

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

131492

POLİ-3-(1-NAFTİLTİYOFEN)'İN ELEKTROKİMYASAL VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kani ZİLBAYAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM
2003

Her hakkı saklıdır

131492

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında Kani ZİLBEYAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 19/09/2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

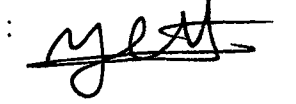
Başkan: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza : 

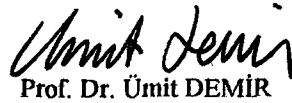
Üye : Doç. Dr. Yavuz ONGANER

İmza : 



Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)



Prof. Dr. Ümit DEMİR

Enstitü Müdürü

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ-3-(1-NAFTİLTİYOFENİN)'İN ELEKTROKİMYASAL ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kani ZİLBAYAZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

3-(1-naftiltiyofen) birkaç kimyasal reaksiyon ile sentezlendi ve platin elektrot kullanılarak elektropolimerizasyon yapıldı. Monomerin tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı radikal katyon oluşumuna uygun olan 1,4 V'ta bir oksidasyon dalgası gösterir. İki redoks çifti elektrot yüzeyinde depozite olan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine uygun olarak gözlemlendi. Poli-3(naftiltiyofen)'in kronoamperogramı akım maksimumu gösterir. Rahatlama prosesi ile ilgili olan akım maksimumu katodik potansiyellerden anodik potansiyellere atlanıldığında gözlenir. Nötral polimer 351 nm'de absorpsiyon gösterirken, p-doplanmış polimer 510 nm'de absorpsiyon gösterir. Bu sonuçlar polaron ve bipolaron modelleri ile açıklanır.

2003, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, elektropolimerizasyon, polaron, bipolaron

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION of ELECTROCHEMICAL and OPTICAL PROPERTIES of POLY-3-(1-NAPHTHYLTHIOPHENE)

Kani ZİLBEYAZ

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

3-(1-naphthylthiophene) was synthesized by several chemical reactions and electropolymerized at a platinum electrode. Cyclic voltammogram of monomer in tetrabutylammonium hexafluoro-phosphate/acetonitrile solution shows an oxidation wave at about 1,4 V which corresponds to formation of the radical cations. Two redox couples were observed corresponding to the reduction and oxidation of the polymer deposited at the electrode surface. Chronoamperogram of poly-3-(1-naphthylthiophene) shows current maximum. The current maximum related to relaxation processes can be observed when the potentials is stepped from cathodic potentials to anodic potentials. While neutral polymer displayed absorbance at 351 nm, p-doping polymer exhibited absorbance at 510 nm. These resultings are explained in terms of the polaron and the bipolaron models.

2003, 70 papers

Keywords: Cyclic voltammetry, chronoamperometry, electropolymerization, polaron, bipolaron

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fon Saymanlığı tarafından desteklenmiş olup Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarında ve tezin yazımında yardımlarını esirgemeyen ve deneyimleri ile her zaman yol gösteren çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e en içten minnet ve şükranlarımı sunarım.

Organik kimya çalışmalar sırasında büyük desteğini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhan Tümer'e,

Çalışmalarında ve tezin yazımında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Duygu Ekinci'ye,

NMR spektrumlarının alınmasında göstermiş olduklar titiz çalışmalarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ ve değerli arkadaşım Sayın Uzm. Barış ANIL'a,

Laboratuarda çalışmaya başladığım ilk günden beri her türlü desteği sağlayan çok değerli çalışma arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. İlkay ŞIŞMAN, Sayın Arş. Gör. Murat ALANYALIOĞLU, Sayın Arş. Gör. Tuba ÖZNÜLÜER, Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN ve Yüksek Lisans öğrencisi Sayın Faysal SELİMOĞLU'na,

Kimya Bölümüne ve aileme teşekkür ederim.

Kani ZİLBAYAZ

Temmuz 2003

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	26
3.1. Materyaller.....	26
3.1.1. Elektrokimyasal Yöntemler İçin Kullanılan Materyaller.....	26
3.1.1.a. Elektrokimyasal Hücreler.....	26
3.1.1.b. Elektrotlar.....	28
3.1.1.c. Destekleyici Tuz (Elektrolit).....	32
3.1.1.d. Çözücüler.....	32
3.1.1.e. Potansiyostat.....	33
3.1.2. Polimerizasyon İçin Kullanılan Materyaller.....	34
3.1.2.a. Monomerlerin Sentezi.....	34
3.1.2.b. Çözücüler ve Saflaştırılması.....	37
3.1.2.c. Kromatografik Ayırmalar.....	38
3.1.2.d. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	38
3.2. Yöntemler.....	39
3.2.1. Voltametri.....	39
3.2.1.a. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri.....	40
3.2.1.b. Akım- Potansiyel Eğrileri (Voltamogramlar).....	41
3.2.1.c. Dönüşümlü Voltametri.....	42
3.2.1.d. Dönüşümlü Voltametrinin Uygulanışı.....	44
3.2.2. Kronoamperometri.....	46
3.2.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	49

3.2.4. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	53
4.1. 3-(1-Naftiltiyofen).....	53
4.2. 3-(1-Naftiltiyofen)'in Dönüşümlü Voltametri.....	54
4.3. 3-(1-Naftiltiyofen)'in Oksidasyon Mekanizması.....	58
4.4. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Dönüşümlü Voltametri.....	59
4.5. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Spektroskopisi.....	63
4.6. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in STM Görüntüsü.....	65
4.7. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Kronoamperometri.....	67
5. SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	71



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CV	Dönüşümlü voltametri
CP	Konjuge polimer
SHE	Standart hidrojen elektrot
SCE	Doygun kalomel elektrot
E_g	Bant-gap enerjisi
PB	Polaron bantı
BPB	Bipolaron bantı
VB	Valans bantı
CB	İletkenlik bantı
PT	Politiyofen
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
I_p	Pik akımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katılarda bant oluşum modeli.....	2
Şekil 1.2. (a) Poliasetilen, (b) Polipirol, (c) Politiyofen, (d) Polifenilen (e) Polianilin yapıları.....	3
Şekil 1.3. İletken bir polimerin bant yapısının gelişiminin şematik diyagramı.....	5
Şekil 1.4. Poli(2,2'-bitiyofen)'nin 0.1 M Bu ₄ NClO ₄ içeren asetonitrilde alınmış dönüşümlü voltamogramı. (Zotti <i>et al.</i> 1995).....	6
Şekil 1.5. 3-metilpirol-4-karboksilliasidin 0.1 M Bu ₄ NClO ₄ içeren asetonitrilde alınmış dönüşümlü voltamogramı. (Pickup 1987).....	7
Şekil 1.6. Pirol ve tiyofen polimerizasyonu için elektrotta gerçekleşen radikal katyon-radikal katyon bağlanma mekanizması.....	8
Şekil 1.7. Polipirolun çapraz bağlı yapısı.....	10
Şekil 1.8. (a) Birleşmiş zincir, (b) Rahatlamış zincir.....	11
Şekil 1.9. Polimerin elektrokimyasal olarak şişirilmesi.....	12
Şekil 1.10. Polipirol'un 0,1 M LiClO ₄ içeren profenil karbonat çözeltisindeki deneysel (_____) ve teorik (____) kronoamperometrik sonuçları. Sıçrama aralığı -2000 mV redüksiyon potansiyelinden polimerin oksidasyona uğradığı değişik potansiyellerdir (Otero 1997).....	13
Şekil 1.11. Polimer oksidasyonu süresince polaron ve bipolaron bantlarının gelişimi. C.B., iletkenlik bantı, P.B., polaronik bant, V.B., valans bantı, B.P.B., bipolaronik bant.....	15
Şekil 1.12. Nötral, okside polaronik ve okside bipolaronik seviyelerdeki enerji geçişleri.....	16
Şekil 2.1. poli-3-feniltiyofen'in moleküler yapısı.....	17
Şekil 2.2. Poli-3-feniltiyofen'in deneysel enerji seviye diyagramı.....	17
Şekil 2.3. Poli-3-feniltiyofen'in, 0.1 M TBABF ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı; ITO çalışma elektrot, Ag/Ag ⁺ referans elektrot ve Pt karşıt elektrot kullanılmıştır. Tarama hızı 50 mV/s dir.....	18

Şekil 2.4. Poli-3-feniltiyofen'in elektrokimyasal ClO_4^- doplama süresince optiksel absorpsiyon spektral değişimi.....	18
Şekil 2.5. Çalışılan oligomerin genel yapısı.....	21
Şekil 2.6. Dimer oluşum mekanizması.....	22
Şekil 2.7. 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofen monomer ve polimerinin absorpsiyon spektrumu.....	23
Şekil 2.8. (a) Monomerin, (b) Dimerin, (c) Dimerin asetonitrildeki hızlı taramalı dönüşümlü voltamogramları.....	25
Şekil 3.1. (a) Bölünmemiş üç elektrotlu hücre, (b) U-tipi üç elektrotlu bölünmüş hücre. A, çalışma elektrot bölmesi; B referans elektrot bölmesi; C, karşıt elektrot bölmesi; D, gaz giriş bölmesi; E, gaz çıkış bölmesi; F, madde geçişine izin vermeyen mikroporlu materyaller.....	27
Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrotu.....	28
Şekil 3.3. Doygun kalomel referans elektrotun şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.4. Gümüş- gümüş klorür referans elektrotu.....	30
Şekil 3.5. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat.....	34
Şekil 3.6. Polimerizasyon için seçilen 3-naftiltiyofen monomerinin sentez basamakları.....	35
Şekil 3.7. 3-(1-naftiltiyofen)'in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	36
Şekil 3.8. 3-(1-naftiltiyofen)'in ^{13}C -NMR.(CDCl_3).....	36
Şekil 3.9. 3-(1-naftiltiyofen)'in IR-spektrumu.....	37
Şekil 3.10. (a) Doğrusal taramalı voltametri ve (b) dönüşümlü voltametri potansiyel zaman grafikleri.....	40
Şekil 3.11. Akım-potansiyel değerleri verilen çeşitli voltamogramlar.....	41
Şekil 3.12. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) EC tip dönüşümlü voltamogramlar.....	43
Şekil 3.13. 6mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.....	45
Şekil 3.14. Kronoamperometride a) uyarma sinyali, b) akım-zaman grafiği.....	46
Şekil 3.15. Kronoamperometride akım-zaman grafiği.....	47

Şekil 3.16. H ₂ için, (a) uyarılmadan önce ve (b) uyarıldıktan sonraki molekül orbitalleri.....	49
Şekil 3.17. Elektronik geçiş türleri.....	50
Şekil 3.18. (a) Konjüğe, (b) izole karbon π bağlarında molekül orbitali.....	51
Şekil 3.19. Sabit akım metodunun STM şeması.....	52
Şekil 4.1. 3-(1-naftiltiyofen).....	53
Şekil 4.2. 20 mM 3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu ₄ NPF ₆ /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı.....	54
Şekil 4.3. 6 mM 3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,1 M Bu ₄ NCIO ₄ /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı.....	56
Şekil 4.4. Elektroliz sonucu oluşması beklenen ürünün polimerizasyon mekanizması.....	58
Şekil 4.5. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu ₄ NPF ₆ /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 100 mV/s dir.....	60
Şekil 4.6. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu ₄ NPF ₆ /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı. Dönüşüm aralığı -1 V ile 1,3 V arasındadır. Tarama hızı 100 mV/s dir.....	62
Şekil 4.7. 3-(1-naftiltiyofen)'in UV-adsorbsiyon spektrumu.....	63
Şekil 4.8. (a) Nötral poli-3-(1-naftiltiyofen)'in ve (b) ClO ₄ ⁻ iyonları ile doplanmış poli-3-naftil tiyofenin UV-absorbsiyon spektrumu	64
Şekil 4.9. Au(111) yüzeyi (500 x 500 nm).....	65
Şekil 4.10. (a) 2 tarama, (b) 10 taramadan sonra Au(111) substrat yüzeyi üzerindeki polimer filmin STM görüntüleri (500 x 500 nm).....	66
Şekil 4.11. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in platin elektrotta, değişik anodik potansiyellere sıçranarak alınmış kronoamperomogramı.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Monomerlerin oksidasyon potansiyelleri ve polimerlerin formal oksidasyon redüksiyon potansiyelleri.....	19
Çizelge 2.2. Monomerlerin oksidasyon potansiyelleri ve polimerlerin formal oksidasyon redüksiyon potansiyelleri.....	20



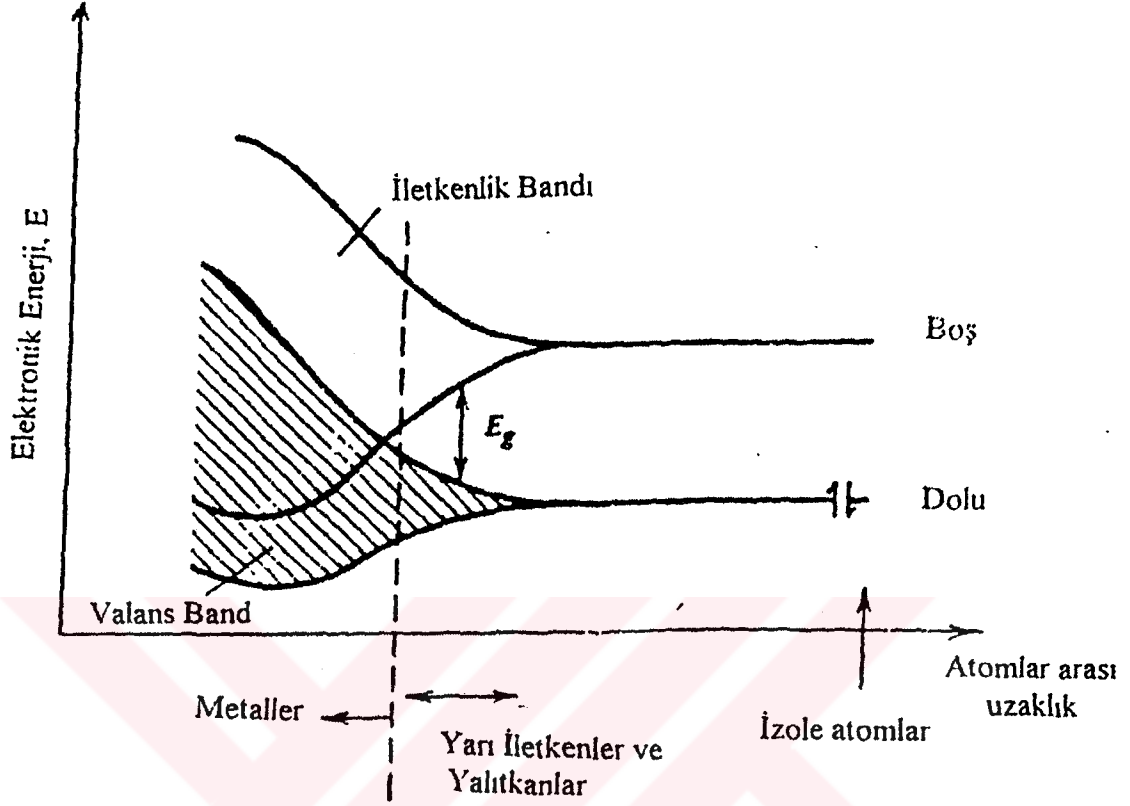
1. GİRİŞ

Son yarım yüzyıla kadar yüksek molekül ağırlıklarına sahip polimerlerin elektriksel yalıtım özelliğine sahip oldukları, yani dielektrik oldukları bilinirdi. Ancak Japon kimyacı Hideki Shirakawa'nın, bir hata sonucu asetilen moleküllerinin birbirine bağlanması ile oluşan poliasetilen'in iletken olduğunun anlaşılması ile bu konudaki çalışmalar başlamıştır. Polimerlerin elektrik iletkenlikleri, yapıda serbest yüklerin (elektronlar veya iyonlar) bulunmasına ve bunların yapı içinde hareketliliğine bağlıdır. Yarı iletken materyallerin bir sınıfını oluşturan iletken polimerler, yapılarında konjüge çift bağlar bulundurlar. Konjüge çift bağlarda bulunan elektronların polimer zincir boyunca hareketliliği, polimere elektrik iletkenliği ve fotoaktiflik kazandırır. Polimerin elektrokimyasal doplanması ile bu özellikleri kontrollü bir şekilde artırılabilir.

Konjüge çift bağa sahip polimerler, bu özellikleri sayesinde endüstride kendilerine bir çok uygulama alanı bulmuşlardır (Diaz *et al.* 1979, Diaz *et al.* 1988).

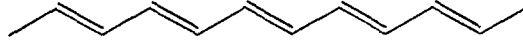
- p-n tipi diyodlar
- Elektrokromik aletler
- Tekrar şarj edilebilir bataryalar
- Non-lineer optik cihazlar
- Alan etkili transistörler
- Elektrokimyasal süper kapasitörler
- Elektrokimyasal sensörler

Elektrik iletimini sağlayan maddedeki yüklü parçacıklardır. Bunlar sıvıda iyonlar, katılarda ise elektronlardır. Katıların elektriği iletme özelliği atomik alanda elektronların taşınmasını anlatan bant modeli ile açıklanır. Moleküler orbitaller, dolu bağ orbitali olan valans bandı ile boş anti bağlayıcı bağ orbitali olan iletkenlik bantından oluşur (şekil 1.1).

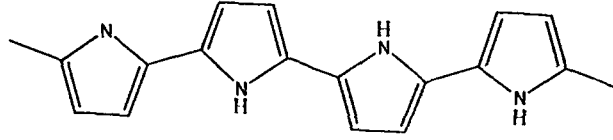


Şekil 1.1. Katılarda bant oluşum modeli

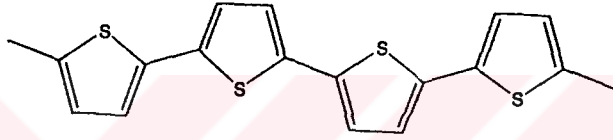
İki bant arasındaki enerji farkı bant-gab (E_g) enerjisi olarak adlandırılır. Valans bandı ile iletkenlik bandı üst üste çakışıyorsa, materyal iletkenlik özelliğine sahip olur. Tahta ve kauçuk gibi maddeler elektron içermesine rağmen valans ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı çok büyük olduğu için yalıtkanlık özelliği gösterirler. Yarıiletken sınıfına giren polimerlerde bu enerji farkı iletkenlerden daha büyük, yalıtkanlardan ise daha küçüktür.



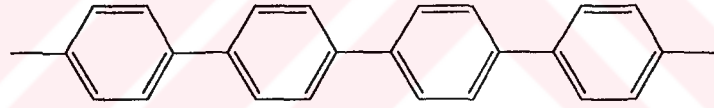
(a)



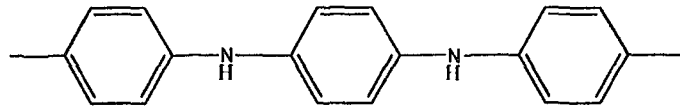
(b)



(c)



(d)



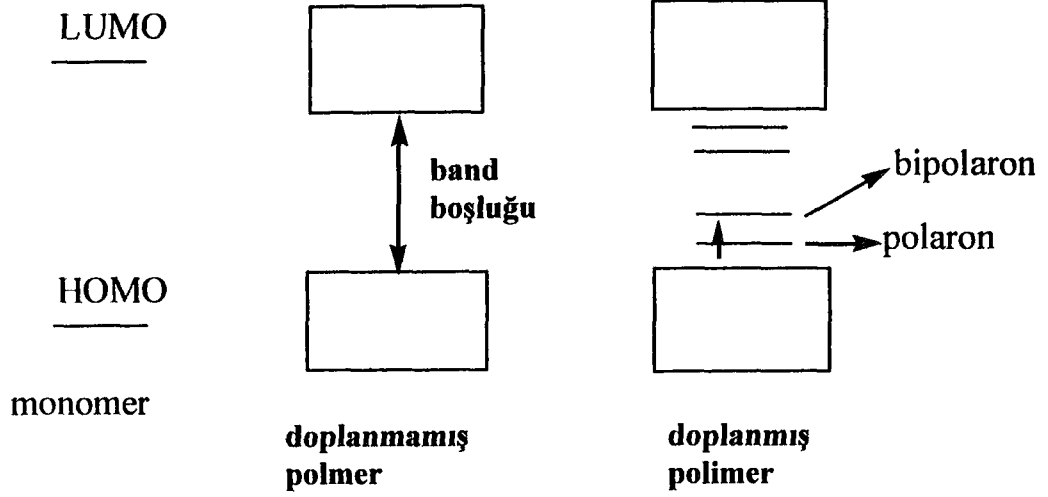
(e)

Şekil 1.2. (a) Poliasetilen, (b) Polipirol, (c) Politiyofen, (d) Polifenilen (e) Polianilin yapıları

İletken polimerler, moleküler seviyede elektronik iletkenlerin bir türü olarak 1970'den sonra geliştirildi. Şekil 1.2.'de iletken özelliğe sahip poliasetilen, polipirol, politiyofen, polifenilen ve polianilin'in moleküler yapıları verilmektedir. İletken polimer filmle

kaplı bir elektrotla yapılan ilk elektrokimyasal çalışma yirmi yıl önce rapor edilmiştir (Diaz *et al.* 1979). Burada tanımlanan iletken polimerler ard arda gelen tek ve çift konjüge bağlar içermektedirler (şekil 1.2). Bir çok durumda iletkenlik düşük olmasına rağmen, aşırı konjügasyona sahip herhangi bir polimer, uygun doplandığında (oksidasyon ve redüksiyonla) elektronik iletkenlik sergileyecektir.

Elektrokimyasal polimerizasyonu en fazla araştırılan materyaller, polipirol (Deronzier *et al.* 1996), politiyofen (Gilenis *et al.* 1986, Roncali 1992) ve polianilinlerdir (Genies *et al.* 1990, Syed ve Dnesan 1991). Bunlara, alkil, alkoksi, aril ve organik kimyada mevcut diğer fonksiyonel gruplar takılarak değişik özelliğe sahip polimerlerde sentezlenebilir. Hareketli yük taşıyıcıları oluşturmak için dop (oksidasyon ve redüksiyonla) edilmezler ise, konjüge polimerler genellikle zayıf iletkenlerdir (şekil 1.3) (Bredas ve Street 1985). Polimerizasyon sonucunda, monomerin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitalinin (LUMO), polimerde π ve π^* bantlarına dönüşür. Polimerde bulunan π ve π^* bantları arasındaki enerji farkı, HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkından daha az olacak ve zincire iletkenlik özelliği kazandıracaktır. Nötral polimer zincirde, dolu valans bantı ile boş iletkenlik bantları olup, aralarındaki enerji seviyeleri (E_g), 2-3 eV dur (Andre 1991). Bu değer iletkenliğin az olduğunu gösterir. Temelde p-doplama (oksidasyon) valans bantında hareketli boşlukların oluşması, n-doplama (redüksiyon) ise, iletkenlik bantına hareketli elektronların eklenmesidir. p-doplama zincirin bir bölümünden bir elektronun uzaklaştırılması ile bir mobil polaron (radikal katyon) oluşturulur. İkinci bir elektronun uzaklaştırılması yada iki polaronun birleşmesi ile bir mobil bipolaron (dikasyon) oluşturulur. Bu yük taşıyıcıları zincir geometrisinde (dört monomer ünitesini aşan) lokal bir bozunmaya sebep olur. Bu durum valans bantı ile iletkenlik bantı arasında oluşan enerji seviyeleri olarak gösterilmektedir (şekil 1.3) (Bredas *et al.* 1984).

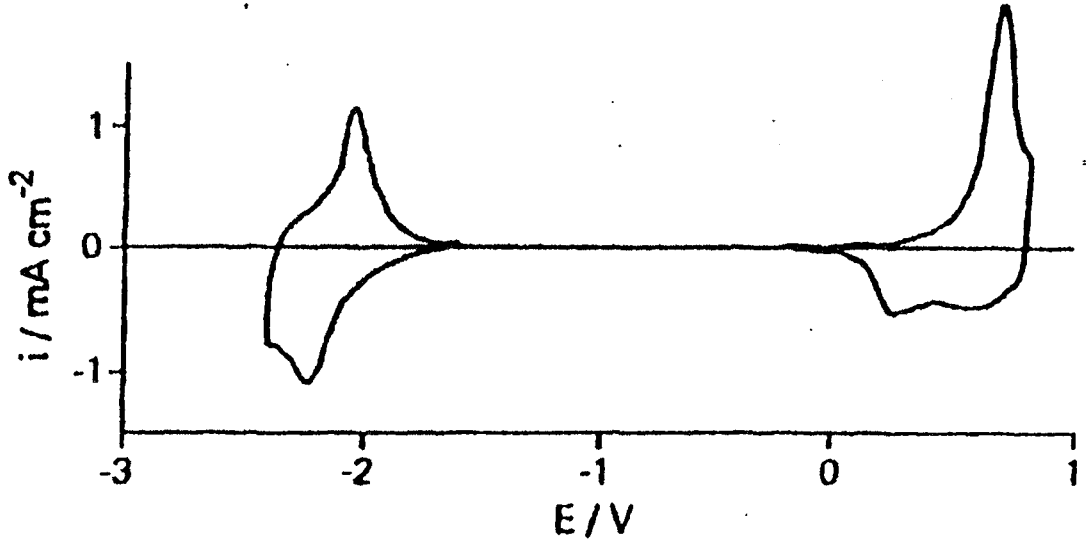


Şekil 1.3. İletken bir polimerin bant yapısının gelişiminin şematik diyagramı (Pickup 1999)

Bir konjuge polimerin doplanması redoks işlemi gerektirdiği için elektrokimyasal yöntemler kullanılarak bu başarılabilir ve bu da elektrokimyanın zengin ve ilgi çeken bir alanını oluşturur.

Elektrokimyasal olarak dönüşümlü olan p ve n-doplamanın olduğu politiyofen filminin dönüşümlü voltamogramı şekil 1.4. de gösterilmektedir. p ve n-doplama için formal potansiyel (anodik ve katodik pik potansiyellerinin ortalaması) polimerin valans ve iletkenlik bantı arasındaki enerji farkı yani band gap enerjisi hakkında bize bilgi verir.

Bir çok 2,5-substituesiz pirol, tiyofen ve bir çok anilin türevleri elektrokimyasal oksidasyonla polimerleştirilebilir. Pirol, asetonitril (Diaz *et al.* 1981) yada sulu (Asavapiryanont *et al.* 1984) elektrolit çözeltisinde polimerleştirilirken, tiyofenin polimerizasyonu için asetonitril, benzonitril gibi susuz çözücüler kullanılır (Genies *et al.* 1990, Roncalli 1992). Polianilin genellikle anilinin sulu asitteki çözeltisinden hazırlanır. Bir çok çalışmada karbon yada platin çalışma elektrot kullanılırken, spektroeletrokimyasal deneyler için ITO (indium-tin oxide) çalışma elektrotu kullanılır (Roncali 1992).

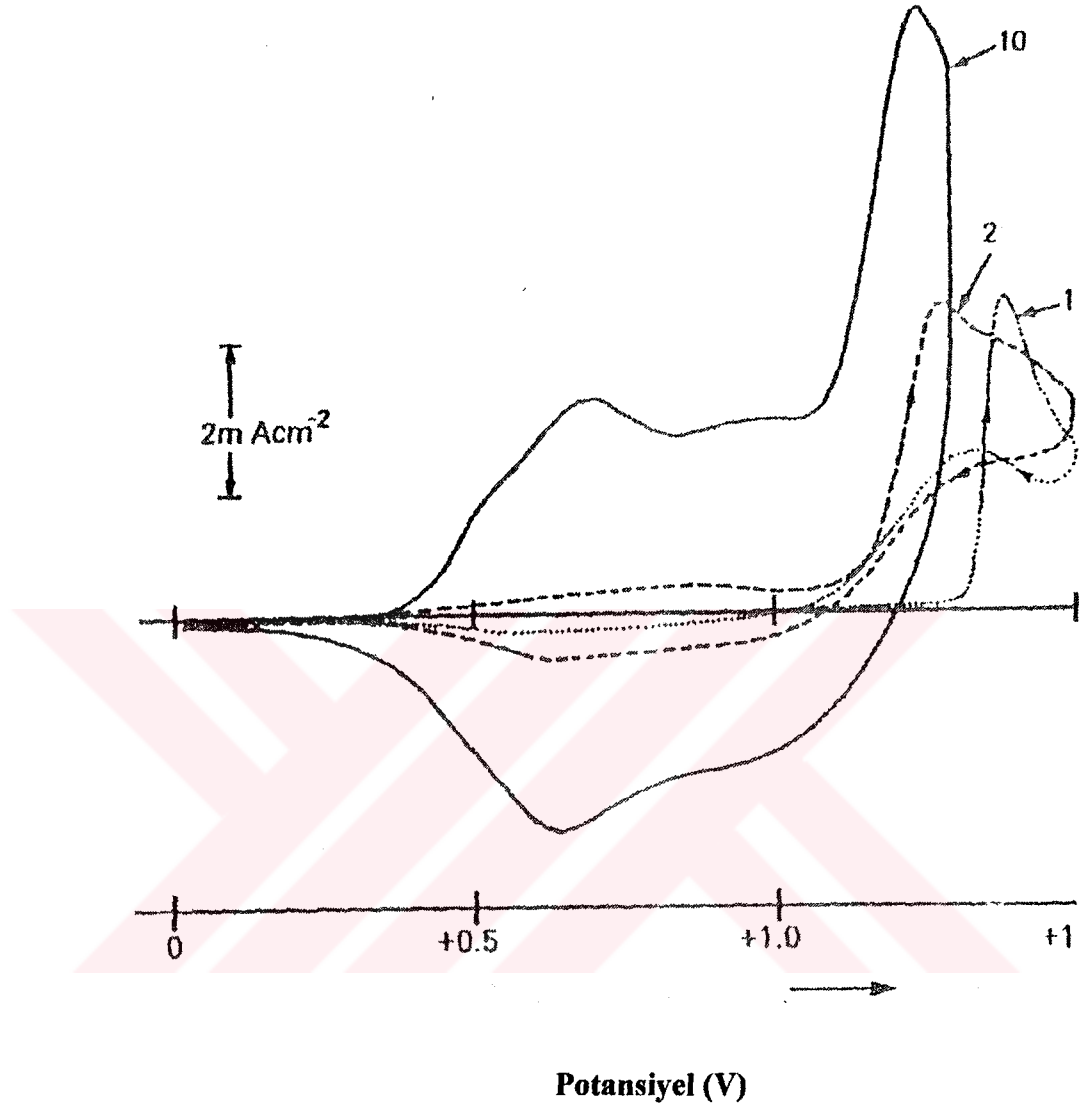


Redüksiyon
n-doplama

Oksidasyon
p-doplama

Şekil 1.4. Poli(2,2'-bitiyofen)'nin 0.1 M Bu_4NClO_4 içeren asetonitrilde alınmış dönüşümlü voltamogramı. (Zotti *et al.* 1995)

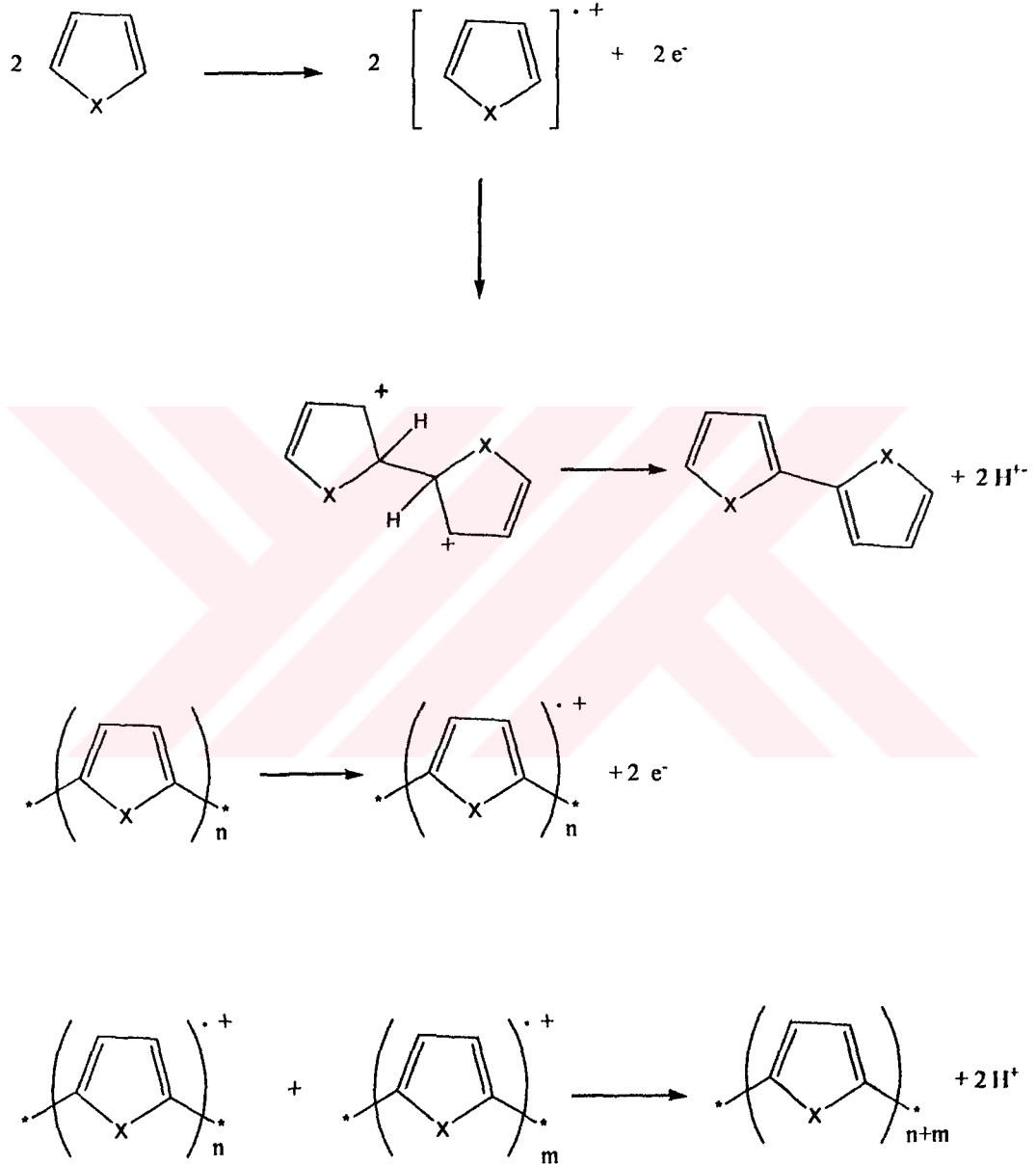
Dönüşümlü voltametri yöntemi, bir monomerin polimerizasyonunu araştırmak için oldukça sık kullanılır. Polimerizasyon ve film depozisyonu, birbirini takip eden taramalarda monomerin oksidasyonu için pik akımının artışı ve monomer oksidasyonunun başlangıç potansiyeli altında polimer için bir redoks dalgası gelişimi ile karakterize edilir. Elektrot yüzeyinde çekirdekleşme genellikle ilk taramada görülür (Downard ve Pletcher 1986). Bu özelliklerin tümü 3-metilpirolun polimerizasyonu için şekil 1.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. 3-metilpirol-4-karboksilliasidin 0.1 M Bu₄NClO₄ içeren asetonitrilde alınmış dönüşümlü voltamogramı. (Pickup 1987)

Anodik oksidasyon ile elektropolimerizasyon, elektrottaki elektronların enerji seviyesi azaltılarak yada pozitif yönde potansiyel değiştirilerek oluşturulur. Piyol ve tiyofen türevleri için en çok kabul edilen anodik polimerizasyon mekanizması, elektrot yüzeyinde (şekil 1.6) oluşan radikal katyonların kaplingini gerektirir (Waltman ve Bargon 1986). Oluşan dimer ve oligomerler, konjugasyon nedeni ile monomerdan daha az pozitif potansiyelde okside olup, daha sonra okside oligomerler birbirleriyle ve monomer radikal katyonlarla birleşirler. Bu şekilde daha uzun polimer zincirleri

meydana gelir. Bağlanma α -karbonlarında (2- ve 5-pozisyonu) baskındır ve bu yüzden bu karbonlarda grup bulunduran pirol ve tiyofenler anodik polimerizasyona uğramaz.



Şekil 1.6. Pirol ve tiyofen polimerizasyonu için elektrotta gerçekleşen radikal katyon-radikal katyon bağlanma mekanizması

Bir çok durumda başlangıçta oligomerler çözültide oluşur (Tanaka *et al.* 1988, Raymond ve Harrison 1993), fakat çok hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde yoğunlaşır,

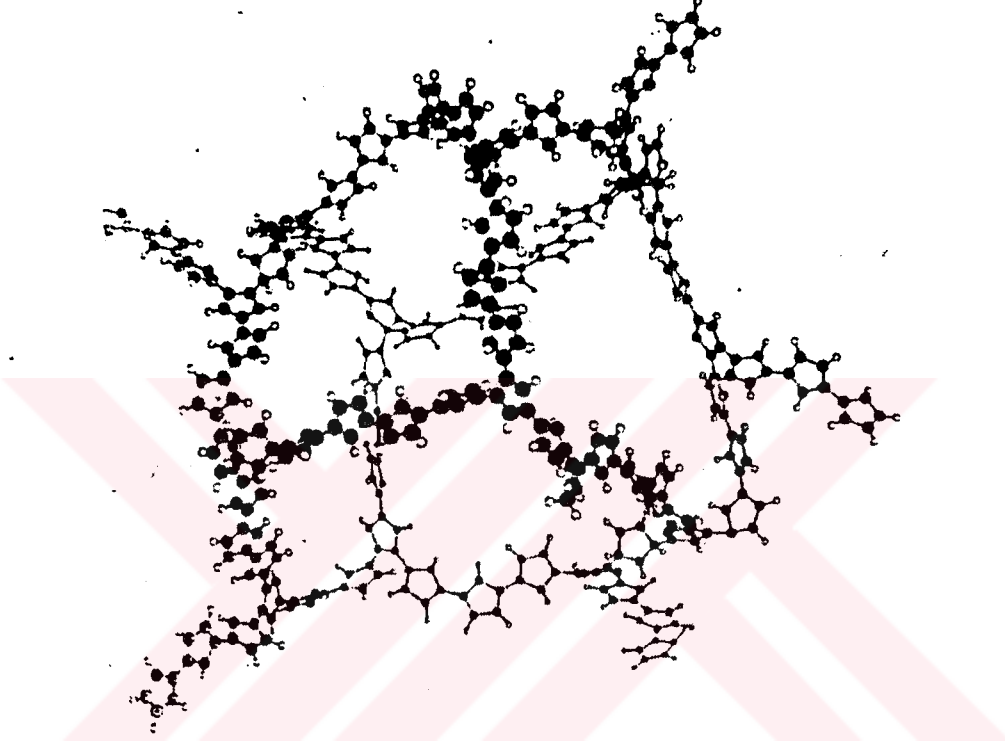
yüzeye tutunan diğer zincirler ile birleşir ve okside olurlar (Lang *et al.* 1988, John ve Wallace, Otero ve Rodriguez). Sonuçta okside (p-doplanmış) polimer film elektrot yüzeyine depozit olur. Şekil 1.6.'da gösterilen radikal katyon-radikal katyon bağlanması için güçlü delil çift-adım kronoamperometri çalışmalarında gözlenmiştir (Audebert *et al.* 1995). Ayrıca okside olmayan moleküller ile radikal katyonların bağlanmasını gerektiren alternatif polimerizasyon mekanizmaları, bir çok araştırmacı tarafından ileri sürüldü (Asavapiriyant *et al.* 1984, Inoue ve Yamase 1983, Wei *et al.* 1991). Hem dönüşümlü voltamogram hem de potansiyel adım teknikleri, bu prosesleri açıklamak için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmış olup çeşitli spektroskopik teknikler ile de desteklenmiştir (Lang *et al.* 1988, Christensen *et al.* 1988, Chao *et al.* 1993).

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ilk taramada (şekil 1.4) gözlenen çekirdekleşme ve büyüme mekanizması, iletken bir tabakanın oluşumunu gösterir (Downard ve Pletcher 1986, Downard ve Pletcher 1986). Potansiyel adım tekniği ile polimerin elektrodpozisyonu, başlangıçta karakteristik şekilde yükselen akım-zaman geçişini takip eden akımdaki düşüş ile tanımlanır. Akım geçişinin yükselen kısmı ya üç boyutlu bir büyüme ile ani bir çekirdekleşmeyi, ya da iki boyutlu bir büyüme ile birbirini izleyen bir çekirdekleşmeye işaret eden t^2 ile orantılı bulunmuştur (Downard ve Pletcher 1986, Hillman ve Mallen 1987, Li ve Albery 1992). Her iki mekanizma da kullanılan monomere bağlı olarak görülebilir.

Çekirdekleşme ve büyüme kinetiği, hem çözeltide hem de elektrot yüzeyine çökelen oligomer ve polimer türlerinin oluşumu ile daha da karmaşık bir hale gelir. Çekirdek oluşumu ve film gelişimi hem çözeltide oluşan oligomerlerin çökmesinden hem de gelişen polimer filmin zincir sonuna çözelti ortamındaki monomer ve oligomerlerin ilavesinden kaynaklanır (Lang *et al.* 1988, Otero ve Rodríguez, Zhao ve Pickup 1994).

İletken polimer filmlerin elektrodpozisyonunun tekrarlanabilirliği zordur. Bu zorluklardan birincisi elektrokimyasal olarak oluşturulan filmlerdeki çapraz bağlanmalardır (Zhao ve Pickup 1994, Osaka *et al.* 1987, Bade *et al.* 1992). İdeal

elektrokimyasal polimerizasyonun lineer-konjüge polimerik zincirler verdiği düşünölebilir.

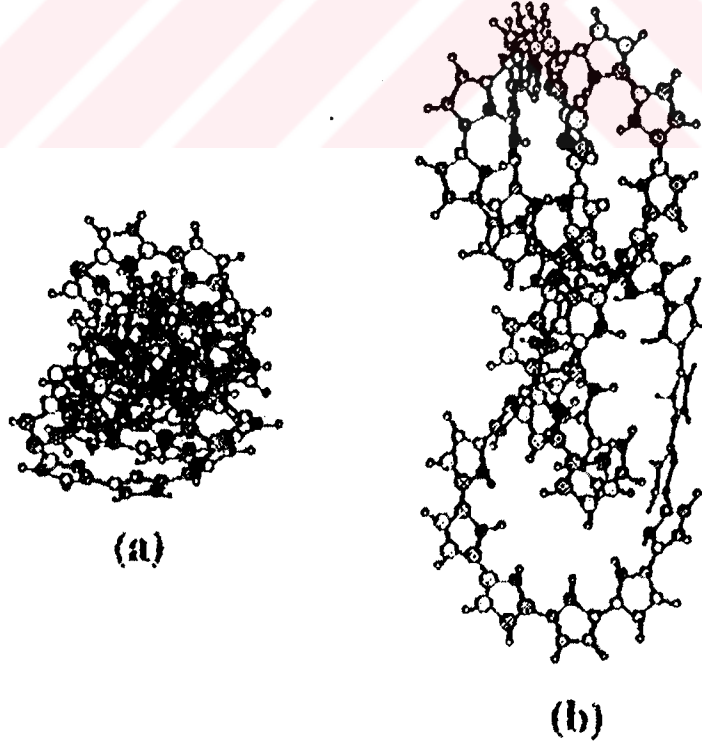
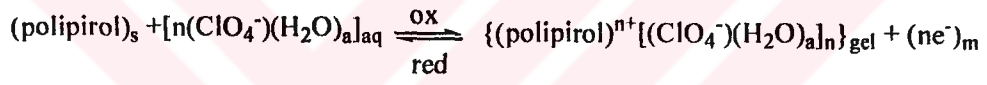


Şekil 1.7. Polipirolun çapraz bağlı yapısı (Otero 1999)

Ana zincirle çapraz bağlanmanın olduğu merkezdeki monomer molekülünde reaktif karbon ikiden daha fazladır. Farklı analitik tekniklerle ortaya çıkarılan ve konjugasyon uzunluğunu ve özelliğini azaltan bu olaylar (şekil 1.7) zincir boyunca sp^3 karbonlarının varlığında ortaya çıkar. Çapraz bağlı polimer, elektropolimerizasyon süresince elektrokimyasal bozunmaya sebep olur (Tanaka *et al.* 1988, Ochmanska ve Pickup 1991). Çapraz bağlanmalar β -karbonlarında (3- ve 4- nolu karbonlar) meydana geldiği için bu β -karbonların çapraz bağlanmalarını engellemek için bu karbon atomları bir kimyasal grup ile substitöe edilir. Bu substitöe monomerlerden elde edilen oligomerlerin, ilginç fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir.

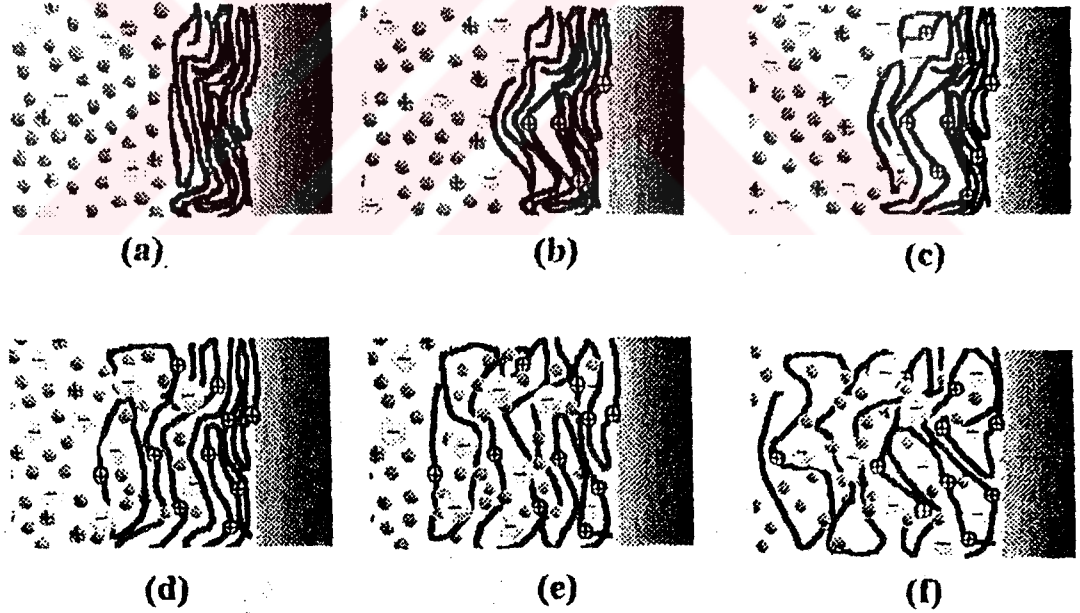
Nötral durumdaki iletken polimerlerin çoğu düzgün olmayan bir çapraz bağlanmaya sahiptir (şekil 1.7). Çapraz bağlanma noktaları arasında lineer zincirler, yoğun bir katı veren zincir içi ve zincirler arası güçlü van der Waals etkileşimlerine sahiptir (şekil 1.8.a).

Teknolojik uygulamalarda iki polimerik film yada polimerik film ile yüzey arasında iyi bir temasın olması için filmin morfolojisinin iyi kontrol edilmesi gerekir. Elektrokimyasal polimerizasyon esnasında yüzeyde oluşan filmin mekanik bir hareketle rahatladığı belirlenmiştir.



Şekil 1.8. (a) Birleşmiş zincir, (b) Rahatlamış zincir (Otero 1999)

Başlangıçta yüzeyde oluşan nötral zincirin oksidasyonu ile elektronlar zincirden çekilir. Polimer/çözelti ara yüzeyinde pozitif radikal kasyonlar (polaron) polimerik zincir boyunca oluşur. Aynı miktarda karşıt iyon çözeltide toplanır. Pozitif yükü yüklenen birbirine komşu zincirler, elektrostatik etkilerle birbirlerini iterler. Konformasyon hareketleri ile rahatlayan katının içinde oluşan boşluklara difüzyonla karşıt iyon ve çözücü molekülleri hızlı bir şekilde dolar (şekil 1.8.b). Bu proses katı içinde devam eder ve polimer şişer (şekil 1.9). Yüksek bir elektro aktif materyal yüzdesine sahip olan polimer uniform bir yapı gibi davranır. Oksidasyon süresince polimerin içine anyonların hareketi [Cl^- (Heinze *et al.* 1988), F^- , Br^- (Chandler ve Pletcher 1985), I^- , BF_4^- , PF_6^- gibi inorganik yada organik olabilir] gerçekleşir. Karşıt iyonların doğasına ve yüküne bağlı olarak, iyonların yapıda miktarı %0' dan %25-50 arasında bir orana kadar değiştirilebilir.

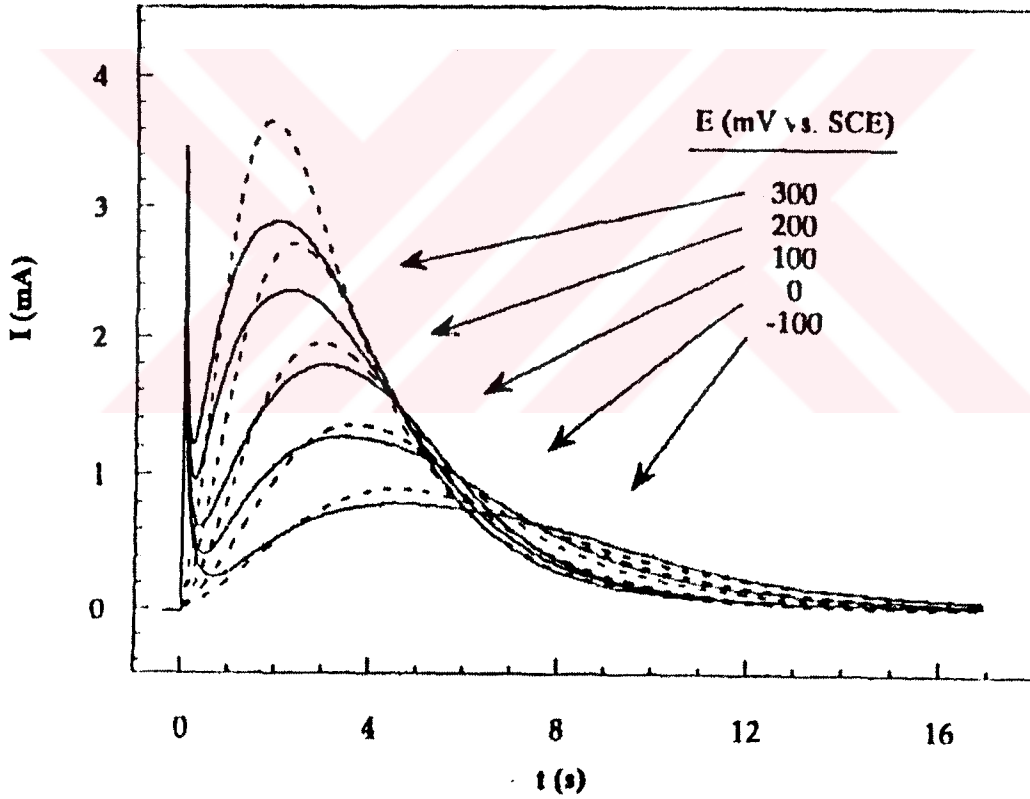


Şekil 1.9. Polimerin elektrokimyasal olarak şişirilmesi (Otero 1999)

Proses, akımın yönü değiştirilerek geri çevrilebilir. Katodik bir akım ile okside olan polimerin yeniden indirgenmesi sağlanır. Polimer zincir yapısındaki pozitif yük ortadan kalkınca polimer zincir içindeki van der Waals etkileşimi yeniden etkili olur ve karşıt iyon ve çözücü molekülleri eriyikten çözücü ortamına difüze olur. Karşıt iyonların

ayrılması ile tekrar bir konformasyon değişikliği meydana gelir. Bu, jel bileşiminin elektrokimyasal kontrol dönüşümüdür ve bu özellik iletken polimerin elektrokimyasal özellikleri ve beraberindeki uygulamaları için dayandırılan temeldir.

Polimer yapısında meydana gelen konformasyon değişiklikleri kronoamperometrik çalışmalar ile incelenmiştir. Potansiyel, polimerin indirgenme potansiyelinde tutularak önce polarize edilir. Daha sonra potansiyel, polimerin oksidasyon değerine sıçratılır. Bu sırada akımın zamana karşı kronoamperomogramında gözlenen pik maksimumu, konformasyonal rahatlama olarak atfedilir.

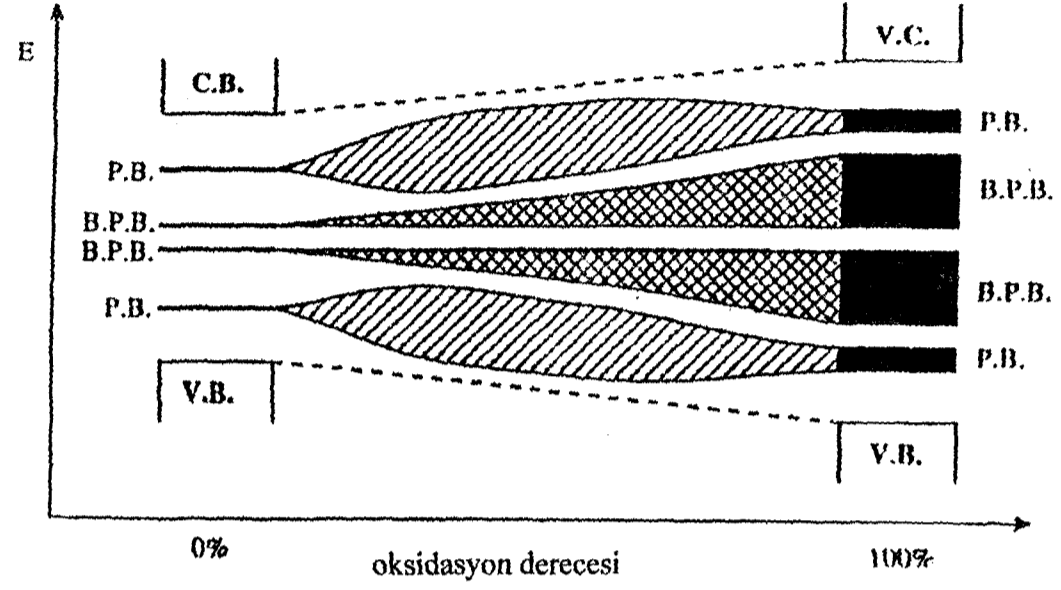


Şekil 1.10. Polipirrol'un 0,1 M LiClO₄ içeren profenil karbonat çözeltisindeki deneysel (———) ve teorik (_ _ _) kronoamperometrik sonuçları. Sıçrama aralığı -2000 mV redüksiyon potansiyelinden polimerin oksidasyona uğradığı değişik potansiyellerdir (Otero 1997)

Polipirol için şekil 1.10.'da verilen kronoamperogramda başlangıç potansiyeli her deneme için -2000mV alınmıştır. Anodik potansiyel, -100, 0, 100, 200, 300 mV değerlerine değiştirilerek akım-zaman verileri elde edilmiştir. Sonuçlar anodik potansiyelin oksidasyon derecesini kontrol eden önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. İndirgenme potansiyelinde sıkı sarmal halde bulunan (güçlü van der Waals etkileşimleri ile sıkı bir örgü yapıda bulunan) polimerin açılımının, anodik potansiyel büyüdükçe daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Birinci adımdan ikinci adıma atlama, bir rahatlama adımı gibi düşünülebilir. Daha sonra rahatlayan polimer yukarıda anlatıldığı şekilde difüzyon kontrollü bir şekilde karşıt iyon ve çözücü ile şişer (Marque ve Roncalli 1990).

Nötral iletken bir polimer, birbiri ardına gelen tek ve çift bağlar içerir. Böyle bir polimer, UV-görünür spektrumu π ve π^* seviyeleri arasında geniş bir bantgap varlığı gösteren UV bölgesinde geniş bir absorpsiyon piki verir. Elektronların çok az kısmı π bantından π^* bantına oda sıcaklığında geçebilir. Bir nötral polimerin iletkenliği düşüktür. Polimerik oksidasyon, valans bantı ile iletkenlik bantı arasında (mid-gap) boş polaronik ve bipolaronik bantlar oluşturur. Her yeni bantın genişliği polaron ya da bipolaron sayısı ile orantılıdır (şekil 1.11).

Oluşan yeni polaron ve bipolaron bant seviyeleri ile valans bantı arasındaki enerji farkı, π ve π^* bantları arasındaki enerji farkından az olduğu için, oda sıcaklığında bile elektronlar valans bantından bu yeni oluşan enerji seviyelerine sıçrayabilecek ve hem elektronların bu bantlarda serbest hareket etmesi ile hem de valans bantında oluşan boşlukların hareketi ile iletkenlik artacaktır. Oksidasyon ilerledikçe polaron bantları genişlemesi ve yük taşıyıcıların sayısının (elektronlar ve boşluklar) artması ile iletkenlik daha da artacaktır.

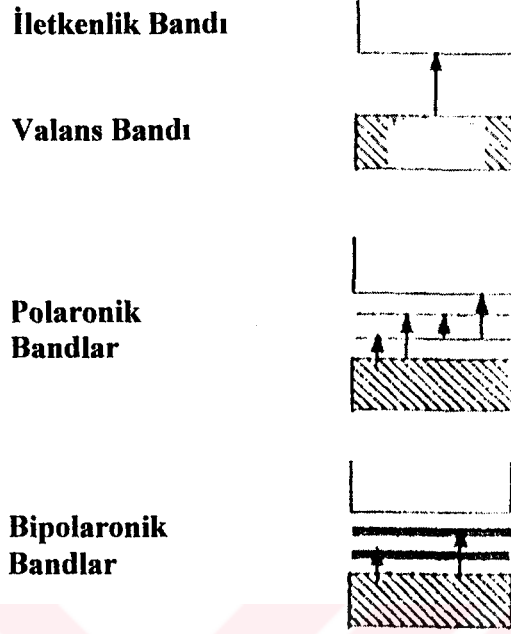


Şekil 1.11. Polimer oksidasyonu süresince polaron ve bipolaron bantlarının gelişimi. C.B., iletkenlik bantı, P.B., polaronik bant, V.B., valans bantı, B.P.B., bipolaronik bant (Otero 1999)

Çoğu nötral polimer zincirde, valans bantından iletkenlik bantına bir elektron sıçraması için gerekli olan enerji, UV bölgesine düşer.

Oksidasyon işlemi süresince mid-gap da gözlenen ve giderek kalınlaşan polaron ve bipolaron bantları daha düşük enerji gerektiren elektronik geçişlere izin verir (şekil 1.12).

Foton absorpsiyon olasılığı, polaron ve bipolaron enerji seviyelerinin sayısına bağlıdır. Polaron ve bipolaron sayısı oksidasyon süresince polimerden çekilen elektronların sayısı ile kontrol edildiği için, ışık absorpsiyonunun şiddeti oksidasyon derinliğine bağlıdır.

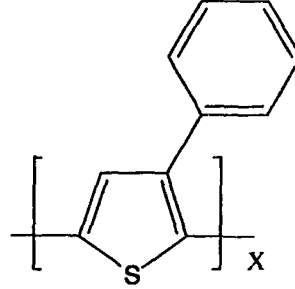


Şekil 1.12. Nötral, okside polaronik ve okside bipolaronik seviyelerdeki enerji geçişleri (Pickup 1999)

Oksidasyon derecesi her hangi bir değerde durdurulabilir. Aynı olay ışık absorpsiyonu yada geçirgenliği ile de yapılabilir. Absorpsiyon spektrumundaki kaymalar, renkte (Mortimer 1997) gözle görülen değişimler üretir ve polimerik film sarıdan yada açık yeşilden polipirol ve polianilin için koyu maviye ya da siyaha, politiyofen için kırmızıya döner. Renk dönüşümleri elektrokimyasal reaksiyonlarla ilişkili olduğu için, onlar elektrokromik değişimler olarak adlandırılır.

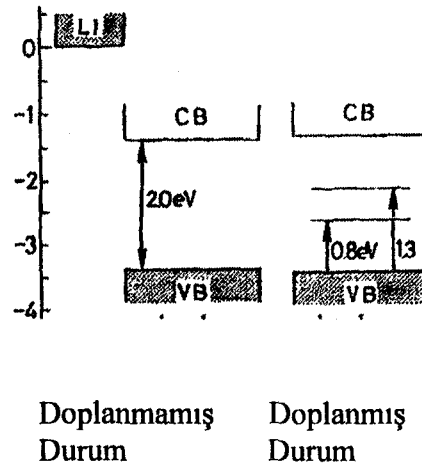
Bu çalışmada, özellikle tiyofen türevlerinden üretilen polimerlerin elektroaktif ve fotoaktif özelliğe sahip olması nedeni ile, bir naftalin halkası takılı tiyofen monomerini daha sonra bu monomerdan de elektrokimyasal yolla iletken polimer sentezlenmesi ve polimerin p ve n-doplama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

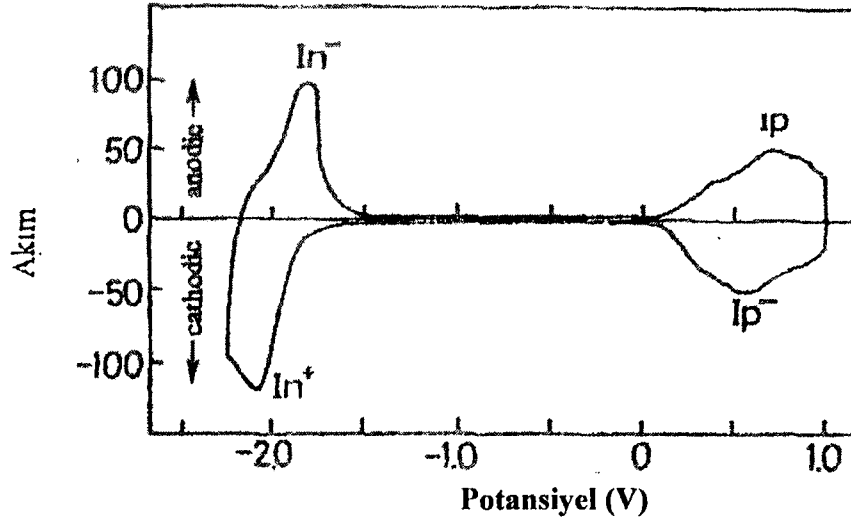


Şekil 2.1. poli-3-feniltiyofen'in moleküller yapısı

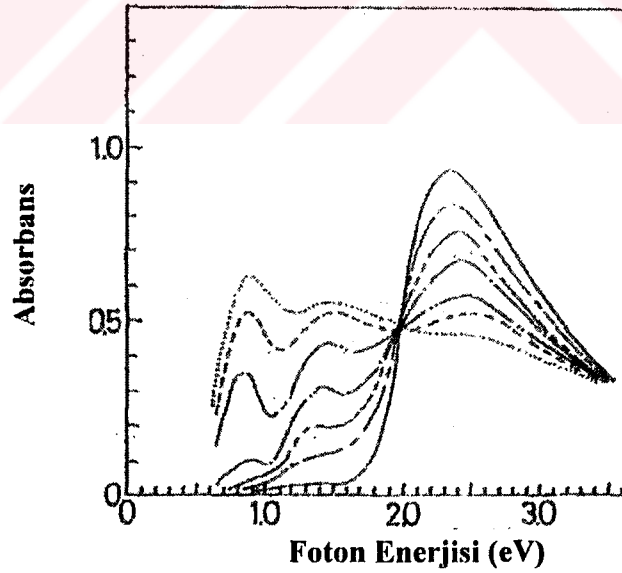
Yoshino ve Morita (1992) doplama (şekil 2.3) ve elektronik safhaların bir fonksiyonu olarak, poli-3-feniltiyofenin (şekil 2.1) elektrokimyasal ve optiksel özelliklerini araştırmışlardır. Poli-3-feniltiyofenin bant gapı benzer tiyofen türevlerinde olduğu gibi, 2.0 eV bulundu. Yeni enerji seviyeleri elektrokimyasal doplama sırasındaki spektral değişim ile kanıtlanmıştır (şekil 2.4). Bu sonuçlar polaron ve bipolaron terimleri ile açıklanmıştır (şekil 2.2). Poli-3-feniltiyofenin elektronik bant yapısı belirlenmiştir. Poli-3-feniltiyofenin valans bantının zirvesi, politiyofenden yaklaşık 0,1 eV daha yüksek bir enerji seviyesine sahip olduğu tespit edilmiş ve poli-3-feniltiyofenin doplanması politiyofene göre daha kararlı olduğu görülmüştür. Poli-3-feniltiyofen'in n-tipi doplanmasında başarı teyit edilmiştir.



Şekil .2.2. Poli-3-feniltiyofenin deneysel enerji seviye diyagramı



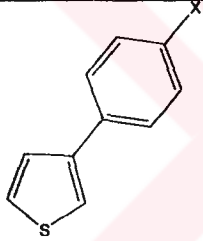
Şekil 2.3. Poli-3-feniltiyofenin, 0.1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı; ITO çalışma elektrot, Ag/Ag⁺ referans elektrot ve Pt karşıt elektrot kullanılmıştır. Tarama hızı 50 mV/s dir



Şekil 2.4. Poli-3-feniltiyofenin elektrokimyasal ClO₄⁻ doplama süresince optiksel adsorbsiyon spektral değişimi

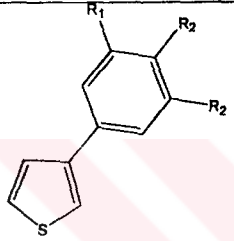
Ferraris *et al.* (1994) 3-(p-x-fenil) tiyofen monomerlerinin bir serisini ($X = -CMe_3, -Me, -OMe, -H, -Br, -F, -Cl, -CF_3, -SO_2Me$), elektrokimyasal olarak (n- ve p-doplanmış) dönüşümlü bir şekilde indirgenen ve yükseltgenen polimer filmler oluşturmak için polimerize etmişlerdir. Monomerin oksidasyon potansiyelinin ve polimerin n- ve p-doplama proseslerinin formal potansiyellerinin, fenil halkası üzerindeki grupların rezonans ve indüktif etkisi ile korele edildiği bulunmuştur (çizelge 2.1.). Taramalı elektron mikroskobu sonuçları, poli[3-(p-klorofenil)tiyofen] (PCPT) ve poli[3-(p-florofenil)tiyofen] (PFPT) filmlerinde iyon taşınmasının, polimerin morfolojisinden etkilendiğini göstermiştir.

Çizelge 2.1. Monomerlerin oksidasyon potansiyelleri ve polimerlerin formal oksidasyon redüksiyon potansiyelleri

 Monomer	$E_{\text{oksidasyon}}$	Polimer	
		$E_{\text{n-doplama}}$	$E_{\text{p-doplama}}$
-CMe ₃	0,943	-2,047	0,678
-Me	0,928	-2,044	0,640
-OMe	0,804	-2,088	0,626
-H	0,991	-1,954	0,706
-F	1,024	-1,968	0,697
-Cl	1,042	-1,910	0,770
-Br	1,076	-2,033	0,894
-CF ₃	1,016	-1,937	0,792
-SO ₂ Me	1,117	-1,894	0,740
3-metiltiyofen	1,060	-2,230	0,389
Tiyofen	1,316	-2,050	0,622

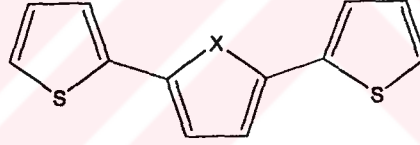
Hapiot *et al.* (1995) beş-halkalı oligomer türevlerini (tiyofen ve pirol içeren) diklorometanda dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile incelemiştir. Bu çalışmada substitüsyon ile redoks potansiyel değişimi hem elektronik hem de sterik etkilerle korele edilmiştir. Radikal katyon-radikal katyon kaplıngi ile monomerlerin dimerleştiği bulunmuştur.

Çizelge 2.2. Monomerlerin oksidasyon potansiyelleri ve polimerlerin formal oksidasyon redüksiyon potansiyelleri

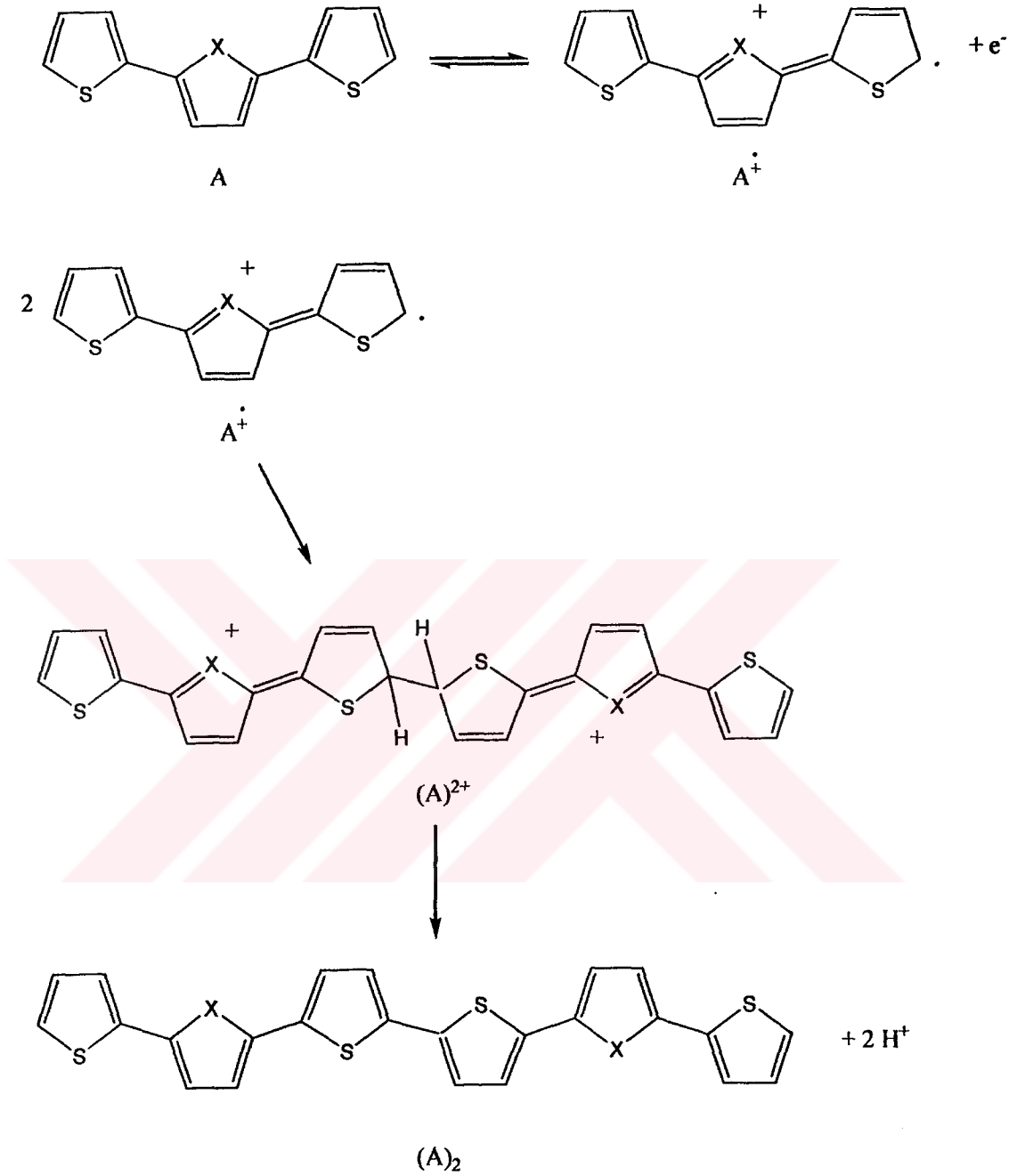
 Monomer	Monomer $E_{\text{oksidasyon}}$	Polimer $E_{\text{p-doplama}}$	Polimer $E_{\text{n-doplama}}$
$R_1, R_2, R_3 = H$	1,03	0,70	-2,03
$R_1, R_3 = H, R_2 = F$	1,10	0,71	-2,01
$R_1, R_3 = H, R_2 = SO_2Me$	1,17	0,78	-1,86
$R_1 = H, R_2, R_3 = F$	1,19	0,79	-1,95
$R_1, R_2 = H, R_3 = F$	1,21	0,86	-1,85
$R_1, R_3 = H, R_2 = CN$	1,30	0,80	-1,87
$R_1, R_3 = F, R_2 = H$	1,32	0,82	-1,82

Ferraris. *et al.* (1998), elektrokimyasal kapasitör için beş yeni monomer ve polimer hazırlamışlar ve dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyon yapmışlardır (çizelge 2.2). Bu çalışmada poli 3-(3,4-diflorfeniltiyofen) ve poli 3-(4-florfeniltiyofen) için yüksek polimerizasyon etkisi ve yük yoğunluğu gözlenmiştir. Poli 3-(3,4-diflorfeniltiyofen) için dönüşüm kararlılığı hem p-doplama hem de n-doplama için gözlenmiştir.

Hapiot *et al.* (1998) birkaç sübstitue üç heterohalkalı tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile araştırılmış ve daha sonra uygun tiyofen türevleri ile karşılaştırılmıştır. Katyon radikallerin, E^0 ve yaşam süreleri ölçülmüştür. Hesaplamalar düzlemsel olan tiyofen radikal katyonlarına karşı, tiyofen-pirol-tiyofen radikal katyonlarının bükülebilir olduğunu göstermiştir. Bu geometriler sübstitue pozisyonlar ile oksidasyon potansiyellerinin değişimini açıklamaktadır. α -pozisyonları boş iken (şekil 2.5) bir radikal katyonun diğer bir radikal katyon ile bağlanmasını gerektiren dimer ya da polimer oluşumuna neden olan hızlı bir kapling reaksiyonuna uğramıştır (şekil 2.6). α -pozisyonlarına brom grupları takılıyken, aynı radikal katyon-radikal katyon bağlanması oluşmuştur. β -pozisyonunda kaplinge uğramış protonlanmış dimerin nükleofilik saldırısı tarafından takip edilen α - α' kaplingi içerdiği teklif edilmiştir. Bu görtüş diğer oligotiyofen ve oligopirollerin elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılması ile desteklenmiştir.



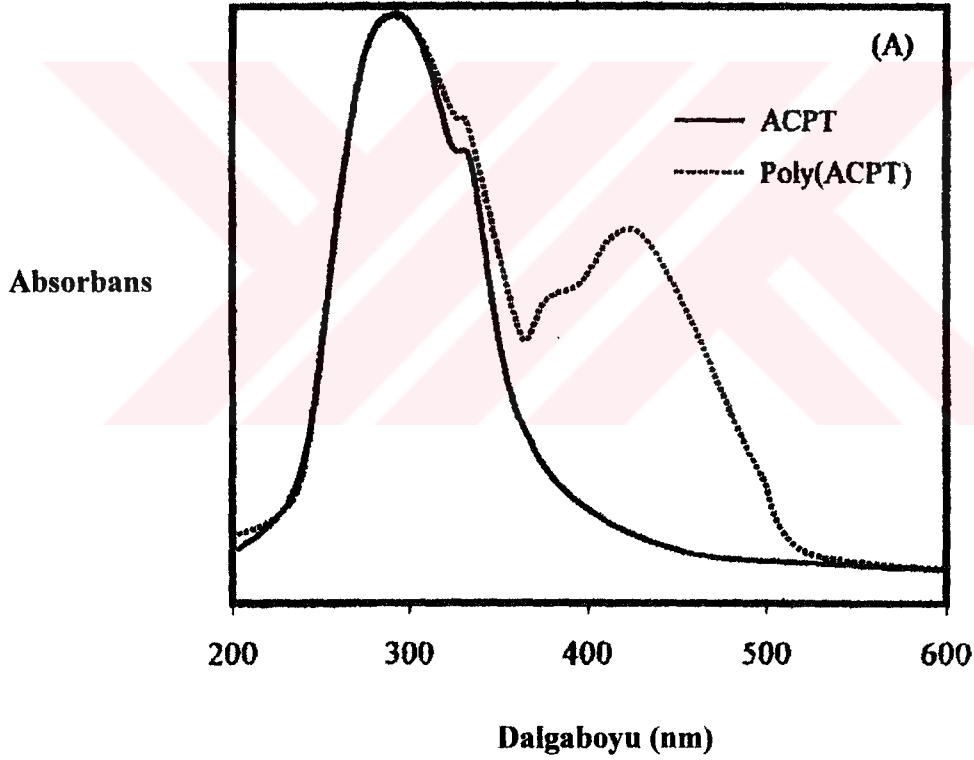
Şekil 2.5. Çalışılan oligomerin genel yapısı



Şekil 2.6. Dimer oluşum mekanizması

Demir *et al.*(2000) 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofenin elektrooksidasyonunu, platin elektrot kullanılarak asetonitril çözeltilisinde dönüşümlü voltametri, potansiyel kontrollü elektroliz ve spektrometrik yöntemler ile araştırmışlardır. Voltametrik sonuçlar, bu monomerin elektrokimyasal özelliklerinin genel aromatik amino bileşiklerine benzer

olduğunu göstermiştir. Bazik ve asidik şartlarda 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofenin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek amacı ile elektroliz çözeltisine etilamin ve fenol ilave edilmiştir. Asit ilavesi ile pik akımları azalırken, baz ilavesi ile pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. Maddenin elektrokimyası için $E(CE)_n$ mekanizması önerilmiştir. 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofenin bir radikal katyon vermek üzere yaptığı oksidasyonu, elektroaktif olan bir dimerin olduğu kimyasal kapling takip eder. Potansiyel kontrollü elektroliz ile 432 nm (şekil 2.7.) de absorpsiyon ve 538 nm de fotoluminesans yapan π -konjüge oligotiyofenlerin yeni bir sınıfı oluşturulmuştur.

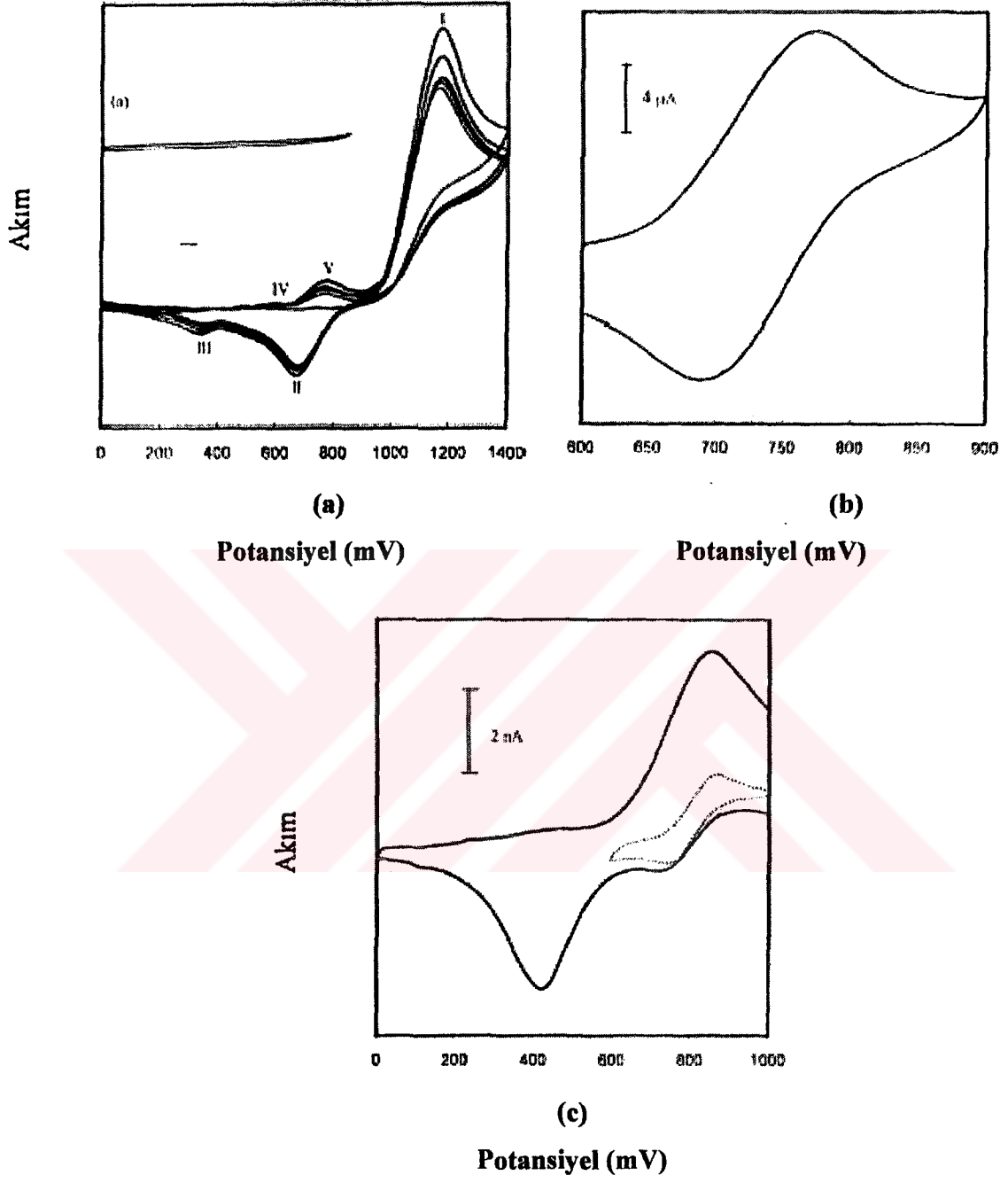


Şekil 2.7. 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofen monomer ve polimerinin absorpsiyon spekturumu

Belanger *et al.* (2001) birkaç ariltiyofen türevini sonuç polimerin spektroskopik ve yük depolama özellikleri üzerine tiyofen ünitelerinin sayısı ve bağlı grupların etkisini inceleme amacı ile bir platin elektrotta elektropolimerizasyon yapmışlardır. Bu

monomerlerdeki tiyofen ünitesi sayısının artışı ile anodik pik potansiyelinde azalma gözlenmiştir. Diğer yandan her tiyofen ünitesi başına bir fenil halkası içeren polimerler için (poli-3-feniltiyofen hariç) daha geniş bant boşluğu göstermiştir. Bu olay, daha düşük bant boşluğu daha yüksek radikal katyon reaktivitesiyle açıklanmıştır. Aynı politiyofen türevlerinin dönüşümlü voltamogramları doplama ve undoplama arasında dengesiz ve sınırlı bir dönüşümlü yaşam süresi göstermiştir. Diğer yandan poli-3-feniltiyofen, poli-3'-(naftil)-tiyofen-2,2':5',2'' tetratiyofen daha kararlı olduğu ve ayrıca hem p-doplama hem de n-doplama redoks prosesleri için doplama ve undoplama yükleri için nispeten daha iyi denge varlığı gözlenmiştir.

Demir *et al.*(2002) 2-amino-3-siyano-4-feniltiyofenin dimerizasyonunu asetonitril çözeltisinde platin elektrot kullanarak çalışmıştır. Preparatif elektroliz yöntemi ile elde edilen sonuç dimer, FAB kütle, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR ve FTIR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Voltametik ölçümler, iki radikal katyonun (CR-CR) kaplingi ile oluşan dimerin kararlı ve dönüşümlü elektrokimyasal bir davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Mikro elektrot kullanılarak yapılan dönüşümlü voltametri denemelerinde, radikal katyon-ana molekül kaplingi sonucu oluşan dimer yapıların daha ileri oksidasyon ile oligomerlere dönüştüğü belirlenmiştir. Voltamogramda gözlenen yarı dönüşümlü redoks çifti de bu sonucu desteklemiştir. Spektroskopik data sonuçları da oligomerleşmenin düzenli bir yapı ile karbon-azot kaplingi üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 2.8. (a) Monomerin, b) Dimerin, (c) Dimerin asetonitrildeki hızlı taramalı dönüşümlü voltamogramları

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal Yöntemler İçin Kullanılan Materyaller

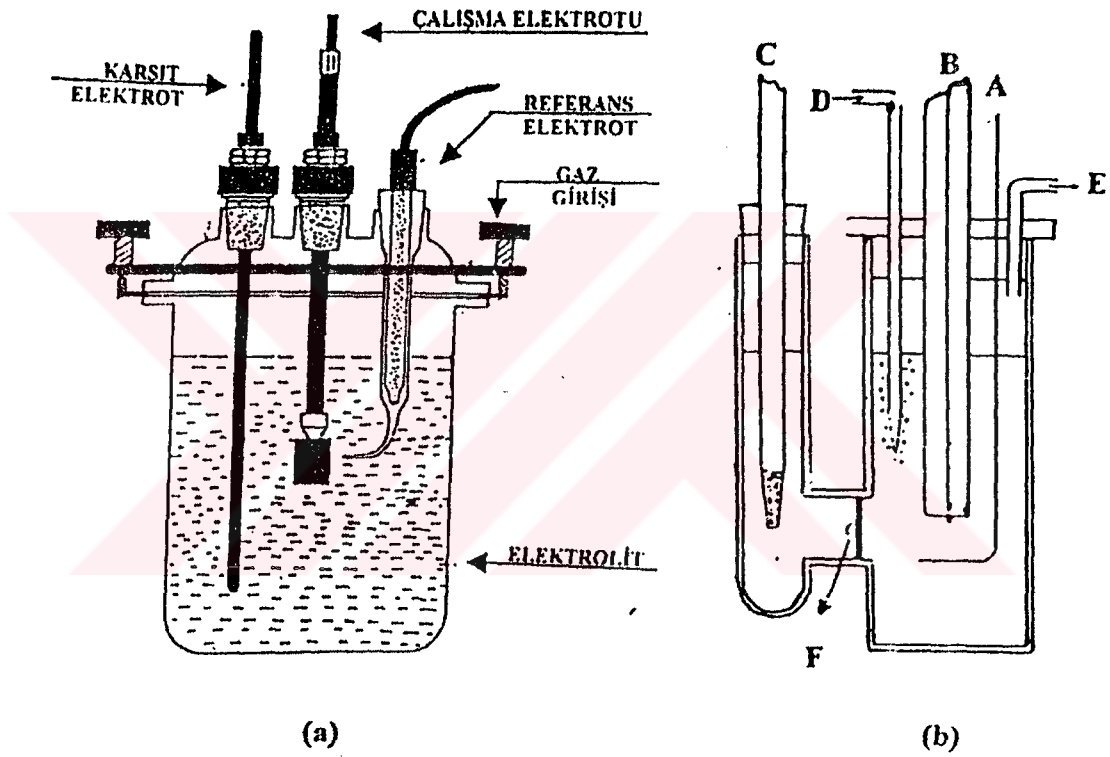
Elektrik enerjisi ile kimyasal reaksiyonların yürütüldüğü hücelere elektrokimyasal hücreler denir. Bu hücreler elektrotlar, iletken tuz, çözücü ve potansiyostat gibi materyallerden meydana gelir. Bu materyaller seçilirken dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda verilmiştir.

3.1.1.a. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler, deney tipine bağlı olarak iki elektrotlu yada üç elektrotlu hücre seçilebilir. İki elektrotlu hücrelerde potansiyel kontrollü elektroliz yapılamayacağından genellikle üç elektrotlu hücreler kullanılır. Çalışılan maddenin özelliği göz önünde tutularak açık ağızlı hücreler kullanılabileceği gibi atmosfer ile teması engellemek için kapalı hücrelerde kullanılabilir. Reaksiyon gerçekleşirken oluşan ara ürünler veya ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa, kesinlikle kapalı hücrelerle çalışılmalıdır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar yine reaksiyona girecek maddelerin, ara ürünlerin ve sonuç ürünlerin özelliğine göre, anot ve katodun tek bölmeye yerleştirildiği 'bölünmemiş hücre' ve iki elektrotun farklı bölmelere yerleştirildiği 'bölünmüş hücre' kullanılabilir (şekil 3.1). Çalışma elektrotunda oluşan ara ürün ya da ürünler, karşıt elektrotta elektrokimyasal reaksiyona giriyorsa bölünmüş hücre kullanılmalıdır. Bölünmüş hücrelerde çalışma ve karşıt elektrot bölmeleri destekleyici elektrolit iyonlarının geçmesine izin veren fakat elektroliz edilen madde ve ürünlerinin geçmesine

izin vermeyen porlar ile ayrılmış olmalıdır. Bunun için parça büyüklüğü 5-10 μm olan mikroporlu materyaller ve iyon değişim membranları kullanılabilir. Mikroporlu materyallerin içeriğinde teflon, plastik veya iletken jeller kullanılırken; iyon değişim membranlarında fonksiyonel grubu negatif veya pozitif yüklenebilen ince polimer filmler kullanılır (Kissinger ve Heineman 1984).

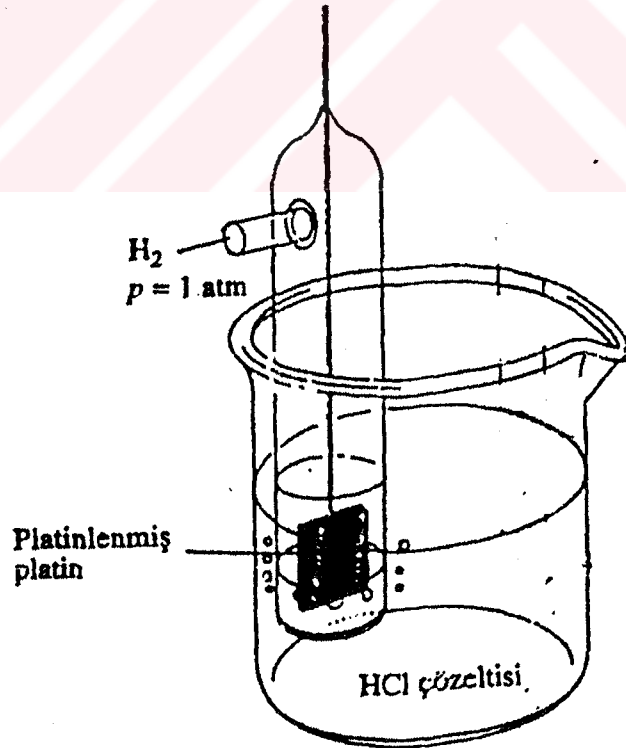


Şekil 3.1. (a) Bölünmemiş üç elektrotlu hücre, **(b)** U-tipi üç elektrotlu bölünmüş hücre. A, çalışma elektrot bölmesi; B referans elektrot bölmesi; C, karşıt elektrot bölmesi; D, gaz giriş bölmesi; E, gaz çıkış bölmesi; F, madde geçişine izin vermeyen mikroporlu materyaller

3.1.1.b. Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalarda, karşıt, referans ve çalışma olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

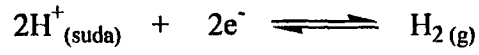
i-Referans Elektrotlar: Referans elektrotun potansiyeli, çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede potansiyostat tarafından referans potansiyel olarak alınır. Referans elektrot çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek için kullanılıp, reaksiyonla hiçbir ilgisi yoktur. Ayrıca bağlantılardaki ve çözelti içindeki dirençten kaynaklanan potansiyel kaybını gidermek için kullanılır. Bir elektrotun referans elektrot olarak kullanılabilmesi için kolayca yapılabilmesi, tersinir ve polarize olması ve akım geçse bile potansiyelinin değişmemesi gerekir.



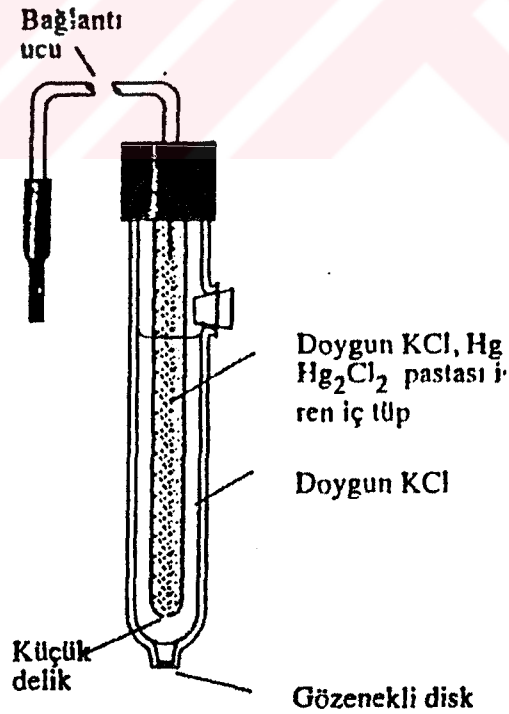
Şekil 3.2. Standart hidrojen referans elektrotu

Standart hidrojen referans elektrot (SHE) hazırlamak için, bir platin iletken elektrot, bilinen ve sabit hidrojen iyonu aktivitesine sahip sulu bir asit çözeltisine daldırılır (şekil 3.2) Elektrot yüzeyine sabit basınçta hidrojen gazı gönderilerek çözelti hidrojen ile doygun tutulur.

Elektrot reaksiyonu şöyledir :

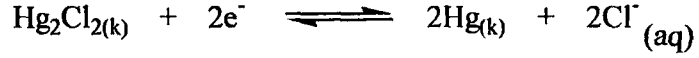


Bir hidrojen referans elektrotun potansiyeli sıcaklığa ve çözeltideki hidrojen iyonu ile moleküler hidrojenin aktivitesine bağlıdır. Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır kabul edilir.

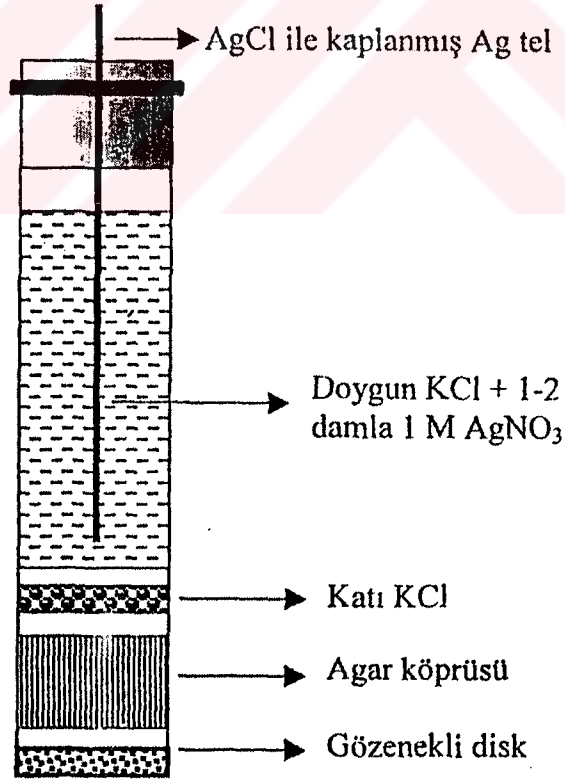


Şekil 3.3. Doygun kalomel referans elektrotun şematik gösterimi

Bir diğerk referans elektrot, doygun kalomel referans elektrotudur (DKE) (şekil 3.3). DKE'un elektrot potansiyeli 25⁰C ve doygun KCl çöztisinde 0,244 V değerindedir. Doygun kalomel elektrotta meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir:

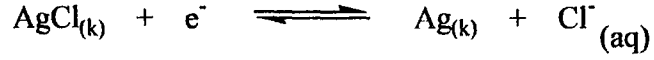


Tüpün alt kısmında cam veya plastikten yapılmış gözenekli bir disk vardır. Tüpün içi doygun potasyum klorür çöztisiyle doldurulmuştur. Tüpün içine altında çok ince bir deliği olan ve içi civa, kalomel ve potasyum klorür pastasıyla doldurulmuş ikinci bir tüp yerleştirilmiştir. Bu hamurun orta kısımlarına kadar bir tel uzanır. Telin ucunda platin bulunur ve platin tel, civa, kalomel ve potasyum klorür çöztisiyle temas eder.



Şekil 3.4. Gümüş- gümüş klorür referans elektrotu

Diğer bir referans elektrot gümüş-gümüş klorür elektrotu (Ag-AgCl), aşağıdaki reaksiyon ile verilir:



Gümüş – gümüş klorür referans elektrotu laboratuvarında kolaylıkla yapılabilir. Tüpün en alt kısmında cam veya plastikten yapılmış gözenekli bir tıpa, bunun üstünde çözelti sızmalarını önlemek için potasyum klorürce doymuş bir agar köprüsü, onun üstünde katı potasyum klorür ve en üstünde içine bir iki damla gümüş nitrat damlatılmış doymuş potasyum klorür çözeltisi bulunur. Bu çözeltinin içine ucu AgCl ile kaplanmış gümüş bir tel daldırılmıştır. Gümüş-gümüş klorür elektrot standart hidrojen elektrotuna karşı 25⁰C`de +0,222 V değerinde bir potansiyel gösterir.

ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu çalışılan sisteme göre anot veya katot olarak görev yapar. Çalışma elektrotu elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrot olup, karşıt elektrot ise devreyi tamamlayan elektrottur. Anot olarak platin, grafit, altın, karbon veya çeşitli metal oksitler çoğunlukla tercih edilirken; katot olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve bazı metaller kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca okside olabileceğinden anot olarak kullanılmazlar.

Preperatif elektroliz yapılırken elektrot yüzeyinin alanı büyük, voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlayabilmek için küçük tutulmalıdır. Polimerizasyon oksidatif bir proses ile gerçekleştiğinden voltametrik ve preperatif çalışmalarımızda çalışma elektrotu olarak okside olmayan Pt ve ITO gibi inert elektrotlar kullanılacak. Platin elektrotlar kullanılmadan önce, tanecik çapı 1,5 µm olan alüminyum ve 1 µm olan elmas ile cilalandıktan sonra pirana (3:1 H₂SO₄/H₂O₂) çözeltisiyle temizlenecek. Pirana çözeltisi

çok kuvvetli oksitleyici olduğundan kullanılırken dikkat edilmelidir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisine dikkat edilmelidir.

3.1.1.c. Destekleyici Tuz (Elektrolit)

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında destekleyici tuz kullanmamızın nedeni reaksiyon sırasında iletkenliği sağlayıp direnci düşürmek ve iyonlardan birisinin polimere doplanmasıdır. Elektrolitin bir diğer avantajı ise iyonlardan birinin tercihen karşıt elektrotta reaksiyona girmesi ve böylece monomerin karşıt elektrotta reaksiyona girmesini önlemektir.

Kullanılan elektrolit seçilirken dikkat edilmesi gereken hususlardan birisi, tuzun reaksiyona girme potansiyeli monomerden büyük olma şartıdır. Destekleyici elektrolitin seçimi çözünürlük, dissosiyasyon derecesi ve nükleofilik kriterlerine de bağlıdır. Elektrokimyada destekleyici tuz olarak genellikle aprotik organik çözücülerde rahat çözünebilen ve çok geniş bir potansiyel aralığa sahip R_4NX tipinde quarterner amonyum tuzları (R =alkil ve aril radikal, $X=Cl^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- ve PF_6^-) kullanılır. Lityum tuzlarında kullanılabilir, fakat bu tuzlar yüksek bir şekilde agrega olurlar.

3.1.1.d. Çözücüler

Elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle çözücü ortamında yapılmaktadır. Kullanılan çözücüde bulunması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar destekleyici tuzu çözebilmesi için yüksek bir polariteye sahip olmalı ve yüksek polariteye sahip ve geniş bir potansiyel aralığında elektroaktif olmamalıdır. Bu çalışmada -3,0 +2,5 V gibi geniş bir potansiyelde inaktif olan asetonitril (CH_3CN) çözücü olarak kullanılmıştır. Asetonitril içeriğinde su, asetamid, amonyum asetat ve amonyum gibi safsızlıklar ihtiva etmektedir. Bu safsızlıkları giderebilmek için CaH_2 ile kurutulduktan sonra P_2O_5 üzerinden

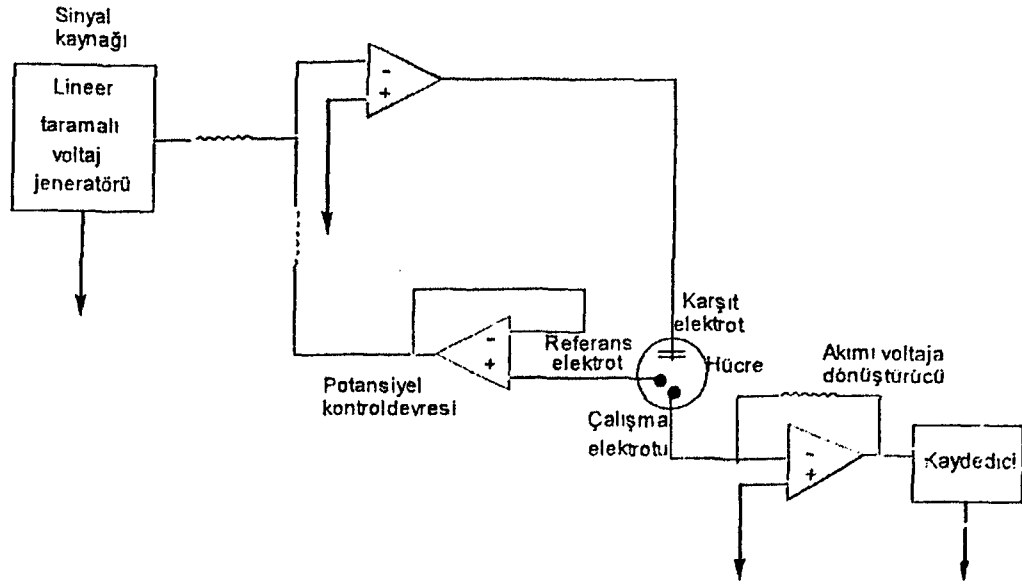
destillenir ve geride kalabilecek suyu uzaklaştırabilmek için moleküler sieve (3A Merck) üzerinden saklanır (Perrin *et al.* 1966).

3.1.1.e. Potansiyostat

Potansiyostat, belli aralıklarla çalışma elektrotunun potansiyeli ölçerek potansiyeldeki kaymaları düzelterek sabitler. Bunu referans elektrota karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayarak yapılmaktadır. Böylelikle üç elektrotlu hücrede potansiyel kontrollü elektroliz yapılabilir. Şekil 3.5.'de lineer taramalı voltametrik ölçümler yapabilmek için kullanılan bir potansiyostat devresi verilmektedir.

Hücrede potansiyelleri zaman ile lineer bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözeltili içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Potansiyostatda 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. Sinyal kaynağı integrasyon devrelerine benzer lineer taramalı voltaj jeneratörüdür. Sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrotun elektriksel rezistanst çok büyük olduğundan ($>10^{11} \Omega$) akım geçmez. Böylece kaynaktan gelen akım karşıt elektrottan çalışma elektrotuna doğru akar. Sonuç akım zamanın bir fonksiyonu olarak akımı voltaja dönüştürücü devre ile potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel çalışma ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Potansiyel ya kaydedici tarafından bir kağıt üzerine çizilir ya da sonuç için bir bilgisayara gönderilir.

Çalışmalarımızda BAS 100W tipi bir potansiyostat kullanılarak dönüşümlü voltametri, lineer dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri gibi değişik teknikler kullanılarak analizler yapıldı.



Şekil 3.5. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

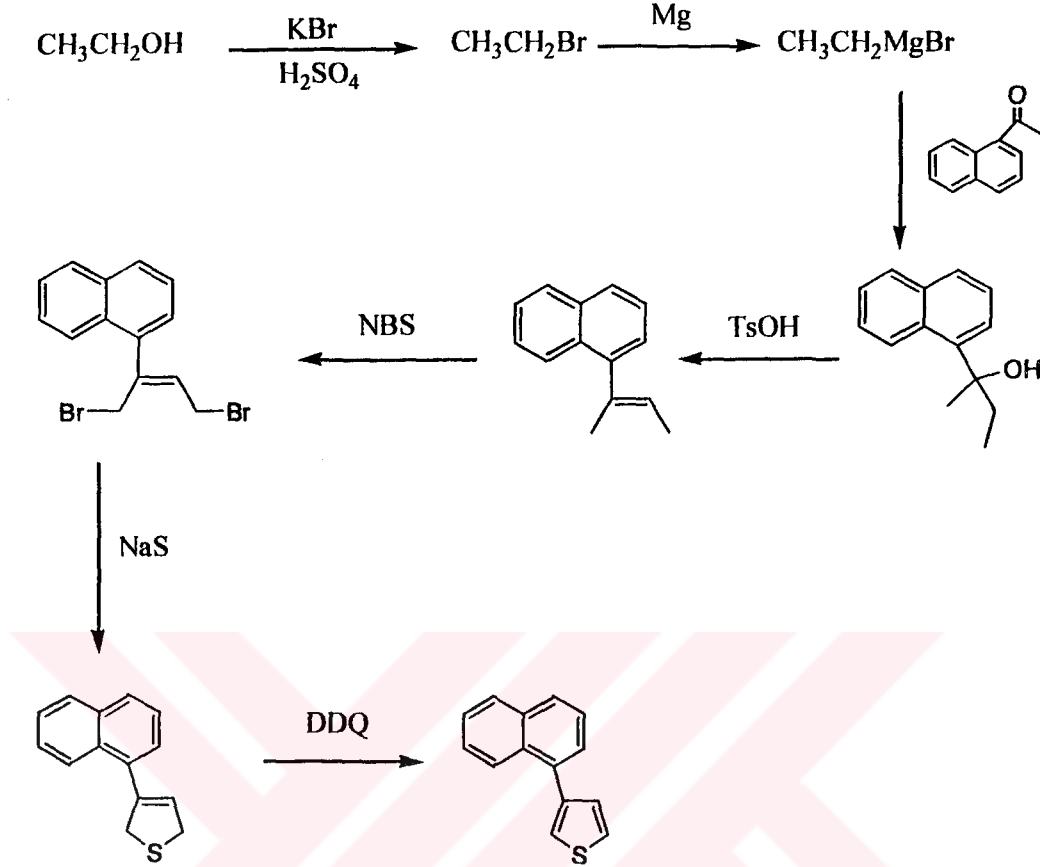
3.1.2. Polimerizasyon İçin Kullanılan Materyaller

3.1.2.a. Monomerlerin Sentezi

Etilbromür sentezi: 11 ml sülfürik asit ile 11 ml etil alkol karıştırıldıktan sonra içerisine 7,5 gr buz ve 10 gr KBr katılır. Isıtılan (90°C) çözeltiden damıtılarak elde edilen ürün etilbromürdür.

Etilmagnezyumbromür sentezi: Etilbromür ile eşit mol'de magnezyum THF çözücüsünde iyot katalizörlüğünde çözücünün reflüks sıcaklığında 2 saat karıştırılır.

1-metil-1-naftilpropanol sentezi: Etilmagnezyumbromür ile 1-asetonaftalin eşit molde alınan miktarları tuz-buz banyosunda 1 saat karıştıktan sonra oda sıcaklığında 12 saat karıştırılır.



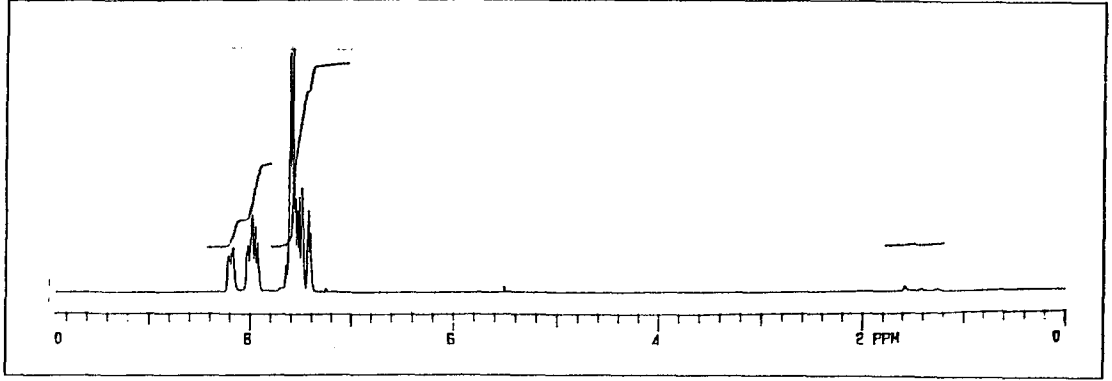
Şekil 3.6. Polimerizasyon için seçilen 3-naftiltiyofen monomerinin sentez basamakları

E-2-naftil-2-büten sentezi: Reaksiyon 1-metil-1-naftilpropanol, TsOH katalizörlüğünde benzen çözücüsünde 80 °C' de 6 saat karıştırılarak yapıldı.

E-1-4-dibrom-2-naftil-2-büten sentezi: Reaksiyon 1 mol E-2-naftil-2-büten karşılık 2 mol NBS molekülü alınarak AIBN katalizörlüğünde CCl_4 'de 77 °C' de 6 saat karıştırılır.

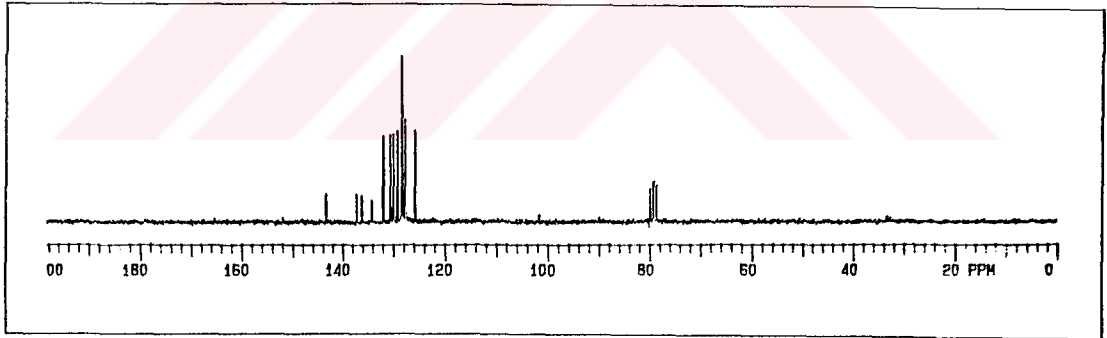
3-naftil-1-5-dihidrotiyofen sentezi: 1 mol E-1-4-dibrom-2-naftil-2-büten'e karşılık 1 mol Na_2S , dioksan ve etanol çözeltisinin reflüks sıcaklığında 12 saat karıştırılır.

3-naftiltiyofen sentezi: 1 mol 3-naftil-1-5-dihidrotiyofene karşılık 2 mol DDQ dioksanda çözülüp, sıcakta 105 °C' de 12 saat karıştırılır.



Şekil 3.7. 3-naftiltiyofenin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu (CDCl_3)

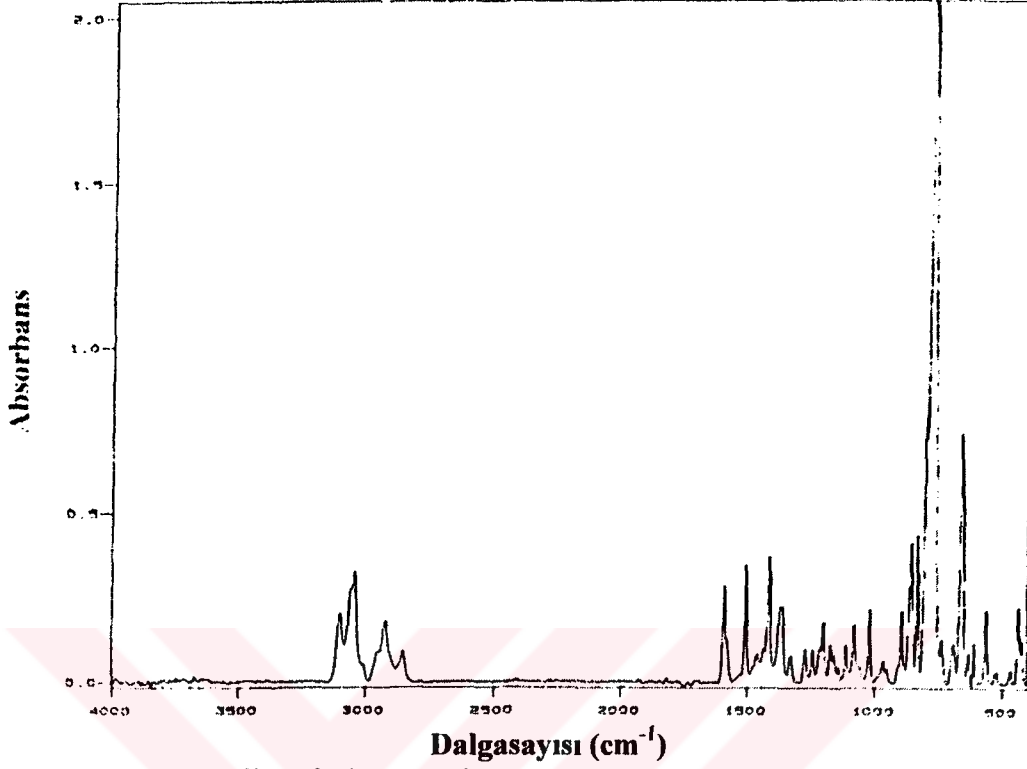
7,41 ppm ile 7,65 ppm arasında tiyofen halkası protonları ile aromatik halkadaki 4 proton birbiri ile çakışıp multiplet şeklinde rezonans olurken aromatik halkadaki diğer protonlar 7,83 ppm ile 8,21 ppm arasında multiplet şeklinde yarılarak rezonans olmuştur.



Şekil 3.8. 3-naftiltiyofenin $^{13}\text{C-NMR}$.(CDCl_3)

Çift bağ bölgesinde toplam 14 pik (128,00 ppm'de $-\text{CH}$ piklerinin ikisi çakışmış durumda) gösteren $^{13}\text{C-NMR}$ spekturumu yapıyı doğrular.

Şekil 3.9. 3-naftil tiyofen'in IR-spekturumunu gösterip $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ deki pikler karbon-karbon tek ve çift bağları ile karbon sülfür bağlarına ait olup, $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise aromatik karbon-hidrojen bağlarının titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.9. 3-naftiltiyofenin IR-spekturumu

3.1.2.b. Çözücüler ve Saflaştırılması

Deneylerde kullanılan tüm organik çözücülerin saflaştırma işlemleri literatürde açıklanan prosedüre uygun olarak yapıldı (Perrin *et al.* 1966).

Petrol Eteri: Petrol eteri, her bir litresi için 25 ml derişik H_2SO_4 katılıp 24 saat karıştırıldı. Petrol eteri fazı ayrılıp doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile 3 kere, su ile iki kere yıkandıktan sonra $CaCl_2$ üzerinden kurutuldu ve atmosfer basıncında destillenerek saflaştırıldı.

Kloroform: Kloroform sırasıyla derişik HCl , su, doygun $NaHCO_3$ ve tekrar su ile yıkandı, $CaCl_2$ üzerinden kurutuldu ve atmosfer basıncında destillenerek saflaştırıldı.

Etil Asetat: Etil asetat, % 5'lik NaHCO_3 ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinden kurutulup destillendi.

Karbontetraklorür: NaHCO_3 ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinden kurutulup süzöldükten sonra destillendi.

Benzen: Benzen, CaCl_2 üzerinden kurutulduktan sonra Na üzerinden destillenerek saflaştırıldı.

Etanol: Etanol, 6 saat 900°C 'lik fırında kurutulan CaO_2 üzerinden 12 saat kaynatıldıktan sonra destillendi. İkinci aşamada Mg ve I_2 üzerinden renk griye dönünceye kadar kaynatıldıktan sonra destillendi.

3.1.2.c. Kromatografik Ayırmalar

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) kolon kromatografisi için kullanıldı.

3.1.2.d. Kullanılan Alet ve Cihazlar

^1H -NMR Varian 60 MHz spektrometre

^1H - NMR Varian 200 MHz spektrometre

^{13}C -NMR Varian 50MHz spektrometre

Shimadzu 3101 UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer

Mattson 1000 FTIR spektrofotometre

Molecular Imaging STM

3.2. Yöntemler

3.2.1. Voltametri

Bir mikroelektrota uygulanan potansiyele bağlı olarak akımdaki değişikliklerin ölçülmesi ile analit hakkında bilgi edinilenelektro analitik çalışma metodudur. Bu metotta önemli konulardan birisi elektrotun polarizasyonudur. Bunu sağlamak için birkaç mikro karelik yüzey alanına sahip elektrotlar kullanılır.

Tarihsel olarak, voltametri Çekoslavak kimyacı Jaroslav Heyrowsky tarafından 1920'lerin başında bulunan ve voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'de geliştirilmiştir. Polarografinin diğer voltametri tiplerinden farkı çalışma mikro elektrotu olarak bir damlayan civa elektrotu kullanılması bakımından farklılık gösterir.

Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme olaylarının, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir zamanlar voltametri (özellikle klasik polarografi), sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için kimyacılar tarafından kullanılan en önemli araçlardan biriydi. Ancak 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında bu analitik uygulamaların bir çoğu yerini çeşitli spektroskopik yöntemlere bıraktı ve voltametri, çözeltideki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az önemli bir analiz yöntemi haline geldi.

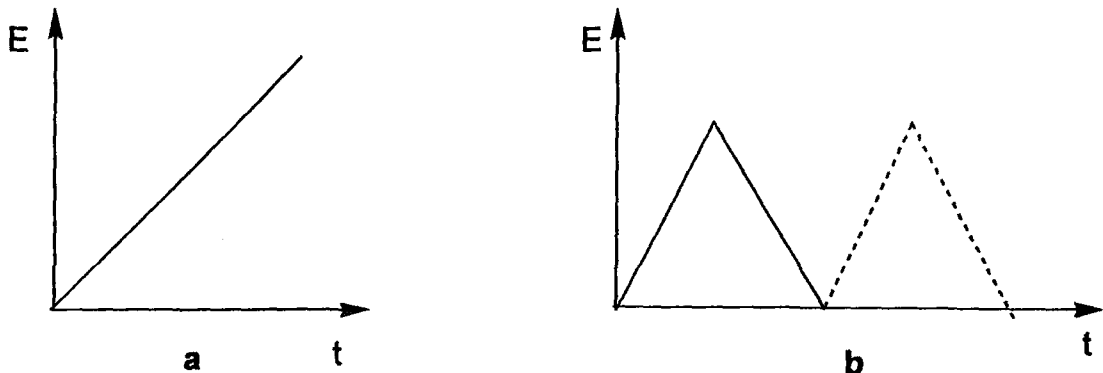
Voltametri ile özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda türün tayini yapılabilmektedir. Ayrıca voltametrinin sıvı kromatografisi ile birleştirilmesi sonucu, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri halen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanısıra adsorpsiyon

işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir (Flato 1972).

3.2.1.a. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri

Voltametrizde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrizde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dalga şekli aşağıda verilmiştir. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı, Şekil 3.10.a.'da gösterilen doğrusal bir taramadır. Sonra hücrede oluşan akım, zamanın bir fonksiyonu olarak (ve böylece uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak) kaydedilir.

Şekil 3.10.b.'de görülen üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğilimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken defalarca tekrarlanabilir. Bir tam devir 100 veya daha fazla saniye sürebilir yada bir saniyeden daha az sürede tamamlanabilir.

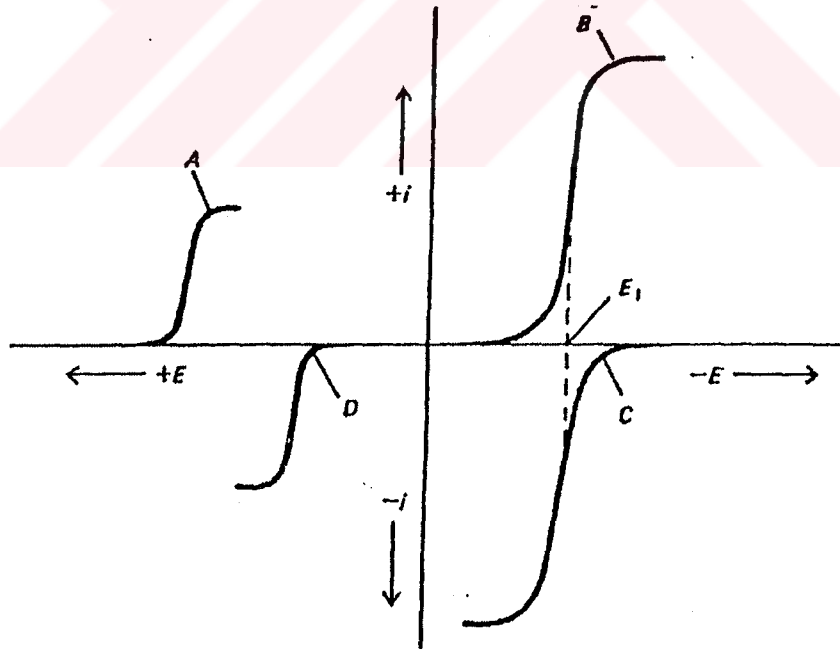


Şekil 3.10. (a) Doğrusal taramalı voltametri ve (b) dönüşümlü voltametrizde potansiyel zaman grafikleri

3.2.1.b. Akım- Potansiyel Eğrileri (Voltamogramlar)

Elektrokimyasal bilgiler, voltamogram adı verilen akım-potansiyel eğrileri ile verilir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir.

Çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre negatif ve pozitif yönde verilen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde taranarak ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin elektrolizi nedeniyle bir akım oluşur, bu akıma katodik akım denir. Aynı şekilde elektrot potansiyeli pozitif yönde taranarak ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaştığında oluşan akıma da anodik akım denir.



Şekil 3.11. Akım-potansiyel değerleri verilen çeşitli voltamogramlar

Şekil 3.11.'de verilen, karıştırılan çözeltideki A, B, C, D maddelerinin akım potansiyel eğrilerini incelersek; A maddesi B'den daha kolay indirgenir ve B'nin redüksiyonunda A'dan daha çok elektron harcanmıştır. Benzer bilgiler C ve D için verilebilir. C, D'den daha kolay okside olur. Dikkat edilirse B'nin redüksiyonu ile C'nin oksidasyonu aynı potansiyelde meydana gelir. Şayet B ve C bir redoks çifti olsaydı; B,C'nin okside olmuş hali olurdu.

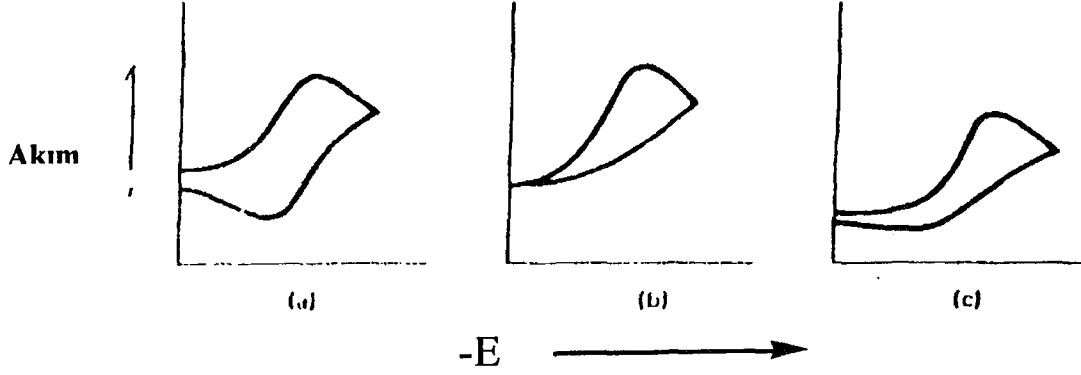
3.2.1.c. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği, doğrusal taramalı voltametri tekniğine çok benzeyip farklı olarak yalnızca potansiyel taraması dönüşümlü olarak yapılmaktadır. Dönüşümlü voltametrde potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlamak üzere dönüşüm potansiyeline kadar sabit bir tarama hızıyla değiştirilip daha sonra potansiyel aynı tarama hızında başlangıç potansiyeline taranır (şekil 3.10.b). Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızlarında kullanılabilir. Şekil 3.12.'da çeşitli tip dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir.

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



İleri yöndeki taramada bir elektroindirgenme olmuşsa; geri pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesiyle oluşur. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli, E_{p_a} , ile katodik pik potansiyeli, E_{p_k} , arasında $(0,059/n)$ V değerinde bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal potansiyeline, E^0 , eşittir.



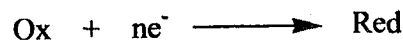
Şekil 3.12. (a) Dönüştümlü, (b) dönüştürsüz, (c) EC tip dönüştümlü voltamogramlar

İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı, I_{pa} , katodik pik akımına, I_{pk} , eşittir. Elde edilen pikin maksimum akım değeri, I_p Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Malachuk 1969). Bir elektrokimyasal tepkime için bu eşitlik;

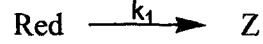
$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2}$$

şeklindedir. I_p , pik akımı (amper); C , konsantrasyon (mol/cm^3); A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); ν , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Sabit bir tarama hızı uygulandığında I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir.

Dönüştürsüz reaksiyonlarda (şekil 3.12.b) geri dönüşüm taramasında herhangi pik akımı gözlenmez.



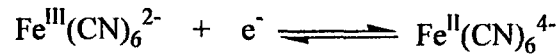
Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan voltamogramlarda (şekil 3.12.c) görmek mümkündür



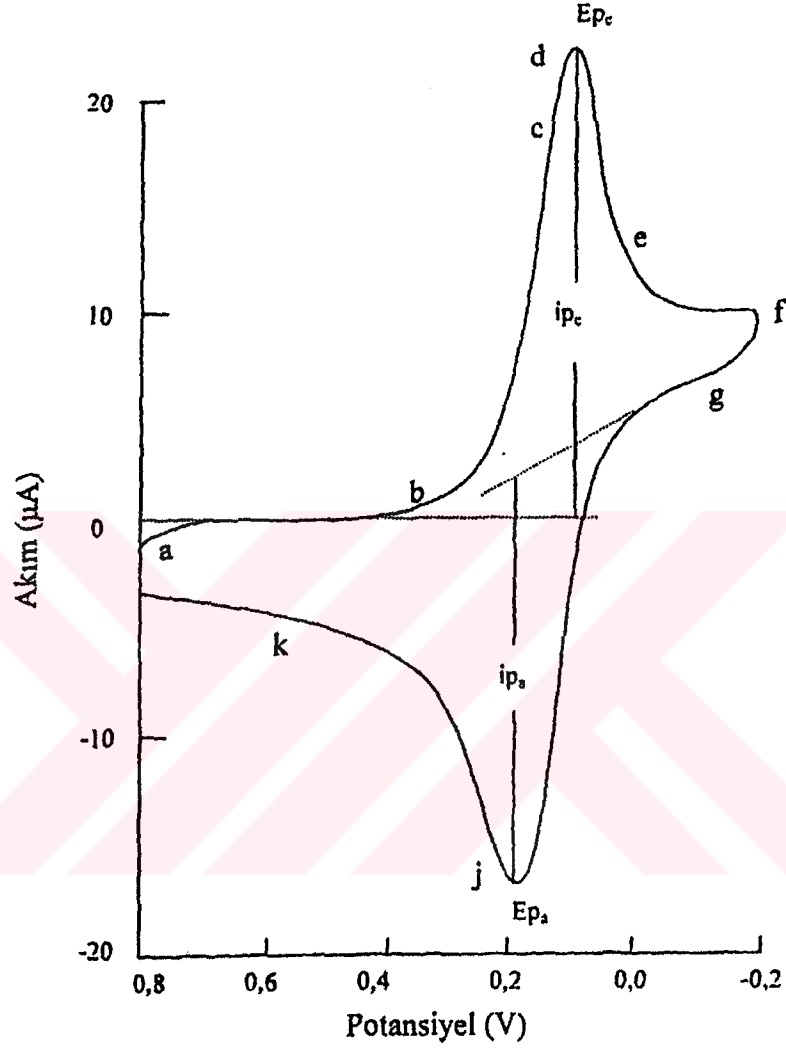
Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda geri pik tamamen kaybolur.

3.2.1.d. Dönüşümlü Voltametrinin Uygulanışı

Şekil 3.13. 6 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1 M KNO_3 çözeltisinin dönüşümlü uyarma sinyaline verdiği akım cevabı görülmektedir (Kissinger and Heineman 1983, Evans *et al.* 1983). Çalışma elektrotu platin mikro elektrot, referans elektrot doyun kalomel elektrottur. +0,8 ve -0,2 V potansiyel arasında 50 mV/s tarama hızında taranmıştır. Katodik yönde taramada +0,8 ile +0,4 V arasında hiç akım gözlenmez çünkü bu potansiyel aralığında indirgenebilir ya da yükseltgenebilir türler yoktur (b noktasına kadar) . Negatif yöne doğru bir taramaya devam edildiğinde elektronların enerjisi elektrolit içindeki türlerin boş moleküler enerji seviyesine ulaştığından, elektronlar elektrottan çözeltiliye doğru akarak, yaklaşık 0,2 V'da akım maksimuma ulaşacak ve bir redüksiyon akımı oluşacaktır. Böylece elektrot yüzeyinde elektron transferi ile Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına dönüşecektir.



d noktasından itibaren yüzeydeki Fe^{3+} iyonu tükenecek ve iyonlar yüzeye difüzyonla geleceğinden ve zamanla elektrot tabakası yüzeyden uzaklaşacağından akımda bir azalma gözlenecektir.

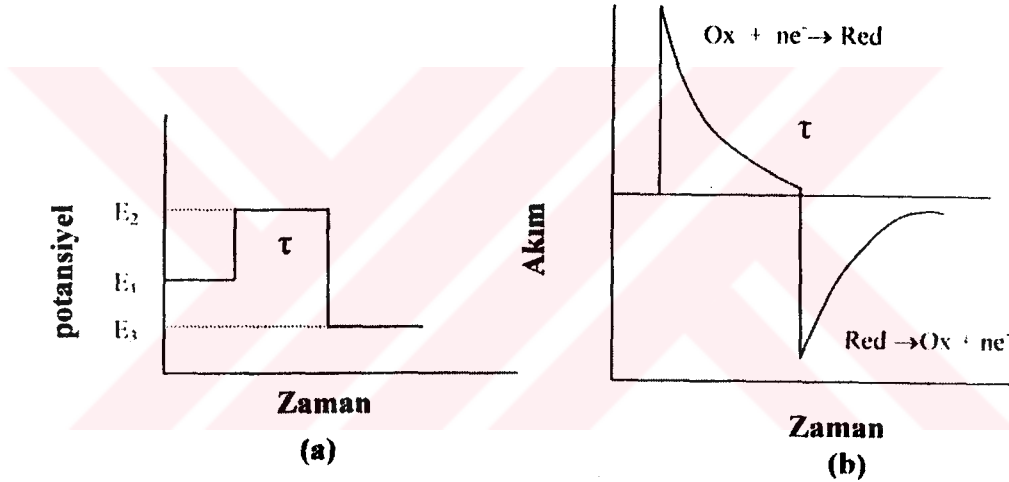


Şekil 3.13. 6mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı

Anodik taramada ise pozitif potansiyele gidildiğinde elektrottaki elektronların enerjisi daha azalacaktır. Böylece Fe^{2+} iyonlarının kabul ettiği elektronlar elektrota doğru akacak ve geri dönüşüm oksidasyon akımına karşılık gelen yeni bir pik gözlenecektir.

3.2.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyeli reaksiyonun olmadığı E_1 gibi bir potansiyelden E_2 gibi bir potansiyele aniden değiştirilir, daha sonra potansiyel bir süre bekletilip (τ), sonra E_3 potansiyeline değiştirilebilir (şekil 3.14.a). Elde edilen akım-zaman verileri bize kronoamperomogramı verir (Şekil 3.14.b).



Şekil 3.14. Kronoamperometride a) uyarma sinyali, b) akım-zaman grafiği

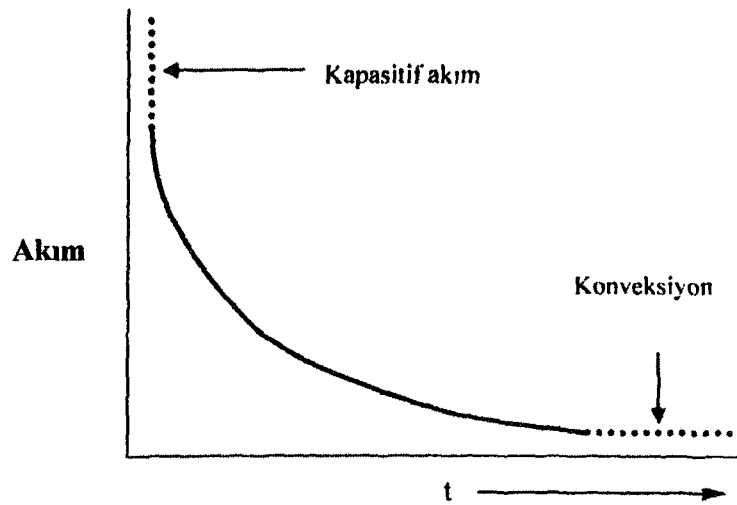
Kronoamperometrinin uyarma sinyali kare dalga voltaj sinyalidir (şekil 3.14.a). Konsantrasyon profiller incelenecek olursa, başlangıçta yüzeyde yeteri kadar madde bulunduğu için akım maksimum bir değerden başlar ve zamanla madde miktarı azalacağından üstel olarak düşer. Karıştırılmayan bir çözeltide madde elektrot yüzeyine difüzyon ve migrasyon ile geleceğinden, zaman ilerledikçe difüzyon tabakası ilerleyeceği için akımda düşüş meydana gelecektir. Karıştırılan bir çözeltide ise difüzyon tabakası belli bir genişlikte sabit kalacağından dolayı akım, oksidantın difüzyon tabakasının dışından elektrot yüzeyine geliş hızına bağlıdır.

$$i = n F A D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0,t} \quad (2.8)$$

Burada i , akım (amper); n , alınan-verilen elektron sayısı (eq/mol); F , faraday sabiti (96485 C/eq); A , elektrot yüzey alanı (cm^2); D_o , difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_o , oksidantın konsantrasyonu (mol/cm^3); x , elektrottan uzaklık (cm) ve t , zaman (s)'dir. $\left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)$ ise konsantrasyon profillerindeki eğimdir. Konsantrasyon profili akımın maksimumdan başlayıp sifira eksponansiyel olarak değiştiğinin de bir göstergesidir. Akım değişimi Cottrell denkleminde gösterilir.

$$i = n F A C_o \frac{D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.9)$$

Cottrell denkleminde akım alınan-verilen elektron sayısı (n), konsantrasyon (C_o) ve elektrot yüzey alanı (A) ile doğru, zamanın karekökü (t) ile ters orantılıdır. $i t^{1/2} = k$ gibi bir sabiti verir.



Şekil 3.15. Kronoamperometride akım-zaman grafiği

Cottrell denklemi ilk birkaç milisaniye ve uzun zamanlı kronoamperometrik ölçümler için geçerli değildir. Çünkü ilk zamanlarda elde edilen akım faradayik değil, kapasitif akımdır ($it^{1/2} \neq k$) ve uzun zaman periyodunda hücredeki konveksiyondan dolayı pozitif bir sapma gözlenir ($it^{1/2} \neq k$).

Cottrell denkleminin geçerli olabilmesi için;

- Planar difüzyon olması
- Elektrotun hızlı bir şekilde şarj edilmesi
- Hücrede konveksiyonun olmaması
- "Coupled" reaksiyonlar olmaması gerekir.

3.2.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

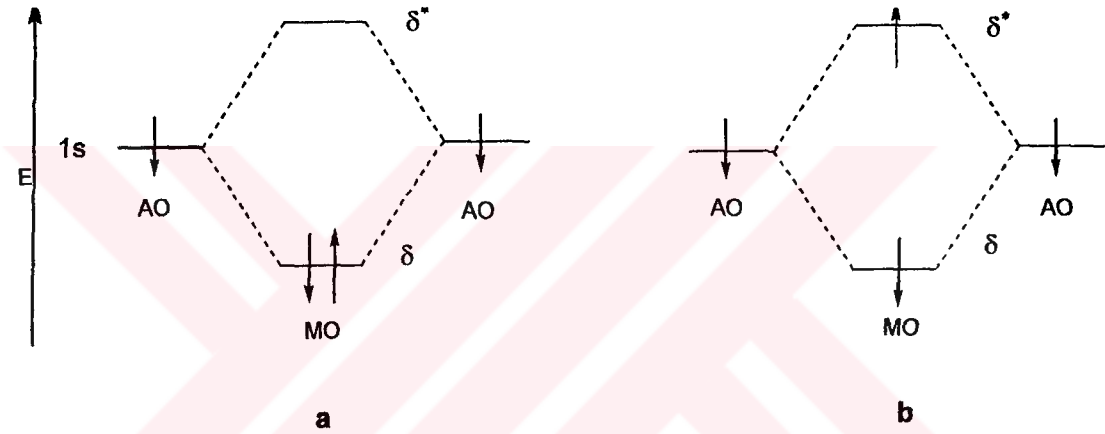
Spektroskopi madde ile ışığın veya elektromanyetik radyasyonun etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Bir madde üzerine düşen çeşitli dalga boylarındaki ışıklardan ancak bazıları absorplar. 110-200 nm bölgesine uzak mor ötesi (vakum-ultraviyole bölgesi) ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi denir; 400-800 nm'lik bölgeyi ise görünür bölge oluşturur. Vakum-ultraviyole bölgesinde havadaki O₂ ve N₂ bileşikleri soğurma yapar. Bu nedenle bu bölgedeki ölçümler ya vakum ortamında yapılmalıdır ya da sistem havaya göre kalibre edilmelidir.

Hem organik hem de inorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Organik maddelerin absorblanmaları molekül orbital teorisine göre, inorganik maddelerinkiyse kristal alan teorisine göre olur.

i. Organik Maddelerde Elektronik Uyarılma: Tüm organik bileşikler elektromanyetik ışını absorblayabilir, çünkü hepsinin daha üst enerji düzeylerine uyarılacak değerlik elektronları vardır. Molekül orbital teorisine göre ışın soğurulunca

elektronik uyarılmaya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. Yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş basitçe en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesine (LUMO) geçişe karşılık gelir. Tek bağı oluşturan elektronların uyarılma enerjileri vakum-ultraviyole bölgeye karşılık gelir.

Hidrojen için bu molekül orbitalleri Şekil 3.16.'de verilmektedir.



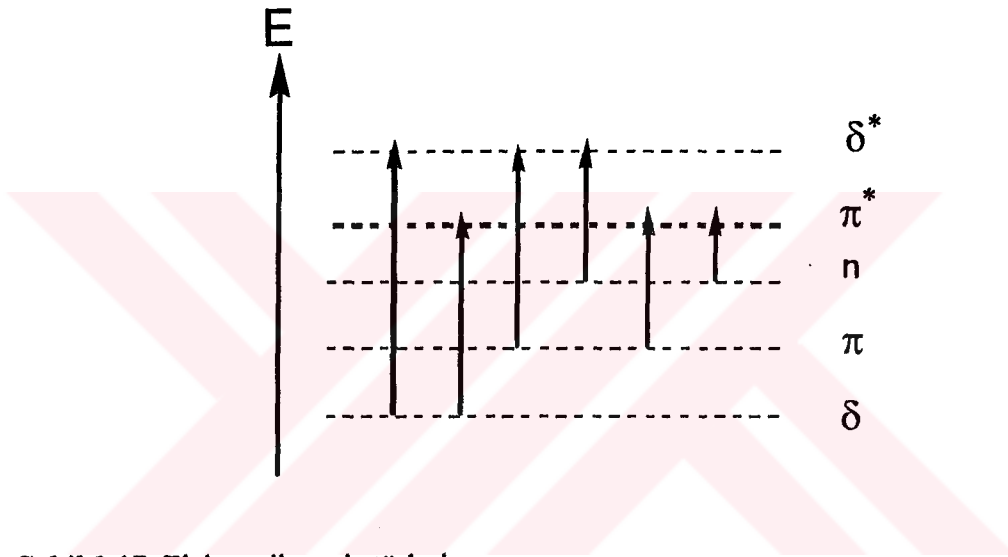
Şekil 3.16. H₂ için, (a) uyarılmadan önce ve (b) uyarıldıktan sonraki molekül orbitalleri

Mor ötesi analizler ile konjugasyonun derecesi, konjuge dienler ile, izole dienlerin farkı ve çift bağların sayısı belirlenebilir.

ii. Elektronik Geçiş Türleri: Mor ötesi spektrumları elektronların uyarılması sonucu oluşur. Ancak soğurulan enerji, elektronların türüne göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türüne göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Moleküllerde soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür; bağ yapmış δ (sigma), π (pi) ve bağ yapmamış n elektronlarıdır. Uyarılmış düzeyler * işaretiyle gösterilirse, δ bağı yapmış elektronlar yani δ elektronları için δ temel ve δ^* uyarılmış enerji düzeyleri ve π bağı yapmış elektronlar yani π elektronları için π temel ve π^* enerji düzeyleri olacaktır. Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki

geçişler Şekil 3. 17.'de gösterilmiştir. Pek çok molekül için π enerji düzeyleri, δ enerji düzeylerinden daha yüksektir ve bağ yapmamış n elektronları δ elektronlarından daha yüksek enerji düzeyinde bulunurlar. Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse:

$$\Delta E \delta \rightarrow \delta^* > \Delta E n \rightarrow \delta^* \sim \Delta E \pi \rightarrow \pi^* > \Delta E n \rightarrow \pi^*$$



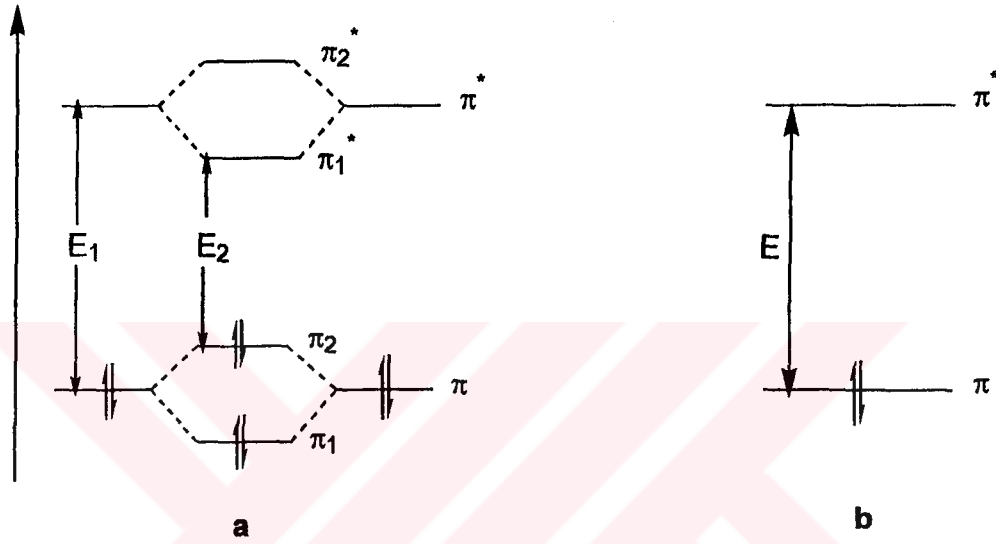
Şekil.3.17. Elektronik geçiş türleri

Bu altı geçişten en çok rastlananları ve yapı tayinlerinde kullanılanları ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişleridir. Çünkü, düşük enerjili geçişlerdir.

iii. Konjugasyon etkisi

İzole çift bağ içeren moleküllerde π ve π^* uyarılmış düzeyleri bulunduğu halde, konjuge çift bağ içeren moleküllerde birden fazla temel ve uyarılmış π orbitalleri bulunur. Birbirine yakın iki atom orbitalinin kaynaşmasından enerji seviyeleri farklı iki molekül orbitali nasıl meydana geliyorsa; konjuge sistemlerde de iki π molekül orbitalinden enerji seviyeleri birbirinden farklı iki molekül orbitali meydana gelir. Benzer şekilde iki

π^* karşı bağ orbitalinden de enerji seviyeleri birbirinden farklı yeni iki π^* orbitali meydana gelir. Şekil 3. 18.'de görüldüğü gibi π_1 , π_2 , π_1^* ve π_2^* gibi orbitaller vardır. Diğerlerinden daha düşük enerjili yeni bir geçiş olan ($\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$) geçiş imkanı ortaya çıkar.



Şekil 3.18. (a) Konjuge, (b) izole karbon π bağlarında molekül orbitali

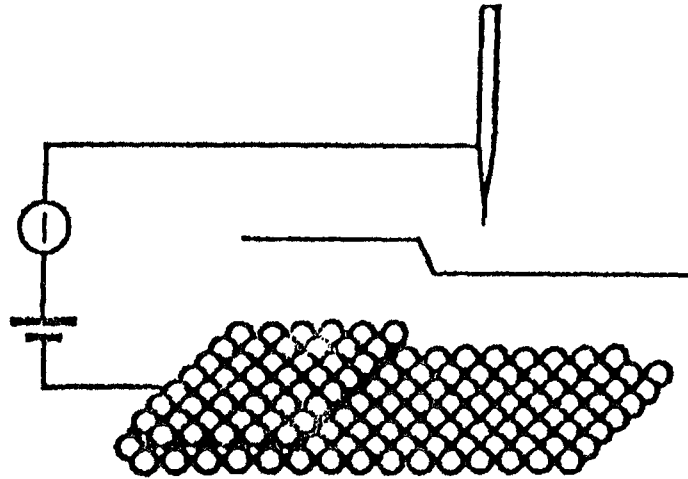
Konjugasyonun artmasıyla, özetle uyarılmış durum daha kararlı olur; daha doğrusu, daha az enerjili bir geçişe olanak veren bir uyarılmış durum oluşmuş olur ve sonuçta soğurmanın daha yüksek dalga boyuna kayması şeklinde isimlendirilen kırmızıya kayma (batokromik etki) görülür. Gerçekte, konjugasyon ile soğurmanın değişmesi, konjugasyon ile temel ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkının değişmesine bağlıdır.

3.2.4 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

STM iletken bir katı yüzeyin özelliklerini atomik boyutta inceleme olanağı sağlar (Weisendanger 1994). Bu cihazın en büyük dezvantajı incelenecek yüzeyin iletken olma

zorunluluğudur. Taramalı tünelleme mikroskopta numune yüzeyi çok ince bir metalik uç tarafından raster düzeneğinde taranır. Şekil.3.19. görüldüğü gibi uç, bütün tarama boyunca yüzeyin üzerinde sabit bir d uzaklığında tutulur. Tarama sırasında ucun aşağı ve yukarı hareketi yüzeyin topografisini yansıtır. Şekildeki yuvarlaklar pirolitik grafit numunesindeki tek tek karbon atomlarını temsil etmektedir. Uç, x ekseninde numuneyi tararken, uç ile numune arasındaki mesafeyi sabit tutabilmek için bu ikisi arasında sabit bir tünelleme akımı oluşturulur. Bu akım uç ve yüzey arasına uygulanan potansiyel tarafından sağlanır.

Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır. İki iletken birbirine birkaç nm ye kadar yaklaşırsa ve bu iletkenlerden biri sivri bir uca sahip ise uygulanılacak potansiyel ile bir tünelleme akımı oluşturulabilir. Bir tünelleme mikroskobunda ucu aşağı yukarı hareket ettirerek d 'yi sabit tutan bir geri besleme mekanizması ile akım sabit tutulur. Bu hareket bir piezoelektrik transduserle kontrol edilir. Tünelleme akımı, uç ile numune arasındaki açıklık ile üstel olarak azalmaktadır. Bu üstel değişim sadece çok küçük uç mesafeleri için önemli olur ve z ekseninde yüksek ayrıcalığa neden olur.

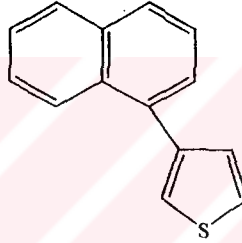


Şekil 3.19. Sabit akım metodunun STM şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 3-(1-Naftiltiyofen)

Elektrokimyasal polimerizasyonda seçilen monomerin düşük oksidasyon potansiyelinde reaksiyona girmesi istenir. Böylelikle çözücü ve elektrolitin reaksiyona girme ihtimali ortadan kalkmış olur. Bunun için de elektron konjugasyonunun fazla olduğu hetero halkalı aromatik bileşikler monomer olarak tercih edilir.



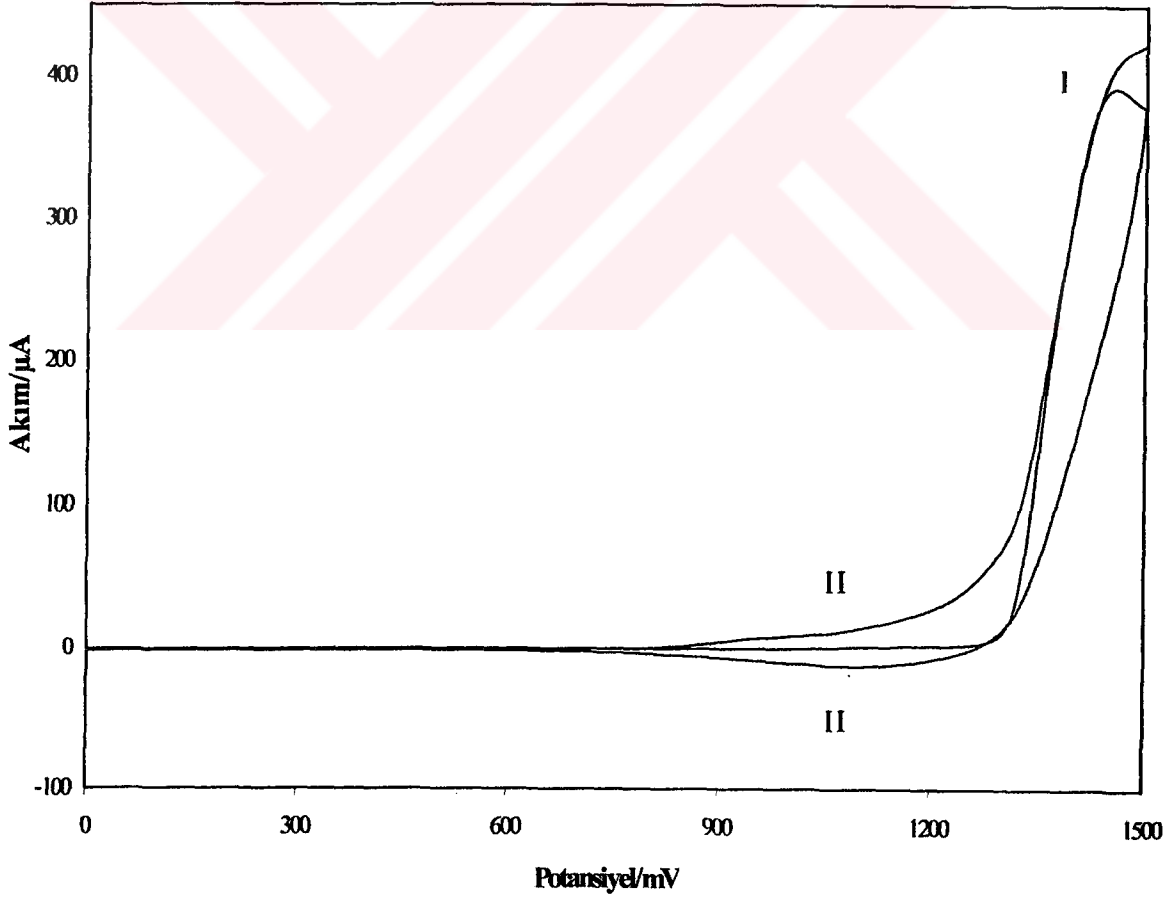
Şekil 4.1. 3-(1-naftiltiyofen)

Bu çalışmada 3-naftiltiyofen bileşiği monomer olarak kullanılmıştır (şekil 4.1). Bizim bu maddeyi seçmemizdeki en önemli etken sonuç polimerinin konjuge bir yapıya sahip olması beklentisidir. Ayrıca tiyofen halkasına bağlı naftalin grubu rezonans etki ile tiyofen halkasına elektron pompalayarak konjügasyon derecesini artıracaktır. Bu da monomerin daha düşük bir potansiyelde okside olmasını sağlayacaktır. Oluşan radikal katyonlar naftil halkası üzerinde rezonans olacağından daha kararlı bir hal alacaktır. Yüksek reaktiviteye sahip monomerler düşük band-gap enerjisine sahip polimerler oluşturur. Çünkü uygun radikal katyonların birleşmesi ile daha uzun zincirlere sahip polimerlerin oluşmasına neden olur. Bu durum da rezonans yapıların oluşan ara ürün ve sonuç polimer üzerine etkisinden kaynaklanmaktadır (Naudin 2001). Monomerdeki α -karbonlarına herhangi bir grubun bağlı olmaması polimerleşmeyi bu karbonlardan etkin kılacaktır. Konjuge çift bağlara sahip polimerlerin

elektronlarının, bu bağlar sayesinde zincirin bir başından diğer başına hareket edebilmesi ve bu sayede polimerin elektronik ve optik özellik kazanmasından dolayı son yıllardaki çalışmalar bu konu üzerine odaklanmıştır.

4.2. 3-(1-Naftiltiyofen)'in Dönüşümlü Voltametrisi

3-(1-naftiltiyofen)'in dönüşümlü voltamogramı 0,5 M tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde, Pt disk elektrot kullanılarak alınmıştır (şekil 4.2).

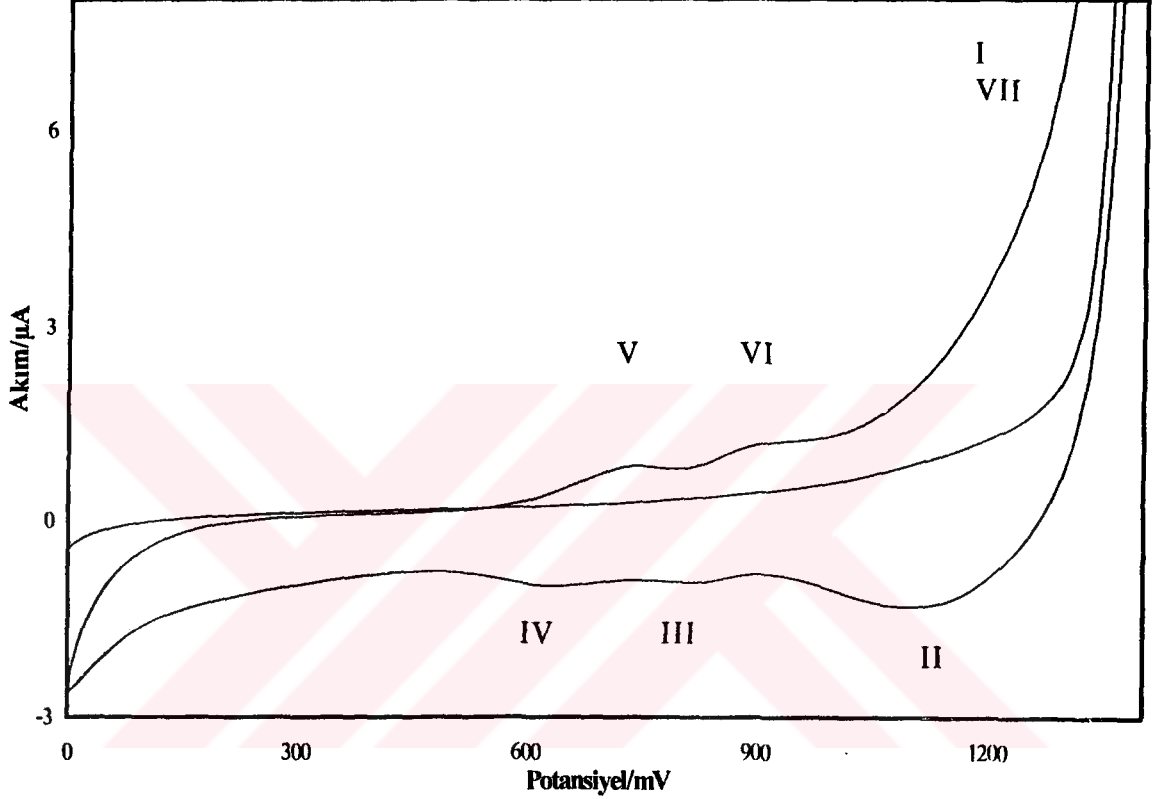


Şekil 4.2. 20 mM 3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu_4NPF_6 /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı

Potansiyel 0,0 – 1,5 V aralığında 100 mV/s tarama hızında tarandığında; yaklaşık 1,4 V'da maksimum veren I ile gösterilen bir oksidasyon piki gözlemlendi. Bu pik radikal katyon oluşumuna karşılık gelmektedir. Katodik taramada ise 1,0 V da II ile gösterilen bir katodik pik oluşmaktadır. İkinci ve daha sonraki anodik taramalarda 1,1 V da ilk anodik taramada mevcut olmayan III ile gösterilen yeni bir pik gözlemlenmiş ve 1.4 V'daki pikin akımı artarken şeklinin de bozulduğu belirlenmiştir.

Bu katodik pik (II). elektrot yüzeyinde oluşan polimerin indirgenme piki olup taramaya devam edildikçe pikin akımının yükseldiği ve pik potansiyelinin daha az pozitif bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. Gözlenen bu değişiklikler, elektrot yüzeyinde polimerin büyümesine karşılık gelmekte ve artan konjugasyon ile band-gap'ının küçülmesinden kaynaklanmaktadır (Belanger 2001). III nolu pik ilk anodik taramada mevcut olmayıp daha sonraki anodik taramalarda ortaya çıkması, başlangıçta mevcut olmayan ve I nolu pikin oluşumuyla meydana gelen radikal katyonların birleşmesiyle oluşan yeni türe karşılık gelmektedir. II ve III nolu pikin dönüşümlü birer redoks çifti olup olmadığını anlamak için potansiyel bağımlı denemeler yapıldı. Bunun için başlangıç potansiyeli 1400 mV'da sabit tutularak 0 mV'dan 50 mV artırılarak taramalar yapıldığında, bu piklerin boylarının bir biri ile ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlardan II nolu pikin yüzeyde oluşan polimerin indirgenmesine karşılık gelirken III nolu pikin ise yükseltgenmesine karşılık geldiğini gösteren, birer redoks çifti olduğu düşünülebilir. İkinci ve daha sonraki anodik taramalarda I nolu pikin şeklinin bozulup pik akımının artması, elektrot yüzeyinde oluşan polimerden dolayı elektrot yüzey morfolojisinin değişmesi ve yüzey alanının büyümesinden kaynaklanabilir. Taramaya devam edildikçe I, II ve III nolu pikin akım değerleri yükselirken on ikinci taramadan sonra 0,2 V da yeni bir pik meydana gelmiştir. Oluşan yeni pik, dimerlerin kaplılığı sonucu oluşan daha kısa zincir uzunluğuna sahip oligomerlere atıf edilebilir. Oligomerler polimerler ile karşılaştırıldığında, çapraz bağlanma gibi çeşitli kusurlar olmayacağı için zincir boyunca konjugasyon daha iyi meydana gelecek ve az pozitif potansiyelde okside olacaktır.

Ayrıca 3-(1-naftiltiyofen) monomerinin elektrokimyasal kinetiğini anlamak için farklı konsantrasyonlardaki davranışı incelenmiştir.



Şekil 4.3. 6 mM 3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,1 M Bu₄NClO₄/asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.3. dönüşümlü voltamogram 6 mM 3-naftiltiyofen monomer konsantrasyonunda alınmıştır. Oksidasyon sonucu oluşan elektroaktif ürün piklerinin daha iyi görülebilmesi için grafik skalası küçültülmüştür. I nolu pik ile VII nolu pik çakıştığı için voltamogramda gözlenememektedir. Voltamogramda görüldüğü gibi şekil 4.2. deki voltamograma ilave olarak iki tane yeni dönüşümlü pik meydana gelmiştir. İlk katodik taramada II. pike ilaveten 0,8 V ve 0,6 V da, III ve IV ile gösterilen yeni iki pik meydana gelmiştir. İkinci anodik taramada ise ilk anodik taramada olmayan ve III ile IV piklere karşılık gelen ürünlerin redoks çiftleri olduğunu düşündüğümüz 0,7 V ve 0,9 V ta, V ve VI ile gösterilen anodik

pikler oluşmuştur. İlk anodik taramada oluşmayan bu piklerin; elektrot yüzeyinde monomerin anodik oksidasyonu sonucu oluşan radikal katyonların çözelti ortamında homojen bir kimyasal reaksiyona maruz kalmasıyla oluşan yeni elektroaktif türlere karşılık geldiği düşünülebilir. Elde edilen piklerin monomerin oksidasyon potansiyelinden daha az potansiyelde olması da, bu yeni türlerin monomere kıyasla daha konjüge yapıda olmasıyla açıklanabilir.

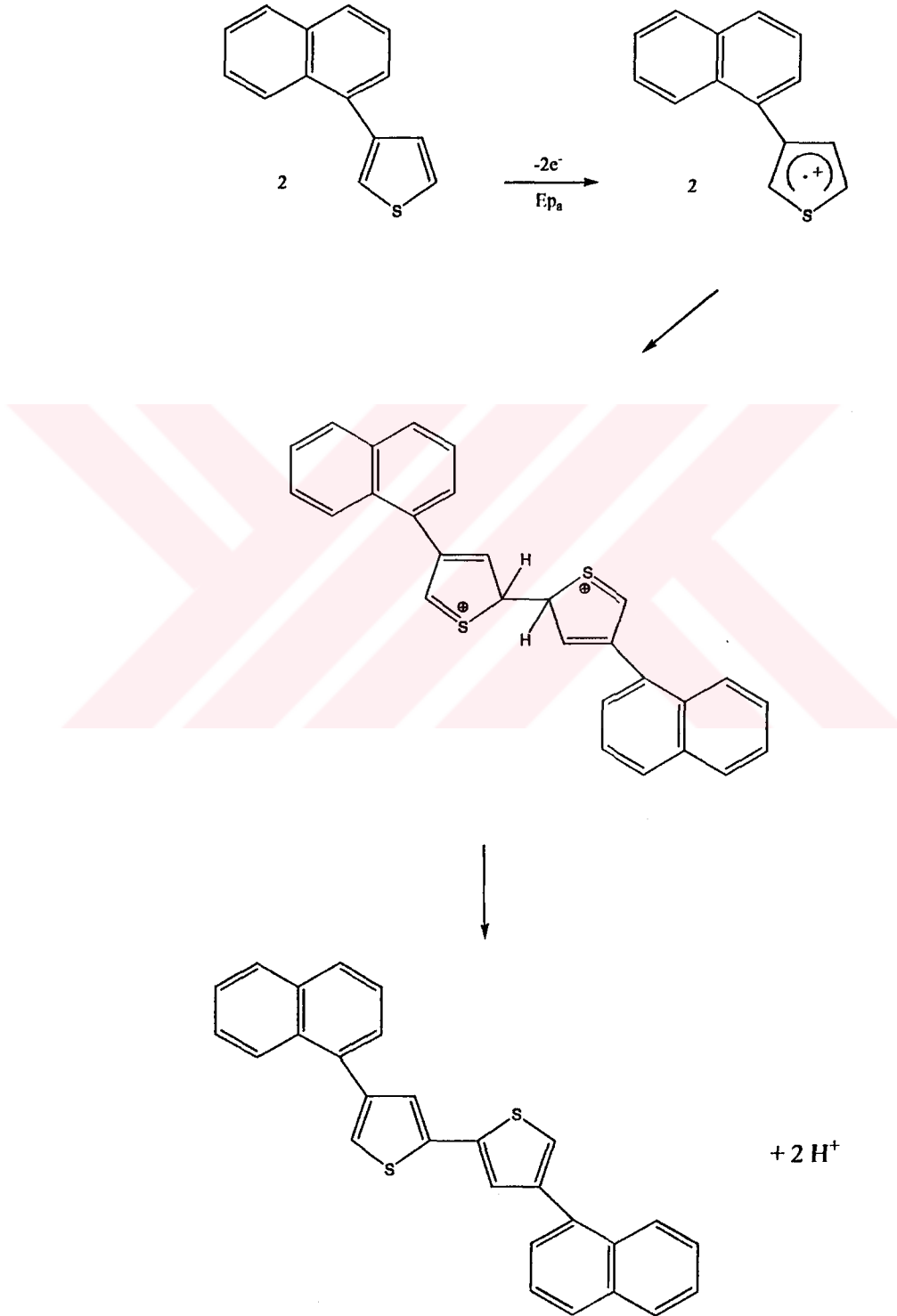
Voltamogramda gözlenen redoks çiftlerini belirliye bilmek için başlangıç potansiyeli 1400 mV'da sabit tutularak dönüşüm potansiyeli 0 V'dan 50'şer mV artırılarak voltamogramlar alındı. Bu sonuçlardan IV ile V ve III ile VI nolu pik akımlarının bir biri ile ilişkili olduğu ve birer redoks çifti olduğu belirlendi. Ortaya çıkan bu yeni iki elektroaktif ürün piki konsantrasyonun 3-(1-naftiltiyofen)'in elektrokimyasal polimerizasyonu mekanizması üzerine etkili olduğunu göstermiştir. Burada değişik monomer konsantrasyonlarında yapılan denemelerde, oluşan radikal katyonlar farklı kaplıklar gerçekleştirerek değişik ürünler oluşmasına neden olacaktır (Demir *et al.* 2000).

Taramaya devam edildikçe elektrot yüzeyinde gözle görülebilir bir filmin varlığı belirlenmiştir. Pik akımlarının (I_p), tarama hızına (V) karşı grafiğinde görülen lineer ilişki ürünlerin asetonitril çözücüsünde çözünmediği ve elektrot yüzeyinde film oluşturduğunu desteklemektedir.

Polimer gelişimini gösteren ilk katodik pik akımının, monomer oksidasyon pikinin başlangıç potansiyelinin altında gelişmesi, bir çekirdekleşme oluşunu gösterir. Elektrot yüzeyinde çekirdekleşmenin gerçekleştiği bir durumda, dönüşüm taramasındaki akım ilk taramadaki akımdan daha yüksek bir değere sahiptir (Downard ve Pletcher 1986).

Taramaya devam edildikçe pik akımlarının değerlerindeki artış ve I nolu pike karşılık bir redüksiyon pikinin gözlenmemesi reaksiyon mekanizmasının literatürle uyumlu olarak ECE tip bir mekanizmayla gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3. 3-(1-Naftiltiyofen)'in Oksidasyon Mekanizması



Şekil 4.4. Elektroliz sonucu oluşması beklenen ürünün polimerizasyon mekanizması

Elektrota uygulanan potansiyel anodik yönde taranmaya başlandığında elektrotun enerji seviyesi azalmaya başlayacaktır. Elektrot enerjisi, molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesine düştüğünde, molekülün HOMO'sundan elektrota bir elektron sıçrayacaktır. Bu yolla oluşan 3-(1-naftiltiyofen) radikal kationlarının izleyeceği bir çok kimyasal ve elektrokimyasal yol vardır. Radikal kationlar ortamda kararlı halde kalabilir. Fakat 500 mV/s'de yapılan taramalarda I. Pike karşılık gelen herhangi bir indirgenme pikinin olmayışı radikal kationun kararlı olmadığını ve farklı bir türe dönüştüğünü gösterir. Ayrıca daha yüksek bir potansiyelde ikinci bir anodik pik oluşmaması, ikinci bir elektron transferi ile bir dikasyon oluşumunun söz konusu olmadığı anlamına gelir.

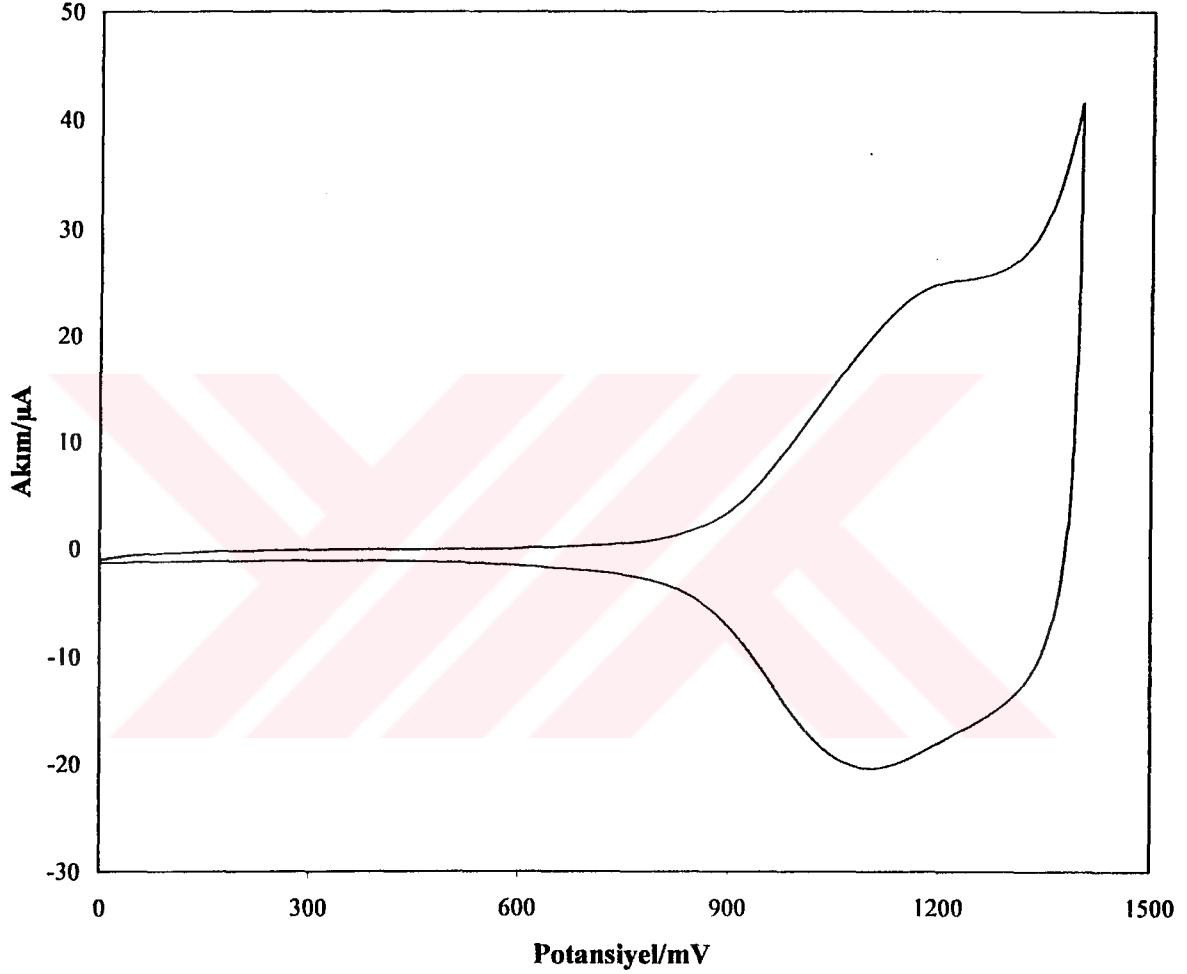
Sonuçta elektron transferi ile oluşan radikal kationların kendi aralarında bağlanmaları sonucu bir dikasyon dimeri oluşacak ve bunu da yapıdan iki proton uzaklaşması takip ile bir dimer meydana gelecektir. Daha düşük potansiyelde okside olacak dimerlerin kendi aralarında ve okside dimerler ile radikal kationlar arasında meydana gelecek bağlanmalar ile zincir uzayarak konjuge polimerleri meydana getirecektir (Demir *et al.*.2000)

4.4. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Dönüşümlü Voltametri

Poli-3-(1-naftiltiyofen) filmi, 25 mM 3-(1-naftiltiyofen) içeren 0,5 M tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisinde 0,0-1,5 V arasında 100 mV/s tarama hızında altı tarama yapılarak oluşturuldu. Substrat yüzeyi olarak bir platin disk kullanıldı.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen poli-3-(1-naftiltiyofen) filmi 100 mV/s tarama hızında, 0,5 M tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı alındığında, bir redoks çifti belirlendi. Potansiyel 0,0 mV'dan 1300 mV'a değiştirildiğinde 1200 mV'da bir anodik pik ve geri

taramada 1100 mV'da bir katodik pik akımı gözlemlendi. Polimer filmin iletken olduğunu gösteren bu redoks çifti için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 100 mV değerindedir. Bu değer redoks çiftlerinde olan sıfır değerine yakın olup, elektrot yüzeyindeki film kalınlığı arttıkça değişen lineer yapıdan dolayı potansiyeller arasındaki



farkın açıldığı gözlemlendi.

Şekil 4.5. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu₄NPF₆/asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 100 mV/s dir

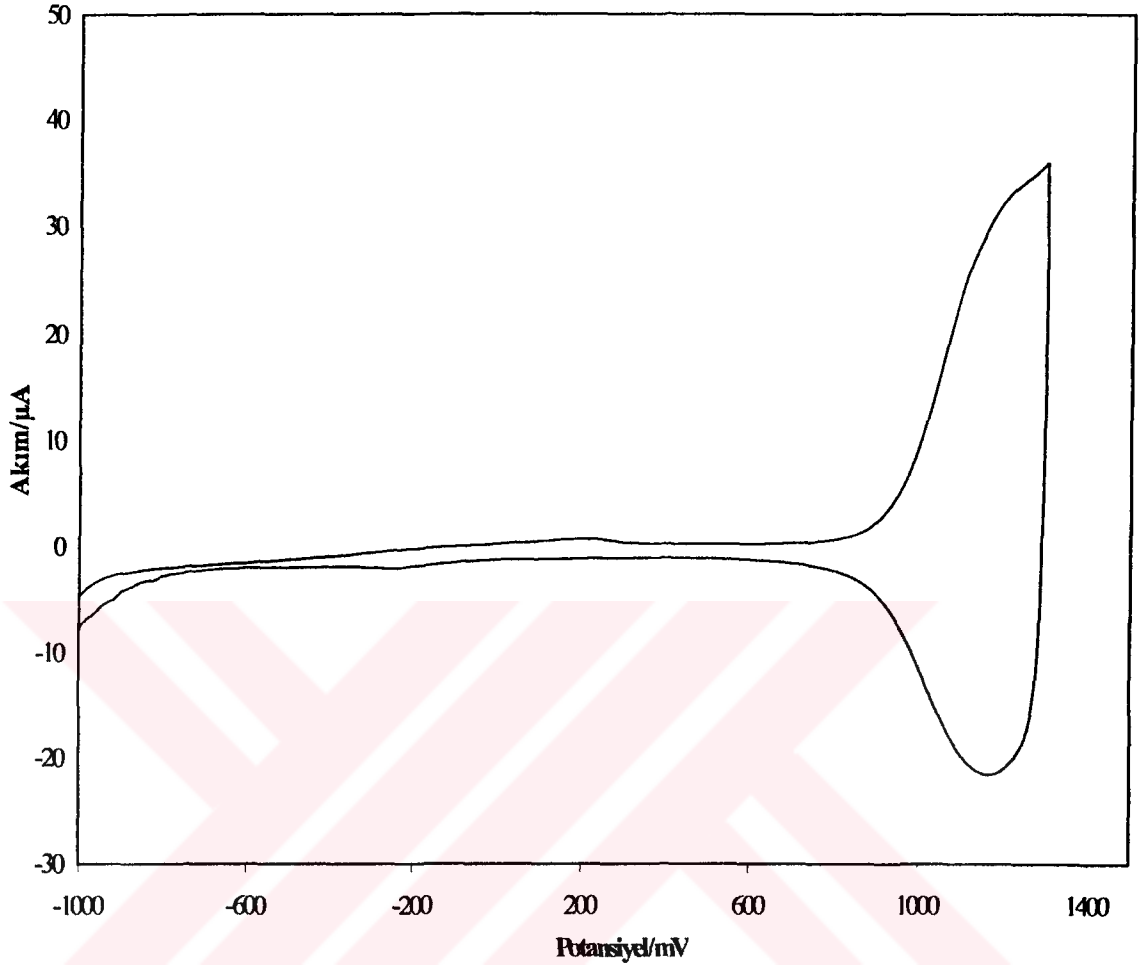
Polimerdeki p-doplama ve undoplamayı gösteren anodik ve katodik dalgaların farklı şekillere sahip oldukları görülmektedir. İletken polimerlerde görülen bu asimetri tipik redoks polimerleri ile zıtlık gösterir. Abruna (1991) Nerst denklemine göre pik

potansiyelleri arasındaki olması gereken sıfır değerinden farklı bir değere sahiptir. Anodik ve katodik pikler arasındaki bu potansiyel farkı, polimerin bükümlü bir konformasyondan düzlemsel bir konformasyona geçişi takip eden doplama ile açıklanır. Ayrıca konformasyon değişimlerini takip eden doplama anodik ve katodik taramalar arasındaki dalga şekilleri farklılığını açıklayabilir (Heinze 1988).

p-doplama için gözlenen geniş voltametrik pozitif akım dalgaları, farklı uzunluğa sahip konjüge bölümlerden oluşan polimerlerin farklı redoks potansiyellerine sahip olmasından kaynaklanır.

Ayrıca negatif bölgede tarama yapılırken başta herhangi bir pik gözlenmezken, bazı denemelerde sekizinci taramadan sonra $-0,5$ V'da p-doplamadaki kadar büyük olmayan katodik piklerin oluştuğu görüldü. Bu durum karşıt iyonların polimer yapısına yavaş katılmasına atfedilebilir (Mastragostino ve Soddu 1990, Ferraris *et al.* 1994).

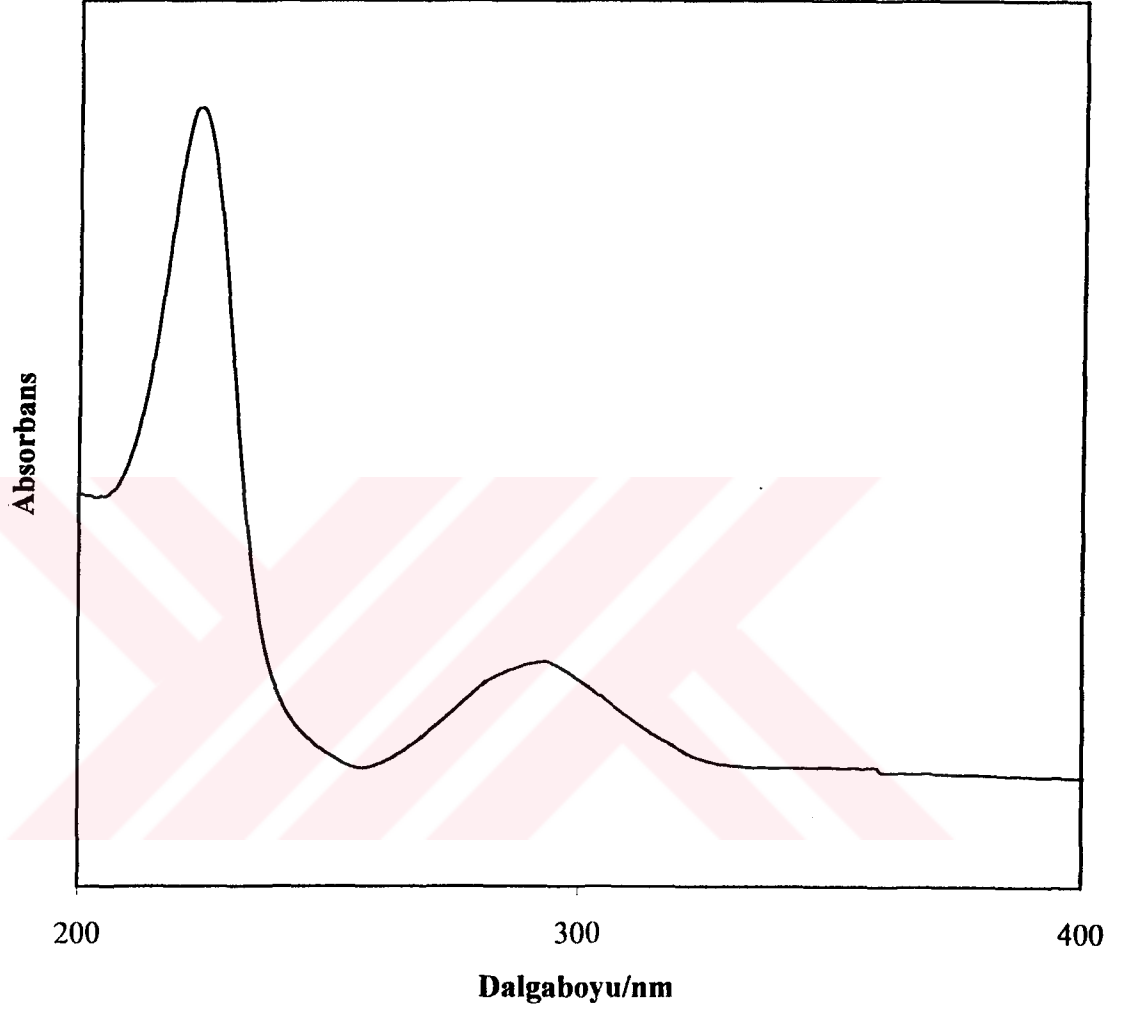
Ayrıca literatürlerden poli-3-feniltiyofen n-doplama veriminin yüksek olduğu bilinmektedir (Yoshino ve Morita 1992). Bu zıtlık tiyofen halkalarının birleşmesi ile oluşan polimer zincir iskeletinin n-doplama prosesi üzerine etkili olduğunu gösterir. Naftalin grubunun fenil grubundan daha hacimli olması yüzünden, naftalin grubu oluşan polimer üzerinde sterik etkilerin meydana gelmesine neden olur. Buda oluşan poli-3-(1-naftiltiyofen) iskeletinin poli-3-fenil tiyofen iskeleti ile farklı düzlemde olmasına neden olur. Buda polimer geometrisinin n-doplama verimini etkilediğini gösterir (Yoshino *et al.* 1993, Ferraris *et al.* 1994). Sonuçta 3-nolu grubun oluşan sonuç polimerin elektronik ve geometrik özelliklerini etkilediği gözlenir.



Şekil 4.6. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in Pt disk elektrotta 0,5 M Bu_4NPF_6 /asetonitril içinde anodik oksidasyonuna ait dönüşümlü voltamogramı. Dönüşüm aralığı -1 V ile 1,3 V arasındadır. Tarama hızı 100 mV/s dir.

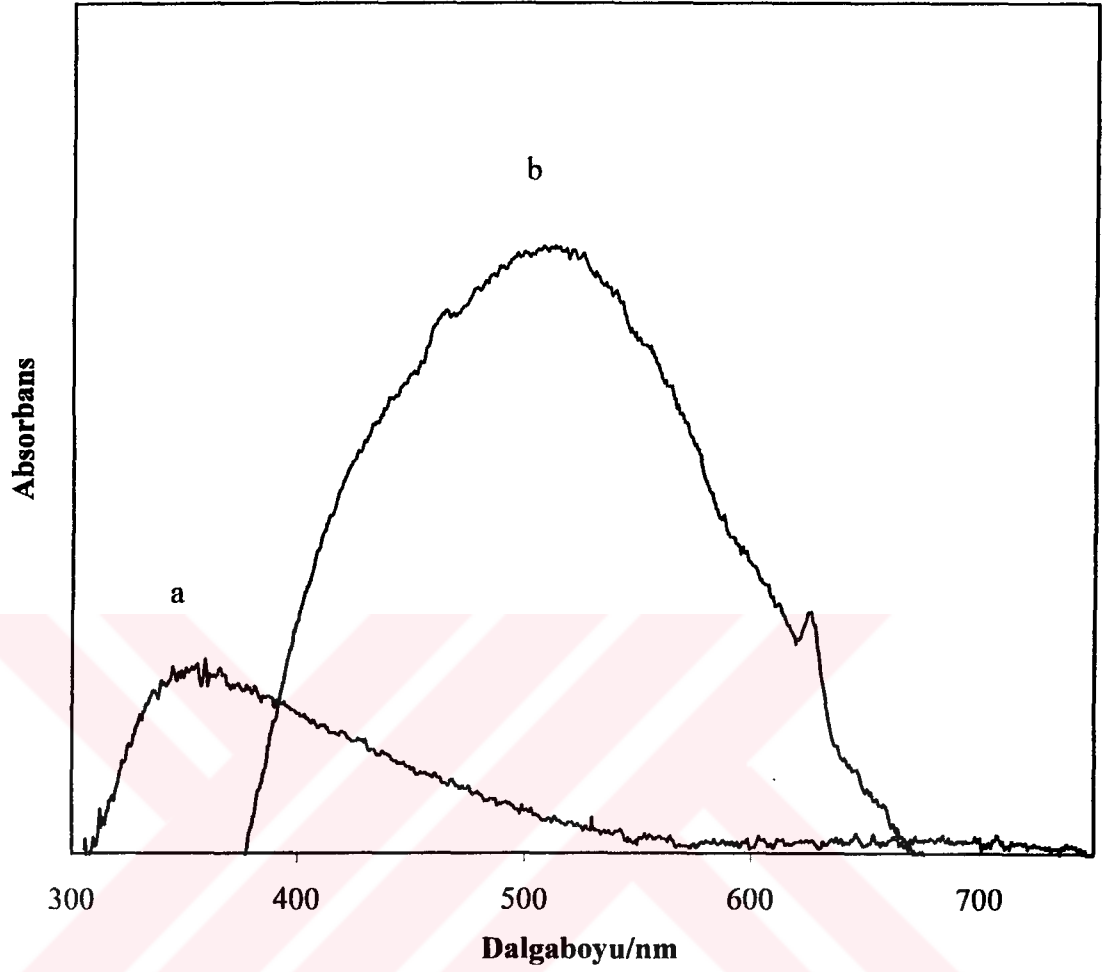
Poli-3-(1-naftiltiyofen) oluşturulduktan sonra 100 mV/s tarama hızında, 0,5 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisinde, -1000 mV ile 1300 mV arasında alınan dönüşümlü voltamogramında n-doplama için herhangi bir redoks çiftinin gözlenmemesi bu durumu desteklemektedir. Tarama sayısı artmasına rağmen redoks piklerinde herhangi bir değişiklik olmaması oluşan polimerin kararlı olduğunu göstermektedir. Yapılan deneylerde dönüşüm potansiyeli 1500 mV'a artırıldığında pik akımlarının azalması, yüksek anodik potansiyelde gerçekleşen bir aşırı oksidasyon sonucu polimerik yapının bozulmasıyla açıklanabilir.

4.5. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Spektroskopisi



Şekil 4.7. 3-(1-naftiltiyofen)'in UV-absorbsiyon spektrumu

Şekil 4.7. deki spektrum 3-naftil tiyofenin UV-absorbsiyon spektrumu göstermektedir. 223 ve 293 nm'de absorbsiyon maksimumu belirlenen bantlar $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

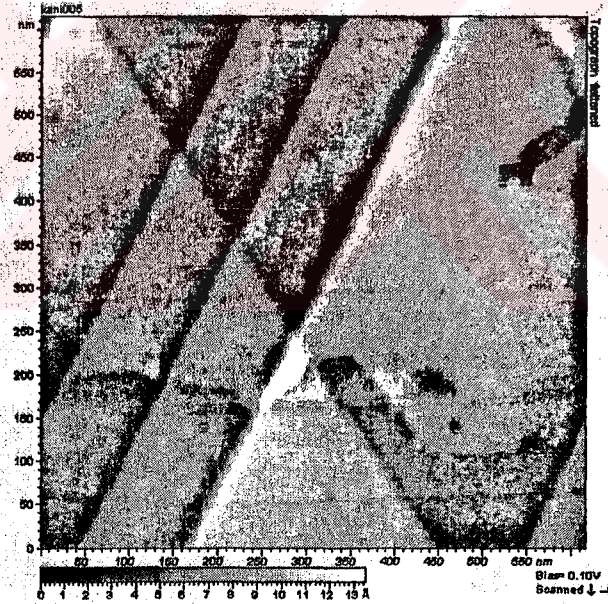


Şekil 4.8. (a) Nötral poli-3-(1-naftiltiyofen)'in ve (b) ClO₄⁻ iyonları ile doplanmış poli-3-naftil tiyofenin UV-görünür absorpsiyon spektrumu

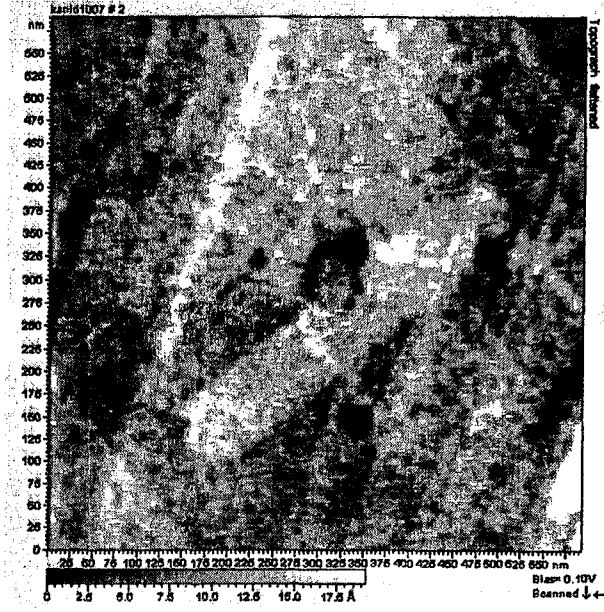
ITO elektrotu üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen nötral ve doplanmış halde alınan UV-Visible spektrumu şekil 4.8.'de görülmektedir. Nötral haldeki poli-3-(1-naftiltiyofen)'in absorpsiyon spektrumu monomer spektrumuyla kıyaslandığında $\lambda_{\max}=351$ nm'de yeni bir absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bu band polimer zincir yapısındaki artan konjügasyon nedeni ile valans ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesinin azalması sonucu yüksek dalga boyuna (kırmızıya kayma) kaydığını gösteren banttır (Andre 1991, Demir *et al.* 2000). Beklenildiği gibi oluşan uzun konjüge zincirler sonucu bandgap enerjisi düşmüş ve bu durum absorpsiyon pikinin daha uzun dalga boylu bölgeye kaymasına neden olmuştur. Doplanmış poli-3-(1-naftiltiyofen)'in

spektrumunda ise doplama proseslerinde olduğu gibi notral poli-3-(1-naftiltiyofen) için gözlenen absorpsiyon bandı kaybolmuş ve 510 nm de yeni bir absorpsiyon piki oluşmuştur. Absorpsiyon spektrumundaki bu değişiklik p-tipi doplama yüzünden poli-3-(1-naftiltiyofen)'in valans bandından elektron uzaklaşması ile polaron ve/veya bipolaron durumlarının oluşması ile açıklanabilir. Absorpsiyon bandının bu kadar geniş olmasının nedeni, polimerizasyon sonucu konjugasyona sahip değişik uzunluklarda oligomer ve polimer zincirlerinin meydana gelmesinden ve bu zincirlerdeki polaron ve/veya bipolaron bandlarına elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır (Bredas ve Street 1985).

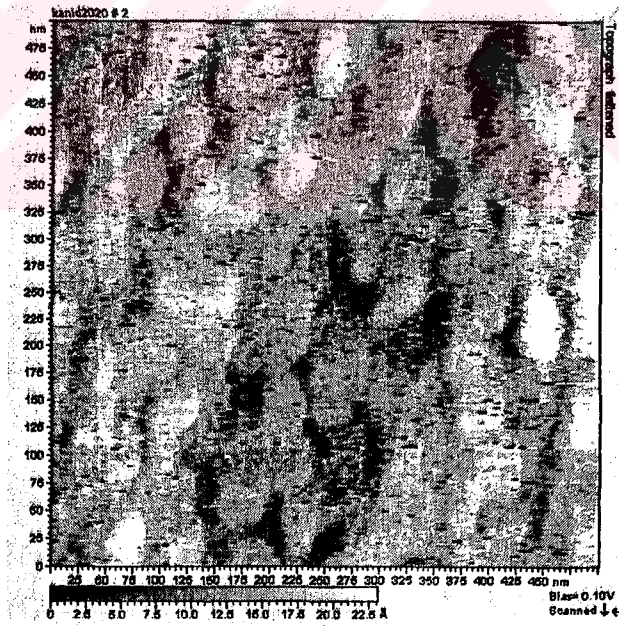
4.6. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in STM Görüntüsü



Şekil 4.9. Au(111) yüzeyi (500 x 500 nm)



(a)



(b)

Şekil 4.10. (a) 2 tarama, (b) 10 taramadan sonra Au(111) substrat yüzeyi üzerindeki polimer filmin STM görüntüleri (500 x 500 nm).

Şekil 4.9.'da gösterilen imaj morfolojik çalışmalarda referans yüzey olarak kullanılan Au(111) tek kristal yüzeyini göstermektedir. Au(111)'in tek kristal yapısı, hegzagonal bir yapı olup, üçgensel yapılar eşkenar olup, köşegenler arasındaki açı karakteristik olarak 60° ye çok yakındır. Yine şekilde görülen her bir basamağın yüksekliği bir altın atomunun çapına ($2,9 \text{ \AA}$) eşittir. Filmin düzgün bir yüzey yapısında olup olmadığını tespit etmek için tek kristal formda Au(111) referans yüzey yapısı kullanılmıştır.

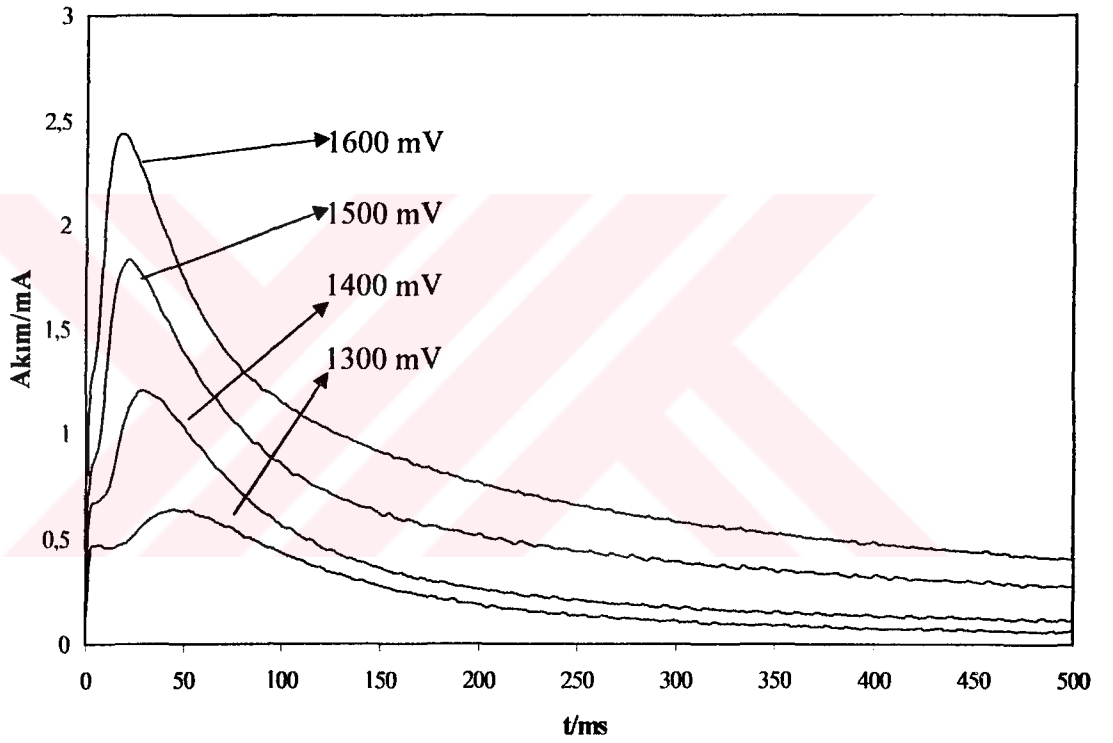
Au(111) tek kristal formdaki yüzeye depozite edilen filmin STM ile morfolojisi incelendi. Poli-3-naftiltiyofen filmi depozite edilmeden (şekil 4.9) ve değişik kalınlıklarda film oluşturulduktan sonra STM görüntüsü alındı (Şekil 4.10.(a), (b)). Elektrokimyasal depozisyondan sonra STM ile incelenen yüzeyin, iletken film ile tamamen ve düzgün bir şekilde kaplandığını gözlemlendi (a). Elektrokimyasal depozisyona devam edildiğinde, filmin kalınlığının artması ile iletkenliğin kaybolmadığı görülmüştür (b). İnce filmin daha düzenli bir yapıda olmasına rağmen film kalınlığı arttıkça morfolojinin bozulduğu belirlenmiştir.

3.7. Poli-3-(1-Naftiltiyofen)'in Kronoamperometrisi

Poli-3-(1-naftiltiyofen)'i oluşturmak için, 25 mM 3-(1-naftiltiyofen) içeren 0,5 M tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisinde 0;0-1,5 V arasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Polimerizasyon bir platin disk elektrot kullanılarak, 100 mV/s tarama hızında altı tarama yapılarak gerçekleştirildi.

Poli-3-(1-naftiltiyofen) oluşturulduktan sonra, 0,5 M tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril çözeltisinde kronoamperometrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Öncelikle başlangıç potansiyeli polimerin indirgenebileceği bir potansiyeli olan 200 mV'ta bekletilerek polarize edilmiştir. Daha sonra potansiyel her denemede 200 mV'tan sırasıyla 1300-1400-1500 ve 1600 mV'ta sıçrarak kronoamperometrik denemeler yapılmıştır (şekil 4.11). Şekildeki kronoamperogramda gözlenen akım maksimumları, konformasyonel rahatlamayla

ilgili piklerdir. İndirgenme potansiyelinde sıkı sarmal halde bulunan (Güçlü van der Waals etkileşimleri ile sıkı bir örgü yapıda bulunan) polimerin açılımı, anodik potansiyel büyüdükçe daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Birinci adımdan ikinci adıma atlama, bir rahatlama adımı gibi düşünülebilir. Daha sonra rahatlayan polimer yukarıda anlatıldığı şekilde difüzyon kontrollü bir şekilde karşıt iyon ve çözücü ile şişer (Marque ve Roncalli 1990, Slama ve Tanguy 1989). Yine elektrolit konsantrasyonuna bağlı yapılan denemelerde yukarıdaki sonuçlara



Şekil 4.11. Poli-3-(1-naftiltiyofen)'in platin elektrotta, değişik anodik potansiyellere sıçranarak alınmış kronoamperomogramı

Sıkı sarmal yapının açılımı ve difüzyon kontrollü bir şekilde gerçekleşen karşıt iyonların polimer zincirleri arasına doplanması eş zamanlı prosesler olduğu için iyon konsantrasyonuyla kronoamperomogramın yapısı değişecektir. Artan karşıt iyon konsantrasyonuyla polimerin doplanması daha hızlı olacağından dolayı pik maksimumu daha kısa zamana kayarken pik akımı yükselecektir.

3-(1-naftiltiyofen)'in dönuşümlü voltametri tekniği ile tarama yapılarak platin elektrot yüzeyinde polimer oluşturulmuştur. Daha sonra potansiyel her denemede sırasıyla 0-200-600 mV katodik değerlerinden, 1800 mV anodik potansiyele sıçranmıştır. Redüksiyon potansiyeli daha negatif potansiyelden başlanıldığında polimer daha sıkı bir konformasyon yapısında bulunacaktır. Böyle bir polimerin oksidasyonunu sağlayabilmek için daha fazla zaman gerekecektir. Bu durum pik genişlerken boyunun kısılmasına neden olacak. Ayrıca yukarda ifade edildiği gibi değişik tuz konsantrasyonlarında alınan kronoamperogramlarda, artan tuz konsantrasyonu ile doplama daha kısa sürede gerçekleştiğinden dolayı akımların belirginleştiği gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar polimerin oksidasyonu ve redüksiyonu esnasında eşit yükle yüklenmesi ile açıklanabilir.



5. SONUÇ

3-(1-naftiltiyofen)'den elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, elektroaktif ve fotoaktif polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin, p-doplanma veriminin yüksek, n-doplanma veriminin olmadığı ve elektrokimyasal dönüşümlülüğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Kronoamperometrik veriler, anodik oksidasyon sırasında polimerik yapıda konformasyonel rahatlama ve karşıt iyonların difüzyonu proseslerini destekler. Artan konjügasyon ile nötral polimerin spektrumundaki absorpsiyon piki beklenildiği gibi kırmızıya kaymıştır. Doplama işleminden sonra oluşan yeni enerji seviyelerinden dolayı absorpsiyon piki nötral polimerden daha düşük enerjili bölgeye kaymıştır. STM görüntülerinden, elektrokimyasal depozisyon sonucunda elektrot yüzeyinin iletken film ile düzgün bir şekilde kaplanıldığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abruna, H. D., **1991**. Electroresponsive Molecular and Polimeric Systems. Marcel Dekker, New York, 97-171.
- Andre, J. M., Dellhalle, J., and Bredas, J. L., **1991**. Quantum Chemistry Aided Desing of Organic polymers. An Introduction to the Quantum Chemistry of Polymers. World Scientific, River Edge, NJ.
- Audebert, P., Catel, J. M., Coustumer, G. L., Duchenet, V., and Hapiot, P., **1998**. Electrochemistry and Polimerization Mechanisms of Thiophene-Pyrrole-Thiophene Oligomers and Terthiophenes. Experimental and Theoretical Modering Studies. J. Phys. Chem. B, 102, 8661-69.
- Audebert, P., Catel, J. M , Lecoustumer, G., Duchenet, V., and Hapiot, P., **1995**. Electrochemical Oxidation of 5-Unit Heterocycles- a Discussion on The Possible Dimerization Mechanisms. J. Phys. Chem., 99, 11923-11929.
- Asavapiriyant, S., Chandler, G. K., Gunawardena, G. A., and Pletcher, D., **1984**. The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 177, 229-244.
- Bade, K., Tsakova, V., and Schultze, J. W., **1992**. Nucleation, growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments. Electrochimica Acta, 37, 2255-61.
- Bredas, J. L., And Street, G. B., **1985**. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. Acc. Chem. Res, 18, 309-315.
- Bredas, J. L., Themans, B., Fripiat, J. G., Andre, J. M., and Chance, R. R., **1984**. Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 29, 6761-73.
- Chandler, G. K., and Pletcher, D., **1985**. The electrochemistry of conducting polymers. Electrochemistry (Cambridge, United Kingdom), 10, 117-50.
- Chao, F., Costa, M., and Tian, C., **1993**. Different steps in electrodeposition of poly(3-methylthiophene) films on platinum electrodes studied by ellipsometry, SEM and AFM techniques. Synthetic Metals, 53, 127-47.

- Christensen, P. A., Hamnett, A., and Hillman, A. R., **1988**. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 242, 47-62.
- Deronzier, A., Moutet, J., and Moutet, C., **1996**. Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 1476, 339-71.
- Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan, J. A., and Lee, W. Y., **1981**. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Electroanal. Chem.*, 129, 115-132.
- Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., and Gardini, G. P., **1979**. Intrinsically Conducting Polymers. *Chem. Commun*, 635, Russia.
- Diaz, A. F., Rubinson, J. F., and Mark, H. B., **1988**. Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers. *Advances in Polymer Science*, 84, 113-139.
- Diaz, A. F., and Castillo, J. I., **1980**. A polymer electrode with variable conductivity: polypyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 397-8.
- Downard, A. J., Pletcher, D., **1986**. A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophene in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 206, 147-52.
- Downard, A. J., Pletcher, D., **1986**. The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 206, 139-45.
- Duffit, G. L., and Pickup, P. G., **1992**. Enhanced ionic conductivity of polypyrrole due to incorporation of excess electrolyte during potential cycling. *J. Chem. Soc*, **88**, 1417-1423.
- Ekinci, D., Horasan, N., Altundaş, R., and Demir, Ü., **2000**. The electrochemical Oxidation of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene: , evidence for a new class of photoluminescent material. *Journal of Electroanalytical chemistry*, 484, 101-106.
- Ekinci, D., Tümer, F., and Demir, Ü., **2002**. Electrochemical synthesis and characterization of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene dimer and oligomers. *European Polymer Journal*, 38, 1837-43.

- Evans, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A., and Kelly, M. J., 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 290-3.
- Feldberg, S. W., and Rubinstein, I., 1988. Unusual quasi-reversibility (UQR) or apparent non-kinetic hysteresis in cyclic voltammetry. An elaboration upon the implications of N-shaped free energy relationships as explanation. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 240, 1-15.
- Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherton, I. D., Loveday, D. C., and Moxey, A., 1998. Preparation and Electrochemical Evaluation of Poly(3-phenylthiophene) Derivatives: potential materials for electrochemical capacitors. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 459, 57-69.
- Flato, J. B., 1972. Renaissance in polarographic and voltammetric analysis. *Analytical Chemistry*, 44, 75A-80A, 82A, 84A-87A.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M., and Tsintavis, C., 1990. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Genies, E. M., Tsintavis, C., 1986. Electrochemistry behavior, chronocoulometric and kinetic study of the redox mechanism of polyaniline deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 200, 127-45.
- Glenis, S., Tourillon, G., and Garnier, F., 1986. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene.. *Thin Solid Films*, 139, 221-31.
- Guerrero, D. J., Ren, X., and Ferraris J. P., 1994. Preparation and Characterization of Poly(3-arylthiophene)s. *Chem. Matter.*, 6, 1437-43.
- Heinze, J., 1990. in *Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag, 1-47, Berlin.
- Heinze, J., Bilger, R., and Meerholz, K., 1988. Electrochemically induced structural changes in conducting polymers. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 92, 1266-71.
- Hillman, A. R., Mallen, E. F., 1987. Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 220, 351-67.
- Inoue, T., and Yamase, T., 1983. Electrochemical properties of electrochemically polymerized polypyrrole film in the dark and under light irradiation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56, 985-90.

- John, R., Wallace, G. G., 1991. The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 306, 157-67.
- Lang, P., Chao, F., Costa, M., Lheritier, E., Garnier, F., 1988. Electrochemical grafting of poly-3-methylthiophene on platinum in acetonitrile studied by in-situ ellipsometry and electrochemistry. *Phsy. Chem .*, 92, 1528-1536.
- Li, F., and Albery, W. J., 1992. A novel mechanism of electrochemical deposition of conducting polymers: two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth observed for poly(thiophene-3-acetic acid). *Electrochimica Acta* , 37, 393-401.
- Kissinger, P. T., and Heineman, W. R., 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60, 702-6.
- Kissinger, P. T.; and Heineman, W. R., 1984. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, New York, 5, 751
- Malachuk, P., A., 1969. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Analytical Chemistry*, 41, 1493-4.
- Marque, P., and Roncali, J., 1990. Structural effect on the redox thermodynamics of poly(thiophenes). *Journal of Physical Chemistry*, 94, 8614-17.
- Mortimer, R. J., 1997. Electrochromic materials.. *Chemical Society Reviews*, 26, 147-156.
- Naudin, E., El Mehdi, N., Soucy, C., Breau, L., and Belanger, D., 2001. Poly(3-arylthiophenes): Synthesis of Monomers and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of the Corresponding Polymers. *Chem. Mater.*, 13, 634-42.
- Ochmanska, J., and Pickup, P. G., 1991. In situ conductivity of poly-(3-methylthiophene) and (3-methylthiophene)_x-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-{pyrrol-1-ylmethyl}pyridine)₂]²⁺. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 297, 211-224.
- Onoda, M., Nakayama, H., Morita, S., and Yoshino, K., 1992. Electrochemical doping properties and electronic states of poly(3-phenylthiophene). *J. Appl. Phys.*, 73, 2859-65.
- Osaka, T., Naoi, K., Ogano, S., and Nakamura, S., 1987. Dependence of film thickness on electrochemical kinetics of polypyrrole and on properties of

- lithium/polypyrrole battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 2096-2102.
- Otero, T. F., **1954**. Influence of Anodic Potential on the Opening and Oxidation of the Polymer. *Conducting Polymers, Electrochemistry, and Biomimicking Processes*, 395, Washington Butterworths.
- Otero, T. F., **1954**. Introduction. *Conducting Polymers, Electrochemistry, and Biomimicking Processes*, 311, Washington Butterworths.
- Otero, T. F., **1954**. Electrochemical properties. *Conducting Polymers, Electrochemistry, and Biomimicking Processes*, 339, 342, 362, Washington Butterworths.
- Otero T. F., and Rodríguez J., **1991**. Polythiophene electrogeneration on a rotating disk electrode : The influence of water on polymerization and polymer properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 310, 219-237.
- Otero, T. F., Grande, H. J., and Rodriguez, J., **1997**. Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry after consideration of conformational relaxation processes, *Journal of Physical Chemistry*, 101, 3688-3697.
- Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., and Perrin, D. R., **1966**. *Purification of Laboratory Chemicals*. Publisher, Pergamon, New York, 370.
- Pickup P. G., **1954**. Background. *Electrochemistry of electronically conducting polymer films*, 552, Washington Butterworths.
- Raymond, D. E., and Harrison, D. J., **1993**. Observation of soluble pyrrole oligomers and the role of protons in the formation of polypyrrole and polybipyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 355, 115-131
- Ren, X., and Pickup, P. G., **1994**. Strong dependence of the electron-hopping rate in poly-tris(5-amino-1,10-phenanthroline)iron(III/II) on the nature of the counter-anion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 365, 289-92.
- Roncali, J., **1992**. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92, 711-738.
- Syed, A., AND Dinesan, M. K., **1991**. Review: polyaniline - a novel polymeric material. *Talanta*, 38, 815-837.
- Tanaka, K., Shichiri, T., Wang, S., and Yamabe, T., **1988**. A study of the electropolymerization of thiophene. *Synthetic Metals*, 24, 203-15.

- Waltman, R. J., and Bargon, J., **1986**. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 64, 76-95.
- Wei, Y., Chan, C. C., Tian, J., Jang, G. W., and Hsueh, K. F., **1991**. Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization. *Chemistry of Materials*, 3, 888-97.
- Weisendanger, R., **1994**. *Scanning Probe Microanalysis and spectroscopy*. New York.
- Zhao, Z. S., Pickup, P. G., **1994**. Controlling the morphology of electrochemically deposited poly(3-methylthiophene) films by electrode rotation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90, 3097-102, 3.
- Zotti, G., Scihavon G., and Zecchin S., **1995**. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena. *Synth. Met.*, 72, 275-281.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Pasinler'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Pasinlerde tamamladı. 1996 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir.

