

**POLİ(TİYONİN) İNCE FİMLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE
FİLM OLUŞUMUNA ETKİ EDEN
FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Ezgi TOPÇU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU
2011**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ(TİYONİN) İNCE FİMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
SENTEZİ VE FİLM OLUŞUMUNA ETKİ EDEN
FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Ezgi TOPÇU

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM
2011

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Poli(tiyonin) İnce Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Film Oluşumuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi

Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU danışmanlığında, Ezgi TOPÇU tarafından hazırlanan bu çalışma 30/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

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

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(TİYONİN) İNCE FİLMLEİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE FİLM OLUŞUMUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

Ezgi TOPÇU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Tez kapsamında, tiyonin boyar maddesinin elektropolimerizasyonu ile polimerik tiyonin ince filmlerinin sentezi ve oluşan ince filmin karakteristik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Polimerik tiyonin ince filmlerini hazırlamak için optimum pH değeri 7,0 olarak tespit edildi. Tiyoninin elektropolimerizasyonu için farklı elektrooksidasyon potansiyellerinden dönüşümle alınan voltamogramlar incelenerek, 800 mV'tan düşük potansiyellerin polimerik ince film oluşumu için uygun olmadığı belirlendi. Elektropolimerizasyon için elde edilen akım-zaman grafiklerinden, polimerik filmin Langmuir (rasgele) tip oluşum sergilediği görüldü ve bu oluşum STM ile alınan polimerik ince film yüzey görüntüleri ile desteklendi. Katyonik yüzey aktif madde olan CTAB varlığında hazırlanan polimerik ince filmlerde nispeten daha düzenli bir yapının oluştuğu tespit edildi. İnce film oluşumuna asetat, klorür, nitrat, bromür, karbonat ve sülfat iyonlarının etkisi araştırılarak, bromür ve karbonat iyonlarının tiyoninin elektropolimerizasyonunu olumsuz etkilediği tahmin edildi. Polimerik filme ait ATR-FTIR spektrumunda 1630 cm^{-1} 'deki fenil yapısındaki değişimin ve 3000 cm^{-1} civarındaki pikin amin grubunun titreşimine karşılık gelen farklılıklardan kaynaklandığı ve dolayısıyla elektropolimerizasyon prosesinin aromatik halkadaki karbon ile amin yapısındaki azot arasındaki birleşme ile olduğu tahmin edildi. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan optik incelemeler sonucunda polimerik yapıda mavi bölgede meydana gelen ilave omuz şeklindeki bandın elektropolimerizasyondan kaynaklandığı ileri sürülebilir.

2011, 105 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tiyonin, elektropolimerizasyon, ince film, fenotiyazin.

ABSTRACT

Master Thesis

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLY(THIONINE) THIN FILMS AND INVESTIGATION OF EFFECTS ON THE FORMATION OF POLY(THIONINE) THIN FILMS

Ezgi TOPÇU

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

Supervisor: Assis. Prof. Murat ALANYALIOĞLU

In this study, it is aimed to synthesize polymeric thionine thin films by electropolymerization of thionine and to investigate the characteristics and morphological properties of the thin films. Electrochemical measurements show that optimum pH of monomer solution is 7,0 to prepare polymeric thin films. The voltammograms obtained by switching from different electrooxidation potentials for electropolymerization of thionine exhibit that the electrooxidation potentials less than 800 mV are not appropriate to form polymeric thionine thin films. Current-time data and STM investigation for electropolymerization of thionine reveal that formation polymeric thin films of thionine follows Langmuir type (random) formation. A polymeric thionine film prepared in neutral phosphate buffer solution with CTAB which is a cationic surfactant presents more ordered surface on gold electrode. The effect of some anions has also been investigated and observed that Br^- and CO_3^{2-} ions have negative effect on electropolymerization process. ATR-FTIR spectrum of the polymeric thionine film shows an additional peak at about 1160 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} which are different from the thionine monomer spectrum. It may be concluded that the electropolymerization of thionine film occurs via C-N coupling. UV-Vis. absorption spectrum of thionine monomer presents a main band which broadens and an additional band arises at about 480 nm at blue region as a result of electropolymerization of thionine.

2011, 105 pages

Keywords: Thionine, electropolymerization, thin film, phenothiazine.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışma esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya ve Sayın Emrah KALYONCU'ya, ayrıca Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen, gösterdikleri maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı eşim Fatih TOPÇU'ya ve aileme sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ezgi TOPÇU

Aralık 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMA DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer.....	1
1.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	3
1.3. Elektrotların polimer film ile kaplanması.....	5
1.4. Boyar Maddeler.....	12
1.4.1. Boyar maddelerin genel özellikleri.....	12
1.4.2. Tiyonin boyar maddesinin özellikleri.....	15
1.5. Yüzey Aktif Maddeler.....	16
1.5.1. Anyonik yüzey aktif maddeler.....	17
1.5.2. Katyonik yüzey aktif maddeler	18
1.5.3. Amfoterik (Zwitter iyonik) yüzey aktif maddeler.....	19
1.5.4. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	47
3.1. Materyaller.....	47
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	47
3.1.2. Elektrotlar.....	48
3.1.2.a. Referans elektrotlar.....	48
3.1.2.b. Karşıt elektrotlar.....	52
3.1.2.c. Çalışma elektrotları.....	53
3.1.2.d. Au(111) substratın hazırlanışı.....	54
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit.....	55
3.1.4. Kimyasallar ve deneysel prosedür.....	56

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	57
3.2. Yöntemler.....	59
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler	59
3.2.1.a. Voltametri.....	59
3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz.....	68
3.2.1.c. Kronoamperometri	68
3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri.....	70
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Visible) spektroskopisi.....	70
3.2.2.b. İnfrared (IR) spektroskopisi.....	72
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri.....	74
3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM).....	75
3.2.3.b. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM).....	78
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	80
4.1. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Sentezi İçin Optimum pH'nın Belirlenmesi.....	80
4.2. Polimerik Tiyonin İnce Filmleri İçin En Uygun Elektrokoksiasyon Potansiyelinin Belirlenmesi.....	83
4.3. Tiyonin Elektropolimerizasyonu İçin Elektrot Prosesinin Belirlenmesi.....	85
4.4. Polimerik Tiyonin İnce Filmleri İçin Akım-Zaman Eğrileri.....	87
4.5. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Morfolojik İncelenmesi.....	88
4.6. Polimerik Tiyonin İnce Film Oluşumuna Yüzey Aktif Madde Etkisinin İncelenmesi.....	90
4.7. Polimerik Tiyonin İnce Film Oluşumuna Farklı İyonların Etkisinin İncelenmesi.....	92
4.8. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi....	94
4.9. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Ftr Spektroskopi İle İncelenmesi.....	96
5. SONUÇ.....	99
KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	105

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
A	Elektrot yüzey alanı
b	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
c	Konsantrasyon
C	İletkenin bileşimine bağlı bir sabit
d	Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E_p	Pik potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
h	Planck sabiti
I_t	Tünelleme akımı
i	Akım
i_a	Anodik pik akımı
i_c	Katodik pik akımı
i_p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
n	Elektron sayısı
I_0	Gelen ışığın şiddeti
I	Çıkan ışığın şiddeti
T	Geçirgenlik
Thi	Tiyonin
t	Zaman
V	Potansiyel fark
v	Tarama hızı

ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
θ_c	Kritik açı
η	Kırılma indisi
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.....	4
Şekil 1.2. Radikal katyonun oluşması ve rezonans halleri.....	4
Şekil 1.3. Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için şematik gösterimler. A, elektroaktif türleri; M^+ , karşıt iyonu; e^- , elektronu; h^+ , pozitif yüklü boşlukları göstermektedir ..	6
Şekil 1.4. BFT modeline göre 2 boyutlu çekirdek oluşumu (a) ve bu oluşum sonucu elde edilen akım-zaman grafiği (b).....	7
Şekil 1.5. Langmuir tip depozisyon modeli ve elde edilen akım-zaman grafiği.....	8
Şekil 1.6. BFT modeline göre iki boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişimi	10
Şekil 1.7. Tiyonin molekülünün (a) iki boyutlu ve (b) üç boyutlu modellenmesi	15
Şekil 1.8. Hava-su ara yüzeyi.....	16
Şekil 1.9. SDS molekülünün iki boyutlu yapısı.....	17
Şekil 1.10. CTAB molekülünün iki boyutlu yapısı	18
Şekil 1.11. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerdeki değişim.....	20
Şekil 2.1. Tiyonin-SAM ile NADH'ın reaksiyonu.....	23
Şekil 2.2. (A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), 1,5 V'ta 5 dk. okside olan CKE üzerinde PTH filminin gelişim prosesinin, (B) fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) PTH modifiye CKE'un, (C) A ile aynı çözeltide, okside olmamış CKE'un dönüşümlü voltamogramları.....	24
Şekil 2.3. Tiyonin molekülünün elektron alış-verişi.....	24
Şekil 2.4. (A) 0,1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) PTH modifiye CKE'un dönüşümlü voltamogramları. (B) Anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızına karşı grafiği.....	25
Şekil 2.5. (A) (a) 6,0 , (b) 7,0 ,(c) 8,0 pH değerlerindeki 0,1 M fosfat tampon çözeltisindeki PTH modifiye CKE'un dönüşümlü voltamogramları. (B) PTH modifiye CKE için E° 'nın pH'ya bağlılığı.....	25

Şekil 2.6. 1,5 V'ta 5 dk.'lık oksidasyon ön işlemini takiben, (A) tiyoninsiz, (B) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) dönüşümlü voltamogramlar.....	26
Şekil 2.7. (A) Tiyonin monomer filmi ve (B) PTH için N_{1s} pikinin XPS görüntüleri.....	27
Şekil 2.8. HRP katalizli H_2O_2 'nin indirgenme reaksiyonu.....	29
Şekil 2.9. 0,1 mM tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), tiyonin elektropolimerizasyonu sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlar.	29
Şekil 2.10. (A) (a) Poli(tiyonin) için, (b) Adsorbe tiyonin (tiyonin monomeri) için N_{1s} 'in X-ışını fotoelektron (XPS) spektrumu. (B) Poli(tiyonin) için çözümlenmiş XPS pikleri.....	30
Şekil 2.11. Poli(tiyonin) modifiye ekran-baskılı karbon elektrotun (a) NADH'sız ortamda, (b) 1,0 mM NADH varlığında, (c) ekran-baskılı karbon elektrotun 1,0 mM NADH varlığında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	32
Şekil 2.12. Karbon pastası ile karışmış tiyonin monomerinin in situ elektropolimerizasyonu.	32
Şekil 2.13. KPE I (A), KPE II (B) ve KPE III (C)'ün pH 7,4 fosfat tampon çözeltisi içerisinde 40 mVs^{-1} tarama hızında H_2O_2 yokluğunda (a) ve 5,0 mM H_2O_2 varlığındaki (b) dönüşümlü voltamogramları...	34
Şekil 2.14. 0,500 mmol/L (sol) ve 0,200 mmol/L (sağ) tiyonin içeren, 0,1 mol/L sulu H_2SO_4 içinde tiyonin polimerizasyonu sırasında alınan akım, rezonant frekansı (f_0), devinim rezistansı (R_I) ve dönüşümlü voltamogramlar.....	35
Şekil 2.15. PTH-modifiye Au elektrotun 0,1 M sulu H_2SO_4 (sol) ve 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,0) (sağ) içinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	35
Şekil 2.16. Tiyonin moleküllerinin altın nanopartiküllerine bağlanmasının temsili şeması	37
Şekil 2.17. (a) Poli(tiyonin)'in (b) poli(tiyonin)-CNF kompozitinin UV-Vis spektrumları	39
Şekil 2.18. 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi içinde, CKE üzerinde, a) heparinsiz,	

b) 4,0 µg/mL heparin varlığında ve poli(tiyonin) modifiye elektrot üzerinde c) heparinsiz, d) 4,0 µg/mL heparin, e) 8,0 µg/mL heparin varlığında alınan dönüşümlü voltamogramlar	40
Şekil 2.19. DNA eşliğindeki poli(tiyonin) nanoşeritlerinin elektropolimerizasyonunun şematik gösterimi	40
Şekil 2.20. (a) PTH/DNA/KPE'un, (b) PTH/KPE'un, (c) PTH/DNA/KPE'un (damlatma yöntemi) (d) PTH/DNA/KPE'un (daldırma yöntemi), (e) PTH/DNA/KPE'un (200 s elektropolimerizasyonu) SEM. görüntüleri (f) PTH/DNA'nın IR spektrumu.....	41
Şekil 2.21. PTH/DNA/KPE'un (a ve c) ve PTH/KPE'un (b ve d) H ₂ O ₂ 'siz (a ve b) ve PBS (pH 7,0) içinde 5,0 mM H ₂ O ₂ içeren (c ve d) ortamlarda alınmış dönüşümlü voltamogramları	42
Şekil 2.22. 0,05 mM NADH içeren 0,1 M (pH 7) fosfat tampon çözeltisinde a) PTH/CKE, b) MCMS/CKE ve c) MCMS/PTH/CKE üzerinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar.....	44
Şekil 2.23. PTH ve NADH arasındaki elektrokatalitik reaksiyonun şeması.....	44
Şekil 3.1. a) İki elektrotlu b) üç elektrotlu hücreler.....	47
Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramı	49
Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot	49
Şekil 3.4. Doygun kalomel referans elektrodu	51
Şekil 3.5. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot.....	52
Şekil 3.6. Platin tel karşıt elektrotlar	52
Şekil 3.7. Farklı tipteki çalışma elektrotları.....	54
Şekil 3.8. Au(111) yüzeyine ait STM görüntüleri.....	55
Şekil 3.9. Deneysel işlem basamakları.....	56
Şekil 3.10. Dönüşümlü voltametrde; a) üçgen dalga uyarma sinyali sonucu elde edilen potansiyel-zaman değişimi, b) akım-zaman değişimi, c) akım-potansiyel değişimi.....	60
Şekil 3.11. Dönüşümlü değişime ait voltamogram.....	61
Şekil 3.12. Dönüşümlü sistemlerde oluşan konsantrasyon-uzaklık profilleri.....	62
Şekil 3.13. Dönüşümlü sistemlerde tarama hızının etkisi	64

Şekil 3.14. Dönüşümsüz sistemlere ait voltamogram	65
Şekil 3.15. Yarı dönüşümlü sistemlere ait voltamogram.....	66
Şekil 3.16. Yarı dönüşümlü sistemlere tarama hızının etkisi.....	67
Şekil 3.17. Kronoamperometride a) çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel programı, b) elde edilen akım-zaman eğrisi.....	69
Şekil 3.18. Radyasyonun absorpsiyonu, yansıması ve saçılması.....	71
Şekil 3.19. Çift ışık yollu UV-görünür bölge spektrometresi.....	72
Şekil 3.20. Taramalı tünelleme mikroskobu (a) ve şematik görünüşü (b)	75
Şekil 3.21. Tungsten tipin SEM görüntüsü.....	76
Şekil 3.22. STM tekniğinin sabit akım ve sabit yükseklik modlarının şematik gösterimi.....	77
Şekil 3.23. Atomik Kuvvet Mikroskopi tekniğinin genel çalışma şeması.....	79
Şekil 4.1. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M a) pH: 3,0, b) pH: 7,0, c) pH: 12,0 fosfat tampon çözeltilerinde, Au elektrot üzerinde polimerik tiyoninin dönüşümlü voltamogramları	81
Şekil 4.2. Tiyonin molekülünün elektron alış-verişi.....	82
Şekil 4.3. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), altın elektrot üzerinde, farklı oksidasyon potansiyellerinden dönülerek, 15 çevrim sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	84
Şekil 4.4. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), KGE üzerinde farklı oksidasyon potansiyellerinden dönülerek, 15 çevrim sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	85
Şekil 4.5. a) Polimerik tiyonin modifiye KGE'un, 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları. Anodik ve katodik pik akımlarının b) tarama hızına c) tarama hızının kareköküne karşı grafiği.....	86
Şekil 4.6. a) 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde, farklı elektrooksidasyon potansiyellerinde potansiyostatik uygulamalar sonucu elde edilen akım-zaman eğrileri b) Langmuir (rastgele) tip adsorpsiyonu için teorik akım-zaman grafiği.....	88

Şekil 4.7. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au(111) yüzeyi üzerinde, a) 10 ve b) 30 dönüşüm ile oluşturulan polimerik tiyonin filmlerinin AFM görüntüleri.....	89
Şekil 4.8. 0,1 mM CTAB varlığında, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar	91
Şekil 4.9. 0,1 mM CTAB varlığında, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturulan polimerik tiyonin ince filminin STM görüntüsü.....	92
Şekil 4.10. 0,1 M a) CH_3COO^- , b) Cl^- , c) NO_3^- , d) Br^- , e) CO_3^{2-} , f) SO_4^{2-} varlığında 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltilerinde (pH:7,0), KGE üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	93
Şekil 4.11. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), ITO elektrot üzerinde elde edilen polimerik tiyoninin dönüşümlü voltamogramları.....	95
Şekil 4.12. $1,0 \cdot 10^{-6}$ M tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon (pH: 7,0) çözeltisi ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde tiyonin monomer filmi ve polimerik tiyonin ile modifiye edilen ITO-kaplı kuartz elektrot için alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	96
Şekil 4.13. Au levha elektrot üzerinde a) tiyonin monomer filminin, b) polimerik tiyonin ince film yapısının ATR-FTIR spektrumları...	97
Şekil 4.14. Tiyoninin polimerleşmesine dair tahmin edilen mekanizma.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyar maddelerin yapısındaki gruplar.....	13
Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeleri.....	73

1. GİRİŞ

Boyar maddelerin polimerik ince filmleri ile modifiye edilen substratların oldukça yüksek katalizleme ve homojen olmayan ortamlarda redoks reaksiyonlarına duyarlı olan fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Polimer ince filmler bu özellikleriyle piller ve elektrotlar, elektrokromik cihazlar, ışık saçan diyotlar, elektrokataliz ve enzimlerin immobilizasyonu gibi alanlarda uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu gibi uygulamaların performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri, elektrokimyasal kısmı oluşturan yüzey yapılarının düzenli olmasıdır. Hazırlanan elektroaktif yüzey ne kadar düzenli olursa, tasarlanan cihazların çalışma performansının o kadar yüksek olacağı bilinmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, yukarıda belirtilen uygulamalarda kullanıma aday bir fenotiyazin türevi boyar madde olan tiyoninin polimerik ince filmlerinin oluşturulması ve ince filmlerin özellikle yüzey özelliklerini etkileyen bazı parametrelerin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.1. Polimer

Polimer, monomer denilen küçük moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları büyük bir moleküldür. İnsanların elele tutuşmasıyla oluşan zincire benzetilebilir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnızca kimyacıların değil; makina, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Polimerler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özelliği ile de elektrik tellerinin kaplanmasında kullanılmaktaydı. Ancak, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin (polyacetylene) hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da

değiştirilmiş oldu. Bu bilim adamları bu buluşları ve iletken polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı Nobel 2000 kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.

Polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadır. Doymuş hidrokarbonlar sp^3 hibridi içeren tetrahedral yapıdadır ve karbonun tüm elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan karbon-karbon (C-C) tek bağındaki elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkandırlar. sp veya sp^2 hibridi içeren yani yapılarında ikili veya üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar. Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1,5 eV) bakımından yarıiletken özellik gösterirler. Yarıiletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri, kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir.

İletken polimerler; şarj edilebilen piller, elektrokromik devreler, elektronik alet yapımı (diyot, transistör), kimyasal sensör (pH, O_2 , H_2 , alkol), elektrokatalizör, piezoelektrik üreticileri, hafıza elemanı, fotoelektrokromik devreler, fotovoltaiik devreler gibi uygulama alanlarına sahiptir. “Sentetik metal” olarak da adlandırılan iletken polimerlerin, inorganik yarıiletken maddelere göre daha hafif, elektrokimyasal davranışlarının farklı (elektrokimyasal olarak dönüşümlü) olması, bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere paralel olarak yeni malzemelere ihtiyaç duyulması, bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir güç olmuştur. Günümüzde polimer sentezi için; kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyon, plazma polimerizasyon, piroliz gibi teknikler kullanılmaktadır. En çok tercih edilenler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Kimyasal polimerizasyon; basit, ucuz ve hızlı olması gibi avantajlara sahip olmasına rağmen; iletken polimer çökeleğinin tanecik büyüklüğünün ve şeklinin kontrol edilememesi gibi dezavantajlara da sahiptir.

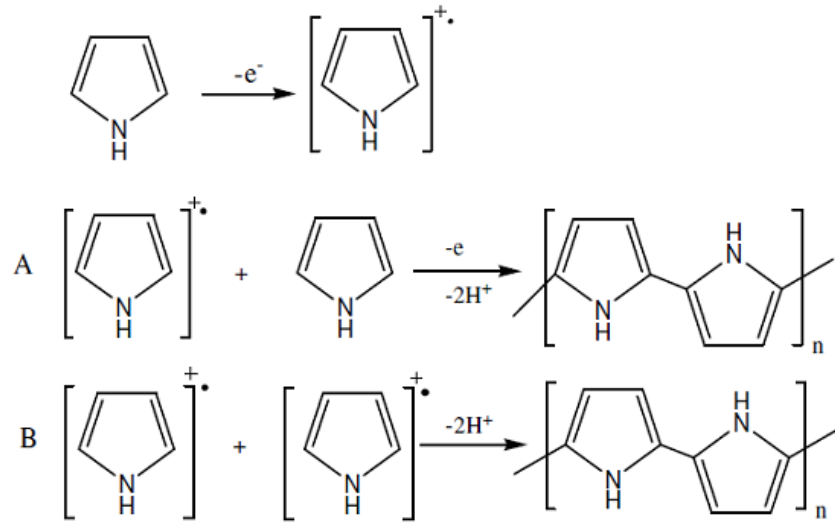
1.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon; bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerleşmedir. Bu teknik, iletken polimerin oluşturulduğu filmin kalınlığı, morfolojisi, iletkenliği ve birleşmenin daha kontrollü yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı, günümüzde iletken polimer eldesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Elektrokimyasal polimerizasyon dönüşümlü voltametri, lineer voltametri, sabit potansiyel elektrolizi teknikleri vasıtasıyla uygulanabilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon tekniğinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

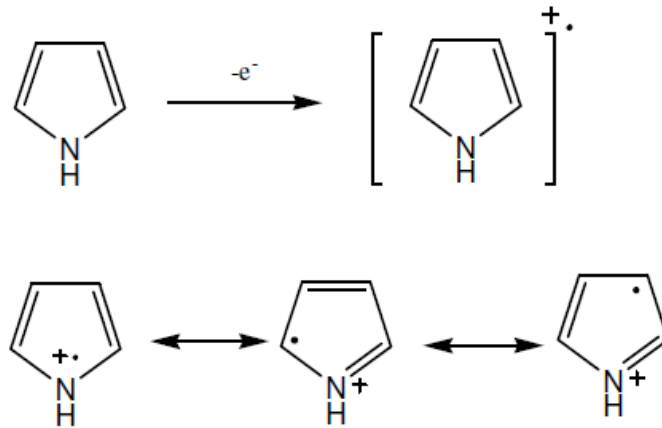
- Çevre dostu bir teknik olması
- Ekonomik ve uygulamasının kolay olması
- Tepkimenin atmosfer şartlarında gerçekleştirilebilmesi
- Potansiyel ve akımın değiştirilerek film kalınlığının değiştirilebilmesi
- Homojen film elde edilebilmesi
- Polimer katılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi
- Kopolimerlerin elde edilebilmesi

Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin monomeri daha çok etkilemesi nedeniyle, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin elektrot potansiyeli ile kolayca aktive edilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR gibi yöntemlerle karakterizasyonuna imkan sağlaması elektrokimyasal polimerizasyonun bir başka avantajıdır. Elektrokimyasal polimerizasyonda, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilim değerinde, çözücü-destek elektrolit tepkimeye katılmamalıdır. Elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalıdır ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit ya da düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün değişir. Asetonitril ve propilenkarbonat, susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde en çok tercih edilen çözücülerdir. Bunun sebebi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır.

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk olarak Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Literatürde en fazla karşılaşılan mekanizma, elektron aktarımı ile başlar ve bir dizi kimyasal reaksiyon ve elektron aktarım reaksiyonlarıyla devam eder. İlk adımda pirol monomeri, bir elektron kaybederek elektrot yüzeyinde katyon radikale yükseltgenir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu (A) veya radikal birleşme reaksiyonu (B) ile, meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.



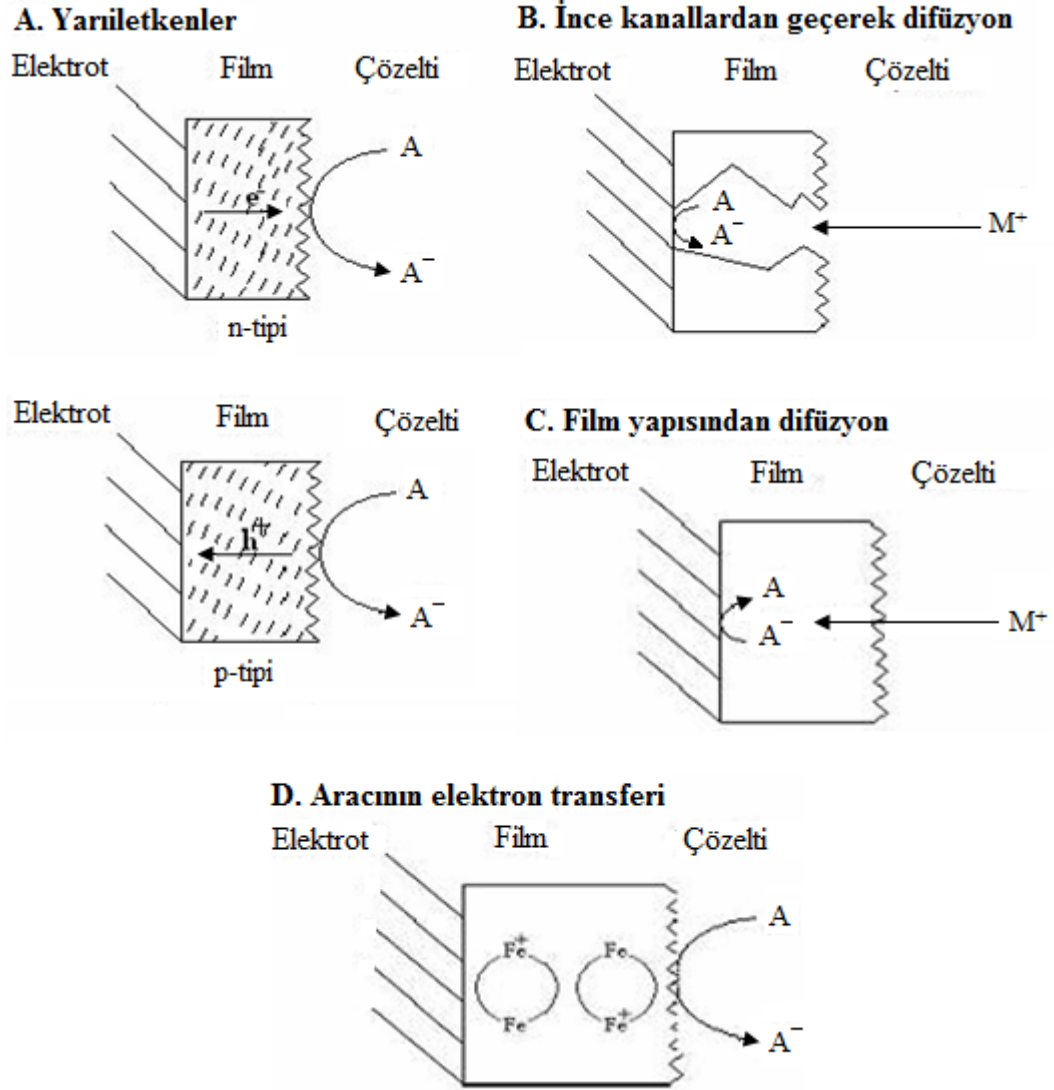
Şekil 1.2. Radikal katyonun oluşması ve rezonans halleri.

Çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektropolimerizasyonla substrat üzerinde oluşturulan polimerik filmler, özellikle modifiye elektrotların hazırlanmasında çok etkili bir yöntemdir.

1.3. Elektrotların Polimer Film ile Kaplanması

İnce polimerik filmlerle kaplanmış elektrotların hazırlanması ve bu elektrotların elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi, çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Polimerik filmin çalışılan ortamda çözünmemesi ve kararlı olması önemlidir. Çözeltideki elektroaktif maddelerin, polimer kaplı elektrotlardaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi sırasında, tepkime hızının düşmesi bazı durumlarda söz konusu olabilir. Kütle aktarımı, çoğunlukla polimer yapıdaki ince kanallar yoluyla gerçekleşmektedir. Elektronik yük aktarım mekanizması ise değişik şekillerde yürüyebilir (Novak *et al.* 1980). Elektrokimyasal tepkimelere polimer kaplamanın etkisi incelenmiş ve elektroaktif türlerin tepkimelerine ait dört farklı mekanizma Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Peerce and Bard 1980).

Bu mekanizmalar; (a) elektroaktif maddenin film-çözelti ara yüzeyindeki tepkimesi, (b) filmdeki ince kanallardan difüzenen elektroaktif maddenin elektrot yüzeyindeki tepkimesi, (c) elektroaktif maddenin çözeltidekinden farklı bir difüzyon hızıyla polimerik filmde elektrot-film ara yüzeyine difüzyonu sonucu oluşan elektrokimyasal tepkime, (d) filmdeki elektroaktif grupların indirgenip yükseltgenerek elektrokimyasal tepkimeye aracılık etmesi. Bu tür elektron transferi yalnızca polimerin kendisi elektroaktif olduğu zaman gerçekleşebilir. Polimer filmi ile kaplanmış elektrot yapımında monomer ya doğrudan elektrot yüzeyinde polimerleştirilir, ya da önceden kimyasal polimerizasyon ile elde edilmiş polimerler kaplamada kullanılabilir (Murray 1984).



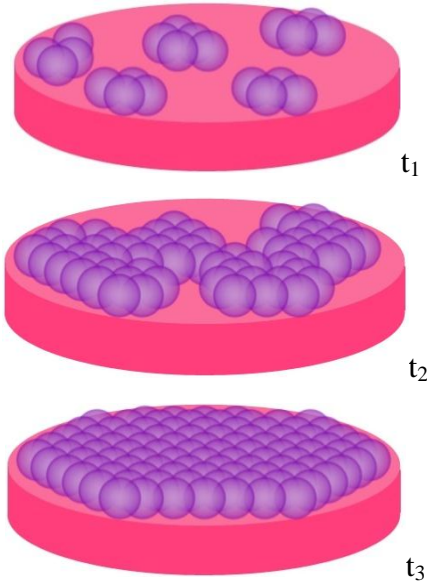
Şekil 1.3. Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için şematik gösterimler. A, elektroaktif türleri; M^+ , karşıt iyonu; e^- , elektronu; h^+ , pozitif yüklü boşlukları göstermektedir (Peerce and Bard 1980)

Elektrokimyasal polimerizasyonda polimer filmler altın yüzeyinde modifiye edilirken, oda sıcaklığında daha kararlı olan Au (111) yüzeyinin kristal yapısı büyük bir öneme sahiptir. Polikristalin yüzeylerde, birden çok atomik ya da moleküler boyutlarda düzenlemeler söz konusudur. Tek kristal yüzeyler ise, yüksek derecede bir düzenlenme tekrarlanabilirliğine sahiptir. Polikristalin yüzeylerde bulunan birden fazla farklı yönlenmelerdeki kristal düzlemler arasındaki sınırlar, üzerine adsorplanan materyalin elektriksel verimini azaltma eğiliminde olduğundan tek kristal forma sahip substratlar

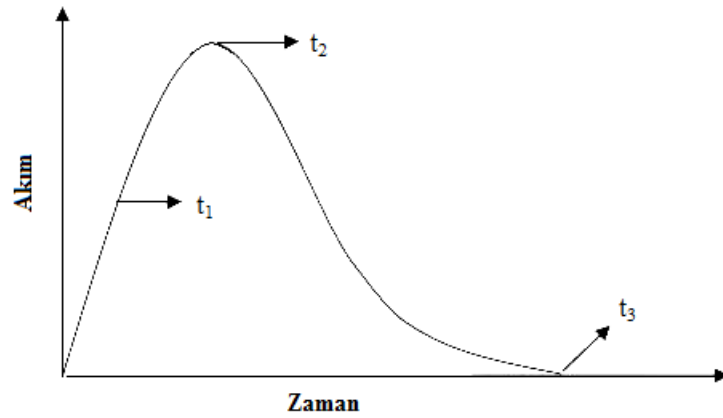
daha çok tercih edilirler.

Elektrokimyasal sistemlerde, bir elektrik alanının etkisi içinde, çekirdekleşme ve kristal büyümesi elektrokristalizasyon ile açıklanır. Difüzyonla yüzeye gelen çözeltideki iyonların, elektron transferi sonucunda yüzeyde adsorplanarak katı faz oluşturması, elektrokristalizasyon olarak adlandırılır.

a)

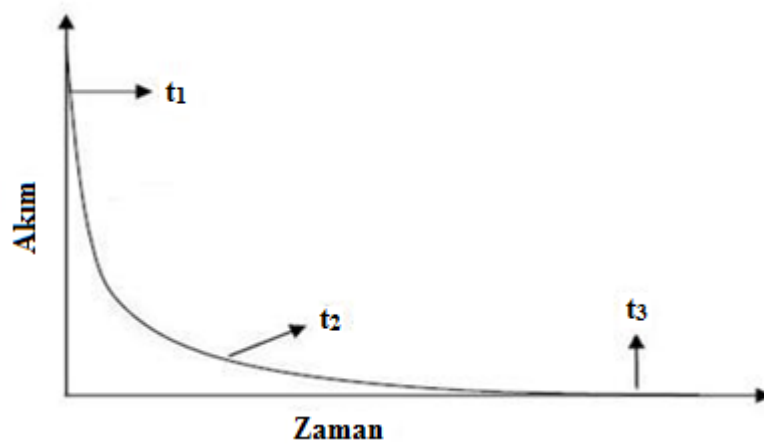
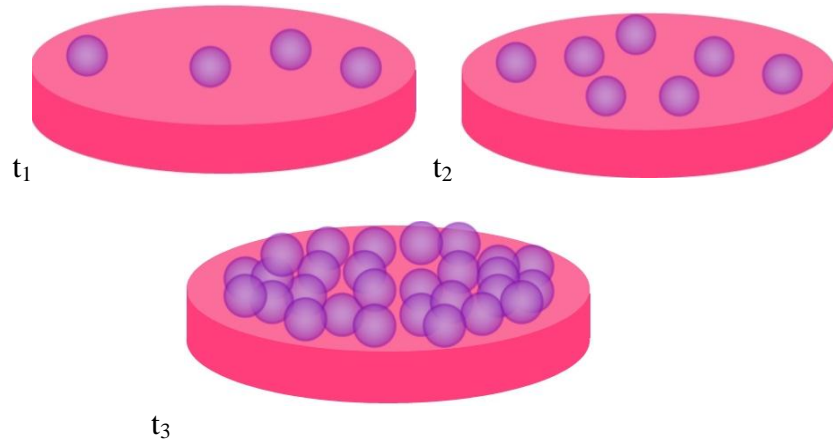


b)



Şekil 1.4. BFT modeline göre 2 boyutlu çekirdek oluşumu (a) ve bu oluşum sonucu elde edilen akım-zaman grafiği (b)

Elektrokristalizasyon (çekirdek oluşumu) mekanizması hakkında bilgi edinebilmek için kronoamperometrik verilerden (akım-zaman diyagramları) yararlanılabilir. Bewick, Fleischmann ve Thrisk (BFT) modeli çekirdek oluşumu ve büyümesini izah eder (Bewick *et al.* 1962). Bu modele göre çekirdekleşme iki boyutlu oluyor ise; başlangıçta yüzey tamamen boş olacağı için akım sıfırdır. Çekirdekleşme ile birlikte, gelişen merkezlerin kenar yüzey alanlarındaki artışa bağlı olarak akım artış gösterir ve gelişen bu kristal yapıların kenar yüzeylerinin birbirlerine temas ettiği anda akım maksimum değerine ulaşır. Sonra yüzeye adsorbe olmaya devam eden atomlar bu kristal yapıların aralarındaki boşluklara adsorbe olarak disklerin kenar yüzey alanlarının azalmasına neden olurlar ve bu azalmaya bağlı olarak akım zamanla azalır, yüzeyin tamamen tek tabaka ile kaplanmasıyla birlikte akım değeri sıfıra ulaşır (Şekil 1.4).



Şekil 1.5. Langmuir tip deposizyon modeli ve elde edilen akım-zaman grafiği

Özellikle adsorblanan atom ile substrat arasındaki çekim kuvveti çok fazla ise bu durumda yüzeyde tek tabaka oluşur ancak depozisyon Langmuir tip (düzensiz) olur. Langmuir tip depozisyonda, atom ve substrat arasındaki etkileşim çok büyük olduğu için atomlar substrat yüzeyine bir anda rasgele bir şekilde adsorbe olurlar ve akım maksimum bir değerden başlayarak zamanla üstel olarak azalır (Şekil 1.5). Langmuir tip depozisyonda akım değeri (1.1) eşitliği ile verilir.

$$I = I_0 \exp(-kt) \quad (1.1)$$

Bu denklemde I_0 ; başlangıç akımını, k ; reaksiyon hız sabitini ve t ; zamanı ifade eder. Bu durumda depozisyon rasgele olduğu için tek formda kristal oluşumu yoktur.

Çekirdek oluşum hızına göre iki tip çekirdekleşmeden söz edilebilir. Bunlar ani (instantaneous) ve gelişen (progressive) çekirdekleşmelerdir. Gelişen çekirdekleşmede çekirdek büyüme hızı, çekirdekleşme hızından daha büyüktür, ani çekirdekleşmede ise, çekirdekleşme hızı, çekirdek büyüme hızından daha büyüktür. Bu yüzden gelişen durumdaki kristal oluşumunda daha büyük kristaller elde edilir. Çekirdekleşme yasalarına uyan net akım yoğunlukları kullanılarak ani ve gelişen çekirdekleşme için akımlar türetilir (Harrison and Thirsk 1977).

Ani çekirdekleşme için;

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left[-\frac{(t^2 - t_m^2)}{2t_m^2} \right] \quad (1.2)$$

Gelişen çekirdekleşme için;

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp \left[-\frac{2(t^3 - t_m^3)}{3t_m^3} \right] \quad (1.3)$$

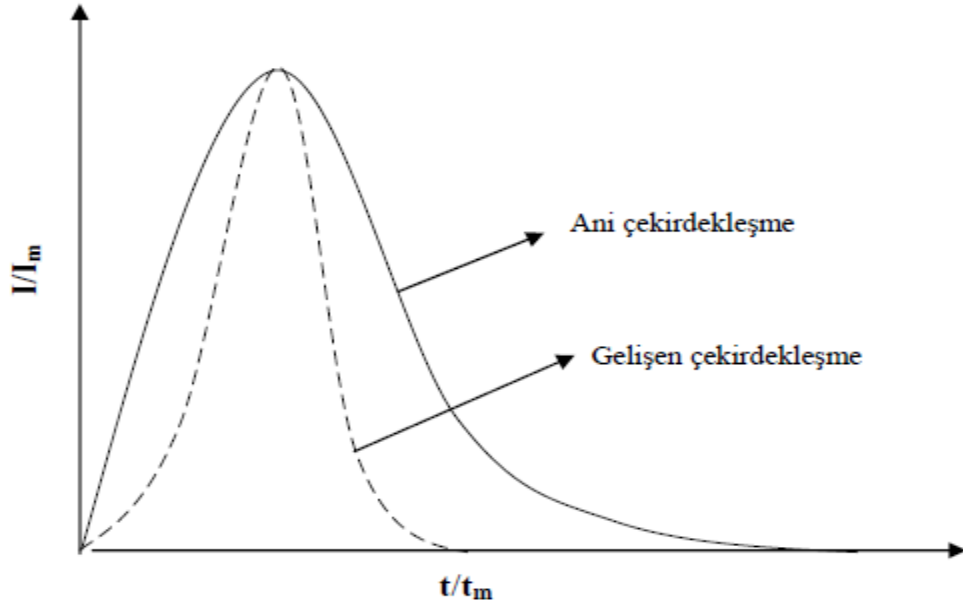
Eşitlik (1.2) ve (1.3)'ün düzenlenmesi ile akım yoğunlukları;

$$J_{\text{ani}} = at \exp(-bt^2) \quad (1.4)$$

$$J_{\text{gelişen}} = ct^2 \exp(-dt^3) \quad (1.5)$$

elde edilir. Bu eşitliklerde a , b , c , d birer sabittir. Eşitlik (1.2) ve (1.3)'te I/I_m , t/t_m 'a

karşı grafik edilirse, ani ve gelişen mekanizmalar için çekirdekleşme ve kristal gelişimi elde edilir (Bewick *et al.* 1962; Fleischman and Thirsk 1963) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. BFT modeline göre iki boyutlu çekirdekleşme ve kristal gelişimi

Kronoamperometrik denemeler sonucu elde edilen deneysel verilerin BFT modeli ile elde edilen bu teorik değerlerle karşılaştırılması sonucu, bir bileşiğin substrat üzerindeki çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi hakkında bilgiler alınabilir.

BFT modellemesi, iki boyutlu çekirdekleşme ile oluşan film yapılarında kullanılmaktadır (tek tabaka). Fakat W. John Albery ve grubunun yaptığı çalışmalar sonucunda bu modellemenin üç boyutlu çekirdekleşme ve büyüme ile oluşan polimer film yapılarına da uygulanabileceği anlaşılmaktadır. Li ve Albery'e göre polimer filmler için mümkün olan iki mekanizma vardır: Gelişen; 2-boyutlu (tabaka-tabaka) çekirdekleşme ve ani; 3-boyutlu çekirdekleşme ve büyüme (Li and Albery 1992; Alanyalıoğlu and Arık 2009).

Polimer film oluşumunda (i-t) davranışına göre iki tür mekanizma mevcuttur. Eğer çekirdekleşme ve büyüme gelişen ise oluşan film yapısı 2-D (2-boyutlu) gelişir ve bu gelişime ait matematiksel denklem;

$$i = \pi z F M h A N_0 k^2 t^2 / \rho \quad (1.6)$$

Eğer çekirdekleşme ve büyüme ani ise oluşan film yapısı 3-D (3-boyutlu) gelişir ve bu gelişime ait matematiksel denklem;

$$i = 2 \pi z F M^2 N_0 k^3 t^2 / \rho \quad (1.7)$$

Bu denklemlerde; M; moleküler ağırlık, N_0 ; çekirdek oluşumu için uygun olan aktif bölge sayısı, k; birleşme hız sabiti ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), A; çekirdekleşme oranı sabiti (s^{-1}), ρ ; tabaka yoğunluğu (g.cm^3), z; herbir monomerden transfer edilen elektron sayısı, h; 2-D disk şeklindeki tabaka yüksekliği (cm), F; faraday sabiti (C.mol^{-1}). Eşitlik (1.6) ve eşitlik (1.7) karşılaştırıldığında, $i^{1/2}$ -t'nin eğimi k ile orantılı ise çekirdekleşme ve büyüme 2-D (2-boyutlu), $k^{3/2}$ ile orantılı ise çekirdekleşme ve büyüme 3-D (3-boyutlu) şeklinde gelişir. 3-boyutlu büyüyen ve gelişen bir film için eğer proses gelişen ise film yapısı, 2-boyutlu tabaka tabaka çekirdekleşme ve büyüme ile oluşurken, proses ani ise film 3-boyutlu çekirdekleşme ve büyüme ile oluşur (Li and Albery 1992).

Polimer modifiye elektrotların hazırlanmasında temel olarak üç tür polimer kullanılır. Bunlar; redoks polimerleri, elektronik olarak iletken polimerler ve iyon değişim polimerleridir (Murray *et al.* 1987). Son yıllarda, metal ya da yarıiletken materyaller üzerinde fotoaktif boyar maddelerin ince filmleri kullanılarak elektrokimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar; fotoelektrokimyasal ve optoelektrokimyasal cihazlar, solar hücreler, biyosensör ve biyokataliz gibi birçok uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmuştur. Elektropolimerizasyon ile hazırlanmış boyar madde-modifiye elektrotlar, bazı enzim reaksiyonlarında elektron verici/alıcı olarak kullanıldığı gibi elektrot yüzeyinde kararlı redoks-aktif tabakalar oluştururlar. NADH'ın boyar madde polimer ince film aracılığıyla, elektrokatalitik olarak yükseltgendiği uygulamalar birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır.

1.4. Boyar Maddeler

Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklere denir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar. Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Ancak, binlerce yıllık geçmişı olan boyama sanatında (19. yüzyılın ortalarında) ilk sentetik boyar maddelerin üretiminden önce sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddeler vardı. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır.

1.4.1. Boyar maddelerin genel özellikleri

Boyar maddeler başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar, kullanma esnasında herhangi bir çözeltide kristalleri çözünerek hazırlanan boyar maddelerdir. Bunların çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundurulur. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır. Organik boyalar, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Bunlara kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyanın rengine katkıda bulunan ve elyafa bağlanmayı sağlayan gruplardır.

Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların, mor ötesi bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine (400-700 nm arasına) kayabilir. Bu şekildeki etki kırmızıya kayma olarak adlandırılır. Kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere “kromojen grup” denir. Kromojen gruplara oksokrom ya da antiokskrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur.

Pigmentler, herhangi bir çözültide çözünmeden ve kristal yapıları bozunmadan kalan maddelerdir. İnce öğütülmüş pigmentler, içine karıştırıldıkları maddeleri renklendirirler. Pigmentlerin çoğu inorganik maddelerdir. Ancak son yıllarda organik yapıli pigmentler de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1. Boyar maddelerin yapısındaki gruplar

Başlıca kromofor (renk oluşturucu) gruplar:

Nitrozo grubu	-NO veya =N-OH
Nitro grubu	-NO ₂
Azo grubu	-N=N
Etilen grubu	-C=C-
Karbonil grubu	-C=O

Başlıca oksokrom gruplar:

Hidroksil grubu	-OH
Amin grupları	-NH ₂ veya -NHR

Başlıca antioksochrom gruplar:

Karbonmonoksit	-CO
Azotmonoksit	-NO

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, diazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil, metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, aksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remozal olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir.

Temel anlamda bir sınıflandırma ile boyalar üç grupta sınıflandırılabilir (Fu ve Viraraghavan 2002):

- Anyonik: Reaktif, direkt ve asit boyar maddeler
- Katyonik: Bazik boyar maddeler
- İyonik olmayan: Dispers boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler; diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir (Mavruz 2004). Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında bir reaktif grup, bir köprü grubu ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan gruptan oluşmasıdır. Reaktif boyar maddeler, çok dar absorpsiyon bandları gösterirler ve parlak renkler vermektelerdir.

Direkt boyar maddeler, genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]^- Na^+$ şeklinde gösterilirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyar maddeler grubuna girer.

Asit boyar maddeler; direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Moleküllerinde en fazla 4 tane sülfonik asit grubu bulunur. Bu grup, kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Anyonunun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur ve bir kolloidal elektrolit gibi davranır (Başer ve İnanıcı 1990).

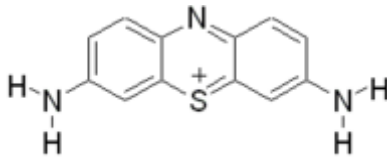
Bazik boyar maddeler; organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bazik boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” de denir. Olağanüstü parlak renkler veren bazik boyar maddelerin çok çeşitli renkleri mevcuttur.

Dispers boyar maddeler; hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır.

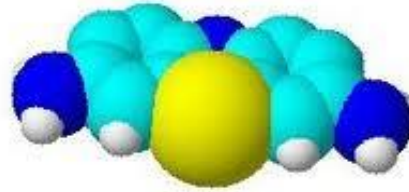
1.4.2. Tiyonin boyar maddesinin özellikleri

Tiyonin (Thi), fenotiyazin ailesine ait olan metakromatik bir boyar maddedir. Kimyasal yapısı Şekil 1.7’de gösterilen tiyonin, her iki yanında simetrik $-NH_2$ gruplara sahip olan düzlemsel bir moleküldür. Suda ve etanolde kolayca çözünür. Tiyonin, mükemmel bir elektronik arabulucudur ve elektrokatalitik aktivasyona sahiptir. Elektroaktif ve fotoaktif olan tiyonin molekülünün polimer ince filmleri, H_2O_2 ve NADH biyosensörü ve antijen için elektrokimyasal sensör olarak da kullanılmaktadır. Tiyonin, biyolojik işaretlemelerde sıkça kullanılır. DNA için kantitatif Feulgen işaretlemesinde, Schiff ayırıcının yerini alabildiği gibi, mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektron transfer arabulucusu olarak da kullanılır.

a.



b.



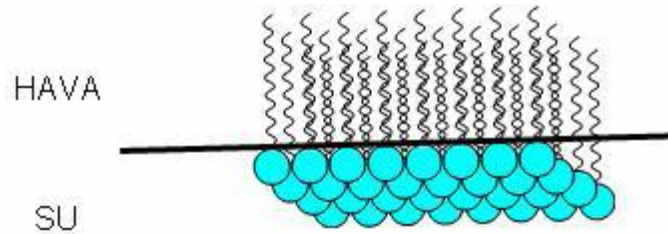
Şekil 1.7. Tiyonin molekülünün (a) kimyasal yapısı ve (b) üç boyutlu modellemesi

Çözeltideki tiyoninin, redoks ve asit-baz özellikleri karakterize edilmiştir. Tersinir redoks reaksiyonları renk değişimi ile görülür. Mavi, yükseltgenmiş formu; renksiz, indirgenmiş formudur. Ayrıca tiyoninin bu iki form arasında asit-baz aktivitesi de vardır. Mavi renkli protonlanmış formu, kırmızı renkli konjuge imin baz formudur. Tiyonin; lazerler, lüminesans, fotoğraf, analitik kimya materyallerinin boyanması gibi uygulamalarla ilgili olduğu için, tiyonin ile yüzey aktif maddelerin etkileşimi çok

kuvvetlidir. Bu maddelerle etkileşen tiyoninin fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır.

1.5. Yüzey Aktif Maddeler

En genel tanımıyla yüzey aktif maddeler, çözücüye karşı ilgisi çok düşük olan liyofobik bir grup ve çözücüye karşı ilgisi yüksek olan liyofilik bir grup içeren moleküllerdir. Çözücünün su olduğu durumda ise hidrofilik bir baş grubu ve hidrofobik bir kuyruk grubu bulunan amfifilik yapıdaki moleküller olarak tanımlanmaktadır. Yüzey aktif maddeleri diğer amfifillerden ayıran temel özellik, hava-su ara yüzeyine adsorplanarak yüzey gerilimini düşürebilmeleridir (Şekil 1.8). Yüzey gerilimi kısaca sıvı ve buhar arasındaki sınırdaki bulunan yüzey enerjisidir ve sıvı molekülleri arasındaki etkileşimden ve çeşitli moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanır. Sıvının içinde her molekül komşu moleküller tarafından her yönde eşit şekilde çekilir ve net kuvvet sıfır olur. Ancak sıvının yüzeyinde, hava molekülleri tarafından su moleküllerine uygulanan çekme kuvveti, su molekülleri tarafından uygulanan kuvveti dengeleyemeyecek kadar küçük olduğundan, yüzeyde net bir kuvvet oluşur.



Şekil 1.8. Hava-su ara yüzeyi

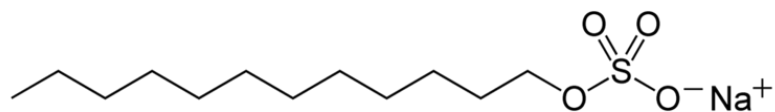
Yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımları, genellikle uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşur. Ancak düz zincir halindeki uzun alkil grupları, dallanmış zincirli uzun alkil grupları, uzun zincirli alkil benzen grupları, alkil naftalin grupları, reçine türevleri, yüksek molekül ağırlıklı propilen oksit polimerleri, uzun zincirli perfloroalkil grupları, polisiloksan grupları ve lignin türevleri gibi farklı yapıları da içerebilirler.

Hidrofilik grubun yapısı yüzey aktif maddelerin özellikleri üzerinde etkilidir. Yüzey aktif maddeler sahip oldukları yüke göre anyonik, katyonik, amfoterik ve iyonik olmayanlar şeklinde sınıflandırılabilirler:

1.5.1. Anyonik yüzey aktif maddeler

Suda çözüldüklerinde, hidrofilik grup negatif yük taşır. En iyi bilinen yüzey aktif maddeler sabunlardır. Anyonik yüzey aktif maddelerde polar baş grup olarak, karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Bu sınıf, yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmını meydana getirir ve diğer yüzey aktif madde sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadır. Bunun nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. Anyonik yüzey aktif maddeler, birçok deterjan formülasyonunda kullanılmaktadır. Karşıt iyon olarak çoğunlukla sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve değişik protonlanmış alkil aminler seçilir. Sodyum ve potasyum sudaki, kalsiyum ve magnezyum yağdaki çözünürlüğü artırır. Amin/alkanol amin tuzları hem yağ hem de suda çözünen ürünler verir. Sodyum dodesil benzen sülfonat, trietanolamin alkilbenzen sülfonat, sodyum diisopropilnaftalin sülfonat, sodyum lauril sülfat, lityum lauril sülfat, trietanolamin lauril sülfat gibi maddeler, en yaygın kullanım alanı olan anyonik yüzey aktif maddelerdir.

Molekül yapısı Şekil 1.9'da gösterilen sodyum dodesil sülfat (SDS), birçok temizleme ve hijyen ürünlerinde kullanılan anyonik bir yüzey aktif maddedir. Deterjanların genel özelliği olan amfifilik karakterini, içerdiği sülfat grubuna bağlı 12 karbonlu kuyruğu ile gösterir. Molekül ağırlığı 288,38 g/mol, sudaki kritik misel konsantrasyonu ise 8,2 mM'dır. HIV, Semliki Forest Virüs ve Herpes simpleks virüsleri gibi virüslerin oluşturduğu enfeksiyonları önlemede etkilidir.



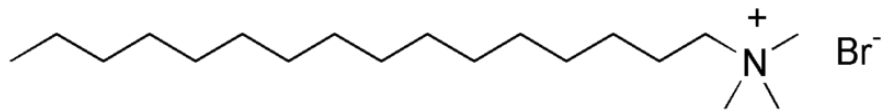
Şekil 1.9. SDS molekülünün kimyasal yapısı

1.5.2. Katyonik yüzey aktif maddeler

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup pozitif yük taşır. Bunlar, amin ve kuarterner amonyum bileşikleridir. Katyonik yüzey aktif maddeler, anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeden sonra üçüncü büyük sınıfı oluşturmaktadır. Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı, yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadırlar. Katyonik yüzey aktif maddelerin büyük bir çoğunluğu, katyonik yük taşıyan azot atomuna dayanmaktadır. Hem amin hem de kuarterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır. Aminler, yalnızca protonlanmış durumda yüzey aktif madde olarak fonksiyon gösterirler ve bu yüzden yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Kuarterner amonyum bileşiklerinin pH'ya karşı duyarlılığı yoktur. Kuarterner olmayanlar da, çok değerlikli anyonlara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir.

Disiteril dimetil amonyum klorür, lauril trimetil amonyum klorür, alkil trimetil amonyum meto sülfat, koko trimetil amonyum klorür yaygın olarak kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerden bazılarıdır.

Moleküler yapısı Şekil 1.10 ile gösterilen CTAB, bakteri ve mantarlara karşı güçlü bir antiseptiktir. Bu katyonik yüzey aktif maddenin bilinen yaygın adı cetyltrimethylammonium bromide; IUPAC adı "hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide"tır. Molekül ağırlığı 365 g/mol'dür. Alkolde, kloroformda ve suda kolayca çözünür. Suda 30⁰C'de %40 oranında çözünebilir (Sisley and Wood 1964). Glikol-su ve glikol-alkol karışımlarında da çözünebilir. Kritik misel konsantrasyonu $9,2 \cdot 10^{-4}$ mol/litredir (Atkin *et al.* 2003; Berthod *et al.* 1986). Bilimsel araştırmalarda DNA ayıklanmasında ve günlük yaşamda saç bakım ürünlerinde sıkça kullanılır.



Şekil 1.10. CTAB molekülünün iki boyutlu yapısı

1.5.3. Amfoterik (Zwitter iyonik) yüzey aktif maddeler

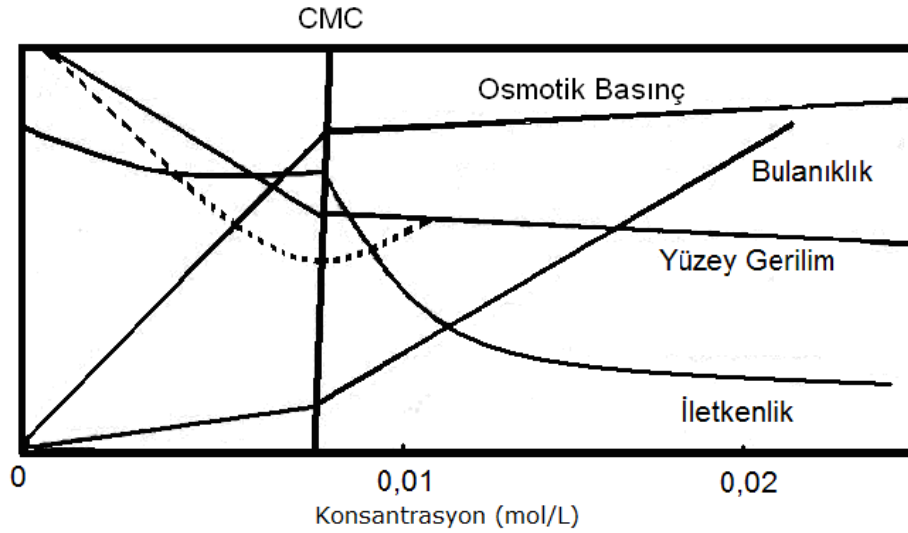
Çözeltinin pH'sına ve yapısına bağlı olarak, hidrofilik kısımda anyonik ve katyonik gruba sahip yüzey aktif maddelerdir. Bu sınıf, en küçük yüzey aktif madde sınıfıdır. Bu maddeler genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok düşük tahribat gösterdiklerinden dolayı birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Amfoterik yüzey aktif maddeler, farklı işaretle iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir. Amfoterik yüzey aktif maddeler, zwitter iyonikler olarak da adlandırılırlar. Amfoterik bir yüzey aktif madde, düşük pH'dan yükseğe gidildikçe katyonikten zwitter iyonikler yolu ile anyoniğe değişir. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüklüdür. Amfoterik yüzey aktif maddelerin pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler. Bunlar çözeltinin pH değerine oldukça bağlıdır. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayanlar ile benzerdir. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere doğru yavaş yavaş bir kayma olur. Koko imidazolin betain, koko amido sulfo betain, oleo amido propil betain, tall yağı imidazolin gibi maddeler, amfoterik yüzey aktif maddeler sınıfına aittir.

1.5.4. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

İyonlaşmayan yüzey aktif maddelerdir. Bu sınıf, ikinci büyük sınıfı oluşturmaktadır. Bu maddeler, diğer bütün yüzey aktif madde türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik yüzey aktif maddelerin tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. Etoksilatlanmış bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa çok bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, polar grup olarak ya bir polietere ya da polihidroksil birimlerine sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir. Nonil fenol etoksilat (9EO), oktil fenol etoksilat

(10EO), alkol etoksilatlardan C₁₂/C₁₄ sentetik etoksilat (8EO), siteril alkol etoksilat (7EO) gibi maddeler, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler sınıfına aittir.

Yüzey aktif maddelerin sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içinde misel oluşturmaları gelir. Sentetik yüzey aktif maddeler çözeltilerinde 10⁻⁴ M'dan daha düşük konsantrasyonlarda amfolitik maddeler kuvvetli elektrolit gibi davranırlar. Daha yüksek konsantrasyonlarda (dar bir konsantrasyon aralığında) ise, ara yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, elektromotor kuvveti, pH, yoğunluk, spesifik ısı, osmotik basınç, viskozite ile çözeltinin optik ve spektroskopik özellikleri gibi fiziksel özelliklerde ani, belirgin bir değişme gösterirler. Yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak bu fiziksel özelliklerin bazılarındaki değişim Şekil 1.11'de görülmektedir. Bu ani değişimin nedeni, genellikle misellerin oluşumu kabul edilir. Kritik misel konsantrasyonu (CMC), yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok az bir miktar değişmesiyle, misel konsantrasyonunun aniden arttığı noktadır. CMC, yüzey aktif maddelerin seçiminde ve uygulama alanlarında oldukça önemlidir.



Şekil 1.11. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerdeki değişim

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tiyonin molekülünün üzerinde elektrokimyasal aktivitesinden dolayı birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu molekülün özellikleri üzerine yapılan literatür taramalarında, tiyoninin elektrokimyasal olarak polimerleştirilip, elektrot üzerinde farklı kalınlıkta polimerik filmler oluşturulduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmaların birçoğunda tiyoninin elektronik arabulucu olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca literatür çalışmaları taranarak, CTAB yüzey aktif maddesinin elektrokimyasal polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir.

McQuillan ve grubu tarafından, tiyonin kaplı pirolitik grafit elektrot (PGE) ile dönüşümlü voltametri çalışılmıştır. PGE'un, sulu asidik $2,5 \cdot 10^{-5}$ M tiyonin çözeltisi içerisinde tutulduğunda, kendiliğinden adsorpsiyon ile tek tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar, tiyonin/lökotiyonin çiftinin potansiyelinin adsorpsiyon ile çok az değiştiğini göstermiştir. Tiyonin ile daha uzun süre temasın, tiyonin moleküllerinin daha zayıf tutunmasıyla oluşan adsorpsiyon ile sonuçlandığı belirtilmiştir. Adsorbe tiyonin tek tabakasının 1,2 V'taki oksidasyonunun sülfoksit ile sonuçlandığı, sülfoksitin yaklaşık -0,1 V'ta indirgenerek tiyonini, tiyoninin de indirgenerek lökotiyonini oluşturduğu rapor edilmiştir. 1,2 V'taki oksidasyon sonucu oluşan radikal katyonun, sülfoksit oluşturmak için adsorbe oksijen atomu ile bir araya gelerek radikal-radikal dimerleşmesi ile rekabet ettiği ileri sürülmüştür (McQuillan *et al.* 1985).

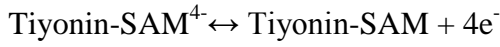
Clavilier ve grubu tarafından, altın ve sülfür modifiye altın elektrotlar üzerinde tiyoninin kendiliğinden birikmesi üzerine çalışılmıştır. Tiyoninin, hem altın hem de tek tabaka sülfür atomları ile modifiye altın üzerinde, kararlı kendiliğinden biriken tek tabakalar (SAM) oluşturduğu belirtilmiştir. Sülfür-modifiye altın üzerindeki davranışın, sülfür-modifiye platin üzerindeki benzer olduğu yani başlangıç tutunmanın kenar yönlenebilir S-S bağı ile gerçekleştiği ileri sürülmüştür. SAM'in indirgenmesinin,

indirgenen moleküllerin tutundukları sülfür tabakasından ayrılmasına neden olduğu rapor edilmiştir (Clavilier *et al.* 1994).

Chen ve grubu tarafından, kendiliğinden biriken sistamin (cysteamine) tek tabakalarına; kovalent bağlı tiyonin ile modifiye edilmiş altın elektrot üzerinde, NADH'ın elektrokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır. Altın disk çalışma elektrotu, çeşitli işlemlerle temizlenmiş ve sulu sistamin çözeltisi içinde 1 saat bekletilerek uçtaki amino gruplarından elektrot yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Bu elektrot, toluen içindeki doymuş tereftaloil klorür (terephthaloyl chloride) içinde 1 saat bekletilmiş ve asit klorür parçalarının sistamin ile elektrot yüzeyini kaplaması sağlanmıştır. Elektrot, 2,0 mM tiyonin içeren 0,01 M fosfat tampon çözeltisi içine batırıldığında, sistamin modifiye yüzey, tiyoninin aromatik grupları ile reaksiyona girmiş ve kendiliğinden biriken tiyonin türevli elektrot hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu modifiye elektrotun, fosfat çözeltisi içinde alınan dönüşümlü voltamogramında, iki çift redoks piki gözlenmiştir. Tiyonin-SAM elektrot üzerinde türetilmiş aromatik amino grubu, bileşiğin redoks potansiyelinde pozitif yönde bir kaymaya sebep olmuş, bu da azot atomunun, türevden sonra elektron bağışlayıcı özelliğinin azaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Pik akımlarının, tarama hızıyla doğrusal değiştiği ve elektrot yüzeyi üzerinde elektroaktif tiyonin moleküllerinin biriktiği belirtilmiştir. Elektrot yüzeyi üzerine kovalent bağla immobilize olan tiyoninin, yüzey konsantrasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile hesaplanmış ve önerilen tek tabaka adsorpsiyona yakın bir değer bulunmuştur ($1,1 \cdot 10^{-11}$ mol/cm²).

2,0 mM NADH varlığında tiyonin-SAM modifiye elektrotun dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. 150 mV'taki yükseltgenme piki akımlarından, modifiye elektrotun NADH'ın yükseltgenmesini etkili bir biçimde katalizlediği belirtilmiştir. NADH'ın elektrot yüzeyine difüze olduğu ve tiyonin-SAM'in yükseltgenmiş formuyla reaksiyona girdiği ileri sürülmüştür (Şekil 2.1).



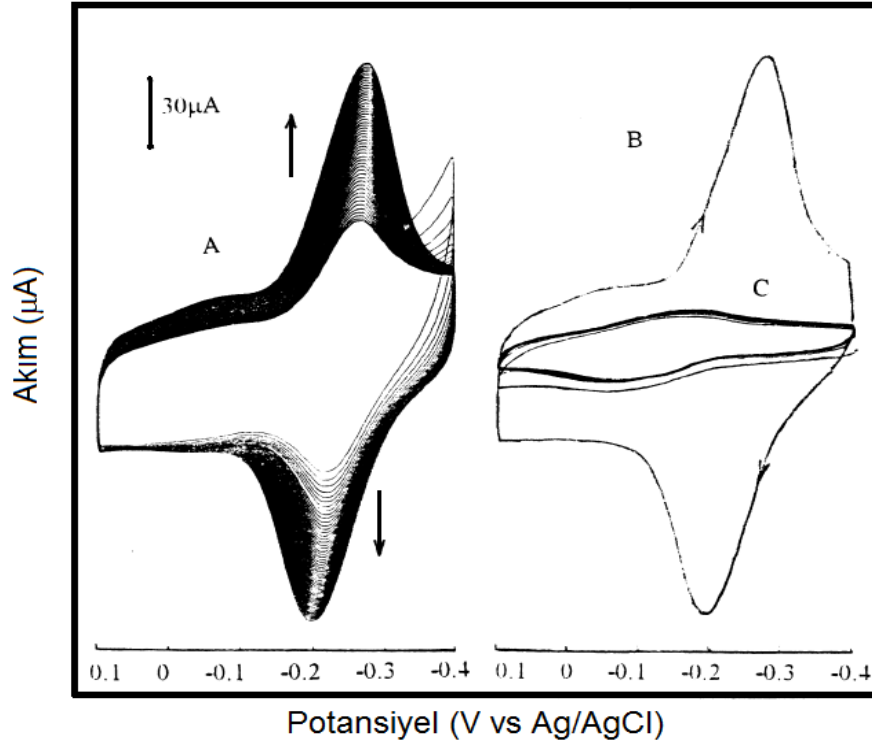
Şekil 2.1. Tiyonin-SAM ile NADH'nin reaksiyonu (Chen *et al.* 1996).

Yapılan çalışmalarda, modifiye elektrotun 4⁰C'de, bir ay süreyle tampon çözelti içinde bekletildiğinde iyi bir kararlılık gösterdiği belirtilmiştir. Tiyonin-SAM modifiye elektrotun, farklı konsantrasyon aralıklarındaki NADH tayini için verimli şekilde kullanılabileceği ve NAD⁺/NADH'a enzimatik çiftli substratlar için amperometrik sensör geliştirmede çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır (Chen *et al.* 1996).

Deng ve grubu tarafından, nötral sulu ortamda tiyonin elektropolimerizasyonu ve poli(tiyonin)'in (PTH) H₂O₂ biyosensörü olarak kullanımı üzerine çalışılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (CKE) kullanılmıştır. Tiyonin elektropolimerizasyonu iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta, CKE 1,0.10⁻⁴ M tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), 1,5 V sabit potansiyelde 5 dakika tutulmuştur. İkinci basamakta ise, 1,0.10⁻⁴ M tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), -0,4 V ve 0,1 V arasında, 100 mVs⁻¹ tarama hızında voltametrik dönüşüm alınmıştır.

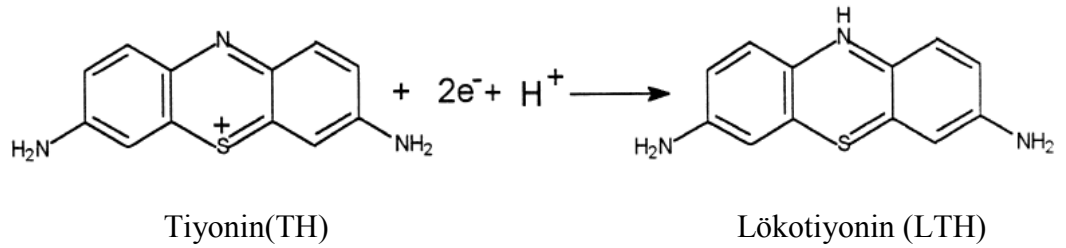
Tiyoninin elektropolimerizasyon prosesi boyunca, -0,270 V potansiyelinde bir katodik pik (E_{pc}), -0,195 V potansiyelinde bir anodik pik (E_{pa}) görülmüştür (Şekil 2.2.A). Bu piklerin tarama sayısı arttıkça, kademeli olarak arttığı ve kararlı bir hal aldığı tespit edilmiştir. Polimer film kaplı elektrot yıkanıp fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9) incelendiğinde, Şekil 2.2.B'de alınan dönüşümlü voltamogramlar ile yüzeye tutunmuş bir elektroaktif materyalin varlığı doğrulanmıştır. PTH modifiye elektrot hazırlamada kullanılan iki basamağın kesinlikle gerekli olduğu ve eğer yüksek pozitif voltajdaki oksidasyon ön işlemi yapılmadan -0,4 V'tan 0,1 V'a direkt potansiyel tarama yapılırsa, Şekil 2.2.C'deki voltamogramın oluşacağı ve nötral sulu çözeltideki tiyonin

monomerinin iki elektron ve bir proton redoks reaksiyonuna tekabül edeceği belirtilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.2. (A) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), 1,5 V'ta 5 dk. okside olan CKE üzerinde PTH filminin gelişim prosesinin, (B) fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) PTH modifiye CKE'un, (C) A ile aynı çözeltide, okside olmamış CKE'un dönüşümlü voltamogramları (Deng *et al.* 1998).

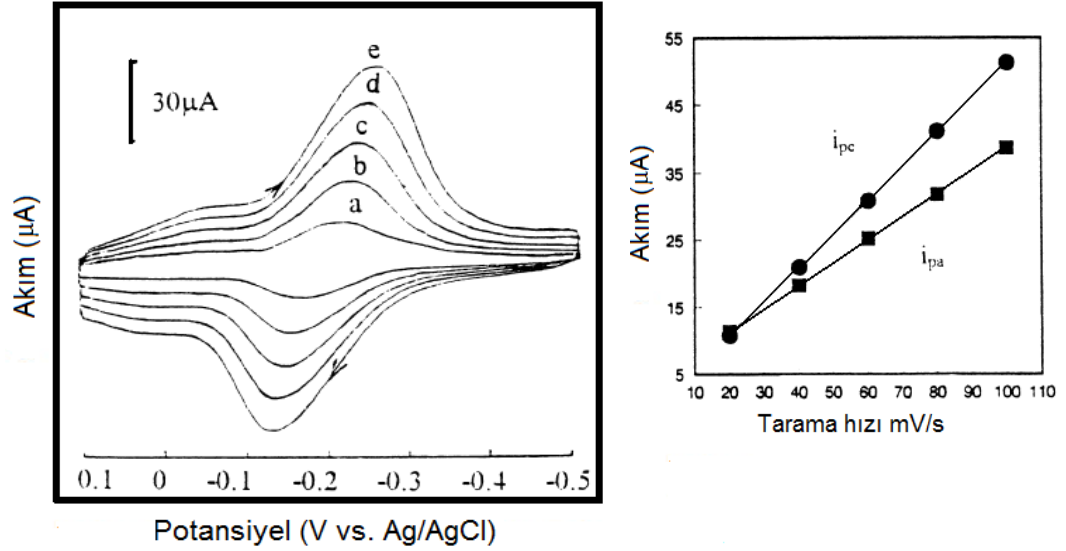
* Tarama hızı: 100 mVs^{-1}



Şekil 2.3. Tiyonin molekülünün elektron alış-verişi

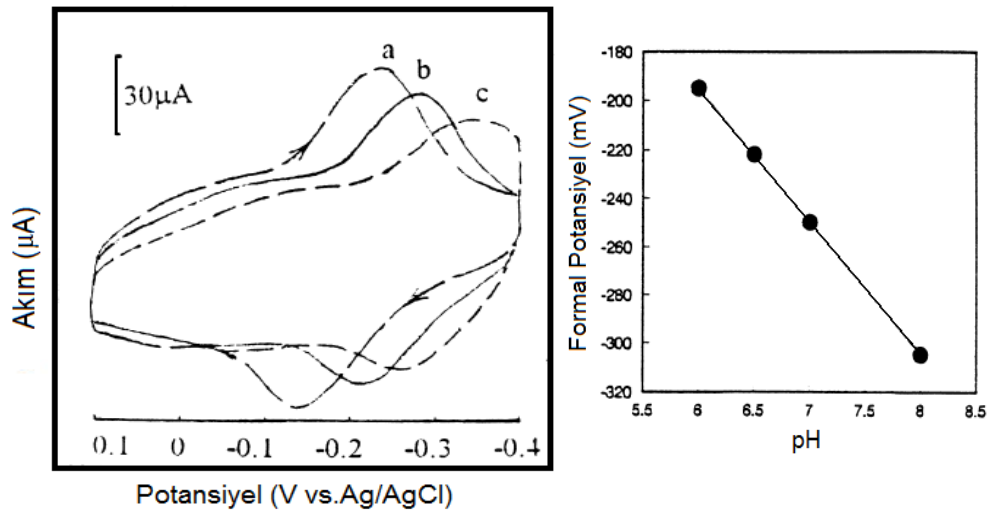
Şekil 2.4.A'da fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), PTH modifiye CKE'un çeşitli tarama değerlerinde alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Şekil 2.4.B'de

pik akımlarının tarama hızı değerleriyle doğru orantılı olarak arttığı ve bunun da ince film redoks davranışını doğruladığı belirtilmiştir (Deng *et al.* 1998).



Şekil 2.4. (A) 0,1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) PTH modifiye CKE'un dönüşümlü voltamogramları. (B) Anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızına karşı grafiği (Deng *et al.* 1998).

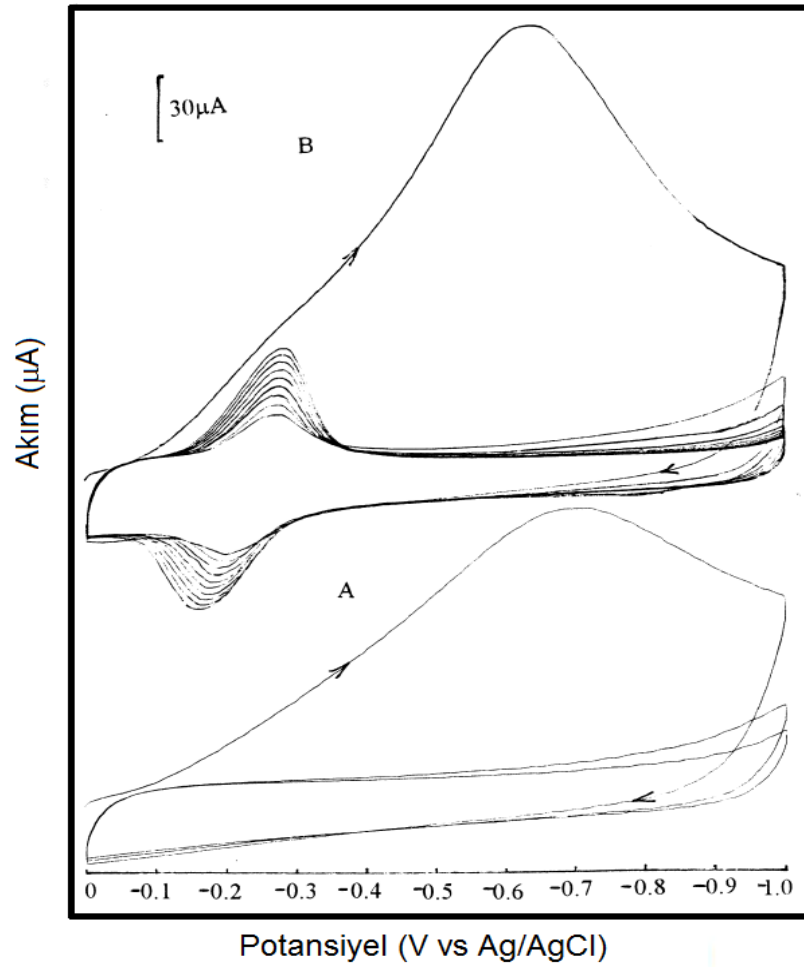
*Tarama hızları: (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80 ve (e) 100 mVs^{-1}



Şekil 2.5. (A) (a) 6,0 , (b) 7,0 ,(c) 8,0 pH değerlerindeki 0,1 M fosfat tampon çözeltisindeki PTH modifiye CKE'un dönüşümlü voltamogramları. (B) PTH modifiye CKE için E° 'nın pH'ya bağlılığı (Deng *et al.* 1998).

*Tarama hızı: 100 mVs^{-1}

Diğer boyar madde polimerlerinde olduğu gibi, PTH'nin elektrokimyasal davranışının pH'ya bağlı olduğu belirtilmiş ve Şekil 2.5'te pH ile E^0 arasındaki ilişki gösterilmiştir. Fosfat tampon çözeltisinde pH arttıkça, anodik ve katodik pik potansiyellerinin negatif yöne kaydığı tespit edilmiştir. İmmobilize PTH için, pH 6-8 arasında, E^0 değerinin pH başına 55 mV (55 mV/pH) düştüğü, bunun da iki elektron-iki proton prosesi için beklenen Nernst değeri 59 mV'a yakın olduğu belirtilmiştir (Deng *et al.* 1998).

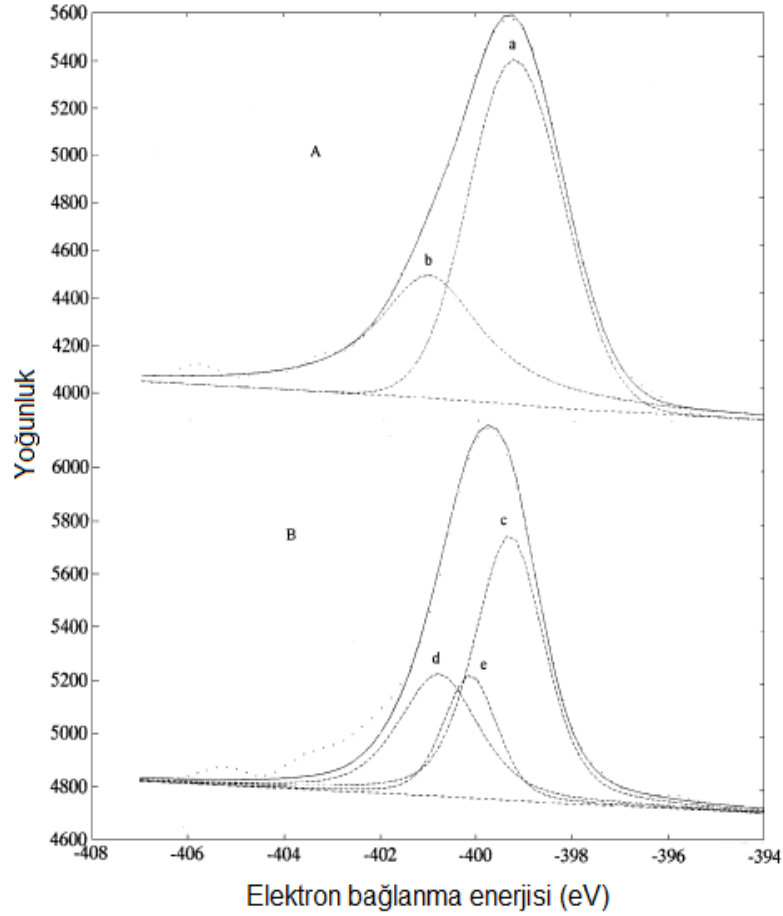


Şekil 2.6. 1,5 V'ta 5 dk.'lık oksidasyon ön işlemini takiben, (A) tiyoninsiz, (B) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M tiyoinin içeren fosfat tampon çözeltisindeki (pH 6,9) dönüşümlü voltamogramlar (Deng *et al.* 1998).

*Tarama hızı: 100 mVs^{-1}

Şekil 2.6.A'da, sadece fosfat tampon çözeltisinde, CKE 1,5 V'ta 5 dk. bekletilip 0,0 V ile -1,0 V gibi geniş bir potansiyelde dönüşümlü voltamogram alındığında, 1. taramanın

indirgeyici kısmında bir katodik pik görülmüş ancak diğer taramalarda anodik ve katodik pike rastlanmamıştır. Tampon çözeltiye tiyonin eklendiğinde, benzer katodik pik Şekil 2.6.B'deki voltamogramda gösterilmiştir. 1. taramadaki katodik piklerin, elektrotun kendisinin içerdiği bir reaksiyondan kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 2.7. (A) Tiyonin monomer filmi ve (B) PTH için N_{1s} pikinin XPS görüntüleri (Deng *et al.* 1998).

Şekil 2.7'de tiyonin moleküllerinin elektropolimerizasyon öncesi ve sonrasına ait N_{1s} pikinin XPS görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 2.7.A'da elektrot üzerinde adsorplanan tiyonin moleküllerinin (monomer) orjinal piki, bir çift pik ile ayrılmıştır. Bu iki pik için bağlanma enerjileri (a) 399,2 eV ve (b) 401,0 eV olduğu ve bu enerjilerin amino ve heterosiklik azot atomlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Böylece elektrot yüzeyinde iki farklı konumda bulunan azot atomlarının varlığına işaret edilmiş ve bu iki pikin alanlarının oranının 2:1 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.7.B'de polimer filmin N_{1s} için

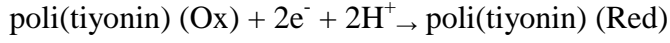
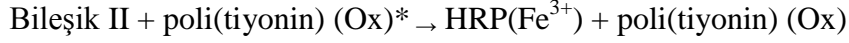
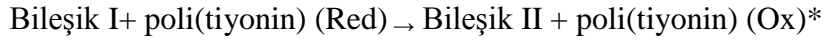
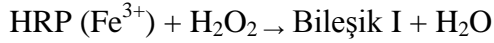
XPS spektrumları gösterilmiştir. Bu pik, üç pike ayrılmış ve bu üç pikin film üzerinde bulunan üç farklı konumdaki azot atomunun varlığını gösterdiği belirtilmiştir. 399,3 eV (c), amino azot atomundan; 400,8 eV (d), heterosiklik azot atomundan; 400,1 eV (e), yeni konumdaki azot atomundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Bu tip azot atomlarının tiyonin molekülündeki bir amino azot atomunun, diğer tiyonin molekülündeki karbon atomuna bağlandığını gösterdiği, böylece yapılan deneyde tiyoninin elektropolimerizasyonunun gerçekleştiğini belirtilmiştir (Deng *et al.* 1998).

Chen ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada, tek tabaka modifiye elektrot üzerinde poli(tiyonin) film içinde horseradish peroxidase (HRP) üzerine kurulu hidrojen peroksit sensörü incelenmiştir.

Temiz altın elektrot, ilk önce sulu sistamin çözeltisi içinde 4 saat bekletilmiş, daha sonra doymuş toluen çözeltisi içinde 2 saat tutularak elde edilen modifiye elektrotun, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 8,0) içinde dönüşümlü voltamogramı alınarak tiyonin tek tabaka modifiye elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrot, HRP ve tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisi içinde -500 mV'tan 1100 mV'a kadar taranarak HRP/poli(tiyonin) modifiye elektrot elde edilmiştir.

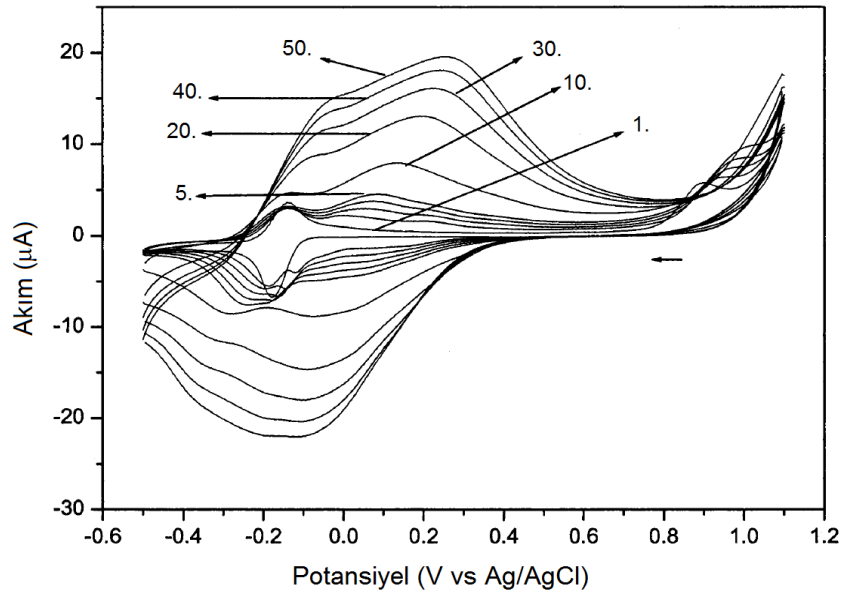
Elektropolimerizasyon sırasında 600 mV'taki pik artışının, elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin miktarındaki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu arada, elektrostatik etkiden dolayı, negatif yüklü HRP'nin, gelişen poli(tiyonin) film içine hapsedildiği rapor edilmiştir.

Fosfat tampon çözeltisine H₂O₂ eklendikten sonra katodik pik akımında artma, anodik pik akımında ise azalma gözlenmiştir. Bu da tiyonin filmin, elektronları HRP ile altın elektrot arasında etkili şekilde taşıdığını göstermiştir. HRP katalizli H₂O₂'nin indirgenme reaksiyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Chen *et al.* 1999).



Şekil 2.8. HRP katalizli H_2O_2 'nin indirgenme reaksiyonu (Chen *et al.* 1999).

Yang ve grubu tarafından, poli(tiyonin) modifiye edilen ekran-baskılı karbon elektrot hazırlanması ve akan enjeksiyon analiz sistemi ile NADH'ı tayin etmek için bu elektrotun uygulaması üzerine çalışılmıştır.



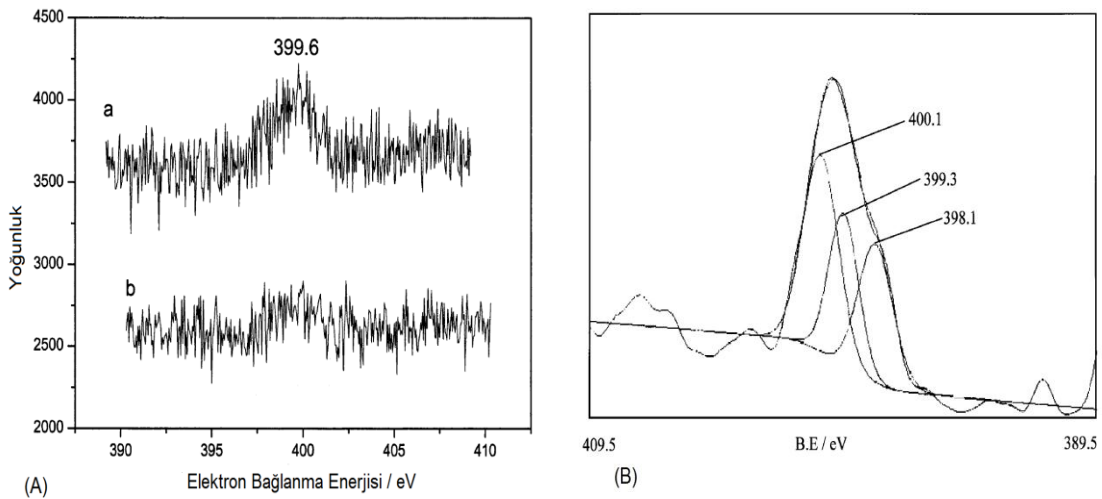
Şekil 2.9. 0,1 mM tiyosin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), tiyosin elektropolimerizasyonu sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlar (Yang *et al.* 2003).

* Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , başlangıç potansiyeli: 0,4 V

Şekil 2.9'daki dönüşümlü voltamogramlarda, poli(tiyosin)'in ardışık dönüşümlerle nasıl geliştiği gösterilmiştir. İlk dönüşüm voltamogramında (başlangıç potansiyeli: 0,4 V) monomer redoks pik alanında, bir çift keskin tersinir pik gözlenmiştir. Bunun nedeninin ekran-baskılı karbon elektrot üzerindeki tiyosinin monomer redoksu olabileceği düşünülmüştür. Daha sonraki potansiyel taramalarda, 0,9 V pik potansiyelinde iyi tanımlı omuz piki gözlenmiştir. Tersinmez anodik reaksiyonunun, tiyosin molekülünün

$-NH_2$ gruplarının yükseltgenmesine tekabül ettiği belirtilmiştir. Tiyonin elektropolimerizasyonu boyunca, 0,1 V pik potansiyelinde gittikçe artan yeni bir çift tersinir pik gelişimi ve bu piklerin, artan tarama sayısı ile, -0,1 V katodik pik potansiyeli (E_{pc}) ile 0,27 V anodik pik potansiyeline (E_{pa}) kaydığı tespit edilmiştir. Buna dayanarak ekran-baskılı karbon elektrot üzerinde bir polimer filmin oluştuğu belirlenmiştir (Yang *et al.* 2003).

Poli(tiyonin) modifiye elektrot hazırlamada, en önemli faktörün; potansiyel tarama genişliği, özellikle de üst potansiyel sınırı olduğu belirtilmiştir. Eğer üst potansiyel sınırı 0,8 V'tan daha düşük bir potansiyel alınarak tarama yapılsaydı, tiyoninin iki elektron transferiyle indirgenmesi sonucu oluşan lökotiyoine (leucothionine) karşılık gelen bir dönüşümlü voltamogram gözleneceği ve tiyoninin polimerizasyonunun gerçekleşmeyeceği rapor edilmiştir. Düzenli tiyonin polimer filmini oluşturmak için elektrot potansiyelinin, tiyonin molekülünün $-NH_2$ gruplarının oksidasyon potansiyelinden büyük olmasının şart ve bunun da $-NH_2$ içeren aromatik bileşikler için olağan olduğu belirtilmiştir (Oshaka *et al.* 1984, 1991; Kunimura *et al.* 1988).

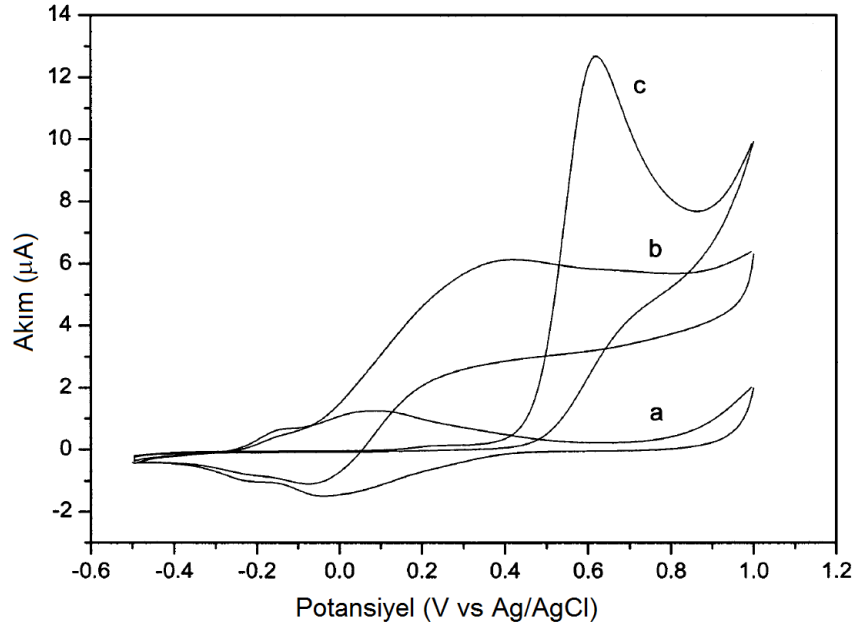


Şekil 2.10. (A) (a) Poli(tiyonin) için, (b) Adsorbe tiyonin (tiyonin monomeri) için N_{1s} 'in X-ışını fotoelektron (XPS) spektrumu. (B) Poli(tiyonin) için çözümlenmiş XPS pikleri (Yang *et al.* 2003).

* Adsorbe tiyonin, ekran-baskılı karbon elektrotun, 0,1 mM tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9) 1 saat bekletilmesiyle; poli(tiyonin) modifiye ekran-baskılı karbon elektrot, aynı çözelti içinde 100 kez potansiyel çevrimi tekrarlanarak hazırlanmıştır.

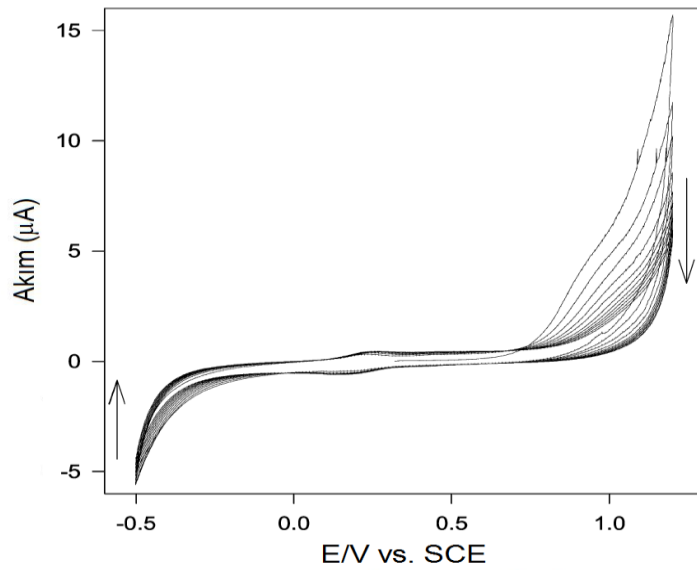
Şekil 2.10'da N_{1s} 'in yüksek çözünürlüklü X-ışını fotoelektron (XPS) spektrumu kaydedilerek poli(tiyonin)'deki azotun bağlanma enerjisi incelenmiştir. Filmdeki tiyonin monomeri (Şekil 2.10.A.b) ve ekran-baskılı karbon elektrot üzerinde hazırlanan poli(tiyonin) (Şekil 2.10.A.a) için XPS pikleri gösterilmiştir. Tiyonin monomer ince filmi ekran-baskılı karbon elektrotun, 0,1 mM tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisinde (pH 6,9), 1 saat bekletilmesi ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon prosesini, -0,5 V'tan 0,6 V'a kadar taranan dönüşümlü voltametri takip etmiş ve böylece dönüşümlü voltamogramların tekrarlanabilir bir durum alması sağlanmıştır. Poli(tiyonin)'in N_{1s} pikinin detaylı analizi sonucu, Şekil 2.10.B'de üç farklı pik gösterilmiştir. Bu piklerin polimer filmde var olan azot atomlarının üç kimyasal durumunu gösterdiği belirtilmiştir. 400,1 eV'taki pikin (% 42,9), amino azot atomlarına; 398,1 eV'taki pikin (%29,5), heterosiklik azot atomlarına karşılık geldiği, diğer 399,3 eV'taki pikin (%27,6) ise yeni konumdaki azot atomlarına ait olduğu rapor edilmiştir. Kessel ve Schultze (1990) ve Camalli (1990), bu tür azot atomlarının, bir tiyonin molekülündeki azot atomunun diğer tiyonin molekülündeki karbon atomuna bağlanması sonucu gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir. Yang ve grubu, buna dayanarak yaptıkları deney şartlarında tiyoninin elektropolimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Elektrokataliz çalışmaları için poli(tiyonin) modifiye edilen elektrot, NADH içeren ve içermeyen fosfat tamponu içine alınmıştır. Şekil 2.11'deki tipik voltamogramlarda, NADH'ın yükseltgenmesi için poli(tiyonin) modifiye elektrotun elektrokatalitik aktivasyonu gösterilmiştir. Poli(tiyonin) filminin tersinir redoks cevabı, yaklaşık -0,2 V ile 0,2 V gibi geniş bir potansiyel aralığında gözlenmiş ve voltamogram a'da gösterildiği gibi, bunun merkezinin yaklaşık 0,05 V olduğu tespit edilmiştir. NADH varlığında gözlenen voltamogram b'de yüksek akım değerine sahip bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve ekran-baskılı karbon elektrotun voltamogramı ile karşılaştırıldığında (voltamogram c), yaklaşık 300 mV'taki anodik pikin negatif yönde geniş bir kayma gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, NADH'ın poli(tiyonin) film aracılığıyla elektrokatalitik olarak yükseltgendiği belirtilmiştir (Yang *et al.* 2003).



Şekil 2.11. Poli(tiyonin) modifiye ekran-baskılı karbon elektrotun (a) NADH'sız ortamda, (b) 1,0 mM NADH varlığında, (c) ekran-baskılı karbon elektrotun 1,0 mM NADH varlığında alınan dönüşümlü voltamogramları (Yang *et al.* 2003).

Shen ve grubu tarafından, bir karbon pasta elektrot içindeki tiyosin, in situ olarak elektropolimerize edilmiş ve bu poli(tiyosin)'in arabuluculuğuyla kolin (kolin) için biyenzimatik amperometrik biyosensör çalışılmıştır.



Şekil 2.12. Karbon pastası ile karışmış tiyosin monomerinin in situ elektropolimerizasyonu (Shen *et al.* 2004).

*Elektropolimerizasyon, 0,1 M NaClO₄ içeren 1/15 M PB çözeltisinde, -0,5 ile 1,2 V arasında, 40 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü tarama ile elde edilmiştir. Oklar, pik akım artışının yönünü göstermektedir.

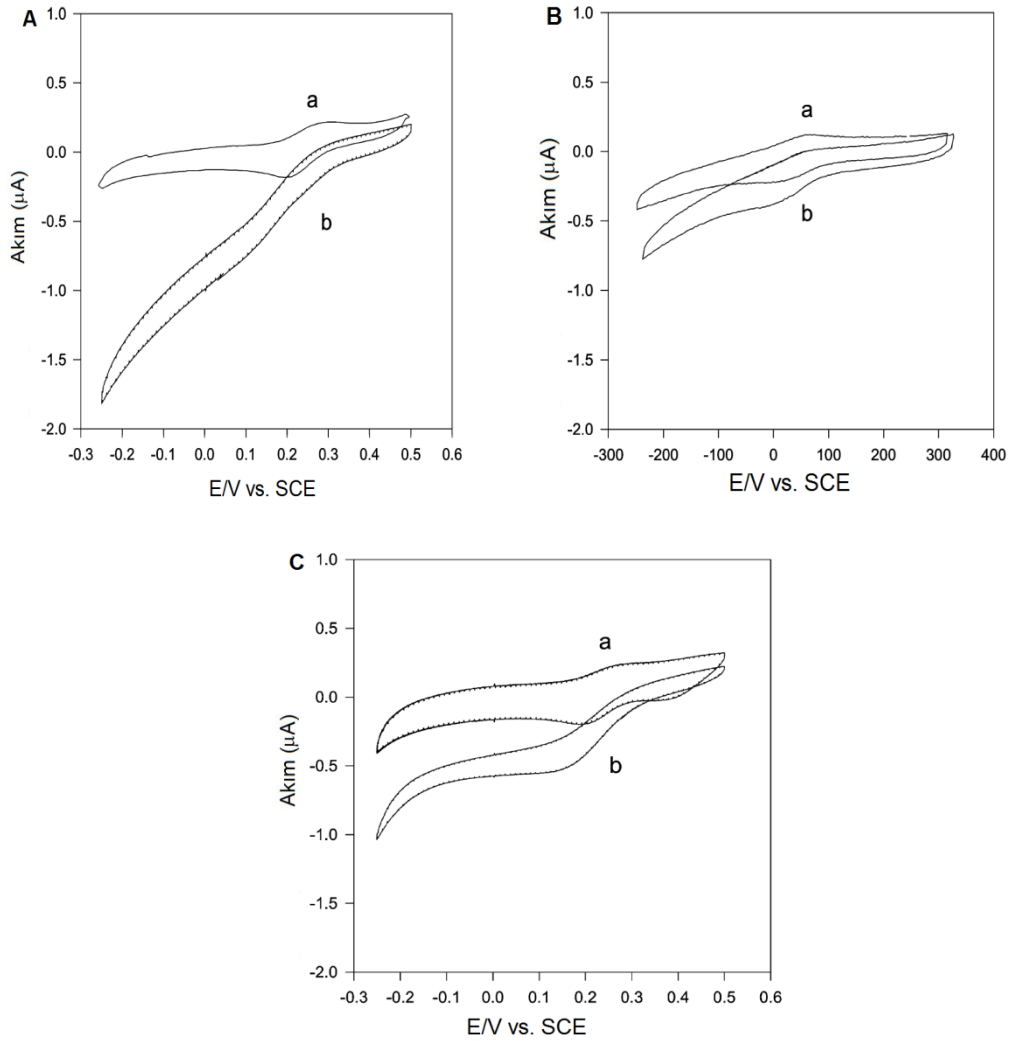
Yapılan deneysel çalışmalarda üç tip elektrot kullanılmıştır. Karbon ve tiyonin tozları ile hazırlanan karbon pasta elektrot (KPE), 0,1 M NaClO₄ içeren 1/15 M PB çözeltisinde, -0,5 ile 1,2 V arasında, 40 mVs⁻¹ tarama hızında, 10 dönüşüm tarandıktan sonra, tiyoninin in situ olarak elektropolimerizasyonu sonucu elde edilmiş ve KPE I olarak adlandırılmıştır. Diğeri; tiyoninsiz bir karbon pasta enzim elektrot hazırlanmış ve bu elektrot, 0,1 mM tiyonin ve 0,1 M NaClO₄ içeren 1/15 M fosfat tampon çözeltisinde (pH 7,4), -0,5 ile 1,2 V arasında, 40 mVs⁻¹ tarama hızında, 10 dönüşüm taranarak yüzeyinde poli(tiyonin) oluşturulmuştur. Bu elektrotu KPE II denilmiştir. KPE III ise, elektropolimerizasyon yapılmadan, HRP (horseradish peroxide) enzimi katılmış tiyonin modifiye karbon pasta elektrotur.

Elektropolimerizasyon prosesi, dönüşümlü voltametri ile araştırılmıştır. Şekil 2.12’de karbon pasta elektrot içine önceden yerleştirilmiş tiyonin moleküllerinin voltamogramları gösterilmiştir. Elektropolimerizasyon prosesi boyunca, 0,25 V’ta küçük bir yükseltgenme piki görülmüştür. Bu pikin, tiyonin monomerinin bir elektron transferi vasıtasıyla radikal katyon oluşumuna tekabül ettiği rapor edilmiştir.

Oluşan radikallerin, karbon pastası içindeki tiyonin birimlerinden kaynaklandığı ve çözeltiye akan türler ile radikal dimerleşme oluştuğu rapor edilmiştir. Buna bağlı olarak, polimerin katodik piki 0,20 V’ta gözlemlendiği, bunun da açık bir şekilde karbon pasta yapısı içinde elektropolimerize olmuş film oluşumunu desteklediği belirtilmiştir. Sulu çözeltiden oluşan poli(tiyonin) filme göre, karbon pasta içinde in situ olarak oluşan poli(tiyonin)’in, daha düşük bir tersinirlik gösterdiği, bunun nedeninin ise karbon pastasının katkılama katyonlarına difüzyon bariyeri oluşturmasından kaynaklanabileceği rapor edilmiştir.

In situ elektropolimerizasyondan sonra, biyoaktivitesi kaybolmamış HRP molekülleri karbon pasta elektrot içine hapsedilmiştir. Fosfat tampon çözeltisine hidrojen peroksit eklendiğinde, katodik akımda anlık bir artış ve yükseltgenme akımında hemen hemen yok olma gözlenmiştir (Şekil 2.13.A). Bu durum, pasta içindeki poli(tiyonin) filminin, elektronları, HRP ile elektrot arasında verimli olarak dolaştırdığı şeklinde açıklanmıştır.

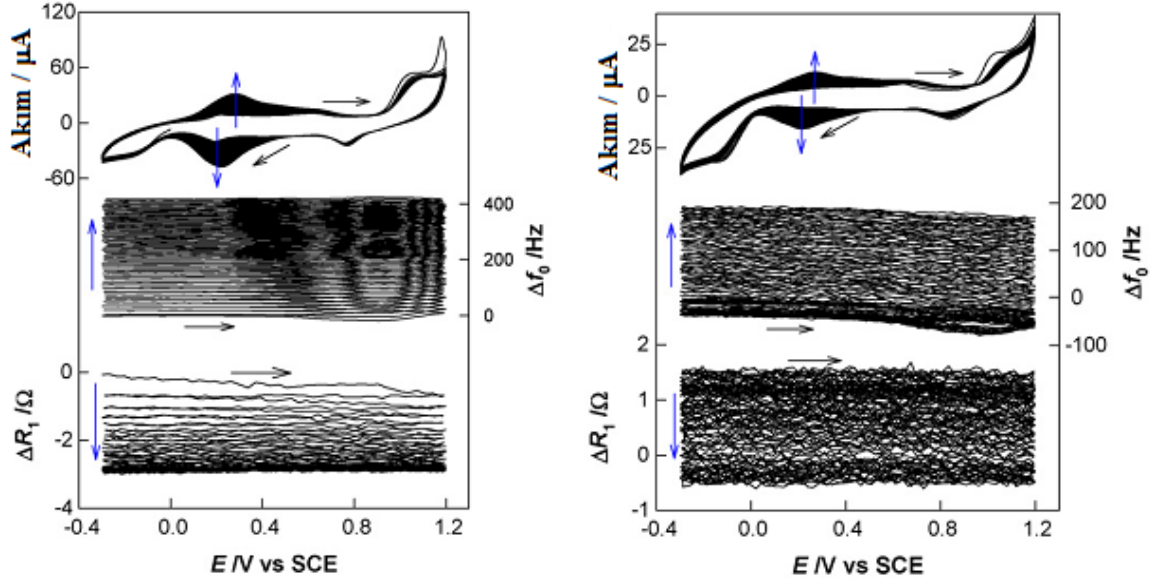
Şekil 2.13.C ile Şekil 2.13.A karşılaştırıldığında, KPE III (tiyonin elektropolimerizasyonunu içermeyen) ile ilgili olarak, aynı miktarda eklenen hidrojen peroksitten sonra indirgenme akımında küçük bir artışın meydana geldiği belirtilmiştir. KPE II kullanıldığında ise, Şekil 2.13.B'de, akımın daha da küçüldüğü görülmüştür (Shen *et al.* 2004).



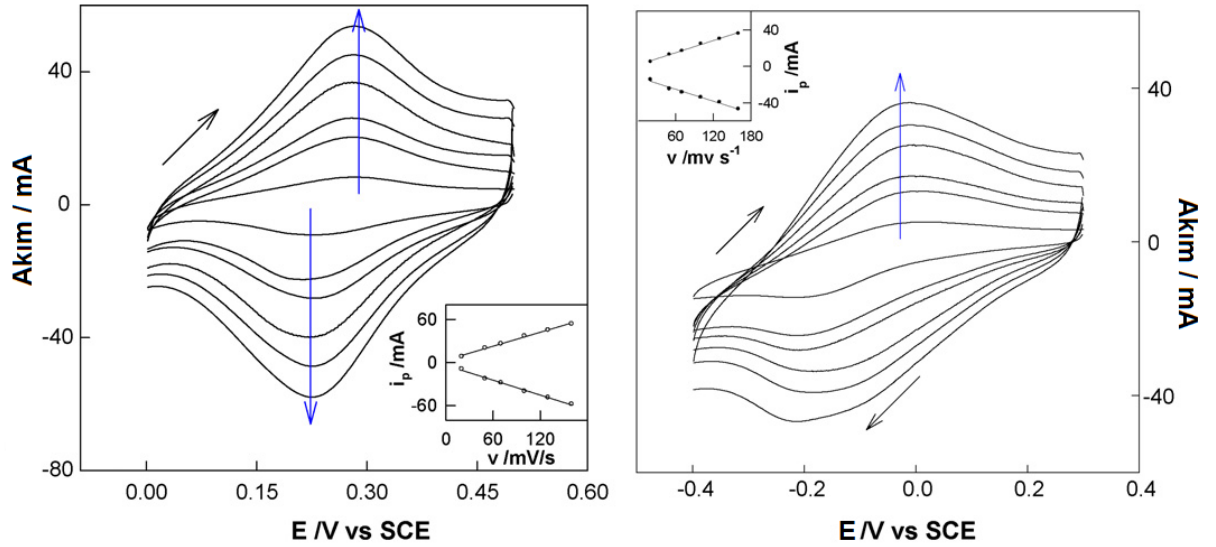
Şekil 2.13. KPE I (A), KPE II (B) ve KPE III (C)'ün pH 7,4 fosfat tampon çözeltisi içerisinde 40 mVs^{-1} tarama hızında H_2O_2 yokluğunda (a) ve $5,0 \text{ mM}$ H_2O_2 varlığındaki (b) dönüşümlü voltamogramları (Shen *et al.* 2004).

Xie ve grubu tarafından, glukoz sensörü için Nafion/glukoz oksidaz-gluteraldehit/poli(tiyonin)/Au enzim elektrotun EQCM (elektrokimyasal kuartz kristal

mikrobalans) ve SECM (taramalı elektrokimyasal mikroskop) ile karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır.



Şekil 2.14. 0,500 mmol/L (sol) ve 0,200 mmol/L (sağ) tiyonin içeren, 0,1 mol/L sulu H_2SO_4 içinde tiyonin polimerizasyonu sırasında alınan akım, rezonant frekansı (f_0), devinim rezistansı (R_t) ve dönüşümlü voltamogramlar (Xie *et al.* 2006).



Şekil 2.15. PTH-modifiye Au elektrotun 0,1 M sulu H_2SO_4 (sol) ve 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,0) (sağ) içinde alınan dönüşümlü voltamogramları (Xie *et al.* 2006).

*Tarama hızları: 20, 50, 70, 100, 130, 160 mV/s

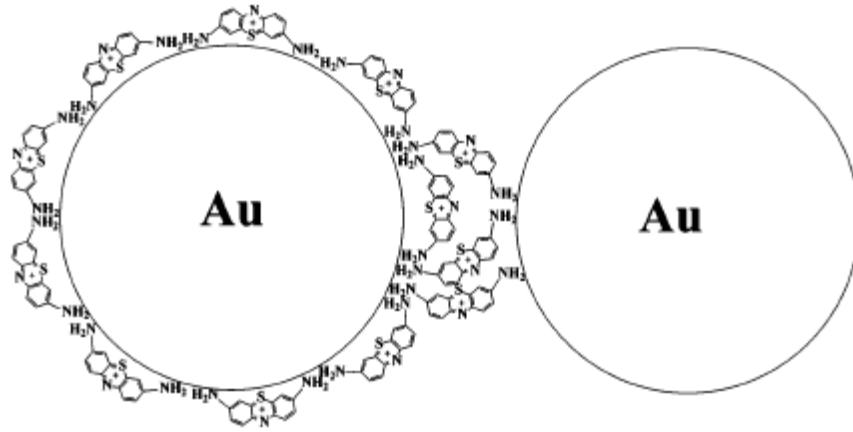
Şekil 2.14'de EQCM Au elektrot üzerine, 0,500 mmol/L (sol) ve 0,200 mmol/L (sağ) tiyonin içeren 0,1 mol/L sulu H_2SO_4 içinde, tiyonin polimerizasyonunun akım, rezistans ve frekans cevapları gösterilmiştir. Yaklaşık 0,25 V'ta pik akımlarındaki artışın, radikalik dimerleşme yoluyla polimerin kademeli gelişimini gösterdiği belirtilmiştir.

Şekil 2.15'de poli(tiyonin) (PTH) modifiye Au elektrotun, 0,1 M H_2SO_4 ve fosfat tampon çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Pik akımı ve tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki ile yüzeyin elektrokimyasal davranışındaki sınırlama ve PTH ince filmin Au elektrot üzerine depozit olduğu belirtilmiştir. Depozit olmuş PTH'nin miktarını hesaplamak için frekans kayması ölçülmüştür. GOD (glukoz oksidaz) immobilizesi için gereken amino gruplarını yani depozit olmuş PTH miktarını artırmak için tiyonin konsantrasyonunu artırmanın gerekliliği böylece daha verimli tiyonin polimerizasyonu gerçekleşeceği vurgulanmıştır. Ancak 0,5 M'dan daha fazla tiyoninin, sulu H_2SO_4 içinde çözünmediği için çalışmalarda 0,5 M tiyonin kullanıldığı rapor edilmiştir.

Ding ve grubu tarafından, altın nanopartikülleri üzerinde tiyoninin adsorpsiyon karakteristiği çeşitli analitik teknikler ile çalışılmıştır.

Dönüşümlü voltametri ve IR spektroskopik çalışmalarıyla, tiyoninin her iki NH_2 kolundaki azot atomlarının altın nanopartikül yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlandığı doğrulanmıştır. Tiyonin çözeltisine altın nanopartikülleri eklendikçe, tiyonin moleküllerinin agregasyon ve düzenlenmesinin kolaylaştığı ve tiyoninin monomer ve H-dimer formları arasındaki eşitliğin dimer formlara doğru kaydığı belirtilmiştir. Altın nanopartikülleri üzerinde tiyoninin adsorpsiyon davranışının sıcaklık ile önemli şekilde değiştiği absorpsiyon spektroskopi tekniğiyle bulunmuştur. TEM görüntüleri, absorpsiyon spektrum değişimlerini desteklemiştir. Altın nanopartikülleri üzerinde tiyoninin adsorpsiyonuna bakıldığında, altın partiküllerinin tiyoninin absorpsiyon duyarlılığını artırmak için kullanılabileceği belirtilmiştir. Tiyonin bağlanmasının floresans özellikte olduğu ve bu özelliği ile birçok uygulama (biyomoleküllerin işaretlenmesi, yeni foto-tabanlı araçların tasarımı) için kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Her bir altın nanopartikülleri üzerinde adsorplanan tiyoinin molekülleri sayısı $7,66.10^4$ bulunmuştur. Altın nanopartiküllerinin geniş yüzeye sahip olmasından dolayı, tiyoinin ile altın nanopartikülleri arasında güçlü bir bağlanma gerçekleştiği belirtilmiştir. Tiyoinin moleküllerinin, NH_2 kolları vasıtasıyla bir partiküle sıkı bir tek tabaka oluşturmak için bağlanabileceği gibi, iki NH_2 koluyla da iki partiküle bağlanabileceği rapor edilmiştir (Şekil 2.16). Bu çalışmaların, organik boyar maddelerin metal nanopartiküller ile etkileşimini anlamaya katkı sağlayacağı ve organik-inorganik nanokompozit materyallerin fonksiyonel tasarımı için teorik taban oluşturacağı belirtilmiştir (Ding *et al.* 2006).



Şekil 2.16. Tiyoinin moleküllerinin altın nanopartiküllerine bağlanmasının temsili şeması (Ding *et al.* 2006).

Zhang ve grubu tarafından, alkol oksidaz içeren elektropolimerize edilmiş tiyoinin-karbon nanofiber nanokompozit üzerinde etanol için amperometrik sensör çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (CKE) kullanılmıştır. Tiyoininin karbon fiber (KNF) ile güçlü bir aktivitesinin olması sebebiyle, kararlı tiyoinin-KNF nanokompoziti ve poli(tiyoinin)-KNF/AOD (alcohol oxidase) biyokompozit filmleri elektrot yüzeyinde oluşturularak hassas bir etanol biyosensörü tasarlanmıştır.

Tiyoinin-KNF nanokompozit içeren fosfat tampon çözeltisi (pH 7,0) içine daldırılan CKE, 1,5 V sabit potansiyelde oksidasyon ön işlemine tabi tutulduktan sonra, -0,5 V–0,0 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınarak poli(tiyoinin)-

KNF filmi elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasında, -0,268 V ve -0,246 V'ta bir çift tersinir redoks piki gözlenmiştir. Bu piklerin, tiyonin molekülünün indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen pikler olduğu belirtilmiştir.

Poli(tiyonin)-KNF modifiye CKE'un farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramı için hem anodik hem de katodik pik akımlarının, tarama hız değerleriyle orantılı şekilde değiştiği belirtilmiştir. Kaplanan yüzey, pik alanlarından hesaplanmış ve $(4,42 \pm 0,15) 10^{-9}$ mol/cm² bulunmuştur.

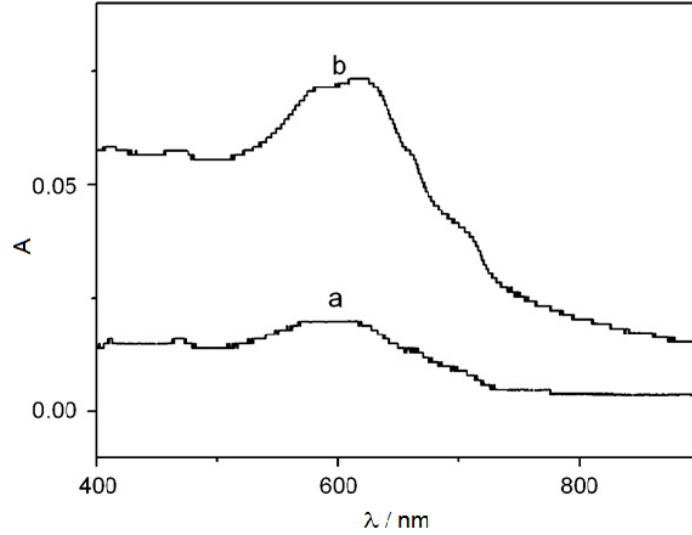
Yüzey bileşimini araştırmak için XPS tekniği kullanılmıştır. Polimer film spektrumunda yoğunluk sinyalleri; C_{1s} için 285 eV'ta, N_{1s} için 398 eV'ta, O_{1s} için 531 eV'ta gözlenmiştir.

N_{1s} spektrumu 399,3 eV, 400,1 eV, ve 400,8 eV olmak üzere üç pike ayrılmıştır. Bu piklerin, polimer filmdeki azot atomlarının kimyasal konumlarını gösterdiği belirtilmiştir. 399,3 eV'takinin amino azot atomunu; 400,8 eV'takinin heterosiklik azot atomunu; 400,1 eV'takinin ise bir tiyonin molekülündeki azot atomunun, diğer tiyonin molekülündeki karbon atomuna bağlanmasını gösterdiği rapor edilmiştir.

Polimer filmin yüzey bileşimini tahmin etmek için karbon ve azotun atomik oranları incelenmiş ve %75,1 atomik karbon ve %14,6 atomik azot içerdiği bulunmuştur. Polimer film için hesaplanan ağırlık yüzdeleri; tiyonin için %84,2 ve KNF için %15,8 bulunmuş, tiyonininin ağırlık yüzdesinin KNF'den daha yüksek olması, tiyonin molekülünün elektropolimerizasyona katkısının KNF'ye göre daha fazla olmasına bağlanmıştır.

Poli(tiyonin)'in UV-Vis spektrumundan, görünür bölgede 600 nm civarında absorpsiyon piki gösterdiği anlaşılmıştır. Poli(tiyonin)-KNF kompozitinin UV-Vis spektrumunda, 600 nm'de gözlenen kırmızıya kaymanın ise KNF'nin filme dahil olmasıyla gerçekleştiği gösterilmiştir (Şekil 2.17). KNF'nin, nanokompozit filmlere

mükemmel bir katalitik aktivite sağladığı belirtilmiştir. Tiyonin-KNF nanokompozitin ve elektrokimyasal polimerizasyon metodunun, enzim immobilizesi ve biyosensör inşası için uygun olduğu rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2007).

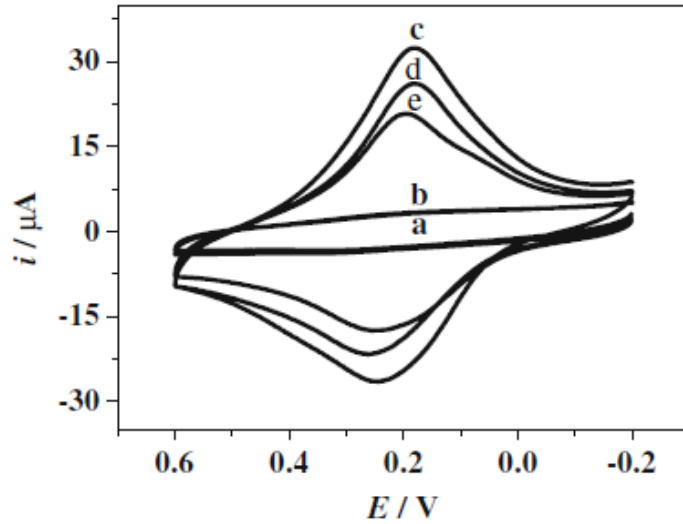


Şekil 2.17. (a) Poli(tiyonin)'in (b) poli(tiyonin)-KNF kompozitinin UV-Vis spektrumları (Zhang *et al.* 2007).

Li ve grubu tarafından, heparin için poli(tiyonin) modifiye camlı karbon elektrot (CKE) üzerine kurulu elektrokimyasal sensör çalışılmıştır. Perklorik asit içinde poli(tiyonin) modifiye CKE'un heparin varlığındaki elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır. 0,1 mM tiyonin içeren HClO₄ (perklorik asit) içinde, 100 mV/s tarama hızında, 0-1,4 V arasında 20 çevrim taranarak poli(tiyonin) modifiye elektrot hazırlanmıştır. Tarama hızı (100-700 mV/s arası) ile redoks pik akımları arasındaki ilişki doğru orantılı olarak bulunmuştur.

Şekil 2.18'de, CKE ve poli(tiyonin) modifiye elektrotun heparin varlığında ve yokluğunda alınmış voltamogramları gösterilmiştir. 4,0 µg/mL heparin varlığında ve yokluğunda 0,1 M HClO₄ içinde, -0,2 ile 0,6 V potansiyelleri arasında CKE'nin potansiyeli tarandığında, herhangi bir pik gözlenmezken (Şekil 2.18.a,b), poli(tiyonin) modifiye CKE ile aynı işlem sonucu bir çift iyi tanımlı redoks piki gözlenmiştir (Şekil 2.18.d,e). Tiyonin ve heparinin kombinasyonunun, poli(tiyonin) modifiye elektrotun

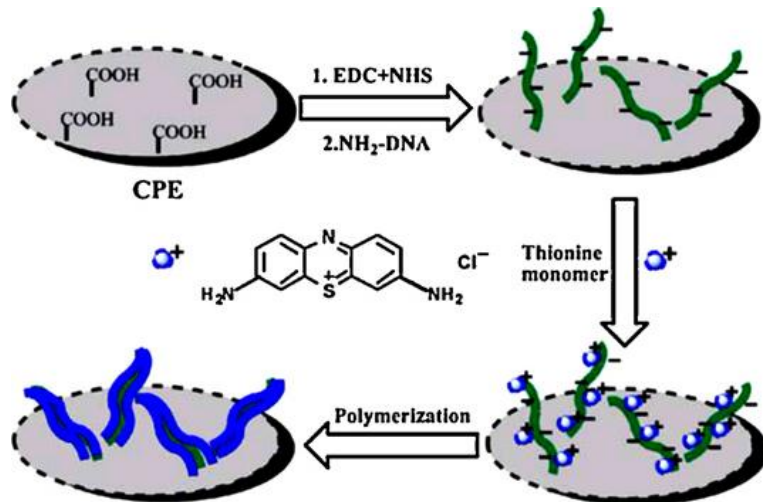
elektrokimyasal davranışını etkilediği ve tiyoninin heparin ile reaksiyonu sonucu, elektrokimyasal aktivitesi olmayan tiyonin-heparin kompleksi oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Li *et al.* 2009).



Şekil 2.18. 0,1 M HClO₄ çözeltisi içinde, CKE üzerinde, a) heparinsiz, b) 4,0 μg/mL heparin varlığında ve poli(tiyonin) modifiye elektrot üzerinde c) heparinsiz, d) 4,0 μg/mL heparin, e) 8,0 μg/mL heparin varlığında alınan dönüşümlü voltamogramlar (Li *et al.* 2009).

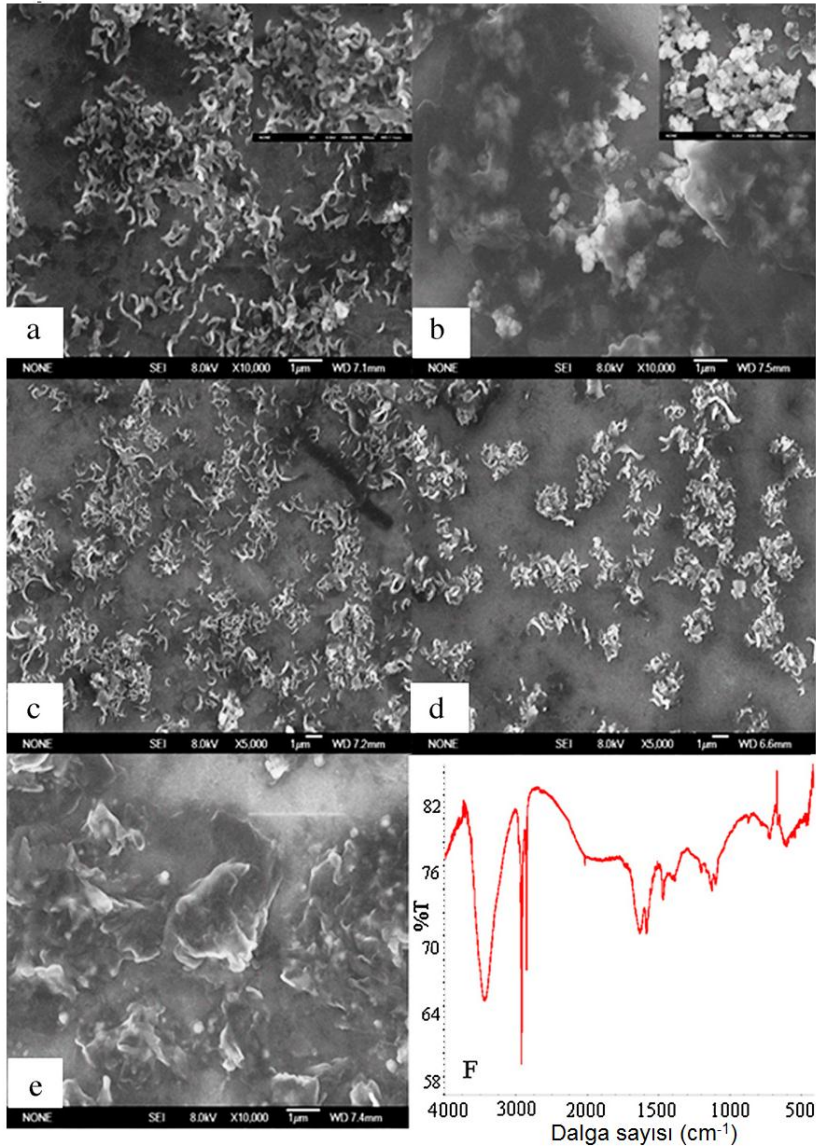
* Tarama hızı: 100 mV/s

Kui ve grubu tarafından, H₂O₂'i belirlemek için, tek zincirli DNA eşliğinde poli(tiyonin) (PTH) nanoşeritinin elektropolimerizasyonu üzerine çalışılmıştır.



Şekil 2.19. DNA eşliğindeki poli(tiyonin) nanoşeritlerinin elektropolimerizasyonunun şematik gösterimi (Kui *et al.* 2010).

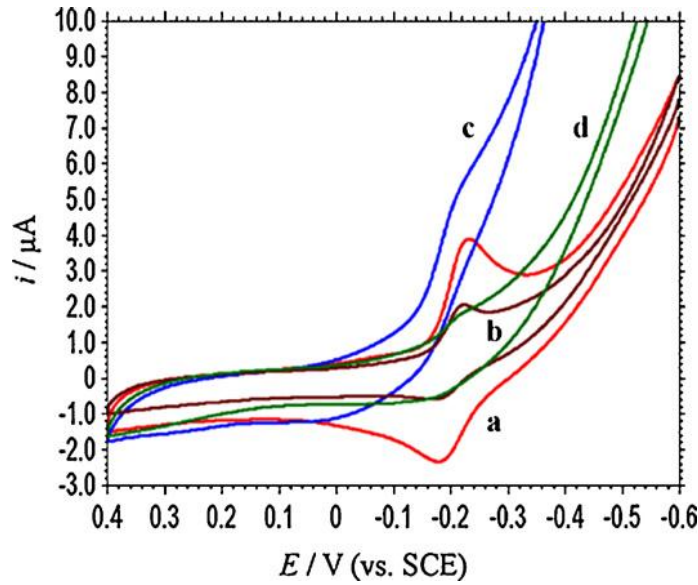
Karbon pasta elektrot (KPE) üzerine DNA pipetlenmiş ve tiyoinin monomer çözeltisi ile yüzey kaplanmıştır (Şekil 2.19). Hazırlanan tiyoinin/DNA/KPE, fosfat tampon çözeltisi (PBS, 0,30 M, pH 7,0) içine alınmış, -0,6 V ve 0,4 V arasında dönüşümlü voltametri tekniği ile taranarak elektropolimerize edilmiş ve PTH/DNA/KPE şeklinde gösterilmiştir. Ayrıca DNA olmadan PTH/KPE hazırlanmış ve diğer elektrot ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.20. (a) PTH/DNA/KPE'un, (b) PTH/KPE'un, (c) PTH/DNA/KPE'un (damlatma yöntemi) (d) PTH/DNA/KPE'un (daldırma yöntemi), (e) PTH/DNA/KPE'un (200 s elektropolimerizasyonu) SEM görüntüleri. (f) PTH/DNA'nın IR spektrumu (Kui *et al.* 2010).

* a, b, c, d'de elektropolimerizasyon süresi 60 s'dir.

Şekil 2.20.a'da DNA rehberliğindeki PTH nanoşeritlerin esnek bir morfolojiye sahip olduğu, Şekil 2.20.b'deki DNA'sız PTH'in ise birbiriyle kümelenmiş granül yapısında olduğu gözlenmiştir. DNA'nın negatif yüklü fosfat-deoksiriboz omurgasının, pozitif yüklü tiyonin monomerlerini adsorpladığı ve böylece elektropolimerizasyon veriminin arttığı belirtilmiştir. PTH/DNA'nın, IR spektrumunda gözlenen $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki güçlü bandın, poli(tiyonin)'in karakteristik özelliği olan, aromatik C-H gerilme titreşimine karşılık geldiği rapor edilmiştir. DNA boyunca tiyoninin tercihli sıralaması; DNA/KPE üzerine tiyonin monomerleri damlatılarak ya da DNA/KPE'un tiyonin monomer çözeltisine daldırılarak oluşturulabileceği belirtilmiş ve bu iki durumun morfolojik yapıları Şekil 2.20.c ve 2.20.d'de gösterilmiştir. Damlatılarak elde edilen PTH'in, elektrot yüzeyine tek tip dağıldığı ve kümelenmiş nanoşeritlerin zorlukla görüldüğü, daldırma yönteminde ise birçok PTH'in birbiriyle kümelendiği ve mono-dağılmış nanoşeritlerin nadiren gözlendiği belirtilmiştir.



Şekil 2.21. PTH/DNA/KPE'un (a ve c) ve PTH/KPE'un (b ve d) H_2O_2 'siz (a ve b) ve PBS (pH 7,0) içinde 5,0 mM H_2O_2 içeren (c ve d) ortamlarda alınmış dönüşümlü voltamogramları (Kui *et al.* 2010).

*Tarama hızı 0,1 V/s'dir.

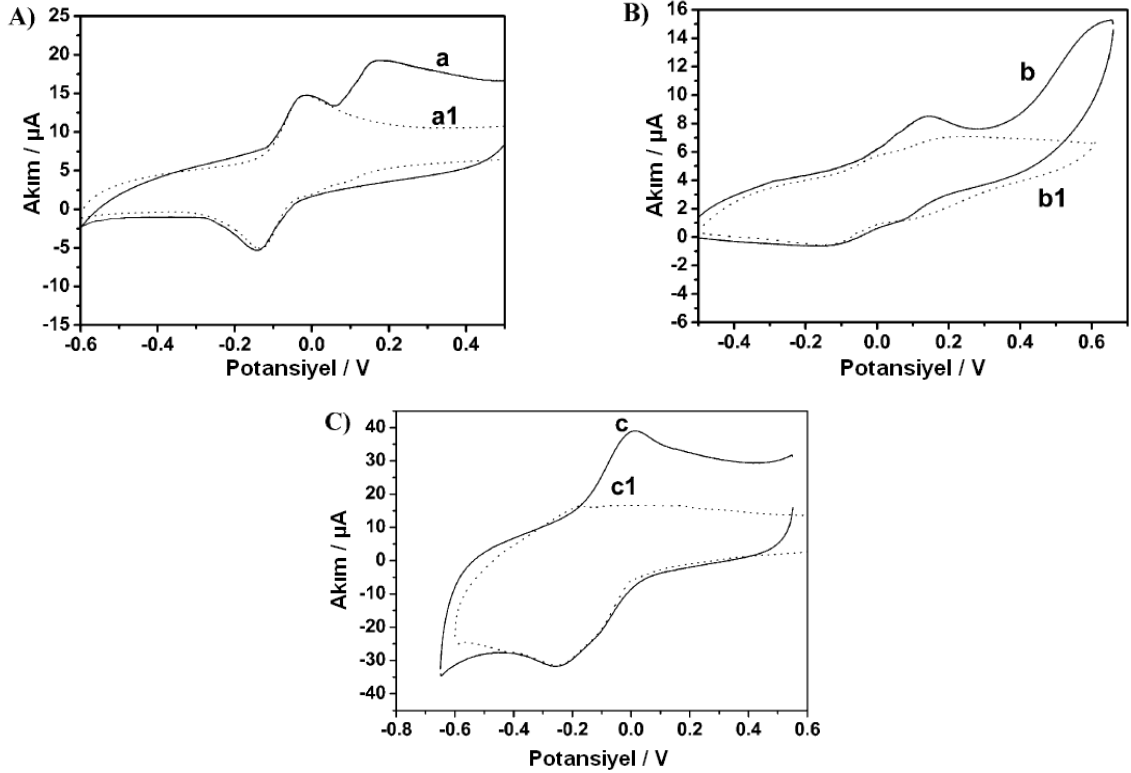
DNA rehberliğinde elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PTH nanoşeritlerin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir (Şekil 2.21.a). PTH'in redoks reaksiyonuna karşılık gelen yaklaşık -0,2 V'ta bir çift redoks piki gözlenmiştir.

DNA'sız hazırlanan PTH'in pik akımlarının daha düşük olduğu, DNA modifiye KPE'un, herhangi bir redoks pikinin olmadığı dolayısıyla DNA'nın -0,6 V ve 0,4 V arası potansiyelerde elektroaktif özellik göstermediği rapor edilmiştir. DNA rehberliğinde hazırlanan PTH'in daha yüksek pik akımlarına sahip olmasının, DNA molekül kalıbı boyunca tiyinin monomerlerinin sıralanıp geliştiğini gösterdiği belirtilmiştir.

PTH/DNA nanoşeritlerin H_2O_2 'i algılamadaki elektrokatalitik kabiliyeti araştırılmıştır. PBS'ye H_2O_2 ekledikten sonra, -0,2 V'taki (Şekil 2.21.c) indirgenme pik akımında artma ve yükseltgenme pik akımında düşüş gözlemlendiği ve bunun da H_2O_2 'in tipik elektrokatalitik indirgenme prosesine karşılık geldiği belirtilmiştir. PTH/KPE'a aynı miktarda H_2O_2 eklendiğinde redoks pik akımının çok az değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.21.d). Bununla, H_2O_2 'in indirgenmesi için, PTH'in elektrokatalitik kabiliyetinin, DNA molekül kalıbı varlığında çok iyi geliştiği sonucuna varılmıştır (Kui *et al.* 2010).

Zhang ve grubu tarafından, magnetik çitosan (chitosan) mikrosfer/poli(tiyinin) modifiye camı karbon elektrot (CKE) üzerine kurulu amperometrik NADH biyosensörü çalışılmıştır. Magnetik çitosan kaplı mikrosferler (MCMS), karbon kaplı-demir magnetik nanopartiküllerin çitosan ile muamele edilmesiyle hazırlanmıştır. MCMS/PTH filminin oluşumu ve NADH oksidasyonu üzerine elektrokatalitik etkisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve voltametrik metotlarla araştırılmıştır.

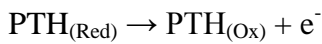
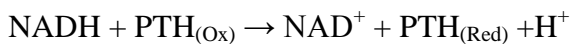
PTH modifiye elektrot, MCMS modifiye elektrot ve MCMS/PTH kompozit film modifiye elektrot için, 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde NADH varlığında ve yokluğunda dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. PTH filmi -0,07 V'ta iyi tanımlı bir pik vermiştir. NADH eklendiğinde, 0,16 V'ta yeni bir anodik pik gözlemlenmiştir (Şekil 2.22.A.a). Bu pikin, tiyinin arabuluculuk yapmasıyla NADH'nin oksidasyon piki olduğu ileri sürülmüştür. Bu arabuluculuk prosesi; tiyinin yüzey elektropolimerizasyonu ile NADH'nin okside olması ve indirgenmiş tiyinin molekülünün elektrot yüzeyinde tekrar yükseltgenmesi şeklinde açıklanmıştır.



Şekil 2.22. 0,05 mM NADH içeren 0,1 M (pH 7) fosfat tampon çözeltisinde a) PTH/CKE b) MCMS/CKE ve c) MCMS/PTH/CKE üzerinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar (Zhang *et al.* 2010).

*a1, b1 ve c1 voltamogramları, ilgili elektrotlarla 0,1 M (pH 7) fosfat tampon çözeltisinde alınmıştır. Tarama hızı: 100 mV/s

Şekil 2.22.B.b'de MCMS film modifiye elektrot üzerinde 0,14 V'ta NADH'nin indirgenmesi gösterilmiştir. MCMS/PTH film modifiye elektrot -0,18 ve -0,26 V'ta, PTH'in redoksuna ait pik gözlenmiştir (Şekil 2.22.C.c1). Şekil 2.22.A.a1 ile karşılaştırıldığında, MCMS immobilizesinden sonra background akımın arttığı görülmüştür. İmmobilize MCMS'nin, NADH'nin poli(tiyonin) arabuluculuğundaki oksidasyonunu kolaylaştırdığı ileri sürülmüştür. Biyosensörün elektrokatalitik reaksiyon mekanizması Şekil 2.23'de özetlenmiştir.



Şekil 2.23. PTH ve NADH arasındaki elektrokatalitik reaksiyonun şeması (Zhang *et al.* 2010).

0,1 M (pH:7) fosfat tampon çözeltilisinde, 0,05 mM NADH varlığında, MCMS/PTH/CKE üzerinde farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmış ve katodik ve anodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği belirtilmiştir. Böylece MCMS/PTH/CKE üzerinde NADH'ın elektrokimyasal cevabının difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışılan elektrokimyasal sensörün, NADH'ın amperometrik belirlenmesinde, çabukluk, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi özellikleri ile iyi bir analitik performans gösterdiği rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2010).

Kaplan ve grubu tarafından, fenotiyazin ailesine ait olan metilen blue (MB) boyar maddesinin elektropolimerizasyon mekanizması çalışılmıştır. Morfolojik çalışmalar, poli(MB)'nin çekirdeklenme ve gelişim mekanizmasının gelişen tabaka-tabaka çekirdeklenme ile birlikte rasgele adsorpsiyon prosesini izlediği belirtilmiştir. Poli(MB) filminin yapısının, hazırlanma potansiyeline bağlı olarak değiştiği ve 900 ve 950 mV potansiyellerinde hazırlanan poli(MB) filmlerinin düzgün bir yüzeye sahip olduğu dönüşümlü voltametri ve morfolojik çalışmalar ile bulunmuştur. Poli(MB) film ve MB monomerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda, 410 nm'deki pikin poli(MB)'e ait olduğu ve MB monomeri ile karşılaştırıldığında 100 nm maviye kaymanın gözlemlendiği rapor edilmiştir. Buna dayanarak, elektrot üzerinde poli(MB)'nin oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir (Kaplan *et al.* 2010).

Gilani ve grubu tarafından, poli-HEMA hidrofilik jel matriks içinde yüzey aktif maddenin varlığında ve yokluğunda tiyazin boyar maddelerin foto-fiziksel davranışları incelenmiştir. Sulu çözelti ve poli-2-hidroksietil metakritil hidrojel (PHEMA) matriks içinde, oda sıcaklığında metilen mavisi (MB) ve tiyoninin görünür bölge absorpsiyon spektrumları çalışılmıştır. Ayrıca boyar madde-yüklü hidrojel yüzey aktif maddeler (SDS ve CTAB) varlığındaki optik spektrumları incelenmiştir. MB ve tiyoninin spektral özellikleri, boyar madde konsantrasyonuna ve çözeltilde bulunma zamanına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hidrojel içindeki tiyazin boyar maddeleri için alınan spektral verilerde, tiyoninin $-NH_2$ gruplarından kaynaklanan hidrofilik özelliğinden dolayı PHEMA ile güçlü bir etkileşim sağladığı gösterilmiştir.

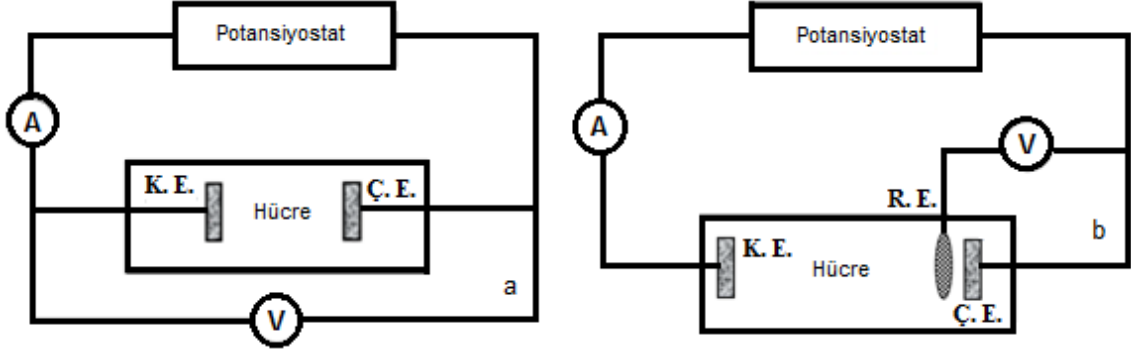
Anyonik ve katyonik yüzey aktif madde eklendiğinde, MB ve tiyoninin absorpsiyon spektrumlarının değiştiği gözlenmiştir. Hidrojel içindeki boyar maddelerin birikmesinin, yüzey aktif maddenin yüküne önemli derecede bağlı olduğu belirtilmiştir. Boyar madde-yüklü hidrojelin absorpsiyon spektrumunda, zıt yüklü yüzey aktif madde eklenmesiyle, boyar madde birikiminde büyük ölçüde azalma olduğu gözlenmiştir. Yüzey aktif madde ve boyar maddenin yükleri aynı olduğunda, ikisi arasında hidrojel matriksin porlarından difüze olmada bir rekabet olduğu belirtilmiştir (Gilani *et al.* 2007).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre gibi materyaller gerekmektedir. Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. a) İki elektrotlu b) üç elektrotlu hücreler

İki elektrotlu sistemler, çalışma elektrotuyla karşıt elektrottan oluşur. İki elektrot arasına uygulanan potansiyel, yüksek empedanslı elektronik voltmetre ile akım ise bir ampermetre ya da galvanometreyle ölçülür. Bu sistem ancak düşük dirençli çözeltilerde çalışır. Yüksek dirençli ortamda ohmik düşme (IR) önemli düzeye çıkacağından, işlev göremezler. Bu yüzden IR düşmesinin büyüklüğü ile sınırlıdır.

Günümüzde IR potansiyel düşmesinden kaynaklanan sıkıntılardan kurtulmak için üç elektrotlu sistemler kullanılmaktadır. Akım, çalışma elektroduyla karşıt elektrot arasından geçer. Çalışma ve referans elektrotları arasındaki potansiyel farkı, sıfır akım altında saptanır. Diğer cihazlarda olduğu gibi burada da işlemsel yükselticiler (operational amplifier) kullanılır.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Özellikle elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarında oksijenin kolayca indirgenmesi nedeniyle kapalı tip hücreler kullanılmalıdır. Hatta çözünmüş oksijeninde bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot, argon gibi inert gazların atmosferi altında çalışılmalıdır.

Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek için inert argon gaz atmosferi altında, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde ve termostatlı, hücre sıcaklığı ayarlanabilen bir sistem ile sabit hücre sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Elektrotlar

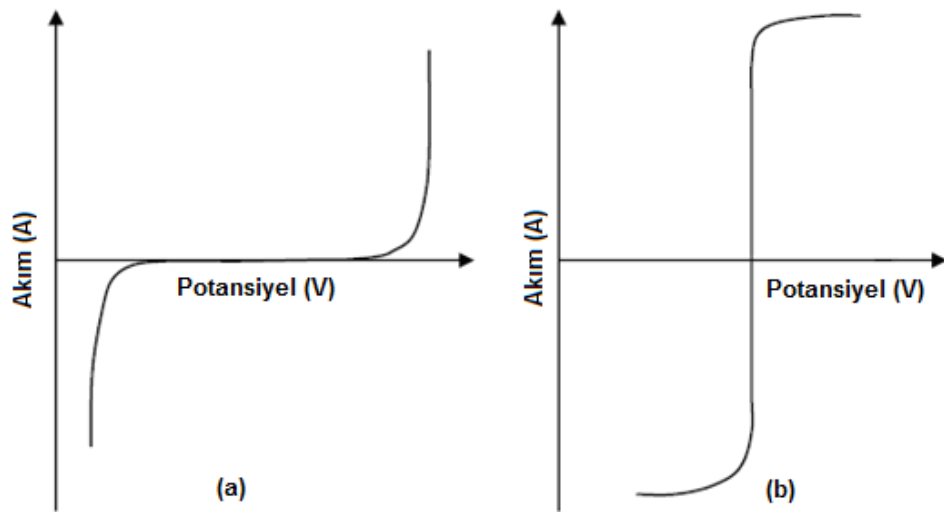
Üç elektrotlu sistemlerde; çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

3.1.2.a. Referans elektrotlar

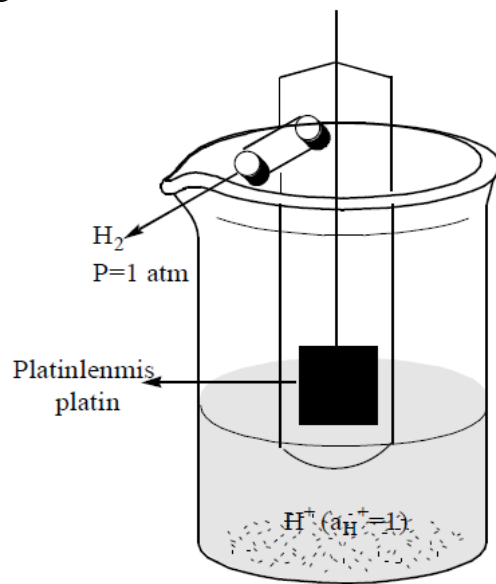
Elektrokimyasal işlemlerde elektrotlardan birinin, değeri bilinen sabit bir potansiyeli ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar, referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur. 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 deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir.

İçlerinden akım geçerken potansiyeli çok az değişen elektrotlara ideal polarize olmayan elektrot, potansiyeli akıma çok bağlı olan elektrotlara da ideal polarize elektrot denir. Kalomel, hidrojen ve platin elektrotlar polarize olmaz ve bu özellikleri nedeniyle elektrokimyasal ölçmelerde referans elektrot olarak kullanılırlar (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramı



Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot

Temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). SHE, geçmişte referans elektrot olarak kullanılmasının yanı sıra, pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmıştır.

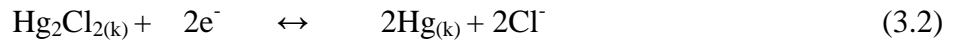
Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli, standart sıcaklık ve basınçta (298 K, 105 Pa) sıfır volt olarak kabul edilir.



SHE, elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur (Şekil 3.3). Bu levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin H^+ iyonu derişimi birim aktivitededir.

Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot, temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bu nedenle, standart hidrojen elektrotun yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır.

Doğun kalomel referans elektrot, Hg_2Cl_2 ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur (Şekil 3.4). Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. Doğun kalomel elektrotun yarı tepkimesi,



olup, 25°C 'deki standart potansiyeli, $E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,244 \text{ V}$ 'tur.

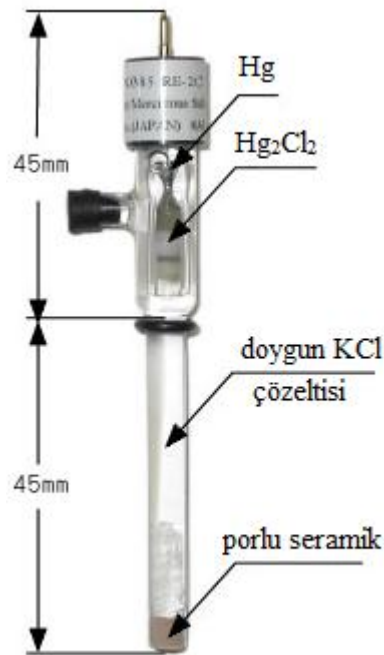
Çok yaygın kullanılan ikinci bir referans elektrot gümüş-gümüş klorür elektrottur. Bu elektrot, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin, hem gümüş

klorür hem de potasyum klorür yönünden doygun bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.5).

Ag/AgCl elektroduna ait yarı hücre tepkimesi,



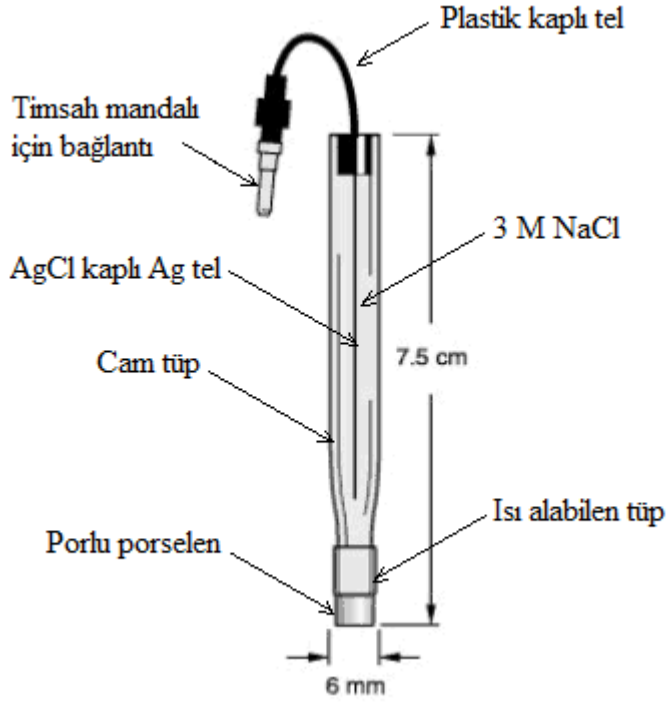
şeklindedir ve elektrot potansiyeli, standart hidrojen elektroda karşı 25°C'de 0,199 V'tur.



Şekil 3.4. Doygun kalomel referans elektrodu

Sıcaklık ve potasyum klorürün molar konsantrasyonu, hem gümüş-gümüş klorür hem de doygun kalomel referans elektrotun elektrot potansiyelini etkilemektedir. Kalomel elektrotlarla 60°C'nin üzerinde çalışılmazken, gümüş-gümüş klorür elektrotlarla çalışılabilir. Referans elektrotların potansiyeli zamanla kayabileceğinden dikkatli bir şekilde yaklaşık 3 M'lık çözeltilerde muhafaza edilmelidir. Gerek kalomel, gerekse Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak ölçülen gerilimler, ölçülen değerden referans elektrotun gerilimi çıkartılmak suretiyle bulunabilir. Elektrokimyasal çalışmalarda,

laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı.



Şekil 3.5. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar



Şekil 3.6. Platin tel karşıt elektrotlar

Karşıit elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıit elektrot olarak genelde altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler gibi inert materyaller kullanılmaktadır. Çalışmalarda, karşıit elektrot olarak platin tel elektrot (Şekil 3.6) kullanıldı.

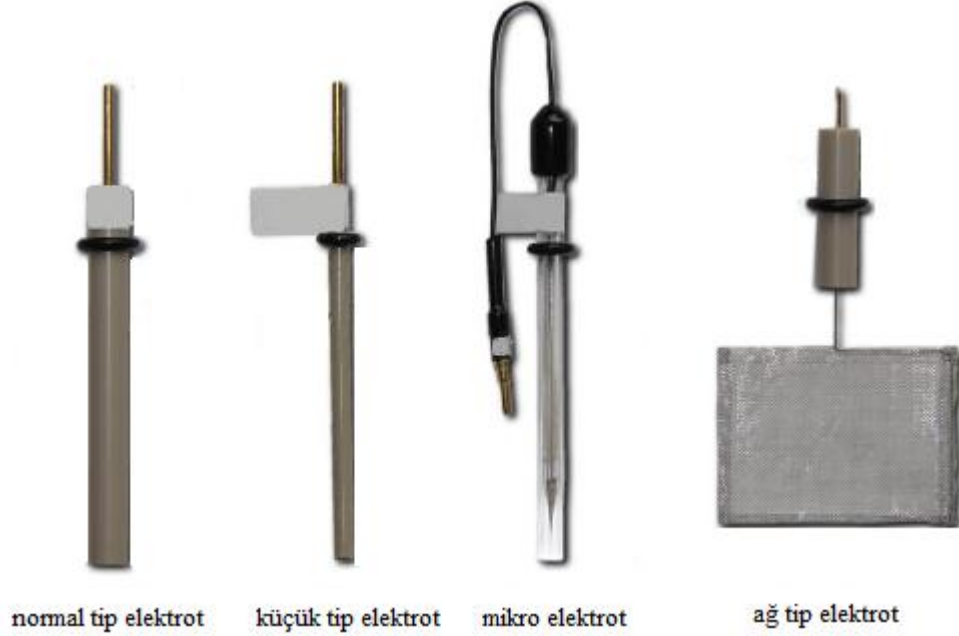
3.1.2.c. Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve camsı karbon gibi "inert" bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Çalışma elektrotundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrotundaki bu faradayik prosesle dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıit elektrot tarafından sağlanır. Kısaca, karşıit 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, platin, 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).

Elektrotlar, boyutlarına göre üç farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapları 3 cm² olan makro elektrotlar, 1 cm² civarında olan mikro elektrotlar ve 20 µm'den küçük olan kritik boyuta sahip ultramikro elektrotlardır. Elektrot yüzey alanı; reaksiyon süresinin

daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak için de voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır.



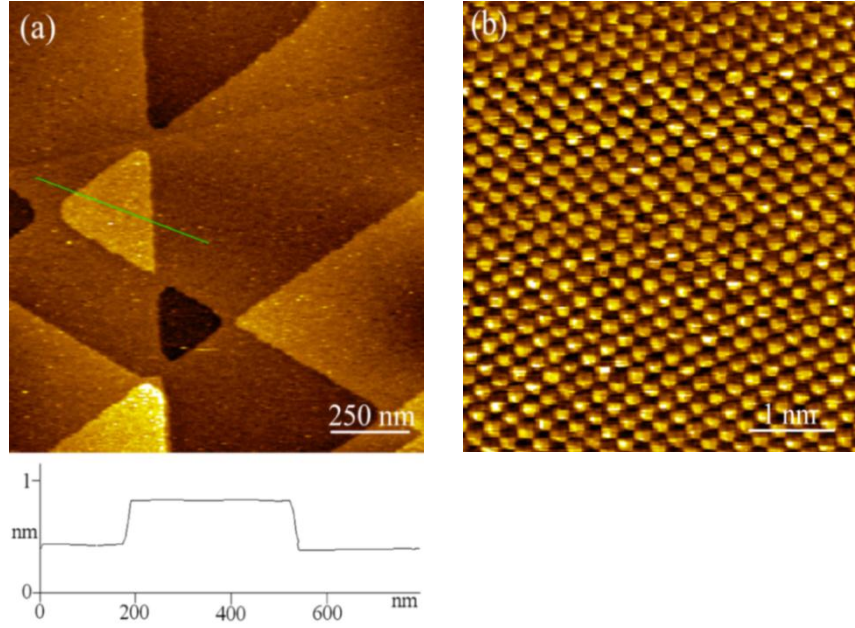
Şekil 3.7. Farklı tipteki çalışma elektrotları

Elektrokimyasal çalışmalarda, polikristal altın elektrot ve kalem grafit elektrot; morfolojik çalışmalarda, (111) tek kristal yönelimine sahip Au elektrot hazırlanarak kullanıldı. Au(111), daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll *et al.* 1989). Dolayısıyla hazırlanması diğer altın kristal yapılarına göre daha kolaydır. Optik incelemeler için ise ITO (indiyum kalay oksit) kaplı kuarz elektrot çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

3.1.2.d. Au(111) substratın hazırlanışı

Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristal altın tel (%99,999 saflıkta) pirana çözeltisi (3:1 derişik H_2SO_4 : %30 H_2O_2) ile temizlendikten sonra, ucu H_2 alevinde eritilip damla formu oluşturuldu. Eritilip soğutulularak damla üzerinde yaklaşık 1000-500 μm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyleri elde edildi (Clavilier *et. al.* 1980; Hamelin *et. al.* 1985). Elektrokimyasal çalışmalarda sadece Au(111) yüzeylerinde ölçüm

yapabilmek için Au(111) yüzeyleri dışındaki kısımlar elektrokimyasal olarak inaktif olan epoksi maddesi ile kaplandı.



Şekil 3.8. Au(111) yüzeyine ait STM görüntüleri (Alanyalıoğlu and Arık 2009)

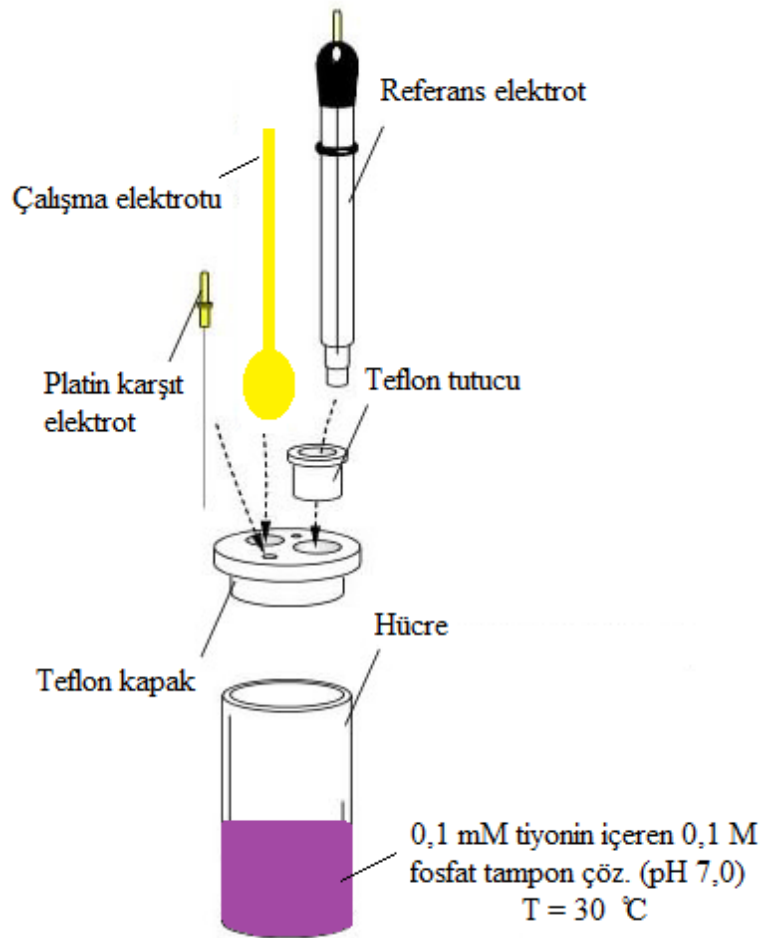
Şekil 3.8’de Au (111) yüzeylerine ait STM görüntüleri verilmektedir. Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir altın atomunun çapı kadardır. Bu yüzeyler morfolojik incelemelerde referans yüzeyler olarak kullanılmaktadır.

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda, kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum elektrolit için de geçerlidir.

Destekleyici elektrolitin en önemli işlevi, iletkenliği sağlamasıdır. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Çalışmalar, sulu ortamda gerçekleştirildiğinden destekleyici elektrolit kullanılmamıştır.

3.1.4. Kimyasallar ve deneysel prosedür



Şekil 3.9. Deneysel işlem basamakları

Elektrokimyasal çalışmaların tamamı, 0,1 M fosfat tampon (pH 7,0) ortamında gerçekleştirilmiştir. 0,1 M fosfat tampon çözeltisi Na_2HPO_4 tuzu kullanılarak hazırlanmış ve çözeltinin pH'sı, pH-metre yardımıyla 7,0'a ayarlanmıştır. Fosfat tampon çözeltisinde tyonin çözülerek, 0,1 mM konsantrasyonunda tyonin çözeltisi elde edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda, çözeltide bulunan tyoninin

çözünürlüğünü artırmak için sıcaklık, dıştan ısıtılmalı ve termostatlı hücre sistemi kullanılarak 30⁰C'ye sabitlenmiştir. Çözeltide bulunan çözünmüş oksijenin etkisini yok etmek için, her çalışmadan önce hücre çözeltisi argon gazı ile 15 dakika muamele edilmiştir. Genel hücre dizaynı Şekil 3.9'da verilmiştir.

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- Na₂HPO₄ (Riedel-de Haën)
- Tiyonin perklorat (Sigma-Aldrich)
- CTAB (Fluka)
- Etil alkol (Riedel-de Haën)
- H₂SO₄ (Fluka)
- HCl (Riedel-de Haën)
- Etil alkol (Riedel-de Haën)
- H₂O₂ (Riedel-de Haën)
- HNO₃ (Riedel-de Haën)
- SDS (Merck)
- KBr (Merck)
- KCl (Merck)
- KNO₃ (Merck)
- CH₃COONa (Riedel-de Haën)
- Na₂CO₃ (Merck)
- Na₂SO₄ (Merck)

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Elektroanalitik amaçlı cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur. Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya

DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektrota uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek gerek akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur. Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler (transduser) gerçekleştirir. Genellikle elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulur.

Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede referans, çalışma ve karşıit elektrotlar bulunur. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki, devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıit elektrottan çalışma elektrotuna taşınır.

Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrota ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiçbir akım geçmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım, potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıit elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Yapılan çalışmalarda, GAMRY Instruments Reference 600 tipi işlemsel yükselteçli potansiyostat kullanılmıştır. Ayrıca bu potansiyostatlar yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, potansiyel kontrollü kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Voltametri

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözelti içerisinde çalışma elektrotuna uygulanan üçgen şeklindeki uyarıcı dalga potansiyeline karşı elde edilen akım değerlerini içerir. Bu genel teknik, sistemlerin tersinirliği, kinetik veya termodinamik parametreleri gibi özelliklerini belirlemek için kullanılabilir.

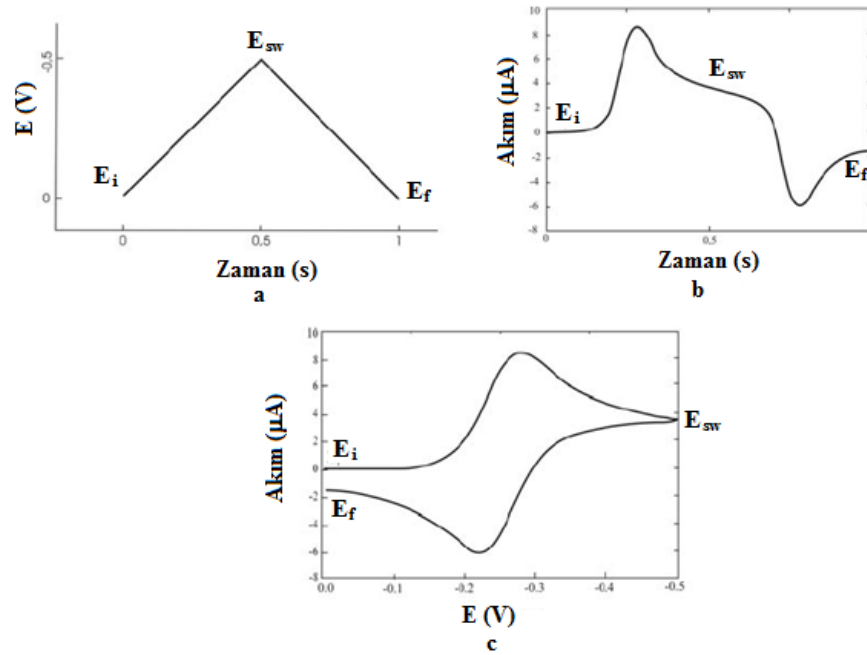
Dönüşümlü voltametri, elektroaktif türler üzerine çalışmak için çok yönlü bir elektroanalitik tekniktir. Geniş potansiyel aralığında redoks davranışlarını hızlı bir şekilde elde etme yeteneğine sahiptir. Dönüşümlü voltametrimin uygulandığı alanları aşağıdaki gibi genelleyebiliriz:

- Redoks reaksiyonlarının karakterizasyonunda; formal potansiyellerin tespitinde, elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesinde ve bir türün indirgenme-yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesinde
- Elektrot reaksiyonunda rol oynayan maddelerin yüzey adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesinde
- Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşan ardışık kimyasal reaksiyonların izlenmesinde (EC, CE, ECE, EC¹ mekanizması vb.)
- Enzim ve polimer immobilizasyonlarında
- SAM çalışmalarında
- Kimyasal sensörlerde
- Korozyon çalışmalarında

Çalışma elektrotunun hangi gerilimde katot, hangi gerilim değerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türleri belirler. Burada elde

edilen potansiyel-zaman döngüsü Şekil 3.10.a'da verilmiştir. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim negatif yönde arttırılırsa, bu elektrotta indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilir. Çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım (i_k) oluşur. Çalışma elektrotunun gerilimi belli bir değere geldiğinde gerilim ters çevrilir ve elektrot bu kez anot olarak davranır; anodik akım (i_a) oluşur. Bu nedenle, tarama boyunca zamanla yön ve tür bakımından değişen akımlar elde edilir.

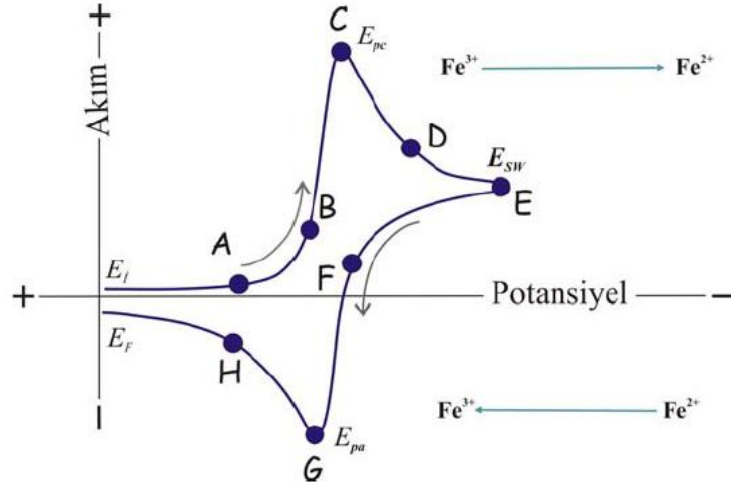
Dönüşümlü bir sisteme ait akım-zaman eğrileri Şekil 3.10.b'de verilmiştir. Bunların sonucunda dönüşümlü voltametrimin temeli olan akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğriler için dönüşümlü voltamogram ifadesi kullanılır. Buna ait örnek Şekil 3.10.c'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Dönüşümlü voltametri; a) üçgen dalga uyarma sinyali sonucu elde edilen potansiyel-zaman değişimi, b) akım-zaman değişimi, c) akım-potansiyel değişimi

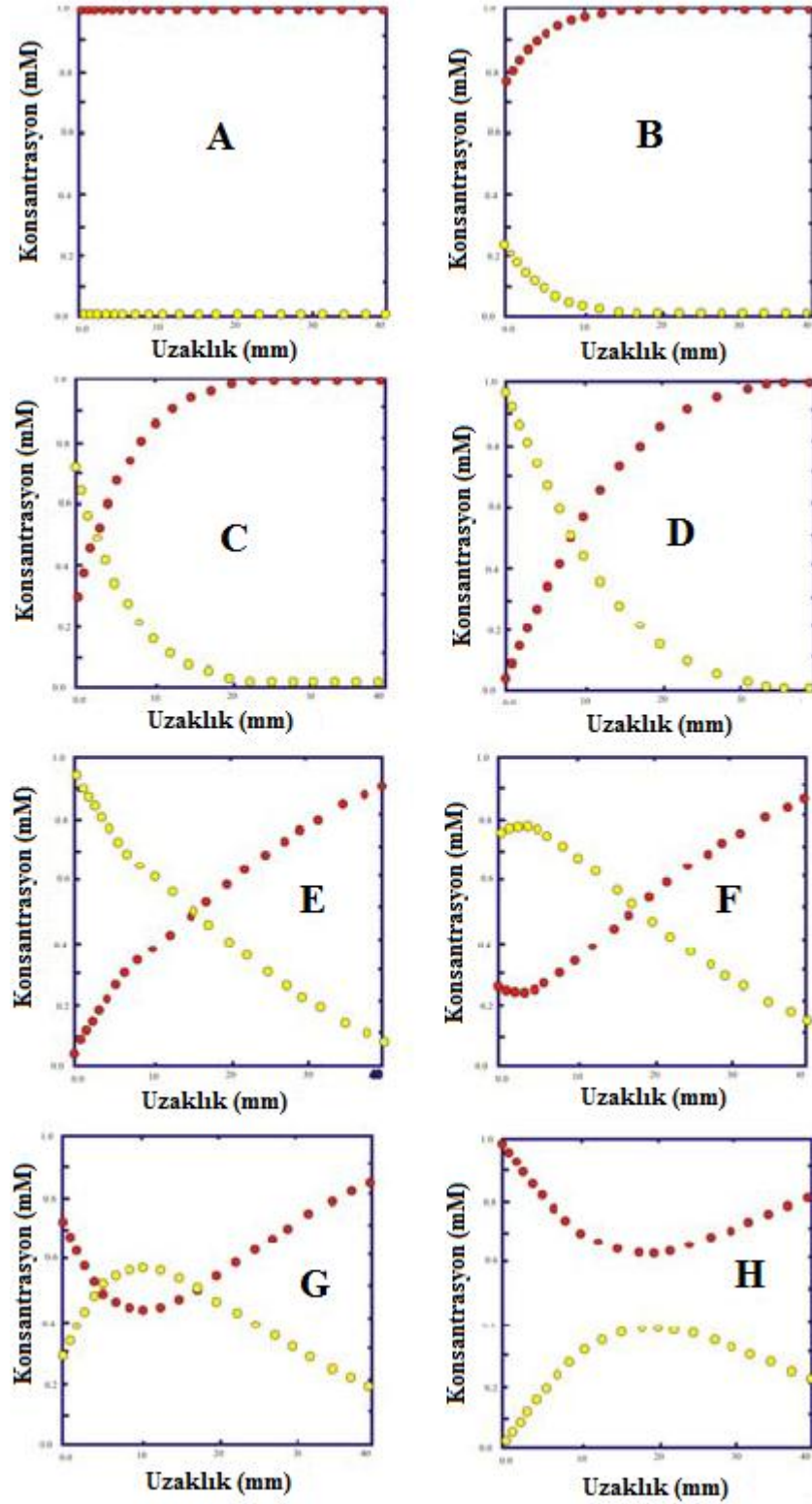
Dönüşümlü bir elektrokimyasal reaksiyona ait voltamogram Şekil 3.11'de verildiği gibidir. Genel olarak bu voltamogramların izahı oldukça karmaşıktır. Bir voltamogramı açıklayabilmek için, Şekil 3.12'de verilen ve tarama boyunca elektrot civarında gerçekleşen konsantrasyon-uzaklık profillerinin de göz önünde bulundurulması gerekir.

Bu sistemlerde, başlangıçta ortamda sadece yükseltgen türün (örneğin Fe^{3+} iyonunun) olduğu varsayılmıştır. Bundan dolayı, ilk yarı döngü için katodik tarama yani negatif yönde potansiyel tarama seçilir.



Şekil 3.11. Dönüşümlü değişime ait voltamogram

Başlangıç elektrot potansiyeli (E_i) redoks reaksiyonunun olmadığı bölgeye ayarlanır ve bu noktada faradayik akım oluşmaz. Yani başlangıç potansiyelinde, Fe^{3+} iyonunun Fe^{2+} ye net dönüşümü yoktur. Verilen tarama hızında (v) ileri yöndeki potansiyel tarama başlatılır. Redoks potansiyeline yaklaşıldıkça (Şekil 3.11. A noktası ve Şekil 3.12. A profili), potansiyelle üstel olarak artan net katodik bir akım artışı başlar. Bu bölge, voltamogramın kinetik bölgesi olarak bilinir. Fe^{3+} iyonu Fe^{2+} ye indirgenmesinden dolayı, hem Fe^{3+} hem de Fe^{2+} için konsantrasyon gradientleri oluşmaya başlar ve bu konsantrasyon gradientlerinden aşağı difüzyon olayı gerçekleşir. İndirgenmeden dolayı net akımın başladığı bu noktada, Fe^{3+} e ait konsantrasyon gradienti en büyük değerine sahip olur (Şekil 3.11. B noktası ve Şekil 3.12. B profili). Buna rağmen, Fe^{3+} ün elektrot yüzeyine difüzyon hızına göre potansiyel taraması daha hızlı olduğu için, elektrot civarındaki Fe^{3+} iyonu gittikçe tükenecektir. Akım artışı, ana çözültiden elektrot yüzeyine Fe^{3+} iyonunun kütle transferiyle sınırlandırıldığı sürecin başladığı noktaya ulaşıncaya kadar devam eder (Şekil 3.11. C noktası ve Şekil 3.12. C profili).



Şekil 3.12. Dönüşümlü sistemlerde oluşan konsantrasyon-uzaklık profilleri (Gosser 1993)

*●●●: Fe^{3+} , ○○○: Fe^{2+}

Bu noktada, Nernst eşitliğini sağlamak için gerekli olan Fe^{3+} iyonu sadece difüzyonla sağlanmaya başlar. Oluşan katodik pikin sahip olduğu redoks potansiyeli, elektrot yüzeyine ulaşan bütün Fe^{3+} 'ün ani olarak Fe^{2+} 'ye indirgeyecek kadar negatiftir. Bundan dolayı, bu noktadan itibaren akım, Fe^{3+} 'ün elektrot yüzeyine doğru olan kütle transfer hızına bağlı olarak değişir. Ayrıca, C noktasında, Fe^{3+} 'ün elektrot konsantrasyonu sıfır olarak kabul edilir ve bu noktada oluşan akım ana çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olur. Bu noktadan itibaren, difüzyon tabakasının büyümesi ile azalan konsantrasyon gradientinden dolayı Fe^{3+} 'ün elektrot yüzeyine difüzyonu azalmaya başlar ve buna bağlı olarak akım da azalır (Şekil 3.11. D noktası ve Şekil 3.12. D profili). Bütün bunların sonucunda katodik pik oluşur. Bu bölgede akımdaki azalma hızı geçici olarak zamanın kareköküyle orantılıdır. Difüzyon tabakasının büyümesinden dolayı konsantrasyon gradienti sürekli olarak azalır. Bundan dolayı, difüzyon akımı sürekli düşer ve sabit bir değer alır. Bu noktadan (Şekil 3.11. E noktası ve Şekil 3.12. E profili) itibaren potansiyelin artması akımı etkilemez.

Elde edilen dönüşümlü voltamogram, tarama hızının yüksek olmasından dolayı oluşan tükenmenin sonucu olarak, bilinen polarografik sigmoidal dalga şeklinin aksine pik şekline sahiptir. Diğer voltametrik metotlarda, tarama hızı yavaş olduğu için oluşan pikten sonra difüzyon tabakası gerekli dengeyi sağlar. Tarama hızının artırılmasıyla difüzyon akışı dengeyi sağlayamaz ve plato bozularak pik şeklini alır. İndirgenme işleminden kaynaklanan pik, katodik pik akımı olarak ifade edilir ve $25^{\circ}C$ 'de yarı pik potansiyelinin ($E_{1/2}$) 28,5 mV daha negatifinde meydana gelir. Bir süre sonra ulaşılan tepe potansiyelinde, tarama yönü ters çevrilir (E_{SW}). Taramanın ters döndürülmesiyle, redoks potansiyeline yakın potansiyellere kadar akımın zamanla $t_{1/2}$ olacak şekilde düşüşü devam eder. Yani indirgenme belli bir süre daha devam eder ve akım ters istikamette yani yükseltgenmeyi sağlayacak şekilde yönelir. Birinci taramadaki aynı değişimler, bu sefer yükseltgenme için cereyan eder (Şekil 3.11. G ve H noktaları ve Şekil 3.12. G ve H profilleri). Bu işlem sonucu, belli bir noktadan sonra öncekine zıt işaretli pik oluşur ve anodik pik akımı elde edilir. Anodik pik, $E_{1/2}$ 'in 28,5 mV daha pozitifinde meydana gelir. Eğer sistem difüzyon kontrollü ise (dönüşümlü sistemlerde normal durum), hem Fe^{3+} hem de Fe^{2+} için difüzyon Fick yasalarına uyacaktır.

Dönüşümlü voltametri difüzyon kontrolünü sağlamak için hareketsiz çözeltilerde gerçekleştirildiğinden konsantrasyon gradientinin zamanla değişimi Şekil 3.11 ve 3.12'de gösterildiği gibi her bir nokta için farklı şekilde elde edilecektir.

Dönüşümlü sistemlere ait voltamogramlarda;

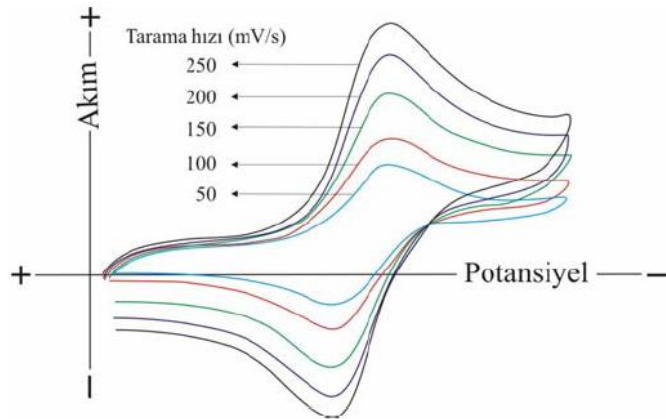
- Yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) formal potansiyele eşittir. Ayrıca katodik ve anodik pik potansiyelinin orta noktası formal potansiyele tekabül eder.

$$E_{1/2} = E^{o'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3.4)$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark,

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 2.218 \frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p = \frac{58}{n} \text{ mV} \quad (25^0\text{C}) \quad (3.5)$$

şeklindedir. Bu değer literatürlerde 57-59 mV arasında verilmektedir. Pratikte, bazı etkilerden dolayı (çözeltinin direnci, matematiksel düzenleme vb.) bu değer 60-70 mV civarında olabilmektedir.



Şekil 3.13. Dönüşümlü sistemlerde tarama hızının etkisi

- Katodik ve anodik pik akımlarının oranı birine eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \cong 1 \quad (3.6)$$

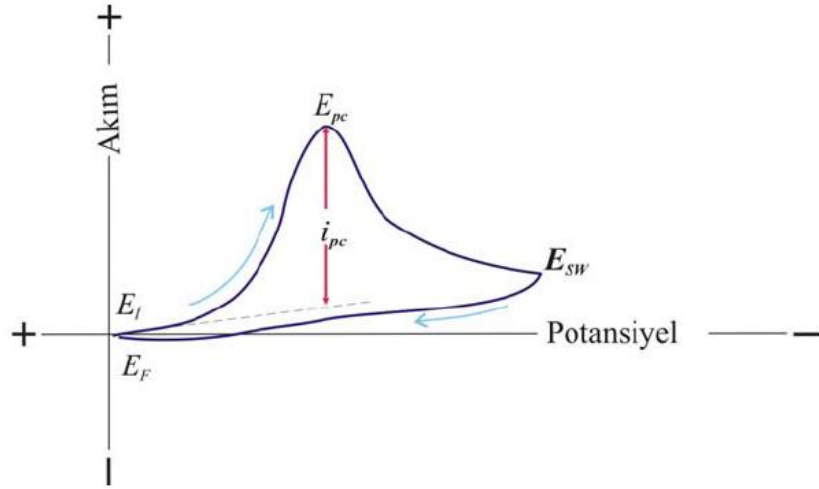
- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliği geçerlidir (Bard ve Faulkner 2001).

$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte, i_p , pik akımı (Amper); C , elektroaktif türün çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3); A , çalışma elektrotunun yüzey alanı (cm^2); D , elektroaktif türün difüzyon katsayısı (cm^2/s); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi pik akımı tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değişir.

$$i_p \propto \sqrt{v} \quad (3.8)$$

- Dönüşümlü reaksiyonlarda en önemli parametrelerden bir tanesi de anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olmasıdır (Şekil 3.13). Yani, tarama hızının artışıyla yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez.



Şekil 3.14. Dönüşümsüz sistemlere ait voltamogram

Dönüşümsüz sistemlere ait voltamogramlar aşağıda açıklanan özelliklere sahiptirler.

- Dönüşümsüz sistemlerde yarı-dalga potansiyeli dönüşümlü durumlardan farklıdır. Dönüşümlü sistemlerde yarı-dalga potansiyeli kullanılırken, dönüşümsüz sistemlerde geri veya ileri pik gözlenmediğinden, elde edilen pik potansiyeli, anodik veya katodik potansiyel ile ifade edilir (Şekil 3.14).
- Katodik ve anodik pik potansiyelleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$E_{pc} - E_{p/2} = 1.86 \frac{RT}{n\alpha F} \text{ veya } E_{pc} - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} \text{ mV} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (3.9)$$

eşitlikleri geçerlidir. α transfer katsayısıdır ve bu katsayının azalması dönüşümsüzlüğün arttığı yani piklerdeki simetrinin bozulduğu anlamına gelir.

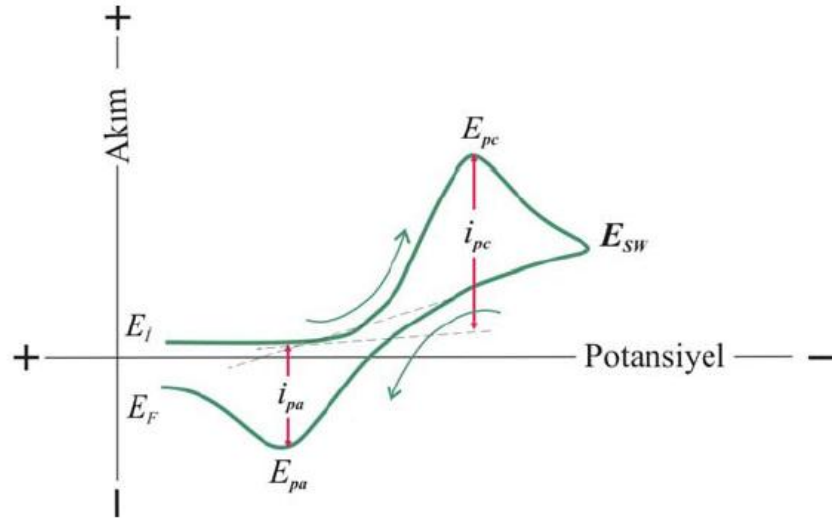
- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliğinin farklı bir türevi geçerlidir.

$$i_p = 0,4463nFAD^{1/2}v^{1/2}C^* \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10'dan da görüldüğü gibi, dönüşümsüz sistemlerde pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Bununla birlikte, tarama hızına bağlı olarak pik potansiyelinde kayma da meydana gelir.

$$i_p \propto \sqrt{v} \quad (3.11)$$

Şekil 3.15'deki gibi voltamogramlara sahip yarı-dönüşümlü sistemler, aşağıda verilen özelliklere sahiptirler.



Şekil 3.15. Yarı dönüşümlü sistemlere ait voltamogram

Yarı dönüşümlü sistemlerde de yarı-dalga potansiyeli formal potansiyele eşittir.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3.12)$$

Eğer, $\alpha \approx 0,5$ ise (voltamogram simetrik ise),

$$E^0 \approx E^{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2} \quad (3.13)$$

ifadesi kullanılabilir.

- Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark;

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| > 2.218 \frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p > \frac{59}{n} \text{mV} \quad (25^0\text{C}) \quad (3.14)$$

şeklindedir. Ayrıca, dönüşümlü sistemlerden farkı ΔE_p 'nin tarama hızıyla artmasıdır.

- α değeri yaklaşık 0,5 ise katodik ve anodik pik akımlarının oranı bire eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1 \quad (3.15)$$



Şekil 3.16. Yarı-dönüşümlü sistemlere tarama hızının etkisi

- Pik akımı tarama hızıyla artar. Ancak bu artış belli bir oranda değildir. Çünkü yarı-dönüşümlü sistemlerde elde edilen piklerin tarama hızı ile artışı hem dönüşümlü artmayı

hem de dönüşümsüz artmayı içerir. Yani, her iki durumda da pik akımının tarama hızının karekökünün bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Sadece katsayıları yani eğimleri farklıdır. Yarı-dönüşümlü sistemler, belli bir noktaya kadar dönüşümlü artışa, belli bir noktadan sonra da dönüşümsüz artışa uyar (Şekil 3.16).

3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz

Bu yöntemde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılır.



Yukarıdaki reaksiyon için, zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Böylece potansiyel ayarlanarak seçici bir reaksiyon gerçekleşecektir. Bu sistemde çalışma ve karşıt elektrotun yanı sıra referans elektrotta kullanılmaktadır. Nernst denklemine göre, zamanla elektroaktif maddelerin konsantrasyonları değişeceğinden, potansiyostat kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyeli daima sabit tutulur. Bu teknik sayesinde akım da kontrol edilerek, elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

Polimerik tiyonin ince filmlerinin oluşturulması için dönüşümlü voltametri tekniği ile çok sayıda potansiyel çevrimin yapılmasının yanısıra, tiyonin molekülünün oksidasyon potansiyelinde potansiyel kontrollü elektroliz de uygulanmıştır.

3.2.1.c. Kronoamperometri

Bir potansiyel basamak tekniği olan kronoamperometride, çalışma elektrotunun potansiyeli ani olarak değiştirilir ve durgun ortamda akım-zaman ilişkisi incelenir.

Bir elektrot yüzeyinde,

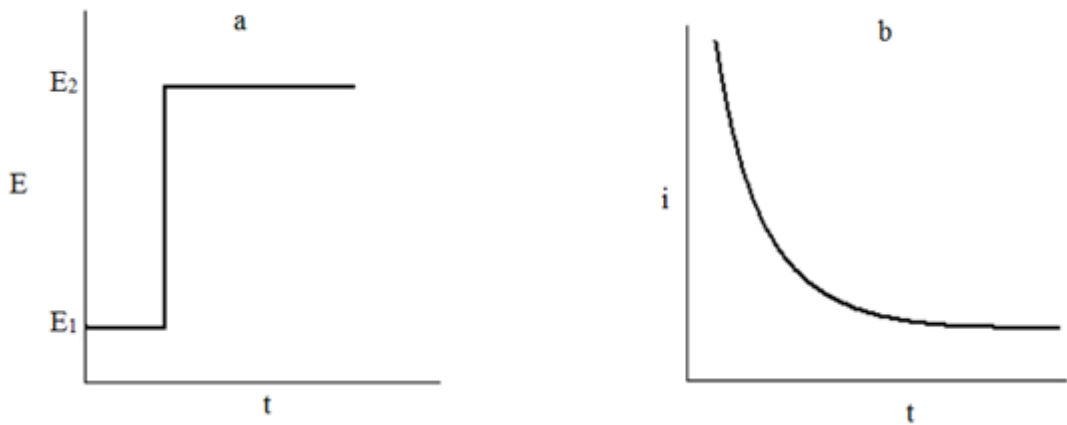


reaksiyonunun yürüdüğünü ve başlangıçta çözeltide yalnız Ox maddesinin bulunduğunu varsayalım. Kronoamperometride çözeltiye daldırılan çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel-zaman grafiği Şekil 3.17.a'da gösterildiği gibidir.

Önce çalışma elektrotuna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra potansiyel ani olarak E_2 'ye değiştirilir. E_2 potansiyeli, indirgenme difüzyon kontrollü olacak şekilde seçilir. E_2 ; difüzyon sınır akımının plato bölgesinden, E_1 ; elektroaktif maddenin indirgenmediği ve artık akımın olduğu herhangi bir potansiyel seçilir. Potansiyel E_2 değerinde belirli bir süre sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimi aşağıdaki Cottrell eşitliğinde verildiği gibidir.

$$i = (nFAD^{1/2}C_0)/(\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte, i , akım (Amper); A , elektrot alanı (cm^2) n , aktarılan elektron sayısı; D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); F , faraday sabiti (96.485 C/eq); C_0 , elektroaktif maddenin başlangıç konsantrasyonu (mol/cm^3); t , zaman (s) olarak verilmiştir.



Şekil 3.17. Kronoamperometride a) çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel programı, b) elde edilen akım-zaman eğrisi

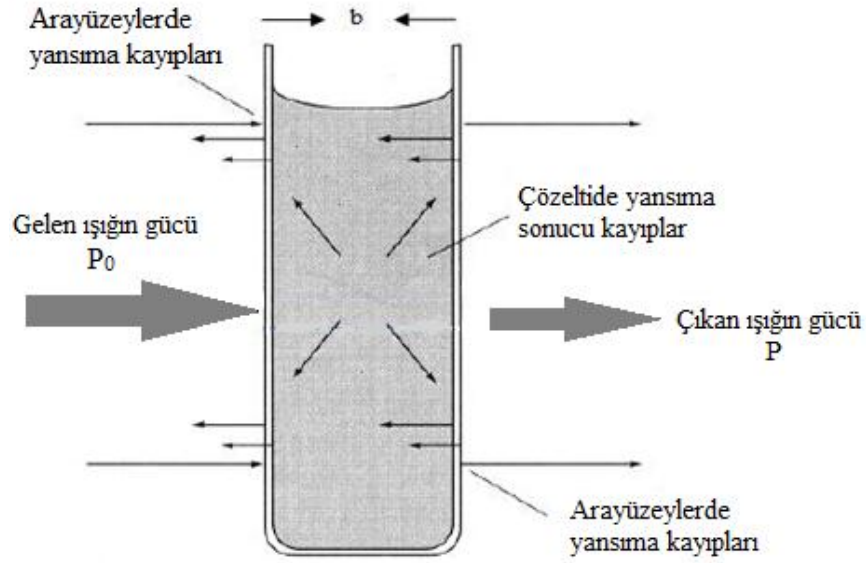
E_1 potansiyelinde reaksiyon olmaz, E_2 potansiyelinde ise akım difüzyon kontrollüdür. Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu grafik yardımıyla bir elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da bulunabilir. Ancak deneyin güvenilir olması için zaman aralığının geniş tutulması gerekir.

Çalışmalarda polimerik tiyonin ince filmleri oluşumu için uygulanan potansiyel kontrollü elektroliz esnasında kronoamperometrik veriler (i-t eğrileri) oluşturularak tiyonin molekülünün elektropolimerizasyon kinetiği incelenmiştir.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-Visible) absorpsiyon spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi, bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. Absorpsiyon prosesi, elektromanyetik radyasyonun katı, sıvı veya gaz ortamdan geçerken, bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulmasıdır. Bu proses, Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Radyasyonun absorpsiyonu, yansımaları ve saçılması (Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., 1998)

Lambert-Beer kanununa göre;

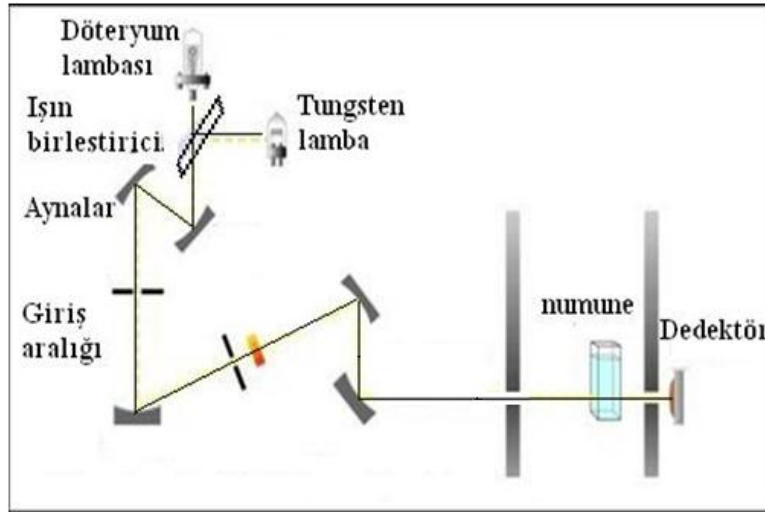
$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte, A; Absorbans, T; geçirgenlik, P_0 ; gelen ışının gücü, P; çıkan ışının gücü, ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c; numune konsantrasyonu (mol/L)'dur.

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorplayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılırlar.

Her bir molekül için absorpsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış türlerin yaşam süreleri kısa olup (10^{-15} - 10^{-13} s) çeşitli ışımaları ve ışımaz durumlarda ile absorplanan enerjiler dışarı verilir.

Moleküler absorpsiyon ölçümleri için kullanılan çift ışın yollu spektrofotometre Şekil 3.19’da verilmiştir. Bu cihazlarda bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için kuvvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce ışın numuneden geçer, daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür. UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları Shimadzu Europe - UV- 3101 PC cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.19. Çift ışık yollu UV-görünür bölge spektrometresi

3.2.2.b. İnfrared (IR) spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, görünür ve mikrodalga bölgeleri arasındaki infrared bölgede, elektromanyetik dalganın moleküller ya da kimyasal gruplar tarafından soğurulmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin yapısının buna bağlı olarak, kimyasal özelliklerinin aydınlatılması, yapı tayini, bağ titreşimleri ve ayrıca hidrojen bağlarının bulunması, bağ uzunlukları ve bağ açılarının bulunması mümkündür. İnfrared

spektroskopisi tekniği, belirli dalga boylarında örnek hücre sine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesi prensibine dayanır

İnfrared ışık soğurulması durumunda, bir molekülün titreşimsel ve dönmesel enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir. Bir titreşimin infrared spektroskopisinde incelenebilir olabilmesi için, molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Sadece bu şartlar altında ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin genliğinde bir değişime neden olur. O₂, N₂, Cl₂ gibi tek tip atomlu türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon göstermezler.

Spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm⁻¹ dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 µm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu üç bölgenin yaklaşık sınırları Çizelge 3.1'de verilmiştir. 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 (NIR) bölgesi; su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve bazı yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır.

Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu (λ) aralığı (µm)	Dalga sayısı (ν) aralığı(cm ⁻¹)	Frekans (ν) aralığı (Hz)
Yakın	0,78-2,5	12800-4000	3,8.10 ¹⁴ -1,2.10 ¹⁴
Orta	2,5-50	4000-200	1,2.10 ¹⁴ -6,0.10 ¹²
Uzak	50-1000	200-10	6,0.10 ¹² -3,0.10 ¹¹

İnfrared yansıma spektrometri, polimer filmler ve fiberler, gıdalar, kauçuklar, tarım ürünleri ve birçok benzeri maddeler gibi katı numunelerle ilgili pek çok uygulama alanı bulmuştur. Birçok cihaz üreticileri son zamanlarda infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek cihazı aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. IR çalışmaları, Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometresi ile yapılmıştır.

3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

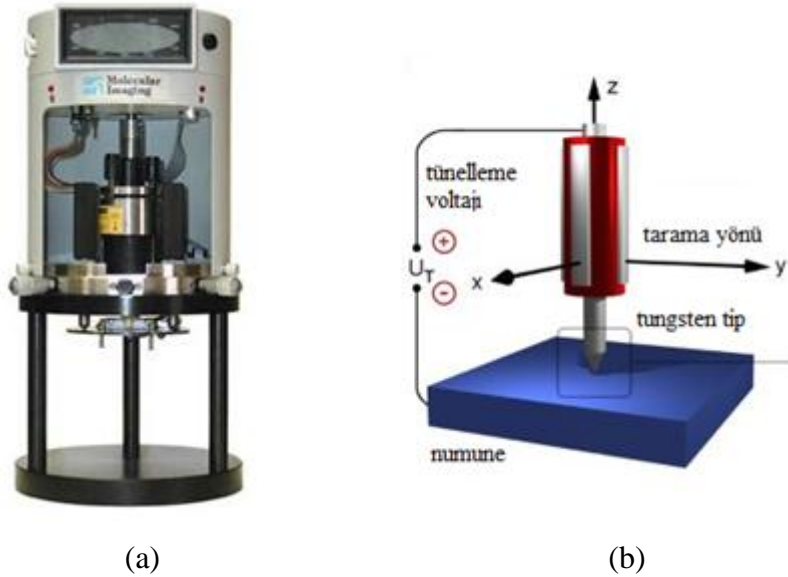
Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık gösterir. Bu nedenle katı yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, yarıiletken ince film teknolojisi, korozyon ve adezyon 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 (uç) mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir (Skoog 1998).

Taramalı prob mikroskopları (SPM), yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümü kabiliyetine sahiptirler. Optik ve elektron mikroskoplarından farklı olarak taramalı prob mikroskopları sadece numunenin yanlamasına x ve y eksenlerinde yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da inceleme yapar. Taramalı prob mikroskoplarının x ve y yönlerinde ayırıcılığı ideal numuneler için en iyi cihazlar kullanıldığında, 0,1 Å'e kadar çıkabilir. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) en genel kullanılan taramalı prob mikroskoplarıdır.

3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

STM; yüzey karakterizasyonu, yüzey bozuklukları, moleküllerin büyüklükleri ve yerleşimleri, çok yüksek çözünürlükte atomların uzaydaki görüntüleri hakkında bilgi verir. STM, atomik ölçekte çözünürlük sağladığı için bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel alanlarda geniş kullanıma sahiptir. STM’de, çok ince metalik bir ucu iletken numuneye birkaç Å yaklaştırılıp uç ile numune arasına ($U \leq 4V$) bir voltaj uygulanması durumunda; uç, numune ile fiziksel temas halinde olmamasına rağmen numuneden uca veya uçtan numuneye doğru küçük bir elektrik akımı (0,01–50 nA) akar. Bu olay ‘Elektron Tünellemesi’ olarak adlandırılır. Akım veya uç pozisyonunda meydana gelen değişimlerden yüzeyin haritası çıkarılabilmektedir. Tünelleme akımının uç–numune aralığına üstel bağlılığı yüksek dikey çözünürlükte sonuçlanır. 0,01 Å’a kadar dikey çözünürlük elde edilirken, enine çözünürlük yaklaşık 0,1 Å’dur. STM, çok yüksek vakum (UHV) ortamlarda kullanılabilir. Şekil 3.20’de STM tarayıcı kısmının şematik gösterimi verilmiştir.



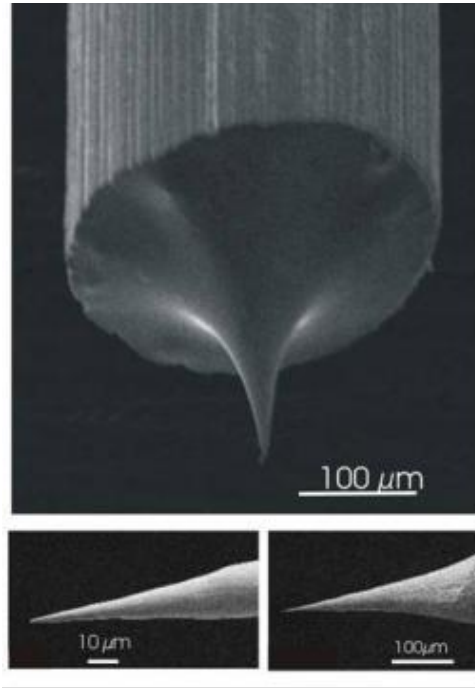
Şekil 3.20. Taramalı tünelleme mikroskobu (a) ve şematik görünüşü (b) (Woedtke 2002). *(a)’daki cihazla hem STM hem de AFM ölçümleri yapılabilmektedir.

Sabit akım modunda ölçüm yapılması durumunda Z-piezoyu (uç numune arasındaki boşluğu) kontrol etmek için bir geri besleme devresi kullanılmalıdır. Tünelleme akımı

(0,01-50 nA) akım yükseltici tarafından gerilime çevrilir. Tünelleme boşluğuna göre çizgisel bir tepki almak için sinyal logaritmik bir yükseltici tarafından çevrilir. Logaritmik yükseltici daha önceden belirlenmiş bir voltaj ile karşılaştırılır. Hata sinyali geri besleme devresine geçirilir. Bu da akım belirleme noktası ve tünelleme akım küçülmesi arasındaki farkı tutmak amacıyla voltajı Z-piezoya uygular. Gürültü sinyal oranını düşük seviyede tutmak için dikkatli olunmalıdır. Ayrıca ölçümlerin hatasız olması için geri besleme tepki zamanı da en aza indirilmelidir.

İyi atomik çözünürlük elde etmek için uç-numune arasının 0,01 A'da sabit tutulması gerekir. Bu yüzden iç titreşimleri azaltmak veya dış titreşimlerden sistemi arındırmak kesinlikle gereklidir. Çevresel titreşimler arasında; binanın titreşmesi (15–20 Hz), koşan insanlar (2–4 Hz), vakum pompaları, ses sayılabilir.

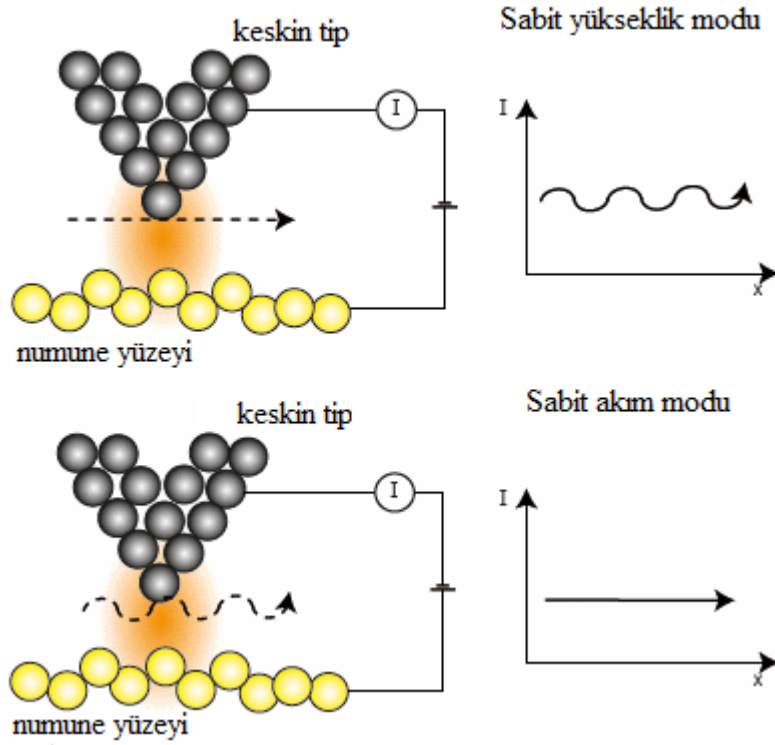
STM sisteminde uç, en ustalık isteyen bölümdür. Kaba yapıları ölçmek için küçük bir eğime ihtiyaç duyar. Atomik çözünürlük için tek atomik ucu olan bir mini tipe ihtiyaç vardır. Uçlar genellikle tungsten (W), platin (Pt), altın (Au) ya da Platin-İridyum (Pt-Ir) telinden yapılıdır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Tungsten tipin SEM görüntüsü

* Elektrokimyasal aşındırma ile elde edilen çok ince uç kısmı

STM'in çalışmasının arkasındaki temel fikir çok basittir. Çok sivri uçlu iletken tip, incelenecek yüzeye yaklaştırılır. Tip, yüzey içindeki pozitif iyonlara çekildiği için, yüzeydeki bir elektron, yüzey ve tip arasındaki boş uzay içindeki bir elektronun sahip olacağından daha düşük bir toplam enerjiye sahip olur. Aynı şey tipin ucundaki elektronlar için de doğrudur. Klasik Newton mekaniğinde, elektronlar yüzey ve uç arasında hareket edemezler. Fakat elektronlar kuantum mekaniğine uydukları için yüzey ve uç arasındaki boşluk engelinden tünelleme yapabilirler.



Şekil 3.22. STM tekniğinin sabit akım ve sabit yükseklik modlarının şematik gösterimi

STM tekniğinde iki farklı çalışma modu vardır. Sabit akım modu: Tip, geri besleme devresi kullanılarak, akım sürekli sabit kalacak şekilde dikey olarak ayarlanır. Akım yerel durum yoğunluklarıyla orantılı olduğundan dolayı tarama esnasında uç, belirli bir sabit durum yoğunluğunu takip eder. Bu modda önce yüzey ve uç arasında uygun bir çalışma voltajı (2 mV ile 2 V arası) uygulanır. Ancak o zaman ölçülebilir. Tünelleme akımı elde etmek için uç, yüzeye yeteri kadar yaklaştırılır. Tünelleme akımı I ölçülürken, uç yüzeyi tarar. Bir geri besleme devresi tünelleme akımını sabit tutmak için

dolayısıyla uç ve yüzey arasındaki L uzaklığını sabit hale getirmek için, ucun dikey konumu Z'yi değiştirir, (X,Y; yanal koordinatlar) yan konumuna göre Z'nin grafiği çizilerek yüzeyin bir resmi yani görüntüsü yapılır. Bu mod tarihsel olarak ilk kez kullanılmıştır. Atomik olarak düzgün olmayan yüzeyleri incelemek için kullanılabilme avantajına sahiptir. Bununla beraber geri besleme devresi taramanın son derece yavaş olarak yapılmasını gerektirir. Sonuç olarak taranan örnek, görüntü bozukluklarından kaçınmak için uzun süre yerinde sabit tutulmalıdır.

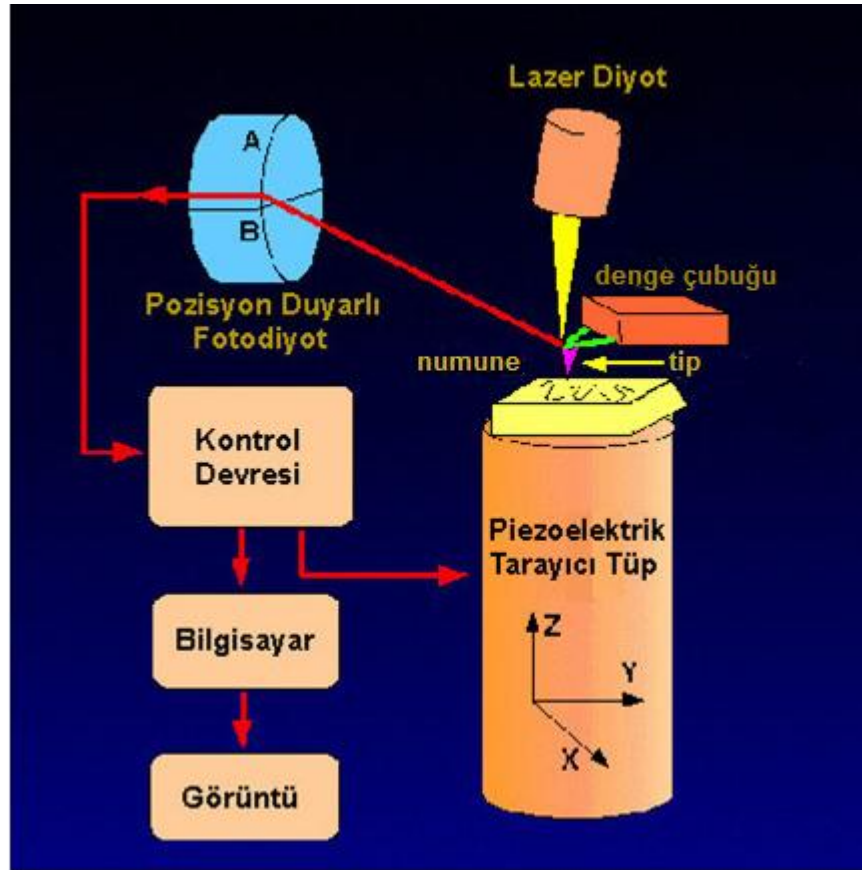
Sabit yükseklik modu: Bu modda ucun dikey pozisyonu değişmez. Bu mod atomik açıdan düz yüzeyler için uygundur. Akım monitörde izlenirken sabit voltajda ve hemen hemen sabit yükseklikte yüzeyi tarar. Sabit yükseklikli mod, atomsal düz yüzeyleri daha hızlı (sabit akım modundan 100 kez daha hızlı) taramayı sağlar. Çünkü uç yüzey üzerinde her noktada aşağı yukarı hareket etmek zorunda değildir (Şekil 3.22). STM'in en büyük dezavantajı incelenecek yüzeylerin iletken veya yarıiletken olması zorunluluğudur. Bu teknik ile yalıtkan yüzeyler incelenemez.

3.2.3.b. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) sayesinde çok sayıda iletken malzemenin yüzeyi atomik ölçekte başarılı bir biçimde araştırılmıştır. STM'nin başarıları yeni taramalı uç (probe) mikroskoplarının geliştirilmesini sağlamıştır. Bunlardan biri olan AFM, yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir.

Teknik, uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas alır. Tipik bir AFM'in çalışma prensibi oldukça basittir. Şekil 3.23'te görüldüğü üzere 'cantilever'in (denge çubuğu) sonuna yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler (10^{-11} - 10^{-6} N) denge çubuğunun sapmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir. AFM ile incelenen

numunenin yüzey topografisinden, numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. Tekniğin en büyük avantajı STM'nin aksine incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmemesidir. AFM; benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM, STM) gibi vakum gerektirmez, hava ve sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama vb. numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. Bu nedenle çok yönlü, hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemedен etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır. Morfolojik çalışmalar, PicoScan Molecular Imaging STM/AFM cihazıyla yapılmıştır.



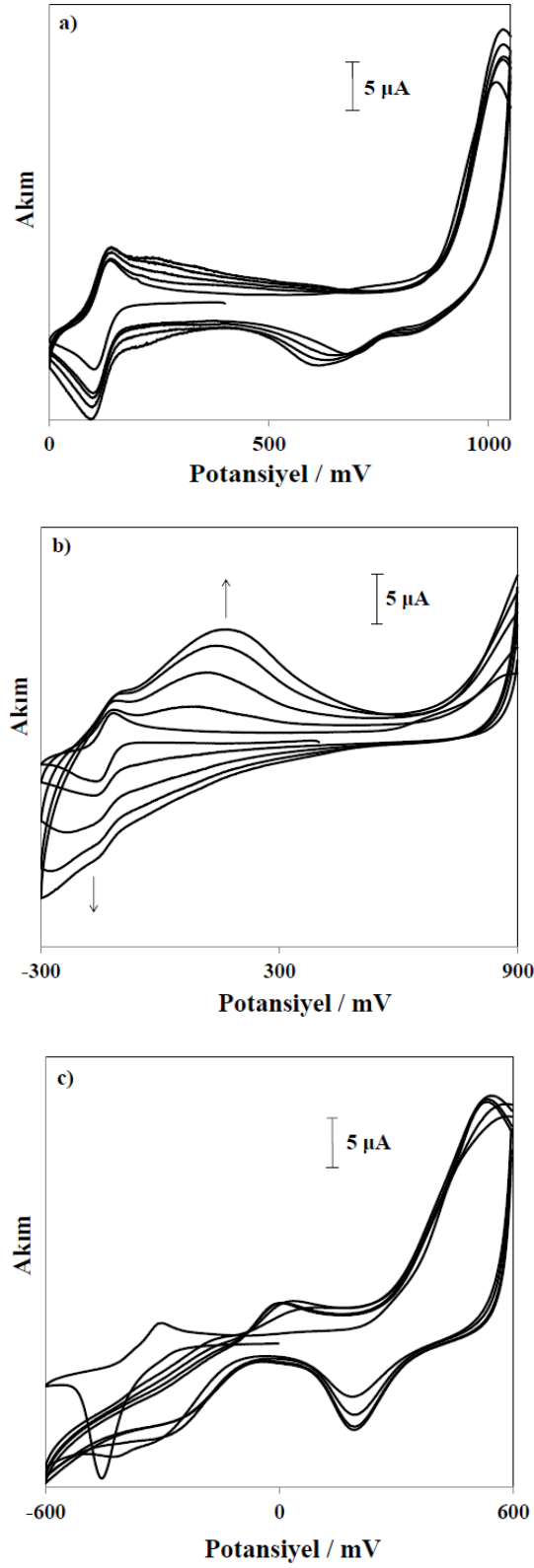
Şekil 3.23. Atomik Kuvvet Mikroskopi tekniğinin genel çalışma şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

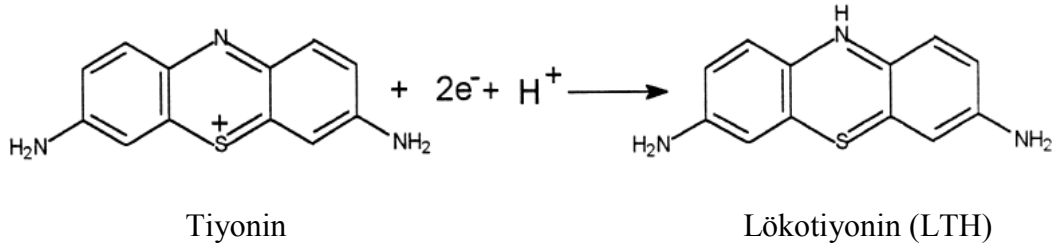
4.1. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Sentezi İçin Optimum pH'nın Belirlenmesi

Polimerik tiyonin ince filmlerinin oluşumu üzerine tiyonin monomerini içeren çözeltinin pH'sının etkisinin incelenmesi amacıyla asidik, bazik ve nötral ortamlarda elektropolimerizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. 0,1 mM tiyonin içeren, farklı pH'larda (pH: 3,0; 7,0; 12,0) hazırlanan 0,1 M fosfat tampon çözeltilerinde, altın elektrot üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1.b'deki voltamogramda (pH:7,0) çalışma elektrotunun potansiyeli, 400 mV'dan başlanarak katodik yönde tarandığında, yaklaşık -140 mV'ta ve anodik yöne çevrildiğinde yaklaşık -130 mV'ta dönüşümlü bir pik çifti karşımıza çıkmaktadır. Oluşan bu pik çiftinin Şekil 4.2'de verilen mekanizmaya göre sırasıyla tiyonin monomerinin indirgenmesine ve yükseltgenmesine karşılık gelen pikler olduğu belirlenmiştir (Zhang *et al.* 2007).

Tarama anodik yönde devam ettiğinde, yaklaşık 800 mV'tan sonra akım yoğunluğunun hızlı bir şekilde arttığı gözlemlendi. Bu potansiyel değerlerinde tiyonin molekülünün oksidasyonu ile radikalik karbokatyon formunun meydana geldiği ve oluşan radikallerin birleşmesi ile de polimerleşme reaksiyonunun cereyan ettiği ileri sürülebilir (Kaplan *et al.* 2010; Dağcı *et al.* 2011). Tarama sayısının artışı ile birlikte yaklaşık 150 mV potansiyel değerinde, ilk taramada görülmeyen yeni bir türe ait olan redoks piki görülmektedir ve bu pikin akımı tarama sayısının artışı ile birlikte artmaktadır. Ayrıca tarama sayısının artışı ile birlikte, Au elektrot üzerinde mor renkli film oluşumu da gözlemlenmektedir. Dolayısıyla bu pikin polimerik tiyonin ince film oluşumuna karşılık geldiği ileri sürülebilir. Fenotiyazin türevi boyar maddeler olan metilen mavisi (Kaplan *et al.* 2010), Azure A (Kalyoncu *et al.* 2011) ve Toluidin mavisi (Karyakin *et al.* 1999) gibi fenotiyazin türevlerinin elektropolimerizasyonu için yapılan çalışmalarda da benzer voltamogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M a) pH: 3,0, b) pH: 7,0, c) pH: 12,0 fosfat tampon çözeltilerinde, Au elektrot üzerinde elde edilen polimerik tiyoninin dönüşümlü voltamogramları *1., 2., 5., 10. ve 15. çevrimler gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Tiyonin molekülünün elektron alış-verişi

Tiyoninin elektropolimerizasyonu için nötral pH değerlerinde uygulanan çalışmalar, asidik ve bazik ortamda da gerçekleştirildi (Şekil 4.1.a ve c). Diğer boyar maddeler gibi hem monomere ait redoks çiftinin, hem de yüzeyde oluşan polimerik ince filmin elektrokimyasal davranışı pH'dan etkilenir. (Cai *et al.* 1997). Tampon çözeltinin pH'sı arttıkça tiyonin monomerine ait piklerin potansiyellerinin negatif yöne kaydığı görüldü.

Asidik ortamda (Şekil 4.1.a) proton yoğunluğundan dolayı, tiyonin monomerlerindeki simetrik $-NH_2$ grupları $-NH_3^+$ şekline dönüşmektedir. Asidik ortamda tiyonin moleküllerinin, tarama sayısı ile indirgenme-yükseltgenme redoks çiftlerinde hafif bir artış olduğu ancak yüzeyde oluşması beklenen ince filme dair pik akımında (yaklaşık 250 mV) fazla bir artış olmadığı görüldü. $-NH_3^+$ gruplarının halkadaki elektron dağılımına etkisinden dolayı tiyonin monomerlerinin polimerik ince film oluşumuna katkı sağlamadığı düşünüldü.

Bazik ortamda ise tiyonin monomerine ait indirgenme-yükseltgenme redoks pik çifti ilk taramada görülürken diğer taramalarda gözlenmedi. Bazik ortamda, tekrar eden taramalarda hem tiyonin monomerine, hem de yüzeyde oluşması beklenen ince filme dair redoks pikinin gözlenmemesinin nedeninin, indirgenme-yükseltgenme sonucu oluşan ürünün elektroaktif olmamasından kaynaklandığı tahmin edildi.

Asidik, bazik ve nötral ortamlarda alınan voltametri sonuçları, tiyoninin elektropolimerizasyonu için nötral pH değerlerinin daha uygun olduğunu göstermektedir. Tiyoninin elektropolimerizasyonu için daha önce yapılan çalışmalarda

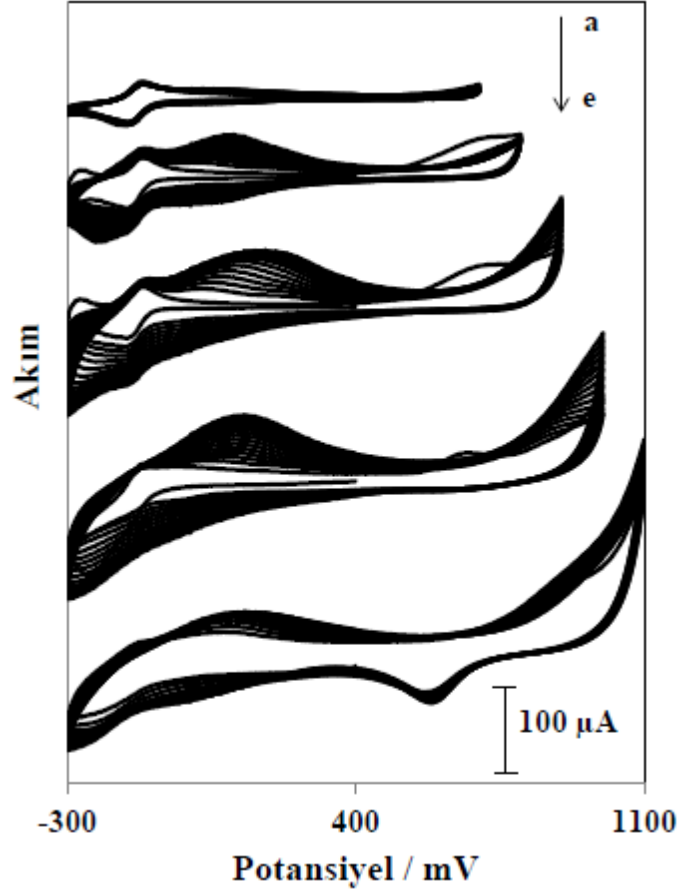
da nötral pH değerleri tercih edilmiştir (Yang *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2010). Tiyoninin elektropolimerizasyonu ile ilgili bundan sonraki çalışmalar pH 7,0 ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.2. Polimerik Tiyonin İnce Filmleri İçin En Uygun Elektrooksidasyon Potansiyelinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal polimerizasyon için önemli olan diğer parametre ise radikalik karbokasyon oluşumuna karşılık gelen elektrooksidasyon potansiyelidir. Bu potansiyel değerini belirleyebilmek için, 0,1 mM tiyonin içeren pH'sı 7,0 olan fosfat tampon çözeltisinde, iki farklı elektrot üzerinde, farklı pozitif potansiyel değerlerinden çevrim yapılarak voltamogramlar alındı ve elektropolimerizasyon özellikleri incelendi.

Bu amaçla yapılan çalışmalarda, polikristal altın elektrot ve kalem grafit elektrot (KGE) üzerinde, alınan voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, pozitif potansiyel dönüşümü radikalik karbokasyon oluşumu için gereken potansiyel değerinden düşük bir değerde (700 mV) seçildiğinde (Şekil 4.3.a ve 4.4.a) yaklaşık 150 mV'ta meydana gelmesi gereken polimerik ince film oluşumuna karşılık gelen pikin ortaya çıkmaması dikkate değerdir. Dolayısıyla 700 mV dönüşüm potansiyelinde, tiyoninin elektropolimerizasyonunun gerçekleşmediği görülmektedir.

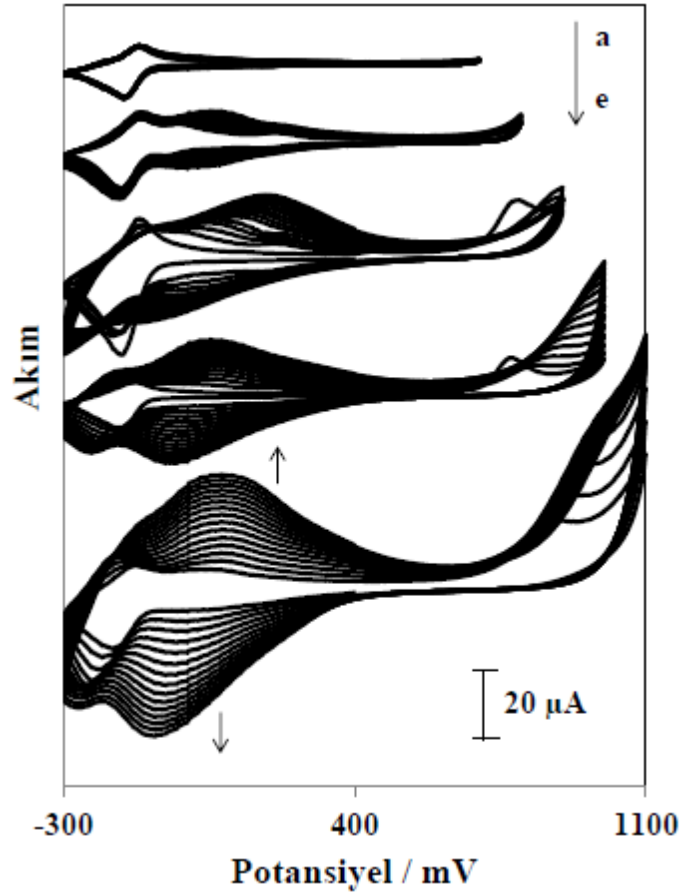
Gerek polikristal Au, gerekse KGE üzerinde alınan voltamogramlarda, pozitif potansiyel dönüşümü 800 mV'tan gerçekleştirilirse (Şekil 4.3.b ve 4.4.b), radikal karbokasyon oluşumunun sağlanmasından dolayı, polimerik film oluşumuna karşılık gelen pikler meydana gelmektedir. Schlereth ve Karyakin (1995), fenotiyazin türevlerinin elektropolimerizasyonu için katyon-radikal türlerinin 0,8 V civarında oluştuğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 4.3. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), altın elektrot üzerinde, farklı oksidasyon potansiyellerinden dönülerek, 15 çevrim sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

*Dönüşüm oksidasyon potansiyelleri: **a:**700, **b:**800, **c:** 900, **d:**1000, **e:**1100 mV.

Potansiyel dönüşümü daha pozitif potansiyellerden sağlandığında ise, KGE üzerinde polimerik film oluşum pik akımlarının arttığı görülmektedir. Altın elektrot üzerinde ise 1000 mV oksidasyon potansiyel dönüşümüne kadar polimer oluşum pik akımı artarken, 1100 mV'tan dönüşüm sağlandığında ise polimerik film oluşum pik akımının azalmasının yanı sıra, yaklaşık 600 mV'ta ilave bir redüksiyon pikinin meydana geldiği belirlenmiştir. Bu redüksiyon pikinin, Au elektrot yüzeyinde oluşması muhtemel oksit tabakasının indirgenmesine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Polimerik film oluşum pik akımındaki azalmanın sebebi, 1100 mV elektrooksidasyon potansiyelinde, tiyonin moleküllerinin radikalik karbokasyon formunun oluşumunun yanısıra, elektrotun oksit filminin meydana gelmesi olabilir (Kalyoncu *et al.* 2011).



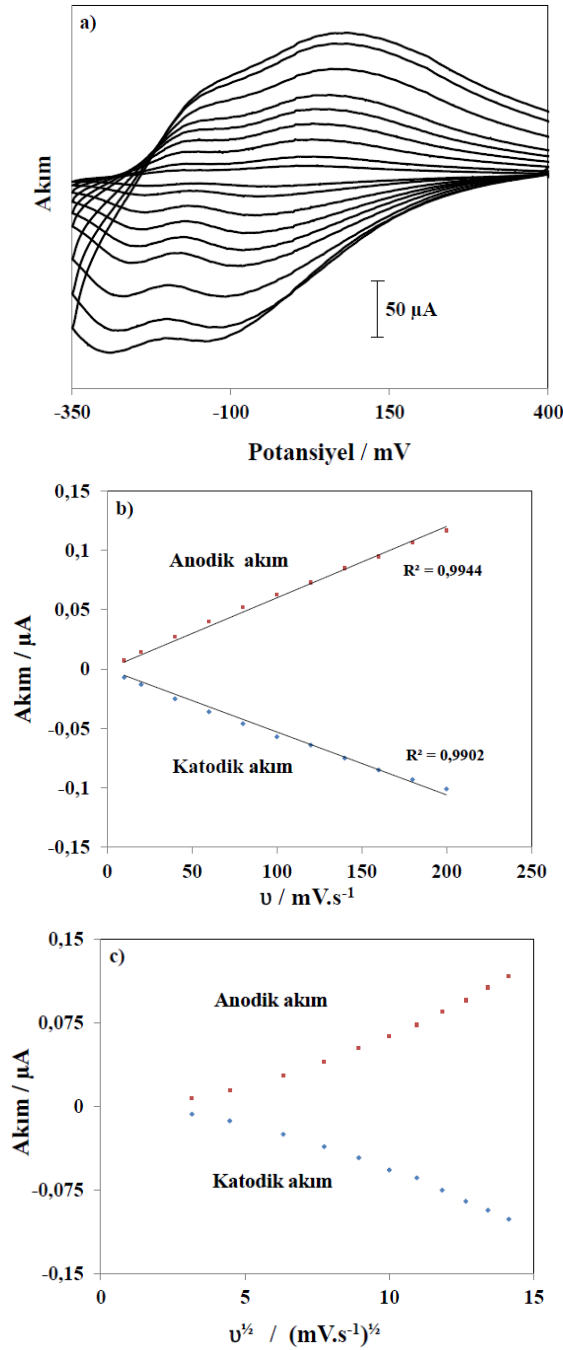
Şekil 4.4. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), KGE üzerinde farklı oksidasyon potansiyellerinden dönülerek, 15 çevrim sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

*Dönüşüm oksidasyon potansiyelleri: **a:**700, **b:**800, **c:** 900, **d:**1000, **e:**1100 mV.

4.3. Tiyonin Elektropolimerizasyonu İçin Elektrot Prosesinin Belirlenmesi

0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), 400 mV'tan başlanarak, -300 ile 900 mV potansiyelleri arasında, KGE üzerinde 50 çevrim ile polimerik tiyonin ince filmi oluşturuldu. Polimerik film ile modifiye edilen KGE'un, 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.5.a). Daha önce belirtildiği gibi, daha negatif bölgede meydana gelen pik çiftinin tiyonin monomerinin redoks çifti olduğu tahmin edilmektedir. Nispeten pozitif bölgede meydana gelen pik çiftinin ise elektrot üzerinde oluşan polimerik tiyonin ince filminin redoks çifti olduğu düşünülmektedir. Bu

voltamogramlarda monomere ait redoks çiftinin gözlenmesi, elektropolimerizasyon prosesi esnasında, oluşan polimerik ince filme tiyonin monomerlerinin hapsoldüğünü işaret etmektedir.



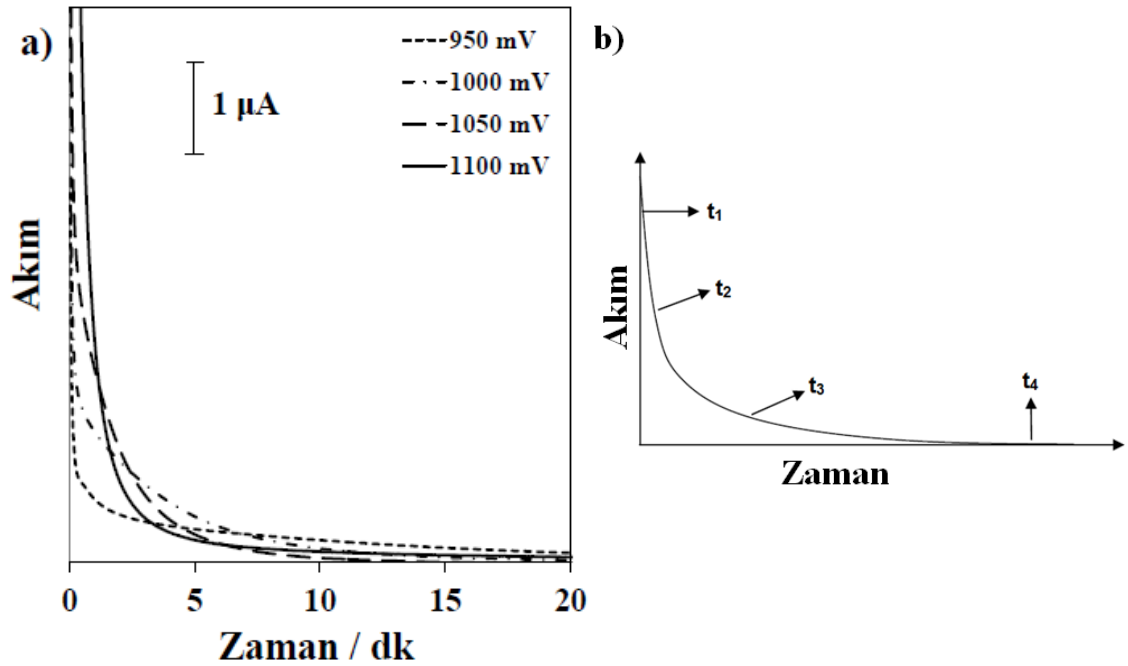
Şekil 4.5. a) Polimerik tiyonin modifiye KGE³'un, 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları. Anodik ve katodik pik akımlarının **b)** tarama hızına **c)** tarama hızının kareköküne karşı grafiği

*Tarama hızları: 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mV/s

Şekil 4.5.a'daki voltamogramlar incelenerek, polimerik film için hem anodik hem de katodik pik akımları değerleri, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı grafik edildi (Şekil 4.5.b ve c). Pik akım değerlerinin tarama hızı ile doğrusal; tarama hızının karekökü ile doğrusal olmayan şekilde değiştiği gözlemlendi. Buna göre, polimerik film oluşumu için elektrot prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğu ileri sürülebilir (Bard and Faulkner 2011). Deng ve grubu tarafından yapılan çalışmada da polimerik tiyonin ince film oluşumunun adsorpsiyon kontrollü proses ile meydana geldiği belirlenmiştir (Deng *et al.* 1998).

4.4. Polimerik Tiyonin İnce Filmleri İçin Akım-Zaman Eğrileri

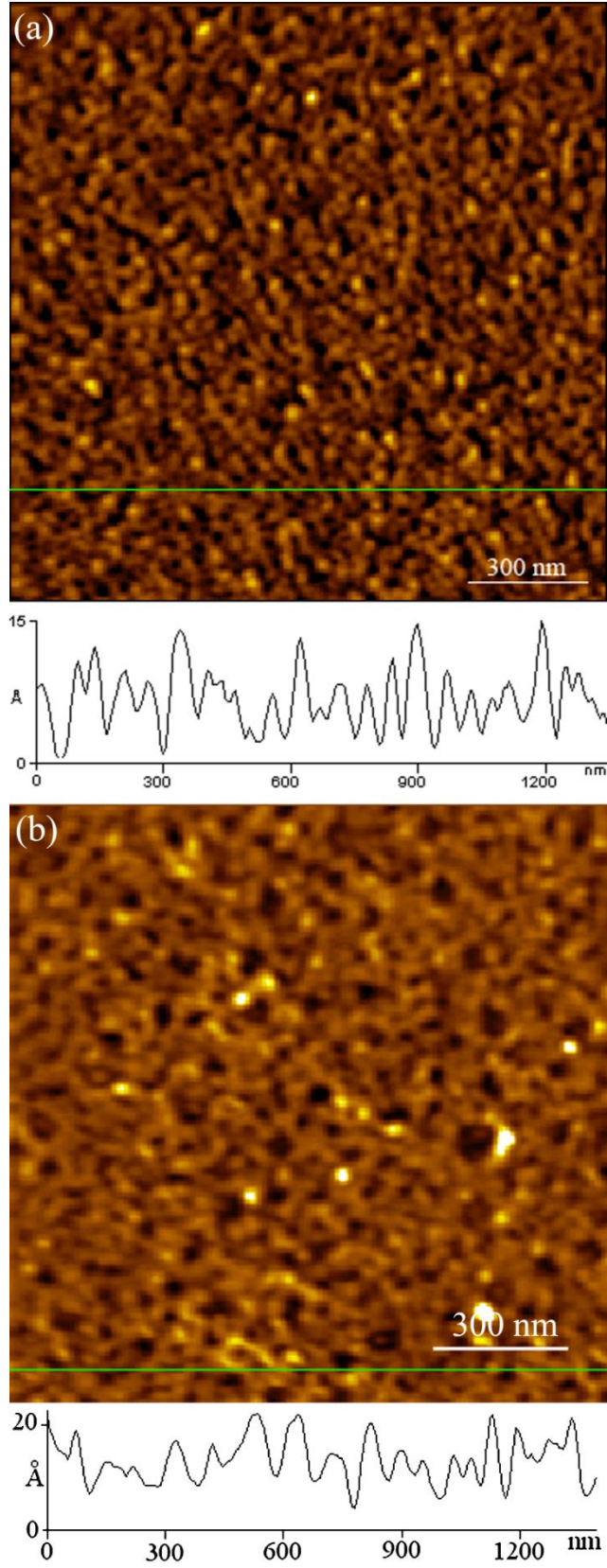
Polimerik tiyonin ince filmleri, monomer çözeltisi içerisinde çalışma elektrotunun potansiyodinamik çevrimi ile (dönüşümlü voltametri) elde edilebileceği gibi potansiyostatik uygulamalar (sabit potansiyel elektrolizi) ile de sentezlenebilir. Polimerik ince filmlerin oluşumu ile ilgili çekirdekleşme ve çekirdek gelişimi mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla potansiyostatik uygulamalar sonucu akım-zaman grafikleri elde edildi. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde, farklı elektrooksidasyon potansiyellerinde uygulanan potansiyostatik uygulamalar ile akım-zaman grafikleri elde edildi (Şekil 4.6). Kronoamperometri tekniğiyle alınan Şekil 4.6.a'daki diyagramlar incelendiğinde, tüm veriler için akım değerlerinin bir maksimum değerden başladığı ve zamanla üstel olarak azaldığı gözlemlendi. Akım değerindeki zamanla azalma Eşitlik 1.1'de verildiği gibi Langmuir (rasgele) tip adsorpsiyon prosesine uymaktadır (Bewick *et al.* 1962). Rasgele adsorpsiyonda akım yoğunluğu boş yüzey alanına bağlıdır ve moleküller yüzeyde boş olan bölgelere rasgele ve düzensiz bir şekilde adsorbe olurlar. Bu nedenle akım yoğunluğu başlangıçta boş olan yüzey nedeniyle maksimumdan başlar ve yüzeye adsorplanan moleküller nedeniyle zamanla akım yoğunluğu azalır (Şekil 4.6.b). Akım-zaman eğrilerinden, tüm elektrooksidasyon potansiyelleri için üstel azalmanın dakikalar aldığı dikkat çekmektedir. Bu durum tiyoninin elektropolimerizasyon kinetiğinin oldukça yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.6. a) 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde, farklı elektrooksidasyon potansiyellerinde potansiyostatik uygulamalar sonucu elde edilen akım-zaman eğrileri b) Langmuir (rasgele) tip adsorpsiyonu için teorik akım-zaman grafiği

4.5. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Morfolojik İncelenmesi

0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), 900 mV pozitif potansiyelinden dönüşüm yapılarak, 10 ve 30 çevrim sayılarıyla hazırlanan polimerik tiyonin ince film modifiye Au(111) elektrotun AFM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Elde edilen AFM görüntüleri incelendiğinde, Au(111) yüzeyinde ortalama 50 nm çapındaki nanopartiküllerin düzensiz olarak bir araya gelmesiyle film oluşumunun ortaya çıktığı (Şekil 4.7.a) ve film kalınlığının artışıyla da (Şekil 4.7.b) film gelişiminin düzensiz bir şekilde devam ettiği görülmektedir. Polimerik tiyonin ince filmi için alınan akım-zaman eğrilerinden elde edilen Langmuir tip (rasgele) adsorpsiyon sonucu ile morfolojik incelemelerden elde ettiğimiz sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



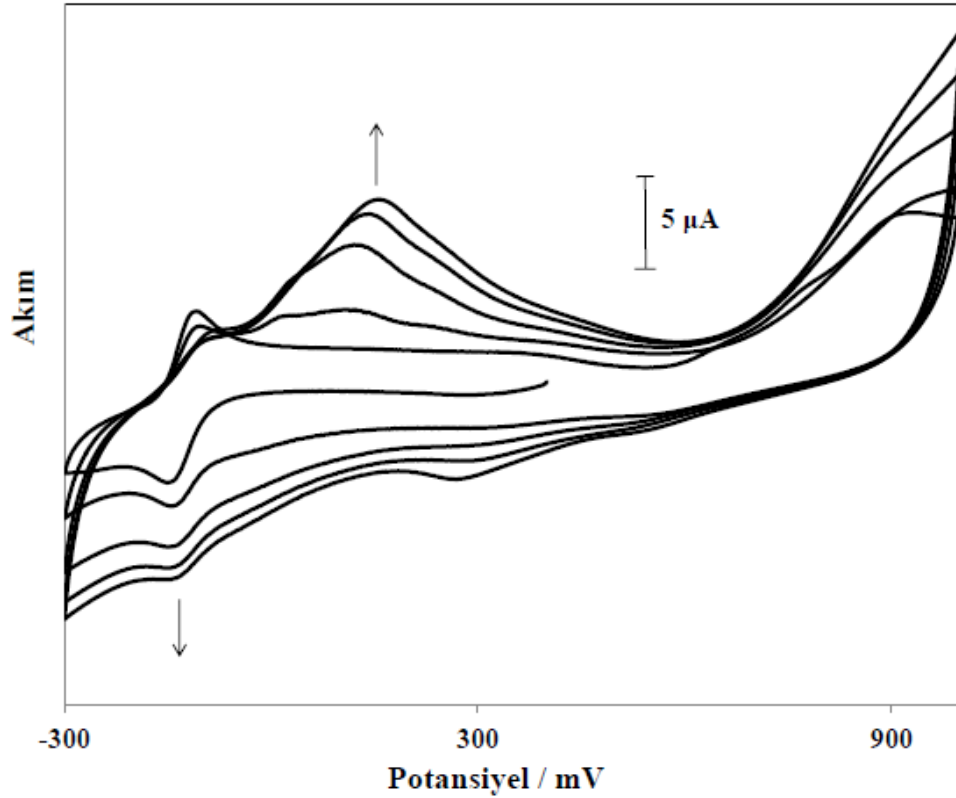
Şekil 4.7. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au(111) yüzeyi üzerinde, **a)** 10 ve **b)** 30 dönüşüm ile oluşturulan polimerik tiyonin filmlerinin AFM görüntüleri.

Daha önce bir başka fenotiyazin türevidir olan metilen mavisi ve Azure A boyar maddelerinin polimerik ince filmlerinin oluşumu için yapılan hem morfolojik, hem de kronoamperometrik incelemelerde oldukça düzenli polimerik film oluşumları gözlemlenmiştir (Kaplan *et al.* 2010; Kalyoncu *et al.* 2011). Tiyonin molekülü fenotiyazin halkasının her iki yanında iki adet primer amin grubuna sahip iken (Şekil 1.7.a), Azure A bir primer ve bir tersiyer, metilen mavisi ise iki adet tersiyer amin grubu bulundurmaktadır. Bu çalışma bu iki boyar maddenin polimerik film oluşumu çalışması ile kıyaslandığında, fenotiyazin halkasında tersiyer amin grubu sayısındaki azalma ile film yapısındaki düzenlilikte azalma olması dikkate değerdir.

4.6. Polimerik Tiyonin İnce Film Oluşumuna Yüzey Aktif Madde Etkisinin İncelenmesi

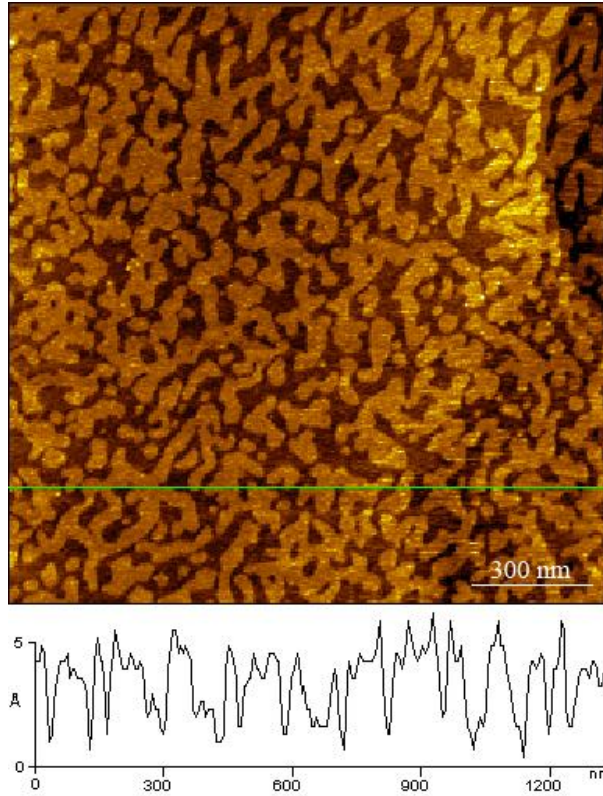
Yüzey aktif maddelerin polimerik film oluşumu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Manisankar *et al.* 2006). Biz de çalışmamızda polimerik tiyonin ince filminin oluşumuna yüzey aktif maddelerin etkisini inceledik. Yapılan çalışmalarda, anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) (Şekil 1.9) ile katyonik bir yüzey aktif madde olan setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) (Şekil 1.10) kullanıldı. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisine 0,1 mM SDS eklenmesiyle hazırlanan çözeltide çökelek oluşumu gözlemlendi. Bu sebepten dolayı SDS'nin polimerik tiyonin ince film oluşumuna etkisi incelenemedi.

0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisine (pH:7,0), 0,1 mM CTAB ilavesiyle hazırlanan çözeltide, Au elektrot üzerinde, 400 mV'tan başlanarak -300 ile 1000 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltamogram alındı (Şekil 4.8). Elde edilen voltamogram incelendiğinde, ince film oluşumuna karşılık gelen 150 mV civarındaki anodik pik akımında çevrim sayısının artışıyla birlikte yine şiddetli bir artış olduğu gözlemlendi. Bu sonuç doğrultusunda, CTAB yüzey aktif maddesinin polimerik tiyonin film oluşumunu olumlu etkilediği ileri sürülebilir.



Şekil 4.8. 0,1 mM CTAB varlığında, 0,1 mM tironin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar *1., 2., 5., 10. ve 15. çevrimler gösterilmiştir.

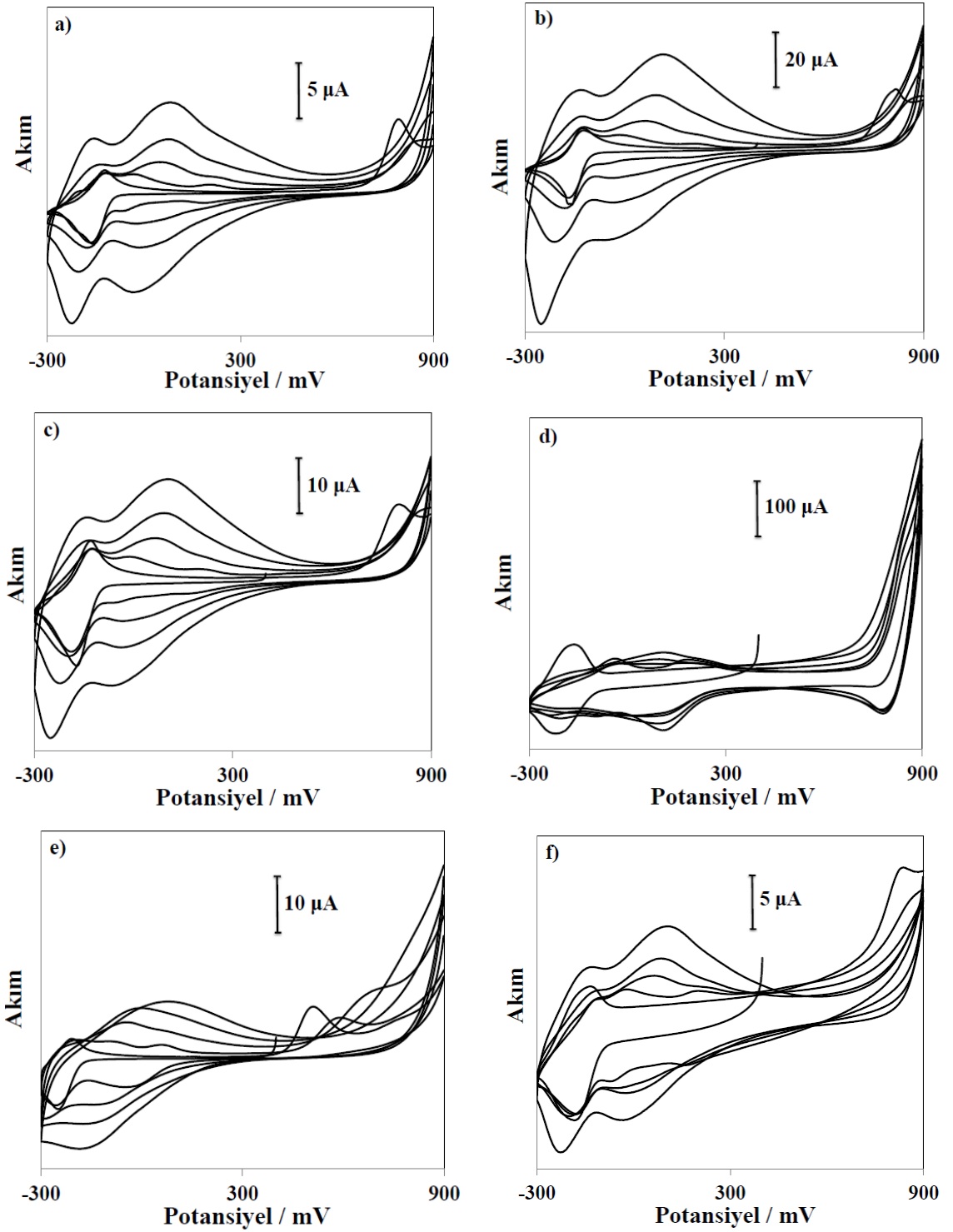
Şekil 4.9’da, 0,1 mM CTAB varlığında, 0,1 mM tironin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturulan polimerik ince film yapısının STM görüntüsü görülmektedir. CTAB yüzey aktif maddesi varlığında (Şekil 4.9) ve yokluğunda (Şekil 4.7) alınan STM görüntüleri karşılaştırıldığında, CTAB varlığında oluşturulan ince filmin daha düzenli bir yapı sergilediği gözlemlendi. Bu durum yüzeye ilgisi olan CTAB moleküllerinin Au(111) yüzeyi üzerinde kalıp görevi yapmasından kaynaklanabilir. Dolayısıyla CTAB yüzey aktif maddesinin polimerik ince film oluşumunu daha düzenli hale getirdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.9. 0,1 mM CTAB varlığında, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), 10 çevrim sayısıyla Au(111) yüzeyi üzerinde oluşturulan polimerik tiyonin ince filminin STM görüntüsü.

4.7. Polimerik Tiyonin İnce Film Oluşumuna Farklı İyonların Etkisinin İncelenmesi

Polimerik ince film oluşumuna farklı iyonların etkisini incelemek için; 0,1 M asetat, klorür, nitrat, bromür, karbonat ve sülfat iyonları varlığında, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltileri (pH:7,0) hazırlandı. Bu çözeltilerde, KGE üzerinde 400 mV'tan başlanarak, -300 ile 900 mV potansiyelleri arasında çevrim yapılarak alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Asetat, klorür, nitrat ve sülfat iyonları varlığında alınan voltamogramlarda (Şekil 4.10.a, b, c ve f), aynı elektrot üzerinde bu iyonların olmadığı durumda alınan voltamogram (Şekil 4.4.c) ile karşılaştırıldığında, meydana gelen piklerin yapısı ve potansiyellerinde çok büyük bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Bunun yanında polimerik film oluşumuna karşılık gelen piklerin akım değerlerinin daha fazla artış gösterdiği gözle çarpılmaktadır.



Şekil 4.10. 0,1 M a) CH_3COO^- , b) Cl^- , c) NO_3^- , d) Br^- , e) CO_3^{2-} , f) SO_4^{2-} varlığında 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltilerinde (pH:7,0), KGE üzerinde alınan dönüşümlü voltamogramlar

*1., 2., 5., 10. ve 15. çevrimler gösterilmiştir.

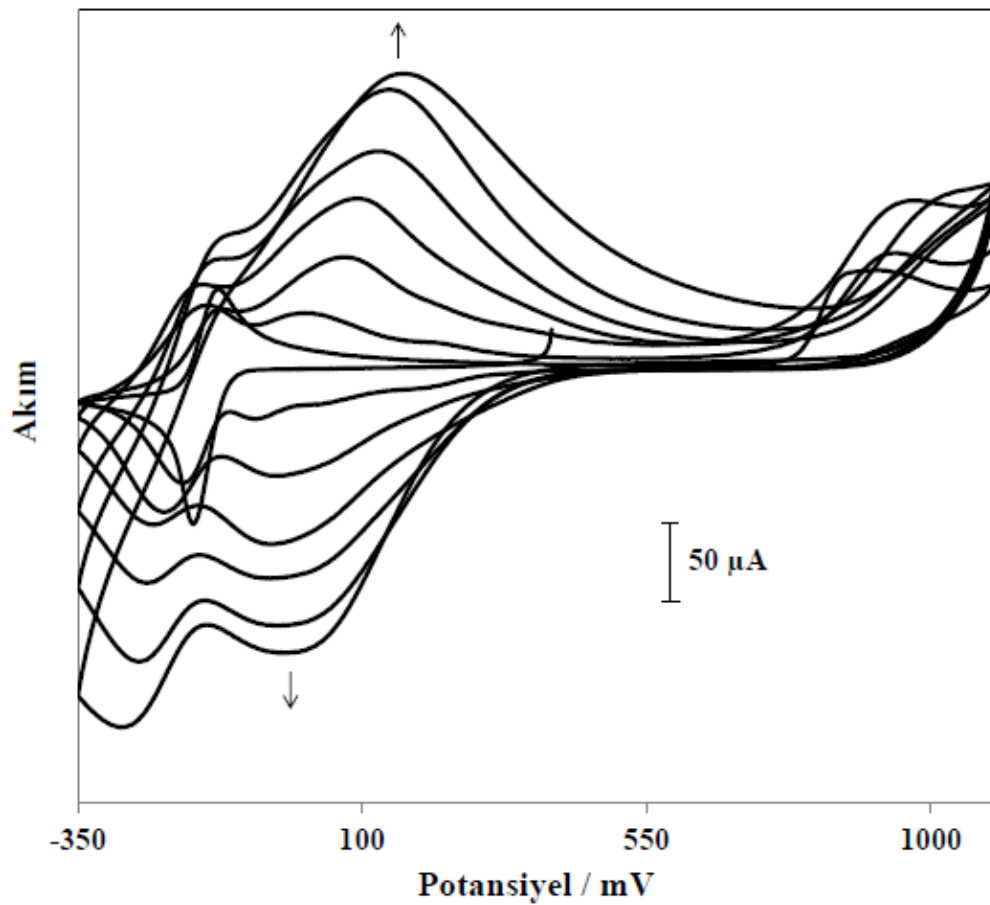
Bunun yanında bromür ve karbonat varlığında alınan voltamogramlarda (Şekil 4.10.d ve e), meydana gelen piklerin akım değerlerinin yanında, piklerin yapılarının ve potansiyellerinin de müthiş derecede değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bromür ve karbonat iyonlarının yükseltgenme potansiyelleri oldukça düşük olduğu için oluşan tiyonin radikalik karbokasyonlarını söndürerek elektropolimerizasyonu engellediği tahmin edilmektedir.

4.8. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerik tiyonin ince filmlerinin optik özelliklerini karakterize edebilmek için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları gerçekleştirildi. ITO (indiyum kalay oksit) kaplı kuartz elektrot üzerinde, 0,1 mM tiyonin monomeri ihtiva eden 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), 400 mV'tan başlanarak -350 mV ile 1100 mV arasında potansiyel çevrimi için alınan voltamogramlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu voltamogram, polikristal altın ve KGE elektrotlar üzerinde alınan voltamogramlar ile (Şekil 4.3 ve 4.4) kıyaslandığında, yaklaşık aynı şekilde polimerik ince film oluşumu gözlenirken, KGE üzerinde olduğu gibi ITO kaplı elektrot üzerinde de elektrotun oksit formu oluşmamaktadır.

ITO kaplı kuartz elektrot üzerinde hazırlanan polimerik tiyonin ince filmine, ITO üzerinde hazırlanmış tiyonin monomerine ait filme ve $1,0 \cdot 10^{-6}$ M tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon (pH:7,0) çözeltisine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Tiyonin monomeri için sulu çözeltisinden alınan spektrumda 593 nm dalga boyunda meydana gelen pikin yanında, 556 nm dalga boyunda bir omuz pik yapısına rastlandı. Gilani ve grubu tarafından yapılan çalışmada, tiyonin çözeltisi için alınan UV-görünür bölge spektrumunda, 598 nm dalga boyunda bir pik ile beraber 557 nm dalga boyunda omuz piki gözlenmiştir. Her iki spektrum karşılaştırıldığında meydana gelen piklerin dalga boyu değerlerinin ve pik yapılarının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür (Gilani *et al.* 2007). Tiyonin moleküllerinin ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde alınan spektrumunda, bu pikler sırasıyla yaklaşık 606 ve 562 nm dalga boylarında; polimerik ince film için ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde alınan

spektrumda ise 613 ve 572 nm dalga boylarında oluştuğu belirlendi. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, katı fazdaki gerek monomer, gerekse polimer yapıları için elde edilen piklerin, çözeltideki monomer piklerine göre daha yayvan olduğu görülmektedir. Benzer davranış, diğer fenotiyazin türevlerinin elektropolimerizasyonu çalışmalarında da gözlemlenmiştir (Liu *et al.* 1999; Kaplan *et al.* 2010; Kalyoncu *et al.* 2011).

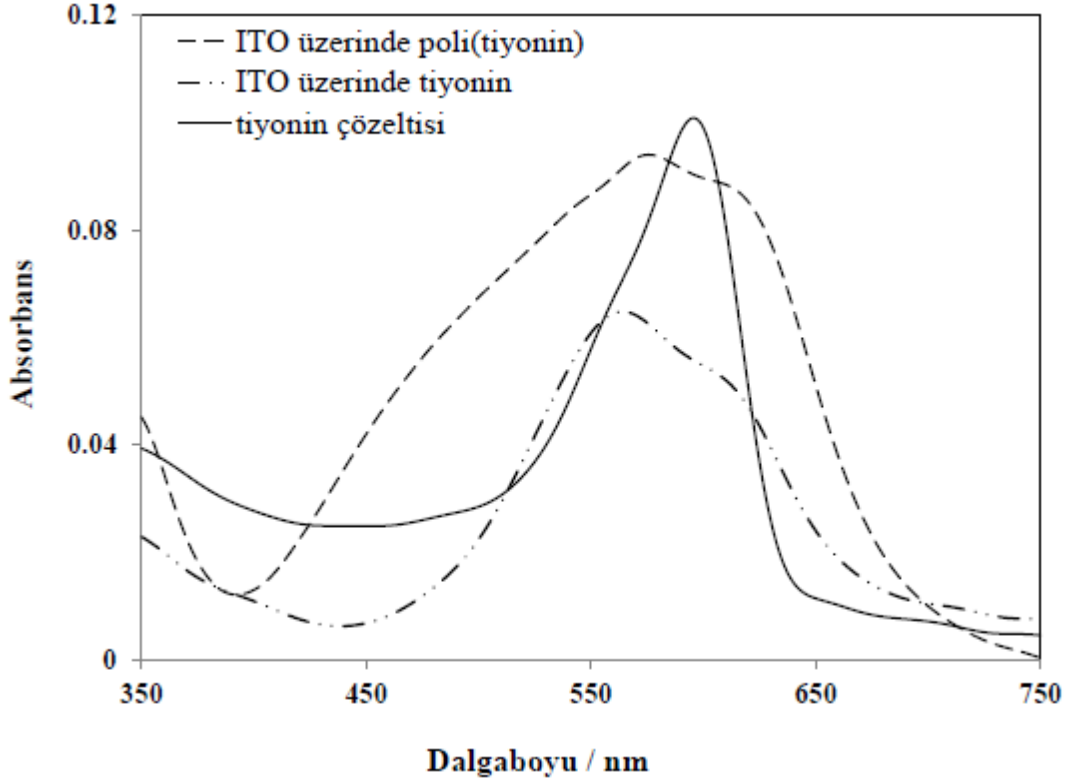


Şekil 4.11. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), ITO elektrot üzerinde elde edilen polimerik tiyoninin dönüşümlü voltamogramları

*1., 2., 5., 10., 20., 30. ve 50. çevrimler gösterilmiştir.

Polimerik ince filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu, tiyonin monomer ince filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu ile kıyaslandığında; polimer filmi için yaklaşık 480 nm'de bir omuz yapısının meydana geldiği görülmektedir ki monomer

yapısında olmayan bu pikin tiyinin molekülünün polimerleşmesinden kaynaklandığı ileri sürülebilir.

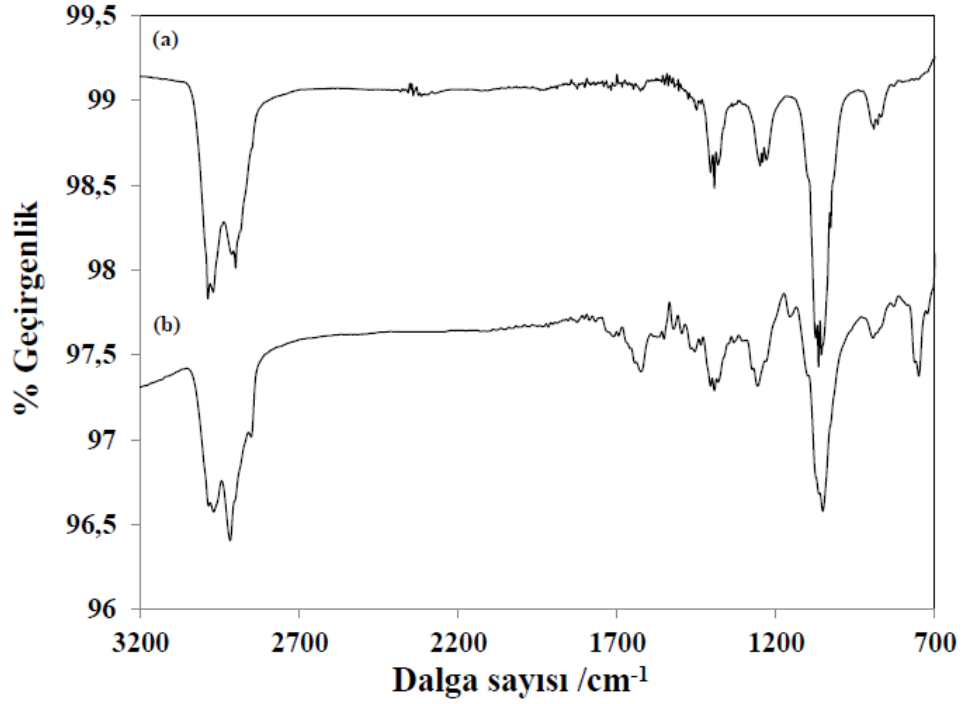


Şekil 4.12. $1,0 \cdot 10^{-6}$ M tiyinin içeren 0,1 M fosfat tampon (pH: 7,0) çözeltisi (tiyinin monomer); ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde tiyinin monomer filmi ve polimerik tiyinin ile modifiye edilen ITO-kaplı kuartz elektrot için alınan UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

4.9. Polimerik Tiyonin İnce Filmlerinin FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi

Tiyonin moleküllerinin Au levha elektrot üzerinde elektropolimerizasyonunda, hangi tür bağlanma ile polimerik yapıya dönüştüğünü belirleyebilmek için ATR-FTIR spektroskopisi tekniği kullanıldı. Tiyonin monomer ince filmi ve polimerik ince film yapısı için alınan ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Au levha substrat üzerinde tiyonin monomerinin ince filminin hazırlanması amacıyla, 0,1 mM tiyonin içeren etanol çözeltisinden, Au levha substrat üzerine birkaç damla damlatılmış ve daha sonra oluşturulan film Argon gazı akımında kurutularak IR uygulaması yapılmıştır.

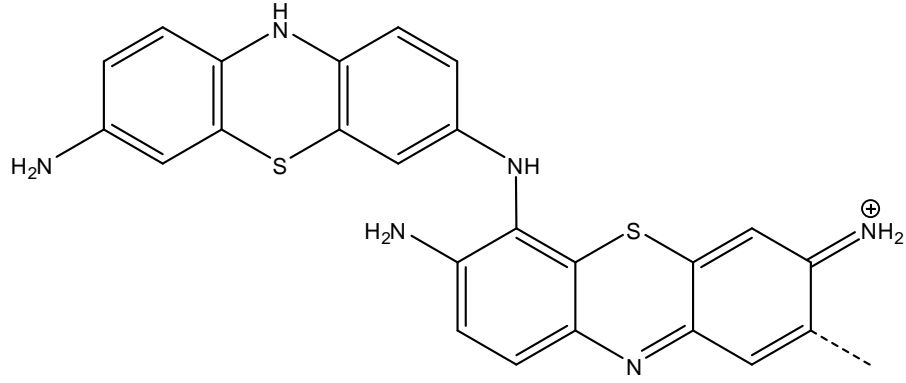
Polimerik ince filmleri ise Au levha elektrot üzerinde 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde, çalışma elektrotunun potansiyelinin 400 mV'tan başlanarak -300 mV ile 900 mV arasında 30 çevrimi ile elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Au levha elektrot üzerinde **a)** tiyonin monomer filminin, **b)** polimerik tiyonin ince film yapısının ATR-FTIR spektrumları

Elde edilen tiyoninin monomer ve polimerik ince filmlerinin ATR-FTIR spektrumları karşılaştırıldığında benzerlik ve farklılıkların olduğu belirlendi. Grup frekans bölgesini dikkate aldığımızda, yaklaşık 2900-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında amin grubu titreşimlerinde meydana gelen değişimler göze çarpmaktadır. Bunun yanında tiyonin monomer filminde yaklaşık 1630 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin fenil yapısındaki değişime karşılık gelmesi ve bu pikin, polimerik ince filme ait spektrumda daha şiddetli bir şekilde ortaya çıkması da dikkate değerdir (Vien *et al.* 1991; Naujok *et al.* 1993). Gerek 1630 cm⁻¹'deki fenil yapısındaki değişimden, gerekse 3000 cm⁻¹ civarındaki amin grubu pikinin farklılaşmasından muhtemel bağlanmanın aromatik halkadaki karbon ile amin yapısındaki azot arasında meydana geldiği ileri sürülebilir (Şekil 4.14). Yang ve grubu (2003), poli(tiyonin)'e ait yaptıkları XPS çalışmalarında, poli(tiyonin)'in

oluşumuna ait polimerleşme mekanizmasının bir tiyoinin molekülündeki amino azot atomunun diğer bir tiyoinin molekülündeki karbon atomuna bağlanması ile meydana geldiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4.14. Tiyoninin polimerleşmesine dair tahmin edilen mekanizma

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında farklı elektrotlar üzerinde tiyonin polimerik ince filmlerinin sentezi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda, altın, ITO kaplı kuartz ve kalem grafit elektrotlar kullanılarak polimerik ince filmlerin sentezi ve karakterizasyonu; dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, ATR-FTIR spektroskopisi ve AFM teknikleri ile çalışılmıştır.

Polimerik tiyonin ince filmlerinin hazırlanmasında optimum pH'yı belirlemek için, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltileri farklı pH değerlerinde (pH: 3,0, 7,0, 12,0) hazırlandı. Bu çözeltilerde Au elektrot üzerinde polimerik tiyonin ince film oluşumu için dönüşümlü voltamogramlar elde edildi. Farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar incelenerek, polimerik ince filmleri hazırlamak için nötral çözeltilerin en uygun ortamlar olduğu belirlendi.

Karbokasyon oluşumu için gerekli uygun elektrooksidasyon potansiyelini belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH: 7,0) altın ve KGE üzerinde, farklı potansiyellerden dönülerek voltamogramlar alındı. Bu voltamogramlar incelenerek, altın elektrot ve KGE üzerinde 800 mV'tan daha düşük potansiyellerde polimerleşmenin meydana gelmediği belirlendi. Altın elektrotta 1000 mV'tan daha pozitif potansiyel değerlerinin substratın oksit filminin oluşumundan dolayı uygun olmadığı tespit edildi.

Polimerik tiyonin ince film modifiye edilen KGE'un, 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Pik akım değerlerine karşılık, tarama hızı ve tarama hızının karekökü grafik edildi. Pik akımı ile tarama hızının doğrusal değiştiği gözlemlendi. Buna göre, elektrot prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğu tespit edildi.

0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH:7,0), Au elektrot üzerinde, farklı oksidasyon potansiyellerinde potansiyostatik çalışmalar sonucu elde edilen akım-zaman diyagramları incelenerek, tüm veriler için akım değerlerinin bir maksimum değerden başladığı ve zamanla üstel olarak azaldığı gözlemlendi. Böylece polimerik tiyonin ince film oluşumunun Langmuir (rasgele) tip adsorpsiyon ile gerçekleştiği sonucuna varıldı. AFM ile yapılan morfolojik incelemeler de bu sonucu destekler niteliktedir.

Polimerik tiyonin ince film oluşumuna yüzey aktif maddelerin etkisi incelendi. Anyonik bir yüzey aktif madde olan SDS ile yapılan çalışmalarda, SDS molekülü tiyonin içeren fosfat tampon çözeltisine eklendiğinde çökelek oluşumu gözlemlendi. Katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB molekülünün etkisi araştırıldı. CTAB varlığında elde edilen polimerik tiyonin ince filmi için alınan STM görüntüsü incelenerek, yüzey aktif madde varlığında daha düzenli bir yapının oluştuğu gözlemlendi.

Polimerik tiyonin ince film oluşumuna farklı iyonların etkisini incelemek için; 0,1 M asetat, klorür, nitrat, bromür, karbonat ve sülfat iyonları, 0,1 mM tiyonin içeren 0,1 M fosfat tampon çözeltilerine (pH:7,0) eklendi. Bu çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, bromür ve karbonat iyonlarının film oluşumunu engellediği tahmin edildi.

Polimerik tiyonin ince filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu, tiyonin monomerinin hem sulu hem de katı fazdaki spektrumları ile kıyaslandı. Katı fazda alınan hem polimer hem de monomer spektrumlarında, sulu ortamdaki monomer spektrumuna göre daha yayvan bantların oluşumu tespit edildi. Bunun yanında polimer filminde yaklaşık 480 nm'de elde edilen omuz yapısının monomer filminde oluşmadığı belirlendi. Bu durumun tiyonin elektropolimerizasyonundan kaynaklandığı tahmin edildi.

Polimerleşme mekanizması ATR-FTIR tekniği kullanılarak belirlenmeye çalışıldı. Tiyonin monomer yapısı ve polimerik tiyonin film yapısı için alınan spektrumlarda

farklılıklar olduğu belirlendi. Gerek 1630 cm^{-1} 'deki fenil yapısındaki değişim, gerekse 3000 cm^{-1} civarındaki amin titreşimine karşılık gelen farklılıklardan elektropolimerizasyon prosesinin aromatik halkadaki karbon ile amin yapısındaki azot arasındaki birleşme ile olabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Akkaya, U., N., **2006**. Si Üzerine Büyütülmüş Au(111) Yüzeyinin Taramalı Tünellemeli Mikroskop ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alanyalıoğlu, M. **2006**. S, Se, Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodpozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alanyalıoğlu, M. and Arık, M., **2009**. Electrochemical preparation of Pyronin Y thin films on gold substrate. *Journal Of Applied Polymer Science*, 111, 94-100.
- Alaşalvar, C., **2006**. Si(111)-(7×7) Yüzeyinin Değişik Sıcaklıklarda STM ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Balcı, B., **2007**. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bard A. J. , Faulkner L. R. **2011**. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley: New York, 2011
- Barsan, M., Pinto, E.M. and Brett, C.M.A., **2008**. Electrosynthesis and electrochemical characterization of phenazine polymers for application in biosensors. *Electrochimica Acta* 2008, 53, 3973-3982.
- Bingöl, H., **2007**. Bazı Geçiş Metal İyonlarının Sıvı/Sıvı Arayüzden Tiyosemikarbazon Yardımlı Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Cai, C. and Xue, K., **1997**. Electrocatalysis of NADH oxidation with electropolymerized films of azure I. *Electroanalytic Chemistry*, 427 (1997) 147.
- Cesur, E., **2008**. Polipirolün Asidik Çözeltilerde Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Chen, H.-Y., Xiao Y. and Ju H.-X., **1999**. A reagentless hydrogen peroxide sensor based on incorporation of horseradish peroxidase in poly(thionine) film on a monolayer modified electrode. *Analytica Chimica Acta*, 391 (1999) 299-306.
- Chen, H.-Y., Zhou D., Xu J. and Fang H., **1996**. Electrocatalytic oxidation of NADH at a gold electrode modified by thionine covalently bound to self-assembled cysteamine monolayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 422 (1997) 21-25.
- Clavilier, J., Svetlicic V. and Zutic V., **1994**. Thionine self-assembly on polyoriented gold and sulphur-modified gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386 (1995) 157-163.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu M., **2010**. Surface-Confined Electropolymerization of Methylene Blue on Gold Electrodes. *Electroanalysis* 2011, 23, 777-783.
- Dağcı, K., **2010**. Metilen Mavisi Düzenli Tek Tabaka Yapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Deng, J., Yang R., Ruan C., Dai W. and Kong J., **1999**. Electropolymerization of thionine in neutral aqueous media and H₂O₂ biosensor based on poly(thionine). *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1585-1596.

- Ding, Y., Zhang X., Liu X. and Guo R., **2006**. Adsorption characteristics of thionine on gold nanoparticles. *Langmuir* 2006, 22, 2292-2298.
- Fateley, Lin-Vien, Colthup and Graselli, **1991**. *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Wiley, New York.
- Gilani, A. G., Tajalli H. and Zakerhamidi M. S., **2008**. Photo-physical behavior of thiazine dyes with or without surfactants into poly-HEMA hydrophilic gel matrix. *Journal of Molecular Liquids* 143 (2008) 81-88.
- Gökdoğan, Ö., **2004**. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlarda Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Jiao, K., Yang T., Hu Y. and Li W., **2010**. Single stranded DNA-guided electropolymerization of polythionine nanostrip to the sensing of H₂O₂. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 83 (2011) 179-182.
- Kaplan İ. H. and Dağcı K., Alanyalıoğlu, M., **2010**. Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of methylene blue: the effect of preparation potential on poly(methylene blue) structure. *Electroanalysis* 2010, 22, No. 22, 2694-2701.
- Kalyoncu, E. **2011**. Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2011, 660, 113-139.
- Kaplan, İ. H. **2010**. Metilen Mavisinin Elektropolimerizasyonuna Oksidasyon Potansiyelinin Etkisi ve Poli(metilen mavisi) İnce Filmlerinin Oluşum Mekanizmasının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Karaoğlanlı, A., C., **2008**. Nanoporoz Platinyumun Elektrolizi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Karaoğlu, M., H., **2007**. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karyakin, A. A., Strakhova, A.K., Karyakine, E.E., Varfolomeyev, S.D. and Yatsimirsky, A.K., **1993**. The elektrochemical polymerization of methylene blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 32, 35-43.
- Li, N. B., Luo Q. H. and Huo H. Y., **2009**. Electrochemical sensor for heparin based on a poly(thionine) modified glassy carbon electrode. *Microchim Acta* (2009) 167:195-199.
- Liu, J. and Mu, S., **1999**. The electrochemical polymerization of methylene blue and properties of polymethylene blue. *Synthetic Metals*, 107, 159-165.
- Mcquillan, A. J. and Reid M. R., **1985**. Cyclic voltametric studies of a thionine coated pyrolytic graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 194 (1985) 237-245.
- Murray, R. W., **1992**. In *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Murray, R. W., Ed., J. Wiley: New York, 1.
- Murray, R.W., **1984**. Molecular design of electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry*, 13, 192-368.
- Naujok, R. R., Duevel, R. V., Corn, R. M. **1993**. Fluorescence and Fourier Transform surface-enhanced Raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode. *Langmuir*, 9, 1771-1774

- Saez, E.I. and Corn, R.M., **1993**. In situ polymerization modulation-fourier transform infrared spectroelectrochemistry of phenazine and phenothiazine dye films at polycrystalline gold electrodes. *Electrochimica Acta*, 38,1619-1993.
- Sclereth, D. D. and Karyakin, A. A., **1995**. Electropolymerization of phenothiazine, phenoxazine and phenazine derivatives: Characterization of the spectroelectrochemistry and fourier transform IR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395(1-2), 221-232.
- Sclereth, D. D. and Schmidt, H., **1995**. Spectroelectrochemical detection of phenothiazine and phenoxazine derivatives covalently bound to self-assembled cystamine monolayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 380 (1-2), 117-125.
- Shen, G., Yang M., Yang Y., Yang Y. and Yu R., **2004**. Bienenzymatic amperometric biosensor for choline based on mediator thionine in situ electropolymerized within a carbon paste electrode. *Analytical Biochemistry* 334 (2004) 127-134.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., **1998**. Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV, Orlando Florida.
- Süzgün, E., Ö., **2006**. Bazı Metal 2-asetilpridin Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şafak, M., **2005**. Co/Cu Alaşım Filmlerinin Elektrodpozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Taner, T., **2006**. Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Ünsal, H., **2008**. Hibrit Yüzey Aktif Maddeleri Kullanılarak Çok Bölmeli Misellerin Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Vien, D. L., Colthup, N. L., Fateley, W. G., Grasselli, J. G. **1991** The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, CA
- Woedtke, S., Ph.D. thesis, Inst. f. Exp. u. Ang. Phys. der CAU Kiel, **2002**.
- Xie, Q., Deng C., Li M., Liu M., Yang Q., Xiang C. and Yao S., **2006**. Construction as well as EQCM and SECM characterization of a novel Nafion/glucose oxidase-glutaraldehyde/poly(thionine)/Au enzyme electrode for glucose sensing. *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 148-157.
- Yakar, E., **2006**. Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yang, X., Gao Q., Cui X., Yang F. and Ma Y., **2003**. Preparation of poly(thionine) modified screen-printed carbon electrode and its application to determine NADH in flow injection analysis system. *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (2003) 277-282.
- Yüksel, E., **2009**. Elektrofenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atık Suların Artırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Zhang, H.-L., Liu Y., Lai G.-S., Yu A.-M. and Han D.-Y., **2010**. Amperometric NADH biosensor based on magnetic chitosan microspheres/poly(thionine) modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis* 2010, 22, No. 15, 1725 – 1732
- Zhang, X., Wu L., McIntosh M. and Ju H., **2007**. Amperometric sensor for ethanol based on alcohol oxidase. *Talanta* 74 (2007) 387-392.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlköğrenimini Çanakkale'de, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 1996 yılında girdiği Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaları devam etmektedir.