

170628

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-AMİNOFLOREN'E AİT
ELEKTROKİMYASAL ve OPTİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Faysal SELİMOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2005

Her hakkı saklıdır.

Prof. Dr. Ümit Demir danışmanlığında Faysal SELİMOĞLU tarafından
Hazırlanan bu çalışma 13/7/2005 tarihinde aşağıdaki juri tarafından
Kimya Anabilim Dalı 'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

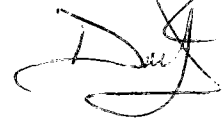
Başkan: Prof. Dr. Ahmet Gürses

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Ümit Demir

İmza: 

Üye : Yar. Doç. Dr Duygu Ekinci

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım


(İmza)

Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR
Müdür Yardımcısı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2-AMİNOFLOREN'E AİT ELEKTROKİMYASAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Faysal SELİMOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

2-Aminofloren (2-AF), gibi moleküllerin anodik oksidasyonu susuz asetonitril çözeltisinde platin elektrotta dönüşümlü voltametri, hızlı taramalı dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimyasal tekniklerle araştırıldı.

Voltametrik cevaplar genel aromatik amino bileşiklerinininkine benzemektedir. İlk elektrokimyasal adım monomerlerin radikal katyonlarına oksidasyonunu içerir. Elektrokimyasal olarak oluşan monomerik radikal katyonlar, monomerden çok daha kolay okside olabilen dimer yapılarının oluşmasına sebep olmaktadır. Böylece elektrooksidasyon prosesi elektrokimyasal ve kimyasal adımlarla genel $E(CE)_n$ mekanizmasına göre gerçekleşir. Ayrıca 2-Aminofloren'in dönüşümlü voltametrik cevapları baz veya asit ilavesine bağlı olarak değişmektedir.

Preperatif elektrolizden sonra elde edilen polimer filmin ^1H ve ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis-NIR spektroskopik metotlar kullanılarak karakterize edildi. Polimer filmin morfolojisi AFM yüzey tekniği ile analiz edildi.

2005, 111 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-aminofloren, Elektropolimerizasyon, Voltametrik yöntemler,

ABSTRACT

Maester Thesis

INVESTIGATION of ELECTROCHEMICAL and OPTICAL PROPERTIES of 2-AMINOFLUOREN Faysal SELİMOĞLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

The anodic oxidation of 2-Aminofluoren (2-AF) were investigated in nonaqueous acetonitrile solution at the platinum electrode by cyclic voltammetry, fast sweep cyclic voltammetry, spectroelectrochemical techniques.

The voltammetric responses were similar to those of common aromatic amino compounds. The first electrochemical step consist in the oxidation of the monomers to theirs radical cations. The radical cation forms of the dimer which are more easily oxidized than the monomer, have undergoes to further couplings with a monomeric radical cations. Thus, electrooxidation processes has taken place through electrochemical and chemical steps according to general E(CE)_n mechanism. In addition to the cyclic voltammetric responses for the oxidation of 2-aminofluoren were varied the presence or absence of the basic or asidic additivities.

The resulting polymer film obtained after a preparative electrolysis were characterized by using ¹H and ¹³C NMR, FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy methods. The morphology of the polymer film are analyzed by AFM surface technique.

2005, 111 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-aminofluoren, Electropolymerization, Voltammetric methods,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Prof. Dr. Ümit DEMİR yönetiminde, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Başta kıymetli hocam Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere hiçbir yardımı esirgemeyen esirgemeyen Sayın Yar. Doç. Dr Duygu Ekinci hanım'a ve Doç. Dr Ferhan Tümer beye onların şahsında grubumuzun değerli üyelerinden Araş. Gör İlkay Şişman'a, Araş. Gör Murat Alanyalıoğlu'n'a Araş. Gör İbrahim Erdoğan'a, Araş. Gör Tuba Öznülür'e değerli arkadaşlarım Faruk Pak, Ali Küçük ve Vedat Akba olmak üzere bütün analitik kimya araştırma laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca deneysel çalışmalarında büyük katkısını gördüğüm sevgili arkadaşım Araş. Gör Kadem Meral ve Uzm. Barış Anıl beye ve Ortodonti bölümünün değerli öğretim üyelerinden Prof. Dr. İsmail Ceylan bey ve Yar. Doç.Dr Bülent Baydaş beye, çevre mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden sayın Yar. Doç.Dr Zeynep Ceylan hanım efendiye de teşekkürlerimi borç bilirim

Çalışmalarımın her aşamasında maddi manevi yardım ve desteklerinin yanı sıra göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı çok değerli annem ve babama hasetsen teşekkür ederim.

Faysal SELİMOĞLU

Temmuz, 2005

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
2.1. 2-Aminofloren'in Elektrokimyasal ve Elektronik Özellikleri.....	20
2.2. Aromatik Amino Bileşiklerinin Elektrokimyasal ve Elektronik Özellikleri...	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM	56
3.1. Materyaller	56
3.1.1. Elektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller.....	56
3.1.1.a. Elektrokimyasal Hücreler.....	56
3.1.1.b. Elektrotlar.....	58
3.1.1.c. Destekleyici Tuz (Elektrolit).....	61
3.1.1.d. Çözücüler.....	62
3.1.1.e. Potansiyostat.....	63
3.1.2. Spektroelektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller.....	64
3.1.3. Monomerler İçin Kullanılan Materyaller.....	65
3.1.3.a. Monomer'in Eldesi.....	65
3.1.3.b. Çözücüler ve Saflaştırılması.....	66
3.1.3.c. Kullanılan Cihazlar.....	66
3.2. Yöntemler	66
3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	66
3.2.1.a. Dönüşümlü Voltametri	66
3.2.1.b. Dönüşümlü Sistemler.....	69
3.2.1.c. Dönüşümsüz ve Yarı Dönüşümlü Sistemler.....	70
3.2.1.d. Reaksiyon Mekanizmalarının Araştırılması.....	71
3.2.1.e. Potansiyel Adım Teknikleri	72

3.2.2.a. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	74
3.2.2.b. Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler.....	74
3.2.3. Atomik kuvvet Mikroskobu (AFM)	77
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	79
4.1. 2-Aminofloren.....	79
4.1.1. 2-Aminofloren'in Elektrokimyasal Davranışı.....	80
4.2. Asidik ve Bazik Ortamda 2-Aminofloren'in Elektrokimyası.....	85
4.2.2. 2-Aminofloren'in Oksidasyon Mekanizması.....	89
4.3.2. 2-Aminofloren'e ait Polimer Filmin Elektrokimyası.....	92
4.4.2-Aminofloren'e ait Polimer Filmin Kronoamperometrik Davranışı.....	95
4.5. 2-Aminofloren'in Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi.....	97
4.6. Poli(2-Aminofloren)'in Karakterizasyonu	103
4.7. Poli(2-AF) Filmin Morfolojik İncelenmesi.....	107
5. SONUÇ.....	109
KAYNAKLAR.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sanayide yaygın olarak kullanılan organik polimerler.....	2
Şekil 1.2. Atom ve moleküller için enerji bantlarının oluşumu	5
Şekil 1.3. a) Metal, b) Yalıtkan ve c) Yarı iletkenler için enerji bantları ve boşluklarının ideal gösterimi	6
Şekil 1.4. a) Atomun dış etki olmadığı durumdaki momentum bantlarının ilk hali, b) uygulanan alan yönündeki momentum bantlarının enerjilerinin düşüşü ve c) Yapının dengeye ulaşmak için elektron yoğunlukları arasında fark oluşturarak, enerji farkını gidermeye çalışması.....	8
Şekil 1.5. Karbon atomlarındaki sp^2 moleküler orbitallerinin melezleşmesi sonucunda poliasetilendeki birleşik yapının oluşumu	9
Şekil 1.6. Poliasetilende enerji bantlarının oluşumu ve $n=1-4$ arası enerji seviyelerinde hesaplanmış E_g değerleri	10
Şekil 1.7. Polimerleşme mekanizmalarının başlangıç safhası ve meydana gelen dimerleşme mekanizması.....	12
Şekil 1.8 Hetero atomatik bileşiklerin elektrot yüzeyinde iletken polimer film oluşturma mekanizması.....	13
Şekil 1.9. Polisülfürnitritil'in mezomerik yapısı.....	13
Şekil 1.10. a) Katkılanmış ve katkılanmamış polimerler ile polimerlerin iletkenlik aralığı ve diğer inorganik, yalıtkan yarı iletken ve iletken türlerle olan mukayesesi ve b) aşağıdan yukarıya doğru artan iletkenlik sırasına göre dizilen yarıiletken polimerler ve katkılama materyalleri.....	14
Şekil 1.11. Polianilinin asidik yoldan katkılanması.....	16
Şekil 1.12. Poliasetilende yük taşıyıcı olan solitonların oluşumu.....	18
Şekil 1.13. Politiyofende polaron ve bipolaron oluşumu.....	19
Şekil 2.1. 2-Aminofloren.....	20
Şekil 2.2. 2-AF nin 200 mV/s tarama hızında, a) nötral, b) 1mM $HClO_4$, c) 2 mM piridin içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Horie <i>et al</i> 1979).....	21
Şekil 2.3. 2-AF nin 3,0 mM piridin içeren ortamda 0,5 V da gerçekleştirilen	

a) preparatif elektrolizinden önce b) preparatif elektrolizden sonra nötral ortamda 500 mV/s tarama hızında ve c) preparatif elektrolizden sonra 1mM HClO ₄ içeren asidik ortamda 200 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Horie <i>et al</i> 1979).....	22
Şekil 2.4. 2-AF nin oksidasyon neticesinde oluşturduğu düşünülen dimer yapısı.....	23
Şekil 2.5. 1,0 mM 2-AF içeren asetonitril çözeltisi içerisinde a) nötral, b) 2mM piridin içeren çözeltide, c) 0,1 mM dimer 2 mM piridin, içeren çözeltide 200 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar (Horie <i>et al</i> 1979).....	23
Şekil 2.6. Bazik ortamda 2-AF monomerine ait dimerleşme mekanizması.....	24
Şekil 2.7. 2mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde 100 mV.s ⁻¹ lik tarama hızında alınan Pt disk elektrot üzerinde (1 mm) a) 10 b) tek taramalık dönüşümü voltamogramlar (Berhelot <i>et al</i> 1999)	25
Şekil 2.8. 2-AF molekülüne ait polimer filmlerin katılanmadan önce ve sonra alınan a) IR ve b) UV absorpsiyon spektrumları (Berhelot <i>et al</i> 1999).....	25
Şekil 2.10. . 0.2 M 9,9dimetil-2-fenil-floren içeren metilen klorür çözeltisi içerisinde a) 0.0-2.0 b) 1-1.6 V lar arasında, 100 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar (Berhelot <i>et al</i> 1999).....	27
Şekil 2.11. Farklı oranlarda 2,7-diflorendikarboksilaldehit, siklopentadiamin, 2,2-diaminofloren monomerlerinden oluşturulan polimerlere ait UV-absorpsiyon spektrumu (Lehn <i>et al</i> 2004).....	28
Şekil 2.12. 9-florenonun a) ve b) de 4 mM, c) de ise 1 M lık çözeltileri içerisinde değişik potansiyel aralıklarda 100mV/S tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Önal <i>et al</i> 2004).....	29
Şekil2.13.9-florenon polimeri ile kaplı elektrotun monomersiz ortamda alınan Volmogramı (Önal <i>et al</i> 2004).....	29
Şekil 2.14. 9-florenon polimeri için değişik potansiyel aralıklarda alınan UVspektrumu.....	30
Şekil 2.15. 100 mV/s tarama hızında, 5 mM 2-AF monomerinin a) 0-1,5 V EtOH/su karışımında, b) çevrim potansiyeli 1,0 V a düşürüldüğünde, c) 0-1 V lar arasında, d) asetonitril çözeltisi içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Önal <i>et al</i> 2004).....	31

Şekil 2.16. 2-AF polimeri ile kaplı ITO elektrotla asidik ortamda alınan dönüşümlü voltamogram.....	32
Şekil 2.17. 2-AF polimeri ile kaplı ITO yüzeyinin değişik potansiyel aralıklarda alınan dönüşümlü voltamogramı	32
Şekil 2.18 Benzen, Anilin, karbazol'ün açık moleküler yapıları.....	33
Şekil 2.19 1M H ₂ SO ₄ içerisinde 100 mV/s _n tarama hızında anilin için alınan dönüşümlü voltamogram (Bard ve Young 1992).....	33
Şekil 2.20 1M H ₂ SO ₄ içerisinde 50 tarama hızında anilin için alınan 3 çevrimlik dönüşümlü voltamogram (Bard ve Young 1992).....	34
Şekil 2.21 İletken polianilin filmin değişik redox basamaklarındaki çoklu renk performansını gösteren voltamogram (Talaie <i>et al</i> 2000).....	35
Şekil 2.22 Elektroliz süresine bağlı olarak polianilin filminin absorpsiyon spektrumunda gerçekleşen değişiklikler (Talaie <i>et al</i> 2000).....	36
Şekil 2.23 Altın elektrot üzerine elektrodepozit edilmiş polianilin filme ait AFM görüntüsü (Talaie <i>et al</i> 2000).....	37
Şekil 2.24 0,1M perklorik asit çözeltisi içerisinde alınan polipirrole ait kronoamperogramlar.....	37
Şekil 2.25 C-N birleşmesiyle oluşmuş polianilin filmlerinin yükseltgeme ve indirgenmesiyle oluşan türlerin gösterimi.....	39
Şekil 2.26 Anilinin tetramer, 16 mer ve polimer yapıları için alınan UV spektrumları.....	39
Şekil 2.27 Difenil aminin asetonitril çözeltisi içerisinde 0,2 V/s tarama hızında alınan voltamogramı.....	40
Şekil 2.28 Difenil aminin dimerizasyon mekanizması.....	41
Şekil 2.29 Difenilaminin asetonitril içinde a) piridinsiz b) piridinli ortamdaki voltamogramı (Bard <i>and</i> Young 1991).....	42
Şekil 2.30 Difenil aminin elektropolimerizasyon mekanizması.....	43
Şekil 2.31 Polidifenil amine ait SEM görüntüsü.....	44
Şekil 2.32 50 mV/s tarama hızında 5,0 mM o-aminobenzonitril içeren çözeltide, a) -0,2/0,55 V arasında, b) -0,2/0,9 V arasında dönüşümlü voltametri ile oluşturulan poli-ortoaminobenzonitrile ait ve poli-ortoaminobenzonitrilin -0,2-0,7 V arasında alınmış olan	

dönüşümlü voltamogramlar (Sato <i>et al</i> 1991).....	45
Şekil 2.33 0,1M sülfürik asit içerisinde 100 mV/a tarama hızında alınan poli(meta)toludin için alınan voltamogramlar.....	46
Şekil 2.34 0,1M sülfürik asit içerisinde poli(orto)toludin için değişik potansiyel aralıkta ITO can elektrot yüzeyinde alınan absorbiyon spektrumları...	47
Şekil 2.35 Trifenil amin ve Trifenil benzidin için alınan voltamogramlar.....	47
Şekil 2.36 Trifenil amin ve Trifenil benzidine ait oksidasyon mekanizmaları....	48
Şekil 2.37 Asetonitril çözeltisinde 100mV/s tarama hızında alınmış 5mM ArNH ₂ ye ait voltamogram (Serenio <i>et al</i> 1979).....	49
Şekil 2.38 1-Aminoantrasenin oksidasyon mekanizması ve oluşturduğu dimer yapıları.....	50
Şekil 2.39 Difenil aminin asidik ortamda alınan çoklu voltamogramları.....	51
Şekil 2.40 Polidifenilamin kaplı elektrodun, 4 M H ₂ SO ₄ /%50 etanol çözeltisi içerisinde alınan voltamogramı (Serenio <i>et al</i> 1979).....	52
Şekil 2.41 N-metilanilin bazik ortamda alınan voltamogramı.....	52
Şekil 2.42 Poli(N-metilanilin) ile kaplı elektrotta alınan voltamogramı.....	53
Şekil 2.43 a) polidifenilamin ve b) poli(4-aminobifenil)'in asetonitril içerisinde ki 50 mV/s tarama hızında alınan voltamogramları (Weaver <i>et al</i> 1989)..	54
Şekil 3.1. (a) Bölünmemiş üç elektrotlu hücre, (b, c) bölünmüş üç elektrotlu hücre, A karşıt elektrot, B referans elektrot, C çalışma elektrotu, D gaz girişi, E gaz çıkışı, F ayırıcı	57
Şekil 3.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	59
Şekil 3.3. Susuz ortam referans elektrotu.....	60
Şekil 3.4. Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametri için bir Sistem.....	64
Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametride zamana bağlı potansiyel değişimi.....	67
Şekil 3.6. Redoks çiftlerine ait tipik voltamogram.....	68
Şekil 3.7. Potansiyeltarama süresince değişen konsantrasyon mesafe porfilleri	69
Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametride elektroorganik reaksiyonlar için oluşması muhtemel reaksiyon tipleri.....	72
Şekil 3.9. Krontamperometride (a) uyarma sinyali ve (b) akım-zaman cevabı....	73

Şekil 3.10. Singlet ve triplet haller.....	75
Şekil3.11.Atomik kuvvet mikroskop ucunun şematik görünüşü.....	78
Şekil 4.1. 6,0 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF ₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm ²) 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram, potansiyel tarama aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0 V.....	80
Şekil 4.2. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF ₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm ²) 5 V/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0 V.....	82
Şekil 4.3 Pik potansiyelinin tarama hızına bağımlılığı.....	83
Şekil 4.4. 2-Aminofloren molekülü için a) 3mM 2-Aminofloren molekülü için I numaralı pike ait E _p değerlerinin tarama hızının logaritmasına olan bağımlılığı b) farklı monomer konsantrasyonlarında C=3,0 (■),C=6,0 mM (◆), C=25,0 mM (▲) akım fonksiyonunun (ψ) tarama hızına olan bağımlılığı.....	84
Şekil 4.5. 3,0 mM 2-Aminofloren molekülü için I numaralı pike ait pik akım değerlerinin tarama hızının kare köküne olan bağımlılığı.....	85
Şekil 4.6. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF ₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm ²) 100 mV/s tarama hızında alınan a) 5 µl, b) 25 µl TFAA ilavesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0V....	86
Şekil 4.7. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF ₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm ²) 100 mV/s tarama hızında alınan a) piridinsiz b) 25 µl piridin içeren ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0 V.....	88
Şekil 4.8. 2-Aminofloren'in anodik oksidasyonu sonucu oluşması beklenen dimer Yapıları.....	90
Şekil 4.9 2-Aminofloren'in anodik oksidasyon mekanizması.....	91
Şekil 4.10. Poli(2-Aminofloren) filmin 0,1M TBAPF ₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,075 cm ²) 100 mV/s tarama	

hızında alınan voltamogram [Ag/AgCl/NaCl(jel)] -0.7-1.8.....	92
Şekil 4.11 2-Aminoflorene ait polimer zinciri üzerindeki farklı	94
Şekil 4.12 Poli(2-AF) filminin değişik sıçrama zamanlarında 0,10 M TBAPF ₆ tuzu içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan kronoamperogramları	96
Şekil 4.13 2-AF molekülüne ait polimer filmin değişik potansiyel, (a) 1000, (b) 1200 ve (c) 1500 mV, sıçramaları için 0,10M TBAPF ₆ tuzu içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan kronoamperogramları	97
Şekil 4.14. 0.6 mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan 2-Aminofloren molekülüne ait UV-spektrumu.....	98
Şekil 4.15. 0.6 mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan 2- Aminofloren molekülüne ait emisyon spektrumları, uyarma dalga boyu (a) 205 nm ve (b) 290 nm.....	99
Şekil 4.16 0.05 mM 2-AF 0,10 M TBAPF ₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde beşer dakika arayla ITO cam elektrot üzerine elektrodepozit edilen 2-AF molekülüne ait polimer filmin absorbsiyon spektrumları	100
Şekil 4.17. 0.05 mM 2-AF 0,1M TBAPF ₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde yirmi dakika süreyle 900 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz sonrasında elde edilen 2-AF molekülüne ait polimer'in absorbsiyon spektrumu.....	101
Şekil 4.18. 0.05 mM 2-AF 0,10 M TBAPF ₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde yirmi dakika süreyle 900 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz sonrasında elde edilen poli(2-AF) çözeltisinden elde edilen emisyon spektrumları.....	102
Şekil 4.19 (a) 2-AF (DMSO-d ₆), (b) poli(2-AF) (DMSO-d ₆) için alınan 200 MHz ¹ H-NMR spektrumları.....	103
Şekil 4.20. (a) 2-AF (DMSO-d ₆), (b) poli(2-AF) (DMSO-d ₆) için alınan 50 MHz ¹³ C-NMR spektrumları.....	104
Şekil 4.21. 2-Af molekülüne ait polimerin (DMSO-d ₆) için 100 MHz ¹³ C-NMR Spektrumu.....	105
Şekil 4.22. 2-Aminofloren molekülüne ait FTIR spektrumu.....	106
Şekil 4.23.2-Aminofloren molekülünden elde edilen polimere ait	

FTIR spektrumu.....	107
Şekil 4.24. Poli(2-AF) filminin zamana bağlı AFM görüntüleri.....	108



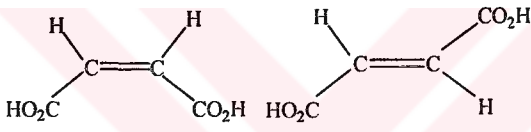
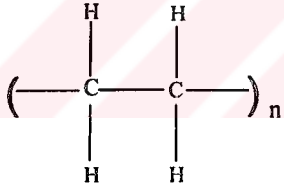
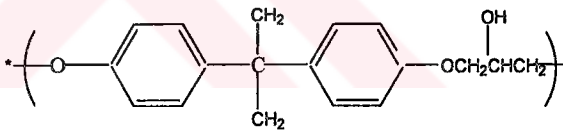
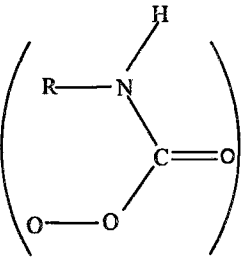
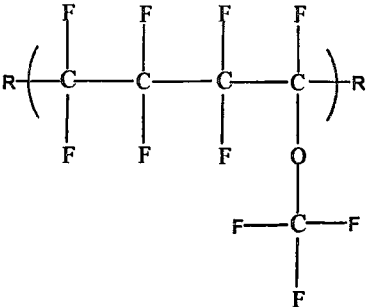
1. GİRİŞ

Elektrokimya, genel anlamda maddenin elektronik ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkileri araştıran bilim dalıdır (Haman *et al.* 1998). Bu alanla ilgili bilinen ilk çalışmalar, 1790 yılında Alessandro Volta'nın yaptığı ve daha sonra kendi adıyla anılan voltaik pil ve 1791 yılında Luigi Galvani'nin kurbağalarla ilgili yaptığı ilk iletkenlik denemeleridir (Bard *et al.* 2001). Devam eden yıllarda diğer bir önemli ve öncü çalışmaysa, 1893 de J.J.Thomson'un elektronu keşfi ve 1923 yılında Lewis'in kimyasal termodinamik yasalarını geliştirmesinden önce, bazı Avrupalı bilim adamları ve Micheal Faraday tarafından voltaj, akım, yük, kapasitans ve konsantrasyon gibi temel kavramlar üzerine yapılan basit kantitatif çalışmalardır (Bond 2002).

Başlangıçtan günümüze geliştirilen elektrokimyasal metotlar, kompleks sistemlerle ilgili termodinamik ve kinetik verilerin eldesinde önemli bilgiler vermektedir. Homojen ve heterojen reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında, nanosaniyelerde gerçekleştirilen ultra hızlı tekniklerle, çok hızlı sistemlere ait kinetik bilgiler rahatlıkla elde edilebilmektedir. Ayrıca son yıllarda geliştirilen kısmi çözünümlü taramalı elektrokimyasal mikroskobu (SCEM) ve elektrokimyasal AFM ve STM uygulamaları ile yüzey topografyasını araştırma imkânı doğmakta ve moleküler düzeyde çok hassas ölçümler yapılabilmektedir (Mirkin *et al.* 2000, Eick *et al.* 2000, Ulstrup *et al.* 2003).

Elektrokimya ve buna dayalı bilimsel kanunların günlük hayatta canlılar için büyük öneme sahip birçok sistemin çıkış noktasını teşkil ettiği aşikârdır. Bu nedenle, doğası ve bilimsel disiplinler arası konumu itibariyle elektrokimya; elektrokimya mühendisliği, mikro mekaniksel mühendislik, biyoteknoloji ve medikal gibi sahalarda geniş uygulama alanı bulan bir bilim dalı haline gelmiştir. Elde edilen ürünlerin stratejik öneme sahip olması, kendiliğinden büyüyen ve milyarlarca doları bulan ticari piyasayı da beraberinde getirmektedir (Service 1998)

Elektrokimyanın da ilgi alanı içerisinde bulunan ve insanoğlunun hayatına, deri ve ahşap gibi organik kökenli maddelerin kullanımıyla giren polimerler, günümüzde dayanıklı hafif ve kolay işlenebilir olmalarından dolayı sanayinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Helm 2000). Bu materyallerin modern üretim teknoloji süreci, 1839 yılında Charles Goodyear'ın bazı katkı maddeleri kullanarak kauçuğu işlemesiyle başlamış, ardından sırasıyla 1909 yılında Bakelit'in ilk sentetik fiberi sentezi ve 1930 yılında ilk ticari sentetik polimer ürünler olan PVC ve teflonun üretimi ile devam etmiş ve bu süreç 1939 yılında ilk naylon fiberin üretimiyle günümüze kadar gelmiştir. Şekil 1.1'de son yıllarda yaygın olarak kullanılan organik polimerler görülmektedir.

 Maleik ve Fumarik asit	$[-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-]_n$ $[-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-]_n$ Naylon-66 ve naylon-6
 Poli-etilen	 Epiklotidin
 Poliüretan	 Teflon

Şekil 1.1. Sanayide yaygın olarak kullanılan organik polimerler

1976 yılına gelindiğinde, Alan MacDiarmid, Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa ve guruplarının iletken poliasetilen polimerini elde etmeleriyle, sanayinin bir çok alanında kullanılmakta olan organik polimerlerin iletken ve yarı iletken teknolojisinde de kullanılabileceği keşfedilmiştir. Daha sonra bu bilim adamları 2000 yılında Nobel bilim ödülünü almışlardır. Polimerlerin karakteristik özelliklerinin tümünü bünyesinde barındıran bu yapılar, malzeme bilimi alanında yapılan araştırmalar neticesinde kat ettikleri gelişmelerle zaman içerisinde sanayi ve teknoloji açısından çok sayıda önemli icadlara ilham kaynağı olmuşturlar. Tüm bu anlatılanların ışığı altında, başlangıçtan günümüze iletken ve yarı iletken organik polimerlerle ilgili geliştirilen ürünlerin tümü, çok sayıda alt birimi bünyesinde barındıran enformasyon ve enerji ana başlıkları altında sınıflandırılmaktadır.

İletişim başlığı altında;

- Gösterge ve monitör teknolojisini oluşturan polimerik ve moleküler organik ışık saçan diyotlar (OLED) ler ve ince film tabakalar (Thin Film Layer) , foto dedektörler, sıvı ve mikro partikül bazlı göstericiler (Adachi *et al* 2001);
- Sensör teknolojisini oluşturan optik ve kimyasal sensörler (Wang *et al* 2000);
- Polimerik mikroelettronik makineler (PMEM) (Crone *et al* 2002, LaBianca and Delorme 1995);
- Bilgisayar teknolojisinde kullanılan polimerik REM'ler incelenmektedir (www.intel.com/research/silicon/nextgenmem.pdf);

Enerji başlığı altında ise;

- Düzlemsel ve 3 boyutlu donör ve akseptör solar hücreler (Kalyanasundram and Greatzel 1998);

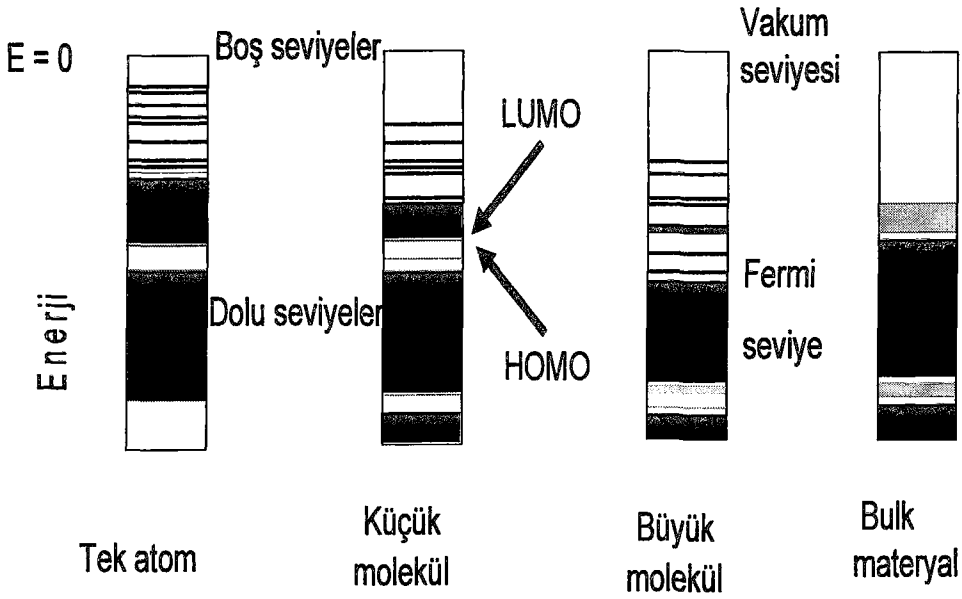
- Polimerik bataryalar, aydınlatıcı cihazlar;
- Polimerik katalizörler incelenmektedir;

Yukarıda da görüldüğü üzere, teknolojinin ne aşamasında kullanılırsa kullanılsın ister organik, ister inorganik herhangi bir materyalin kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde elektronları içinde barındıran enerji seviyelerinin düzenlenme şekline bağlıdır. Malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu temel, aynı zamanda çok önemli değişkene ait özelliklerin neler olduğunun ve nasıl değiştiğinin anlaşılması, konjuge organik bileşiklerin iletkenlik, yarı iletkenlik ve foto aktiflik gibi can alıcı özelliklerin nasıl ortaya çıktığının açıklanabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Elektronik enerji seviyeleri en küçük kimyasal sistem olan atomda, sonsuz sayıdaki enerji alt biriminin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu yapıda elektronlar, ortamda çok az sayıda bulunan düşük enerjili seviyelerde yer alırlar. Atomlar molekülleri oluşturmak üzere bir araya getirildiklerinde, yine sonsuz sayıdaki yüksek ve düşük enerjili bu enerji seviyeleri birleşerek yoğunluk ve hacim itibarıyla çok daha geniş bir alana yayılmış olan moleküler HOMO ve LUMO enerji seviyelerini oluştururlar.

Moleküller bundan sonra birleşerek daha büyük bir molekül veya daha da büyüyerek bulk halindeki yeni bir materyale dönüştüklerinde, sahip oldukları enerji seviyeleri çok daha sürekli ve yoğun bir hal alacaktır. Molekülün bünyesinde bulunan HOMO ve LUMO moleküler enerji seviyeleri ise bu sefer yeni yapının değerlik ve iletkenlik bantlarını oluşturacaktır.

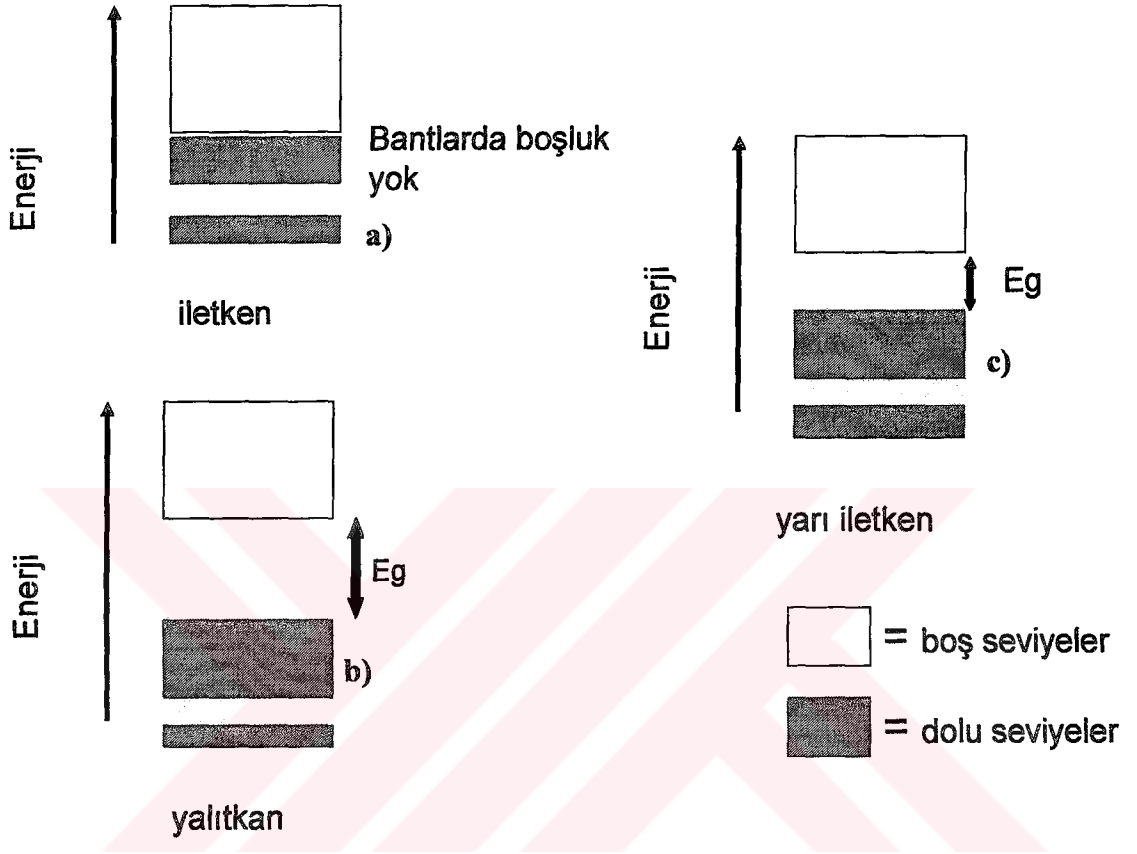
Maddenin molekül içi elektron hareketleri veya moleküller arası elektron alışverişlerinden kaynaklanan fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çok büyük bir kısmı bu yapılar tarafından kontrol edilir. Şekil 1.2’de atom ve moleküllerin enerji seviyelerinin gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Atom ve moleküller için enerji bantlarının oluşumu

Organik veya inorganik herhangi bir yapıda, çok sayıda atom yada molekülün elektronik enerji seviyelerinin sıkıca istiflenmeleriyle oluşan bantların aldıkları nihai hal nedeniyle kazandığı özellikler, yalıtkanlıktan iletkenliğe kadar değişen aralıkta yapılan sınıflandırmada maddenin olması gereken yerini tayin eder. Yer yüzündeki maddelerin çok büyük bir kısmını oluşturan yalıtkanlarda değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı, değerlik bandındaki elektronların normal sıcaklık ve potansiyel değerlerinde yapılan uyarmalarla bu engeli aşarak iletkenlik bandına erişmesini engelleyecek kadar büyüktür. Bant aralığı yarı iletkenlerde yalıtkanlara nazaran çok daha dardır. Silisyum ve germanyum gibi saf yarı iletkenler yada bu yapıların Br_2 , N_2 ve As gibi yabancı atomlarla katılanmış türleri sahip oldukları dar bant aralığı sebebiyle değerlik elektronlarını ısı, ışık, elektriksel potansiyel gibi dış etkenler ile uyarak iletkenlik bandına aktarabilirler (www.chemistry.ohio-state/wood.ward/chem/links). Metallerin bant yapıları ise yalıtkan ve yarıiletkenlerden oldukça farklıdır. Metallerde değerlik ve iletkenlik bantlarının üst üste çakışmış olması sebebiyle bantlar arasında enerji farkı söz konusu değildir.

Böylece değerlik bandındaki elektronlar, iletkenlik bandının oluşturduğu boş alanda metal kristalinin iskeleti boyunca serbestçe dolaşabilirler. Şekil 1.3'de metaller yarı iletkenler ve yalıtkanlarda bulunan bant yapılarının şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 1.3. a) Metal, b) Yalıtkan ve c) Yarı iletkenler için enerji bantları ve boşluklarının ideal gösterimi

Metallerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların önemli özelliklerinin hemen tümünü bünyelerinde barındıran ve konjuge π sistemi içeren organik polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapıları buna bağlı olarak da elektronik düzenleri, adı geçen türlerden oldukça büyük farklılıklar içerir (www.chemistry.ohio-state.edu/wood.ward/chem/links). İletken birleşik polimerlerin yapı ve özelliklerini incelemenden önce, iletkenlik kavramının anlaşılması ve polimer ve metallerin iletkenlikleri arasındaki farklılıkların ortaya koyulabilmesi açısından metallerdeki iletkenlik mekanizmasına kısaca değinmek gerekir.

Schrodinger, eşitlik 1.1 ile verilen zamandan bağımsız enerji denkleminde, bir orbitalde ki elektronun kinetik ve potansiyel olmak üzere iki ayrı enerji türüne sahip olduğunu, kinetik enerjiye bağlı olarak da momentumunun olması gerektiğini ifade etmektedir

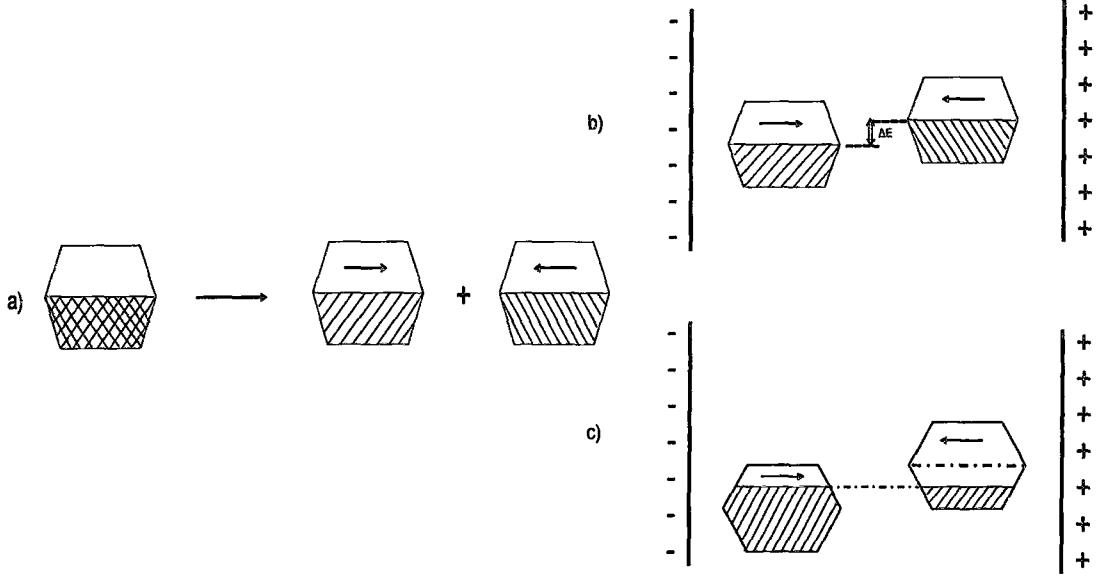
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)]\Psi(x) = 0 \quad (1.1)$$

Metal atomuna elektrik ya da manyetik bir alan uygulanmadığı sürece değerlik bandındaki elektronların momentumlarının vektörel bileşkesi 0'a eşit olacaktır. Ancak atoma elektrik yada manyetik alan yoluyla bir dış etki uygulanırsa, elektronların momentum bantlarının enerjileri dışarıdan uygulanan enerjinin yönüne bağlı olarak azalacaktır.

Bu olayın nedeni, etkinin oluşturduğu alanın bu banttaki elektronları çekmesi ve aynı anda karşıt momentum bandında bulunan elektronları itmesi ile açıklanmaktadır.

Dış etki nedeniyle enerji düzenleri bozulan elektronlar, eski hallerine geri dönebilmek için dış etki yönündeki enerjileri azalmış momentum bantlarına doğru yönelerek buralardaki elektron yoğunluğunu artıracak, aynı anda karşıt bantlardaki elektronların sayılarının azalmasına sebep olacaktır.

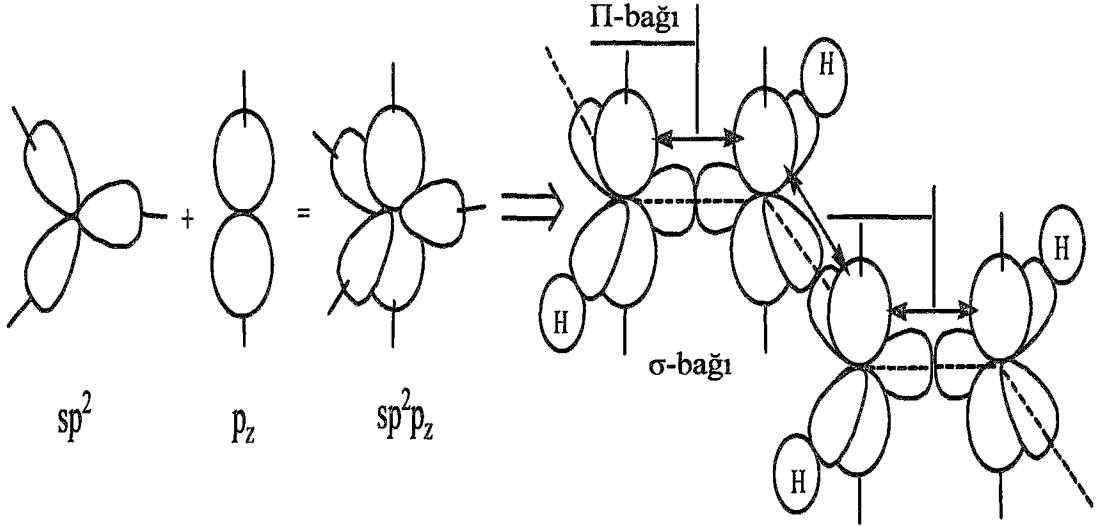
Neticede ortaya çıkan elektron hareketi beraberinde elektriksel iletkenliği getirecektir. Şekil 1.4'de dışarıdan uygulanan etki neticesinde momentum bantlarında ortaya çıkan değişikliğe bağlı olarak gerçekleşen elektron hareketi görülmektedir



Şekil 1.4. a) Atomun dış etki olmadığı durumdaki momentum bantlarının ilk hali, b) uygulanan alan yönündeki momentum bantlarının enerjilerinin düşüşü ve c) Yapının dengeye ulaşmak için elektron yoğunlukları arasında fark oluşturarak, enerji farkını gidermeye çalışması

Organik polimerlerde uzunluğu $1\mu\text{m}$ yi bulan zincirlerin omurgasını karbon atomları oluşturur (Hjelm 2002). Temel haldeki bağ yapmamış karbon atomunun $1s^2 2s^2 p^2$ elektron dizilişinde yer alan ve çekirdeğe en yakın konumdaki $1s^2$ moleküler orbitalinin elektronları haricindeki $2s$ ve $2p$ orbitallerinde bulunan 4 adet değerlik elektronu ve içinde barındıkları orbitaller, bu atomun oluşturduğu tüm moleküllerin kendine özgü geometrik yapılarının oluşmasına sebep olur.

Poliasetilen polimerinde karbon atomlarının s ve p orbitalleri yatay doğrultuda kafa kafa birleşerek yapıya doğrusal şeklini veren σ bağlarını oluştururlar, p_z orbitalleriyse iskelete dolayısıyla σ bağlarına dik konumda birbirleriyle paralel olarak bir araya gelerek polimere ait π bağlarını oluştururlar. Neticede polimeri baştanbaşa kuşatan yapı, ve beraberinde zincirin her bir birimi başına bağ yapmamış 1 adet π elektronunun oluşmasına sebep olan bir yapı oluşur. Şekil 1.5 sp^2 melezleşmesi, σ ve π bağlarının oluşumuna bağlı olarak birleşik yapının oluşumu gösterilmektedir.

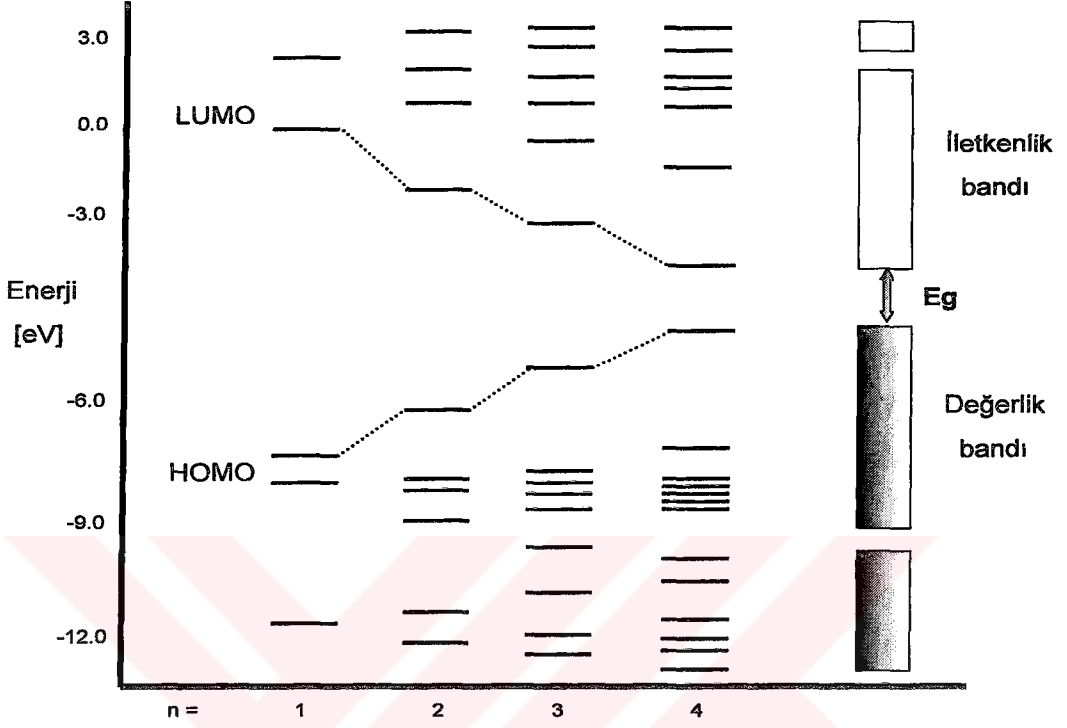


Şekil 1.5. Karbon atomlarındaki sp^2 moleküler orbitallerinin melezleşmesi sonucunda poliasetilendeki birleşik yapının oluşumu

Birleşik polimerlerin bant yapısı, giderek daha fazla monomerin birleşik yapıya girmesiyle artan oligomer uzunluğunun oluşturduğu etkinin bir fonksiyonu olarak, zincir boyunca devam eden π orbitallerinin içerisindeki $n = 1, 2, 3, 4$ diye devam eden enerji seviyelerinin her seferinde daha sıkı etkileşmeye girmesiyle meydana gelir. Sonuçta her bir monomer birimine ait HOMO enerji seviyesi polimerdeki değerlik bandını, LUMO enerji seviyesi ise iletkenlik bandını oluşturarak 3 boyutlu bir yapının oluşmasını sağlarlar.

Katı haldeki inorganik yarı iletken kristallerinin bant yapılarında olduğu gibi, organik polimerlerden elde edilmiş yarı iletkenlerdeki elektronik bant yapıları da maddenin her bir cm^3 'ü başına yaklaşık 10^{22} tane moleküler orbitalin bir araya gelmesiyle oluşmuştur (www.infochembio-ethz.ch/likns/en/polymer-leitend). Maddenin elektriksel ve optik özelliklerinin tümünü tayin eden bu temel değişkenin, günümüzün inorganik yarı iletken türlerinin de içinde bulunduğu 0.1 ile 3.2 eV luk enerji aralığı içindeki, hemen her değerde varlık gösteren çok sayıda organik kökenli yarı iletken polimer bulunmaktadır. Bu sınıfa giren, poliasetilen, polianilin, politiyofen gibi bir çok polimerin sentezinde kullanılan yöntem, teknolojik kullanım açısından çok önemli olan, elektronik ve optik

özelliklerin kaynağı konumundaki üç boyutlu dev moleküler yapının şekillenmesinde oldukça etkilidir.



Şekil 1.6. Poliasetilende enerji bantlarının oluşumu ve n=1-4 arası enerji seviyelerinde hesaplanmış E_g değerleri

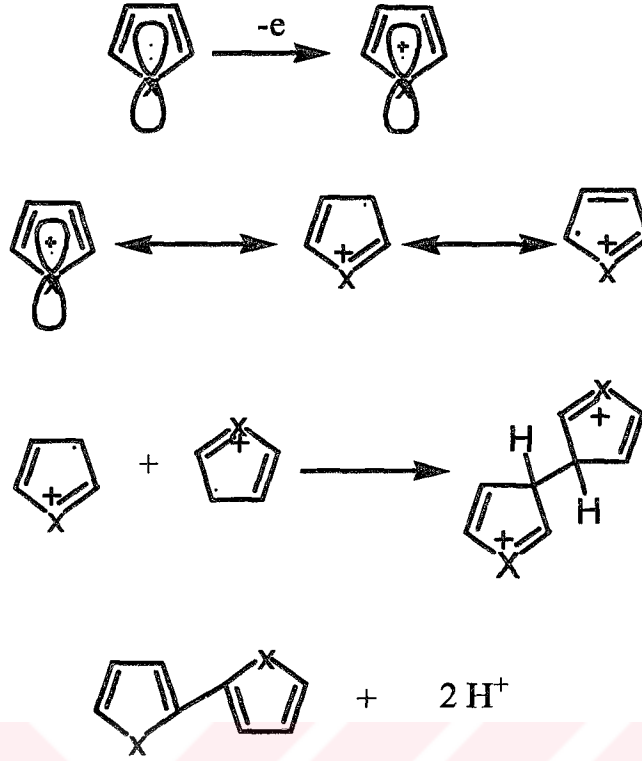
İlk elde edilişlerinden bu güne geçen 28 yıl içinde, yarı iletken polimerlerin sentetik yollardan elde edilmelerine yönelik Pt, Ni, Rb, Re ve Fe gibi çeşitli metallerin As, I₂, Br₂ ve Te gibi ametallerin HCl, H₂SO₄, HClO₄, NaOH, NH₃ ve KOH gibi kuvvetli asit ve bazların kullanıldığı, değişik mekanizmalar üzerinden yürüten çok sayıda kimyasal yöntem geliştirilmiştir (Vanltane *et al* 1995, Bäverle *et al* 1993). Ancak tüm bu yöntemler, elektrokimyasal polimerizasyonun sahip olduğu, reaksiyonun gidişine yön veren güçlü ve değiştirilebilir parametrelerin hiç birine sahip değildir. Bu sebepten elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri, yarı iletken polimerlerin istenilen şekilde ve tek basamakta ilave saflaştırma gerektirmeden sentezine yönelik hızlı, kısa ve kesin yollar ortaya koymaktadır. Ayrıca elektrokimyasal yolla elde edilen yarı iletken polimerler kendiliğinden katkılanmış halde direkt elde edilebilmektedir. Bu işlem kimyasal yolla birkaç basamak ta gerçekleştirilebilir ve katkılamanın seviyesi de tam

manasıyla kontrol edilememektedir. Üstelik sonuç ürününün saflaştırılması gerekir, bu da çok sayıda ilave kimyasal işlemin yerine getirilmesiyle mümkün olmaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyonun bir diğer avantajı ise uygulaması kolay ve düşük maliyetlerle gerçekleştirilebilen bir sistem olmasıdır. Günümüz elektronik sanayinde yarı iletken polimerler kullanılarak yapılan çok önemli pahalı üretim sistemlerinden, elektromanyetik izolasyon ve homojen elektriksel yük dağılımı gibi ancak ilgili yüzeylerin tümüyle kaplanmasıyla gerçekleştirilebilen teknolojik uygulamalar, 200–300 nm kalınlığında yarı iletken polimer filmle kaplanmış sensör amaçlı kullanılan modifiye elektrotlar bu sayede daha kısa ve daha ucuz yollardan yapılabilir. Elektrokimyasal yolla gerçekleştirilen tüm bu uygulamaları daha iyi anlayabilmek için elektrot yüzeyinde ne olup bittiğini anlamak oldukça önemlidir.

Elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilen polimerleştirme reaksiyonlarında, çözelti ortamında elektroaktif olan türlerden herhangi bir ya da ilgili monomer; katyon, anyon yada serbest radikal vermek üzere elektrot üzerinde reaksiyona girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleştirme reaksiyonu, çözelti içerisinde devam eder ve genellikle elektrot yüzeyi polimer tabakalarının oluşturduğu, çöktirilerle kaplanarak reaksiyon duruncaya kadar devam eder.

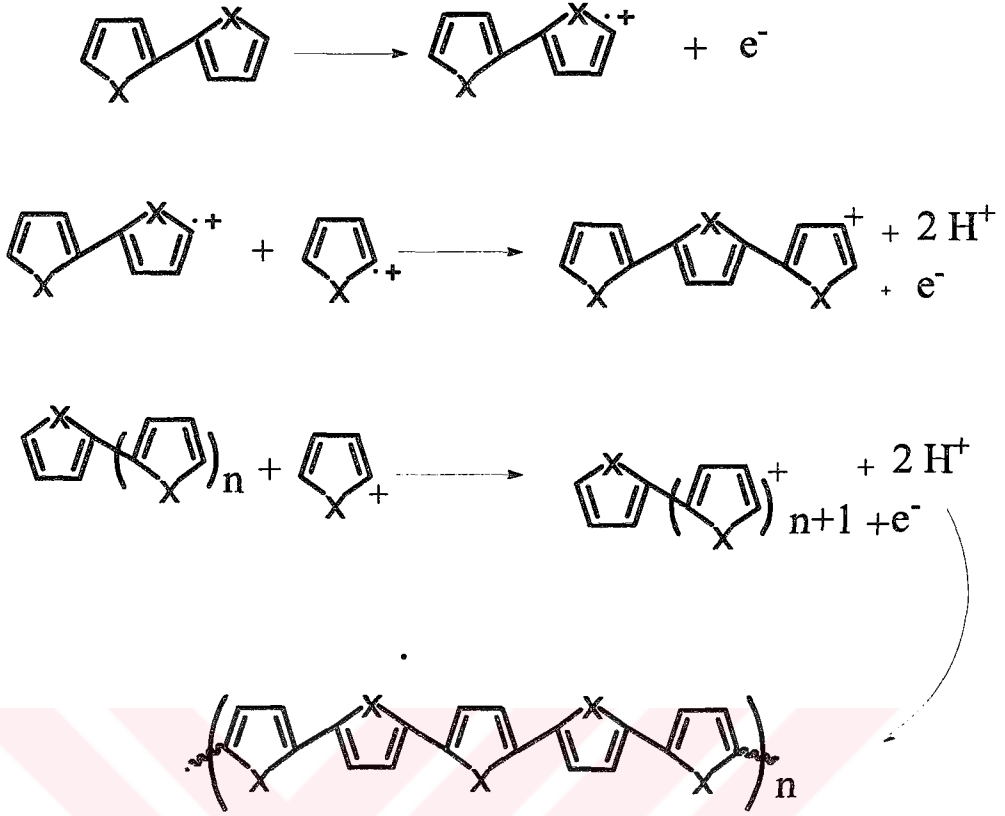
Elektroaktif aromatik monomerlerin polimerleşmesinde, monomer katyonları radikallere yükseltgenmektedir. Çünkü radikalın yapısında meydana gelen rezonans yapı, oluşan radikalın kararlılığını artırmaktadır. Monomer radikalleri dimerleri oluşturur ve oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomere göre daha düşük olduğundan dimer yapısı sürekli katılmalarla oligomerler ve oligomerlerin devam eden elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonları ile elektrot yüzeyinde pasifleşmeye yol açmadan polimer filmi oluşturur. Şekil 1.7 de polimerleşme mekanizmalarının başlangıç safhası, oluşan radikalın rezonans yapısı ve meydana gelen dimerleşme olayı görülmektedir.



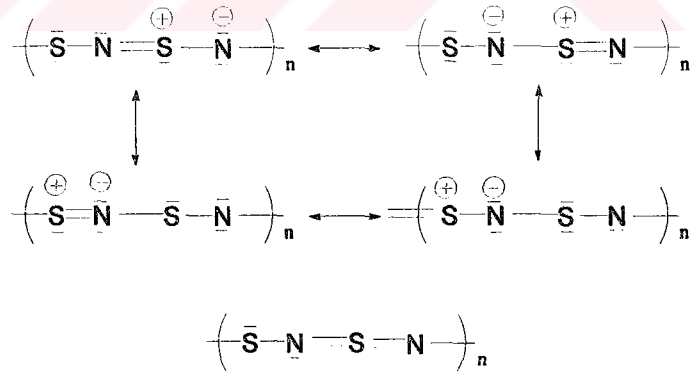
Şekil 1.7. Polimerleşme mekanizmalarının başlangıç safhası ve meydana gelen dimerleşme mekanizması

Bilindiği üzere, polimerizasyon reaksiyonlarında bir tek elektron transferiyle oluşturulmuş türe binlerce monomerin gelip katılması söz konusudur. Oldukça karışık olan bu reaksiyonlarda, yüksetgenme, monomer-radikal yada radikal-radikal çiftleşmesi ve deprotonasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak monomer ECE tip bir mekanizmayı takip ederek polimerleşmektedir.

Çalışılan potansiyelde, eğer elektrot yüzeyinde monomer ve oligomerlere ait radikal kasyonların oranı yüksek, ancak nötral türlerin konsantrasyonu düşükse, radikallerin dimerleşmesi baskın olacaktır. İki radikal birleştiğinde ise, proton kaybını takiben aromatik dimeri üretecek olan dihidrodimer kasyonu oluşacaktır. Oluşan bu dimer daha sonra yükseltgenir ve daha yüksek homologu verecek şekilde yine deprotonasyona uğrar. Birbirini takip eden bu reaksiyonlar neticede polimeri oluştururlar (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Hetero atomatik bileşiklerin elektrot yüzeyinde iletken polimer film oluşturma mekanizması

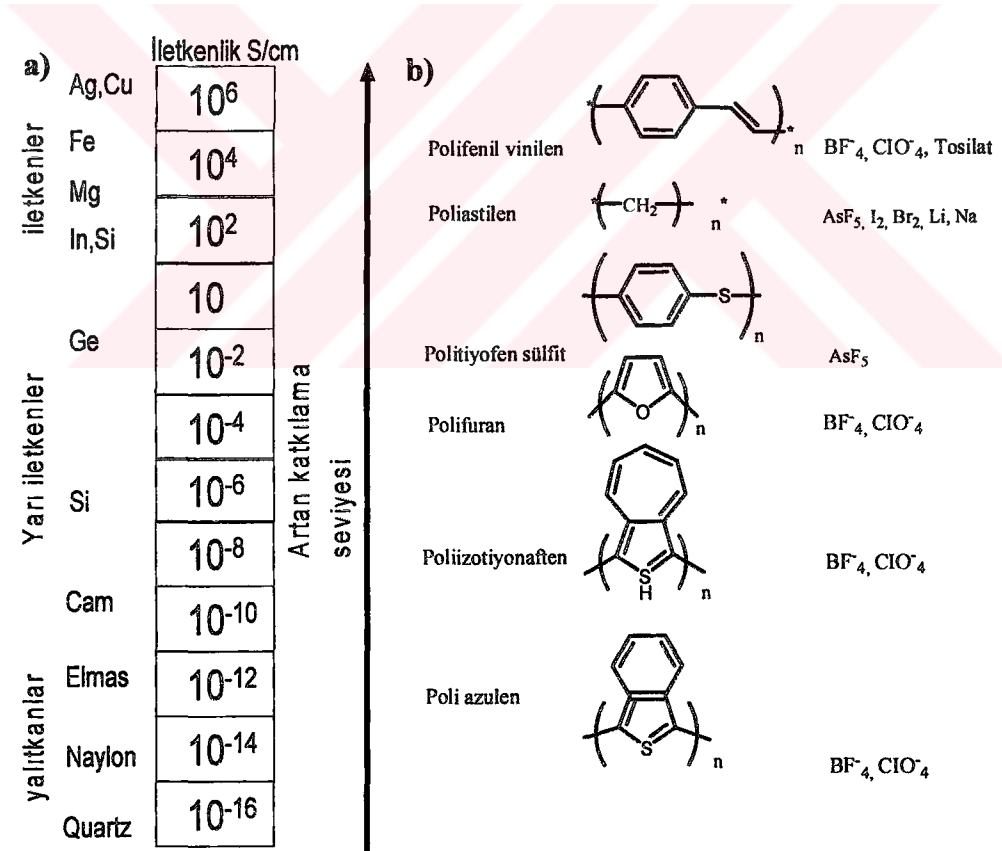


Şekil 1.9 Polisülfürnitrit'in mezomerik yapısı

İletken polimerlerin elektriksel özelliklerine yönelik ilk çalışma, 1973 yılında kararsız yapıdaki inorganik bir polimer olan polisülfür nitrit'in $(\text{SN})_x$ eldesiyle başlamıştır (Şekil 1.9). Yapıda bulunan her bir S-N biriminin içerdiği ortaklaşmamış elektronlar

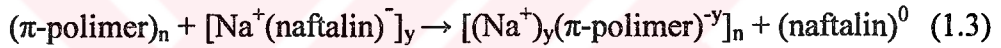
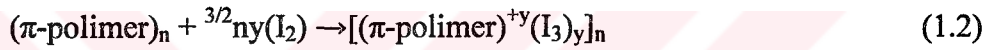
sayesinde polimer oda sıcaklığında 10^3 S/cm değerinde iletken ve 0.26 K gibi kritik sıcaklık değerlerinde ise süper iletken davranışlar sergilemektedir.

Bu alanın gelişimi ile ilgili asıl süreç, iletken poliasetilen polimerinin sentezlenmesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmaların başlangıcında bu polimere ait 10^3 S/cm olan iletkenlik değeri, devam eden yıllardaki çalışmalarla 10^4 S/cm ve sonrasında 10^5 S/cm gibi yüksek iletkenlik değerlerine ulaşmıştır sağlanmıştır (Street and Bredas 1985). Yalıtkan haldeki poliasetilen polimerinde 10^{-5} S/cm düzeyindeki iletkenlik değerinin 10^{10} kat artarak 10^5 S/cm gibi ancak metallerde görülebilecek büyüklükte iletkenlik değerlerine ulaşması, kullanılan aracı moleküllerle mümkün olduğundan bu durum inorganik yarı iletkenler için geçerli olan katkılamaya benzetilmektedir.



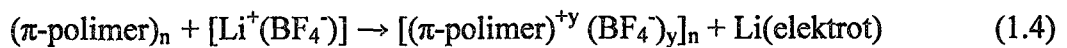
Şekil 1.10. a) Katkılanmış ve katkılanmamış polimerler ile polimerlerin iletkenlik aralığı ve diğer inorganik, yalıtkan yarı iletken ve iletken türlerle olan mukayesesi ve **b)** aşağıdan yukarıya doğru artan iletkenlik sırasına göre dizilen yarıiletken polimerler ve katkılama materyalleri

Sınırlı bant boşluklarına sahip, birleşik yapıdaki yarı iletken makromoleküler zincirlere arzu edilen elektrik ve optik özelliklerin kazandırılması dışarıdan yapılan yük ilavesiyle mümkündür. Bu konuda bilinen dört tane yöntem mevcuttur. Polimerlerin katkılanmasında kullanılan ilk metot, kimyasal yolla yük transferidir. Polimer zinciri üzerinde yük oluşumu, halojenler ve alkali metaller gibi kuvvetli elektron verici yada alıcı aracı moleküller eşliğinde yapılan yükseltgeme indirgeme reaksiyonlarıyla sağlanır. Burada yapılan katkılama ister pozitif ister negatif tipte olsun, katkılama seviyesi arttıkça elektronik yapı giderek metalik karakter kazanmaya başlar (Chiany *et al* 1977). Çok etkili ve direkt bir yöntem olmasına rağmen, kimyasal katkılama kontrolü zor bir yöntemdir. Aşağıdaki eşitlikler p-tip ve n-tip katkılamaya örnek olarak verilebilir.

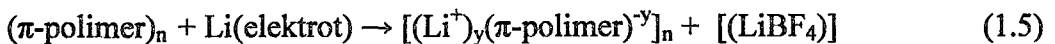


Kimyasal katkılamaya alternatif olan elektrokimyasal katkılamada, elektrot iletken polimere redoks yükü sağlar bu esnada polimerin içine ya da üstüne iyonların nüfusu gerçekleşir. Polimerin ne kadar katkılamaya maruz kaldığı ise iletken hale gelmiş polimer ile karşıt elektrot arasındaki voltajdan anlaşılır. Elektrokimyasal katkılama polimer filmde homojenliği sağladığından tercih edilmektedir. Elektrot potansiyelinin dışarıdan kontrol edilebilmesi, homojen katkılamayı sağlamaktadır. Sistemin dengeye ulaşması için elektrot potansiyelini sabit tutmak yeterlidir (Nigrey *et al* 1979). Eşitlik 1.4 ve 1.5 de polimerin elektrokimyasal olarak elektrolit iyonları ile p ve n tip katkılaması verilmektedir.

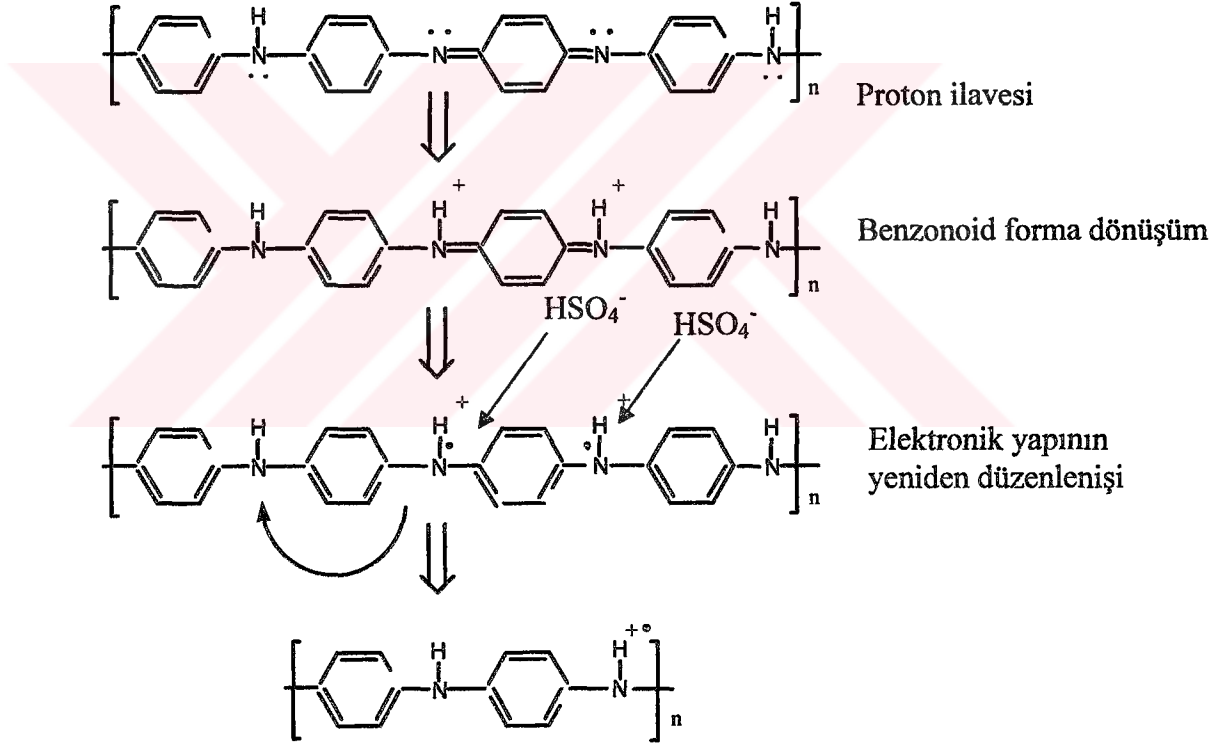
p-tip



n-tip



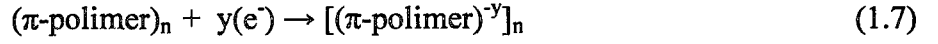
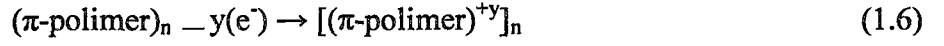
Üçüncü sırada asit baz reaksiyonları yoluyla gerçekleştirilen katkılama yöntemi gelmektedir. Bu uygulamayla ilgili bilinen en iyi örnek, polianilinin protonlanmasıyla gerçekleştirilen asidik katkılama reaksiyonudur (Salanec *et al* 1980). Molekülün yarı iletken haldeki emeraldin bazı gerçekleştirilen protonlama reaksiyonu neticesinde bir iç dönüşüm geçirerek metalik emeraldin tuzuna dönüşür. Sonrasında protonlanmış haldeki eşleşmemiş zıt spinli elektronları içeren yapı, polimer zincirinin her bir birimi başına düşen elektron sayısında hiçbir değişiklik olmaksızın, polimerdeki her bir molekül başına bu kez tek bir eşleşmemiş elektron içeren yapıya dönüşür ve bu esnada oluşan her bir pozitif yükün karşısına Cl^- , HSO_4^- gibi negatif yüklü karşıt iyonlar geçer.



Şekil 1.11. Polianilinin asidik yoldan katkılanması

Bu metotların sonuncusu metal-yarı iletken ara fazına yük ilavesidir. Bu teknikte elektronlar polimere ait $\pi-\pi^*$ bağlarına metalik bir bağlantı vasıtasıyla aktarıldığı gibi metalik bağlantı vasıtasıyla aynı bağlardan elektron çekmekte mümkündür.

1.6 eşitliğinde polimerden elektron çekilmesi, 1.7 eşitliğinde ise elektron ilavesi görülmektedir.



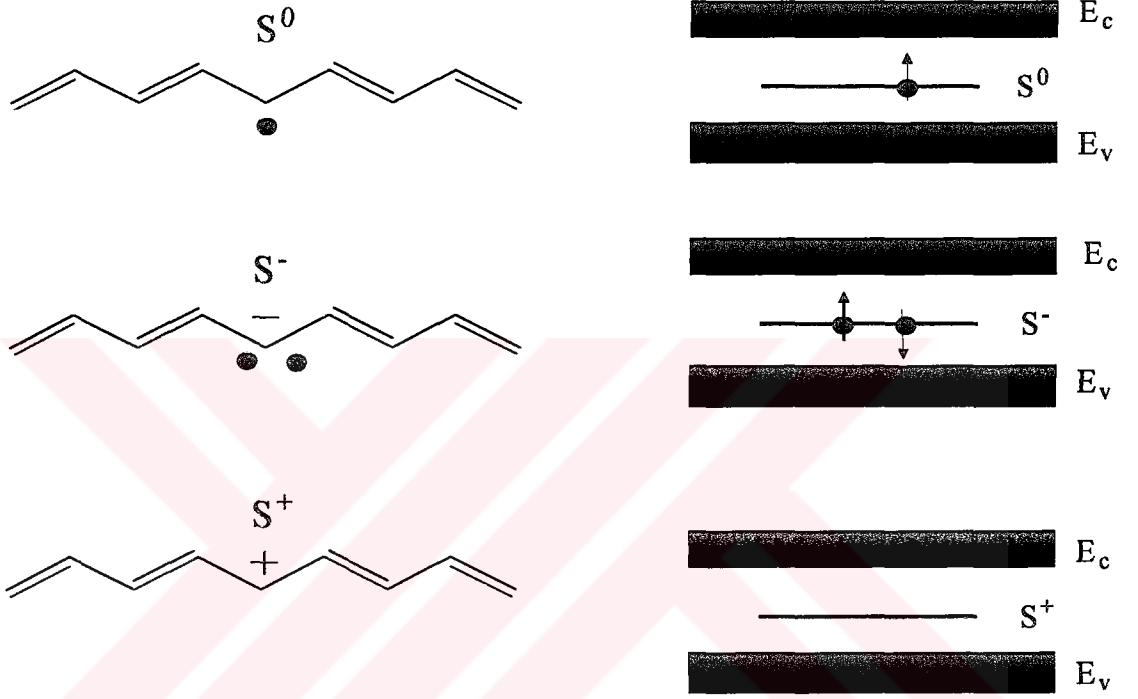
İster elektron çekerek yükseltgeme ister elektron ilave ederek indirgeme olsun, polimerin π bağlarından oluşan enerji bantlarına yapılan müdahale neticesinde yapının net bir yük kazandırılmasına rağmen oluşan yükleri karşılayacak karşıt bir iyon olmaması sebebiyle elektrokimyasal olarak katkılanmış sayılmaz.

Ayrıca bu özelliği sayesinde de metal-yarı iletken ara fazına elektron ilavesi metodu teknolojiye yaygın kullanım alanı bulmaktadır (Bredas and Street 1985). Katkılamada kullanılan yöntem ve elde edilen elektriksel yük ne olursa olsun materyal üzerinde gerçekleştirilen olay değerlik, bandının en tepesinden elektron kopararak pozitif yükler oluşturma yada iletkenlik bandının en alt enerji seviyesine elektron ilave ederek negatif yükler oluşturmaktır.

Birleşik π sistemi içeren organik polimerlerdeki katkılamanın ve ayrıca π bağlarının elektronik ağ içerisinde, polimer iskeletine ait geometrik yapının sürekli bozulma eğiliminde olmasının sonucu olarak ortaya çıkan rezonans halin oluşturduğu kısmi bozulmalar, zincir üzerinde yük taşıyıcısı gibi davranabilen enerji paketçiklerin oluşmasına neden olurlar.

Bu yükler üzerlerinde oluşturuldukları polimerlerde temel haldeki enerji seviyelerinin yapılarına göre iki ayrı türde oluşurlar. Bunlardan, bozunmuş temel halli polimerlere poliasetilen polimeri iyi bir örnektir.

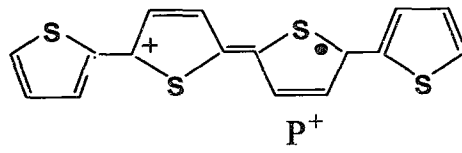
İstenilen bağ değişim sıralamasına sahip olmayan bu polimerde, elektronik yapıda oluşturulan bozunma her iki ucunda da eşit düzeyde enerjiye sahip olduğu için kuantum fiziğindeki tanımını doğrusal olmayan sistemlerde, sistemin bir ucundan öteki ucuna çok az enerji kaybıyla dalgalar halinde hareket eden kuantlaşmış en küçük enerji birimi olarak adlandırılan solitonlarla taşınırlar.



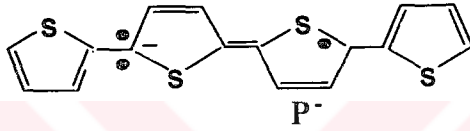
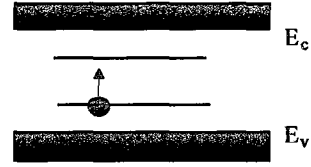
Şekil 1.12 Poliasetilenle yük taşıyıcısı olan solitonların oluşumu

Bozunmamış temel hale sahip polimerlerde konjugasyon sırasında ortaya çıkan bağ değişim sırası polimer zincirinin enerjisini tümüyle etkilemektedir. Geometrik yapının da etkili olduğu bu olaya, quinoid haldeki benzen halkasının, sahip olduğu gerilimli ve kararsız konformasyondan dolayı normal haldeki benzen halkasından bağ enerjileri nedeniyle daha yüksek enerjiye sahip olmasını örnek olarak verebiliriz. Katkılama ve rezonans yapının birlikte oluşturduğu bozulmalar aynı şekilde oluşmuş bir başka bozulmadan etkilenerek bağın rezonans halini daha düşük enerjili hale zorlayacaktır. Bozulmalardaki bu etkileşme ve daha düşük enerjili hale gitme eğilimi giderek daha lokalize ve birbirlerine daha yakın daha iç içe konumlanmış solitonların oluşmasına sebep olur. Oluşan bu yeni yük taşıyıcı yapılara polaron adı verilir ve monomer

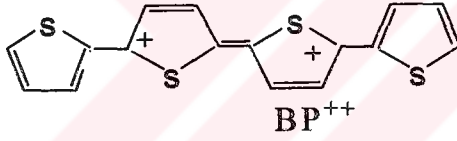
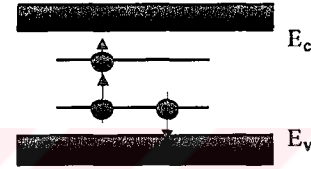
birimleri boyunca yayılarak zincir içerisindeki elektriksel iletimi sağlarlar. Çok sayıdaki polimer yapısında geçerli olan bu durum politiyofen polimeri üzerinde şekil 1.13’de gösterilmektedir (Rebbi *et al* 1979).



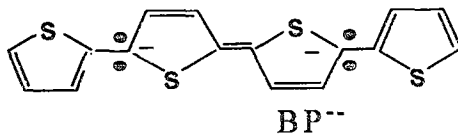
Pozitif polaron P^+



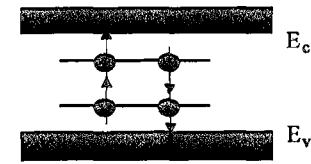
Negatif polaron P^-



Pozitif bipolaron P^{++}

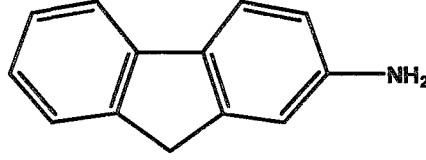


Negatif bipolaron P^{--}



Şekil 1.13 Politiyofende polaron ve bipolaron oluşumu

2. KAYNAK ÖZETLERİ

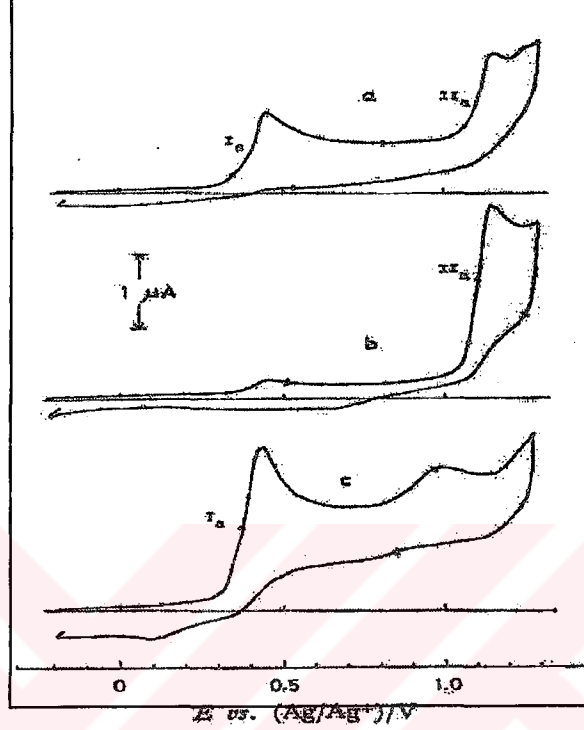


Şekil 2.1. 2-Aminofloren

Sentetik arilaminler sınıfına giren 2-aminofloren (2-AF), 20 den fazla çeşidi bulunan florenler gurubuna dahil, sarımsı kahve renkli ve tanecikli yapıda birleşik aromatik bir moleküldür (Culp *et all* 1993). Kimyasal sentezi ilk olarak, 1945 yılında Carolina FURMAN üniversitesinden John R. Sampey ve E. Emet Reid tarafından gerçekleştirilen bu molekülün, şimdiye kadar doğada saf olarak bulunduğuna dair her hangi bir bilgi bulunmamaktadır (Sampey and Reid 1946). Son 20 yıl içinde, florenlerin elektronik ve optik özelliklerini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen çok sayıda elektrokimyasal çalışmadan elde edilen verilerden yola çıkarak, elektron verici gruplarla donatılmış olan türlerin düşük pozitif potansiyellerde, elektron çekici gruplarla donatılmış olan türlerin ise düşük negatif potansiyellerde kolayca polimerleştirilerek, kararlı p ve n tip yarı iletken polimer filmlerin elde edilebileceği görülmüştür (Berhelot *et al* 1986). Ayrıca tümü floresans özelliğe sahip olan florenlerden elde edilen polimerlerin, yarı iletken organik yapılarla ilgili istenilen her türlü özelliğe sahip olmalarından dolayı ışık saçan diyotlar, alan etkili transistörler, foto voltaik hücreler gibi, çok sayıda teknolojik alanda kullanılmaktadırlar (Önal *et al* 2004).

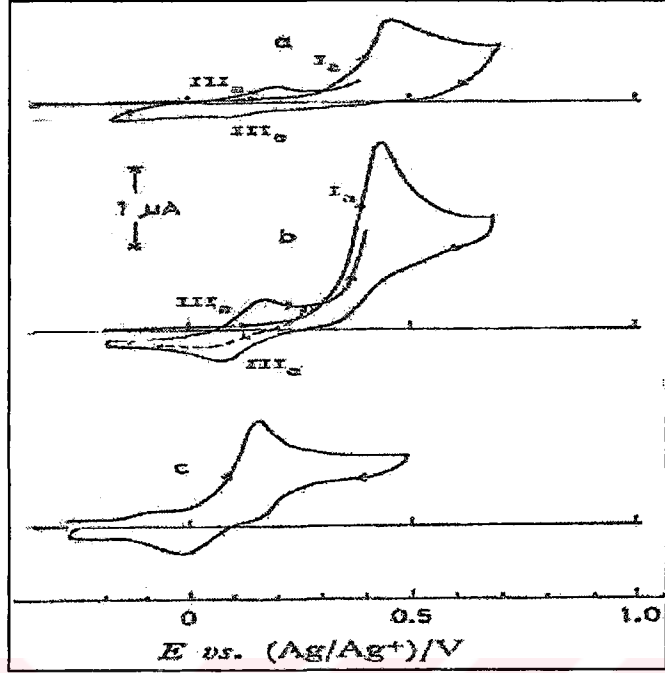
Horie ve gurubu 1979 yılında 2-Aminofloren'in Pt elektrot üzerinde anodik oksidasyonunu incelemişlerdir. Şekil 2.2a'da Ia ve II a da pozitif yöndeki ilk taramada 0,45 V ve 1,15 V da iki adet anodik pik görülmektedir. 2-AF'nin 1M perklorik asit içinde alınan voltamogramında (şekil 2.2.b) Ia piki azalırken IIa pikin arttığı belirlenmiştir. Ortama piridin gibi bir baz ilave edildiğinde ise (şekil 2.2c) asidik ortam ile ters bir durumla karşılaşmıştır. Bu sonuçlara dayanarak Ia pikinin 2-AF'nin

oksidasyonundan; IIa pikinin ise protonlanmış monomerden kaynaklandığı ileri sürülmektedir.



Şekil 2.2 2-AF nin 200 mV/s tarama hızında, a) nötral, b) 1mM HClO₄, c) 2 mM piridin içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Horie *et al* 1979)

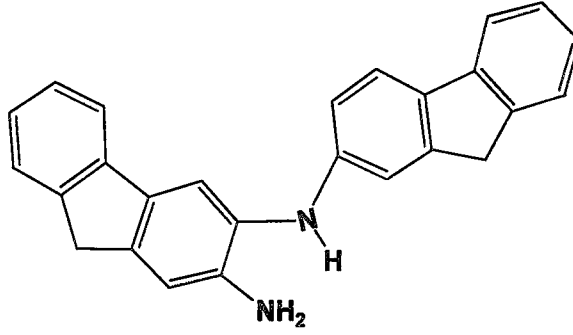
1,0 mM 2-AF çözeltisinin piridinsiz ortamda gerçekleştirilen potansiyel kontrollü elektrolizi neticesinde elde edilen verilerden başlangıç amini (2-AF) molekülü başına 0,5 ile 0,6 lık n_{app} değerleri belirlenmiştir. 2-AF ile elektroliz neticesinde elde edilen diğer ürünlerin protonasyonlarından kaynaklanan komplikasyonları önlemek amacıyla 2-3 mM piridin içeren çözeltiler içerisinde preparatif elektroliz yapıldığında elde edilen koyu yeşil ürün için kulometri ile ölçülen n değeri 1,95 olarak çıkmıştır. Elektroliz neticesinde alınan voltamogramlar da şekil 2.3 de görüldüğü üzere Ia ile gösterilen pikin giderek düştüğü ve IVc ile gösterilen yeni bir indirgenme pikinin gözlemlendiği görülmüştür. Ayrıca piridin konsantrasyonunun değiştirilmesi de voltamogramların şeklinde hiçbir değişikliğe sebep olmamıştır.



Şekil 2.3 2-AF nin 3,0 mM piridin içeren ortamda 0,5 V da gerçekleştirilen a) preparatif elektrolizinden önce b) preparatif elektrolizden sonra nötral ortamda 500 mV/s tarama hızında ve c) preparatif elektrolizden sonra 1mM HClO₄ içeren asidik ortamda 200 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Horie *et al* 1979)

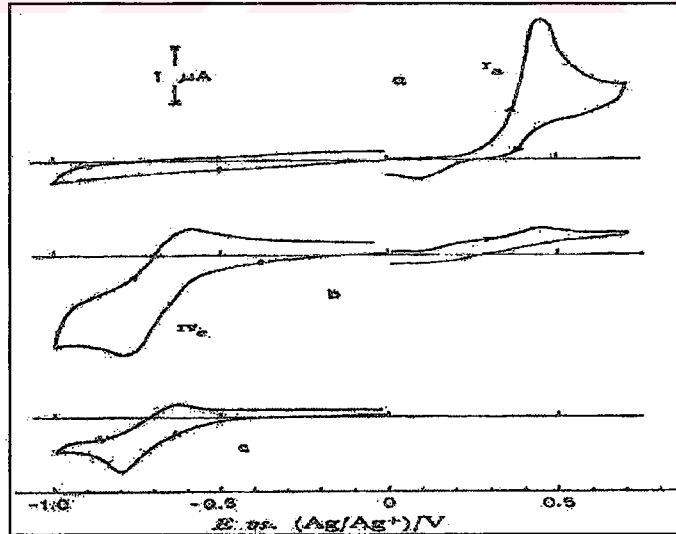
2-AF'nin oksidasyon ürünlerini daha detaylı araştırmak amacıyla yapılan piridinli ve piridinsiz ortamdaki voltametrik çalışmalarda Ia pikinden daha düşük potansiyelerde oksidasyona uğrayan III_a/III_c çiftlerine rastlanmıştır. Bu sonuçlar ışığında Ia pikinin oksidasyon potansiyelini takiben, birinci dereceden bir e⁻ transferi ile ECE tip bir mekanizma eşliğinde başlangıç ürününden çok daha kolay okside olabilen türlerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

2-AF'nin siklik voltamogramından elde edilen III_a saf dimerin voltamogramının bulunduğu c şeklinde de görüleceği üzere beklenen oksidasyon ürününün oksidasyon potansiyeli ile uyushmaktadır. Ancak c şeklindeki dimere ait pik potansiyeli ve de şekil farklılıkları, dimerin elektrot yüzeyine adsorbe olarak redüksiyon pikini daha negatif potansiyellere çekmesinden kaynaklanmaktadır.

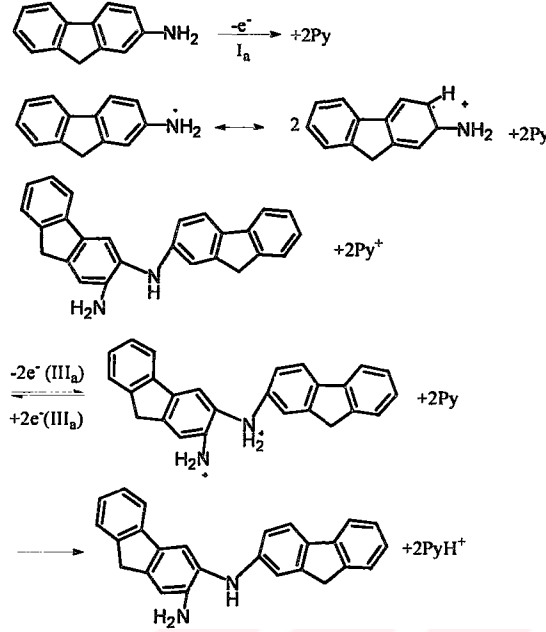


Şekil 2.4. 2-AF nin oksidasyon neticesinde oluşturduğu düşünülen dimer yapısı

2-AF'nin anodik oksidasyonu neticesinde elde edilen muhtemel dimer için alınan ölçümlerde, IR spektrumunda 2-AF nin 3450 ve 3360 cm^{-1} deki N-H titreşimine ait bantların 3370 cm^{-1} deki tek bir banda dönüştüğü, 1610 cm^{-1} de ise C = N titreşimine ait yeni bir bant oluştuğu görülmektedir. Elementel analiz neticesinde alınan $m=358$ değeri, NMR spektrumlarından elde edilen aromatik ve metilen protonların sayısı dimer yapısının şekil 2.4 deki gibi C₃-N kaplıngı olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca oksidasyon ürünlerinin oluşum mekanizmasını daha detaylı araştırabilmek amacıyla gerçekleştirilen siklik voltametrik çalışmalarda Ia pikinin pik akım yüzdesinin tarama hızının kareköküne olan grafiğinde giderek azalan bir eğri elde edilmiştir.



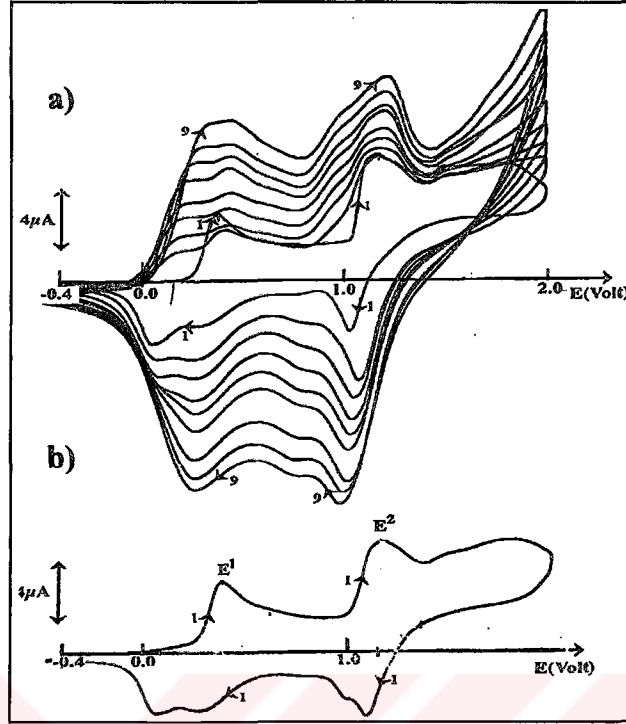
Şekil 2.5 1,0 mM 2-AF içeren asetonitril çözeltisi içerisinde a) nötral, b) 2mM piridin içeren çözeltide, c) 0,1 mM dimer 2 mM piridin, içeren çözeltide 200 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar (Horie *et al* 1979)



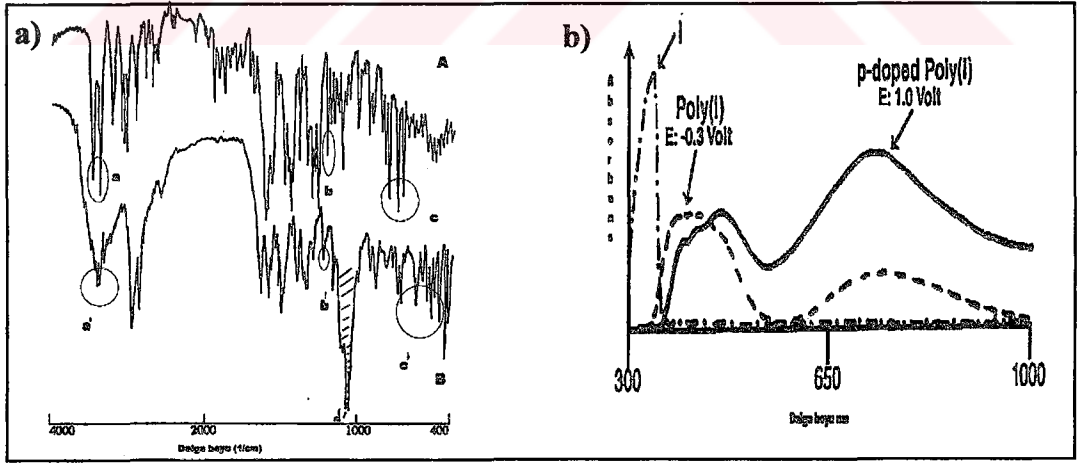
Şekil 2.6 Bazik ortamda 2-AF monomerine ait dimerleşme mekanizması

Yukarıdaki 2.6 şeklinde görülmekte olan dimerleşme mekanizması uyarınca, dimerin 0.3 V da potansiyel kontrollü elektrolizi süresince her bir molekül başına 3 e⁻ harcadığı ve açığa çıkan protonların sayısının ise protonlanmış piridinlerin redüksiyon pik akımından anlaşıldığı kadarıyla da 2 olabileceği düşünülmektedir

Berhelot ve grubu 1999 yılında 9-9 süstitüe Floren türevlerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. -0.4 ile 2 V arasında Al₂O₃ içeren ortamda 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametrik çalışmalarda, 0,4 ve 1,15 V değerlerinde iki adet anodik pike rastlanmıştır. Şekil 2.7.b’de görüldüğü üzere, pozitif yönde gerçekleştirilen taramada polimerizasyonun başlangıç piki olan E₂ pikine rastlanmaktadır. Şekil 2.7.b’de taramaya devam edildikçe E₁ ve E₂ piklerinden daha pozitif bölgede ve potansiyeli düzenli olarak artan başka bir pike rastlanmaktadır.



Şekil 2.7 2mM 2-AF içeren metilenklörür çözeltisi içerisinde 100 mV.s^{-1} lik tarama hızında alınan Pt disk elektrot üzerinde (1 mm) a) 10, b) tek taramalık dönüşümü voltamogramlar (Berhelot *et al* 1999)



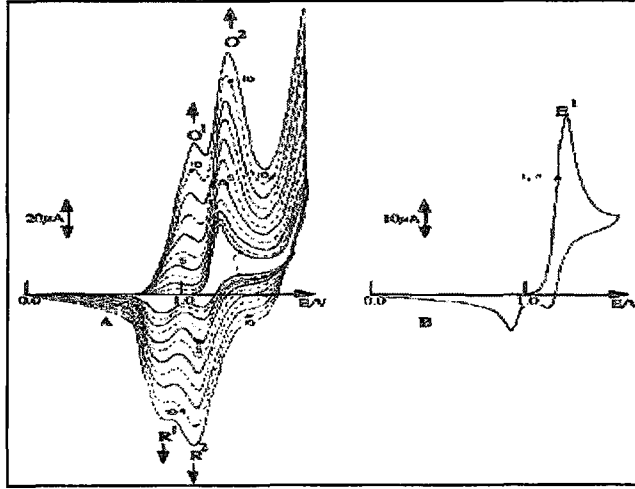
Şekil 2.8. 2-AF molekülüne ait polimer filmlerin katkılanmadan önce ve sonra alınan a) IR ve b) UV absorbsiyon spektrumları (Berhelot *et al* 1999)

0,4 ile 1,8 V arasında yapılan bir başka çalışmada ise, 2-AF den elde edilen polimer film metilen klorür asetonitril ve HCl içeren çözeltiler içerisinde ayrı ayrı incelenmiştir.

Her üç sistemde de polimerin p doplama yaptığı görülmektedir. Elde edilen voltamogramlarda ki gerçekleşen muhtemel redoks reaksiyonları şekil 2.8’de görülmektedir.

Polimerin nötral ve katkılanmış hali için alınmış olan IR spektrumunda, amin gurubunun titreşimine karşılık gelen 3360 ve 3445 cm^{-1} , C-H bağlarının titreşimine karşılık gelen pikler ile b ile gösterilen 1225 cm^{-1} deki piklere rastlandı. Ayrıca $750\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ arasında 2-3 sübstitue türlerin titreşim pikleri görülmektedir. Monomerde görülen a titreşim pikleri, polimerde görülen a' titreşim piklerine b ile gösterilen titreşim pikleri ise b' titreşim piklerine dönüşmüştür. Absorbsiyon 350 nm de polimerin absorbsiyon piki görülmekte, 420 ve 730 'daki absorbsiyon pikleri ise pozitif katkılamaya denk gelmektedir. 2. dalga, artan katkılama miktarına bağlı olarak artan iletkenlik bandına denk gelmektedir.

Rault-Berthelot ve gurubu 9-metil-2,9-difenilflore (I), 9-metil-9-fenil-flore (II), 9-9-dimetilflore (III) adlı 9-sübstitüe flore türevlerinin ve onlara ait polimerlerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. I türünün siklik voltametrik analizinde şekil 2.10 a) da, 0 ile 2 V potansiyel aralığında 100 mV/sn tarama hızında alınan voltamogramda $1,1\text{ V}$ potansiyel de ilk oksidasyon pikine rastlamışlardır. Art arda yapılan potansiyel taramalarda $0,7$ ile $1,1\text{ V}$ lar arasında O^1/R^1 , $1,2$ ile $1,5\text{ V}$ arasında ise O^2/R^2 redoks çiftlerine gözlenmiştir. Ayrıca şekil 2.10 b) dede görüldüğü üzere potansiyel $1,7\text{ V}$ değerine ulaşmadığı zamanlarda ise herhangi bir polimerizasyona rastlanmamaktadır.

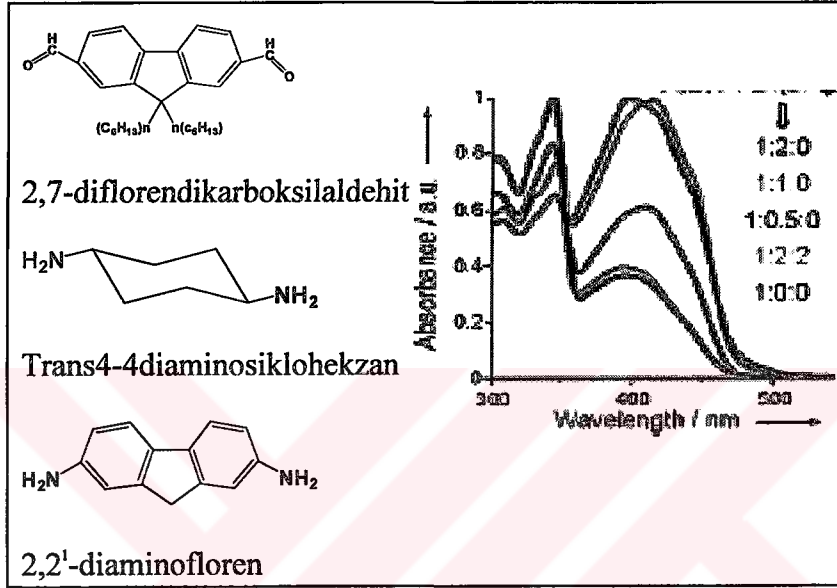


Şekil 2.10. 0.2 M 9,9dimetil-2-fenil-floren içeren metilen klorür çözeltisi içerisinde a) 0.0-2.0 b) 1-1.6 V lar arasında, 100 mV/s tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar (Berhelot *et al* 1999)

II (9-metil-2-9-fenilfloren) türüne ait analizde ise 1,35 ve hemen devamında ki 1,7 V potansiyel değerinde iki adet anodik pike rastlanmaktadır. Aynen I (9,9dimetil-2-fenil-floren) türünde olduğu gibi 0 ile 1,7 V lar arasında herhangi bir redoks çiftine rastlanmamıştır. Burada da 0,8 ile 1,0 V lar arasında O^1/R^1 , 1,5 ile 1,8 V lar arasında ise O^2/R^2 redoks çiftlerine rastlanmaktadır. III (9-metil-9-fenil-floren) türüne ait yapılan çalışmalar da ise I ile II türlerinin birinci oksidasyon potansiyellerinin tam ortasında bir değerde 1,54 V da ilk redoks potansiyeline rastlanmaktadır. 2. redoks potansiyeli ise molekülün yapısından dolayı 1,7 den daha pozitif potansiyellere kayar bu durum polimerizasyonu hızlandırır ama 2. redoks potansiyeline rastlanmaz. Her üç türe ait polimerizasyon 1,8 ile 1,9 V arasında gerçekleşir I ve II türleri için O^1/R^1 ve O^1/R^1 redoks çiftleri gözlemlenir ancak bunlardan 2. tür üst üste yapılan taramalarda dayanıksızdır.

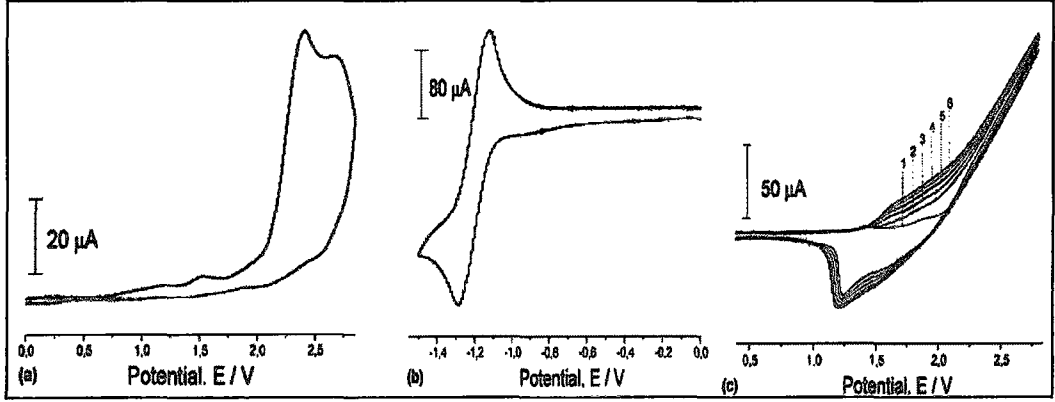
Lehn ve gurubu 2004 yılında pH sıcaklık gibi değişkenler eşliğinde, değişen oranlarda kullanılan Zn iyonlarının katalizörlüğü eşliğinde 2,7-diflorendikarboksilaldehit, siklopentadiamin, ve 2,2-diaminofloren moleküllerinden oluşan karma yapıdaki poliiminofloren polimerlerini elde etmişlerdir. Değişen Zn oranlarında gerçekleştirilen sentez neticesinde, etanol içerisinde alınan UV spektrumlarında, başlangıçta siklopentadiamin monomerine bağlı olarak 345 nm de artan bir banda rastlanmış,

sonrasında ise giderek artan Zn konsantrasyonu ile beraber polimer yapısı içerisinde artan floren türevlerine bağlı olarak ortaya çıkan aromatik karbonların 418 nm deki absorpsiyon bantlarına rastlanmaktadır. Şekil 2.11 itibarıyla yapıların artan Zn iyonuna karşı alınmış olan absorpsiyon spektrumları görülmektedir.



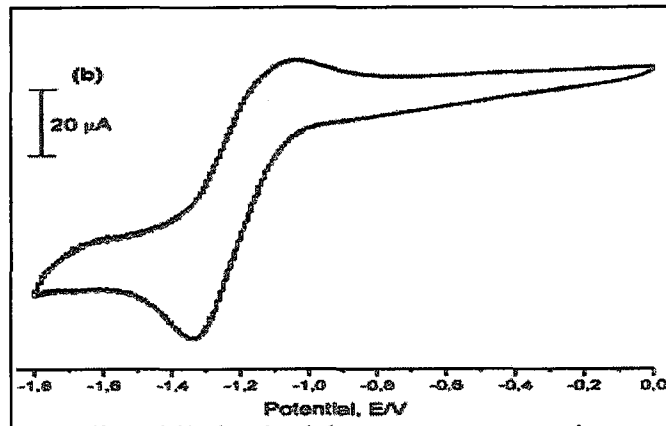
Şekil 2.11 Farklı oranlarda 2,7-difluorendikarboksilaldehit, siklopentadiamin, 2,2'-diaminofloren monomerlerinden oluşturulan polimerlere ait UV-absorbsiyon spektrumu (Lehn *et al* 2004)

Önal ve grubu 2004 yılında, 9-florenon'un elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir. Metilen klorür içerisinde, 4 mM monomer içerisinde gerçekleştirilen dönüşümlü voltametrik taramada, şekil 2.12. a'dada görüldüğü üzere 2,4 ve 2,65 V değerlerinde iki adet dönüşümsüz anodik pik görülmektedir. 2,4 V'd elde edilen ilk oksidasyon piki monomerin sahip olduğu elektron çekici karbonil grubu sebebiyle floren monomerine göre daha pozitif potansiyellerde okside olmasına sebep olmuştur. Şekil 2.12. b'de negatif yönde yapılan taramada -1,29 V da dönüşümlü bir indirgenme pikine rastlanmaktadır. Şekil 2.12. c'de ise art arda yapılan pozitif yönlü taramalarda elektrot yüzeyine kırmızımsı bir polimer birikimi olmakta ve yaklaşık 1,650 V potansiyelde başlayıp tarama sayısı arttıkça giderek pozitif potansiyele kayan yeni bir anodik pikin varlığına rastlanmaktadır.

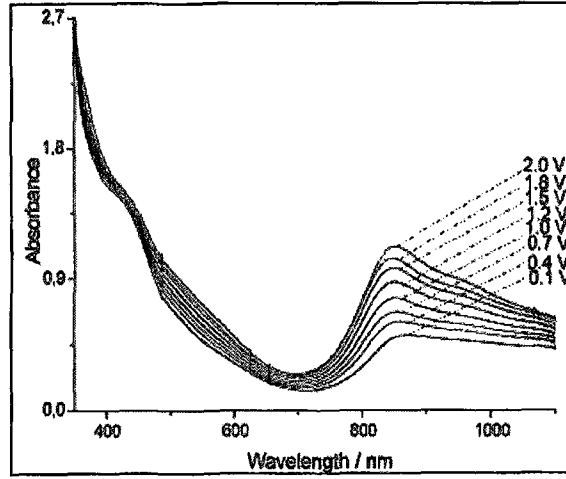


Şekil 2.12 9-florenonun a) ve b) de 4 mM, c) de ise 1 M lık çözeltileri içerisinde değişik potansiyel aralıklarda 100mV/S tarama hızında alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Önal *et al* 2004)

2,4 V daki ilk pikin akım fonksiyonunun tarama hızının logaritmasına karşı grafiği negatif bir eğimi vermekte, pik akımının tarama hızının kare köküyle olan değişimi ise doğrusal bir artış göstermektedir. Tüm bu verilere göre reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen dönüşümlü bir elektron transferini, kimyasal bir reaksiyonun takip ettiğini göstermektedir. Sabit potansiyelde yapılan elektroliz yöntemiyle oluşturulan polimer film monomersiz ortamda incelendiğinde, 1,55 V değerinde dönüşümlü bir pik gözlenmektedir. Daha pozitif potansiyellere çıkıldığında ise dönüşümsüz ve bozuk yapılu muhtemel bir bozunmanın işaretçisi olan bir pik gözlenmektedir.



Şekil 2.13 9-florenon polimeri ile kaplı elektrotun, monomersiz ortamda metilen klorür çözeltisi içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramı (Önal *et al* 2004)

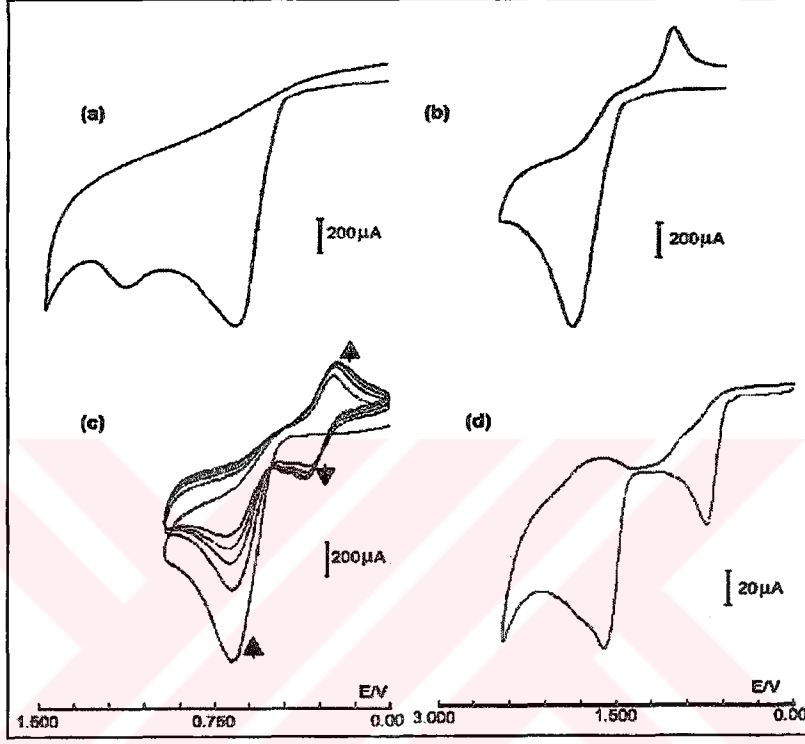


Şekil 2.14. 9-florenon polimerinin değişik potansiyel aralıklarda alınmış olan UV-absorbsiyon spektrumu (Önal *et al* 2004)

2.14 şeklinde görülen polimer filmin, uygulanan değişik potansiyellerde elde edilen elektronik absorbsiyon spektrumuna bakıldığında 440 ve 860 nm değerlerinde iki adet absorbsiyon bandının 565 nm de ise küçük bir omuzun bulunduğu gözlenmektedir. Birinci bant π - π^* geçişine, 860 nm deki bant ise polaron oluşumuna denk gelmektedir. İndirgenmiş polimer ise ancak 440 nm de absorbsiyon göstermektedir.

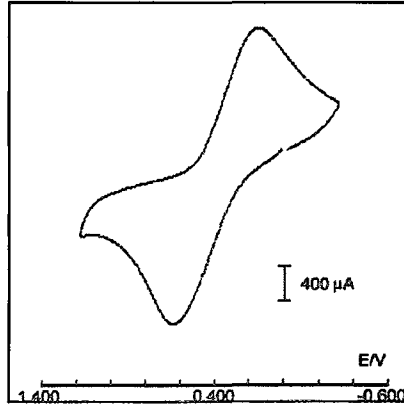
Önal ve İmamoğlu 2004 yılında, 2-Aminofloren'in etilalkol ve su karışımı içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir. 5 mM perklorik asit içeren alkol/su (3:2, v:v) karışımı içerisinde, 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramda 0,8 ve 1,2 V lar civarında (şekil 2.15 a) da iki adet dönüşümsüz oksidasyon piki görülmektedir. B şeklinde potansiyelin üst limiti 1,0 V'a çekildiğinde 0,35 V değerinde yeni bir indirgenme pikine rastlanmaktadır, bu potansiyel değerinde devam eden taramalarda c şeklinde 0,45 V değerinde artan yeni dönüşümlü oksidasyon piklerine rastlanmaktadır. Ayrıca d şeklinde ise 1,8 V değerlerinde yeni dönüşümsüz bir pike daha rastlanmaktadır a şeklinde de görüleceği üzere NH_2 gurubunun varlığı floren için yapılan ölçümlerle kıyaslandığında 2-AF'nin oksidasyon potansiyelini düşürmektedir. 2-AF'nin gözlenen en yüksek oksidasyon potansiyeli floren için gözlenen en yüksek oksidasyon potansiyeli

için hemen hemen aynıdır. Bu nedenle bu potansiyelin 2-AF'nin aromatik halkasından kaynaklandığı düşünülmektedir, diğer yandan 0,7 V değerlerinde gözlenen pikin ise monomere bağlı olan NH_2 grubundan oluştuğu düşünülmektedir.

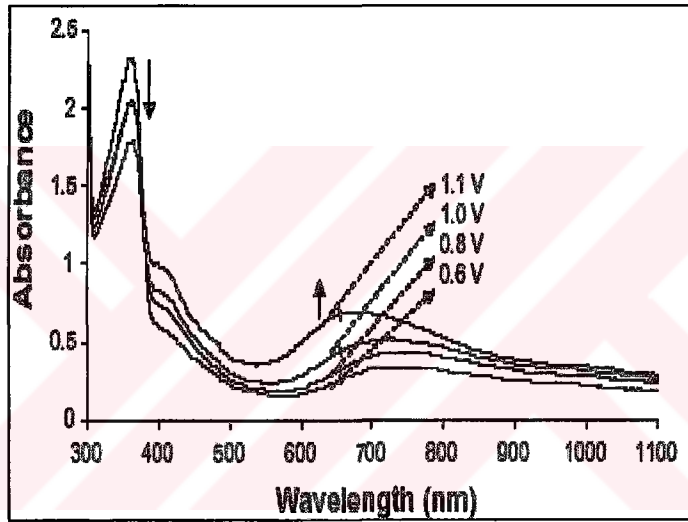


Şekil 2.15. 100 mV/s tarama hızında, 5 mM 2-AF monomerinin a) 0-1,5 V EtOH/su karışımında, b) çevrim potansiyeli 1,0 V a düşürüldüğünde, c) 0-1 V lar arasında, d) asetonitril çözeltisi içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogramları (Önal *et al* 2004)

5 mM perklorik asit çözeltisi içerisinde 0,7 V potansiyel de oluşturulan koyu mavi yeşil polimerde, alınan FTIR spektrumunda 3347 ve 3360 cm^{-1} deki NH_2 ye ait pikler 3317 cm^{-1} deki piklere dönüşmüştür, bu durum oluşan polimerizasyonun azot atomları üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. 1613 C=N ve $1616\text{ cm}^{-1}\text{ C=C}$ bağlarının titreşimindeki artış yapının artan polimerizasyon karakterinin bir başka göstergesidir. Şekil 2.16 itibariyle polimer filme ait gözükten voltamogramda ise -0,1 ile 1,1 V lar arasında koyu mavi renkten koyu yeşil renge dönüşümlüde gözlenebilen bir dönüşümlü pik bulunmaktadır.



Şekil 2.16. 2-AF polimeri ile kaplı ITO yüzeyinde, sulu asidik ortamda alınmış olan dönüşümlü voltamogram (Önal *et al* 2004)

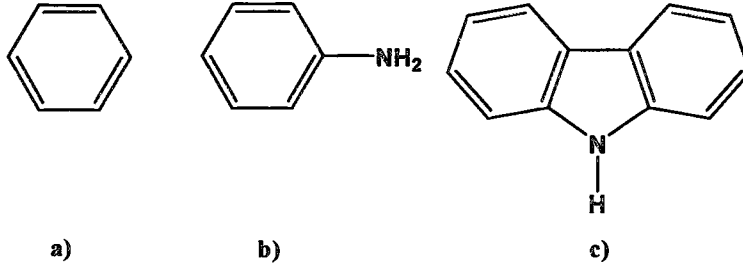


Şekil 2.17. 2-AF polimerine ait değişik ITO yüzeyinde potansiyel aralıkta, sulu ortamda alınmış olan dönüşümlü voltamogram (Önal *et al* 2004)

Şekil 2.17’de polimerin indirgenmiş haline denk gelen koyu yeşil film için ITO cam üzerinde uygulanan potansiyele bağlı olarak alınan UV spektrumunda 350 nm’de π - π^* geçişlerine atfedilen bir spektrum görülmektedir. Ayrıca artan konjugasyona bağlı olarak da 410 ve 750 nm’ler de yeni ilave omuzlar göze çarpar.

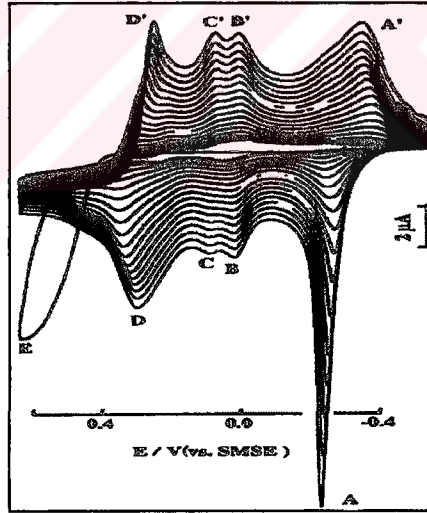
2-aminofloren molekülü görülen moleküler yapısı itibariyle de teknolojinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmakta olan benzen, anilin ve karbazol gibi birleşik aromatik yapıdaki organik moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir çoğunu bünyesinde barındırmaktadır (Coté *et al* 2004). Bu sebepten yukarıda ismi geçen

moleküllere ait elektrokimyasal ve optik özelliklerin araştırıldığı makaleler incelenerek, çalışmamızla ilgili verileri daha iyi ve detaylı biçimde değerlendirme imkanına sahip olabiliriz.



Şekil 2.18. a) Benzen, b) Anilin, c) Karbazol'ün açık moleküler yapıları

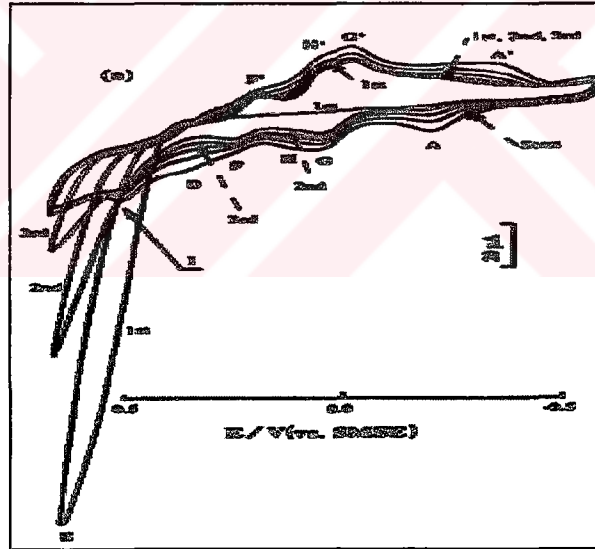
Bard ve Young 1992 yılında, anilinin sulu çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyon'unun başlangıç safhasını hızlı taramalı voltametri tekniği ile incelemişlerdir.



Şekil 2.19 1M H₂SO₄ içerisinde 100 mV/s_n tarama hızında anilin için alınan dönüşümlü voltamogram (Bard ve Young 1992)

Şekil 2.19'da 1 M H₂SO₄ içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınan aniline ait polimer filmin gelişimini gösteren voltamogram bulunmaktadır. Gözlenen çok sayıdaki elektro aktif türlere ait pikler, gerçekleşen heterojen elektron transferlerini ve oluşan çok sayıda kimyasal reaksiyonun göstergesidir. E harfi ile gösterilen 680 mV değerindeki pik

aniline ait ilk oksidasyon pikidir, tarama sayısına bağlı olarak azalır ve sonunda kaybolmaktadır. Taramaya devam edildiğinde farklı potansiyel değerlerinde tarama sayısına bağlı olarak akım şiddeti artan dört adet Nerst çiftine ait pik görülmektedir. Muhtemel bir polimer oluşumuna tekabül eden bu piklerden A/A' ile gösterilenler polaron halin, D/D' ile gösterilenler ise bipolaron halin yükseltgenip indirgenmesine karşılık gelen piklerdir (Park *et al* 1988, 1989, 1990). Şekilde görülen B/B' ve C/C' pikleri ise p-benzokininon/hidrokinon ile p-aminofenol gibi bozunma ürünlerine denk gelen redoks pikleridir. Filme ait ilk oluşum mekanizması incelemek amacıyla şekil 2.19 de görülen voltamogramdaki ilk birkaç taramaya bakacak olursak, monomerin oksidasyonu sonucunda negatif yönde yapılan taramada dört, anodik yönde yapılan taramada ise beş adet pikin olduğu görülmektedir. İlk taramada D/D' çiftinin oluşmayıp A/A' çiftinin oluşması polimer filme ait iskelet yapının tam olarak oluşmadığının göstergesidir (Wescott *et al* 1983).



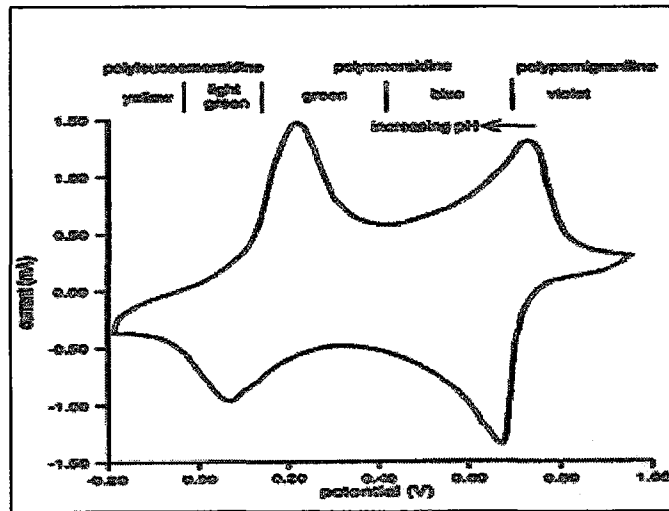
Şekil 2.20. 1M H_2SO_4 içerisinde 50 tarama hızında anilin için alınan 3 çevrimlik dönüşümlü voltamogram (Bard ve Young 1992)

Şekil 2.20’de görülen G/G' ile H/H' pikleri B/B' ve C/C' pikleri ile hemen hemen aynı potansiyel değerlerde oluşmaktadır. Bu pikleri aydınlatmak amacıyla, anilinin kafa turnak birleşmesi ile oluşturulmuş dimerini saf olarak içeren asidik çözeltide alınan voltamogramda, G/G' piklerinin p-aminodifenilamin’e ait olduğu H/H' piklerinin ise

aynı türün asidik ortamdaki oksidasyonu sonucu oluşan p-hidroksidifenilamin'e ait olduğu anlaşıldı. Polimerin erken oluşum evrelerini araştırmak amacıyla mikro elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda F' ve G' pikleri görülürken H/H' pikleri görülmedi.

Potansiyele dayalı taramalar süresince, anilinin dimerine ait hidrolizin yavaş olarak gerçekleşmesinden dolayı bozunmayı sağlayan okside ürünler oluşmadı. Yapılan çalışmalar neticesinde, kafa-turnak dimerinin turnak-turnak dimerine göre daha hızlı oluştuğu ve başlangıç dimer ürününün p-aminodifenilamin olduğu belirlendi. Ayrıca polimer oluşurken polaron halin bi-polaron hale göre daha hızlı oluştuğu ve polaron halin oligomerlerde de oluşabilirken bi-polaron halin sadece iyi yapılanmış polimerlerde oluştuğu gözlemlendi.

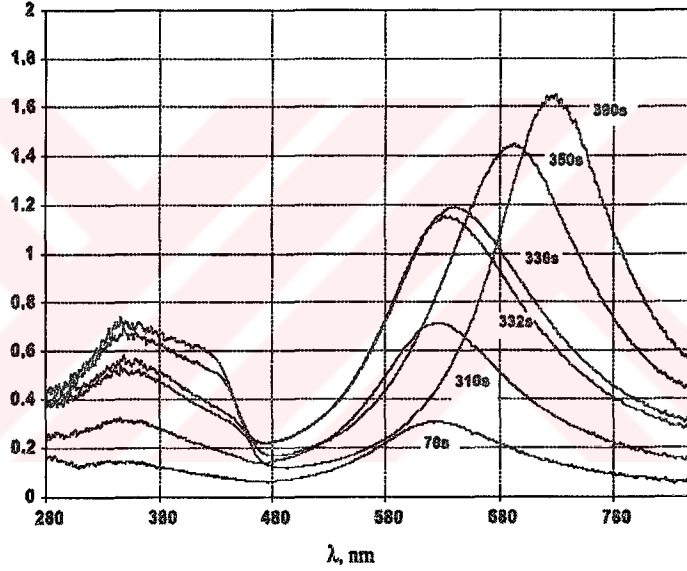
Talaie ve grubu 2000 yılında, yeni pH sensörleri geliştirmek amacıyla anilin monomerini kullanarak yaptıkları çalışmada, polipirol ile modifiye edilen Pt elektrot üzerinde oluşturdukları polianilin filminin pH 0-4 arasında potansiyele bağlı olarak mavi, pH 5-9 arası yeşil ve pH 10-14 arasında kırmızı rengi aldığını gözlemişlerdir (Romagnoli *et al* 1988).



Şekil 2.21. İletken polianilin filmin değişik redox basamaklarındaki çoklu renk performansını gösteren voltamogram (Talaie *et al* 2000)

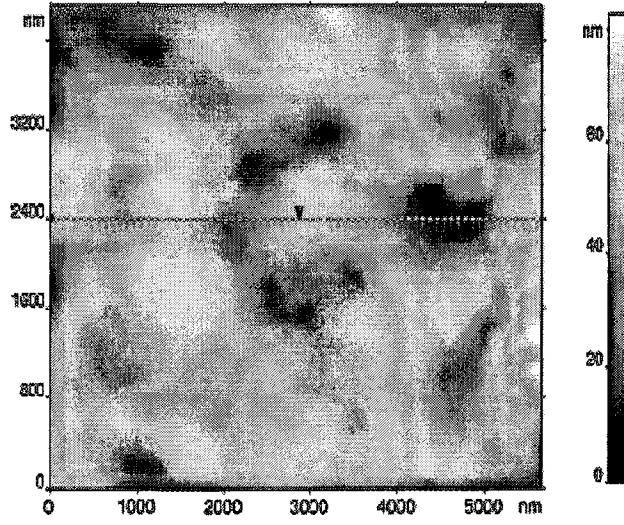
İvanov ve grubu 2003 yılındaki polianilin filmlerinin moleküler seviyeden makro düzeye çok basamaklı redoks heterojenliğini inceledikleri çalışmalarında, zamana bağlı olarak farklı potansiyellerde aldıkları UV-Visible spektrumlarında, polimerizasyonun başlangıç evrelerinde 320 nm deki amin ve 665 nm deki quinoid formdan kaynaklanan spektrumlar zamanla artarak daha yüksek dalga boylu bölgelere kaymıştır.

Ayrıca 755 nm de ise polimer içerisinde amin ve quinoid formları arasında ki yük alış verişlerinden kaynaklanan bir başka değişle oluşan polaronların neden olduğu absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Chen *et al* 1995).



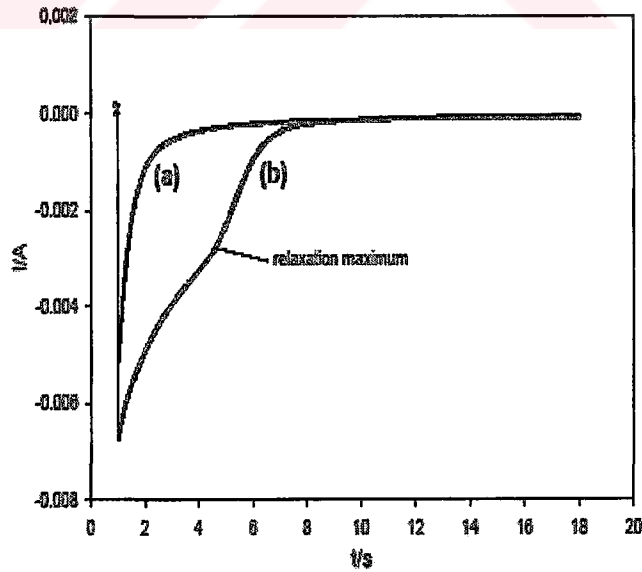
Şekil 2.22. Elektroliz süresine bağlı olarak polianilin filminin absorpsiyon spektrumunda gerçekleşen değişiklikler (Talaie *et al* 2000)

Elde edilen sonuçları destekler nitelikteki AFM datalarında koyu renkli bölgelerin katkılanmış bölgelere, açık renkli bölgelerin ise polianilin filmindeki daha az katkılanmış bölgelere denk geldiği görülmektedir.



Şekil 2.23. Altın elektrot üzerine elektrodepozit edilmiş polianilin filme ait AFM görüntüsü (Talaie *et al* 2000)

Padilla ve Otero 2004 yılında elektrokimyasal olarak indirgenen polipirol üzerinde konformasyonel değişiklikleri araştırdıkları çalışmalarında, elektrokimyasal yoldan elde edilmiş polimer filmler üzerinde kronoamperometrik çalışmalarda, şekil 2.24.a ve b deki kronoamperogramları elde etmişlerdir.



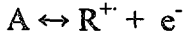
Şekil 2.24. 0.1M LiClO₄ içeren sulu çözeltide a) 0,2 ile -2,2 V b) 1 ile -1,3 V arasında alınmış olan polipirole ait kronoamperogramlar (Padilla *and* Otero 2004)

A da 1 ile 1,3 V lar arasında alınan kronoamperogram da 50 s süresince uygulanan pozitif potansiyelde indirgenme pikini, katyon difüzyon tarafından oluşturulan ve polimer filmin indirgenmesiyle alakalı olarak oluşan eksponansiyel bir bozunma takip etmektedir. B de ise ikinci basamakta polipirol gibi bazik polimerlerde anodik yönde rastlanan ve polimer filmin üç boyutlu yapısının topaklaşıp hemen ardından gelen relaksasyonla birlikte yapıya giren anyonların oluşturduğu oksidasyonun oluşturduğu anodik bir omuz görülmektedir.

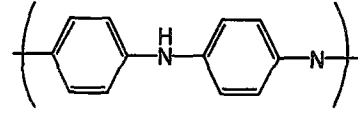
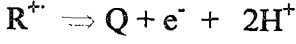
1987 yılında Wei ve gurubu iletken polianilin filmleri üzerine oksidasyon seviyesi, pH, ve karşıt iyon etkisini araştırmışlardır. Çözelti içerisinde elektroda karşı gösterilen direncin, ilgili filmin redoks düzeyi, ortamın pH'sı ve film üzerinde kullanılan anyonun tipine bağlı olduğunu ayrıca oluşan filmin direncinin, dönüşümlü voltametri ile belirlenen redoks potansiyellerinin sahip olduğu formal potansiyellerle ilişkili olduğunu söylemektedirler (Logan and Diaz 1980).

Ortam şartlarına bağlı olarak filmin değişik hallerini araştırmak için yapılan çalışmada 10 ile 50 mV/s lik tarama hızlarında 1,0 M HCl içerisinde ikisi dönüşümlü ve biri dönüşümsüz olmak üzere 3 tane redoks sistemi görülmektedir. Ayrıca filmin sentez şartlarına bağlı olarak 0,8-1 V lar arasında bazı ilave piklerinde olduğu görülmektedir. İlk oksidasyon pikinin pik potansiyelinin tarama hızının kare köküne bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. 2. redoks prosesi için ise pik potansiyelin tarama hızına bağlı olarak değişmektedir ancak düşük tarama hızında pik potansiyelleri tarama hızından bağımsız olarak oluşmaktadır. Bir başka değişle ilk redoks potansiyelinde polimerdeki amin radikal katyona dönüşmekte ikinci redoks potansiyelinde ise radikal tür quinon diimin formuna dönüşmektedir. Bu sebeplerden ilk pik pH dan etkilenmezken ikinci pik etkilenmektedir.

İlk potansiyelde

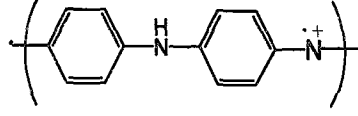


İkinci potansiyelde

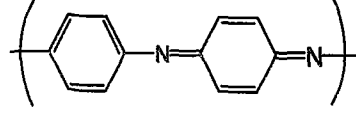


Amin

A



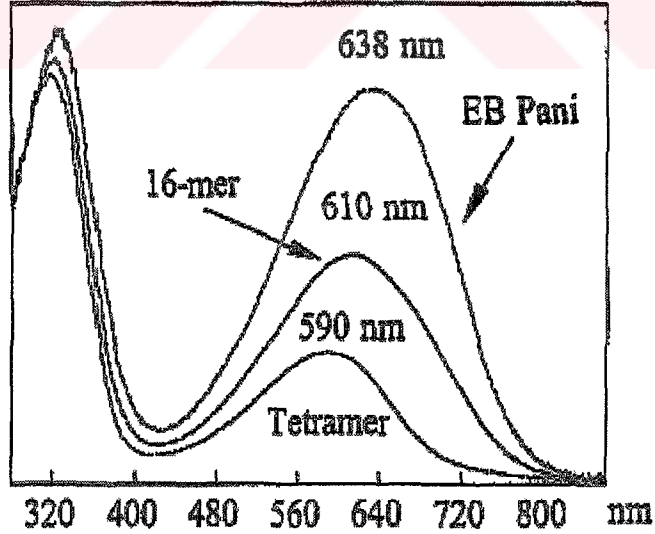
Radikal katyon R^+



Quinon diimin Q

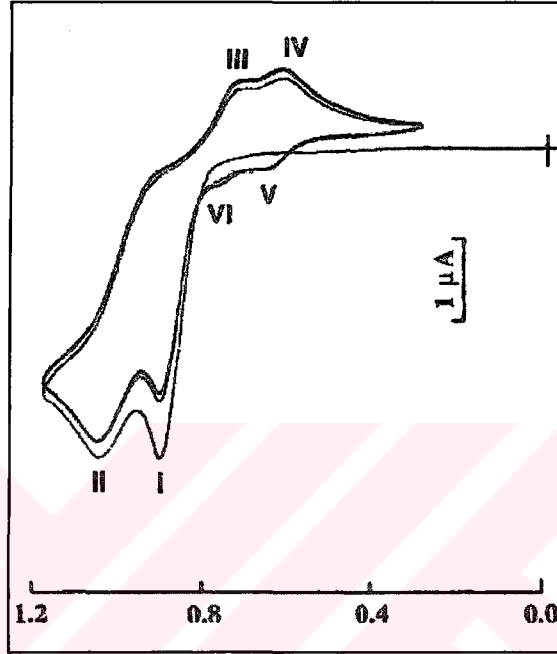
Şekil 2.25. C-N birleşmesi ile oluşmuş polianilin filmlerinin yükseltgenme ve indirgenmesine bağlı olarak oluşan türlerin şematik gösterimi

Epstein ve grubu 1997 yılında oligomerik anilinleri kimyasal yolla sentezledikleri çalışmalarında, tetramerden 16-mer e kadar elde ettikleri her bir yapı için aldıkları UV-Visible spektrumlarında yapının uzamasıyla artan konjugasyondan dolayı gerçekleşen, tetramer için 590 nm de, 16-mer için 610 nm de ve polianilin için 638 nm değerlerinde giderek daha düşük enerjili bölgelere kayan enerji bantları gözlenmiştir.



Şekil 2.26. Anilinin tetramer, 16-mer ve polimer yapıları için alınan UV-Visible spektrumları (Padilla and Otero 2004)

Bard ve Young 1991 yılında difenilamine ait oksidasyon, dimerizasyon ve polimerizasyon mekanizmalarını hızlı taramalı voltametri, tekniğini kullanarak araştırmışlardır.

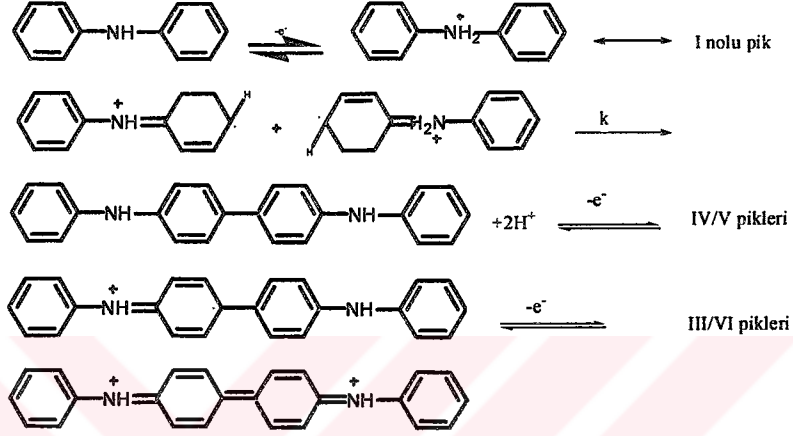


Şekil 2.27 Difenilamin'in susuz asetonitril çözeltisi içerisinde 0,2 V/s tarama hızında alınan voltamogramı (Bard and Young 1991).

Şekil 2.27'de ilk pozitif yönlü taramada, monomerin oksidasyonuna karşılık gelen 0,9 V da I numaralı pik görülmektedir. Devam eden daha pozitif yöndeki taramada monomerin protonlanmış haline denk gelen ve II numara ile gösterilen yeni bir oksidasyon piki daha görülmektedir (Serve 1976). Katodik yöndeki taramada I ve II pikine ait hiçbir yükseltgenme pikine rastlanmamıştır. Gözlenen bu olay elektrokimyasal olarak oluşan radikal katyonların oluşumlarını takiben hızlı bir kimyasal reaksiyonla tükenmeleriyle açıklanmaktadır (Diaz *et al* 1979, Sereno *et al* 1981).

Katodik yönde devam eden taramada, 0,74 ve 0,62 V değerlerinde III ve IV numaralarıyla gösterilen iki yeni katodik pik ve devamındaki anodik taramada ise bu

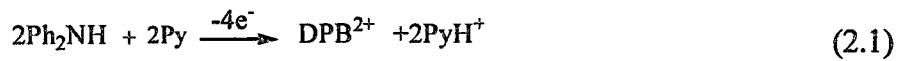
türlerin yükseltgenme sine karşılık gelen iki yeni anodik pik görülmektedir. Ayrıca aynı çözelti içerisinde gerçekleştirilen çok sayıdaki taramada I nolu pikin boyunun azaldığı diğer türlere ait piklerin boylarının ise giderek arttığı görülmektedir. Voltametrik sonuçlara dayanarak mekanizmanın ECE tip bir mekanizma olduğu ileri sürülmektedir (şekil 2.28).

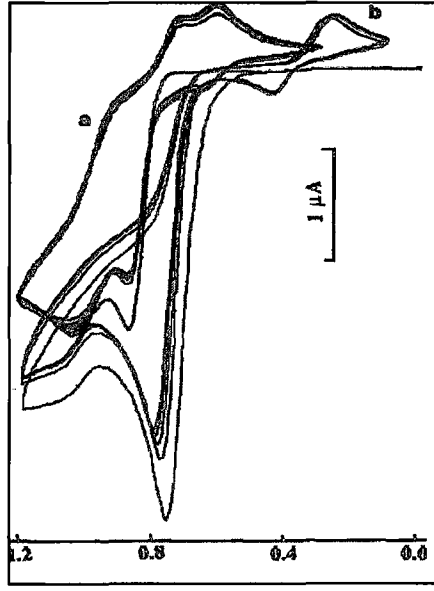


Şekil 2.28. Difenilaminin dimerizasyon mekanizması

Saf dimer ürününü içeren çözelti içerisinde yapılan elektrokimyasal taramalarda pik akımlarında tarama süresince hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum difenilbenzidine ait elektropolimerizasyon ürünlerinin tek başlarına polimerleşmediğini ortaya koymaktadır. Ancak ortama difenilamin ilave edilip çevrim potansiyeli 1,2 V değerine getirildiğinde, şekil 2.27 deki gibi bir voltamogram elde edilmiştir.

Difenilaminin proton transfer reaksiyonunu kontrol etmek amacıyla ortama su ve piridin ilave edilerek incelemeler yapıldığında. Bu durumda reaksiyonun n_{app} değerinin 2 ye eşit olduğu ve toplam reaksiyonun ise aşağıdaki gibi gerçekleştiği belirlendi.





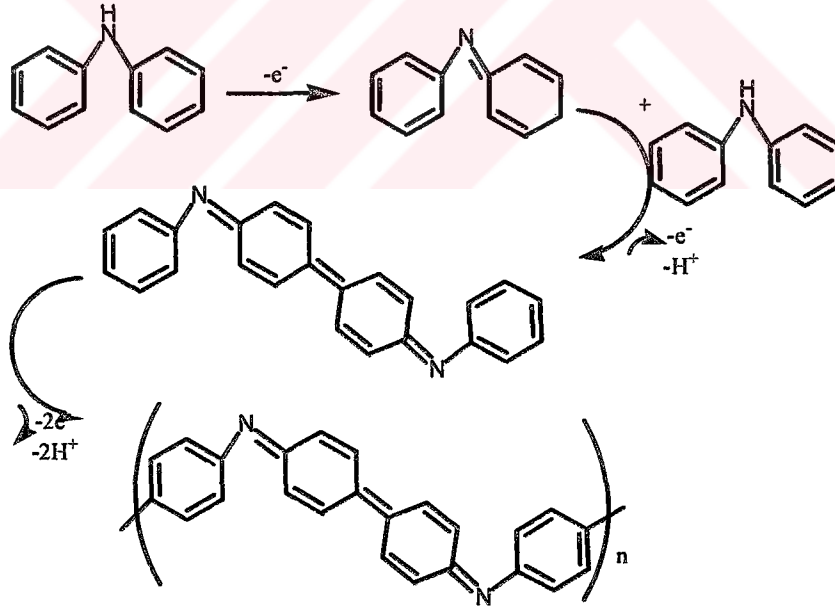
Şekil 2.29. Difenilaminin asetonitril içinde a) piridinsiz b) piridinli ortamdaki voltamogramı (Bard *and* Young 1991)

Şekil 2.29. b’de görüldüğü gibi, ortama piridin ilave edildiğinde ilk elde edilen anodik pikin boyu piridinsiz ortamda gözlenen ilk pike nazaran tam iki kat artmış ve 120 mV kadar daha az pozitif bölgeye kaymıştır. Ayrıca devam eden taramalarda ise a da ki voltamogramdan farklı türlerin oluştuğu açıkça görülmektedir.

Ultramikroelektrotlarla gerçekleştirilen voltametrik çalışmalarda asetonitril çözeltisi içerisinde difenilamine ait difüzyon katsayısı belirlenmiştir. Ultramikrodisk elektrotta C elektroaktif türlerin bulk konsantrasyonu, D difüzyon katsayısı, r_0 yarı çap, n alınıp verilen elektron sayısı göstermek üzere durgun-hal akımı $i_{ss} = 4nFD Cr_0$ eşitliği ile verilir. n_{app} değeri 2 olarak alındığında difenil amin için difüzyon katsayısı $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu (Barker *et al* 1987). Elde edilen dimerik ürünler ve değişik n_{app} değerlerinin ışığı altında difenilaminin ilk oksidasyonunu EC_2EE tipinde bir reaksiyon serisinin takip ettiği, ayrıca dimer oluşum mekanizmasının yapılan incelemeler sonucunda C-N kaplingi üzerinden değilde C-C kaplingi üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır.

1986 yılında Dodd ve grubu polidifenilaminin elektrokimyasal sentezi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. 0,1 M difenilamin içeren asetonitril çözeltisi içerisinde 0 ile 1,9 V arasında gerçekleştirilen, pozitif yönlü ilk taramada, 1,1 V değerinde tek bir tane oksidasyon piki görülmektedir. İkinci ve daha sonraki taramalarda, katodik yönde 0,68 V ve 0,82 V değerlerinde iki adet indirgenme pikine ve devam eden taramalarda ise 0,8 V da yeni bir oksidasyon pikine rastlanmaktadır.

İlk elde edilen anodik pikin pik akımının (I_p) tarama hızıyla (V/s) olan doğrusal değişimi, oluşan elektro aktif türlerin çözeltiye difüzyonla serbestçe dağıldığını göstermektedir. Anodik taramalarda potansiyel taramalarda elektrot yüzeyinde tek e^- aktarımıyla oluşan radikal katyonların, ana molekülle kafa-tırnak birleşmesiyle ana molekülden daha kolay okside olan türleri oluşturdukları düşünülmektedir. Bu durumun nedeni ise oluşan radikal katyonların 4 adet fenil halkası tarafından kararlı kılınmasıyla açıklanmaktadır.



Şekil 2.30 Difenilaminin elektropolimerizasyon mekanizması

Difenilaminin elektrokimyasal olarak oluşturulmuş polimer filminin oksidasyon seviyesi SEM tekniği ile araştırılmıştır. 2.31 şeklinde, oluşturulan polimer filmin

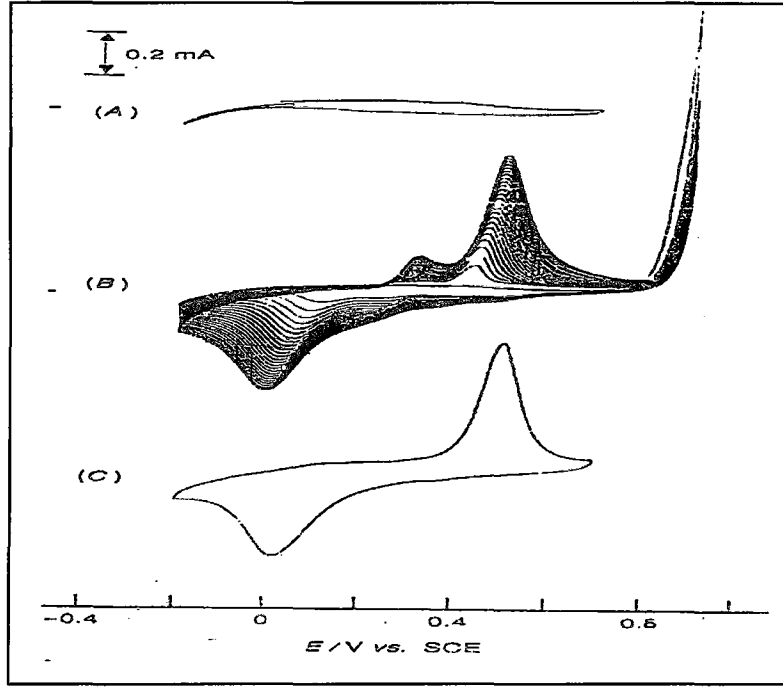
şekilsiz (amorf) ve porlu yapıda olduğu görülmektedir, burada polimerin artan oksidasyon miktarı yüzeyin daha pürüzlü olarak görülmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.31. Polidifenilaminin'e ait polimer filmin SEM görüntüsü (Bard and Young 1991)

Sato ve grubu 1991 yılında, siyan içeren anilinin (o-aminobenzonitril) elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemişlerdir.

0,5 M o-aminobenzonitril kullanılarak gerçekleştirilen elektrooksidasyon da şekil 2.32 a da -0,1 ile 0,7 V lar arasında hiçbir elektrokimyasal hareketlilik gözlemlenmemektedir, potansiyel 0,8 V ve ötesine taşındığında ise yükselen geniş bir anodik pik ile birlikte elektrotun polimer filmle kaplandığı görülmüştür. Ayrıca şekil 2.32.b'de tarama sayısı arttıkça elektrot yüzeyinde oluşan türlere ait pik akımlarında ciddi bir artış görülmektedir.



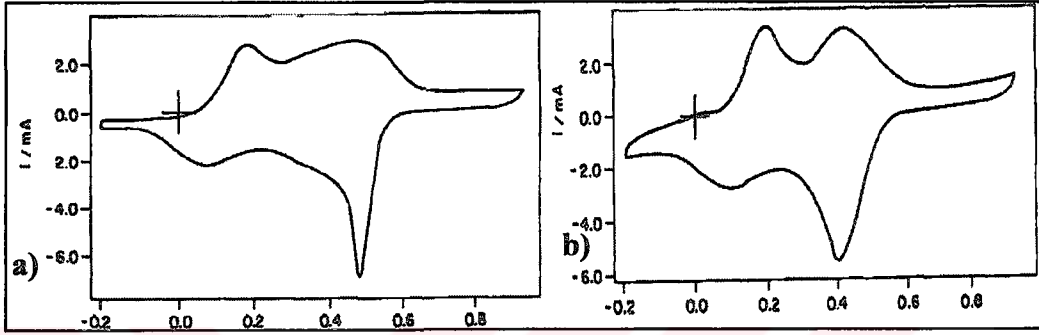
Şekil 2.32. 50 mV/s tarama hızında 5,0 mM o-aminobenzonitril içeren çözeltide, a) - 0,2/0,55 V arasında, b) -0,2/0,9 V arasında dönüşümlü voltametri ile oluşturulan poli-ortoaminobenzonitrile ait ve c) poli-ortoaminobenzonitrilin -0,2-0,7 V arasında alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar (Sato *et al* 1991)

Yüzeyde bir kez polimer film oluşturulduktan sonra (Şekil 2.32 c) potansiyel 0,7 V'a değiştirildiğinde bile yüzeyde elektro aktif türlerin oluştuğu görülmektedir. 10 ile 50 mV/s arasında değişik tarama hızlarında 0,72 V da ki anodik, 0,01 V da ki katodik bölgede daha önce çözeltide bulunmayan türlere ait yeni pikler oluşmaktadır (Argersinger *et al* 1962, Murray 1972).

Neticede oluşan filmin absorpsiyonu, 0,6 V da uygulanan potansiyelle eş zamanlı yapılan ölçümlerde dereceli olarak 380 nm den 680 nm ye kaydıği görülmektedir (Yang *et al* 1986, Zotti *et al* 1988). FTIR spektrumundaki 2280 cm^{-1} deki kuvvetli C=N kaybolmamasından ve ilave bir karbonil bandının oluşmamasından da C=N kısmının oksidasyona katılmadığı söylenebilir.

Dao ve grubu 1987 yılında yaptıkları çalışmada, toluidin ve türevlerinden elde ettikleri elektrokromik polimerlerin özelliklerini araştırmışlardır. Orto-toludin ve meta-toludin

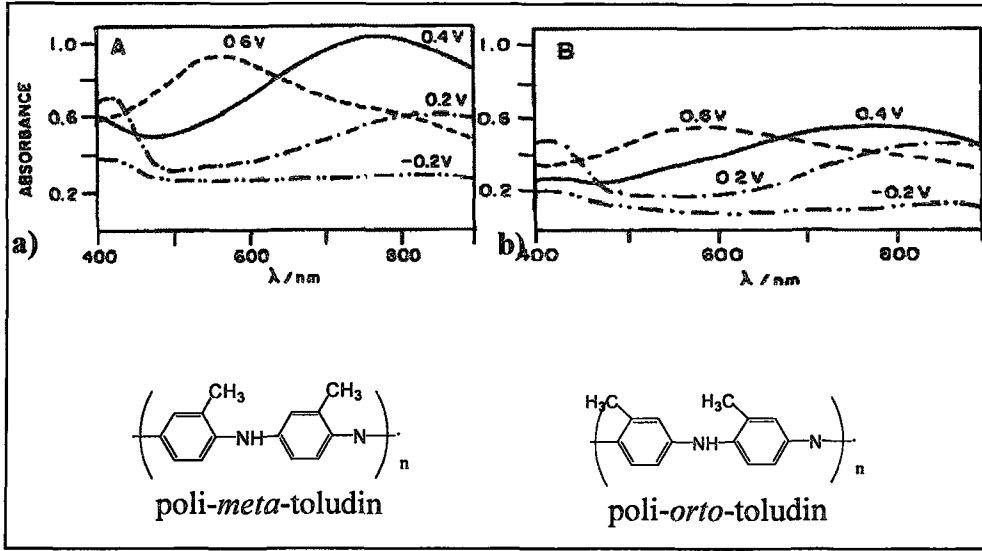
den 0,6 M H_2SO_4 içerisinde, düzgün yapılı ve sulu ortamda çözünmeyen polimerler elde edilmiştir. Elektron ve proton alış verişinden kaynaklanan elektrokromik özelliklerinden dolayı, -0,2 ile +0,1 V lar arasında ki potansiyel değerlerde yapılan araştırmalarda, açık sarı renkten, koyu mavi menekşe renge kadar bir çok değişik rengi alabildikleri gözlenmiştir.



Şekil 2.33. 0,1 M H_2SO_4 içerisinde 100 mV/s tarama hızında **a)** poli(orto-tolidin), **b)** poli(meta-tolidin) için alınmış voltamogramlar (Dao *et al* 1987)

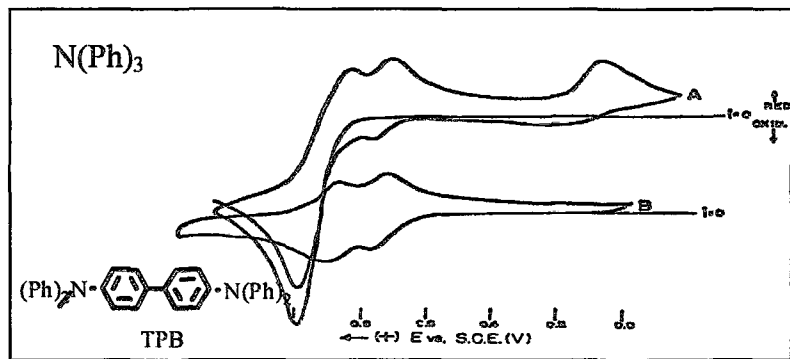
Yukarıda orto ve meta toludinlerin polimerleri için alınmış olan voltamogramlarda poli orto-toludin için artan konjugasyon ve oluşan yeni okside türlerine bağlı olarak şekil 2.34. a da 0,17 V da geniş, 0,3 ve 0,6 V lar arasında ise 0,45 ve 0,5 V arasındaki piklerin çakışmasından kaynaklanan üç adet anodik pik gözükmemektedir. Orto türüne benzer şekilde meta-toludinin incelendiği şekil 2.34. b deki voltamogramda ise, 0,19 V ve 0,45 V'lar da güçlü, 0,5 V da ise zayıf anodik pikler görülmektedir.

Artan oksidasyon seviyesi ile orto ve meta türlerinde gözlenen çoklu renk değişimleri için asidik ortamda alınmış absorbsiyon spektrumlarında, -0,2 ile +0,2 voltlar arasındaki artan potansiyel değerlerde 420 ve 830 nm dalga boylarında oksitlenmiş bölgelere denk gelen bölgelerde absorbsiyon artışı gözlenmiştir.



Şekil 2.34. 0.1M H₂SO₄ içerisinde değişen potansiyel değerlerde ITO camı üzerinde a) poli-meta-toludin, b) poli-orto-toludin için alınmış absorbsiyon spektrumları(Dao *et al* 1987)

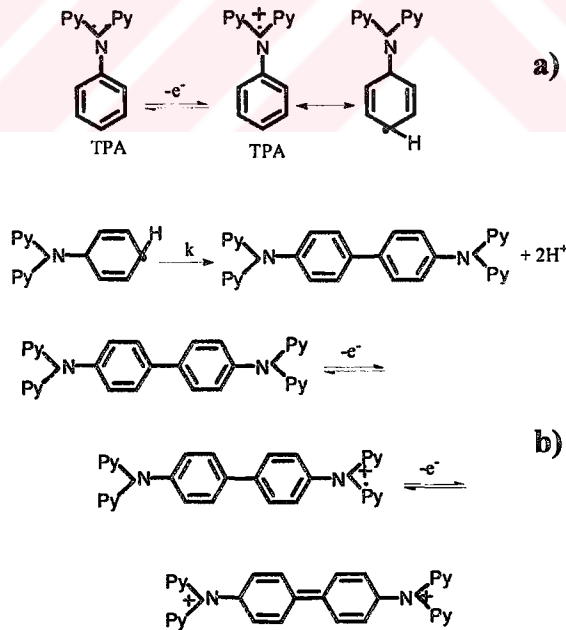
Adams ve grubu 1966 yılında tersiyer aminlerin anodik oksidasyon mekanizmalarını araştırmışlardır. 0,2 mM trifenilamin (TFA) içeren asetonitril içerisinde anodik yöndeki ilk taramada TPA'nın yükseltgenerek TPA radikal katyonunu oluşturmasına karşılık gelen 0,98 V daki anodik pik belirlenmiştir.



Şekil 2.35. 0.1 M Tetraetilamonyumperklorat (TEAP) içeren asetonitril çözeltisi içerisinde 7,8 V/dak tarama hızında alınmış 2mM A) TPA , B) TPB ye ait voltamogram (Dao *et al* 1987)

Taramaya devam edildiğinde katodik yönde 0,78 V ve 0,85 V değerlerinde ilk taramaya bağlı olarak ortaya çıkan ve çıkış bileşiminden daha kolay okside olan yeni türlerin varlığı görülmüştür. 0,0 V da gözlenen katodik pik ise açığa çıkan H^+ nın indirgenmesine denk gelmektedir. 15,64 V/dak dan 0,76 V/dak arasında giderek azalan tarama hızı değerlerinde yapılan ölçümler neticesinde, TPA'ya ait birinci oksidasyon pikinin E_{pa} değerlerinde 60 mV civarında katodik yöne doğru bir kaymanın olduğu görülmüştür.

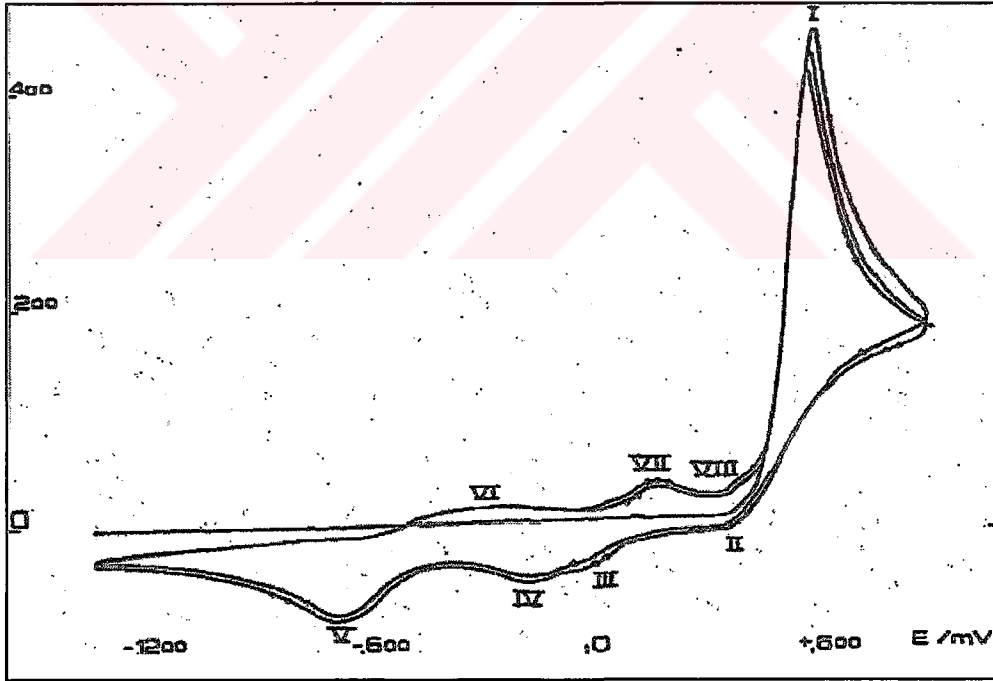
Buradan elde edilen verilerden yola çıkılarak, akım fonksiyonunun ($I_p/V^{1/2}$) artan tarama hızına (V) karşı grafiği incelendiğinde, Nicholson-Shain kriterlerine göre, birinci oksidasyon basamağını, kimyasal ve elektrokimyasal basamakların takip ettiği yani ECE tip bir reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. TPA nın oksidasyon ürünü olan tetrafenilbenzidin'in (TFB) monomer için alınan voltamogramla benzer bir şekilde 0,75 ve 0,86 V değerlerinde pikler göstermesi düşünülen mekanizmayı desteklemektedir.



Şekil 2.36. a) Trifenilamin (TFA) ait oksidasyon mekanizması ve b) Trifenilbenzidine (TFB) ait oksidasyon mekanizmaları

Sereno ve grubu 1979 yılında polinükleer aromatik aminlerden, 1-aminoantrasen (1-naftilamin)'in asetonitril içerisinde anodik oksidasyonunu incelemiştir. 100 mV/s lik tarama hızında, 5mM monomer içeren asetonitril çözeltisinde -1250 ile +500 mV lar arasında gerçekleştirilen taramada, pozitif yönde 640 mV civarlarında oluşan ilk türe ait anodik bir pike rastlanmıştır.

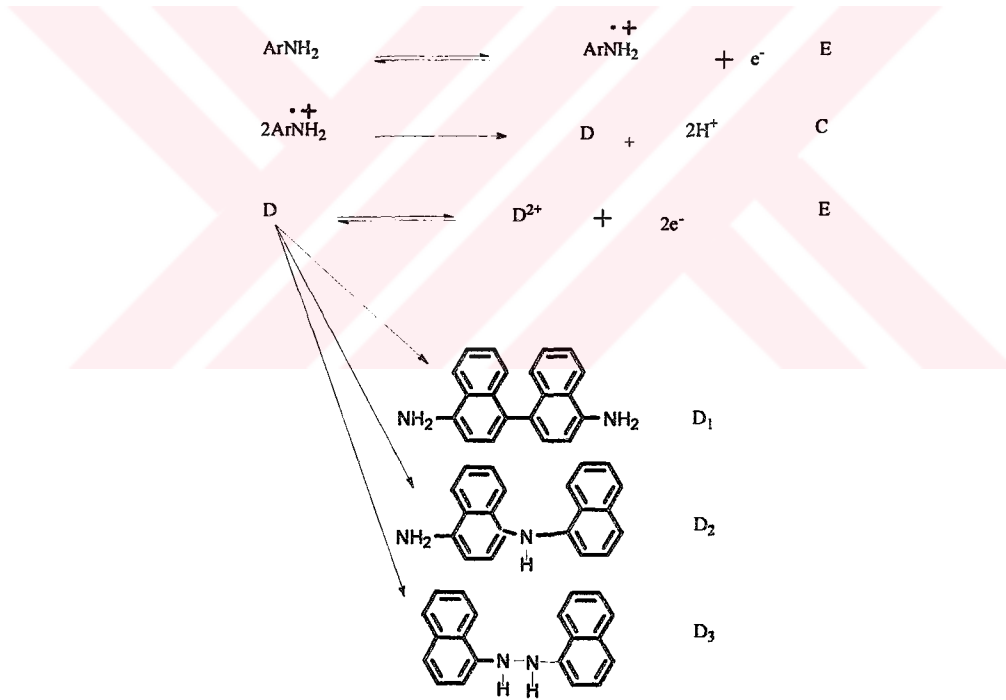
Bu pike ait pik potansiyeli (E_{p1}), değişik değerlerdeki tarama hızlarının kare kökünün logaritmasına ($\log V^{1/2}$) karşı grafik edildiğinde, ortaya çıkan doğrusal grafikten, birinci oksidasyon basamağından sonra açığa çıkan ürünün hızlı bir birleşme reaksiyonuna girdiği ve hemen ardından da dönüşümlü bir yük transferine giriştiği düşünülmektedir (Shain and Nicholson 1964). Ayrıca akım fonksiyonunun ($I_p / V^{1/2} C$), tarama hızının kare kökü ile olan artışının ($V^{1/2}$) konsantrasyona kuvvetlice bağımlı olması da, kimyasal reaksiyonun ikinci dereceden bir reaksiyon olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 2.37. Asetonitril çözeltisinde 100mV/s tarama hızında alınmış 5mM $ArNH_2$ ye ait voltamogram (Sereno *et al* 1979)

Şekil 2.37 de görülen voltamogramın katodik kısmında, II ve III gösterilen bölgede 2 küçük omuz, IV ve V ile gösterilen bölgesinde de iki adet büyük katodik pik göze çarpmaktadır. İkinci taramada, anodik kısımda I numaralı pikden daha düşük potansiyel değerlerde oluşan yeni VI, VII, VIII numaralı piklere rastlanmaktadır. Tüm bu türlerin I numaralı pikten sonra ortaya çıkması, I numaralı pike bağlı olarak oluşan ürünler olduğunu göstermektedir.

Ayrıca tarama sayısı arttıkça I numaralı pikin boyunun azaldığı diğerlerinin ise arttığı belirlenmektedir. ArNH_2 den anodik oksidasyonla türeyenlerin bu molekülden çok daha düşük potansiyellerde okside olması ürünlerin birinci oksidasyon takip eden ECE tip bir mekanizma ile çıkış bileşiğinden daha konjuge yapıları oluşturduklarını göstermektedir.

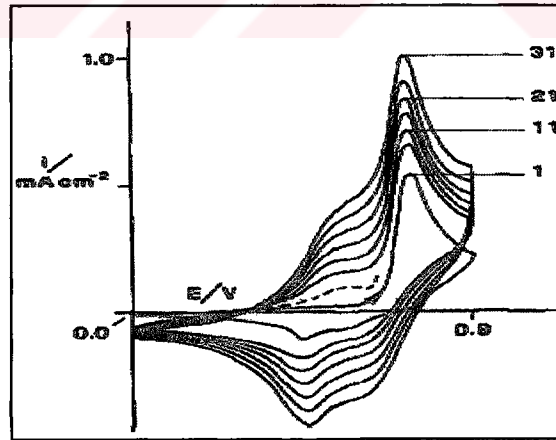


Şekil 2.38. 1-Aminoantrasenin oksidasyon mekanizması ve oluşturduğu dimer yapıları.

Oluşan dimer yapılarını aydınlatmak amacıyla, dimerlerin saf hallerini içeren asetonitril çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen çalışmalarda, 2.37 şeklindeki voltamogram da görülen VIII-II numaralı piklerin D_1 dimerine, VII-III numaralı piklerin ise D_2 dimerine ait oldukları anlaşılmıştır. D_3 dimerinin ise -1260 mV değerinde yarı dönüşümlü bir pik

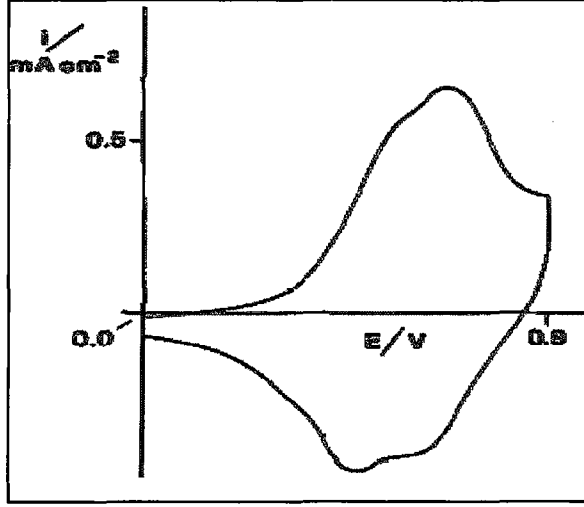
gözlemlenmekte ancak aynı durum Şekil 2.37'deki voltamogramda görülmemektedir. Bu verilerin ışığında 2-Aminoantrasen molekülünün 2.38'deki mekanizma uyarınca D_1 ve D_2 dimer yapıları oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Zotti ve grubu 1988 yılında, polidifenilamin ve poli-N-metilanilinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonuna yönelik bir çalışma yapmışlardır. Difenilaminin 4M H_2SO_4 içeren etanol çözeltisi içerisinde 100 mV/s'lik tarama hızındaki taramasında, pozitif yönde ilk olarak 0,75 V potansiyelde anodik bir pik elde edilmiştir. Devam eden taramanın 3. yarısında 0,6 V'da düşük akımlı bir indirgenme piki ve 0,5 V civarlarında ise dönüşümlü bir redoks çiftine rastlanmıştır. Elde edilen tüm bu sonuçlar, aynı molekülün asetonitril içerisinde hızlı bir tek elektron transferiyle başlayan ve radikallerin C-C para birleşmesini hızlı ve iki elektron transferinin takip ettiği reaksiyonla benzerlik göstermektedir (Serve *et al* 1975). Difenilaminin oksidasyon potansiyelinde yapılan çok sayıda taramada, voltametrik piklerin tümünde ciddi bir azalmayla birlikte, yüzeye bağlı yeni bir elektro aktif yapının oluştuğunu gösteren ikili redoks çiftlerine rastlanmaktadır.



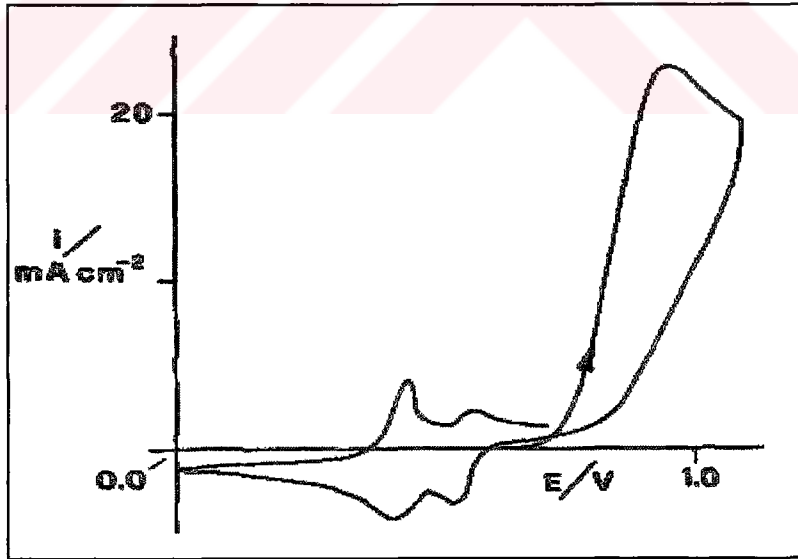
Şekil 2.39. Difenilaminin 4 M H_2SO_4 /50% etanol v/v çözeltisi içerisinde alınan tekrarlı voltamogramı (Serenio *et al* 1979)

Difenilaminine ait polimer filmin boş çözelti içerisinde alınan voltamogramın da 0,5 ve 0,65 V gibi birbirine yakın değerlerde geniş redoks çiftlerine rastlanmıştır.



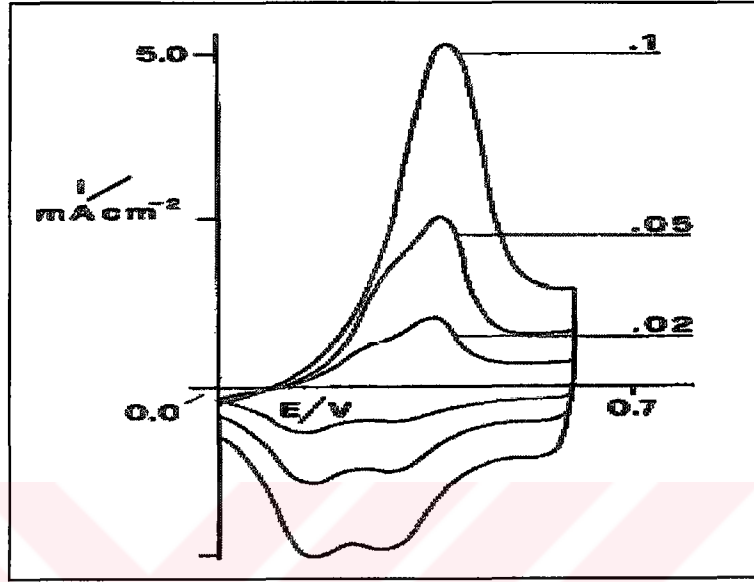
Şekil 2.40. Polidifenilamin kaplı elektrodun, 4 M H_2SO_4 /%50 etanol çözeltisi içerisinde alınan voltamogramı (Serenio *et al* 1979)

pH=1'de 1 M NaHSO_4 içerisinde n-metil-anilin için 100 mV/s lik tarama hızında alınan voltamogramda, ilk pozitif yönlü taramada ilk oksidasyon pikine (0.9V) devamında ise 0,43 ve 0,57 V değerlerinde iki adet dönüşümlü redoks pikine rastlanmıştır.



Şekil 2.41. N-metilanilin 1 M NaHSO_4 çözeltisi içerisinde alınan voltamogram (Serenio *et al* 1979)

Aynen difenilaminde olduğu gibi bu tür içinde 0,3 V merkezinde yapılan tekrarlı potansiyel taramalar neticesinde, ECE tip bir oksidasyon mekanizmasını takiben yüzeye bağlı elektroaktif türlerin olduğu gözlenmektedir.



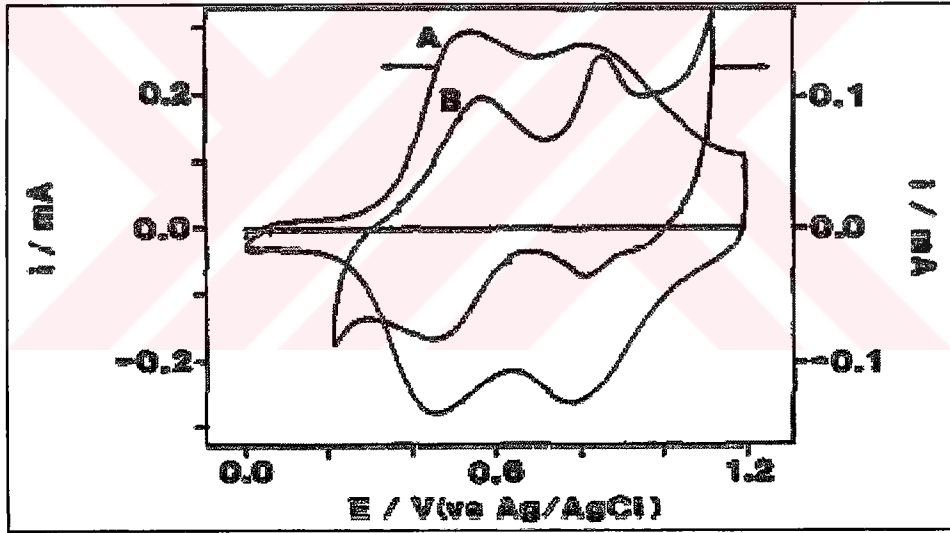
Şekil 2.42. Poli-n-metilanilin kaplı elektrotun, 1 M NaHSO_4 çözeltisi içerisinde alınan voltamogramı (Serenio *et al* 1979)

Weaver ve grubu 1989 yılında, anilinin oksidasyon mekanizmasını raman spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. SERS tekniği adsorbe reaktantların çok basamaklı elektrot proseslerine ait yüzey mekanizmalarının aydınlatılmasında sıklıkla kullanılır (Weaver *et al* 1988).

Elektroorganik kimya bahsi geçen bu tekniğe, çok geniş ve sağlam sonuçlar almasını sağlayacak verimli bir alan sağlamaktadır. Asidik ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal araştırmalarda, elektrot yüzeyinde oluşturulan polidifenilamine ait 5-500 mV/s tarama hızlarında alınmış voltamogramlar da anodik ve katodik pik ayrımları 30 mV civarında ve $2e^-$ transferine karşılık geldiği sanılan 0,24 ve 0,29 mV formal potansiyelli elektroaktif türlerin varlığına rastlanmıştır.

Ayrıca farklı monomer konsantrasyonlarında örneğin yüksek anilin konsantrasyonlarında polimerleşmenin, düşük anilin konsantrasyonlarında ise ortam şartlarına bağlı olarak, oluşan halka dimerlerinin baskın olduğu görülmektedir. Bu amaçla alınan SERS spektrumunda 1570 ve 1595 cm^{-1} değerinde C-C kaplingine, 1245 ve 1270 cm^{-1} C-N kaplingine, 1490 cm^{-1} değerinde ise C=N (benzidin) tip dimerler oluştuğuna dair veriler elde edilmiştir

1989 yılında Dao ve grubu, 4-aminobifenilin elektropolimerizasyonunu çalışmışlardır. Pt elektrot üzerinde 1mM monomer çözeltisi içerisinde asidik ve asidik olmayan iki ayrı asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal yoldan oluşturulan iki ayrı polimer filme ait 50 mV/s tarama hızında voltamogramlar alınmıştır.



Şekil 2.43. a) polidifenilamin ve b) poli(4-aminobifenil)'in asetonitril içerisinde ki 50 mV/s tarama hızında alınan voltamogramları (Weaver *et al* 1989)

Şekil 2.43.a'da nötral ortamda alınmış olan voltamogramda 0 ile $1,2\text{ V}$ lar arasında ve Şekil 2.43 b deki asidik ortamda alınmış olan voltamogramda ise, $0,2$ ile $1,1\text{ V}$ arasında ikişer adet redoks çifti görülmektedir. Voltamogramlar arasında b deki polilmerin a da kine göre daha büyük kütleye sahip olmasından kaynaklanan bazı önemli farklılıklar bulunmaktadır (Tamura *et al* 1984). Bunlar b deki redüksiyon potansiyellerinin a'ya göre daha pozitif potansiyellerde olması, a'nın anodik ve katodik pik ayrımlarının b ye

göre daha keskin olması ve b deki polimerin daha keskin piklere sahip redoks çiftlerine sahip olmasıdır. Yapılan çalışmalarda pH değeri düştükçe her bir polimer türüne ait voltamogramlar da ki pikler keskinleşmekte olduğu, ayrıca her bir polimerin nötral asetonitril çözeltisi içerisinde 1,2 V a kadar kararlı olduğunu, ancak 2M HCl içerisinde 0,8 V dan daha büyük değerlerde kolayca bozunduklar görülmektedir (Tsintavis *et al* 1985). Tüm bu elde edilen sonuçlardan yola çıkarak ortam şartlarına bağlı olarak farklı polimerizasyon mekanizmalarıyla birbirlerine benzer ancak ayrı ayrı iki adet polimer türünün oluştuğu düşünülmektedir.



3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Materyaller

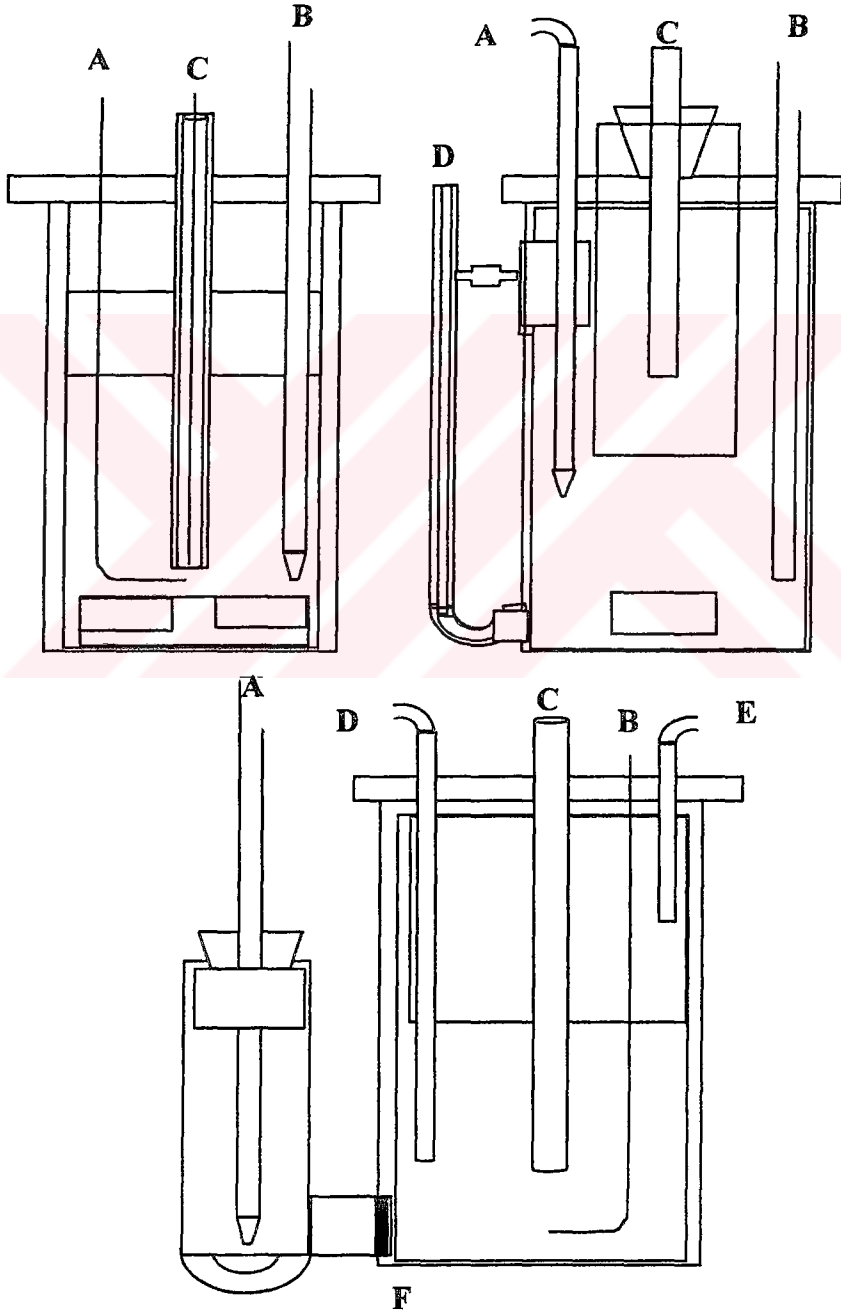
3.1.1. Elektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller

Elektrokimya, uygulanabilirliği ve ölçme tekniklerinde sağladığı kolaylıklar sebebiyle inorganik kimya, organik kimya, biyokimya gibi bilim dallarında, yaygın uygulama alanı bulmaktadır (Kissinger and Heineman 1983). Çok çeşitli ölçme tekniklerini bünyesinde barındıran (dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, potansiyel kontrollü elektroliz vb) elektrokimya da bilimsel değer taşıyan her türlü deneysel veri çözücü, iletken tuz ve elektrotları bünyesinde barındıran elektrokimyasal hücreler içerisinde çalışma elektrotu üzerinde gerçekleşen tepkimelerden kaynaklanan elektron alışverişlerinden elde edilir.

3.1.1.a. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal tekniğin uygulanış biçimi ister uzun zaman düşük akım, ister kısa zaman yüksek akım prensiplerinden hangisine dayanırsa dayansın, reaksiyonların gerçekleştiği ortam büyük çoğunlukla durgun yada yarı durgun çözelti ortamıdır. İdeal durgun çözeltiler içerisinde titreşimden, mekanik karıştırmadan elektrot hareketlerinden, basamaklı ısı değişiminden (ısı gradienti), basamaklı yoğunluk değişiminden (yoğunluk gradienti) kaynaklanan hiçbir akım gerçekleşmez. Ancak çok uzun zaman içerisinde elektrot tepkimelerinden kaynaklanan doğal aktarım sistemin ideallikten sapmasına sebep olur. Şekil 3.1’de üç adet yaygın olarak bilinen voltametrik hücre yapısı görülmektedir. hücreler numune hacmi, numune büyüklüğü, kullanılacak olan elektrotun tipine (platin disk, cıva damla, karbon veya grafit çalışma elektrotu) göre sınıflandırılabilir. Karşıt elektrotun fiziki olarak izolasyonu, gerçekleştiren deneyin amacına göre gerekli, gereksiz veya neticeyi belirleme hususunda hayati öneme sahip olabilir. Burada denemeyi gerçekleştirmeden önce hangi deney için hangi hücrenin

kullanılacağını belirlemek oldukça önemlidir. Sabit elektrotlarla yapılan denemelerde çok az bir ürünün diğer elektrotlarda değişime uğramasına rağmen; çalışma hassasiyet gerektiriyorsa karşıt elektrot bölünmüş bir hücre kullanılarak izole edilebilir (şekil 3.1 c). Kullanılan hücrelerin kapları ve gövdesi kimyasal olarak reaksiyona girmeyen cam teflon gibi maddelerden seçilmelidir.



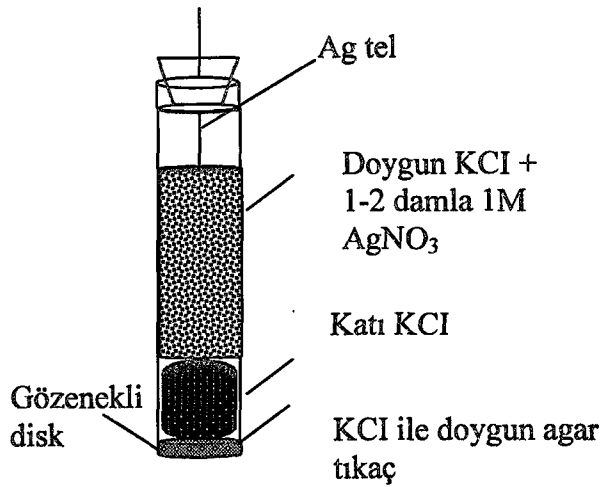
Şekil 3.1 .(a) Bölünmemiş üç elektrotlu hücre, (b, c) bölünmüş üç elektrotlu hücre, A karşıt elektrot, B referans elektrot, C çalışma elektrotu, D gaz girişi, E gaz çıkışı, F ayırıcı

3.1.1.b. Elektrotlar

Voltametrik çalışmaların tümü, referans, karşıt ve çalışma elektrotunun oluşturduğu üçlü elektrot sistemi içerisinde gerçekleştirilir.

i-Referans Elektrotlar: Referans elektrot tanımı itibariyle, içinde kullanıldığı elektrolit çözeltisinin bileşiminden bağımsız ve sabit bir potansiyele sahip yarı hücreye denilmektedir (Skoog 1996). Üç elektrotlu hücre sistemi içerisinde referans elektrotun rolü, kararlı sabit bir yarı hücre potansiyeli sağlamaktır. Referans elektrot olarak kullanılacak türün iyi bir referans elektrot olarak kabul edilebilmesi için, başta da belirtildiği gibi analit içerisindeki türlerin hiçbirisiyle reaksiyona girmemeli, yarı hücre potansiyeli tam olarak bilinmeli ve potansiyeli sabit olmalıdır. Ayrıca hazırlanışı kolay ve en küçük akımlarda bile sabit bir potansiyel değer oluşturabilmelidir. Standart hidrojen referans elektrot (SHE), Hg_2Cl_2 nin suda çok az çözünen tuzunun kullanıldığı kalomel referans elektrot ve gümüş/gümüş klorür ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (xm) elektrotlar gibi referans elektrot türleri mevcuttur. Biz çalışmalarımızda gümüş/gümüş klorür referans elektrotların sulu ve susuz ortamda kullanılabilen türlerinden faydalandık.

Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlar, hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden ibarettir (şekil 3.2).



Şekil 3.2 Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Bu elektroda ait çalışma potansiyeli 25 °C'da 0.199 V dur. Nerst denkleminde E, ilgili tüm türlerin yarı hücre tepkimeleriyle alakalı olan birim aktivitelerinin bir fonksiyonu olarak belirlenen E^0 'ın bir fonksiyonu olarak belirlenir.

$$E = E^0 + (R.T / n.F) \log k \quad (3.1)$$

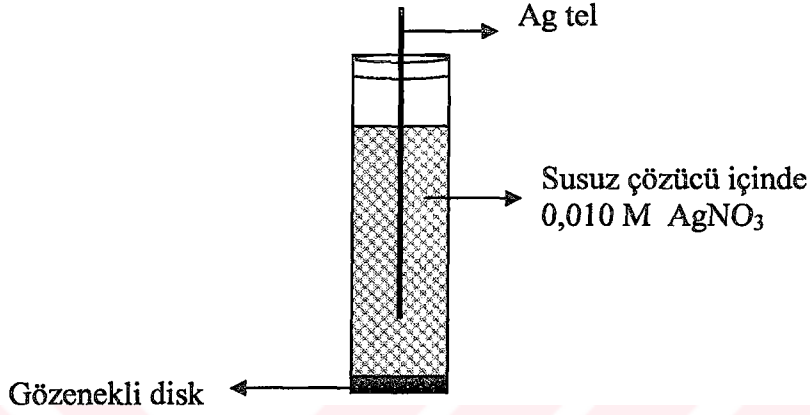
Yukarıdaki 3.1 eşitliğinde, k yarı gümüş/gümüş klorür elektrotuna ait hücre reaksiyonlarının denge sabitidir. Ag/AgCl referans elektrotu için yarı hücre reaksiyonu ve buna karşılık gelen nerst eşitliği ise 3.2 eşitliğinde verilmektedir.



3.2 denkleminde Ag/AgCl referans elektrotu içerisinde gerçekleşen yarı reaksiyonda Ag ve AgCl'ün aktiviteleri birbirine eşit olmaktadır, bu sebepten ilgili tüm yarı tepkimenin E değerini sadece ortamın $[Cl^-]$ iyonuna ait tür konsantrasyonu belirlemektedir. Klorür anyonunun hücre sistemi içerisinde harcanacağı ya da eksilebileceği tek bölge gözenekli disk ile elektrolitin temas bölgesidir. Bu bölgede tepkimenin dengesini bozabilecek konsantrasyon gradientlerine bağlı konsantrasyon değişiklikleri ancak çok uzun süreli kullanımlar neticesinde ortaya çıkabilmektedir. Bu sebepten Ag/AgCl referans elektrotu voltametrik kullanım açısından oldukça uygun bir sistemdir.

Sulu ortam referans elektrotları suyun kullanılmadığı organik çözücü ortamı içerisinde kullanılacak olursa, çok fazla miktarlarda sıvının birbiriyle kesişmesi gündeme gelecek ve susuz ortamın sulu ortam tarafından kirletilmesi gibi voltametrik reaksiyonlar açısından istenmeyen, bozucu bir etki ortaya çıkacaktır. Bu sebepten ötürü Ag/AgCl referans elektrotu içerisinde doğu Hindistan'da ki özel bir su yosunu cinsinden elde edilen ve bir heteropolisilikat olan agar isimli şeffaf jelin elektrot içerisinde elektrolit

olarak kullanarak yukarıda bahsi geçen bozunmanın önüne geçmek mümkün olur. Ancak yinede kullanılan çözücü agarın moleküler yapısına uygun bir yapıda olmalıdır.



Şekil 3.3 Susuz ortam referans elektrotu

ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar: Elektroanalitik kimyada çalışma elektrotu, üzerinde ilgili elektrokimyasal türün yükseltgendiği veya indirgendiği elektrottur (Skoog *et al* 1996). En yaygın biçimde kullanılan çalışma elektrotları, karbondan yapılmış olan elektrotlardır. Karbon bazlı çalışma elektrotlarının camsı karbon, prolitik karbon ve porlu grafit gibi türleri mevcuttur. Platin (Pt), altın (Au), nikel (Ni), gümüş (Ag), cıva (Hg) gibi metaller, altın-amalgam ve çok sayıda metal alaşımları da yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotu türleri arasında yer almaktadır.

İster kinetik parametrelerin belirlenmesinde yada sensör amaçlı olarak kullanılan mikro elektrotlarda (10 A^0 ile $100 \text{ }\mu\text{m}$ arası değişen yarıçaplı elektrotlar), ister diğer normal boyuttaki çalışma elektrotlarında olsun elektrot yapımında kullanılan materyalin seçimi her açıdan oldukça önemlidir. Çalışma elektrotu yapımında kullanılan materyalin potansiyel çalışma aralığı ile kullanıldığı elektrolit içerisinde gerçekleşen redoks reaksiyonunun gerçekleştiği potansiyel aralıkla uyum içerisinde olmasına yani reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel aralıkta inert olmasına ve ilgili elektrokimyasal

reaksiyonun elektron transfer kinetiğine etkide bulunup bulunmasına bağlı olarak seçilmelidir.

Çalışma elektrotu karşısında kullanılan karşıt elektrotta, aynen çalışma elektrotu gibi ortam şarlarına karşı inert olmalıdır. Platin yahut grafit elektrot gibi elektrotlar karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Bazı durumlarda karşıt elektrot çalışma elektrotundan daha geniş bir potansiyel aralığa sahip olması gerekebilir ancak bu sıklıkla karşılaşılan bir durum değildir. Karşıt elektrotlarda da aranan en temel özellik çözelti içerisinde hücre potansiyelinden daha büyük bir voltaja ihtiyaç duymadan ve çalışma elektrotunun yüzeyinde düzensiz akım oluşmasına neden olmadan ilgili reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan faradayik akımı çözeltiye kolayca aktarmasıdır.

3.1.1.c. Destekleyici Tuz (Elektrolit)

İletkenliği sağlamak ve çift tabaka etkisi ile migrasyon akımından kaynaklanan bozucu etkileri en aza indirmek amacıyla elektrokimyasal reaksiyonlarda destekleyici tuzlar kullanılmaktadır. Seçilen tuz, kullanıldığı çözücü içerisindeki çözünürlüğüne, çözücü ortamında bulunan elektroaktif türler ile onlardan elektrokimyasal yolla oluşturulan yeni ürünlere, elektrokimyasal ve kimyasal olarak ilgisi olup olmadığına bakılarak seçilmelidir. Sulu ortamda kullanılabilecek çok sayıda tuz bulunmasına rağmen elektrokimyasal tepkimenin gerçekleştiği ortam organik bir çözücü ise ilgili alternatifler oldukça sınırlı bir hal almaktadır.

Susuz ortam tuzları genellikle, tetraalkil türlerinin Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- ve PF_6^- gibi iyonlardan oluşturulan tuzlarından seçilmektedir. Bu tip organik kökenli tuzların en büyük dezavantajı elektrokimyasal reaksiyon neticesinde elde edilen ürünlerden bilinen saflaştırma yollarıyla ayıramamasıdır. Ortaya çıkan bu durum ise organik fazda çözünebilen lityumperklorat (LiClO_4) gibi bazı inorganik tuzlar kullanarak giderilebilmektedir.

3.1.1.d. Çözücüler

Hemen hemen bütün elektrokimyasal denemeler çözücü ve destek elektrolitten oluşan sıvı ortamı içerisinde gerçekleştirilirler. Günümüz modern şartlarında bile elektrokimyasal uygulamaların çoğunda rahatlıkla kullanılabilen çözücü ve destek elektrolit sisteminden oluşan ikili sistem mevcut değildir. Çözücü seçiminde elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyon için en uygun şartları oluşturmak üzere başlangıç ve sonuç ürünlerinin kimyasal ve elektrokimyasal şartları göz önüne alınarak hareket edilmelidir.

Kullanılacak olan elektrokimyasal çözücüde aranılması gereken olan en önemli özellikler, elektrokimyasal inertlik, yüksek elektriksel iletkenlik, çözücü gücü, kolay saflaştırılabilme, kimyasal inertlik, ucuz maliyet gibi kullanılabilirliği artırıcı hususiyetlerden oluşmalıdır. Bunlardan birkaçına kısaca göz atacak olursak.

Elektrokimyasal inertlik: Burada çözücü, pozitif ve negatif yönde geniş bir potansiyel aralıkta, elektrokimyasal reaksiyonlara iştirak etmemelidir. Dipolar aprotik çözücülerden asetonitril (AN), dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücülerin potansiyelleri oldukça yüksek değerlerdedir. Bu çözücülerden DMF ve DMSO anodik çalışmalar için sahip oldukları düşük oksidasyon potansiyelleri sebebiyle uygun çözücü sistemleri içerisinde yer almazlar.

Elektriksel iletkenlik: Çözücü gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonla ilgili elektrik akımını, iletken tuzun rahatlıkla iletebilmesi için düşük elektriksel direnç sahip olmalıdır. Burada nonpolar çözücüler yüksek elektriksel dirençleri sebebiyle tercih edilmezken, düşük elektriksel dirençleri sebebiyle dipolar-aprotik çözücülerden asetonitril (AN), dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi düşük dirençli çözücüler tercih edilmektedirler.

Çözücü gücü: Çözücü gücünden kasıt, ilgili çözücünün düşük konsantrasyonlarında bile çok miktarda ve çok çeşitli maddeyi çözebilmesidir.

Kimyasal ilgi: Çözücü ne elektroaktif başlangıç ürünüyle nede elektroaktif çıkış ürünleriyle kimyasal reaksiyonlara girmemelidir, fakat hiçbir çözücü kimyasal olarak tam manasıyla inert değildir. Burada dikkat edilecek husus eğer proses katyonik yada elektrofilik ürünler veriyorsa nükleofilik çözücüler (asetonitril gibi) kullanılmamalıdır. Eğer proses anyonik ürünler veriyorsa bu sefer elektrofilik çözücülerden kaçınılmalıdır. Tüm bunlara ilaveten metilen klorür (CH_2Cl_2), su (H_2O), etanol (CH_2OH), metanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) gibi protik ve aprotik çözücüler elektrokimyada aktif olarak kullanılan çözücü sistemlerindendir.

3.1.1.e. Potansiyostat

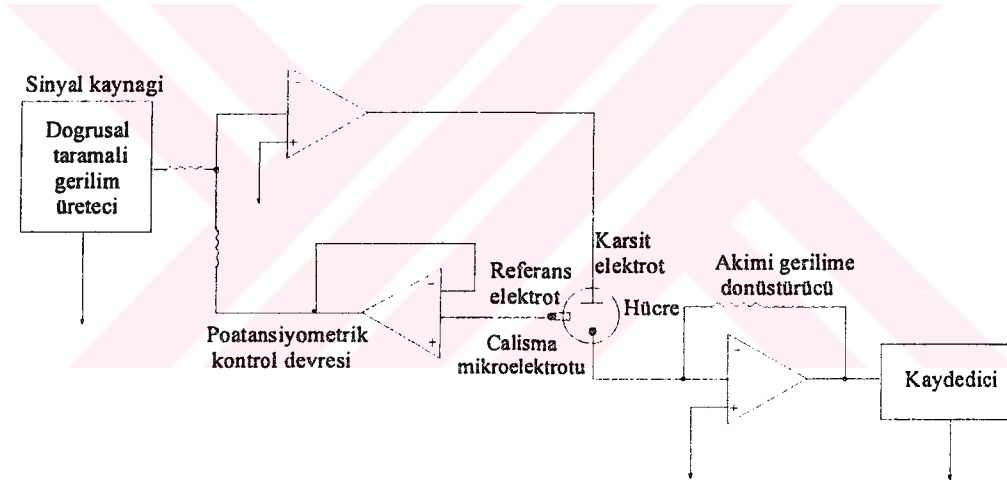
Elektrokimyasal çalışmaların hemen hemen tümü potansiyelin tam olarak bilindiği sistemlerde gerçekleştirilmek zorundadır. Elektrokimyasal çalışma potansiyelinde her hangi bir değişikliğe neden olmadan gerekli akımı sağlayan sisteme potansiyostat denmektedir.

Üç elektrotlu hücre sisteminin bağlı olduğu bir potansiyostat da elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği hücrenin potansiyelinin ölçülmesinde kullanılan işlemsel yükselteçlerde, elektrokimyasal hücrenin elektrotlarının birisine güç kaynağı bağlanmıştır ve I ile gösterilen elektriksel akımı üretmektedir ayrıca bu elektrotun bağlı olduğu işlemsel yükselticinin girişindeki direnç çok yüksektir, bu nedenle elektrottan geçen akım tamamen R direnci üzerinden geçmektedir. Dolayısıyla işlemsel yükselticinin dışındaki potansiyel Ohm kanunu kullanılmak suretiyle aşağıdaki 3.3 eşitliği uyarınca verilmektedir.

$$I = -\frac{E_{\text{çıkış}}}{R} \quad (3.3)$$

Elektrokimyasal hücredeki akım giriş direncinden ayrı olarak yüksek çıkış potansiyeli ile de bağlantılıdır. Bu nedenle potansiyostatın ilgili kısımları, $E_{\text{çıkış}}$ ve R direncini ölçerek hücreden geçen akımı hesaplamaktadırlar. Potansiyostat da işlemsel yükselteç çalışma elektrotuna bağlıdır (şekil 3.4 c), referans elektroda ise ayrıca bir potansiyel

izleyicisi bağlıdır (şekil 3.4 işlemsel yükselteç B). Buraya bağlı olan potansiyel izleyicisi hücreden hiçbir akım geçmez durumdayken sürekli referans elektrotun potansiyelini ölçmektedir. İşlemsel yükselteç B nin çıkışında bulunan ve referans elektroda ait potansiyel işlemsel yükselteç A nın girişine bağlanmak suretiyle devre tamamlanır. A daki işlemsel yükseltecin görevi, i. elektrokimyasal hücredeki sayım ve çalışma elektrotları arasındaki akımı sağlamak. ii. referans ile çalışma elektrotu arasındaki akımı sağlamak, iii. referans ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkını doğrusal taramalı potansiyel üreticinin belirlediği potansiyel de tutmak ve iv. sistemin çalışmasında, doğrusal taramalı potansiyel jeneratörü, referans ve çalışma elektrotları arasındaki potansiyeli doğrusal olarak artırmaktır.



Şekil 3.4. Üç elektrotlu sisteme sahip doğrusal taramalı voltametri için kullanılan potansiyostatın şematik gösterimi

3.1.2. Spektroelektrokimyasal İncelemelerde Kullanılan Materyaller

Optik ve elektrokimyasal metotları spektroelektrokimya adı altında birleştirerek kullanmak birçok inorganik, organik ve biyolojik redoks sistemi için son otuz yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır (Heinneman and Kuwara 1976). Bu tip elektrokimyasal çalışmalarda moleküllerin kendilerine has moleküler özelliklerinden kaynaklanan optik davranışlarından elde edilen veriler elektrokimyasal davranışların açıklanmasında

oldukça etkili olurlar. Spektroelektrokimyasal yollarla gerçekleştirilen çalışmalar, reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ile kinetik ve termodinamik parametrelerin kağıda dökülmesinde çok büyük faydası vardır. Optikçe geçirgen (transparan) elektrotlar (OTEs) üzerlerine gelen ışığın yüzeylerinden ve üzerlerine tutturulmuş olan yapılardan geçmesine imkan verirler. Bu amaçla altın, gümüş, nikel gibi metallerden hazırlanan ince tabakalara 10-30 μm lik delikler açılarak elde edilen elektrotlar kullanılacağı gibi, SnO_2 ve In_2O_3 inorganik yarıiletken oksitlerle kaplı cam ve kuvarz transparan elektrotlarda rahatlıkla kullanılabilir (Kuwara and Palmer 1984, Andrevs and Brewster 1982).

SnO_2 ve In_2O_3 OTE'ler inorganik yarıiletken oksitler oldukça yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahiptir. Özellikle SnO_2 için bu değer daha yüksektir ve sulu ortamda 5,0 V'a kadar artabilir. Böylece potansiyel aralığı, incelemeler için çok geniş oksidasyon ve redüksiyon aralığına izin verir. Çalışma amacına ve kullanılan ışın kaynağına bağlı olarak çok farklı tipte spektroelektrokimyasal hücreler kullanılabilir (Howkridge *et al.* 1973, 1977). En basit tasarım elektrokimyasal hücre olarak geleneksel bir küvetin kullanımıdır.

Çalışmalarımızda UV-Vis-NIR spektrumları farklı zaman aralıklarıyla Shimadzu UV-3101 PC-NIR taramalı spektrofotometre ile kaydedildi. 2-AF ye ait polimer ince filmi ITO (indium tin oxide) kaplı cam çalışma elektrotu üzerine depozit edildi ve numune ışık demetinin yoluna yerleştirildi.

3.1.3. Monomerler İçin Kullanılan Materyaller

3.1.3.a. Monomerin eldesi

%97,0 saflıktaki 2-aminofloren molekülü Fluka firmasından satın alınmıştır.

2-Aminofloren (% 97.0, renksiz kristal, m.p: 124-128 $^{\circ}\text{C}$). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,215-7,715 (m, sH, ArH), 6,87 (bs, 1H, ArH), 6,71 (dd, 1H, ArH), 3,84 (s,

^1H , CH_2), 3,74 (bs 2H NH_2). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 147,86, 147,205, 144,33, 144,221, 134,991, 128,7, 127,130, 126,82, 122,694, 120,635, 116,027, 113,852, 38,89. FTIR (KBr) 3360, 3347, 2900, 1616, 1455, 729, 764, 830.

3.1.3.b. Çözücüler ve Saflaştırılması

Kloroform: Sırasıyla derişik HCl, su, doyun NaHCO_3 ve tekrar su ile yıkandı. CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Atmosfer basıncında destillenerek saflaştırıldı.

3.1.3. c. Kullanılan Cihazlar

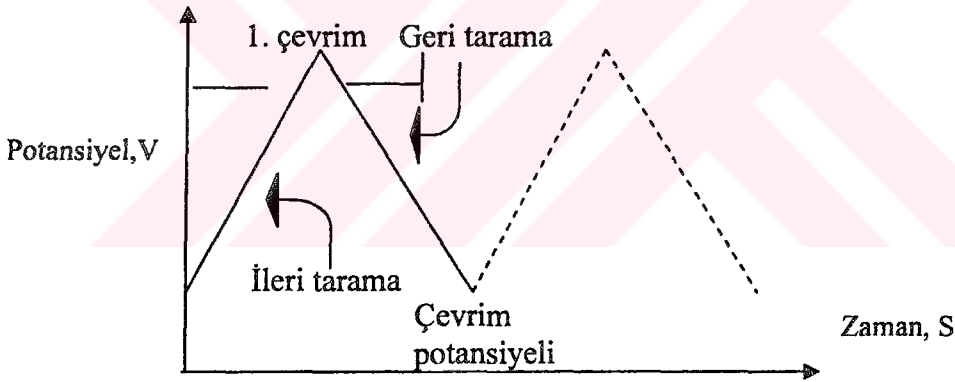
NMR	: ^1H -NMR Varian 200 MHz Spektrometre ^{13}C -NMR Varian 50 MHz Spektrometre ^1H -NMR Varian 400 MHz Spektrometre ^{13}C -NMR Varian 100 MHz Spektrometre
FTIR	: PerkinElmer FTIR spektrofotometre
Spekular Reflektans	: PerkinElmer FTIR spektrofotometre
UV-Vis-NIR	: Shimadzu- UV-Vis-NIR Spectrophotometer PC 3101
Lüminesans	: Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC
Morfolojik görüntüler	: Molecular Imaging Model PicoScan STM/AFM

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

3.2.1.a Dönüşümlü Voltametri

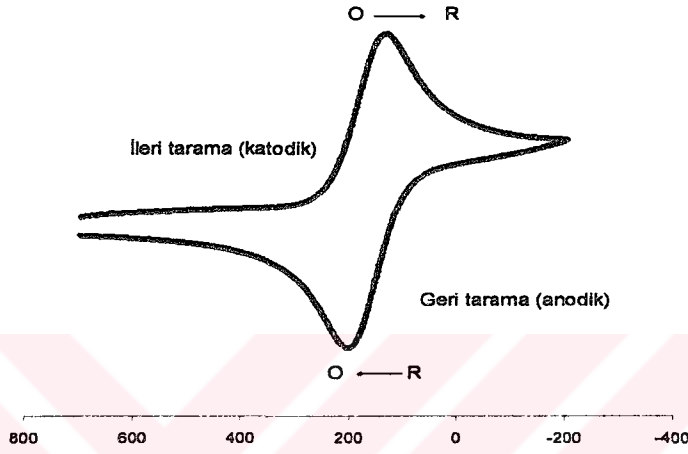
Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Bu tekniğin gücü, redoks prosesleri ile ilgili termodinamik bilgiler ile reaktant türlerin gerçekleştirdiği absorpsiyon prosesleri hakkında hızlı ve etkin bilgiler sağlamasından kaynaklanmaktadır. Elektroanalitik çalışmaların ekserisinde, dönüşümlü voltametri yapılan ilk çalışmadır. Bilhassa redoks potansiyellerinin belirlenmesinde ve redoks sistemini oluşturan türler üzerinde ortamın (pH, konsantrasyon vb) etkisini araştırmak için çok önemli imkan sağlamaktadır. Dönüşümlü voltametri karıştırılmayan çözeltilerde, çalışma elektrotuna üçgen potansiyel dalga fonksiyonu olarak adlandırılan ve zamana bağlı olarak belirli tarama hızında ileriye doğru uygulanan potansiyele bağlı taramanın geri taramada da aynen uygulandığı teknik ile gerçekleştirilir. Bura da eğer gerekirse tarama aynı şartlar içerisinde defalarca tekrarlanabilir.



Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman grafiği

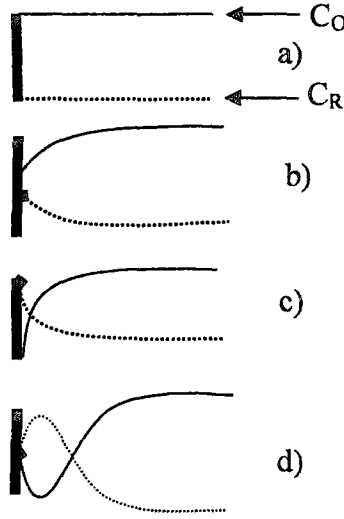
Tarama süresince potansiyostat uygulanan potansiyele bağlı olarak elde edilen akımı ölçer. Akımın ölçülmesi sırasında, elde edilen akım potansiyel eğrilerine ise voltamogram denmektedir. Dönüşümlü voltamogramlar zamana bağlı olarak türetilen çok sayıda fiziksel ve kimyasal bağıntının ürünüdür. Şekil 3.6'da dönüşümlü redoks çiftlerinin oluşturduğu voltamogram görülmektedir. Burada Ox türünün yalnızca başlangıçta olduğunu farz edersek; negatif yönde devam eden taramadaki oksidasyonun başlamadığı ilk kısımda, redoks potansiyellerinin karakteristik E^0 değerlerine yaklaştıkça, katodik akım artmaya başlar. İndirgenme potansiyellerinin yer aldığı

potansiyel aralığına döndüğünde, potansiyel taramanın doğrultusu değişir. Ters yöndeki taramada, R (ileri taramanın ilk yarısında oluşup yüzeyin kenarında biriken) molekülleri O türüne doğru yeniden okside olarak anodik pik akımının artmasına neden olurlar.



Şekil 3.6 $O + ne^- \leftrightarrow R$ redoks prosesine ait tipik voltamogram

Dönüşümlü voltametri de ki karakteristik piklerin yapısı elektrot yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının etkisiyle şekillenir. Anlatılan bu hal en iyi potansiyel tarama süresince oluşan konsantrasyon mesafe profilleri ile anlaşılır. Şekil 3.7 reaktant ve ürünler için değişik zaman aralıklarında a) başlangıç, b) ve d) redoks çiftinin formal potansiyel değerlerindeki, c) ise reaktanta ait yüzey konsantrasyonunun 0'a ulaştığı andaki konsantrasyon gradientidir. Burada yüzey konsantrasyonunda meydana gelen sürekli değişiklikler, difüzyon tabakasının kalınlığındaki artışla orantılıdır.



Şekil 3.7 O ve R elektroaktif türlerine ait konsantrasyon profilleri

Dönüşümlü voltamogramlar çok çeşitli parametreler eşliğinde karakterize edilebilirler. Bu parametreler niceleyici olarak da gözlenebilen piklere ait akım ve potansiyel değerleridir ve Nicholson-Shain kriterlerinin teşhise dayalı yaklaşımlarının veri tabanlarını teşkil ederler.

3.2.1.b Dönüşümlü Sistemler

Dönüşümlü olan her redoks çifti için 25 °C 'de pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

$$I_p = 0.4463 nFA \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} C^0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'de itibariyle, n alınan verilen elektron sayısı, A elektroda ait yüzey alanı (cm^2), D difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C konsantrasyon ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), V potansiyel tarama hızını ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) ifade eder. Akım konsantrasyon hem de tarama hızının kare köküyle doğrusal değişmektedir. I_{pi}/I_{pf} 'nin hem oranı her bir dönüşümlü çift için biri değerdedir. Ayrıca bu pik oranları, redoks prosesini takip eden kimyasal sistemden etkilenmektedir. Potansiyel eksenini üzerindeki pik pozisyonu, redoks sisteminin formal potansiyeline göre

belirlenir. Dönüşümlü bir sistemin formal potansiyeli E_{pa} ve E_{pc} arasında merkezlenmiştir (3.5).

$$E_0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3.5)$$

Dönüşümlü bir sistem için pik potansiyelleri arasındaki ayrım eşitlik 3.6 ile verilir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.59}{n} V \quad (3.6)$$

Bu yüzden bir sistem için nerst davranışı gösterip göstermediği pik ayrımlarından ve alınan verilen elektron sayılarından anlaşılır. Hızlı ve tek bir elektron alışverişine sahip dönüşümlü bir sistem için ΔE_p 59 mV luk bir değere sahip olmalıdır. Anodik ve katodik pik potansiyelleri ve ilgili voltamogramın şekli tarama hızından tamamıyla bağımsızdır.

3.2.1.c Dönüşümsüz ve Yarı Dönüşümlü Sistemler

Dönüşümsüz sistemlerde, her bir pikin hacmi küçük ve yayvan şekillidir. Tümüyle dönüşümsüz sistemler pik potansiyelinin tarama hızıyla olan değişimiyle karakterize edilirler.

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[-0.78 + \ln \frac{k_1}{D_0^{1/2}} - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \nu \right) \right] \quad (3.7)$$

α transfer katsayısı n_a yük transferinde kullanılan elektron sayısıdır. Bu sebepten E_p E_0 dan daha pozitif potansiyel değerlerde ortaya çıkar. Piklerin bağımsız olarak

yerleşimleri, tarama hızında gerçekleştirilen değişikliklerle ayarlanabilir. Bu sebepten voltamogram αn düştükçe uzamaktadır (drew out olma durumu). Dönüşümsüz sistemlerde pik akımı 3.8 eşitliği ile verilir.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} C^0 \nu^{1/2} \quad (3.8)$$

3.2.1.d Reaksiyon Mekanizmalarının Araştırılması

Dönüşümlü voltametrinin en önemli uygulamalarından biri redoks proseslerinden önce yahut sonra meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile ilgili kalitatif teşhis verilerini aydınlatmaktır. Elektrokimyasal süreç içerisinde gerçekleşen reaksiyonları ifade edebilmek amacıyla, E harfi elektrokimyasal basamakları, C harfi ise kimyasal basamakları ifade edebilmek amacıyla kullanılır. Elektroaktif türlerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonunu direkt etkileyen kimyasal reaksiyon, organik ve inorganik sistemler için oldukça önemlidir. Voltamogramın şeklindeki değişiklikler reaktant ile ürün arasındaki yarıştan kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal sistem eğer bir kimyasal reaksiyon tarafından takip ediliyorsa bu durum EC sistemi olarak ifade edilir.



Bu tip reaksiyonlarda ilgili voltamogramda tarama hızına bağlı olarak küçük bir dönüşüm piki gözlenecektir, çünkü elektrokimyasal yolla oluşan ürün elektrot yüzeyinden kimyasal reaksiyon neticesinde uzaklaşacaktır. Bu nedenle oranı 1'den I_{pi}/I_{pf} bu sebepten küçük olacaktır. Ayrıca burada pik oranlarının tamamı kimyasal basamağın hız sabitini belirlemede kullanılabilir. Bazı hallerde kimyasal basamağın hız sabiti o kadar yüksektir ki elektrokimyasal ürün tümüyle kimyasal yolla dönüşüme uğrar ve hiç geri dönüşüm piki gözlenmez.

CE tip bir mekanizmada yavaş bir kimyasal reaksiyonu normal hızdaki bir elektrokimyasal reaksiyon takip ediyor olabilir. Bu tip durumlarda $\dot{I}_{pi}/\dot{I}_{pf}$ genellikle büyük olur ve bazı durumlarda bu oran aşırı büyüyebilir. Dönüşüm piki birleşik kimyasal reaksiyondan etkilenmez ve tarama hızının kareköküyle herhangi bir artış da göstermez.

ECE tip reaksiyonlarda ise kimyasal basamak iki ayrı elektrokimyasal basamağın arasında gerçekleşir. Buradaki olayda dönüşümlü voltamogram sahip olduğu iki ayrı redoks prosesi sebebiyle kolaylıkla ayırt edilebilir. Bu sebepten kimyasal basamağın hız sabiti iki redoks çiftine ait dönüşümlü voltametrik pikden elde edilen veriler sebebiyle rahatlıkla hesaplanabilir. ECE tip reaksiyonlar ile ilgili bir diğer husus ise bu tip mekanizmaların bünyelerinde çok sayıda oksidasyon basamağını barındırmasıdır.

a: Dönüşümlü elektron transferi	$E: O + e^- \rightleftharpoons R$
b: CE mekanizması	$C: Z \rightleftharpoons O$
	$E: O + e^- \rightleftharpoons R$
c: EC mekanizması	$E: O + e^- \rightleftharpoons R$
	$C: R \rightarrow Z$
d: EC mekanizması	$E: O + e^- \rightleftharpoons R$
	$C: R \rightleftharpoons Z$
e: Katalitik mekanizma	$E: O + e^- \rightleftharpoons R$
	$C: R + Z \rightarrow O$

Şekil 3.8. Farklı mekanizmalar için akım ve potansiyelin tarama hızına bağımlılığı

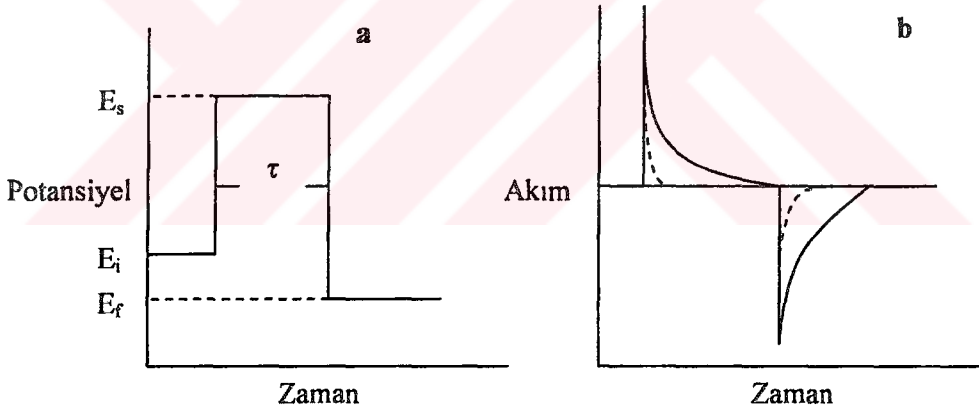
3.2.1.e. Potansiyel Adım Teknikleri

Potansiyel adım tekniklerinden biri olan kronoamperometride, uyarma sinyali şekil 3.24.a'da görüldüğü gibi kare-dalga voltaj sinyalidir. Çalışma elektrotunu potansiyeli faradayik bir akımın meydana gelmediği bir değerden (E_i) elektroaktif türlerin yüzey

konsantrasyonunun etkili bir şekilde sıfır olduğu potansiyele (E_s) t zamanında değiştirilir.

Potansiyel ya deneyin sonuna kadar E_s potansiyelinde sabit tutulur yada τ gibi bir zamandan sonra E_f final potansiyeline geri sıçranır. Bu ikinci yöntem geri çevirmeli konoamperometri adını alır. Elde edilen cevaplar zamanın fonksiyonu olarak akım şeklinde kaydedilir.

Şekil 3.24.b'de kalın çizgilerle ifade edilen tipik geri çevirmeli potansiyel adım konoamperogram görülmektedir. Kesikli çizgiler sadece destekleyici elektrolit içeren bir çözelti için background cevabını gösterir. Potansiyel step oksidantın redüktanta redüksiyonu sonucu (yada redüktantın oksidanta oksidasyonu) olarak bir ani akım ile başlar ve akım zamanla elektroliz prosesi ile hızla düşer.



Şekil 3.9. Konoamperometride (a) uyarma sinyali ve (b) akım-zaman cevabı

Bu yöntemde akım-zaman ilişkisi Cottrell eşitliği olarak bilinen

$$I_{sk} = nFAC^0 \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.10)$$

eşitliği ile verilir.

Kronoamperometri, difüzyon katsayısı, elektron transfer sayısının hesaplanması ve heterojen elektron transferini takip eden homojen kimyasal reaksiyonlar için mekanistik bilgi verebilir

3.2.2.a. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

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

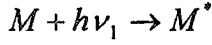


M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon türünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ($10^{-8}/10^{-9}$ s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

3.2.2.b. Fotofiziksel Proseslere Dayanan Yöntemler

Bir molekül uygun enerjili fotonlarla etkileştirildiğinde uyarılmış hale geçer. Uyarılmış molekül, bu kararsız durumdan fazla enerjisini üç farklı şekilde vererek kurtulabilir. Böylece molekül temel hale döner. Molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir. Bu şekilde bir ışık yayılması (ışık emisyonu) olayı genel olarak lüminesans olarak adlandırılır. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olarak sağlayacak kadar yakın ise ışık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla

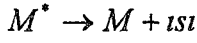
enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yolla da atabilir. Uyarılmış türlerin yeni türler oluşturmak için ayrışmasıyla da durulma gerçekleşebilir. Bu olaya fotokimyasal reaksiyon denir.



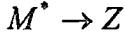
(Uyarılma)



(Lüminesans)

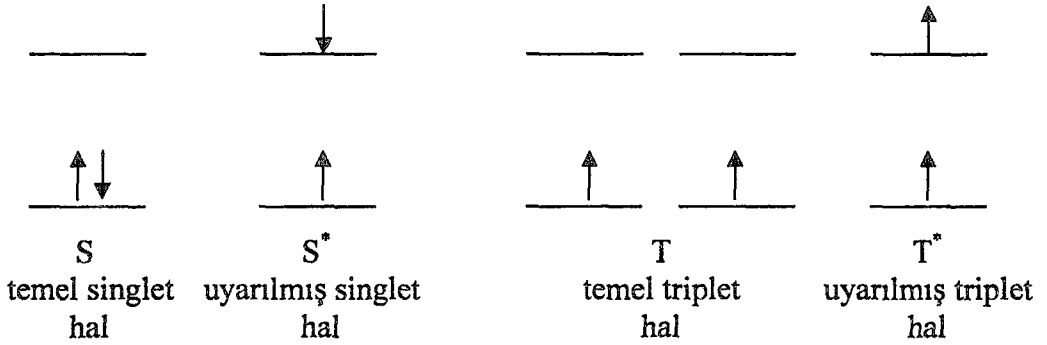


(Işımasız Proses)



(Fotokimyasal Proses)

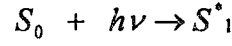
Bir molekülün elektronlarından biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında singlet ya da triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Triplet halde ise iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Şekil 3.10'da singlet ve triplet haller gösterilmiştir. Burada oklar spin yönünü göstermektedir.



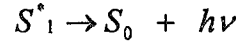
Şekil 3.10. Singlet ve triplet haller

Uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm veya temel hal ile uyarılmış haller arasındaki transferler, fotofiziksel prosesler olarak tanımlanır. Bir molekülde gözlenebilecek önemli fotofiziksel prosesler kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir.

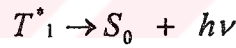
i-Absorpsiyon: Singlet temel halden (S_0) singlet uyarılmış hale (S_1^*) olan ve spektroskopik olarak müsaade edilen bu geçiş singlet-singlet absorpsiyonu olarak da bilinir. 10^{-15} saniye gibi bir zaman da gerçekleşir.



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

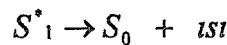


Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Genel olarak fosforesans, triplet uyarılmış halden (T^*) singlet temel hale olan ışımalı elektronik bir geçiştir. Fosforesans, floresanstan daha yavaş bir prosestir (Turro 1978).

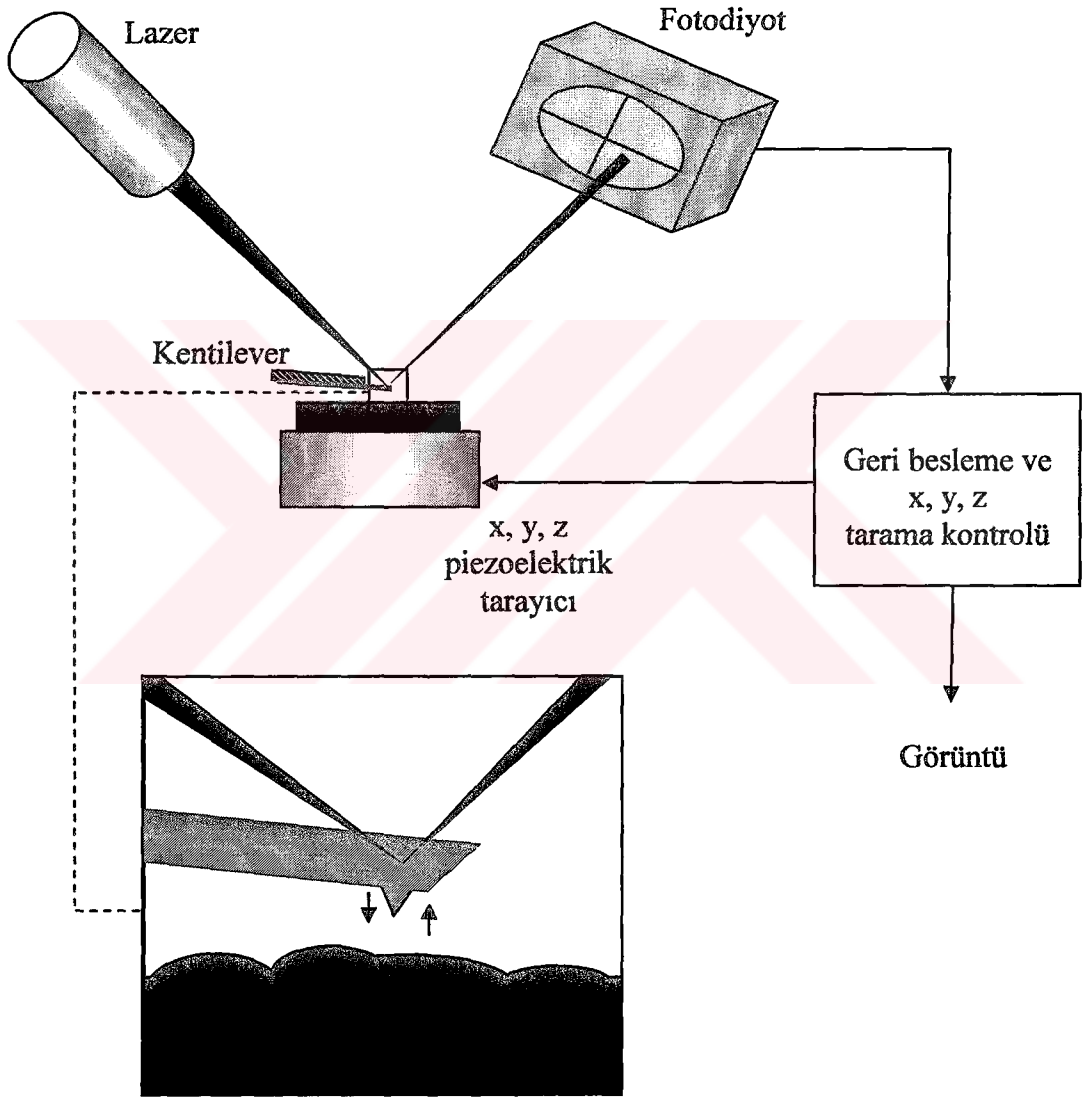


iii-Titreşimsel Durulma: Elektronik uyarılma sırasında bir molekül bir çok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Ancak çözelti ortamında uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu enerji kaybedilir.

iv-İç Dönüşüm: Bu proseste sistem enerjisini moleküler çarpışmalarla çevresine ısı olarak yayar. Uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri arasında veya singlet uyarılmış halden singlet temel hale ışımasız geçişlerde gerçekleşir.

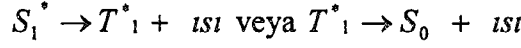


ubuęunun ve ucun fiziksel niteliklerine bağlıdır. Denge ubukları (kentilever) oldukça küçük ve hassas parçalardır. Denge ubukları yaklaşık olarak on, yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekli uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir.



şekil 3.11. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) ucunun şematik görünüşü

v-Sistemler Arası Geçiş: Bu proses, singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış hale olabileceği gibi triplet uyarılmış halden singlet temel hale de olabilir. Bu olay ışımasız bir elektronik geçiş türüdür.



3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

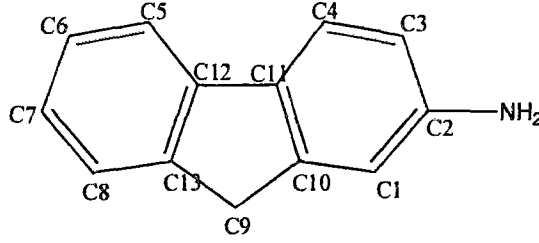
Atomik kuvvet mikroskobu bir yüzeyin özelliklerini inceleme olanağı sağlar ve aksine burada kullanılacak örnekler iletken olmak zorunda değildir. Dolayısıyla AFM iletken olmayan numunelere de uygulanabilir. AFM sayesinde hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür. Ancak AFM, bilinen diğer morfolojik araştırma tekniklerine kıyasla daha düşük rezölüsyona sahiptir.

AFM örnek yüzeyini algılama metodu bakımından da diğer tekniklerden oldukça farklıdır. AFM tipi ile örnek arasında akım değil, elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. AFM'de silikon, silikonoksit veya silikonitritten yapılmış keskin bir tip kintilever adı verilen ve belli bir güç sabitine yani çok hassas bir esnekliğe sahip materyale bağlanmıştır. Kintileverin yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçlerin oluşumu nedeniyle kintileverde bir eğilme olur ve bu eğilmenin ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir.

Şekil 3.11, ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerinde ki bir noktadan yansıtılarak pozisyona duyarlı, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, kintileverin aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir ifadeyle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskobunda tünel akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir. Bir atomik kuvvet mikroskobun performansı denge

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. 2-Aminofloren



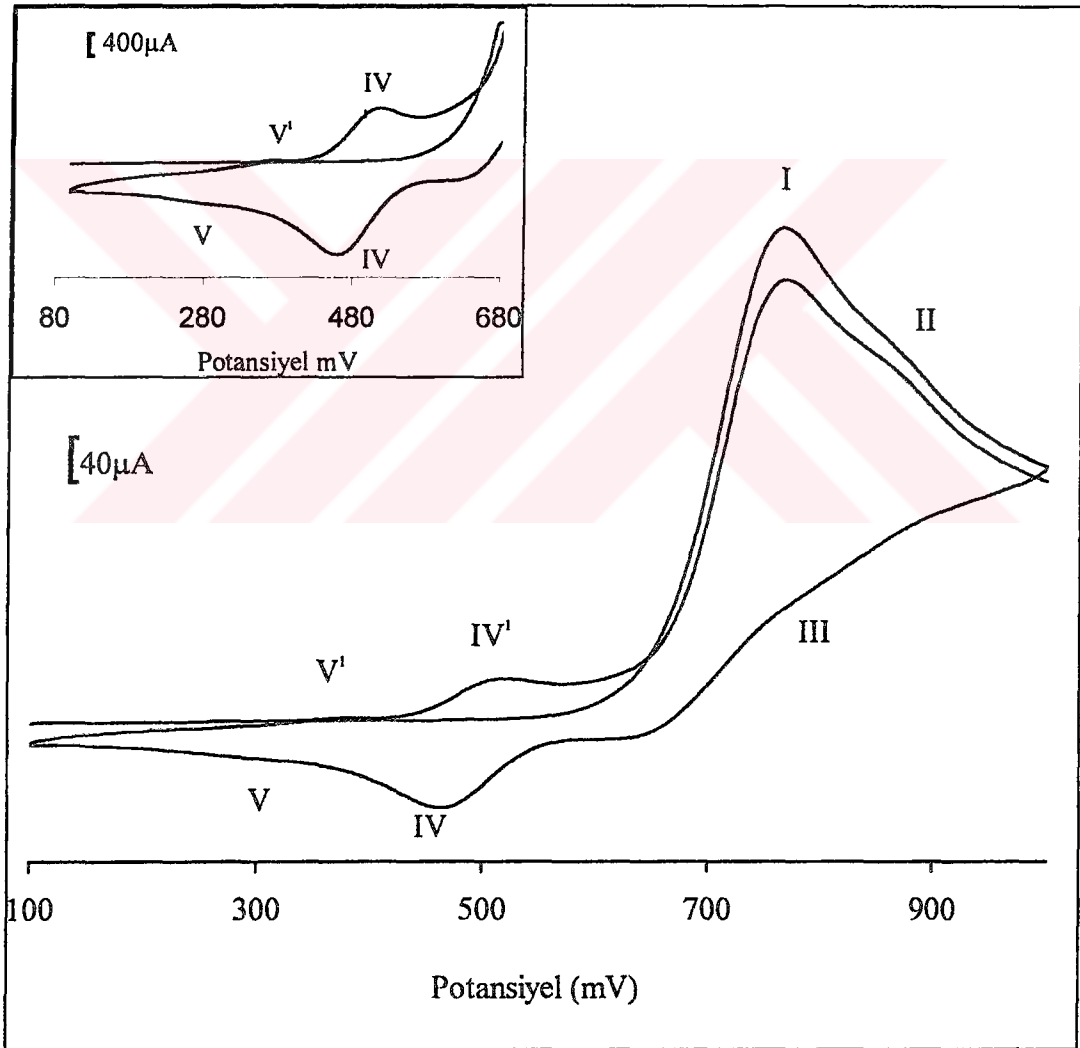
2-Aminofloren (2-AF)

Süstitue floren türevleri, optikçe aktif olmalarının yanında elektrokromiklik, p-n katkılanabilme gibi oldukça önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler (Berhelot *et al* 1980). Bu türlere ait polimerler camı karbon, altın, platin, ITO gibi elektrotlar yüzeyine kolayca elektrodpozit edilebilirler (Scott *et al* 1999). 2-Aminofloren gibi elektron verici gruplarla donatılmış olan floren türevleri, düşük pozitif potansiyellerde verdikleri elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde, elektroaktif dimer ve polimer yapıları oluşturabilirler (Önal *et al* 2004).

Bu nedenle 2-AF molekülünün elektrot yüzeyinde gerçekleştirdiği elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ortaya çıkan türleri ve genel reaksiyon mekanizmasını aydınlatabilmek amacıyla, ilk olarak monomerin değişik konsantrasyonlarındaki çözeltilerinde, farklı tarama hızlarında ki elektrokimyasal davranışını, dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak araştırdık.

4.1.1. 2-Aminofloren Molekülünün Elektrokimyasal Davranışı

Organik moleküllerin elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının tümü, karmaşık elektrokimyasal ve kimyasal basamakların oluşturduğu tepkime serileri üzerinden gerçekleşir (Evans 1989). Bu nedenle sübstitüe aromatik amino bileşiklerinin önemli bir üyesi olan 2-Aminofloren (2-AF) molekülünün elektrokimyasal davranışı incelendi.



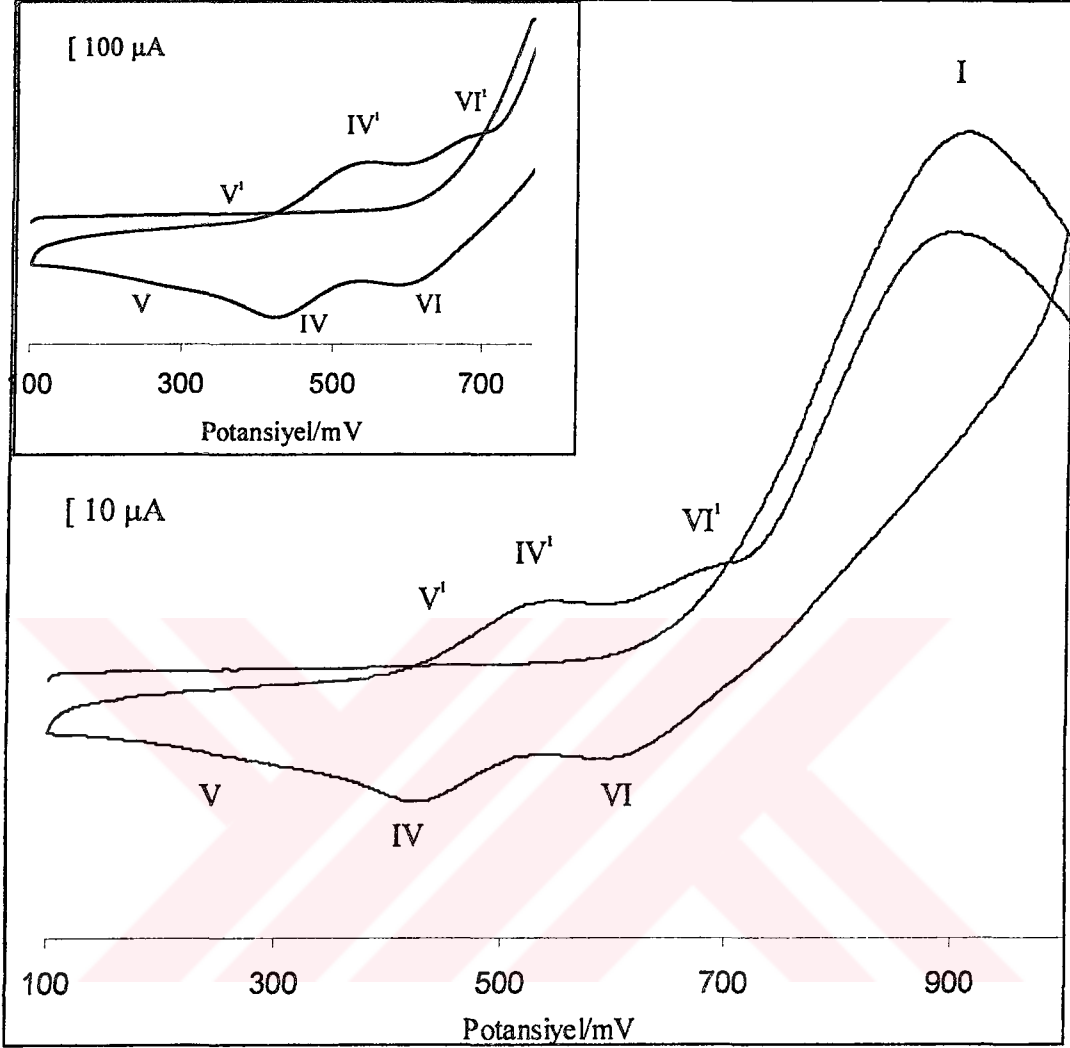
Şekil 4.1. 6,0 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm²) 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram, potansiyel tarama aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0 V

2-Aminoflorenin katı elektrot üzerinde heterojen olarak gerçekleşen elektrokimyasal davranışını aydınlatabilmek amacıyla, oda sıcaklığında 0,10 M TBAPF₆ içeren susuz asetonitril çözeltisi içerisinde, Pt disk elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1'de, 6,0 mM 2-AF molekülü içeren susuz asetonitril çözeltisi içerisinde 100-1000 mV potansiyel aralığında alınmış olan dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Pozitif yönlü olarak başlatılan taramada, Ag/AgCl/NaCl(jel) referans elektrota karşın alınan ölçümlerde ilk olarak 760 mV potansiyelde 2-AF molekülünün Pt elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine ait I numaralı oksidasyon piki ve hemen ardından 870 mV da küçük bir omuz şeklindeki II numaralı, ikinci bir yükseltgenmeye karşılık gelen bir pik daha görülmektedir.

Aynı tarama hızında, taramanın yönü bu kez negatif (katodik) yöne doğru çevrildiğinde, 766 mV'da elde edilen I numaralı anodik pikin indirgenmesine ait herhangi bir geri dönüşüm pikine rastlanmazken, 870 mV'da görülen II numaralı zayıf anodik pike ait 810 mV değerinde yine omuz şeklinde III numara ile gösterilen zayıf bir indirgenme pikine rastlanmaktadır. Negatif yöndeki taramaya devam edildiğinde sırasıyla, 455 ve 290 mV'da IV ve V numarayla gösterilen yeni türlere ait indirgenme piklerine görülmektedir. Başlangıç potansiyelinden yeniden pozitif potansiyellere doğru tarama yaptığımızda ise, 370 mV da V' ve 520 mV da ise IV' ile gösterilen ve ilk taramada gözlenmeyen yükseltgenme pikleri görülmektedir.

Benzer voltametrik çalışmalar farklı konsantrasyon ve farklı tarama hızları için yapıldığında, seyreltik monomer konsantrasyonu ($C_m < 1,0$ mM) ve yüksek tarama hızlarında ($v > 1$ V/s) I numaralı pikin eşiğinde ortaya çıkan, VI (596 mV) ve VI' olarak ifade edilen yeni birer yükseltgenme ve indirgenme piki gözlemlendi (şekil 4.2).

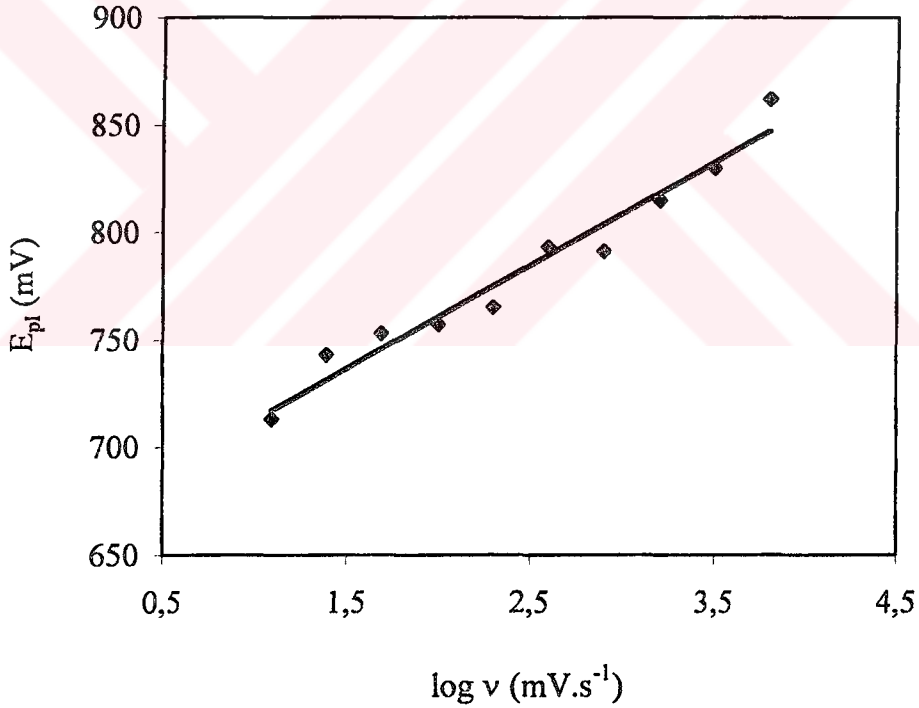


Şekil 4.2. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm²) 5 V/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0V

Şekil 4.1'deki düşük ve şekil 4.2'deki yüksek tarama hızlarında alınmış olan voltamogramlarda elde edilen elektroaktif türlerin birer redoks çifti oluşturup oluşturmadığını anlamak amacıyla, 100-1000 mV arasında gerçekleştirilen potansiyel taramasının çevrim potansiyelini her seferinde 50 mV daha pozitif potansiyele çekmek suretiyle 800 mV sınırına kadar getirerek voltamogramlar alındı. Bu voltametrik sonuçlar IV/IV', V/V' ve VI/VI' ile gösterilen elektroaktif türlerin birer redoks çifti olduğunu göstermektedir.

2-AF molekülünün oksidasyonu esnasında ortaya çıkan I numaralı anodik pikin konsantrasyon ve tarama hızına bağlı olarak sergilediği davranışlardan elde edilen sonuçlar, elektrot yüzeyinde gerçekleşen oksidasyondan sonra ne gibi kimyasal reaksiyonların gerçekleştiğini ve ayrıca oluşan türün elektrot yüzeyinden ayrı olarak çözelti ortamında da reaksiyona girip girmediği hakkında bilgi verir (Petrovich *et al* 1964, Amatore *et al* 2002).

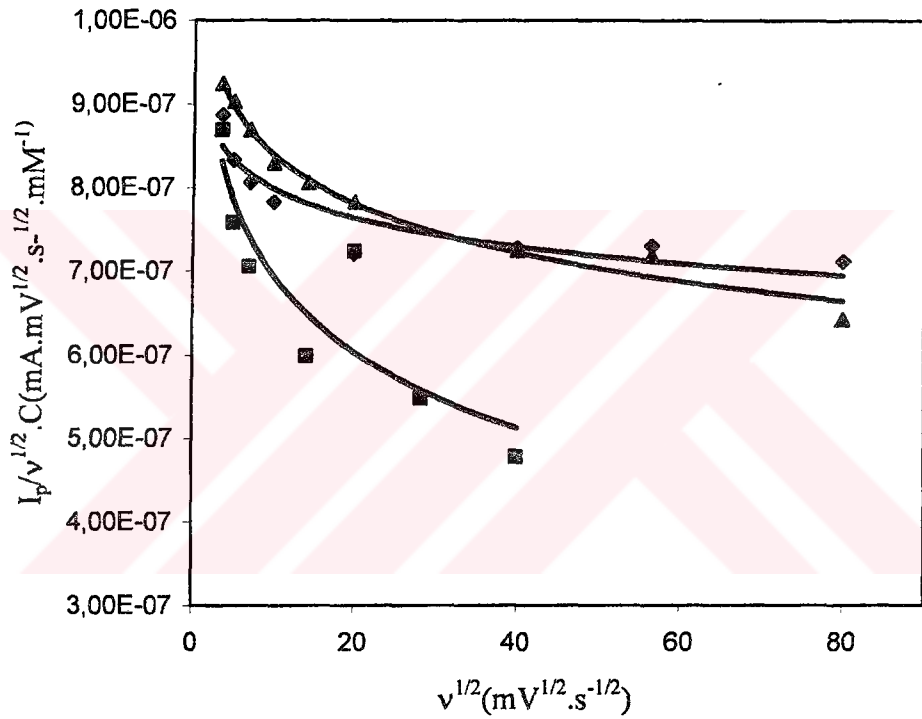
Bu amaçla 3,0 mM monomer içeren asetonitril çözeltisi içerisinde farklı tarama hızları için alınan ölçümler, I numaralı pike ait pik potansiyeline ait değerler giderek pozitif potansiyellere doğru kaydığı görülmektedir (şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Pik potansiyelinin tarama hızı ile değişimi

Burada I numaralı pik potansiyelinin (E_{p1}) tarama hızının logaritması ($\log v$) ile olan doğrusal artışı, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektron transferini oldukça hızlı bir homojen kimyasal reaksiyonun takip ettiğini ve gerçekleşen bu reaksiyonun hem elektrot yüzeyinde hem de çözelti fazında devam ettiğini göstermektedir.

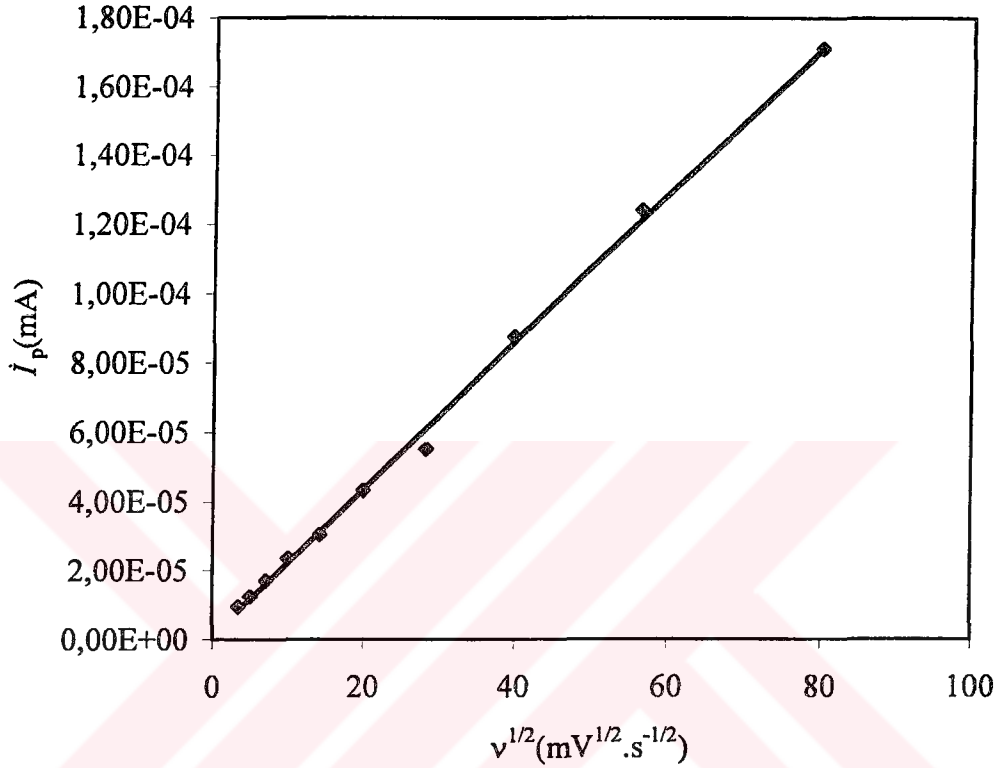
Monomerin değişik konsantrasyonlarından elde edilen pik akımı (I_p) değerlerinden hesaplanan akım fonksiyonu değerlerinin tarama hızının kare köküne bağlı olarak gösterdiği üstel azalma da (şekil 4.4.), potansiyel-tarama hızı grafiğinden elde edilen verilerle uyumlu olarak elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların tek basamak üzerinden yürümediğini, yani birinci dereceden çok daha yüksek bir kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir (Vettorazzi *et al* 1981, Young *et al* 1991).



Şekil 4.4. 2-Aminofloren molekülü için farklı monomer konsantrasyonlarında C=3,0 mM (■), C=6,0 mM (◆), C=25,0 mM (▲) akım fonksiyonunun (ψ) tarama hızına olan bağımlılığı

Elektrokimyasal aktivite gösteren organik moleküllerde, ilgili türün yükseltgenip indirgenmesine dair hesaplanan pik akımlarının artan tarama hızıyla birlikte artması ve doğrusal bir davranış sergilemesi, o türün yüzeyde elektrokimyasal olarak tutunduğunu göstermektedir (Ekinci *et al* 2000). 3,0 mM 2-AF molekülü içeren çözelti içerisinde ölçülen değerlerden yola çıkarak, I numaralı oksidasyon pikine ait pik akımının tarama hızıyla değil de tarama hızının kare köküyle doğrusal bir artış sergilediği gözlenmiştir

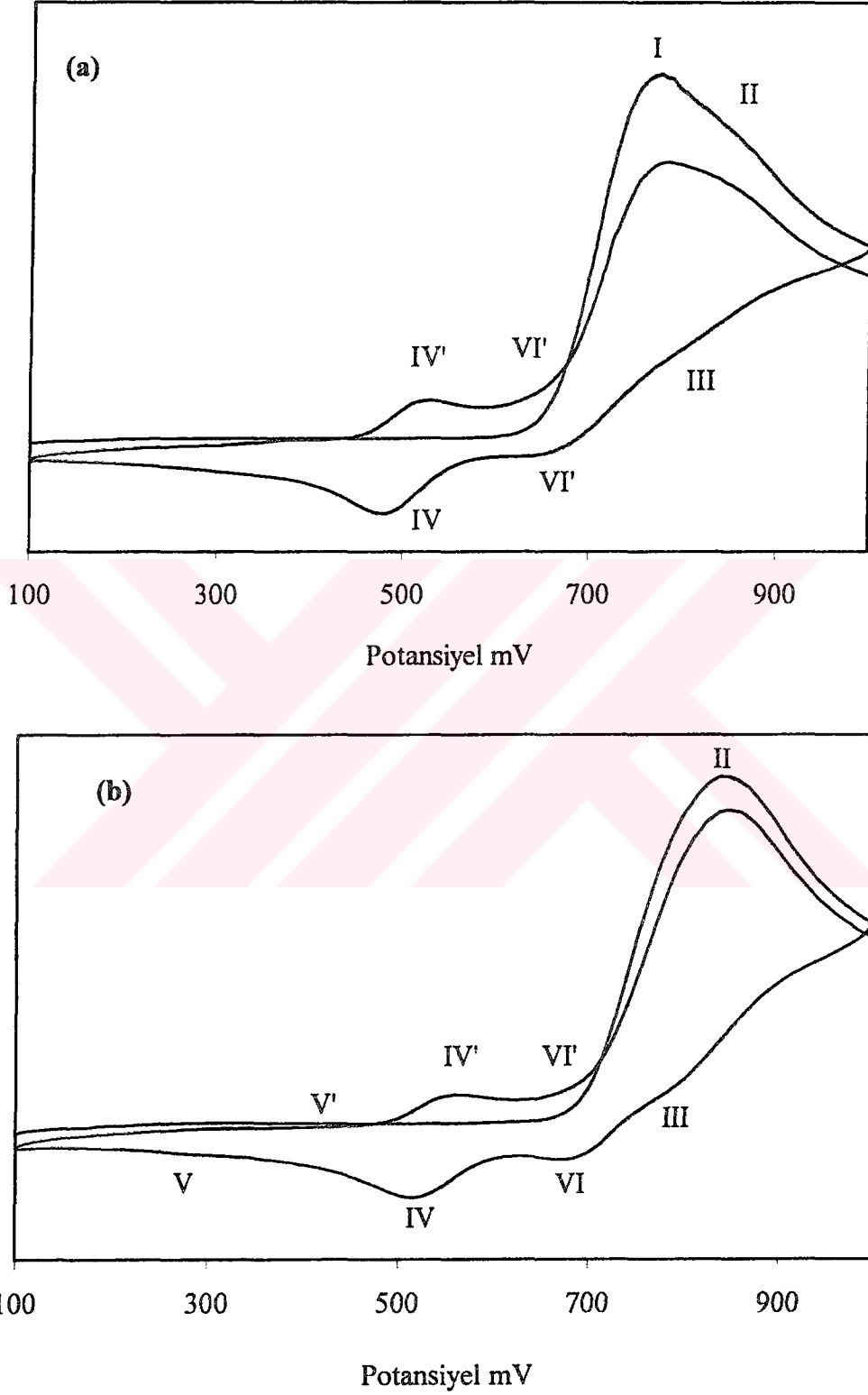
(şekil 4.5). Bu durum I numaralı anodik pike beraber ortaya çıkan oksidasyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. 3,0 mM 2-Aminofloren molekülü için I numaralı pike ait pik akım değerlerinin tarama hızının kare köküne olan bağımlılığı

4.2 Asidik ve Bazik Ortamda 2-AF'nin Elektrokimyası

2-aminofloren'in oksidasyon mekanizmasını daha detaylı aydınlatabilmek amacıyla, voltametrik çalışmalar asidik ve bazik ortamda incelendi. Organik bir ortamda çalışmalar gerçekleştirildiği için trifloroasetik asit ve piridin gibi organik asit ve bazlar kullanılarak voltamogramlar alındı.



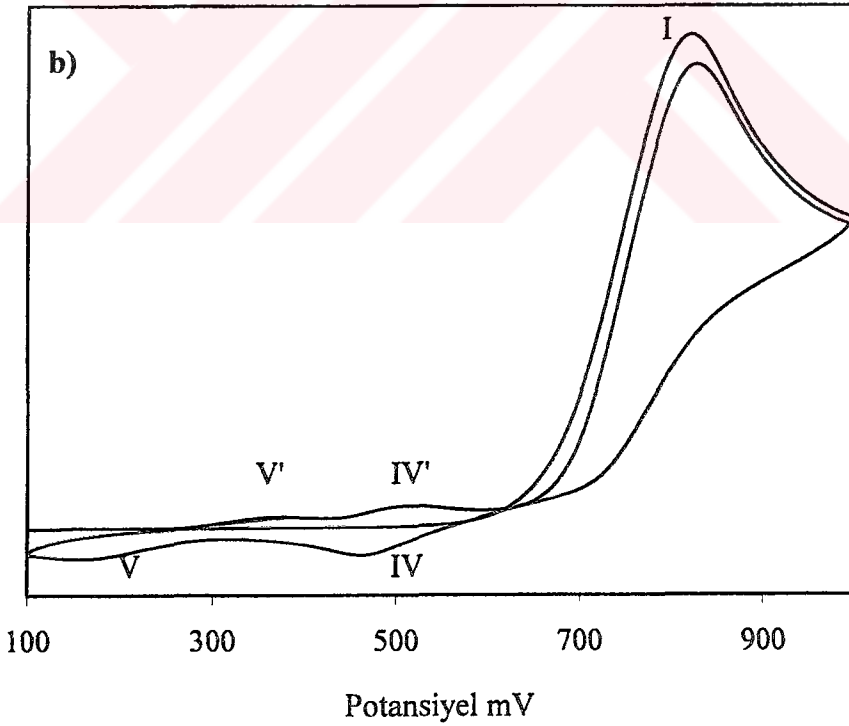
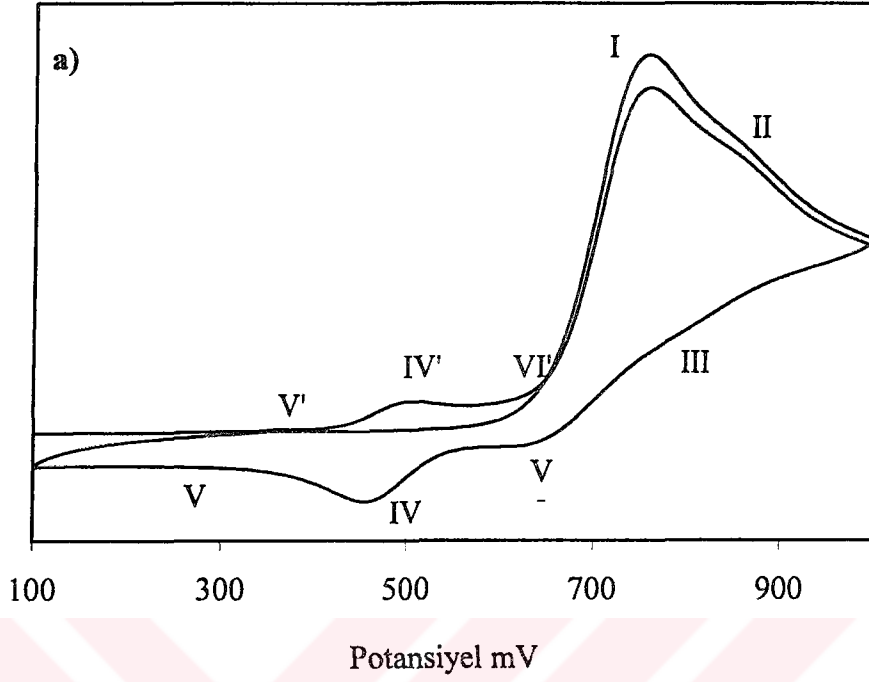
Şekil 4.6. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm²) 100 mV/s tarama hızında alınan a) 5 µl, b) 25 µl TFAA ilavesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0V

0,6 mM 2-AF ve 0,1 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisine değişik konsantrasyonlarda trifloroasetik asit ilave edilerek voltamogramlar alındı (şekil 4.6). Artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak I numaralı pikin pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı, pik şiddetinin % 10 azaldığı ve II numaralı pikin daha baskın bir hal aldığı belirlendi. Ayrıca yüksek tarama hızlarında gözlenen VI-VI' numaralı piklerin düşük tarama hızlarında da belirgin bir hal aldığı gözlemlendi.

Ortama piridin gibi organik bir baz ilave edildiğinde (şekil 4.7) ise II ve III numaralı piklerin tamamen kaybolduğu; I numaralı pikin pik akımının iki kat arttığı belirlendi (Bard and Young 1991). Yüksek tarama hızlarında gözlenen VI-VI' numaralı piklerin çok daha yüksek tarama hızlarında bile gözlenmediği tespit edildi. Bunun yanı sıra oldukça zayıf gözlenen V-V' piklerinin daha belirgin bir hal aldığı görüldü.

Bu voltametrik sonuçlar ışığında I numaralı pikin tüm aromatik amino bileşiklerinde ifade edildiği gibi monomerin oksidasyonundan kaynaklanan pik olduğu; II ve III numaralı piklerin ise monomerin protonlanmış halinin redoks reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Bard 1990).

İlk taramada gözlenmeyen ve I numaralı pikten sonra ortaya çıkan IV-IV', V-V' ve VI-VI' numaralarla ifade edilen pikler monomerin oksidasyonunu takip eden kimyasal reaksiyon sonucu oluşan elektroaktif ara ürünlere yani monomerin dimerlerine karşılık gelebilir. Fakat VI-VI' nolu piklerin asidik ortamda baskın bir hal alırken, bazik ortamda tamamen kaybolması; bu piklere karşılık gelen redoks çiftinin dimerlerden birinin protonlanmış halinin redoks davranışından kaynaklandığı fikrini düşündürmektedir.



Şekil 4.7. 0,60 mM 2-Aminofloren ve 0,10 M TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı 0,068 cm²) 100 mV/s tarama hızında alınan a) piridinsiz b) 25 µl piridin içeren ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, potansiyel aralığı [Ag/AgCl/NaCl(jel)] 0,1-1,0 V

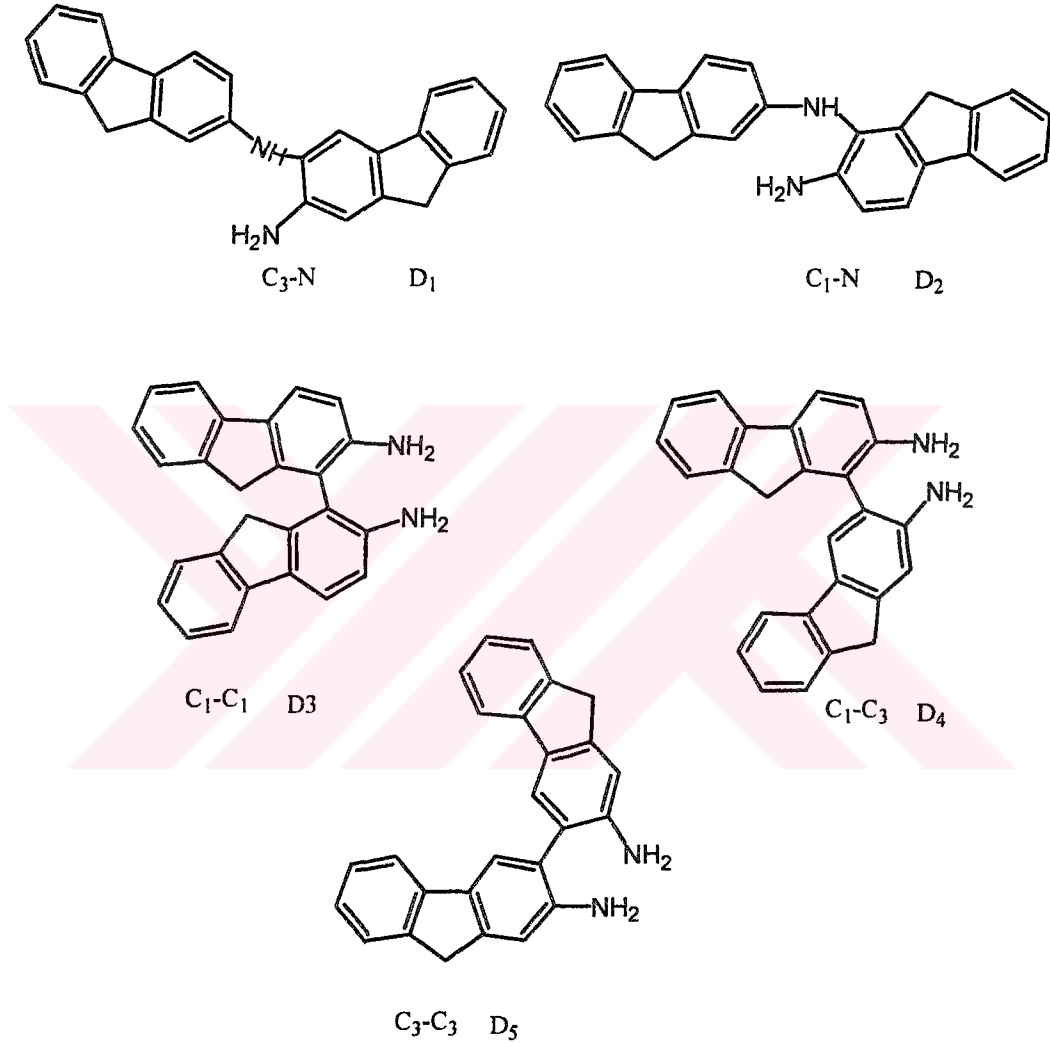
Ancak çıkış molekülünün oluşturduğu radikal katyonların çok hızlı kimyasal reaksiyonlara maruz kalması sebebiyle, elektroksidasyon süresince oluşması beklenen ara ürünlerin (dimer) yapılarını izole ederek kimyasal yada elektrokimyasal yoldan karakterizasyonunu gerçekleştirmek mümkün olmamıştır. Düşünülen mekanizma $EC(EC)_n$ tip bir mekanizma olabilir.

4.2 2-Aminofloren'in Oksidasyon Mekanizması

Düşük ve yüksek tarama hızlarında alınmış olan voltamogramlardan elde edilen sonuçlar (şekil 4.2, 4.3), I numaralı anodik pik sonrasında elde edilen IV/IV' , V/V' , VI/VI' ile gösterilen elektroaktif türlerin, floren ve türevleri, anilin, difenilamin gibi elektroaktif organik moleküllerden elde edilen voltametrik verilerin ışığı altında, 2-AF molekülünün oksidasyonu neticesinde oluşan dimer yapıları olabileceğini göstermektedir (Horie *et al* 1979, Dao and Guay 1989, Berhelot *et al* 1995,1997, Weaver *et al* 1988). 2-AF molekülünde, amino gurubunun bağlı olduğu aromatik halkanın C_{10} ve C_{11} pozisyonlarından siklopenta-1-3-dien halkası ile izole edilmiş olması ve yine bu aromatik halkaya bağlı olan amino gurubunun kuvvetli elektron sağlayıcı etkisi sebebiyle C_1 , C_3 , C_4 numaralı aromatik yapıya dahil olan karbon atomları, bu pozisyonların, nükleofilik tepkimeler açısından aktif hale gelmesini sağlamaktadır (Horie *et al* 1979).

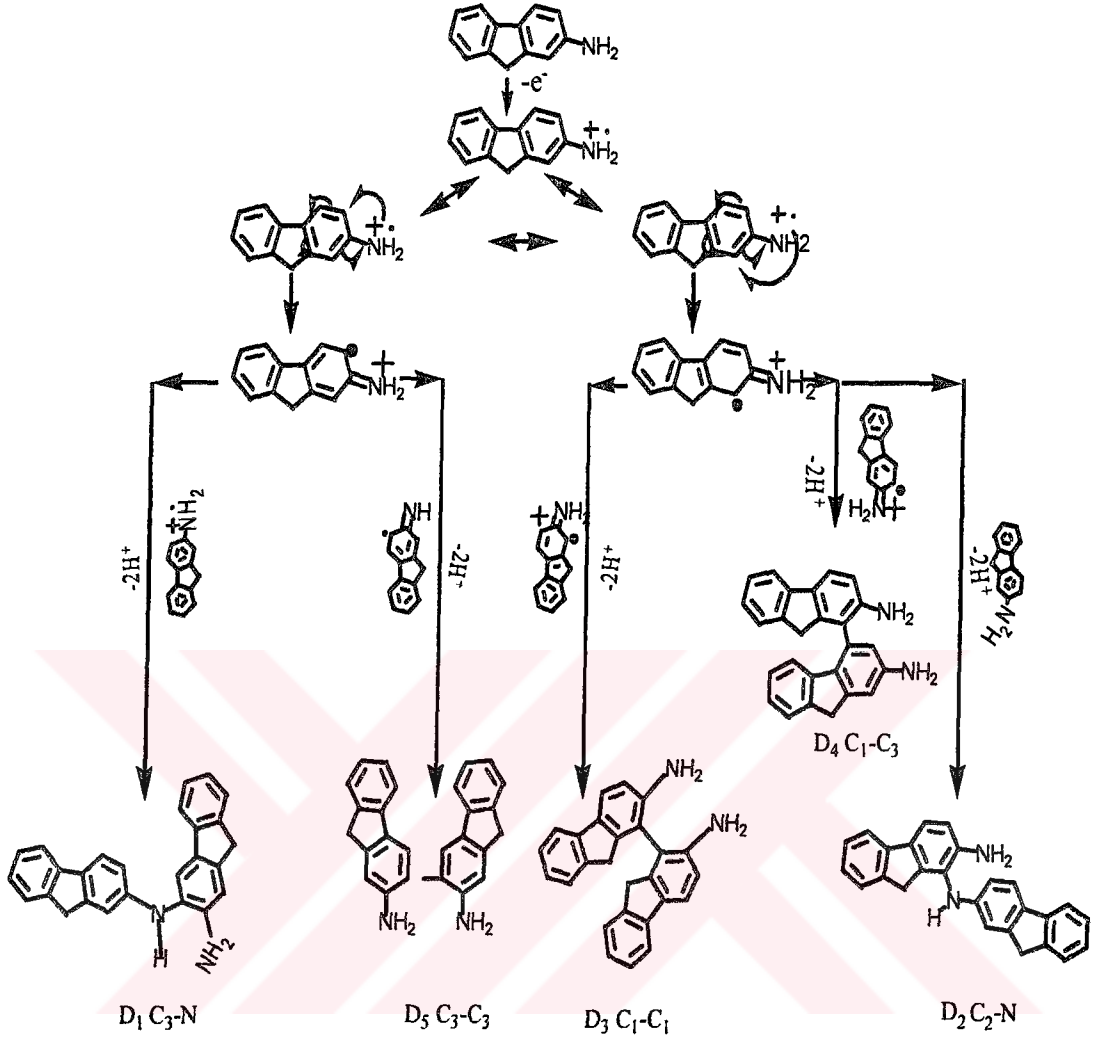
Bu durumun molekülün elektrokimyasal kinetiği üzerinde oluşturduğu etki, elektropolimerizasyon çalışmaları süresince kalitatif olarak da gözleendiği kadarıyla, elektrot yüzeyinin çok kısa sürelerde 2-AF molekülüne ait polimer film ile kaplanması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Elektroksidasyon neticesinde 2-AF molekülünden oluşması muhtemel dimer yapıları C_1 , C_3 , C_4 numaralı karbon atomları üzerinden gerçekleşen ve C-N birleşmesiyle oluşan orto-semidin veya C-C birleşmesiyle oluşan benzidin tip dimerlerden oluşuyor olması kuvvetle muhtemeldir (Horie *et al* 1979).

Şekil 4.8’de oluşması muhtemel N-C₁, N-C₃ birleşmesiyle meydana gelen orto-semidin tip karbon azot dimerleri ile C₁-C₁, C₁-C₃, C₃-C₃ birleşmesiyle meydana gelen benzidin tipindeki dimer yapıları görülmektedir.



Şekil 4.8. 2-Aminofloren’in anodik oksidasyonu sonucu oluşması beklenen dimer yapıları

2-AF’nin dönüşümlü voltametrik analizi süresince çalışılan nötr, asidik ve bazik ortamların tümünde 760 mV civarında gözlenen I numaralı anodik pik, 2-AF molekülünün radikal katyon oluşturmak üzere elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine karşılık gelmektedir (Horie *et al* 1979, Dodd *et al* 1986, Bard and Yang 1990 1990, Zotti *et al* 1998, Önal and İmamoğlu 2004).

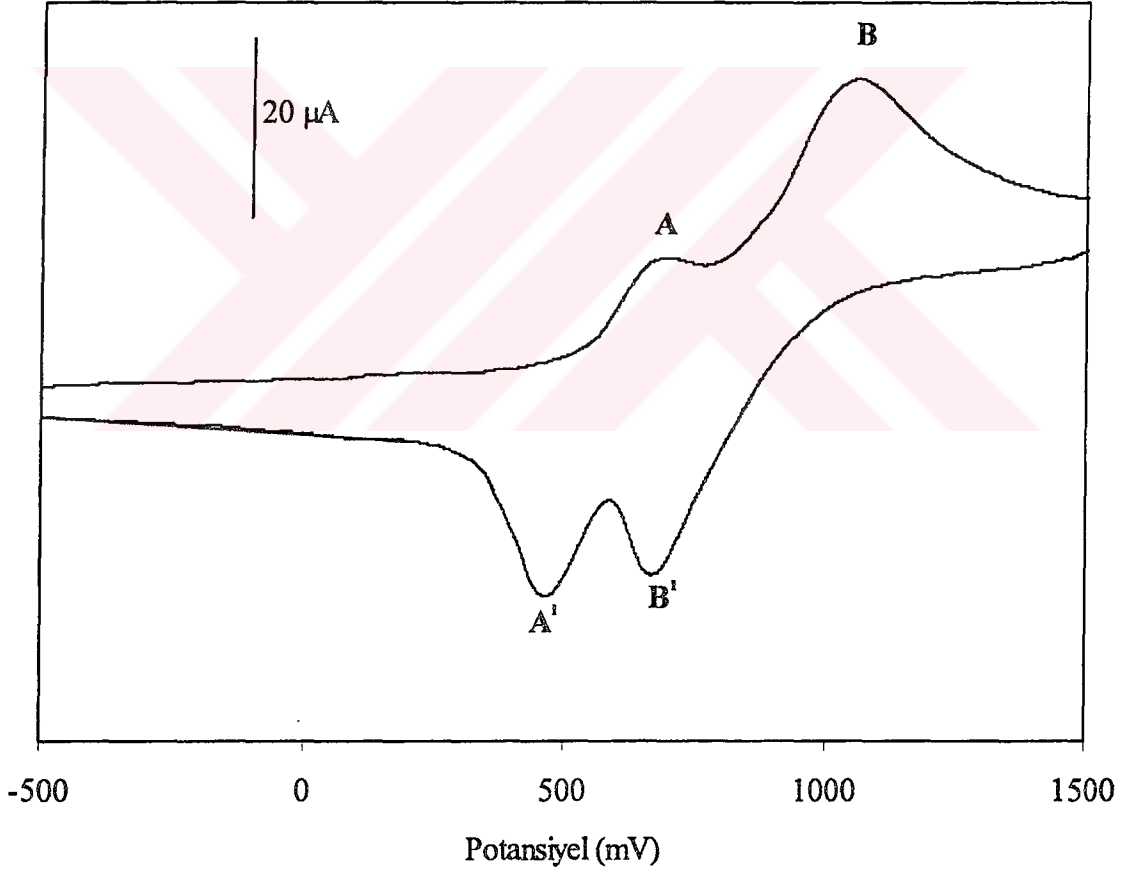


Şekil 4.9 . 2-Aminofloren'in anodik oksidasyon mekanizması

Tarama hızı değiştirilmeden negatif potansiyellere doğru gidildikçe I numaralı pike ait her hangi bir geri dönüşüm pikine rastlanmayışı ve tekrar eden taramalarda pik boyunda meydana gelen azalma, oluşan radikalik türün büyük bir hızla girdiği kimyasal tepkimeler neticesinde tükendiğini ve kararlı bir yapıda olmadığını açıkça göstermektedir. Diğer yandan 870 mV da gözlenen II numaralı anodik küçük omuz ise protonlanmış monomerin yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Muhtemel dimerler yapıları ile ilgili oluşum mekanizmaları şekil 4.9'da verilmektedir.

4.3. 2-Aminofloren'e ait Polimer Filmin Elektrokimyası

2-AF molekülüne ait polimer film Pt disk elektrot üzerinde (yüzey alanı $0,068 \text{ cm}^2$), $6,0 \text{ mM}$ 2-AF içeren metilen klorür çözeltisi içerisinde 900 mV sabit potansiyelde potansiyel kontrollü elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal olarak poli (2-AF) film ile modifiye edilmiş elektrot monomer içermeyen $0,10 \text{ M TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ çözeltisi içerisinde $-500/1500 \text{ mV}$ değerleri arasında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alındığında, 690 ve 1070 mV değerlerinde A/A' ve B/B' redoks çiftlerine rastlanmaktadır (şekil 4.10).



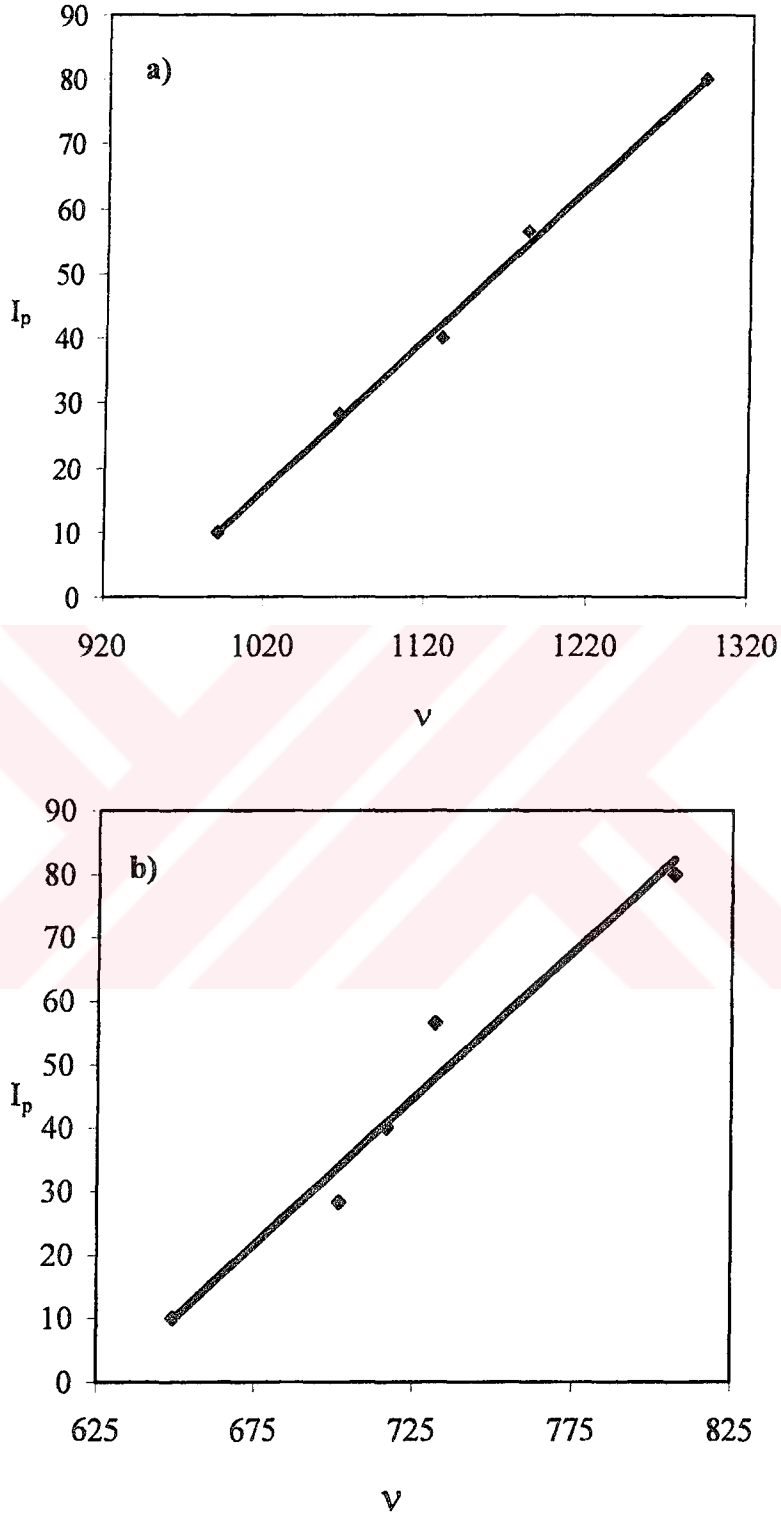
Şekil 4.10 Poli(2-Aminofloren) filmin $0,1\text{M TBAPF}_6$ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde Pt disk elektrotta (yüzey alanı $0,075 \text{ cm}^2$) 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogram $[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}(\text{jel})] -0.7-1.8$

Görülen iki farklı redoks çiftleri, polimer filmin moleküler yapısındaki farklı özellikteki elektroaktif merkezlerin yükseltgenip indirgenmesinden kaynaklanabilir. (Wei *et al* 1987, Dao *et al* 1998, Önal *et al* 2004).

Oluşan bu merkezlerin farklı elektronik özellik göstermesindeki sebepler arasında, farklı uzunlukta meydana gelmiş oligomer yada polimer zincirlerinin, zincirin uzamasına bağlı olarak oksidasyon potansiyellerinde meydana gelen kaymaya bağlı olarak ortaya çıkan değişiklikler yada farklı polimerizasyon mekanizmalarıyla oluşan farklı morfolojik yapıdaki oligomer yada polimer zincirlerinden kaynaklanması gösterilebilir.

Ayrıca elektron verici guruplarla donatılmış aromatik amin bileşiklerden elde edilen polimer yapıları üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalar neticesinde, elektropolimerizasyon neticesinde oluşan bu elektronik yapıların oluşabilecek muhtemel yarı iletken polimer zincirlerinin pozitif yüklü taneciklerle gerçekleştirilen katkılanmalarına karşılık gelebileceği söylenmektedir (Wei *et al* 1987, Dao *et al* 1998, Bard *et al* 1990).

Belirlenen bu redoks çiftleri için, oksidasyon piklerinin (A ve B) pik akımlarının tarama hızı ile ilişkisi incelendiğinde (şekil 4.11.a ve b) elde edilen lineer ilişki bu türlerin elektrot yüzeyinde adsorbe olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. 2-Aminoflorene ait polimer zinciri üzerindeki farklı redoks merkezlerinin (a) A ve (b) B Pt disk elektrot (yüzey alanı $0,068 \text{ cm}^2$) üzerinde adsorbsiyon kontrollü olarak büyüdüğünü gösteren I_p/v grafikleri

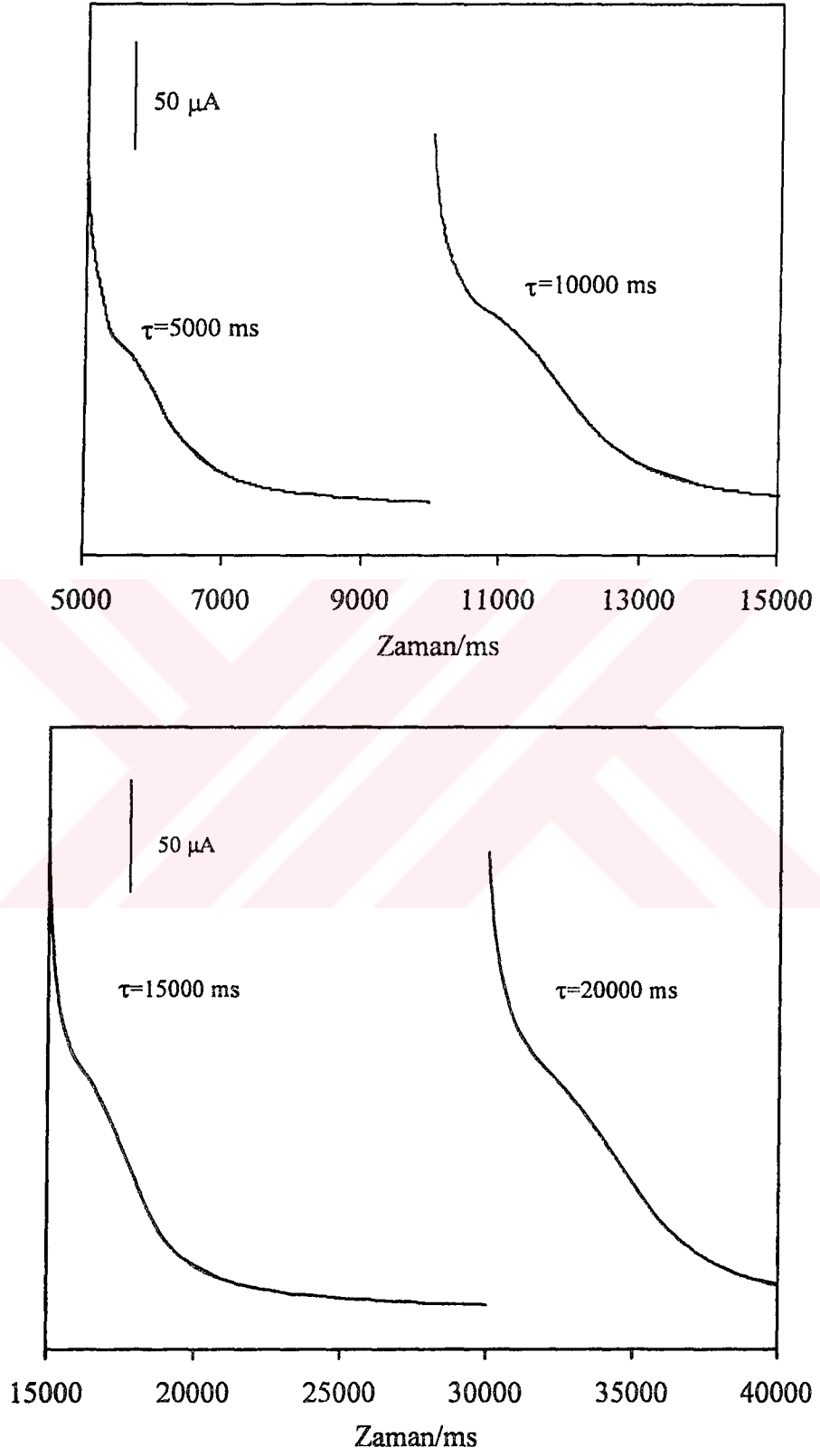
4.4 2-Aminofloren'e ait Polimer Filmin Kronoamperometrik Davranışı

Polimer filmin üç boyutlu moleküler yapısı üzerinde çok kısa zaman aralıklarıyla uygulanan anodik yada katodik akımlar polipirrol, politiyofen, polianilin gibi yarı iletken polimer yapılar üzerinde oksidasyon yada redüksiyona neden olurlar. Meydana gelen bu elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde, polimer zinciri üzerinde gerçekleşen elektron alışverişinden dolayı çift bağların dağılımı ve buna bağlı olarak da bağ açılarında değişiklikler meydana gelir (Kissinger and Heineman 1996).

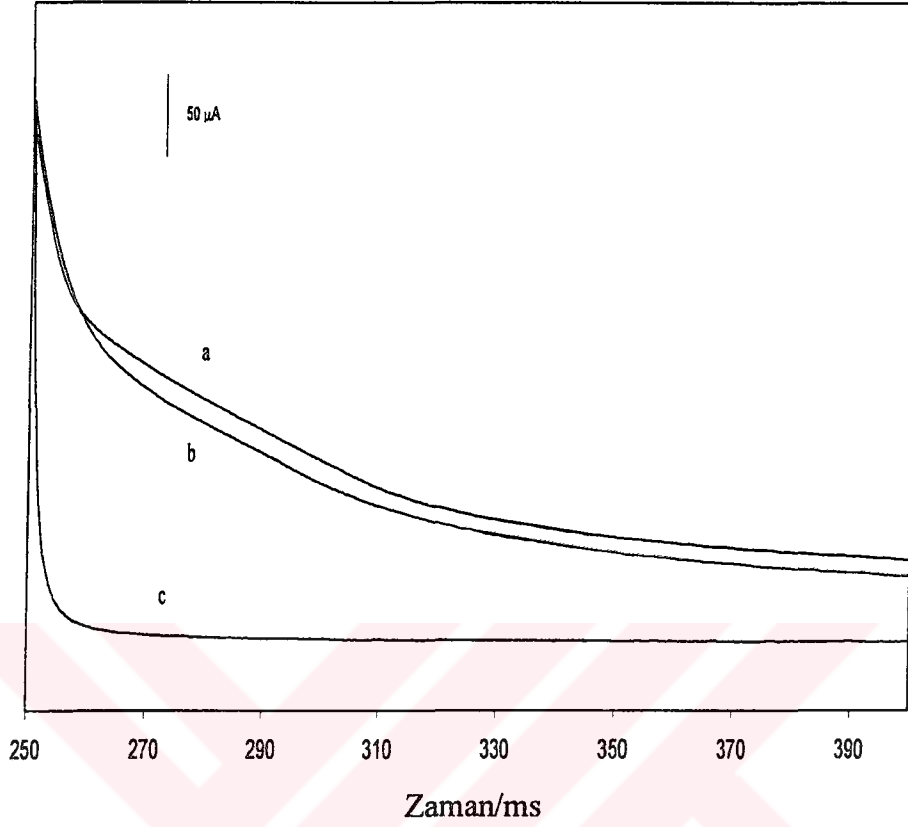
Elektrokimyasal yolla polimerin yapısında meydana getirilen bu tür değişikliklerden dolayı polimerin elektrot yüzeyinde kapladığı hacimde meydana gelen artma sebebiyle, polimerin içerisine nüfus eden iyonlardan dolayı elektronik yapısı dengelenmiş aynı zamanda da katkılanmış olur.

2-AF molekülünden sabit potansiyelli elektroliz neticesinde Pt disk elektrot üzerinde (yüzey alanı $0,068 \text{ cm}^2$) elde edilen polimer filmin böyle bir davranış sergileyip sergilemediğine bakmak amacıyla, sabit potansiyelli elektrolizin gerçekleştirildiği 900 mV da sıçrama zamanını 1000-30000 ms arasında gerçekleştirilen çalışmada, uygulanan sıçrama zamanına bağlı olarak 2-AF molekülüne ait polimer filmle modifiye edilmiş Pt elektrottan elde edilen akımın giderek arttığı gözlenmektedir (şekil 4.12). Bu durum aynı zamanda elde edilen yapının uygulanan sıçrama potansiyelinin giderek artan değeri ile birlikte yapıya giren iyon miktarındaki artışa bağlı olarak artan katkılama miktarını göstermektedir (Pletcher *et al* 1984, Bidan and Genies 1982).

2-AF molekülünün polimer filmin elde edildiği oksidasyon potansiyelinden daha pozitif değerlerde dayanıklı olup olmadığına bakmak amacıyla, 900 mV da ki potansiyelden başlayarak 1500 mV'a kadar alınan aynı sıçrama zamanlı kronoamperogramlarda elde edilen pik akımlarının gitgide azaldığının görülmesi 2-AF molekülünden elde edilen polimer filmin yüksek potansiyellerde overoksidasyon neticesinde bozunduğu görülmüştür (şekil 4.13).



Şekil 4.12. Poli(2-AF) filminin değişik sıçrama zamanlarında 0,10 M TBAPF₆ tuzu içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan kronoamperogramları



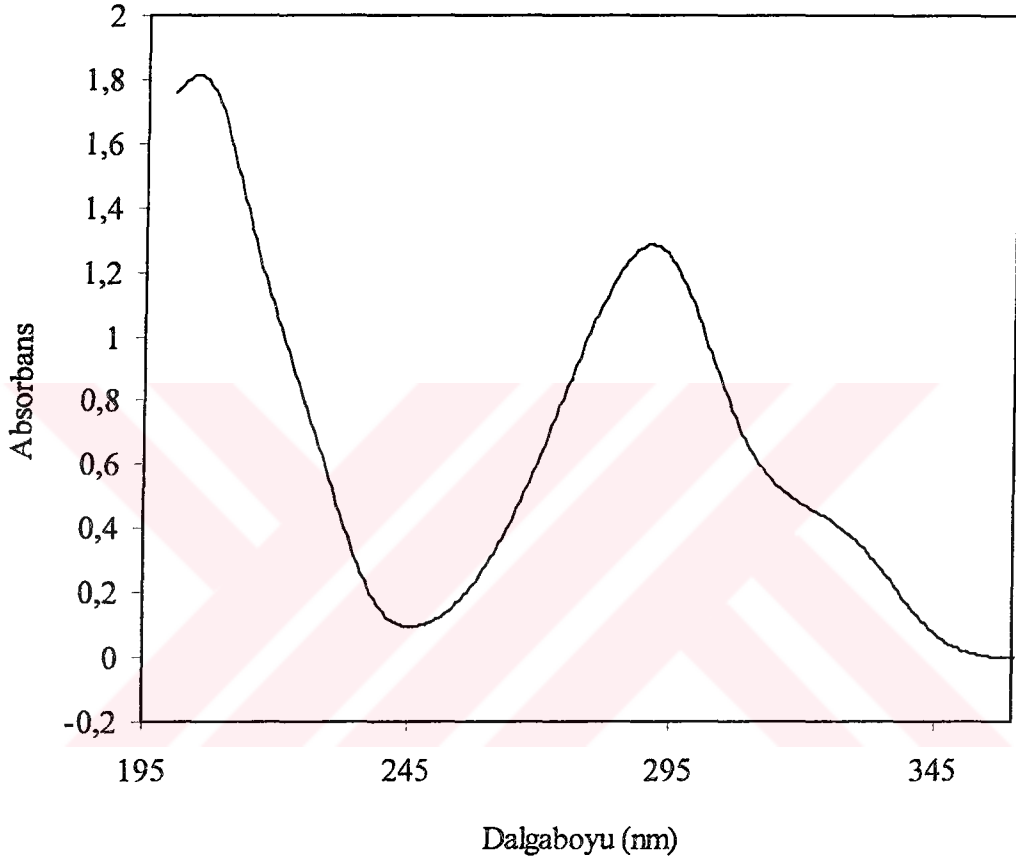
Şekil 4.13 2-AF molekülüne ait polimer filmin değişik potansiyel, (a) 1000, (b) 1200 ve (c) 1500 mV, sıçramaları için 0,10M TBAPF₆ tuzu içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan krontamperogramları

4.5. 2-Aminofloren'in Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

2-AF molekülünün elektronik özelliklerini araştırmak amacıyla 0.60 mM monomer içeren asetonitril çözeltisinde alınan UV-Vis spektrumunda, 206 ve 290 nm değerlerinde iki adet kuvvetli absorbsiyon bandı görülmektedir (şekil 4.14).

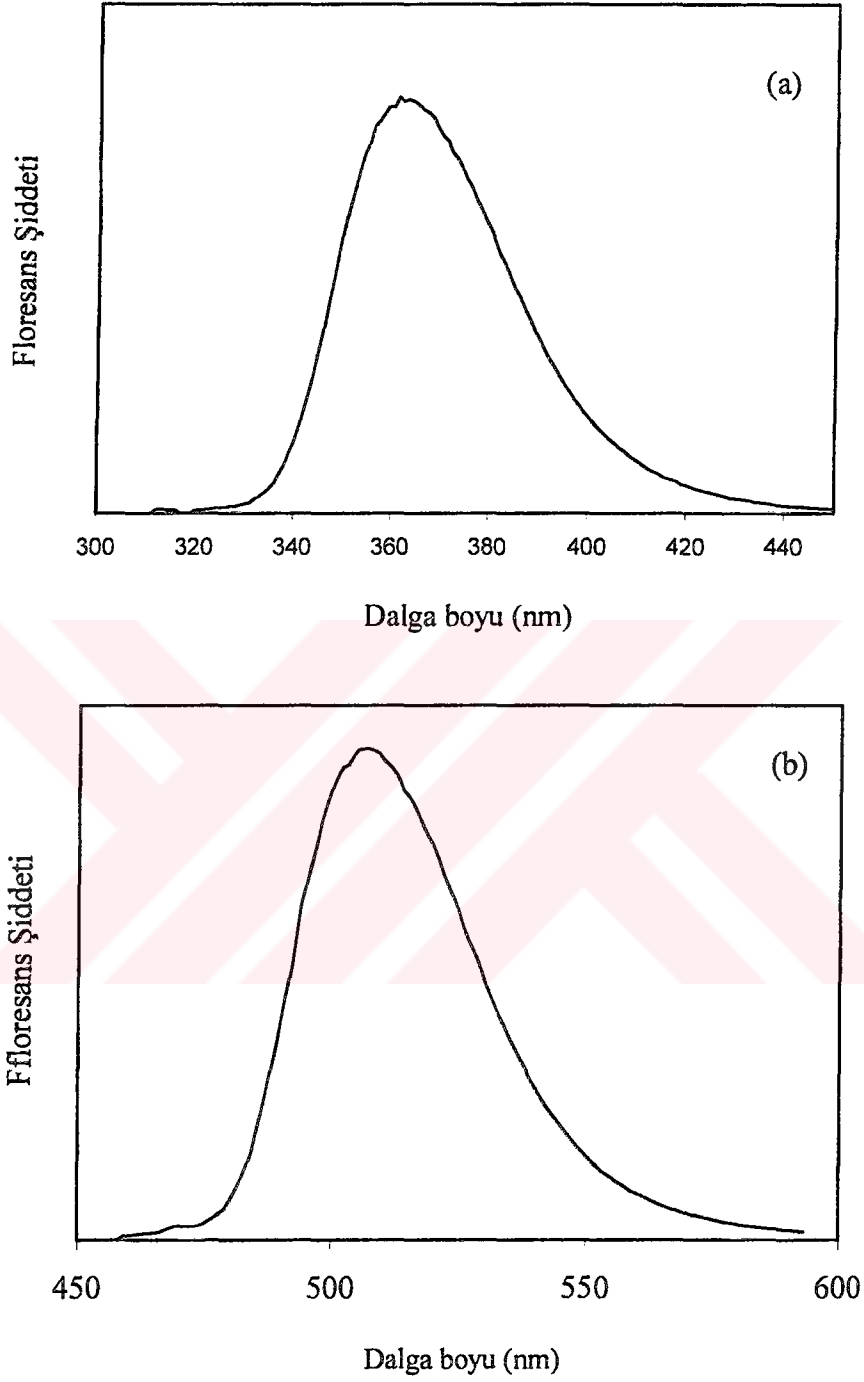
Floren ve türevlerinden bilindiği kadarıyla, 200-210 nm arasında monomerin bünyesinde mevcut haldeki aromatik halkaların yapısında bulunan π bağlarındaki bağlayıcı ve anti bağlayıcı moleküler orbitaller arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmakta olan absorbsiyon bandına, 290 nm de ise moleküldeki iki numaralı karbona takılı haldeki amino gurubunun neden olabileceği $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorbsiyon bandına rastlamaktayız. 320 nm civarlarında görülen omuz

biçimindeki absorbsiyon spektrumu ise yapıda bulunan siklopenta-1,3-dien halkasının sebep olduğu bathokromik kaymadan kaynaklanan absorbsiyon spektrumu görülmektedir (Broker *et al* 1942, Askew 1935).



Şekil 4.14 0.6 mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan 2-Aminofloren molekülüne ait UV-spektrumu

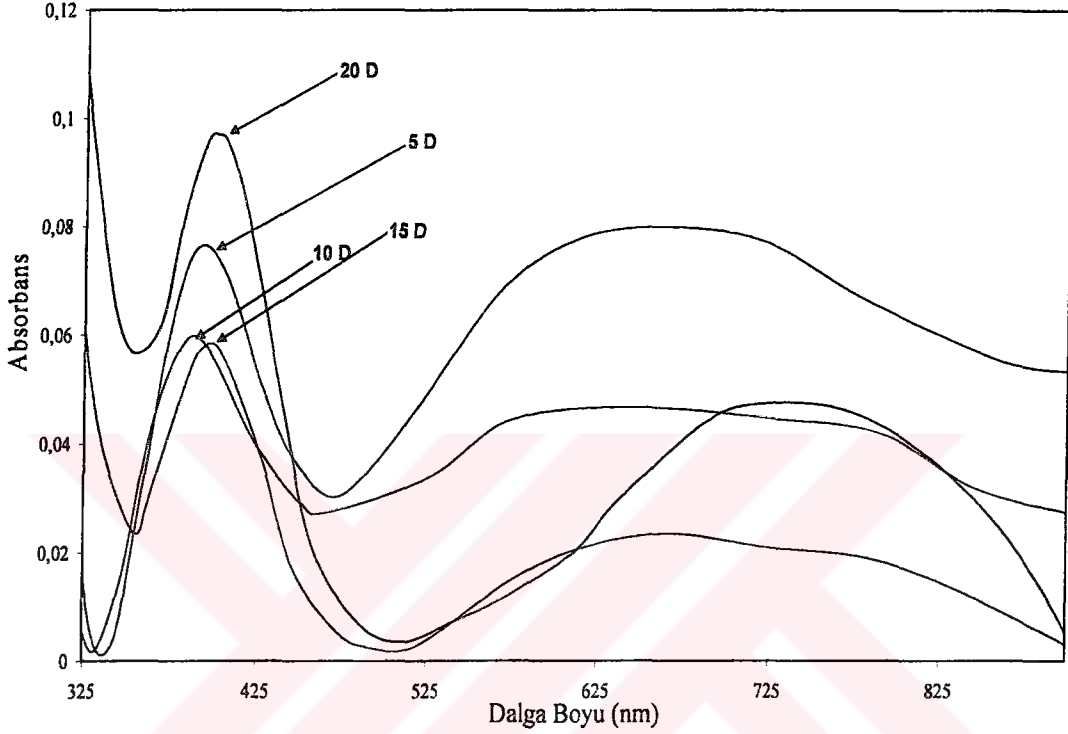
Yüksek floresans verimine sahip 2-aminofloren için metilen klorür çözeltisinde emisyon spektrumları alındı. 204 ve 290 nm’de uyarma gerçekleştirildiği zaman sırasıyla 360 (şekil 4.15.a) ve 510 nm (şekil 4.15.b) dalga maksimumuna sahip floresans bantları belirlendi.



Şekil 4.15. 0.6 mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde alınan 2-Aminofluorene molekülüne ait emisyon spektrumları, uyarma dalga boyu (a) 205 nm ve (b) 290 nm

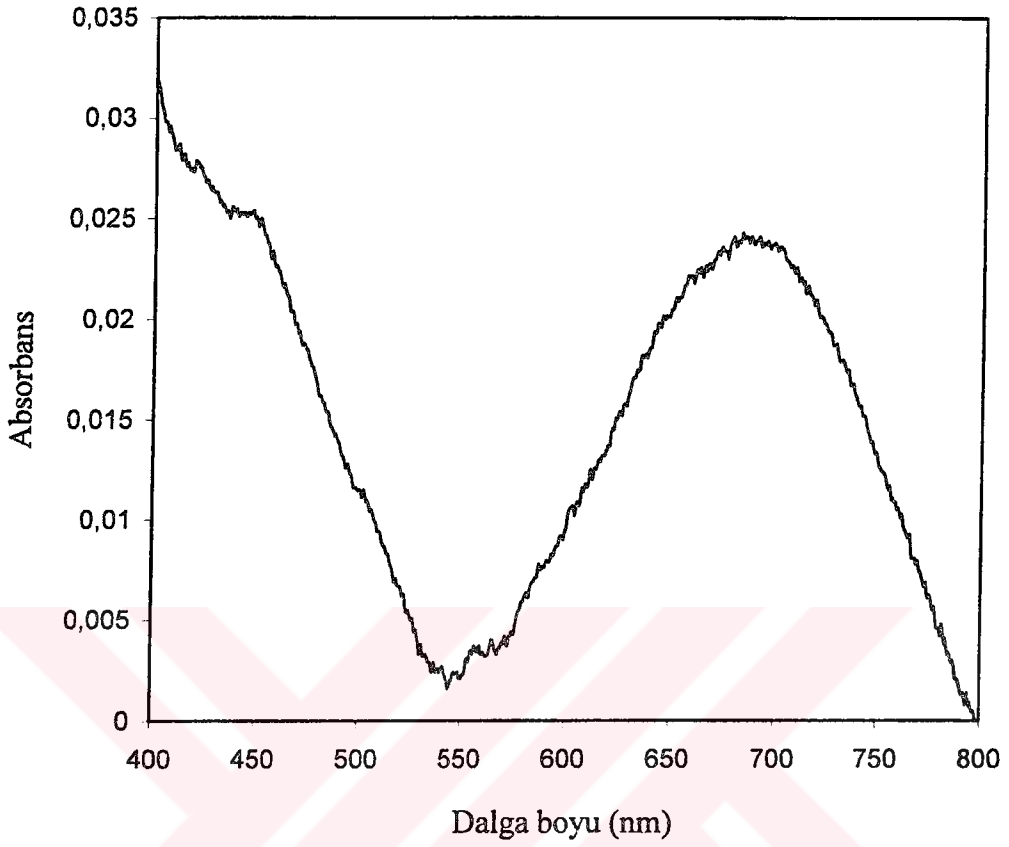
900 mV sabit potansiyelde 0.05 mM 2-AF içeren metilenklorür çözeltisinde ITO cam elektrot üzerinde oluşturulan polimer filmin beşer dakika arayla alınan spektrumunda ise artan elektroliz süresine bağlı olarak 390 nm de gözlemlenen absorpsiyon bandının

polimer zincirinin uzamasına bağı olarak artan konjugasyon sebebiyle giderek daha düşük enerjili bölgeye kaydı gözlenmiştir.



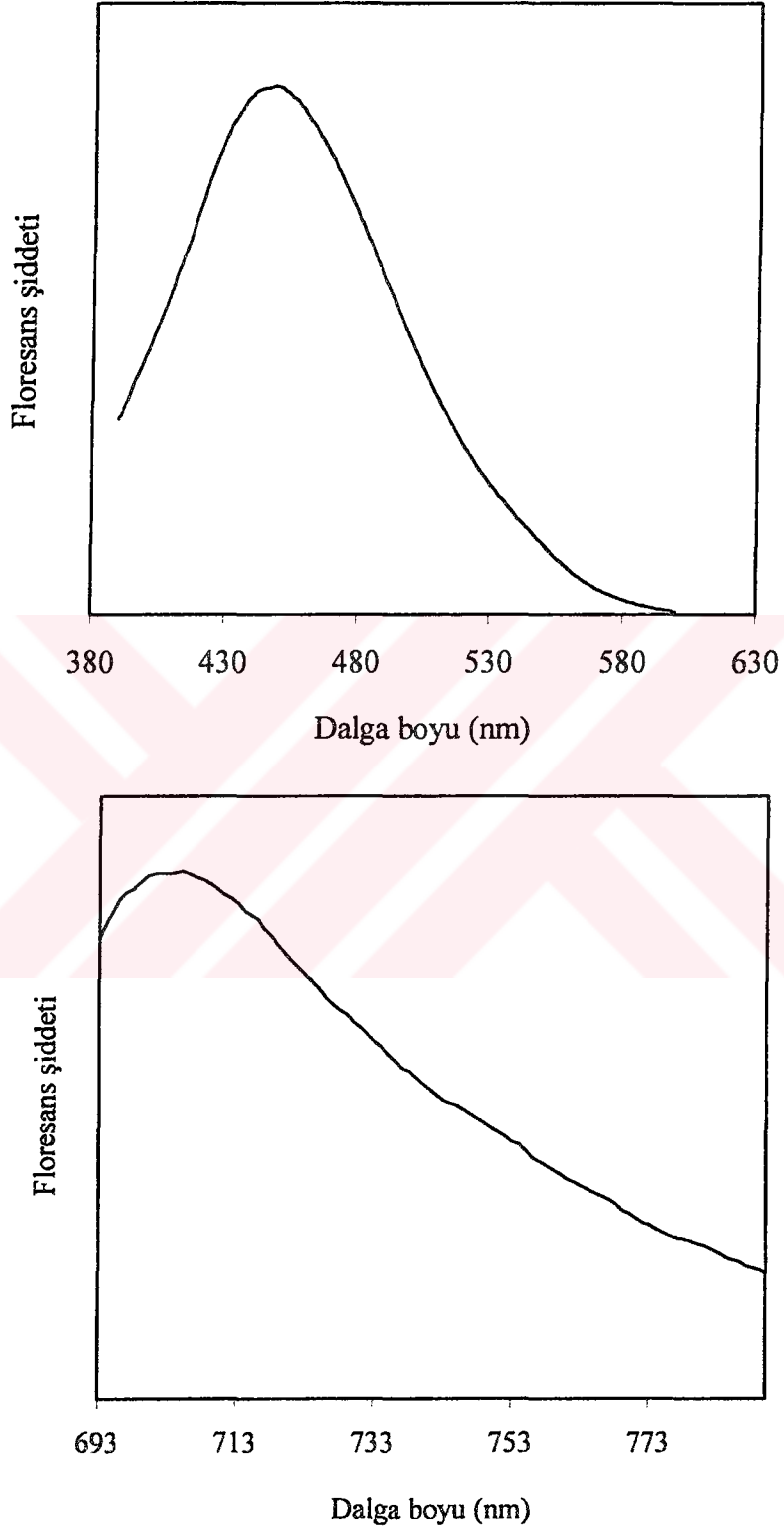
Şekil 4.16 0.05 mM 2-AF 0,10 M TBAPF₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde beşer dakika aryla ITO cam elektrot üzerine elektrodepozit edilen 2-AF molekülüne ait polimer filmin absorpsiyon spektrumları

2-Aminofloren molekülünden elde edilen polimerin sahip olduğu absorpsiyon ve emisyon bantlarını daha iyi görebilmek amacıyla, 0.05 mM 2-AF 0,1M TBAPF₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde 900 mV sabit potansiyelde on dakikalık elektroliz neticesinde elde edilen çözeltiden alınan absorpsiyon spektrumunda, muhtemel zincir uzamasından kaynaklanan ve daha önceki monomere ait absorpsiyon spektrumunda gözlenmeyen 440 ve 680 nm dalga boyunda iki yeni absorpsiyon spektrumu gözlenmektedir.



Şekil 4.17 0.05 mM 2-AF 0,1M TBAPF₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde yirmi dakika süreyle 900 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz sonrasında elde edilen 2-AF molekülüne ait polimer'in absorpsiyon spektrumu

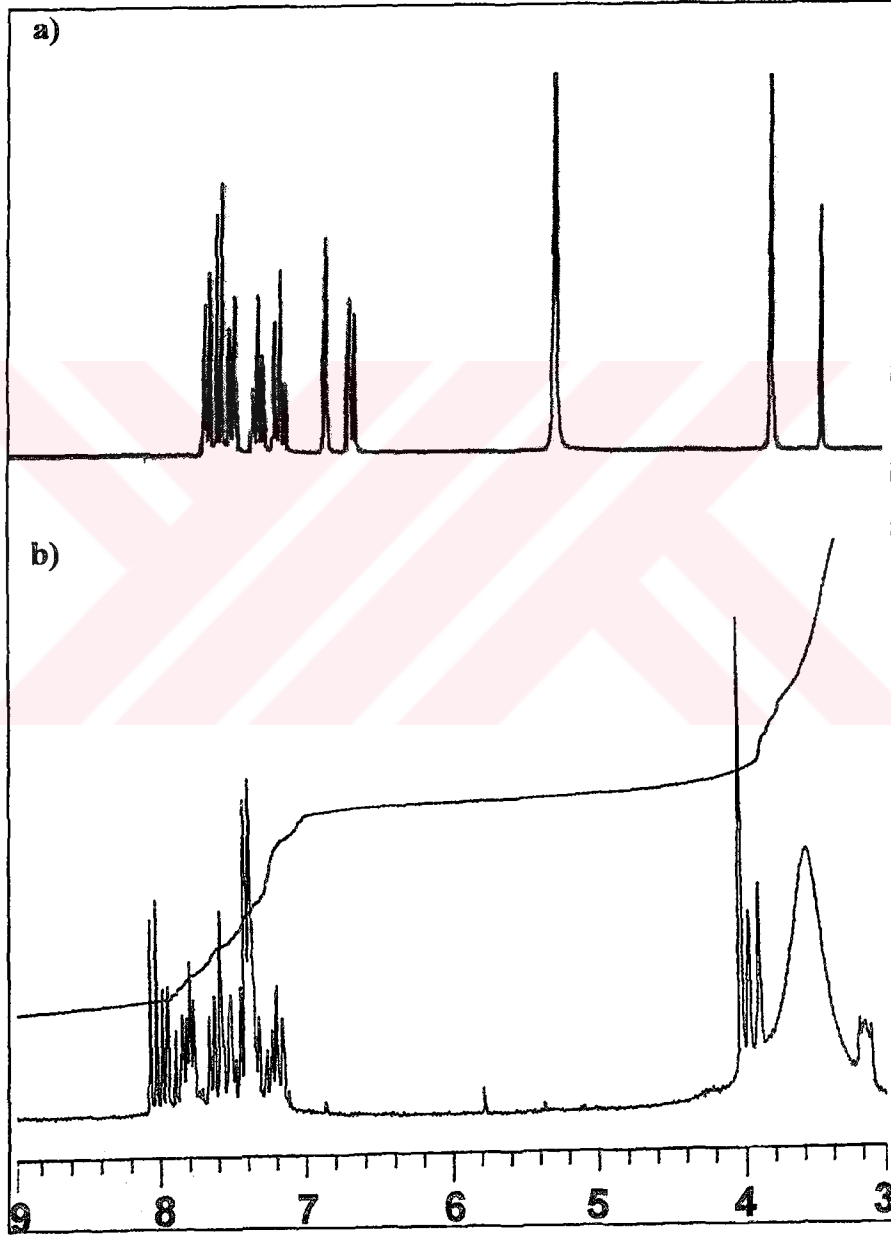
Ayrıca aynı çözeltiden absorpsiyon spektrumunda belirlediğimiz dalga boylarının maksimum değerlerine bağlı olarak aldığımız emisyon ölçümlerinde ise 470 ve 700 nm boylarında iki adet güçlü emisyon spektrumu gözlenmektedir.



Şekil 4.18 0.05 mM 2-AF 0,10 M TBAPF₆ içeren metilenklorür çözeltisi içerisinde yirmi dakika süreyle 900 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz sonrasında elde edilen poli(2-AF) çözeltisinden elde edilen emisyon spektrumları

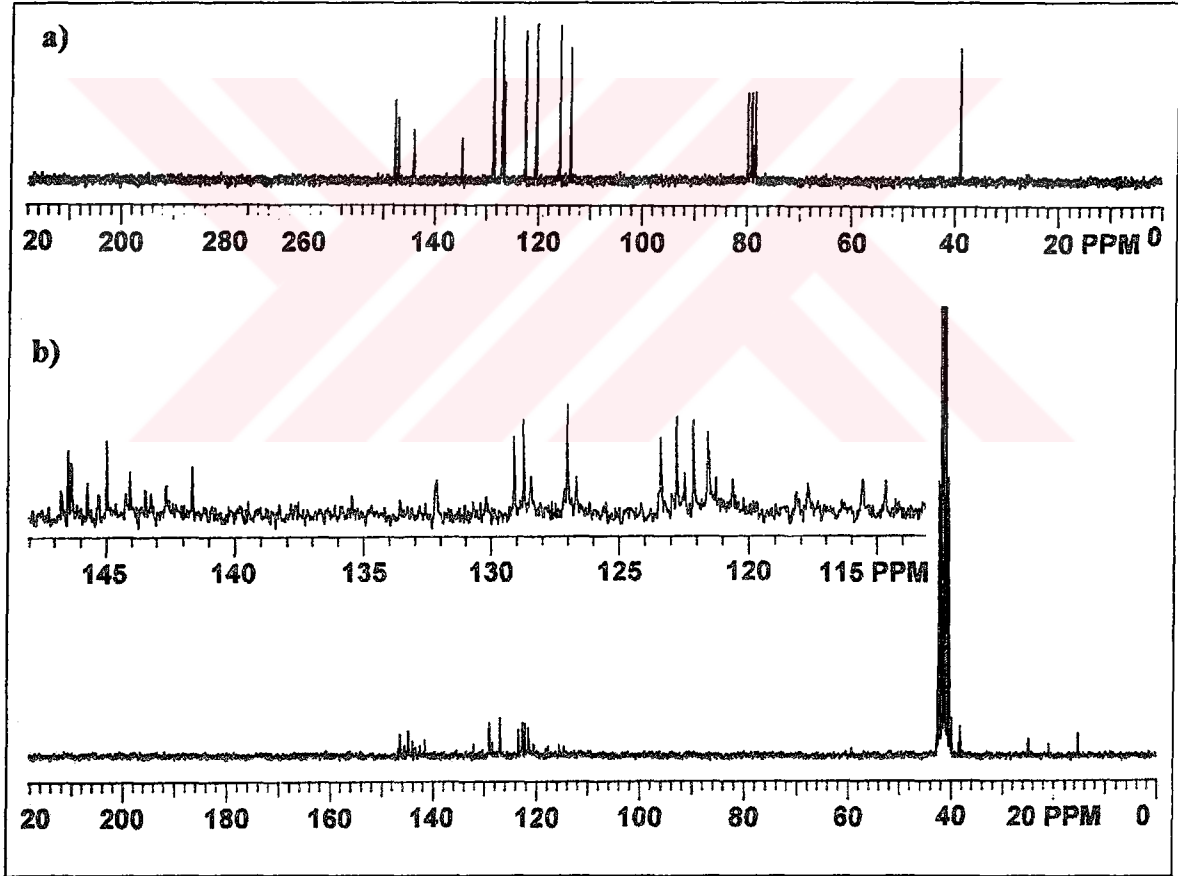
4.6. Poli(2-Aminofloren)'in Karakterizasyonu

Şekil 4.19.a ve b de monomer ve elektroliz sonrası elektrot üzerinde biriktirilen polimerin ^1H NMR spektrumu verilmektedir.



Şekil 4.19. (a) 2-AF ($\text{DMSO}-d_6$), (b) poli(2-AF) ($\text{DMSO}-d_6$) için alınan 200 MHz ^1H -NMR spektrumları

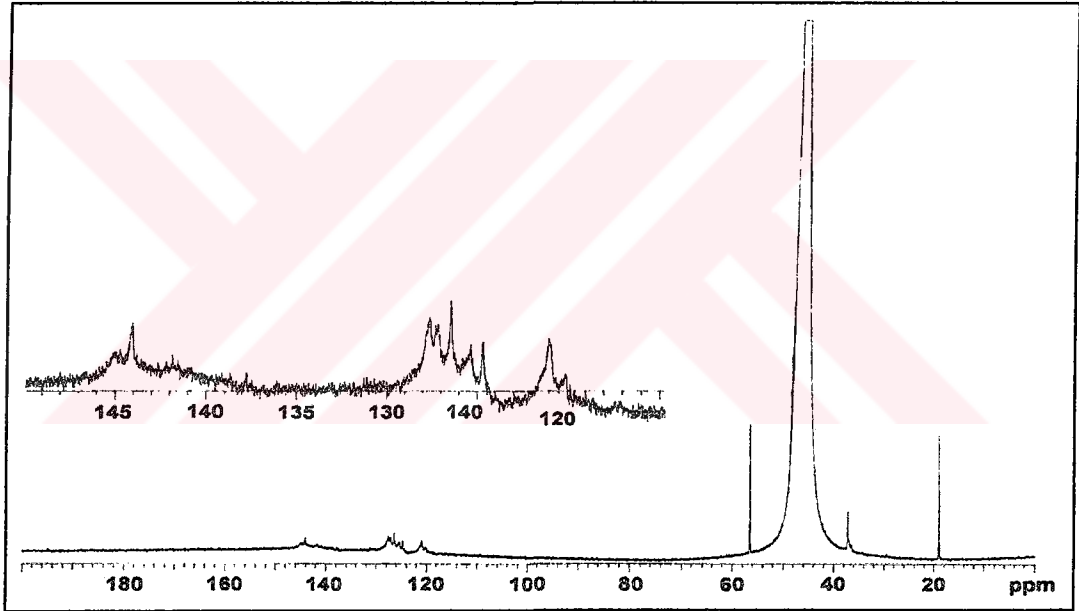
Monomer spektrumunda (şekil 4.19 a), δ 5.200 ppm'de monomer halkasındaki NH_2 proton pikleri δ 3.731 ppm'de ise C9 karbonuna bağlı proton pikleri görülmektedir. Ayrıca δ 6.636 ve 6.806 ppm'de C1 ve C3 karbonlarına bağlı protonlar rezonans olurken; δ 7.108-7.598 ppm arasında diğer aromatik protonlar rezonans olmaktadır. Polimer spektrumuna bakıldığında ise NH_2 protonlarından kaynaklanan piklerin olmadığı, alifatik protonların ise farklı çevreleri nedeniyle 3,91 ve 4,12 ppm'de pikler verdiği görülmektedir. Ayrıca aromatik bölgede δ 6.636 ve 6.806 ppm'de ki piklerin gözlenmemesi ve diğer aromatik piklerin daha karmaşık bir hal alması, polimerleşmenin C1, C3 ve NH_2 pozisyonları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.20. (a) 2-AF (DMSO-d_6), (b) poli(2-AF) (DMSO-d_6) için alınan 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları

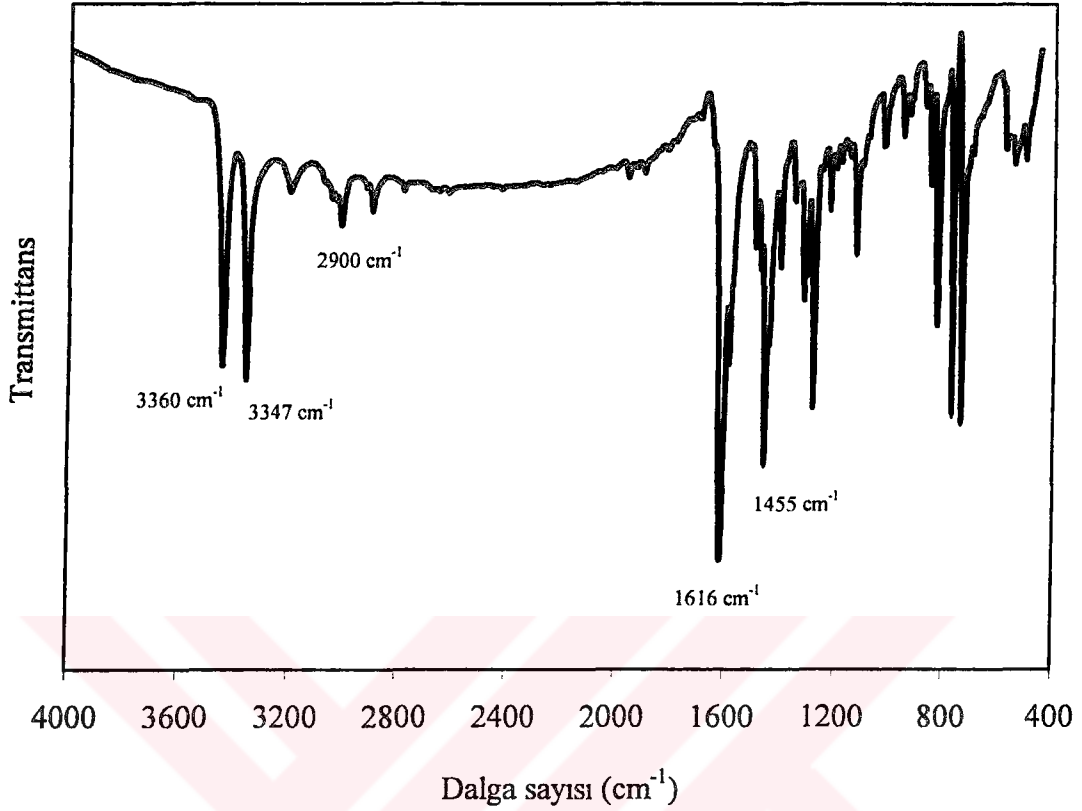
Monomer ve polimer için alınan ^{13}C -NMR spektrumları şekil 4.20.a ve b'de görülmektedir. Her iki spektrum karşılaştırıldığında monomer spektrumunda δ 116.03

ppm'de gözlenen C_1 numaralı karbona ait pik ile δ 113.8 ppm'de gözlenen C_3 numaralı karbona ait piklerin polimere ait *şekil 4.19 b'de* artık bulunmadığı görülmektedir. Ayrıca polimer spektrumunda δ 115 ile δ 160 ppm arası bölgedeki aromatik karbonlara ait sinyal bölgesinde aromatik karbonlara ait sinyallerdeki anormal artış monomerin polimerleşmesinin C_1 ve C_3 numaralı karbonlar üzerinden yürüdüğünü destekler niteliktedir. Aynı ortam şartlarında reaksiyon süresini iki katına çıkartarak alınan 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumunda ise yine aromatik bölgede gözlenen sinyallerdeki karmaşıklığın artması, polimer zincirinin elektroliz süresine bağlı olarak arttığını göstermektedir (*şekil 4.21*).



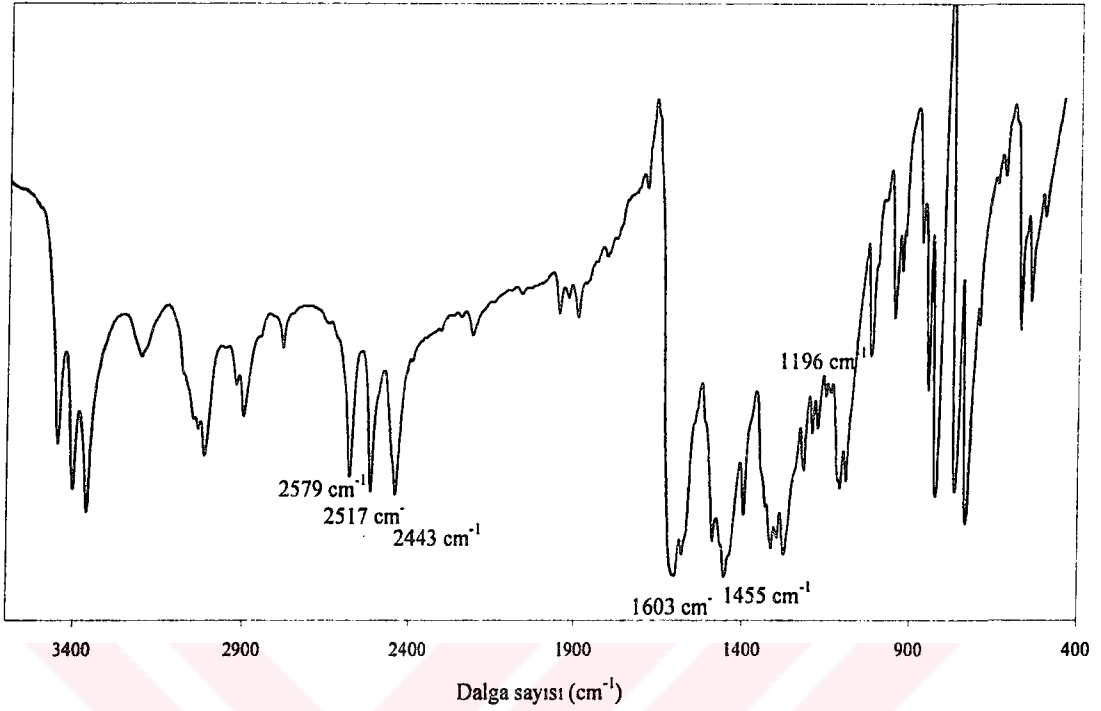
Şekil 4.21. 2-Af molekülüne ait polimerin (DMSO- d_6) için 100 MHz ^{13}C -NMR spektrumu

2-Aminofloren molekülüne ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3347 ve 3360 cm^{-1} de yapıdaki NH_2 grubuna ait dublet titreşim pikleri görülmektedir. Aromatik $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ titreşim bandı 3014 cm^{-1} görülürken, 1616 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} deki titreşim pikleri ise $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait titreşim pikleridir. 2900 cm^{-1} beşli halkadaki alifatik karbona ait $\text{C}-\text{H}$ bağlarının titreşim pikleri, 729, 764, 830 cm^{-1} de ise sübstütie aromatik halkanın karbonlarına ait titreşim pikleri görülmektedir (Önal *et al* 2004).



Şekil 4.22. 2-Aminofloren molekülüne ait FTIR spektrumu

2-Aminofloren molekülünden elde edilen polimer filmin FTIR spektrumu bakıldığında ise önceki spektrumda görülen 3448 ve 3403 cm^{-1} de yapıdaki NH_2 grubuna ait dublet titreşim piklerinin yanı sıra 3361 ve 3202 cm^{-1} de polimere ait NH grubunun titreşimleri görülmektedir. Aromatik halkalardaki C=C titreşim bantları 3015 cm^{-1} ve 2901 cm^{-1} deki pik alifatik CH_2 grubuna aittir. 2579, 2517 ve 2443 cm^{-1} de gözlenen bantlar sekonder amin tuzlarının karakteristik sinyalleridir (Lin-Vilen *and* Grasselli infrared and raman chararacteristic frequencies of organic molecules chapter 10, p-173). Yine aromatik halkadaki protonların yaptığı titreşim bantları 1603 ve 1455 cm^{-1} de görülmektedir. 1196 cm^{-1} deki sinyal ise C-N-C grubuna ait sinyaldir. 729, 764, 830 cm^{-1} de ise sübstütie aromatik halkanın karbonlarına ait titreşim pikleri aynen monomer'in FTIR spektrumunda olduğu gibi değişmeden kalmış vaziyettedir. Buradan elde edilecek sonuç 2-AF molekülünün gerçekleştirdiği elektropolimerizasyon tepkimesi yapıdaki amino grubu üzerinden yürümektedir (Horie *et al* 1979, Bard *et al* 1992, Berhelot and Gragner 1999, Önal *et al* 2004).

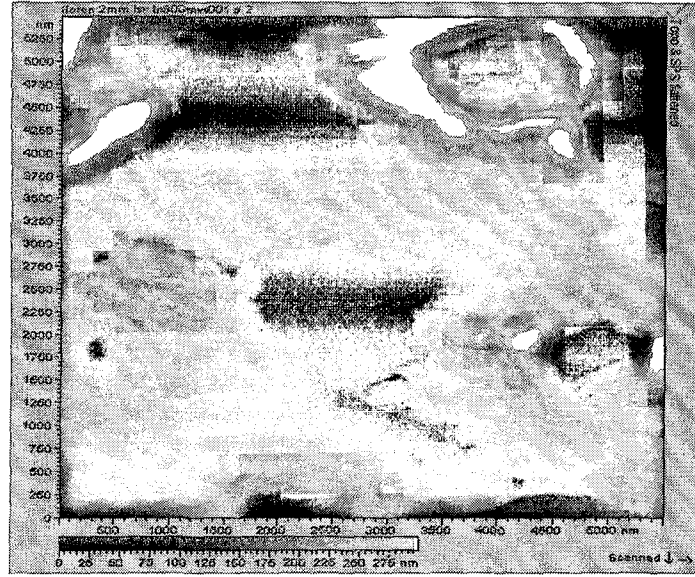


Şekil 4.23. 2-Aminofloren molekülünden elde edilen polimere ait FTIR spektrumu

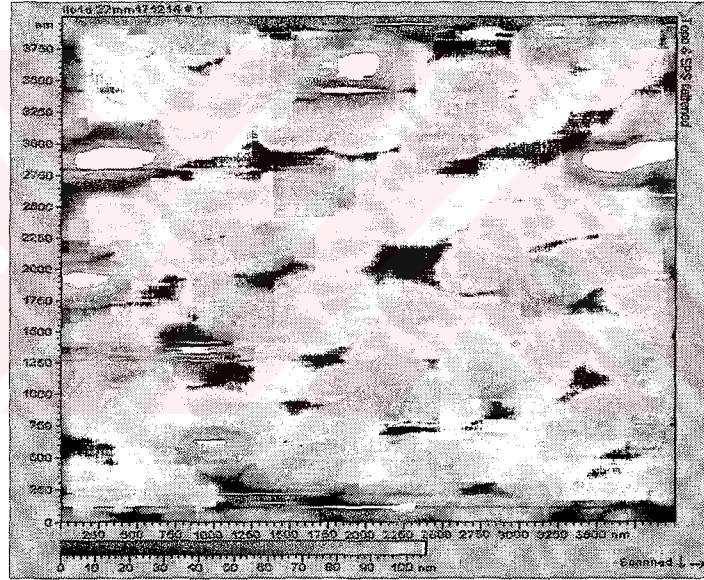
4.7. Poli(2-AF) Filminin Morfolojik incelenmesi

Şekil 4.23'de poli(2-AF) filmi için Au(111) substrat üzerinde alınan AFM görüntüleri verilmektedir. Seyreltik çözeltide 0,1-1,0 V arasında lineer tarama yapılarak AFM görüntüsü alındığında (şekil 4.23.a) polimerleşmenin ilk aşaması olan çekirdekleşmenin başladığı görülmektedir. 0,9 V'da potansiyel kontrollü elektroliz yapıldığında ise çekirdekleşmenin giderek artarak yüzeyin artık kalın bir polimer film tabakasıyla kaplandığı ve bu yapıların düzenli bir şekilde olduğu görülmektedir(şekil 4.23.b).

a)



b)



Şekil 4.24. Poli(2-AF) filminin zamana bağlı AFM görüntüleri

5. Sonuç

2-aminofloren molekülünün elektrokimyasının araştırılması sonrasında $EC(EC)_n$ tip bir mekanizmayı takip ederek foto aktif poli-2-AF karışımının oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalar neticesinde molekülün bünyesindeki nükleofilik tepkimeler açısından aktif olan C_1 , C_2 , C_3 numaralı armatik yapıya dahil karbon atomları elektrooksidasyon neticesinde karbon atomları üzerinden, gerçekleşen ve C-N ve ya C-C birleşmesiyle meydana gelen dimerlerin oluşması kuvvetle muhtemeldir(Horie *et al* 1979). Bahsi geçen bu yapılardan elektrooksidasyon neticesinde oluşması muhtemel daha yüksek konjugasyona sahip yeni türlere ait absorpsiyon spektrumlarının batokromik kaymalar gösterdiği ve floresans özellikte olduğu belirlendi.

2-aminofloren molekülü aynen diğer aromatik aminlerde olduğu gibi asidik ve bazik ortamlarda farklı davranışlar sergilediği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adams N, Leedy D, Eddie S, Anodic Oxidation Payhways of Aromatic Amines. 1996 Journal of the American Chemical Society 88 15.
- Adochi C, Balda R, Forest, Lamansky S, 2001 Appl Pyhs Lett. 78 1622
- Advincula C and Chuanjun X., 2001 Chem Mater. 13 1682-1691
- Amatore, C., Garreau, D., Hammi, M., Pinson, J., Saveant, J. M.,. Kinetic Analysis of Reversible Electrodimerization Reactions by the Combined Use of Double Potential Step Chronoamperometry and Linear Sweep Voltammetry. 1985 J. Electroanal. Chem., 184, 1-24.
- Amatore, C., Boukhrissi, H., Farnio, G., Marcuzzi, F., Sandana, G., Verpeaux, J. N.,. Oxidative Dimerization of Some Stabilized Carbonions: a Mechanistic Investigation. 2002 J. Electroanal. Chem., 532, 319-329.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., 1980. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Ed. Wiley, J., pp. 630, chapter 12, NewYork.
- Bard and Yang The Application of rapid scan cyclic voltametry 1991 J. Electroanal. Chem 306 87-109
- Bard and Yang The Application of Fast scan cyclic voltametry 1992 J. Electroanal. Chem 339 423-449
- Bond A 2002 Broadening Electrochemical Horizons, Oxford University Pres inc
- Christiansen H, İang M. 2003 J, Biochem, 96-28
- Chiang C., Fincker C., Jr.Park Y., 1997 J.Phys. Rev. Lett 39-1098
- Cöte M and Brière J., 2004 L.Phys.Chem. B 108 3123-3129
- Hjelm J. 2002 Cox Oxford University Pres inc P12
- Crone B., Dodabalapur A., Organic Oscillator and Adaptive Amplifier Circuits Sensing 2002 J. Appl. Physics. 91 40-101
- Dao H., and Guay J., synthesis and properties of electrochromic polymers. 1988 J.Electroanal Chem 251 821-29
- Dao H., and Guay J., Formation of poly(4-phenylaniline) by Electropolymerisation 1989 J.Electroanal.Chem 274 135-142
- Diaz, A. F., Logan, J. A.,. Electroactive Polyaniline Films. 1980 J. Electroanal. Chem., 111, 111-114.
- Dodd H., Bartlett N., Hayat U., Electrochemical synthesis and study of polydiphenylamine 1987 J.Electroanal.Chem 220 287
- Eick K., Kohlan J., Regener O., 2000 Mater. Corr., 51, 557
- Ekinci, D.,. Fotoaktif Poli(2-amino-3-siyano-4-feniltiyofen)'in Elektroomsidasyon ile Sentezi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. 1999 Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ekinci, D., Horasan, N., Altundaş, R., Demir, Ü.,. The Electrochemical Oxidation of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene: Evidence for a New Class of Photoluminescent Material. 2000 J. Electroanal. Chem., 489, 101-106.
- Ekinci, D., Tümer, F., Demir, Ü.,. Electrochemical Synthesis and Characterization of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene Dimer and Oligomers. 2002 Europ. Polym. J., 38, 1837-1843.

- Ekinci, D., Tümer, F., Demir, Ü., Mechanistic Study of the Oxidation of 2-amino-3-cyano-4-naphthylthiophene by Cyclic Voltammetry and UV-Vis-NIR Absorption Spectroscopy. 2004 J. Electroanal. Chem., 562, 167-172.
- Ekinci, D., Tümer, F., Demir, Ü., accepted. Synthesis and Characterization of Electropolymerized Poly(2-amino-3-cyano-4-naphthylthiophene).
- Epstein J., and MacDiarmid A Synthesis and Characterisation of pernigraniline 1990 J.Chem.Soc:Commun
- Granger M. And Berhelot J. 1999 J.Solid State Electrochem 3, 293-298
- Haman C., Hammett A., 1998 W.Electrochemistry Willey-VCH Weinheim
- Horizons 2002 Oxford University Press inc
- Horie K., Yamaguchi H., Taniguchi I Anodic Oxidation of 2-Aminofluorene 1979 Bulletin of Chemical Society of Japan 52 3208-3212
- Hyodo K., Nakaya J., Sato M., Properties of Cyanide-functionalized polyaniline 1991 J. Chem. Soc.. Commun
- Kalyanasundaram and Graetzel M 1998 Applications of Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices Chem. Rev 77 347-414
- Lee C., Kim K., Kang Y., Doping of polyaniline by Thermal Acid-Base Exchange Reaction 2004 Materials Science and Engineering 24 39-41
- Lehn J., and Giuseppone N., 2004 J.AM.CHEM.SOC 126 11448-11449
- Labianca N., and Gelene J., High aspect of ratioptical resist chemistry 1995 The Electrochem Soc 95-18
- Meador E., Taguchi T., Jang J., Talie A., Dynamic Sensing of Using Intelligent Composite 2000 Thin Solid Films 363 163-166
- Mirkin M., Horrocks B., 2000 Analchim.Acta,406-119
- Önal M., Tirkeş S., Cihaner A. Electrochemical Polymerisation of 9-Fluorene 2004 Journal of Electroanal Chem 568 151-156
- Rozé C., and Rault-Berhelot J Affinity of poly(phenylcyanomethylenefluorene) Towards metallic cations. 1979 Journal of Electroanal Chem 435 (157-163)
- Strohriegel P., Sontag M., Novel 2,7 Linked Carbazole Trimers as Model Compounds for Conjugated Carbazole Polymers 2004 American. Chemical.Soc
- Tahri-Hassani j., Carou M., Berhelot J. 1996 Journal of Electroanal Chem 402 8) 203-210
- Ulstrup J., Zhang J., Hasan A., 2003 Biochem 33-48
- Padilla J., and Otero F. 2004 Journal of Electroanal Chem. 561 167-171
- Vannikov V., and Ivanov V. 2003 Materials and Science Engineering 23 953-957
- www.chemistry.ohio-state/wood.ward/
- www.intel.com/research/silicon/net
- www.infochembio.-ethzch/lintslen/polymer
- Wang J., Srdanov G., Heeger A. Color Characterisation of Large Area Polymer Image 2000 Sensors Organic Electronics 1 33-48
- Weaver J and Gosztola D. Surface Enhance Raman spectroscopy as a Probe of Electroorganic Reactions. 1989 American Chemical Society
- Wei Y., and Focke W., Influence of Oxidation State and pH Counterion on the Conductivity of Polyaniline
- Wudl F and Angus R., 1987 J.Am.Chem.Soc 109 3677
- Yaminsky V. and Ivanov F., 2003 Materials and Science Engineering 23 953-957