

**PIRIDİN TİPİ ORGANOMETALİK KOMPLEKSLER  
İLE KATI YÜZEYLERİN KOVALENT  
MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

**Ali YEŞİLDAĞ**

**Doktora Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Doç. Dr. Duygu EKİNCİ**

**2013  
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**PIRİDİN TİPİ ORGANOMETALİK KOMPLEKSLER İLE KATI  
YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU VE  
KARAKTERİZASYONU**

Ali YEŞİLDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2013

Her hakkı saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**PİRİDİN TİPİ ORGANOMETALİK KOMPLEKSLER İLE KATI  
YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU VE  
KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında, Ali YEŞİLDAĞ tarafından hazırlanan bu çalışma 19/04/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza : 

Üye : Doç. Dr. İ.Yasin ERDOĞAN

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum



Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 ve Tübitak 2214 yurt dışı araştırma projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No:108T137

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### PIRİDİN TİPİ ORGANOMETALİK KOMPLEKSLER İLE KATI YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Ali YEŞİLDAĞ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

Bu çalışmada katı yüzeylere kovalent bir şekilde bağlanmış rutenyum kompleks filmlerinin sentezi için yeni bir yaklaşım geliştirmeyi amaçladık. Bu amaç doğrultusunda iki adımdan oluşan bir sentetik strateji geliştirildi. Öncelikle, 3-aminopiridin (3-AP), 4-aminopiridin (4-AP), 6-aminokinolin (6-AK) ve 5-aminofenantrolin (5-AF) molekülleri kullanılarak, ilk kez diazonyum yüzey modifikasyon metodu vasıtasıyla camsı karbon (GC), yüksek oryantasyon pirolitik grafit (HOPG), silisyum ve altın gibi elektrot yüzeyleri kaplandı. Bu heteroaromatik amin moleküllerinin kararlı diazonyum tuzlarını izole etmek mümkün olmadığından, elektrokimyasal redüksiyon in-sitü modifikasyon şartları altında gerçekleştirildi. Bu şekilde elektrot yüzeyleri üzerinde metal koordinasyonu için birçok kararlı piridin, kinolin ve fenantrolin ligand merkezleri oluşturuldu. Daha sonra sonuç organometalik ince filmleri sentezleyebilmek için, ligand modifiye elektrotlar kullanılarak  $RuCl_3$  çözeltilisinde geleneksel bir kimyasal reaksiyon gerçekleştirildi. Yüzeyler üzerindeki ligand ve organometalik filmlerin varlığı X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile doğrulandı. Yüzeylerin morfolojik analizi ise taramalı tünelleme elektron mikroskopu (STM) ile araştırıldı. Ligand modifiye GC elektrotların bariyer özellikleri ferrosen,  $K_3Fe(CN)_6$  ve  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  gibi redoks moleküllerinin varlığında dönüşümlü voltametri tekniği ile çalışıldı. Karakterize edilen rutenyum kompleks filmlerinin elektrokimyasal davranışı asetonitril çözeltilisinde voltametrik metotlar kullanılarak araştırıldı. Ayrıca silisyum elektrotlar üzerindeki organometalik filmlerin optiksel özellikleri emisyon yöntemlerinden faydalanılarak incelendi.

**2013, 162 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Diazonyum tuzları, elektrokimyasal redüksiyon, kovalent modifikasyon, katı yüzeyler, organometalik filmler, piridin, kinolin, fenantrolin.

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### COVALENT MODIFICATION OF SOLID SURFACES BY PYRIDINE TYPE ORGANOMETALLIC COMPLEXES AND THEIR CHARACTERIZATION

Ali YEŞİLDAĞ

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

In this study, we aimed to develop a new approach to the construction of ruthenium complex films that are covalently attached to the solid surfaces. For this purpose, we envisioned a two-step synthetic strategy. First, electrode surfaces such as glassy carbon (GC), highly ordered pyrolytic graphite (HOPG), silicon and gold were derivatized for the first time through the diazonium surface modification method using 3-aminopyridine (3-APy), 4-aminopyridine (4-APy), 6-aminoquinoline (6-AQn) and 5-aminophenanthroline (5-APhen) molecules. The electrochemical reduction was carried out under in-situ modification conditions because it was not possible to isolate the stable diazonium salts of these heteroaromatic amine molecules. In this way, many robust pyridine, quinoline and phenanthroline ligand sites for metal coordination on the electrode surfaces were produced. Next, to synthesize the final organometallic films, a conventional chemical reaction was performed in  $\text{RuCl}_3$  solution using the ligand-modified electrodes. The presence of the ligand and organometallic films on the surfaces was verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphological analysis of the surfaces was also examined by scanning tunnelling microscopy (STM). The barrier properties of the ligand modified GC electrodes were studied in the presence of redox probes such as ferrocene,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  by cyclic voltammetry. The electrochemical behavior of the characterized ruthenium complex films was investigated in acetonitrile solution using voltammetric methods. In addition, the optical properties of the organometallic films on silicon electrode surfaces were examined using emission methods.

**2013, 162 pages**

**Keywords:** Electrochemical reduction, diazonium salts, covalent modification, solid surfaces, organometallic films, pyridine, quinoline, phenanthroline.

## TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen “108T137” nolu “Piridin Tipi Organometalik Kompleksler ile Karbon ve Silisyum Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu” isimli 1001 projesi ve “Piridin Tipi Organometalik Kompleksler ile Kovalent Modifiye Katı Yüzeylerin Fotovoltaik Güneş Pillerindeki Kullanım Alanlarının Araştırılması” isimli 2214 yurtdışı araştırma projesi kapsamında Doç. Dr. Duygu EKİNCİ yöneticiliğinde, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle TÜBİTAK’a ve Atatürk Üniversitesi’ne

Çalışmalarında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, tezin yazımında büyük bir emeği bulunan ve kendileriyle çalışmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Duygu EKİNCİ’ye

İlgi ve yardımlarından dolayı başta değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU’na, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNLÜER’e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ÇAKICI’ya, Sayın Uzm. Murat ACAR’a, Sayın Züleyha KUDAŞ’a, Sayın Tuba SARUHAN’a, Sayın Tuğba ÖZEKEN’e tüm analitik kimya araştırma grubuna ve kimya bölümündeki tüm saygıdeğer hocalarıma,

Lüminesans spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL’a,

Yurt dışında bulunduğum sürede desteklerinden dolayı başta hocam Mrs. Prof. Dr. Alison DOWNARD’a, Miss. Dr. Paula BROOKSBY’a, Mr. Andrew GROSS ve Mr. Bradley SİMONS’a,

Göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı Annem ve Kardeşlerime,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Ali YEŞİLDAĞ

Nisan 2013

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>21</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>58</b>
3.1. Materyaller.....	58
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	58
3.1.2. Elektrotlar.....	59
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit.....	66
3.1.4. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	66
3.1.5. Diazonyum tuz sentezi ve elektrot yüzeylerinin modifikasyonu.....	68
3.1.6. İn-sitü ortamda diazonyum tuz sentezi ve elektrot yüzeylerinin modifikasyonu.....	69
3.1.7. Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin sentezi.....	70
3.1.8. Organometalik filmlerin hazırlanması.....	71
3.2. Yöntemler.....	71
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-voltametri.....	71
3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonu dayanan yöntemler.....	77
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis).....	77
3.2.2.b. Lüminesans spektroskopisi.....	80
3.2.2.c. Moleküler floresans yaşam ömrü.....	85
3.2.2.d. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi.....	87
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri.....	91
3.2.3.1. Taramalı tünelleme mikroskopu (STM).....	91
3.2.4. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	94

<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	96
4.1. Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller.....	96
4.2. Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	97
4.3. Ex-sitü Ortamda Kinolin Molekülü İle Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu .....	99
4.4. İn-sitü Ortamda Heteroaromatik Moleküller İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu.....	101
4.5. Heteroaromatik Moleküller ile Kaplı Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu .....	111
4.6. Modifiye Filmlerin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşın Bariyer Etkisi .....	117
4.7. Ligand Modifiye Filmlerin Morfolojik Analizi .....	123
4.8. Ligand Modifiye Elektrot Yüzeyleri Üzerinde Organometalik Filmlerin Oluşumu ve Karakterizasyonu .....	125
4.9. Organometalik Filmlerin Elektrokimyasal Davranışı .....	131
4.10. Organometalik Filmlerin Optiksel Davranışı .....	132
4.11. İn-sitü Ortamda 3-Aminopiridin ve 4-Aminopiridin'in Diazonyum Tuzları İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu .....	136
<b>5. SONUÇ</b> .....	146
<b>KAYNAKLAR</b> .....	147
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	163



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
A	Elektrot yüzey alanı
Å	Angstrom
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ATR	Azaltılmış toplam reflektans
b	Işının numune içinde aldığı yol uzunluğu
BDD	Boron doplanmış elmas
c	Konsantrasyon
CV	Dönüşümlü voltametri
d	Partikül boyutu
D	Difüzyon katsayısı
DC	Doğru akım
DEA	Dietilanilin
DKE	Doygun kalomel elektrot
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
$E_p$	Pik potansiyeli
$E_{pa}$	Anodik pik potansiyeli
$E_{pc}$	Katodik pik potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
$E^0$	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
FET	Alan etkili transistör
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GC	Camsı karbon elektrot
h	Planck sabiti
HOPG	Yüksek oryantasyon pirolitik grafit
$I_p$	Pik akımı

$I_0$	Başlangıç akımı
$i$	Akım
$i_a$	Anodik pik akımı
$i_c$	Katodik pik akımı
$i_l$	Limit akım
$i_p$	Pik akımı
ITO	İndiyum kalay oksit
$J$	Akım yoğunluğu
$k$	Hız sabiti
LB	Langmuir-Blodgett filmler
MLCT	Metal ligand yük transferi
$n$	Elektron sayısı
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OLED	Organik ışık saçan diyotlar
Ox	Yükseltgenme
$P_0$	Gelen ışının gücü
$P$	Çıkan ışının gücü
$Q$	Yük
Red	İndirgenme
SAM	Kendi kendine biriken tek tabakalar
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
$T$	Geçirgenlik
$t$	Zaman
UV	Ultraviyole ışınları
$V$	Potansiyel fark
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
$v$	Tarama hızı
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\lambda$	Dalga boyu
$\Gamma$	Yüzey kaplanma miktarı
$\Delta E_p$	CV'de [Epa-Epc]

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İki metal veya yarıiletken arasında yer alan molekül .....	2
Şekil 1.2. Moleküler elektronikler: Disiplinler arası bir alan .....	3
Şekil 1.3. Moleküler elektronik ailesinin birer üyesi olan (a) konjuge polimerler, (b) yük transfer kompleksleri ve (c) karbon nanotüpler.....	3
Şekil 1.4. Moleküler elektroniklerde kullanılabilen çeşitli moleküller .....	4
Şekil 1.5. Organik materyal içeren bir devredeki kontak noktaları .....	5
Şekil 1.6. Yüzeyle moleküllerin farklı şekillerdeki bağlanması: SAM, LB ve kovalent bağlanma .....	6
Şekil 1.7. Langmuir-Blodgett film dengesinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.8. Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışının şematik gösterimi .....	8
Şekil 1.9. (a) Altın üzerinde alkiltiyoller, (b) Cam üzerinde alkilsilanlar ve (c) Silikon üzerinde organosilanlar kullanılarak elde edilen kendi kendine biriken tek tabakalar .....	9
Şekil 1.10. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumunu gösteren şematik gösterim .....	10
Şekil 1.11. Elektrokimyasal olarak karbon elektrotların kovalent modifikasyonu. (i) aminlerin yükseltgenmesi; (ii) arilasetatların yükseltgenmesi; (iii) alkollerin yükseltgenmesi; (iv) iyodonyum veya sülfonyum tuzlarının indirgenmesi ve (v) diazonyum tuzlarının indirgenmesi.....	13
Şekil 1.12. Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu .....	15
Şekil 1.13. Elektrot yüzeylerinin piridin tip ligandlar ile modifikasyonu ve onların organometalik filmlerine dönüşümü.....	20
Şekil 2.1. GC elektrotun 4-nitrofenildiazonyum tuzu ile modifikasyonu.....	22
Şekil 2.2. (a) Diazonyum tuzu içeren ve (b) yüzey modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra (—) ve 6 ay sonra (----) diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> asetonitril çözeltisinde GC elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar ..	22

<b>Şekil 2.3. (a)</b> 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve <b>(b)</b> 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ içeren 0,1 M KCl/fosfat tamponu (pH=7) içerisinde boş (—), 4-karboksifenil (--) ve 4-nitrofenil (-o-) modifiye edilmiş camı karbon elektrotta alınmış voltamogramlar .....	26
<b>Şekil 2.4.</b> 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ içerisinde 1 mM hidrokinon varlığında boş (—) 4-karboksifenil modifiye edilmiş (--) ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş (_o_) camı karbon elektrota ait voltamogramlar .....	27
<b>Şekil 2.5.</b> 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ içerisinde (a) ferrosen ve (b) 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ varlığında camı karbon elektrodun 4-karboksifenil modifiye edilmeden önce (—) ve modifiye edildikten (--) sonraki voltamogramı .....	27
<b>Şekil 2.6.</b> 0,5 mM diazo-N,N-dietilanilin içeren 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ çözeltisinde HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	29
<b>Şekil 2.7. (A)</b> 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ + 1 M KCl içeren çözeltide <b>(a)</b> boş HOPG üzerindeki ve <b>(b)</b> diazo-N,N-dietilanilin ile modifiye edilmiş HOPG de alınan voltamogramlar <b>(B)</b> $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ için heterojen hız sabitinin logaritmasına karşı tarama sayısının grafiği.....	29
<b>Şekil 2.8 (a)</b> HOPG yüzeyinde 2 dönüşümlü taramadan sonra alınan STM görüntüsü ve <b>(b)</b> çözelti içerisindeki serbest radikallerin HOPG yüzeyine bağlı aril gruplarla etkileşiminin şematik gösterimi .....	30
<b>Şekil 2.9.</b> Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile çoklu tabaka ve tek tabaka filmlerin oluşumu .....	31
<b>Şekil 2.10.</b> a ve b ex-sitü, c ve d ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar .....	32
<b>Şekil 2.11 (a)</b> $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve <b>(b)</b> $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulanarak yüzeye modifiye edilen bromobenzen için alınan AFM görüntüsü .....	33
<b>Şekil 2.12.</b> İn-sitü oluşan aminofenil diazonyum katyonlarının altın üzerinde elektrokimyasal redüksiyonu ve film oluşumu.....	35
<b>Şekil 2.13.</b> İn-sitü şartlarda GC elektrotun 3-aminopiridin ile modifikasyonu .....	37
<b>Şekil 2.14.</b> İn-situ ortamda 1 mM 3-aminopiridin ve 1 mM $\text{NaNO}_2/0,5 \text{ M HCl}$ içeren çözeltinin 30 saniye reaksiyonu sonucu, $50 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramı .....	37

<b>Şekil 2.15.</b> 20 mM 3-aminopiridin ve 40 mM NaNO <sub>2</sub> ' in döteryum klorid (DCl) varlığında D <sub>2</sub> O içerisindeki in-sitü şartlarda 0, 3, 30 ve 60 dakika reaksiyonu sonucu ve karşılaştırmak amaçlı 3-hidroksipiridin molekülü için kaydedilen <sup>1</sup> H NMR spektrumları .....	38
<b>Şekil 2.16.</b> İn-sitü olarak 1mM 3-aminopiridin, 0,5 M HCl çözeltisinde (---), 1 mM 3-aminopiridin 2 mM NaNO <sub>2</sub> /0,5 M HCl de; ilk spektrum 1 dakika ve 60 dakika(koyu renkli spektrumlar) reaksiyon sonrası ve 3-aminohidroksipiridin (-.-.-) UV absorpsiyon spektrumları .....	40
<b>Şekil 2.17.</b> 1 mM 3-aminopiridin ve 1 mM NaNO <sub>2</sub> /0,5 M HCl'in 30 saniye reaksiyonu sonucu, 0,6 V ve -0,8 V arasında 50 mV/s tarama hızında 3 voltametik tarama sonucunda modifiye edilmiş GC elektrot için N1s bölge XPS spektrumu .....	41
<b>Şekil 2.18.</b> Kobalt kompleksi ile camısı karbon elektrotların yüzey modifikasyonu .....	42
<b>Şekil 2.19.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 3 mM organometalik diazonyum tuzunun karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı.....	42
<b>Şekil 2.20.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde modifiye karbon elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogram .....	43
<b>Şekil 2.21.</b> Magnezyum kompleksi ile camısı karbon elektrotların yüzey modifikasyonu .....	44
<b>Şekil 2.22.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> çözeltisinde 1,1 mM Mn merkezli organometalik diazonyum tuzunun karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı.....	44
<b>Şekil 2.23.</b> Ligand ve kompleks yapıları .....	45
<b>Şekil 2.24.</b> Si(100) üzerinde oluşturulan Co merkezli organometalik film için kaydedilen dönüşümlü voltamogram .....	46
<b>Şekil 2.25.</b> Si(100) üzerinde ligand filmi için kaydedilen (a) N1s ve (b) C1s bölge XPS spektrumları.....	46
<b>Şekil 2.26.</b> Si(100) üzerinde organometalik filmleri için kaydedilen Cu2p <sub>3/2</sub> , Co2p <sub>3/2</sub> ve Zn2p <sub>3/2</sub> bölge XPS spektrumları.....	47
<b>Şekil 2.27.</b> Farklı kalınlığa sahip filmler için alınan SEM görüntüleri.....	47
<b>Şekil 2.28.</b> Bipiridin (1) ve terpiridin (2) rutenyum kompleks diazonyum tuzu yapıları.....	48

<b>Şekil 2.29.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 3 mM rutenyum bipiridin kompleks diazonyum tuzunun camısı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı.....	49
<b>Şekil 2.30.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 3 mM rutenyum bipiridin kompleks diazonyum tuzunun camısı karbon elektrot yüzeyinde (a) 0 V ve -2 V arasında ve (b)1,2 V ve -2,0 V arasında alınan voltamogramları.....	50
<b>Şekil 2.31.</b> Rutenyum bipiridin kompleksi ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotun 0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde (a) ayrı bir şekilde ve (b) birlikte olarak alınan oksidasyon ve redüksiyon voltamogramı.....	51
<b>Şekil 2.32.</b> (a) 0,1 M NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 0,1 mM rutenyum bipiridin kompleks diazonyum tuzunun BDD elektrot yüzeyinde ve (b) rutenyum bipiridin kompleksi ile modifiye edilmiş BDD elektrotun 0,1 M NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 0,1 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen voltamogramları .....	53
<b>Şekil 2.33.</b> Rutenyum kompleks modifiye edilmiş altın elektrotların (a) N1s ve (b) C1s -Ru3d bölge XPS spektrumları.....	54
<b>Şekil 2.34.</b> İn-situ ortamda 1,2 mM [Ru(bpy) <sub>2</sub> (apb) <sup>2+</sup> ] ve 1,5 mM NaNO <sub>2</sub> /0,5 M HCl içeren çözeltinin reaksiyonu sonucu, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramı .....	55
<b>Şekil 2.35.</b> [Ru(bpy) <sub>2</sub> (apb) <sup>2+</sup> ] ile modifiye edilmiş GC elektrotun 0,1 M LiClO <sub>4</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 0,1 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen (siyah) ve [Ru(bpy) <sub>2</sub> (apb) <sup>2+</sup> ]’in NaNO <sub>2</sub> ilave etmeden modifiye GC elektrotun (kesik çizgi) voltamogramları .....	56
<b>Şekil 3.1.</b> Üç elektrotlu bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi .....	58
<b>Şekil 3.2.</b> Standart hidrojen referans elektrot.....	60
<b>Şekil 3.3.</b> Kalomel referans elektrot .....	61
<b>Şekil 3.4.</b> Gümüş/gümüş klorür referans elektrot .....	62
<b>Şekil 3.5.</b> Camısı karbon çalışma elektrotu (a) disk ve (b) levha.....	64
<b>Şekil 3.6.</b> Hidrojen sonlu Si(100) ve Si(111) yüzeylerin şematik gösterimi .....	65
<b>Şekil 3.7.</b> (a) HOPG elektrot ve (b) HOPG elektrot için alınmış olan STM görüntüsü .	66
<b>Şekil 3.8.</b> Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	67
<b>Şekil 3.9.</b> Kinolin diazonyum tuzlarının kimyasal olarak sentezi .....	69

<b>Şekil 3.10.</b> Elektrot yüzeylerinin in-sitü şartlarda modifikasyonu .....	70
<b>Şekil 3.11.</b> Dönüşümlü voltametriye zamana bağlı potansiyel değişimi .....	73
<b>Şekil 3.12. (a)</b> Dönüşümlü, <b>(b)</b> dönüşümsüz ve <b>(c)</b> yarı dönüşümlü voltamogramlar ...	74
<b>Şekil 3.13.</b> 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan $KNO_3$ içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s .....	76
<b>Şekil 3.14.</b> Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema.....	79
<b>Şekil 3.15.</b> Singlet ve triplet haller .....	81
<b>Şekil 3.16.</b> Işımalı ve ışısız geçişlerin genel olarak gösterimi .....	82
<b>Şekil 3.17.</b> Floresans yaşam ömürlerinin hesaplanması .....	86
<b>Şekil 3.18.</b> ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu .....	90
<b>Şekil 3.19.</b> STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik Görünüşü .....	93
<b>Şekil 3.20.</b> 5,0 M KCN ve 2,0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip (Mayer <i>et al.</i> 2002). .....	94
<b>Şekil 3.21.</b> X-ışınları fotoelektron spektroskopisinin temel prensibi .....	95
<b>Şekil 4.1. (a)</b> 6-aminokinolin ( $CDCl_3$ ) ve <b>(b)</b> kinolindiazonyum tuzu ( $D_2O$ ) için 200 MHz $^1H$ -NMR spektrumu .....	97
<b>Şekil 4.2.</b> Kinolin diazonyum tuzu (KBr disk üzerinde) için kaydedilen FTIR spektrumu .....	98
<b>Şekil 4.3.</b> 1,0 mM kinolindiazonyum tuzu ve 0,1 M $Bu_4NBF_4$ içeren asetonitril çözeltisinde $0,2 V s^{-1}$ tarama hızında GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram.....	99
<b>Şekil 4.4.</b> GC yüzeyinin kinolindiazonyum tuzu ile modifikasyonunun şematik gösterimi .....	100
<b>Şekil 4.5.</b> İn-situ ortamda <b>(a)</b> 3-AP, <b>(b)</b> 6-AK ve <b>(c)</b> 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, $0,2 V s^{-1}$ tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar .....	102
<b>Şekil 4.6. (a)</b> 3-AP, <b>(b)</b> 6-AK ve <b>(c)</b> 5-AF moleküllerini içeren 0,1 M $HBF_4$ +asetonitril çözeltisinde, $0,2 V s^{-1}$ tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar.....	104
<b>Şekil 4.7.</b> Ex-sitü ve in-sitü ortamda kinolin diazonyum tuzunun indirgenme davranışı .....	106

<b>Şekil 4.8.</b> İn-sitü ortamda (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında HOPG elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar .....	108
<b>Şekil 4.9.</b> İn-sitü ortamda (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında Si(100) elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar .....	109
<b>Şekil 4.10.</b> İn-sitü ortamda =SiH <sub>2</sub> (100) elektrodu üzerinde piridin diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile piridin filminin oluşumunun şematik gösterimi .....	110
<b>Şekil 4.11.</b> Boş ve modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumu .....	111
<b>Şekil 4.12.</b> Modifiye GC elektrotlar için N1s bölge XPS spektrumları.....	113
<b>Şekil 4.13.</b> Heteroaromatik moleküllerin in-sitü şartlarda önerilen film oluşum mekanizması .....	115
<b>Şekil 4.14.</b> Modifiye Si(100) yüzeyleri için kaydedilen geniş bölge XPS spektrumları.....	116
<b>Şekil 4.15.</b> Boş ve modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM ferrosen ve 0,10 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen voltamogramlar.....	118
<b>Şekil 4.16.</b> (a) 3-P, (b) 6-K ve (c) 5-F modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar .....	120
<b>Şekil 4.17.</b> (a) 3-P, (b) 6-K ve (c) 5-F modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar .....	121
<b>Şekil 4.18.</b> Au(111) elektrotlar üzerinde, bir saat süre ile sitrat kaplı altın nanopartikül çözeltisinde bekletilmesi sonucu, (a) Boş Au(111) ve Au(111) elektrotlar üzerinde 20 voltametrik tarama ile modifiye edilmiş (b) 6-K ve (c) 5-F filmleri için alınan STM görüntüleri .....	124
<b>Şekil 4.19.</b> RuCl <sub>3</sub> ile muamele edildikten sonra modifiye GC elektrotların kaydedilen XPS spektrumları.....	126
<b>Şekil 4.20.</b> Organometalik filmler ile modifiye edilmiş GC elektrotların (a) Ru3p ve (b) Ru3d-C1s bölge XPS spektrumları .....	127
<b>Şekil 4.21.</b> Organometalik filmler ile modifiye edilmiş GC elektrotların N1s bölge XPS spektrumları .....	128



<b>Şekil 4.22.</b> Organometalik filmler ile modifiye edilmiş Si(100) elektrotlar için kaydedilen geniş bölge XPS spektrumları .....	129
<b>Şekil 4.23.</b> Organometalik filmler ile modifiye edilmiş Si(100) elektrotlar için Ru3p bölge XPS spektrumları .....	130
<b>Şekil 4.24.</b> 5-F-Ru/GC elektrodu için 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogram .....	132
<b>Şekil 4.25.</b> Silisyum yüzeyler üzerindeki filmlerin emisyon spektrumları.....	133
<b>Şekil 4.26.</b> Silisyum için band yapıları .....	134
<b>Şekil 4.27.</b> 6-K/Si filmi için kaydedilen emisyon spektrumu.....	135
<b>Şekil 4.28.</b> İn-sitü ortamda (a) 3-AP ve (b) 4-AP moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar.....	137
<b>Şekil 4.29.</b> İn-sitü ortamda 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin'in diazonyum tuzlarının indirgenmesi esnasında kaydedilen yükün zaman ile değişimi .....	138
<b>Şekil 4.30.</b> İn-sitü ortamda (a) 3-AP ve (b) 4-AP moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında Si(100) elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar.....	139
<b>Şekil 4.31.</b> 3-P ve 4-P modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumları ....	140
<b>Şekil 4.32.</b> 3-P/GC ve 4-P/GC elektrotları için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları .....	141
<b>Şekil 4.33.</b> Boş ve piridin türevleri ile modifiye edilmiş GC elektrotlar için 1,0 mM K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> içeren sulu çözeltide (pH 7), 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen voltamogramlar.....	142
<b>Şekil 4.34.</b> (a) 3-P ve (b) 4-P modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar .....	143
<b>Şekil 4.35.</b> (a) 3-P ve (b) 4-P modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar .....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

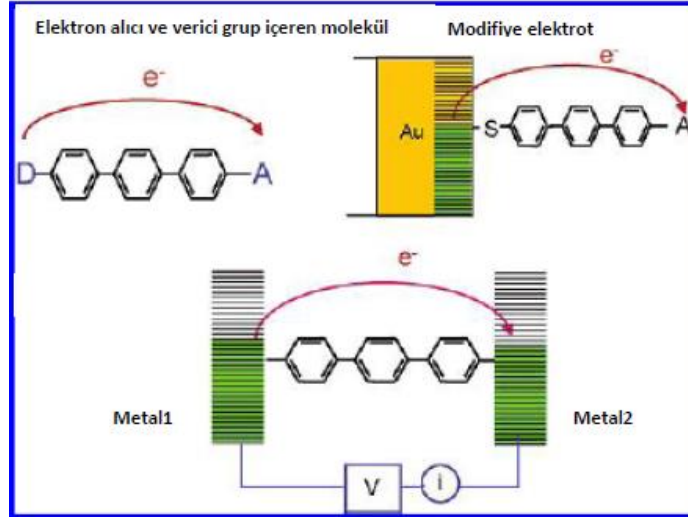
<b>Çizelge 1.1.</b> Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile modifiye edilmiş farklı substratlar .....	17
<b>Çizelge 1.2.</b> Çalışılmış farklı R-gruplarına sahip ve çeşitli aromatik türevlerini içeren diazonyum yapıları.....	18
<b>Çizelge 2.1.</b> GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları .....	25
<b>Çizelge 2.2.</b> Ru-bipiridin ve Ru-terpiridin komplekslerinin 0,1 M Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> içeren CH <sub>3</sub> CN çözeltisindeki elektrokimyasal dataları .....	52
<b>Çizelge 4.1.</b> İn-sitü oluşan heteroaromatik diazonyum tuzlarının GC, HOPG ve Si elektrotlarda belirlenen indirgenme pik potansiyel değerleri .....	105
<b>Çizelge 4.2.</b> Modifiye GC yüzeyleri için XPS verileri ve atomik kompozisyonlar .....	114
<b>Çizelge 4.3.</b> Boş ve modifiye GC elektrotlarda 1,0 mM ferrosen ve 0,10 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen voltamogramlar için pik potansiyel farkı ve pik akım değerleri.....	119
<b>Çizelge 4.4.</b> Organometalik filmlerin Ru3p, Ru3d ve N1s bölge XPS parametreleri ..	126
<b>Çizelge 4.5.</b> Organometalik filmler için dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen redoks potansiyelleri ve yüzey kaplama değerleri .....	131
<b>Çizelge 4.6.</b> Organometalik filmler için belirlenen floresans yaşam ömürleri.....	136

## 1. GİRİŞ

Yaklaşık 20. yüzyılın ikinci yarısında çalışılmaya başlanan ve bilimsel bir devrim olarak bilinen mikroelektronikler ve yarıiletken teknolojisi, ortaya çıktığı günden itibaren çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Oldukça büyüleyici olan, fakat tam olarak anlaşılamayan bu sistemler günümüzde nanoteknoloji ve sensör teknolojisinin yanısıra malzeme bilimi, telekomünikasyon, bilgisayar teknolojileri, otomotiv sanayi, tıp ve sağlık sektörü, havacılık ve uzay bilimleri gibi birçok alanın gelişmesinde büyük katkılar sağlamıştır (McGahan and Vadosz 1993; Heler 1996; Toner and Buettner 1998; Chakraborty *et al.* 2000; Gorrigues *et al.* 2002; Trau *et al.* 2006).

Mikroelektronik teknolojisinin hedefi, yarıiletken materyeller üzerinde işlem, depolama ve karşılaştırma yapan fonksiyonların tek bir birim üzerinde entegre edilerek çok küçük boyutlara sahip çiplerin üretimidir. Mikroelektronikler, günümüz sanayisinde, özellikle bilgisayar ve bilgi teknolojilerinde yaygın olarak kullanılan ve boyutların hızla küçülmesi sonucu nanoteknolojiye yol açan bir alan olarak bilinmektedir (Service 1996; Schaller 1997).

Bir elektronik devre için daha küçük terimi, daha az enerji harcayarak daha hızlı cevap verme ve daha yüksek performans anlamına gelmektedir (Barrett *et al.* 1993). Günümüz pazarında elektronik materyallerin kalbini oluşturan ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumun kullanıldığı silikon-temelli mikroelektronik teknolojisi, amaçlanan moleküler veya atomik ölçeğe her geçen gün biraz daha yaklaşmaktadır. Ancak son zamanlarda silikon-temelli devrelerin minyatürizasyonunun, silisyumun kendi temel özelliklerinden dolayı hem zor hem de oldukça pahalı olması, bu materyallerin kullanımını sınırlamaktadır (Reyes *et al.* 2002). Bunun bir sonucu olarak "moleküler elektronikler" silikon-temelli mikroelektronik teknolojinin yerini alabilmek için alternatif bir platform olarak ortaya çıkmıştır.

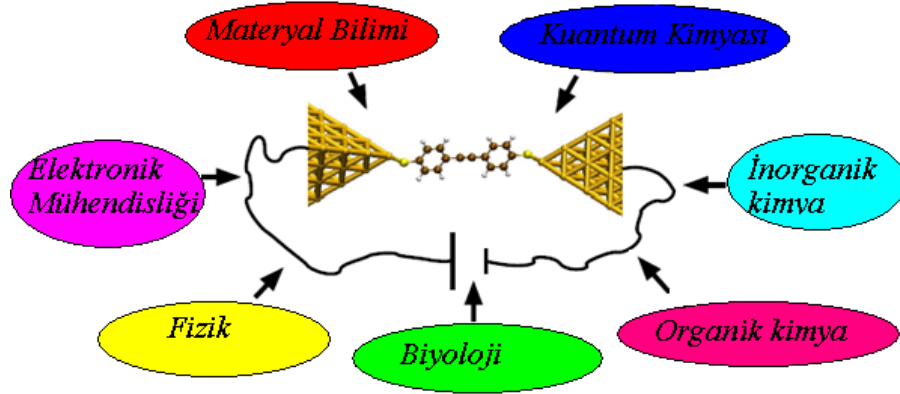


**Şekil 1.1.** İki metal veya yarıiletken arasında yer alan molekül

1974 yılında Ari Aviram ve Mark Ratner tarafından yayınlanan, iki metal veya yarıiletken arasına elektron verici ve elektron alıcı grupları içeren tek bir organik molekülün kullanıldığı çok basit bir elektronik aracın inşası fikrine dayanan ve en basit şekliyle nanometre ölçekli (1-10 nm) elektronik komponentlerin fabrikasyonunda moleküllerin kullanıldığı sistemler olarak ifade edilen moleküler elektronikler (Şekil 1.1) kimya, biyoloji ve fiziğin temel prensiplerini alıp; bu prensipleri mekanik tasarım, yapısal analiz, materyal bilimi ve elektronik mühendisliğinin prensipleri ile birleştiren disiplinler arası bir alan olmuştur (Şekil 1.2).

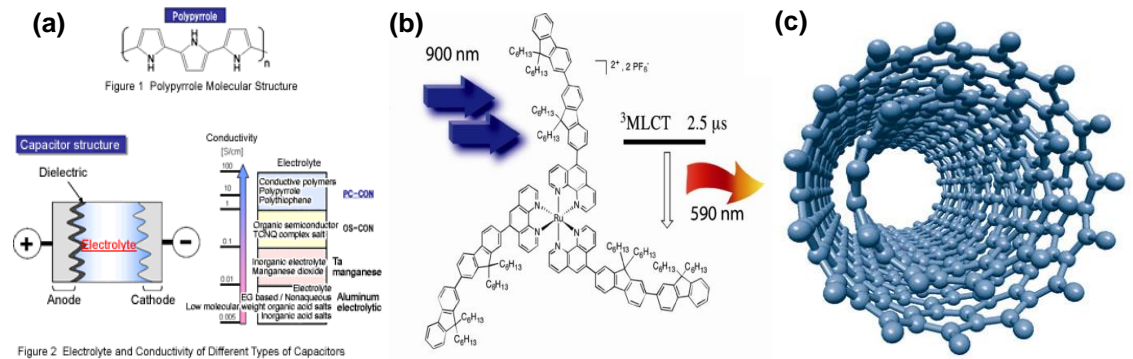
Aviram ve Ratner molekülleri kullanarak doğrultucu bir diyot inşası düşüncesini tam yarım yüzyıl önce ortaya atmalarına rağmen, bu düşünce bu alanda çalışan bilim adamlarının ilgisini sadece birkaç yıl önce çekmiştir. Moleküler elektronikler ile ilgili uygulamalı ve ciddi çalışmalar son zamanlarda başlamış olup; ilk çalışma 1990'lı yıllarda Tour ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır. Organik moleküllerin elektronik devrelerde kullanılmasını sağlamak amacıyla yapılan bu çalışmada önemli sonuçlar alınmış ve kısa bir sürede ilginç özelliklere sahip tek tabaka film içerisinde bir dizi moleküllü bir sistem fabrikasyonu başarılmıştır (Aviram and Ratner 1998; Gimzewski and Jochim 1999; Reed *et al.* 1997). Bu gelişmeler ve bilim dünyasının çok hızlı bir şekilde teknolojik ilerlemeler kaydetmesi göz önüne alındığında; iki metal veya

yarıiletken arasında tek bir molekül veya bir dizi molekülün kullanıldığı moleküler elektronik sistemler, elektronik endüstrisinin söz konusu sistemlere ilgisini artırmış ve çok cazip bir çalışma alanı olarak organik elektroniklerin ortaya çıkmasını sağlamıştır (Bendikow *et al.* 2004).



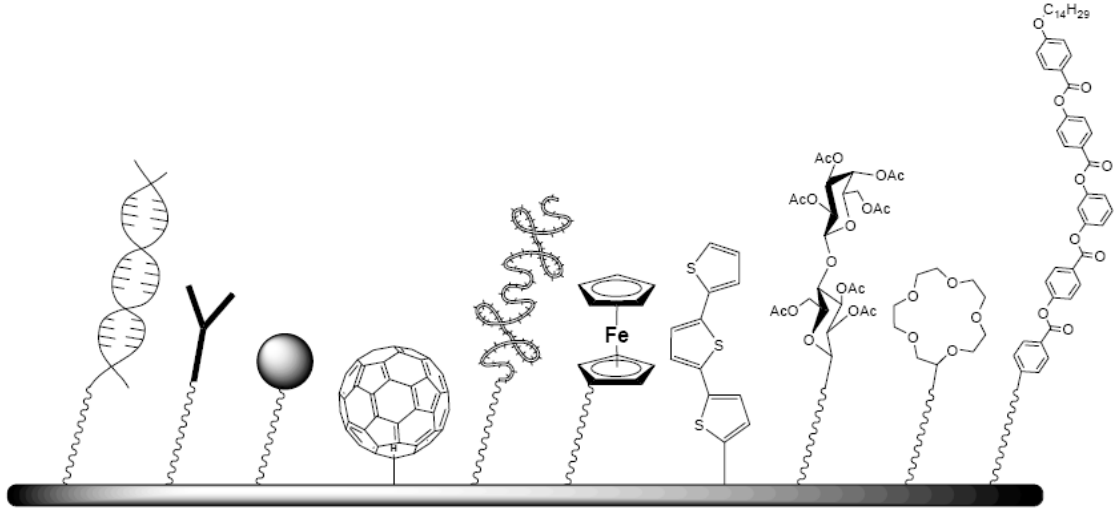
Şekil 1.2. Moleküler elektronikler: Disiplinler arası bir alan

Hemen hemen bir metal kadar iletken hale getirilebilen konjuge polimerler (Heeger *et al.* 2001), ilginç fotofiziksel ve fotokimyasal davranış sergileyen yük transfer kompleksleri (Manivann and Nagahoro 1993; Schouten *et al.* 1994), eşsiz mekaniksel, termal ve elektriksel özelliklere sahip ve çelikten on kat daha güçlü, altı kat daha hafif yapıya sahip olabilen karbon nanotüpler (Hoenlein *et al.* 2004) moleküler elektronik ailesinin birer üyesidir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Moleküler elektronik ailesinin birer üyesi olan (a) konjuge polimerler, (b) yük transfer kompleksleri ve (c) karbon nanotüpler

Moleküler mimarinin belki de en önemli avantajı, moleküler seviyede DNA, antikolar, proteinler, fullerenler, ferrosenler, oligotiyofenler, karbonhidratlar ve taç eterler gibi milyonlarca farklı organik veya biyoorganik molekül kullanılarak istenilen elektronik ve optik özelliklere sahip çok özel materyallerin sentezlenebilmesidir (Şekil 1.4).

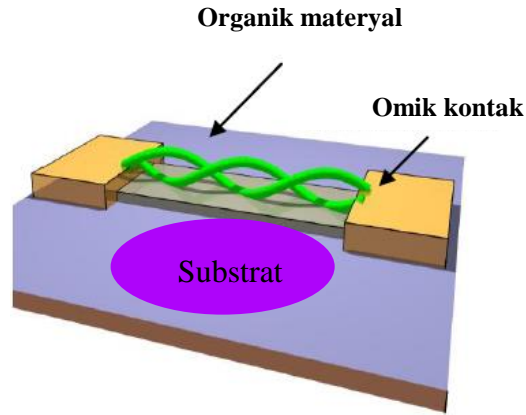


**Şekil 1.4.** Moleküler elektroniklerde kullanılacak çeşitli moleküller

Bu moleküler mimari içerisinde yer alan organik veya biyoorganik moleküller çoğunlukla baskın element olarak  $sp^2$  hibritlesmesi yapmış karbon atomlarından oluşmaktadır. Karbon atomu başka karbon veya başka element atomlarıyla çok değişik şekillerde, kovalent bağlar oluşturmak suretiyle, çok fazla sayıda farklı molekülün oluşmasına yol açabilmektedir (Fessenden 1990). Bu moleküllerde kovalent bağı oluşturan orbitaller arasındaki enerji bant-aralığı yaklaşık 1,5-3,5 eV arasında değişmektedir. Bu değer, organik ışık saçan diyotlar (OLED) (Houlding *et al.* 1990), fotovoltaiıklar (Schlotter *et al.* 1986), alan etkili transistörler (FET) (Koezuka *et al.* 1987; Tsumura 1987; Kobel 1988) gibi birçok yarıiletken teknolojisi için ideal bir bant aralığıdır.

Böylesine küçük bant-aralığı, büyük elektron afinitesi ve küçük iyonizasyon potansiyeline sahip organik yarıiletkenler içeren nano boyuttaki moleküler aygıtların kalitesini ve performansını artırmak için, üretim esnasında dikkat edilmesi gereken iki

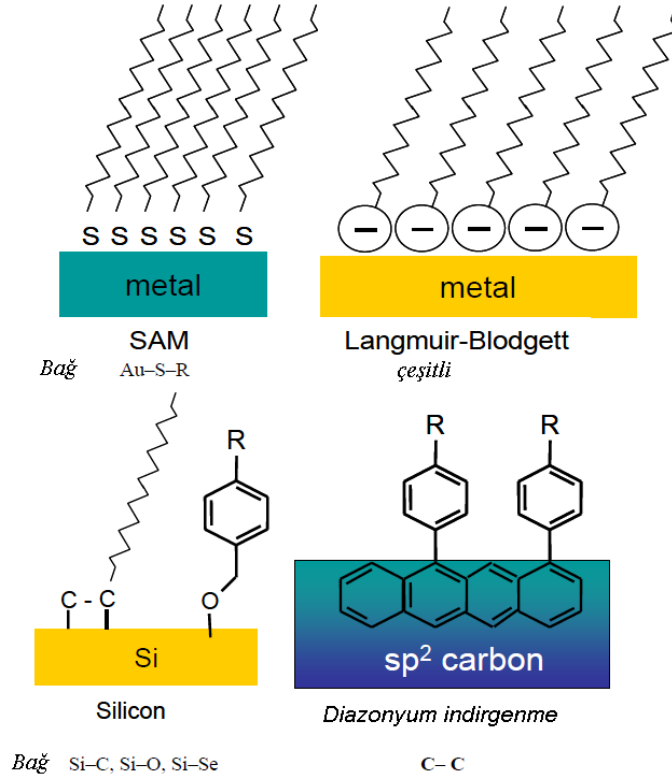
önemli faktör vardır (Noufi *et al.* 1981). Bunlardan ilki geleneksel inorganik yarıiletkenlere benzer, yüksek bir şekilde düzenli ve kristalin tek tabaka veya sıralı bir kaç tabaka halinde moleküler filmler oluşturabilmektir. Diğer faktör ise molekül-substrat arasındaki elektriksel temasın minimum dirençle sağlanabilmesidir. Çünkü moleküler elektronikler elektronik cihazlarda moleküler komponentlerin integrasyonunu gerektirir. Yani bir molekül, bir elektronik devre içerisine yerleştirildiği zaman, bir metal veya yarıiletken ile temas etmek zorunda kalacaktır (Şekil 1.5). Elektronik devrelerin birbirleriyle temas ettiği bu noktalar elektrik akışına karşı direnç oluşturan noktalardır. Devrede kontak ne kadar iyi olursa o oranda direnç azalacak, akım geçişi kolaylıkla sağlanmış olacak ve elektronik devrenin verimi artacaktır (Huynh *et al.* 1999; Greenham *et al.* 1996).



**Şekil 1.5.** Organik materyal içeren bir devredeki kontak noktaları

Bu tip problemlerin ortadan kaldırılabilmesi için, hem düzenli tek tabakaya sahip hem de substrata ilgisi olan moleküler filmler ile katı yüzeylerin modifikasyonu amaçlanmıştır. Katı yüzeylerin yapısı ve bu yüzeylerin kimyasal modifikasyonu hakkında birçok çalışma yapılmış ve birçok farklı yöntem geliştirilmiştir (Saby *et al.* 1997) (Şekil 1.6). Ancak literatürde sıklıkla tercih edilen, araştırılan ve bilinen ince film teknolojileri üç ana başlık altında toplanabilir;

- Langmuir-Blodgett filmler (LB)
- Kendi kendine biriken tek tabakalar (Self-assembled monolayers, SAMs)
- Elektrokimyasal destekli kovalent modifikasyon yöntemleri



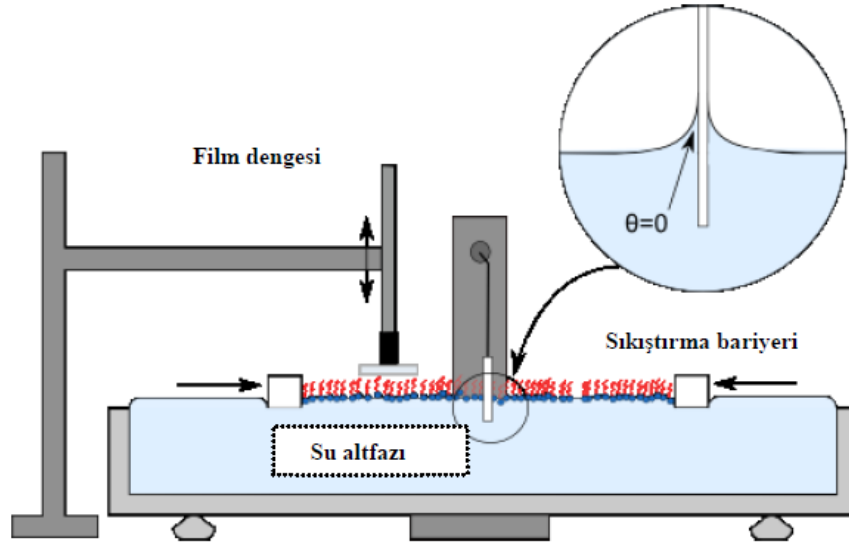
**Şekil 1.6.** Yüzelelere moleküllerin farklı şekillerdeki bağlanması: SAM, LB ve kovalent bağlanma

Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği (LB);

Su-hava ara yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzeye transfer edilmesiyle elde edilen ince filmlere Langmuir-Blodgett filmler, kullanılan tekniğe ise Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniği adı verilmektedir (Langmuir 1917; Blodgett 1935). 1917’de Irving Langmuir, yüzeylerde moleküler filmlerin özelliklerini anlama üzerine kurulmuş olan deneysel ve teorik bir görüş oluşturdu. Langmuir, kendi adıyla anılan ve film tabakasının olduğu bir su yüzeyinden, temiz su yüzeyini ayıran bir denge var olduğunu belirterek bir film dengesi geliştirdi. Bu yöntemle, su yüzeyindeki tabakanın



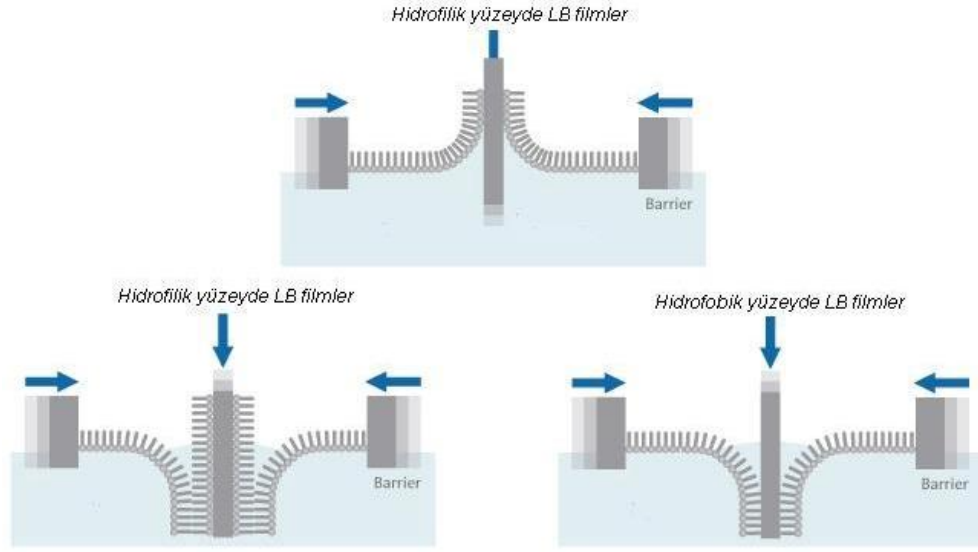
hareketine bağı olarak yüzey basıncını veya yüzey geriliminin değişimi doğrudan ölçülebilmektedir. Bu film dengesi şekil 1.7'de görülmektedir.



**Şekil 1.7.** Langmuir-Blodgett film dengesi şematik gösterimi

Bu film dengesi kullanımıyla, Langmuir uzun yağ asitlerinin filmdeki moleküllerinin zincir uzunluğuna bakılmaksızın, yaklaşık  $0.20 \text{ nm}^2$ 'lik bir kesite sahip olduğunu buldu. Langmuir yüzeyde oluşan filmin bir molekül boyutunda oluştuğu ve bu moleküllerin suyu seven hidrofilik kısımları suya doğru, suyu sevmeyen hidrofobik zincir kısımları ise yukarı doğru yönlendiğini belirledi. Bu bulgular su yüzeyindeki moleküler filmlerin yapısının kolaylıkla aydınlatılmasını sağlamak ve ayrıca bazı moleküllerin su yüzeyinde film oluştururken bazılarının oluşturmasını anlamamıza yardım etmektedir.

Katı substrat yüzeyine tek tabakaların ardı ardına depozisyonuyla çoklu tabakaların veya tek tabakaların oluşturulmasını içeren bir makale, Irving Langmuir ve Katharine B. Blodgett'in önderliğinde tek tabakaların veya su yüzeyinde oluşan moleküler filmlerin transferi şeklinde 1935 yılında yayınlanmıştır. Bu başarı, katı bir yüzeye depozit edilen tek tabakaların, su yüzeyinde yüzen bir tabakayı ifade eden Langmuir filmin aksine Langmuir-Blodgett (LB) film olarak adlandırılmasına neden olmuştur.



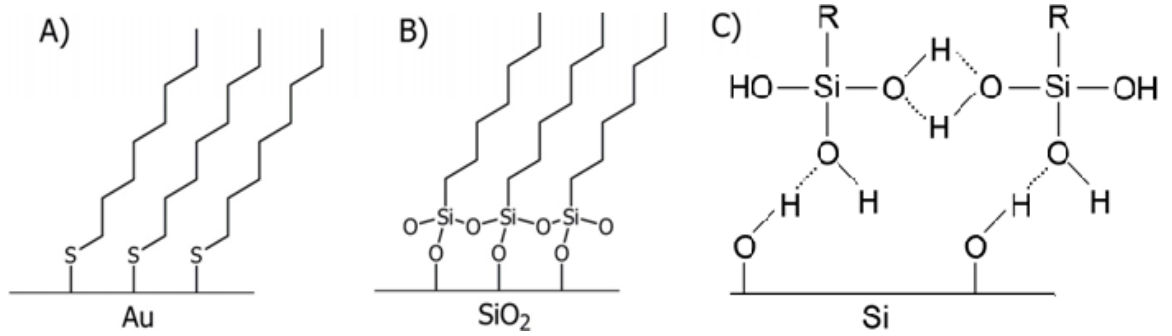
**Şekil 1.8.** Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışının şematik gösterimi

Şekil 1.8’de görüldüğü gibi Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde suyu seven ve suyu sevmeyen kısımlara sahip moleküller bir şırınga yardımı ile su yüzeyine serilmektedir. Başlangıçta düzensiz bir şekilde moleküllerin suyu seven kısımları su yüzeyine, suyu sevmeyen kısımları ise yukarı doğru yönelmektedir. Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniğinde düzenli filmler elde etmek için hareketli bariyerler kullanılarak su yüzeyindeki düzensiz moleküller sıkıştırılır ve böylece katı substrata moleküllerin transferi gerçekleştirilerek moleküllerin düzenli bir yapı kazanması sağlanır. Bu esnada substrat dikey bir şekilde molekül içeren sistemin içerisine daldırılarak moleküllerin substrat üzerine aktarılması gerçekleştirilir. Bunun sonucunda substrat üzerinde düzenli tek tabaka bir film üretimi sağlanmış olur. Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde çoklu tabaka elde etmek de mümkündür. Çoklu tabaka elde etmek için, katı substrat çözeltiye tekrar tekrar daldırıp çıkarılmalıdır.

Bu teknik yardımıyla düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan organik ince filmlerin üretimi kolay bir şekilde hazırlanabilir. Üretilen filmlerin kalınlıkları nanometre mertebesinde olup, moleküler mimarisi kolayca kontrol edilebilir.

### Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalar (SAM);

Kendi kendine birikme (self-assemble), katı yüzey üzerinde bir aktif surfaktantın adsorpsiyonu ile yoğun istiflenmiş ve oldukça düzenli organik tek tabakalar oluşturmak için genel sentetik bir yoldur. Kendiliğinden biriken tek tabakalar (SAM), geçen 15 yıl süresince çok çalışılan bir konu olması nedeniyle önemli dönüm noktaları kaydetmiş ve şu an düşünüldüğünden çok iyi bir noktaya gelmiştir. Bu konu ile ilgili ilk çalışma, 1946 yılında Zismanın metal yüzeyler üzerinde surfaktantların adsorpsiyonu ile tek moleküler tabakaların hazırlanabileceğini keşfetmesi ile başlamıştır (Bigelow *et al.* 1946). Çalışmalar, Kuhn'nun hidrofob cam üzerine klorosilan türevlerinin adsorpsiyonu ve Nuzzo ve Allara'nın sulu çözeltiden di-n-alkildisülfidlerin altın üzerine adsorpsiyonu sonucu alkanetiyol SAM'lerinin oluşumu ile devam etmiştir (Nuzzo and Allara 1983; Kuhn and Ulman 1995; Ulman 1991,1996).

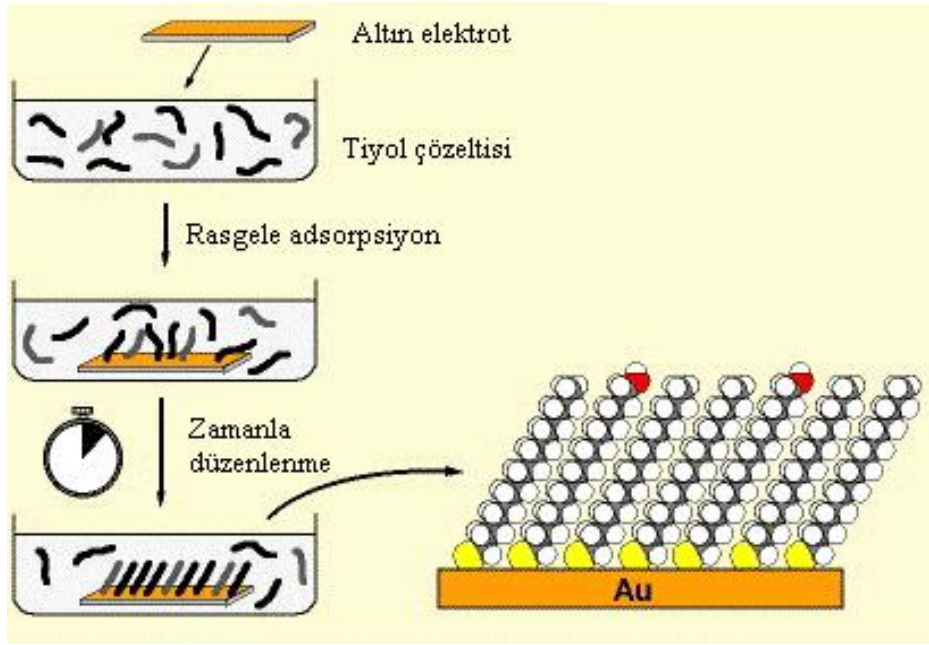


**Şekil 1.9.** (a) Altın üzerinde alkiltiyoller, (b) Cam üzerinde alkilsilanlar ve (c) Silikon üzerinde organosilanlar kullanılarak elde edilen kendi kendine biriken tek tabakalar

Böyle organize birikintiler hazırlayabilmek için soy metaller üzerinde tiyoller veya disülfidler (Bain *et al.* 1989), metal oksitler üzerinde alkilsilanlar veya yağ asitleri (Schlotter *et al.* 1986) ve silikon yüzeyler üzerinde organosilanlar (Silberzan *et al.* 1991) gibi birçok farklı substrat ve molekülün kullanılmasıyla ilgili mümkün sistemler mevcuttur (Şekil 1.9). Onların arasında altın üzerinde uzun zincir alkanetiyoller kontrol edilebilen kalınlık ve arzulanan fonksiyona sahip tek tabakalar oluşturabilmek için mükemmel model sistemler olarak ortaya çıkmıştır (Swalen *et al.* 1987). Bu kararlı tek

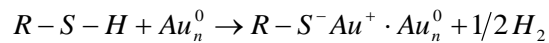
tabakalar pahalı ekipmanlar gerektirmeksizin uygun alkanetiyolün çözeltisine bir altın substrat daldırılarak kolayca hazırlanabilir (Şekil 1.10).

Altın yüzeyler üzerinde alkanetiyollerin adsorpsiyon kinetik çalışmaları, iki aşamada adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermiştir (Bain *et al.* 1989). İlk adım, birkaç dakikada gerçekleşen oldukça hızlı bir aşamadır. İkinci adım ise, bağlanma açıları ve kalınlığın sınırlayıcı faktörler olduğu ve en az birkaç saat süren yavaş adımdır.



**Şekil 1.10.** Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumunu gösteren şematik gösterim

Başlangıç adım tiyol konsantrasyonuna bağlı olarak süresi değişen difüzyon kontrollü Langmuir adsorpsiyonu, sonuç adım ise yüzey kristalizasyon prosesi olarak tanımlanabilir. Düzensiz bir şekilde adsorblanan yapılar zamanla iki boyutlu kristal yapı oluşturur. Alkanetiyollerin altın yüzeyi ile reaksiyonu S-H bağının oksidatif ilavesi ve takibinde hidrojenin redüktif eliminasyonu olarak düşünülebilir (Demoz and Harrison 1993).



RS-H, H<sub>2</sub> ve RS-Au için bağ enerjileri karşılaştırıldığında (sırasıyla 87, 104 ve 140 kcal.mol<sup>-1</sup>), altın yüzeyine alkanetiyoalatın adsorbsiyonu için net enerji ekzotermiktir (-5 kcal.mol<sup>-1</sup>). Hem deneysel hem de teorik sonuçlar SAM'lerin oluşumu için yürütücü gücün alkanetiyoallerin sülfür atomları ve substrat atomları arasındaki kimyasal bağ oluşumu ve alkil zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimler olduğunu göstermektedir (Dubois *et al.* 1992).

Langmuir-Blodgett ince film tekniği (LB) ve Kendi kendine biriken tek tabakalar (SAM) nanobilim ve nanoteknoloji çalışmaları için uygun yöntemler olması, organik tek tabaka filmin kalınlığının kontrol edilerek 5-10 nm arasında değişen kalınlığa sahip filmlerin oluşturulabilmesi, tüm yüzey üzerinde tek tabakaların homojen depozisyonu ve en önemlisi ultra yüksek vakum gerektirmeden (moleküler demet epitaksi, kimyasal buhar depozisyonu gibi) kolayca hazırlanabilme gibi bazı avantajlara sahiptir (Honciuc *et al.* 2005; Metzger *et al.* 1997; Metzger 2004; Collier *et al.* 2001; Green *et al.* 2007; Blum *et al.* 2005; Moore *et al.* 2006). Bununla birlikte, hem LB hem de SAM yapıları için molekül ile substrat arasındaki elektron transfer enerji bariyerinin oldukça yüksek olması, bu filmlerin elektron transfer özelliklerini negatif yönde etkilemektedir (Brooksby *et al.* 2005). Kendi kendine biriken tek tabakalarda Au-S bağının enerjisi ortalama 20-40 kcal/mol arasında değişirken; LB filmlerde molekül ile substrat arasındaki etkileşimin Au/tiyol bağından çok daha zayıf bir elektrostatik etkileşim ( $\leq 10$  kcal/mol) olduğu bilinmektedir (Bernard *et al.* 2003; McCreery 2004; Zhou and Hagelberg 2006; Delamarche *et al.* 1994; Yourdshahyan and Rappe 2002). Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalar, Langmuir-Blodgett ince filmlerde molekül ile substrat arasındaki etkileşimin daha önce ifade edildiği gibi kimyasal bağlanma ile karşılaştırıldığında, çoğunlukla elektrostatik kuvvet gibi fiziksel etkileşimlerden (hidrojen bağı yada Van der Waals etkileşimi) ibaret olduğu tesbit edilmiştir. Bunun sonucu olarak LB filmlerinin uzun dönemdeki kararlılığı hala bir problemdir. Dahası Langmuir-Blodgett film tekniğinde filmlerin büyük ölçek substratlara transferi imalat süresinde başka bir problemdir. Filmlerin düzenlenmesi çözelti ortamında olmasına rağmen, filmler büyük bir substrata transfer edildiğinde, filmlerin görünür bir şekilde kusurlar içerdiği ve ortalama transfer oranının ise sadece % 17 olduğu gözlenmiştir.

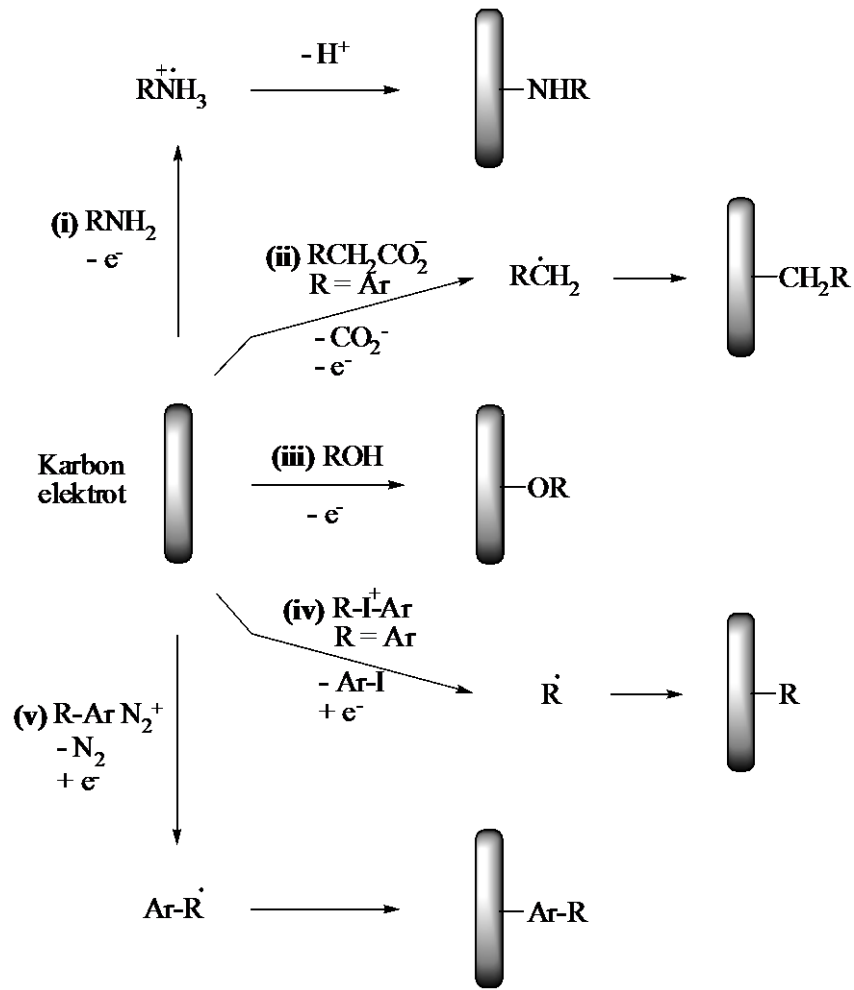
Böyle düşük verimli bir metod ticari uygulamalar için kabul edilemez (Honciuc *et al.* 2005; Obeng and Bard 1991).

SAM yapılarında ise, Au-S bağı elektrostatik etkileşimlerden daha kuvvetli olmasına rağmen, kovalent bağla karşılaştırmak için hala çok zayıf bir bağıdır ve oksidasyon ve bozunmaya yatkındır. LB filmlerine benzer olarak SAM yapıları da büyük ölçek substrat uygulamalarında çok düşük verimli olup bu verim sadece % 20'nin altındadır. Dahası SAM filmlerinin oksidasyondan dolayı zamanla değiştiği tesbit edilmiştir. Bütün bu dezavantajlar SAM filmlerini de LB filmlerinde olduğu gibi ticari uygulamalar için kullanışsız yapmaktadır (Green *et al.* 2007; Lee *et al.* 2003; Graves-Abe *et al.* 2004). Tüm bu kritik sorunlar, bu alanda çalışan bilim adamlarını bir alternatif modifikasyon metodu arayışına sevk etmiştir. Böyle bir modifikasyon metodu, elektrot yüzeyi ile tek tabakayı oluşturan moleküller arasında, sıcaklık değişimlerine karşı, geniş potansiyel penceresine sahip olan (-2,0 V'tan 1,8 V'a kadar) ve uzun süre değişmeyen daha kararlı bir kovalent bağ oluşumunu sağlayacak nitelikte olmalıdır. Böylesine bir bağ hem kuvvetli (80-100 kcal/mol) hem de kovalent karaktere sahip olan karbon-karbon bağı gibi karbon-metal veya karbon-yarıiletken bağı olabilir. Elektrokimyasal destekli kovalent modifikasyon yöntemleri ile karbon ve silisyum gibi yüzeylerin modifikasyonu, bu problemlerin üstesinden gelebilecek en iyi yöntemlerdir (Hitmi *et al.* 1992).

Elektrokimyasal destekli kovalent modifikasyon yöntemleri;

Elektrokimyasal destekli kovalent modifikasyon yöntemleri kullanılarak karbon ve silisyum gibi yüzeylerin organik moleküllerle modifikasyonu ile ilgili 1990'dan itibaren birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, aminlerin yükseltgenmesi (Barbier *et al.* 1990), arilasetatların yükseltgenmesi (Andrieux *et al.* 1997), alkollerin yükseltgenmesi (Maeda *et al.* 1994), iyodonyum veya sülfonyum tuzlarının indirgenmesi (Vase *et al.* 2005; Colichman and Love 1953) ve geniş bir şekilde kullanılan aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi olarak sınıflandırılabilir (Delamar *et al.* 1992; Pinson and Podvorica 2005). Alkollerin yükseltgenmesi yöntemi hariç, bu modifikasyon

yöntemlerinin hepsi elektrot yüzeylerinde yükseltgenme veya indirgenmenin bir sonucu olarak çözelti temelli radikallerin oluşumu mantığına göre ilerlemektedir. Sonraki adım ise, oluşan radikallerin  $sp^2$  veya  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış karbon veya yarıiletken yüzeyleri ile etkileşerek, elektrot yüzeylerinde kovalent kararlı organik tabakaların oluşumudur (Downard 2000; Pinson and Podvorica 2005).



**Şekil 1.11.** Elektrokimyasal olarak karbon elektrotların kovalent modifikasyonu. **(i)** aminlerin yükseltgenmesi; **(ii)** arilasetatların yükseltgenmesi; **(iii)** alkollerin yükseltgenmesi; **(iv)** iyodonyum veya sülfonyum tuzlarının indirgenmesi ve **(v)** diazonyum tuzlarının indirgenmesi.

Elektrot yüzeylerinde aminlerin yükseltgenmesi modifikasyon metodunda yaygın bir şekilde önerilen mekanizmaya göre, öncelikle amino bileşikleri elektrokimyasal olarak yükseltgenmektedir. İkinci aşamada ise oluşan radikal katyonların karbon veya yarıiletken yüzeylere bağlanması ve proton transferi ile kararlı karbon-azot bağının

oluşumu gerçekleşmektedir (Deinhammer *et al.* 1994; Cheng *et al.* 2000; Liu *et al.* 2000; Liu and Dong 2000; Zhang and Sun 2001; Zhang and Lin 2005) (Şekil.1.11.(i)).

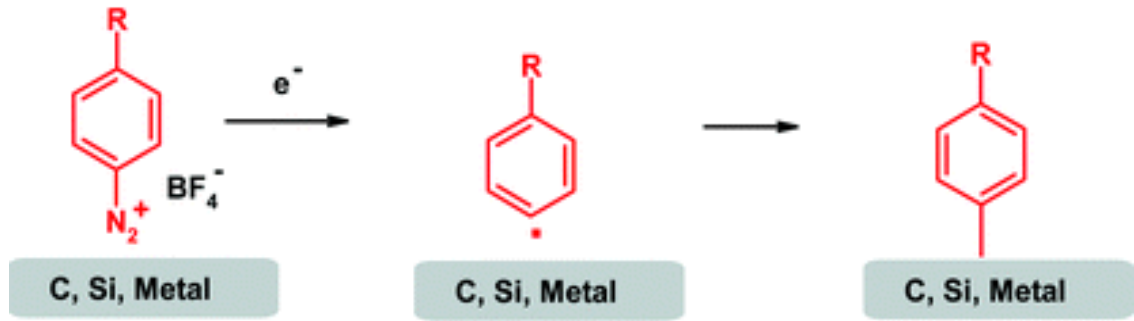
Arilasetatların yükseltgenmesi modifikasyon metodu ise, arilasetatların yükseltgenmesi sonucu oluşan aril metilenlerin karbondioksit çıkışı ile moleküllerin yüzeye karbon-karbon bağı ile bağlanmasına dayanmaktadır (Şekil. 1.11.(ii)). Bu reaksiyon en eski elektroorganik reaksiyon olan ‘kolbe reaksiyonu’ olarak bilinmektedir (Andrieux *et al.* 1997).

Bir diğer metot ise şekil 1.11.(iii)’de gösterilen alkollerin yükseltgenmesi metodudur. Bu metotta yükseltgenme esnasında elektrotta oluşan radikallerin alkollerle reaksiyona girerek elektrot ile bir bağ yaptığı ileri sürülmektedir. Ancak tam olarak reaksiyon mekanizması bilinmemektedir (Maeda *et al.* 1994).

Son zamanlarda çalışılan iyodonyum veya sülfonyum gibi moleküllerin indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu en yeni kovalent modifikasyon tekniklerinden biridir (Şekil 1.11.(iv)). Şimdilik alkinil gruplarının elektrot yüzeylerine bağlanmasını sağlayan tek elektrokimyasal yöntemdir (Vase *et al.* 2005).

Son olarak literatürde en çok çalışılan ve en güvenilir elektrokimyasal destekli modifikasyon metodu; arildiazonyum tuzlarının indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonudur (Delamar *et al.* 1992; Pinson and Podvorica 2005) (Şekil 1.11.(v)). İlk olarak Pinson ve çalışma grubu tarafından ortaya atılan bu elektrokimyasal yüzey modifikasyon metodu; öncelikle aromatik amino bileşiklerinin kimyasal bir reaksiyon ile diazonyum tuzuna dönüştürülmeleri ve daha sonrasında diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile oluşan radikallerin elektrot yüzeylerine dönüşümsüz bağlanmalarını içermektedir (Şekil 1.12) (Pinson *et al.* 1992; Delamar *et al.* 1992).





**Şekil 1.12.** Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu

Bu yöntemde öncelikle yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan aromatik diazonyum tuzları, sulu asidik ortamda ( $HBF_4$ ,  $HCl$ ), sodyum nitrit varlığında aromatik amin formundan başlanarak kolay bir şekilde sentezlenmektedir. İkinci aşamada ise sentezlenen ilgili diazonyum tuzlarının sulu yada susuz bir elektrolit çözeltisinde ex-sitü olarak indirgenmesiyle yüzeylerin modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. Ayrıca yüzeylerin modifikasyonu t-butilnitritin varlığında aprotik ortamda ( $CH_3CN + HBF_4$ ) yada ( $CH_3CN + NOBF_4$ ) ortamında in-sitü olarak da yapılabilmektedir (Smith *et al.* 2001; Vogel *et al.* 1989; Baranton and Belanger 2005).

Aromatik amin gruplarının diazonyum modifikasyon metodu ile karbon elektroda modifiye edilmesi desorpsiyonu zor olan kuvvetli ve kararlı tek tabakalar oluşturmaktadır (Bourdillon *et al.* 1992; Allongue *et al.* 1997). Bu modifikasyon yöntemini kullanarak karbon elektrot yüzeyi ile kaplanan organik tabaka arasında kuvvetli kovalent karakterli bağın oluştuğuna dair kanıtlar mevcuttur. Aromatik diazonyum modifikasyon metodu ile yüzeylerde oluşan filmlerin, etanol, metanol, benzen ve dimetilformamit gibi çözücüler ile ultrasonik banyoda yıkanma (Delamar *et al.* 1992,1997; Pinson *et al.* 1992), vakumda yaklaşık 1400 K sıcaklığına kadar ısıtma (Allongue *et al.* 1997; Downard 2000) ve uygulanan geniş potansiyel penceresinde (yaklaşık -2.0 V'dan 1.8 V'a  $Ag/AgCl$  referans elektroda karşı) bile kararlı olduğu tesbit edilmiştir (D'Amours and Bélanger 2003). Bu yüksek kararlılık yüzey ile organik filmler arasında kovalent karakterli C-C bağının oluştuğunun kanıtıdır. Ayrıca bu C-C bağının kuvveti, infrared spektroskopisi (IR), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

(XPS), uçuş zamanlı ikincil iyon kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) ve raman spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle de desteklenmiştir (Anariba *et al.* 2006; Liu and McCreery 1997; Combellas *et al.* 2005).

Substrat ile organik molekül arasındaki bağı kovalent kararlılık kanıtı sadece karbon substratlarla sınırlı kalmamıştır. Fe, Cu ve Au gibi farklı metal veya yarıiletken yüzeylerinin diazonyum tuzlarının elektrokimyasal modifikasyonundan sonra C-Fe, C-Cu ve C-Au gibi C-metal veya C-yarıiletken yapısında kuvvetli ve kovalent karakterli bağlarının oluşumu XPS sonuçları ile açık bir şekilde gösterilmiştir.

Böylece düşük maliyetli ve oldukça kolay olan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi modifikasyon yöntemiyle, karbon (Delemar *et al.* 1997; Ortiz *et al.* 1998; Coulen *et al.* 2001; Harnisch *et al.* 2001; Bath *et al.* 2001), silisyum (Allongue *et al.* 1998, 2000,2003; Harting *et al.* 2002; Stewart *et al.* 2004), demir (Adenier *et al.* 2001,2002; Boukerma *et al.* 2003; Chausse *et al.* 2002), platin (Ghilane *et al.* 2005), altın (Bernard *et al.* 2003; Lehr *et al.* 2009; Paulik *et al.* 2007), paladyum (Stewart *et al.* 2004), ITO (indiyum kalay oksit) (Maldonado *et al.* 2006), nikel (Hurley and McCreery 2004), çinko (Combellas *et al.* 2008), bakır (Adenier *et al.* 2001) ve GaAs (Galyumarsenik) (Stewart *et al.* 2004) gibi çok çeşitli metal veya yarıiletken elektrotların atmosfer şartlarında uzun süre kararlı ve çok kuvvetli bir bağla modifikasyonunun sağlanabileceği ispat edilmiştir.

Camsı karbon elektrotlar başta olmak üzere yukarıda ifade edildiği gibi metal ve yarıiletken elektrotlar diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile modifiye edilen ilk substratlardır. Ancak bu modifikasyon yöntemi ile modifiye edilebilen substratların sahası adım adım artarak bütün substrat kategorilerine ulaşmıştır. Literatürde şimdiye kadar diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi sonucu modifiye edilmiş olan farklı substratlara örnekler ayrıntılı bir şekilde çizelge 1.1'de listelenmiştir.

**Çizelge 1.1.** Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile modifiye edilmiş farklı substratlar (Chehimi 2012)

<b>Substratlar</b>	<b>Referanslar</b>
<b>Elmas</b> (Boron doplanmış elmas, Hidrojen sonlu elmas, Nano elmaslar ve Nanotel elmas)	[Kuo <i>et al.</i> 1999; Uetsuke <i>et.al</i> 2007; Yang <i>et al.</i> 2005; Zhong <i>et al.</i> 2008, 2009; Wang <i>et al.</i> 2004; Yeap <i>et al</i> 2009; Lud <i>et al.</i> 2006; Mangeney <i>et al.</i> 2008; Yang <i>et al</i> 2009]
<b>HOPG</b>	[Allongue <i>et al.</i> 1997; Ray and McCreery 1997; Kariuki and McDermott 1999]
<b>Grafen</b> (Grafen ve Grafen nano şeritler)	[Jacobsen <i>et al.</i> 2010; Hossain <i>et al.</i> 2010; Lim <i>et al.</i> 2010; Sharma <i>et al.</i> 2010; Sinitskii <i>et al.</i> 2010; Bekyarova <i>et al.</i> 2009; Zhu <i>et al.</i> 2009]
<b>Karbon nanotüpler</b>	[Bahr <i>et al.</i> 2001; Marcoux <i>et al</i> 2004; Kooi <i>et al.</i> 2002; Strano <i>et al.</i> 2003; Pagona <i>et al.</i> 2008; Karousis <i>et al.</i> 2010; Bahr and Tour 200]
<b>Pyrolyzed photoresist (PPF)</b>	[Anariba <i>et al</i> 2003,2006; Nowak and McCreery 2004; Downard <i>et al.</i> 2006; Liang <i>et al.</i> 2007]
<b>Camsı karbon</b> (Levha GC ve Çubuk GC)	[Delamar <i>et al.</i> 1992; Allongue <i>et al.</i> 1997; Saby <i>et al.</i> 1997; Kariuki and McDermott 2001; Deinhammer <i>et al.</i> 1993; Yeşildağ and Ekinci 2010]
<b>Karbon fiberler</b> (Karbon fiberler, Nano fiberler ve Karbon keçeler)	[Allongue <i>et al.</i> 1997; Bath <i>et al.</i> 2001; Hermans <i>et al.</i> 2006; Matrab <i>et al.</i> 2008; Barroso <i>et al.</i> 2007; Coulon <i>et al.</i> 2001,2002; Geneste <i>et al.</i> 2005 ]
<b>Porlu karbonlar</b>	[Liu <i>et al.</i> 2010,2008; Wang <i>et al.</i> 2007; Li and Dai 2005; Li <i>et al.</i> 2005]
<b>Yarıiletkenler</b> (Hidrojen sonlu silisyum, Porlu silisyum, Silisyum nanoparçacıklar, AsGa, InAs/GaAs kuantum datlar ve Ge nanoteller)	[Henry <i>et al.</i> 1997; Valenti <i>et al.</i> 2010; Roodenko <i>et al.</i> 2010; Lehr <i>et al.</i> 2010; Flavel <i>et al.</i> 2001, 2010; Pandey <i>et al.</i> 2007; Wang and Buriak 2006; Yang <i>et al.</i> 2010; Stewart <i>et al.</i> 2004; Rappich and Hinrichs 2009]
<b>Metaller</b> (Altın, Platin, Gümüş, Bakır, Nikel, Demir, Çelik ve Alamiyum)	[Gehan <i>et al.</i> 2010; Laforgue <i>et al.</i> 2005; Khoshroo and Rostami 2010; Lehr <i>et al.</i> 2009; Ghilane <i>et al.</i> 2005; Janin <i>et al.</i> 2009; Shoute <i>et al.</i> 2009; Liang <i>et al.</i> 2007; Chamoulaud and Belanger 2007; Hurley and McCreery 2004; Berger <i>et al.</i> 2008; Kullapere <i>et al.</i> 2007; Combellas <i>et al.</i> 2005; Adenier <i>et al.</i> 2001; Boukerma <i>et al.</i> 2003; Shimura and Aramaki 2006,2007,2008; Pan <i>et al.</i> 2007; Hinge <i>et al.</i> 2009,2010; Hurley and McCreery 2004 ]
<b>Oksitler</b> (ITO (indiyum kalay oksit), SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SiOC ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklar)	[Maldonado <i>et al.</i> 2006; Pan <i>et al.</i> 2010; Zhao <i>et al.</i> 2010; Adenier <i>et al.</i> 2006; Merson <i>et al.</i> 2004; Bureau and pinson 2008; Griffete <i>et al.</i> 2011]
<b>Nitritler</b> (TiN, TaN) ve <b>Karbidler</b> (SiC)	[Bureau and pinson 2008]
<b>Polimerler</b> (Polietilen, Polipropilen, Polieterketon ve Teflon)	[Bureau and pinson 2008; Combellas <i>et al.</i> 2003]

**Çizelge 1.2.** Çalışılmış farklı R-gruplarına sahip ve çeşitli aromatik türevlerini içeren diazonyum yapıları (Chehimi 2012)

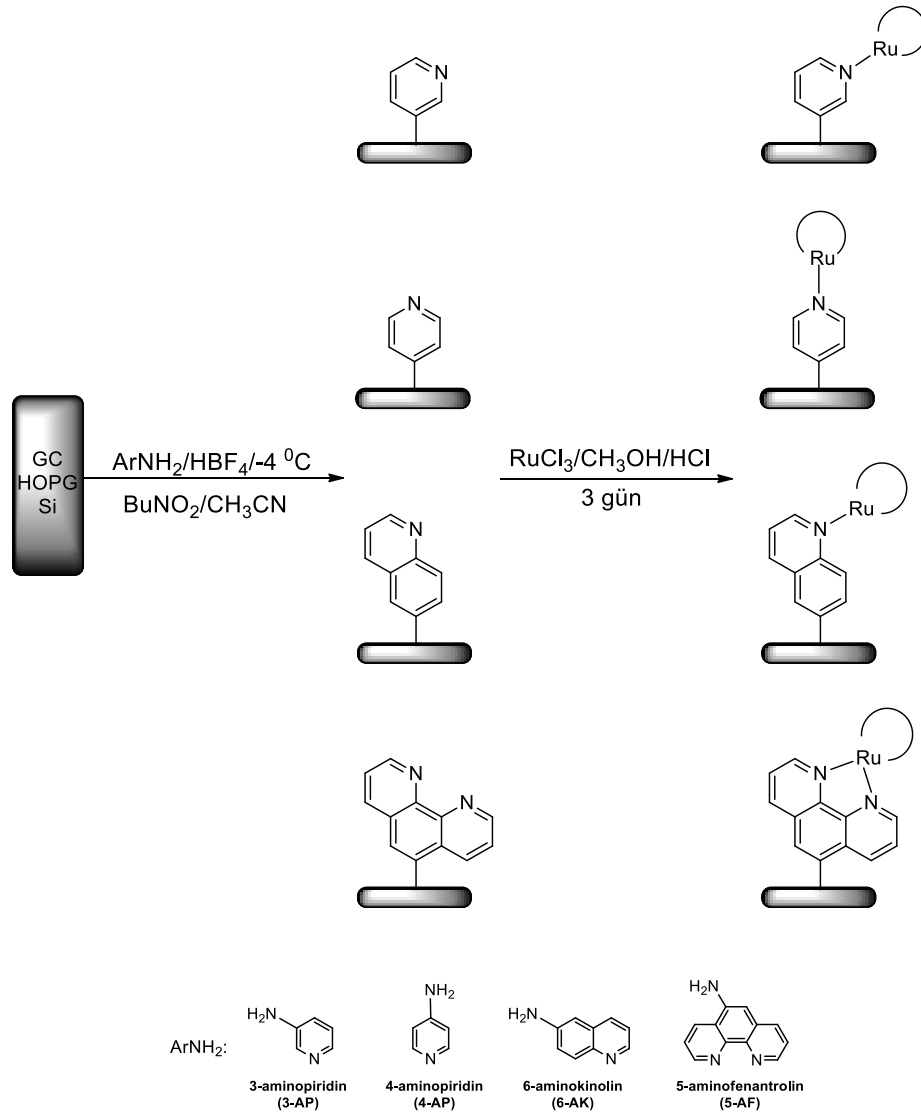
${}^+\text{N}_2\text{Ar-R}$	Referanslar
R = Alkil , perfloroalkil, aryl, halojen, karboksil ve nitril	Combellas <i>et al.</i> 2009; Anariba <i>et al.</i> 2006; Lyskawa <i>et al.</i> 2010; Bernard <i>et al.</i> 2003; Allongue <i>et al.</i> 1997
R = NO <sub>2</sub>	Delamar <i>et al.</i> 1992; Allongue <i>et al.</i> 1997; Kullapere <i>et al.</i> 2007
R = SO <sub>3</sub> H	Gui <i>et al.</i> 2010
R = -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> yada -N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Le Floch <i>et al.</i> 2008
R = -BO <sub>3</sub> H	Lin <i>et al.</i> 2008; Polsky <i>et al.</i> 2008
R = Malimid	Harper <i>et al.</i> 2006
R = NH <sub>2</sub> ve -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Cougnon <i>et al.</i> 2009; Lyskawa and Belanger 2009; Ellison and Gasda 2008; Breton and Belanger 2008
R = -CHO	Haque and Kim 2001
R = -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -R'	Fave <i>et al.</i> 2008
Ar = CoCp( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> ve Mn(CO) <sub>3</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	Laws <i>et al.</i> 2010
Ar = Antrakinon	Kullapere <i>et al.</i> 2007,2008,2009; Li <i>et al.</i> 2011
Ar = fenotiazin	Doumeche and Blum 2010
Ar = 1,10 fenantrolin, 3-aminopiridin	Oztekin and Yazicigil 2009; Agullo <i>et al.</i> 2011,2012
Ar = 5-aminofenantrolin, 3-aminopiridin, 6-aminokinolin	Yeşildağ and Ekinci 2010
R = Bi ve terpiridinin Ru kompleksleri	Jousselme <i>et al.</i> 2008; Agnes <i>et al.</i> 2009; Piper <i>et al.</i> 2011; Ricci <i>et al.</i> 2011; Tsukahara <i>et al.</i> 2010
R = Osmium kompleksi	Ricci <i>et al.</i> 2010; Garrett <i>et al.</i> 2001
R = Proteinler	Corgier <i>et al.</i> 2005; Polsky <i>et al.</i> 2007,2008

Diazyonyum modifikasyon metodu ile çok çeşitli metal veya yarıiletken yüzeyler, oldukça kararlı kovalent bağlarla modifiye edilebilmesine rağmen; literatürde modifikasyon için tercih edilen moleküller maalesef farklı R-gruplarına sahip aromatik yapılarla sınırlı kalmıştır (Çizelge 1.2). İşte bu noktada, biz bu çalışma ile diazyonyum modifikasyon metoduna yeni bir bakış açısı kazandırarak; günümüzde nonlineer optik materyaller (Powell and Humphrey 2004; Cifuentes and Humphrey 2004), moleküler

teller ve düğmeler (Bera and Dunbar 2002), fotovoltaik hücreler (Nazeeruddin *et al.* 1993; Liu and Meyer 2003) ve organik ışık saçan diyotlar (Welter *et al.* 2003; Wu *et al.* 1999; Mitschke and Bauerle 2000) gibi farklı elektronik aygıtlarda eşsiz potansiyel uygulama alanları bulan piridin, kinolin ve fenantrolin gibi heteroaromatik halkalar ve onların organometalik kompleksleri ile teknolojik açıdan önemli olan karbon, HOPG ve silisyum gibi yüzeylerin kovalent modifikasyonunu amaçladık.

Literatürde azot grubu içeren heteroaromatik moleküllerin platin ve altın gibi substratlar üzerinde fiziksel adsorpsiyonuna dair çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Baranton *et al.* 2005). Ancak bu moleküller ile yüzeylerin kovalent modifikasyonunu içeren herhangi bir çalışmaya rastlamak mümkün değildir. Üstelik bu moleküllerin yüzeylerde direkt modifikasyonundan sonra organometalik filmlerinin oluşumu ile ilgili de herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu doğrultuda, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından desteklenen 108T137 nolu proje kapsamındaki bu tez çalışmasında, yüzeylere kovalent bir şekilde bağlanmış piridin tip filmler ve onların rutenyum kompleks filmlerinin yeni bir yaklaşımla oluşumunu gerçekleştirdik (Yeşildağ and Ekinci 2010). İki adımdan oluşan bir sentetik strateji izlediğimiz bu çalışmada öncelikle camsı karbon (GC), yüksek oryantasyon pirolitik grafit (HOPG) ve silisyum yüzeyler, 3-aminopiridin, 4-aminopiridin 6-aminokinolin ve 5-aminofenantrolin molekülleri kullanılarak diazonyum modifikasyon metodu ile in-sitü olarak modifiye edildi (Şekil 1.13). Böylece elektrot yüzeyleri üzerinde piridin, kinolin veya fenantrolin heteroaromatik halkalarından oluşan, metal koordinasyonu için kararlı ligand merkezleri oluşturuldu. İkinci aşamada ise, ligand modifiye elektrotlar kullanılarak,  $RuCl_3$  çözeltisi içerisinde rutenyum merkez atomu içeren organometalik filmler kimyasal reaksiyon ile sentezlendi. Rutenyum kompleksleri, onların yüksek kimyasal, termal ve fotokimyasal kararlılığı, dönüşümlü redoks davranışı, uzun ömürlü metal-ligand yük transfer (MLCT) uyarılmış halleri ve yüksek kuantum verimleri nedeniyle özellikle tercih edildi (Balzani *et al.* 1996; Harriman *et al.* 1996; Bettega *et al.* 1997). Her iki aşamada elektrotlar üzerinde oluşturulan sonuç heteroaromatik ve organometalik filmlerin yapısal, elektrokimyasal, optiksel ve morfolojik özellikleri sırasıyla X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), dönüşümlü voltametri, durgun hal emisyon spektroskopisi,

floresans yaşam ömrü ölçüm tekniği ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) gibi bir çok teknik kullanılarak detaylı bir şekilde incelendi. Elde edilen sonuçların ileriye yönelik önemli bilgiler ve yenilikler içerdiğini öngörmekteyiz.



**Şekil 1.13.** Elektrot yüzeylerinin piridin tip ligandlar ile modifikasyonu ve onların organometalik filmlerine dönüşümü (Yeşildağ and Ekinci 2010)

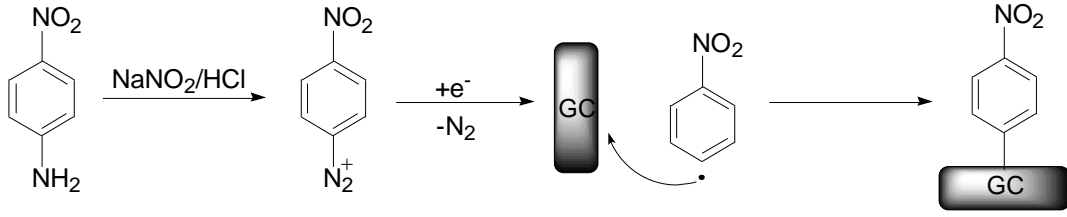
## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, önemli teknolojik alanlarda onların potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda hızla gelişen bir alan olmuş ve bu konuyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. "Aromatik diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu" bu çalışmaların temelini ve ağırlıklı bir çoğunluğunu oluşturmaktadır. Diğer yandan, "heteroaromatik moleküller ile yüzeylerin direkt kovalent modifikasyonu ve yüzeylerde organometalik filmlerin oluşumu" ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu tez çalışması ile ilgili kaynak özetleri iki ana başlık altında toplanabilir:

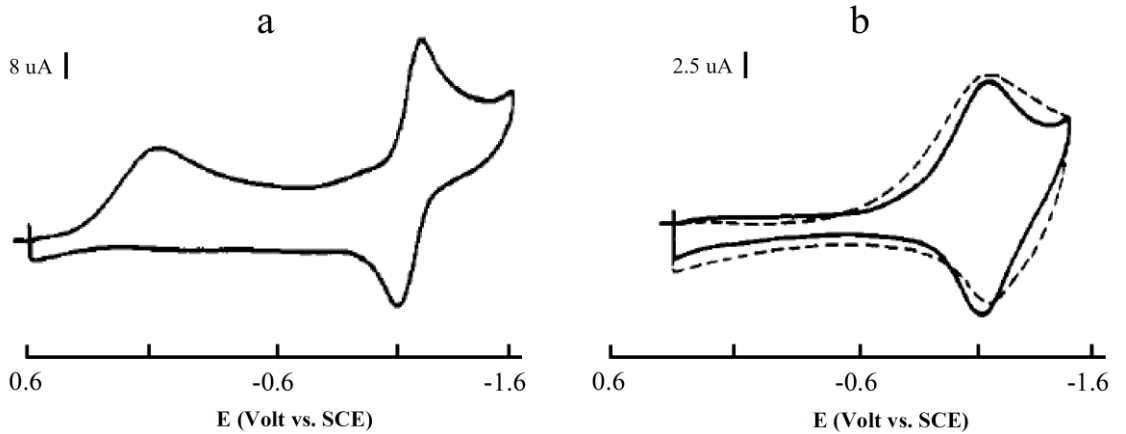
- i- Aromatik diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu;
  - ii- Piridin tipi heteroaromatik moleküller ve organometalik kompleksler ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu;
- i- Aromatik diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile yüzeylerinin kovalent modifikasyonu;**

Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, ilk kez Pinson ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada öncelikle aromatik amino bileşikleri kimyasal bir reaksiyon ile diazonyum tuzuna dönüştürülmüş ve daha sonrasında diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu sonucu oluşan oldukça reaktif aril radikaller vasıtasıyla, elektrot yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1) (Delamar *et al.* 1992).



**Şekil 2.1.** GC elektrotun 4-nitrofenildiazonyum tuzu ile modifikasyonu

Diazonyum tuzları ile ilgili gerçekleştirilen bu ilk çalışmada, 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi, 0,10 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) içeren asetonitril çözeltisinde camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. 0,6 V başlangıç potansiyel değerinden -1,6 V dönüşüm potansiyeline kadar katodik yönde tarama yapıldığında, -0,04 V'da dönüşümsüz bir pik ve -1,2 V'da dönüşümlü bir pikin varlığı belirlenmiştir (Şekil 2.2.a). İlk dönüşümsüz pikin diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklandığı, ikinci dönüşümlü pikin ise benzen halkasına bağlı nitro grubunun klasik redoks davranışı olduğu ifade edilmektedir.



**Şekil 2.2.** (a) Diazonyum tuzu içeren ve (b) yüzey modifikasyonu gerçekleştikten sonra (—) ve 6 ay sonra (---) diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  asetonitril çözeltisinde GC elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar

Modifiye edilmiş GC elektrot etanol, benzen, dimetilformamit gibi çözücülerle ultrasonik banyoda temizlendikten sonra, filmin diazonyum tuzu içermeyen 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde voltamogramı alındığında sadece nitro grubuna



ait dönüşümlü pikler gözlenmiştir (Şekil 2.2.b). Ayrıca bu modifiye edilmiş GC elektrotun 6 ay gibi uzun bir süre atmosfer şartlarında bekletildikten sonra yeniden voltamogramı alındığında, piklerde herhangi bir değişimin olmaması da nitrofenil grubunun GC elektrot yüzeyine adsorpsiyondan ziyade, kuvvetli ve kararlı bir kovalent bağ oluşumu ile bağlandığını ispat etmiştir.

4-nitrofenil modifiye edilmiş GC elektrotun karakterizasyonu XPS tekniği kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle camsı karbon elektrot yüzeyine 4-nitrofenil diazonyum çözeltisi damlatılmış ve bu elektrot için 402 ve 406 eV'da N1s bölgesine karşılık gelen XPS pikleri kaydedilmiştir. Bu pikler sırasıyla diazonyum ve nitro grubu azot atomlarına karşılık gelmektedir. Diazonyum tuzu içeren çözeltide elektroliz yapıldıktan sonra GC elektrotlar için yeniden XPS ölçümü alındığında ise, 402 eV'daki diazonyum tuzuna ait pikin kaybolduğu ve nitro grubuna karşılık gelen 406 eV'daki pikin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç da, 4-nitrofenil moleküllerinin yüzeye bağlandığını göstermektedir. Benzer sonuçlar karbon fiber, toz karbon ve yüksek bir şekilde yönelmiş pirolitik grafit (HOPG) elektrotlarda da elde edilmiştir (Delamar *et al.* 1992).

Bu çalışmayla başlayan diazonyum modifikasyon metodu ile ilgili araştırmalar çoğunlukla benzen ve benzen türevlerinin indirgenmesi şeklinde çok dar bir alana hapsolmuştur (Allongue *et al.* 1997; Saby *et al.* 1997; Kariuki and McDermott 1999; Baranton and Belanger 2005). Ancak her geçen gün bu konuya olan ilgi ve bilimsel yayınların sayısı artmaktadır.

Pinson ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Çizelge 2.1'de listelenen çeşitli diazonyum tuzları ile hem camsı karbon (GC) hem de yüksek bir şekilde yönelmiş pirolitik grafit (HOPG) elektrotlarının yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş GC ve HOPG elektrotlarının karakterizasyon işlemleri dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisinin yanısıra, polarizasyon modülasyon infrared yansıma absorpsiyon spektroskopisi (PMIRRAS) ve Rutherford gerisaçılım spektroskopisi (RBS) teknikleriyle yapılmıştır. Kullanılan bu spektroskopik tekniklerin tamamında katı yüzeyler ile aril diazonyum tuzları arasında

kuvvetli bir bağıın varlığı doğrulanmıştır. Dönüşümlü voltametri ve preparatif elektroliz sonuçlarından faydalanarak diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile camsı karbon elektrot yüzeyinde oluşan filmlerin maksimum yüzey konsantrasyonu sağladığı ve sırasıyla 1 ve 11 nolu moleküller için  $\Gamma^0$  değerinin  $41 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$  ve  $15 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$  olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 4-nitrofenil diazonyumtetrafloroborat ile modifiye edilmiş HOPG elektrotların XPS analiz sonuçları, GC elektrotta yapılan çalışmaya benzer bir şekilde nitro grubuna ait 406 eV'daki pikin varlığını açık bir şekilde göstermektedir (Allongue *et al.* 1997). Camsı karbon elektrotta 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroboratin (1) asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) içerisinde voltamogramı alındığında yaklaşık 0 V'da diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait geniş ve dönüşümsüz pikin ikinci taramada tamamen kaybolduğu, ancak HOPG elektrot yüzeyinde bu pikin ikinci ve üçüncü taramalarda da azalarak gözlemlendiği belirtilmiştir.

Bir başka çalışmada, Belanger ve grubu tarafından GC elektrot yüzeyi üzerinde 4-karboksifenil ve 4-nitrofenil ince filmleri oluşturulmuş ve bu filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve XPS teknikleri ile araştırılmıştır. Ayrıca, 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların sulu ve susuz ortamlarda, ikisi inorganik olan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , biri organik olan hidrokinon ve bir diğeri organometalik olan ferrosen olmak üzere çeşitli elektroaktif problemler varlığında elektrokimyasal cevapları incelenmiştir (Saby *et al.* 1997; Ortiz *et al.* 1998).

Bu çalışmada, 4-nitrofenil diazonyum tuzunun 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde, camsı karbon elektrot ile dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanarak voltamogramı alındığında yaklaşık -0,05 V'da 4-nitrofenil diazonyum tuzlarının indirgenmesine ait pik gözlemlenmiştir. Taramaya devam edildiğinde bu pikin azalarak altıncı taramada tamamen kaybolduğu, yani camsı karbon elektrodun 4-nitrofenil ile kovalent bağ yaparak kaplandığı tespit edilmiştir.

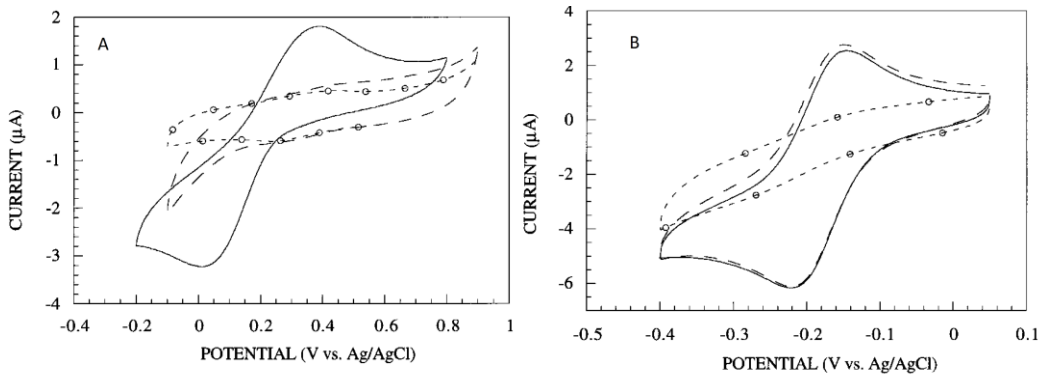
**Çizelge 2.1.** GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları

	Diazyonyum tuzu	Ep	XPS Sinyal (eV)	PMIRRAS Bantlar (cm <sup>-1</sup> )	$E^0$ $E$  —Ar  —Ar
1		0,20	406, N <sub>1s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1485,1265 (NO <sub>2</sub> )	-1,19
2		0,02	71, Br <sub>3d</sub> (Br)	-	-2,5
3		-0,10	200, Cl <sub>2p</sub> (Cl)	-	-
4		0,09	-	-	-1,72
5		0,16	-	-	-2,42
6		0,10	288, C <sub>1s</sub> (CO <sub>2</sub> H)	1540 (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-
7		-0,10	288, C <sub>1s</sub> (CO) 400, N <sub>1s</sub> (NH)	-	-
8		-0,07	288, C <sub>1s</sub> (CO)	-	-
9		0,06	202, N <sub>1s</sub> (N=N)	-	-1,39
10		0,32	-	-	-0,94
11		0,37	406, N <sub>1s</sub> (NO <sub>2</sub> )	-	-1,09
12		0,08	-	-	-2,49
13		-0,06	-	-	-

4-karboksifenil diazonyumtetrafloroboratın da benzer davranış sergilediği, ancak -COOH grubunun -NO<sub>2</sub> grubuna göre halkadan daha az elektron çekici grup olması nedeniyle, beklendiği gibi 4-karboksifenil diazonyum tetrafloroborat'a ait indirgenme pikinin daha negatif bölgede, -0,16 V'da olduğu gözlenmiştir. 4-nitrofenilin 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN içerisindeki voltamogramının integrasyonundan yüzey kaplanma miktarı  $\Gamma=18 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Bu değer karbon yüzeyinde tek tabaka oluşumunu gösteren daha önceki çalışmalar ile iyi bir uyum içerisinde dir.

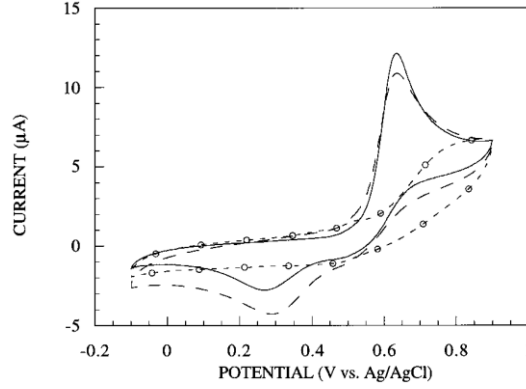
4-nitrofenil ve 4-karboksifenil molekülleri ile modifiye edilmeden önce ve sonra, GC elektrotların elektroaktif prob lar (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>) varlığında elektrokimyasal cevapları incelenmiştir (Şekil 2.3). Camsı karbon elektrot 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil ile modifiye edildiği zaman, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ün redoks davranışının tamamen engellendiği gözlenmiştir (Şekil 2.3.a).

Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> redoks çifti için ise, 4-karboksifenil grupları ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta alınan voltamogramın boş camsı karbon elektrotta kaydedilen voltamogram ile aynı olduğu görülmüş ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> in 4-karboksifenil gruplarından etkilenmeyerek camsı karbon elektrot ile serbestçe elektron transferini sağladığı tespit edilmiştir. Ancak Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> redoks çifti için 4-nitrofenil grupları ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta voltamogram alındığında, Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> nin elektron transferinin tamamen bloke olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.3.b).



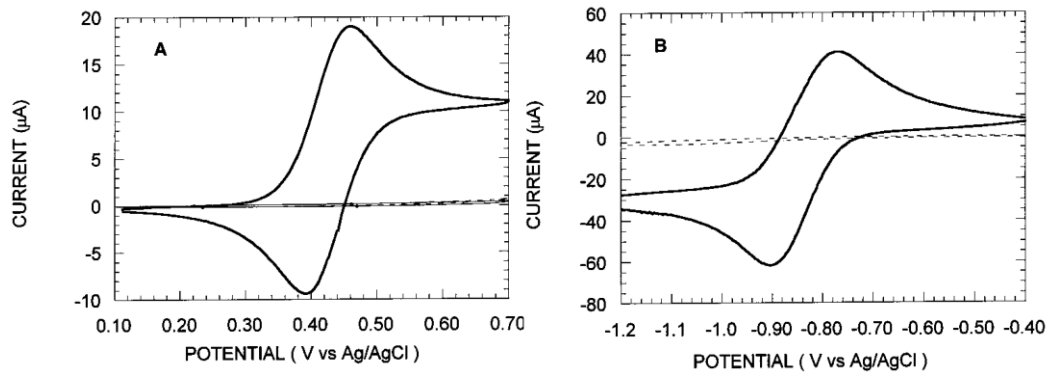
**Şekil 2.3.** (a) 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve (b) 1 mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> içeren 0,1 M KCl/fosfat tamponu (pH=7) içerisinde boş (—), 4-karboksifenil (--) ve 4-nitrofenil (-o-) modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta alınmış voltamogramlar

Organik elektroaktif tür olan hidrokinonun elektrokimyasal davranışının ise 4-karboksifenil gruplarından az etkilendiği fakat 4-nitrofenil gruplarından önemli bir şekilde etkilendiği gözlenmiştir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde 1 mM hidrokinon varlığında boş (—) 4-karboksifenil modifiye edilmiş (--) ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş (·) camsı karbon elektrota ait voltamogramlar

Süstitüe fenil gruplarının bloke etme davranışı susuz ortamda da değerlendirilmiştir. Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  varlığındaki 4-karboksifenil modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde, elektron transferinin tamamen bloke edilerek redoks problemlerinin indirgenme ve yükseltgenme piklerinin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 2.5).

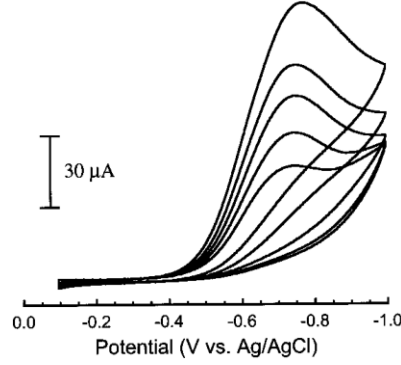


**Şekil 2.5.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  içerisinde (a) ferrosen ve (b) 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  varlığında camsı karbon elektrodun 4-karboksifenil modifiye edilmeden önce (—) ve modifiye edildikten (--) sonraki voltamogramı

4-karboksifenil filmleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  varlığında elektrokimyasal prosesi etkilememesi, karbonil grubunun proton transferi ile oluşturduğu eksi yüklü  $-\text{COO}^-$  grubunun artı yüklü  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  türlerini elektrostatik olarak elektrota doğru çekmesi ile açıklanmıştır. Benzer etki nedeni ile  $-\text{COO}^-$  grubunun negatif yüklü  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  iyonlarını iterek onların elektron transfer prosesini engellediği ifade edilmiştir.

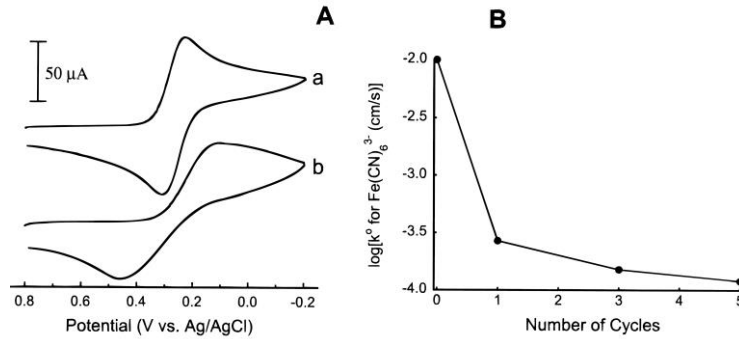
Yapılan çalışmalar diazonyum modifikasyon metodunun en önemli dezavantajının, üretilen reaktif aril radikallerinin, yüzeye daha önceden bağlanmış aril grupları ile reaksiyon vermesi ve bunun bir sonucu olarak çok tabakalı yüzey polimerik filmlerinin oluşumu olduğunu göstermiştir (Kariuki and McDermott 1999, 2001; Pinson and Podvorica 2005). Bununla birlikte, uygulanan katodik potansiyel, voltametik taramaların sayısı ve diazonyum tuz konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin bir takımı değiştirilerek, teorik tek tabakaya oldukça yakın bir kaplamanın oluşturulabileceği belirlenmiştir (Brooksby and Downard 2005; Anariba *et al.* 2006). Diazonyum modifikasyon yöntemini kullanarak çoklu tabaka filmlerinin oluşumu ilk kez Kariuki ve McDermott tarafından rapor edilmiştir. Onların çalışmalarında dietilanilin (DEA) çekirdekleşme ve gelişim mekanizması atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve FTIR ile analiz edilmiştir. AFM analiz sonuçlarına göre, 0,8 nm olan DEA'nin uzunluğu ile karşılaştırıldığında, yaklaşık 2,0-2,5 nm kalınlığında çoklu tabaka filmlerinin oluştuğu bulunmuştur (Kariuki and McDermott 2001).

0,5 mM diazo-N,N-dietilanilin (DEA) içeren 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinin HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında -0,1 V ile -1 V potansiyel aralığında voltamogramı alınmış ve diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan pik yaklaşık -0,76 V'da gözlenmiştir. Tarama sayısı arttıkça elektrot yüzeyi kaplandığı için piklerin şiddetinin giderek azaldığı ancak tam olarak kaybolmadığı belirtilmiştir (Şekil 2.6).



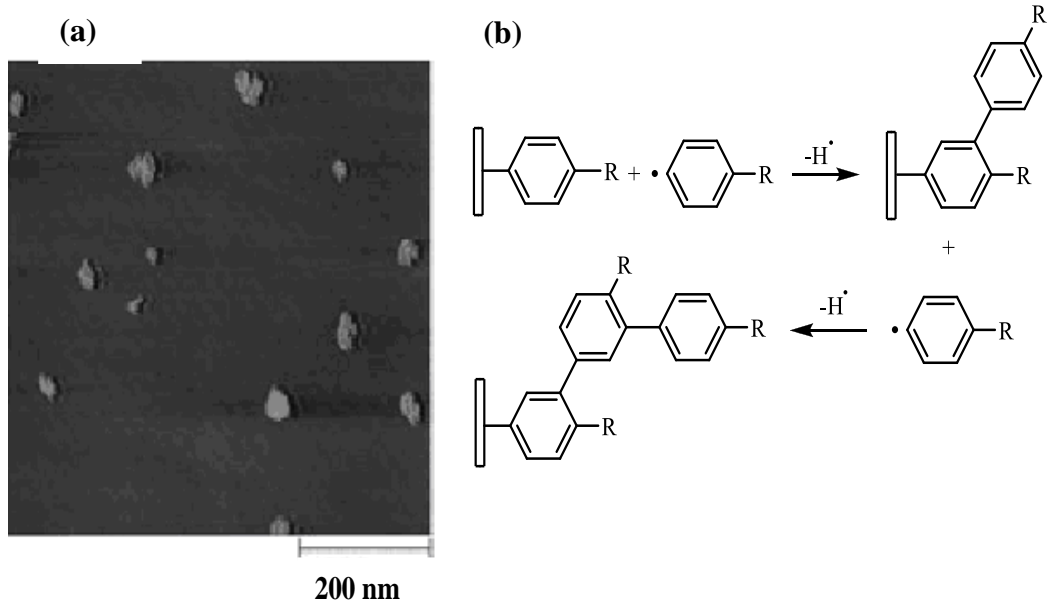
**Şekil 2.6.** 0,5 mM diazo-N,N-diethilanilin içeren 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

Ayrıca diazo-N,N-diethilanilin (DEA) ile modifiye edilen HOPG elektrotun redoks problemleri varlığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks grubu için boş HOPG elektrotta voltamogram alındığında pik potansiyelleri arasındaki farkın ( $\Delta E_p$ ) 80 mV olduğu bulunmuştur (Şekil 2.7.A.a). Ancak DEA ile modifiye edilmiş HOPG için aynı çözeltide kaydedilen voltamogram için pik potansiyelleri arasındaki farkın oldukça büyük bir değer olduğu ( $\Delta E_p=360$  mV) belirlenmiştir (Şekil 2.7.A.b). Bu durum DEA ile modifiye edilmiş HOPG’de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çiftinin, elektron transferinin sınırlandığını göstermektedir. Ayrıca  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks çifti için Nicholson kriterlerine göre hesaplanan hız sabitinin tarama sayısına karşı grafiği ise elektron transfer hız sabitinin tarama sayısına bağlı olarak azaldığını göstermektedir (Şekil 2.7.B)



**Şekil 2.7.** (A) 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  + 1 M KCl içeren çözeltide (a) boş HOPG üzerindeki ve (b) diazo-N,N-diethilanilin ile modifiye edilmiş HOPG de alınan voltamogramlar (B)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  için heterojen hız sabitinin logaritmasına karşı tarama sayısının grafiği

DEA'nin aril filminin düzenli grafit (HOPG) üzerinde çekirdeklenme ve gelişim mekanizmasının taramalı prob mikroskobu (SPM) ile analizi, tarama sayısı ile film oluşumunun kontrol edilebileceğini göstermektedir. Çoğunlukla bazal düzlemde başlayan çekirdeklenmenin, hem iki hemde üç boyutlu düzlemde geliştiği ve oluşan çekirdek gelişim yüksekliğinin 0,7 nm'den 2,5 nm'ye kadar değiştiği belirlenmiştir (Şekil 2.8.a). Üç boyutlu gelişimin nedeni, çözeltide elektrokimyasal olarak oluşan serbest radikaller ile yüzeye bağlı tabaka arasındaki polimerizasyon tipi reaksiyona dayandırılmaktadır (Şekil 2.8.b) (Kariuki and McDermott 1999).



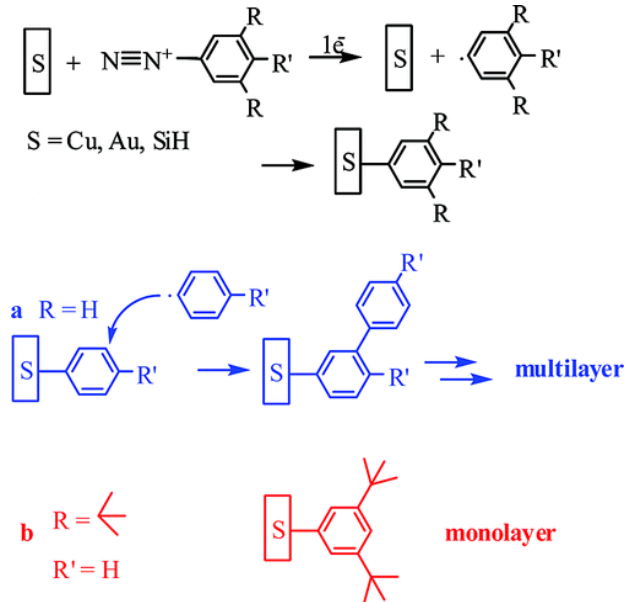
**Şekil 2.8** (a) HOPG yüzeyinde 2 dönüşümlü taramadan sonra alınan STM görüntüsü ve (b) çözelti içerisindeki serbest radikallerin HOPG yüzeyine bağlı aril gruplarla etkileşiminin şematik gösterimi

Kariuki ve McDermott'un yaptığı bu çalışmaların sonucu, yüzeylerde elde edilen moleküler filmlerin iletkenlik üzerine, molekül uzunluğunun (polimerik filmlerinin) önemli bir etkisi olduğu göz önüne alındığında, film kalınlığının ölçülmesi ve kontrolünün sağlanması gerekliliğinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Diazonyum modifikasyon metodu ile, kendi kendine biriken tek tabakalar (SAM) gibi düzgün tek bir tabaka oluşumunu sağlayarak polimerik filmlerinin oluşumunu önlemek kolay değildir. Bu amaç doğrultusunda Pinson ve grubu tarafından gerçekleştirilen bir



çalışmada benzen halkasının meta pozisyonları sübtitüe edilerek, çoklu tabaka polimerik filmlerin oluşumunun durdurulabileceği ve tek bir tabaka oluşumunun sağlanabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.9) (Combellas *et al.* 2008).

Baranton ve Belanger tarafından yapılan bir başka çalışmada, GC elektrot yüzeylerinin sulu HCl çözeltisi içerisinde in-sitü olarak oluşturulan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile kaplanabileceği gösterilmiştir. GC elektrot yüzeylerinin modifikasyonu, para sübtitüe anilin türevlerinin; 4-nitrofenil, 4-bromofenil, 4-klorofenil, 4-karboksifenil, 4-triflorometilfenil, 4-sulfofenil ve 4-N,N-dietilanilin diazonyum tuzları ile ex-sitü ve in-sitü olarak gerçekleştirilmiştir. Ex-sitü olarak öncelikle diazonyum tuzları kimyasal olarak sentezlenmiş ve IR spektroskopisinden faydalanarak diazonyum tuzlarının oluştuğunu gösteren  $2290\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin varlığı ile karakterize edilmiştir. Daha sonra ise bu diazonyum tuzlarının çözeltileri hazırlanarak elektrokimyasal redüksiyon ile yüzeyler modifiye edilmiştir.

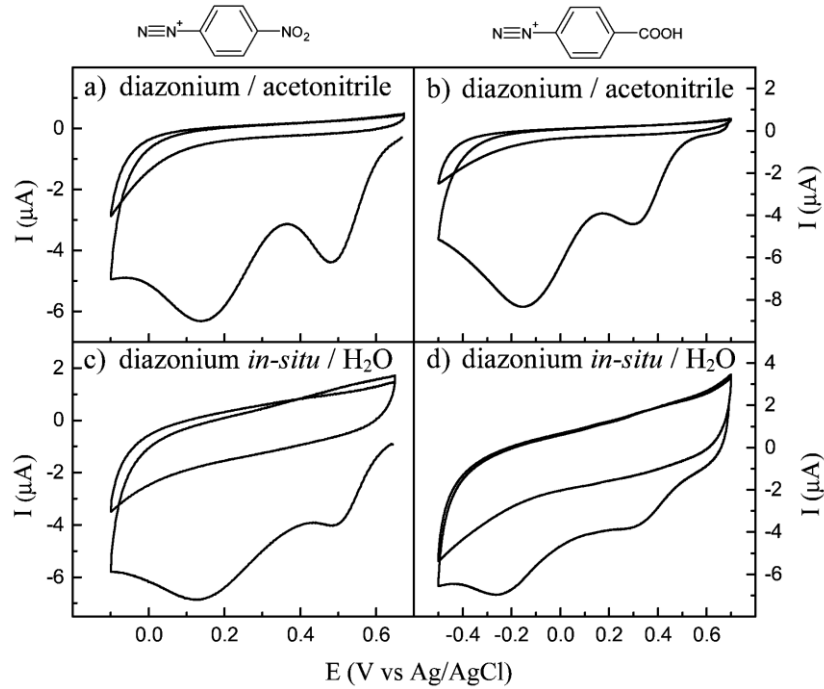


**Şekil 2.9.** Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile çoklu tabaka ve tek tabaka filmlerin oluşumu

İn-sitü prosedüründe ise p-sübtitüe anilin türevleri HCl içerisinde çözüldükten sonra ortama damla damla  $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ilave edilmiş ve birkaç dakika karıştırma

işleminde sonra indirgenme potansiyeli aralığında tarama yapılarak camı karbon elektrot yüzey modifikasyonu in-sitü ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, camı karbon elektrot yüzey modifikasyonunun, saflaştırma ve ayırma işlemleri gerektirmeksizin in-sitü şartlarda sulu HCl çözeltisinde diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile basit bir şekilde yapılabileceğini göstermiştir. Ayrıca in-sitü olarak kaydedilen dönüşümlü voltamogramların, ex-sitü olarak sentezlenmiş diazonyum tuzları için gözlenen voltamogramlarla uyumlu olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.10).

Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC elektrotların karakterizasyonunda, dönüşümlü voltametri sonuçlarını destekleyen XPS analiz sonuçları da aril diazonyum tuzlarının GC elektrotla dönüşümsüz ve kararlı bir bağ oluşturduğunu göstermektedir.

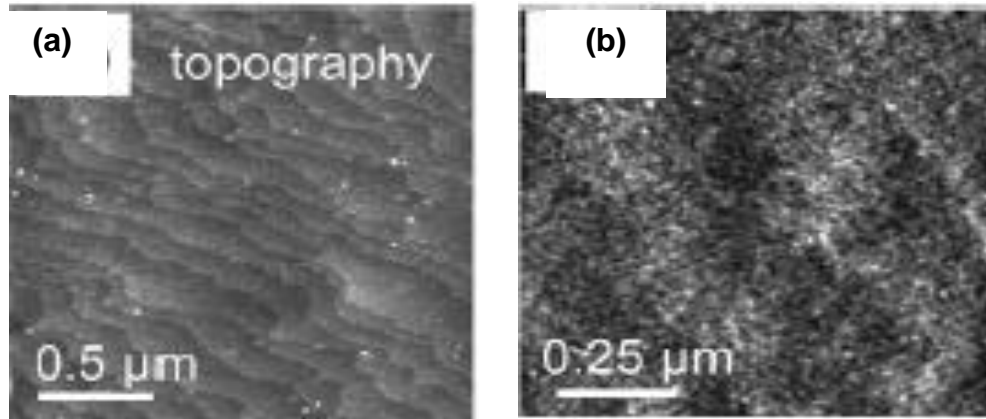


**Şekil 2.10.** a ve b ex-sitü, c ve d ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar

Aril diazonyum tuzlarının sadece GC ve HOPG değil, Si(111) elektrot yüzeyi üzerinde de benzer davranışla indirgeme reaksiyonuna maruz kaldığı Allengue ve grubu tarafından ifade edilmiştir (Allengue *et al.* 2003). Bu çalışmada H-sonlu silikon

yüzeyle bromofenil ve bromobenzil diazonyum katyonlarının redüksiyonu ile modifiye edilmiştir. Sonuçlar kritik yükten ( $Q^*$ ) daha büyük bir elektrokimyasal yük uygulandığında çoklu tabaka filmlerinin oluşabileceğini göstermiş ve bu kritik yük değerinin, hem potansiyel hem de ilgili diazonyum tuzunun içerdiği fonksiyonel gruplarla ilişkili olduğu belirtilmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılan analizler, deneysel olarak belirlenen bu  $Q^*$  değerlerinde (bromofenil için  $Q^*=450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) modifikasyon gerçekleştirildiği zaman, atomik bir şekilde düz Si(111) teraslarının varlığını göstermiştir (Şekil 2.11.a).  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulandığında ise filmin pürüzlü bir yapı kazandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.11.b).

Stewart ve grubu tarafından 2004 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, silisyum yüzeylerinin herhangi bir potansiyel uygulanmadan da (açık devre potansiyeli) modifiye edilebileceği bulunmuştur. Bu yayında yüzeylerin kovalent modifikasyonu için yürütücü gücün, açık devre potansiyelinde aril diazonyum tuzlarının aktivasyonu olduğu belirtilmiştir. ATR-FTIR sonuçları, modifikasyonda kullanılan moleküllerin yüzeylerdeki varlığı açık bir şekilde ispatlanmıştır. Ayrıca XPS ve elipsometri verileride bu oluşumu doğrulamaktadır.



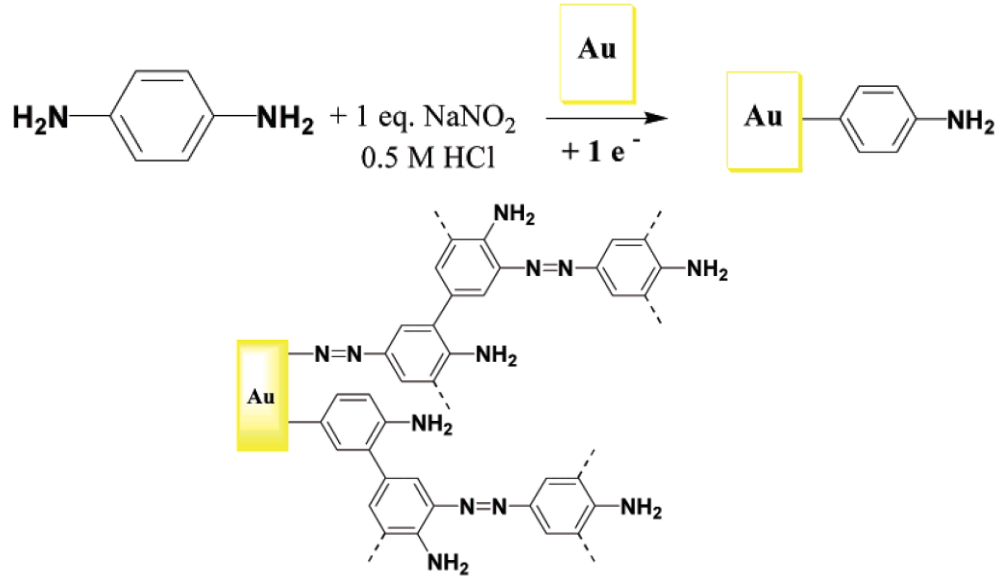
**Şekil 2.11** (a)  $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ve (b)  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulanarak yüzeye modifiye edilen bromobenzen için alınan AFM görüntüsü

Belanger ve grubu tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışma aril diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş GC elektrotlar kullanılarak  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ru}^{3+}$  iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılabileceğini göstermiştir (Marwan *et al.* 2005). Bu çalışmada öncelikle camı

karbon elektrotlar, 5 mM 4-sulfonatfenil ve N,N-dietilanilin diazonyum tuzları içeren ortamda sırayla -0,7 ve -1,0 V değerlerinde potansiyel kontrollü olarak modifiye edilmiştir. Fonksiyonel hale getirilen elektrotlar metalik iyonlar içeren çözeltilere daldırılmış ve belli bir süre için bu çözeltilerde bekletilmiştir. Rutenyum adsorpsiyonu için 0,5 mM RuCl<sub>3</sub> içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. Ru-yüklü 4-sulfonatfenil modifiye elektrotun karakterizasyonu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapılmıştır. XPS spektrumu sırayla, 285, 532, 400 ve 167 eV'da karakteristik C1s, O1s, N1s, ve S2p piklerini göstermektedir. Rutenyum türlerinin varlığı 463 ve 485 eV'da gözlenen pikler ile tespit edilmiştir. Sulfonat-Ru modifiye edilmiş GC elektrotun elektrokimyasal aktivitesi 0,01 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren fosfat tamponunda (pH=7) dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve voltamogramda yaklaşık 0,75 V'da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin oksidasyonuna karşılık gelen pikin varlığı bu elektrotun biyosensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Belanger ve Lyskawa tarafından 2006 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, p-fenildiamin molekülünden in-sitü olarak aminofenil monodiazonyum kasyonları sentezlenmiş ve bu diazonyum tuzunun elektrokimyasal redüksiyonunun bir sonucu olarak tek bir adımda aminofenil grupları ile altın elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir (Şekil 2.12).

Bu çalışma p-fenildiamin'in bir amin grubunun seçici diazotizasyonunun başarılması ve sonuç aminofenildiazonyum kasyonlarının elektrot yüzeyinde aminofenil filmini oluşturması açısından oldukça önemlidir. Çünkü amin grubu içeren böyle filmlerin daha ileri kimyasal türevlendirilmesi, proteinler, enzimler ve DNA gibi biyolojik makromoleküllerin bu katı yüzeyler üzerinde kolay bir şekilde immobilize edilebilmesine izin verecek ve böylece biyoçip ve biyosensör teknolojisi için yeni fırsatlar sunacağı ifade edilmiştir.



**Şekil 2.12.** İn-sitü oluşan aminofenil diazonyum katyonlarının altın üzerinde elektrokimyasal redüksiyonu ve film oluşumu

## ii- Piridin tipi heteroaromatik moleküller ve organometalik kompleksler ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu;

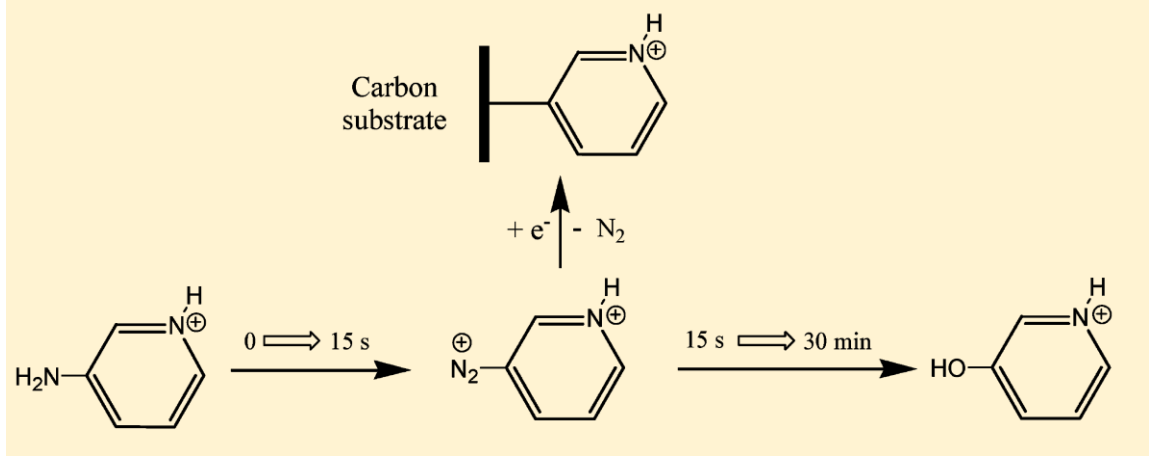
Son yirmi yıl içerisinde karbon ve silisyum gibi metal ve yarıiletken metaryallerin küçük molekül ve polimerler ile modifikasyonu yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Ancak elektrot meteryallerinin heteroaromatik ve organometalik türler ile modifikasyonu, aromatik organik moleküller ve polimerlerin modifikasyonu kadar yaygın değildir. Günümüze kadar kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) ve Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknikleri ile yüzeylerin organometalik gruplarla modifiye edilmesini içeren birçok çalışma yapılmıştır. Ancak daha önce ifade edildiği gibi, yaptığımız detaylı araştırmalar sonucunda, diazonyum modifikasyon yöntemi ile hem piridin tipi heteroaromatik moleküllerin direkt kovalent modifikasyonunu hem de organometalik filmlerin oluşumunu içeren sadece birkaç çalışma tespit edilmiştir.

Diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak piridin tipi heteroaromatik moleküllerin elektrot yüzeylerine direkt kovalent modifikasyonu ve yüzeylerdeki heteroaromatik filmlerin Ru merkez atomlu organometalik film oluşumunu içeren çalışma, grubumuz

tarafından ilk kez 2010 yılında yayınlanmıştır. Biz bu çalışma ile diazonyum modifikasyon metodunu kullanarak; piridin, kinolin ve fenantrolin gibi heteroaromatik halkalar ve onların organometalik kompleksleri ile camsı karbon elektrot yüzeylerin kovalent modifikasyonunu gerçekleştirmiştik. Yüzeyler üzerindeki piridin tipi heteroaromatik ligand ve organometalik filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapıldı. Ligand modifiye GC elektrotların bariyer özellikleri  $K_3Fe(CN)_6$  ve  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  gibi redoks moleküllerinin varlığında dönüşümlü voltametri ile çalışıldı. Karakterize edilen rutenyum kompleks filmlerinin elektrokimyasal davranışı asetonitril çözeltisinde voltametrik metotlar kullanılarak araştırıldı (Yeşildağ and Ekinci 2010).

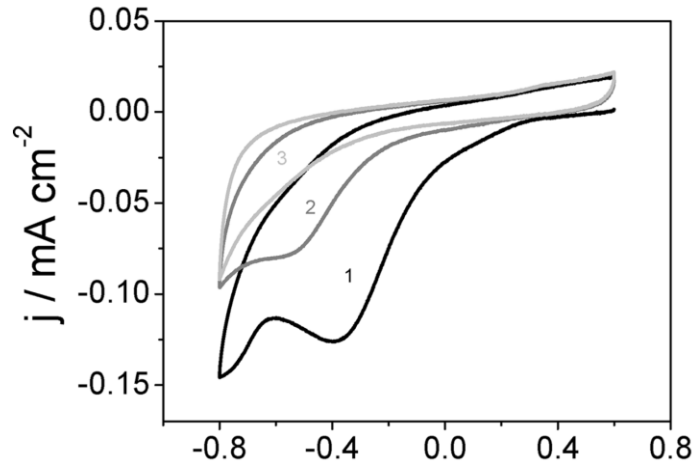
Literatürde heteroaromatik moleküllerin ifade edildiği gibi platin ve altın gibi substratlar üzerinde fiziksel adsorpsiyonuna dair bir kaç çalışma mevcuttur (Baranton *et al.* 2005). Fakat bu moleküller ile yüzeylerin direkt kovalent modifikasyonunu içeren herhangi bir çalışmaya rastlamak mümkün değildir. Üstelik bu moleküllerin yüzeylerde direkt modifikasyonundan sonra organometalik filmlerinin oluşumu ile ilgili de herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak heteroaromatik moleküllerin direkt kovalent modifikasyonu ve organometalik filmlerin oluşumu ile ilgili yaptığımız bu çalışmamızın yayınlanmasından yaklaşık bir yıl sonra bu alanda söz sahibi bilim adamlarından biri olan Belanger ve grubu, diazonyum modifikasyon yöntemini kullanarak piridin tipi heteroaromatik moleküllerin direkt kovalent modifikasyonu ile ilgili çalışmalar yapmaya başlamıştır.

Belanger ve grubu, piridin tipi heteroaromatik moleküllerin yüzeylere direkt kovalent modifikasyonu ile ilgili grubumuz tarafından yapılan çalışma sonrası, ikinci çalışma konumunda olan çalışmalarını 2011 ve 2012 yıllarında yayınlamışlardır. Çalışmalarında, bizimde çalışmış olduğumuz molekül olan 3-aminopiridin molekülünün in-sitü şartlarda diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak camsı karbon yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.13) (Agullo *et al.* 2011, 2012).



**Şekil 2.13.** İn-sitü şartlarda GC elektrotun 3-aminopiridin ile modifikasyonu

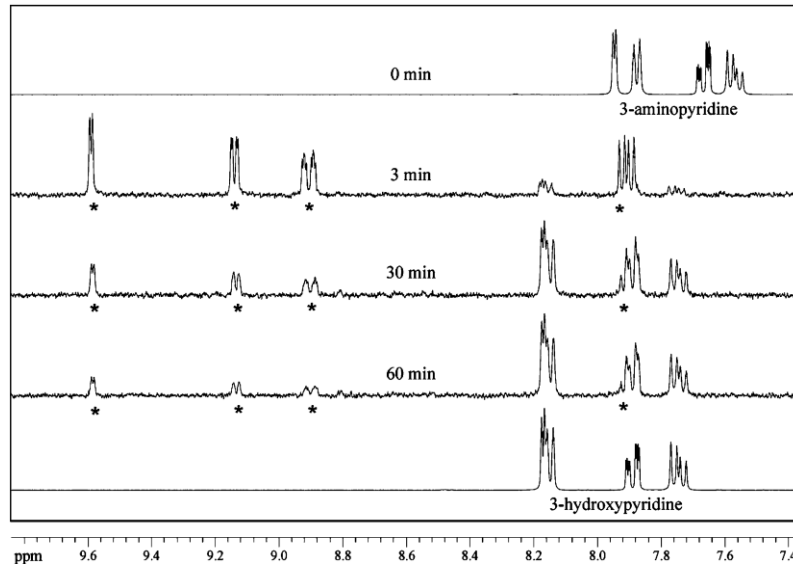
Şekil 2.14, 3-aminopiridin molekülünün in-sitü şartlar altında GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. İlk tarama süresince, 3-aminopiridin in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının voltamogramının tipik diazonyum tuzu indirgenme voltamogramlarına benzediği ve takip eden taramalarda azalma eğiliminde olan tek bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilediği ifade edilmiştir.



**Şekil 2.14.** İn-sitü ortamda 1 mM 3-aminopiridin ve 1 mM NaNO<sub>2</sub>/0,5 M HCl içeren çözeltinin 30 saniye reaksiyonu sonucu, 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramı

3-aminopiridin molekülünün in-sitü şartlardaki diazonyum tuzunun oluşumu ve ne kadar süre kararlı olduğu <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.15'de 3-aminopiridin ve NaNO<sub>2</sub>'in, D<sub>2</sub>O ve döteryum klorid içerisindeki 0, 3, 30 ve

60 dakika reaksiyonu sonrası ve 3-hidroksipiridinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir. Başlangıçta aromatik bölgede multipler olarak rezonans olan pikler 3-aminopiridinin aromatik halka protonlarından kaynaklanmaktadır. İn-sitü ortamda 3-aminopiridinin  $\text{NaNO}_2$  ile 3 dakika reaksiyonu sonrası 3-aminopiridinden kaynaklanan piklerin tamamen kaybolduğu ve 9.6, 9.1, 8.9 ve 7.9 ppm'de rezonans olan yeni piklerin varlığı tespit edilmiştir. Oluşan bu piklerin, 3-aminopiridin diazonyum tuzunun oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte oluşan 3-aminopiridin diazonyum tuzunun çok kararsız olması ve çok kısa sürede (15 saniye) bozunmaya başlanarak, 3-hidroksipiridin molekülüne dönüşmeye başladığı ileri sürülmüştür. 3-hidroksipiridine ait 8.1, 7.9 ve 7.7 ppm'de multipler olarak rezonans olan piklerin olduğu bilindiği gibi şekilde de görülmektedir. Ayrıca 3-aminopiridinin  $\text{NaNO}_2$  ile 30 dakika reaksiyonu sonucu 3-aminopiridin diazonyum tuzuna ait piklerin azaldığı, 3-hidroksipiridin molekülüne ait piklerin arttığı ve 60 dakika reaksiyon sonrası ortamda ana ürün olarak 3-hidroksipiridin olduğu ifade edilmiştir (Şekil 2.15).

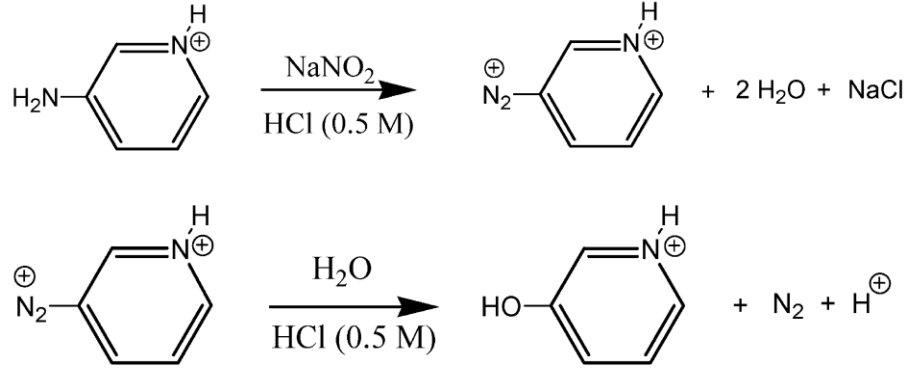


**Şekil 2.15.** 20 mM 3-aminopiridin ve 40 mM  $\text{NaNO}_2$ ' in döteryum klorid (DCl) varlığında  $\text{D}_2\text{O}$  içerisindeki in-sitü şartlarda 0, 3, 30 ve 60 dakika reaksiyonu sonucu ve karşılaştırmak amaçlı 3-hidroksipiridin molekülü için kaydedilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

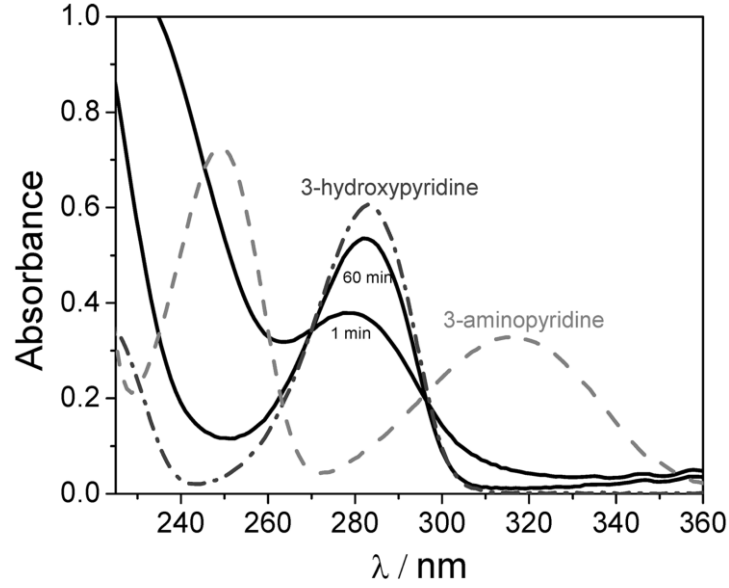
3-aminopiridin molekülünün in-sitü ortamda diazonyum tuz oluşumu absorpsiyon spektroskopisi ile araştırılmıştır. Öncelikle 3-aminopiridin diazonyum tuzu oluşturmak



için, 3-aminopiridinin sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) ile 0,5 M HCl içerisindeki reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



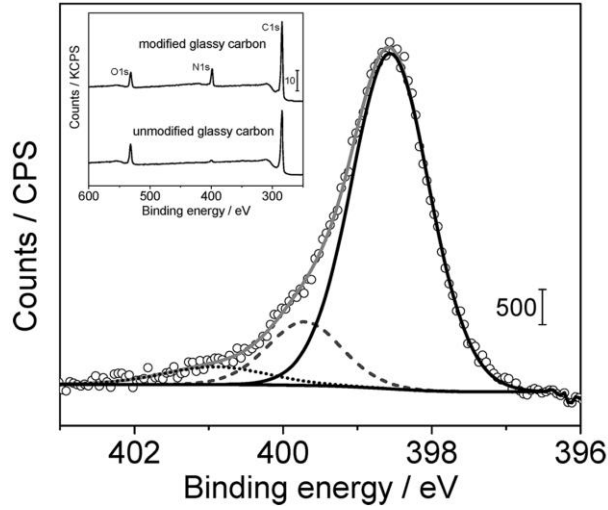
0,5 M HCl çözeltisi içerisindeki 3-aminopiridinin, biri 250 nm ve ikincisi 315 nm’de olmak üzere karakteristik iki absorpsiyon bandına sahip olduğu belirtilmiştir. Ancak 0,5 M HCl içerisindeki 3-aminopiridin çözeltisine  $\text{NaNO}_2$  ilavesinden bir dakika sonrası kaydedilen UV spektrumu 315 nm’deki bandın tamamen kaybolduğunu göstermektedir. Bu durum 3-aminopiridinin tamamen reaksiyona girdiğine işaret etmektedir. Dahası 285 nm’deki bandın zamanla kırmızı bölgeye kayarak arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon zamanı 60 dakika gerçekleştirildikten sonra alınan absorpsiyon spektrumunun ise 3-hidroksipiridin için alınan spektruma benzer olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.16).  $^1\text{H}$  NMR sonuçlarında olduğu gibi UV absorpsiyon sonuçları da, 3-aminopiridin diazonyum tuzunun çok kararsız olduğunu ve yaklaşık 1 dakika sonrası bozunmaya başlayarak 3-hidroksipiridin molekülüne dönüştüğü gösterilmiştir.



**Şekil 2.16.** İn-sitü olarak 1mM 3-aminopiridin, 0,5 M HCl çözeltisinde (---), 1 mM 3-aminopiridin 2 mM NaNO<sub>2</sub>/0,5 M HCl de; ilk spektrum 1 dakika ve 60 dakika(koyu renkli spektrumlar) reaksiyon sonrası ve 3-aminohidroksipiridin (.-.-) UV absorpsiyon spektrumları

3-aminopiridin molekülü ile GC yüzeyi in-sitü ortamda voltametik tarama yapılarak kaplandıktan sonra, filmin kompozisyonunu belirleyebilmek için X-ışınları fotoelektron spektroskopisinden (XPS) faydalanılmıştır.

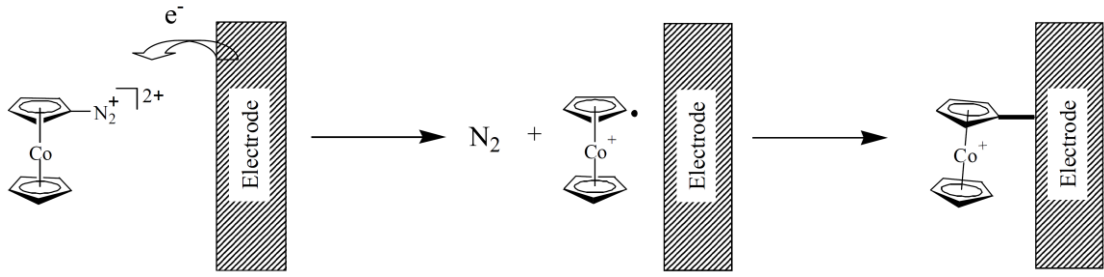
Şekil 2.17 boş GC ve modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumunun yanısıra N1s bölgesini de göstermektedir. Boş GC ve modifiye GC yüzey spektrumlarının yaklaşık 285 ve 530 eV'da sırasıyla karakteristik C1s ve O1s piklerini sergilediği gözlenmiştir. Elektrokimyasal kaplamadan sonra, elektrotların XPS spektrumu ise C1s ve O1s piklerine ilaveten yaklaşık 400 eV'da bir N1s sinyali göstermektedir. N1s pikinin detaylı analizi sonucu tipik bir şekilde üç farklı komponentin varlığı bulunmuştur (Şekil 2.17). Yaklaşık 398,5 eV'da gözlenen ana komponent, piridin halkasındaki azota atfedilmiştir. Daha yüksek bağlanma enerjisinde gözlenen sinyal (400,9 eV) ise protonlanmış azot atomlarıyla ilişkilendirilmiştir.



**Şekil 2.17.** 1 mM 3-aminopiridin ve 1 mM NaNO<sub>2</sub>/0,5 M HCl'in 30 saniye reaksiyonu sonucu, 0,6 V ve -0,8 V arasında 50 mV/s tarama hızında 3 voltametrik tarama sonucunda modifiye edilmiş GC elektrot için N1s bölge XPS spektrumu

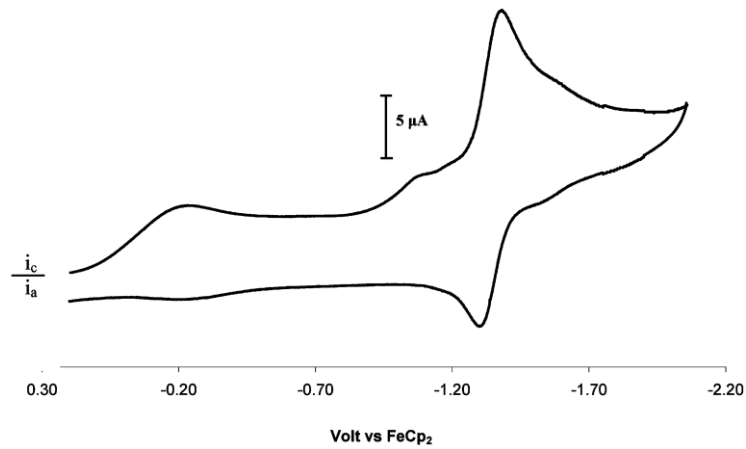
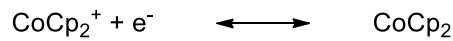
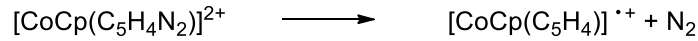
N1s bölgesinde daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen diğer pik (399,7 eV) ise diazonyum modifikasyon metodunda genellikle gözlenmekte olan diazonyum türlerine atfedilmiş olup filmlerdeki azo köprülerinin oluşumundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Ayrıca XPS sonuçlarına göre piridin/GC filmler için yüzey kaplama değeri olarak  $6,7 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır.

Geiger ve grubunun 2005 yılında yayınladıkları bir çalışmada piridin tipi heteroaromatik moleküllerinin direkt kovalent modifikasyonundan farklı olarak, kobalt kompleks diazonyum yapıları kimyasal olarak sentezlemiş ve bu kompleks diazonyum yapılarının yüzeylere direkt kovalent modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Organometalik yapılarının karbon elektrot yüzeylerine direkt modifikasyonu ile ilgili yapılmış olan bu ilk çalışma, kobalt merkez atomunu içeren siklopentadienil diazonyum tuzunun ([CoCp(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>) GC elektrot üzerinde indirgenmesine dayanmaktadır (Şekil 2.18) (Swarts *et al.* 2005).



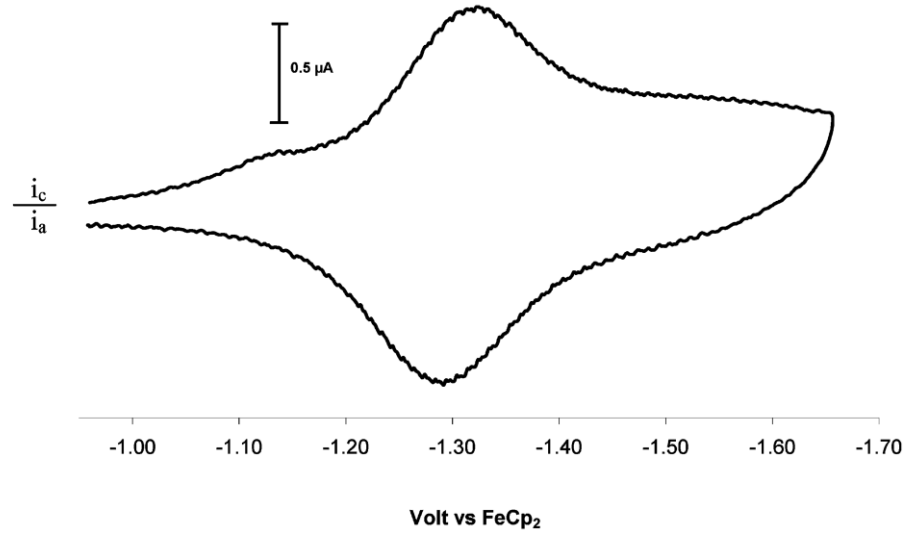
**Şekil 2.18.** Kobalt kompleksi ile camsı karbon elektrotların yüzey modifikasyonu

Çalışmada kobalt kompleks molekülünün diazonyum tuzu kimyasal olarak sentezlenmiş olup, elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak organometalik elektrotların eldesi gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonu esnasında alınan dönüşümlü voltamogram (Şekil 2.19),  $E_{pc} = -0,25$  V'da bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası ve yaklaşık  $-1,3$  V'da dönüşümlü bir dalganın varlığını göstermektedir. İlk pik aşağıda gösterildiği gibi diazonyum ligandının redüksiyonuna karşılık gelirken, ikinci bölgedeki pikler ise kobaltsenyum-kobaltsen çiftinin indirgenme ve yükseltgenme pikleridir.



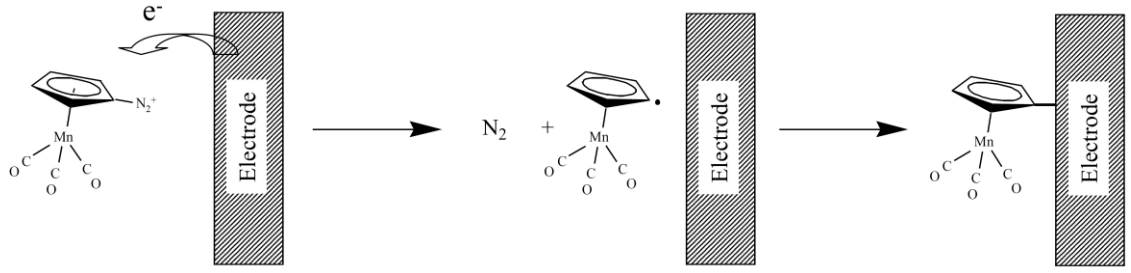
**Şekil 2.19.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde 3 mM organometalik diazonyum tuzunun karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı

Modifiye elektrot asetonitril ile yıkandıktan sonra destekleyici elektrolit çözeltisine yerleştirildiğinde -1,34 V merkezli dönüşümlü yüzey dalgasının aynen kaldığı belirlenmiştir (Şekil 2.20). Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın ( $\Delta E_p$ ) 40 mV değerinde olması ve pik akımlarının tarama hızı ile lineer değişimi yüzey-sabit redoks çiftine işaret etmektedir.



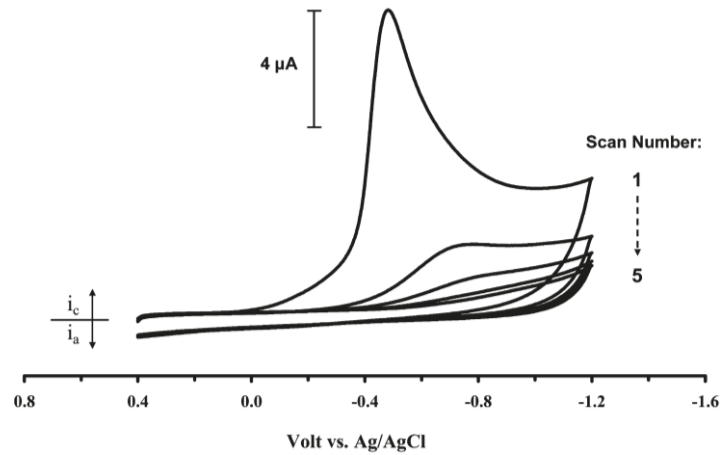
**Şekil 2.20.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde modifiye karbon elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogram

Gieger ve grubu bu çalışmalarının devamı niteliğindeki başka bir çalışmalarını 2010 yılında yayınlamışlardır. Çalışmalarında siklopentadienil diazonyum ligandlarına sahip olan  $[\text{CoCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2)]^{2+}$  kompleksinin yanısıra  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2)]^+$  kompleksi olmak üzere iki organometalik kompleksin karakterizasyonu ve elektrokimyasal davranışlarını incelemiştirler. Daha önceki çalışmalarına benzer olarak bu çalışmada da Co ve Mn merkez atomlarını içeren kompleks diazonyum tuzlarının sentezi kimyasal olarak gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal olarak GC elektrot üzerinde indirgenmesi araştırılmıştır (Şekil 2.21) (Laws *et al.* 2010).



**Şekil 2.21.** Magnezyum kompleksi ile camısı karbon elektrotların yüzey modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu esnasında alınan dönüşümlü voltamogram (Şekil 2.16), yaklaşık -0,5 V'da diazonyum ligandının redüksiyonuna karşılık gelen bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilemektedir (Şekil 2.22).

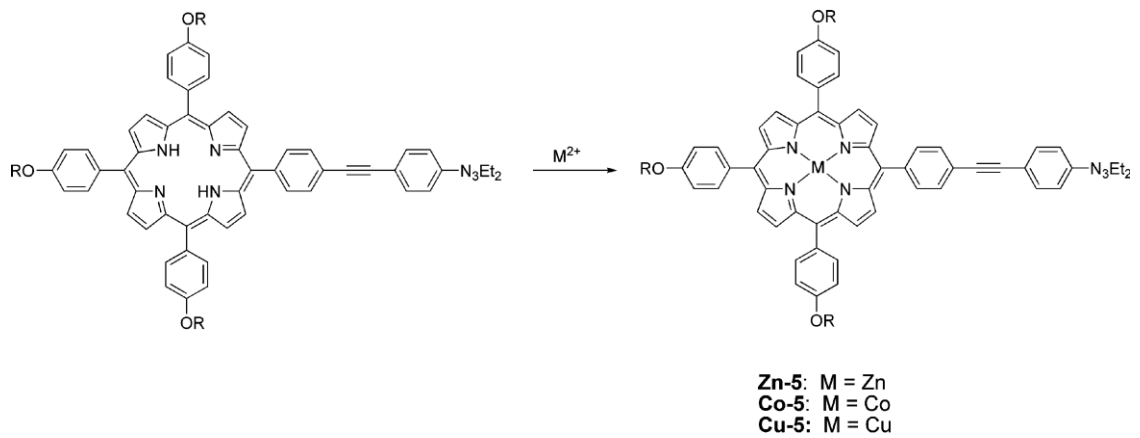


**Şekil 2.22.** 0,1 M  $Bu_4NBF_4$  içeren  $CH_2Cl_2$  çözeltisinde 1,1 mM Mn merkezli organometalik diazonyum tuzunun karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı

Dönüşümlü voltametri sonuçlarından faydalanarak diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile camısı karbon elektrot yüzeyinde oluşan organometalik filmlerin, kararlı ve film kalınlığının yaklaşık olarak tek tabaka yüzey konsantrasyonu sağladığı ( $\Gamma^0=(2-4)\times 10^{-10}$  mol.cm<sup>-2</sup>) ifade edilmiştir. Ayrıca sonuç organometalik modifiye elektrotların metilenklorür içerisinde ferrosen ve su içerisinde  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  gibi elektroaktif problemler varlığında elektrokimyasal cevapları incelenmiştir.

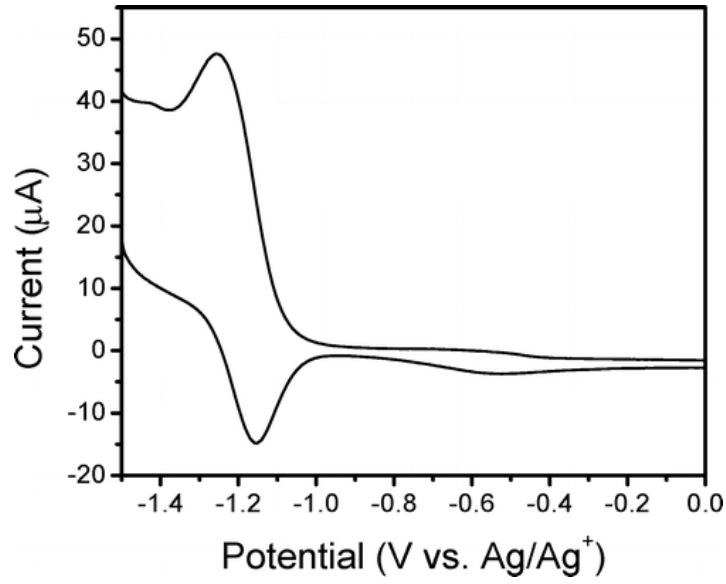
Merkez metal atomu olarak Zn, Cu ve Co içeren organometalik komplekslerinin Si(100) yüzeylerinin kovalent modifikasyonunu içeren bir çalışma Tour ve grubu tarafından

2007 yılında yayınlanmıştır (Lu *et al.* 2007). Bu çalışmada porfirin molekülleri ile Zn, Cu ve Co kompleksleri sentezlemiş (Şekil 2.23) ve sonuç yapıları Si(100) yüzeyine kovalent bağlayabilmek için yeni bir metod geliştirilmiştir. Metal merkezli kompleks yapılarının asit kullanılarak diazonyum tuzlarına in-sitü ortamda dönüşümü ve sonrasında Si(100) yüzeylere diazonyum tuzlarının kendiliğinden bağlanmasını içeren bu yöntem kararlı tek tabakalar ve çoklu tabakalar oluşturabilmek için ilginç bir yol sağlamıştır.



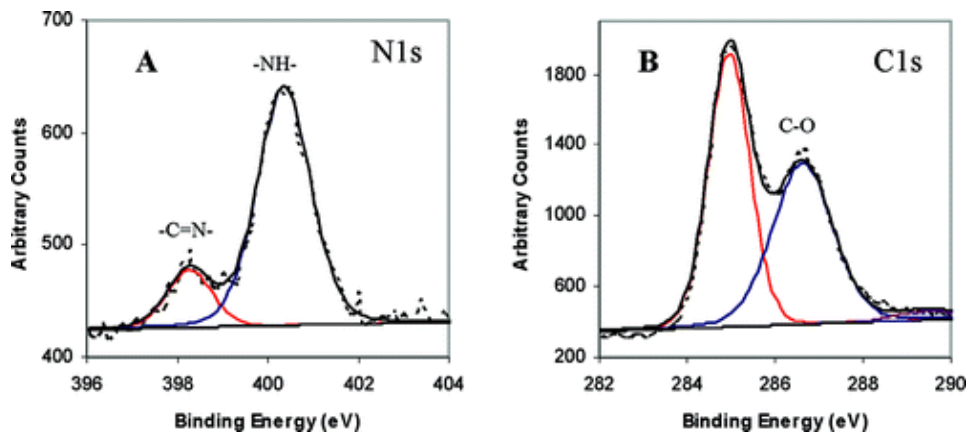
**Şekil 2.23.** Ligand ve kompleks yapıları

Si(100) üzerinde oluşturulan metal merkezli kompleks filmlerinin elektrokimyasal davranışı tetrabutylamonyum perklorat içeren asetonitril içerisinde araştırılmış ve Co merkezli kompleks filmi için örnek bir voltamogram verilmiştir (Şekil 2.24). Kobalt merkezli komplekslerinin tipik bir voltamogramı olan bu akım-potansiyel eğrisi görüldüğü gibi -0,55 V ve -1,18 V'da gözlenen redoks dalgaları sırasıyla Co(III/II) ve Co (II/I) indirgenmesine atfedilen redoks dalgalarını sergilemektedir. Ayrıca voltametrik dalgaların integrasyonu ile belirlenen yüzey kaplanma miktarı,  $\Gamma^0 = 1 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>, çoklu tabakaların oluşumunu desteklemektedir.



**Şekil 2.24.** Si(100) üzerinde oluşturulan Co merkezli organometalik film için kaydedilen dönüşümlü voltamogram

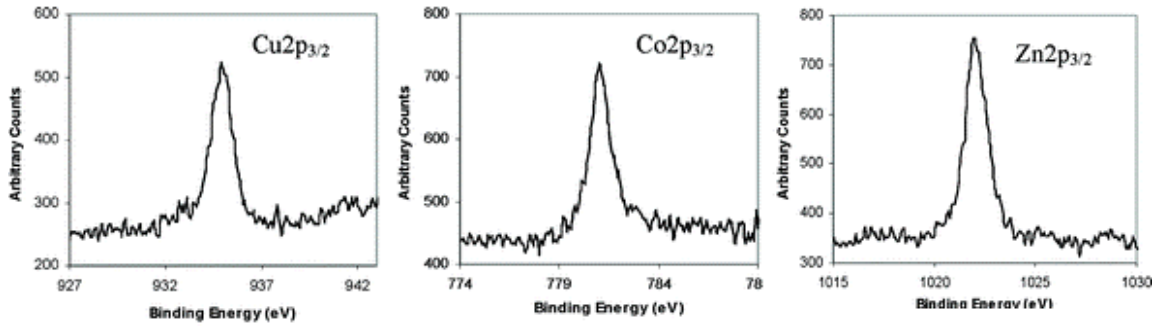
Sonuç filmlerin N1s bölge XPS çalışmaları Si(100) yüzeyinde yaklaşık 398,3 ve 400,3 eV'da sırasıyla imin grubu (-C=N-) ve pirol halkalarındaki azottan kaynaklanan iki farklı N1s komponentinin varlığını göstermiştir (Şekil 2.25.a). Ayrıca filmlerin C1s bölge spektrumları yapı ile uyumlu olarak 285,0 ve 286,6 eV'da pikler sergilemektedir (Şekil 2.25.b).



**Şekil 2.25.** Si(100) üzerinde ligand filmi için kaydedilen (a) N1s ve (b) C1s bölge XPS spektrumları

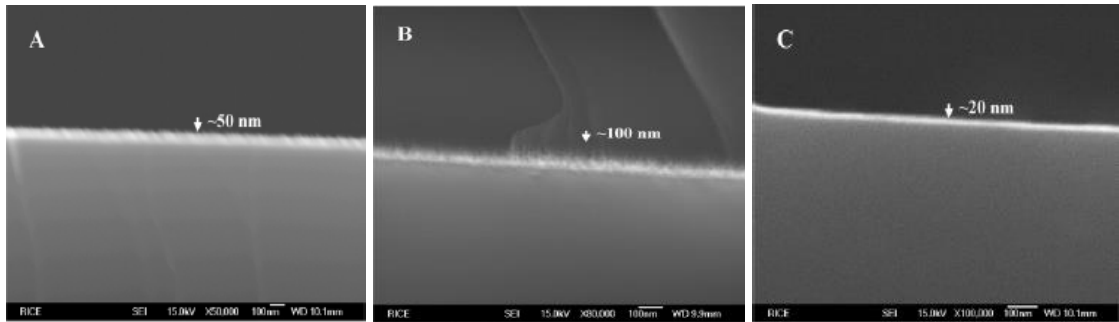


Organometalik yapıları için kaydedilen XPS spektrumları da merkez metal atomuna bağlı olarak  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Co}2p_{3/2}$  ve  $\text{Zn}2p_{3/2}$  emisyonlarından kaynaklanan piklerin varlığını belirgin bir şekilde göstermektedir (Şekil 2.26).



**Şekil 2.26.** Si(100) üzerinde organometalik filmleri için kaydedilen  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Co}2p_{3/2}$  ve  $\text{Zn}2p_{3/2}$  bölge XPS spektrumları

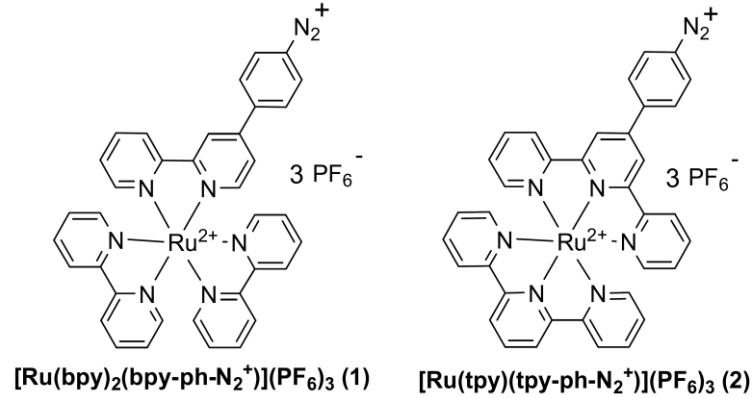
Metal merkezli organometalik filmlerinin kalınlığı konsantrasyon ve reaksiyon zamanı değiştirilerek kontrol edilmiştir. Sonuç organometalik yüzey filmlerinin elipsometrik ve SEM analiz sonuçlarına (Şekil 2.27) göre, filmlerin 20-100 nm arasında değişen kalınlığa sahip olduğu ve oldukça pürüzsüz bir yapı sergilediği belirlenmiştir.



**Şekil 2.27.** Farklı kalınlığa sahip filmler için alınan SEM görüntüleri

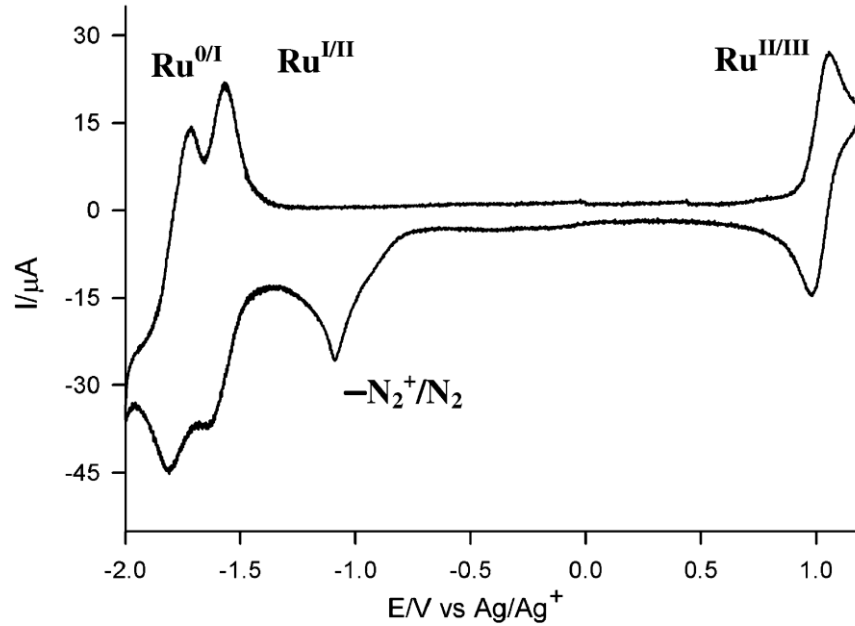
Bidan ve grubu tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada öncelikle yeni bipiridin ve terpiridin rutenyum komplekslerinin diazonyum tuzları (Şekil 2.28) kimyasal olarak sentezlenmiş ve izole edilmiştir. Daha sonra, sentezlenen rutenyum kompleks diazonyum tuzları ile camı karbon ve karbon nanotüp yüzeylerinin kovalent modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç kompleks filmlerin karakterizasyonu

dönüşümlü voltametri, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve raman spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında kararlı ve elektrokimyasal olarak aktif olan bu kompleks diazonyum tuzlarının görünür bölge absorpsiyonuna sahip olduğu ve redoks polimerler gibi özellikler sunduğu ifade edilmiştir.



**Şekil 2.28.** Bipiridin (1) ve terpiridin (2) rutenyum kompleks diazonyum tuzu yapıları

Bipiridin ve terpiridin rutenyum kompleks diazonyum tuzlarının camsi karbon ve karbon nanotüp elektrotlardaki elektrokimyasal cevapları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş olup, diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak yüzeylerin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Rutenyum bipiridin kompleksinin, yüzey modifikasyonu esnasında alınan dönüşümlü voltamogram şekil 2.29'da verilmiştir. 1,0 V'da  $\text{Ru}^{2+/3+}$  redoks çiftine ait dönüşümlü bir anodik dalga varlığı, -1,54 V'da ve -1,70 V'da sırasıyla  $\text{Ru}^{0/1+}$  ve  $\text{Ru}^{1+/2+}$  redoks çiftlerine ait iki tane dönüşümlü katodik dalga varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca kompleksin yaklaşık -1,17 V'da diazonyum ligandının redüksiyonuna karşılık gelen bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilediği gözlenmiştir (Şekil 2.29).

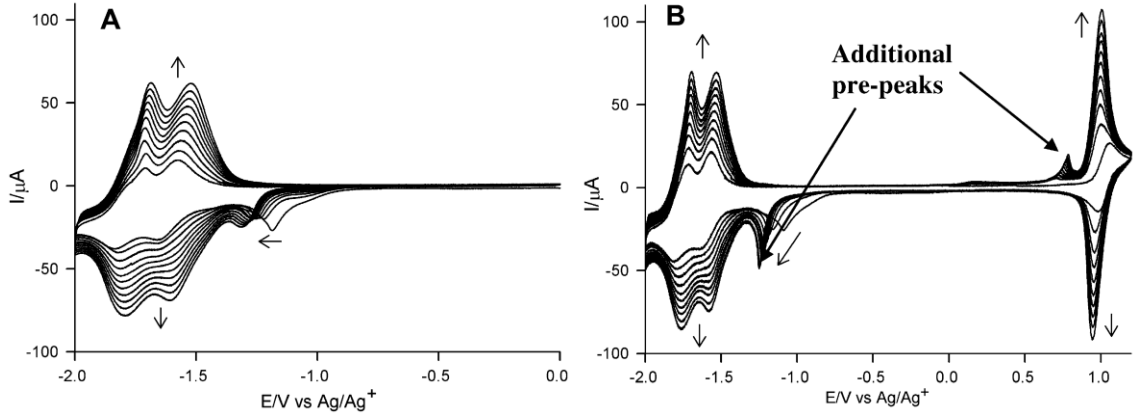


**Şekil 2.29.** 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisinde 3 mM rutenyum bipiridin kompleks diazonyum tuzunun camı karbon elektrot yüzeyinde alınan voltamogramı

Rutenyum bipiridin kompleksi ile camı karbon elektrotun modifikasyonu, başlangıçta 10 dönüşümlü voltametik tarama ile 0 V ile -2,0 V (Şekil 2.30.a) arasında ve sonrasında 1,2 V ile -2,0 V (Şekil 2.30.b) arasında potansiyel uygulayarak voltametik taramalar gerçekleştirilmiştir. Hem dar alandaki hemde geniş alandaki voltametik taramalarda, ilgili diazonyum tuzlarının indirgenmesine ait -1,17 V'da gözlenen pikin daha negatif potansiyele kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca rutenyum kompleksinin yüzeydeki varlığını gösteren, dönüşümlü redoks dalgaların pik akımları, elektrot yüzeyinde depozit edilen elektroaktif mataryelin miktarıyla sürekli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 2.30).

Yapılan bu iki voltametik denemelerde bazı farklılıkların olduğu ifade edilmiştir. 1,2 V ile -2,0 V arasında tarama yapıldığında diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan -1,17 V'daki pikin, 0 V ile -2,0 V arasında yapılan denemeye göre şekil değiştirerek arttığı gözlenmiştir. Dahası geniş alandaki (1,2 V ile -2,0 V arasındaki) voltametik taramada yaklaşık 0,8 V'da bir ön pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, redoks yada metal kompleks içeren kompleks polimerler için zaten

tanımlanmış olan ve yüzeye tutunmuş türlerin bir yük olayı ile açıklanabildiği ifade edilmiştir.



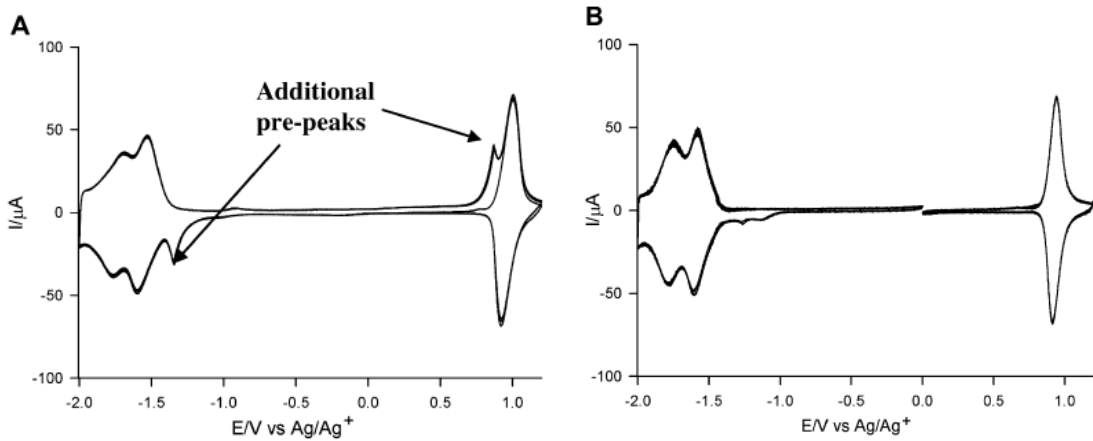
**Şekil 2.30.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde 3 mM rutenyum bipiridin kompleks diazoniyum tuzunun camsı karbon elektrot yüzeyinde (a) 0 V ve -2,0 V arasında ve (b) 1,2 V ve -2,0 V arasında alınan voltamogramları

Dönüşümlü voltametri deneylerinde gözlenen ön piklerin, yükseltgenme ve indirgenme yönündeki voltametrik taramalarda elektrot yüzeyleri üzerindeki polimerik filmlerin, yüzeyde bazı negatif veya pozitif yüklenmelerinin bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Geniş alanda tarama yapıldığında ise, indirgenme yönündeki ön pikin diazoniyum tuzlarının indirgenmesine karşılık gelen -1,17 V'daki pik ile çakıştığı gözlenmiştir. Diğer bir durumda potansiyel, sadece indirgenme olarak tarandığında (Şekil 2.30.a) yüzeydeki filme ait pozitif yük dalgası gözlenmemiş olup, diazoniyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan dalganın varlığı açık bir şekilde görülmüştür.

Rutenyum bipiridin modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların, çeşitli çözücü örnekleri ile ultrasonik banyoda temizlenmesi sonrasında elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Sonuç filmlerin farklı olarak kaydedilen iki voltametrik tarama örnekleri şekil 2.31'de verilmektedir. İlk voltametrik örnekte yükseltgenme ve indirgenme yönündeki taramalar ayrı bir şekilde yapılmış ve ilk taramaları çıkarılmış şekilde verilmiştir (Şekil 2.31.a). İkinci voltametrik örnekte ise yükseltgenme ve indirgenme yönündeki taramalar birlikte olarak verilmektedir (Şekil 2.31.b).

Modifiye yüzeylerin voltametrik örneklerinde olduğu gibi, modifiye kompleks filmlere ait dönüşümlü iki redüksiyon dalgasının ve bir oksidasyon dalgasının varlığı görülmektedir. Elektrot yüzeyindeki polimerik kompleks filmlerin yüzey pik potansiyel değerlerinin ( $E^0_{\text{yüz}}$ ) çözelti ortamındaki kompleksin pik potansiyel değerleri ile yaklaşık olarak yakın değerde olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca  $\text{Ru}^{2+/3+}$  redoks çifti için katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın ( $\Delta E_p$ ) 30 mV değerinden küçük olması ve pik akımlarının tarama hızı ile lineer değişimi yüzey-sabit redoks çiftine işaret etmektedir.

Şekil 2.30.b’de görüldüğü gibi 0,87 V ve -1,35 V’da gözlenen dönüşümsüz iki küçük dalganın, ayrı olarak alınan indirgenme ve yükseltgenme taramasında (Şekil 2.31.b) gözlenmediği belirtilmiştir. Bu ön pikler zaten modifikasyon esnasında da gözlenmiş olup, rutenyum kompleksinin yüzeyde tek tabakalar değil, filmin bir redoks polimer film davranışı sergilediğinden dolayı, çoklu tabaka filmlerin oluştuğuna işaret edilmiştir.



**Şekil 2.31.** Rutenyum bipiridin kompleksi ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotun 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde (a) ayrı bir şekilde ve (b) birlikte olarak alınan oksidasyon ve redüksiyon voltamogramı

Rutenyum bipiridin kompleksine benzer sonuçlar rutenyum terpiridin kompleksi için de elde edilmiştir. Ancak rutenyum terpiridin kompleksinin rutenyum bipiridin kompleksine göre daha az kararlı olduğu ifade edilmiştir. Çizelge 2.2’de her iki

kompleks yapıları için hem çözelti ortamında hemde elektrot yüzeylerinde oluşan polimerik filmlerinin, elektrokimyasal sonuçları özet olarak verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Ru-bipiridin ve Ru-terpiridin komplekslerinin 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> içeren CH<sub>3</sub>CN çözeltisindeki elektrokimyasal dataları

Kompleks	Çözelti(E <sub>pc</sub> /V)				Polimer film		
	E <sup>0</sup> <sub>ox</sub>	E <sup>a</sup> <sub>pc</sub>	E <sup>0</sup> <sub>red(1)</sub>	E <sup>0</sup> <sub>red(2)</sub>	E <sup>0</sup> <sub>ox</sub>	E <sup>0</sup> <sub>red(1)</sub>	E <sup>0</sup> <sub>red(2)</sub>
Ru-bipiridin	1.01	-1.14	-1.60	-1.76	0.94	-1.59	-1.76
Ru-terpiridin	1.01	-1.17	-1.55	-1.77	0.95	-1.50	-1.74

E<sup>a</sup><sub>pc</sub> ilgili diazonyum dönüşümsüz pik potansiyeli

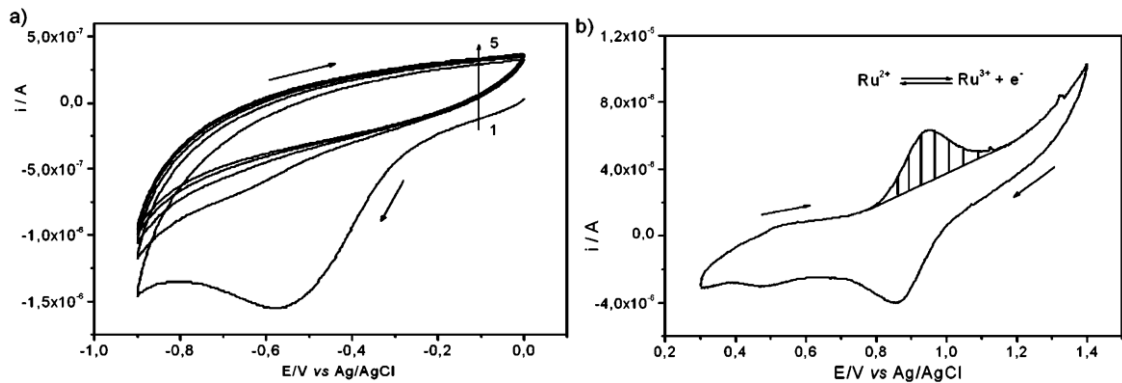
Aynı grup tarafından 2008 yılında (bu çalışmalarının yayınlandığı yılda) rutenyum, osmiyum ve iridyum merkezli çeşitli metal kompleks yapılarının diazonyum tuz sentezi ve elektrokimyasal çalışmaları ile ilgili olarak 2904319 numaralı olan bir patent çalışması yapılmıştır (Jousselmé *et al.* 2008).

Bidan ve grubu ile ortak çalışmaları bulunan Mailley ve grubu tarafından yapılan benzer başka bir çalışma ise 2009 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada rutenyum bipiridin kompleksi diazonyum tuzu kimyasal olarak sentezlenmiştir. Kompleks diazonyum tuzu ile ilk olarak boron doplanmış elmas (BDD) ve altın elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler üzerinde oluşturulan sonuç kompleks filmlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve dönüşümlü voltametri tekniği ile detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak, BDD elektrotların biyosensör olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Agnes *et al.* 2009).

Çalışmada rutenyum bipiridin diazonyum tuzları ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, kompleksin karakteristik redoks davranışları sayesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılmıştır. Şekil 2.32.a'da 0,1 mM *p*-(tris(bipiridin)Ru<sup>2+</sup>) fenil diazonyum tuzu ve 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde boron doplanmış elmas (BDD) elektrot için 0 ve -0,9 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü

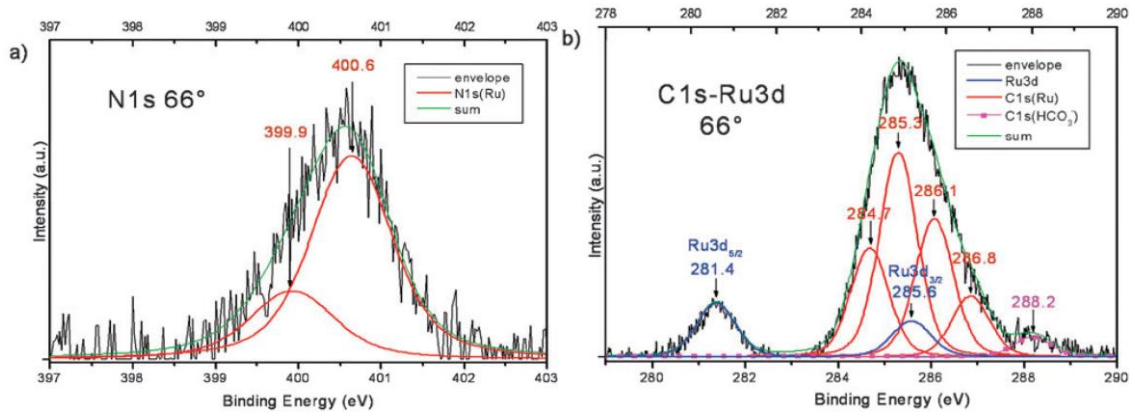
voltamogramı gösterilmektedir. İlk tarama süresince, diazonyum tuzunun tipik voltamogramı Ag/AgCl referans elektrota karşın yaklaşık  $-0,58$  V'da kompleks diazonyum tuzunun indirgenmesine karşılık gelen geniş ve dönüşümsüz bir katodik pik sergilemektedir. Geleneksel aril diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan bu redoks dalgasının şiddeti ikinci taramadan itibaren hızla azalmaktadır. Pik akımının azalması, oldukça reaktif rutenyum kompleks radikallerinin BDD yüzeyine bağlanarak, elektron transferini inhibe eden bir yüzey filmi oluşturmasına atfedilmiştir (Şekil 2.32.a).

Sonuç rutenyum bipiridin kompleksi modifiye edilmiş BDD elektrotlar üzerindeki filmlerin elektrokimyasal davranışı  $0,1$  M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırılmıştır. Ru-bipiridin/BDD elektrodu için örnek voltamogram şekil 2.32.b'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi rutenyum kompleks filmlerinin iki ayrı redoks dalgaları sergilediği gözlenmiştir. Bu redoks dalgaları rutenyumun BDD elektrot yüzeyinde oluşan rutenyum komplekslerine benzer bir şekilde Ru(II)/Ru(III) redoks reaksiyonuna atfedilmiştir. Ayrıca Ru(II)/Ru(III) redoks çiftinin piklerinin altından geçen elektriksel yükün hesaplanması yapılarak modifiye rutenyum bipiridin kompleksi için yük  $528 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  olarak belirlenmiştir.



**Şekil 2.32.** (a)  $0,1$  M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde  $0,1$  mM rutenyum bipiridin kompleksi diazonyum tuzunun BDD elektrot yüzeyinde ve (b) rutenyum bipiridin kompleksi ile modifiye edilmiş BDD elektrotun  $0,1$  M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen voltamogramları

Altın yüzeylerinde modifiye edilmiş rutenyum kompleks filmlerin karakterizasyonu X-ışınları fotoelektron spektroskopisinden faydalanarak gerçekleştirilmiştir. Filmler hakkında bilgi elde edebilmek için yaklaşık 400, 281 ve 285 eV'da gözlenen ve sırası ile N1s ve Ru3d ve C1s bölge spektrumları incelenmiştir. Rutenyum kompleks filmler için N1s ve Ru3d-C1s bölge spektrumları şekil 2.33'de görülmektedir.



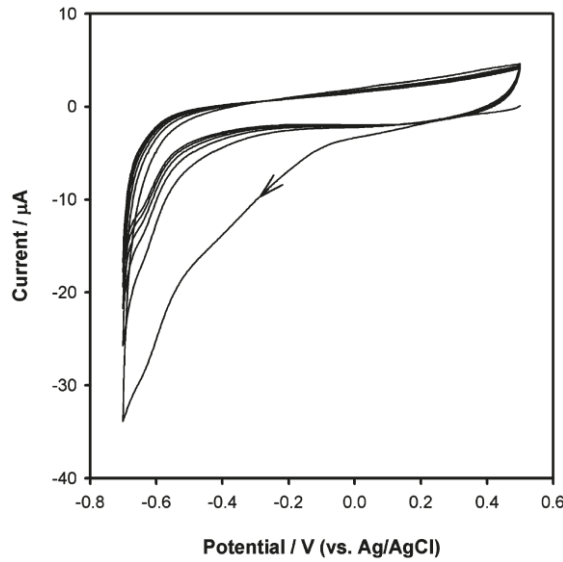
**Şekil 2.33.** Rutenyum kompleks modifiye edilmiş altın elektrotların (a) N1s ve (b) C1s -Ru3d bölge XPS spektrumları

Yüzeylerin N1s sinyalleri incelendiğinde, farklı bağlanma enerjilerinde iki farklı pikin varlığı belirlenmiştir (Şekil 2.33.a). N1s bölge spektrumları, incelendiğinde yaklaşık 400,6 eV'da baskın bir pikin yanısıra, 399,9 eV'da ikinci bir pikin varlığı gözlenmiştir. 400,6 eV'daki temel pik, rutenyum merkez metal atomu ile koordine olmuş olan bipiridin ligandındaki azot atomlarına atfedilmiştir. N1s bölgesinde daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen diğer pik ise diazonyum modifikasyon metodunda genellikle gözlenmekte olan filmlerdeki azo köprülerinin oluşumundan kaynaklandığı ifade edilmiştir.

C1s-Ru3d merkez spektrumunda yaklaşık 281,4 ve 285,3 eV bağlanma enerjisinde iki ana pik gözlenmiştir (Şekil 2.33.b). Spektrumda yaklaşık 281,4 eV'da gözlenen ilk pik Ru3d<sub>5/2</sub> emisyonuna atfedilmiştir. Spektrumdaki ikinci pik ise rutenyum merkez metaline bağlı olan karbondan kaynaklandığı ve C1s bağlanma emisyonuna atfedilmiştir.



Hogan ve grubunun son zamanlarda yaptığı bir çalışmada, kimyasal olarak sentezlenen bis(2,2'-bipiridin)(4'-(4-aminofenil)-(2,2'-bipiridin)rutenyum(II)[Ru(bpy)<sub>2</sub>(apb)<sup>2+</sup>] kompleksinin camı karbon elektrot yüzey modifikasyonu in-sitü şartlarda sulu HCl çözeltisinde, ilgili kompleks diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile basit bir şekilde yapılabileceği gösterilmiştir. Saflaştırma ve ayırma işlemleri gerektirmeksizin kolay bir şekilde modifikasyon işleminin yapılabileceği ifade edilmiştir. İn-sitü modifikasyon yönteminde kompleksin p-süstitüe anilin türevleri HCl içerisinde çözüldükten sonra ortama damla damla NaNO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O çözeltisi ilave edilmiştir. Birkaç dakika karıştırma işleminden sonra sabit indirgenme potansiyeli aralığında tarama yapılarak camı karbon elektrot yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak rutenyum kompleks filmlerle modifiye edilmiş GC elektrotların karakterizasyonunda dönüşümlü voltametri sonuçlarının ve XPS analiz sonuçlarının yanısıra uçuş zamanlı ikincil iyon kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) sonuçları da rutenyum kompleks filmlerinin GC elektrotta dönüşümsüz ve kararlı filmler oluşturduğu belirtilmiştir (Piper *et al.* 2010).

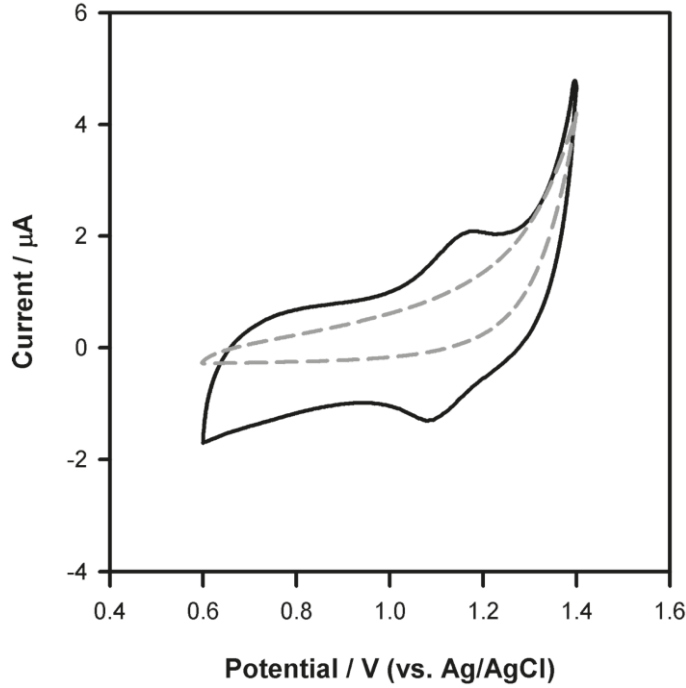


**Şekil 2.34.** İn-sitü ortamda 1,2 mM [Ru(bpy)<sub>2</sub>(apb)<sup>2+</sup>] ve 1,5 mM NaNO<sub>2</sub>/0,5 M HCl içeren çözeltinin reaksiyonu sonucu, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramı

Çalışmada [Ru(bpy)<sub>2</sub>(apb)<sup>2+</sup>] diazonyum tuzları ile GC elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, kompleksin karakteristik redoks davranışları sayesinde dönüşümlü

voltametri tekniğinden faydalanılmıştır. Şekil 2.34’de 1,2 M  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$  ve 1,5 mM  $\text{NaNO}_2/0,5 \text{ M HCl}$  içeren çözeltisinde GC elektrot için 0,5 ve -0,7 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı gösterilmektedir. İkinci taramadan itibaren pik akımlarında bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Pik akımının azalması, oldukça reaktif rutenyum kompleks radikallerinin GC yüzeyine bağlanarak, elektron transferini inhibe eden bir yüzey filmi oluşturmaya atfedilmiştir.

Sonuç  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$  kompleksi modifiye edilmiş GC elektrotlar üzerindeki filmlerin elektrokimyasal davranışı 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırılmıştır.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$ ’in  $\text{NaNO}_2$  ilave etmeden modifiye GC elektrotun (kesik çizgi) ve  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$ ’in  $\text{NaNO}_2$  ilave edilerek modifiye GC elektrotun (siyah çizgi) için örnek voltamogramlar şekil 2.35’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi rutenyum kompleks filmlerinin iki ayrı redoks dalgaları sergilediği gözlenmiştir. Bu redoks dalgaları rutenyumun GC elektrot yüzeyinde oluşan rutenyum komplekslerine benzer bir şekilde  $\text{Ru(II)/Ru(III)}$  redoks reaksiyonuna atfedilmiştir.



**Şekil 2.35.**  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$  ile modifiye edilmiş GC elektrotun 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen (siyah) ve  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apb})^{2+}]$ ’in  $\text{NaNO}_2$  ilave etmeden modifiye GC elektrotun (kesik çizgi) voltamogramları

Metal merkezli kompleks yapılarının, diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak elektrot yüzeylerinin direkt kovalent modifikasyonu ile ilgili yapılan son çalışma 2011 yılında Downard ve grubu tarafından yayınlanmıştır. Downard ve grubu, bu çalışmada sentezlenmiş olan çeşitli osmiyum komplekslerinin diazonyum tuzları kimyasal olarak sentezlemiş ve izole etmişlerdir. İzole edilen osmiyum kompleks diazonyum tuzları ile diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak camı karbon (GC) ve pirolize fotoresist (PPF) elektrotların direkt kovalent modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu elektrokimya ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır (Garrett *et al.* 2011).

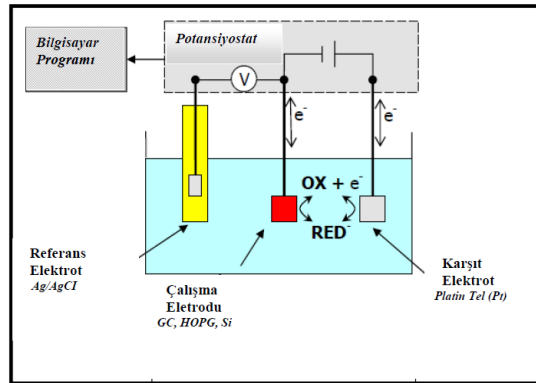
### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

##### 3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların birbirine bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota karşı belirlendiği için reaksiyonun her safhasında çalışma elektrotunun potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektrolit içeren bir çözücü içerisinde daldırılmıştır.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu bölünmemiş hücrenin şematik gösterimi

Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.

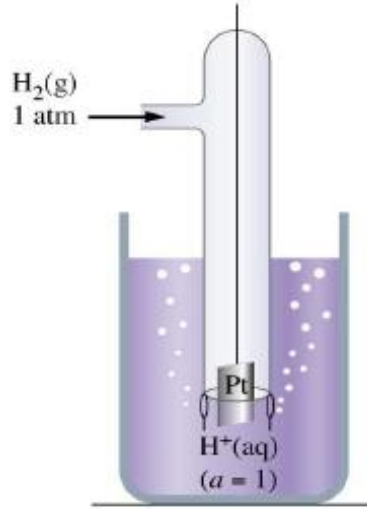
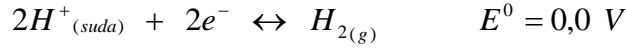
Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek amacıyla kapalı tipteki üç elektrotlu hücrede ve inert azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi.

### 3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır (Skoog *et al.* 1998).

**i- Referans Elektrot:** Çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemek için potansiyostat tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler için gereklidir.

Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Şekil 3.2'de tipik bir standart hidrojen elektrotun bileşenlerini göstermektedir. Metal iletken ince öğütülmüş platin siyahı ile kaplanmış veya platinlenmiş bir platin levhadır. Platin siyahı reaksiyonun elektrot yüzeyinde hızla yürümesini sağlayacak geniş bir yüzey alanı oluşturur. Bu elektrot bilinen ve sabit hidrojen iyonu aktivitesine sahip sulu bir asit çözeltisine daldırılır. Elektrot yüzeyine sabit basınçta hidrojen gazı gönderilerek çözelti hidrojen ile doyurulur. Platin elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Bu elektrotlarda gelişen potansiyel için yarı reaksiyon şöyledir.

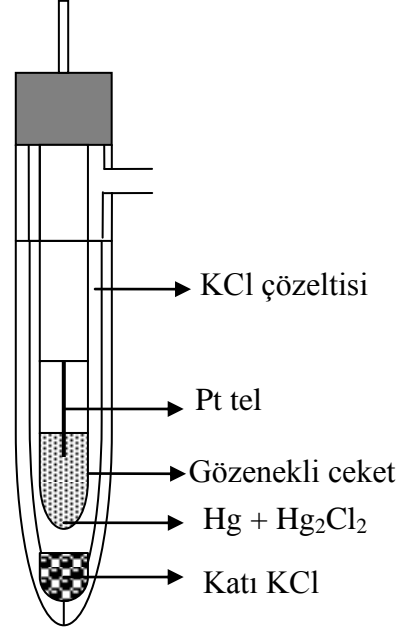


**Şekil 3.2.** Standart hidrojen referans elektrot

Hidrojen elektrotun potansiyeli sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesi ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır. Elektrokimyasal çalışma esnasında değişebilecek bu değerler referans işlemi göreceğ yarı hücre için dikkate alınmalıdır. Standart hidrojen elektrotun özellikleri birim hidrojen iyonu aktivitesi ve tam bir atmosfer hidrojen kısmi basıncıdır. Geleneksel olarak bu elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir.

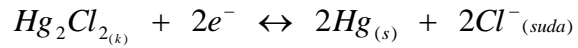
Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Sıralanan bu özelliklere tam olarak sahip olmayan standart hidrojen elektrotun yerini, Hg ve Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. Doymun kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotu (Ag/AgCl) oldukça kolay hazırlanabildiklerinden dolayı en çok kullanılan referans elektrotlar olmuşlardır.

Doygun kalomel elektrot cıva (I) klorür (kalomel) ile doyurulmuş bir potasyum klorür çözeltisiyle temasta olan cıva havuzundan ibarettir (Şekil 3.3). Platin tel diğer iletkenle elektriksel temas sağlamak üzere cıvaya daldırılmıştır.



**Şekil 3.3.** Kalomel referans elektrot

Bu referans elektrotun potansiyeli  $25^{\circ}\text{C}$ ' de  $0,244\text{ V}$ 'dur. Böyle bir elektrotta aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon cereyan eder.



Doygun kalomel elektrotta benzer bir sistem, hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Çok yaygın kullanılan Ag/AgCl referans elektrotu, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin doymuş potasyum klorür çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.4).

Ag/AgCl referans elektrotuna ait yarı hücre tepkimesi,

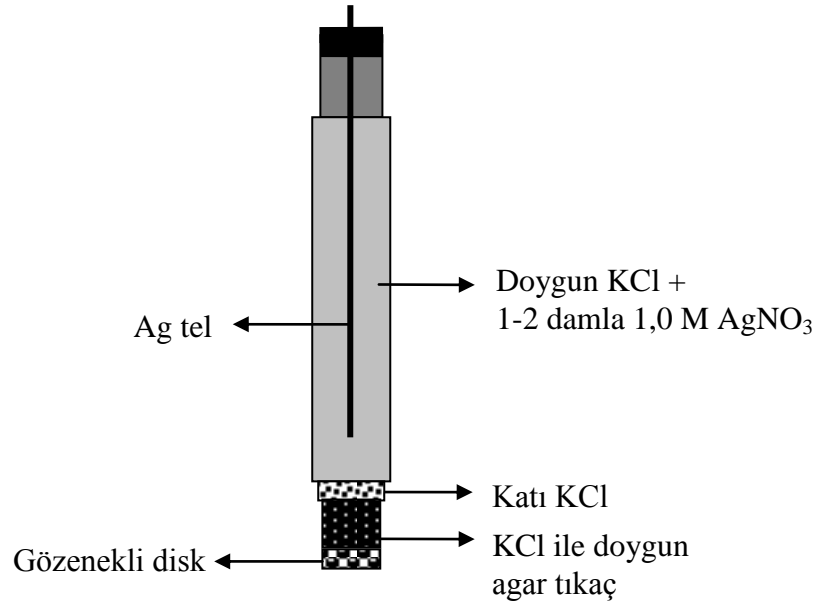


şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Bu elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrota karşın 25 °C'de 0,199 V'dur.

Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebileceğinden dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülen potansiyeller, ölçülen değerden referans elektrotunun potansiyeli çıkartılmak suretiyle bulunabilir. Bu tez çalışmamızda laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrotu kullanıldı.



**Şekil 3.4.** Gümüş/gümüş klorür referans elektrot



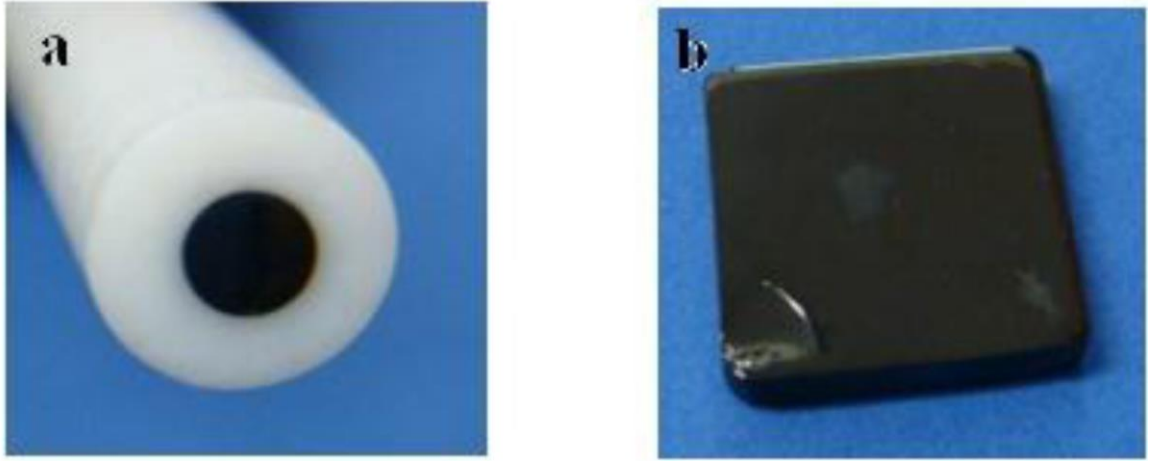
**ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar:** Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve camısı karbon gibi “inert” bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi üstlenir. Çalışma elektrotundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrotundaki bu faradayik prosesle dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıt elektrot tarafından sağlanır. Kısacası, karşıt elektrot devreyi tamamlamak için kullanılır.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot olarak, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972). Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, demir, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983).

Bu tez çalışmasında camısı karbon disk ve levha, HOPG levha ve silisyum tabaka çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

Camsı karbon (GC) elektrot (Şekil 3.5) son on yılda elektroanalitik araştırmalarda çok fazla kullanılan bir elektrot olmuştur. Genellikle pahalı olmaması, oksitlenme kinetiğinin oldukça yavaş olması ve geniş potansiyel aralığında inert davranış sergilemesi tercih edilme nedenleri olarak sıralanabilir. GC, poliakrilonitril veya fenolik aldehitler gibi yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden yapılmaktadır. Böyle polimerler 600-800<sup>0</sup>C’ye kadar ısıtıldığı zaman karbon haricindeki diğer elementler uçucu hale gelir ve bu muamele suresince hegzagonal sp<sup>2</sup> karbon bölgeleri oluşur. Daha

sonra materyal yavaş bir şekilde basınç altında 1000, 2000 ve 3000<sup>0</sup>C'ye kadar yavaş bir şekilde ısıtılır. Sonuç materyal kompozisyon, bağlanma ve direnç bakımından polikristalin grafitte benzerdir, fakat porozite, sertlik ve mekaniksel özellikler açısından oldukça farklıdır. GC'nin direnci çoğu elektroanalitik uygulamada ihmal edilebilecek kadar düşük bir değerdedir.



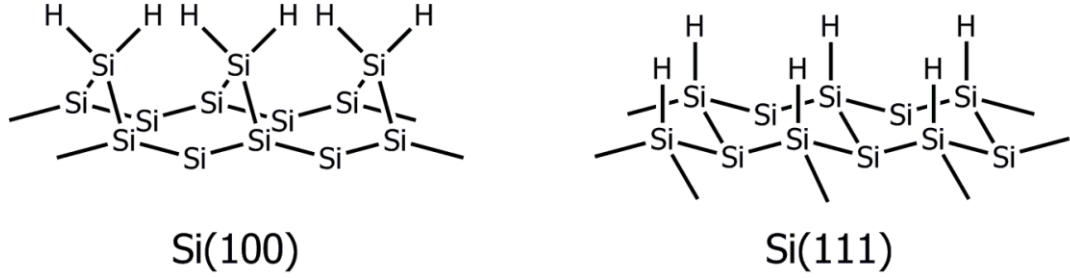
**Şekil 3.5.** Camsı karbon çalışma elektrotu (a) disk ve (b) levha

Elektrokimyasal analizlerde elektrot yüzeyinin temiz olması sonuçların güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle voltametrik ölçümlerden önce GC elektrotların yüzeyi aşağıda verilen prosedür izlenerek temizlendi.

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,3 ve 10 µm) ile cilalama
- Saf su ile yıkama
- Doygun aktif karbon içeren asetonitril çözeltilisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- Sırasıyla saf su ve asetonitril içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- Azot atmosferinde kurutma

Endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla taban olarak kullanılan silisyumun çok genel yüzey oryantasyonu Si(100) ve Si(111) şeklindedir. Tek kristal silisyum yüzeyleri hava atmosferinde çok kolay bir şekilde okside olabilir ve sonuçta ince bir oksit tabakası oluşur. Oksitsiz hidrojen sonlu silikon yüzeyler yüksek vakum şartları altında atomik

hidrojenin adsorpsiyonu ile oluşturulabilir. Hızlı ve etkili alternatif bir metot ise oksit tabakasının HF çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılmasıdır. Ara yüzeydeki hidrojen atomları Si(100) yüzeyinde iki hidrojen atomuna bağlanırken ( $\text{SiH}_2$ ), Si(111) yüzeyinde başlıca Si-H bağlanması gerçekleşmektedir (Şekil 3.6).

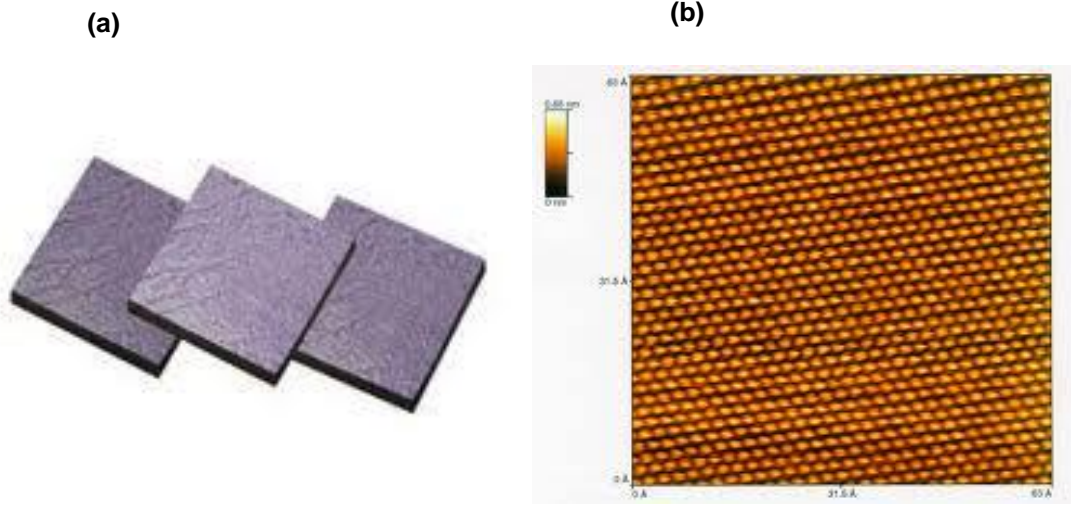


**Şekil 3.6.** Hidrojen sonlu Si(100) ve Si(111) yüzeylerin şematik gösterimi

Çalışmalarımızda 100 oryantasyonuna sahip p-tipi (bor katkılı) silisyum (direnci 0,010-0,020 ohm.cm) elektrotlar kullanıldı. Modifikasyondan önce silisyum elektrotların temizlenmesi aşağıda verilen basamaklar izlenerek gerçekleştirildi.

- Sırasıyla asetonitril, metanol ve saf su içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- % 2'lik HF içerisinde ultrasonik banyoda 5 dk yıkama
- Yeniden su ve asetonitril çözeltisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- Azot atmosferinde kurutma

Basınç altında ve yüksek sıcaklıkta tavllanmış pirolitik grafit olarak bilinen yüksek oryantasyon pirolitik grafit (HOPG), karbon atomlarının çok düz heksagonal tabakalarına sahip grafitin oldukça saf ve kristalin bir biçimidir (McCreery 1991). Taban (basal) ve kenar (edge) olmak üzere iki farklı düzleme sahip olan HOPG'nin taban düzlemi parlak siyah bir renk sergilemektedir (Şekil 3.7.a). Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile yapılan deneyler bu yüzeyin neredeyse atomik olarak düz olduğunu göstermiştir (Şekil 3.7.b). Buna karşın HOPG'nin kenar düzlemi daha pürüzlü ve mat bir renk sergilemektedir. Ayrıca HOPG valans ve iletkenlik bantları arasındaki küçük bir bant eşik enerjisi ile ( $E_g=0,04$  eV) bir yarı metaldir.



**Şekil 3.7. (a)** HOPG elektrot ve **(b)** HOPG elektrot için alınmış olan STM görüntüsü

Çalışmalarımızda HOPG elektrotlar ultrasonik banyoda söz konusu olabilecek aşınmalar nedeniyle, ultrasonik banyo kullanılmadan, saf su ve asetonitril içerisinde yıkanarak temizlendi.

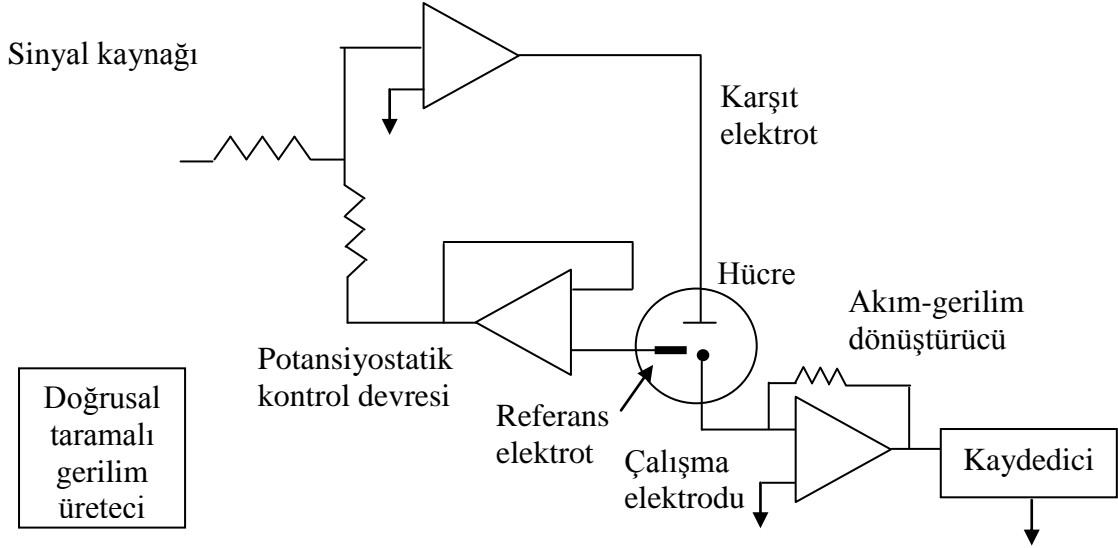
### 3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Çalışmalarımızda çözücü olarak yüksek saflıkta saf su ve asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), destekleyici tuz olarak ise tetrabutylamonyum tetrafloroborat ( $\text{TBABF}_4$ ) tuzu kullandı.

### 3.1.4. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli kontrol eden elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen

değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.8).



**Şekil 3.8.** Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

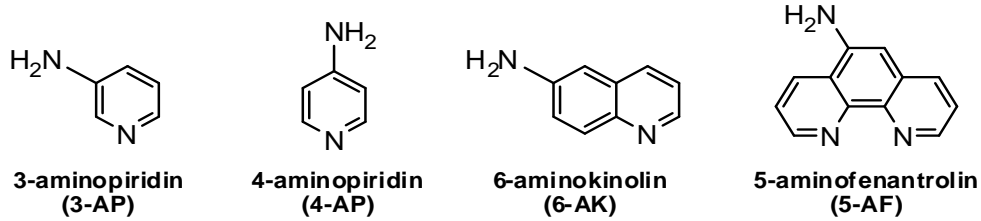
Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek akım veya potansiyel şeklinde analitik bir sinyal oluşturur. Dedektörler tarafından bu analitik sinyal anlaşılabilir bir dile çevrilir. Genel olarak elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür.

Bu akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen sinyal potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede referans, çalışma ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrotun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin giriş impedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrota uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür.

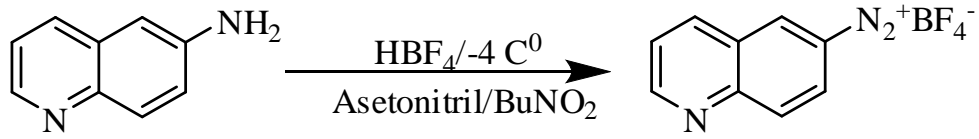
Elektrokimyasal çalışmalarda BAS100W marka işlemsel yüksekteçli elektrokimyasal analizör kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak elektrokimyasal analizler yapılabilir.

### 3.1.5. Diazonyum tuz Sentezi ve elektrot yüzeylerinin modifikasyonu

Karbon, HOPG ve silisyum yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu için 3-aminopiridin, 4-aminopiridin, 6-aminokinolin ve 5-aminofenantrolin molekülleri kullanıldı. Bu bileşiklerin NH<sub>2</sub> grubu içermesi, çalışmamızın amacını oluşturan diazonyum tuzunu elde etme ve bu diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle katı elektrot yüzeylerinin kolayca modifikasyonu açısından önemlidir.



Diazonyum tuz sentezi literatürde verilen prosedür ile gerçekleştirildi (Dunker *et al.* 1936). İlk aşamada heteroaromatik amino molekülleri (0,01 mol) 6 ml HBF<sub>4</sub> içerisinde çözününceye kadar karıştırıldı ve bu esnada sıcaklık tuz-buz banyosuyla -4 °C'ye ayarlandı. Karıştırılan her bir çözeltiye 0,01 mol t-butilnitritin (BuNO<sub>2</sub>) 3 ml asetonitril içerisindeki çözeltisinden damla damla ilave edildi. BuNO<sub>2</sub> ilavesinden sonra her bir çözelti 45 dakika karıştırıldı ve diazonyum tuzlarının çökmesi için +4°C'de bekletildi (Şekil 3.9).

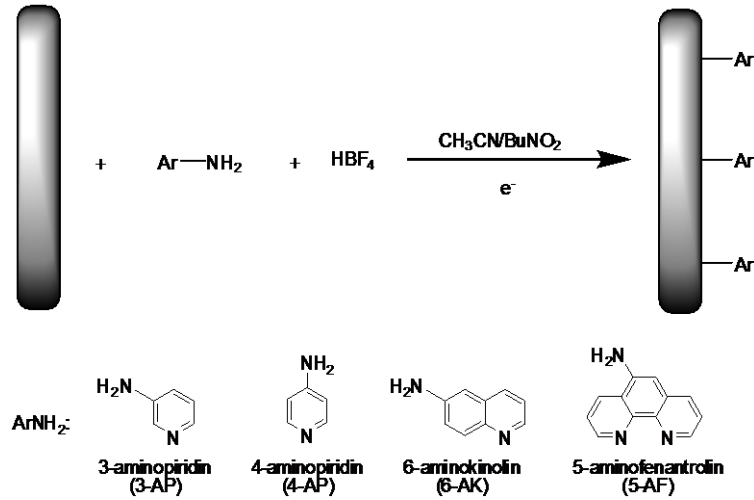


**Şekil 3.9.** Kinolin diazonyum tuzlarının kimyasal olarak sentezi

Reaksiyon sonucunda 3-aminopiridin, 4-aminopiridin ve 5 aminofenantrolin için diazonyum tuzuna karşılık gelen bir çökelek oluşumu belirlenemedi, kinolin için ise katıların oluşumu ancak üç hafta gibi uzun bir süre sonrasında belirlenebildi. Söz konusu çökelek eter ile yıkandıktan sonra modifikasyon işlemi için 0,1 M TBABF<sub>4</sub> içeren asetonitril içerisinde çözüldü. Bu çözelti kullanılarak voltametri tekniği ile diazonyum tuzunun indirgenme potansiyel aralığı belirlendi. Belirlenen potansiyel aralığında (başlangıç potansiyeli +0,4 V ve dönüşüm potansiyeli -1,3 V) tarama yapılarak GC yüzeyin modifikasyonu elektrokimyasal indirgenme ile gerçekleştirildi.

### 3.1.6. İn-sitü ortamda diazonyum tuz sentezi ve elektrot yüzeylerinin modifikasyonu

Diazonyum tuzu sentezi esnasında, piridin, kinolin ve fenantrolin gibi heteroatomlu halkaların çözünürlüklerinin fazla olması nedeniyle, oluşması beklenen tuzların çözelti fazından alınabilmesi ve diazonyum tuzlarının uzun süre kararlı olmaması gibi bazı problemlerle karşılaşıldığından, diazonyum tuzlarının elektrokimyasal hücre içerisinde in-sitü olarak sentezi gerçekleştirildi. İn-sitü şartlarda oluşan diazonyum katyonları ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu iki aşamada yapıldı (Şekil 3.10). Elektrokimyasal hücrede yapılan ilk aşamada 1,0 mM 3-aminopiridin, 4-aminopiridin, 6-aminokinolin veya 5-aminofenantrolin içeren her bir HBF<sub>4</sub> çözeltisine 0,1 M BuNO<sub>2</sub>/asetonitril çözeltisi damla damla ilave edildi ve karışımlar -4C<sup>0</sup>'de karıştırıldı (Baranton and Belanger 2005). İkinci aşamada ise bu çözelti içerisinde yer alan çalışma elektrotuna her bir tuzun indirgenmesi için gerekli olan potansiyel aralığında tarama yapılarak elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirildi.



**Şekil 3.10.** Elektrot yüzeylerinin in-sitü şartlarda modifikasyonu

Modifiye edilen filmlerin redoks moleküllerine karşı blokasyon davranışı, 1 mM ferrosen ve 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisi; 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve 1 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  içeren farklı tampon çözeltileri kullanılarak araştırıldı. Tampon çözeltilerinin pH'sı şu şekilde ayarlandı: pH 7 ve 9 için 0,1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ +0,1 M KCl çözeltisi 0,1 M NaOH ile ayarlandı. pH 5 için 0,1 M  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$ +0,1 M KCl çözeltisi 0,1 M NaOH ile ayarlandı. pH 3 için 0,1 M  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$ +0,1 M KCl çözeltisi 0,1 M HCl ile ayarlandı. pH 1 için 0,1 M KCl çözeltisi 0,1 M HCl ile ayarlandı (Saby *et al.* 1997).

### 3.1.7. Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin sentezi

Katı elektrot yüzeylerinde, modifikasyon metodu gereği protonlanmış olan piridin tip heteroaromatik filmlerinin yüzey morfolojisinin karakterizasyonunda kullanılmak üzere negatif yüklü olan sitrat kaplı altın nanopartikül çözeltisi hazırlandı. Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin sentezi literatürde verilen prosedür ile gerçekleştirildi (Graber *et al.* 1995). Özetle bir litrelik cam balona 500 ml'lik 1 mM  $\text{HAuCl}_4$ 'ün saf sudaki çözeltisi alındı ve ısıtılarak kaynayıncaya kadar karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 50 ml'lik 38,8 mM sodyumsitratın ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) saf su içerisindeki çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edildi ve kaynar halde 10 dk karıştırmaya devam edildi daha sonra ısıtıcıdan alınarak ısıtılmaksızın 15 dk süreyle karıştırıldı. Sarı renkten açık kırmızı renge dönüşen sonuç



çözelti, oda sıcaklığında küçük porlu süzgeç kağıdı (0,22  $\mu\text{m}$ ) ile süzöldükten sonra kullanıma hazır halde karanlıkta muhafaza edildi. Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin karakterizasyonu için UV ve TEM spektroskopisinden faydalanıldı. UV analizlerinde, sitrat kaplı altın nanopartikül çözeltisinin beklendiği gibi 520 nm de absorpsiyonu gözlemlendi. Ayrıca TEM analizlerinden, sitrat kaplı altın nanopartiküllerin boyutu 13 nm olarak belirlendi.

### **3.1.8. Organometalik filmlerin hazırlanması**

Heteroaromatik moleküller ile yüzeyler modifiye edildikten sonra, ligand modifiye edilmiş bu yüzeyler üzerinde organometalik filmlerin oluşumunu sağlayabilmek için, öncelikle 0,1 g (0,5 mmol)  $\text{RuCl}_3$  6 mL metanol/HCl (1:1) çözeltisinde çözüldü. Koyu kahve renkli çözelti 3 saat azot altında karıştırılarak reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve o zaman heteroaromatik moleküller ile modifiye elektrotlar bu çözeltiye daldırıldı ve tüm gece bekletildi (Mura *et al.* 2005; Farah and Pietro 2001) Sonuç filmler ortamdan alındıktan sonra yüzeye adsorplanmış olabilecek türleri uzaklaştırabilmek için, elektrotlar ultrasonik banyoda sırasıyla su ve metanol ile yıkandı ve azot gazı atmosferinde kurutuldu. Sonuç organometalik filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde araştırıldı.

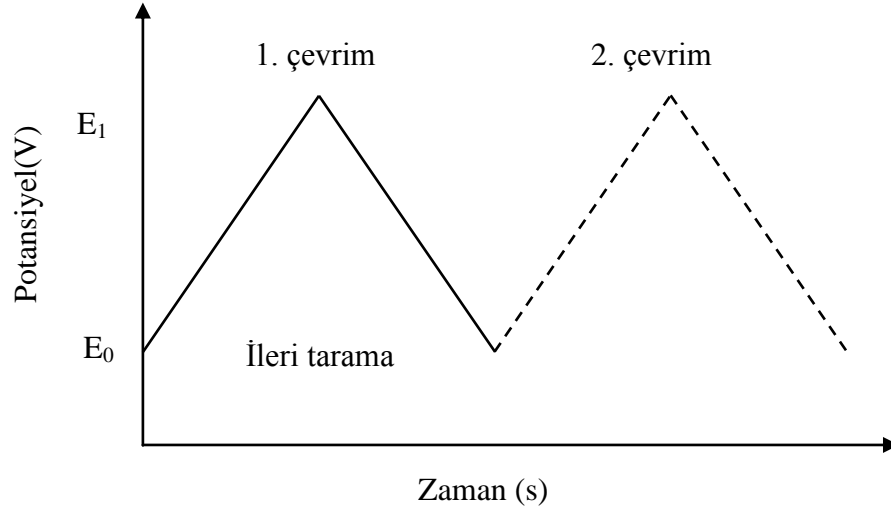
## **3.2. Yöntemler**

### **3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-voltametri**

Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan ve analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Genel olarak voltametricde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için yüzey alanları birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometrekare veya daha küçük olan mikroeletrotlardır.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında, voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrinin hala önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı ise çalışma elektrotu olarak damlayan civa elektrotun kullanılmasıdır. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Ayrıca voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanısıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilen elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan birçok ürünün analizi voltametri ile yapılmaktadır. Ayrıca voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir.

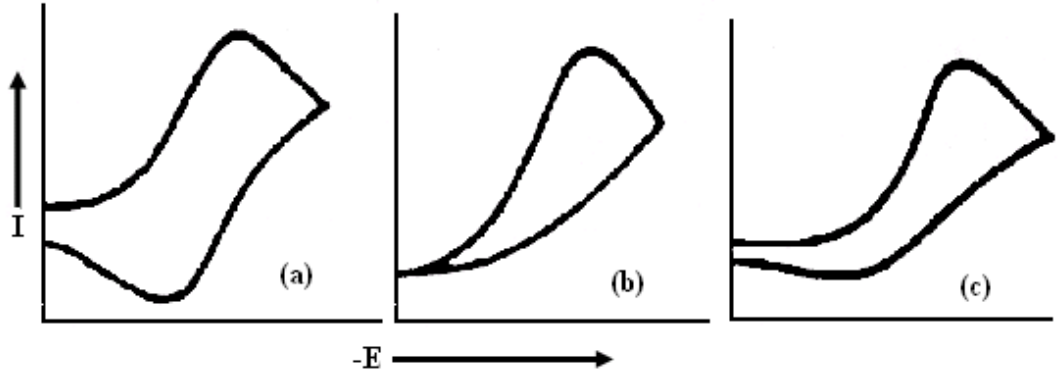
Voltametride elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanarak metodun temelini teşkil eden karakteristik akım-potansiyel eğrileri oluşturulur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Ancak, pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmaktadır.



**Şekil 3.11.** Dönüşümlü voltametriye zamana bağlı potansiyel değişimi

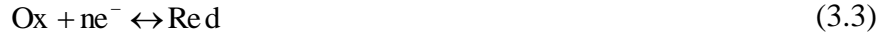
Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan bu teknik de potansiyel bir başlangıç potansiyelinden ( $E_0$ ) başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline ( $E_1$ ) kadar değiştirilir (Şekil 3.11). Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım potansiyele karşı grafik edilir. Bu akım-potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilir.

Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar, değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.



**Şekil 3.12.** (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz ve (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram şekil 3.12.a'daki gibidir.



İleri yöndeki taramada bir elektoredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile meydana gelir. Dönüşümlü voltametri elde edilen pikin maksimum akım değeri  $I_p$ , Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 3.4) ile verilir (Malachuk 1969). Sabit bir tarama hızı uygulandığında,  $I_p$  değeri maddenin derişimi ile orantılıdır ve bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte,  $I_p$ , pik akımı (amper);  $n$ , alınan-verilen elektron sayısı;  $A$ , elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ );  $D$ , difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$ , konsantrasyon ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );  $v$ , tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}$ ) olarak verilir.

Dönüşümsüz reaksiyonlarda (Şekil 3.12.b) ise, geri dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmez. Tarama hızı ne olursa olsun geri dönüşüme ait herhangi bir pik görülmemesi, burada gerçekleşen reaksiyonun tamamen dönüşümsüz olduğunu gösterir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan yarı dönüşümlü voltamogram şekil 3.12.c'deki gibi gösterilebilir. Küçük bir dönüşüm pikinin gözleendiği bu sistem için değişik tarama hızlarında yapılan denemelerde, yüksek hızlarda anodik pikin boyu katodik pike ulaşırken, düşük hızlarda anodik pik kaybolmaktadır. Bu durum reaksiyonun,



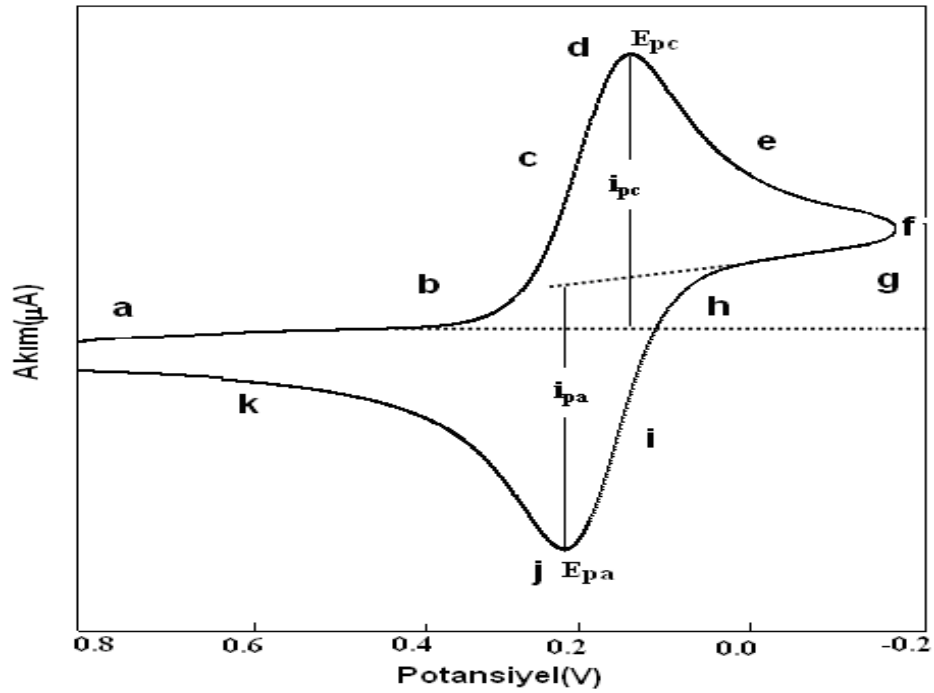
şeklinde olduğunu göstermektedir. Burada voltamogramın tarama hızına bağımlılığı elektron transfer hızı ile  $k_1$ , hız sabitinin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer  $k_1$  çok küçükse, her zaman anodik pik gözlemek mümkündür. Çünkü, anodik pikin oluşumuna sebep olan materyal  $k_1$  hızıyla henüz Z'ye dönüşmemiştir.  $k_1$ 'in büyük bir değere sahip olduğu durumda ise kısa bir sürede oluşan tüm redüktant Z'ye dönüşeceğinden düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmezken, yüksek tarama hızlarında küçük bir pik elde edilir. Kısacası, değişik tarama hızlarında alınan voltamogramlardaki pik akımları ( $I_p$ ) karşılaştırılarak reaksiyon mekanizmaları aydınlatılabilir.

Dönüşümlü voltametrinin uygulamasına klasik bir örnek olarak 6,0 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve 1,0 M olan  $\text{KNO}_3$  içeren çözeltinin +0,8 V ile -0,2 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı şekil 3.13'de verilmektedir (Evans *et al.* 1983). Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doygun kalomel elektrottur. +0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve tarama devam ettikçe hemen sıfıra iner. Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur. Katodik yöndeki taramada +0,7 ile +0,4 V arasında elektrot potansiyeli  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının indirgenmesini sağlayacak kadar yeterince negatif olmadığından, b noktasına kadar herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel +0,4 V'a gelince  $\text{Fe}^{+3}$

elektroaktif türlerinin,  $\text{Fe}^{+2}$  türlerine indirgenmesi sebebiyle, bir katodik akım gözlenir. Burada çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyon;



şeklindedir.



**Şekil 3.13.** 6,0 mM  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  ve 1,0 M olan  $\text{KNO}_3$  içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s

Voltamogramda b'den d'ye kadar olan bölgede,  $\text{Fe(CN)}_6^{-3}$ 'ün yüzey derişimi gittikçe azalırken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Birisi, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliğiyle verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli başlangıç akım artışı, diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının genişlemesi sonucu hızla azalır (d noktasından f noktasına kadar). -0,2 V'da (f noktası) tarama yönü tersine çevrilir. Tarama, anodik yöne doğru çevrilmiş olmasına rağmen akım katodik olmaya devam eder. Çünkü, çalışma elektrotunun potansiyeli halen  $\text{Fe(CN)}_6^{-3}$ 'ün indirgenmesine yetecek kadar negatiftir.

Potansiyel  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak kadar pozitif olduğunda  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün indirgenmesi daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzeye yakın bölgelerde biriken  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 'ün yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım sonucu anodik bir pik oluşur (j noktası) ve aynı şekilde Nernst difüzyon tabakasındaki iyonların konsantrasyonu azalacağından difüzyon etkisiyle k noktasına kadar akım azalır. Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık birbirlerine eşittir. Ayrıca böyle bir sistem için, anodik pik potansiyeli,  $E_{p_a}$ , ile katodik pik potansiyeli,  $E_{p_c}$ , arasında  $(0,059/n)$  V ( $n$ =transfer edilen elektron sayısı) değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline ( $E^0$ ) eşittir. Genel olarak tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik akımı tarama hızı ile artmasına rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır.

### 3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonla dayanan yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ölçümüne dayananlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

#### 3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M ile  $h\nu$  fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış  $M^*$  ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ( $10^{-14}$  s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve  $I_0$  şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı  $b$  cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü  $I$  şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte,  $A$ ; absorbans,  $I_0$ ; örnek kabına giren ışığın şiddeti,  $I$ ; örnek kabını terk eden ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm),  $b$ ; örnek kabının kalınlığı (cm),  $c$ ; derişim (mol/L)'dir.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik ( $T$ ) denir.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.11)$$

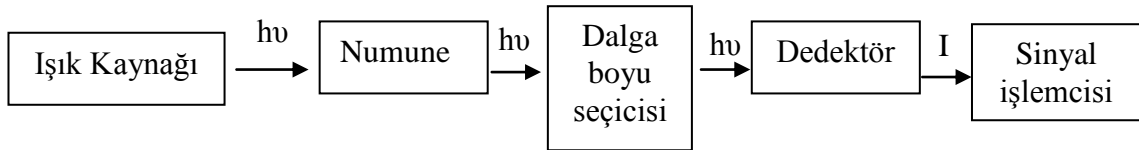
Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (3.12)$$

ilişkisi vardır ve  $\%T$ , yüzde geçirgenlik adını alır.



Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 3.14) ve başlıca ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sıvı numuneler için örnek kabı olarak 200-320 nm dalga boyu aralığında kuartz, 320-700 nm aralığındaki bölgede ise cam küvetler kullanılabilir. Ayrıca katı numuneler için optikçe geçirgen elektrotlar (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyaller ile ölçüm yapılabilir. Örneğin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti dedektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır.

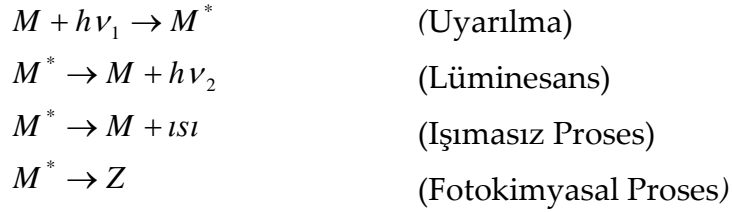


**Şekil 3.14.** Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema

Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV ve görünür bölge spektroskopisi ile nitel analiz çok yapılmaz. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur.

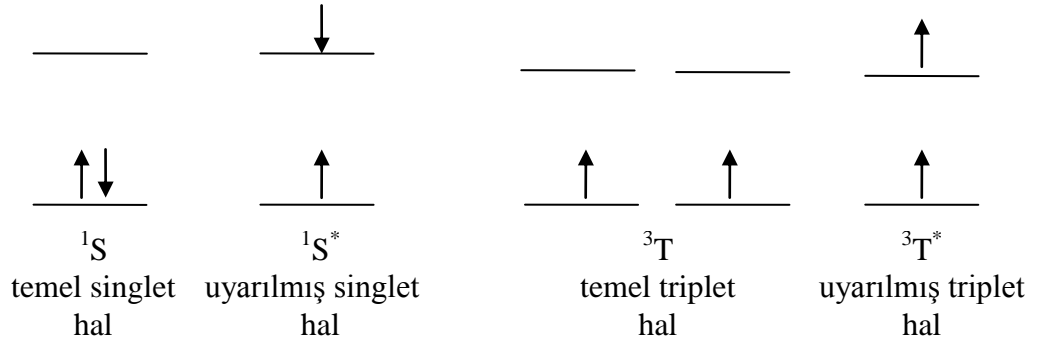
### 3.2.2.b. Lüminesans spektroskopisi

Moleküller uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorblayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini üç farklı şekilde atarak temel hale dönmek isterler. Molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise ışık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yolla da atabilir. Durulma uyarılmış türlerin yeni türler oluşturmak için ayrışmasıyla da gerçekleşebilir. Bu tür işleme fotokimyasal reaksiyon denir.



Bu olaylar arasındaki farkın anlaşılması için singlet/triplet uyarılmış hallerin konfigürasyonu incelenmelidir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Bununla beraber triplet halde iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Bu haller oklar spin yönünü göstermek üzere şekil 3.15'de verilmektedir.

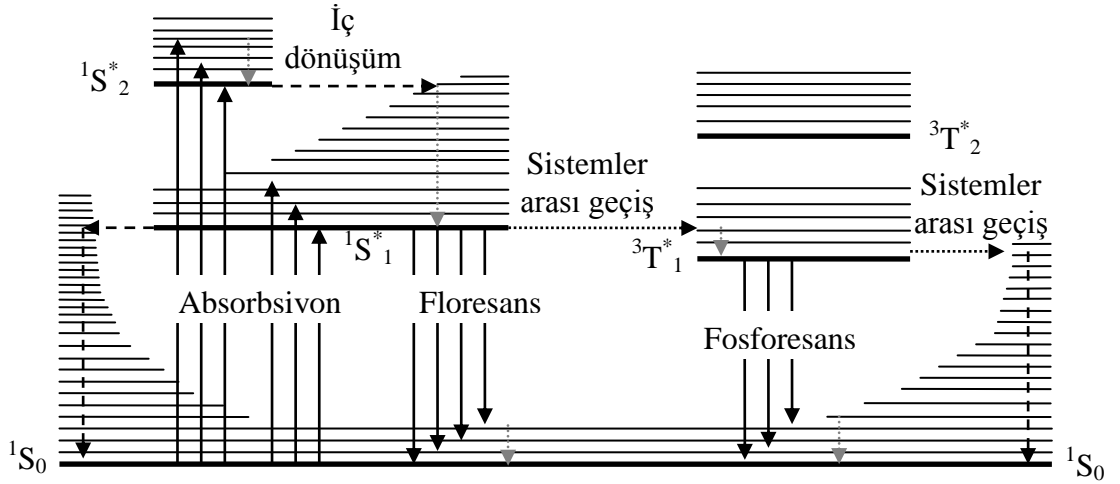


**Şekil 3.15.** Singlet ve triplet haller

Singlet/triplet geçişi singlet/singlet geçişine göre önemli derecede daha az olasıdır. Bunun sonucu olarak bir uyarılmış triplet halin ortalama ömrü  $10^{-4}$  saniyeden bir kaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir singlet halin ortalama ömrü ise  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s kadardır. Ayrıca temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması düşük bir olasılığa sahiptir.

Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun neticesinde gözlenebilecek olaylar şekil 3.16'da görülmektedir. Şekilde en alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup,  $S^0$  ile ifade edilmiştir. Oda sıcaklığında bu hal, bir çözültideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgiden birinci ( $S_1$ ) ve ikinci ( $S_2$ ) farklı elektronik singlet halleri gösterir. Sağdaki tek çizgi ( $T_1$ ) birinci elektronik triplet halin enerjisini belirtmektedir.

Fotofiziksel prosesler uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm veya temel hal ile uyarılmış haller arasındaki transferler olarak tanımlanırlar. Önemli fotofiziksel prosesler sırasıyla şöyle açıklanabilir:



Şekil 3.16. Işımalı ve ışısız geçişlerin genel olarak gösterimi

**i-Absorpsiyon:** Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan ve spektroskopik olarak müsaade edilen bir geçiştir.



Singlet/singlet absorpsiyonu  $10^{-15}$  saniyelik bir zaman da gerçekleşir.

**ii-Floresans:** Floresans izinli singlet/singlet emisyonudur. Singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçiş söz konusudur.



Bu ışılımalı geçiş  $10^{-8}$  saniyede gerçekleşir ve hız sabiti  $k_f$  şeklinde verilir.

**iii- Fosforesans:** Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten sonra, fosforesans ile biraz daha sönüm gerçekleşir. Sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışılımalı olarak geçiş yapar.



Bu olayın gerçekleşmesi için elektron spin değiştirmelidir. Bu nedenle yasaklanmış bir geçiş olarak bilinir. Sistemin uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale geçiş yaptıktan sonra temel hale dönebilmesi için sınırlı sayıda proses vardır.

Bir triplet/singlet geçişi singlet/singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkün olduğundan önceden belirtildiği gibi, uyarılmış triplet halin ömrü, emisyonla göre  $10^{-4}$  saniyeden 10 saniye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir. Bu prosesin hız sabiti  $k_p$  olarak verilir.

**iv-Titreşimsel Durulma:** Elektronik uyarılma sırasında bir molekül bir çok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Ancak çözelti ortamında uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu enerji kaybedilir. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü  $10^{-12}$  s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir.

**v-İç Dönüşüm:** İç dönüşüm terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. İki elektronik enerji seviyesi, titreşim enerji seviyelerinde bir örtüşme görülecek kadar birbirlerine yakınsa, iç dönüşüm özellikle etkilidir.



Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjisi moleküler çarpışmalarla çevresine ısı şeklinde yaymaktadır. Bu ısı, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olacak kadardır. İç dönüşüm  $10^{-12}$  saniyede gerçekleşir; hız sabiti  $k_{ic}$  olarak verilir.

**vi-Dış dönüşüm:** Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. En düşük uyarılmış singlet ve triplet halden temel hale ışımsız geçiş, iç dönüşümle olduğu kadar dış dönüşüm ile de ilgili olabilir.

**vii- Sistemler Arası Geçiş:** Sistemler arası geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olur. Bu nedenle yasaklanmış bir geçiştir. İç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri örtüşürse, bu geçişin olasılığı artar. Singlet/triplet geçişi bu duruma en güzel örnektir.



Burada en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Böyle bir olayın hız sabiti  $k_{\text{ISC}}$  şeklinde gösterilir.

Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır. Böyle atomların varlığında, spin/orbital etkileşimleri artar ve böylece spinde bir değişme daha tercih edilir. Çözeltide moleküler oksijen gibi paramanyetik türlerin varlığı da sistemler arası geçişi artırır ve floresans ta bir azalma meydana gelir.

Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan geçiştir.



Prosesin hız sabiti bir  $k_{\text{ISC}}$  şeklindedir.

Silisyum substratlar üzerindeki sonuç filmlerin durgun hal emisyon spektrumları Shimadzu RF-5301 PC spektroflorometre ile kaydedildi.

### 3.2.2.c. Moleküler floresans yaşam ömrü

Foton emisyonundan önce uyarılmış haldeki bir molekülün ortalama yaşam süresi olarak tanımlanan "floresans yaşam ömrü", molekülün çevresiyle olan etkileşimleri hakkında bilgiler sağladığından önemli bir fotofiziksel parametredir. Floresans yaşam ömrü, puls veya harmonik (faz-modulasyon) teknikler kullanılarak iki farklı şekilde belirlenebilir. Çalışmalarımızda silisyum yüzeyi üzerindeki filmlerin floresans yaşam ömürleri puls tekniğine dayanarak belirlendi.

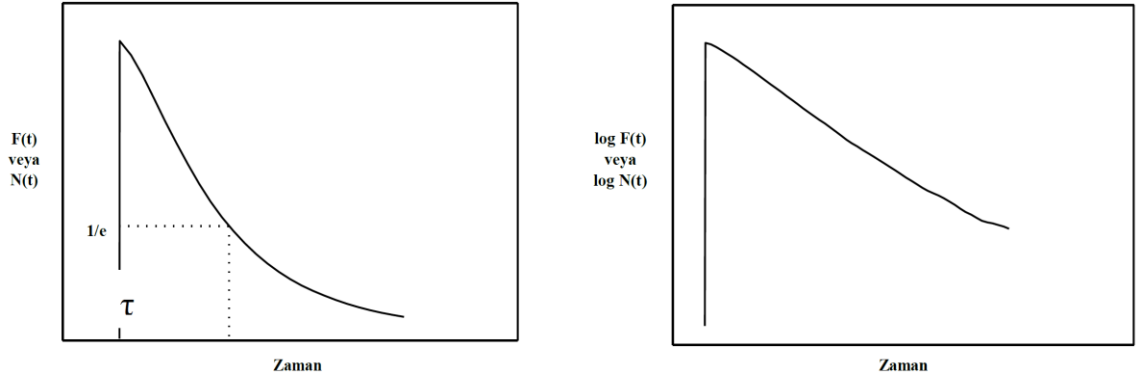
Bu sistemde, numune üzerine oldukça kısa zaman aralıklarında ışık pulsları gönderilir ve ışının numune ile etkileşmesi sonucu moleküllerin uyarılmış ve temel enerji seviyesindeki dağılımları belirlenir. Uyarılmış enerji seviyesinde bulunan moleküllerin temel hale dönme (durulma) hızı,

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(\gamma + k)N(t)$$

olarak belirtilir. Burada  $N(t)$  t zamanında uyarılmış enerji seviyesinde yer alan moleküllerin sayısı,  $\gamma$  ışımali geçişlerin hız sabiti ve  $k$  ise ışımaz durulma hız sabitidir.  $t=0$  olduğu durumda,  $N(t)=N_0$  olacağından yukarıda verilen denklem,

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

şeklinde olacaktır. Burada  $\tau$  simgesi  $(\gamma+k)^{-1}$  ifadesine eşit olup uyarılmış halin floresans yaşam ömrünü temsil etmektedir. Buradan uyarılmış halin popülasyonuna  $[F(t)=\gamma N(t)]$  bağlı olan floresans şiddetinin üstel bir şekilde bozunduğu ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 3.17.** Floresans yaşam ömürlerinin hesaplanması

Floresans yaşam ömrü belirlenirken değişik yaklaşımlar kullanılmaktadır. Şekil 3.17'de verilen grafiğe göre ilgili türün bozunma spektrumundan floresans yaşam ömrü belirlenirken, başlangıçtaki floresans şiddetinin  $1/e$  ile gösterilen değere düşmesi için geçen zamana eşit olduğu belirtilmiştir. Alternatif olarak floresans yaşam ömrü, floresans şiddetinin logaritmik değerlerinin ( $\log F(t)$ ) zamana ( $t$ ) karşı çizilen grafiğinden hesaplanabilir. Bu grafiğin eğimi floresans yaşam ömrünü vermektedir.

Moleküllerin uyarılmış seviyede ortalama kalma süresi olarak bilinen floresans yaşam ömrü,

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_i t_i N_i(t)}{\sum_i N_i(t)}$$

şeklinde olur. Çok sayıda molekül için ve küçük zaman aralıklarında bu toplam,

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt}$$

şeklinde olacaktır. Paydaki ifade floresans yaşam ömrüne ( $\tau$ ) eşittir. Verilen integrasyon ifadelerinden biri  $\tau^2$ 'ye eşittir. Böylece floresans bozunmalar için bir molekülün uyarılmış seviyede ortalama kalma süresi floresans yaşam ömrüne eşittir.



$$\langle t \rangle = \tau$$

Bu eşitlik, eksponansiyel olmayan ya da çok eksponansiyelli bozunma proseslerine sahip sistemler için geçerli değildir. Sadece tek eksponansiyelle (bir floresans yaşam ömrünün hesaplanacağı sistem) sahip sistemler için geçerlidir.

Silisyum yüzeyi üzerindeki filmlerin floresans yaşam ömürleri stroboskopik teknikle çalışan Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür.

### 3.2.2.d. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0,78  $\mu\text{m}$  ile 1000  $\mu\text{m}$  arasında kalan bölgesine "İnfrared bölgesi" adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelinin, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır (Skoog *et al.* 1998).

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın (0,78  $\mu\text{m}$ -12,5  $\mu\text{m}$ ), orta (2,5  $\mu\text{m}$ -15  $\mu\text{m}$ ) ve uzak (15  $\mu\text{m}$ -1000  $\mu\text{m}$ ) infrared olmak üzere bölgeye ayrılır.

Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografî aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişmeler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

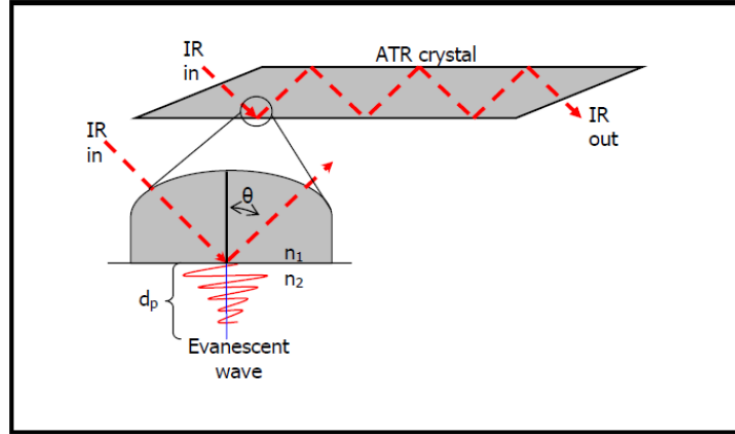
Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları

şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda alınmış olan spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşması gerekmektedir. Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ise, daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tanımlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde başlıca üç tip ticari cihaz kullanılmaktadır. Bunlar; kalitatif çalışmalarda kullanılan ayırmalı (dispersif) optik ağılı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometreler olup hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylıkları gibi oldukça üstün özelliklere sahiptir. Genel olarak spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürken, FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır.

Son yıllarda cihaz üreticileri infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Bu durum FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen organik filmler gibi katı numunelerin analizinin yapılabilmesi gibi önemli bir özellik kazandırmıştır.

FTIR spektroskopisinde özellikle azaltılmış toplam reflektans spektroskopisi (ATR) substratlar üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin analizi için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiç bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan ATR tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır. Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir.



**Şekil 3.18.** ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, ATR ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip şekil 3.18'de gösterildiği gibi şematize edilebilir.

Burada  $I_0$  ile temsil edilen ve  $\theta_1$  yansıma açısıyla gelen infrared ışığı  $n_2$  kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı ( $I_R$ ), speküler bileşen olarak bilinen  $\theta_1$  yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da ( $I_T$ ),  $\theta_2$  açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetinden daha küçüktür. Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans  $R$ , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spektrumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar,  $I_A$ 'nın şiddetinin speküler bileşen  $I_R$ 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

Kalın filmler için speküler reflektans deneyleri, yansıyan ışığın speküler bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine,  $I_0$  ile temsil edilen ve  $\theta_1$  yansıma açısıyla gelen IR ışığı  $n_2$  kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı ( $I_R$ ), speküler bileşen olarak bilinen  $\theta_1$  yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da ( $I_T$ ),  $\theta_2$  açısı ile örneğin içinde yol alır. Yansıtılan veya geçen ışının miktarı

daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir. Üstelik, verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir.

Optiksel amaçlı çalışmalarımızda oda sıcaklığında  $2000\text{--}7800\text{ cm}^{-1}$  spektral aralığında ölçüm yapan ve spekülär yansıma adaptörlü “Pelkin-Elmer” marka “Spectrum-One” model FT-IR spektrofotometreler kullanıldı.

### 3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık gösterir. Bu nedenle katı yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, yarı iletken ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati bir öneme sahiptir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı prob mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Taramalı prob mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Bu iki teknik sayesinde yüzey morfolojisi, Å seviyesinden  $100\text{ }\mu\text{'a}$  kadar ölçülebilir. Gerek STM, gerekse AFM hızla gelinen nanoteknoloji açısından vazgeçilmez birer araçtır.

Çalışmalarımızda yüzey morfolojisinin karakterizasyon amacıyla, “Molecular Imaging” marka “Picoscan” model STM/AFM sistemi kullanıldı.

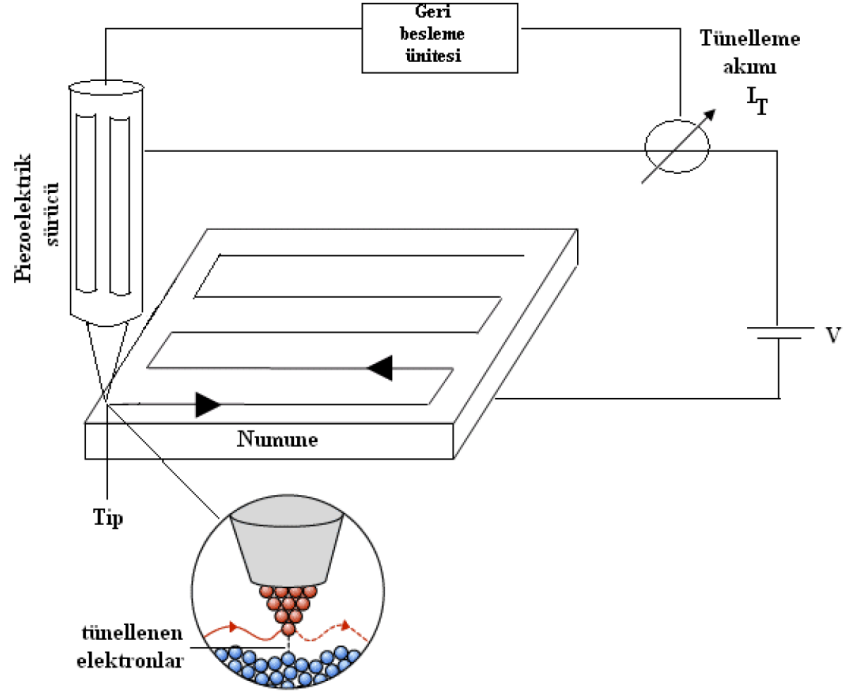
#### 3.2.3.1. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

1982’de taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) keşfiyle (Binnig *et al.* 1982)yoğunlaşan çalışmalar sonucunda, 1990 yılının başlarında ticari cihazlar piyasaya sürülmeye başlamıştır. iletken veya yarıiletken katı bir yüzeyi atomik boyutta inceleme

olanağı sunan STM aynı zamanda bu yüzeylerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için de kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Kısacası, yüzeyler STM'in sahip olduğu yüksek rezölüsyon (0,1 Å) sayesinde atomik boyutta görüntülenmektedir. STM'in temelini kuantum tünelleme teorisi oluşturur. Kuantum tünelleme teorisine göre bir elektronun enerjisi kendi toplam enerjisini aştığı zaman klasik fiziğe göre imkansız olan potansiyel engelin içinden geçebilir. Yani tünelleme yapabilir. Başka bir deyişle iki iletken birbirine 10 Å veya daha fazla mesafede yaklaştırılıp aralarında bir potansiyel farkı oluşturulursa elektronların bu iki iletken arasındaki potansiyel engelinden tünelleme yapma olasılığı ortaya çıkar. Atomik boyutta iğne (tip) olarak adlandırılan çok sivri bir metal uç incelenecek yüzeye mekanik bir sistem yardımıyla bir  $d$  mesafesinde (1-10 Å) yaklaştırılıp potansiyel fark uygulanırsa, tip ve yüzeyin dalga fonksiyonları üst üste çakışır ve elektronlar tipten yüzeye veya yüzeyden tipe atlamasıyla, tünelleme akımı olarak adlandırılan bir akım oluşur. Akımın yönü uygulanan potansiyelin işaretine bağlıdır. Eğer numune negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki akım çok küçük olup nA seviyesindedir. Tünelleme akımı, tiple numune arasındaki uzaklığa bağlı olarak eksponansiyel bir şekilde değişir. Kısacası, aradaki mesafe artarsa tünelleme akımı ( $I_t$ ) eksponansiyel (üstel) bir şekilde azalır.

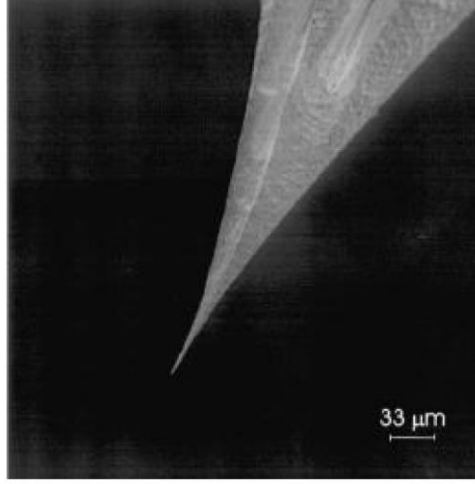
Yüzeylerin görüntüsü, bir piezo kristal grubuna bağlı tipin yüzey üzerinde sıralı düzende (raster) taranması ve her noktada akımın ölçülmesi esasına dayanır (Şekil 3.19). Bu işlem iki şekilde yapılabilir. Birincisi sabit akım, ikincisi ise sabit yükseklik modudur. Sabit akım modunda tipin yüksekliğini ayarlayarak geri besleme devresi sayesinde tünelleme akımı sabit tutularak tip yüzey üzerinde hareket ettirilir. Bu esnada tipin yüksekliğinde meydana gelen değişimler kaydedilerek görüntü oluşturulur. Sabit yükseklik modunda ise tip yüzeye yaklaştırıldıktan sonra uzaklık sabit tutulur ve tip yüzeyde hareket ettirilirken akım ölçülür. Ölçülen akıma bağlı olarak görüntü elde edilir. Sistem tarayıcıyı yukarı ve aşağı hareket ettirmek zorunda olmadığı için daha hızlı bir proses olan sabit yükseklik modu sadece yüzeyi düz olan yüzeylerde görüntü elde etmek için tercih edilir. Yani, 5-10 Å'dan daha büyük pürüzlülüğe sahip yüzeylerde, tipin numuneye çarpması gibi bir durum söz konusudur. Buna rağmen,

ölçümlerin daha fazla zaman aldığı sabit akım modu ile büyük bir kesinlikle pürüzlü yüzeylerin analizleri gerçekleştirilebilir.



**Şekil 3.19.** STM (taramalı tünelleme mikroskobu) sistemi ve iğnesinin (tip) şematik Görünüşü

Tünelleme tipi, taramalı tünelleme mikroskobunun en önemli parçası olup, tipin ucu tek bir metal atomu ile sınırlı olduğunda en iyi görüntüler elde edilir. Bu özellikte bir tip, önceleri platin/iridyum telleri keserek veya tungsten metalini elektrokimyasal olarak aşındırarak elde ediliyordu. Şimdilerde ise Pt/Ir tellerin elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla çok net çözünürlük kabiliyetine sahip tipler elde edilmektedir. Şekil 3.20’de bu yolla elde edilen ve STM çalışmalarında kullanılan 0,25 mm çapına sahip bir Pt-Ir tipinin yakından görünümü verilmiştir (Mayer *et al.* 2002).

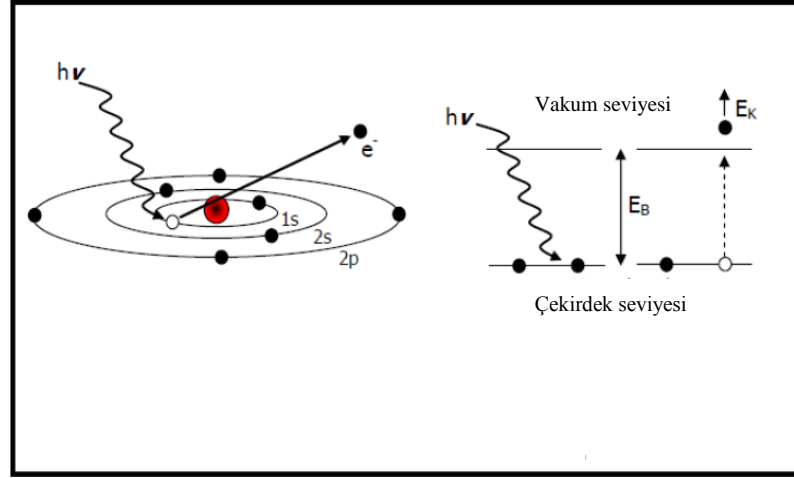


**Şekil 3.20.** 5,0 M KCN ve 2,0 M NaOH içerisinde elektrokimyasal olarak aşındırılma yoluyla elde edilen bir Pt-Ir (%70-30) tip (Mayer *et al.* 2002).

#### **3.2.4. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)**

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)'nin kullanımına ilk öncülük eden, bu konudaki çalışmalarıyla daha sonra 1981 yılında Nobel ödülü kazanan İsveç'li fizikçi K.Siegbahn'dır (Siegbahn 1981). Siegbahn bu tekniği kimyasal analizde elektron spektroskopisi (ESCA), olarak adlandırmıştır. Çünkü diğer elektron spektroskopilerin tersine, XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da bilgi sağlar. Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır (Şekil 3.21).





**Şekil 3.21.** X-ışınları fotoelektron spektroskopisinin temel prensibi

Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri hesap edilebilir ve spektrumlar elde edilebilir. Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir.

XPS ölçümleri sabit analizör enerji modunda (20 eV) SPECS (Berlin, Germany) markaspektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Monokromatik Al K $\alpha$  ışın kaynağı ( $h\nu=1486,6$  eV) 600 W güçde kullanıldı. Spektrumlar oda sıcaklığında ve tipik bir şekilde  $1 \times 10^{-9}$  Torr altındaki basınca sahip analiz hücresinde belirlendi. Bağlanma enerji skalası 284,6 eV'luk C1s bağlanma enerjisine karşın kalibre edildi. Pikler Gaussian profilleri kullanılarak fit edildi. Pik alanları komponent alanlarının integrasyonu ile belirlendi. Elementel yüzdeler  $X_i$  aşağıdaki formüle göre belirlendi.

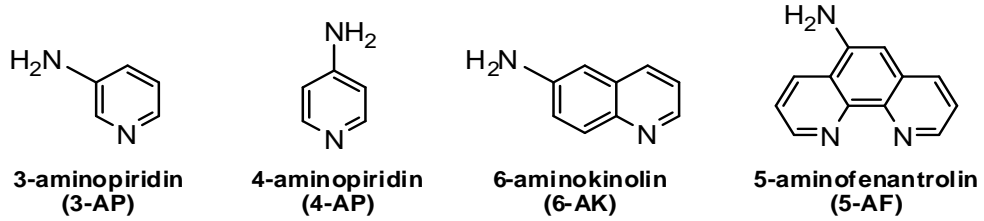
$$X_i = \frac{A_i/s_i}{\sum A_i/s_i}$$

Burada  $A_i$   $i$  elementinin pik alanı ve  $s_i$  bu element için sensitivite katsayısıdır. Sensitivite katsayı değerleri C1s, N1s, O1s ve Ru3p için sırasıyla 1, 1,8, 2,93, ve 9,6 olarak alındı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller

Camsı karbon, HOPG, silisyum ve altın gibi katı yüzeylerin diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak kovalent modifikasyonu, yüzeylerde organometalik film oluşumu ve sonuç filmlerin özelliklerinin incelendiği bu tez kapsamında, yüzey modifikasyonu için basit fakat temelde önemli olan piridin, kinolin ve fenantrolin gibi heteroaromatik moleküller kullanıldı.

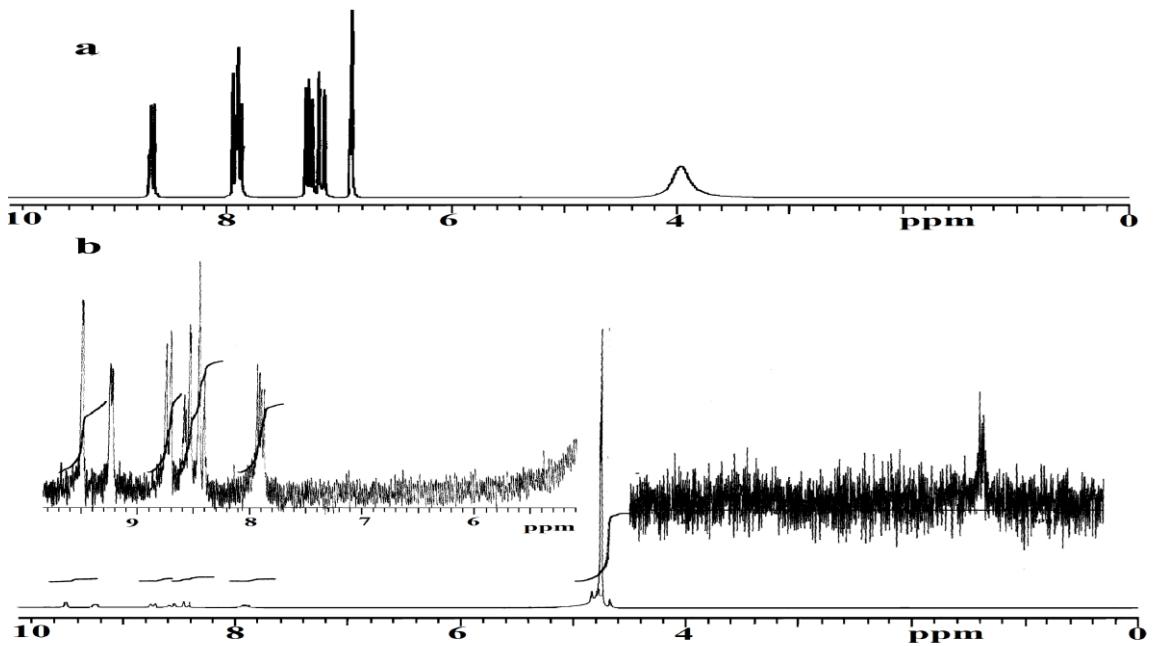


Yapısal olarak sırasıyla benzen, naftalin ve fenantren halkası ile ilişkili olan bu moleküller, hem endüstri hem de kimya laboratuvarlarında birçok organik molekülün başlangıç maddesi olmaları bakımından temel öneme sahiptirler. Özellikle piridin birçok deneysel prosedürde ana reaktif olmasının yanısıra aynı zamanda kullanışlı bir çözücüdür. Oldukça toksik bileşikler olduğu bilinmesine rağmen, piridin türevlerinin birçoğu ilaç sanayisinde karşımıza çıkmaktadır. Örneğin piridin türevlerinden nikotin asit dietilamid, kalbi kuvvetlendirici ilaç; izonikotin asit hidrazid ise tüberküloz tedavisinde kullanılmaktadır (Khatib *et al.* 2000; Linden *et al.* 2003; Timerbaev *et al.* 2006). Buna ilaveten, son yıllarda halkada azot atomu içeren bu moleküllerin, özellikle fenantrolinin, Cu, Co, Fe, Ni, Ru, Pd gibi çeşitli metallerle koordinasyon bileşikleri oluşturması ve sonuç komplekslerin de mükemmel optik özellikler sergilemesi onlara olan ilgiyi bir kat daha artırmıştır (Alessio *et al.* 1997; Lengo *et al.* 2001; Castriciano *et al.* 2002; Thomas and Allen 2002; Lensen *et al.* 2002).

## 4.2. Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

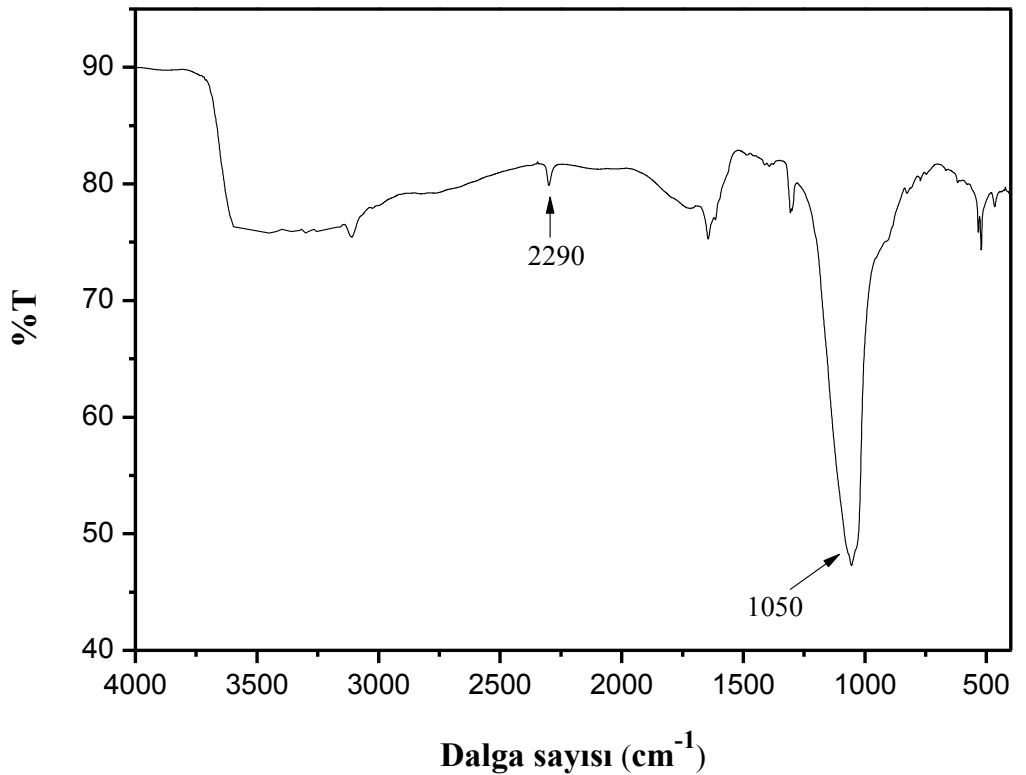
Piridin, kinolin ve fenantrolin diazonyum tuzlarının sentezi, 3-aminopiridin, 4-aminopiridin, 6-aminokinolin ve 5-amino (1,10-fenantrolin) çıkış molekülleri kullanılarak  $\text{HBF}_4$  içerisinde  $-4^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. Her bir heteroaromatik amino molekülünü içeren asidik çözeltilere,  $\text{BuNO}_2$ 'in soğuk asetonitril çözeltisi damla damla ilave edildi ve 45 dakika karıştırıldı (Şekil 3.9). Genel aromatik amino bileşikleri için bu sürede diazonyum tuzuna karşılık gelen bir çökelek oluşumu rahatlıkla gözlenebilir (Dunker *et al.* 1936). Ancak gerçekleştirdiğimiz reaksiyonlar sonucunda, sadece 6-aminokinolin molekülü için üç hafta gibi uzun bir süre sonrasında beyaz katıların varlığı gözlemlendi. Bu durum bazik özellik sergileyen piridin ( $\text{pK}_a=5,17$ ), kinolin ( $\text{pK}_a=4,94$ ) ve fenantrolin ( $\text{pK}_a=4,75$ ) halkalarının asidik ortamda protonlanması ve oluşan tuzların sulu fazda çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir (Joule *et al.* 1998).

Oda sıcaklığında oldukça kararsız olan kinolin diazonyum tuzu eter ve metilenklorür ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve  $^1\text{H-NMR}$  ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi.



Şekil 4.1. (a) 6-aminokinolin ( $\text{CDCl}_3$ ) ve (b) kinolindiazonyum tuzu ( $\text{D}_2\text{O}$ ) için 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

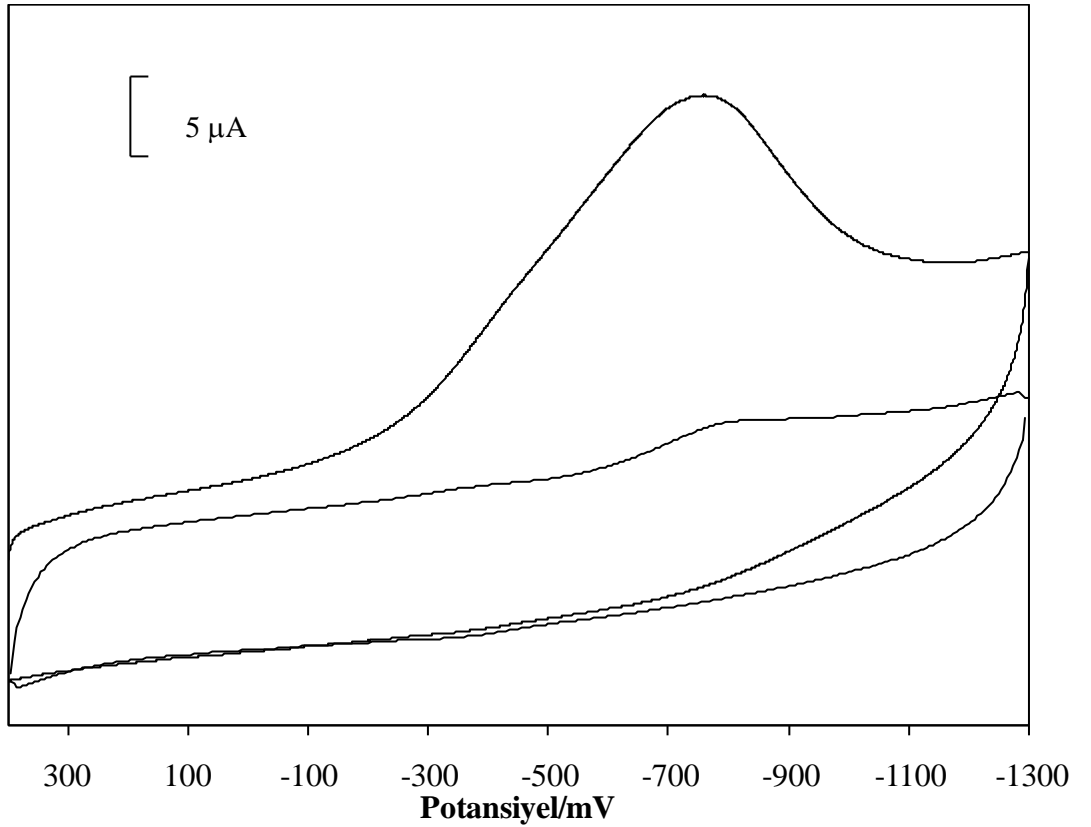
Şekil 4.1.a'da 6-aminokinolin'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmektedir.  $\delta$  7,3-8,2 ppm arasında multipler olarak rezonans olan pikler aromatik halka protonları ve  $\delta$  4,2 ppm'de gözlenen yayvan pik ise  $\text{NH}_2$  protonlarından kaynaklanmaktadır. Kinolin diazonyum tuzunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 4.1.b) incelendiğinde ise aromatik halka protonlarının aynı bölgede rezonans olması, fakat  $\text{NH}_2$  grubuna ait rezonansın gözlenmemesi molekülde amin grubunda bir değişimin olduğunu göstermektedir. Ancak NMR spektrumu sonuç ürünün yapısı hakkında kesin bir bilgi vermemektedir. Bu nedenle ürün yapısını daha detaylı karakterize edebilmek için FTIR spektroskopisi kullanıldı. Kinolindiazonyumtetrafloroborat tuzu için FTIR spektrumu şekil 4.2'de görülmektedir. Spektrumda  $2290\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{N}\equiv\text{N}$  gerilme moduna karşılık gelen pikin varlığı diazonyum tuz oluşumuna işaret etmektedir (Swalen and Rabolt 1997). Ayrıca  $1050\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bant  $\text{BF}_4^-$  anyonuna atfedilebilir (El-Rahman and Schultze 1996).



**Şekil 4.2.** Kinolin diazonyum tuzu (KBr disk üzerinde) için kaydedilen FTIR spektrumu

### 4.3. Ex-sitü Ortamda Kinolin Molekülü İle Karbon Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu

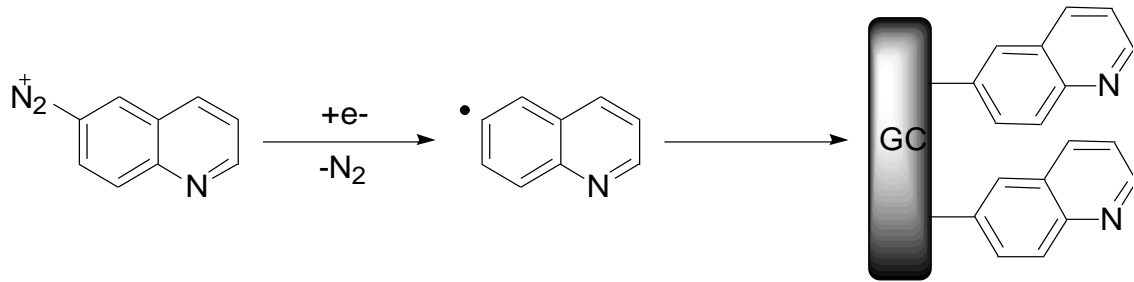
Diazonyum tuzları ile katı yüzeylerin kovalent modifikasyonu, onların karakteristik redoks davranışları sayesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak kolayca başarılabilir. Şekil 4.3, 1,0 mM kinolin diazonyumtetrafloroborat tuzunun 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde camsı karbon (GC) elektrot için +0,4 ve -1,3 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. İlk tarama süresince, diazonyum tuzunun tipik voltamogramı Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrota karşın yaklaşık -0,76 V'da kinolindiazonyum tuzunun indirgenmesine karşılık gelen geniş ve dönüşümsüz bir katodik pik sergilemektedir.



**Şekil 4.3.** 1,0 mM kinolindiazonyum tuzu ve 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde 0,2 V s<sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram

Geleneksel arildiazonyum tuzlarının indirgenmesine oldukça benzeyen bu redoks dalgasının şiddeti ikinci taramadan itibaren hızla azalmaktadır (Allongue *et al.* 1997; Delamar *et al.* 1997). Pik akımının azalması, oldukça reaktif kinolin radikallerinin karbon yüzeyine bağlanarak, elektron transferini inhibe eden bir yüzey filmi oluşturmasına atfedilebilir (Delamar *et al.* 1992; Bourdillon *et al.* 1992).

Diazonyum tuzunun elektrokimyasal redüksiyonu ile karbon yüzeyinin modifikasyonunun ilk basamağı oldukça reaktif kinolin radikallerinin oluşumudur (Şekil 4.4). Üretilen bu radikaller  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış olan karbon elektrot yüzeyi ile birleşir ve böylece karbon elektrot ile kinolin radikali arasında bir kovalent bağ oluşumu gerçekleşir.



**Şekil 4.4.** GC yüzeyinin kinolindiazonyum tuzu ile modifikasyonunun şematik gösterimi

Bu yöntem ile GC elektrot yüzeyinin ex-sitü şartlar altında kinolin molekülleri ile modifiye edilebileceği belirlendi. Ancak oda sıcaklığında oldukça kararsız olan bu kinolindiazonyum tuzunun üç hafta gibi uzun bir süre sonrasında katı olarak elde edilebilmesi ve bu tez çalışmasında çalışılan diğer heteroaromatik amin moleküllerinin kararlı diazonyum tuzlarının sentezinde başarılı olunamaması nedeniyle, çalışmanın yönü in-sitü ortamda diazonyum tuzları ile yüzey modifikasyonu metoduna doğru değiştirilmiştir. Belanger ve grubu tarafından geliştirilen bu yöntemde, elektrokimyasal hücre içerisinde diazonyum tuzu kimyasal olarak sentezlenirken; aynı anda oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal bir şekilde indirgenmesi gerçekleştirilmektedir (Baranton and Belanger 2005). Sistemimiz için oldukça uygun olduğu düşünülen bu

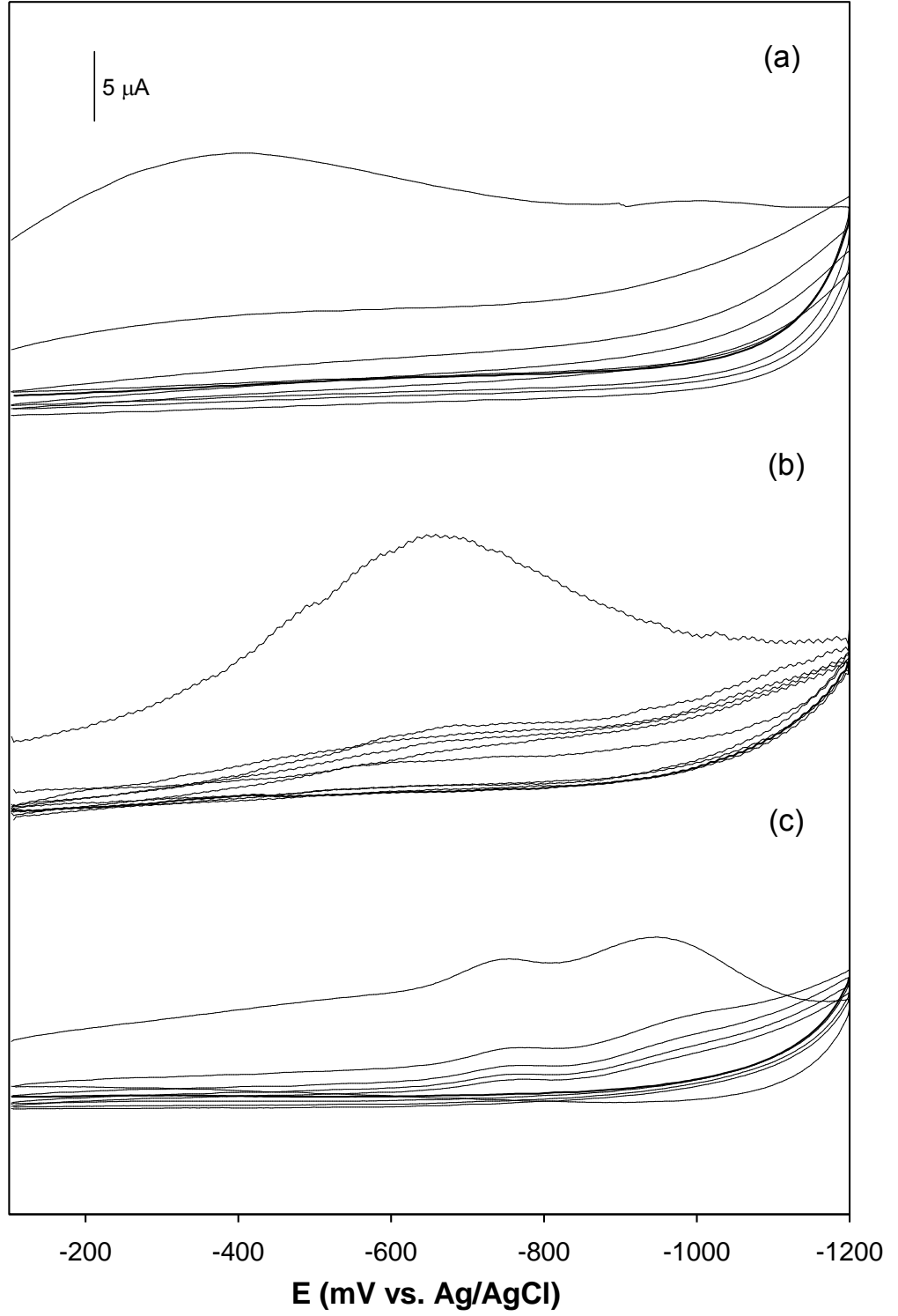
yöntem sayesinde, ex-sitü şartlarda yapılan çalışmalara bu aşamada bir son verilerek, heteroaromatik moleküller için detaylı araştırmalar in-sitü şartlarda gerçekleştirildi.

#### **4.4. İn-sitü Ortamda Heteroaromatik Moleküller İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu**

İn-sitü ortamda piridin tip organik moleküllerin camsı karbon (GC), yüksek oryantasyon pirolitik grafit (HOPG), Si, Fe, Au ve indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) gibi elektrotlar üzerinde kaplanma ihtimali, heteroaromatik amin bileşiklerini içeren asetonitril çözeltisinde in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda GC, HOPG, Si ve Au elektrotlar üzerinde modifikasyon gerçekleştirilebilirken; Fe ve ITO elektrotlarda çalışılan çözelti ortamının asidik olması ve uygulanan potansiyel aralığı nedeniyle kararlı indirgenme voltamogramları ve başarılı sonuçlar elde edilememiştir.

Şekil 4.5, 3-aminopiridin (3-AP), 6-aminokinolin (6-AK) ve 5-aminofenantrolin (5-AF) moleküllerinin in-sitü şartlar altında temiz GC elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. İlk tarama süresince, 3-AP ve 6-AK'nın in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının tipik voltamogramları (Şekil 4.5.a ve 4.5.b) takip eden taramalarda gözlenmeme eğiliminde olan tek bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilemektedir.

Aril diazonyum tuzları ile genellikle gözlenen bu akım-potansiyel eğrileri, elektron transferinin bir sonucu olarak in-sitü oluşan diazonyum türevlerinden azotun kaybı ile radikallerin oluşumuna atfedilebilir (Allongue *et al.* 1997; Delamar *et al.* 1997). Böylece piridin ve kinolinin çok reaktif radikalleri kovalent bir şekilde aromatik karakter sergileyen karbon yüzeyine bağlanır ve onlar diazonyum tuzlarının daha ileri elektrokimyasal redüksiyonunu inhibe eden bir organik tabaka oluştururlar (Delamar *et al.* 1992; Bourdillon *et al.* 1992).

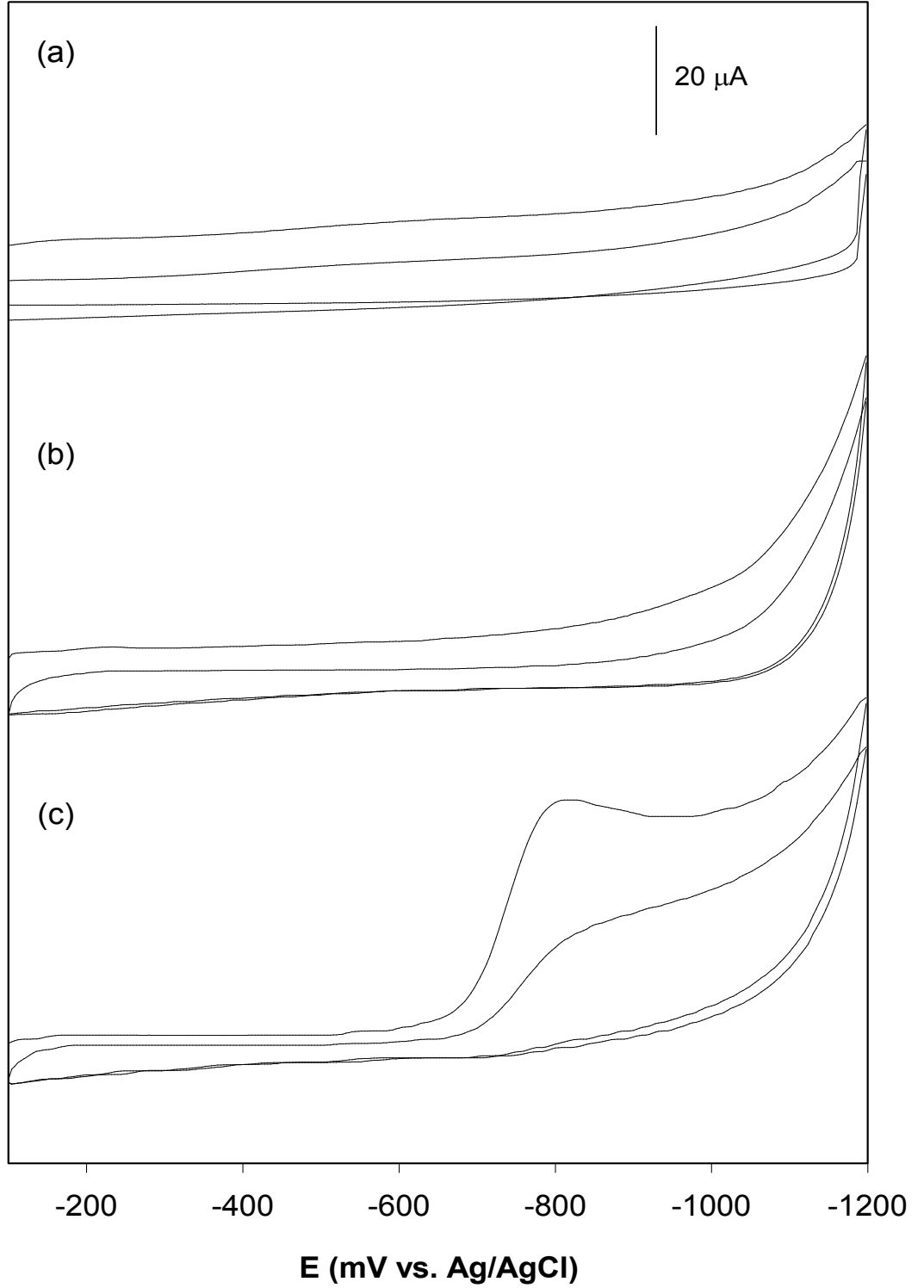


**Şekil 4.5.** İn-sitü ortamda (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltilisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar



Diğer yandan, 5-AF molekülü yüzey kaplama reaktifi olarak kullanıldığı zaman, diğer amin bileşiklerinininkinden önemli bir şekilde farklı bir voltamogram belirlendi (Şekil 4.5.c). Bu durumda, dönüşümlü voltamogram takip eden taramalarda dereceli bir şekilde azalan pik akımları ile iki dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilemektedir. Diazonyum tuzlarının elektoredüksiyonu esnasında katodik pikin iki ayrı pike ayrılması daha önceki çalışmalarda da gözlenmiş (Baranton and Belanger 2005; Nguyen *et al.* 2009; Harper *et al.* 2009) ve bu dalgaların orijini elektrotun farklı kristalografik merkezlerinde türlerin sıralı redüksiyonuna atfedilmiştir (Benedetto *et al.* 2008). Bununla birlikte, asidik ortamda protonlanmış piridinyum tip moleküllerin -0.8 ve -1.6 V arasındaki potansiyel bölgesinde elektrokimyasal olarak indirgenbildiği iyi bilinmektedir (Spritzer *et al.* 1965; Barrette *et al.* 1984). Çift pik yapısının protonlanmış türlerin redüksiyonundan kaynaklanıp kaynaklanmadığını belirleyebilmek için, çalışılan potansiyel bölgesinde BuNO<sub>2</sub> ilave edilmeksizin heteroaromatik amin türevlerini içeren asidik ortamda (0,1 M HBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisi) dönüşümlü voltamogramlar alındı.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, 3-AP ve 6-AK'nın dönüşümlü voltamogramları -0,1 ve -1,2 V potansiyel aralığında herhangi bir faradayik akım sergilemezken (Şekil 4.6.a ve 4.6.b), 5-AF molekülünün voltamogramı Ag/AgCl/KCl (3 M) referans elektrota karşın -0,83 V'da dönüşümsüz bir redüksiyon dalgası göstermektedir (Şekil 4.6.c). Bu voltamogramlara dayanarak, şekil 4.5.c'de gözlenen ilk katodik dalganın protonlanmış fenantrolin türlerinin indirgenmesine, ikinci katodik dalganın ise 5-AF'nin in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının indirgenmesine karşılık geldiği sonucu çıkarılabilir.



**Şekil 4.6.** (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren 0,1 M  $\text{HBF}_4$ +asetonitril çözeltisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar

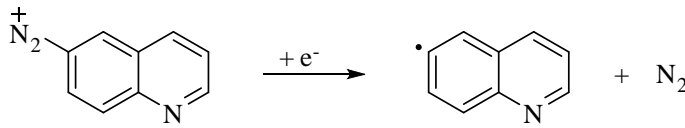
Her bir in-sitü oluşan diazonyum tuzu için indirgenme pik potansiyel değerleri ( $E_{pc}$ ) ise, 3-AP, 6-AK ve 5-AF sırasında negatif potansiyelle doğru kaymaktadır (Çizelge 4.1). Elektrokimyasal redoks potansiyellerindeki değişim çoğunlukla iki zıt etkinin katkısı ile açıklanmaktadır: i- Konjuge halkaların artan sayısı ve ii- sterik gerilim (Vittorio and Mark 2001). Artan konjugasyon uzunluğuna bağlı olarak tüm sistem üzerine  $\pi$  elektronları daha iyi delokalize olacağından, pik potansiyellerinde bir azalma söz konusu olacaktır. Bununla birlikte, çoklu konjuge halkalar tarafından üretilen sterik etkiler redüksiyon potansiyelini artırma eğiliminde olduğu bilinmektedir. Bu faktörler ve elde edilen indirgenme pik potansiyel değerleri göz önüne alındığında heteroaromatik moleküllerin in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının indirgenme pik potansiyellerindeki değişim için, sterik etkinin baskın bir faktör olduğu düşünülebilir. 5-AF'nin redüksiyon dalgalarının pik akımlarındaki dereceli azalma da bu etkinin bir sonucu olarak açıklanabilir. Diğer moleküllere kıyasla daha hacimli fenantrolin molekülünün sterik gerilimi, daha yavaş bir kinetikle GC elektrot yüzeyinin kaplanmasına neden olmaktadır (Morita *et al.* 2004). Bu yüzden voltametrik taramaların daha büyük bir sayısı (en az 20 voltametrik tarama) fenantrolin molekülleri ile yüzeyin tamamen kaplanmasını sağlamak ve redüksiyon akımının gözlenmemesi için gerekir. Bu varsayım ilk tarama süresince her bir in-sitü oluşan diazonyum tuzu için aynı şartlar altında kaydedilen redüksiyon piklerinin altından geçen elektriksel yükün hesaplanması ile de desteklendi ve 3-AP, 6-AK ve 5-AF molekülleri için yük sırasıyla 236, 265 ve 118  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  olarak belirlendi. Böylece kinolin ve piridinin yaklaşık aynı yüzey doygunluğuna sahip olduğu; fenantrolin için ise yüzey doygunluğunun en az seviyede olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.1.** İn-sitü oluşan heteroaromatik diazonyum tuzlarının GC, HOPG ve Si elektrotlarda belirlenen indirgenme pik potansiyel değerleri

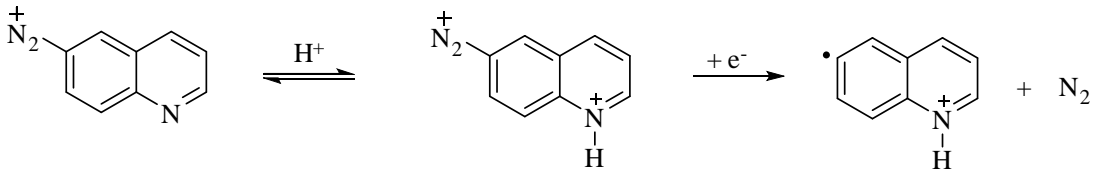
Molekül	$E_{pc}/\text{mV}$		
	GC	HOPG	Si(quasi)
3-AP	-409	-195	-600
6-AK	-664	-300	-792
5-AF	-754 ve -947	-802 ve -1065	-990

İn-sitü şartlarda oluşan kinolin diazonyum tuzunun GC elektrotta belirlenen dönüşümlü voltamogramı (Şekil 4.5.b), daha önceki bölümde ex-sitü şartlarda kinolin diazonyum tuzu için kaydedilen voltamogram (Şekil 4.3) ile karşılaştırıldığı zaman, pik potansiyellerindeki farklılık haricinde her iki voltamogramın oldukça benzer olduğu açıkça görülmektedir. İn-sitü ortamda kaydedilen voltamogram için redüksiyon pik potansiyeli ( $E_{pc}=-664$  mV), ex-sitü ortamda belirlenen redüksiyon pik potansiyeline ( $E_{pc}=-760$  mV) kıyasla daha pozitif bölgede yer almaktadır. Aynı molekül için aynı elektrotta indirgenme pik potansiyelinde ortaya çıkan bu fark protonlanmış kinolin türlerinin oluşumuyla açıklanabilir (Şekil 4.7). Çünkü in-sitü ortamda bazik davranış sergileyen kinolin molekülleri, ortama ilave edilen  $\text{HBF}_4$  nedeniyle katyonik hal kazanacak ve böylece nötral moleküle kıyasla daha kolay elektron transfer prosesini gerçekleştirebilecektir.

ex-sitü ortam



in-sitü ortam



**Şekil 4.7.** Ex-sitü ve in-sitü ortamda kinolin diazonyum tuzunun indirgenme davranışı

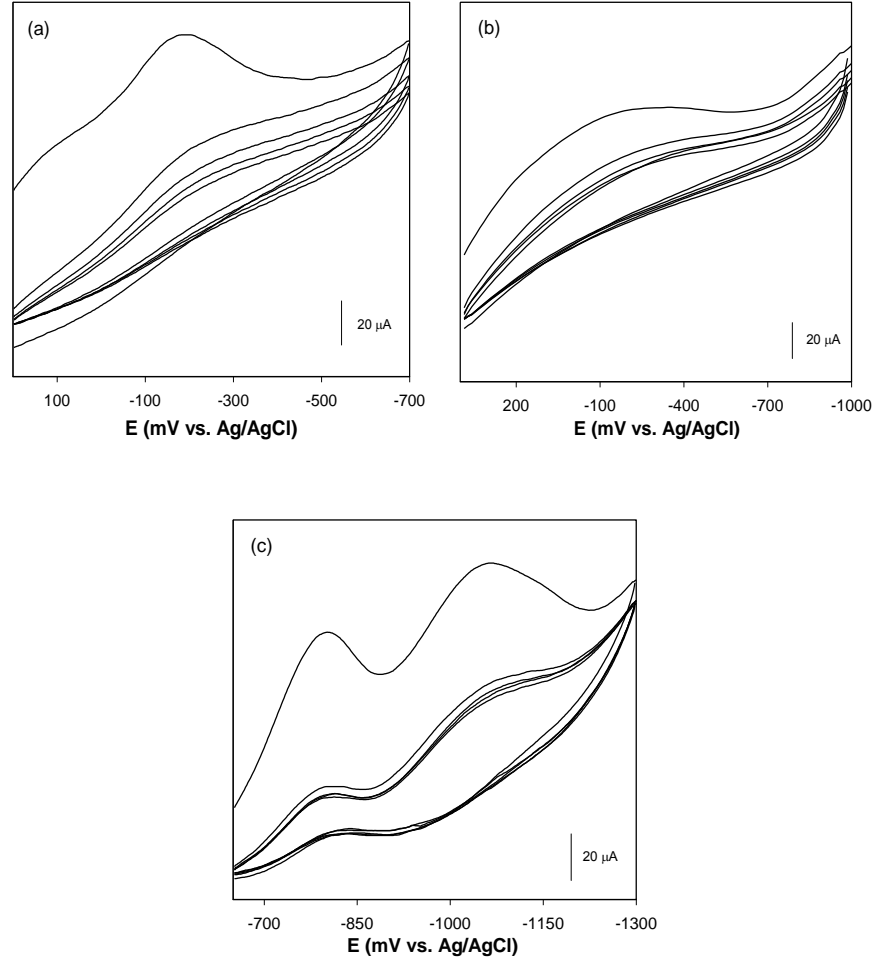
GC elektrotlarda gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerden sonra, HOPG ve Si(100) elektrotlarda da benzer şekilde in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal davranışı araştırıldı. Şekil 4.8 ve 4.9 sırasıyla HOPG ve Si elektrotlarda heteroaromatik amino molekülleri için in-sitü şartlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.

Sadece taban düzlemi elektrolit çözeltisiyle temas eden HOPG elektrotlarda elde edilen voltamogramlar (Şekil 4.8), GC elektrotlarda belirlenen voltamogramlar (Şekil 4.5) ile

iyi bir uyum içerisinde. 3-AP ve 6-AK'nın in-sitü oluşan diazonyum tuzlarını içeren çözeltiler için HOPG elektrotlarda kaydedilen her bir dönüşümlü voltamogramın ilk taraması diazonyum tuzlarından radikallerin oluşumuna karşılık gelen tek bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilemektedir (Şekil 4.8.a ve b). Ayrıca 5-AF molekülünü içeren çözelti için kaydedilen voltamogramda, GC elektrotlarda elde edilen voltamograma benzer bir şekilde iki tane dönüşümsüz redüksiyon dalgası görülmektedir. Üstelik HOPG elektrotlarda heteroaromatik diazonyum tuzları için gözlenen indirgenme pik potansiyellerindeki değişim GC elektrotlardakine benzer bir şekilde artan halka sayısına bağlı olarak negatif yöne doğru kaymaktadır (Çizelge 4.1). Bununla birlikte, HOPG elektrotlarda elde edilen indirgenme pik potansiyel değerleri arasında dikkat çekici bir fark ortaya çıkmaktadır. GC elektrotlara kıyasla HOPG elektrotlarda, 3-AP ve 6-AK'nın in-sitü oluşan diazonyum tuzları daha az negatif potansiyellerde indirgenmeye maruz kalırken; 5-AF'nin in-sitü oluşan diazonyum tuzu daha negatif potansiyellerde indirgenmektedir. Gözlenen bu farklılığın nedeni şu an için tam olarak anlaşılmasına rağmen; karşımıza çıkan bu sonuç GC'de olduğu gibi HOPG elektrot yüzeyi üzerinde de fenantrolin diazonyum tuzunun daha zor bir kinetikle elektron transferini gerçekleştirmesiyle açıklanabilir.

Bu sonuçlara ilaveten her üç molekül için HOPG elektrotlarda artan tarama sayısına bağlı olarak pik akımlarında dereceli bir azalma gözlenmektedir. Genelde böyle bir elektrokimyasal davranış, elektrot materyalinin tipi, indirgenmeye maruz kalan elektroaktif molekülün yapısı ve indirgenme sonucu oluşan radikallerin elektrot yüzeyi üzerinde veya bulk çözelti içerisinde gerçekleştireceği kimyasal reaksiyonlar gibi birçok faktör tarafından etkilenmektedir (Kariuki *et al.* 1999,2001). Bu faktörler göz önüne alınacak olursa, ikinci taramadan itibaren pik akımlarında gözlenen dereceli azalma elektrot materyalinin yapısı ve saf taban düzlem HOPG'de elektron transferinin daha yavaş olmasıyla ilişkilendirilebilir. Yapılan çalışmalar karbon elektrotlar için kenar karbonlarının taban karbonlarından daha reaktif olduğunu göstermiştir (Allongue *et al.* 1997). Bu nedenle hem kenar hem de taban düzlemlerini içeren bir GC yüzeyi, HOPG'nin taban düzlemine kıyasla radikallere karşı çok daha reaktiftir. Bunun sonucu

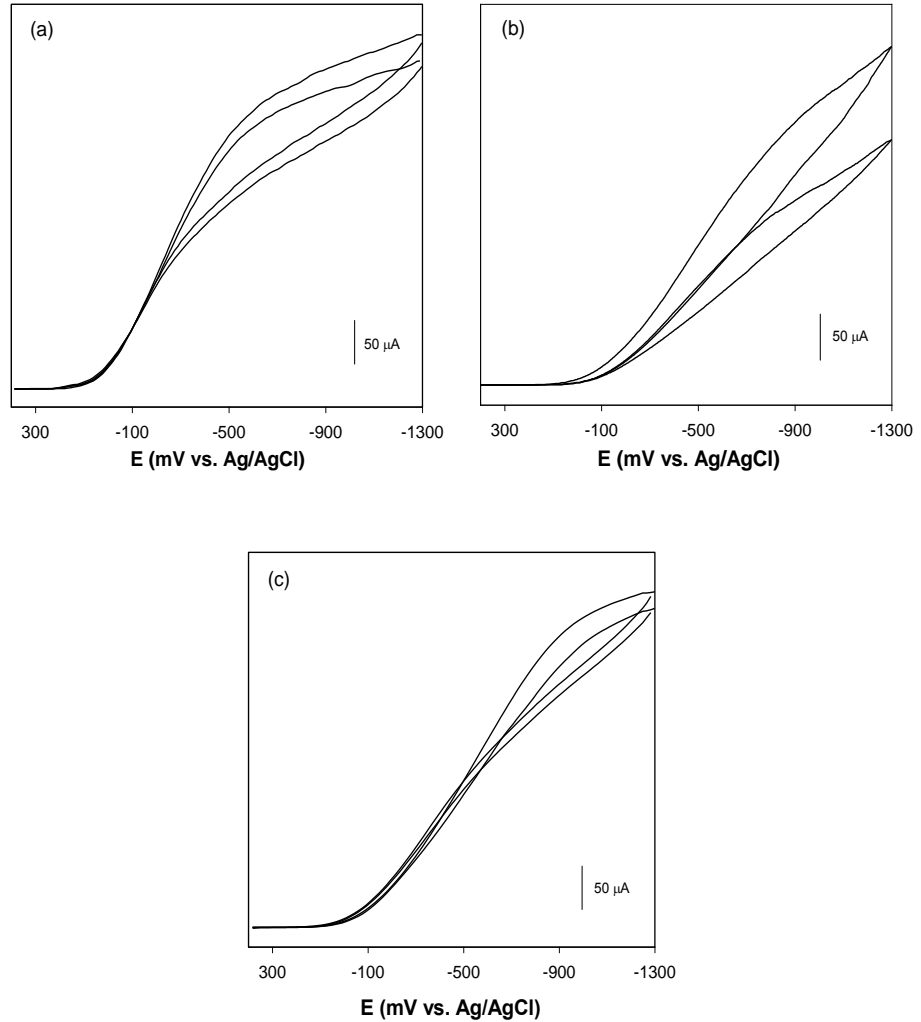
olarakta, GC elektrotlarda yüzeyin doygunluğunu sağlayabilmek HOPG elektrotlardan çok daha hızlı ve kolay olacaktır.



**Şekil 4.8.** İn-situ ortamda (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltilisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında HOPG elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar

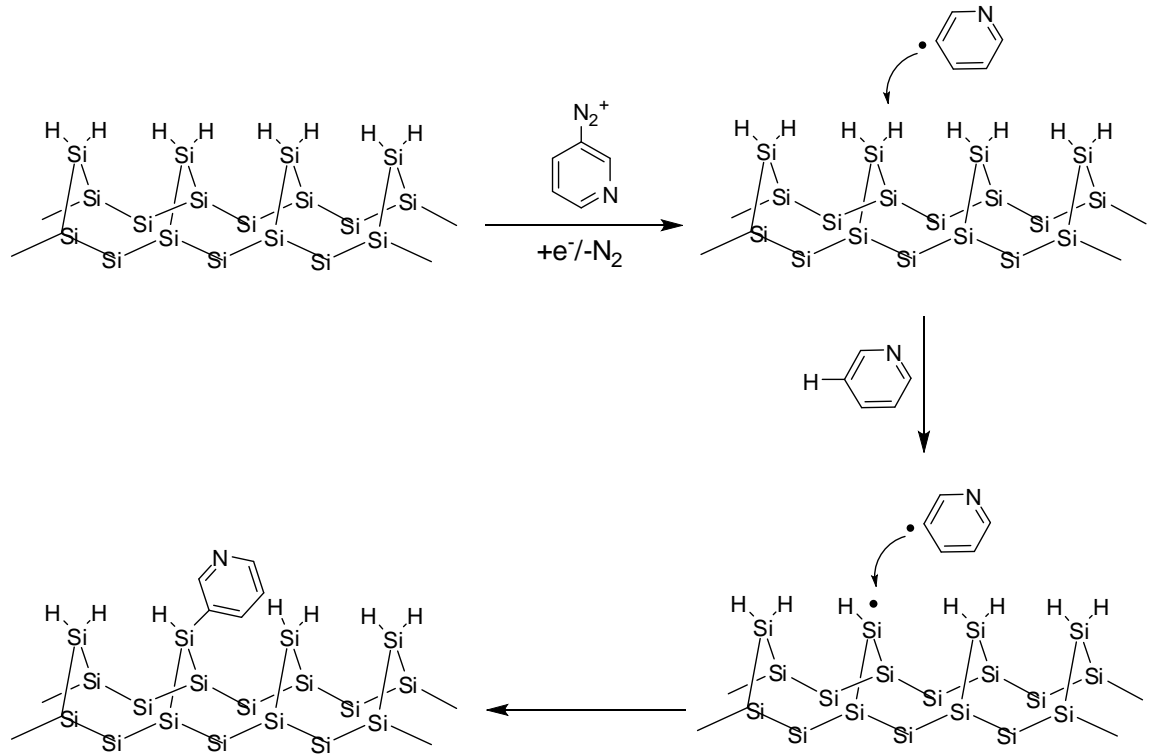
İN-sitü oluşan heteroaromatik diazonyum tuzları için p-tipi Si(100) elektrotlarda kaydedilen voltamogramlarda (Şekil 4.9) ise, GC veya HOPG’de olduğu gibi çok belirgin pikler gözlenmemesine rağmen, negatif potansiyellere gidildikçe bir akım artışı ortaya çıkmaktadır. Akımdaki bu artış elektron transferinin bir sonucu olarak radikallerin oluşumuna karşılık gelen bir faradayik prosese işaret etmektedir.

Daha önceki çalışmalar silikon elektrotlarda aril diazonyum tuzlarının redüksiyonunun, Şekil 4.10'da tanımlanan reaksiyon şeması ile gerçekleştiğini göstermiştir (Allongue *et al.* 2003; Stewart *et al.* 2004). Birinci adımda, elektron transferi ile diazonyum tuzlarının redüksiyonu ve  $N_2$ 'nin eliminasyonunun bir sonucu olarak aril radikalleri oluşmaktadır. İkinci adımda oluşan bu aril radikalleri protonlanmış silisyum ( $=SiH_2$ ) yüzeyine saldırır ve yüzeyden bir hidrojen koparır. Molekül nötral hale geçerken, bu durumda oluşan yüzey silil radikalleride ortamdaki ikinci bir aril radikali ile reaksiyon vererek aril-silisyum bağının oluşmasını sağlamaktadır.



**Şekil 4.9.** İn-situ ortamda (a) 3-AP, (b) 6-AK ve (c) 5-AF moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında Si(100) elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar

Silisyum elektrotlarda diazonyum tuzları için kaydedilen voltamogramlarda, ikinci taramadan itibaren pik akımlarındaki azalmanın, diğer elektrotlara kıyasla oldukça yavaş olması da bu iki kademeli mekanizmanın bir sonucu olarak açıklanabilir. Bu nedenle Si yüzeyinde film gelişim prosesi GC ve HOPG'ye kıyasla çok yavaş bir kinetikle gerçekleşir. Si elektrotlarda in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının indirgenme piklerinin diğer iki elektroda kıyasla daha negatif potansiyelerde gözlenmesi de (Çizelge 4.1), Si gibi yüksek bir dirence sahip ( $0,010-0,020 \text{ ohm cm}^{-1}$ ) elektrotta indirgenmenin güçlükle gerçekleşmesiyle açıklanabilir.



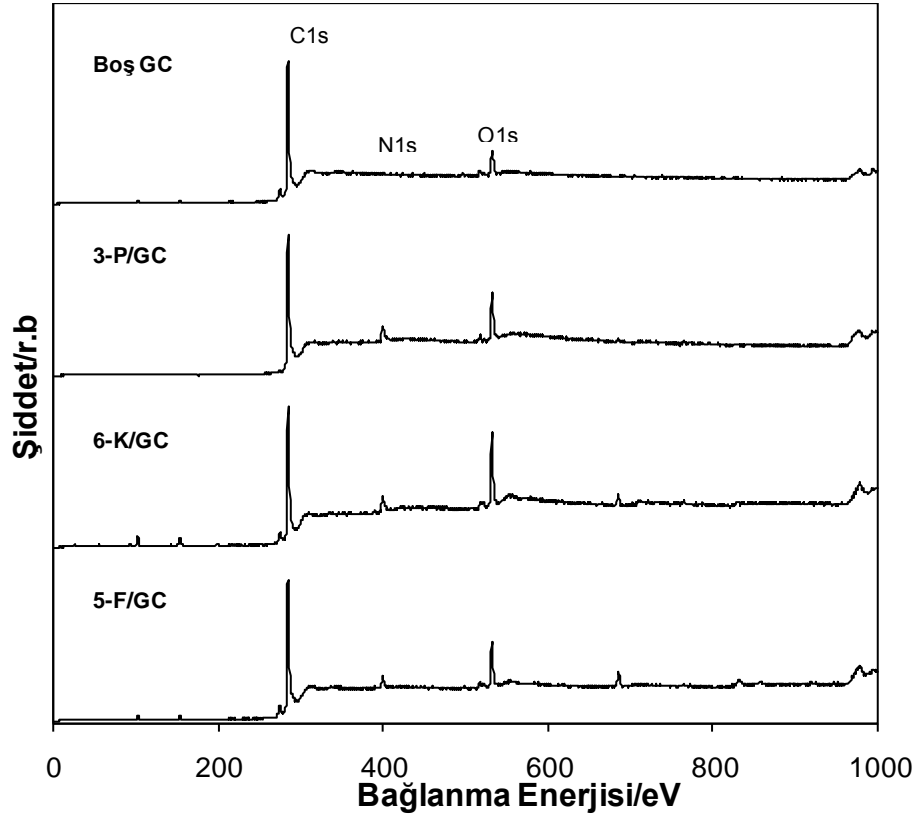
**Şekil 4.10.** İn-situ ortamda  $=\text{SiH}_2(100)$  elektrodu üzerinde piridin diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile piridin filminin oluşumunun şematik gösterimi



#### 4.5. Heteroaromatik Moleküller ile Kaplı Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Heteroaromatik moleküller ile GC ve Si yüzeyleri in-sitü ortamda voltametrik tarama yapılarak kaplandıktan sonra, filmlerin kompozisyonunu belirleyebilmek için X-ışınları fotoelektron spektroskopisinden (XPS) faydalanıldı. XPS analizlerinden önce modifiye elektrotlar sırasıyla su ve asetonitril içerisinde yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu.

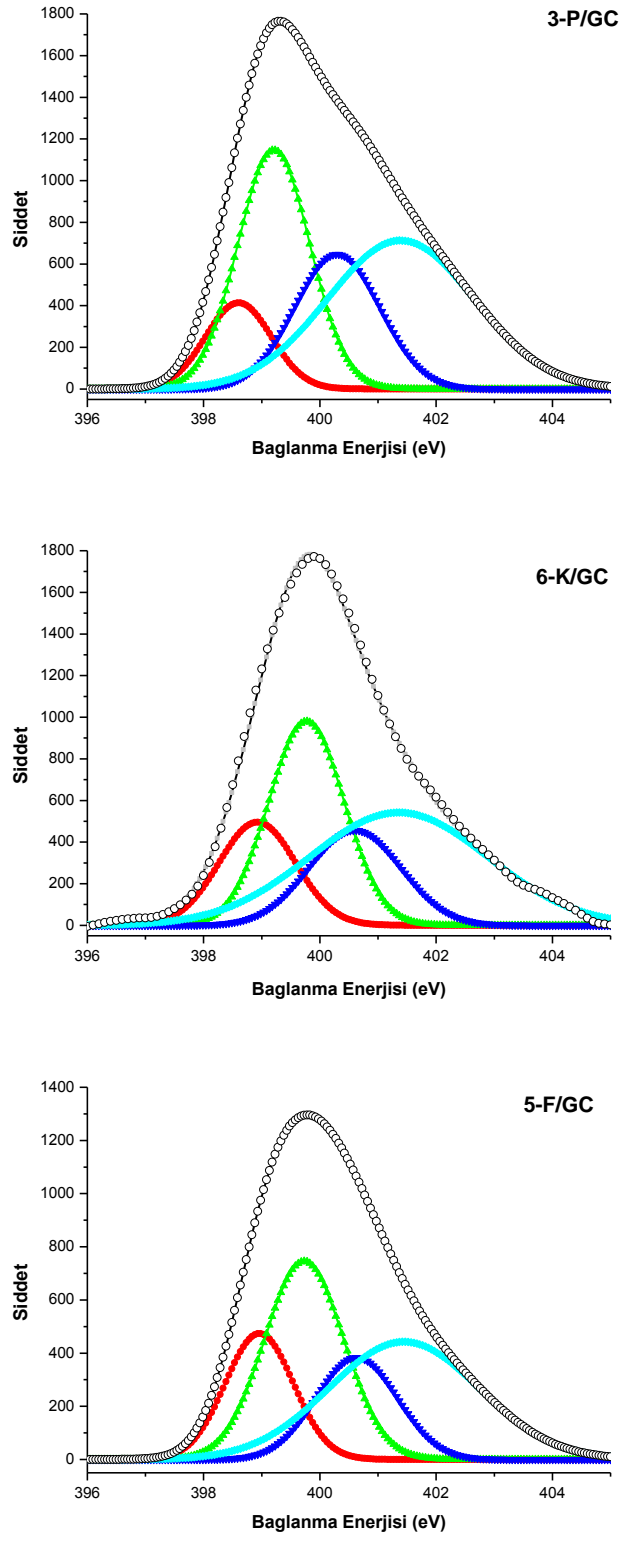
Şekil 4.11 boş GC ve modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumunu göstermektedir. Boş GC yüzeyinin spektrumu, GC yüzeyinin doğası ve yüzey hazırlama prosedürüne bağlı olarak yaklaşık 284 ve 532 eV'da sırasıyla karakteristik C1s ve O1s piklerini sergilemektedir (Chen and McCreery 1996). Elektrokimyasal kaplamadan sonra, elektrotların XPS spektrumu ise C1s ve O1s piklerine ilaveten yaklaşık 400 eV'da küçük bir N1s sinyali göstermektedir. Bu spektral değişim GC yüzeyler üzerinde heteroaromatik moleküllerin varlığı için kuvvetli bir delil sağlamaktadır.



Şekil 4.11. Boş ve modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumu

Tüm numuneler için N1s pikinin detaylı analizi tipik bir şekilde dört farklı komponentin varlığını göstermektedir (Şekil 4.12). Yaklaşık 399,7 eV'da gözlenen ana komponent nötral piridin benzeri azota atfedilebilir. Bu değer daha önce çeşitli metal yüzeyler üzerine adsorplanmış piridin ve benzeri moleküller için yayınlanmış literatür dataları ile iyi bir uyum içerisindedir (Hendrickson *et al.* 1969; Cohen and Merrill 1990; Bonello *et al.* 2002; Silien *et al.* 2009). Daha yüksek bağlanma enerjisinde gözlenen sinyal (yaklaşık 401,4 eV) ise halkadaki azot atomlarının serbest elektron çiftleri nedeniyle Lewis bazı olarak eylem yapan bu aromatik moleküller için in-sitü sentez şartları altında protonlanmış azot atomlarıyla ilişkili olabilir (Zhou *et al.* 1997, 1998; Zhou *et al.* 2004; Zubavichus *et al.* 2004). Bununla birlikte, bu XPS komponentinin, in-sitü diazonyum modifikasyon prosedürü süresince filmler üzerinde oluşan nitrozo gruplarından kaynaklandığı iyi bilinmektedir (Nowak and McCreery 2004; Breton and Belanger 2008). Üstelik asetonitril içerisinde piridin nitrozyum tetrafloroborat ile reaksiyonunun kararlı ve kristalin N-nitrozopiridinyum bileşikler verdiği not edilmelidir (Olah *et al.* 1965).

Bu faktörler göz önüne alınacak olursa hem nitrozo gibi okside olmuş azot türleri hem de protonlanmış azot atomlarının bizim sistemimiz için gözlenmesi oldukça muhtemeldir. Boş GC yüzeyi ile karşılaştırıldığında elektrokimyasal bir şekilde modifiye edilmiş yüzeylerin oksijen pik şiddetindeki önemli artış (yaklaşık %40) da bu teoriyi desteklemektedir. Ayrıca bu yarı pikin genişliği (fwhm 2,97 eV) diğer komponentlerinkinden önemli bir şekilde daha büyüktür. Bu durum birkaç farklı emisyonun varlığına işaret etmektedir. Sonuç olarak biz 401,4 eV'daki N1s pikinin protonlanmış azot atomları ve okside olmuş nitrozyum azot atomları olmak üzere her iki ihtimalide içerdiğine inanmaktayız.



Şekil 4.12. Modifiye GC elektrotlar için N1s bölge XPS spektrumları

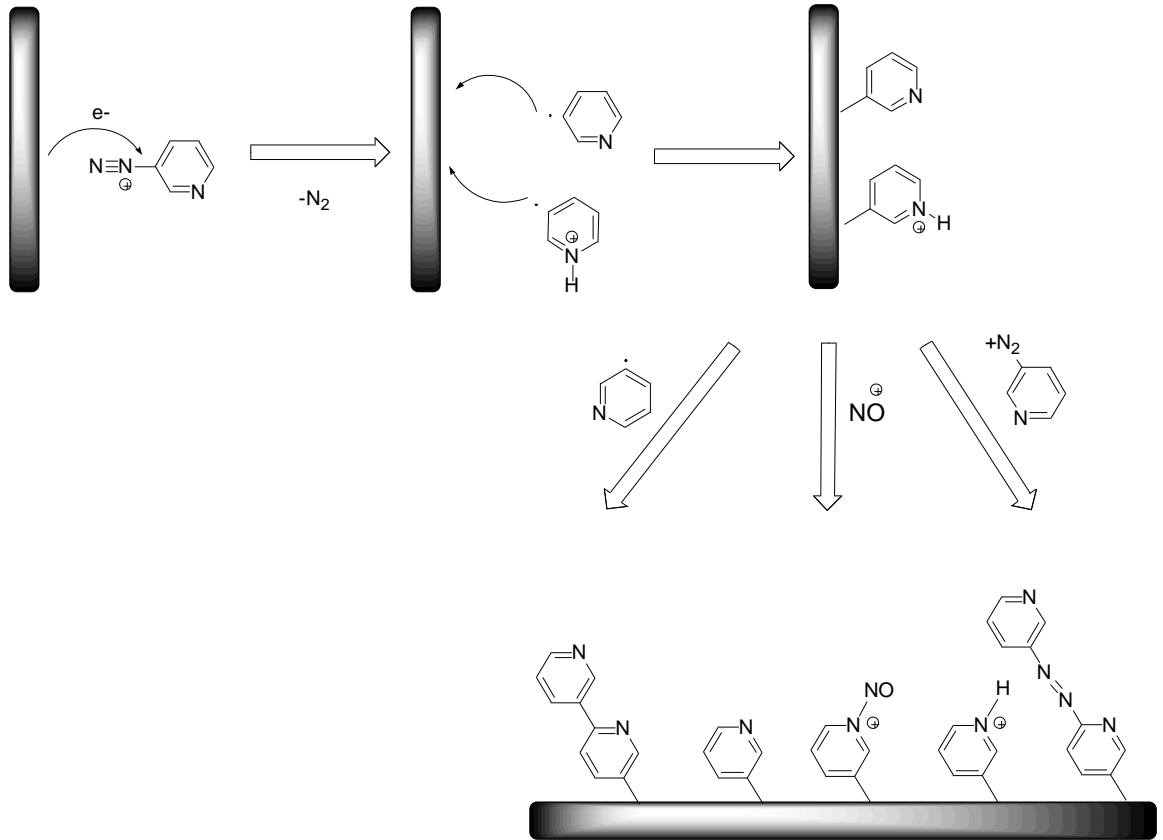
N1s bölgesinde daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen diğer pik ise diazonyum modifikasyon metodunda genellikle gözlenmekte ve bu pik, amino ve amonyum gibi indirgenmiş azot türlerine atfedilmektedir (Lehr *et al.* 2009). 400,6 eV'daki pik ise McCreery (Anariba and McCreery 2002) ve Belanger (Saby *et al.* 1997) tarafından önerildiği gibi filmlerdeki azo köprülerinin oluşumundan kaynaklanabilir.

**Çizelge 4.2.** Modifiye GC yüzeyleri için XPS verileri ve atomik kompozisyonlar

Film	C1s toplam atomik %	O1s toplam atomik %	N1s toplam atomik %	N1s pik eV (%)				$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )
3-P/GC	81,61	12,13	6,25	398,6 (10,12)	399,6 (30,63)	400,3 (20,51)	401,4 (38,75)	10,06×10 <sup>-10</sup>
6-K/GC	77,42	16,35	6,23	398,9 (15,24)	399,8 (29,55)	400,6 (16,83)	401,4 (38,37)	10,58×10 <sup>-10</sup>
5-F/GC	85,17	10,41	4,42	398,9 (17,12)	399,7 (31,20)	400,6 (16,55)	401,4 (35,13)	6,82×10 <sup>-10</sup>

Filmler için C, N ve O'nun atomik yüzey konsantrasyonları XPS spektrumları analiz edilerek belirlendi ve ilişkili parametreler çizelge 4.2'de özetlendi. Her bir kaplı tabaka için tipik azot elementinin karbona karşın atomik oranı %4-%6 arasında değişmektedir. Bu değerler, karbon atom yüzde yoğunluğu düzlem grafitin yüzey yoğunluğuna eşit olarak ( $7,3 \times 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>) kabul edilip yüzey konsantrasyonuna dönüştürüldüğünde (Liu and McCreery 1995; Harnisch *et al.* 2001), tipik yüzey kaplama değerleri ( $\Gamma$ ), 3-P/GC, 6-K/GC ve 5-F/GC filmleri için sırasıyla  $10,06 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>,  $10,58 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> ve  $6,82 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> olarak belirlendi. Literatürde yatay bir şekilde adsorplanmış tek tabaka piridinin yüzey kaplama değeri  $1,4 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> olarak verilirken; yüzeye dikey bir şekilde yönlenmiş piridin molekülleri için daha yüksek paketlenme yoğunluğu ( $7 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>) elde edilmiştir (Stolberg *et al.* 1991). Benzer şekilde izokinolinin yatay ve dikey yönlenmeleri için maksimum paketlenme yoğunlukları sırasıyla  $2,7 \times 10^{-10}$

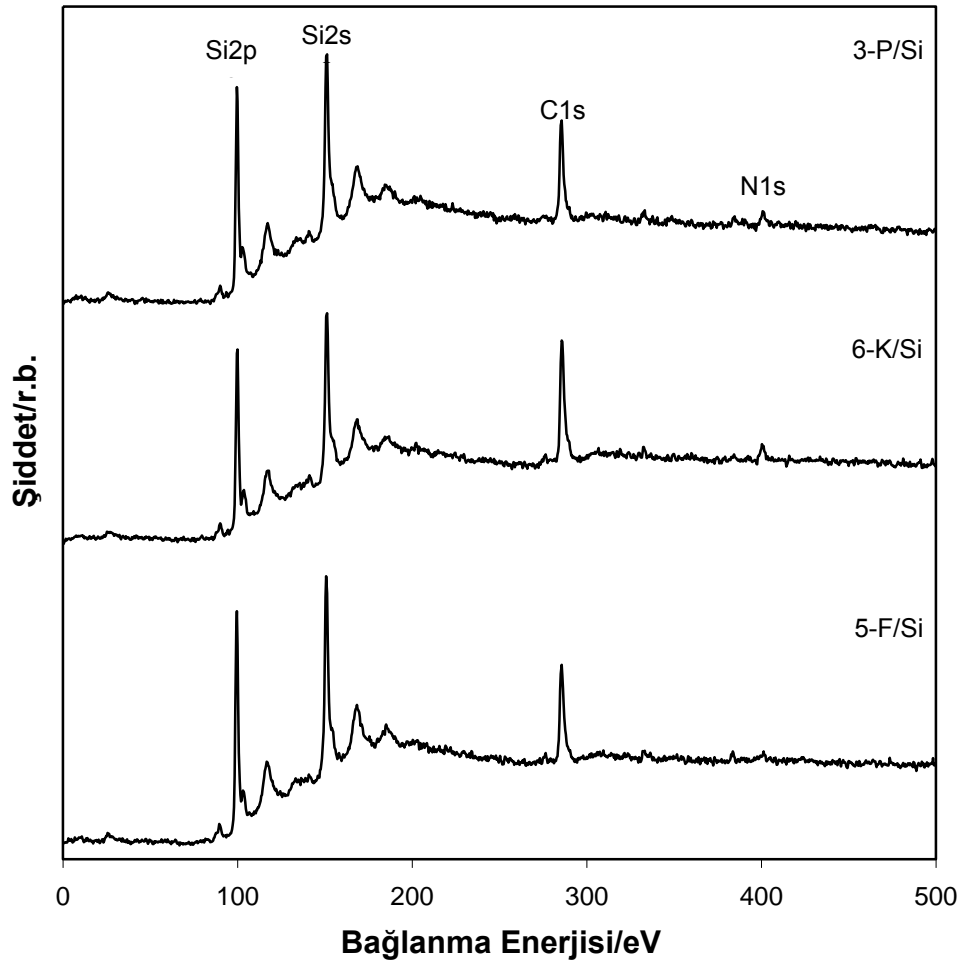
$10$  ve  $6,2 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  olarak belirlenmiştir (Herman *et al.* 1981). Bu değerler ve XPS ile belirlenen sonuçlar karşılaştırıldığında, bizim sistemimiz için heteroaromatik moleküllerin GC yüzeyi üzerinde dikey olarak düzenlenmiş, iyi paketlenmiş ve tek tabaka kalınlığına oldukça yakın filmler oluşturduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca bu yüzey konsantrasyonları 3-P ve 6-K filmlerinin hemen hemen aynı kalınlığa sahip olduğunu ve onların 5-F filminden daha kalın olduğuna işaret etmektedir. Böylece XPS sonuçları da in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal davranışında gözlenen farkı (Şekil 4.5) doğrulamakta ve 5-F tabakasının gelişiminin piridin ve kinolinin gelişiminden daha zor olduğuna işaret etmektedir.



**Şekil 4.13.** Heteroaromatik moleküllerin in-sitü şartlarda önerilen film oluşum mekanizması

XPS sonuçlarına dayanarak heteroaromatik moleküllerin in-sitü şartlarda önerilen yüzey modifiye film oluşum mekanizması şekil 4.13'de verilmektedir. İlk adımda, in-sitü

şartlarda oluşan diazonyum tuzları elektron transfer prosesine maruz kalarak heteroaromatik radikalleri oluşturmaktadır. Bu oldukça reaktif radikaller GC elektrot yüzeyine bağlanarak C-C bağı oluşturur. Bunun yanısıra oluşan radikaller çözelti fazında aril radikal-aril radikal dimerleşme reaksiyonuna maruz kalırken, elektrot yüzeyinde de daha önceden bağlanmış heteroaromatik moleküller ile radikal-yüzey molekül reaksiyonu ile yüzey polimerizasyonunu gerçekleştirebilirler. Bu yüzey polimerizasyon mekanizmasının hızı için en önemli faktör yüzeydeki molekülün yapısı ve konformasyonudur (Allongue *et al.* 2003). Söz konusu bu ihtimaller yanısıra çalışılan sistem için en muhtemel durum türlerin  $\text{HBF}_4$  ortamında protonlanmasıdır. Ayrıca nitrozonyum tuzu ( $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ) içeren asetonitril çözeltisinde kararlı nitrozopiridinyum tip türler oluşmaktadır (Olah *et al.* 1965).

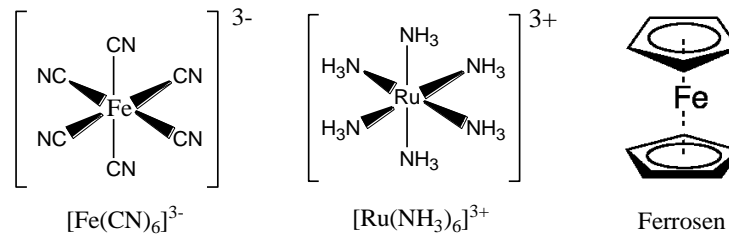


**Şekil 4.14.** Modifiye Si(100) yüzeyleri için kaydedilen geniş bölge XPS spektrumları

İn-sitü oluşan üç farklı diazonyum tuzu için voltametik tarama yapılarak Si(100) elektrotların modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra, bu yüzeylerin karakterizasyonu da XPS spektroskopisi ile araştırıldı. Şekil 4.14, 3-P/Si, 6-K/Si ve 5-F/Si yüzeyleri için kaydedilen XPS spektrumlarını göstermektedir. Her üç spektrumda 99,6, 150,8, 285 ve 400 eV merkezli karakteristik Si2p, Si2s, C1s ve N1s pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca spektrumların Si2p bölgesinde SiO<sub>2</sub>'den kaynaklanan 103,7 ve 154,8 eV merkezli piklerin gözlenmemesi yüzeyde oksit filminin mevcut olmadığına işaret etmektedir. Bu spektrumlara dayanarak silisyum elektrot yüzeylerinin de, GC yüzeyleri gibi azot donör atomu içeren heteroaromatik moleküller ile kaplandığı sonucu çıkarılabilir.

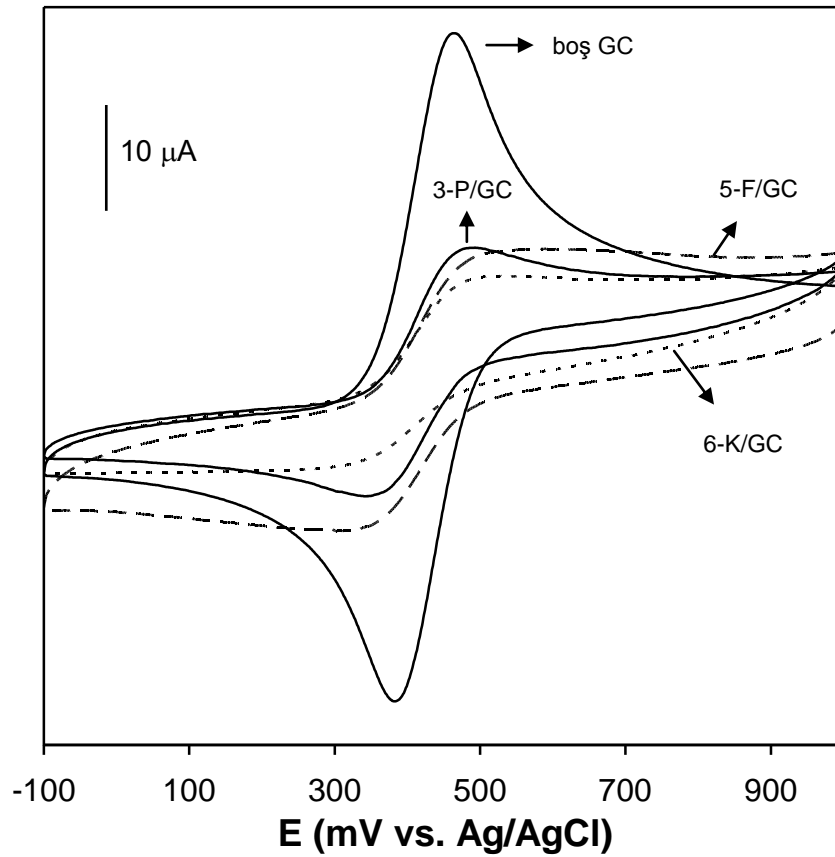
#### 4.6. Modifiye Filmlerin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşı Bariyer Etkisi

Organik moleküller ile kaplı elektrotlarda elektroaktif türlerin dönüşümlü voltamogramının incelenmesi filmlerin varlığını ve onların blokasyon davranışını çalışmak için geleneksel bir yöntemdir. Bu nedenle piridin, kinolin ve fenantrolin modifiye elektrotların elektron transfer blokasyon analizi makroskopik bir şekilde, sıklıkla araştırılan Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> ve ferrosen gibi üç farklı elektroaktif redoks türünün varlığında, sulu ve susuz ortamlarda araştırıldı.



Blokasyon etkisini analiz etmek için kullanılan modifiye elektrotlar, her bir in-sitü oluşan diazonyum tuzlarını içeren çözeltilerde GC elektrotlar kullanılarak 20 voltametik dönüşümlü tarama sonucunda hazırlandı. Voltametik taramadan sonra elektrotlar, reaksiyona girmemiş diazonyum tuzunu uzaklaştırmak için ultrasonik banyoda asetonitril içinde yıkandı ve daha sonrasında redoks aktif moleküllerini içeren çözeltilere transfer edildi.

Şekil 4.15 boş GC ve heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrotlar için 1 mM ferrosen ve 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Umulduğu gibi ferrosen redoks türü boş GC elektrotta ferrosenin yükseltgenme ( $E_{\text{pa}}=475$  mV) ve yeniden indirgenmesine ( $E_{\text{pc}}=375$  mV) karşılık gelen difüzyon sınırlı bir elektron transfer prosesi ile dönüşümlü bir pik ( $E_{1/2}=420$  mV) sergilemektedir. Heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrotlar kullanılarak kaydedilen voltamogramlar ise, artan pik potansiyel farkı ( $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ) ve azalan iletkenlik ile (Çizelge 4.3) ferrosenin oksidasyonu ve yeniden redüksiyonuna karşılık gelen bu faradayik akımların, filmler tarafından önemli bir şekilde inhibe olduğunu göstermektedir.



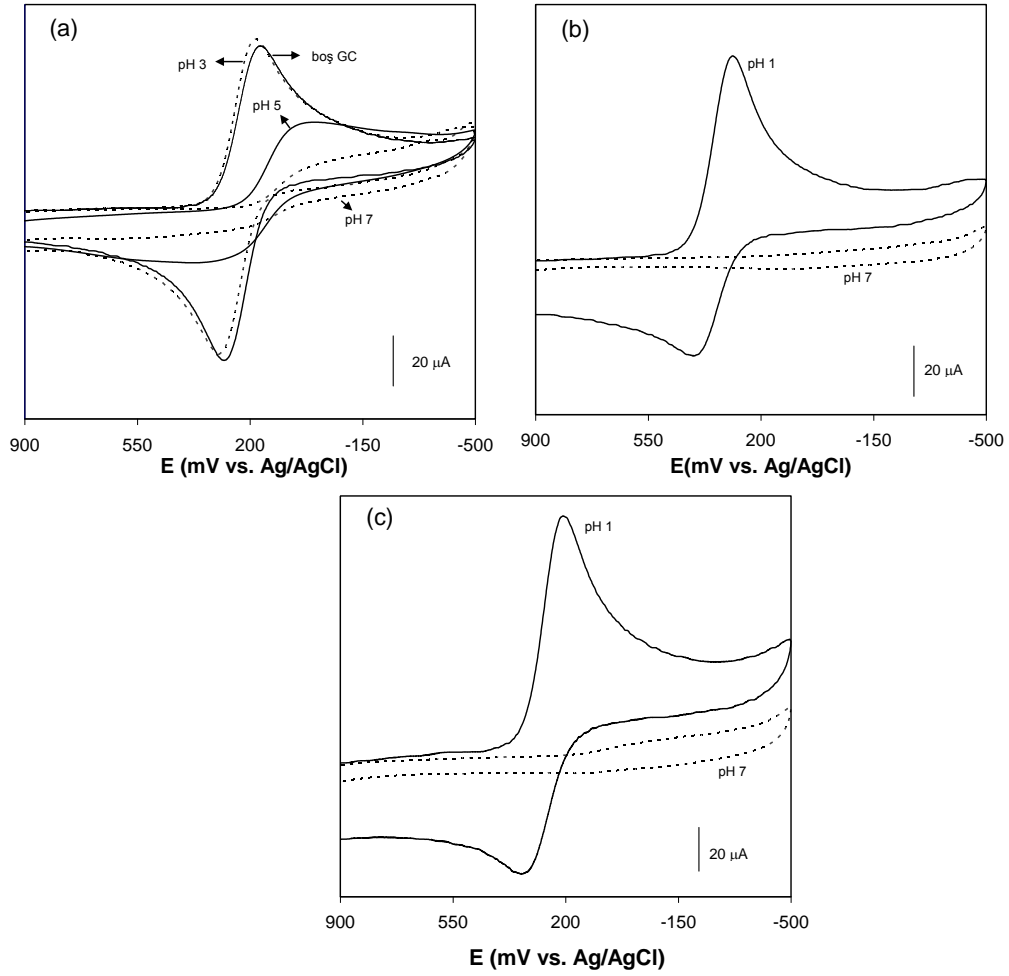
**Şekil 4.15.** Boş ve modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM ferrosen ve 0,10 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen voltamogramlar



**Çizelge 4.3.** Boş ve modifiye GC elektrotlarda 1,0 mM ferrosen ve 0,10 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde 0,2 V s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen voltamogramlar için pik potansiyel farkı ve pik akım değerleri

<i>Elektrot</i>	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$I_{pa}/I_{pc}$
Boş GC	79,4	30,90	24,34	1,26
3-P/GC	142,3	13,21	7,42	1,78
6-K/GC	179,9	10,68	4,72	2,26
5-F/GC	198,6	12,78	10,32	1,24

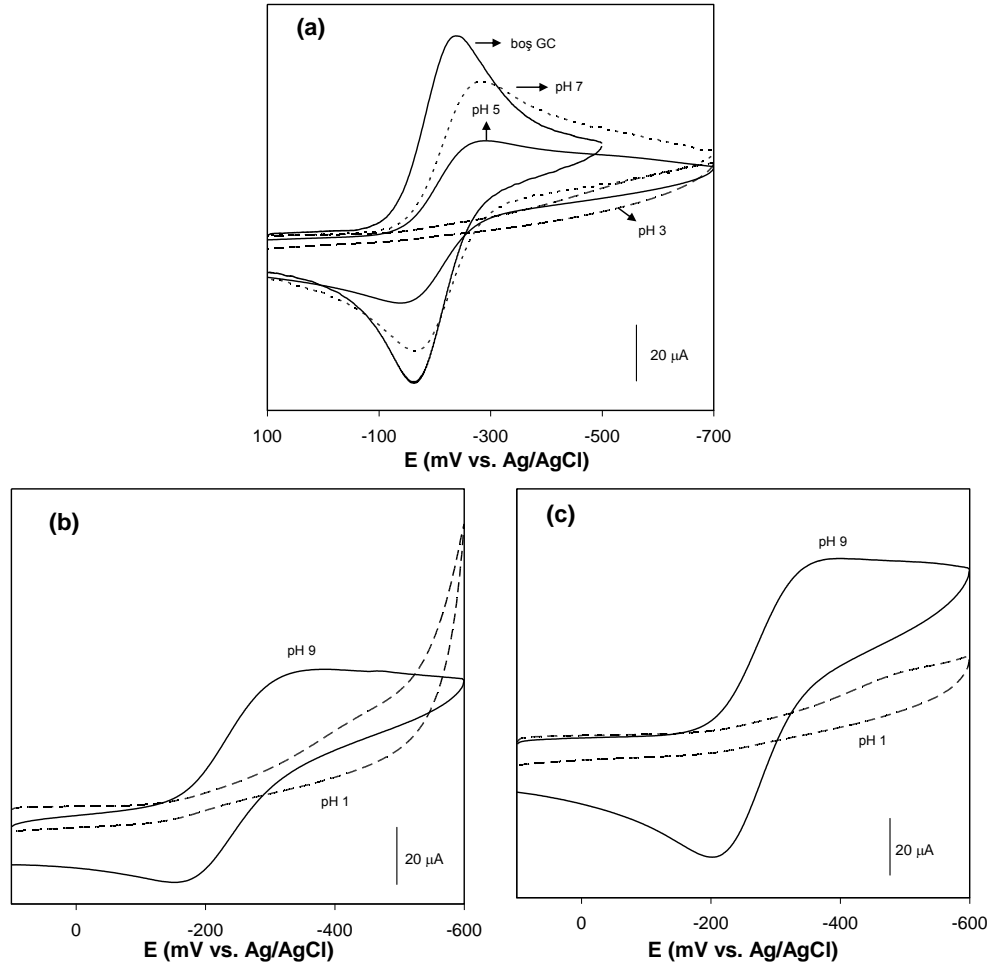
Sonuç filmlerin elektrokimyasal davranışının daha ileri analizini yapabilmek için farklı pH çözeltilerinde, pozitif ve negatif yüklü Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> redoks türleri kullanılarak voltamogramlar alındı. Şekil 4.16 ve 4.17, pH'nın bir fonksiyonu olarak sırasıyla 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ve 1 mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> içeren çözeltilerde filmler için kaydedilen voltamogramları göstermektedir. Ferrosen'e benzer bir şekilde her iki elektroaktif tür boş GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar sergilemektedir. Modifiye GC elektrotlar üzerinde K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>'nın redoks davranışı incelendiğinde ise (Şekil 4.16), düşük pH'larda pik akımlarında azalma ve pik potansiyel farklarında artış ile ferrisiyanürün redüksiyon ve oksidasyon pikleri görülmektedir. Buna karşın artan pH ile kaydedilen akım hızla azalmakta ve elektrot/çözelti arayüzeyinin yüklenme ve deşarj olması nedeniyle fakir bir kapasitif akım ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan, Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> redoks molekülü olarak kullanıldığı zaman (Şekil 4.17), Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>'e kıyasla tam tersi bir durum söz konusu olmaktadır. Her bir modifiye film düşük pH'larda akım göstermezken; artan pH ile pik biçimli voltamogramlar sergilemektedir.



**Şekil 4.16.** (a) 3-P, (b) 6-K ve (c) 5-F modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM  $K_3Fe(CN)_6$  içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar

Modifiye elektrotlarda dönüşümlü voltamogramın biçimi ve akım cevabı filmin kalınlığı ve yapısal düzeni, redoks aktif türlerin boyutu ve kimyasal doğası ve film ve redoks aktif moleküllerini içeren çözücü ortamı gibi birçok değişkene bağlıdır.

*Filmin Yapısal Düzeni:* Genellikle filmin fakir veya etkili kaplanma miktarına bağlı olarak farklı voltametrik cevaplar görülmektedir. Şayet film oldukça kusurlu ve fakir kaplanmış bir yapıya sahipse, elektroaktif türler rahatlıkla bu kusurlardan elektrot yüzeyine yaklaşacak ve elektron transferini gerçekleştirebilecektir. Şayet elektrot yüzeyi organik moleküller ile etkili bir şekilde kaplanmışsa, substrattan redoks aktif türlere elektron transferi, molekül yapısına bağlı olarak elektron tünellemesi ile olacaktır (Porter *et al.* 1987; Chailapakul *et al.* 1993; Clegg *et al.* 1999).



**Şekil 4.17.** (a) 3-P, (b) 6-K ve (c) 5-F modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar

*Redoks Aktif Moleküllerin yapısı ve Boyutu:* Redoks aktif moleküllerin yapısı ve boyutu tabakanın voltametrik cevabında oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Şayet redoks aktif türlerin boyutları film içindeki kusurlardan daha küçük ise, onlar oldukça kolay bir şekilde elektrot yüzeyine yaklaşabilirler (Chailapakul *et al.* 1995). Bununla birlikte daha büyük redoks türleri filmin dışında kalırlar. Bizim deneysel şartlarımız altında redoks aktif moleküllerin çapı yaklaşık 5-6 Å arasında değişmektedir. Ayrıca pozitif yüklü  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  yüzeye duyarsız elektron transfer kinetiği ile basit dış küre redoks çiftidir. Oysa  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , elektrodun yüzeyine bağlı olarak elektron transferi gerçekleştiren bir iç küre monoelektronik redoks türüdür. (Chen and McCreery 1996)

*Solvatasyon Etkisi:* GC elektroda bağlanan hidrofobik organik moleküller sulu ortamdan ziyade organik çözücü ortamında daha fazla solvate olma eğilimindedirler. Böylece organik çözücüler içerisinde filmin içine doğru iyonların geçişi mümkün olabilecektir.

Bu faktörler düşünüldüğü zaman modifiye filmlerin dönüşümlü voltametrik karakteristikleri şöyle açıklanabilir: İlk sonuç olarak, aprotik ortamda ferrosenin her üç film içinde çok belirgin olmasa bile voltametrik pik cevabı göstermesi filmlerin azda olsa kusurlar içerdiğine işaret etmektedir. Üç farklı heteroaromatik film yapısı kendi aralarında karşılaştırıldığında ise, 6-aminokinolinden oluşan kaplamanın en yüksek verime sahip olduğu; 5-aminofenantrolin diazonyum tuzlarının indirgenmesiyle oluşan filmin ise en az oranda kaplandığı söylenebilir. Bu sonuç diazonyum tuzlarının indirgenmesi esnasında elde edilen voltamogramlardan (Şekil 4.5) hesaplanan yük değerleri ile oldukça uyumludur. Sulu ortamda asidik ve bazik olmak üzere farklı pH'larda  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  için kaydedilen voltamogramlardaki değişim ise redoks aktif türlerin kimyasal yapısı ve modifiye yüzey/elektroaktif tür arasındaki elektrostatik etkileşmelerle açıklanabilir (Saby *et al.* 1997; Sherdedani *et al.* 2007).

Piridin tipi heteroaromatik moleküllerin bazik karaktere sahip olması nedeniyle, düşük pH değerlerinde artan proton konsantrasyonuna bağlı olarak yüzeylerin protonasyonu gerçekleşecek ve yüzeyler pozitif yüklenecektir. Böylece pozitif yüklü bu filmler  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  gibi negatif yüklü bir türün camsı karbon elektrot yüzeyine ulaşmasını engellemeyecek, hatta güçlü elektrostatik etki ile onun yüzeye ulaşmasını teşvik edecektir. Bu nedenle  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  düşük pH'larda belirgin ve pik biçimli voltametrik cevaplar göstermektedir. Pozitif yüklü  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  iyonları içeren çözeltide kaydedilen voltamogramlarda, modifiye yüzey ve elektroaktif tür arasındaki elektrostatik etkileşme yaklaşımını desteklemektedir. Düşük pH değerlerinde pozitif yüklü redoks molekülü, pozitif yüklü yüzey ve pozitif yüklü redoks molekülü arasındaki elektrostatik itme nedeniyle elektrot yüzeyine ulaşamazken; yüksek pH değerlerinde film nötral bir yapı kazandıkça  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 'ün elektron transferini gerçekleştirme ihtimaliyeti artmaktadır (Saby *et al.* 1997).

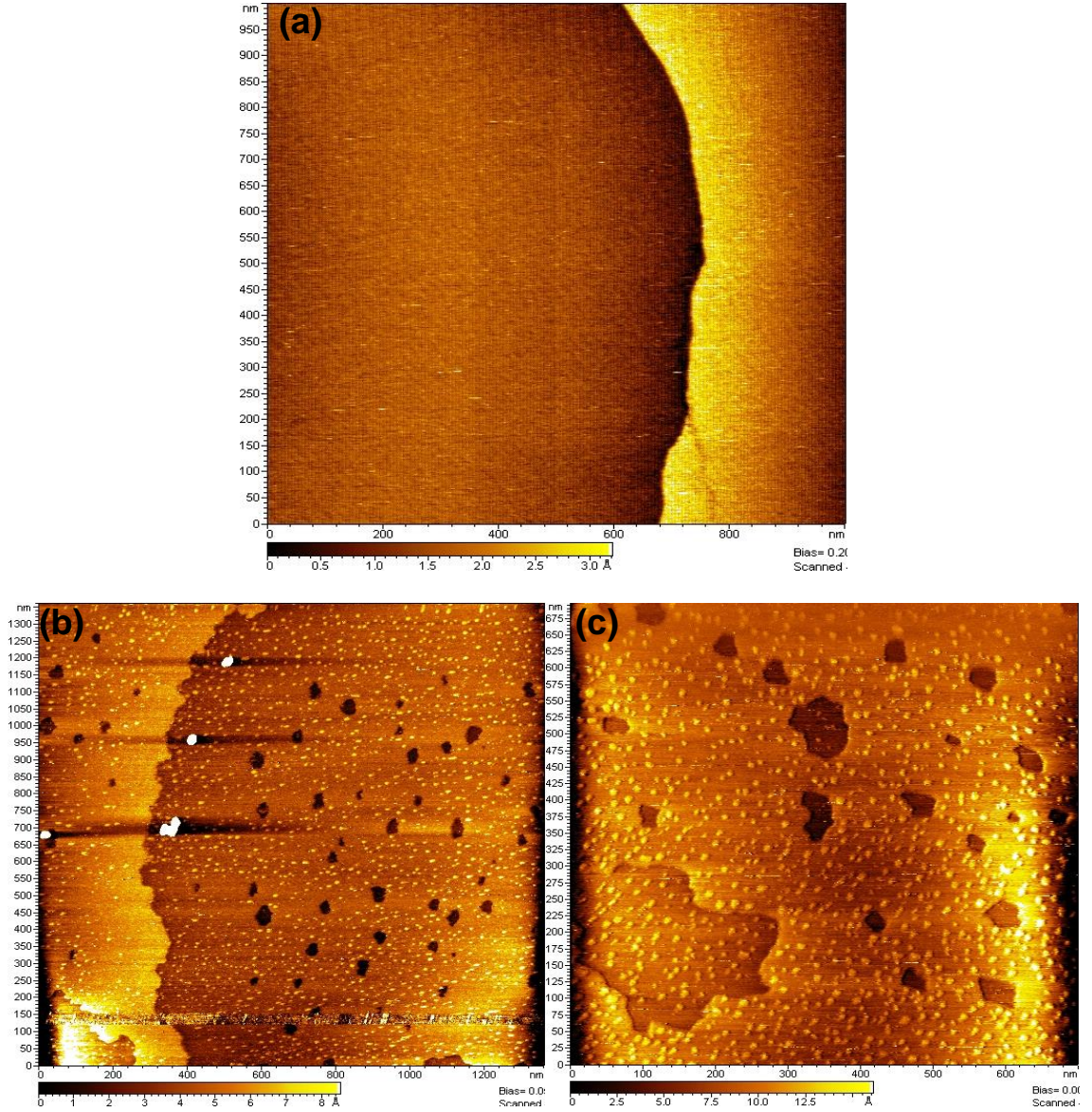
#### 4.7. Ligand Modifiye Filmlerin Morfolojik Analizi

XPS ile karakterizasyonu gerçekleştirilen ve elektrokimyasal yöntemler ile blokasyon özellikleri incelenen ligand ince filmlerinin Au(111) elektrotlar üzerindeki morfolojisini belirleyebilmek için taramalı tünelleme mikroskopundan (STM) faydalanıldı.

Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin karbon, altın ve silisyum gibi elektrot yüzeyleri üzerindeki protonlanmış olan amin sonlu filmlere ilgisi olduğu ve yüzeyde elektrostatik etkileşmeler sonucu N-Au bağı oluşturması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Kim and Lee 2004; Zhu *et al.*1999; Mendes *et al.*2004). Bu çalışmalar ışığında öncelikle 6-AK ve 5-AF ile Au(111) yüzeylerinin in-sitü olarak sulu ortamda farklı voltametrik tarama yapılarak kaplandıktan sonra, filmlerin karakterizasyonu için modifiye elektrotlar sırasıyla su, asetonitril ve aseton içerisinde ultrasonik banyoda yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu. Daha sonra hem boş Au(111) hemde in-sitü olarak 20 voltametrik tarama ile 6-AK ve 5-AF modifiye Au(111) elektrotlar bir saat süre ile negatif yüklü olan sitrat kaplı altın nanopartiküllerden oluşan çözeltiye daldırıldı. Bu işlemin amacı modifiye Au(111) üzerinde bazik özellik sergileyen kinolin ( $pK_a=4,94$ ) ve fenantrolin ( $pK_a=4,75$ ) halkalarının asidik ortamda protonlanmış pozitif yüklü heteroaromatik filminin, halkadaki azot ile negatif yüklü sitrat kaplı altın nanopartiküller arasında elektrostatik etkileşme sonucu S-Au bağına benzer N-Au bağının oluşmasıdır (Downard *et al.*2006). Bunun sonucunda da yüzeydeki filmin altın nanopartikül sonlu olması nedeni ile film bölgesinin STM deki görüntüsü alınarak Au(111) yüzeyindeki filmin morfolojik oluşumu hakkında bilgi almaktır.

Şekil 4.18'de boş temiz Au(111) elektrotunun sitrat kaplı altın nanopartikül içeren çözeltiye 1 saat süreyle daldırılması sonucu (a), in-sitü ortamda kinolin modifiye Au(111) elektrotun bir saatlik sitrat kaplı altın nanopartikül içeren çözeltiye daldırılması sonucu (b) ve fenantrolin modifiye edilmiş Au(111) elektrotun yine bir saatlik sitrat kaplı altın nanopartikül içeren çözeltiye daldırılması sonucu (c) STM görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden boş Au(111)'de altın nanopartikül gözlenmezken 6-K ve 5-F modifiye Au(111) elektrotlar üzerinde altın nanopartiküller görülmektedir. Bu

durum da Au(111) yüzeylerinin ligand filmleriyle arzulan modifikasyonun gerçekleştiği düşüncesini artırmaktadır.



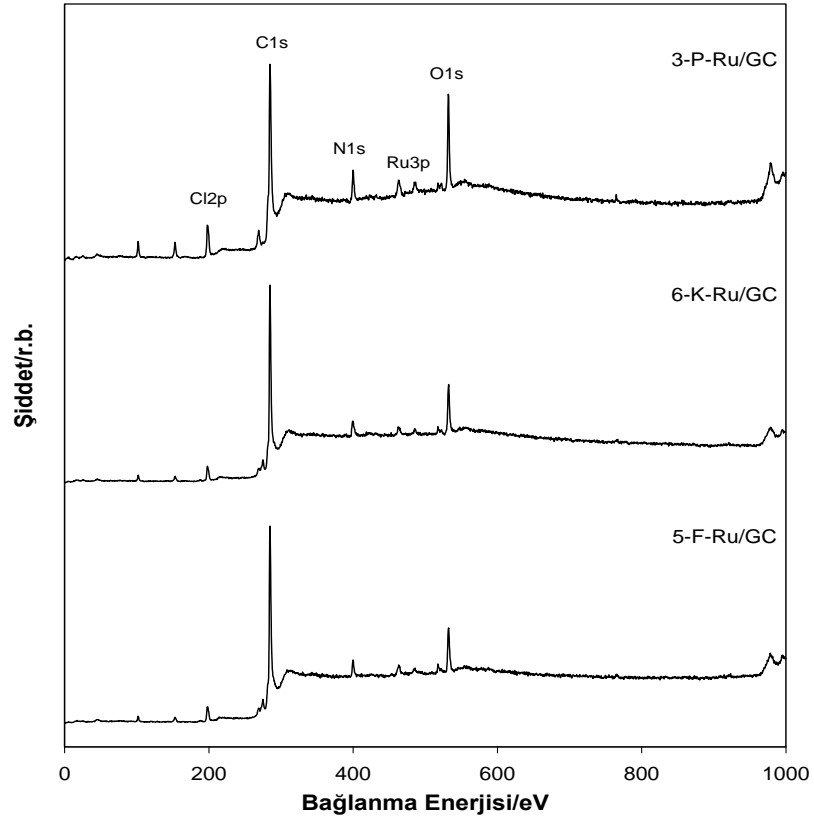
**Şekil 4.18.** Au(111) elektrotlar üzerinde, bir saat süre ile sitrat kaplı altın nanopartikül çözeltisinde bekletilmesi sonucu, (a) Boş Au(111) ve Au(111) elektrotlar üzerinde 20 voltametrik tarama ile modifiye edilmiş, (b) 6-K ve (c) 5-F filmleri için alınan STM görüntüleri

#### 4.8. Ligand Modifiye Elektrot Yüzeyleri Üzerinde Organometalik Filmlerin Oluşumu ve Karakterizasyonu

Heteroaromatik moleküller ile elektrot yüzeyleri elektrokimyasal olarak modifiye edildikten sonra, çalışmamızın ikinci aşamasında ligand modifiye filmlerin sonuç organometalik filmlerine dönüşümü gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda piridin, kinolin ve fenantrolin ligand molekülleri ile kaplanmış olan GC ve Si yüzeyler  $\text{RuCl}_3$  içeren metanol/HCl çözeltisinde tüm gece boyunca kompleks oluşum reaksiyonuna maruz bırakıldı. Elde edilen organometalik filmler sırasıyla su ve metanol ile ultrasonik banyoda yıkandıktan sonra azot atmosferinde kurutuldu. Filmlerin karakterizasyonu XPS spektroskopisinden faydalanılarak gerçekleştirildi.

GC yüzeylerinde oluşturulan organometalik filmlerin geniş bölge XPS spektrumları şekil 4.19'da ve pik parametreleri çizelge 4.4'de verilmektedir. Tüm spektrumların, heteroaromatik filmlerde gözlenen C1s, N1s ve O1s piklerinin yanısıra Ru3p ve Cl2p piklerini göstermesi, GC yüzeyler üzerinde arzulanan kovalent bağlı organometalik filmlerin oluşumuna işaret etmektedir.

Filmlerin yapısı hakkında daha detaylı bilgi elde edebilmek için N1s, Ru3p ve Ru3d-C1s bölge spektrumları incelendi. Organometalik filmler için Ru3p ve Ru3d-C1s bölge spektrumları şekil 4.20'de görülmektedir. Her üç film için Ru3p<sub>3/2</sub> ve Ru3p<sub>1/2</sub> dublet pikleri (Şekil 4.21.a) yaklaşık 463,4 ve 485,5 eV'da belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Nalla *et al.* 2005). Diğer yandan C1s piklerinin bağlanma enerjisine oldukça yakın olan Ru3d pikleri, karbon elektrot ve heteroaromatik halkaların C1s sinyalleri tarafından maskelenmektedir. Bununla birlikte, spektrumlarda yaklaşık 282,2 eV'da gözlenen geniş bantlar (Şekil 4.20.b) Ru3d<sub>5/2</sub> emisyonuna atfedilebilir (Panziera *et al.* 2006; Patrocínio *et al.* 2008). Ayrıca bu bölgede RuO<sub>2</sub> (280,8 eV) ve RuO<sub>3</sub> (283,3 eV) gibi okside olmuş türlerden kaynaklanan piklerin varlığında gözlenmedi (Huang *et al.* 1989; Marwan *et al.* 2005).

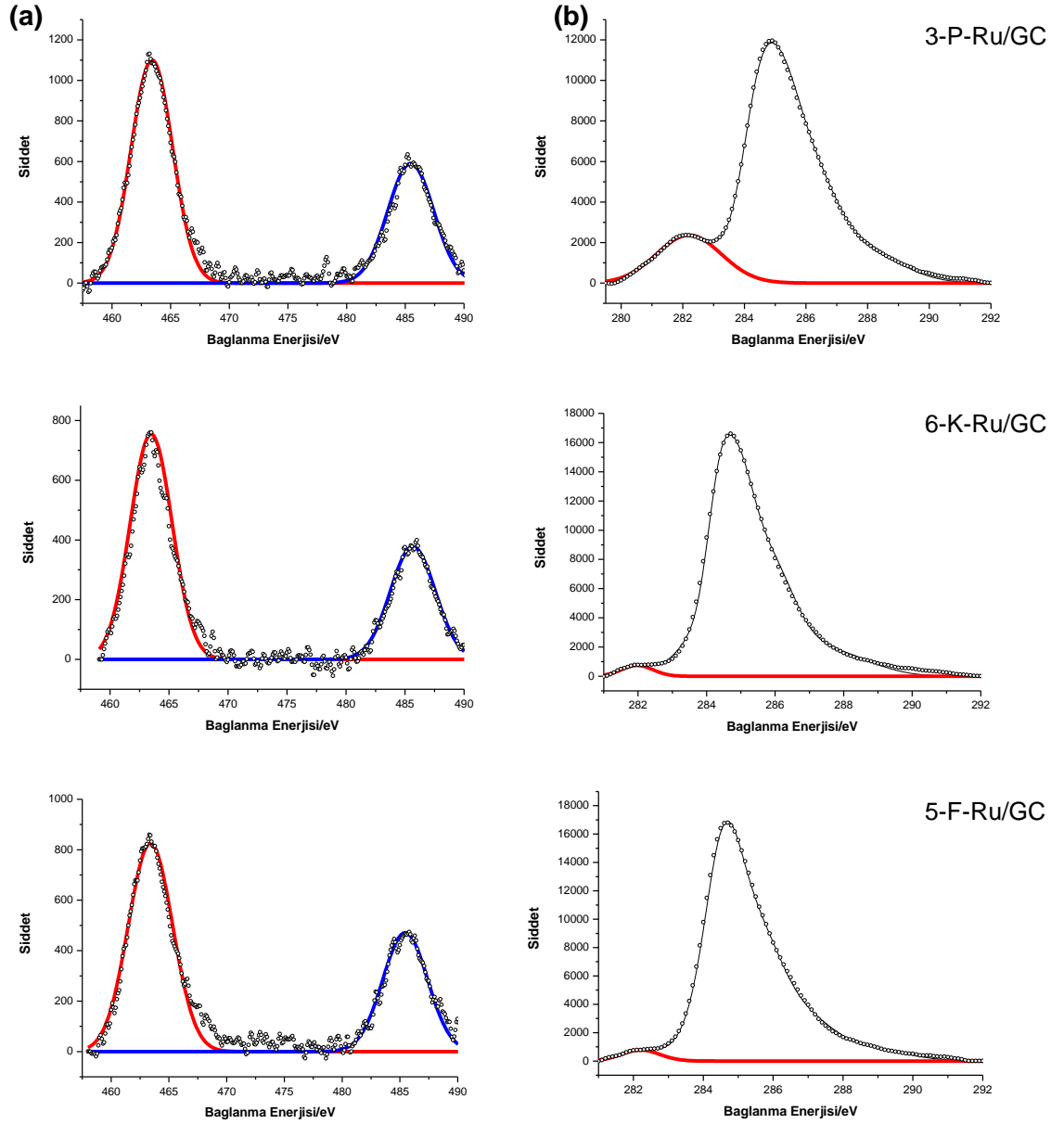


Şekil 4.19. RuCl<sub>3</sub> ile muamele edilen modifiye GC elektrotlar için kaydedilen XPS spektrumları

Çizelge 4.4. Organometalik filmlerin Ru3p, Ru3d ve N1s bölge XPS parametreleri

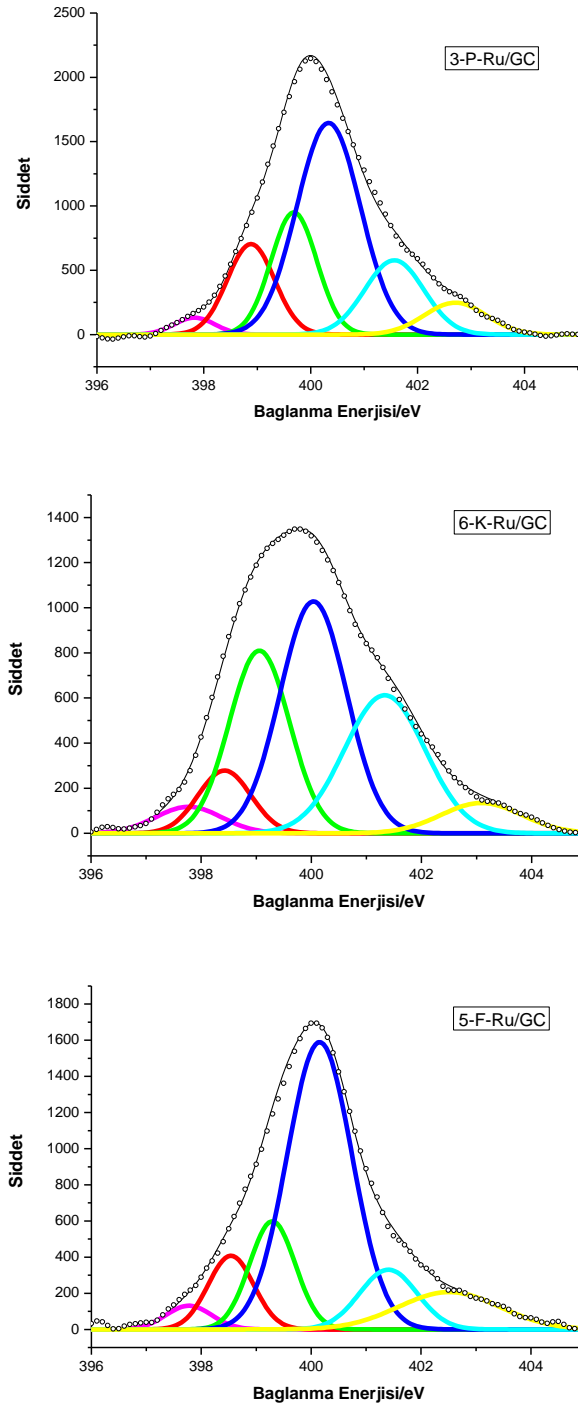
Film	Ru3p			Ru3d			N1s		
	Ru3p3/2 (eV)	Ru3p1/2 (eV)	Ru3d5/2 (eV)	Ru3d3/2 (eV)	Ru3d5/2 (eV)	Ru3d3/2 (eV)	N1s (eV)	N1s (eV)	N1s (eV)
3-P-Ru/GC	463,4	485,5	282,2	397,8	398,9	399,7	400,4	401,6	402,7
6-K-Ru/GC	463,5	485,6	282,0	397,8	398,4	399,2	400,2	401,3	403,0
5-F-Ru/GC	463,4	485,5	282,2	397,8	398,5	399,3	400,3	401,4	402,5





**Şekil 4.20.** Organometalik filmler ile modifiye edilmiş GC elektrotların (a) Ru3p ve (b) Ru3d-C1s bölge XPS spektrumları

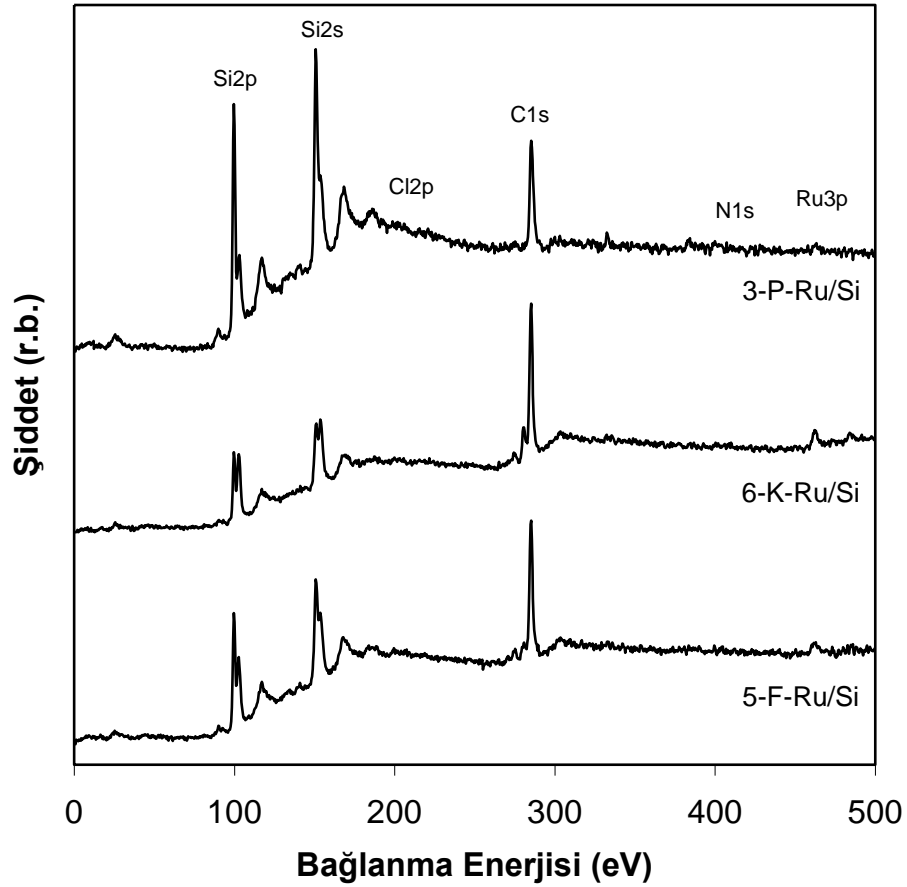
Yüzeylerin N1s sinyalleri incelendiğinde, farklı bağlanma enerjilerinde altı farklı pikin varlığı belirlendi (Şekil 4.21). N1s bölge spektrumları, ligand modifiye GC yüzeyler için kaydedilen daha önceki spektrumlarla (Şekil 4.12) karşılaştırıldığı zaman, yaklaşık 400,3 eV'da baskın bir pikin yanısıra, 397,8 ve 402,7 eV'da iki yeni komponent ortaya çıkmaktadır. Ayrıca 401,4 eV'daki pikin şiddeti ve genişliği azalırken, 398,8 ve 399,7 eV'daki pikler bu spektrumlarda da görülmektedir.



**Şekil 4.21.** Organometalik filmler ile modifiye edilmiş GC elektrotların N1s bölge XPS spektrumları

400,3 eV'daki temel pik, rutenyum komplekslerinin oluşumundan sonra yaklaşık 0,5-0,6 eV'luk N1s bağlanma enerjisinin kayması nedeniyle rutenyum merkez metal atomu

ile koordine olmuş azot atomlarına atfedilebilir (Huc *et al.* 1999; Haensch *et al.* 2008). 402,7 eV'daki N1s spektrumunun diğer komponenti ise rutenyum, demir ve kobaltın nitrozil kompleksleri için genellikle görülen Ru—N=O bağına karşılık gelmektedir (Nefedov *et al.* 1978; Nappier *et al.* 1975). Bu sonuç, in-sitü diazonyum modifikasyon prosedürü süresince ligand modifiye yüzeyler üzerinde oluşan nitrozo gruplarının metal koordinasyon küresine katıldığına işaret etmektedir. Diğer yandan 397,8 eV'daki pikin nedeni hala tam olarak aydınlatılamamıştır.

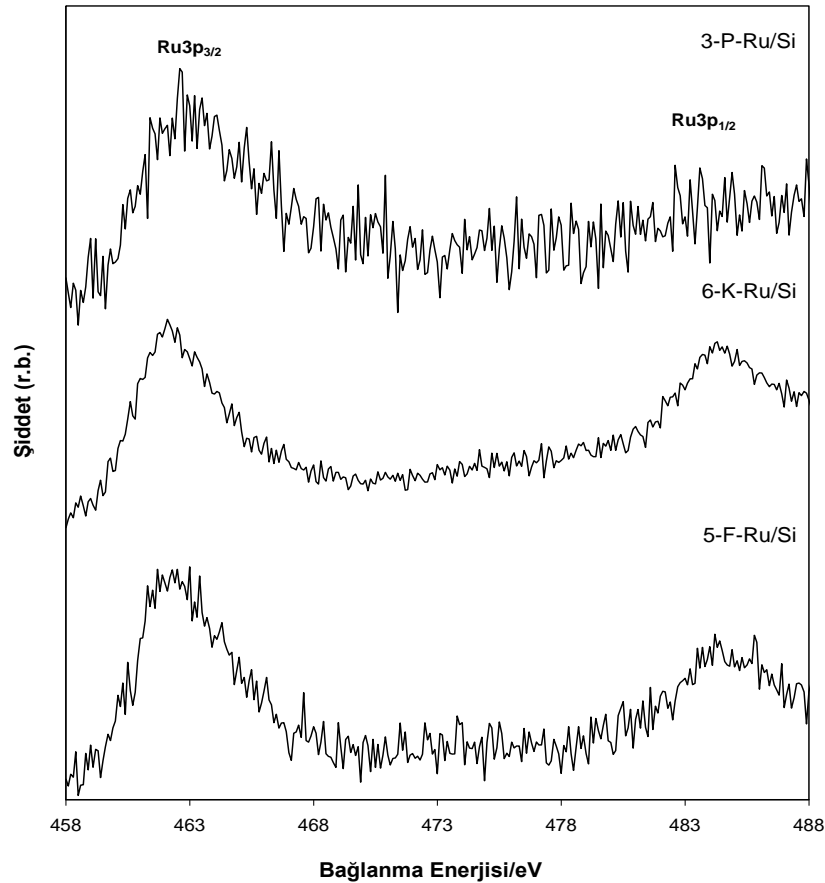


**Şekil 4.22.** Organometalik filmler ile modifiye edilmiş Si(100) elektrotlar için kaydedilen geniş bölge XPS spektrumları

Heteroaromatik moleküller ile kaplı silisyum elektrotlar içinde benzer deneysel prosedür uygulandıktan sonra silisyum yüzeyleri üzerinde organometalik filmlerin oluşumu gerçekleştirildi. Sonuç filmler su ve metanol ile yıkandıktan sonra azot atmosferinde kurutuldu ve XPS tekniği ile karakterize edildi. Şekil 4.22 silisyum

elektrotlar üzerinde oluşturulan rutenyum merkezli ligand filmlerinin geniş bölge XPS spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda da GC yüzeylerinde elde edilen filmlerin spektrumlarına benzer bir şekilde Ru3p, N1s, C1s ve Cl2p pikleri yaklaşık 460, 400, 285 ve 200 eV'da çok düşük şiddetlerde olmasına rağmen görülmektedir. Ayrıca substratlardan kaynaklanan Si2s ve Si2p pikleri sırasıyla 151,2 ve 99,6 eV'da belirgin bir şekilde görülmektedir.

Filmler için Ru3p bölgesine daha yakından bakıldığı zaman, bu bölgede Ru3p<sub>1/2</sub> ve Ru3p<sub>3/2</sub> emisyonlarından kaynaklanan çift pik yapısı GC yüzeylerdekine benzer bir şekilde yaklaşık aynı bağlanma enerjilerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.23).



**Şekil 4.23.** Organometalik filmler ile modifiye edilmiş Si(100) elektrotlar için Ru3p bölge XPS spektrumları

#### 4.9. Organometalik Filmlerin Elektrokimyasal Davranışı

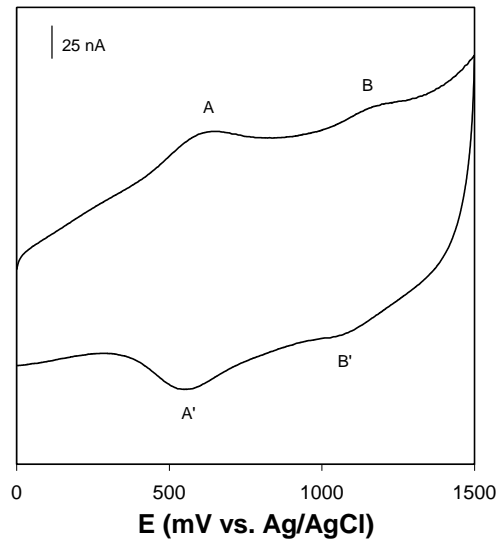
Ligand modifiye GC elektrotlar üzerinde rutenyum koordinasyonu gerçekleştirildikten sonra sonuç organometalik filmlerin elektrokimyasal davranışı 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırıldı. Dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen ilişkili elektrokimyasal veriler çizelge 4.5’de verilmektedir. Ayrıca 5-F-Ru-/GC elektrodu için örnek bir voltamogram şekil 4.24’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi organometalik filmlerin her biri iki ayrı redoks sistemi sergilemektedir. Bu redoks dalgaları rutenyumun çok çekirdekli komplekslerine benzer bir şekilde Ru(II)/Ru(III) redoks reaksiyonuna atfedilebilir (Kaim and Kasack 1990).

**Çizelge 4.5.** Organometalik filmler için dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen redoks potansiyelleri ve yüzey kaplama değerleri

Rutenyum kompleks	A/A' pikleri		B/B' pikleri		$\Gamma_{top}$ (mol cm <sup>-2</sup> )
	E <sup>0</sup> (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	E <sup>0</sup> (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	
3-P-Ru/GC	770	124	1314	115	6.9×10 <sup>-10</sup>
6-K-Ru/GC	817	131	1339	119	2.4×10 <sup>-10</sup>
5-F-Ru/GC	604	102	1115	118	3.5×10 <sup>-10</sup>

Normal şartlar altında elektrot yüzeyleri üzerine adsorplanmış redoks aktif türler için genellikle pik potansiyel farkı ( $\Delta E_p$ ) 0 mV ve yarı maksimum pik genişliği (FWHM) ise  $90,6/n$  mV olarak belirtilmektedir (Abruna *et al.* 1979). Bununla birlikte, organometalik filmlerin gözlenen redoks çiftleri için ölçülen bu değerler ( $\Delta E_p \sim 102-130$  mV ve FWHM  $\sim 200$  mV) ideal durum için önerilen değerlerden oldukça büyüktür. Bu artışın nedeni yüzeye bağlı komşu redoks kompleksleri arasındaki yanıl etkileşimlerden kaynaklanabilir (Bertoncello *et al.* 2006).

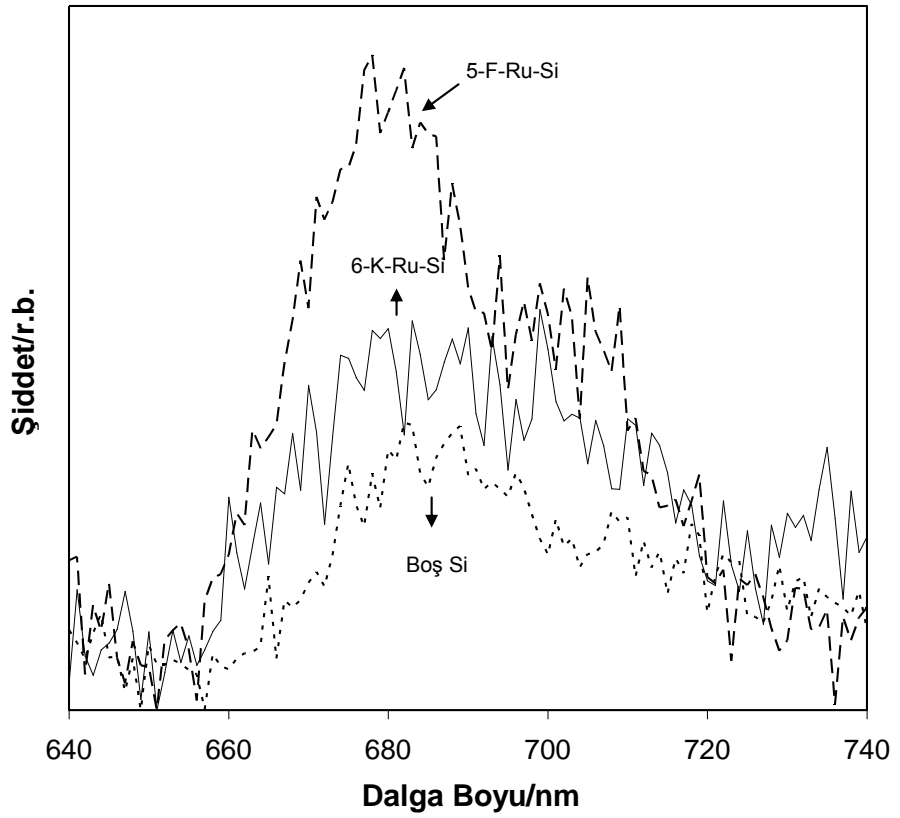
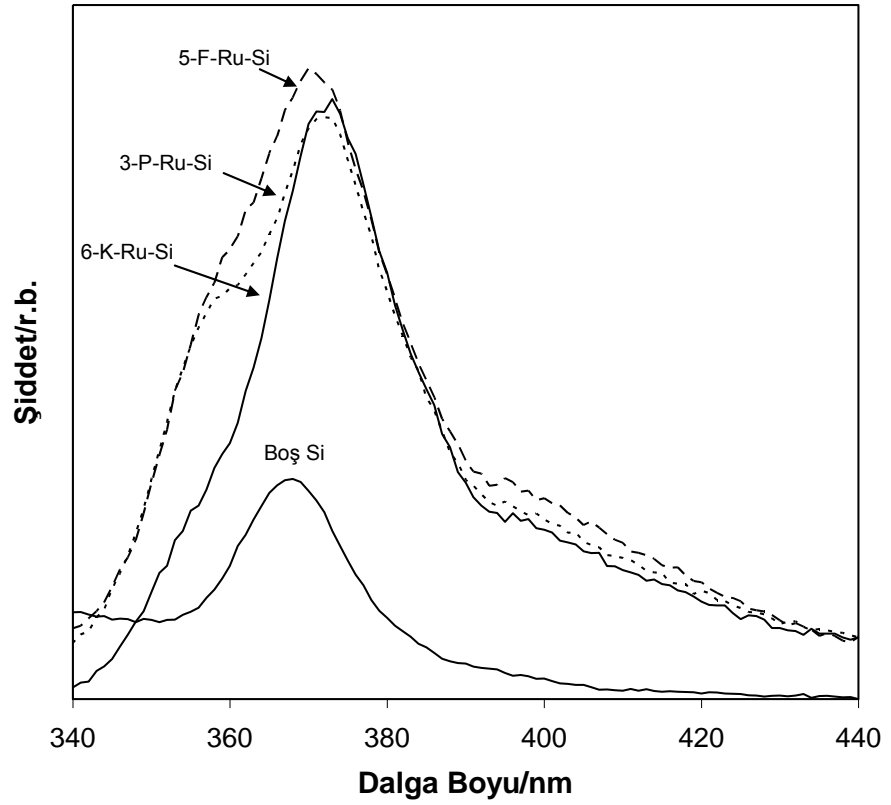
Rutenyum kompleks filmleri için yüzey kaplanma değerleri ( $\Gamma$ ) oksidasyon piklerinin integrasyonu ile belirlendi ve 3-P-Ru/GC, 6-K-Ru/GC ve 5-F-Ru/GC elektrotları için bu değerler sırasıyla  $6,9 \times 10^{-10}$ ,  $2,4 \times 10^{-10}$  ve  $3,5 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  olarak bulundu. Bu kaplanma miktarlarına dayanarak yüzeyde oluşan piridin ve fenantrolin ligand filmlerinin kinolin filmine kıyasla daha fazla kompleksleme eğiliminde olduğu söylenebilir.



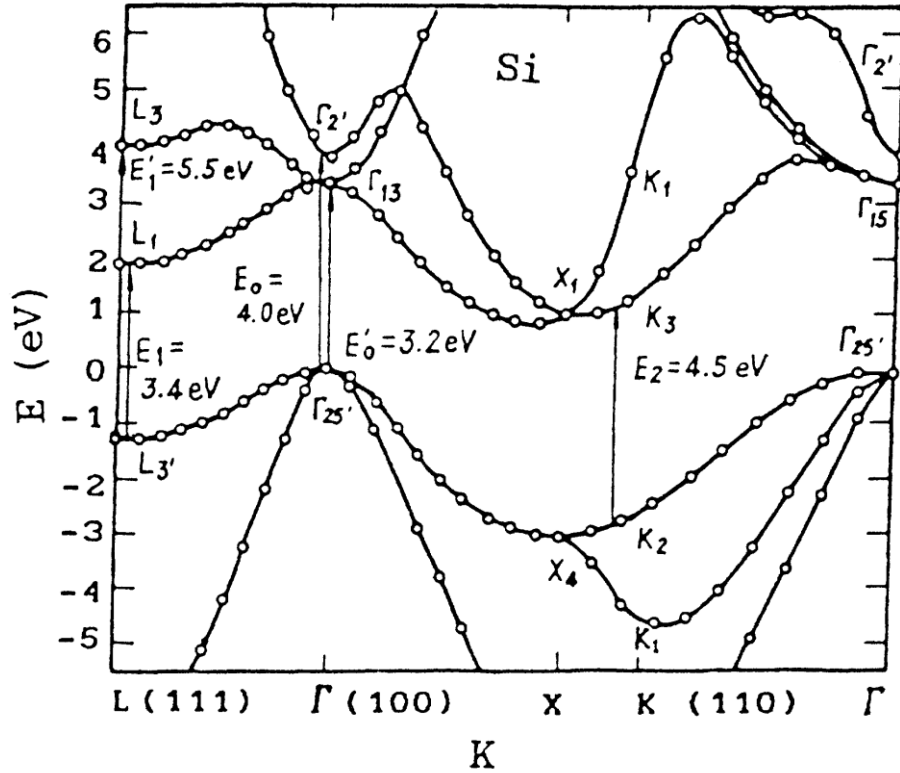
**Şekil 4.24.** 5-F-Ru/GC elektrodu için 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogram

#### 4.10. Organometalik Filmlerin Optiksel Davranışı

Silisyum elektrotlar üzerinde oluşturulan organometalik filmlerin optiksel özellikleri durgun hal emisyon spektroskopisi ile araştırıldı (Şekil 4.25). Öncelikle 290 ve 540 nm dalga boyunda uyarma gerçekleştirilerek boş silisyum yüzeyleri için emisyon spektrumları kaydedildi. 290 nm'de uyarıldığı zaman temiz Si(100) yüzeyler 368 nm (3,4 eV)'de  $L_1-L_3'$  direkt interband geçişine karşılık gelen düşük şiddetli bir emisyon bandı sergilemektedir (Şekil 4.25) (Hao *et al.* 1993). Bu yüzeyler 540 nm'de uyarıldığında ise 685 nm (1,8 eV)'de yüzey üzerinde hidridler içeren yüksek hidrojenlenmiş silisyumun emisyonuna karşılık gelen bir band sergilemektedir (Prokes *et al.* 1992; Tsai *et al.* 1991).



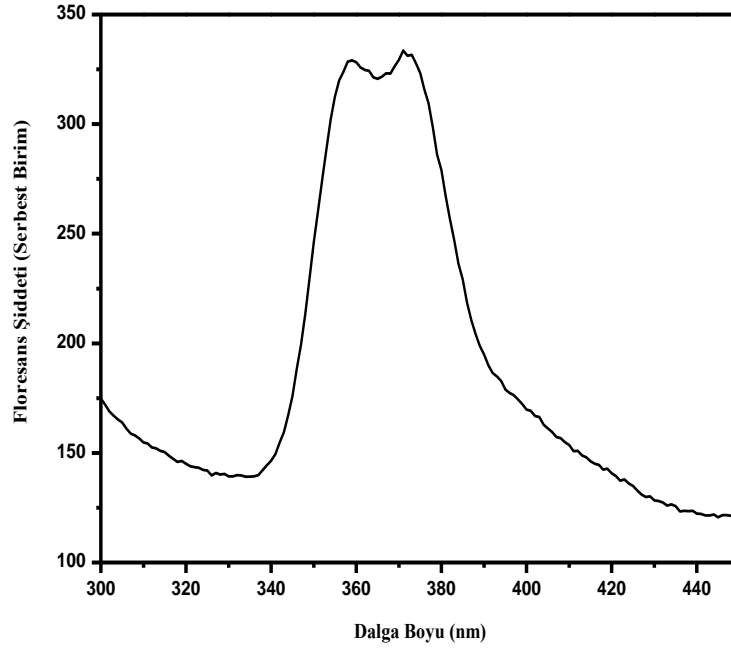
Şekil 4.25. Silisyum yüzeyler üzerindeki filmlerin emisyon spektrumları



Şekil 4.26. Silisyum için band yapıları

Silisyum yüzeyler üzerinde organometalik filmler oluşturulduktan sonra emisyon spektrumları ( $\lambda_{ex}=290$  nm) alındığında ise filmler 374 nm'de bir maksimum ve yaklaşık 358 nm'de bir omuz sergilemektedirler. Filmlerin düşük enerjili bölgede kaydedilen spektrumlarında ( $\lambda_{ex}=540$  nm) ise boş silisyumdakine benzeyen, ancak 8-10 nm kadar yüksek enerjili bölgeye kaymış ve şiddeti artan pikler görülmektedir. Silisyum elektrotlar üzerinde 100 voltametric tarama sonucunda oluşturulan kinolin ligand filmi için alınan emisyon spektrumu (Şekil 4.27), organometalik filmlerin yüksek enerjili bölgede kaydedilen spektrumları ile karşılaştırıldığında 358 ve 374 nm'de gözlenen piklerin ligand içi  $\pi^*-\pi$  geçişlerinden kaynaklandığı aşikardır. Diğer yandan düşük enerjili bölgede kaydedilen spektrumlar için gözlenen pik şiddetlerinin artması ve dalga boyundaki kayma metal komplekslerinin oluşumuna atfedilebilir. Literatürde bir çok rutenyum merkezli organometalik filmin ligand-metal yük transfer geçişleri (LMCT) nedeniyle bu bölgede emisyon yaptığıda bilinmektedir (Minoofor *et al.* 2002; Dennany *et al.* 2009; Sprintschnik *et al.* 1977; Kuykendall and Thomas 1990).





**Şekil 4.27.** 6-K/Si filmi için kaydedilen emisyon spektrumu

Filmlerin uyarılmış hal dinamiklerine daha derin bir bakış açısı kazandırabilmek için organometalik komplekslerle modifiye edilmiş Si yüzeylerinin uyarılmış haldeki yaşam süreleri floresans durulma spektrumları alınarak analiz edildi. Emisyon durulma eğrileri 337 ve 500 nm uyarma dalga boyunda, durgun hal emisyon maksimumlarına oldukça yakın bölgelerde araştırıldı. 337 nm uyarma dalga boyunda filmler en iyi monoeksponansiyel fonksiyon ile fit edildi ve karşılık gelen floresans ömürleri 3-P-Ru/Si, 6-K-Ru/Si ve 5-F-Ru/Si filmleri için sırasıyla 0,77, 0,84 ve 1,19 ns olarak belirlendi. 500 nm uyarma sonucunda ise spektrumlar en iyi bieksponansiyel fonksiyon ile fit edildi. Tüm fit parametreleri çizelge 4.6'da verilmektedir.

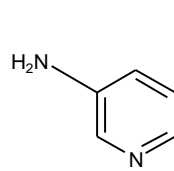
Elde edilen sonuçlar organometalik filmlerin literatür verilerine kıyasla (rutenyum metal merkezi içeren organometalik kompleksler için çoğunlukla floresans ömürleri 30-150 ns arasında değişmektedir) oldukça kısa yaşam ömrüne sahip olduğunu göstermektedir. Metal veya yarıiletken yüzeylere bir floroforun direkt bağlanması çoğunlukla uyarılmış hal yaşam ömürlerinin benzer kuençleşmesiyle sonuçlanır ve kuençleşmenin nedeni uyarılmış florofordan substrata enerji veya elektron transfer prosesleri yoluyla deaktivasyonun gerçekleştirilmesiyle açıklanmaktadır (Lahov *et al.* 1999; Imahori *et al.*

2001; Pope and Buttry 2001). Üstelik deaktivasyon hızının florofor ve yüzey arasındaki mesafe ve bu aradaki bağların kimyasal doğası ile kuvvetli bir şekilde ilişkili olduğu bilinmektedir (Kittredge *et al.* 2001; Battistini *et al.* 2008). Bu faktörler göz önüne alınacak olursa, incelediğimiz sistem için filmlerin tek tabakaya oldukça yakın kalınlıkta olması ve yüzey ile moleküller arasındaki bağın kovalent karakterde bir bağ olması nedeniyle elde edilen yaşam ömürlerindeki bu denli azalma şaşırtıcı değildir.

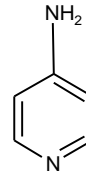
**Çizelge 4.6.** Organometalik filmler için belirlenen floresans yaşam ömürleri

Rutenyum kompleks	$\lambda_{ex}=290$ nm	$\lambda_{ex}=500$ nm	
	$\tau$ (ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)
3-P-Ru/GC	0,77±0,54	3,01±0,64	0,42±0,64
6-K-Ru/GC	0,84±0,66	2,95±0,65	0,34±0,65
5-F-Ru/GC	1,19±0,72	2,11±0,30	0,48±0,30

#### 4.11. İn-sitü Ortamda 3-Aminopiridin ve 4-Aminopiridin'in Diazonyum Tuzları İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu



**3-aminopiridin  
(3-AP)**

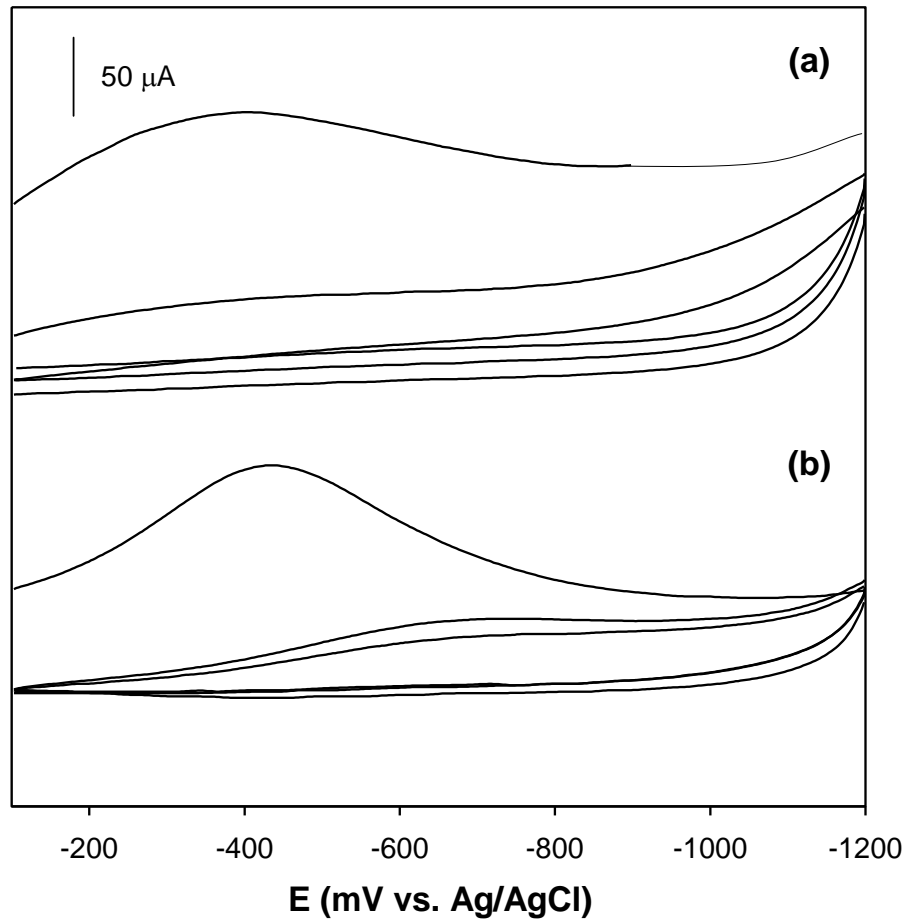


**4-aminopiridin  
(4-AP)**

Piridin tip moleküller ile yüzeylerin kaplanması esnasında, halkadaki azot atomunun film oluşum kinetiği üzerine etkisini daha iyi anlayabilmek amacıyla piridinin iki farklı izomeri olan 3-aminopiridin (3-AP) ve 4-aminopiridin (4-AP) molekülleri ile elektrot

yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirildi. Heteroaromatik moleküller ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu in-sitü şartlar altında oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile başarılı.

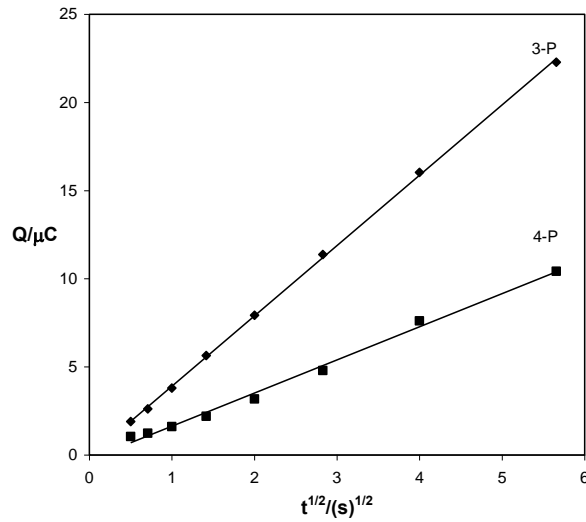
Şekil 4.28 in-sitü şartlar altında temiz GC elektrotlarda piridin türevleri için kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Voltamogramlardan görüldüğü gibi, 3-AP'nin in-sitü şartlarda oluşan diazonyum tuzu -407 mV'da dönüşümsüz bir redüksiyon dalgası sergilerken, 4-AP'nin in-sitü diazonyum tuzları yaklaşık -440 mV'da dönüşümsüz bir şekilde indirgenmeye maruz kalmaktadır. Dönüşümsüz bu pikler elektron transferinin bir sonucu olarak in-sitü oluşan diazonyum türevlerinden radikallerin oluşumuna karşılık gelmektedir (Allongue *et al.* 1997; Delamar *et al.* 1997).



**Şekil 4.28.** İn-sitü ortamda (a) 3-AP ve (b) 4-AP moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar

İkinci taramadan itibaren gözlenen redüksiyon pikleri 3-AP için hızla azalırken, 4-AP molekülü için bu azalma dereceli bir şekilde olmaktadır. Bu gözlem, 4-P diazonyum tuzlarının 3-P diazonyum tuzlarına kıyasla daha zor bir kinetikle indirgenmesi ve oluşan 4-P radikallerinin GC yüzeyine daha yavaş bağlanması ile açıklanabilir. 4-P'nin in-sitü oluşan diazonyum tuzları için indirgenme pikinin 3-P'ye kıyasla yaklaşık 40 mV daha negatif bir potansiyelde ( $E_{pc}$ ) gözlenmeside bu yavaş kinetiğin bir sonucudur.

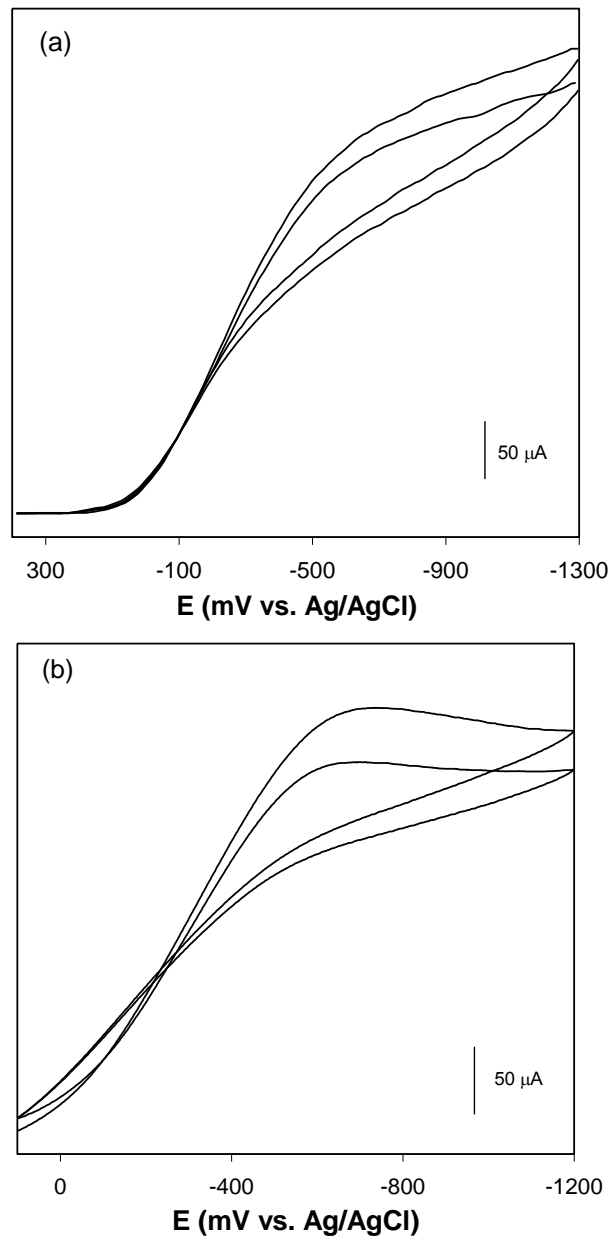
Bu düşüncüyü destekleyebilmek amacıyla, in-sitü ortamda her iki diazonyum tuzunun indirgenmesi esnasında zamana bağlı olarak kronokulometrik ölçümler gerçekleştirildi. Kronokulometrik ölçümlerden yük-zaman ilişkisini veren grafik şekil 4.29'da görülmektedir. Dikkat edilirse zamana bağlı olarak artan yük değeri 3-AP için daha büyük eğimle gerçekleşmektedir. Bu durum 3-AP'nin in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının, 4-AP türevinden daha fazla indirgenme eğiliminde olması ve karbon elektrot yüzeyine daha fazla bağlanmasına işaret etmektedir.



**Şekil 4.29.** İn-sitü ortamda 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin'in diazonyum tuzlarının indirgenmesi esnasında kaydedilen yükün zaman ile değişimi

Böyle bir olay 3-AP ve 4-AP'nin in-sitü ortamda oluşan radikallerinin kararlılığı ile açıklanabilir (Fontana *et al.* 1988; Baciocchi *et al.* 1992). Azot atomunun indüktif etkisi göz önüne alınacak olursa 3 no'lu karbon üzerindeki elektron yoğunluğunun 4 no'lu

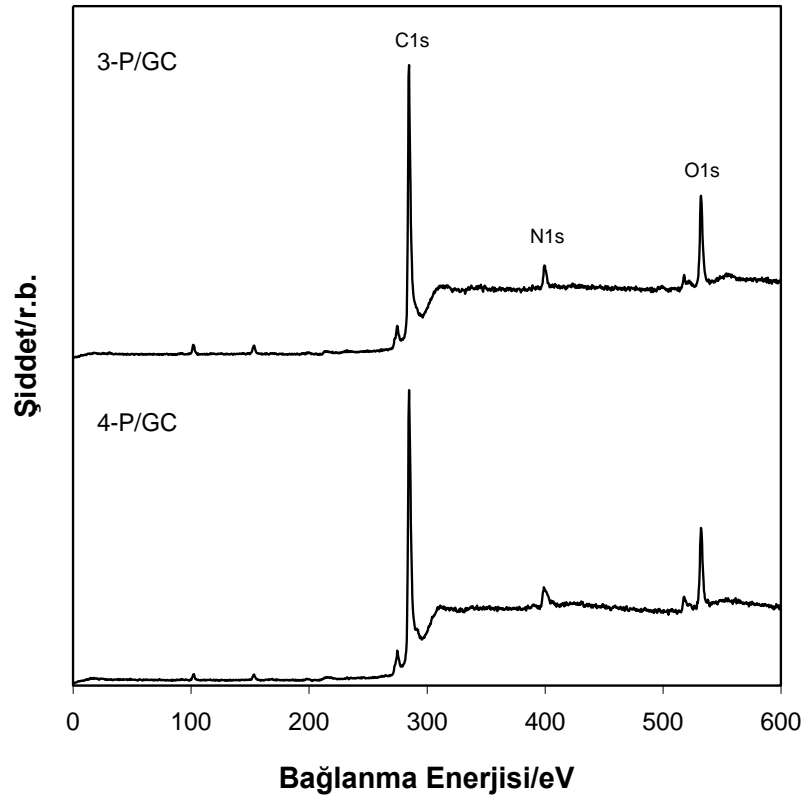
karbona kıyasla daha az olduğu aşikârdır. Bu nedenle 3 no'lu karbonda oluşan radikaller daha kararsız bir davranış sergilerken; 4 no'lu karbondaki radikaller daha kararlı olacaktır. Bu kararsız radikallerin kararlı hal kazanabilmek için  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış GC elektrot yüzeyleri ile bağ oluşturmasında oldukça kolay olacaktır. Sonuç olarak 3-P daha yoğun bir film oluştururken, 4-P daha az doygunluğa sahip bir film oluşturmaktadır.



**Şekil 4.30.** İn-sitü ortamda (a) 3-AP ve (b) 4-AP moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde,  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında Si(100) elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar

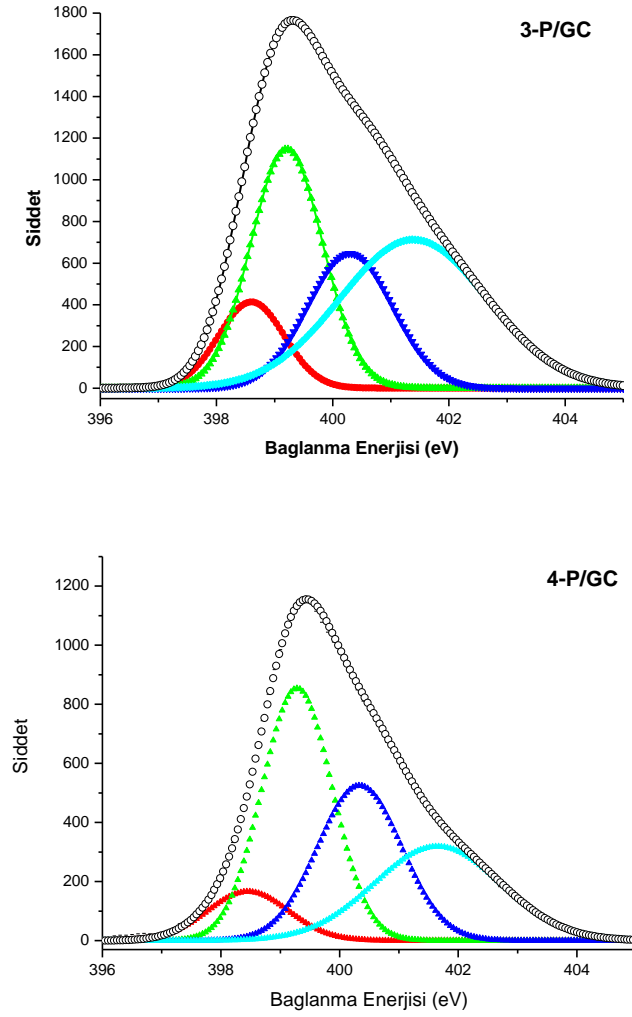
3-AP ve 4-AP için GC elektrotlarda in-sitü oluşan diazonyum tuzlarının indirgenme davranışı dönüşümlü voltametri ile araştırıldıktan sonra, Si(100) elektrotlarda da benzer şekilde her iki in-sitü oluşan diazonyum tuzunun elektrokimyasal davranışı araştırıldı. Şekil 4.30 Si elektrotlarda piridin izomerleri için in-sitü şartlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Si elektrotlarda bu heteroaromatik diazonyum tuzları için kaydedilen voltamogramlarda gözlenen akım artışı, diğer diazonyum tuzlarında olduğu gibi elektron transferinin bir sonucu olarak radikallerin oluşumuna karşılık gelmektedir ve oluşan bu aril radikalleri protonlanmış silisyum yüzeyine bağlanarak film oluşumunu gerçekleştirmektedir.

3-P ve 4-P heteroaromatik molekülleri ile GC ve Si yüzeyleri in-sitü ortamda voltametrik tarama yapılarak kaplandıktan sonra, oluşan sonuç filmlerin karakterizasyonu için X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanıldı.



**Şekil 4.31.** 3-P ve 4-P modifiye GC elektrotlar için geniş bölge XPS spektrumları

Şekil 4.31’de piridin türevleri ile modifiye edilmiş GC elektrotlar için kaydedilen geniş bölge XPS spektrumları verilmektedir. Her iki yüzeyde, organik yapıya bağlı olarak C1s, N1s ve O1s’e karşılık gelen sırasıyla 284, 400 ve 532 eV’da karakteristik piklerin varlığını göstermektedir.



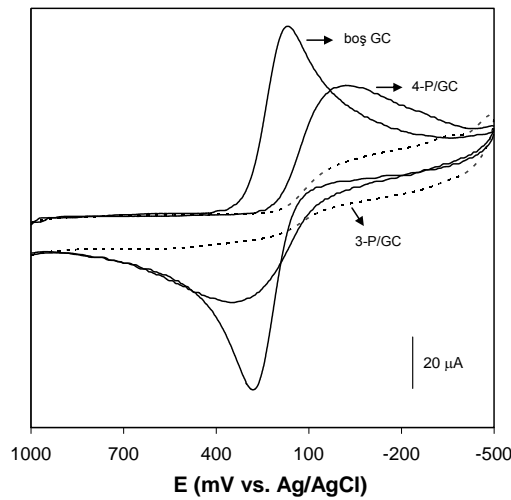
**Şekil 4.32.** 3-P/GC ve 4-P/GC elektrotları için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları

N1s piki analiz edildiğinde ise 4-P/GC filmi içinde diğer filmlere benzer bir şekilde dört farklı komponentin varlığı belirlendi (Şekil 4.32). Bu piklerinde, 3-P ve diğer filmlerde olduğu gibi sırasıyla nötral piridin (398,5 eV), protonlanmış azot atomu ve nitrozo azot

atomu (401,6 eV), amino ve amonyum gibi indirgenmiş azot atomları (398,5 eV) ve azo köprülerindeki azot atomlarından (400,3 eV) kaynaklandığı düşünülmektedir.

GC elektrotlar üzerindeki 3-P ve 4-P filmleri arasındaki en dikkat çekici fark ise, karbon atom yüzde yoğunluğu düzlem grafitin yüzey yoğunluğuna eşit olarak ( $7,3 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ) kabul edilip yüzey konsantrasyonuna dönüştürülerek elde edilen yüzey kaplama değerleridir. Bu değerler 3-P/GC ve 4-P/GC filmleri için sırasıyla  $10,06 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  ve  $7,55 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  olarak belirlendi. Bu yüzey konsantrasyonları, 4-P'nin 3-P'den daha az oranda film oluşturduğunu göstermektedir.

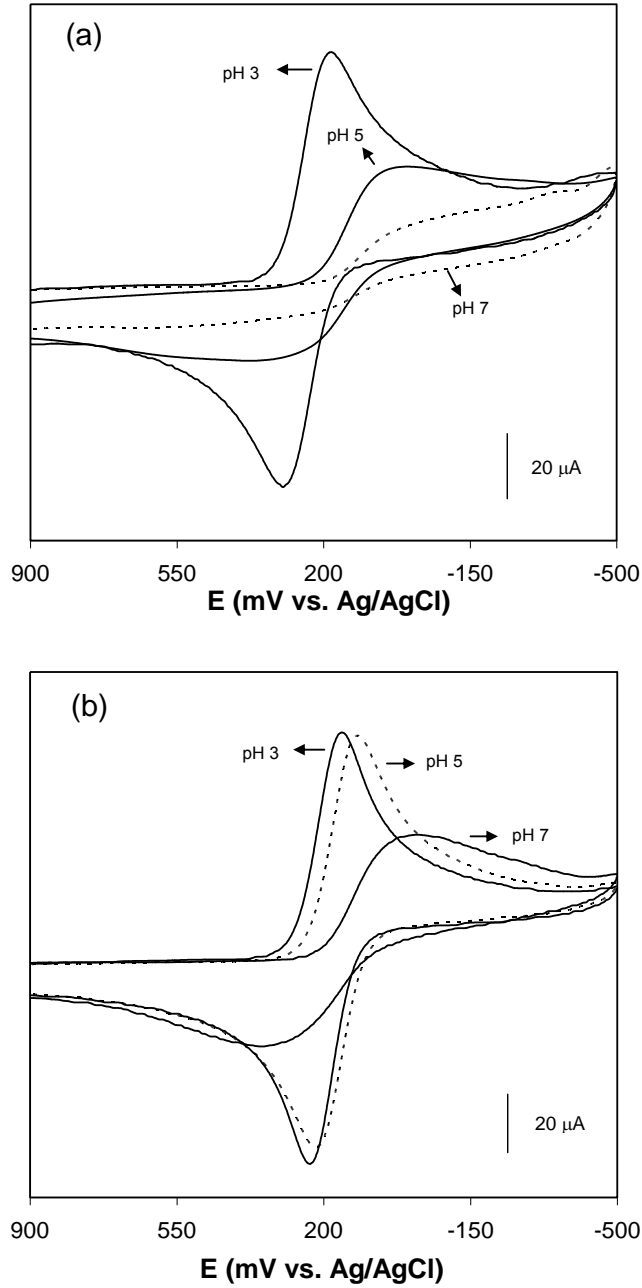
Boş GC ve piridin heteroaromatik molekülleri ile modifiye edilmiş GC elektrotlar için 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  içeren sulu çözeltide (pH 7) kaydedilen blokasyon voltamogramları da, XPS sonuçları ile oldukça uyumludur (Şekil 4.33). Her iki modifiye elektrotta boş GC'ye kıyasla pik akımları azalmıştır. Ancak 3-P kaplı GC elektrodu için filmin blokasyon davranışı 4-P filmine kıyasla oldukça baskındır. Buda 3-P filminin daha düzenli ve sık istiflenmiş bir film oluşturduğunu; 4-P'nin ise, rahatlıkla GC elektrot yüzeyine  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  iyonlarının ulaşmasını sağlayabilecek kusurlu ve boş bölgeler içeren bir film oluşturduğunu göstermektedir.



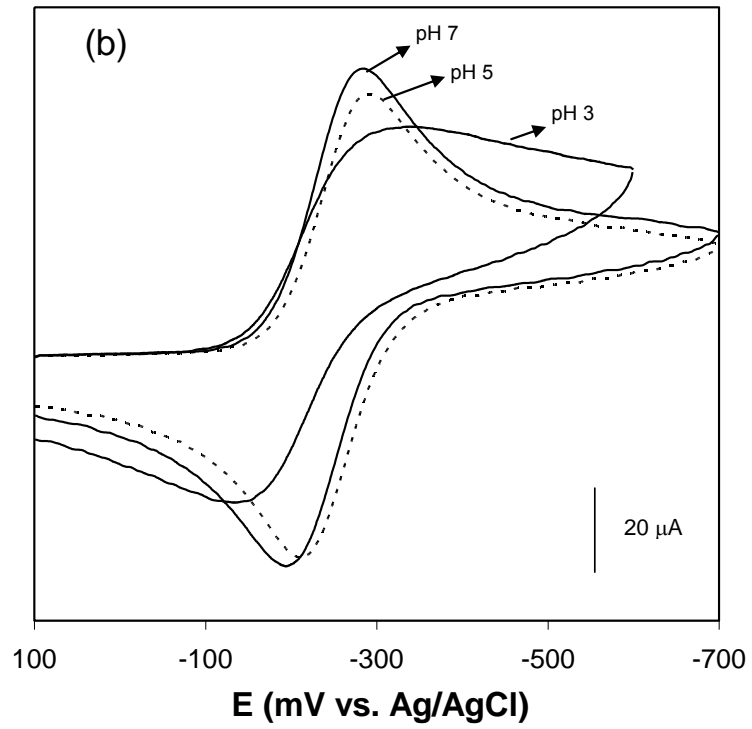
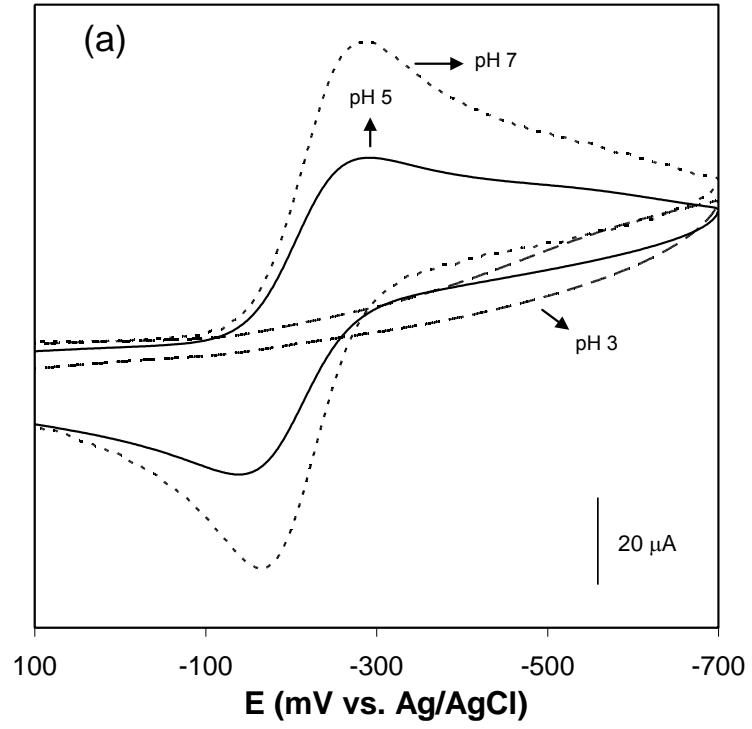
**Şekil 4.33.** Boş ve piridin türevleri ile modifiye edilmiş GC elektrotlar için 1,0 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  içeren sulu çözeltide (pH 7),  $0,2 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen voltamogramlar



Bu filmlerin blokasyon davranışı diğer filmlere benzer bir şekilde,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  gibi iki farklı yüke sahip redoks türleri içeren farklı pH çözeltilerinde daha detaylı bir şekilde araştırıldı. Şekil 4.34 ve 4.35 pH'nın bir fonksiyonu olarak sırasıyla 1 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve 1 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  içeren çözeltilerde filmler için kaydedilen voltamogramları göstermektedir.



**Şekil 4.34.** (a) 3-P ve (b) 4-P modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar



**Şekil 4.35.** (a) 3-P ve (b) 4-P modifiye GC elektrotlar için 1,0 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  içeren farklı tampon ortamlarında kaydedilen voltamogramlar

Bu voltamogramlarda, iki farklı piridin filmi ve redoks molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşmelerin varlığına işaret etmektedir. Şöyleki, düşük pH değerlerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen pikler modifiye filmlerde çok belirgin bir şekilde gözlenirken, artan pH ile pik şiddetleri azalmaktadır (Şekil 4.34). Diğer yandan,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  redoks moleküllerini içeren ortamda, çözeltilerin pH'sı 3'den 7'ye doğru değiştikçe pik akımları artmaktadır (Şekil 4.35). Yüzeydeki bazik karaktere sahip filmler, düşük pH değerlerinde artan proton konsantrasyonuna bağlı olarak protonlan ve yüzeyler pozitif yüklenecektir. Böylece de pozitif yüklü filmlerin,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  gibi negatif yüklü redoks moleküllerini elektrostatik etki ile çekmesi, pozitif yüklü  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  iyonlarını ise itmesi söz konusu olacaktır.

## 5. SONUÇ

Bu tez kapsamında ilk kez diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak piridin, kinolin ve fenantrolin gibi moleküllerin ligand filmleri ile camsı karbon (GC), yüksek oryantasyon pirolitik grafit (HOPG), altın (Au) ve silisyum (Si) gibi yüzeylerin modifiye edilebileceği gösterildi. XPS sonuçları yüzeyler üzerinde heteroaromatik filmlerin oluştuğunu ve fenantrolin molekülleri ile yüzey doyumunun diğer çalışılan moleküllere kıyasla daha az olduğunu göstermektedir. Ferrosen redoks molekülünü içeren asetonitril çözeltilerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda, elektrot yüzeyleri üzerinde redoks molekülünün elektron transferini bloke eden filmlerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca pH'nın bir fonksiyonu olarak kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  redoks moleküllerinin modifiye filmler üzerindeki elektrokimyasal davranışlarındaki farklılığın, halkalardaki azot atomlarının protonasyon ve deprotonasyonunun bir sonucu olarak redoks molekülleri ve filmler arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığına işaret etmektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, elektrot yüzeylerine bağlanmış ligand filmleri üzerinde rutenyum kompleks filmlerinin oluşumu gerçekleştirildi. Bu filmlerde XPS ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edildi. Elektrokimyasal sonuçlar, organometalik filmlerin metal merkezli Ru(II)/Ru(III) oksidasyonu nedeniyle iki dönüşümlü redoks dalgası sergilediğini göstermektedir. Organometalik filmlerin optiksel analizleri ise filmlerin ligand geçişleri ve metal-ligand yük transfer geçişleri nedeniyle yaklaşık 370 ve 680 nm'de emisyon yaptığını göstermektedir. Filmlerin floresans yaşam ömürlerinden belirlenen sonuçlar ise, florofor ve yüzey arasındaki ışımsız deaktivasyon proseslerinin baskın olduğuna işaret etmektedir.

Piridin tip moleküller ile yüzeylerin kaplanması esnasında, halkadaki azot atomunun film oluşum kinetiği üzerine etkisini anlayabilmek amacıyla piridin'in iki farklı izomeri olan 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin molekülleri için de benzer deneyler gerçekleştirildi. Yapılan modifikasyon ve karakterizasyon çalışmaları, 4-aminopiridin molekülünden oluşan in-sitü diazonyum tuzlarının 3-aminopiridin'e kıyasla daha az bir kaplanma eğiliminde olduğunu göstermiştir.

**KAYNAKLAR**

- Abruna, H.D., Meyer, T.J., Murray, R.W., 1979. Chemical And Electrochemical Properties of 2,2'-Bipyridyl Complexes of Ruthenium Covalently Bound To Platinum Oxide Electrodes. *Inorg. Chem.*, 18, 3233-3240.
- Adenier, A., Cabet-Deliry, E., Lalot, T., Pinson, J., Podvorica, F., 2002. Attachment of polymer to organic moieties covalently to iron surfaces. *Chem. Mater.*, 14, 4576-4585.
- Adenier, A.,Bernord, M.C., Chehimi, M.M., Cabet-Deliry, E., Desbot, B., Fagebaume, O., Pinson, J., Podvorica, F., 2001. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J.Am. Chem. Soc.*, 57, 4541-4549.
- Adenier, A., Combellas, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F.I., 2006. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chem. Mater.*, 18, 2021-2029.
- Agnes, C., Arnault, J.C., Omnes, F., Joussetme, B., Billon, M., Bidand, G., Mailley, P., 2009. XPS study of ruthenium tris-bipyridine electrografted from diazonium salt derivative on microcrystalline boron doped diamond. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 11647–11654.
- Agullo, J., Canesi,S., Schaper, F., Morin, M., Bélanger, D., 2012. Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon. *Langmuir*, 28, 4889–4895.
- Agullo, J., Morin, M., Bélanger, D., 2011. Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine. *ECS Tran.*, 35, 19-26.
- Alessio, E., Macchi, M., Heath, S.L., Marzilli, L.G., 1997. Ordered supramolecular porphyrin arrays from a building block approach utilizing pyridiylporphyrins and peripheral ruthenium complexes and indentificationof a new type of mixed-metal building block. *Inorg. Chem.*, 36, 5614-23.
- Allongue, P., Villeneuve, C. H., Cherouvrier, G., Cortes, R., Bernard, M.C., 2003. Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *J. Electroanal. Chem.*, 550, 161-174.
- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, P., Saveant, J.M., 1997. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 201-207.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Pinson, J., 2000. Structural characterization of organic monolayers on Si (111) from capacitance measurements. *Electrochim. Acta.*, 45, 3241-3248.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Pinson, J., Ozanam, F., Chazalviel, J. N., Wallart, X., 1998. Organic monolayers on Si(111) by electrochemical method. *Electrochim. Acta.*, 43, 2791-2798.
- Anariba, F., McCreery, R.L., 2002. Electronic Conductance Behavior of Carbon-Based Molecular Junctions with Conjugated Structures. *J. Phys. Chem. B.*, 106, 10355-10362.

- Anariba, F., Viswanathan, U., Bocian, D.F., McCreery, R.L., 2006. Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* 78, 3104-3112.
- Andrieux, C. P.; Gonzalez, F.; Saveant, J.-M. 1997. *J. Am. Chem.*, 119, 4292-4300.
- Aviram, A., Ratner, M.A., 1974. Molecular rectifier. *Chem. Phys. Lett.*, 29, 277
- Aviram, A., Ratner, M.A., 1998. *Molecular Electronics: Science and Technology. New York Academy of Science, New York.*
- Baciocchi, E., Muraglia, E., Sleiter, G., 1992. Homolytic Substitution Reactions of Electron-Rich Pentatomic Heteroaromatics by Electrophilic Carbon-Centered Radicals. Synthesis of  $\alpha$ -Heteroarylacetic Acids. *J. Org. Chem.*, 57, 6817-6820.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.
- Balzani, V., Juris A., Venturi, M., 1996. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. *Chem. Rev.*, 96, 759-833.
- Baranton, S., Belanger, D., 1980. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B*, 109, 24401-24410.
- Baranton, S., Belanger, D., 2005. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B*, 109, 24401-24410.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Ed: Wiley, J., pp. 630, chapter 12, New York.
- Barrett, C.R., 1993. *Mater. Res, Soc. Bull.*, 3.
- Barrette, W. C., Johnson, H. W., Sawyer, D.T., 1984. Voltammetric Evaluation of The Effective Acidities ( $pK_a'$ ) For Bronsted Acids In Aprotic-Solvents. *Anal. Chem.*, 56, 1890-1898.
- Bath, B.D., Martin H.B., Wightman R.M., Anderson M.R., 2001. Dopamine adsorption at surface modified carbon-fiber electrodes. *Langmuir* 17, 7032-7039.
- Battistini, G., Cozzi, P.G., Jalkanen, J.P., Montalti, M., Prodi, L., Zaccheroni, N., Zerbetto, F., 2008. The erratic emission of pyrene on gold nanoparticles. *ACS Nano*, 2, 77-84.
- Bendikov, M., Wudl, F., Perepichka, D.F., 2004. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics *Chem. Rev.*, 104, 4891-4945.
- Benedetto, A., Balog, M., Viel, P., Derf, F.L., Salle, M., Palacin, S., 2008. Electro-reduction of diazonium salts on gold: Why do we observe multi-peaks?. *Electrochim. Acta*, 53, 7117-7122.
- Bera, J.K., Dunbar, K.R., 2002. Chain compounds based on transition metal backbones: New life for an old topic. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 4453-4455.
- Bernard, M.C., Chausse, A., Cabert-Deliry, E., Chemimi, M.M., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin-U, C., 2003. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.*, 15, 3450-3462.
- Bertoncello, P., Kefalas, E.T., Pikramenou, Z., Unwin, P.R., Forster, R.J., 2006. Adsorption dynamics and electrochemical and photophysical properties of thiolated ruthenium 2,2'-bipyridine monolayers. *J. Phys. Chem. B*, 110, 10063.

- Bettega, H.C., Hisler, M., Moutet, J.C., Ziessel, R., 1997. Supramolecular electrode materials derived from pyrrole-substituted ruthenium(II) bipyridyl calix[4]arenes. *Chem. Mater.*, 9, 3-8.
- Bigelow, W.C., Pickett, D.L., Zisman, W.A., 1946. Oleophobic monolayers I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Interface*, 1, 513-515.
- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., 1982. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57.
- Blodgett, K., 1935. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007-1022.
- Blum, A.S., Kushmerick, J.G., Long, D.P., Patterson, C.H., Yang, J. C., Henderson, J.C., Yao, Y.X., Tour, J.M., Shashidhar, R., Ratna, B.R., 2005. *Nature Materials*, 4, 167.
- Bonello, J.M., Lindsay, R., Santra, A.K., Lambert, R.M., 2002. On the Orientation of Quinoline on Pd(111): Implications for Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2672-2679.
- Boukerma, K., Chehimi, M.M., Pinson, J., Blomfield, C., 2003. X-ray Photoelectron Spectroscopy Evidence for the Covalent Bond between an Iron Surface and Aryl Groups Attached by the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir*, 19, 6333-6335.
- Bourdillon, C., Delamar, M., Demaille, C., Hitmi, R., Moiroux J., Pinson, J., 1992. Immobilization of Glucose-Oxidase on A Carbon Surface Derivatized By Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Electroanal. Chem.*, 336, 113-123.
- Breton, T., Belanger, D., 2008. Barrier Properties of Organic Monolayers on Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir*, 24, 8711-8718.
- Brooksby, P.A., and Downard, A.J., 2004. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir*, 20, 5038-5045.
- Brooksby, P.A., and Downard, A.J., 2005. Nanoscale Patterning of Flat Carbon Surfaces by Scanning Probe Lithography and Electrochemistry. *Langmuir*, 21, 1672-1675.
- Bureau, C., Pinson, J., 2008. *European Patent Application* 1948720.
- Castriciano, M., Romeo, A., Scolaro, L.M., 2002. Mesoscopic self-assemblies of platinum(II) complexes containing porphyrins. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 531-534.
- Chailapakul, O., Crooks, R.M., 1995. Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Liquid-Phase Probe Molecules 4. Synthesis and Characterization of Nanoporous Molecular Assemblies - Mechanism of Probe Penetration. *Langmuir*, 11, 1329-1340.
- Chailapakul, O., Sun, L., Xu, C., Crooks, R.M., 1993. Interactions Between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules 7. Comparison of Self-Assembling N-Alkanethiol Monolayers Deposited on Gold From Liquid and Vapor-Phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12459-12467.
- Chakraborty, I., Tang, W.C., Bame, D.T., Tang, T.K., 2000. MEMS micro-valve for space applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 83, 188-193.
- Chehimi, M.M., 2012. Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science. Chapter 1, 1<sup>st</sup> ed., Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Wiley-VCH Verlag*.

- Chen, P., McCreery, R.L., 1996. Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. *Anal. Chem.*, 68, 3958-3965.
- Cheng, L.; Liu, J.; Dong, S., 2000. *Analytica Chimica Acta.*, 417, 133-142.
- Chousse, A., Chehimi, M.M., Korsic, N., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin, U., 2002. The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chem. Mater.* 14, 392-400.
- Cifuentes, M.P., Humphrey, M.G., 2004. Alkynyl compounds and nonlinear optics. *J. Organomet. Chem.*, 689, 3968-3981.
- Clegg, R.S., Hutchison, J.E., 1999. Control of monolayer assembly structure by hydrogen bonding rather than by adsorbate-substrate templating. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 5319-5327.
- Cohen, M.R., Merrill, R.P., 1990. Adsorption of pyridine on nickel(111): a HREELS, ARUPS, and XPS study. *Langmuir*, 6, 1282-1288.
- Collier, C.P., Jeppesen, J.O., Luo, Y., Perkins, J., Wong, E.W., Heath, J.R., Stoddart, J.F., 2001. Molecular-Based Electronically Switchable Tunnel Junction Devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12632-12641.
- Combella, C., Jiang, D., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F.I., 2009. Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces. *Langmuir*, 25, 286-293.
- Combella, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F. I., 2005. Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups. *Langmuir.*, 21, 280-286.
- Combella, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F. I., 2008. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (27), 8576.
- Corker, G., Grant, B., Clecak, C., 1979. An Explanation of the Electrochromism of Lutetium Diphthalocyanine. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1339-1343.
- Coulon, E., Pinson, J., 2002. Surface-Modified Carbon Felts: Possible Supports for Combinatorial Chemistry. *J. Org. Chem.*, 67, 8513-8518.
- Coulon, E., Pinson, J., Bourzat, J.D., Commercon, A., Pulicani, J.P., 2001. Electrochemical attachment of organic groups to carbon felt surfaces. *Langmuir*, 17, 7102-7106.
- D'Amours, M., Bélanger, D., 2003. Stability of substituted phenyl groups electrochemically grafted at carbon electrode surface. *J. Phys. Chem. B.*, 107, 4811-4817.
- Deinhammer, R. S., Ho, M., Andereg, J. W., Porter, M. D., 1994. *Langmuir.*, 10, 1306-1313.
- Deinhammer, R.S., James, M.O., Andereg, W., Porter, M.D., 1994. Electrochemical Oxidation of Amine-Containing Compounds: A Route to the Surface Modification of Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir.*, 10, 1306-1313.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1997. Modification of Carbon Fiber Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites. *Carbon*, 35, 801-807.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1992. Covalent Modification Of Carbon Surfaces By Grafting Of Functionalized Aryl Radicals Produced From Electrochemical Reduction Of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5883-5884.



- Delamarche, E., Michel, B., Kong, H., Gerber, C., 1994. Thermal Stability of Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 10, 4103-4108.
- Demoz, A., Harrison, D.J., 1993. Characterization Of Extremely Low Defect Density Hexadecanethiol Monolayers On Hg Surfaces. *Langmuir*, 9, 1046-1050.
- Dennany, L., O'Reilly, E.J., Innis, P.C., Wallace, G.G., Forster, R.J., 2009. Solid State Photochemistry of Novel Composites Containing Luminescent Metal Centers and Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid). *J. Phys. Chem. B.*, 113, 7443-7448.
- Doumèche, B., Blum, L.J., 2010. NADH oxidation on screen-printed electrode modified with a new phenothiazine diazonium salt. *Electrochem. Commun.*, 12, 1398-1402.
- Downard, A.J., 2000. Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes. *Electroanalysis*, 12, 1085-1096.
- Downard, A.J., Roddick, A.D., Bond, A.M., 1995. Covalent Modification of Carbon Electrodes for Voltammetric Differentiation of Dopamine and Ascorbic Acid. *Anal. Chim. Acta.*, 317, 303-310.
- Downard, A. J., Tan, E. S. Q., Yu, S. S. C., 2006. Controlled Assembly of Gold Nanoparticles on Carbon Surfaces, *New Journal of Chemistry.*, 30, 1283-1288.
- Dubois, L.H., Nuzzo, R.G., 1992. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 43, 437.
- Dunker, M.F.W., Starkey, E.B., Jenkins, G.L., 1936. The Preparation of Some Organic Mercurials from Diazonium Borofluorides. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2308-2309.
- El-Rahman, H.A.A., Schultze, J.W., 1996. New quaternized aminoquinoline polymer films: electropolymerization and characterization. *J. Electroanalytical Chem.*, 416, 67-74.
- Evans, D.H., Oconnel, K.M., Peterson, R.A., Kelly, M.J. 1983. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60, 290.
- Everett, W.R., and Fritsch-Faules, I., 1995. Factors that influence the stability of self-assembled organothiols on gold under electrochemical conditions. *Anal. Chim. Acta*, 307, 253.
- Farah, A.A., Pietro, W.J., 2001. Cis-dichloro-bis-(2-pyridyl)-4-(methylcarboxy)quinoline ruthenium(II): a novel ruthenium(II) tris-chelated building precursor. *Inorg. Chem. Commun.*, 4(5), 237-240.
- Fave, C., Noel, V., Ghilane, J., Trippe, G., Allard, T., Randriamahazaka, H., Lacroix, J.C., 2008. Electrochemical Switches Based on Ultrathin Organic Films: From Diode-like Behavior to Charge Transfer Transparency. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 18638-18643.
- Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S., 1990. Organic Chemistry. Pacific Grove, California.
- Fontana, F., Minisci, F., Vismara, E., 1988. New general and convenient sources of alkyl radicals, useful for selective syntheses. *Tetrahedron Lett.*, 29, 1975-1978.
- Fujihira, M., Suzuki, M., Fujii, S., Nishikawa, A., 2006. Currents through single molecular junction of Au/hexanedithiolate/Au measured by repeated formation of break junction in STM under UHV: Effects of conformational change in an alkylene chain from gauche to trans and binding sites of thiolates on gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3876-3884.

- Garrett, D. J., Jenkins, P., Polson, M.I.J., Leech, D., Baronian, K. H.R., Downard, A.J., 2011. Diazonium salt derivatives of osmium bipyridine complexes: Electrochemical grafting and characterisation of modified surfaces. *Electrochim. Acta*, 56, 2213–2220.
- Garrett, D.J., Lehr, J., Miskelly, G.M., Downard, A.J., 2007. Microcontact Printing Using the Spontaneous Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15456-15457.
- Ghilane, J., Delamar, M., Guilloux-Viry, M., Lagrost, C., Mangeney, C., Hapiot, P., 2005. Indirect Reduction of Aryldiazonium Salts onto Cathodically Activated Platinum Surfaces: Formation of Metal-Organic Structures. *Langmuir*, 21, 6422-6429.
- Gimzewski, J.K., Joachim, C., 1999. Nanoscale science of single molecules using local probes. *Science.*, 283, 1683-1688.
- Goodridge, F., King, C.J.H., 1974. Technique of Electroorganic Synthesis, Part 1, Weinberg, N. L., Ed., Wiley, NewYork.
- Gorrigues, M., Leclercq, J.L., Viktorovitch, P., 2002. III-V Semiconductor based Moems devices for optical telecommunications, *Microelectronic Engineering*, 61-62, 933-945.
- Gosser, D.K., 1994. Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis to Reaction Mechanisms. VCH Publishers, pp. 34-60, NewYork.
- Graber, K.C., Freman, R.G., Hommer, M.B., Natan, M.C., 1995. Preparation and characterisation of Au colloid monolayers. *Anal. Chem.*, 69(4), 735-743.
- Graves-Abe, T., Bao, Z., Sturm, J.C., 2004. Self-Aligned, Insulating-Layer StructureforIntegrated Fabrication of Organic Self-Assembled Multilayer Electronic Devices. *Nano letters*, 4(12), 2489-2492.
- Green, J.E., Choi, J.W., Boukai, A., Bunimovich, Y., Halperin, E.J., DeIonno, E., Luo, Y., Sheriff, B.E., Xu, K., Shin, Y.S., Tseng, H.R., Heath, J., 2007. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimetre. *Nature.*, 445, 414-417.
- Greenham, N. C., Peng, X. G., Alivisatos, A. P., 1996. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical Review B*, 54, (24), 17628-17637.
- Griffete, N., Herbst, F., Pinson, J., Ammar, S., Mangeney, C., 2011. Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals Using Aryl Diazonium Salt Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 1646–1649.
- Haensch, C., Ott, C., Hoepfner, S., Schubert, U.S., 2008. Combination of different chemical surface reactions for the fabrication of chemically versatile building blocks onto silicon surfaces. *Langmuir*, 24, 10222.
- Hao, L.Y., Yang, B.X., Xu, K.Z., Fang, Z.G., Xu, X.L., Chen, J., Chen, Y.Z., 1993. Emission-Spectrum of Silicon In The Region of Anomalous Dispersion. *Phys. Rev. B*, 47, 13320-13322.
- Harnisch, J.A., Gazda, D.B., Andereg, J.W., Porter, M.D., 2001. Chemical Modification of Carbonaceous Stationary Phases by the Reduction of Diazonium Salts. *Anal. Chem.*, 73, 3954-3959.

- Harper, J.C., Polsky, R., Wheeler, D.R., Lopez, D.M., Arango, D.C., Brozik, S.M., 2009. A Multifunctional Thin Film Au Electrode Surface Formed by Consecutive Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts. *Langmuir*, 25, 3282-3288.
- Harper, J.C., Polsky, R., Wheeler, D.R., Brozik, S.M., 2008. Maleimide-Activated Aryl Diazonium Salts for Electrode Surface Functionalization with Biological and Redox-Active Molecules. *Langmuir*, 24, 2206-2211.
- Harriman, A., Zissel, R., 1996. Making photoactive molecular-scale wires. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1707-1716.
- Hartig, P., Dittrich, T., Rappich, J., 2002. *J. Electroanal. Chem.* 524-525, 120
- Heeger, A.J., 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *J. Phys. Chem. B.*, 105, 8475-8491.
- Heler, M.J., 1996. An Active Microelectronics Device for Multiplex DNA Analysis. *Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 15, 100-104.
- Hendrickson, D.N., Hollander, J.M., Jolly, W.L., 1969. Nitrogen 1s electron binding energies. Correlations with molecular orbital calculated nitrogen charges. *Inorg. Chem.*, 8, 2642-2647.
- Herman, C.B., Meuree, N.V., Quarin, G., Gierst, L., 1981. On the behaviour of molecules of the quinoline group at the water—Mercury interface: Part II. Electrocapillary study of isoquinoline in solutions containing only an “inert” electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*, 123, 21-34.
- Heyrovsky, J., 1922. Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodou. *Chem. Listy*, 16, 256.
- Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., French Patent 91 011172.
- Hoenlein, W., Kreupl, F., Duesberg, G.S., Graham, A.P., Liebau, M., Seidel, R.V., Unger, E., 2004. Carbon nanotube applications in microelectronics. *IEEE Transactions On Components And Packaging Technologies*, 27, 629-634.
- Honciuc, A., Jaiswal, A., Gong, A., Ashworth, K., Spangler, C.W., Peterson, R., Dalton, L., Metzger, R.M., 2005. Current Rectification in a Langmuir-Schaefer Monolayer of Fullerene-bis-[4-diphenylamino-4-(*N*-ethyl-*N*-2-ethyl)amino-1,4-diphenyl-1,3-butadiene] Malonate between Au Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, 109, 857-871.
- Hossain, M.Z., Walsh, M.A., Hersam, M.C., 2010. Scanning Tunneling Microscopy, Spectroscopy, and Nanolithography of Epitaxial Graphene Chemically Modified with Aryl Moieties. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15399–15403.
- Houlding, V.H., Nahata, A., Yardley, J.T., Elsenbaumer, R.L., 1990. Optical Third Harmonic Response of Amorphous Poly(3-methyl-4'-octyl-2,2'-bithiophene-5,5'-diyl) in Films. *Chem.Mater.*, 2, 169-172.
- Huang, C.S., Houalla, M., Hercules, D.M., Kibby, C.L., Petrakis, L., 1989. Comparison of catalysts derived from oxidation of ruthenium-thorium (Ru<sub>3</sub>Th<sub>7</sub>) with impregnated ruthenium/thoria catalysts. *J. Phys. Chem.*, 93, 4540-4544.
- Huc, V., Bourgoïn, J., Bureau, C., Valin, F., Zalczer, G., Palacin, S., 1999. Self-assembled mono- and multilayers on gold from 1,4-diisocyanobenzene and ruthenium phthalocyanine. *J. Phys. Chem. B*, 103, 10489-10495.
- Hurley, B.L., McCreery, R.L., 2004. *J. Electrochem. Soc.*, 151(5), B257-b259.
- Huynh, W. U., Peng, X. G., Alivisatos, A. P., 1999. CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. *Adv. Mater.*, 11, (11), 923-927.

- Imahori, H., Norieda, H., Yamada, H., Nishimura, Y., Yamazaki, I., Sakata, Y., Fukuzumi, S., 2001. Light-harvesting and photocurrent generation by cold electrodes modified with mixed self-assembled monolayers of boron-dipyrrin and ferrocene-porphyrin-fullerene triad. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 100-110.
- Joule, J.A., Mills, K., Smith, G.F., 1998. *Heterocyclic Chemistry*, Stanley Thornes, United Kingdom.
- Jousselmé, B., Bidan, G., Billon, M., Goyer, C., Kervella, Y., Guillerez, S., Hamad, E.A., Goze-Bac, C., Mevellec, J.Y., Lefrant, S., 2008. One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts. *J. Electroanal. Chem.*, 62, 277-285.
- Kaim, W., Kasack, V., 1990. Stability Rules For D5/D6 Mixed-Valent Dimers - Effects From The Donor-Acceptor Capability of The Metal (Ru Vs Os) And From The Occupancy of The Mediating Ligand Orbital (LUMO Vs HOMO). *Inorg. Chem.*, 29, 4696-4699.
- Kariuki, J.K., and McDermott, M.T., 1999. Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir.*, 15, 6534-6540.
- Kariuki, J.K., and McDermott, M.T., 2001. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir.*, 17, 5947-5951.
- Kelemen, S. R., Afeworki, M., Gorbaty, M. L., Kwiątek, P. J., 2002. XPS and <sup>15</sup>N NMR Study of Nitrogen Forms in Carbonaceous Solids. *Energy & Fuels.*, 16, 1507-1515.
- Khatib, S., Tal, S., Godsi, O., Peksin, U., Eichen, Y., 2000. Site Selective Processes: A Combined Theoretical and Experimental Investigation of Thermally Activated Tautomerization Processes in 2(2,4-Dinitrobenzyl) Pyridine Derivatives. *Tetrahedron*, 56, 6753-6771.
- Kim, K., Lee, I., 2004. Chemical lithography by Ag-nanoparticle-mediated photoreduction of aromatic nitro monolayers on Au. *Langmuir.*, 20, 7351-7354.
- Kittredge, K.W., Fox, M.A., Whitesell, J.K., 2001. Effect of alkyl chain length on the fluorescence of 9-alkylfluorenyl thiols as self-assembled monolayers on gold. *J. Phys. Chem. B*, 105, 10594-10599.
- Kobel, W., Kiess, H., Egli, M., 1988. Generation of micropatterns in poly(3-methylthiophene) films using microlithography: A first step in the design of an all-organic thin-film transistor. *Synth. Met.*, 22, 265.
- Koezuka, H., Tsumuraa, A., Andoa, T., 1987. Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synth. Met.*, 18, 699.
- Kuhn, H., and Ulman, A., 1995. *Supramolecular Assemblies: Vision and Strategy*. In *Thin Films*. Academic Press, New York.
- Kullapere, M., Saar, A., Sammelselg, V., Tammeveski, K., 2007. Electrochemical behaviour of nickel electrodes modified with nitrophenyl groups. *Electrochem. Commun.*, 9, 2412-2417.
- Kullapere, M., Marandi, M., Sammelselg, V., Menezes, H.A., Maia, G., Tammeveski, K., 2009. Surface modification of gold electrodes with anthraquinone diazonium cations. *Electrochem. Commun.*, 11, 405-408.
- Kuo, T.C., McCreery, R.L., Swain, G.M., 1999. Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2(6), 288-290.

- Kuykendall, V.G., Thomas, J.K., 1990. Photophysical and Photochemical Studies of Ruthenium Tris( bipyridine) on Hectorite. *J. Phys. Chem.*, 94, 4224-4230.
- Lahav, M., Gabriel, T., Shipway, A.N., Willner, I., 1999. Assembly of a Zn(II)-porphyrin-bipyridinium dyad and Au-nanoparticle superstructures on conductive surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 258-259.
- Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848-1906.
- Laws, D. R., Chong, D., Nash, K., Rheingold, A. L., Geiger, W. E., 2008. Cymantrene Radical Cation Family: Spectral and Structural Characterization of the Half-Sandwich Analogues of Ferrocenium Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9859–9870.
- Laws, D.R., Sheats, J., Rheingold, A.L., Geiger, W.E., 2010. Organometallic Electrodes: Modification of Electrode Surfaces through Cathodic Reduction of Cyclopentadienyldiazonium Complexes of Cobalt and Manganese. *Langmuir*, 26(18), 15010–15021.
- Lee, J., Lientschnig, G., Wiertz, F., Struijk, M., Janssen, R., Egberink, R., Reinhoudt, D.N., Hadley, P., Dekker, C., 2003. Absence of Strong Gate Effects in Electrical Measurements on Phenylene-Based Conjugated Molecules. *Nano letters*, 3(2), 113-117.
- Lehr, J., Williamson, B.E., Flavel, B.S., Downard, A.J., 2009. Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir*, 25, 13503-13509.
- Lengo, E., Minatel, R., Marzilli, L.G., Alessio, E., 2001. Metal-mediated self-assembly of molecular squares of porphyrins rimmed with coordination compounds. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 609-612.
- Lensen, M.C., Castriciano, M., Coumans, R.G., Foekema, J., Rowan, A.E., Scolaro, L.M., Nolte, R.J.M., 2002. Hexakis (pyridyl-functionalized porphyrinato) benzene as a building block for the construction of multi-chromophoric arrays. *Tetrahedron Letters.*, 43, 9351-9355.
- Linden, A., Petridis, A., James, B.D., 2003. Bromothallate(III) Salts of Mono and Disubstituted Pyridinium Cations. *Helvetica Chim. Acta.*, 86, 711-725.
- Liu, F., Meyer, G.J., 2003. Excited state interfacial electron transfer from a compound with a single pyridine ligand. *Inorg. Chem.*, 42, 7351-7353.
- Liu, J., Cheng, L., Liu, B., Dong, S., 2000. Covalent Modification of a Glassy Carbon Surface by 4-Aminobenzoic Acid and Its Application in Fabrication of a Polyoxometalates-Consisting Monolayer and Multilayer Films. *Langmuir*, 16, 7471-7476.
- Liu, J., Dong, S., 2000. *Electrochem. Commun.*, 2, 707-712.
- Liu, Y.C., McCreery, R.L., 1995. Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11254-11259.
- Liu, Y. C.; McCreery, R. L., 1997. Raman spectroscopic determination of the structure and orientation of organic monolayers chemisorbed on carbon electrode surfaces. *Anal. Chem.*, 69, 2091-2097.
- Lu, M., Chen, B., He, T., Li, Y., Tour, J.M., 2007. Synthesis, Grafting, and Film Formation of Porphyrins on Silicon Surfaces Using Triazenes. *Chem. Mater.*, 19, 4447-4453.
- Lund, H., 1983. Organic Electrochemistry, Chapter 5, Marcel Dekker, New York.

- Lyskawa, J., Grondein, A., Belanger, D., 2010. Chemical modifications of carbon powders with aminophenyl and cyanophenyl groups and a study of their reactivity. *Carbon.*, 48, 1271–1278.
- Maeda, H., Yamauchi, Y., Hosoe, M., Li, T.-X., Yamaguchi, E.; Kasamatsu, M.; Ohmori, H. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 1994, 42, 1870-1873.
- Malachuk, P.A., 1969. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.*, 41, 1493-1494.
- Maldonado, S., Smith, T.J., Williams, R.D., Morin, S., Barton, E., Stevenson, K.J., 2006. Surface Modification of Indium Tin Oxide via Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir.*, 22, 2884-2891.
- Manivannan, A., Nagahara, L.A., Yanagi, H., Kouzeki, T., Ashida, M., Maruyama, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1993. Scanning tunneling microscopy observations of zincnaphthalocyanine on MoS<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 226, 6-10.
- Marwan, J., Addou, T., Belanger, D., 2005. Functionalization of Glassy Carbon Electrodes with Metal-Based Species. *Chem. Mater.*, 17, 2395-2403.
- Mayer, D., Dretschkow, Th., Ataka, K., Wandlowski, Th., 2002. *J. Electroanal. Chem.*, 1-16.
- McCreery, R.L., 1991. *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, ed: Bard, A.J., Marcel Dekker, Volume 17, pp. 238, New York.
- McCreey, R.L., 2004. Molecular Electronic Junctions. *Chem. Mater*, 16, 4477-4496.
- McGahan, A.M., Vadosz, L.L., Yoffie, D.B., 1993. *Competing in the Age of Digital Convergence*, ed: Yoffie, D.B, Chapter 6.
- Mendes, P. M., Jacke, S., Critchley, K., Plaza, J., Chen, Y., Nikitin, K., Palmer, R. E., Preece, J. A., Evans, S. D., Fitzmaurice, D., 2004. Gold Nanoparticle Patterning of Silicon Wafers using Chemical e-Beam Lithography. *Langmuir.*, 20, 3766-3768.
- Metzger, R.M., Chen, B., Ho 1pfner, U., Lakshmikantham, M.V., Vuillaume, D., Kawai, T., Wu, X., Tachibana, H., Hughes, T.V., Sakurai, H., Baldwin, J.W., Hosch, C., Cava, M.P., Brehmer, L., Ashwell, G.J., 1997. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 10455-10466.
- Metzgert, R.M., 2004. Unimolecular Rectifiers and Prospects for Other Unimolecular Electronic Devices. *The Chemical Record.*, Vol. 4, 291–304.
- Minoofor, P.N., Hernandez, R., Chia, S., Dunn, B., Zink, J.I., Franville, A.C., 2002. Placement and Characterization of Pairs of Luminescent Molecules in Spatially Separated Regions of Nanostructured Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 14388-14396.
- Mitschke, U., Bauerle, P., 2000. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem.*, 10, 1471-1507.
- Moore, A. M., Dameron, A. A., Mantooth, B. A., Smith, R. K., Fuchs, D. J. , Cizek, J. W., Maya, F., Yao, Y., Tour, J.M., Weiss, P.S., 2006. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1959.
- Morita, K., Yamaguchi, A., Teramae, N., 2004. *J. Electroanal.Chem.*, 563,249.

- Mura, P., Piccioli, F., Gabbiani, C., Camalli, M., Messori, L., 2005. Structure- function relationship within kepler- type antitumor ruthenium(III) complexes: the case of 2-aminothiazolim[trans-tetrachlorobis(2-aminothiazole)ruthenate(III)]. *Inorg. Chem.*, 44(14), 4897-4899.
- Nalla, P., Huang, S., Zhang, Y., Chyan, O., Michael, G.R., 2005. Bouanani, M., Photochemically induced metallization of surface silicon using dinuclear metal carbonyl compounds. anchoring of ruthenium to a Si(111) surface through covalent Ru-Si bond formation. *Chem. Mater.*, 17, 5951-5956.
- Nappier, T.E., Feltham, R.D., Enemark, J.H., Kruse, A., Cooke, M., 1975. Bis[Ortho-Phenylenebis(Dimethylarsine)]Iron Complexes With NO, CO, CH<sub>3</sub>CN, and Other Small Molecules. *Inorg. Chem.*, 14, 806-812.
- Nazeeruddin, M.K., Koy, A., Rodicio, I., Humphrey-Baker, R., Müller, E., Lisko, P., Vlachopoulos, M., Grätzel, M., 1993. Conversion of Light To Electricity By Cis X<sub>2</sub>bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II)Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) On Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382-6390.
- Nefedov, V.I., 1978. X-Ray Photoelectron Study of Ligands In Coordination-Compounds. *J. Mol. Struct.*, 46, 251-268.
- Nguyen, N. H. Esnault, C., Gohier, F., Belanger, D., Cougnon, C., 2009. Electrochemistry and Reactivity of Surface-Confined Catechol Groups Derived from Diazonium Reduction. Bias-Assisted Michael Addition at the Solid/Liquid Interface. *Langmuir*, 25, 3504-3508.
- Noufi, R., Frank, A.J., Nozik, A.J., 1981. Stabilization of N-Type Silicon Photoelectrodes To Surface Oxidation In Aqueous-Electrolyte Solution And Mediation of Oxidation Reaction By Surface-Attached Organic Conducting Polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1849-1850.
- Nowak, A.M., McCreery, R.L., 2004. Characterization of carbon/nitroazobenzene/titanium molecular electronic junctions with photoelectron and Raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, 76, 1089-1097.
- Nuzzo, R.G., Allara, D.L., 1983. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481-4483.
- Nuzzo, R.G., Fusco, D.L., Allara, D.L., 1987. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358-2368.
- Obeng, Y.S., Bard, A.J., 1991. Langmuir Films of Ca at the Air-Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 6280-6281.
- Olah, G.A. Olah, J.A. Overchuk, N.A., 1965. Aromatic Substitution. XXIII.<sup>1</sup> Nitration and Nitrosation of Pyridine with Nitronium and Nitrosonium Tetrafluoroborate. Isolation of N-Nitro- and N-Nitrosopyridinium Tetrafluoroborates. *J. Org. Chem.*, 30, 3373-3376.
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1998. *J. Electroanal. Chem.* 455, 75.
- Öztek. Y., Yazicigil, Z., 2009. Preparation and characterization of a 1,10-phenanthroline modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta.*, 54, 7294-7298.

- Pan, O., Wang, M., Chen, W., 2007. Hydrophobization of Metal Surfaces by Covalent Grafting of Aromatic Layer via Aryldiazonium Chemistry and Their Application in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces. *Chem Lett.*, 36, 1312.
- Panziera, N., Pertici, P., Fratoddi, I., La, G. A., Russo, M.V., 2006. Synthesis and characterization of new difunctional alkynylated ( $\eta(6)$ -arene)( $\eta(4)$ -cycloocta-1,5-diene)ruthenium(0) complexes as molecular models for organometallic polymers. *J. Organometallic Chem.*, 691, 2648-2656.
- Patrocino, A.O.T., Paniago, E.B., Paniago, R.M., 2008. Iba, N.Y.M., XPS characterization of sensitized n-TiO<sub>2</sub> thin films for dye-sensitized solar cell applications. *Appl. Surface Sci.*, 254, 1874-1879.
- Paulik, M.G., Brooksby, P.A., Abell, A.D., Downard, A.J., 2007. Grafting aryl diazonium cations to polycrystalline gold: Insights into film structure using gold oxide reduction, redox probe electrochemistry, and contact angle behavior. *J. Phys. Chem. C*, 111, 7808-7815.
- Pinson, J., and Podvorica, F., 2005. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 429-439.
- Piper, D.J. E., Barbante, G. J., Brack, N., Pigram, P. J. Hogan, C.F., 2011. Highly Stable ECL Active Films Formed by the Electrografting of a Diazotized Ruthenium Complex Generated in Situ from the Amine. *Langmuir*, 27(1), 474-480.
- Polsky, R., Harper, J.C., Dirk, S.M., Arango, D.C., Wheeler, D., Brozik, S.M., 2007. Diazonium-Functionalized Horseradish Peroxidase Immobilized via Addressable Electrodeposition: Direct Electron Transfer and Electrochemical Detection. *Langmuir*, 23, 364-366.
- Pope, J.M., Buttry, D.A., 2001. Measurements of the potential dependence of electric field magnitudes at an electrode using fluorescent probes in a self-assembled monolayer. *J. Electroanal. Chem.*, 498, 75-86.
- 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, 3559-3568.
- Powell, C.E., Humphrey, M.G., 2004. Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 725-756.
- Prokes, S.M., Glembocki, O.I, Bermudez, V.M., Kaplan, R., Friedersdorf, L.E., Searson, P.C., 1992. Six Excitation - An Alternate Mechanism For Porous Si Photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 45, 13788-13791.
- Ray, K., McCreery, R.L., 1997. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Carbon Electrode Surfaces: Observations of Structural and Chemical Heterogeneity. *Anal. Chem.*, 69, 4680-4687.
- Reyes, D.R., Iossifidis, D., Aureau, P.A., Monz, A., 2002. Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology. *Anal. Chem.*, 74, 2623-2636.
- Ricci, A., Bonazzola, C., Calvo, E. J., 2006. An FT-IRRAS study of nitrophenyl mono- and multilayers electro-deposited on gold by reduction of the diazonium salt. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 4297-4299.
- Ricci, A.M., Calvo, E.J., Martin, S., Nichols, R.J., 2010. Electrochemical Scanning Tunneling Spectroscopy of Redox-Active Molecules Bound by Au-C Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2494-2495.



- Roscoe, S.B., Yitzchaik, S., Kakkar, A.K., Marks, T.J., 1996. Self-Assembled Chromophoric NLO-Active Structures Second-Harmonic Generation and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Nucleophilic Substitution and Ion Exchange Processes on Benzyl Halide-Functionalized Surfaces. *Langmuir*, 12, 5338-5349.
- Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1997. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir*, 13, 6805-6813.
- Schaller, R. R. 1997. *IEEE Spectrum*, 53-59.
- Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., 1986. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chem. Phys. Lett.*, 132, 931-936.
- Schoenfish, M.H., Pemberton, J.E., 1998. Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4502-4513.
- Schouten, P.G., Warman, J.M., De Haas, M.P., Van Nostrum, C.F., Gelinck, G.H., Nolte, R.J.M., Copyn, M.J., Zwikker, J.W., Engel, M.K., Honack, M., Chang, H.Y., Ford, W.T., 1994. The Effect of Structural Modifications on Charge Migration in Mesomorphic Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6880-6894.
- Service, R.F., 1996. *Science*, 273, 1834.
- Shervedani, R.K., Hatefi-Mehrjardi, A., Babadi, M.K., 2007. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode. *Electrochim. Acta*, 52, 7051-7060.
- Siegbahn, K., 1981. Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy. *Science*, 217, 111-116.
- Silberzan, P., Leger, L., Ausseme, D., Benottor, J.J., 1991. Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers. *Langmuir*, 7, 1647-1651.
- Silien, C., Buck, M., Goretzki, G., Lahaye, D., Champness, N.R., Weidner, T., Zharnikov, M., 2009. Self-Assembly of a Pyridine-Terminated Thiol Monolayer on Au(111). *Langmuir*, 25, 959-967.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. ed: Harbor Drive, part IV. Orlando Florida.
- Smith, M.B., and March, J., 2001. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th edn, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 448.
- Sprintschnik, G., Sprintschnik, H.W., Kirsch, P.P., Whitten, D.G., 1977. Photochemical Reactions In Organized Monolayer Assemblies. Preparation and Photochemical Reactivity of Surfactant Ruthenium(II) Complexes In Monolayer Assemblies and at Water-Solid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4947-4954.
- Spritzer, M.S., Costa, J.M., Elving, P.J., 1965. Polarographic Reduction of Pyridinium Ion in Pyridine. Application to Determination of Bronsted and Lewis Acids. *Anal. Chem.*, 37, 211-217.

- Stewart, M.P., Maya, F., Kosynkin, D.V., Dirk, S.M., Stopleton, J.J., McGuinness, C.L., Allara, D.L., Tour, J.M., 2004. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 370-378.
- Stolberg, L., Morin, S., Lipkowski, J., Irish, D.E., 1991. Adsorption of Pyridine at The Au(111) Solution Interface. *J. Electroanal. Chem.*, 307, 241-262.
- Swalen, J.D., Allara, D.L., Androje, J.D., Chandross, E.A., Garoft, S., 1987. McCarthy, J., Murroy, R. W., Rabolt, J.F., Yu, H., Molecular Monolayers and Films. *Langmuir*, 3, 932-950.
- Swalen, J.D., Rabolt, J.F., 1997. In Fourier Transform Infrared Spectroscopy; Academic Press: New York, Vol. 4.
- Tao, F., Qiao, M. H., Wang, Z.H., Xu, GQ., 2003. Dative and Di- $\sigma$  Binding States of Pyridine on Si(100) and Their Thermal Stability. *J. Phys. Chem. B.*, 107, 6384-6390.
- Thomas, J.L., Allen, N.S., 2002. The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye, *Dyes and Pigments.*, 53, 195-217.
- Timerbaev, A.R., Hartinger, C.G., Aleksenko, S., Kepler, B.K., 2006. Interactions of Antitumor Metallodrugs with Serum Proteins: Advances in Characterization Using Modern Analytical Methodology. *Chem. Rev.*, 106, 2224-2248.
- Toner, M., Buettner, H., 1998. Microfabrication in Biology and Medicine. *Biotechnol. Prog.*, 14, 355-355.
- Tran, T.H., 1997. Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphirazines: ground and excited state optical properties. *Coordination Chemistry Reviews.*, 160, 53-91.
- Trau, D., Jiang, J., Sucher, N.J., 2006. Preservation of the Biofunctionality of DNA and Protein during Microfabrication. *Langmuir*, 22, 877-881.
- Tsai, C., Li, K.H., Sarathy, J., Shih, S., Campbell, J.C., Hance, B.K., White, J.M., 1991. Thermal-Treatment Studies of The Photoluminescence Intensity of Porous Silicon. *App. Phys. Lett.*, 59, 2814-2816.
- Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T., 1988. Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. *Synth. Met.*, 25, 11.
- Uetsuka, H., Shin, D., Tokuda, N., Saeki, K., Nebel, C.E., 2007. Electrochemical Grafting of Boron-Doped Single-Crystalline Chemical Vapor Deposition Diamond with Nitrophenyl Molecules. *Langmuir.*, 23, 3466-3472.
- Ulman, A., 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Academic Press.
- Ulman, A., 1996. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.*, 4, 1533-1554.
- Vase, K. H.; Holm, A. H., Pedersen, S. U., Daasbjerg, K., 2005. *Langmuir.*, 21, 8085-8089.
- Vittorio, A.S., Mark, S.W., 2001. *J. Org. Chem.*, 66, 831.
- Vogel, A.I., Tatchell, A.R., Furnis, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., 1989. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.*, 5th edn, Pearson Education Limited, Harlow, England, p. 920.

- Wang, J., Firestone, M.A., Auciello, O., Carlisle, J.A., 2004. Surface Functionalization of Ultrananocrystalline Diamond Films by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Langmuir*, 20, 11450-11456.
- Weinberg, N.L., 1972. Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J. Chem. Educ.*, 49, 120-123.
- Welter, S., Brunner, K., Hofstroot, I.J., 2003. Electroluminescent device with reversible switching between red and green emission. *Nature*, 421, 54-57.
- Wu, A., Yoo, D., Lee, J.K., Rubner, M.F., 1999. Solid-state light-emitting devices based on the tris-chelated ruthenium(II) complex: 3. High efficiency devices via a layer-by-layer molecular-level blending approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4883-4891.
- Xu, B., Tao, N.J., 2003. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science*, 3001, 1221.
- Yang, W., Baker, S.E., Butler, J.E., Lee, C., Russell, J.N., Shang, J.L., Sun, B., Hamers, R.J., 2005. Electrically Addressable Biomolecular Functionalization of Conductive Nanocrystalline Diamond Thin Films. *Chem. Mater.* 17, 938-940.
- Yesildag, A., Ekinci, D., 2010. Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces. *Electroch. Acta.*, 55, 7000-7009.
- Yourdshahyan, Y. and Rappe, A. M., 2002. Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au (111) surface. *J. Chem. Phys.* 117, 825-33.
- Zhang, L.; Lin, X., 2005. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 1669-1677.
- Zhang, L.; Sun, Y.-G., 2001. *Analytical Sciences*, 17, 939-943.
- Zhong, Y.L., Loh, K.P., Midya, A., Chen, Z.K., 2008. Suzuki Coupling of Aryl Organics on Diamond. *Chem. Mater.*, 20, 3137-3144.
- Zhong, Y.L., Ng, W., Yang, J.X., Loh, K.P., 2009. Electrostatically Self-Assembled Polyoxometalates on Molecular-Dye-Functionalized Diamond. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18293-18298.
- Zhou, C., Deshpande, M.R., Reed, M.A., Jones, L., Tour, J. M., 1997. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 71, 611.
- Zhou, W., Baunach, T., Ivanova, V., Kolb, D.M., 2004. Structure and Electrochemistry of 4,4'-Dithiodipyridine Self-Assembled Monolayers in Comparison with 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir*, 20, 4590-4595.
- Zhou, X., Goh, S.H., Lee, S.Y., Tan, K.L., 1997. X-ray photoelectron spectroscopic studies of interactions between poly(p-vinylphenol) and poly(vinylpyridines). *App. Surf. Sci.*, 119, 60-66.
- Zhou, X., Goh, S.H., Lee, S.Y., Tan, K.L., 1998. X-ray photoelectron spectroscopic studies of ionic interactions in poly(styrenesulfonic acid)/poly(vinylpyridine) complexes. *App. Surf. Sci.*, 126, 141-147.
- Zhu, T., Fu, X., Mu, T., Wang, J., Liu, Z., 1999. pH-dependent adsorption of gold nanoparticles on p-aminothiophenol-modified gold substrates. *Langmuir*, 15, 5197-5199.

Zubavichus, Y., Zharnikov, M., Yang, Y., Fuchs, O., Umbach, E., Heske, C., Ulman, A., Grunze, M., 2004. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Study of Water Adsorption on Pyridine-Terminated Thiolate Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 20, 11022-11029.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Şanlıurfa'da, Lise Öğrenimini Adana'da tamamladı. 2000 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Analitik Kimya bilim Dalında başladığı Yüksek Lisans eğitimini 2008 yılında tamamladı. 2008 Ağustos döneminde doktora eğitimine başladıktan sonra, TÜBİTAK'a sunulan 2214 yurtdışı araştırma proje çalışmasını gerçekleştirmek amacıyla 2011-2012 yılları arasında 12 ay süreyle Canterbury Üniversitesi ( Christchurch, New Zealand)'da araştırmalar yaptı. Şu anda aynı anabilim dalında doktora öğrenimine devam etmektedir.