3.1. Çeşitleri

Ultramikroelektrotların birkaç çeşidi vardır. En yaygın olarak kullanılan UME ince bir kapiler boru içine 5 μm çapında bir karbon fiberin veya 0.3 – 20 μm boyutlarına sahip altın veya platin telin yerleştirilip kapatılması ile oluşturulan disk elektrottur. Bu elektrot yapılırken fiber veya teller daha sonra borunun uçları ile birlikte düz bir şekilde kesilir. Diğer bir tip UME, telin küçük bir kısmının kapiler borunun ucundan çıktığı silindirik elektrottur. Bu elektrodun daha büyük akım üstünlüğünün yanında kolay kırılabilir olması ve temizleme ve parlatma güçlüğü gibi dezavantajları vardır. Bir boyutu bir nanometre skalasında yapılabildiği için ve akımlarının büyüklüğünün uzunluk ile artması hariç onların davranışı bu boyut ile tayin edildiğinden bant elektrotlar daha cazip olmaktadır. 20 Å genişliğindeki bu tip elektrotlar, cam veya epoksi yalıtkanlar arasında metal filmlerinin sandviçlenmesi ile yapılmışlardır (Skoog). Şekil 2.9'da UME çeşitleri şematik olarak gösterilmektedir. Siyah alanlar metal veya karbon iletkeni, beyaz alanlar ise yalıtkan kısımları göstermektedir.



Şekil 2.9. UME çeşitlerinin şematik gösterimi. **(a)** disk elektrot (üst görünüş); **(b)** silindirik elektrot (yan görünüş); **(c)** halka elektrot (üst görünüş); **(d)** bant elektrot (üst görünüş).

2.3.2. Özellikleri

Elektrokimyacılar, boyutlarından en az birinin mikrometre düzeyinde olduğu ultramikroelektrotların elektroanalitik uygulamalardaki avantajlarını 1980lerde keşfetmişlerdir (Bard, 1980; Wightman, 1989).

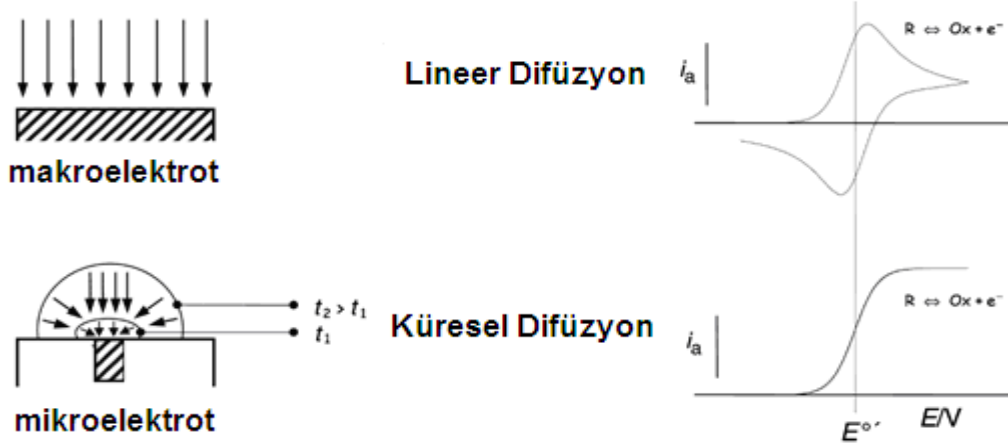
Ultramikroelektrotların voltametrik veriler için oldukça gelişmiş sinyal/gürültü oranı ve düşük tayin limitleri oluşturma kapasitesi nedeniyle bir çok uygulama alanları vardır (Wightman, 1989). Deneysel koşullara dayanarak çözelti rezistansının etkilerine göre kapasite, çoğalan geçici ayırıcılık, çoğalan akım yoğunluğu ve azalan duyarlılığı içerir. Ayrıca daha önceden imkansız olan deneyler UMElerle birlikte yapılabilmektedir. UMElerdeki elektrokimyasal yanıtlar geleneksel boyutlardaki elektrotlardakilerden farklılık gösterir. Saniye ölçeğinde çalıştırıldıklarında UMElerin boyutları, çözeltilerdeki redoks aktif moleküllerin difüzyon tabaka kalınlıklarından daha küçüktür. Bu nedenle akış, kararlı-hal yanıtına yol açarak UMElerde oldukça büyük olur.

2.3.3. Avantajları

UMElerin avantajlarından biri, toluen gibi düşük dielektrik sabitli çözücülerde kullanılmasını mümkün kılan çok küçük IR düşüşü göstermeleridir. Bir diğer avantajı normal mikroelektrotlarla çalışılırken gözlenebilme sınırını etkileyen yükleme akımlarının, elektrot alanı küçülürken elektrot kapasitansının azalması sebebiyle önemli oranda küçülmesidir. Diğer bir avantajı ise elektrot boyutu azalırken, elektrotta veya elektrottan kütle aktarım hızının artması ve bunun sonucunda karıştırılan çözeltilerde klasik mikroelektrotlardaki gibi milisaniye yerine bir mikrosaniyeden daha kısa süre içinde kararlı akımların oluşmasıdır. Böylece yüksek hızlı ölçümler, hızlı elektrokimyasal reaksiyonlarda ara ürünlerin incelenmesini sağlar (Skoog).

2.3.4. Elektrokimyasal Davranışları

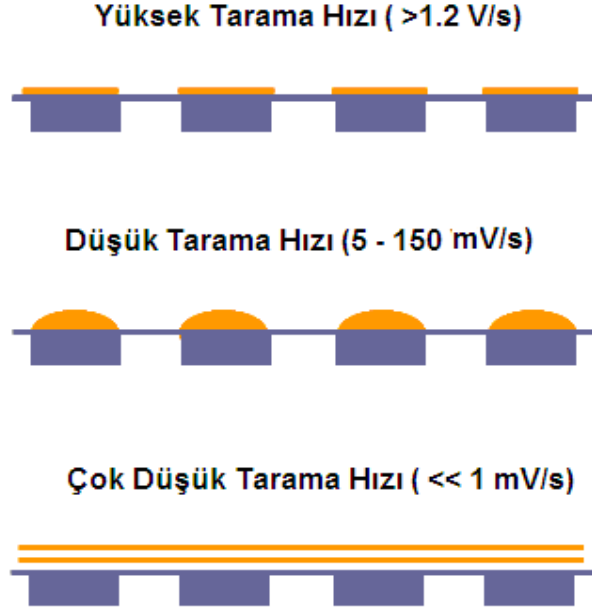
Elektrokimyasal sistemlerde kütle transferi; difüzyon, migrasyon (göç) ve konveksiyon ile gerçekleşir. Ultramikroelektrotlarda küresel difüzyon ile kütle transferi hakimdir. Konveksiyon ile kütle transferinin katkısı daha azdır. Küresel difüzyonun baskın olduğu düşük tarama hızı koşullarında, elektroaktif bölgelerin yoğunlukları düşük olduğu zaman elektron transfer hızının yüksek veya düşük olmasına bakmaksızın kararlı-hal sigmoidal (S-şekilli) voltamogramlar gözlenir. Elektroaktif bölgelerin yoğunlukları oldukça yüksek olduğu zaman difüzyon tabakalarının örtüşmesi küresel difüzyon bileşenini yok eder, kütle taşınması lineer difüzyon ile gerçekleşir ve voltamogramlar pik şekilli olur. Yüksek tarama hızlarında, lineer difüzyon baskın olur. Şekil 2.10'da makroelektrot ve mikroelektrotlarda gerçekleşen difüzyon ve oluşan voltamogramlar gösterilmektedir. Makroelektrotlarda elektron alışverişi yüzeyden olurken mikroelektrotlarda her yönden olmaktadır. Lineer difüzyonun voltamogramı, yükseltgenme ve indirgenme pikleri içerirken küresel difüzyonun voltamogramı sigmoidal bir şekle sahiptir.



Şekil 2.10. Makroelektrot ve mikroelektrotlarda gerçekleşen difüzyon ve oluşan voltamogramlar

Şekil 2.11'de ultramikroelektrotlardaki tarama hızı ve boyuta dayanan düzenleri gösterilmektedir. 5-150 mV/s arasındaki düşük tarama hızlarında difüzyon tabakaları

kalındır, küresel difüzyon olur ve pik akımı, tarama hızının kareköküyle değişir. 1 mV/s'den düşük ve 1.2 V/s'den yüksek tarama hızlarında ise difüzyon tabakaları incedir ve lineer difüzyon gerçekleşir.



Şekil 2.11. Ultramikroelektrotlardaki tarama hızı ve boyuta dayanan düzenler

Şekil 2.12'de pik akımının tarama hızıyla değişim grafiği gösterilmektedir. UMElerde pik akımı çok düşük tarama hızlarında sabit kalırken tarama hızı arttıkça tarama hızının kareköküyle orantılı olarak artar.

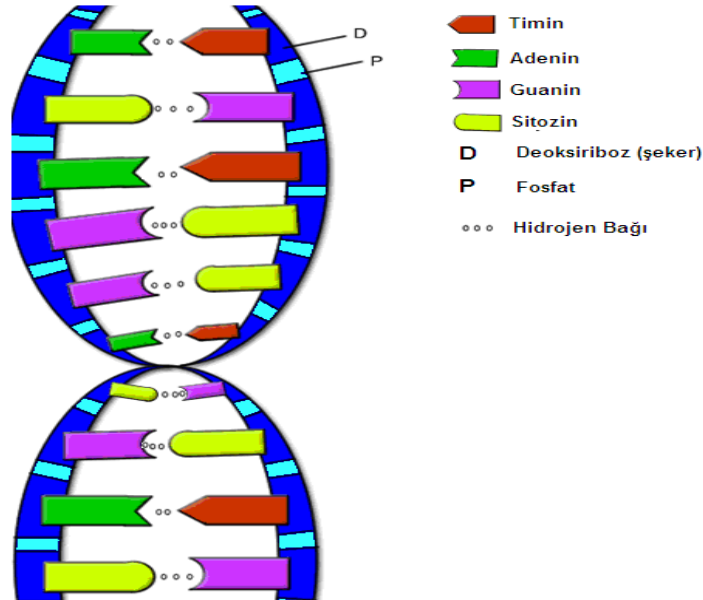


Şekil 2.12. Pik akımının tarama hızıyla değişim grafiği

2.4. Deoksiribonükleik Asit (DNA)

2.4.1. Özellikleri

Deoksiribonükleik Asit (DNA), tüm organizmalar ve bazı virüslerin canlılık işlevleri ve biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik talimatları taşıyan bir nükleik asittir. DNA'nın başlıca rolü bilginin uzun süreli saklanmasıdır. Kimyasal olarak DNA, nükleotit olarak adlandırılan basit birimlerden oluşan iki uzun polimerden oluşur. Bu iki uzun iplikçik (polimer) sarmaşık gibi birbirine sarılarak bir çift sarmal oluşturur. Şekil 2.13'de çift sarmal DNA yapısı gösterilmektedir. Nükleotit birimler bir şeker, bir fosfat ve bir bazdan oluşurlar. Şeker ve fosfat DNA molekülünün omurgasını oluşturur, baz ise çifte sarmaldaki öbür DNA iplikçığı ile etkileşir. Genel olarak bir şekere bağlı baza nükleozit, bir şeker ve bir veya daha çok fosfata bağlı baza ise nükleotit denir. Birden çok nükleotidin birbirine bağlı haline polinükleotit denir. Çift sarmalı iki iplikçiğe bağlı bazlar arasındaki hidrojen bağları DNA'yı stabilize eder. DNA'da bulunan dört baz, adenin (A), sitozin (C), guanin (G) ve timin (T) olarak adlandırılır. Bu dört baz şeker-fosfata bağlanarak bir nükleotit oluşturur.



Şekil 2.13. Çift sarmal DNA yapısı

2.4.2. Elektrokimyasal İmmobilizasyonu

DNA biyosensörleri, çift sarmal DNA (dsDNA), tek sarmal DNA (ssDNA) ve bir tek sarmal oligonükleotit probun hibridizasyon için değiştirici yüzeyine tamamlayıcı hedef dizileriyle immobilizasyonuna dayanır. DNA biyosensör çalışmalarını için yüksek seçicilik ve yüksek duyarlılık gereklidir.

Elektrokimyasal DNA algılamak için üç farklı yaklaşım önerilmiştir. Bunlar elektrokimyasal sinyal kısmına sahip bir DNA probu kullanmak, elektrokimyasal bir DNA liganđı kullanmak ve hibridizasyon ile birleşmiş yüzeyin elektrokimyasal özelliklerini görüntülemektir (Millan, 1993).

Kendi kendine oluşma (self-assembly) tekniğinin etkinliği ve basitliğinden dolayı altın elektrotlar üzerinde tiyol veya disülfid-modifiyeli DNA immobilizasyonu literatürde bildirilmiştir (Sanchez-Pomales, 2007 ve Degefa, 2008).

DNA'nın immobilizasyonu bir polimer film kullanıldığında çok kolaydır ve DNA immobilizasyonu için adsorpsiyon veya kovalent bağlanma metodu eş zamanlı olarak uygulanabilir (Wang, 2000).

Polianilin, DNA biyosensörlerinin tasarımında ve geliştirilmesinde kullanılır. Platin disk elektrot üzerine elektrokimyasal olarak depozit olmuş polianilin-tabanlı DNA hibridizasyon biyosensörü Arora ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Arora, 2007).

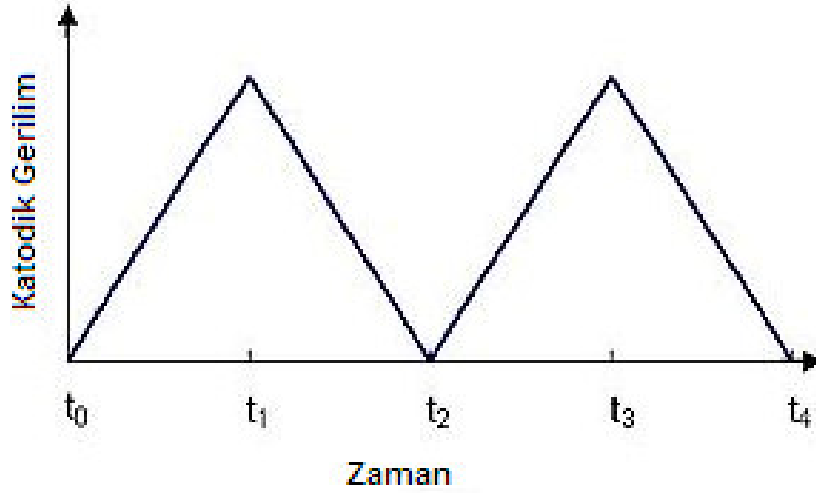
PVF modifiyeli elektrot üzerinde polimerin ve DNA'nın yükseltgenme sinyallerine dayalı DNA tayini gerçekleştirilmiştir (Kuralay, 2008).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneysel Yöntemler

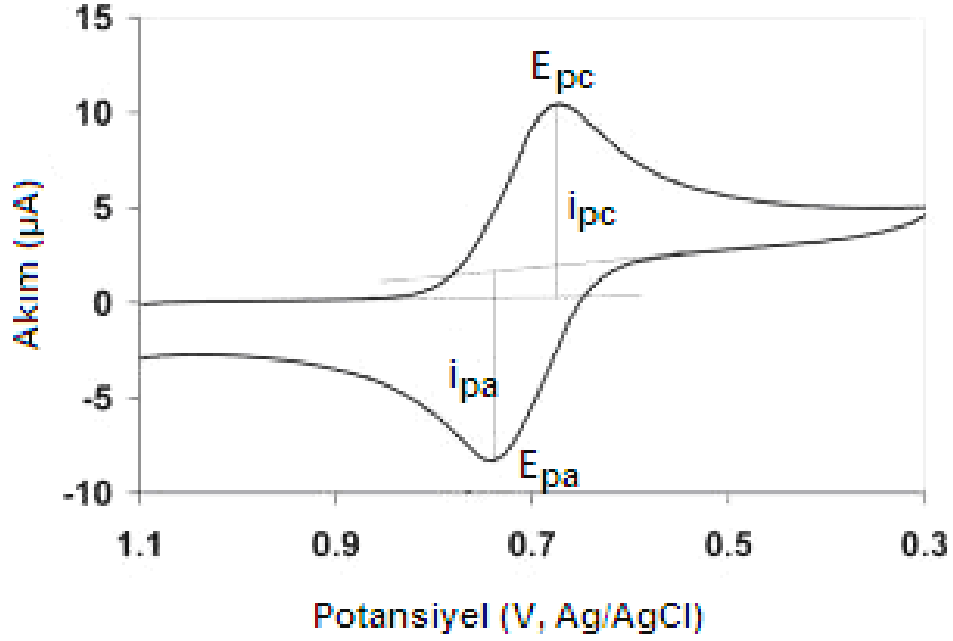
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, en çok kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bir çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir. Dönüşümlü voltametriye gerilim elektrolizin meydana gelmediği ve bu nedenle faradayik akımın olmadığı başlangıç potansiyelinde tutulur. Gerilim pozitif yönde tarandığında madde elektrot yüzeyinde yükseltgenir. Belirlenen değere ulaşıncaya kadar tarama yönü ters çevrilir ve yükseltgenen madde indirgenir. Gerilim başlangıç değerine ulaştığında ise tarama sonlanır. Başlangıç taramasının yönü numunenin bileşimine göre pozitif veya negatif olabilir. Şekil 3.1’de dönüşümlü voltametriye gerilimin zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametriye gerilimin zamanla değişimi

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri; katodik pik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 3.2'deki voltamogramda gösterilmektedir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0.0592/n$ 'dir. n , yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.



Şekil 3.2. Tipik bir dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametri yöntemi normal olarak elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Bu yöntem özellikle organik ve metalorganik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları için önemli bir yöntemdir.

3.1.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz (Potansiyostatik Kulorimetri)

Üçlü elektrot sistemine sahip bir potansiyostatta gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde numunedeki diğer bileşenler olaya katılmadan çalışma elektrodunun potansiyeli analitin akımla kantitatif olarak reaksiyona girmesine yetecek bir seviyede sabit tutulur ve zamanla oluşan akım kaydedilir. Bu yöntemde tartılabilir bir ürün elde edilmesi gibi bir sınırlama olmadığından, sabit potansiyelde elektroliz hiçbir katı ürün vermeyen reaksiyonlara ve fiziksel özellikleri iyi olmayan sistemlere uygulanabilir.

Kulorimetrik yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de temel gereklilik, tayin edilen türlerin % 100 akım verimliliği ile etkileşmesidir. Bu gereklilik, bir faradaylık elektriğin analitte bir mol elektron değişimi yapması demektir. Eşitlik 3.1'de I amperlik sabit bir akımla, t saniyede taşınan kulomb sayısı Q görülmektedir.

$$Q = It \quad (3.1)$$

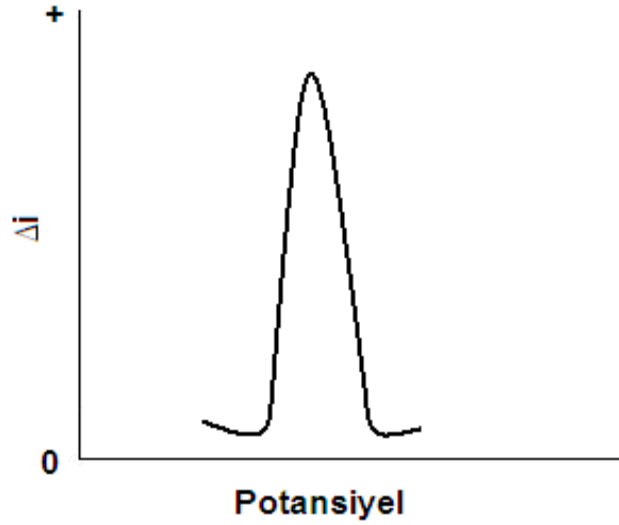
Yük ile elektroliz edilen tür arasındaki ilişki ise eşitlik 3.2'de görüldüğü gibi Faraday yasası ile verilir. Faraday F , kulomb cinsinden bir mol n elektronla ilgili yüküdür. N Avagadro sayısıdır.

$$Q = nFN \quad (3.2)$$

Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi, organik bileşiklerin elektrolitik tayininde ve sentezinde kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem, nükleer enerji alanında uranyum ve plütonyumun bozucu maddelerden etkilenmeden tayininde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

3.1.3. Diferansiyel Puls Voltametri

Diferansiyel puls voltametri yöntemi organik ve inorganik maddelerin eser miktarlarının ölçülmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu yöntemde doğrusal potansiyel rampasının üstüne binen sabit-büyüklik pulsları düşüşün bitiminden hemen önce çalışma elektroduna uygulanır. Akım, her potansiyel değişiminden hemen önce ölçülür ve akım farkı, potansiyelin bir fonksiyonu olarak çizilir. Şekil 3.3'de diferansiyel puls voltametri elde edilen voltamogram şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Diferansiyel puls voltametri elde edilen voltamogram

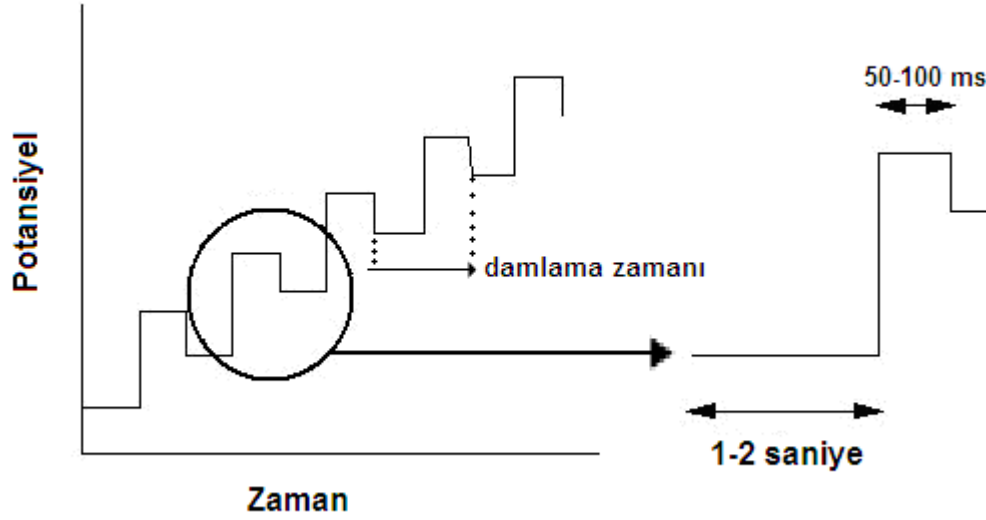
Aşağıdaki eşitlikte " Δi " akım farkını, " $i(t_s)$ " son t zamanında ölçülen akımı ve " $i(t_i)$ " ise ilk t zamanında ölçülen akımı göstermektedir.

$$\Delta i = i(t_s) - i(t_i) \quad (3.3)$$

Elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyonların olmasına neden olan faradayik akımın artması ve kimyasal reaksiyonlarda yer almayan, sadece elektrotta yada elektrolit çözeltisindeki elektrik yüklerinin toplanmasına veya uzaklaştırılmasına neden olan

faradayik olmayan yükleme akımının azalması sayesinde diferansiyel puls voltametrisinin duyarlılığı yüksektir.

Elektroda potansiyel pulsu ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştiği damla ömrünün sonuna doğru sifıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek suretiyle faradayik olmayan akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlılık da artar. Şekil 3.4'de diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali görülmektedir.



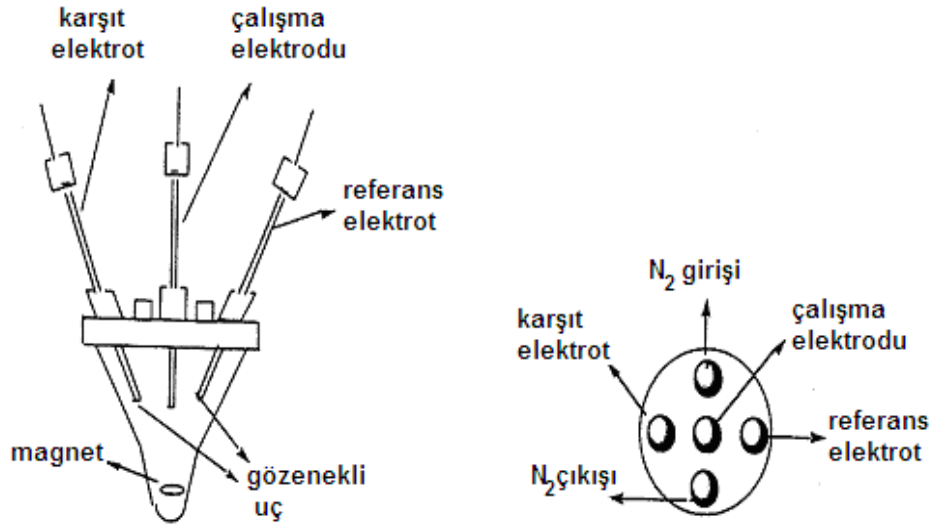
Şekil 3.4. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali

Diferansiyel puls voltametri son yıllarda ağır metal iyonlarının eser derişimlerinin tayini için kullanılmaktadır.

3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

3.2.1. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal çalışmalar için kullanılan elektrokimyasal hücrenin beş girişi vardır. Bu girişlerden üç tanesi elektrotlar için diğer ikisi ise azot gazı girişi ve çıkışı içindir. Şekil 3.5'de elektrokimyasal hücre gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Elektrokimyasal hücre

3.2.2. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrodu elektrokimyasal hücrede reaksiyon ilgisinin olduğu ve ölçümlerin alındığı elektrottur. Bu elektrot üçlü elektrot sisteminde karşıt elektrot ve referans elektrot ile birlikte kullanılır. Bu elektrotlar altın, gümüş ve platin gibi soy metallerden veya camsı karbon, pirolitik karbon, damlayan cıva ve film elektrotlardan yapılabilir. En çok kullanılan çalışma elektrotları ultramikroelektrot (UME), döner disk elektrot (RDE) ve damlayan cıva elektrodudur (DME).

3.2.3. Referans Elektrot

Referans elektrot kararlı ve bilinen bir elektrot potansiyeline sahiptir. Bu elektrotlar elektrokimyasal hücrelerde potansiyeli bilinmeyen bir elektrot ile birlikte kullanılırlar. En çok kullanılan referans elektrotlar, standart hidrojen elektrodu (SHE, $E=0.000$ V) , doymuş kalomel elektrodu (SCE, $E= +0.242$ V) ve gümüş/gümüş klorür elektrodudur ($E= +0.314$ V).

3.2.4. Karşit Elektrot

Karşit elektrot reaksiyon ilgisi olmayan ve elektrokimyasal hücrede akımı taşıyan elektrottur. En çok kullanılan karşit elektrot platin tel elektrottur.

3.3. Kullanılan Malzemeler

3.3.1. Elektronik Cihazlar

Dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde elektroliz ve diferansiyel puls voltametri çalışmaları CH Instruments CHI660C model potansiyostat ile yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Zeiss Evo 60 EP-SEM ile alınmıştır. Tartımlar Axis AGN200C model terazi ile alınmıştır. Manyetik karıştırıcı olarak Termal marka karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltileri oksijenden arındırmak için BOS (%99.99) saf azot (N_2) kullanılmıştır.

3.3.2. Kimyasal Malzemeler

Anilin ve pirol monomerleri, perklorik asit ($HClO_4$), fosforik asit (H_3PO_4) ve etanol Merck'ten, balık spermi dsDNA'sı Serva'dan, ssDNA Sigma'dan, 11-merkaptoundekanoik asit Sigma-Aldrich'ten, 4-merkapt-1-bütanol Fluka'dan,

potasyum klorür (KCl) Fischer Scientific Company'den ve potasyum ferrosiyaniür ($K_4Fe(CN)_6$) JT Baker'dan alınmıştır. Deneylerde kullanılan su destile sudur.

3.3.3. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak alanı 0.0314 cm^2 olan altın (Au) elektrot, referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ve karşıt elektrot olarak ise platin (Pt) tel kullanılmıştır. Analize başlamadan önce çalışma elektrodu 0.05 mikron gamma alümina tozu ve 1.0 mikron alfa alümina tozu ile zımparada temizlenmişlerdir. Karşıt elektrot yakılarak temizlenmiş, referans elektrot ise saf suyla temizlenmiş ve kullanılmadığı zaman KCl çözeltisinde bekletilmiştir. Karakterizasyon çalışmasında çalışma elektrodu olarak alanı 0.5 cm^2 olan Pt levha elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak ise platin levha elektrot kullanılmıştır.

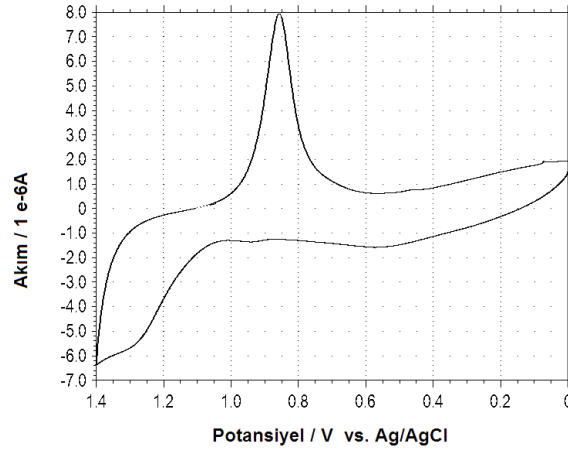
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

11- merkaptoundekanoik asit ve 4-merkapt-1-bütanol çözeltileri etanol ile hazırlanmıştır. Anilin ve pirol çözeltileri, $HClO_4$ çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Fosfat tamponu (pH:7.0) çözeltisi, H_3PO_4 kullanılarak hazırlanmıştır. Demir çözeltisi ise $K_4Fe(CN)_6$ ve KCl çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. DNA çözeltileri (500 ppm) deiyonize su ile hazırlanmıştır. DNA çözeltileri kullanılmadıkları zaman buzlukta -4 °C'de saklanmıştır. Analize başlamadan önce oksijenlerinden arındırmak amacıyla hazırlanan bütün çözeltilerden yeterli sürede saf N_2 geçirilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Au Elektrodun 0.1 M HClO₄ Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı

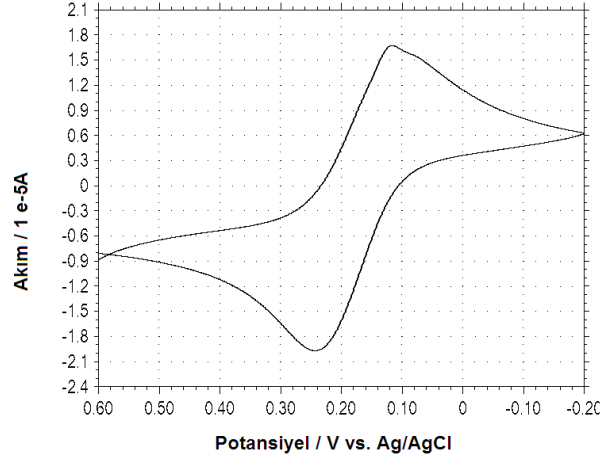
Şekil 4.1'de Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki (boş çözelti) 0.0–1.4 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramı gösterilmektedir. 1.3 V'da görülen omuz Au-O oluşumunu, 0.85 V'da görülen keskin pik ise oluşan Au-O tabakasının sıyrılmasını göstermektedir.



Şekil 4.1. Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)

4.2. Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı

Şekil 4.2'de Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki -0.2–0.6V arasında 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı gösterilmektedir. 0.24 V'da Fe²⁺, Fe³⁺'e yükseltgenip 0.12 V'da ise yükseltgenen Fe³⁺ tekrar Fe²⁺'e indirgenmektedir.

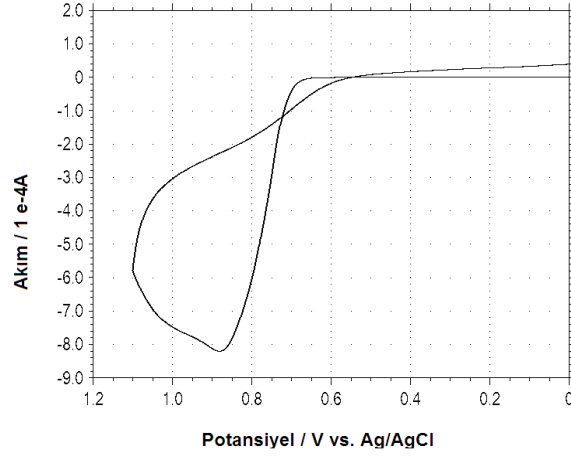


Şekil 4.2. Au elektrodun 0.1 M Fe²⁺ çözeltisindeki voltametrik davranışı (υ:50 mV/s)

Bu davranış tipik lineer difüzyona bağlı makroelektrot davranışıdır.

4.3. Pirolün Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı

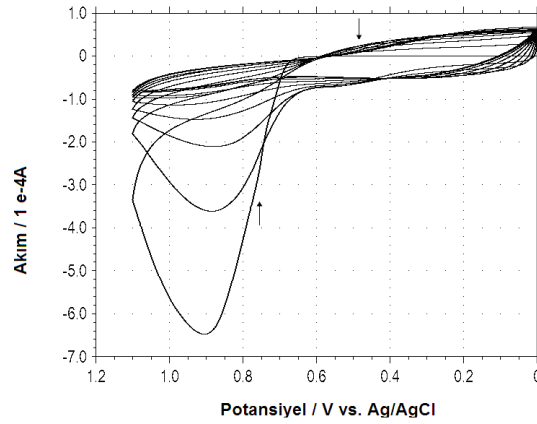
Au elektrot, 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi pirol 0.7 V'da yükseltgenmeye başlamıştır. Bu bilgiden yola çıkarak pirolün elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Au elektrodun 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.0–1.1 V'da alınan dönüşümlü voltamogramı (ν :50 mV/s)

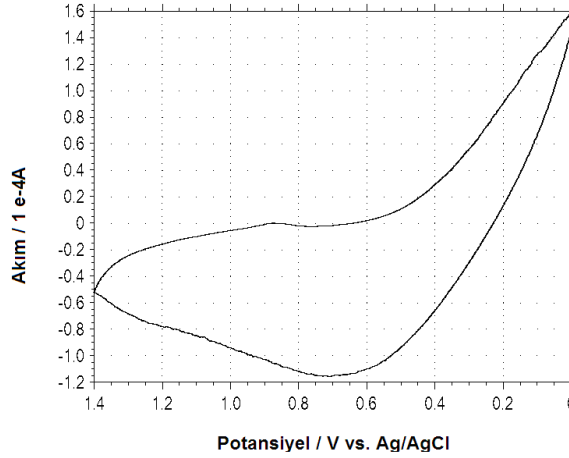
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Pirol Elektropolimerizasyonu

Şekil 4.4'de 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılan Au elektrodun 0.0–1.1 V arasında alınan ilk 20 döngüsü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ilk 5 döngüden sonra polimerizasyon meydana gelmekte ve yüzeyde 20 döngü sonunda ince bir PPY filmi oluşmaktadır.



Şekil 4.4. 0.1 M Pirol + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılan Au elektrodun 0.0–1.1 V arasında alınan 20 döngüsü (ν :50 mV/s)

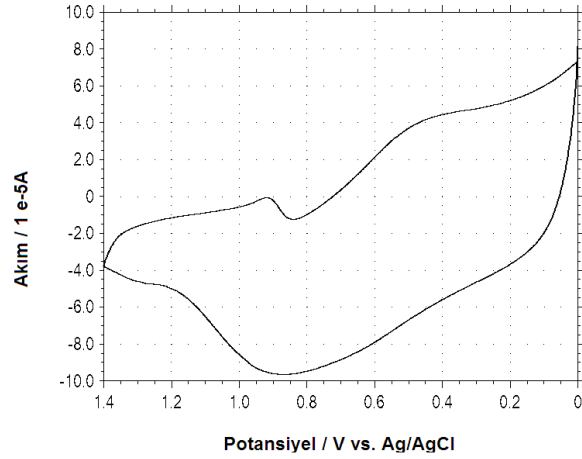
Şekil 4.5'de yukarıda anlatılan şekilde elde edilen PPY filminin 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi PPY filmine ait karakteristik yükseltgenme ve indirgenme pikleri belirgin olarak gözlenmemiştir. Bu da polimerin az miktarda oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. PPY filminin 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (v:50 mV/s)

4.3.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Piyrol Elektropolimerizasyonu

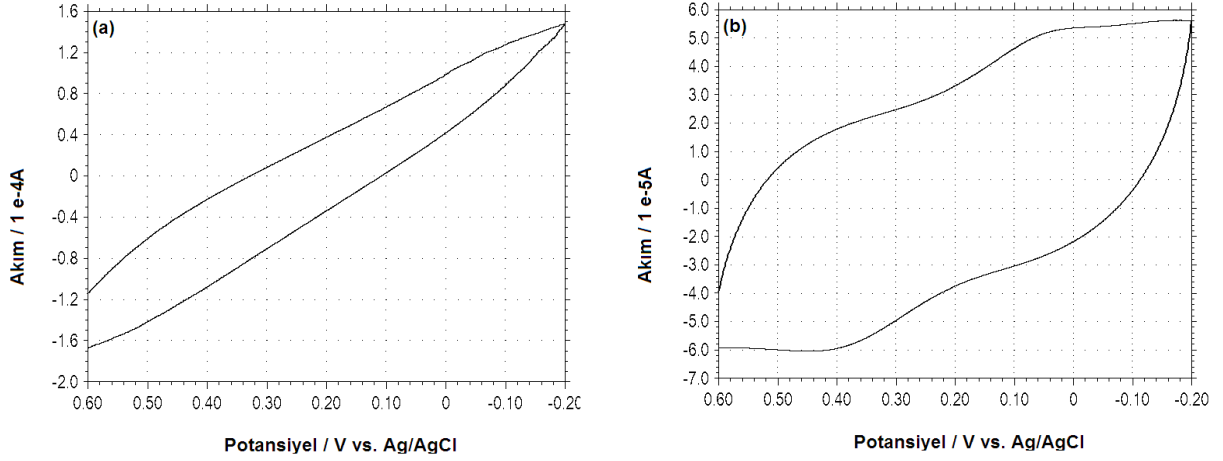
Piyrolün elektropolimerizasyonunu sağlamak için Au elektrot, 0.1 M Piyrol + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılıp sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile +0.9 V'da farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. Şekil 4.6'da 0.1 M Piyrol + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz ile 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri yöntemindekine benzer şekilde PPY filmine ait karakteristik yükseltgenme ve indirgenme pikleri belirgin olarak gözlenmemiştir. Bu da yine polimerin az miktarda oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (v:50 mV/s)

4.3.3. PPY Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı

Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PPY kaplanan Au elektrotlar PPYnin elektrokimyasal davranışını gözleyebilmek için Fe²⁺ çözeltisine daldırmıştır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi Fe²⁺ çözeltisine daldırılmış PPY kaplı Au elektrotlarda önemli bir elektroaktiflik gözlenmemiştir. Bunun nedeni oluşan PPY filminin iletkenliğinin çok düşük olmasıdır.



Şekil 4.7. 0.1 M PiroL + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (ν:50 mV/s)

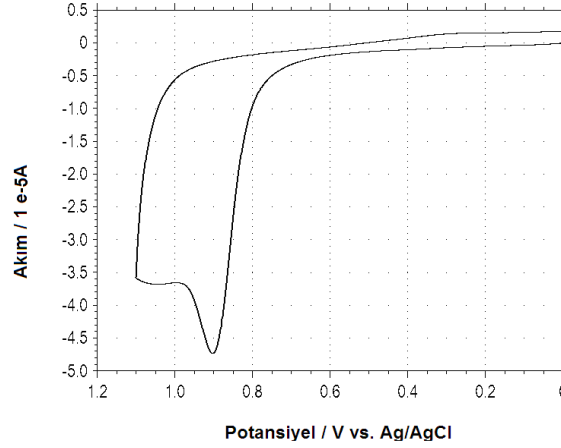
4.4. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (4-Merkapto-1-Bütanol)

Au elektrotlar farklı sürelerde tiyol çözeltileri içinde tutulduğunda farklı kalınlıklarda SAMler oluşturulur. Bu oluşan SAMler yüzeyde yalıtkan bir film meydana getirmekle beraber yüzey üzerinde SAM kaplanmayan gözenekler (pore) elektroaktiviteyi sağlar. Bu çalışmada Au elektrot 0.1 M 4-merkapto-1-bütanol (MB) çözeltisi içinde 1-20 dakika arasında farklı sürelerde bekletilmiş, daha sonra 0.1 M PiroL + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılıp dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanmıştır. Şekil 4.8'de 4-merkapto-1-bütanolün (MB) şekli gösterilmektedir.



Şekil 4.8. 4-Merkapto-1-Bütanol (MB)

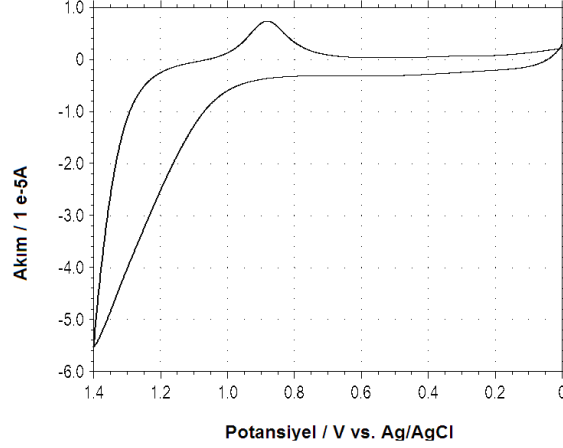
Şekil 4.9'da 20 dakika MB kaplandıktan sonra 0.1 M Pirool + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.0–1.1 V arasında alınan dönüşümlü voltamogram gösterilmiştir. Görüldüğü gibi pirol 0.7 V'da yükseltgenmeye başlamıştır.



Şekil 4.9. 20 dakika MB kaplandıktan sonra 0.1 M Pirool + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.0–1.1 V arasında alınan dönüşümlü voltamogram (v :50 mV/s)

4.4.1. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri ile Pirool Elektropolimerizasyonu

Au elektrot 20 dakika MB kaplandıktan sonra pirolün elektropolimerizasyonunu sağlamak için 0–1.1 V arasında farklı döngüler alınmıştır. Şekil 4.10'da 20 döngü sonrasında PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi elde edilen voltamogram Şekil 4.5'de görülen kaplanmamış Au elektrotta elde edilen voltamograma göre farklıdır. Bu da SAMin polimerizasyondaki rolüne işaret etmektedir.



Şekil 4.10. 20 döngü sonrasında PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı (v:50 mV/s)

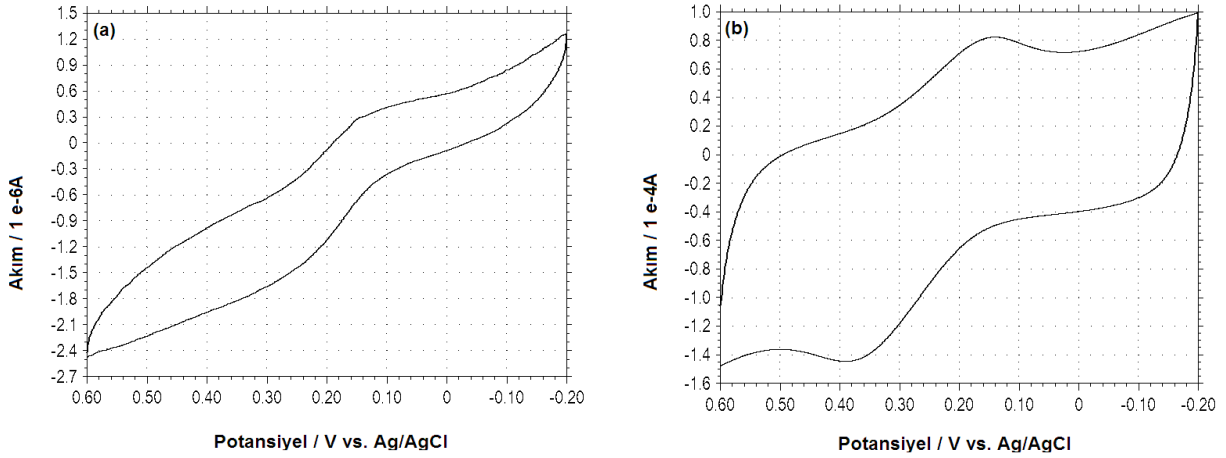
4.4.2. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Pirok Elektropolimerizasyonu

Au elektrot MB kaplandıktan sonra pirolün elektropolimerizasyonunu sağlamak için sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile +0.9 V'da farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. 20 dakika elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı dönüşümlü voltametrideki ile benzer davranış göstermiştir.

4.4.3. MB + PPY Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı

SAM kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PPY kaplanan Au elektrotlar PPYnin elektrokimyasal davranışını gözleyebilmek için Fe²⁺ çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.11.(a)'da dönüşümlü voltametri ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi PPY, SAM kaplanmış Au elektrot üzerinde dikine bir büyüme gerçekleştirmiş ve kısmen de olsa mikroelektrot davranışı

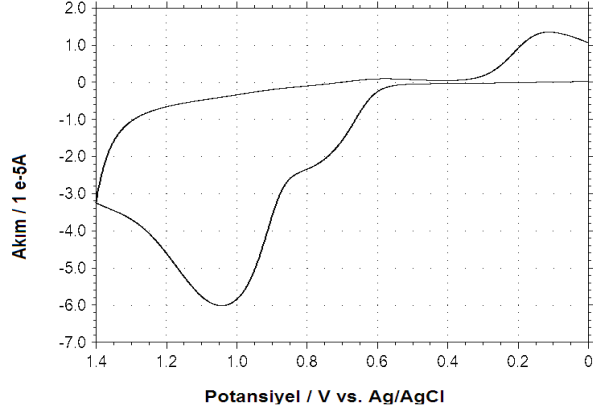
göstererek bunu kanıtlamıştır. Şekil 4.11.(b)'de ise sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe^{2+} çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Bu davranış ile kaplanmamış elektrot arasında neredeyse hiçbir fark yoktur. Buradan da PPY sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile elde edildiğinde UME oluşumuna olanak vermeyecek şekilde filmin üç boyutlu olarak büyüdüğü sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.11. 20 dakika MB kaplandıktan sonra 0.1 M PiroL + 0.1 M $HClO_4$ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PPY kaplanan Au elektrodun Fe^{2+} çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (v :50 mV/s)

4.5. Anilin Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı

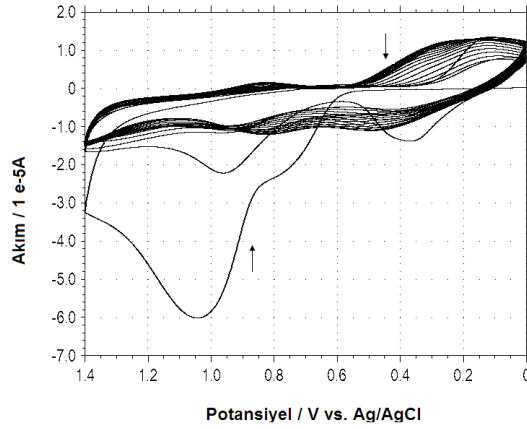
Au elektrot, 0.1 M Anilin + 0.1 M $HClO_4$ çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi anilin 0.6 V'da yükseltgenmeye başlamıştır. Bu bilgiden yola çıkarak anilin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. Au elektrot 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram (ν :50 mV/s)

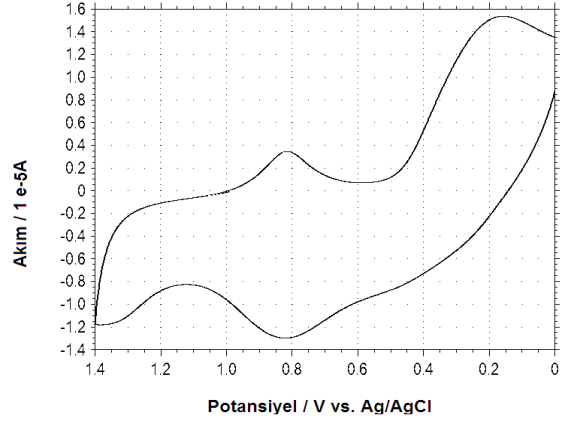
4.5.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

Şekil 4.13'de 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.0–1.4 V arasında alınan ilk 20 döngüsü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ilk 2 döngüden sonra polimerizasyon meydana gelmekte ve yüzeyde 20 döngü sonunda PANI filmi oluşmaktadır.



Şekil 4.13. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.0–1.4 V arasında alınan ilk 20 döngüsü (ν :50 mV/s)

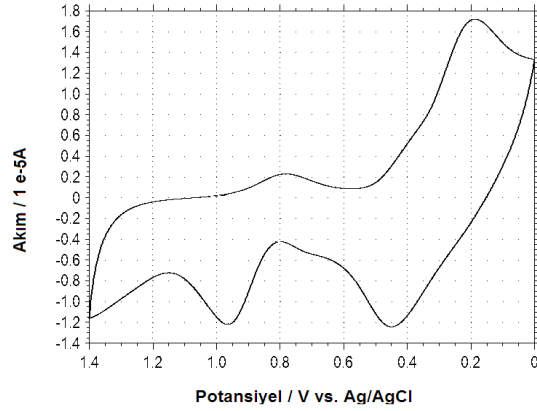
Şekil 4.14'de yukarıda anlatılan şekilde elde edilen PANI filminin 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi PANI filminde yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlar bir arada bulunmakla beraber film daha çok indirgenmiş formdadır.



Şekil 4.14. PANI filminin 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (ν :50 mV/s)

4.5.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

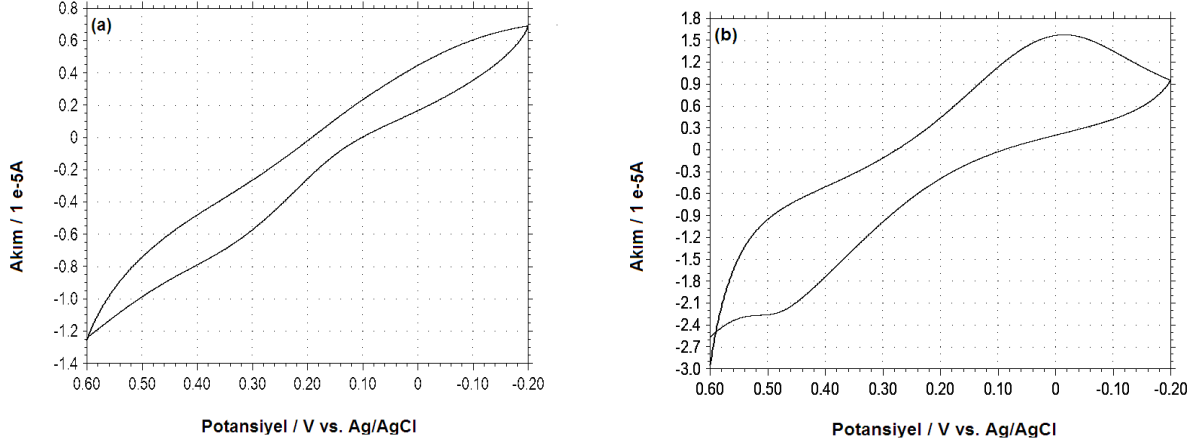
Anilinin elektropolimerizasyonunu sağlamak için Au elektrot, 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılıp sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile +0.9 V'da farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. Şekil 4.15'de 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi PANI'nin yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları bir arada bulunmaktadır.



Şekil 4.15. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz ile 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (ν:50 mV/s)

4.5.3. PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı

Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PANI kaplanan Au elektrotlar PANI'nin elektrokimyasal davranışını gözleyebilmek için Fe²⁺ çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.16. (a)'da görüldüğü gibi PANI kaplanmış Au elektrotta tam olarak ultramikroelektrot davranışı gözlenmemekle beraber elektroaktiflik vardır. Şekil 4.16.(b)'de ise yükseltgenme ve indirgenme pikleri kısmen de olsa gözlenmiştir.



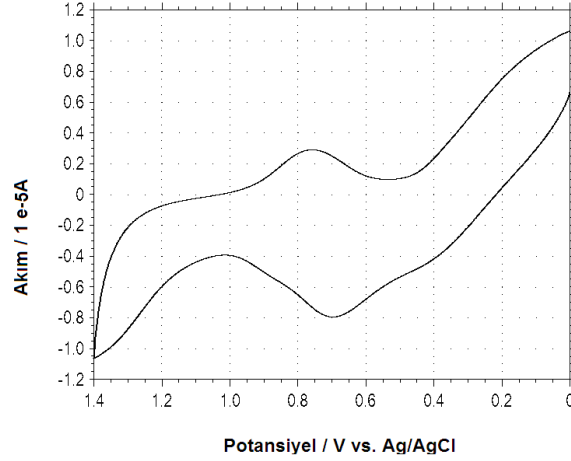
Şekil 4.16. 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde (a) dönüşümlü voltametri ve (b) sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (υ:50 mV/s)

4.6. SAM (4-Merkapto-1-Bütanol) Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Anilin Elektropolimerizasyonu

Bölüm 4.4'de olduğu gibi bu çalışmada da Au elektrot 0.1 M 4-merkapto-1-bütanol (MB) çözeltisi içinde 1-60 dakika arasında farklı sürelerde bekletilmiştir.

4.6.1. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

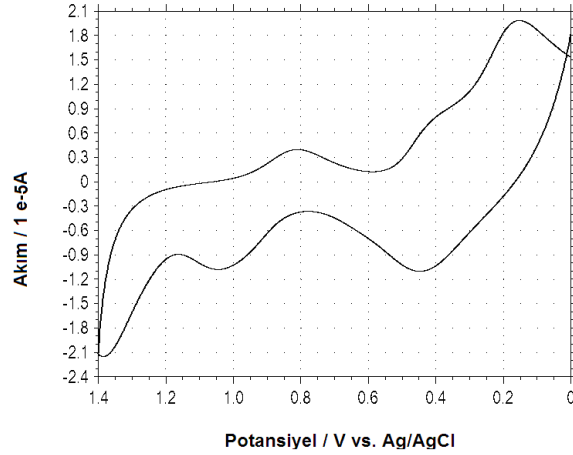
Au elektrot üzerinde SAM oluşturulduktan sonra anilin elektropolimerizasyonunu sağlamak için 0–1.4 V arasında farklı döngüler alınmıştır. Şekil 4.17'de MB kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı gösterilmektedir. PANI'nin burada da yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlarının bir arada olduğu söylenebilir.



Şekil 4.17. MB kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (v:50 mV/s)

4.6.2. MB Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

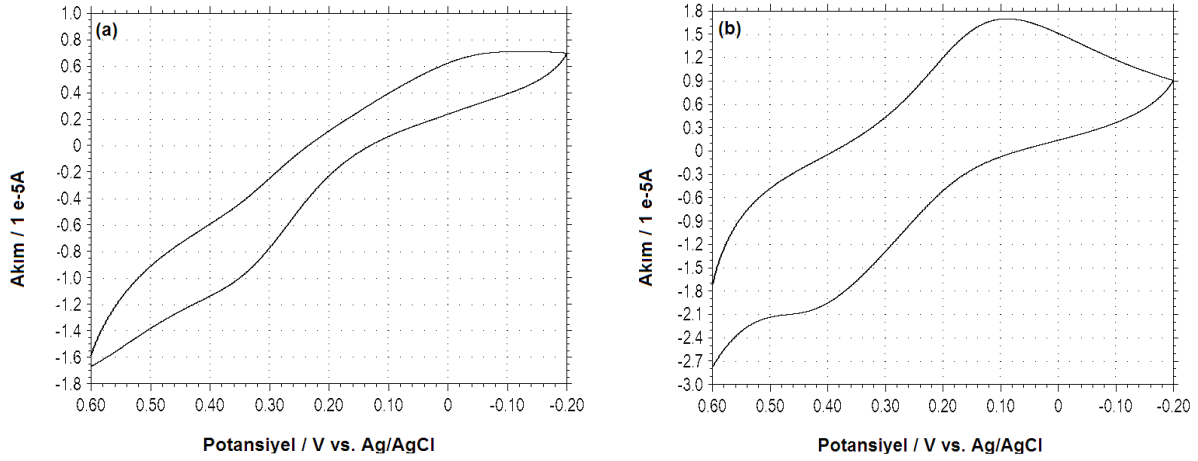
Au elektrot 4.4'te anlatıldığı gibi SAM kaplandıktan sonra anilin elektropolimerizasyonunu sağlamak için sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile +0.9 V'da farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. Şekil 4.18'de MB kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi PANI daha çok indirgenmiş formdadır.



Şekil 4.18. MB kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı (ν:50 mV/s)

4.6.3. MB + PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı

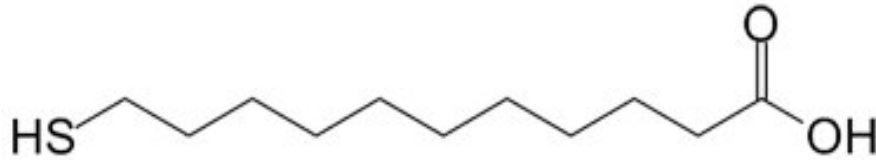
SAM kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PANI kaplanan Au elektrotlar PANI'nin elektrokimyasal davranışını gözleyebilmek için Fe²⁺ çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.19.(a)'da görüldüğü gibi Fe²⁺ çözeltisine daldırılmış SAM kaplanmış Au elektrot, kaplanmamış elektrot ile karşılaştırıldığında ultramikroelektrot davranışına yakın davranış görülmüştür. Şekil 4.19.(b)'de görüldüğü gibi ise kısmen de olsa ultramikroelektrot davranışı görülmüştür ancak SAM kaplanmış Au elektrot ile kaplanmamış elektrot arasında pek bir fark yoktur.



Şekil 4.19. MB kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde **(a)** dönüşümlü voltametri ve **(b)** sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (ν:50 mV/s)

4.7. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (11-Merkaptoundekanoik Asit)

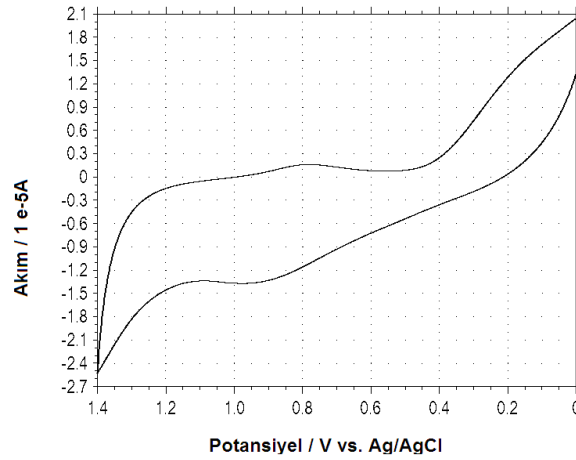
Daha önce yapılan çalışmalarda tiyol zincir uzunluğu arttıkça SAMlerin üzerinde büyüyen filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin geliştiği görülmüştür (Mekhalif, 1995). MB ile daha önce yaptığımız çalışmada olduğu gibi burada da Au elektrotlar farklı sürelerde 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltisi içinde tutulup farklı kalınlıklarda SAMler oluşturulmuştur. Bu çalışmada Au elektrot 0.1 M MUA çözeltisi içinde 1-60 dakika arasında farklı sürelerde bekletilmiş, daha sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisine daldırılıp dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanmıştır. Şekil 4.20'de 11-merkaptoundekanoik asidin (MUA) şekli gösterilmektedir.



Şekil 4.20. 11-Merkaptoundekanoik Asit

4.7.1. MUA Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

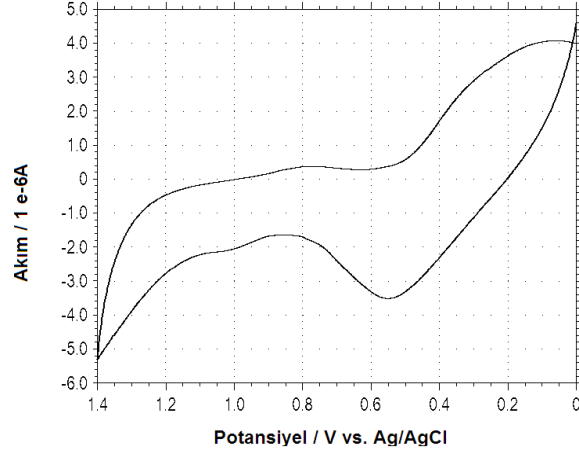
Au elektrot SAM kaplandıktan sonra anilinin elektropolimerizasyonunu sağlamak için 0–1.4 V arasında farklı döngüler alınmıştır. Şekil 4.21’de MUA kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı gösterilmektedir. Burada oldukça az miktarda PANI oluştuğu ve bunun da indirgenmiş formda olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21. MUA kaplandıktan sonra 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı (ν :50 mV/s)

4.7.2. MUA Kaplanmış Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Anilin Elektropolimerizasyonu

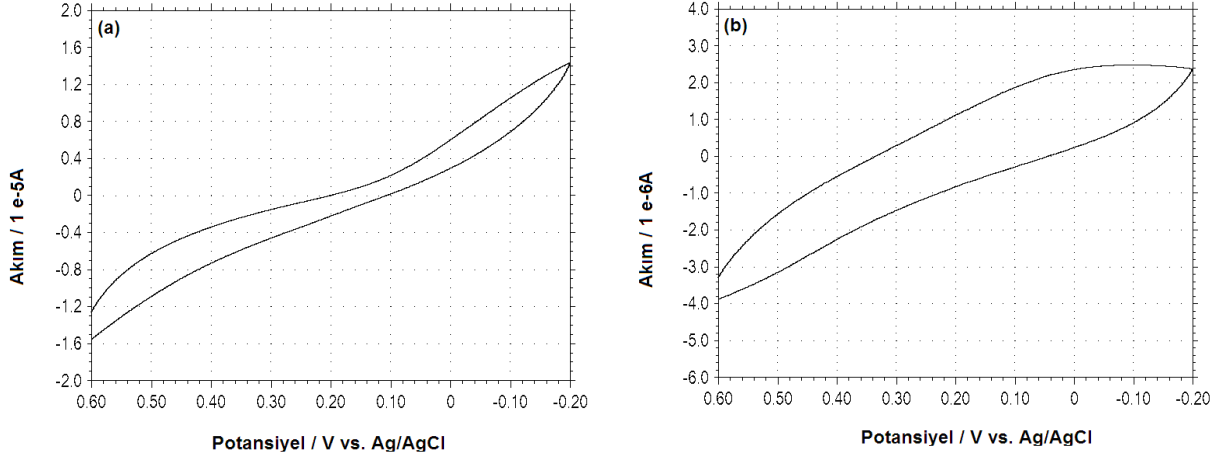
Au elektrot SAM kaplandıktan sonra anilinin elektropolimerizasyonunu sağlamak için +0.9 V’da farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. Şekil 4.22’de MUA kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde +0.9 V’da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametik davranışı gösterilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi PANI indirgenmiş formdadır.



Şekil 4.22. MUA kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde +0.9 V'da 20 dakika elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki voltametrik davranışı (ν:50 mV/s)

4.7.3. MUA + PANI Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışı

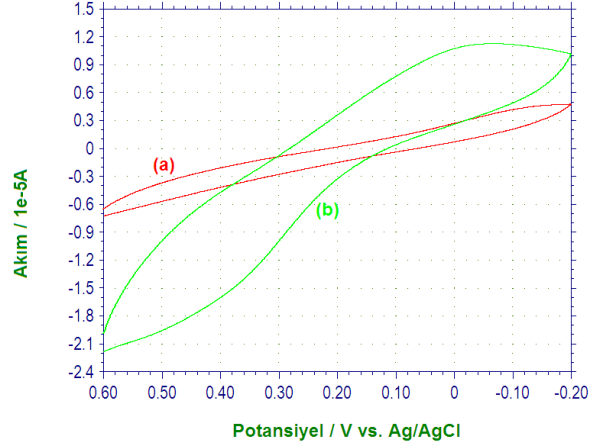
SAM kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PANI kaplanan Au elektrotlar PANI'nin elektrokimyasal davranışını gözleyebilmek için Fe²⁺ çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.23.(a)'da görüldüğü gibi Fe²⁺ çözeltisine daldırılmış SAM kaplanmış Au elektrotta sigmoidal davranış gözlenmiş ve istediğimiz ultramikroelektrot davranışı görülmüştür. 4.23.(b)'de görüldüğü gibi ise ultramikroelektrot davranışına MB kaplanmış elektrottakinden daha fazla yaklaşmıştır ancak tam olarak istenilen sonuç elde edilememiştir.



Şekil 4.23. 30 dakika MUA kaplandıktan sonra 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde **(a)** dönüşümlü voltametri ve **(b)** sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (ν:50 mV/s)

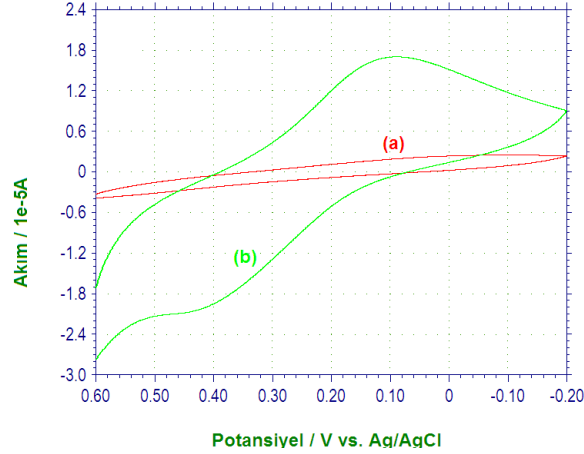
4.8. Au Elektrot Üzerinde Oluşturulan MB ve MUA ile Oluşturulan SAMlerin Fe²⁺ Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışlarının Karşılaştırılması

Yapılan çalışmalarda ultramikroelektrot davranışı gözleyebilmek için farklı tiyol SAMleri, farklı immobilizasyon süreleri, farklı döngü sayıları ve farklı elektroliz süreleri denenmiştir. Şekil.4.24'de 15 dakika farklı SAM kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları gösterilmektedir. Görüldüğü gibi MUA ile kaplanan Au elektrot, MB ile kaplanan Au elektrottakinden daha iyi bir sonuç vermiştir ve ultramikroelektrot davranışına daha çok yaklaşmıştır.



Şekil 4.24. 15 dakika (a) MUA ve (b) MB kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 10 döngü PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (ν:50 mV/s)

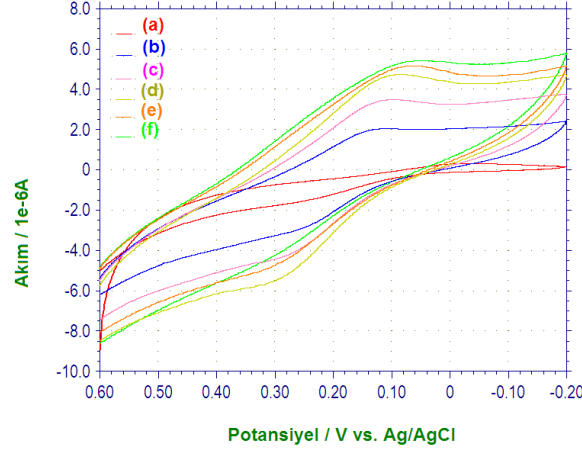
Şekil.4.25'de ise 30 dakika farklı SAM kaplandıktan sonra sabit potansiyelde elektroliz ile 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 20 dakika PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları gösterilmektedir. Bu şekilde de görüldüğü gibi MUA ile kaplanan Au elektrodun davranışında, MB ile kaplanan Au elektrodun davranışına göre belirgin bir fark vardır. MUA ile kaplanan elektrot daha iyi bir sonuç vermiştir ve ultramikroelektrot davranışına daha çok yaklaşmıştır.



Şekil 4.25. 30 dakika (a) MUA ve (b) MB kaplandıktan sonra sabit potansiyelde elektroliz ile 20 dakika 0.1 M Anilin + 0.1 M HClO₄ çözeltisinde PANI kaplanan Au elektrodun Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları (v:50 mV/s)

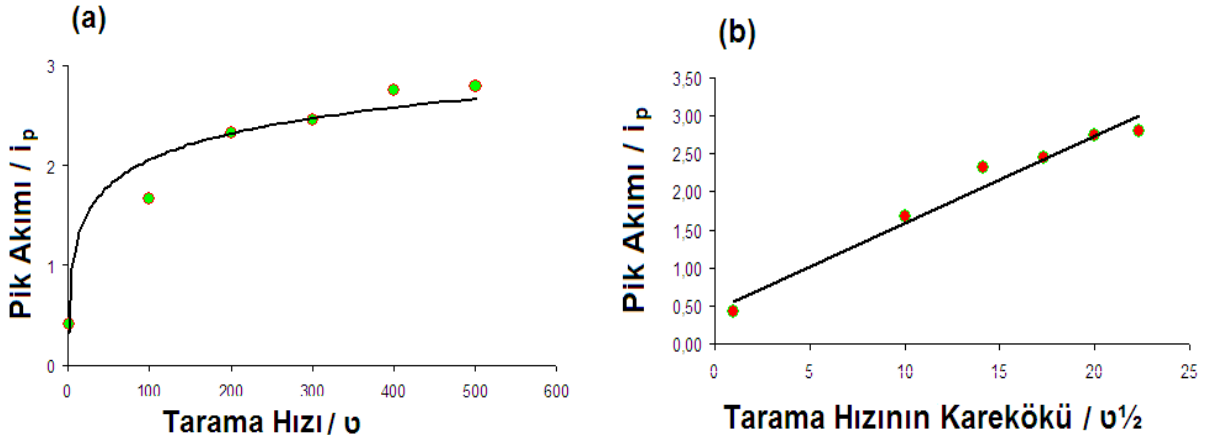
4.9. Tarama Hızı Çalışması

Au elektrot 0.1 M 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltisi içinde farklı sürelerde tutulduktan sonra dönüşümlü voltametri ile farklı döngü sayılarında ve sabit potansiyelde elektroliz ile farklı zamanlarda PANI kaplanmıştır. Yapılan denemeler sonunda her iki yöntemde en iyi sonuç veren koşullar belirlenmiştir. Buna göre 60 dakika MUA kaplanmış Au elektrotta dönüşümlü voltametrde 0.0–1.4 V arasında 10 döngü alınmış, 15 dakika MUA kaplanmış Au elektrotta ise sabit potansiyelde elektrolizde 0.9 V'da 10 dakika PANI kaplanmıştır. Belirlenen bu koşullardaki oluşturulan yüzeylerin Fe²⁺ çözeltisi içindeki davranışlarının tarama hızıyla değişimini görmek için 1-1000 mV/s arasında tarama hızı çalışması yapılmıştır. Şekil 4.26'da dönüşümlü voltametri ile PANI kaplanan Au elektrodun 1-500 mV/s arasındaki tarama hızlarındaki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik akımları da artmıştır. Tarama hızına (v) karşı pik akımı (i_p) ve tarama hızının kareköküne (v^{1/2}) karşı pik akımı (i_p) grafikleri çizilmiştir.



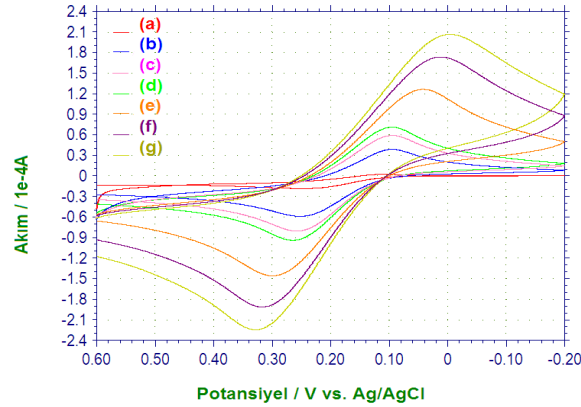
Şekil 4.26. Dönüşümlü voltametri ile PANI kaplanan Au elektrodun (a) 1, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400 ve (f) 500 mV/s tarama hızındaki voltametrik davranışı

Ultramikroelektrotlarda pik akımı, düşük tarama hızlarında sabit kalırken tarama hızı arttırıldığında tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak artar. Şekil 4.27. (a) ve (b)'de görüldüğü gibi dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmada pik akımının tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olduğu görülmüştür. Çok düşük tarama hızlarına inilemediğinden ultramikroelektrot davranışında olduğu gibi başlarda sabit bir akım gözlenmemiştir. Ancak yüksek tarama hızlarına çıkıldığında pik akımının tarama hızının kareköküyle artması ultramikroelektrot davranışının göstergesidir.



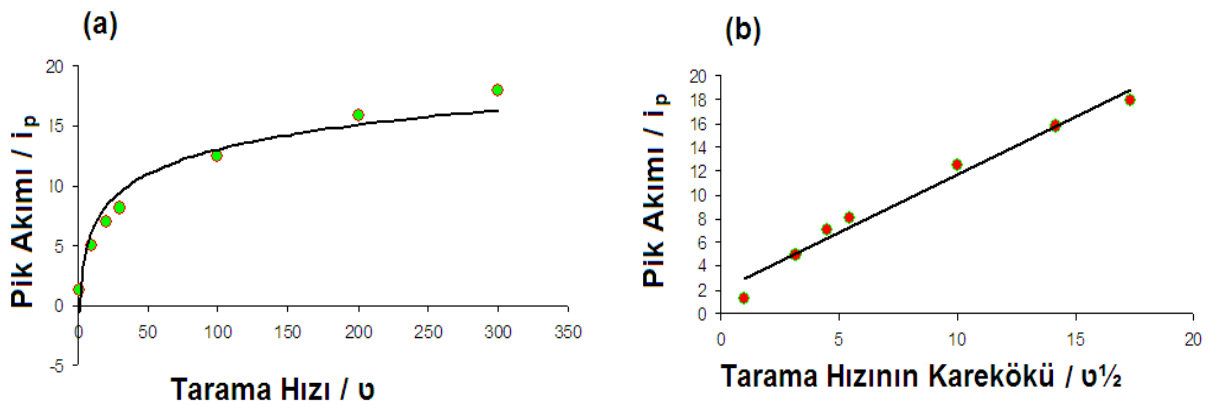
Şekil 4.27. (a) Tarama hızına (v) karşı pik akımı (i_p) ve (b) tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı pik akımı (i_p) grafikleri

Şekil 4.28'de ise sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanan Au elektrodun 1-300 mV/s arasındaki tarama hızlarındaki voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik akımları da artmıştır. Tarama hızına (ν) karşı pik akımı (i_p) ve tarama hızının kareköküne ($\nu^{1/2}$) karşı pik akımı (i_p) grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.28. Sabit potansiyelde elektroliz (0.9 V) ile PANI kaplanan Au elektrodun (a) 1, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 100, (f) 200 ve (g) 300 mV/s tarama hızındaki voltametrik davranışı

Şekil 4.29. (a) ve (b)'de görüldüğü gibi sabit potansiyelde elektroliz ile yapılan çalışmada pik akımının tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olduğu görülmüştür. Bu sonuç dönüşümlü voltametriye benzemektedir.



Şekil 4.29. (a) Tarama hızına (ν) karşı pik akımı (i_p) ve (b) tarama hızının kareköküne ($\nu^{1/2}$) karşı pik akımı (i_p) grafikleri

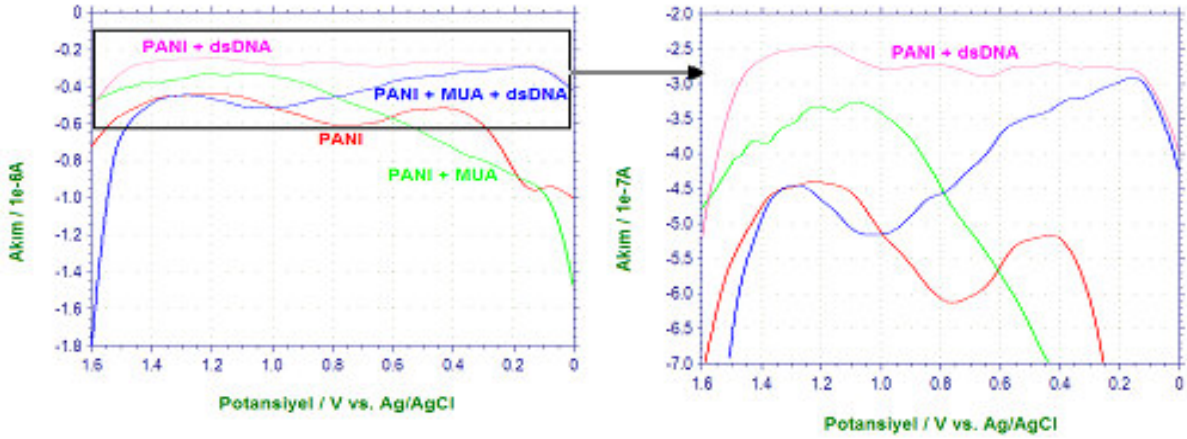
4.10. DNA İmmobilizasyonu

Belirlenen koşullarda dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile hazırlanan Au elektrot uygulama amaçlı olarak DNA tayininde kullanılmıştır. Tayin yöntemi olarak dönüşümlü voltametriye göre daha hassas ölçümler alabilen diferansiyel puls voltametri (DPV) tercih edilmiştir. Diferansiyel puls voltamogramları 50 mV puls genliğinde 0.0-1.6 V arasında taranarak elde edilmiştir. Au elektrodun voltametrik davranışları fosfat tampon çözeltisi (PBS) pH: 7.0 kullanılarak incelenmiştir. PANI, PANI + MUA, PANI + ssDNA, PANI + dsDNA, PANI + MUA + ssDNA ve PANI + MUA + dsDNA modifiye Au elektrotların voltametrik davranışları karşılaştırılmıştır.

4.10.1. DNA İmmobilizasyonunun Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Oluşturulan Elektrotlarda İncelenmesi

60 dakika MUA kaplanmış ve kaplanmamış Au elektrotlar, dönüşümlü voltametri ile 0.0–1.4 V arasında 10 döngü PANI kaplandıktan sonra 30 dakika boyunca ssDNA ve dsDNA çözeltilerinde bekletilmiş ve DPV yöntemiyle bu elektrotların voltametrik davranışları incelenmiştir. Şekil 4.30'da PANI, PANI + MUA, PANI + dsDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışları gösterilmektedir. Tampon çözelti ortamında PANI'nin voltamogramı incelendiğinde 0.13 V ve 0.76 V'da polimere ait 2 adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Au elektrot yüzeyi MUA ile kaplandıktan sonra biriktirilen PANI filminin voltamogramı incelendiğinde ise bu piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum iletken polimerin iletkenliğinin yalıtkan MUA yüzeyi varlığında azaldığını göstermektedir. PANI kaplanmış Au elektroda 30 dakika dsDNA immobilizasyonu gerçekleştirildikten sonra oluşturulan filmin voltamogramına bakıldığında ise 0.98 V'da elektroaktif DNA bazı guaninin yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir (Arora, 2007). PANI'ye ait yukarıda belirtilen 2 adet pik elektroaktivitesi polimere göre çok daha düşük olan DNA'nın yapıya girmesiyle akım değeri çok daha düşük olan 0.63 V'da 1 pik olarak gözlenmiştir. Au

elektrot yüzeyi MUA ile kaplandıktan sonra biriktirilen PANI filmi 30 dakika dsDNA çözeltisinde bekletilmiştir. Bu filmin voltamogramında ise 1.04 V'da guaninin yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir. MUA varlığında DNA immobilizasyonunun kolaylaştığı elde edilen guanin sinyalinin daha yüksek akım değerinde olmasından anlaşılmaktadır.

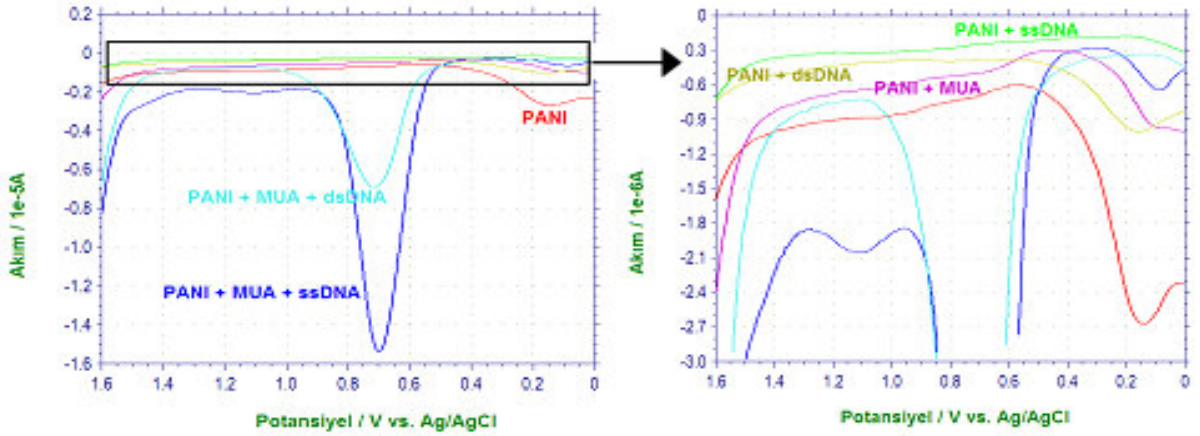


Şekil 4.30. PANI, PANI + MUA, PANI + dsDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışı

4.10.2. DNA İmmobilizasyonunun Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Oluşturulan Elektrotlarda İncelenmesi

15 dakika MUA kaplanmış ve kaplanmamış Au elektrotlar sabit potansiyelde elektroliz ile 10 dakika PANI kaplandıktan sonra 30 dakika boyunca ssDNA ve dsDNA çözeltilerinde bekletilmiş ve DPV yöntemiyle voltametrik davranışları incelenmiştir. Şekil 4.31'de PANI, PANI + MUA, PANI + ssDNA, PANI + dsDNA, PANI + MUA + ssDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışları gösterilmektedir. Tampon çözelti ortamında PANI'nin voltamogramı incelendiğinde 0.14 V'da polimere ait 1 adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Au elektrot yüzeyi MUA ile kaplandıktan sonra biriktirilen PANI filminin voltamogramında incelendiğinde ise bu pikin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum iletken polimerin

iletkenliğinin yalıtkan MUA yüzeyi varlığında azaldığını göstermektedir. PANI kaplanmış Au elektroda 30 dakika ss/dsDNA immobilizasyonu gerçekleştirildikten sonra oluşturulan filmlerin voltamogramına bakıldığında ise polimer ile DNA arasında seçilen çalışma koşullarında bir etkileşim gözlenmemiştir. Au elektrot yüzeyi MUA ile kaplandıktan sonra biriktirilen PANI filmi 30 dakika dsDNA çözeltisinde bekletilmiştir. Bu filmin voltamogramında 0.72 V'da guaninin yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir. Au elektrot yüzeyi MUA ile kaplandıktan sonra biriktirilen PANI filmi 30 dakika ssDNA çözeltisinde bekletilmiştir. Bu filmin voltamogramında ise 0.70 V'da guaninin yükseltgenmesine ait bir pik gözlenmekle birlikte 1.11 V'da diğer bir elektroaktif DNA bazı olan adeninin yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında MUA varlığında DNA immobilizasyonunun kolaylaştığı açıkça görülmüştür. Ayrıca oluşturulan MUA kaplı polimer filmleri ile ssDNA ve dsDNA ayrımı yapılmıştır. Oluşturulan Au elektrotların ssDNA ile etkileşiminin daha kolay olduğu gözlenmiştir.

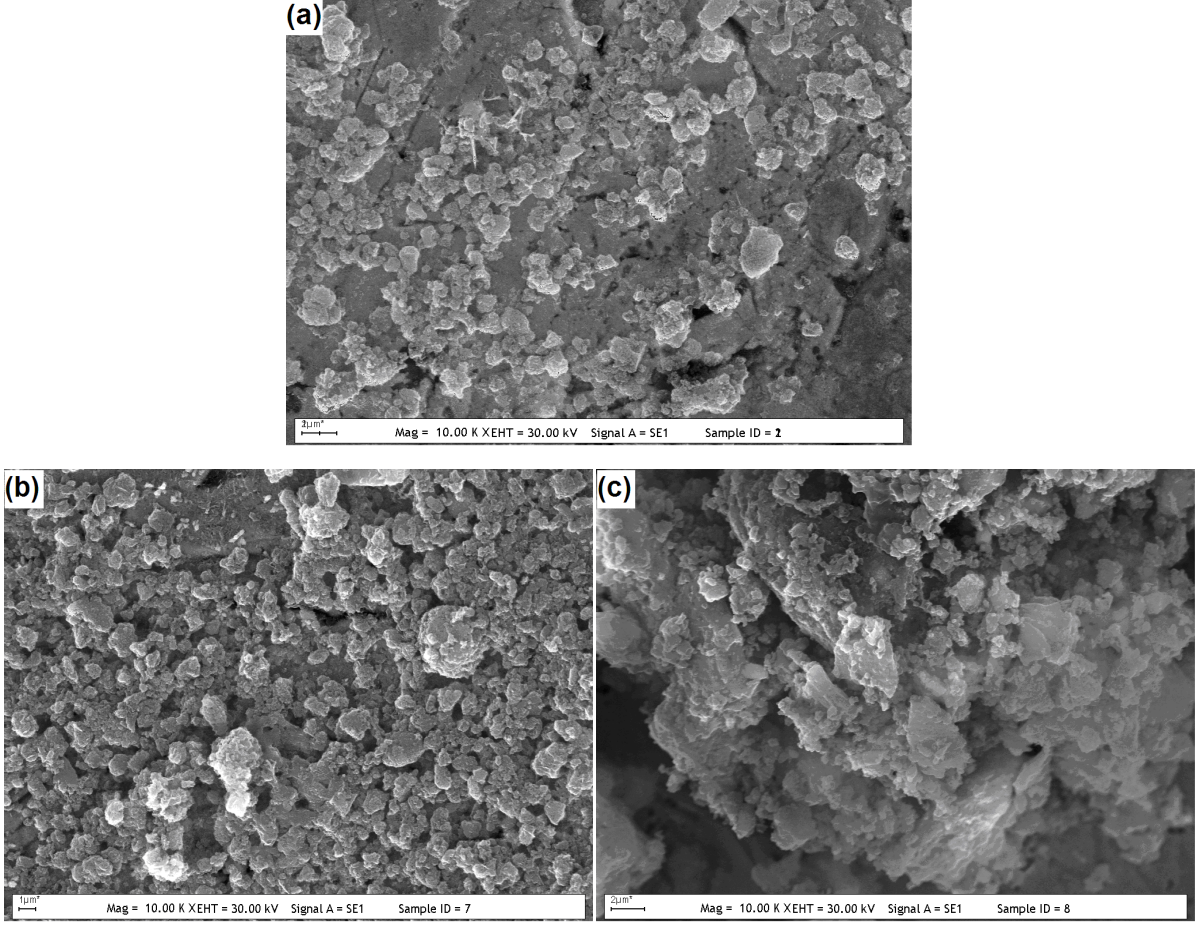


Şekil 4.31. PANI, PANI + MUA, PANI + ssDNA, PANI + dsDNA, PANI + MUA + ssDNA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmış Au elektrodun voltametrik davranışı

4.11. Pt Levha Elektrot Üzerine DNA İmmobilizasyonunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu

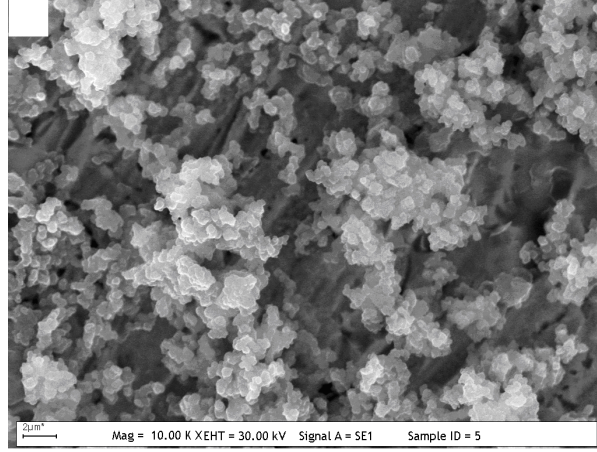
Au elektrot üzerine DNA immobilizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra karakterizasyon için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM

çalışmasında çalışma elektrodu olarak Pt levha elektrodu kullanılmış ve Pt elektrot dönüşümlü voltametri ile PANI, PANI + MUA, PANI + MUA + ssDNA ve PANI + MUA + dsDNA, sabit potansiyelde elektroliz ile ise PANI + MUA ve PANI + MUA + dsDNA kaplanmıştır. Hazırlanan elektrotlar N₂ gazıyla kurutulmuştur. Şekil 4.32’de 60 dakika MUA kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile PANI kaplanmış ve ayrıca dsDNA ve ssDNA kaplanmış Pt elektrotların SEM görüntüleri gösterilmektedir. DNA kaplanmış ve kaplanmamış elektrotlar karşılaştırıldığında DNA kaplanmış elektrot görüntüsünde daha fazla yoğunluk vardır ve boyutlar büyümektedir. Ayrıca dsDNA ile karşılaştırıldığında ssDNA görüntüsünde küresel PANI yapılarının bozulduğu ve yüzeyin tamamen değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi yüzeye DNA kaplandığı belirgin olarak görülmüş ve dsDNA ile ssDNA’nın farklı davranış gösterdiği saptanmıştır. Elektrokimyasal sonuçlara paralel olarak ssDNA’nın yapıyla daha iyi etkileştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.32. (a) MUA + PANI, (b) MUA + PANI + dsDNA ve (c) MUA + PANI + ssDNA kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüleri

Şekil 4.33'de 15 dakika MUA kaplandıktan sonra sabit potansiyelde elektroliz ile PANI kaplanmış ve sonrasında dsDNA kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüsü gösterilmektedir. DNA kaplanmamış [Şekil 4.32.(a)] elektrodun görüntüsüyle karşılaştırıldığında Şekil 4.33'de DNA'nın varlığı belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 4.33. MUA + PANI + dsDNA kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada PANI ve PPY kullanarak UMEler hazırlanmış ve hazırlanan bu elektrotların uygulaması gerçekleştirilmiştir. Au elektrotlar 4-merkaptol-1-bütanol (MB) ve 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltilerinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanmış ve yüzey üzerinde PANI ve PPY oluşturularak UME elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal davranışı Fe^{2+} çözeltilerinde incelenmiştir. Hazırlanan bu UMEler DNA tayini için kullanılmıştır. Daha sonra ise elektrot karakterizasyonu SEM yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

- Dönüşümlü voltametri ile MB + PPY kaplanmış Au elektrodun 0.1 M Fe^{2+} çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışına bakıldığında PPYnin, SAM kaplanmış Au elektrot üzerinde dikine bir büyüme gerçekleştirdiği görülmüş ve kısmen de olsa mikroelektrot davranışı göstererek bunu kanıtlamıştır. Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile hazırlanan elektrodun elektrokimyasal davranışına bakıldığında ise UME oluşumuna olanak vermeyecek şekilde filmin üç boyutlu olarak büyüdüğü anlaşılmıştır.
- Dönüşümlü voltametri ile MB + PANI kaplanmış Au elektrodun 0.1 M Fe^{2+} çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışına bakıldığında UME davranışına yakın davranış gözlenmiştir. Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile hazırlanan elektrodun elektrokimyasal davranışına bakıldığında ise UME davranışı görülmüştür; SAM kaplanmış Au elektrot ile kaplanmamış elektrot arasında pek bir fark yoktur.
- MB çözeltilerinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanan Au elektrot yüzeylerinde anilin ve pirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve PANI'nin 0.1 M Fe^{2+} çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışının PPYnin davranışından daha iyi olduğu görülmüştür.

- Dönüşümlü voltametri ile MUA + PANI kaplanmış Au elektrodun 0.1 M Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışına bakıldığında Au elektrotta sigmoidal davranış gözlenmiş ve istediğimiz UME davranışı görülmüştür. Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile hazırlanan elektrodun elektrokimyasal davranışına bakıldığında ise MB kaplanmış elektrottan daha iyi sonuç elde edilmiştir.
- Aynı koşullarda MB ve MUA kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PANI kaplanan elektrotların 0.1 M Fe²⁺ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmış ve daha uzun zincirli tiyol bileşiği kullanıldığı zaman UME davranışına daha çok yaklaşılmıştır.
- Tarama hızı çalışmasında elektropolimerizasyon için kullanılan her iki yöntemde de UME davranışında olduğu gibi pik akımlarının tarama hızının kareköküyle değiştiği görülmüştür.
- Hazırlanan UMElerin ss/dsDNA immobilizasyonundan sonra PBS'deki elektrokimyasal davranışı DPV yöntemiyle incelenmiştir. DNA immobilizasyonunun sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile oluşturulan elektrotta ssDNA, dsDNA ayrımı gerçekleştirilmiştir. PANI ile ssDNA'nın daha iyi etkileştiği saptanmıştır.
- DNA immobilize edilmiş ve edilmemiş elektrotların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında DNA kaplanmış elektrot görüntüsünde daha fazla yoğunluk olduğu ve boyutların büyüdüğü görülmüştür. dsDNA ile karşılaştırıldığında ssDNA görüntüsünde küresel PANI yapılarının bozulduğu ve yüzeyin tamamen değiştiği görülmüş ve dsDNA ile ssDNA farklı davranış gösterdiği saptanmıştır. Elektrokimyasal sonuçlara paralel olarak ssDNA'nın yapıyla daha iyi etkileştiği gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Appelhans D., D. Ferse, H.J.P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolphi, 2000, Self-assembled monolayers prepared from omega-thiophene-functionalized n-alkyltrichlorosilane on silicon substrates *Colloids Surf., A* 161, 203

Arora K., Prabhakar N., Chand S., 2007, Ultrasensitive DNA hybridization biosensor based on polyaniline, *Biosensors & Bioelectronics*, 23, 5, 613

Azzaroni O., P.L. Schilardi, R.C. Salvarezza, 2003, Metal electrodeposition on self-assembled monolayers: a versatile tool for pattern transfer on metal thin films, *Electrochim. Acta* 48, 3107

Bard A.J., L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980

Bockris J. O'M., S.U.M. Khan, *Quantum Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1979

Boeckl M, Graham D. *Material Matters*, 2006, 2, 15

Campbell T. E., A. J. Hodgson, G. G. Wallace, 1999, Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for Rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies, *Electroanalysis*, 11 (4), 215

Chandrasekhar P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, p. 760, Kluwer Academic, Boston, 1999

- Contractor A. Q., T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal, R. S. Srinivasa; 1994, Conducting polymer-based biosensors, *Electrochim. Acta.* 39, 1321.
- Contractor A. Q., A. Kumar, M. Kanungo; 2002, Studies on electropolymerization of aniline in the presence of sodium dodecyl sulfate and its application in sensing urea, *J. Electroanal. Chem.* 528, 46
- da Cruz, A.G.B., J.L. Wardell, and A.M. Rocco., 2006, A novel material obtained by electropolymerization of polypyrrole doped with [Sn(dMit)(3)](2-), [tris(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)-stannate](2-), *Synth. Met.*, 156, 396
- Dall'Ollio A., Y. Dascola, V. Varacca and V. Vocchi; 1968, *Comptes Rendus* 267C, 433
- Degefa T. H., Kwak J., 2008, Electrochemical impedance sensing of DNA at PNA self assembled monolayer, *J. Electroanal. Chem.*, 612, 2, 163
- Diaz A. F., K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, 1979, Organic metals - polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, 635
- Dhawan S. K., D. C. Trivedi, N. Muniyandi, A. Sivashanmugam, G. Kumar, 1996, Polyaniline as an electrode material for magnesium reserve battery, *Synth. Metal* 80, 279
- Dhawan S. K., D. C. Trivedi, D. Kumar, M. K. Ram, S. Chandra, 1997, Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia, *Sensors & Actuators B*: 40, 99.

- Dubois L.H., R.G. Nuzzo, 1992, Synthesis, structure, and properties of model organic-surfaces, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 43, 437
- Elsenbaumer, R.L. and J. R. Reynolds. 1997. *Handbook of Conducting Polymers*. T.A. Skotheim (ed.). Marcel Dekker: New York, NY. Volumes 1-2
- Feast W. J., Tsibouklis J, Pouwer KL, 1996, Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers, *Polymer*, 37, 22, 5017
- Fikus A., W. Plieth, D. Appelhans, D. Ferse, H.-J. Adler, B. Adolphi, F.-J. Schmitt, J., 1999, Preparation of ultrathin layers of polythiophene covalently bonded to silicon, *Electrochem. Soc.* 146, 4522
- George P.M., A.V. Lyckman, D.A. LaVan, A. Hegde, Y. Leung, R. Avasare, C. Testa, P.M. Alexander, R. Langer, M. Sur, 2005, Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics, *Biomaterials* 26, 3511–3519
- Heinze J., 1993, Ultramicroelectrodes in electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 32, 1268
- Inaoka S., D.M. Collard, 1999, Chemical and electrochemical polymerization of 3-alkylthiophenes on self-assembled monolayers of oligothiophene-substituted alkylsilanes, *Langmuir* 15, 3752
- Inigo A. R., F. P. Xavier, G. J. Goldsmith, 1997, Copper phthalocyanine as an efficient dopant in development of solar cells, *Materials Research Bull* 32, 5, 539

- Iroh J. O., C. Williams, 1999, Formation of thermally stable polypyrrole-naphthalene benzene sulfonate carbon fiber composites by an electrochemical process, *Synth. Met.*, 99, 1
- Jerome C., D. Labaye, I. Bodart, R. Jerome, 1999, Ion-exchange properties of polypyrrole doped by omega-carboxylated polyethyleneoxide, *Synth. Met.*, 92, 3
- Kemp N. T., G. U. Flanagan, A. B. Kaiser, H. J. Trodahl, B. Chapman, A. C. Patridge, R. G. Bugley, 1999, Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases, *Synth. Met.*, 101, 434
- Kincal D., A. Kamer, A. D. Child, J. R. Reynold, 1998, Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors, *Synth. Met.*, 92, 53
- Kuralay F, Erdem A, Abacı S, Özyörük H, Yıldız A, 2008, Electrochemical biosensing of DNA immobilized Poly(vinylferrocenium) modified electrode, *Electroanalysis*, 20, 23, 2563–2570
- Letheby H., 1862, On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *Journal of Chemical Society*, 15: 161–163
- MacDiarmid A. G., K. Kaneto, H. Saito and Y. Min, 1994, Electromechanical Actuators Using Polyaniline-Polyaniline Films, *Am. Chem. Soc. PMSE Prepr.*, 208
- Mazur M., P. Krysinski, 2001, Covalently immobilized 1,4-phenylenediamine on 11-mercaptopundecanoic acid-coated gold: Effect of surface-confined monomers on the chemical in situ deposition of polyaniline and its derivatives, *Langmuir* 17, 7093

- Mazur M., P. Krysinski, 2001, Polymer sandwiches: polyaniline films deposited on thiol-coated gold by chemical in situ method, *Thin Solid Films* 396, 131
- Mazur M., P. Krysinski, 2001, Bulk- and surface-initiated chemical in situ polymerisation of 2,5-dimethoxyaniline and 2-methoxyaniline on thiol-coated gold electrodes, *Electrochim. Acta* 46, 3963
- Mazur M., P. Krysinski, B. Palys, 2002, Preparation of ultrathin films of polyaniline and its derivatives by electrochemical deposition on thiol modified gold, *J. Electroanal. Chem.* 533, 145
- Mekhalif Z., J. Delhalle, P. Lang, F. Garnier, J.J. Pireaux, 1998, Comparative study of the electrodeposition of polybithiophene films on titanium electrodes: bare and modified with aromatic and aliphatic thiols, *Synth. Met.* 96, 165
- Mekhalif Z., P. Lang, F. Garnier, 1995, Chemical pretreatment of platinum by aromatic and aliphatic thiols. Effect on polybithiophene electrodeposition and properties, *J. Electroanal. Chem.* 399, 61
- Migahed, M.D., T. Fahmy, M. Ishra, A. Barakat. 2004, Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films, *Polymer Testing*, 23:360
- Millan K. M., Mikkelsen S. R., 1993, Sequence-Selective Biosensor For Dna-Based On Electroactive Hybridization Indicators, *Anal. Chem.*, 65, 17, 2317
- Natta G., G. Mazzanti, P. Corradini, 1958, *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Rend.*, 25, 8, 3

- Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L., Chidsey C. E. D., 1987, Spontaneously Organized Molecular Assemblies .4. Structural Characterization Of Normal-Alkyl Thiol Monolayers On Gold By Optical Ellipsometry, Infrared-Spectroscopy, And Electrochemistry, J. Am. Chem. Soc., 109, 3559
- Sanchez-Pomales G., Santiago-Rodrigues L., Rivera-Velez N. E., 2007, Control of DNA self-assembled monolayers surface coverage by electrochemical desorption, J. Electroanal. Chem., 611, 1, 80
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Principles of Instrumental Analysis, 5th Ed., p. 669-670
- Skotheim T.A., R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1998
- Sabatani E., I. Rubinstein, 1987, Organized Self-Assembling Monolayers On Electrodes .2. Monolayer-Based Ultramicroelectrodes For The Study Of Very Rapid Electrode-Kinetics, J. Phys. Chem. 91, 6663
- Selampinar, F., U. Akbulut and L. Toppare, 1997, Conducting polymer composites of polypyrrole and polyimide, Synth. Met., 84, 185
- Shirakawa H., E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, 1977, Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (Ch)X, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 578
- Skotheim T. A. (Ed.), Handbook of Conducting Polymers, Vols I and II, 1986, Marcel Dekker, New York

- Skotheim T. A., R. Elsenbaumer, J. Reynolds (Eds.), Handbook of Conducting Polymers, 1998, Marcel Dekker, New York
- Smela E., J. 1999, Microfabrication of PPY microactuators and other conjugated polymer devices, *Micromech Microeng.*, 9, 1, 1-18
- Stejskal J.; R.G. Gilbert, 2002, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 74, 5, 857-867
- Stevens M. P., *Polymer Chemistry: an introduction*, 3rd Ed., 1999, p. 462, Oxford University Press
- Takamatsu T., Y. Taketani, *Jpn. Kokai. Tokyo Koho JP11, 121, 279*[99 121, 280]
- Ulman A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, 1991, Academic Press, New York,
- Vidal J. C., E. Garcia, J. R. Castillo, 1999, In situ preparation of a cholesterol biosensor: entrapment of cholesterol oxidase in an overoxidized polypyrrole film electrodeposited in a flow system: Determination of total cholesterol in serum, *Anal. Chim. Acta*, 385, 1-3, 213
- Wallace G. G., G. Spinks, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic, New York, 1997
- Wang F. S., J. S. Tang, L. Wang, H. F. Zang, Z. Mo, 1988, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* 160, 175
- Wang J., Jiang M., Mukherjee B., 2000, On-demand electrochemical release of DNA from gold surfaces, *Bioelectrochemistry*, 52, 1, 111

- Wang Lin-Xia, Lia Xin-Gui, and Yang Yu-Liang, 2001, Reactive and Functional Polymers, 47, 125
- Whitesides G.M., P. E., Laibinis, 1990, Wet chemical approaches to the characterization of organic-surfaces - self-assembled monolayers, wetting, and the physical organic-chemistry of the solid liquid interface , Langmuir, 6, 87
- Wightman R.M., 1981, Microvoltametric electrodes, Anal. Chem., 53, p.1125A-1134A,
- Wightman R.M., 1988, Voltammetry with microscopic electrodes in new domains, Science, 240, p. 415-420, 4851
- Wightman R.M., D.O. Wipf, in: A.J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, vol. 15, 1989, Marcel Dekker, New York, p. 267-353
- Yang S. C., H. Liu, R. L. Clark, PCT Int. Appl. WO 99 22,380 (Cl.H01 B1/00)
- Yasuda A and Shimidzu, 1993, Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with $FeCl_3$, Synth. Metal, 61, 239

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Güneş Eroğlu
Dođum Yeri : Ankara
Dođum Tarihi : 1985
Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 1999 – 2002 TED Ankara koleji
Lisans : 2002 – 2006 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakóltesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2006 – 2009 Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Yabancı Dili : İngilizce
Almanca
İtalyanca

İş Tecrübesi : 2007 – 2008 RDC İlaç Ar-Ge San. A.Ş.
Ar-Ge Uzmanı