

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİL FONKSİYONEL GRUPLARA
SAHİP İLETKEN POLİMERLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
AMPEROMETRİK SENSÖR
UYGULAMASINDA KULLANILMASI

Yusuf ÖZDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBOKSİL FONKSİYONEL GRUPLARA
SAHİP İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK
SENSÖR UYGULAMASINDA
KULLANILMASI

Yusuf ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Faruk YILMAZ

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/06/2010 tarih ve 2010/25. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yusuf Önder'in tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Doc. Dr. Feriye YILMAZ

ÜYE :

Doc. Dr. Hacı Bulbul SÖNMEZ

ÜYE :

Doc. Dr. Sait Emin SANI

Sait Emin SANI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: KARBOKSİL FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AMPEROMETRİK SENSÖR UYGULAMASINDA KULLANILMASI

YAZARIN ADI: YUSUF ÖZDEMİR

Bu tez çalışmasında, Tiyofen (Th), 3-Metiltiyofen (3MeTh), 3-Bütilyofen (3BuTh), 3-Hekzilyofen (3HeTh) monomerleri ile karboksil grubuna sahip 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) monomerinin elektrokimyasal yöntemle kopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

Sentezlenen iletken polimerler ATR-FTIR, TGA, DSC, SEM, AFM, CV, Temas açısı ve Dört noktalı iletkenlik ölçüm metodları ile karakterize edildi. Kopolimerlerdeki T3A oranı değiştikçe polimer filmlerin yüzey morfolojileri, termal kararlılıkları ve iletkenliklerinin değiştiği gözlemlendi. İletken polimer filmlerde uygun fonksiyonel grupların bulunması ile redoks enzimler, proteinler ve aminoasitler kovalent olarak polimer filmi yüzeyinde immobilize edilebilirler. Bu bağlamda, sentezlenen kopolimerlerden birisi glukoz biyosensörü uygulamasında kullanıldı. Glukoz biyosensörü için kullanılan enzim elektrodu, 3HeTh ve T3A'nın elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ile sentezlenen iletken polimer film üzerinde glukoz oksidaz'ın (GOx) kovalent immobilizasyonu ile hazırlandı. Enzim elektrodunun modifikasyonu için optimum koşullar spektrofotometrik yöntemlerle belirlendi. Medyatör grup taşıyan enzim elektrodu, glukoz algılama sisteminin reaktif işlemleri için çalışıldı.

Yapılan çalışmalar, hazırlanan enzim elektrodunun glukoz molekülünün reaktif ortamta amperometrik olarak algılanmasında kullanılabileceğini gösterdi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE CONDUCTING POLYMERS CONTAINING CARBOXYL FUNCTIONAL GROUPS AND THEIR USE IN AMPEROMETRIC SENSOR APPLICATION

NAME OF AUTHOR: YUSUF ÖZDEMİR

In this study, Thiophene (Th), 3-Methylthiophene (3MeTh), 3-Butylthiophene (3BuTh), and 3-Hexylthiophene (3HeTh) monomers were electrochemically copolymerized with 3-Thiopheneacetic acid (T3A) monomer containing carboxyl groups.

Synthesized conducting polymers were characterized by ATR-FTIR, TGA, DSC, SEM, AFM, CV, Contact angle and four-probe techniques. The characterizations of the polymeric films showed that the change of the molar ratio of T3A in electrolysis medium resulted in the polymeric films possessing the different surface morphology, thermal stability, and electrical conductivity. If a conducting polymer has functional groups available as covalent binding sites, redox enzymes, proteins and aminoacids can be immobilized firmly on its surface. In this connection, one of the the synthesized copolymers films was employed in glucose biosensor application. Enzyme electrode for glucose biosensor was fabricated by the covalent immobilization of glucose oxidase (GOx) on the film of the conducting copolymer synthesized by electrochemical copolymerization of 3HeTh and T3A. The optimum conditions for modification of enzyme electrode was determined by spectrophotometric methods. The enzyme electrode bearing mediator-groups were operated for reagentless process of glucose sensing system.

The study clearly indicated that the enzyme electrode can be employed for amperometric sensing of glucose molecule in reagentless medium.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm ve tüm olanakları sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a ve amperometrik sensör çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Yard. Doç. Dr. Ali TÜRKAN'a,

Laboratuardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Erdi DOĞANCI, Okan GÜNAYDIN, Mesut GÖRÜR, Ali DEMİRCİ, Büşra ŞENGEZ, Muhammet Ali AYDIN, Araş. Gör. Zeynep M. ŞAHİN ve diğer arkadaşlarıma,

Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Şeyda KORKUT ÖZÖNER'e, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Merve DANDAN DOĞANCI'ya, Fizik Bölümünden Arif KÖSEMEN'e, Ahmet DEMİR'e

Tez süresince maddi ve manevi desteklerini üzerimden esirgemeyen canım aileme en derin sevgilerle teşekkür ederim.

Haziran 2010

Yusuf ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜRLER	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
ŞEMALAR DİZİNİ	XXI
TABLolar DİZİNİ	XXII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi	3
2.2. İletken Polimerler	3
2.2.1. İletken Polimerlerin Kronolojisi	4
2.2.2. Band Teorisi	8
2.2.3. İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik Ve Doplama Prosesi	11
2.2.4. İletken Polimerlerin Sentezi	15
2.2.5. Elektrokimyasal Polimerizasyon	16
2.2.6. Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması	17
2.2.7. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları	19
2.2.8. Dönüşümlü Voltametri	19
2.2.9. Elektroliz	21
2.2.9.1. Galvanostatik (Sabit Akım Elektrolizi)	21

2.2.9.2 Potansiyostatik (Sabit Potansiyel Elektrolizi)	22
2.3. Enzimler Hakkında Genel Bilgi	22
2.3.1. Enzimlerin Yapısı ve Faaliyeti	22
2.3.2. Enzimlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması	24
2.4. Biyosensörler	25
2.4.1. Biyosensörlerin Çalışma Prensibi	27
2.4.2. Elektrokimyasal Sensörler	27
2.4.2.1. Potansiyometrik Sensörler	28
2.4.2.2. Amperometrik Sensörler	29
2.4.2.2.1. Birinci Kuşak Biyosensör	30
2.4.2.2.2. İkinci Kuşak Biyosensör	31
2.4.2.2.3. Üçüncü Kuşak Biyosensör	31
2.4.3. Enzim İmmobilizasyonu ve Yöntemleri	33
2.4.3.1. Kovalent Bağlama	34
2.4.3.2. Adsorpsiyon	36
2.4.3.3. İyonik Bağlama	37
2.4.3.4. Şelat Bağlama	37
2.4.3.5. Biyospesifik Bağlama	37
2.4.3.6. Çapraz Bağlama	38
2.4.3.7. Kopolimerizasyon	38
2.4.3.8. Entrapment	39
2.4.3.9. Mikrokapsülleme	39
2.4.4. Biyosensörde Ölçüm Metodu İçin Gerekli Analitik Hesaplamalar	40
2.4.4.1. Kalibrasyon Eğrisinin Lineerliği	40
2.4.4.2. Cevap Süresi	41

2.4.4.3. Belirleme Limiti	42
2.4.4.4. Ölçüm Metodunun Güvenirliliği (Stabilite)	43
2.4.4.5. Hassasiyet	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE METOT	45
3.1. Malzemeler ve Kimyasallar	45
3.1.1. Monomerler	45
3.1.2. Çözücüler	45
3.2. Cihazlar	46
3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı	46
3.2.2. Infrared Spektrometri (IR)	46
3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	46
3.2.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	46
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	46
3.2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	46
3.2.7. Temas Açısı Ölçümleri	47
3.2.8. Dört Noktalı İletkenlik Ölçüm Cihazı (Four Point Probe Measurement)	47
3.2.9. pH Metre	47
3.2.10. Uv Spektrofotometrisi	47
3.2.11. Elektroliz Hücresi	47
3.2.12. Potansiyostat ve Galvanostat	48
3.2.13. Dönüşümlü Voltametri (CV)	49
3.3. Sentezler	50
3.3.1. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	51
3.3.2. Dönüşümlü Voltametri	52
3.3.3. Elektrokimyasal Sentezler	52

3.3.3.1. PTh Homopolimerinin Sentezi	52
3.3.3.2. P(Th-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	53
3.3.3.3. PMeTh Homopolimerinin Sentezi	53
3.3.3.4. P(MeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	53
3.3.3.5. PBuTh Homopolimerinin Sentezi	54
3.3.3.6. P(BuTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	54
3.3.3.7. PHeTh Homopolimerinin Sentezi	54
3.3.3.8. P(HeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	54
3.3.4. Amperometrik Glukoz Biyosensör Çalışmaları	55
3.3.4.1. 3-Hekziltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitten Oluşan Kopolimerin Sentezi	55
3.3.4.2. Medyatörsüz Glukoz Sensörü İçin Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	55
3.3.4.3. Medyatörlü Glukoz Sensörü İçin Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	56
3.3.4.4. Glukoz Algılanması Üzerine Ölçümler	56
3.3.4.4.1. Medyatörsüz ve Medyatörlü Glukoz Sensörleri İçin Elektrokimyasal Glukoz Algılama Ölçümleri	56
3.3.4.4.2. Medyatörsüz ve Medyatörlü Glukoz Sensörleri İçin Spektrofotometrik Glukoz Algılama Ölçümleri	56
3.3.5. Metot	57
3.3.5.1. Enzim Kinetiği-Akıma Göre Uyarlanmış Michealis-Menten Eşitliği ve I_m - K_m Parametrelerinin Bulunması	57
4. Bulgular ve Tartışma	60
4.1. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi	60
4.2. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	60

4.2.1. 3-Tiyofenasetik Asitin Dönüşümlü Voltametri Çalışması	61
4.2.2. Tiyofen (Th) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması	61
4.2.3. Tiyofen (Th) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	62
4.2.4. 3-Metiltiyofen (3MeTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması	62
4.2.5. 3-Metiltiyofen (3MeTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	63
4.2.6. 3-Butiltiyofen (3BuTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması	63
4.2.7. 3-Bütiltiyofen (3BuTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	64
4.2.8. 3-Hekziltiyofen (3HeTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması	64
4.2.9. 3-Hekziltiyofen (3HeTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	65
4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon	66
4.3.1. Tiyofenin (Th) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu	66
4.3.1.1. PTh Homopolimerinin Sentezi	66
4.3.1.2. P(Th-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	67
4.3.2. 3-Metiltiyofenin (3MeTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu	67
4.3.2.1. P3MeTh Homopolimerinin Sentezi	67
4.3.2.2. P(3MeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	68
4.3.3. 3-Bütiltiyofenin (3BuTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu	68
4.3.3.1. P3BuTh Homopolimerinin Sentezi	68
4.3.3.2. P(3BuTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	68
4.3.4. 3-Hekziltiyofenin (3HeTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu	69

4.3.4.1. P3HeTh Homopolimerinin Sentezi	69
4.3.4.2. P(3HeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi	69
4.4. Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Kopolimerin Karakterizasyonu	69
4.4.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu	70
4.4.1.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi	70
4.4.1.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi	71
4.4.1.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi	72
4.4.1.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi	73
4.4.2. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları	74
4.4.2.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin TGA Çalışmaları	74
4.4.2.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin TGA Çalışmaları	74
4.4.2.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin TGA Çalışmaları	76
4.4.2.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin TGA Çalışmaları	76
4.4.3. DSC Analiz Sonuçları	78
4.4.3.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri	78
4.4.3.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri	79
4.4.3.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri	80
4.4.3.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri	82
4.4.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri	83
4.4.3.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri	83

4.4.3.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri	83
4.4.3.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri	85
4.4.3.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM	88
4.4.4. AFM Analizleri	90
4.4.4.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri	90
4.4.4.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri	90
4.4.4.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri	95
4.4.4.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri	95
4.4.5. Temas Açısı Ölçümleri	100
4.4.5.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri	100
4.4.5.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri	100
4.4.5.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri	102
4.4.5.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri	103
4.4.6. Filmlerin İletkenlikleri	104
4.5. Amperometrik Glukoz Biyosensörü Çalışmaları	104
4.5.1. 3HeTh ve T3A monomerlerinden Oluşan Kopolimerin Sentezi	106
4.5.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanışı	107
4.5.2.1. Medyatörsüz Glukoz Biyosensörünün Hazırlanışı	107
4.5.2.2. Medyatörlü Glukoz Biyosensörünün Hazırlanışı	108
4.5.3. Glukoz Algılanması Üzerine Ölçümler	109

4.5.3.1. Elektrokimyasal Glukoz Algılama Ölçümleri	110
4.5.3.2. Spektrofotometrik Glukoz Algılama Ölçümleri	111
4.5.4. I_M - K_M Parametrelerinin Hesaplanması	112
4.5.5. Medyatörsüz ve Medyatörlü Enzim Elektrotlarının Bulguları	113
5. SONUÇLAR	120
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	128
EKLER	129

SİMGELER VE KISALTMALAR

3BuTh	3-Bütiltiyofen
3HeTh	3-Hekziltiyofen
3MeTh	3-Metiltiyofen
ABTS	2,2'-azino-bis(3-etilbenztiyazoline-6-sülfonik asit)
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BQ	Benzokinon
CV	Dönüşümlü Voltametre
CMC	N-sikloheksil-N'-(2-morfolinoetil)-karbodiimid Metil-p- tolueen sülfonat
DCM	Diklorometan
DHBA	Dihidroksibenzaldehit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EA	Etilendiamin
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
ES	Enzim-Substrat Kompleksi
GA	Gluteraldehit
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GOx	Glukoz Oksidaz
F	Faraday sabiti (C/mol)
Fc	Ferrosen
HOMO	En Yüksek Enerjili Moleküler Orbital
HRP	Horse Radish Peroksidaz
I	Akım

I_m	Maksimum Akım (nA)
IR	İnfrared Spektrometrisi
İTO	İndiyum Tin Oksit
K_m	Michaelis-Menten sabiti
K_m^{app}	Biyosensörlerde Michealis-Menten Sabiti
LUMO	En Düşük Enerjili Moleküler Orbital
MO	Moleküler Orbital
MOPS	4-Morfolinpropan Sülfonik Asit
N_A	Avogadro Sayısı
NHS	N-hidroksi Süksinimid
P2VP	Poli(2-vinilpiridin)
P3A_{Th}	Poli(3-Alkiltiyofen)
P3Bu_{Th}	Poli(3-Bütiltiyofen)
P3He_{Th}	Poli(3-Hekziltiyofen)
P3Me_{Th}	Poli(3-Metiltiyofen)
P(3Bu_{Th}-ko-T3A^{0,3})	3-Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:3 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3Bu_{Th}-ko-T3A^{0,6})	3-Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:6 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3Bu_{Th}-ko-T3A^{0,9})	3-Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:9 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3He_{Th}-ko-T3A^{0,3})	3-Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:3 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3He_{Th}-ko-T3A^{0,6})	3-Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:6 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film

P(3HeTh-ko-T3A^{0,9})	3-Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:9 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3MeTh-ko-T3A^{0,3})	3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:3 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3MeTh-ko-T3A^{0,6})	3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:6 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(3MeTh-ko-T3A^{0,9})	3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:9 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PAz	Poliazulen
PEDOT	Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)
PFu	Polifuran
PIn	Poli(indol)
PPV	Polifenilenvinilen
PPy	Polipirol
Pt	Platin
PTh	Poli(Tiyofen)
P(Th-ko-T3A^{0,3})	Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:3 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(Th-ko-T3A^{0,6})	Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:6 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film
P(Th-ko-T3A^{0,9})	Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin 10:9 besleme oranında olduğu ortamda sentezlenen kopolimer film

PVCZ	Poli(N-Vinilkarbazol)
RE	Referans Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
T3A	3-Tiyofenasetik Asit
TBAFB	Tetrabütilamonyum Tetrafloroborat
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
Th	Tiyofen
TNCQ	Tetrasiyano kinodimetan
TTF	Tetrahiyafülvalen
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi
WE	Çalışma Elektrodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	İletken polimerlerin iletkenlik sınırı (S/cm)	6
2.2	π -sistem modeli	8
2.3	Moleküler orbital (MO) diyagramı	9
2.4	İletkenlik açısından üç tip maddenin enerji seviyesi diyagramları	10
2.5	İletken polimer olan Poliasetilenin nötr ve doplanmış formları	12
2.6	a)Nötr polimer b)az doplanmış polimer ve c)çok doplanmış polimerin bant yapıları	13
2.7	Üçgen dalga fonksiyonu	20
2.8	Dönüşümlü voltametri grafiği	21
2.9	Anahtar-Kilit Modeli	23
2.10	Tipik Bir Biyosensörün Şematik Gösterimi	25
2.11	Potansiyometrik Gaz Probu	28
2.12	Amperometrik Biyosensör Sistemi	29
2.13	Kovalent Bağlama	35
2.14	Adsorpsiyon	36
2.15	İyonik Bağlama	37
2.16	Çapraz Bağlama	38
2.17	Polimer Matrikste Tutuklama	39
2.18	Mikrokapsülleme	40
2.19	Kalibrasyon Eğrisinin Lineerliği	41
2.20	Cevap Süresi	42
2.21	Stabilite	43
2.22	Hassasiyet	44

3.3	Elektroliz hücresi	48
3.4	Elektrokimyasal Dedektör (CHI 842B Model)	49
4.1	3-Tiyofenasetik asite ait dönüşümlü voltametri grafiği	61
4.2	a)Tiyofenin, b)3-Tiyofenasetik asitle 10:3 oranda birlikte olduğu, c)3-Tiyofenasetik asitle 10:6 oranda birlikte olduğu, d)3-Tiyofenasetik asitle 10:9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri	62
4.3	a)3-Metiltiyofenin, b)3-Tiyofenasetik asitle 10:3 oranda birlikte olduğu, c)3-Tiyofenasetik asitle 10:6 oranda birlikte olduğu, d)3-Tiyofenasetik asitle 10:9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri	63
4.4	a)3-Bütiltiyofenin, b) 3-Tiyofenasetik asitle 10:3 oranda birlikte olduğu, c)3-Tiyofenasetik asitle 10:6 oranda birlikte olduğu, d)3-Tiyofenasetik asitle 10:9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri	64
4.5	a)3-Hekziltiyofenin, b)3-Tiyofenasetik asitle 10:3 oranda birlikte olduğu, c)3-Tiyofenasetik asitle 10:6 oranda birlikte olduğu, d)3-Tiyofenasetik asitle 10:9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri	65
4.6	a) PTh ve b)P(Th-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumları	70
4.7	a)P3MeTh ve b)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumları	71
4.8	a)P3BuTh ve b) P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin İnfrared (IR) spektrumları	72
4.9	a)P3HeTh ve b) P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin İnfrared (IR) spektrumları	73
4.10	PTh, P(Th-ko-T3A ^{0,3}), P(Th-ko-T3A ^{0,6}) ve P(Th-ko-T3A ^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri	75

4.11	P3MeTh, P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}), P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}) ve P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri	75
4.12	a)P3BuTh, b)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}), c)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}) ve d)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri	77
4.13	P3HeTh, P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}), P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}) ve P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri	77
4.14	a)PTh, b)P(Th-ko-T3A ^{0,3}), c)P(Th-ko-T3A ^{0,6}) ve d) P(Th-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri	79
4.15	P3MeTh, b)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}), c)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}) ve d)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri.	80
4.16	a)P3BuTh, b)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}), c)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}) ve d)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri	81
4.17	P3HeTh, b)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}), c)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}) ve d)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri	82
4.18	PTh (a, b, c), P(Th-ko-T3A ^{0,3}) (d, e, f), P(Th-ko-T3A ^{0,6}) (g, h, ı) ve P(Th-ko-T3A ^{0,9}) (i, j, k) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 µm , 5 µm ve 2 µm ölçüsündeki SEM fotoğrafları	84
4.19	P3MeTh (a, b, c), P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}) (d, e, f), P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}) (g, h, ı) ve P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) (i, j, k) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 µm, 5 µm ve 2 µm ölçüsündeki SEM fotoğrafları	86
4.20	P3BuTh (a, b, c), P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}) (d, e, f), P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}) (g, h, ı), P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) (i, j, k) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 µm, 5 µm ve 2 µm ölçüsündeki SEM fotoğrafları	87
4.21	P3HeTh (a, b, c), P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}) (d, e, f), P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}) (g, h, ı) ve P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) (i, j, k) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 µm, 5 µm ve 2 µm ölçüsündeki SEM fotoğrafları	89
4.22	a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b) PTh, c) P(Th-ko-T3A ^{0,3}), d) P(Th-ko-T3A ^{0,6}), e) P(Th-ko-T3A ^{0,9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 µm AFM görüntüleri.	91

4.23	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi b)PTh, c)P(Th-ko-T3A ^{0,3}), d)P(Th-ko-T3A ^{0,6}), e)P(Th-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri	92
4.24	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3MeTh, c)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 µm AFM görüntüleri	93
4.25	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3MeTh, c)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri	94
4.26	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c) P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 µm AFM görüntüleri	96
4.27	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri	97
4.28	a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 µm AFM görüntüleri	98
4.29	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri	99
4.30	a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)PTh, c)P(Th-ko-T3A ^{0,3}), d)P(Th-ko-T3A ^{0,6}), e)P(Th-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri	101
4.31	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3MeTh, c)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri	101

4.32	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri	102
4.33	a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3}), d)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6}), e)P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri	103
4.34	3-Hekziltiyofenin a)yalnız olduğu, b)3-Tiyofenasetik asitle 1:0,3 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri (Tarama hızı: 400mV/sn, karşıt elektrot pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak Camsı karbon çalışma (3mm çaplı) elektrodu ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag ⁺ referans elektrodu kullanılmıştır.)	106
4.35	Medyatörsüz çalışma elektrotunun Lineweaver-Burk Eğrisi	112
4.36	Medyatörlü çalışma elektrotunun Lineweaver-Burk Eğrisi	113
4.37	Çözelti ortamına 0 mM ile 36,36 mM konsantrasyon aralığında D-glukoz eklenmesiyle alınan medyatör grup içermeyen çalışma elektrotuna ait dönüşümlü voltametri grafiği. (Referans elektrot; Ag/AgCl referans elektrotudur)	114
4.38	Çözelti ortamına 0 mM ile 36,36 mM konsantrasyon aralığında D-glukoz eklenmesiyle alınan medyatör grup içeren çalışma elektrotuna ait dönüşümlü voltametri grafiği.(Referans elektrot; Ag/AgCl referans elektrotudur)	114
4.39	Medyatörsüz enzim elektrodunun Akım-Zaman grafiği	115
4.40	Medyatörlü enzim elektrodunun kalibrasyon grafiği	116
4.41	Medyatörsüz enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği	116
4.42	Medyatörlü enzim elektrodunun enzim elektrodunun Akım-Zaman grafiği	117
4.43	Medyatörlü enzim elektrodunun kalibrasyon grafiği	117
4.44	Medyatörlü enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği	118
4.45	Medyatörlü enzim elektrodunun Kullanım ömrü grafiği	119

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	İletken polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları	7
2.2	a)Politiyofen (PTh) ve b)Polipirolün (PPy) polaron ve bipolaron ünitesi	14
2.3	İletken polimerin elektrokimyasal olarak sentez mekanizması	18
2.4	Birinci, ikinci ve üçüncü kuşak biyosensörler	33
3.1a	Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan monomerler	50
3.1b	Elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimerler	50
3.1c	Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler	51
4.1	3-Alkiltiyofenlerin elektrokimyasal polimerizasyonu	67
4.2	3-Alkiltiyofenlerin 3-Tiyofenasetik asit ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu	67
4.3	3-Hekziltiyofenin 3-Tiyofenasetik asit ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu	106
4.4	Medyatörsüz glukoz biyosensörü için çalışma elektrodu yapılışının şematik gösterimi	107
4.5	Medyatörlü glukoz biyosensörü için çalışma elektrodu yapılışının şematik gösterimi	110
4.6	D-Glukozun Spektrofotometrik olarak tayininin mekanizması	111

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Enzim Sınıfları	24
2.2	Enzim immobilizasyon yöntemlerinin sınıflandırılması	34
2.3	Enzimin Bağlanmasını Sağlayan Fonksiyonel Gruplar.	35
2.4	Enzim immobilizasyonunda en sık kullanılan adsorbanlar	36
4.1	Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş homopolimer ve kopolimer katkılanmış (doping haldeki) filmlerinin farklı potansiyellerdeki S/cm cinsinden iletkenlikleri	105
4.2	Enzim elektroduna medyatör bağlamak için gerekli optimizasyon	109
4.3	Hazırlanan enzim elektrotlarının I_M ve K_M Değerleri	113
4.4	Medyatörlü ve medyatörsüz enzim elektrotları için analitik parametreler	118

1.GİRİŞ

Şarz edilebilen piller, membranlar, optik göstergeler, sensörler (biyo ve gaz), elektrokromik aletler ve enzim immobilizasyonu gibi çok geniş bir alandaki uygulamalarından dolayı elektriği ileten polimerler gittikçe büyüyen bir araştırma konusu olmuştur [1-6]. İletken polimerler, polimerlerin mekanik ve kimyasal özellikleri ile metal ve yarı metallerin elektronik özelliklerini kapsadığından “sentetik metaller” olarak da adlandırılırlar. Politiyofen, polipirol, poliasetilen, polianilin, polifenilen, polikarbazol, polikinolin ve polifitalosiyen ileten polimerlerden bazılarıdır.

Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) gibi π -konjüge polimerler sahası aktif bir araştırma konusu olmuştur [7-15]. Politiyofen’ler (PTh) başlıca kimyasal ve elektrokimyasal yollarla sentezlenirler. Film kalınlığının ve morfolojinin ayarlanması ve daha temiz polimer elde edilmesinden dolayı elektrokimyasal yöntem, kimyasal yöntemle göre genellikle tercih edilir. Kimyasal yöntem ile ince toz şeklinde polimer hazırlanırken, elektrokimyasal metod ile polimer elektrot yüzeyinde serbest film halinde üretilir. Genellikle, kimyasal yöntem ile hazırlanan poli(heterosiklik) yapılar oksidatif birleşme ve kondensasyon reaksiyonları ile gerçekleşir. Diğer taraftan, elektrokimyasal yöntemde polimer sentezi anodik ve katodik birleşme ile gerçekleştirilir.

İletken polimerler biyosensör uygulamalarında, biyolojik bileşiklerin miktarlarının belirlenmesinde, hızı ve duyarlılığı arttırmasından ötürü (özellikle amperometrik enzim biyosensör tasarımlarında) geniş kullanım alanına sahiptir[16].

Bir biyosensör herhangi bir biyolojik örnek içindeki kimyasal bir ajanın miktarı ve/veya aktivitesine seçici ve tersinir olarak cevap veren analitik cihazlardır. Elektrokimyasal biyosensörler potansiyometrik ve amperometrik biyosensörler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Potansiyometrik biyosensörler, sabit akımda bir ürünün ya da reaktantın yükseltgenmesi veya indirgenmesi esnasında potansiyeli ölçer.

Amperometrik biyosensörler ise sabit potansiyelde bir ürünün ya da reaktantın yükseltgenmesi veya indirgenmesi esnasında akımı ölçer. Amperometrik biosensörlerin işlevini belirleyen en önemli parametre, oksidaz ya da dehidrojenaz gibi katalitik moleküllerin (enzimlerin) iletken polimer ya da medyator içeren elektrot yüzeyi arasındaki elektron transferidir. Elektron transferinin etkin olarak gerçekleşmesi ile daha hassas biyosensörler elde edilir. İletken polimerler kullanılarak biyosensör'ün duyarlılığı arttırılabilir.

İletken polimerler, enzimlerin tutuklanarak (*entrapment*) ve kovalent immobilizasyon teknikleri için elverişli bir matriks olarak büyük ilgi çekmektedir [17-18]. *Entrapment* yönteminde elektrot yüzeyine iletken polimerlerin biriktirilmesi esnasında, redoks enzimleri oluşan yapının içinde hapsolür. Elde edilen film üzerindeki mikro gözenekler, belirli boyutta ve geometrideki biyolojik moleküllerin matriks içerisine giriş çıkışına olanak sağlar. Bir diğer yöntem fonksiyonel gruba sahip iletken polimerlere enzimlerin kovalent immobilizasyonudur [19-20]. Bütün bu özellikler kullanılarak amperometrik biyosensörler tasarlanabilir [21].

Bu tez çalışmasında, ilk olarak tiyofen halkasının 3 pozisyonunda alkil ve karboksil grupları bulunan monomerler kullanarak, iletkenlik özellikleri olan polimerik malzemeler hazırlanmıştır. Elektrokimyasal yolla sentezlenen iletken poli(3-Alkiltiyofen) (P3A_{Th}) filmlerin karakterizasyonları ATR-FTIR, TGA, DSC, SEM, AFM, CV, Temas açısı ve Dört Noktalı iletkenlik ölçüm teknikleri ile yapılmıştır. TGA ve DSC ile termal kararlılıkları analiz edilmiştir.

Çalışmanın devamında, sentezlenen polimerlerden P(3He_{Th}-ko-T3A), glukoz oksidaz enziminin kovalent immobilizasyonunda kullanılmıştır. Bunun için öncelikle, karboksil grubu modifiye edilerek aktifleştirildi. Daha sonra, glukoz oksidaz enzimi polimer filmine aktifleştirilmiş karboksil gruplarından kimyasal olarak bağlanmıştır. Son olarak, hazırlanan enzim elektroduna medyatör grupta kovalent olarak takılmıştır. Böylece, hazırlanan enzim elektrodu reaktifiz ortamda glukozun amperometrik yöntemle algılamasında biyosensör olarak kullanılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer sözcüğü anlam olarak Eski Yunancada “çok” anlamına gelen **poly** ve “parça” anlamına gelen **meros** kelimelerinden türetilmiştir [Seymour and Carraher, 1981]. Polimerler sayıca çok olan küçük moleküllerin bağ oluşturup biraraya gelmesi sonucunda oluşan makromoleküllerdir. Polimerleri oluşturan küçük yapıli moleküllere **monomer** denilirken, bu monomerlerle gerçekleşen reaksiyona ise **polimerizasyon** denir. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce veya daha fazla monomerler birleşerek bulunabilirler [O dian, 2004]. Polimerlerin hafif olmaları, şekillendirebilme kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, anti-korozyon özellik göstermeleri, kimyasal olarak inert oluşları, elde ediliş maliyetlerinin düşük olması, istenilen ısısal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları ile bazılarının elektriğı iletme özelliğı bize sağladıkları avantajlardır. Bu avantajlar sayesinde geniş uygulama alanlarına sahiptirler.

2.2 İletken Polimerler

Elektriğı ileten polimerler yani iletken polimerlerin bilim ve teknoloji ilerledikçe kullanımı artmıştır. İletken polimerlere olan ilginin sebebi, metalik iletkenler ve anorganik yarı iletkenler yerine kullanılabilir olmalarındandır (Kang et al. 2001). İletken polimerler, bir konjuge polimer olan poliasetilenin elektriğı ilettiğinin bulunmasının ardından, 1977’den beri sentetik metaller araştırmalarında boy göstermektedir [22]. Sentezlenen iletken polimerlerin genellikle çoğı, bilhassa konjuge π -bağı sistemine sahip olanlar, doping prosesine maruz bırakıldıklarında elektriksel iletkenlikleri yükselmektedir. Yüksek iletkenlik özelliğıne sahip iletken polimerler, örneğın anorganik (Polisülfonitril), organometalik (Ftalosiyaninler) ve organik (Politiyofenler) polimerler olmak üzere kategorilere ayrılmaktadırlar. Başka bir deyişle, monomerik üniteler kovalent olarak bağlandığında organik polimerler olarak kullanılır ve sentetik olan bu malzemelerin iletkenliklerindeki birinci şart uzatılmış polikonjugasyonun varlığının olmasıdır. Polikonjugasyonda tek ve çift bağlar taşıyan π - π^* konjuge sistemler bulunur. Bu alanla ilgili olarak yapılan

araştırmaların temelinde polimerin tekrar eden ünitesinin kimyasal yapısı ve onun elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak yatmaktadır. İletken polimerler günümüzde elektronik iletkenlikleri sayesinde bilimde ve endüstriyel uygulamaları hızla artan araçlar olarak elektrokromik araçlarda [23-24], pillerde [25], yapay kaslarda [26], biyoyakıt hücrelerinde [27], biyosensörlerde [28], gaz sensörlerinde [29], nem sensörlerinde [30], pH sensörlerinde [31], iyon seçici sensörlerde [32], alkol sensörlerinde [33] insanoğlunun hizmetine sunulmaktadır.

2.2.1 İletken Polimerlerin Kronolojisi

Shirakawa şanseseri poliasetileni bulduktan sonra 1971 yılında H. Shirakawa, A. Heeger, A. Mac Diamid ile poliasetilen polimer filminin brom, iyot ve klor buharıyla tepkimesi sonucu (dop etme) yalıtkan poliasetilen malzemenin bünyesindeki tek ve çift bağların yükseltgenme ve indirgenme etkileri ile elektriğı ilettiğı kanıtlamıştır (Chiang et al. 1977). Bu doplanma ile elektriğın artışına karşın, oksitlenme ve neme karşı dayanıklı değillerdir. Bunun sonucunda çalışmalarda, oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıdaki iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Poliasetilen literatürde bilinen en basit konjuge polimer 1977’de doplanmış komplekslerindeki yüksek iletkenliğın ilk rapor edilmesinden beri büyük bir kapsamda ve sürekli bir araştırma konusu olmuştur [22, 34]. Poliasetilenin yapısal ve elektronik sadeliğinden dolayı, hem fazla doplanmış iletken hem de indirgenmiş (doplanmamış) yarı iletken formlarında sahip olduğı bu eşsiz özellikleriyle iletken polimerlerin dünyasında, bu malzemelerin hem elektronik hem de fiziksel özelliklerini geliştirmekte bir model olarak hizmet etmeye devam etmektedir. Doplanmamış poliasetilenin oda koşullarındaki iletkenlik değeri cis izomeri için $1,7 \times 10^{-9}$ S/cm trans izomeri için $4,4 \times 10^{-5}$ S/cm iken iyot ile doplanmış durumda $1,43 \times 10^5$ S/cm değeri kadar ulaşmıştır (Naarmann and Theophilow 1987). Poliasetilende aşırı derecede kristalin bir özelliğı bulunmaktadır ki bu doplanmış ile doplanmamış formlarının analizinde doğrudan yapısal analizine yön gösterir [35-39].

Pirol beş üyeli bir heteroaromatiktir. Halkasında azot bulundurmasından dolayı farklı bir davranışa sahiptir ve bu özelliğinden dolayıdır ki oksidatif olarak polimerleşmeye meyili daha fazladır. Elektropolimerizasyon yöntemiyle ve 0.1N sülfürik asit içinde elde edilen polipirol ve siyah bir film olarak sentezlenmiştir. Bu

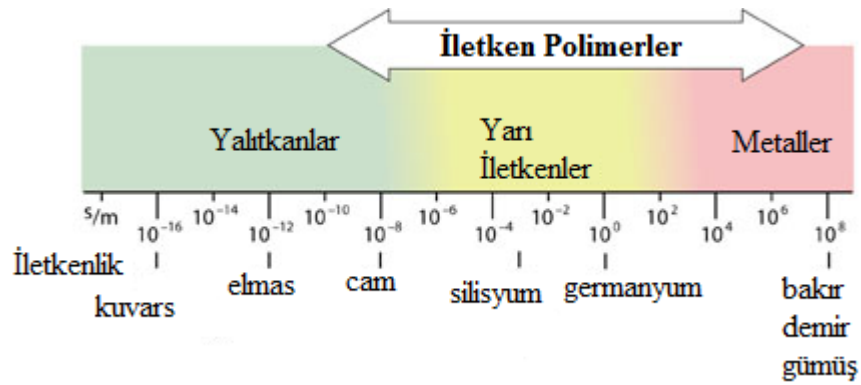
sentez işleminden beri ayrıntılı olarak çözücü ve elektrolit araştırmalarından açığa çıkan ilerlemeler, polipirölün elektrokimyasal sentezini yaygın şekilde çalışılan bir yöntem yapmıştır [40-42]. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirölün özellikleri elde edildiği elektrokimyasal ortama oldukça hassastır ve bu yüzden sentezlenen polipirölün filmin yüzey morfolojisi, iletkenliğiyle birlikte diğer özellikleri elektropolimerizasyonda çalışılan elektrolitlere bağlıdır [43-45]. Bununla birlikte, pirölün suda çözünabilirliği sulu çözeltilerde elektrokimyasal çalışmalara izin verir [46] ve bu da biyolojik uygulamalar için önem arz etmektedir [47]. Polipirölün (PPy) elektriksel iletken özelliği ile ilgili ilk olarak Dail'Olio ve arkadaşları elektrokimyasal yöntem ile sulu H_2SO_4 'lü ortamda pirölün anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot üzerinde 1968 yılında kırılğan polipirölü üretmeleri sonucu ortaya çıkmıştır [48]. Bu çalışmaların akabinde, 1979 yılında Diaz ve arkadaşları iletkenliği 100 S/cm değerinde ilk esnek kararlı PPy filmi pirölün asetonitril çözücüsü içinde anodik olarak yükseltgenmesi sayesinde Pt elektrot yüzeyinde elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Tiyofen, Furan, İndol ve Azulen gibi heterosiklik ve homosiklik bileşiklerin anodik olarak yükseltgenmesi ile sırasıyla PTh, PFu, PIn, PAz iletken özellikte polimerler elde edilişi literatürde yer edinmiştir (Heinze et al.1990).

Politiyofenlere (PTh) gelince, bu malzemelerin kendilerine has elektriksel özellikleri, doplanmış ve doplanmamış durumlarında çevresel şartlara karşı dayanıklılıkları, lineer olmayan optiksel özellikleri ve tersinir redoks değişimlerinden (redox switching) dolayı iletken polimerlerin dünyasında bir ayrıcalığa sahiptir. Politiyofenler konjuge poliheterosikliklerin en fazla araştırılanı olmuştur. Tiyofenin kontrollü polimerizasyonu ilk 1980'lerde gerçekleştirildi. Elde edilen politiyofen umut verici optiksel ve elektronik özellikler göstermiştir. Politiyofenin işlenmesinde karşılaşılan zorluklar, bu polimerin ilgi çekici özelliklerinin araştırılmasında daha ileri safhalara gidilmesine engel olmuştur.

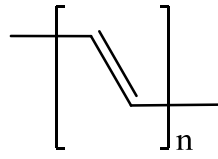
Polianilinden (PANI) 1862'ye dek uzanan referansları, anilin siyahı olarak bahsetmektedirler [49]. PANI üzerine 1960'larda yayınlanan birkaç makale bulunmuştur [50-53]. Bu makalelerden ilgi çekici olanı ise PANI'ların iletkenliği üzerine asitlerin etkisinin incelendiği bir araştırmaydı [54]. Ancak, 1980'lere kadar

onun elektriksel iletkenlik özellikleri tam olarak anlaşılamadı [55]. Farklı koşullar altındaki kararlılığı ve sentezindeki maliyetinin düşük olmasından dolayı PANI son derece ünlü bir iletken bir polimer haline geldi. Bu koşullar, PANI'n birçok teknolojik uygulamalar için tercih edilen bir konjuge polimer olmasına ve onun ticari bir ürün olarak gelişimine yol açtı [56-57]. İletken polimerler de dahil olmak üzere maddelere ait iletkenlik değerleri **Şekil 2.1**'de verilmiştir.

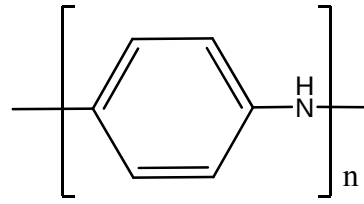


Şekil 2.1 İletken polimerlerin iletkenlik sınırı (s/cm)

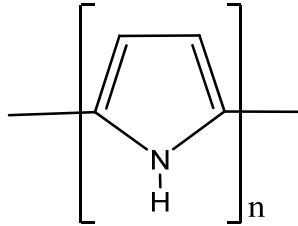
En çok bilinen iletken polimerlerin bazılarının kimyasal yapıları **Şema 2.1**'de gösterilmektedir.



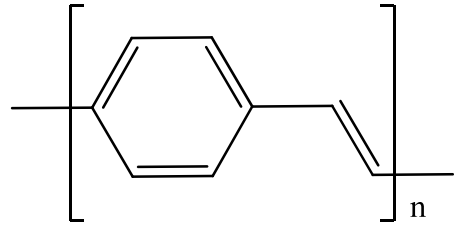
Poliasetilen (PA)



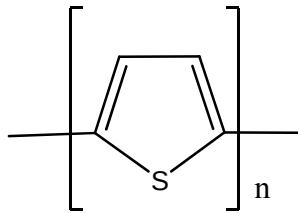
Polianilin (PANI)



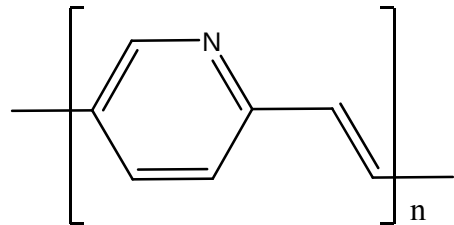
Polipirol (PPy)



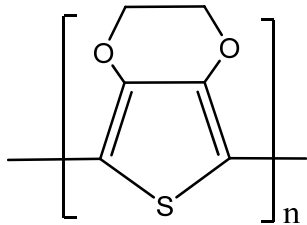
Polifenilenvinilen (PPV)



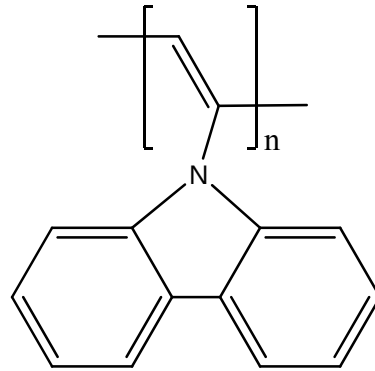
Politiyofen (PTh)



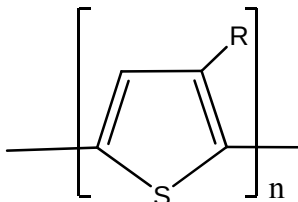
Poli(2-vinilpiridin) (P2VP)



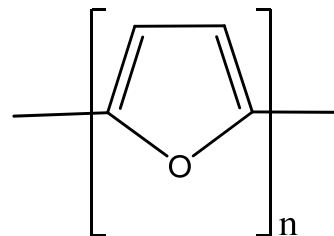
**Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)
(PEDOT)**



Poli(N-vinilkarbazol) (PVCZ)



**Poli(3-Alkiltiyofen)
(P3ATh)**

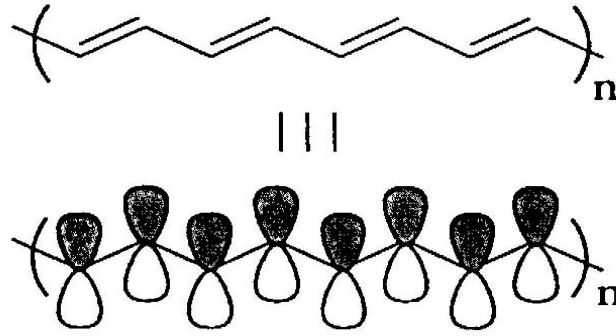


Polifuran (PFu)

Şema 2.1 İletken polimerlerden bazılarının kimyasal yapıları.

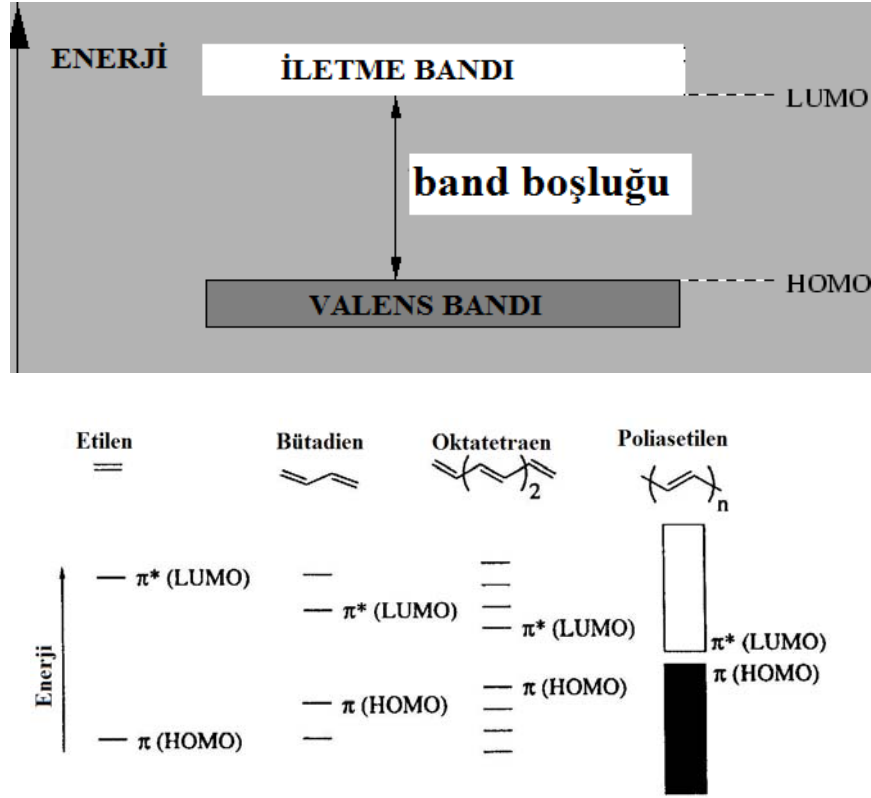
2.2.2 Band Teorisi

İletken polimerlerin hepsi ortak bir yapısal özelliği paylaşmaktadırlar ve sp^2 hibritleşmiş karbona dayalı iskeletlerinden dolayı rijit bir yapıya sahiptirler. Konjuge yapının kullanılması polimer zincirlerinin uzatılmış π -sistemlerine sahip olmasını sağlar. Bu özelliklerinden dolayı iletken polimerler diğer polimerlerden ayrılmaktadır. En düşük enejili moleküler orbital gösterimi π -sistem modeli tarafından gösterildiği gibidir ve π sistem modeli şekilde gösterildiği gibi bir miktar π ve π^* seviyelerinden oluşan bu ağlar tarafından üretilir (Şekil 2.2).



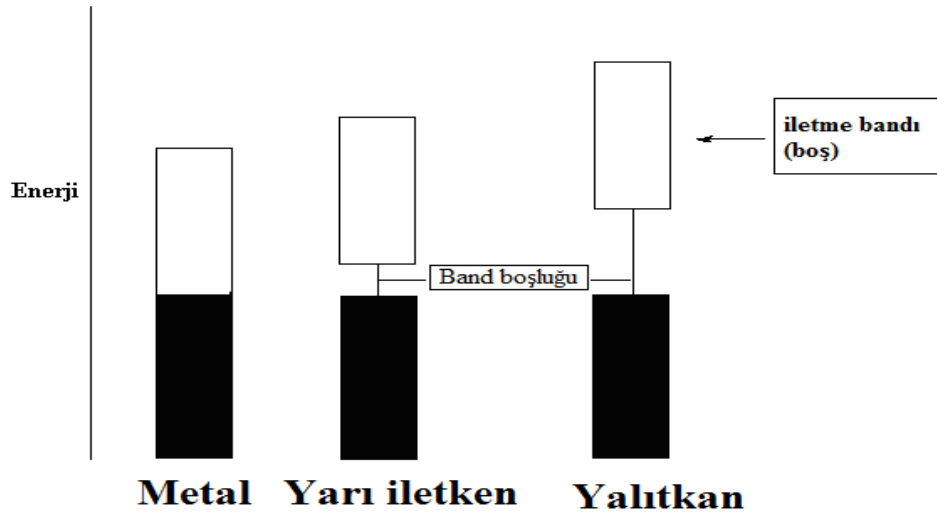
Şekil 2.2. π -sistem modeli

Bununla birlikte, konjuge organik moleküllerle ilişkilendirilen kesikli ve devamsız orbitallerin aksine, polimerlerin MO'lerinin enerjileri enerjice o kadar yakındır ki ayırt edilemezler. Esasen, uzun zincirler için orbital yarılmaları o kadar küçüktür ki band oluşumu MO diyagramı tarafından gösterildiği gibi oluşur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Moleküler orbital (MO) diyagramı

Herhangi bir maddenin elektriksel özelliği, maddelerin elektronik yapısına bağlıdır. İletken polimerlerin moleküler orbitallerinin üst üste çakışmasıyla bandlar oluşturması ön kabulü, elektronik özelliklerinin band teorisi tarafından açıklanabilme varsayımına yol açmaktadır. Bu tarz bir yaklaşım ile bandlar ve onların elektronik popülasyonları bir maddenin iletkenliği konusunda ana belirleyicilerdir. Maddeler iletkenliklerine göre üç ayrı gruba ayrılırlar. Bunlar; metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır (**Şekil 2.4**). Metaller kısmen dolu bandlara sahip maddelerdir ve bu özellik bu grubun iletkenlik doğasına yol gösterir. Yarı iletkenlerde, dolu (Valens bandlar) ve dolmamış (iletkenlik bandları) bandlar bir dizi yasaklanmış enerjiler (band boşluğu olarak bilinir) tarafından ayrılır. Yalıtkanlar yarıiletkenlere benzer bir band yapısına sahiptirler. Ancak band boşlukları yarı iletkenlere benzemez. Yalıtkanların band boşluğu diğerlerine kıyasla daha büyüktür.



Şekil 2.4. İletkenlik açısından üç tip maddenin enerji seviyesi diyagramları

İletken polimerler doğal halde yalıtkan, en iyi ihtimalle, zayıf yarı iletkenlerdir. Bu yüzden, valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji ayırımından dolayı, ısı enerjisi tek başına band boşluğunda elektronların karşıdan karşıya geçmesi için uyarmakta yetersiz kalır. Bu polimerlerin iletken özelliklerini açıklamak için katı hal fiziği ve band teorisindeki gibi çeşitli fikirlerden yararlanılmaktadır. Elektriksel iletkenlik oluşturmak için bir elektron boş bir yere (bir boşluğa) hareket eder ve boşluğu doldurur. Bandlar tamamen dolu veya boşken iletme oluşmaz. Metaller doldurulmamış bandlara sahip olmasından dolayı yüksek derecede iletkenlerdir. Yarı iletkenlerdeki band boşluğu, Valens banttan iletkenlik bandına elektronların ısısal olarak uyarılmasının yeterli olabileceği kadar küçüktür. Bununla birlikte, yalıtkanlardaki band boşluğu, band boşluğundan bir elektronunun karşıdan karşıya geçmeye ısısal olarak uyarmak için daha büyüktür.

2.2.3 İletken Polimerlerde Elektriksel İletkenlik ve Doplama Prosesi

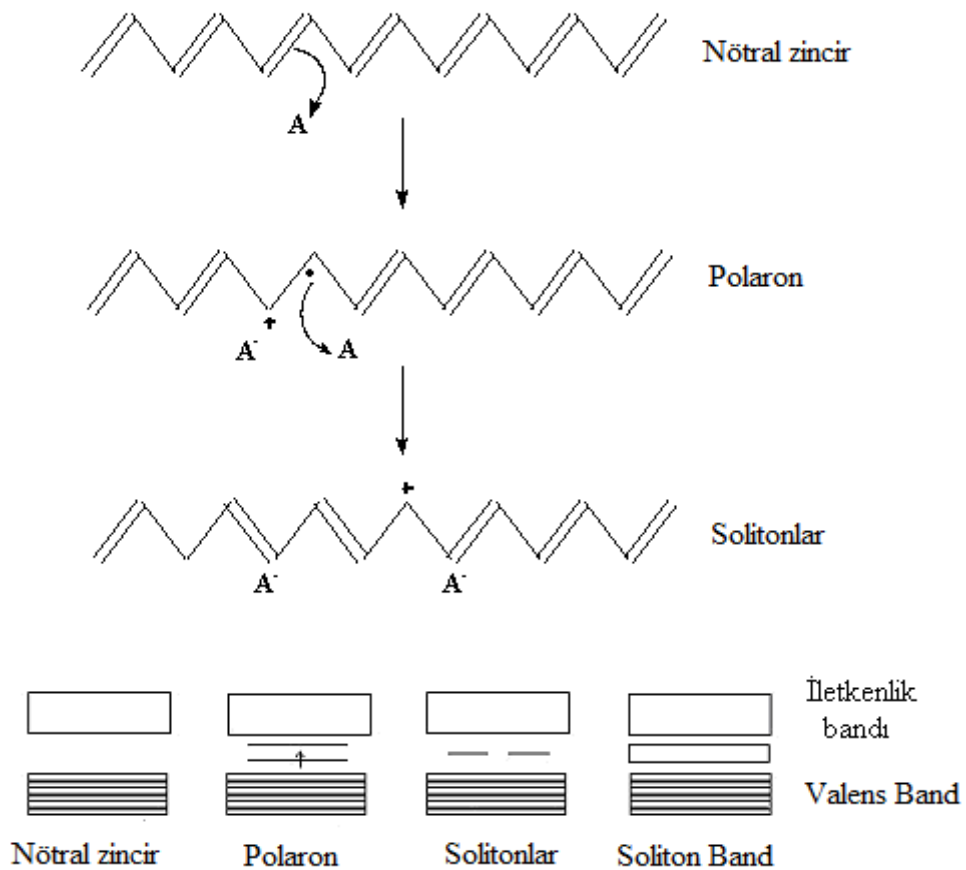
İletken polimerlerde elektriği iletme olayı şöyledir; bir elektron bir konjuge polimere ait Valens bandının zirvesinden uzaklaştığında bir boşluk oluşur (veya radikal katyon) ki bu durum, klasik band teorisinden bilindiği gibi tamamen delokalize halde değildir. Yalnızca birkaç monomerik ünite üzerinde kısmi bir delokalizasyon gerçekleşir ki bu da üniteler üzerinde uzanmasıyla yapısal olarak onların bozunmasına neden olur. Uzatılmış (extended) π -sistemlerinin yaygın yapısı elektronların polimer içinden uzaklaşmasına veya polimer içine sokulmasına izin verir. “Doplama” sözcüğü sırasıyla iletken polimerlerin indirgenme ve yükseltgenme hallerini tanımlamak için kullanılan n-doplama ve p-doplama ile birlikte yarıiletken fiziğinden alınmıştır. Yarı iletkenlerde doplama işlemi, iletken polimerlerin doplanmasına (genellikle %20-%40) kıyasla %1 seviyelerinde gerçekleşen bir işlem olarak oldukça farklıdır. Bu bilgilerin eşliğinde, nötral yani doplanmamış bir iletken polimerin bir iletken haline doplamayla dönüşmesi yıllardır gizemini korumuştur. EPR(Elektron paramanyetik rezonans) araştırmalarından elde edilen bilgiler ışığında hem nötral hemde ağırlıklı doplanmış iletken polimerler net spine sahip olmadıkları görülmektedir. İletkenlik deneylerinde görüldüğü üzere spinsiz ağırlıklı doplanmış formun iletken polimeri daha iletken hale getirdiğini söyleyebiliriz. Esasen bu tarzda bir davranış beklenmedik bir şekilde spinli yük taşıyıcılar etrafında odaklanan basit band teorisinden farklı olduğuna işaret etmektedir.

Nötral ve doplanmış halleri hesaba katıldığında Poliasetilen özel bir iletken polimer olarak karşımıza çıkar. İki nötral formun karşılaştırılması onların yapısal olarak benzer olduklarını ortaya koyar. Bu yüzden temel durumları enerji olarak bozunur (**Şekil 2.5**). Bir zincir üzerinde iki ardışık yükseltgenme radikal katyonu vermesi bu radikallerin eşleşmesi üzerine, pozitif ‘solitonlar’ diye isimlendirilen bağlı olmayan (non-associated) yükler oluşur.

Şema 2.1'de görüldüğü gibi diğer PA'nın hariç iletken polimerlerin temel durumları bozulmamıştır (iki ekuvalent rezonans formuna sahip değiller) ve bundan dolayıdır ki soliton oluşumuna delil olarak gösterilmemiştir. Bu hallerde iletken polimerin yükseltgenmesi, elektron uzaklaştığından orbitalin kararsız hale

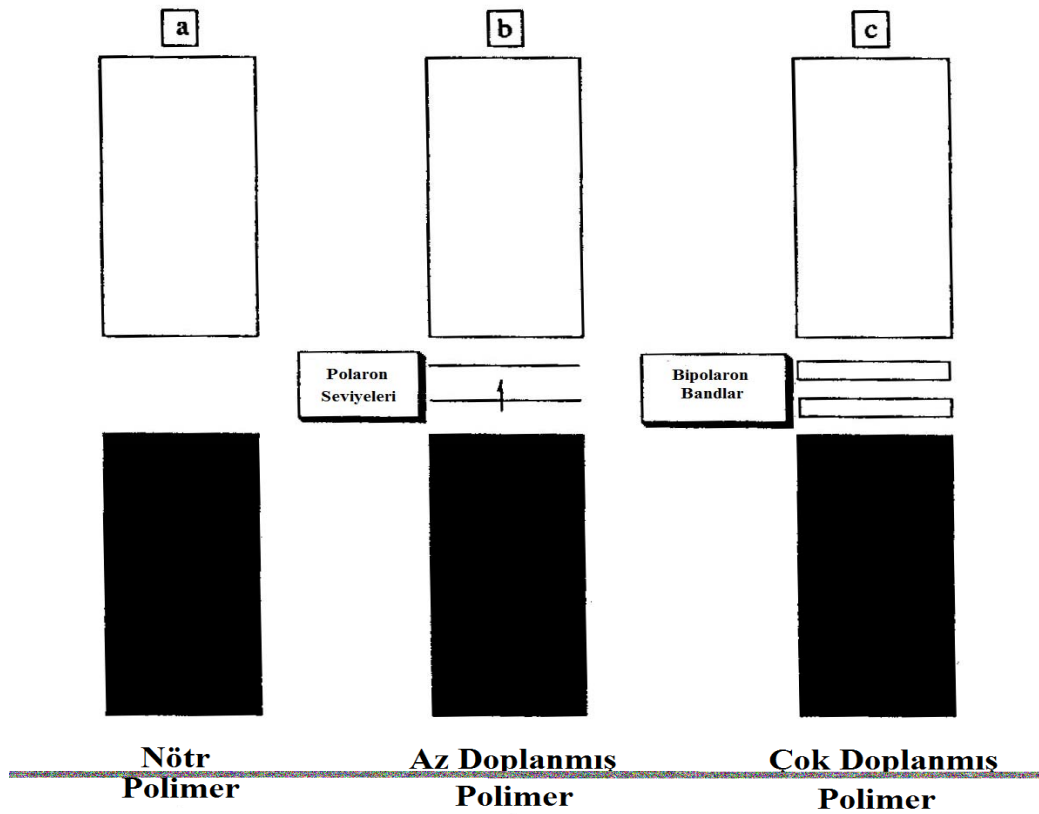
gelmesinden (enerjinin yükselmesi) kaynaklandığına inanılır. Bu durumda, orbitalin enerjisi artar ve band boşluğunun enerji bölgesinde bulunabilir (**Şekil 2.6**).

Başlangıçta her seviyede sadece bir elektron uzaklaşır ve bir radikal katyonu oluşur ve bu polaron olarak adlandırılır (**Şekil 2.6b**). Bu sebepten dolayı yükseltgenme ile bu ortaklanmamış elektronlar bir bipolaron diye adlandırılan dikatyonik türler vermek üzere uzaklaşır (**Şekil 2.6c**). Yüksek dopant konsantrasyonları bipolaron bakımından zengin bir madde oluşturur ve sonunda bipolaron seviyelerinin band oluşumuna yol açar. Böyle bir teoriksel işlem, dolayısıyla, artan doplamayla nötral polimerin polaronik forma daha sonra da spinsiz bipolaronik duruma geçişi ile iletken polimerlerin EPR sinyallerinin görünüp sonra da kaybolmasını açıklar.

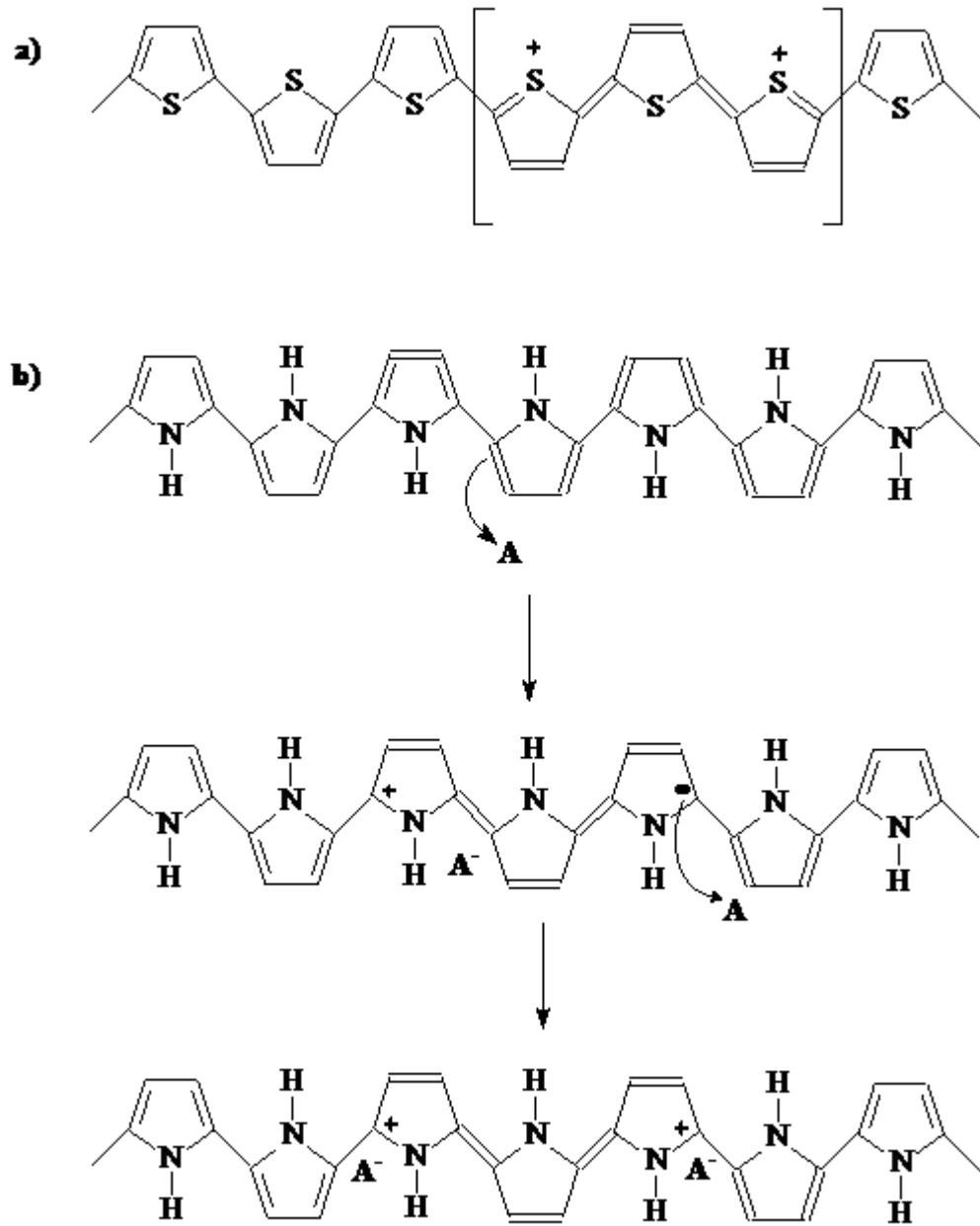


Şekil 2.5. İletken polimer olan poliasetilenin nötr ve doplanmış formları

Poliasetilendeki bağımsız yüklerin tersine, bipolaron ünite sağlam kalır ve tüm polimer zinciri boyunca çoğalır. PTh'nin bu durumu **Şema 2.2a**'da örnek olarak verilmiştir. Substitue olmamış PTh'nin durumunda, bipolaronik ünitenin altı ila sekiz halka üzerinden yayıldığına inanılır. Bu “bipolaron uzunluğu” polimer iskeleti ve substituent tipleri farklı olduğunda farklı değerlere sahip olur [58]. Ayrıca, PPy'nin polaron ve bipolaron ünitesi **Şema 2.2b**'de gösterilmiştir.



Şekil.2.6. a) Nötr polimer b) Az doplanmış polimer ve c) Çok doplanmış polimerin bant yapıları



Şema 2.2 a) Politiyofen (PTh) ve b) Polipirrolün (PPy) polaron ve bipolaron ünitesi

2.2.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler farklı teknikler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Teknikler genel olarak polimerde oluşacak monomerden gelecek aromatik yapı ya da çoklu konjuge bağ yapısının korunmasıdır. İletken polimerlerde ise esas olan π elektronların dağılımıdır.

Piroliz tekniğinde polimerde bulunan halojen, oksijen ve azot gibi heteroatomlar ısı etkisi ile uzaklaştırılarak aromatik yapılu uzun polimerler elde edilmiş olur (Grossie et al. 1958). Bu teknik sayesinde, serbest radikal oluşumu, yük taşıyıcılarının hareketliliği ile sayısı artmaktadır.

Anyonik ya da katyonik yapılar oluşturmak için serbest radikaller elektron alıcı veya verici görevini üstlenirler.

Katalitik Polimerizasyon 1977 yılında poliasetilenin üretiminde Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak yapılmıştır (Shirakawa 1977). Bu katalizörler periyodik cetvelde I ve III. sıradaki metallerin organometalik bileşikler ve IV ile VIII. sıradaki geçiş metallerinin birlikte kullanıldığı sistemlerdir. Burada geçiş metali bileşikler katalizör olarak, organometalik bileşikler ise kokatalizör olarak ifade edilir. Ziegler-Natta katalizörü polimerizasyonu başlatır ve tekrarlanan monomerlerin aynı konfügurasyonda kalmasını sağlar.

Gaz fazı yöntemi tekniğinde bir yükseltgen madde karışımı ve yalıtkan bir polimer matriksine belli sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmektedir. Bu şekilde, iletken polimerlere ulaşılabilir. Aynı şekilde kompozitlerde hazırlanabilmektedir (Ojio and Miyata 1986).

İki fazlı sistemde tuz ve asit çözeltisinden oluşan polar bir faz ile monomer ve apolar organik bir çözücünün karıştırılması sonucunda apolar bir faz oluşur. İki faz arasında oluşan ara yüzeylerde iletken polimer sentezlenmektedir (Genies et al. 1990).

Emülsiyon Polimerleşmesinde monomer, apolar veya zayıf polar bir çözücü ve asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbensensülfonik asit gibi yüzey aktif madde

ile eşzamanlı olarak karıştırılmakta, belli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Oluşan bu emülsiyonda çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir (Österhalm et al. 1994).

Kimyasal polimerizasyon tekniğinde yükseltgeyicinin stokiyometrik bir miktarı polimer oluşturmak için kullanılır. Sentezlenen polimer doplanmış veya iletken haldedir [59]. Bu metotta, genellikle FeCl_3 kimyasal bir yükseltgeyici olarak kullanılır [60-61]. Elde edilen bir monomerin nötral hale indirgenmesi amonyum hidroksit veya hidrazin gibi kuvvetli bazların eklenmesiyle başlar [62].

İletken polimerler elektrokimyasal yöntem sayesinde de elde edilebilirler [63]. Kimyasal polimerizasyona kıyasla genelde elektrokimyasal polimerizasyon tercih edilmektedir. Bunun en ideal sebeplerinden biriyse elektrokimyasal yöntemler film kalınlığı ve morfolojisi üzerine iyi bir kontrol sağlar. Ayrıca, kimyasal oksidasyon yöntemi ile kıyaslandığında saf (*pure*) polimerlerin hazırlanmasına sebebiyet verir.

2.2.5 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon için iki veya üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Karşıt, çalışma ve referans elektrotlardan oluşan üç elektrotlu hücrede monomer destek elektrolit ve uygun çözücü ile elektrot yüzeyinde polimerleşmektedir. Bu tip polimerizasyonda başlama basamağı direkt veya dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonu başlatacak olan aktifler elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar sonucunda oluşur. Elektropolimerizasyonda, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilim değerinde, çözücü-destek elektrolit tepkimeye katılmaması gerekir. Destek elektroliti seçilirken yükseltgenme potansiyeli önem arz etmektedir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, polimerizasyonda kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olması gerekir. Çünkü yükseltgenme potansiyeli monomerinkiyse eşit veya düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girer ve dolayısıyla elde edilen ürün, değişir.

Asetonitril ve propilenkarbonat susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde en çok tercih edilen çözücülerdir. Bunun sebebi, yükseltgenme ve

indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır.

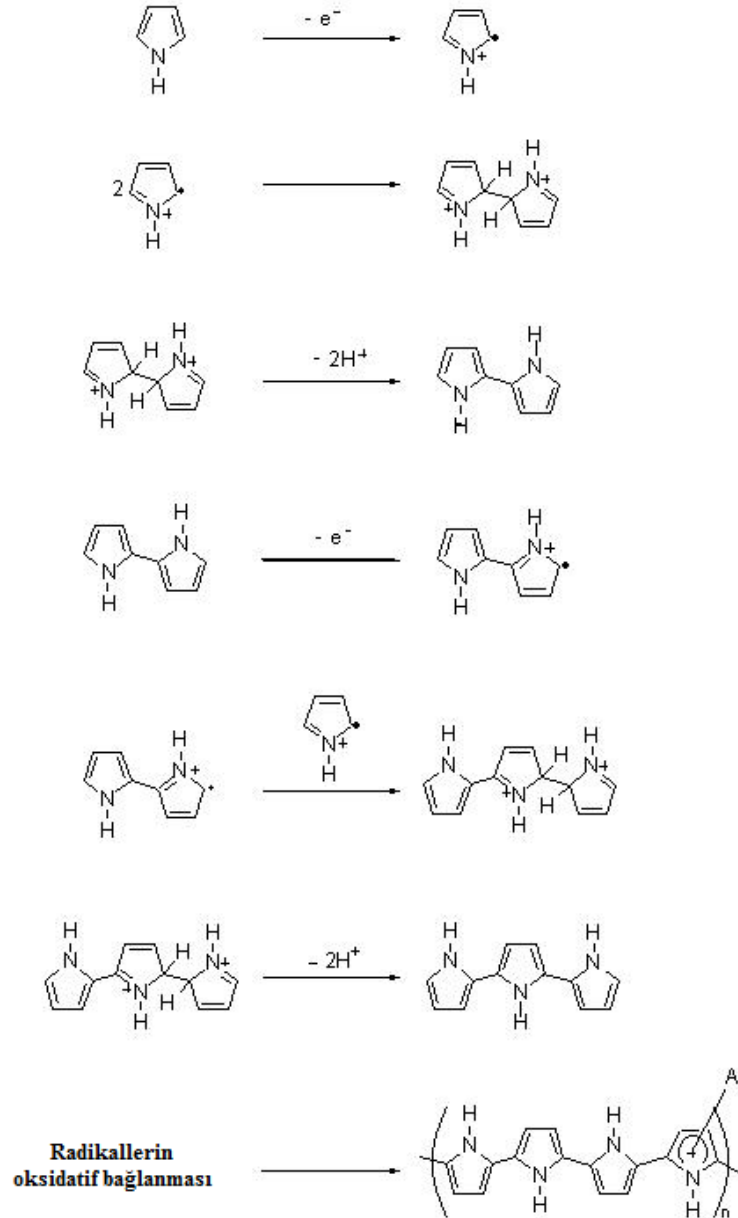
Elektrosentezde çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, sıcaklık, elektrot materyali ve uygulanan elektrik gibi birçok deneysel değişkenler vardır. Çözücü, elektrolitik ortamın iyonik iletkenliğini sağlamak için yeterli derecede yüksek dielektrik sabiti ve gerekli bir potansiyel aralığa sahip olmalıdır. Elektrolit ve çözücünün nükleofilisitelerinin derecesi çok önemlidir. Çünkü polimerizasyon reaksiyonu radikal katyonunun varlığından dolayı elektrot yüzeyinin bölgesinde ortamın nükleofilisitesine hassastır. Monomer konsantrasyonu, radikal katyonlarının veya ortamda nükleofiller ile yükseltgenmiş polimerin yarışmalı reaksiyonlarından kaçınmak için genellikle yüksek olur (0.1M veya daha fazla). Fakat bu parametreler çoğunlukla monomerin yükseltgenme potansiyeline bağlıdır. Monomerin çok kolay yükseltgendiği zaman parazit reaksiyonların rekabeti düşer ve bu yüzden monomerin milimolar konsantrasyonu bile verimli bir elektropolimerizasyon için kullanılabilir.

Çalışma elektrot materyali seçimi çok önemlidir. Çalışma elektrot materyali monomerin yükseltgendiği akımda yükseltgenmemesi gerekir. Bu koşulları sağlayan, anotlar camsı karbon, altın, İTO (indiyum kalay oksit), kalay ve platin gibi inert iletken materyallerden yararlanılır [64]. Çalışma elektrot katot, karşıt elektrot anot olarak görev yaptığında ise elektrokimyasal indirgenme; çalışma elektrot anot, karşıt elektrot katot çalıştırıldığında ise elektrokimyasal yükseltgenme söz konusudur.

2.2.6. Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması

Heteroaromatik monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonunda, aromatik bileşenlerin bağlanmasındakine benzeyen bir tür anodik bağlanma mekanizması önerilmektedir [65-67]. İlk yükseltgenme basamağında monomerin bir radikalik katyonu oluşur. İkinci yükseltgenme basamağında ise iki radikalik katyonun bir dimer katyonu üretmek için bağlanmasını içerir. Daha sonra rearomatizasyon ve iki protonunu kaybedilmesinden sonra bir dimer oluşur (**Şema 2.3**). Uygulanan potansiyel ile, monomerden daha kolay yükseltgenen dimer, radikal katyon formunda oluşur ve başka bir monomerik radikal ile tepkimeye girerek bağlanır. Sonra,

oligomerler oluşur ve bu oligomerler büyüyerek polimer halinde elektrot yüzeyinde çöker. Oluşan polimer elektrolitik ortamda çözünmez. Bağlanma genellikle hızlı proton çıkışını takiben radikal katyonları arasında ikinci sıradakinde oluşur. Oligomer uzunluğu artışıyla bağlanma hızı düşer ve oligomer uzunluğunun tersine lineer olarak aktivasyon enerjisi artar [68].



Şema 2.3 İletken polimerin elektrokimyasal olarak sentez mekanizması

2.2.7 Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları

Elektropolimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, dopant katılımı ve film oluşumunun eş zamanlı olarak gerçekleşebilmesi, doping olayında istenilen iyonları kullanılabilmesi elektrokimyasal polimerizasyonun avantajlarındanıdır. İletken polimerlerin endüstrideki sentezi, yüksek verim ve düşük maliyet nedeniyle kimyasal yöntemle yapılır, fakat oluşan ürün birtakım safsızlıklar içerir. Oysa elektrokimyasal sentezde, elde edilen ürün safsızlık içermemektedir. Elektropolimerizasyonla sentezlenen polimer, monomer, katalizör ve çözücünden ayrılma gibi bir işlem gerektirmez. Potansiyelin yada akımın değeri ile film kalınlığının kontrol edilebilir olması, polimerizasyonun başlama ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilirliği, istenilen stokiometride polimer sentezlenebilirliği, bu yöntemin tercih edilmesine sebep olmuştur. Elektrokimyasal metotta uygulanan potansiyeli kontrol altına alarak istenilen karakterde kopolimer ve aşı kopolimerleri elde edebilmekteyiz. Sentezlenen iletken polimerler çözünmediğinden dolayı NMR'ı alınmamaktadır. Çözünmeyen iletken polimerlerin, SEM, AFM, ATR-FTIR, TGA, DSC, Four-Probe İletkenlik ölçümü, Temas açısı ölçümü gibi yöntemlerle karakterizasyonu yapılabilmektedir.

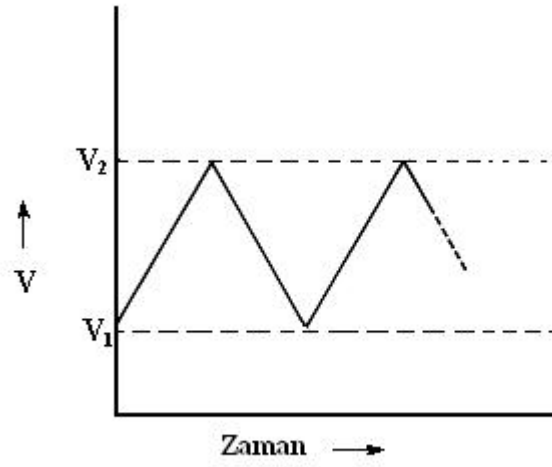
Elektrokimyasal Polimerizasyon

- Dönüşümlü Voltametri (CV)
- Elektroliz

olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

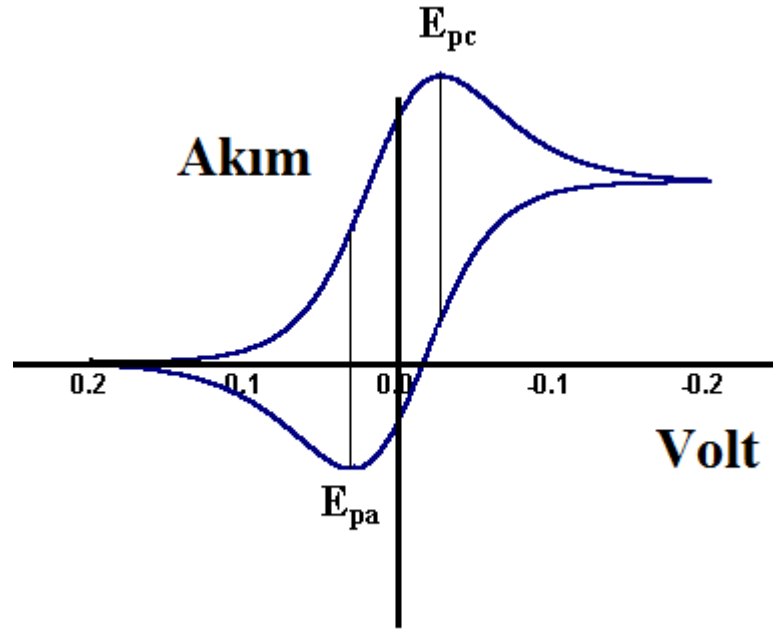
2.2.8 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü Voltametri, elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılır. Bu yöntemde potansiyel lineer olarak polimer oluşumu için istenilen uygun bir değere kadar taranır ve sonra başlangıç değerine geri dönülür. **Şekil 2.7**'de görüldüğü üzere çalışma elektroduna bir dönüşümlü üçgensel dalga olarak voltaj uygulanır ve sonra akım tepkisi bir kayıt edici tarafından uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe dökülür (**Şekil 2.8**).



Şekil 2.7. Üçgen dalga fonksiyonu

Bir maddenin dönüşümlü voltametrisinin grafiği yüksek derecede elektron transferinin bağıl oranlarına, kütle nakline ve elektrotta oluşan kimyasal reaksiyona bağlıdır. İletken polimerin sentezi dönüşümlü voltametriyle açıkça gözlemlenebilir. Elektrot üzerine kaplanan polimer elektrot yüzey alanının artmasına neden olur ve iletken olduğu için, pik yüksekliği devamlı olarak tekrar eden taramalar ile artmaya devam eder. Kısaca, dönüşümlü voltametri bir materyalin elektroaktivitesinin, redoks potansiyelinin, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasını sağlar.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri grafiği

2.2.9 Elektroliz

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan elektroliz, Galvanostatik ve Potansiyostatik olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir.

2.2.9.1 Galvanostatik (Sabit Akım Elektrolizi)

Galvanostatik veya kontrollü akım elektrolizinde iki elektrot içeren bir elektroliz hücresinden oluşan sistem kullanılır. Anot ve katot olmak üzere iki elektrot arasındaki akım değeri sabit tutulurken çalışma elektrodun potansiyeli kontrol edilemez. Bu tarz bir deneyde, anot ve katot arasında belirli bir büyüklükte direkt bir akım, istenilen zaman boyunca geçirilir. Hücre (rezistans olarak) ile beraber sıra halinde değişken bir voltaj veya belirli bir voltaj kaynağı veya değişebilir bir rezistansla akım kaynakları kullanılarak yapılabilir. Sabit akım elektrolizinin seçiciliğinin olmamayışı gibi bazı dezavantajları vardır. Potansiyel değişken bir parametre olduğu için tüm redoks işlemleri gerçekleşebilir. Monomere ek olarak sistemde bulunan türlerin reaksiyona girmeleri engellenemediğinden başlatma ve çoğalma adımlarında bazı karışıklıklar meydana gelebilir.

2.2.9.2 Potansiyostatik (Sabit Potansiyel Elektrolizi)

Potansiyostatik elektrolizinde elektroliz hücresi ise çalışma, karşı ve referans olmak üzere üç elektrotludur. Referans elektrot ve çalışma elektrotları arasındaki voltaj polimerizasyon potansiyeli diye adlandırılır. İstenilen ürünü elde etmek için çözücü, destek elektrolit gibi polimerizasyonda görev alan elektroaktif türlerin işlem sırasında yükseltgenme ya da indirgenmeye katılmaması gereklidir. Aslında istenilen monomerdeki değişimdir. Bu işlem ise Referans elektroda (RE) göre, çalışma elektrodunun (WE) potansiyeli arzu edilen bir değere ayarlanması ve potansiyostat tarafından sabit alınırken akımın sürekli değişmesiyle yapılmaktadır. Bu şekilde sadece monomerde yükseltgenme ve indirgenme olayı ile istenilen ürüne ulaşılmaktadır.

2.3 Enzimler Hakkında Genel Bilgi

2.3.1 Enzimlerin Yapısı ve Faaliyeti

Enzimler, biyolojik sistemlerdeki reaksiyonların canlılığa zarar vermeyecek ılımlı koşullarda gerçekleşmesini sağlayan biyolojik katalizörler olarak ya da katalitik aktivite gösteren proteinler olarak da tanımlayabiliriz. Biyolojik olan her dönüşüm bir enzim tarafından katalizlenir. Geniş kullanım alanlı, özgül ve oldukça etkin biyokatalizör olup, kimyasal katalizörlere kıyasla çok daha hızlı tepkime verirler. Yeterli koşulların sağlanması durumunda faaliyet gösterebiliyor olmaları, enzimlerden doğal ortamlarının dışındaki bir çok alanda faydalanabilme imkanını sağlamaktadır. Bu sebepten ötürü enzimoloji enzimlere ilişkin tüm nitelik ve özellikleri bir bütün olarak inceleyen bilim dalı olarak ortaya çıkmıştır. Başta biyokimya ve moleküler biyoloji olmak üzere fizikokimya, bakteriyoloji, mikrobiyoloji, genetik, botanik, tarım, farmakoloji, toksikoloji, patoloji, fizyoloji, tıp, mühendislik ve biyoteknoloji gibi bilim dalları ile çeşitli endüstriyel alanlar için büyük önem taşımaktadır.

Genler tarafından tüm enzim proteinleri şifrelenir. Bundan dolayı amino asit dizilimi kendine özgüdür. Enzimlerin bazıları, örneğin pepsin ve üreaz gibi yalnız

2.3.2 Enzimlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması

Uluslararası Enzim Komisyonu'nun çalışmaları doğrultusunda adlandırmada 3 temel koşul göz önüne alınmıştır;

1. Tek bir reaksiyonu katalizleyen enzimler için isimlerinin sonuna–az son eki alırlar.
2. Katalizledikleri reaksiyona göre enzimler, adlandırılır ve sınıflandırılır. Dikkate alınan enzimin katalizlediği reaksiyondur. Ara ürünler, kofaktör ya da prostetik gruplar isme dahil edilmez. Bu nedenle bir enzim katalizlediği reaksiyon tam anlamıyla tamamlanana kadar sistematik olarak isimlendirilemez.
3. Reaksiyonun geri dönüşlü olduğu deneysel olarak gösterilmiş olsa bile yapılan bir adlandırma, bütün enzim sınıflarında reaksiyonun sadece dikkate alınan yönünü ifade eder. Buna karşılık enzimlerin önerilen isimleri genelde ilgili reaksiyonların canlı ortamdaki yönlerini göz önüne almaktadır.

Enzimlerin katalizlediği 6 temel reaksiyon sınıfı vardır (Tablo 2.1) (Telefoncu, 1997).

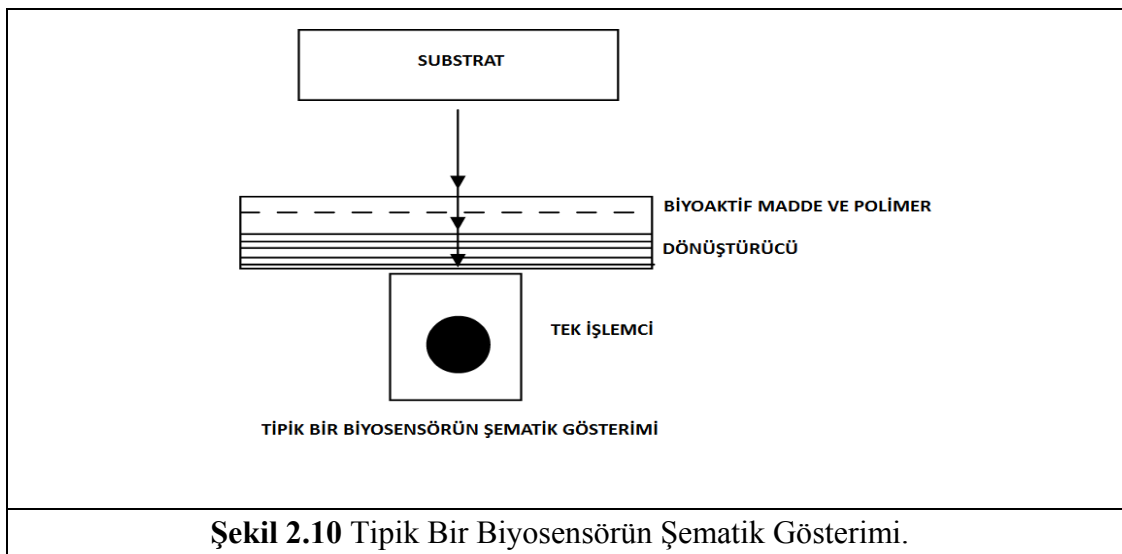
Tablo 2.1. Enzim Sınıfları.

REAKSİYON TÜRÜ	ENZİM İSMİ
Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları	Oksidoredüktazlar
Fonksiyonel grupların transferi	Transferazlar
Hidroliz reaksiyonları	Hidrolazlar
Çift bağlara ekleme	Liyazlar
İzomerizasyon reaksiyonları	İzomerazlar
ATP bölünmesiyle bağ oluşumu	Ligazlar

2.4 BİYOSENSÖRLER

Spesifik kimyasal türlerin gözlenmesi, miktarının belirlenmesi ve deteksiyonu için analitiksel araçların kullanımı ve geliştirilmesindeki ilgiler biyosensörlerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Biyosensör, bir *transduser* ile birleşmiş yada çok yakın bağlantılı bir biyolojik algılama elemanına sahip bir araçtır. Amacı spesifik bir veya bir grup kimyasalın konsantrasyonuyla orantılı olarak sürekli bir dijital elektronik sinyali üretmektir. Genel olarak bir biyosensörün ana elemanları Şekil 3.1’de verilmiştir. Biyosensörü oluşturan ana elemanların içinde en önemlisi analite karşı hassas derece seçimli ve tersinir etkileşmeye sahip biyoajanlardır. Biyoajanları iki temel gruba ayırabiliriz ki bunlar biyoafinite ve biyokatalitik ajanlardır. Biyoafinite ajanları mesela antikorlar, analitlerle kompleks oluşturarak analitin moleküler tanımlanmasında yararlanılır. Oluşan bu kompleks, tabaka kalınlığı, kırılma indisi ve elektriksel yük gibi fizikokimyasal parametrelerin değişimine neden olur. Biyokatalitik ajanlar ise analitin molekül yapısında değişime neden olur ve bu dönüşüm sonucunda ortamda artan veya azalan madde miktarı takip edilerek değerlendirilir. Enzimler, mikroorganizmalar, organlar, tüm hücreler, bitki veya hayvansal doku parçaları biyokatalitik ajan olarak kullanılmaktadır.

Biyosensörün ikinci önemli elemanı çevirici kısmıdır. Çeviriciler biyoajan-analit etkileşimi sonucu oluşan fizikokimyasal sinyallerin elektrik sinyallerine dönüştürüldüğü biyosensör elemanlarıdır.



Biyosensör uygulamaları ilk olarak 1960'lı yıllarda tıp alanında başlamış ve günümüzde biyoteknolojinin ilerlemesiyle verdiği ivme birçok alanda kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Günümüzde biyosensörler klinik, teşhis, tıbbi uygulamalar, proses kontrol, biyoreaktörler, ilaç sanayi, madencilik, savunma sanayi, arıtım ve kontrol teknolojileri gibi birçok alanda çok yaygın kullanılmakta ve bu konularda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bilhassa son yıllarda biyosensör terim ve tanımlarında önemli değişme ve genişlemelere paralel olarak, algılama mekanizmaları (görme, işitme, koku alma, tat alma) ideal biyosensör olarak görülmekte ve bu mekanizmaların yapay olarak üretilmesi çalışmaları hızla devam etmektedir.

Biyosensör satışlarında meydana gelen bu hızlı talepler, bu alanda faaliyet gösteren üretici firma sayılarını arttırdığı gibi, firmaların biyosensörlerle ilgili araştırma ve geliştirme faaliyetlerini de etkilemiş ve son yıllarda firmalar tarafından patentlenmiş çalışmaların sayısında dev atılımlar meydana getirmiştir. Hem akademik hem de endüstri bazında biyosensör çalışmaları artan bir hızda ilerlemeye devam etmektedir.

Elektroanalitik kimyasal teknikler, çevre koruma ve kirlenmenin sürekli izlenmesi açısından giderek önem kazanmaya devam etmektedir. Bilhassa elektrokimyasal sensör ve dedektörler, öncelikli kirleticilerin yerinde izlenmesi çalışmalarında önemli rol oynayan elektroaktif türlere karşı istenilen kıvamda hızlı, hassas, taşınabilir ve ucuz sistemlerdir.

Günümüzde bile halen, pH ve oksijen elektrotları gibi elektrokimyasal cihazların çevre analizlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Elektrokimyasal sensör teknolojilerindeki hızlı ilerlemeler organik ve anorganik kirleticilerin sensörler yardımı ile yerinde, hızlı ve hassas bir şekilde ölçümüne izin vermektedir. Bu sensörlerden birisi bir biyoajan kullanan biyosensörlerdir.

Biyosensörlerin çeşitli ortamlarda (toprak, hava, arıtma tesisi) kirleticilerin konsantrasyonlarını ölçme ve izleme potansiyelinin yanında, bu tekniklerin konvansiyonel analiz metotlarına göre daha ucuz olması ve ortamda kirleticinin davranışının sürekli izlenebilmesi gibi çok önemli avantajları vardır. Kirleticilerin anında analiz edilebilmesi, özellikle arıtma reaktörlerinin otomatik kontrolünde

rahatlıkla kullanılabilir veya ortamdaki kirleticinin sürekli izlenmesi ile gerekli önlemlerin alınabilmesine izin verir.

Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliğinde de giderek artan çevresel sınırlamalar hava, toprak ve özellikle sulardaki kirleticilerin güvenilir ve hızlı analizlenmesini zorunlu hale getirmiştir. Geleneksel analiz metotları oldukça pahalı, uzun zaman alan ve uzmanlık gerektiren tekniklerdir. Buna karşın biyosensörler düşük maliyetli ve taşınabilir olduklarından yerinde analiz imkanı sağlayan, hassas ve güvenilir biyoanalitik sistemlerdir.

2.4.1 Biyosensörlerin Çalışma Prensipleri

Enzimin, elektrokimyasal sensör yüzeyinde ince bir tabakaya immobilize edilmesiyle enzim elektrotu elde edilir. Elde edilen elektrot, algılaması uygulanacak örneğin renk ve bulanıklığından etkilenmeden yani örneği bir ön arıtmadan geçirilmeden çalıştırılmalı ve kesin sonuçlar vermelidir. Enzim tabakasına difüze edip tüketilen substrat ya da bu tabakada oluşan ürün elektrokimyasal olarak izlenebilir. İzleme amperometrik ve potansiyometrik olmak üzere iki yolla olabilir. Elektrokimyasal sinyal ile substrat konsantrasyonları arasında bir korrelasyon kurulur.

Bir enzim elektrotunun substrata karşı cevabı, hem elektrokimyasal sinyalin zamana karşı değişim hızını veren kinetik ölçümle, hem de kararlı hal metodu ile milivolt ya da mikroamper olarak, belirlenebilir.

2.4.2 Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensör seçiminde analizi istenen substratın yapısı (redoks ya da iyon tipleri), yapılan sensörün şekli (mikroelektrotlar), sensör seçiciliği, hassasiyeti ve ölçüm hızı, sensörün doğruluğu ve stabilitesi dikkat edilmesi gereken en önemli hususlar olarak sıralanabilir. Çoğunlukla kullanılan sensörler, potansiyometrik ve amperometrik yöntemlerde çalışan sensörlerdir. Potansiyometrik enzim elektrotlarına göre amperometrik enzim elektrotları daha büyük Michaelis-

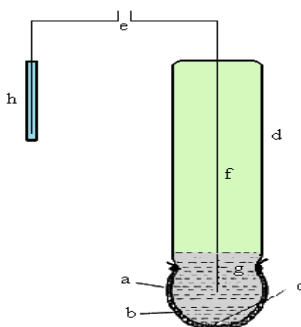
Menten sabitine (K_m) ve genişletilmiş bir lineer sinyal aralığına sahiptir (Telefoncu, 1997).

2.4.2.1 Potansiyometrik Sensörler

Potansiyometrik sensör tipinde membran (cam, katı, sıvı), seçici olarak yüklü tanecığı membran fazın içine alır. İç kısımdaki dolgu çözeltisi ve örnek çözelti arasında potansiyel fark oluşturur. Oluşan potansiyel farkı analit konsantrasyonunun logaritması ile orantılıdır.

Potansiyometrik iyon seçici elektrotlar arasında gaz propları daha kullanışlı olanıdır. İyon seçici elektrotun gaz seçici membranla yer değiştirmesiyle gaz propları yapılır. En sık kullanılan gaz seçici sensörler, amonyak ve karbondioksit sensörleridir.

Tipik bir biyokatalitik potansiyometrik gaz probu **Şekil 3.2'**de gösterilmektedir. Elektrot üç ana öğeden oluşur ki bunlar; pH camı, referans elektrotları ve gaz seçici membranıdır. Karbondioksit sensörü için cam elektrot ve membran arasında sodyum bikarbonat çözeltisi, amonyak sensörü için amonyum klorit çözeltisi ince bir tabaka halinde bulunur. Elektrot, analizi istenen çözeltiye daldırıldığında, enzimatik reaksiyon sonucu karbondioksit veya amonyak gazı üretir. Açığa çıkan gaz, analizi yapılan çözeltiden pH elektrotuna doğru difüze ederken, önce gaz seçici membrandan geçer ve bu esnada iç dolgu çözeltisine ulaşarak burada çözünür. Çözünmeye bağlı olarak ortamın pH'sında değişim gerçekleşir ve buna bağlı olarak sistemin potansiyometrik yanıtı değişir. Potansiyometrik yanıtta lineerlik, 10 μ M - 0,1 M substrat konsantrasyon aralığında gözlenir (Telefoncu, 1997).



- a:** Yarı geçirgen membran
- b:** Çevrelenmiş biyokatalist
- c:** Hapsedilmiş cam mebran
- d:** pH probu

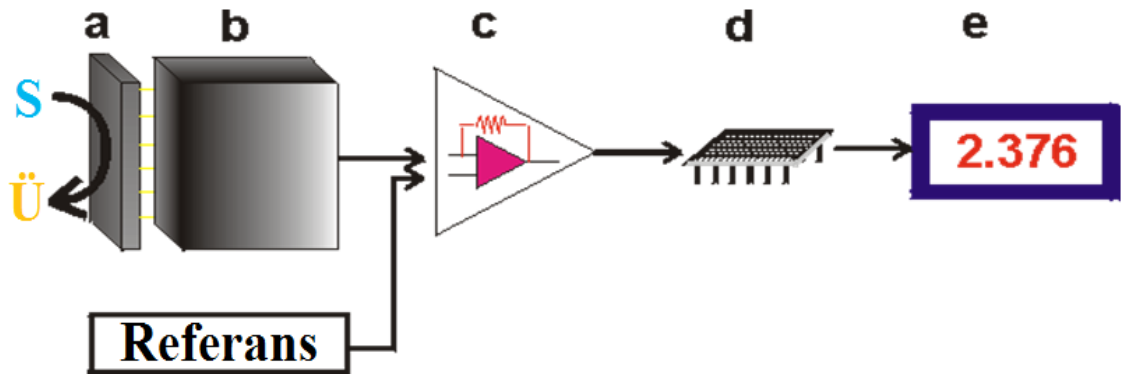
Şekil 2.11 Potansiyometrik Gaz Probu.

2.4.2.2 Amperometrik Sensörler

Amperometrik biyosensörler; sabit potansiyel uygulanarak sürekli akım durumlarındaki değişimleri izlemek üzere kurulmuştur. Sistem, üç elektrottan oluşmaktadır. Bunlar; çalışma, referans ve karşıt elektrottur. Çalışma elektrotu immobilize biyoaktif tabaka içermektedir.

Amperometrik biyosensörün yanıtı;

- Biyolojik ajan substratı ürüne çevirir.
- Gerçekleşen reaksiyon *transduser* (çevirici) tarafından belirlenir ve bir elektrik sinyaline çevrilir.
- Transduserden* gelen veri büyütülür.
- İşlemci tarafından işlenir.
- Gösterge tarafından gösterime sunulur.



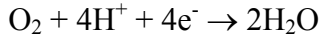
Sekil 2.12 Amperometrik Biyosensör Sistemi.

Amperometrik biyosensörlerde istenen operasyon şartlarında akımın enzim kinetikleri veya elektrot kinetikleri yerine analitin kütle transferi ile sınırlandırılması istenmektedir. Amperometrik biyosensörlerde üç farklı elektron transferi gözlenmektedir.

2.4.2.2.1 Birinci Kuşak Biyosensör

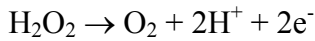
Oksidoredüktaz enzimler genelde amperometrik güç çeviricilerde birleştirilmektedirler. Elektrokimyasal amperometrik biyosensörlerin deteksiyonu, enzimler tarafından gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin (hidrojen peroksit, NADH, veya kofaktör yapısının izlenmesi, oksijen) ölçümüne dayanmaktadır.

Çalışılacak olan örnek çözeltiyi gaz sızdıran membrandan ayıran clark elektrotu iki elektrot sisteminden oluşmaktadır. Bu membrandan oksijenin difüzyonu 0,7 V'ta platin katotta azalmaktadır.



Bu olay sürekli akımın devamlı hale gelmesi ile sonuçlanır ve oksijen basıncı ile doğru orantılı, besin konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Enzimin seçiciliği ve gaz geçiren membranın seçiciliği ile engelleyen türlerin etkisi azalmaktadır.

H₂O₂ üreten oksidaz enzimi içeren biyokatmanın çalışan elektrot yüzeyine immobilizasyonu olarak yapılır ve genellikle 0,7 V'da anot gibi çalışan Pt elektrotudur.



Selüloz asetat ince tabakasının elektrotu sarmasıyla seçicilik oluşur. Bu ince tabaka ca. 100D gibi moleküler kesiciden oluşur. Böylece H₂O₂ gibi küçük moleküllerin geçişine kolaylık sağlarken engelleyen türleri ise geri çevirmektedir. Hidrojen peroksitin platin elektrotta yüksek potansiyelde oksidasyonu esnasında askorbat, ürat, parasetamol gibi ürünler okside olabilir. Bu türlerin elektrokimyasal olarak engelleyici olmalarından dolayı seçici katmanın olması zorunlu hale gelmektedir [74].

NADH Ölçümü, dehidrojenaz enzimleri için kullanılmaktadır. NADH oksidasyonu yüksek potansiyel çalıştığında oksidasyon ürünü polimerizasyonu yüzey kirliliğine yol açmaktadır. NADH esaslı biyosensörlerin ana problemi ikincil ürün

olan NAD^+ 'yı biyokatmana immobilize etmektir. Oysa NAD^+ biyosensörün stabilitesi bozulduğu anda biyokatmandan kurtulmaktadır.

2.4.2.2.2 İkinci Kuşak Biyosensör

Bu tip amperometrik biyosensörler enzim redoks merkezi ile elektrot yüzeyi arasında transfer aracı yani medyatörler kullanılmaktadır. Medyatör, metallerin inorganik veya organik kompleksleri, organik maddeler ve polimerler olabilirler. Medyatörler, enzim redoks merkezi veya enzimatik reaksiyon ürünü ile reaksiyona giren küçük moleküllerdir ve yükseltgenen veya indirgenen medyatörler düşük potansiyellerde elektrokimyasal redoks reaksiyonlara hızla girebilirler.

Medyatörler bazıları şunlardır; ferriciyanit, 1,4-benzokinon (1,4-BQ), 1,4-fenilendiamin, ferrosen (Fc), tetrahiyafülvalen (TTF), tetraasiyanokinodimetan (TNCQ), N-metilfenazinyum, Meldola mavisi, Metilen yeşili, Metilen mavisi gibi inorganik veya organik bileşiklerden oluşan suda çözünebilirler. Çözülebilir medyatörlerin enzim biyokatmanından sızması gibi problemleri mevcuttur.

2.4.2.2.3 Üçüncü Kuşak Biyosensör

Elektrot yüzeyi ile enzimin aktif merkezi arasındaki elektron transferi direkt olarak meydana gelmektedir. Bu tip davranışı gösteren enzimler elektron transferini güçleştiren daha doğrusu engelleyen protein kabuktan oluştuğundan, sayıca birkaç enzim mevcuttur. Bu enzimler arasında horseradish peroxidase elektronları direkt transfer edebilir, çünkü bunun redoks merkezi protein kabuğunun dışında kalmaktadır. Akım eğimleri enzimlerin elektrot ve redoks merkezi arasındaki yakınlıktan oluşan molekül biçimiyle bağlantılıdır.

Bu tip biyosensör çeşidinde;

$$I = n \times F \times D \times V_A \quad (2,1)$$

eşitliği ile elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun hızı hesaplanabilmektedir. Çünkü ortamdaki akım değişikliği, elektrot yüzeyinde transfer olan elektron sayısı,

Faraday sabiti ve elektrot yüzey alanı deneysel çalışmalar sonucunda belirlenebilen parametrelerdir.

I =Akım (amper)

n =Elektrot yüzeyinde transfer olan elektron sayısı

D =Elektrot yüzey alanı (mm^2)

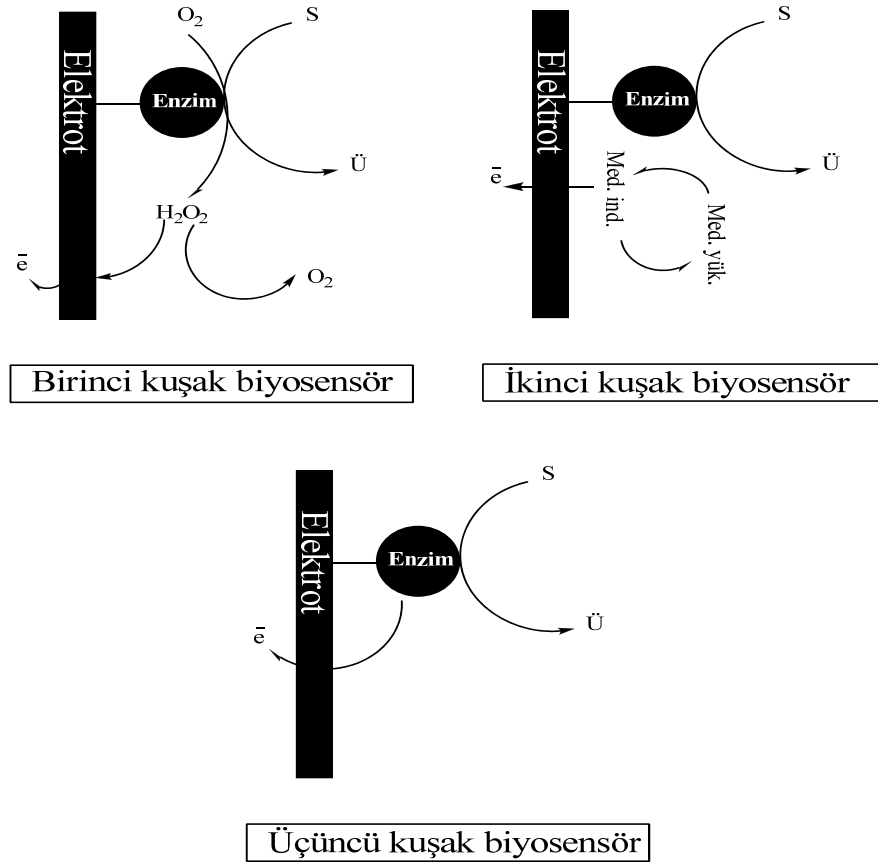
V_A = Reaksiyon hızı

F = Faraday sabiti (C / mol)

Faraday sabiti fizik ve kimyada, bir mol elektronun sahip olduğu elektrik yükü olarak tanımlanır. Bu ad, İngiliz bilim insanı Michael Faraday'ın adına ithafen verilmiştir. Elektrolitik sistemlerde, elektrot yüzeyinde toplanan kimyasal madde miktarını hesaplamada kullanılır.

$$F = N_A \cdot q = 96485 \text{ C/mol} \quad (2,2)$$

şeklindeki eşitlikle ifade edilebilir. Bu eşitlikte N_A Avogadro sayısı (yaklaşık $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ve q da, bir elektronun yükünün büyüklüğüdür (elektron başına yaklaşık $1.602 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$).



Şema 2.4 Birinci, ikinci ve üçüncü kuşak biyosensörler

2.4.3 Enzim İmmobilizasyonu ve Yöntemleri

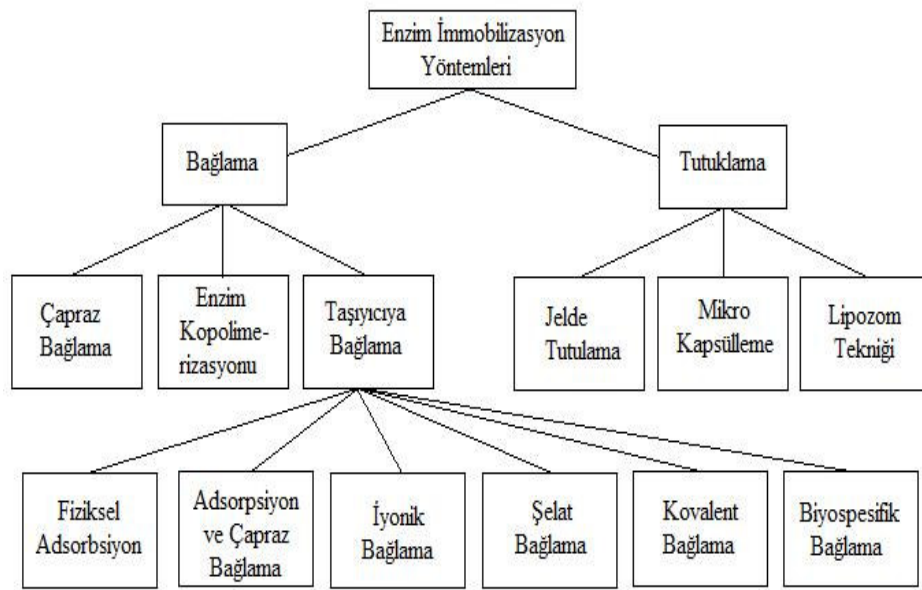
Enzimlerin kullanılması sırasında stabil olmamaları, tekrar kullanılamamaları gibi problemler olduğundan, kullanılmalarıyla ilgili kısıtlamalar meydana gelmiştir. Bu sorunları azaltmak amacıyla enzimler katı desteklere fiziksel ve kimyasal olarak immobilize edilmektedir (Taylor, 1991).

Enzimin elektrot yüzeyine yüksek aktivite ile ince tabaka içerisine yerleştirilmesi fiziksel veya kimyasal yollarla gerçekleştirilir. Kısaca immobilizasyon, serbest haldeki enzimi elektrot yüzeyinde yarı geçirgen bir membran kullanarak tutmak suretiyle yapılır. Elde edilen prop'un çoğunlukla stabilitesi azdır ve fazla miktarda enzime gereksinim duyar.

Serbest enzimleri immobilize ettiğimizde, üstünlükleri sıralayacak olursak, reaksiyon sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir (süzme, santrifüjleme v.b.) ve ürünlerin enzim tarafından kirletilmesi gibi bir sorun ortaya çıkartmaz ve böylelikle uzun süre kullanılabilir, sürekli işlemlere tabi tutulabilir. pH, sıcaklık gibi çevre

şartlarına karşı daha dayanıklıdır, serbest enzime kıyasla daha kararlıdır, Ürün oluşumu kontrol altında tutulabilir, birbirini izleyen çok adımlı reaksiyonlar için uygundur, serbest enzimden daha yüksek bir aktiviteye sahip olabilir, enzimin kendi kendini parçalaması olasılığı azalır.

Tablo 2.2 Enzim immobilizasyon yöntemlerinin sınıflandırılması



Fiziksel ya da kimyasal olarak immobilize edilen enzimler, daha iyi bir stabilite gösterir ve diğer maddelerle etkileşimi daha azdır. Tercih edilen immobilizasyon metotları aşağıdaki gibidir.

2.4.3.1 Kovalent Bağlanma

Enzimlerin elektrotlara kovalent olarak immobilize edilmesi genelde sulu ortamda yapılır. Elektrotta ve enzimde bulunup, enzimin bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruplar aşağıdaki **Tablo 2.3**'teki verilmiştir.

Tablo 2.3 Enzimin Bağlanması Sağlayan Fonksiyonel Gruplar.

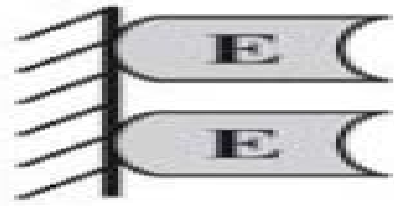
Reaktif Gruplar	
Taşıyıcı	Enzim
OH	NH ₂
COOH	NH ₂
NH ₂	COOH, NH ₂
CH ₂ COOH	CH ₂ CON ₃
CHO	NH ₂

Enzimin elektroda kovalent bağlanmasında önemli nokta, bağlanmanın enzim aktivitesi için zorunlu gruplar üzerinden gerçekleşmemesi ve bağlanma sırasındaki sterik engellemeler nedeni ile bu grupların tepkimeye girme isteği engellenmesidir. Elektroda kovalent bağlanma enzim zincirindeki aminoasitlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.13).

**Şekil 2.13** Kovalent Bağlama.

2.4.3.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyonun asıl amacı enzim immobilizasyonu olmayıp, enzimin saflaştırmasıdır fakat suda çözünmeyen taşıyıcılarda adsorpsiyon yönteminin enzim immobilizasyonunda bilinen en basit yöntemdir ve bu yüzden oldukça sık kullanılmamaktadır (**Şekil 2.14**). Bu immobilizasyon yöntemi, yüzey aktif, suda çözünmeyen bir adsorbanın enzim çözeltisi ile karıştırılması ve enzimin aşırısının iyice yıkanarak uzaklaştırılması temeline dayanır.



Şekil 2.14 Adsorpsiyon.

Elektroda bağlanmada etkin olan Van der Waals kuvvetleridir. Adsorbanlar çok değişik türde olmakla birlikte iyi bir adsorpsiyon sağlayabilmek için genellikle adsorbanın bir ön işleminden geçirilmesi gerekir. Enzim immobilizasyon metodlarından biri olan bu yöntemde adsorban olarak kullanılan maddeler **Tablo 2.4**'da verilmektedir.

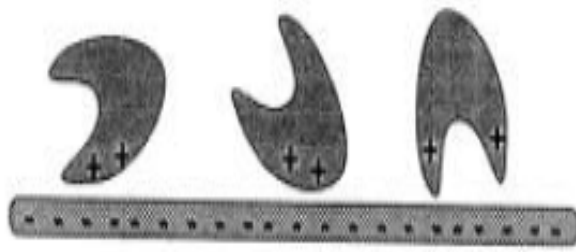
Tablo 2.4 Enzim immobilizasyonunda en sık kullanılan adsorbanlar

Aktif karbon	Gözenekli cam
Diatome toprağı	CaCO ₃
Kül	Silikajel
Bentonit	Hidroksiapatit
Nişasta	Gluten
Kalsiyum fosfat	

Bu yöntemde enzim sızması olmakla birlikte enzimin katalitik aktivitesi korunur. pH, iyonik gerilim ve sıcaklıkla etkileşimleri etkileyerek koşullar değiştirilebilir.

2.4.3.3 İyonik Bağlama

İmmobilizasyon yöntemi olarak bu tipte iyon değiştirme yeteneğine sahip suda çözünmeyen matrisler ile enzimin iyon alışverişi esasına dayanır.



Şekil 2.15 İyonik Bağlama.

Kolay ve tersinir bir yöntemdir. Enzimin hem kuvvetli bağ hemde tamamen aktif kalabileceği şartları bulmak zordur. İyonik bağlanma kolay koşullarda gerçekleştiğinden, enzimin konformasyonunda ve aktif merkezde değişikliğe neden olmaz, fakat enzim ile matris arasındaki bağ kovalent bağ kadar güçlü olmadığından enzim kaçışından bahsedilebilmektedir.

2.4.3.4 Şelat Bağlama

Enzimlerin organik ve inorganik taşıyıcılara bağlanması, bazı transizyon metallerinin şelat yapma özellikleri sayesinde mümkündür.

2.4.3.5 Biyospesifik Bağlama

Enzimler ile antikorlar ve lektinler arasında gerçekleşen biyospesifik etkileşimden faydalanılarak enzim immobilize edilebilir. Spesifik karbonhidrat atıklarını içeren enzimlere lektinler kuvvetlice bağlanırlar. Spesifik monoklonal

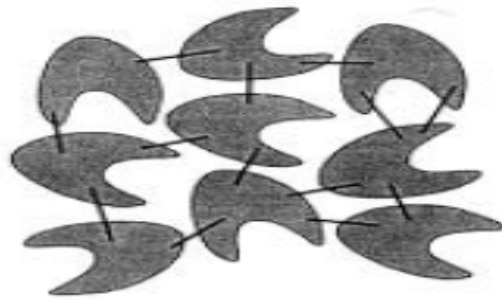
antikorları suda çözünmeyen materyale bağlayarak hazırlanan matrisler enzim immobilizasyonunda kullanılmıştır.

2.4.3.6 Çapraz Bağlama

Bi- veya multi- fonksiyonel moleküller enzim molekülleri arasında kovalent bağlarla bağlanarak suda çözünmeyen komplekslerin oluşmasını sağlarlar. Immobilizasyon ve çapraz bağlanma derecesi, protein ve reaktif konsantrasyonuna, pH ya da immobilize edilecek enzime çok bağlıdır. Moleküller arası bağlanmalar yanında, moleküller içi bağlanmalar da mümkündür.

Çapraz bağlama yönteminde en çok kullanılan reaktifler; gluteraldehit, kloroformat ve karbonildiimidazol, heterosiklik halojenürler, bioksiranlar, divinilsülfonlar, p-benzokinon, transizyon metal iyonları ve epiklorohidrinlerdir.

Çapraz bağlama yönteminde yüksek derecede aktivite kaybı söz konusudur. Matrise enzim sızıntısı çok düşük orandadır ve fazla sayıda enzimin diğer enzimler için matriks olarak davranmasından dolayı bu metot iyi bir immobilizasyon metodu olmadığıda bilinmektedir.



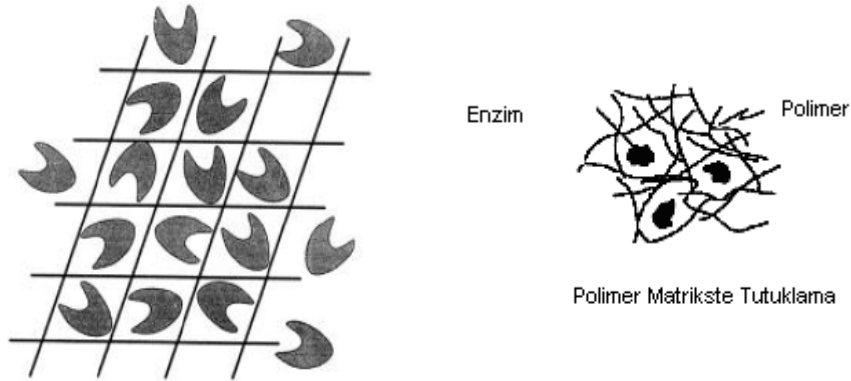
Şekil 2.16 Çapraz Bağlama.

2.4.3.7 Kopolimerizasyon

Bir kopolimerizasyon reaksiyonunda monomerlerden biri gibi davranan enzimler, polimer matrikse bağlanmış olur. Polimer matrikse tutuklamaya benzemekle birlikte enzim kaçışının önlenmesi gibi üstünlüğü vardır.

2.4.3.8 Entrapment

Entrapment bir polimer ağı içerisinde enzimin tutulması olayına dayanır. Enzim tutulurken substrat ve ürünlerin geçmesine izin verilir. Enzim kaçışları diğer yöntemlere oranlara fazladır.



Şekil 2.17 Polimer Matrikste Tutuklama.

2.4.3.9 Mikrokapsülleme

Bu yöntem enzim moleküllerinin yarı geçirgen bir membran içinde tutuklanmasından ibarettir. Mikrokapsüllerin büyüklüğü 1-100µ arasında değişir.

Enzimler daha çok kimyasal mikrokapsülleme ile immobilize edilir. Bu yöntem ile enzim immobilizasyonu; sürekli ve sürekli olmayan yarı geçirgen membran mikrokapsüllerde tutuklama olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Sürekli mikrokapsüllerde çerçeve membran katı, süreksiz mikrokapsüllerde lipozomlar ise bir sıvı tabakadır. İmmobilizasyonda kullanılan çerçeve maddesinin (membran) yarı geçirgen olması zorunludur. Ayrıca bu yarı geçirgen membranın gözenek çapları; substrat moleküllerinin kapsül içine girişine ve ürün moleküllerinin dışarı çıkışına olanak verecek bir büyüklükte olmalıdır. Substrat molekülleri ne kadar küçükse bu yöntemle immobilize edilmiş enzimin verimliliği o ölçüde yüksek olacaktır.

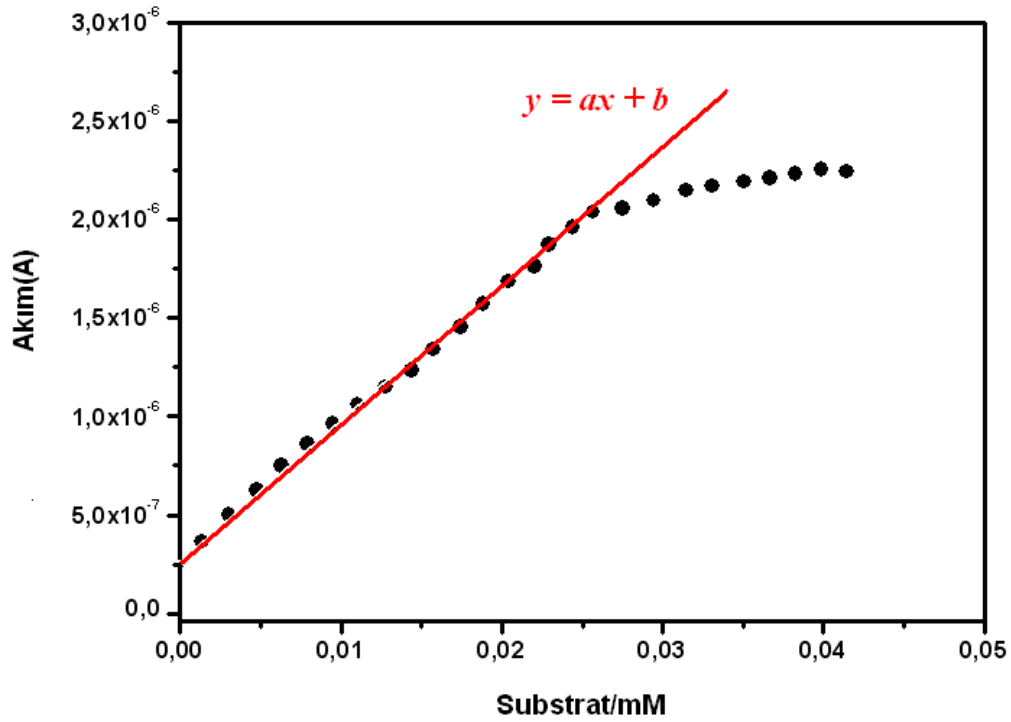


Şekil 2.18 Mikrokapsülleme

2.4.4 Biyosensörde Ölçüm Metodu İçin Gerekli Analitik Hesaplamalar

2.4.4.1 Kalibrasyon Eğrisinin Lineerliği

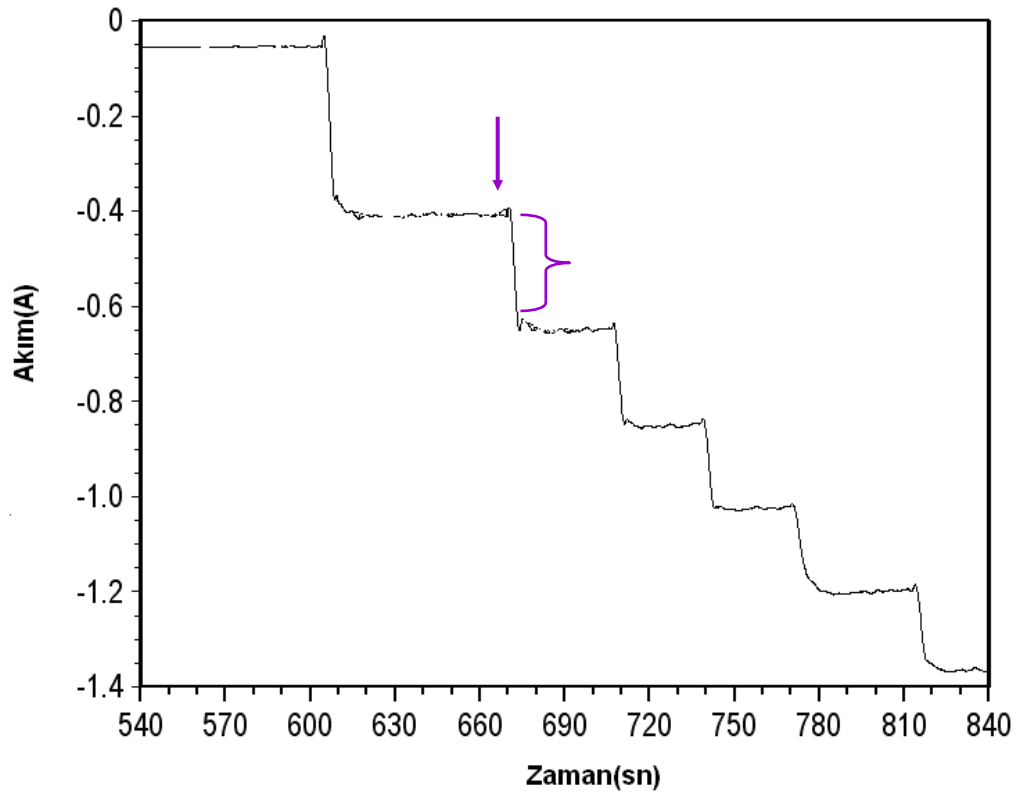
Reaksiyon ortamına artan analit eklemeleri yapılarak elde edilen akım değişimleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Belli bir konsantrasyonda analit ilavesinden sonra ortam kararlılığının bozulması, enzim aktivitesinin azalması, elektrot yüzeyinin oluşan bazı radikaliklere bağlı olarak dolması gibi nedenlerle akım değişimleri azalır ve ileriki konsantrasyonda eklemelerden sonra akım değişimi gözlenmez. Doğru ölçümün yapılabilmesi için akım değişimlerinin doğrusal eğilim gösterdiği lineer bölgeyi tanımlamak gereklidir. Biyosensör için ölçüm aralığı tanımlanan bu lineer aralıktır. Gerekli analitik hesaplamalar bu lineer aralıkta yapılır. Lineer aralığın geniş olması biyosensör için avantajdır.



Şekil 2.19 Kalibrasyon Eğrisinin Lineerliği.

2.4.4.2 Cevap Süresi

Cevap süresi biyosensör için önemli diğer bir parametredir. Reaksiyon ortamına analit eklemesi yapıldığı andan akım değişiminin olduğu ve tekrar kararlı hal akımına ulaşıldığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanır. Hızlı cevap alma biyosensör için avantajdır. Cevap süresi, elektrot materyaline, iletken polimerin cinsine, enzimin yapısına ve hızına, analitin enzime olan ilgisine ve analitin elektrot yüzeyindeki redoks potansiyeline bağlı olarak değişim göstermektedir.



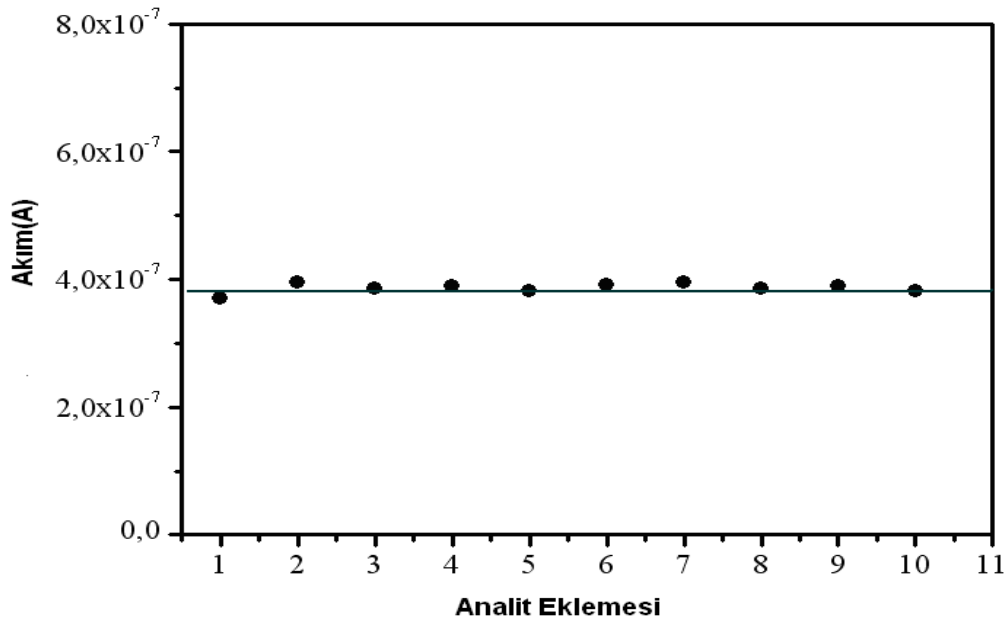
Şekil 2.20 Cevap Süresi.

2.4.4.3 Belirleme Limiti

Biyosensörün cevap verebildiği en küçük konsantrasyon değeri belirleme limiti olarak adlandırılır. Belirleme limiti $3s_b/m$ formülü ile adlandırılır. Burada m analit için hazırlanmış kalibrasyon eğrisinin lineer bölgedeki eğimini, s_b aynı konsantrasyondaki analitin reaksiyon ortamına ardarda eklenmesiyle oluşan akım değişimleri arasındaki standart sapma değerini verir. Düşük belirleme limiti biyosensör için bir avantajdır.

2.4.4.4 Ölçüm Metodunun Güvenilirliği (Stabilite)

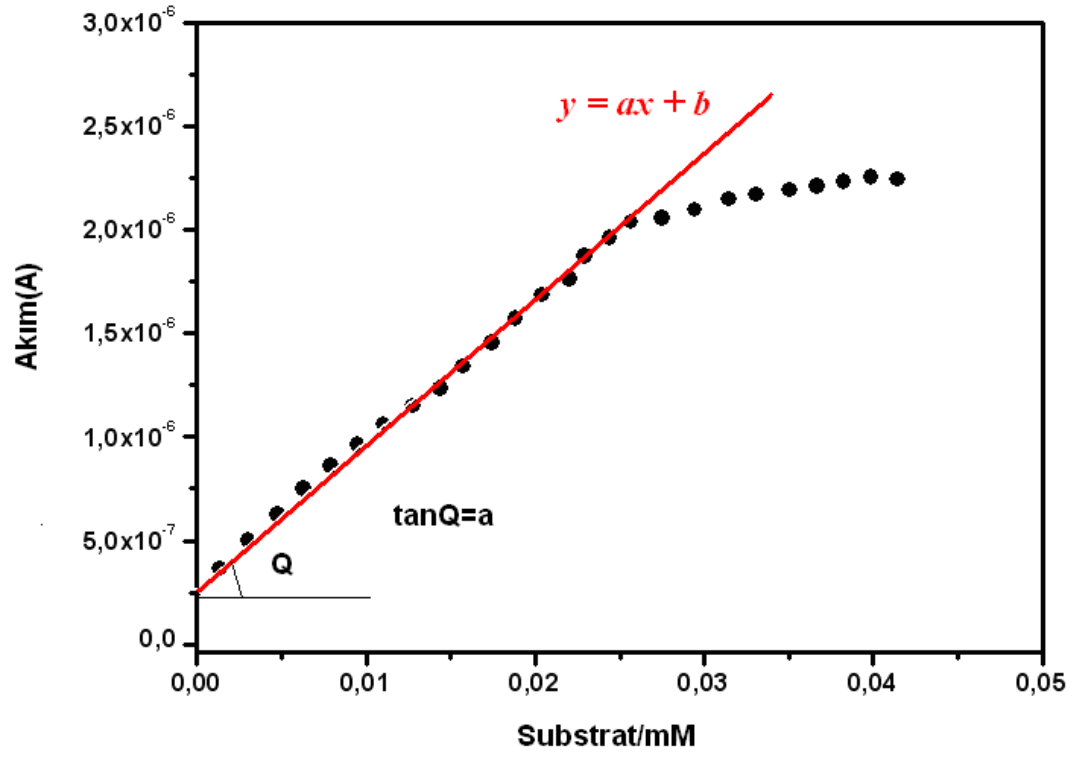
Ölçüm metodunun güvenilirliği, tekrarlanabilirlik (stabilite) ile tanımlanır. Aynı konsantrasyondaki analitin reaksiyon ortamına ardarda eklenmesiyle oluşan akım değişimleri arasındaki standart sapma değeri stabiliteyi verir. Biyosensörde ölçümün standart sapma değerinin indirgenmesi ölçümü doğruluğa yaklaştırmaktadır. Ayrıca eklenen analitin gerçek konsantrasyon değeri ile kalibrasyona göre okunan ölçüm sonucu arasındaki fark ölçümün doğruluğunu vermektedir.



Şekil 2.21 Stabilite.

2.4.4.5 Hassasiyet

Biyosensörün hassasiyeti, oluşturulan analit kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Bir başka tanımla biyosensörün ne kadar küçük bir değişimi ölçebildiğinin ölçüsüdür. Bu sebeple, hassasiyet değerinin büyük olması konsantrasyondaki küçük bir değişimin ölçülebildiğinin göstergesidir.



Şekil 2.22 Hassasiyet.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE METOD

3.1. Malzemeler ve Kimyasallar

Kullanılan kimyasallar ve çözücülerin listesi aşağıdadır.

3.1.1. Monomerler

Tiyofen (Th) (Aldrich), **3-Metiltiyofen (3MeTh)** (Aldrich), **3-Bütiltiyofen (3BuTh)** (Aldrich), **3-Hekziltiyofen (3HeTh)** (Aldrich), **3-Tiyofenasetik asit (T3A)** (Aldrich) satın alındığı gibi kullanılmıştır.

3.1.2. Çözücüler

Asetonitril (ACN) (Fluka), **Aseton** (Aldrich), **2-Propanol** (Aldrich) çözücüler satın alındığı gibi kullanılmıştır. **Diklorometan (CH_2Cl_2)** (Teknik) Ticari olarak satın alınan DCM bir kere destillenerek kullanıldı.

Aşağıdaki kimyasallar satın alındığı gibi kullanılmıştır. NaOH (Merck), HCl, Tetrabutylamonyumterafloborot (TBAFB) (Fluka), AgNO_3 (Aldrich), KH_2PO_4 (Merck), K_2HPO_4 (Merck), N-sikloheksil-N'-(2-morfolinoetil)-karbodiimid metil-p-toluen sülfonat (CMC) (Sigma), Gluteraldehit (GA), Dihidroksibenzaldehit (DHBA), Etilendiamin (EA), Glukoz oksidaz (GOx), D-glukoz, Horseradish peroksidaz (HRP) (E.C.1.11.1.7) (Merck), , p-Benzokinon (Aldrich), N-hidroksi süksinimid (NHS), 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazoline-6-sülfonik asit) (ABTS) (Aldrich), NaCl, 4-Morfolinpropan sülfonik asit (MOPS) (Aldrich)

3.2. Cihazlar

3.2.1. Manyetik Karıştırıcı

Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

3.2.2. Infrared Spektrometri (IR)

IR spektrumları FTS 175C BİO-RAD infrared spektrofotometresi tarafından alınmıştır.

3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için 882-Mettler Toledo Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılmıştır. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

3.2.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sıcaklık artışı ile madde yapısında meydana gelen bozulmaları incelemeye kullanılmıştır. 882-Mettler Toledo Termal Gravimetrik Analiz cihazı ile polimerlerin TGA termogramları alınmıştır. TGA deneyleri kuru nitrojen atmosferi altında yapılmıştır.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Elektropolimerizasyon ürünleri olan polimer filmlerinin SEM görüntüleri değişik büyütme oranlarında, “Philips” marka XL30 SFEG” model cihazı kullanılarak çalışılmıştır.

3.2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Elektropolimerizasyon ürünleri olan polimer filmlerinin AFM görüntüleri 10µ boyutunda ve 3 boyutlu olarak “Digital Inst.” Firmasına ait “Nanoscope IV” model cihazı kullanılarak çalışılmıştır.

3.2.7. Temas Açısı Ölçümleri

İnce polimer film kaplamalarının yüzey karakterizasyonunda temas açısı ölçümleri KSV Ins, CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Denge temas açısı ölçümleri için yüzey üzerine 5µl hacminde saf su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturuldu. Damlanın hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açıları tespit edildi. Tüm temas açısı tespitleri çekilen damla fotoğraflarının bir şekil analiz programında değerlendirilmesi ile gerçekleştirildi.

3.2.8. Dört Noktalı İletkenlik Ölçüm Cihazı (Four-Point Probe Measurement)

Polimer filmlerin elektriksel iletkenlikleri Keithley 2400 SourceMeter cihazı kullanılarak çalışılmıştır.

3.2.9. pH Metre

Amperometrik biyosensörlerin çalıştığı ortamda kullanılan tampon çözeltilerin pH'sını ölçmek için kullanılmaktadır.

3.2.10. UV Spektrofotometrisi

Amperometrik biyosensörlerin aktivitelerinin spektrofotometrik takibi için “Shimadzu” marka “2101 PC” cihazı kullanılarak çalışılmıştır.

3.2.11. Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal polimerizasyon, 25 ml’lik hacime sahip elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Filmlerin sentezinde çalışma elektrodu olarak 1 cm² alana sahip platin yaprak elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ (10⁻²M) referans elektrodu kullanılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlar argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Elektroliz hücresi

3.2.12. Potansiyostat ve Galvanostat

Polimerik filmler CHI 842B kod numaralı galvanostat-potansiyostat cihazı kullanılarak potansiyostatik metodlarla elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır (**Şekil 3.4**). Potansiyostatın işlevi, bir referans elektroda göre ayarlanabilir bir seviyede çalışma elektroduna potansiyel üretmektir. Karşıt ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkı dışarıdan kontrol edilebilen bir potansiyel girişiyle eşitlenebilir.

Potansiyostat tarafından üretilen (karşıt ve çalışma elektrodu arasındaki) akım, arka arkaya karşıt elektroda bağımlı olarak küçük bir R direnci karşısında voltaj azalımı ölçülerek belirlenir.



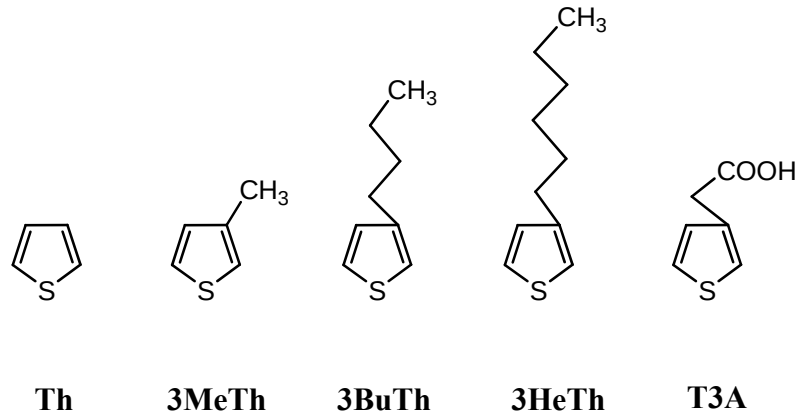
Şekil 3.2 Elektrokimyasal Dedektör (CHI 842B Model)

3.2.13. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri sistemi, monomer ve polimerlerin elektroaktifliğini analiz etmek için yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerini elde etmekte kullanılan geleneksel bir yoldur. Dönüşümlü voltametri hücresinde çalışma elektrotu platin disk, karşı elektrot platin tel ve referans elektrot olarak Ag/Ag^+ olmak üzere üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Enzim immobilizasyonunda ve amperometrik biyosensör çalışmalarında yukarıdan belirtilen elektrotlardan farklı olarak camı karbon elektrot çalışma elektrodu ve referans elektrodu olarak ise Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Hücresinin hacmi 25 ml'dir. CV denemeleri "CHI instruments" firmasına ait CHI 842B kod numaralı "electrochemical analyzer" cihazı tarafından alınmıştır.

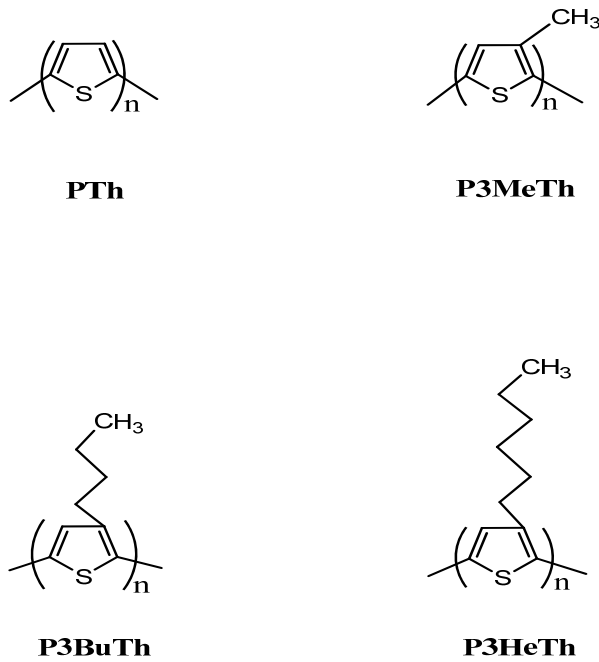
3.3. SENTEZLER

Bu tez kapsamında kullanılan monomerler ve elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimer ile kopolimerlerin kimyasal yapıları sırasıyla **Şema 3.1a, b & c'**'de verilmiştir. **Şema 3.1a** Elektropolimerizasyon deneylerinde kullanılan monomerleri göstermektedir.



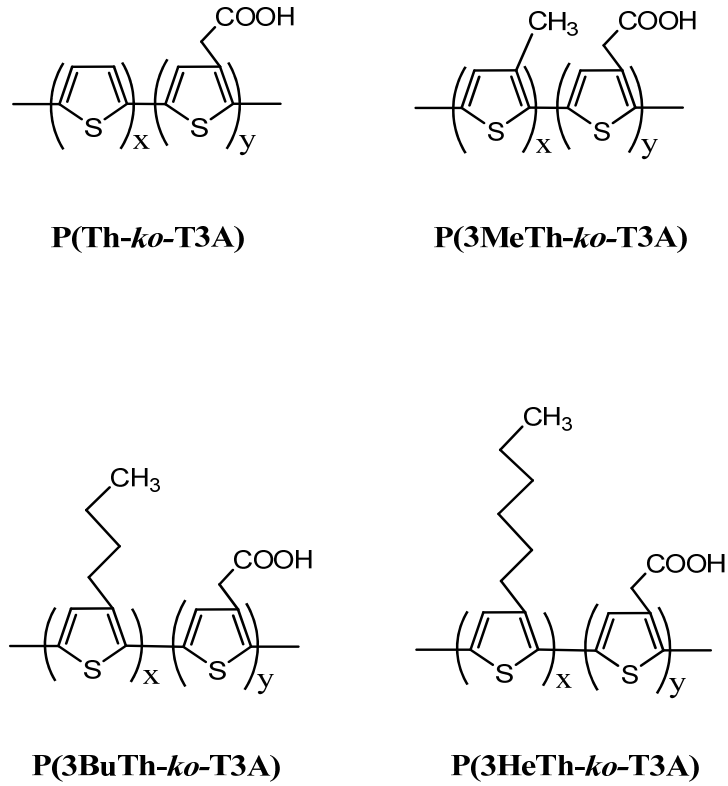
Şema 3.1a Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan monomerler.

Elektrokimyasal yolla sentezlenen homopolimerlerin yapıları **Şema 3.1b'**'de verilmektedir.



Şema 3.1b Elektrokimyasal olarak sentezlenen homopolimerler.

Elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen kopolimerlerin kimyasal yapıları Şema 3.1c’de verilmiştir.



Şema 3.1c Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler.

3.3.1. ÇALIŞMA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI

Platin ve Camsı karbon çalışma elektrodu öncelikle 0,05 μ , 0,03 μ , 0,1 μ büyüklükteki alümina tozların bulunduğu temizleme pedinin üstünde birkaç dakika büyükten küçüğe doğru sürtülerek temizlendi. Bu fiziksel temizleme işlemi elektrodun yüzeyi parlak hale gelinceye kadar devam ettirildi. Fiziki olarak temizlenen elektrot yüzeyi diklorometan ve aseton gibi uçucu çözücülerle temizlenir. Aynı işlem birkaç kez tekrarlandı. Elektrotdan alümina tozlarını uzaklaştırmak amacıyla, elektrot 10 dk deiyonize su ile dolu sonikasyon banyosunda bekletildi. Çalışma elektrodunun elektrokimyasal temizlenmesi 1 M H₂SO₄ çözeltisinde, 70 mV/sn tarama hızıyla Ag/AgCl’ e karşı -200 ve +1500 mV potansiyelleri arasında ortalama 15 dakika dönüşümlü voltametre akım-voltaj ilişkisi sabit gözlenene kadar yapıldı.

AFM ve Temas Açısı ölçümlerinde kullanılmak üzere İTO çalışma elektrodunun temizliği önce izopropil alkol çözeltisinde ultrasonikasyon banyosunda yarım saat bekletildi. Sonra deiyonize suyla yıkandı. Yıkama işleminden sonra İTO yüzey üzerinde argon gazı geçirilerek suyun uzaklaşması daha temiz bir şekilde gerçekleştirildi.

Referans elektrodunun temizliği sulu çözeltiler için kullandığımız referans elektrodlar her deneyden sonra bol suyla yıkandı ve 3 M KCl çözeltisi içinde muhafaza edildi. Susuz çözeltiler için kullanılan Ag/Ag⁺ referans elektrodunu ise elektropolimerizasyon deneylerinden sonra yüzey üzerinde kalan oligomerleri, eser miktardaki tuz kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla, önce ACN'le daha sonra DCM ile yıkanır ve 10 mM AgNO₃ çözeltisi içinde muhafaza edildi.

3.3.2. Dönüşümlü Voltametri

3-Alkiltiyofenlerin 3-Tiyofenasetik asitle 10:9, 10:6, 10:3 gibi farklı oranlarda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri üç elektrotlu sistemde alınmıştır. Üç elektrotlu sistemde karşıt elektrot pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak pt disk elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Her ölçümden önce sistemden 10 dakika Argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijenler uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

3.3.3. Elektrokimyasal Sentezler

3.3.3.1. PTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M Th monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot (A:1 cm²) üzerinde PTh homopolimer filmi hazırlandı.

3.3.3.2. P(Th-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M Th ve T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Çözelti sistemi içerisinde T3A'nın 0,03 M, 0,06 M ve 0,09 M olmak üzere farklı konsantrasyonları kullanılarak üç ayrı kopolimer sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(\text{Th-ko-T3A}^{0,3})$, $P(\text{Th-ko-T3A}^{0,6})$ ve $P(\text{Th-ko-T3A}^{0,9})$ kopolimer filmleri hazırlandı.

3.3.3.3. P3MeTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3MeTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde P3MeTh homopolimer filmi hazırlandı.

3.3.3.4. P(3MeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3MeTh ve T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Çözelti sistemi içerisinde T3A'nın 0,03 M, 0,06 M ve 0,09 M olmak üzere farklı konsantrasyonları kullanılarak üç ayrı kopolimer sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ kopolimer filmleri hazırlandı.

3.3.3.5. P3BuTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3BuTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde P3BuTh homopolimer filmi hazırlandı.

3.3.3.6. P(3BuTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3BuTh ve T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Çözelti sistemi içerisinde T3A'nın 0,03 M, 0,06 M ve 0,09 M olmak üzere farklı konsantrasyonları kullanılarak üç ayrı kopolimer sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,9})$ kopolimer filmi hazırlandı.

3.3.3.7. P3HeTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde P3HeTh homopolimer filmi hazırlandı.

3.3.3.8. P(3HeTh-ko-T3A) Kopolimerlerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh ve T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Çözelti sistemi içerisinde T3A'nın 0,03 M, 0,06 M ve 0,09 M olmak

üzere farklı konsantrasyonları kullanılarak üç ayrı kopolimer sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ kopolimer filmi hazırlandı.

3.3.4. Amperometrik Glukoz Biyosensör Çalışmaları

3.3.4.1. 3-Hekziltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitten Oluşan Kopolimerin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh ve 0,03 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sistemde, -0,8 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla 70 sn (10 segment) potansiyel taraması yapıldı. Camsı karbon elektrot (3 mm çaplı) çalışma elektrodu üzerinde $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$ kopolimer filmi hazırlandı.

3.3.4.2. Medyatörsüz Glukoz Sensörü İçin Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer filme öncelikle 0,0 V'ta 250 saniye “dedoping” işlemi yapıldı. Tuz aşırısını uzaklaştırmak için ACN ile birkaç kez yıkandı ve 250 saniye deiyonize suda bekletildi. Bu işlemlerden sonra, +4 °C’ de ilk önce 0,5 M NaCl, CMC (5 mg/mL)+NHS (7,5mg/mL) içeren mops tamponu (pH: 7,40) çözeltisinde 45 dakika ve sonra 0,5 M NaCl, Glukoz Oksidaz (1 mg/mL) enzimini içeren mops tamponu (pH:7,40) çözeltisinde 24 saat bekletildi. Her bir daldırmadan sonra elektrot üzerindeki eser miktardaki kalıntılar uzaklaştırmak için saf suyla yıkama yapıldı. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda fosfat tamponu (pH :7,00) içinde +4 °C’ de muhafaza edilmiştir.

3.3.4.3. Medyatörlü Glukoz Sensörü İçin Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer filme öncelikle 0,0 V'ta 250 saniye “dedoping” işlemi yapıldı. Tuz aşırısını uzaklaştırmak içinse ACN ile birkaç kez yıkandı ve 250 saniye deiyonize suda bekletildi. Bu işlemlerden sonra, +4 °C’ de ilk önce 0,5 M NaCl, CMC (5 mg/mL)+NHS (7,5 mg/ml) içeren mops tamponu (pH:7.40) çözeltisinde 45 dakika ve sonra 0,5 M NaCl, Glukoz Oksidaz (1 mg/mL) enziminin içeren mops tamponu (pH:7,4) çözeltisinde sulu çözeltisinde 24 saat bekletildi. Hazırlanan enzim elektrodu sırasıyla %0,5 Gluteraldehit (GA) sulu çözeltisinde 30 dakika, 50 mM Etilendiamin (EA) sulu çözeltisinde 2 saat ve son olarak 50 mM Dihidroksibenzaldehit (DHBA) sulu çözeltisinde 2 saat bekletildi. Her bir daldırmadan sonra elektrot üzerindeki eser miktardaki kalıntılar uzaklaştırmak için saf suyla yıkama yapıldı. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda fosfat tamponu (pH:7,00) içinde +4 °C’ de muhafaza edilmiştir.

3.3.3.4. Glukoz Algılanması Üzerine Ölçümler

3.3.4.4.1. Medyatörsüz ve Medyatörlü (Reagentless) Glukoz Sensörleri İçin Elektrokimyasal Glukoz Algılama Ölçümleri

Medyatör grup taşımayan enzim elektrodun için elektrokimyasal ölçümler, pH'ı 7,00 olan 1 mM p-benzoyikinon içeren 0,1 M potasyum fosfat tampon çözeltisi içinde 0,5 V çalışma potansiyelinde 720 rpm’de sürekli bir karıştırma ile ortama D-glukoz substratı konularak alındı. Medyatör grup taşıyan (Reagentless) enzim elektrodu içinse elektrokimyasal ölçümler, bir reaksiyon hücresi içerisinde pH'ı 7,00 olan 0,1 M potasyum fosfat tampon çözeltisinden 10 ml olan bir ortamda, 0,5 V çalışma potansiyelinde 720 rpm’de sürekli bir karıştırma ile ortama konsantrasyonu bilinen D-glukoz substratı eklenerek reaksiyon sonucu oluşacak olan akım değerleri ölçülmüştür. Bu akım değişimlerinden yararlanılarak, eklenen D-glukoz konsantrasyonuna karşı akım değişimleri grafiğe geçirilmiş, böylelikle ölçüm için gerekli kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Ölçümler üç elektrodlu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot üzerine

hazırlanan medyatör grup içeren enzim elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.

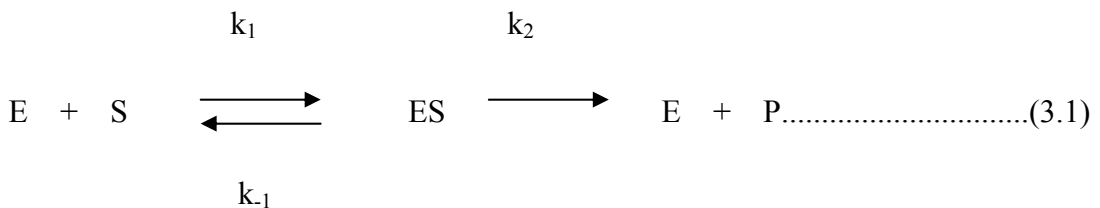
3.3.4.4.2. Medyatörsüz ve Medyatörlü Glukoz Sensörleri İçin Spektrofotometrik Glukoz Algılama Ölçümleri

Hazırlanan her iki enzim elektrodu 1 M D-Glukozdan 20 μ L, ABTS (20 mg/ml) çözeltisinden 17,50 μ L ve Horseradish peroksidaz enzim (1 mg/mL) çözeltisinden 7,50 μ L içeren 0,1 M potasyum fosfat tamponu içine daldırıldı. Enzim elektrodları D-glukozu, glukolaktona ve H_2O_2 'ya dönüştürürken horseradish peroksidaz enzimi açığa çıkan H_2O_2 'yu O_2 ve H_2O 'ya indirger ve bu esnada ortamda ABTS radikalleri oluşur. Ortamda oluşan ABTS radikallerinin 415 nm'deki absorbans değişimleri izlenmiştir.

3.3.5. Metot

3.3.5.1. Enzim Kinetiği - Akıma Göre Uyarlanmış Michealis-Menten Eşitliği ve I_M - K_M Parametrelerinin Bulunması

Enzimatik tepkimelerin kinetiği, "Michealis-Menten" adıyla bilinir. Substrat, enzim molekülüne bağlanarak enzim-substrat (ES) kompleksi oluşturur. Bu kompleks kararsız olup, bozunarak ürün verir ve bu esnada enzim ise kimyasal olarak herhangi bir bozunma olmadan açığa çıkar (Erarslan, 2003).



Enzimatik tepkimelerde ürün oluşum hızı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$V = \frac{dP}{dt} = -\frac{dS}{dt} = k_2 \times (ES) \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\frac{dES}{dt} = k_1 \times (E) \times (S) - k_{-1} \times (ES) - k_2 \times (ES) \dots\dots\dots (3.3)$$

Enzimin korunumu:

$$(E_0) = (E) + (ES) \dots\dots\dots (3.4)$$

ES kompleksi kararsız bir molekül olup, kısa zamanda E + P ' ye dönüşür. Kararlı

halde; $\frac{d(ES)}{dt} = 0$ olur. (3.3) eşitliğinde gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$0 = k_1 \times [(E_0) - (ES)] \times (S) - k_{-1} \times (ES) - k_2 \times (ES) \dots\dots\dots (3.5)$$

$$0 = k_1 \times (E_0) \times (S) - k_{-1} \times (ES) - k_2 \times (ES) \dots\dots\dots (3.6)$$

$$0 = k_1 \times (E_0) \times (S) - (ES) \times [k_{-1} + k_2] \dots\dots\dots (3.7)$$

$$(ES) = \frac{k_1 \times (E_0) \times (S)}{k_{-1} + k_2} \dots\dots\dots (3.8)$$

(3.2) eşitliğinden, $(ES) = \frac{V}{k_2}$ yazılıp (3.8) denkleminde yerine konursa:

$$V = \frac{k_1 \times k_2 \times (E_0) \times (S)}{k_{-1} + k_2} \dots\dots\dots (3.9)$$

$$V = \frac{k_2 \times (E_0) \times (S)}{(S) + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \dots\dots\dots (3.10)$$

(3.10) eşitliğinde $k_2 \times E_0$ yerine V_m , $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ yerine K_m yazıldığında eşitlik,

$$V = \frac{V_m \times S}{K_m + S} \dots\dots\dots (\text{Michealis-Menten Eşitliği}) \dots\dots\dots (3.11)$$

şeklini alır. (3.11) denklemi çarpma işlemine göre ters çevrilip düzenlenirse,

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_m} \times \frac{1}{S} + \frac{1}{V_m} \dots\dots\dots(\text{Lineweaver-Burk Eşitliği})\dots\dots\dots(3.12)$$

elde edilir.

3.11 denkleminin biyosensörler için akıma göre modifiye edilmiş şekli;

$$I = \frac{I_m \times [S]}{K_m^{app} + [S]} \dots\dots\dots(\text{Vidal et al.2003}) \quad (3.13) \text{ dir.}$$

(3.13) denklemi çarpma işlemine göre ters çevrilip düzenlenirse,

$$\frac{1}{I} = \frac{K_m^{app}}{I_m} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{I_m} \quad (\text{Lineweaver-Burk Eşitliği})\dots\dots\dots(3.14)$$

elde edilir.

Burada;

I: Biyosensörde elde edilen akım değerleri (μ A)

I_m :Maksimum Akım (μ A)

S: Substrat Konsantrasyonu (μ M)

K_m^{app} : Biyosensörlerde Michealis-Menten sabiti (μ M)

dir.

I_m ve K_m^{app} değerleri 3.14 denkleminde elde edilmiştir ve Tablo 4.6’da verilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi

Platin ve camısı karbon çalışma elektrodu öncelikle 0,05 μ , 0,03 μ , 0,1 μ büyüklükteki alümina tozların bulunduğu temizleme pedinin üstünde birkaç dakika büyükten küçüğe doğru sürtülerek temizlenir. Bu fiziksel temizleme işlemi elektrodun yüzeyi parlak hale gelinceye kadar devam ettirilir. Fiziki olarak temizlenen elektrot yüzeyi diklorometan ve aseton gibi uçucu çözücülerle temizlenir. Aynı işlem birkaç kez tekrarlandı. Elektrotdan alümina tozlarını uzaklaştırmak amacıyla, elektrot 10 dk deiyonize su ile dolu sonikasyon banyosunda bekletildi.

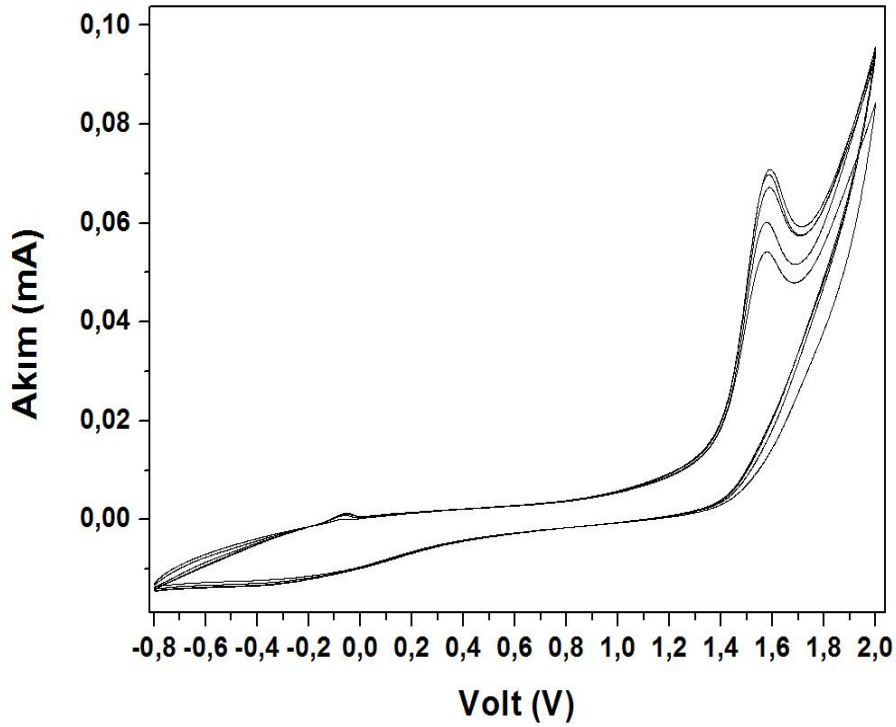
Çalışma elektrodunun elektrokimyasal temizlenmesi 1 M H₂SO₄ çözeltisinde, 70 mV/sn tarama hızıyla Ag/AgCl' e karşı -200 ve +1500 mV potansiyelleri arasında ortalama 15 dakika dönüşümlü voltametre akım-voltaj ilişkisi sabit gözlenene kadar yapıldı.

4.2. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

3-Alkil Tiyofenlerin 3-Tiyofenasetik asitle 10:9, 10:6 ve 10:3 gibi farklı oranlarda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri üç elektrotlu sistemde alınmıştır. Üç elektrotlu sistemde karşıt elektrot Pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Her ölçümden önce sistemden 10 dakika Argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijenler uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümleri Electrochemical Analyzer CHI 842B cihazında alınmıştır.

4.2.1. 3-Tiyofenasetik Asitin Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Tiyofenasetik Asit ilave edilerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı.



Şekil 4.1 3-Tiyofenasetik asite ait dönüşümlü voltametri grafiği.

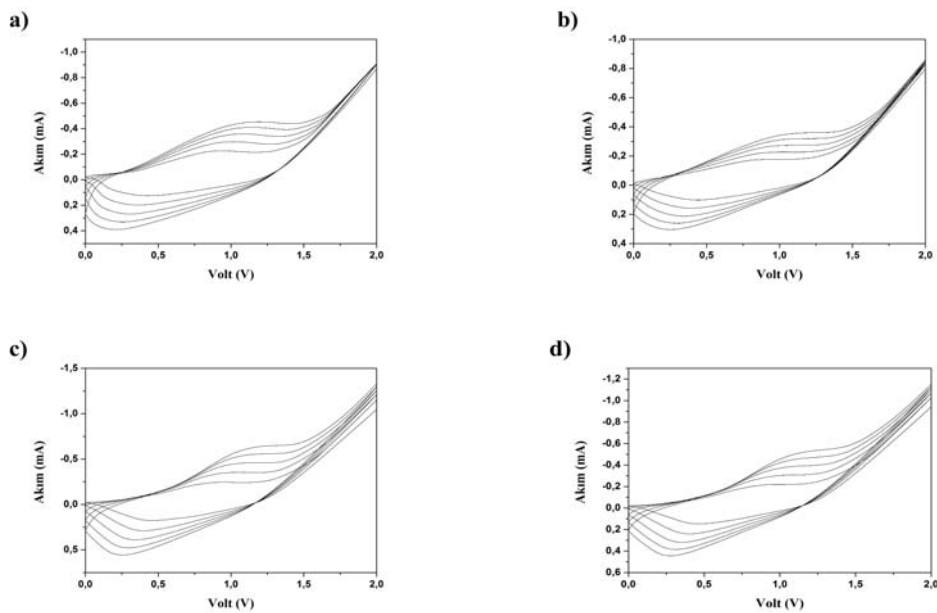
3-Tiyofenasetik asit sırasıyla -0,0501 V ile +1,5853 V' da yükseltgenme potansiyelleri verdi ve 0,2174 V' da indirgenmeye başlamıştır (Şekil 4.1).

4.2.2. Tiyofen (Th) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M Tiyofen eklenerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. Tiyofen'in 0,95 V'da yükseltgenme ve 0,44 V'da indirgenme potansiyelleri gözlemlendi (Şekil 4.2a).

4.2.3. Tiyofen (Th) İle 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

0,03 M TBAFB / ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M Tiyofenden ve 0,03 M 3-Tiyofenasetik asitten ilave edilerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. Tiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitin 10:3 (Şekil 4.2b), 10:6 (Şekil 4.2c), 10:9 (Şekil 4.2d) Oranda beraber olduğu ortamlarda sırasıyla 1,02 V, 1,13 V, 1,2 V’larda yükseltgenme ve 0,42 V, 0,4 V, 0,42 V’larda indirgenme potansiyelleri bulundu.



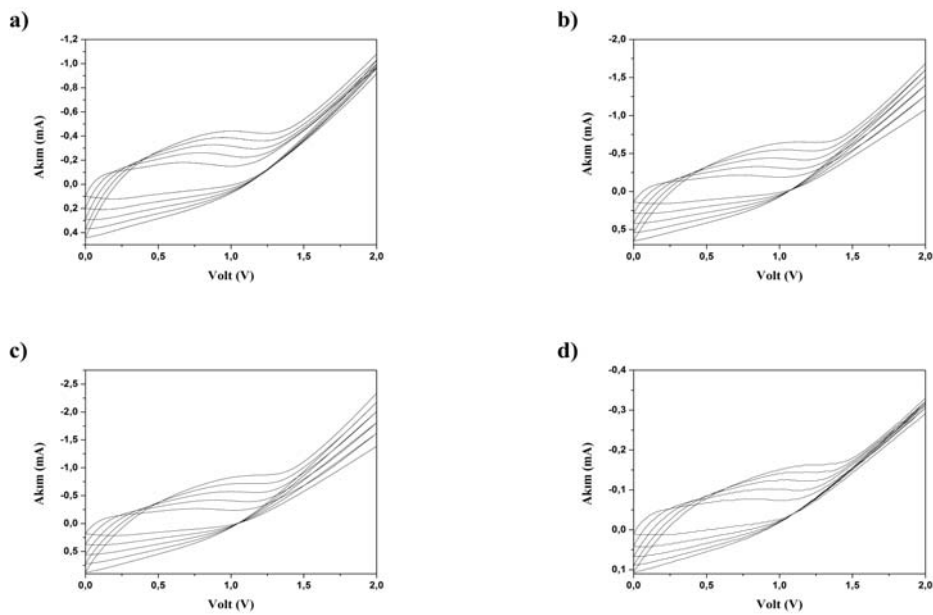
Şekil 4.2 a) Tiyofenin , b) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,3 oranda birlikte olduğu, c) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,6 oranda birlikte olduğu, d) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri.

4.2.4. 3-Metiltiyofen (3MeTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Metiltiyofen eklenerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Metiltiyofenin 0,72 V’da yükseltgenme ve 0,16 V’da indirgenme potansiyelleri gözlemlendi (Şekil 4.3a).

4.2.5. 3-Metiltiyofen (3MeTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Metiltiyofenden ve 0,03 M 3-Tiyofenasetik asitten ilave edilerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Metiltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitin 10:3 (Şekil 4.3b), 10:6 (Şekil 4.3c), 10:9 (Şekil 4.3d) Oranda beraber olduğu ortamlarda sırasıyla 0,77 V, 0,8 V, 0,89 V'larda yükseltgenme ve 0,14 V, 0,11 V, 0,06 V'larda ise indirgenme potansiyelleri bulundu.



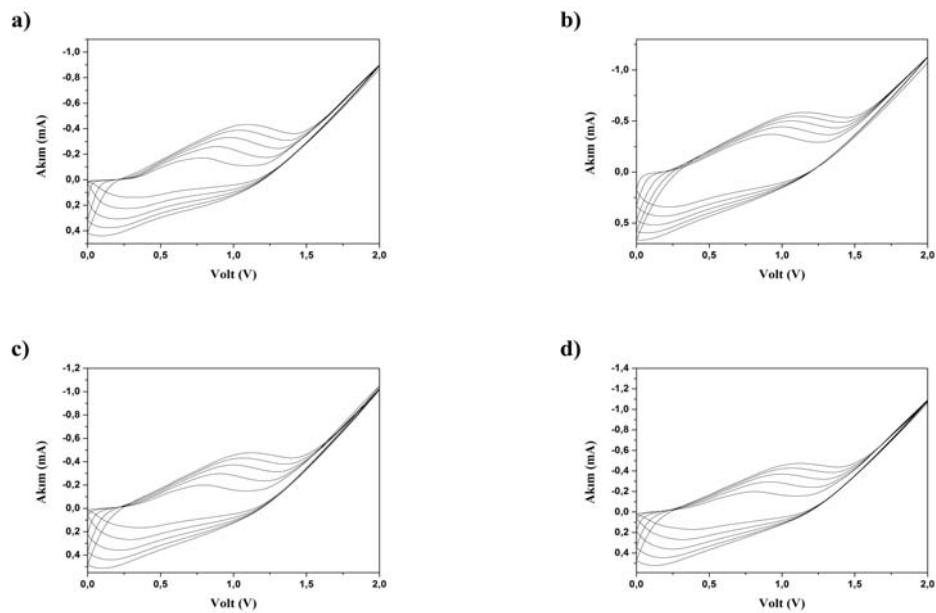
Şekil 4.3 a) 3-Metiltiyofenin , b) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,3 oranda birlikte olduğu, c) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,6 oranda birlikte olduğu, d) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri.

4.2.6. 3-Butiltiyofen (3BuTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Butiltiyofen eklenerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Bütilyofenin 0,8 V'da yükseltgenme ve 0,28 V'da indirgenme potansiyelleri gözlemlendi (Şekil 4.4a).

4.2.7. 3-Bütilyofen (3BuTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

0,03 M TBAFB / ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Bütilyofen'den ve 0,03 M 3-Tiyofenasetik asitten ilave edilerek hazırlanan sistemde, -0,8 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Bütilyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitin 10:3 (Şekil 4.4b), 10:6 (Şekil 4.4c), 10:9 (Şekil 4.4d) Oranda beraber olduğu ortamda 0,93 V, 0,82 V, 0,82 V'larda yükseltgenme ve 0,19 V, 0,36 V, 0,35 V'larda indirgenme potansiyelleri bulundu.



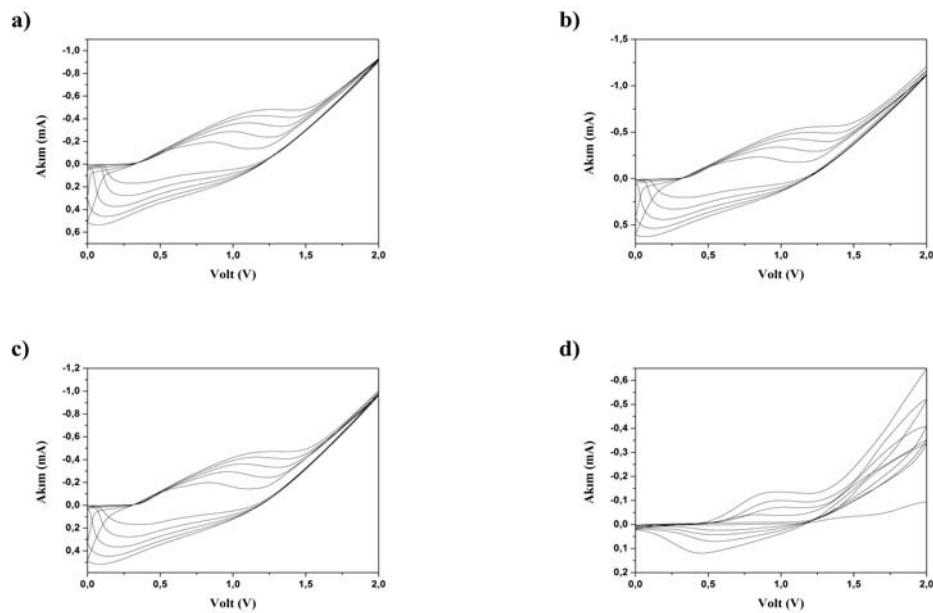
Şekil 4.4 a)3-Bütilyofenin, b)3-Tiyofenasetik asitle 10:3 oranda birlikte olduğu, c)3-Tiyofenasetik asitle 10:6 oranda birlikte olduğu, d)3-Tiyofenasetik asitle 10:9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri.

4.2.8. 3-Hekzilyofen (3HeTh) Monomerinin Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Hekzilyofen eklenerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Hekzil tiyofenin 0,88 V'da yükseltgenme ve 0,26 V'da indirgenme potansiyelleri gözlemlendi (Şekil 4.5a).

4.2.9. 3-Hekziltiyofen (3HeTh) ile 3-Tiyofenasetik Asitin (T3A) Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

0,03 M TBAFB / ACN (5 mL) çözeltisine 0,1 M 3-Hekziltiyofenden ve 0,03 M 3-Tiyofenasetik asitten ilave edilerek hazırlanan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla potansiyel taraması yapıldı. 3-Hekziltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitin 10:3 (Şekil 4.5b), 10:6 (Şekil 4.5c), 10:9 (Şekil 4.5d) Oranda beraber olduğu ortamda 0,89 V, 0,86 V, 0,8 V'larda yükseltgenme ve 0,27 V, 0,3 V, 0,54 V'larda ise indirgenme potansiyelleri bulundu.



Şekil 4.5 a) 3-Hekziltiyofenin, b) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,3 oranda birlikte olduğu, c) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,6 oranda birlikte olduğu, d) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,9 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri.

Monomerlerin dönüşümlü voltametri grafiklerinde görülen indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farklardan kopolimer oluşumuna atfedilebilir.

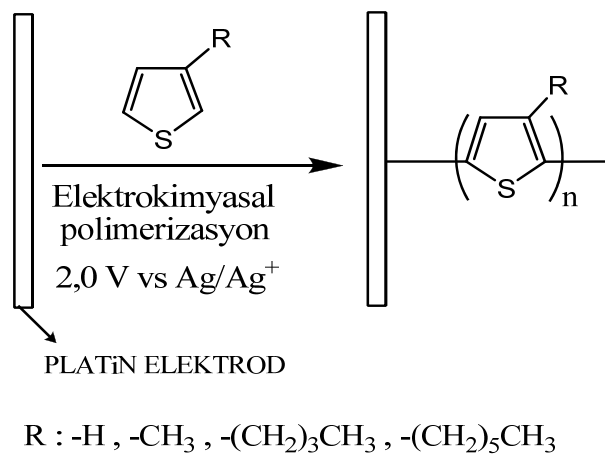
4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon

3-AlkilTiyofenler (Th, 3MeTh, 3BuTh, 3HeTh) ile 3-Tiyofenasetik asitin beraber bulunduğu ortamda 3-Tiyofenasetik asitin konsantrasyonu değiştirilerek farklı besleme oranlarında kopolimer filmler elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal olarak filmlerin sentezlediği sistemde karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak Pt yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon deneyleri 0,03 M TBAFB/ACN (5 mL) çözücü-elektrolit sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Tiyofenin (Th) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu

4.3.1.1. PTh Homopolimerinin Sentezi

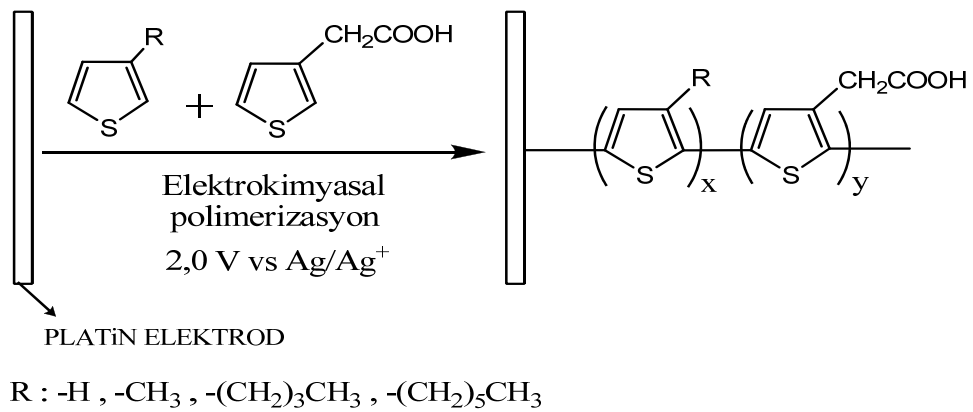
Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M Th monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde PTh homopolimer filmi hazırlandı (Şema 4.1).



Şema 4.1 3-Alkiltiyofenlerin elektrokimyasal polimerizasyonu

4.3.1.2. P(Th-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 mL ACN çözücü içerisinde 0,1 M Th ve ayrı ayrı 0,03 M, 0,06 M, 0,09 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot (A:1 cm²) üzerinde P(Th-ko-T3A^{0,3}), P(Th-ko-T3A^{0,6}), P(Th-ko-T3A^{0,9}) olmak üzere üç farklı besleme oranında kopolimer filmler hazırlandı (Şema 4.2).



Şema 4.2 3-Alkiltiyofenlerin 3-Tiyofenasetik asit ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu

4.3.2. 3-Metiltiyofenin (3MeTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu

4.3.2.1. P3MeTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3MeTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanarak, platin yaprak elektrot (A:1 cm²) üzerinde P3MeTh homopolimer filmi hazırlandı (Şema 4.1).

4.3.2.2. P(3MeTh-ko-T3A) Kopolimerlerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3MeTh ve ayrı ayrı 0,03 M, 0,06 M, 0,09 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanılarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,6})$, $P(3\text{MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ olmak üzere üç farklı besleme oranında kopolimer filmler hazırlandı (Şema 4.2).

4.3.3. 3-Bütiltiyofenin (3BuTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) ile Elektropolimerizasyonu

4.3.3.1. P3BuTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3BuTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanılarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde P3BuTh homopolimer filmi hazırlandı (Şema 4.1).

4.3.3.2. P(3BuTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3BuTh ve ayrı ayrı 0,03 M, 0,06 M, 0,09 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanılarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,6})$, $P(3\text{BuTh-ko-T3A}^{0,9})$ olmak üzere üç farklı besleme oranında kopolimer filmler hazırlandı (Şema 4.2).

4.3.4. 3-Hekziltiyofenin (3HeTh) 3-Tiyofenasetik Asit (T3A) İle Elektropolimerizasyonu

4.3.4.1. P3HeTh Homopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh monomeriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAPFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanılarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde P3HeTh homopolimer filmi hazırlandı (Şema 4.1).

4.3.4.2. P(3HeTh-ko-T3A) Kopolimerinin Sentezi

Çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh ve ayrı ayrı 0,03 M, 0,06 M, 0,09 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAPFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sisteme sabit potansiyel (2,0 V) uygulanılarak, platin yaprak elektrot ($A:1 \text{ cm}^2$) üzerinde $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,6})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ olmak üzere üç farklı besleme oranında kopolimer filmler hazırlandı (Şema 4.2).

4.4. Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Polimer Filmlerin Karakterizasyonu

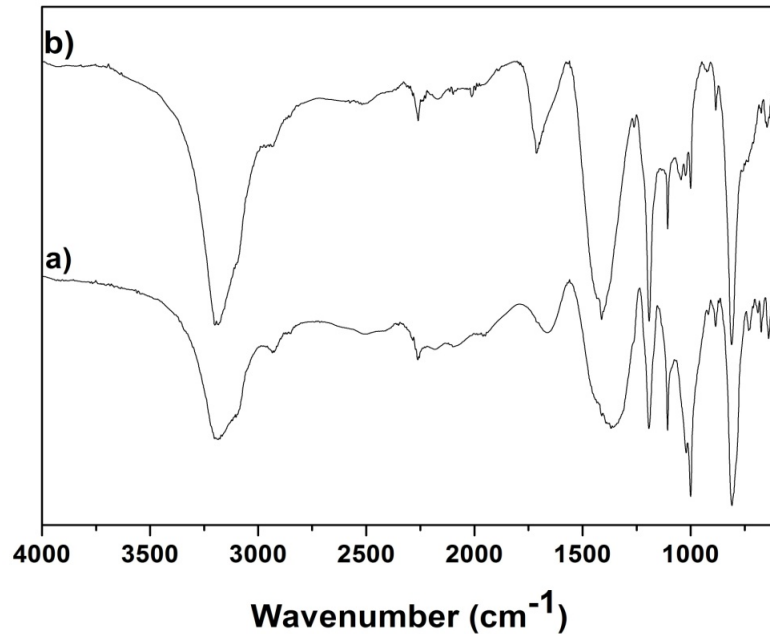
Sentezlenen polimer filmlerin yüzeyi üzerinde kalan aşırı tuzları uzaklaştırmak amacıyla ACN ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen filmler diklorometan ortamına daldırarak platin yüzeyden alındı. Daha sonra, asetonitril ile yıkanıp vakum altında kurutuldu.

Polimerlerin çözünmemesinden dolayı, ^1H NMR tekniği ile karakterizasyon yapılamadı. Polimerlerin analizi Temas Açısı, AFM, ATR-FTIR, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ile Film iletkenlik ölçümleri yapıldı.

4.4.1. ATR-FTIR Karakterizasyonu

4.4.1.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.6 'de PTh ve P(Th-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumlarını baktığımızda, 3201 cm⁻¹'deki pik C=C'ye bağlı hidrojenin bulunmadığını ve genellikle molekülde doymamışlık yokluğunu belirtir. 2950 cm⁻¹'de C-H gerilmesi, simetrik ve asimetrik gerilmesinden, 1363 cm⁻¹'de C-H düzlem içi simetrik eğiliminden ve 809 cm⁻¹'de ise 2,5-disubstitue tiyofenin C-H_β düzlem dışı eğiliminden kaynaklanmaktadır. Tiyofene ait C-S gerilimleri 1193 cm⁻¹ ve 640 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir. 1662 cm⁻¹ civarındaki pik polikonjugasyondan, 1106 cm⁻¹'deki pik BF₄⁻ dopant tuzun varlığından kaynaklandığı bilinmektedir (Şekil 4.6a).

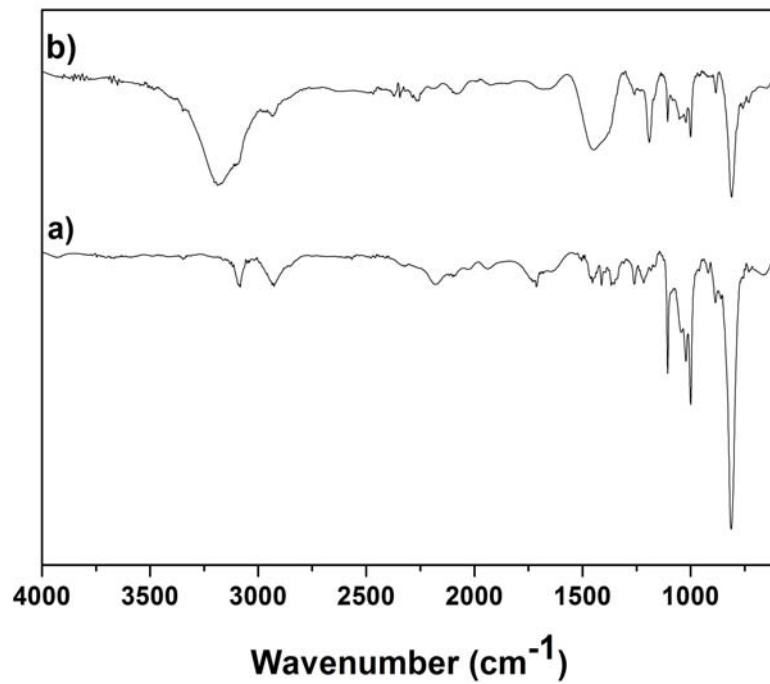


Şekil 4.6 a)PTh ve b)P(Th-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumları.

1713 cm⁻¹'de ise C=O grubundan olduğu ileri sürülmektedir (Şekil 4.6b). ATR-FTIR analizlerinden elektrokimyasal kopolimerizasyonun başarıyla yapıldığı görülmektedir.

4.4.1.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.7’de P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumlarına baktığımızda, 3084 cm⁻¹’deki pik C=C’ye bağlı hidrojenin bulunmadığını ve genellikle molekülde doymamışlık yokluğunu belirtir. 2930 cm⁻¹’de C-H gerilmesi, simetrik ve asimetrik gerilmesinden, 1363 cm⁻¹’de C-H düzlem içi simetrik eğiliminden ve 812 cm⁻¹’de ise 2,5-disubstitue tiyofenin C-H_β düzlem dışı eğiliminden kaynaklanmaktadır. Tiyofene ait C-S gerilimi 663 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir. 1106 cm⁻¹ civarındaki pik, BF₄⁻ dopant tuzun varlığından kaynaklandığı bilinmektedir (Şekil 4.7a).

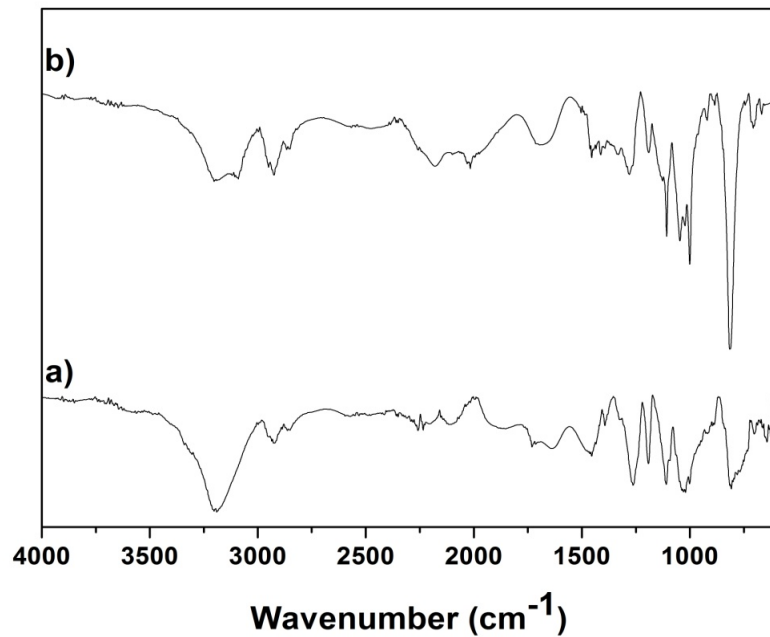


Şekil 4.7 a)P3MeTh ve b)P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumları.

1655 cm⁻¹’de ise C=O grubundan olduğu ileri sürülmektedir. ATR-FTIR analizlerinden elektrokimyasal kopolimerizasyonun başarıyla yapıldığı görülmektedir. (Şekil 4.7b).

4.4.1.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.8'de P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumlarına baktığımızda, 3194 cm⁻¹'deki pik C=C'ye bağlı hidrojenin bulunmadığını ve genellikle molekülde doymamışlık yokluğunu belirtir. 2935 cm⁻¹ ve 2851 cm⁻¹'de C-H gerilmesi, simetrik ve asimetrik gerilmesinden, 1393 cm⁻¹'de C-H düzlem içi simetrik eğiliminden ve 812 cm⁻¹'de ise 2,5-disubstitue tiyofenin C-H_β düzlem dışı eğiliminden kaynaklanmaktadır. Tiyofene ait C-S gerilimi 668 cm⁻¹ de gözlemlenmektedir. 1093 cm⁻¹ civarındaki pik, BF₄⁻ dopant tuzun varlığından kaynaklandığı bilinmektedir (Şekil 4.8a).

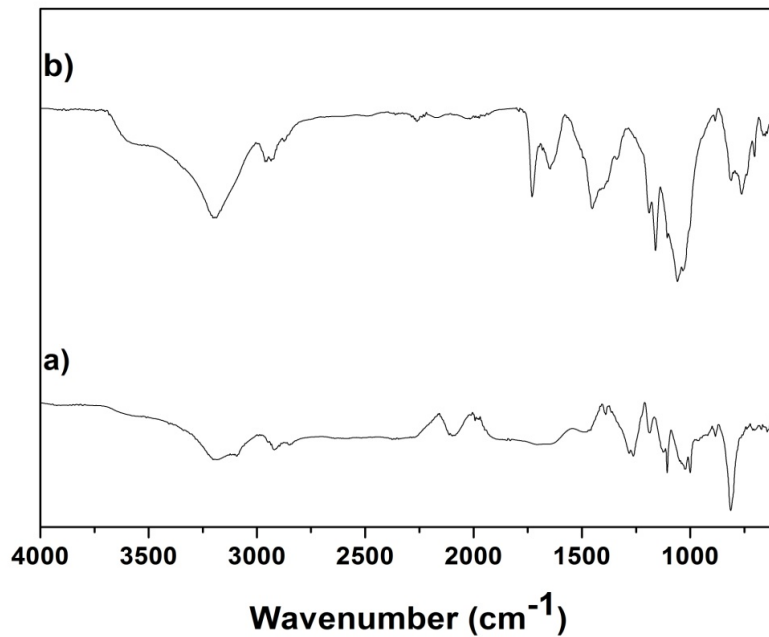


Şekil 4.8 a)P3BuTh ve b)P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin İnfrared (IR) spektrumları.

1711 cm⁻¹'de ise C=O grubundan olduğu ileri sürülmektedir (Şekil 4.8b). ATR-FTIR analizlerinden elektrokimyasal kopolimerizasyonun başarıyla yapıldığı görülmektedir.

4.4.1.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin ATR-FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.9'da P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin infrared (IR) spektrumlarına baktığımızda, 3197 cm⁻¹ ve 3094 cm⁻¹ deki pikler, C=C'ye bağlı hidrojenin bulunmadığını ve genellikle molekülde doymamışlık yokluğunu belirtir. 2919 cm⁻¹ ve 2852 cm⁻¹ 'de görülen pikler C-H gerilmesi, simetrik ve asimetrik gerilmesinden, 1390 cm⁻¹'de C-H düzlem içi simetrik eğiliminden ve 813 cm⁻¹'de ise 2,5-disubstitue tiyofenin C-H_β düzlem dışı eğiliminden kaynaklanmaktadır. Tiyofene ait C-S gerilimi 670 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir. 1106 cm⁻¹ civarındaki pik, BF₄⁻ dopant tuzun varlığından kaynaklandığı bilinmektedir (Şekil 4.9a).



Şekil 4.9 a) P3HeTh ve b) P(3HeTh-ko-T3A_{0,9}) filmlerinin İnfrared (IR) spektrumları.

1730 cm⁻¹'de ise C=O grubundan olduğu ileri sürülmektedir (Şekil 4.9b). ATR-FTIR analizlerinden elektrokimyasal kopolimerizasyonun başarıyla yapıldığı görülmektedir.

4.4.2. Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

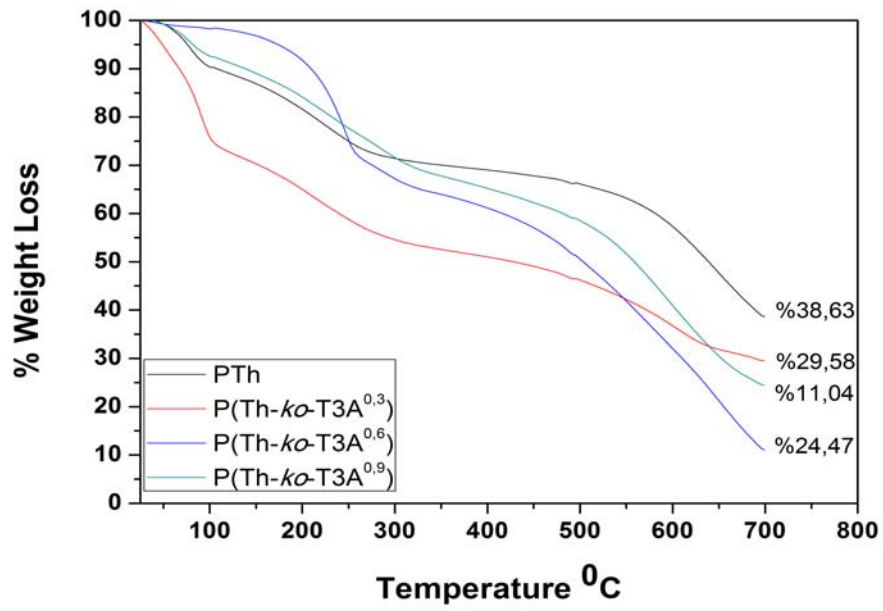
TGA araştırmaları için kullanılan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak platin yaprak elektrodu ($A:1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak TBAFB ve çözücü olarak ACN'nin kullanıldığı elektroliz ortamına monomer karışımları konuldu. Bununla birlikte, Karışımın bulunduğu reaksiyon ortamında kullanılan platin yaprak çalışma elektrodu üzerine 2,0V luk bir sabit voltaj 1200 sn uygulanarak elektrokimyasal polimerizasyon yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verildi. Polimerler filmlerinin TGA analizleri $25-700^\circ\text{C}$ arasında alındı. Sıcaklık arttıkça ağırlığın azalımı söz konusudur.

4.4.2.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerinin TGA Çalışmaları

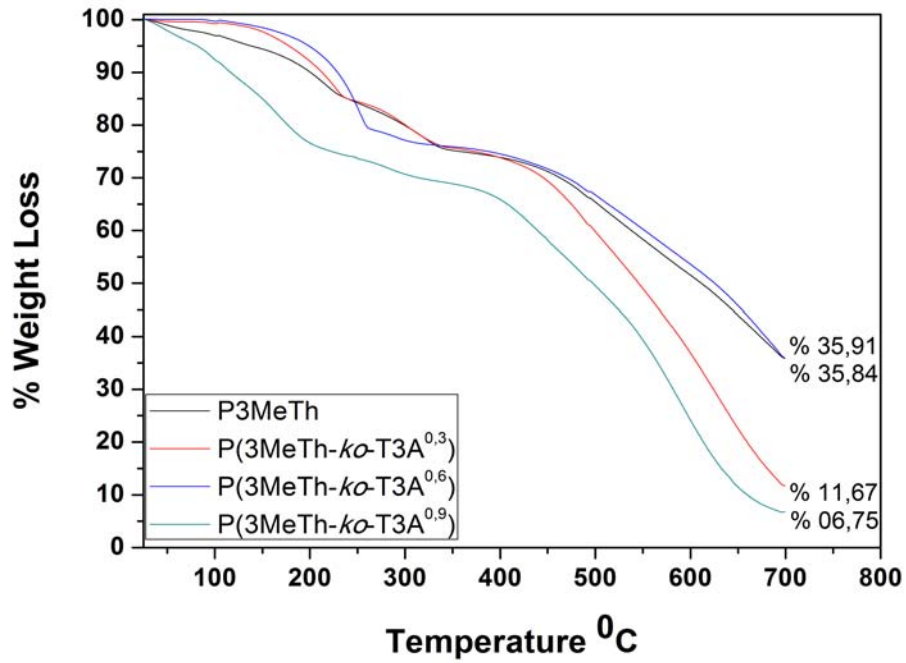
Saf PTh filminden 700°C 'ın sonunda % 38,63 kaldı. Ancak, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,9})$ filmleri bu sıcaklığın sonuna geldiğinde sırasıyla % 29,58, % 24,47 ve % 11,04 kalıntı kaldığı gözlemlendi. Bu TGA eğrisinde monomerinin T3A'nın değişik konsantrasyonlarıyla elektropolimerizasyonundan sonra oluşan filmlerin ısısal kararlılıklarının azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.10).

4.4.2.2. P3MeTh ve (3MeTh-ko-T3A) Polimerinin TGA Çalışmaları

Saf P3MeTh filminden 700°C 'ın sonunda % 35,84 kaldı. Ancak, $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ filmleri bu sıcaklığın sonuna geldiğinde sırasıyla % 11,67, % 35,91, % 06,75 kalıntı kaldığı gözlemlendi. Bu TGA eğrisinde monomerinin T3A'nın değişik konsantrasyonlarıyla elektropolimerizasyonundan sonra oluşan filmlerin $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ hariç ısısal kararlılıklarının azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.11) P3MeTh, $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ filmlerine ait TGA grafikleri.



Şekil 4.10 PTh, P(Th-ko-T3A^{0,3}), P(Th-ko-T3A^{0,6}) ve P(Th-ko-T3A^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri.



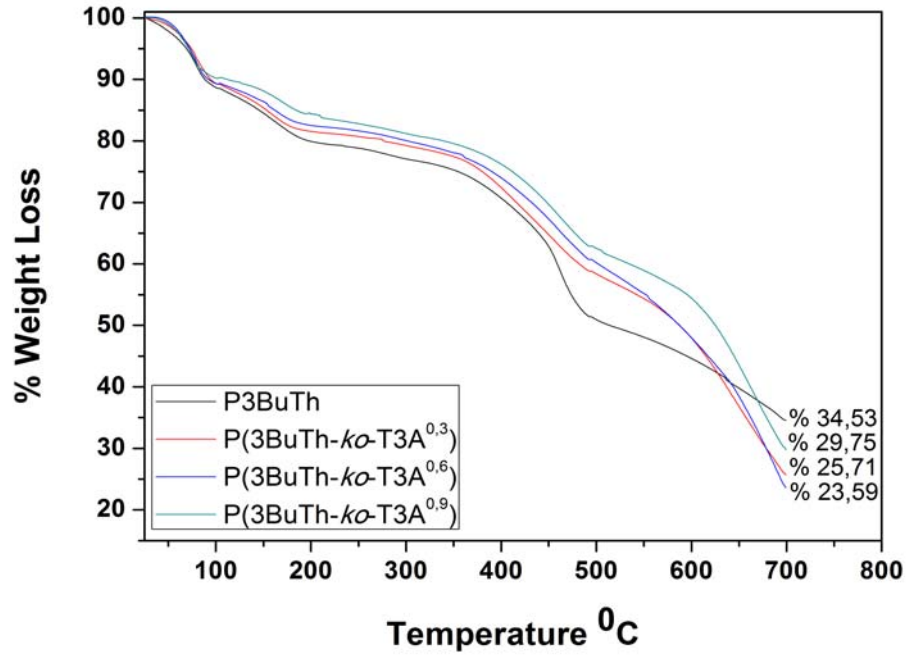
Şekil 4.11 P3MeTh, P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}), P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}) ve P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri.

4.4.2.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Filmlerinin TGA Çalışmaları

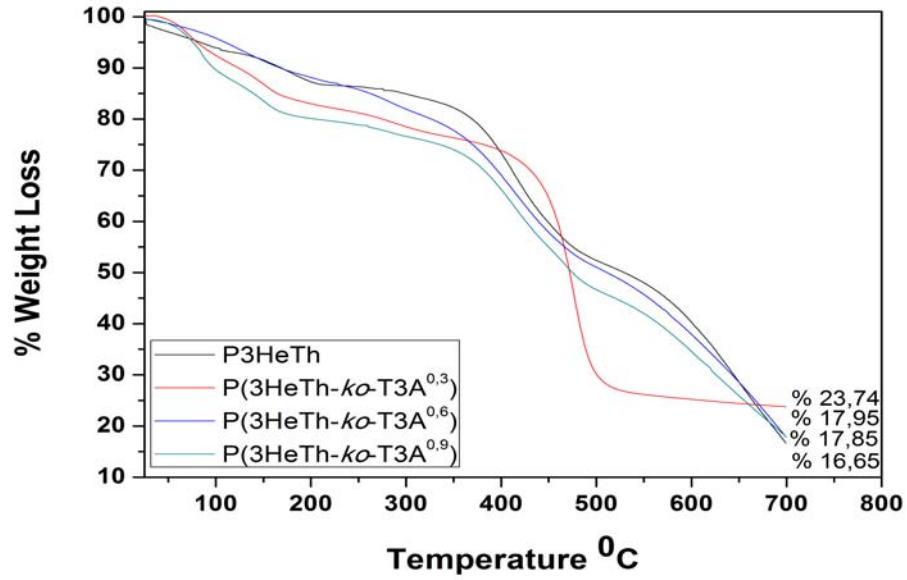
Saf P3BuTh filminden 700 °C 'ın sonunda % 34,53 kaldı. Ancak, P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) ve P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) filmleri bu sıcaklığın sonuna geldiğinde sırasıyla % 25,71, % 23,59, % 29,75 kalıntı kaldığı gözlemlendi. Bu TGA eğrisinde monomerinin T3A'nın değişik konsantrasyonlarıyla elektropolimerizasyonundan sonra oluşan filmlerin ısısal kararlılıklarının azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.12).

4.4.2.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Filmlerinin TGA Çalışmaları

Saf P3HeTh filminden 700 °C 'ın sonunda % 16,65 kaldı. Ancak, P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}), P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) ve P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) filmleri bu sıcaklığın sonuna geldiğinde sırasıyla % 23,74, % 17,85, % 17,95 kalıntı kaldığı gözlemlendi. Bu TGA eğrisinde monomerinin T3A'nın değişik konsantrasyonlarıyla elektropolimerizasyonundan sonra oluşan filmlerin ısısal kararlılıklarının farklılaştığı gözlemlendi (Şekil 4.13). TGA eğrilerindeki bu farklar kopolimer oluşumuna dayandırılmaktadır.



Şekil 4.12 a)P3BuTh, b)P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), c)P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) ve d)P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri.



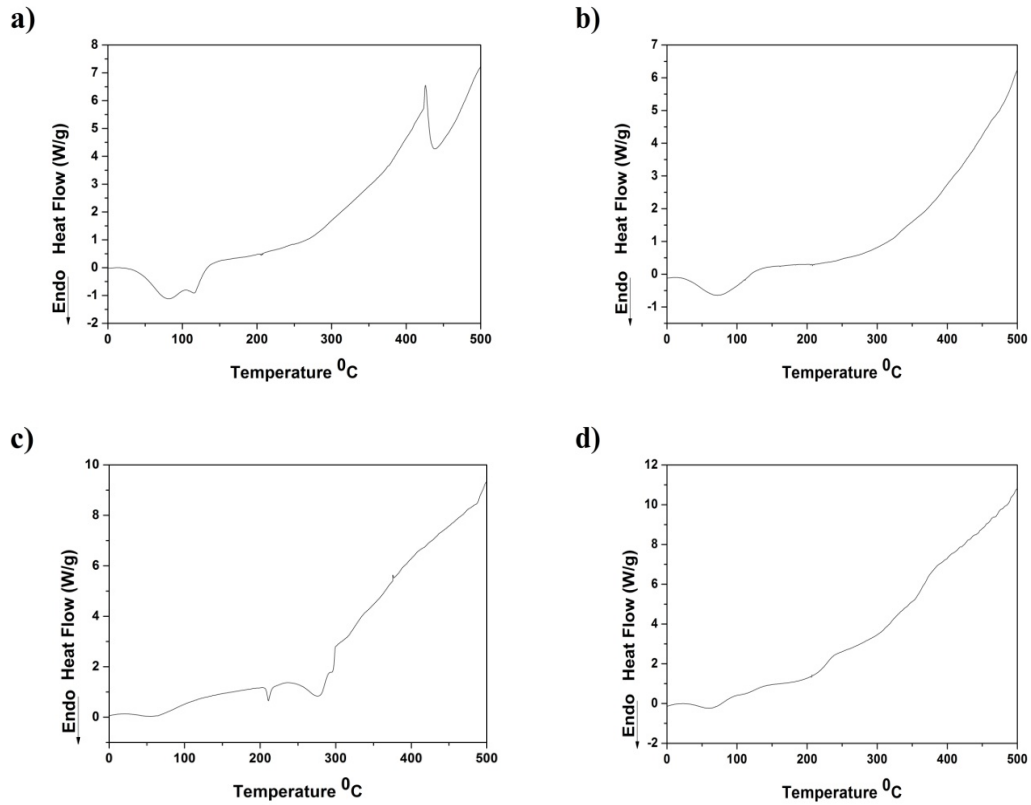
Şekil 4.13 P3HeTh, P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}), P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) ve P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerine ait TGA grafikleri.

4.4.3. DSC Analiz Sonuçları

DSC analizleri için kullanılan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak platin yaprak elektrodu ($A:1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak TBAFB ve çözücü olarak ACN'nin kullanıldığı elektroliz ortamına monomer karışımları konuldu. Bununla birlikte, Karışımın bulunduğu reaksiyon ortamında kullanılan platin yaprak çalışma elektrodu üzerine 2,0V luk bir sabit voltaj 1200 sn uygulanarak elektrokimyasal polimerizasyon yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verildi. Polimerler filmlerinin DSC analizleri 25-500 $^{\circ}\text{C}$ arasında alındı.

4.4.3.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri

DSC termogramları 25–500 $^{\circ}\text{C}$ arasında, dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızında alındı. PTh polimerinin **Şekil 4.14a**'da verilen DSC eğrisinde 81, 115 ve 438 $^{\circ}\text{C}$ de üç temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki, çözücünün uzaklaşması; diğeri de polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 256 $^{\circ}\text{C}$ 'deki geçiş dopantın (BF_4^-) uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,9})$ (**Şekil 4.14b,c ve d**) kopolimer filmlerinin DSC eğrilerindeki endotermik geçişler sırasıyla 71, 64 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ 'deki geçişler çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,6})$ DSC eğrisinde 64, 211, 275, 292 $^{\circ}\text{C}$ de dört temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki, çözücünün uzaklaşması, 292 $^{\circ}\text{C}$ 'deki polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 211 ve 275 $^{\circ}\text{C}$ 'deki geçişler dopantın (BF_4^-) ve polimer filmi içerisindeki oligomerlerin uzaklaşmasından ileri gelmektedir [69].

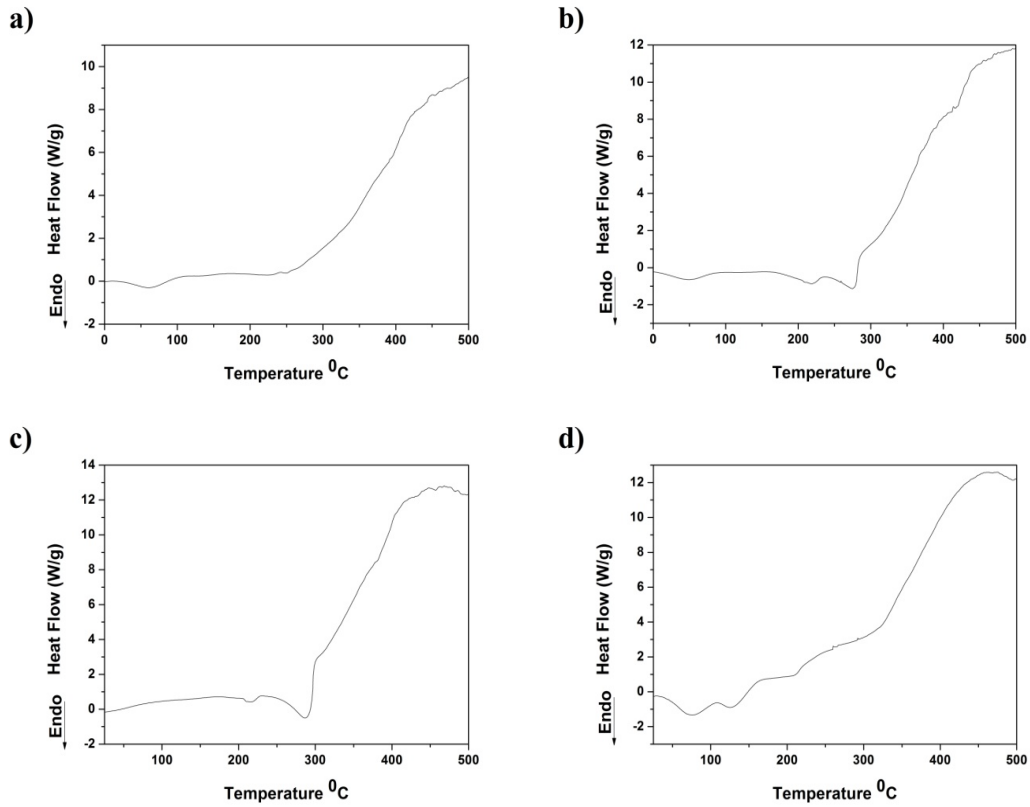


Şekil 4.14 a)PTh, b)P(Th-ko-T3A^{0,3}), c)P(Th-ko-T3A^{0,6}) ve d)P(Th-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri.

P(Th-ko-T3A^{0,9}) DSC eğrisinde 296⁰C'deki geçiş dopantın (BF₄⁻) uzaklaşmasına atfedilebilir.

4.4.3.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri

DSC termogramları 25–500 ⁰C arasında dakikada 10 ⁰C ısıtma hızında alındı. P3MeTh polimerinin Şekil 4.15a'da verilen DSC eğrisinde 60,49 ve 476 ⁰C'de üç temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki, çözücünün uzaklaşması; diğeride polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 252⁰C'deki geçiş dopantın (BF₄⁻) uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan, P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}) ve P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) (Şekil 4.15b ve d) kopolimer filmlerinin DSC eğrilerindeki endotermik geçişler sırasıyla 49 ve 75⁰C'deki geçişler çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [69].



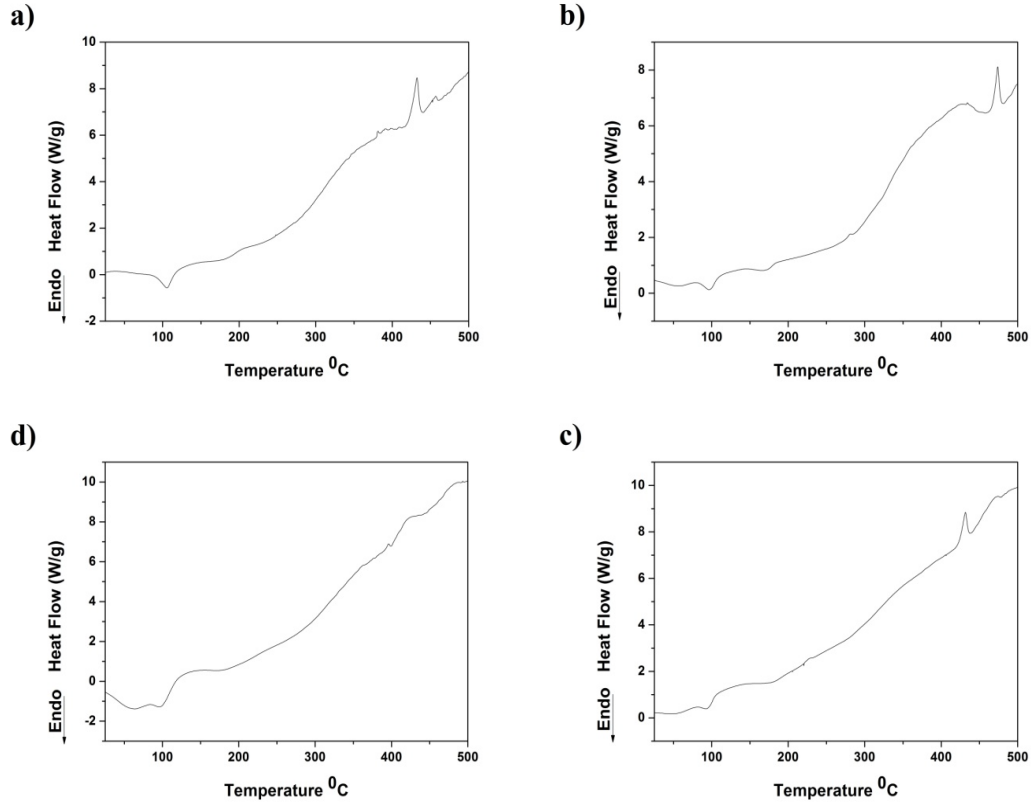
Şekil 4.15 a)P3MeTh, b)P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}), c)P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}) ve d)P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri.

P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}) DSC eğrisinde 56, 97, 169, 274, 481⁰C’de dört temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilk ikisi, çözücünün uzaklaşması, 481⁰C’deki polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 274 ⁰C’deki geçiş dopantın (BF₄⁻) ve polimer filmi içerisindeki oligomerlerin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}) (Şekil 4.15c) ile P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) (Şekil 4.15d) DSC eğrilerinde sırasıyla 234 ve 253⁰C’deki geçiş dopantın (BF₄⁻) uzaklaşmasına, P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) DSC eğrisinde 441⁰C’deki polimerin bozulmasına dayandırılmaktadır [69].

4.4.3.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri

DSC termogramları 25–500 ⁰C arasında, dakikada 10 ⁰C ısıtma hızında alındı. P3BuTh polimerinin Şekil 4.16’de verilen DSC eğrisinde 105 ve 441 ⁰C de iki temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki, çözücünün uzaklaşması; diğeri de polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 232⁰C’deki geçiş dopantın (BF₄⁻)

uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan, P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}) ve P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) (Şekil 4.16b, c ve d) kopolimer filmlerinin DSC eğrilerindeki endotermik geçişler sırasıyla 56, 57 ve 57,84 °C'deki geçişler çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



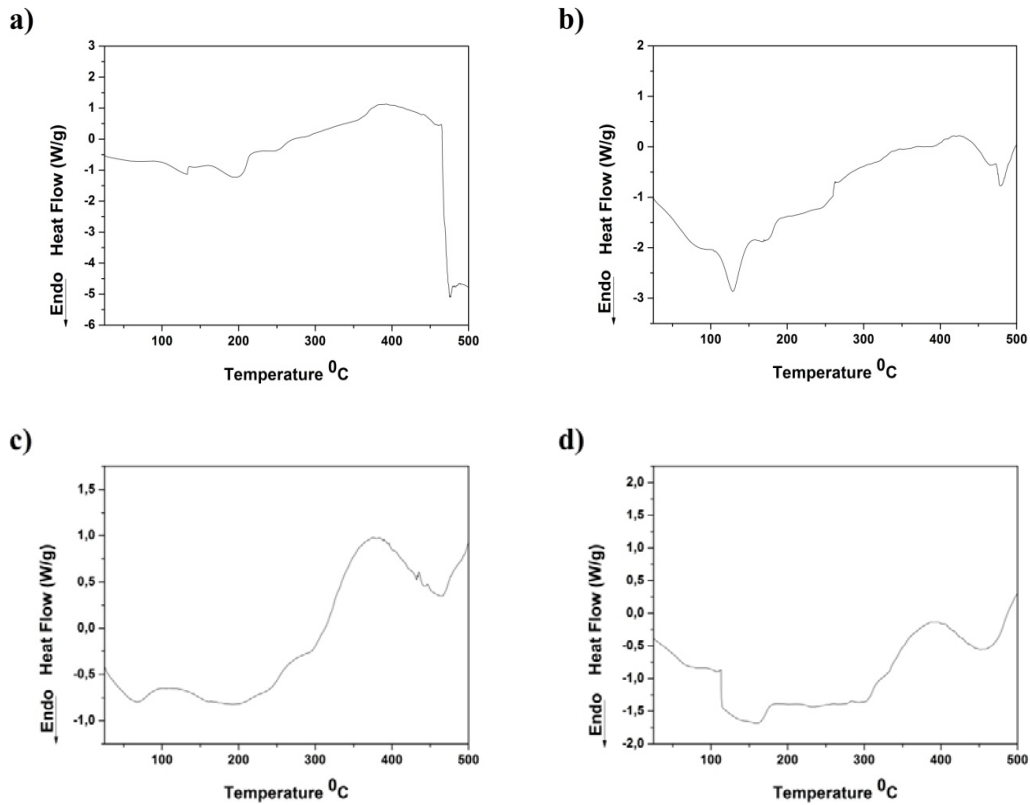
Şekil 4.16 a)P3BuTh, b)P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), c)P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) ve d)P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri.

P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) DSC eğrisinde 49, 218, 274, 466°C'de dört temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki çözücünün uzaklaşması, 466°C'deki polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 218 ve 274 °C'deki geçişler dopantın (BF₄⁻) ve polimer filmi içerisindeki oligomerlerin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) ile P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) DSC eğrilerinde sırasıyla 278 ve 210°C'deki geçişler dopantın (BF₄⁻) uzaklaşmasına dayandırılırken P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) DSC eğrisinde bulunan 410°C'deki geçiş polimerin bozulmasına dayandırılmaktadır [69].

4.4.3.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin DSC Analizleri

P3HeTh polimerinin Şekil 4.17a’da verilen DSC eğrisinde 73, 132, 198, 249 ve 475 °C de beş temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki, çözücünün uzaklaşması; 475 °C’ deki polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 249°C’deki geçiş dopantın (BF_4^-) uzaklaşmasından ileri gelmektedir.

Diğer taraftan, P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}), P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) ve P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) (Şekil 4.17b, c ve d) kopolimer filmlerinin DSC eğrilerindeki endotermik geçişler sırasıyla 80, 69 ve 65°C’deki geçişler çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17 a)P3HeTh, b) P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}), c)P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) ve d)P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) filmlerinin DSC grafikleri.

P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}) DSC eğrisinde 80, 129, 174, 267 ve 479°C’deki beş temel geçiş sıcaklığı vardır. Bunlardan ilki çözücünün uzaklaşması, 479°C’deki polimerin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 174 ve 274 °C’deki geçiş dopantın (BF_4^-) ve polimer filmi içerisindeki oligomerlerin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) (Şekil 4.17c) DSC eğrisinde 293 ve 465°C’deki geçişler

sırasıyla dopantın (BF_4^-) uzaklaşmasına diğeryse polimerin bozulmasına dayandırılmaktadır. (Şekil 4.33d) grafiğinde görüldüğü üzere $\text{P}(\text{3HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ DSC eğrisini vermiştir. $\text{P}(\text{3HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ DSC eğrisine göre 456°C 'deki polimerin bozulmasına kaynaklanırken, 275°C 'deki geçiş dopantın (BF_4^-) uzaklaşmasına atfedilebilir. DSC eğrilerindeki bu farklar kopolimer oluşumuna dayandırılmaktadır [69].

4.4.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Elektrokimyasal olarak hazırlanan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak Pt yaprak (A:1 cm^2) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Hazırlanan iletken polimer film elektropolimerizasyon deneylerinden sonra film yüzeyi üzerinde kalan aşırı tuz ve oligomerleri uzaklaştırmak amacıyla ACN ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.

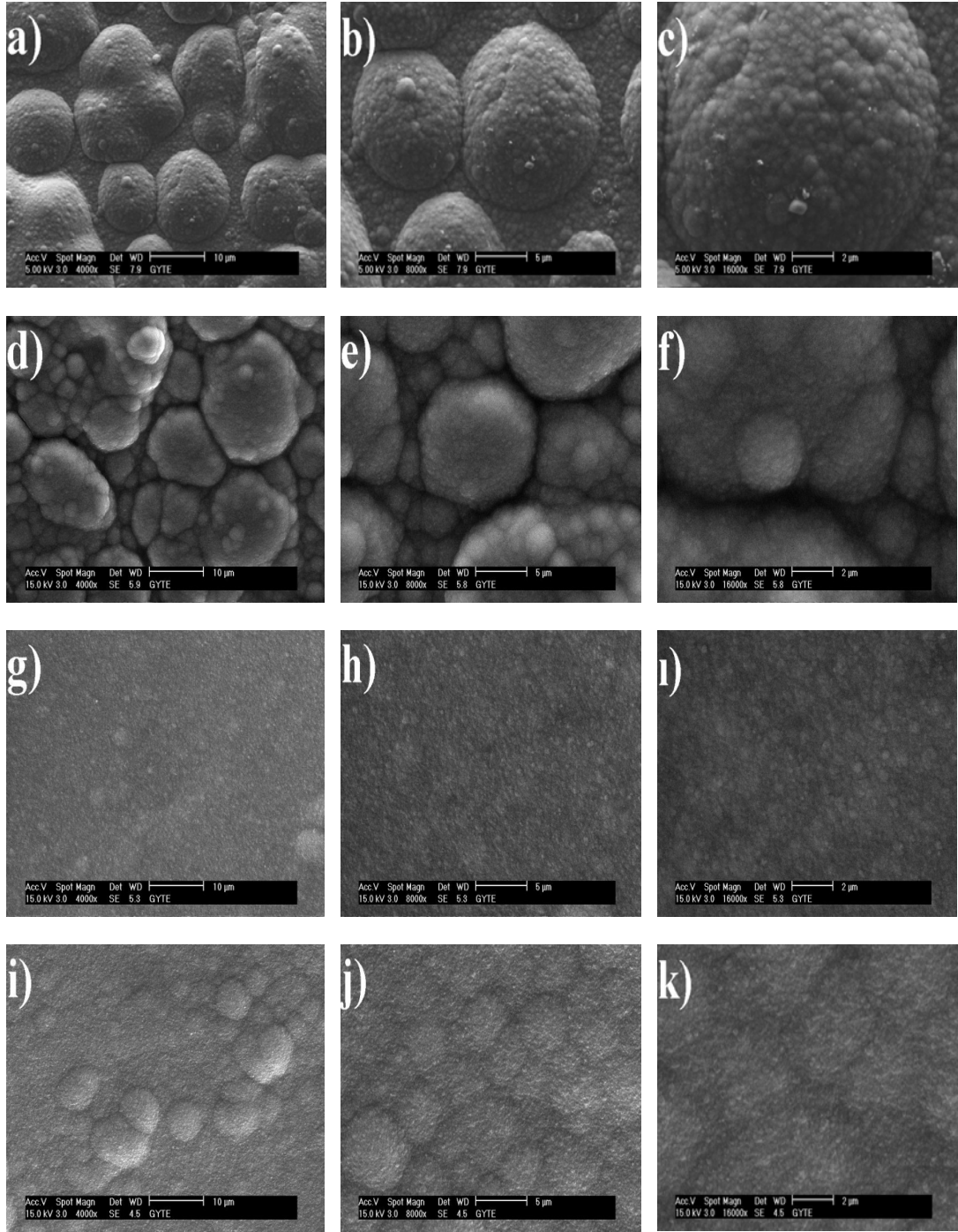
4.4.3.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri

PTh (a, b, c), $\text{P}(\text{Th-ko-T3A}^{0,3})$ (d, e, f), $\text{P}(\text{Th-ko-T3A}^{0,6})$ (g, h, ı), $\text{P}(\text{Th-ko-T3A}^{0,9})$ (i, j, k) polimerlerinin SEM resimleri filmlerin çözelti taraflarından 10, 5 ve 2 μ büyüklüğünden fotoğraflar halinde alındı (Şekil 4.18).

Çözelti ortamında T3A oranı artırılarak elde edilen kopolimer filmlerin sem resimlerinden, karnabahar görüntüsü veren saf tiyofeninkinden farklı çıkmıştır. T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların arttığı gözlenmektedir.

4.4.3.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri

P3MeTh (a,b,c), $\text{P}(\text{3MeTh-ko-T3A}^{0,3})$ (d,e,f), $\text{P}(\text{3MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ (g,h,ı), $\text{P}(\text{3MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ (i,j,k) polimerlerinin SEM resimleri filmlerin çözelti taraflarından 10, 5 ve 2 μ büyüklüğünden fotoğraflar halinde alındı (Şekil 4.19).



Şekil 4.18 PTh (a, b, c), P(Th-ko-T3A^{0.3}) (d, e, f), P(Th-ko-T3A^{0.6}) (g, h, i) ve P(Th-ko-T3A^{0.9}) (j, k, l) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 μm, 5 μm ve 2 μm ölçüsündeki SEM fotoğrafları.

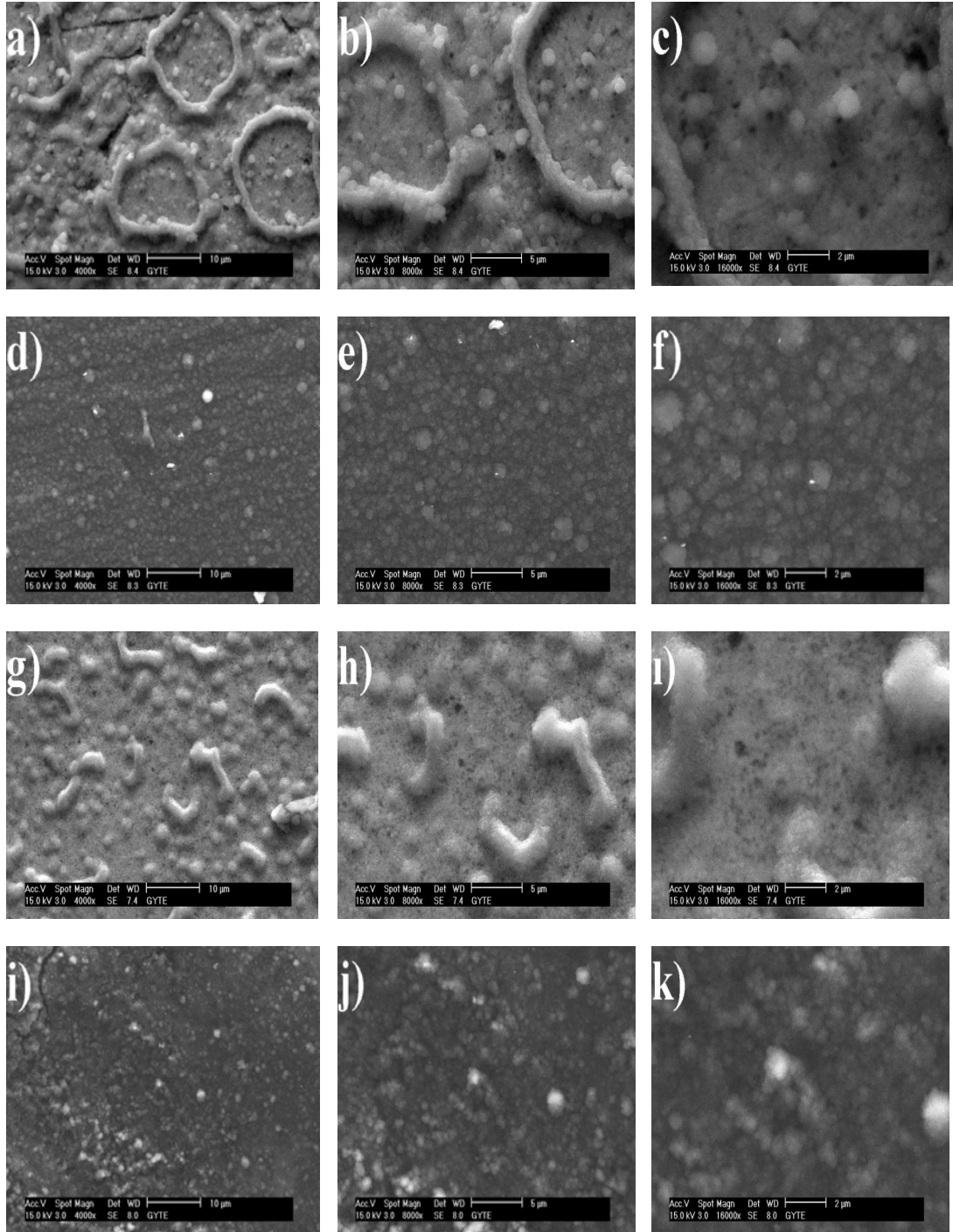
4.4.3.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM

Analizleri

P3BuTh (a,b,c), P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}) (d,e,f), P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) (g,h,i) ve P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) (j,k) polimerlerinin SEM resimleri filmlerin çözelti taraflarından 10, 5 ve 2 µ büyüklüğünden fotoğraflar halinde alındı (**Şekil 4.20**).

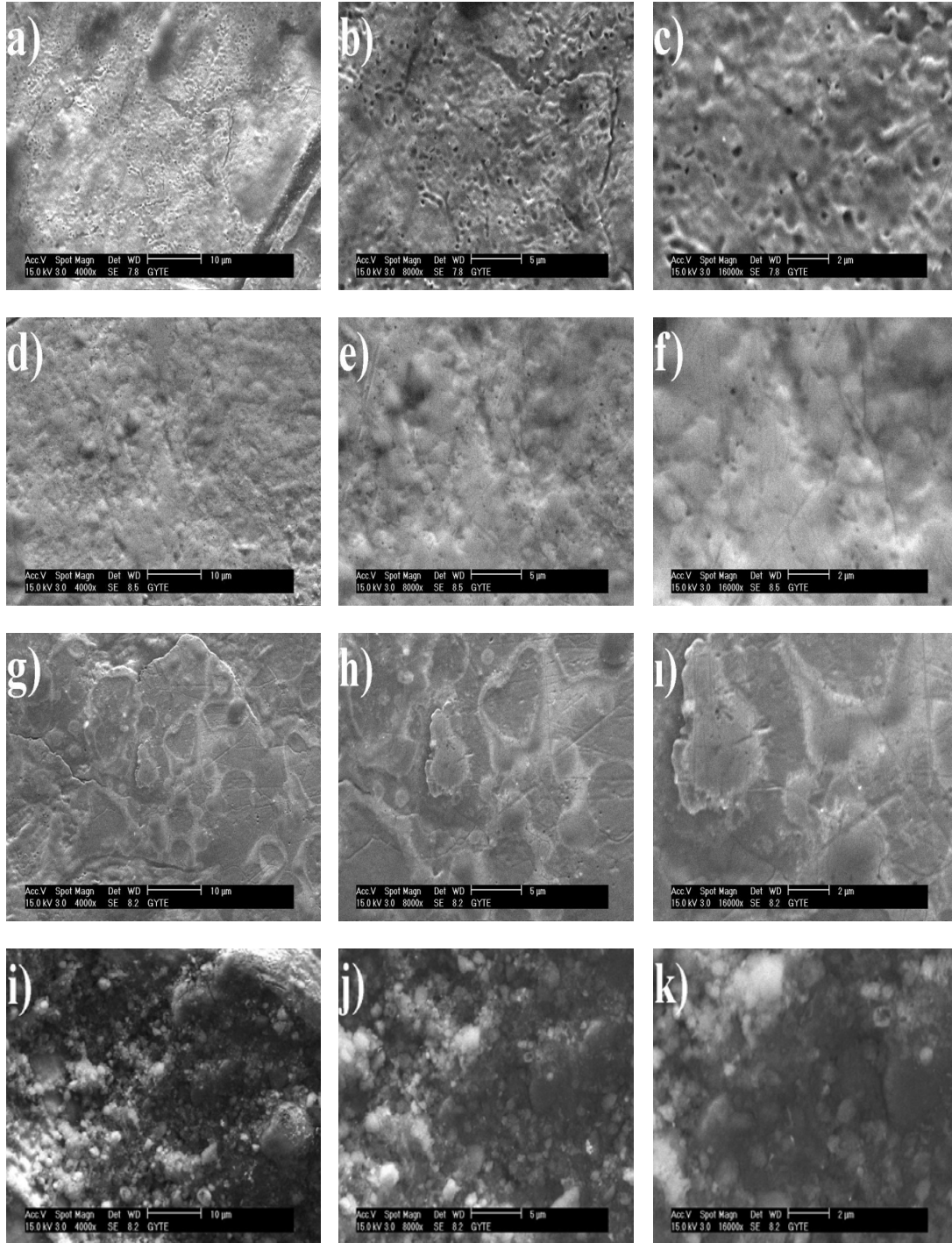
Çözelti ortamında T3A oranı arttırılarak elde edilen kopolimer filmlerin SEM resimlerinden, pürüzsüz bir yüzeye sahip olan saf Bütiltiyofeninkinden farklı çıkmıştır. Çözelti sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların doldurulduğu ve yüzey pürüzlülüğünün artışı gözlenmektedir.

Elde edilen kopolimer filmler içinde T3A oranı artışı SEM resimlerinden görüldüğü üzere, saf Metiltiyofeninkinden farklı çıkmıştır. Çözelti sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların doldurulduğu ve küresel (globular) halde olan görüntülerin artışı gözlenmektedir. T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.19 P3MeTh (a, b, c), P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}) (d, e, f), P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}) (g, h, i) ve P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) (j, k) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 µm, 5 µm ve 2 µm ölçüsündeki SEM fotoğrafları.

Filmlerin yüzey morfolojisinde SEM görüntülerinin arasındaki bu fark kopolimer oluşumuna dayandırılmaktadır.



Şekil 4.20 P3BuTh (a, b, c), P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}) (d, e, f), P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}) (g, h, i), P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) (j, k, l) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 μm, 5 μm ve 2 μm ölçüsündeki SEM fotoğrafları.

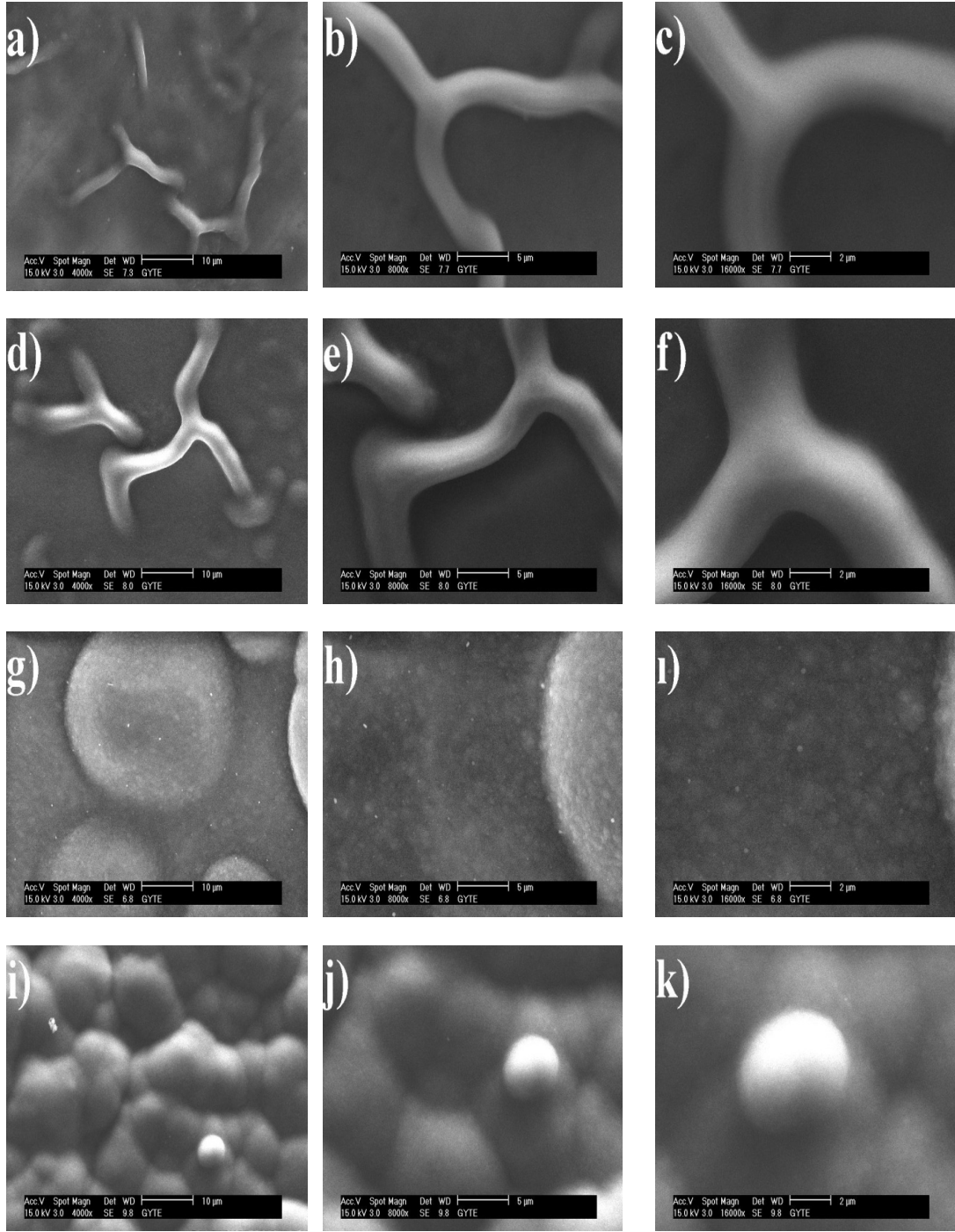
T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların arttığı gözlenmektedir. Filmlerin yüzey morfolojisinde SEM görüntülerinin arasındaki bu fark kopolimer oluşumuna dayandırılmaktadır.

4.4.3.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin SEM Analizleri

P3HeTh (a,b,c), P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}) (d,e,f), P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}) (g,h,i), P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) (j,k) polimerlerinin SEM resimleri filmlerin çözelti taraflarından 10, 5 ve 2 μ büyüklüğünden fotoğraflar halinde alındı (**Şekil 4.21**).

Çözelti ortamında T3A oranı artırılarak elde edilen kopolimer filmlerin SEM fotoğrafları, saf Hekziltiyofenin'kinden farklı çıkmıştır. Çözelti sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeyi üzerindeki boşlukların doldurulduğu ve globular (küresel) halde görüntülerin artışı gözlenmektedir.

Filmlerin yüzey morfolojisinde SEM görüntülerinin arasındaki bu fark kopolimeri oluşumuna dayandırılmaktadır.



Şekil 4.21 P3HeTh (a, b, c), P(3HeTh-ko-T3A^{0.3}) (d, e, f), P(3HeTh-ko-T3A^{0.6}) (g, h, i) ve P(3HeTh-ko-T3A^{0.9}) (j, k, l) filmlerinin çözelti taraflarından çekilmiş 10 μm , 5 μm ve 2 μm ölçüsündeki SEM fotoğrafları.

4.4.4. AFM Analizleri

Atomik force mikroskopu (AFM) araştırmaları için kullanılan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak İTO alışma elektrodu ($A:1\text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak TBAFB ve zc olarak ACN'nin kullanıldığı elektroliz ortamına monomer karışımları konuldu. Bununla birlikte, Karışımın bulunduğu reaksiyon ortamında kullanılan İTO alışma elektrodu zerine 2,0 V'luk bir sabit voltaj 10 sn uygulanarak elektrokimyasal polimerizasyon yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verildi.

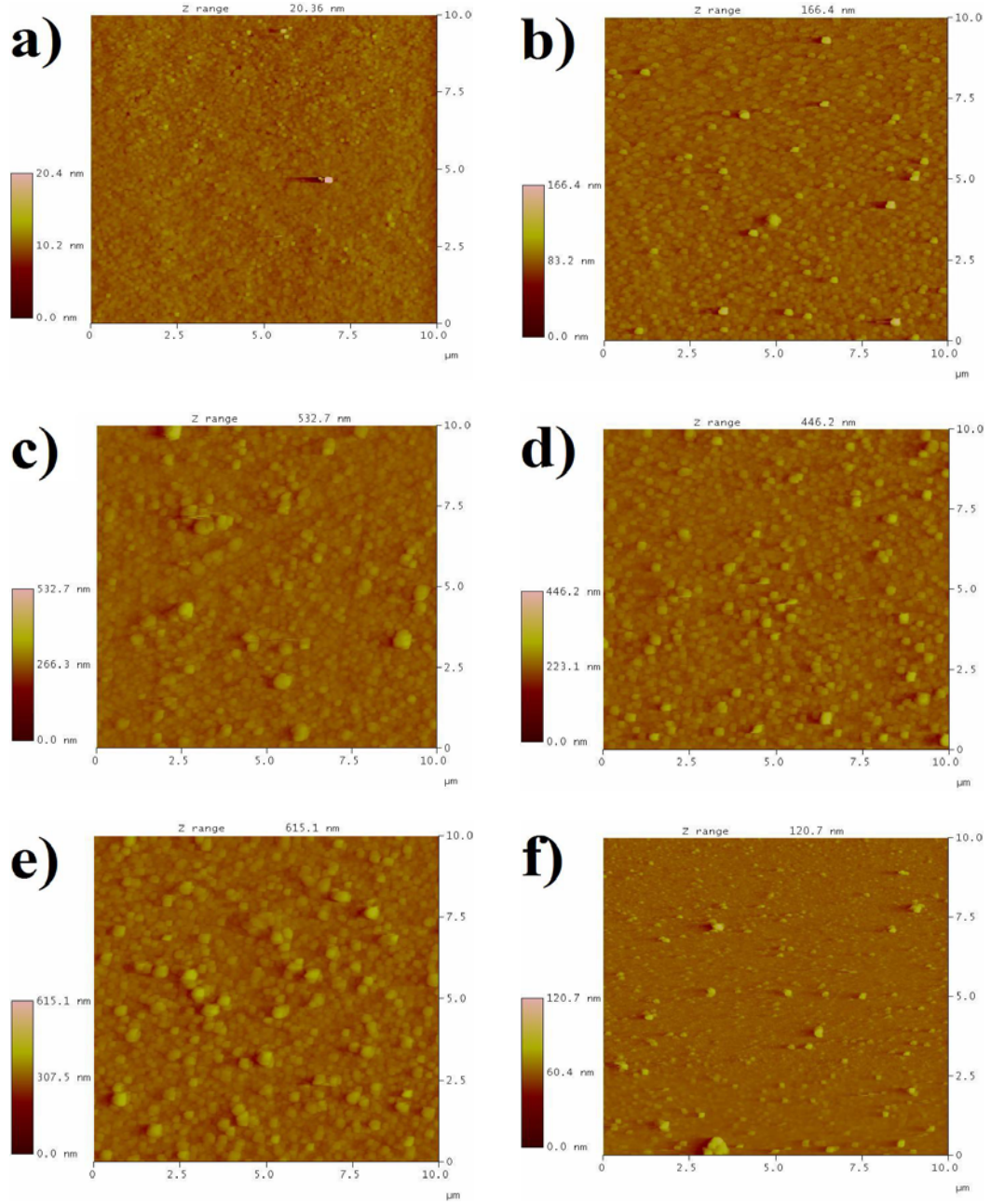
4.4.4.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri

Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen PTh ve Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $P(Th-ko-T3A^{0,3})$, $P(Th-ko-T3A^{0,6})$ ve $P(Th-ko-T3A^{0,9})$ filmlerinin $10\mu\text{m}$ 'luk (şekil 4.22) ile üç boyutlu AFM (şekil 4.23) resimleri aşağıda gösterilmiştir.

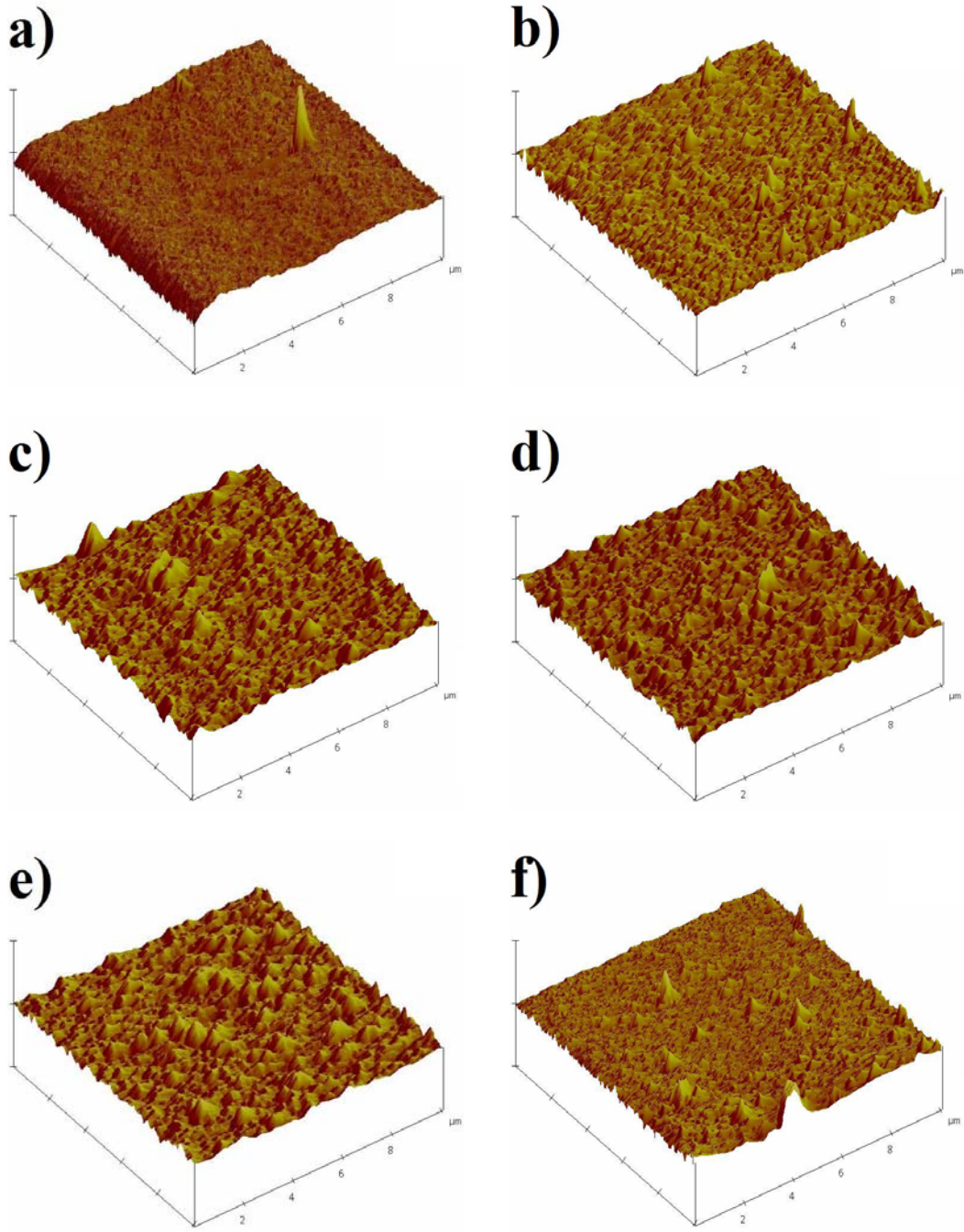
PTh ve Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $P(Th-ko-T3A^{0,3})$, $P(Th-ko-T3A^{0,6})$ ve $P(Th-ko-T3A^{0,9})$ filmlerinin $10\mu\text{m}$ 'luk (şekil 4.22) ile üç boyutlu AFM (şekil 4.23) görüntülerinde de görüleceği gibi çözelti sisteminde T3A oranı arttıkka filmler içindeki karboksil gruplarının artışı söz konusu olduğundan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artışı gözlenmektedir.

4.4.4.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri

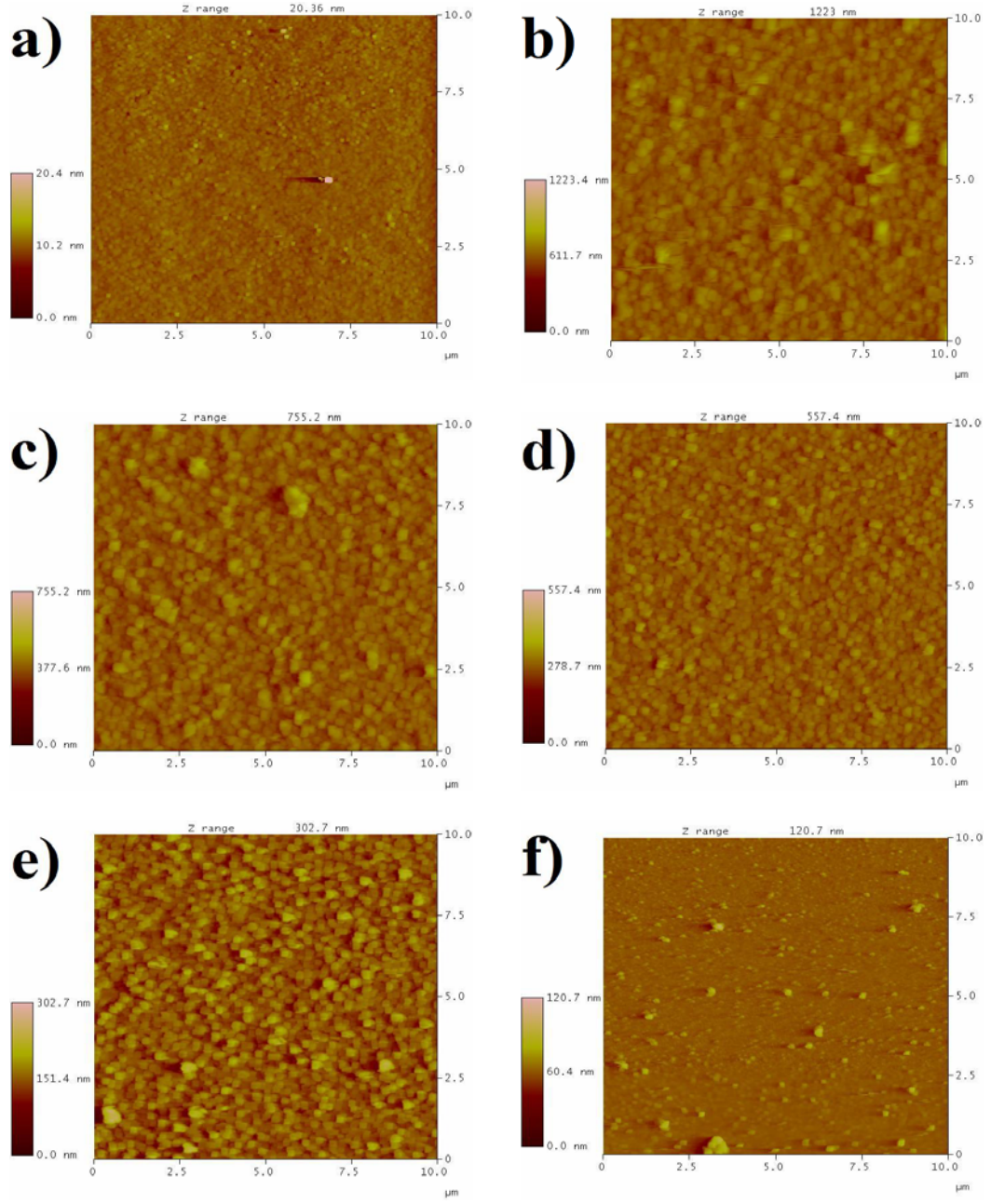
Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen P3MeTh ve 3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $P(3MeTh-ko-T3A^{0,3})$, $P(3MeTh-ko-T3A^{0,6})$ ve $P(3MeTh-ko-T3A^{0,9})$ filmlerinin $10\mu\text{m}$ 'luk (şekil 4.24) ile üç boyutlu AFM (şekil 4.25) resimleri aşağıda gösterilmiştir.



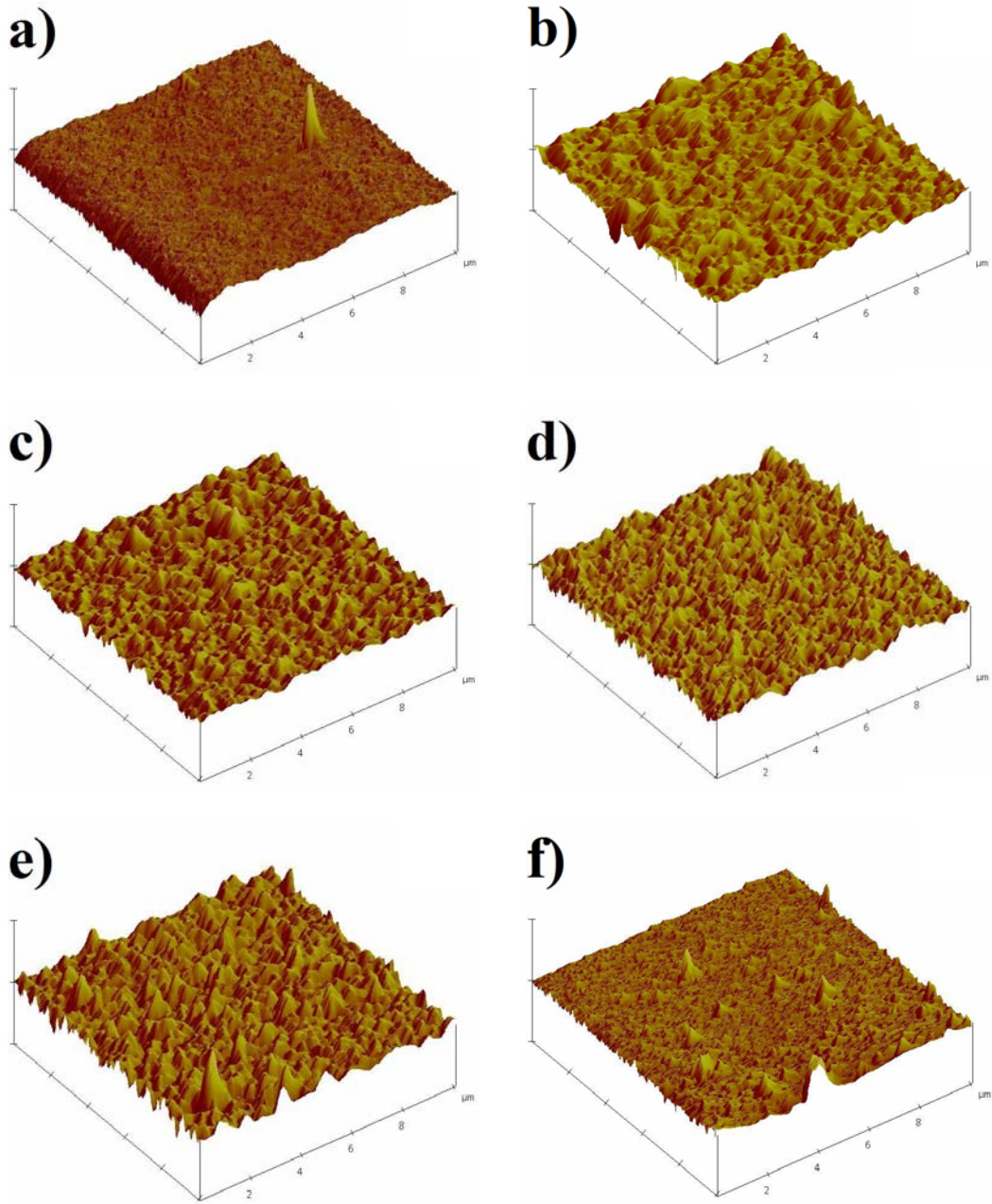
Şekil 4.22 a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)PTh, c)P(Th-ko-T3A^{0.3}), d)P(Th-ko-T3A^{0.6}), e)P(Th-ko-T3A^{0.9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 μm AFM görüntüleri.



Şekil 4.23 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)PTh, c)P(Th-ko-T3A^{0.3}), d)P(Th-ko-T3A^{0.6}), e)P(Th-ko-T3A^{0.9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri.



Şekil 4.24 a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b) P3MeTh, c) P(3MeTh-ko-T3A^{0.3}), d) P(3MeTh-ko-T3A^{0.6}), e) P(3MeTh-ko-T3A^{0.9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 μm AFM görüntüleri.



Şekil 4.25 a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b) P3MeTh, c) P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}), d) P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}), e) P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) ve f) PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri.

P3MeTh ve 3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3MeTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3MeTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3MeTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin 10µm'luk (Şekil 4.24) ile üç boyutlu AFM (Şekil 4.25) görüntülerinde görüleceği gibi çözelti sisteminde T3A oranı arttıkça filmler içindeki karboksil

gruplarının artışı söz konusu olduğundan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artışı fark edilmektedir.

4.4.4.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri

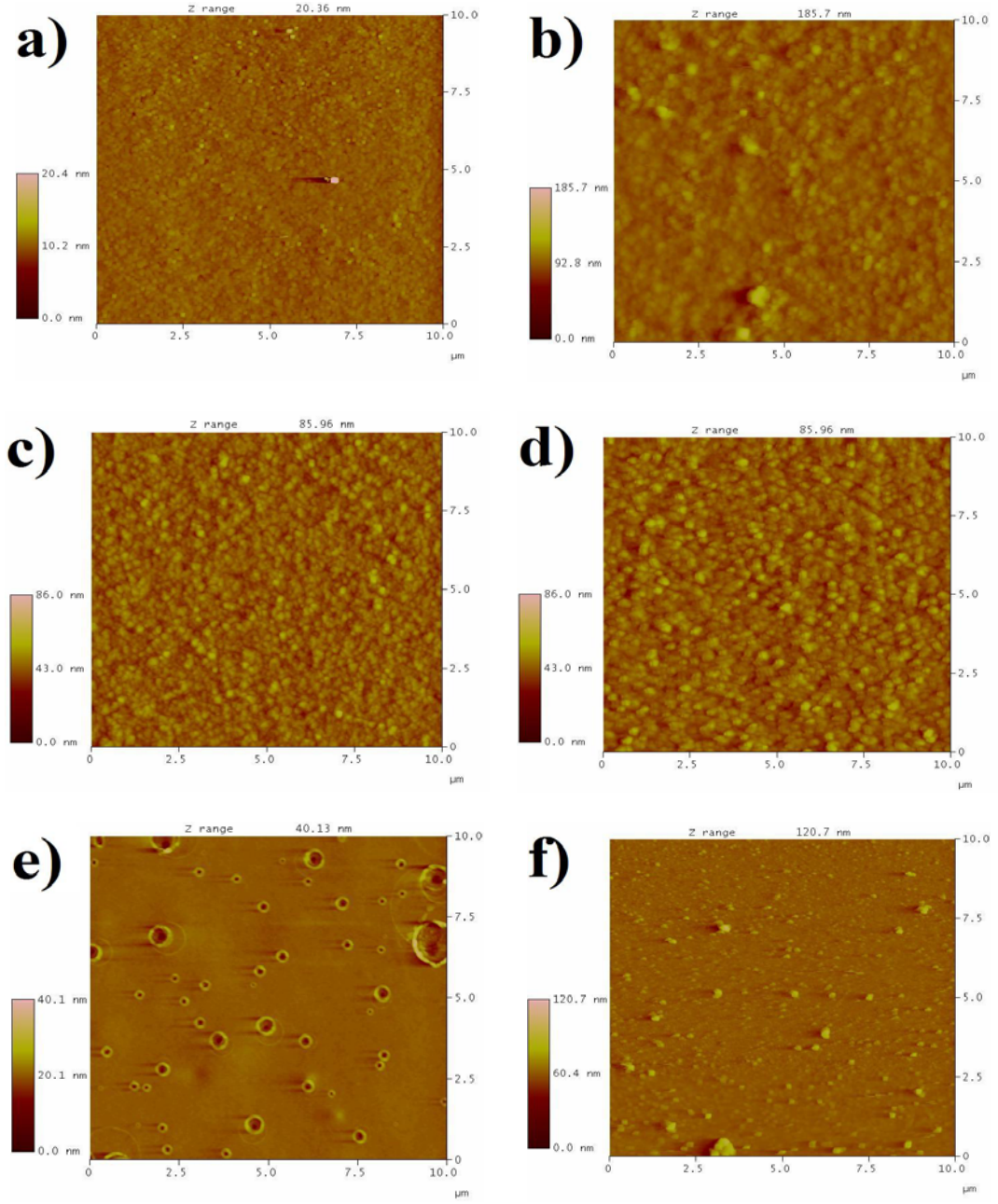
Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen P3BuTh ve Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3BuTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3BuTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3BuTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin 10 µm'luk (Şekil 4.26) ile üç boyutlu AFM (Şekil 4.27) resimleri aşağıda gösterilmiştir.

P3BuTh ve Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3BuTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3BuTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3BuTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin 10 µm'luk (Şekil 4.26) ile üç boyutlu AFM (Şekil 4.27) görüntülerinde de görüleceği gibi çözelti sisteminde T3A oranı arttıkça filmler içindeki karboksil gruplarının artışı söz konusu olduğundan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artışı gözlenmektedir.

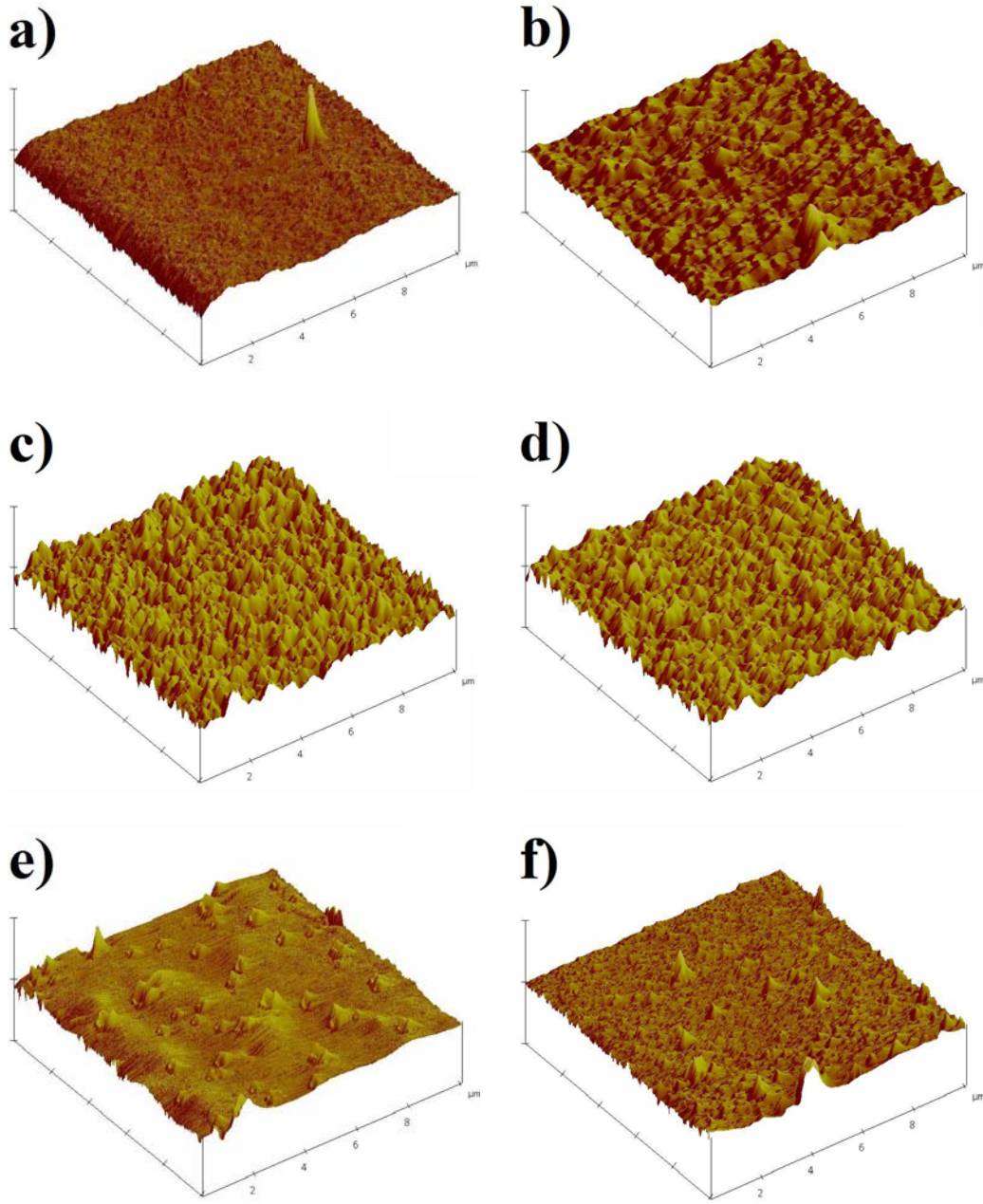
4.4.4.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin AFM Analizleri

Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen P3HeTh ve Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3HeTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3HeTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3HeTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin 10µm'luk (Şekil 4.28) ile üç boyutlu AFM (Şekil 4.29) resimleri aşağıda gösterilmiştir.

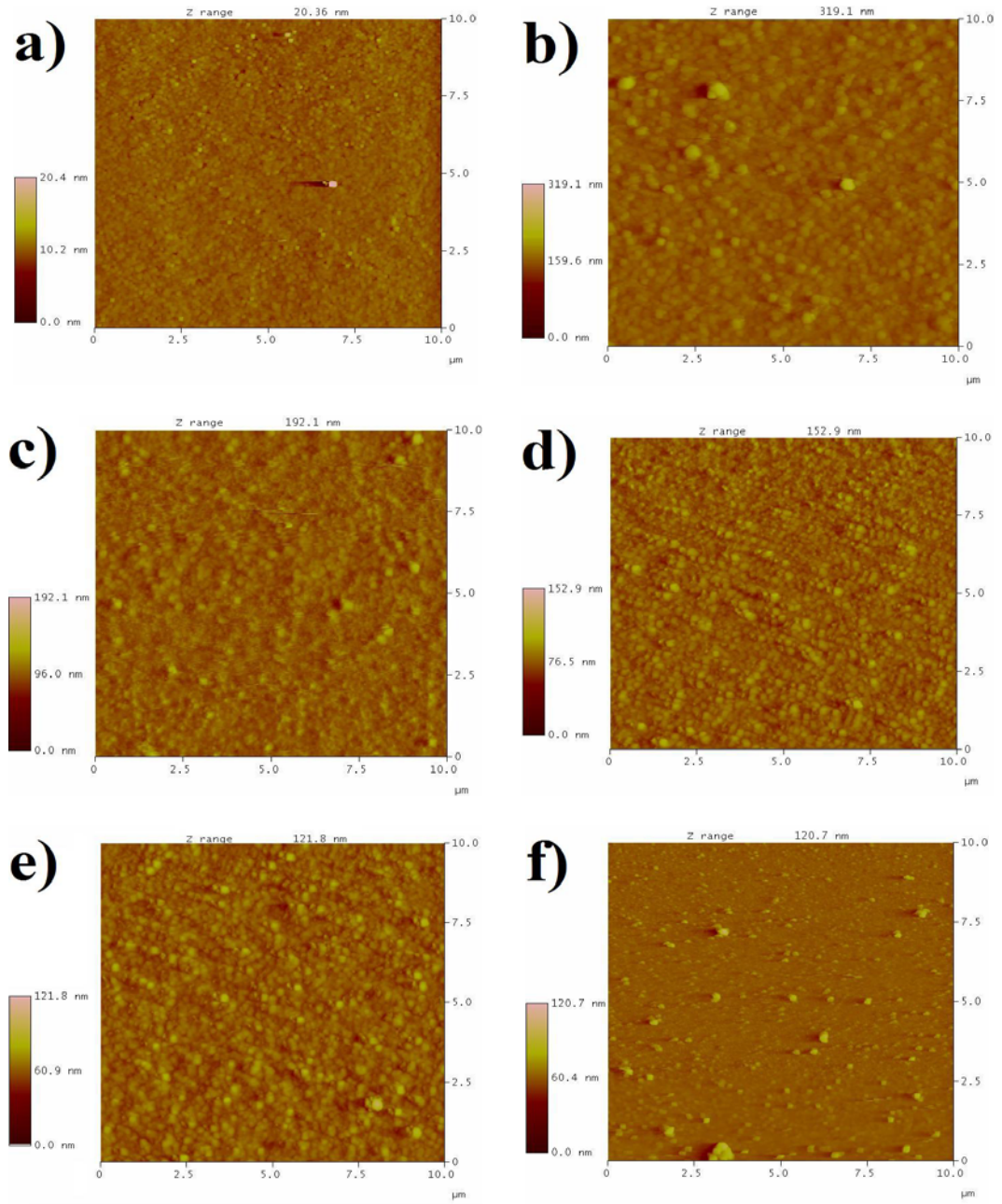
P3HeTh ve Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3HeTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3HeTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3HeTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin 10 µm'luk (Şekil 4.28) ile üç boyutlu AFM (Şekil 4.29) görüntülerinde de görüleceği gibi çözelti sisteminde T3A oranı arttıkça filmler içindeki karboksil gruplarının artışı söz konusu olduğundan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artışı gözlenmektedir.



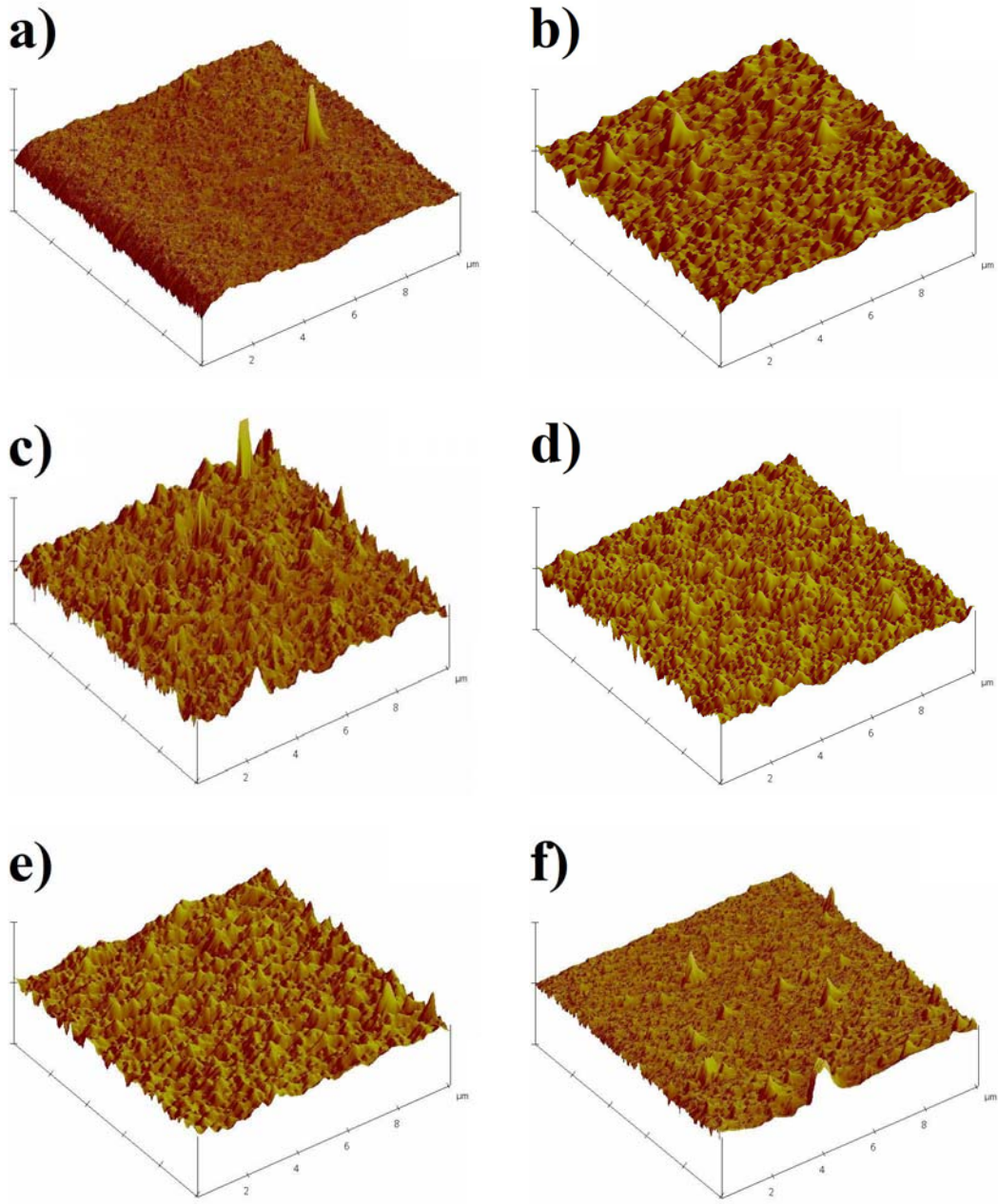
Şekil 4.26 a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c)P(3BuTh-ko-T3A^{0.3}), d)P(3BuTh-ko-T3A^{0.6}), e)P(3BuTh-ko-T3A^{0.9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 μm AFM görüntüleri.



Şekil 4.27 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c)P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}) , d)P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}), e)P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri.



Şekil 4.28 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c)P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}), d)P(3HeTh-ko-T3A^{0,6}), e)P(3HeTh-ko-T3A^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 10 μm AFM görüntüleri.



Şekil 4.29 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c)P(3HeTh-ko-T3A^{0.3}), d)P(3HeTh-ko-T3A^{0.6}), e)P(3HeTh-ko-T3A^{0.9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş 3 Boyutlu AFM görüntüleri.

4.4.5. Temas Açısı Ölçümleri

Temas Açısı (Contact Angle) araştırmaları için kullanılan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak İTO çalışma elektrodu ($A:1\text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak TBAFB ve çözücü olarak ACN'nin kullanıldığı elektroliz ortamına monomer karışımları konuldu. Bununla birlikte, Karışımın bulunduğu reaksiyon ortamında kullanılan İTO çalışma elektrodu üzerine 2,0V luk bir sabit voltaj 10 sn uygulanarak elektrokimyasal polimerizasyon yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verildi.

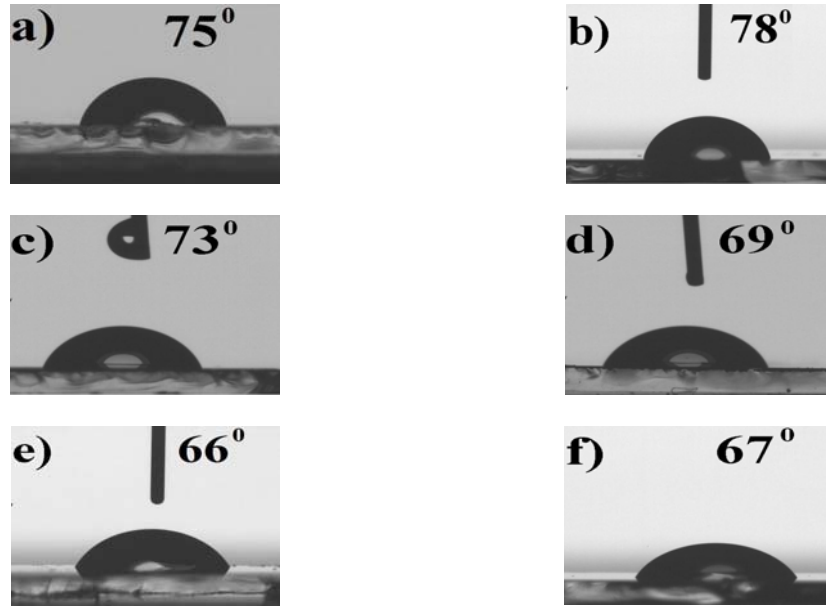
4.4.5.1. PTh ve P(Th-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen PTh ve Tiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,9})$ filmlerinin Temas Açısı resimleri (Şekil 4.30) aşağıda gösterilmiştir.

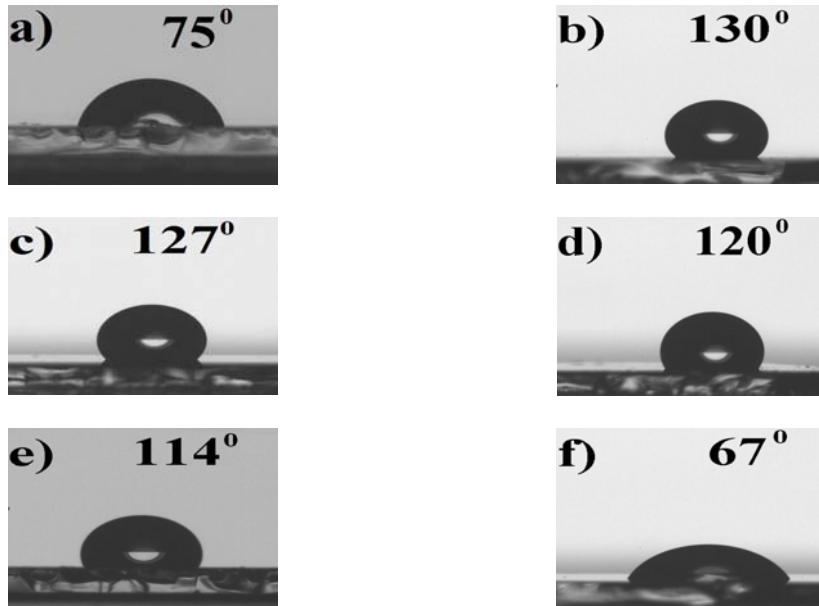
Şekil 4.30'da PTh, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,6})$, $\text{P(Th-ko-T3A}^{0,9})$ ve T3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri verilmiştir. Elektroliz sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeylerindeki karboksil gruplarının artışı, film yüzeylerinin hidrofilitesinin (suyu severlilik) artışı sağlamaktadır.

4.4.5.2. P3MeTh ve P(3MeTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen P3MeTh ve 3-Metiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $\text{P(3MeTh-ko-T3A}^{0,9})$ filmlerinin Temas Açısı resimleri (Şekil 4.31) aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.30 a) Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)PTh, c)P(Th-ko-T3A^{0,3}), d)P(Th-ko-T3A^{0,6}), e)P(Th-ko-T3A^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri.



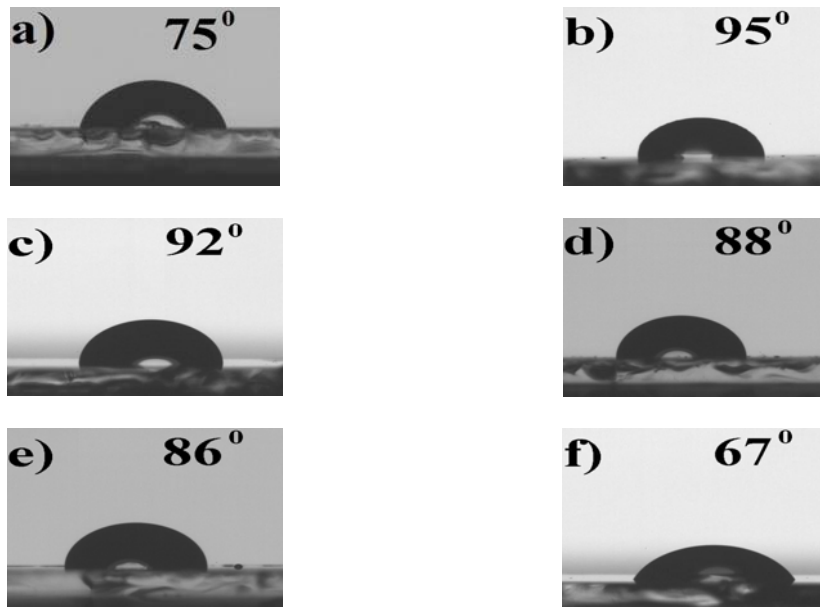
Şekil 4.31 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3MeTh, c)P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}), d)P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}), e)P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri.

Şekil 4.31’de P3MeTh, P(3MeTh-ko-T3A^{0,3}), P(3MeTh-ko-T3A^{0,6}), P(3MeTh-ko-T3A^{0,9}) ve PT3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri verilmiştir.

Elektroliz sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeylerindeki karboksil gruplarının artışı, film yüzeylerinin hidrofilisitesinin (suyu severlilik) artışını sağlamaktadır.

4.4.5.3. P3BuTh ve P(3BuTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Elektrokimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen P3BuTh ve Bütiltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen **P(3BuTh-ko-T3A^{0,3})**, **P(3BuTh-ko-T3A^{0,6})** ve **P(3BuTh-ko-T3A^{0,9})** filmlerinin Temas Açısı resimleri (Şekil 4.32) aşağıda gösterilmiştir.

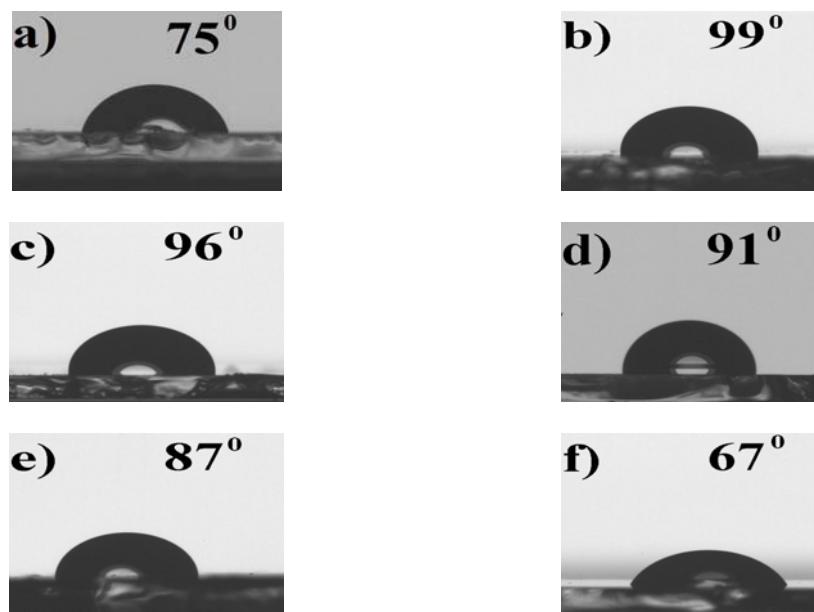


Şekil 4.32 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3BuTh, c)P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), d)P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}), e)P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş temas açısı resimleri.

Şekil 4.32’de P3BuTh, P(3BuTh-ko-T3A^{0,3}), P(3BuTh-ko-T3A^{0,6}), P(3BuTh-ko-T3A^{0,9}) ve PT3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri verilmiştir. Elektroliz sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeylerindeki karboksil gruplarının artışı, film yüzeylerinin hidrofilisitesinin (suyu severlilik) artışını sağlamaktadır.

4.4.5.4. P3HeTh ve P(3HeTh-ko-T3A) Polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlenen P3HeTh ve Hekziltiyofen ile 3-Tiyofenasetik asitin farklı oranlarında sentezlenen $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,6})$ ve $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ filmlerinin Temas Açısı resimleri (Şekil 4.33) aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.33 a)Film kaplanmamış İTO yüzeyi, b)P3HeTh, c) $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$, d) $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,6})$, e) $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ ve f)PT3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri.

Şekil 4.33’de P3HeTh ile $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,3})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,6})$, $P(3\text{HeTh-ko-T3A}^{0,9})$ ve PT3A filmlerine ait çekilmiş Temas açısı resimleri verilmiştir. Elektroliz sisteminde T3A oranı artmasıyla film yüzeylerindeki karboksil gruplarının artışı, film yüzeylerinin hidrofilisitesinin (suyu severlilik) artışını sağlamaktadır. Temas açısı ölçümlerinde de görüleceği üzere yüzeyler arasındaki fark kopolimer oluşumuna işaret eder.

4.4.6. Filmlerin İletkenlikleri

Polimer filmlerin elektriksel iletkenlikleri Dört Nokta Prob Ölçümleri (Four-Point Probe Measurement) tarafından yapılmış olup Keithley 2400 Source Meter cihazı kullanılmıştır. İletkenlik araştırmaları için kullanılan filmlerin sentezlendiği elektroliz sisteminde çalışma elektrodu olarak İTO çalışma elektrodu ($A:1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak pt tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ referans elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak TBAFB ve çözücü olarak ACN'nin kullanıldığı elektroliz ortamına monomer karışımları konuldu. Bununla birlikte, Karışımın bulunduğu reaksiyon ortamında kullanılan İTO çalışma elektrodu üzerine 2,0V luk bir sabit voltaj 1000 sn uygulanarak elektrokimyasal polimerizasyon yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verildi.

Daha sonra vakum altında kurutuldu ve iletkenlik ölçümleri alındı. Th homopolimer ve kopolimer filmlerin katkılanmış (doping) haldeki iletkenlikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

4.5. Amperometrik Glukoz Biyosensörü Çalışmaları

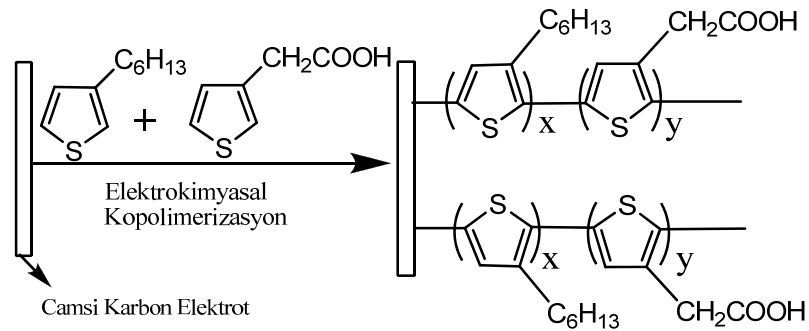
Amperometrik glukoz biyosensörü çalışmalarında karboksil gruba sahip bir iletken polimer kullandık. 3HeTh matriks yüzeye iletkenlik sağlarken, T3A ise karboksil gruba sahip olduğundan enzimleri bağlamak amacıyla kopolimer film yapımında kullanıldı. Enzim elektrodunun polimer film matriksi 70 sn'lik bir sürede 2 ila 0,0 V arasında 10 segment atılarak dönüşümlü voltametri sayesinde hazırlandı. Elektrokimyasal polimerizasyondan önce ortama argon gazı verilerek ortamdaki oksijen moleküllerinin uzaklaştırılması sağlandı. Detaylı bilgi her iki enzim elektrodu için “4.5.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanışı” kısmında verilmiştir.

Tablo 4.1 Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş homopolimer ve kopolimer katkılanmış (doping haldeki) filmlerinin farklı potansiyellerdeki S/cm cinsinden iletkenlikleri.

Polimerin Adı	Uygulanan Potansiyel (Volt)				
	0,50 V	1,00 V	2,00 V	3,00 V	3,50 V
PTh	6,423E-7	3,494E-7	1,820E-7	1,66E-7	1,582E-7
P(Th-ko-T3A ^{0,3})	9,291E-7	5,829E-7	4,840E-7	4,345E-7	3,851E-7
P(Th-ko-T3A ^{0,6})	1,776E-6	1E-6	7,736E-7	7,089E-7	6,119E-7
P(Th-ko-T3A ^{0,9})	5,098E-7	5,63E-7	6,695E-7	7,761E-7	6,695E-7
P3MeTh	1,273E-6	7,784E-7	5,311E-7	2,838E-7	2,838E-7
P(3MeTh-ko-T3A ^{0,3})	-	-	-	3,381E-8	4,385E-8
P(3MeTh-ko-T3A ^{0,6})	-	2,908E-8	4,772E-7	-	-
P(3MeTh-ko-T3A ^{0,9})	3,508E-5	1,625E-5	1,123E-5	1,506E-5	1,715E-5
P3BuTh	1,507E-7	5,56E-8	5,56E-8	5,56E-8	1,507E-7
P(3BuTh-ko-T3A ^{0,3})	1,904E-7	1,527E-7	1,733E-7	3,41E-7	-
P(3BuTh-ko-T3A ^{0,6})	2,329E-7	1,492E-7	1,492E-7	1,911E-7	2,329E-7
P(3BuTh-ko-T3A ^{0,9})	1,928E-7	1,015E-7	7,72E-8	5,894E-8	5,285E-8
P3HeTh	3,182E-7	1,47E-7	1,28E-7	8,99E-8	8,99E-8
P(3HeTh-ko-T3A ^{0,3})	8,823E-8	5,114E-8	3,687E-8	2,831E-8	2,546E-8
P(3HeTh-ko-T3A ^{0,6})	1,206E-7	6,615E-8	5,012E-8	3,731E-8	3,41E-8
P(3HeTh-ko-T3A ^{0,9})	1,624E-7	3,849E-7	-	-	-

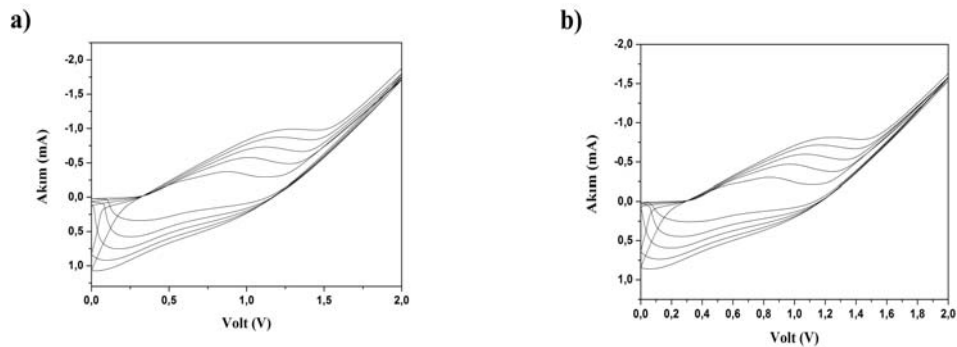
4.5.1. 3-Hekziltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitten Oluşan Kopolimerin Sentezi

Camsı karbon elektrot (3 mm çaplı) çalışma elektrodu üzerinde P(3HeTh-ko-T3A^{0,3}) kopolimer filmi dönüşümlü voltametri sayesinde hazırlandı (Şema 4.3).



Şema 4.3 3-Hekziltiyofenin 3-Tiyofenasetik asit ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu

Filmin sentezlendiği çözelti sistemi, 5 ml ACN çözücü içerisinde 0,1 M 3HeTh ve 0,03 M T3A monomerleriyle birlikte destek elektrolit olarak kullanılan 0,03 M TBAFB tuzundan oluşmaktadır. Oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında bulunan sistemde, 0,0 V ile +2,0 V arasında 400 mV/sn hızla 70 sn (10 segment) potansiyel taraması yapıldı.



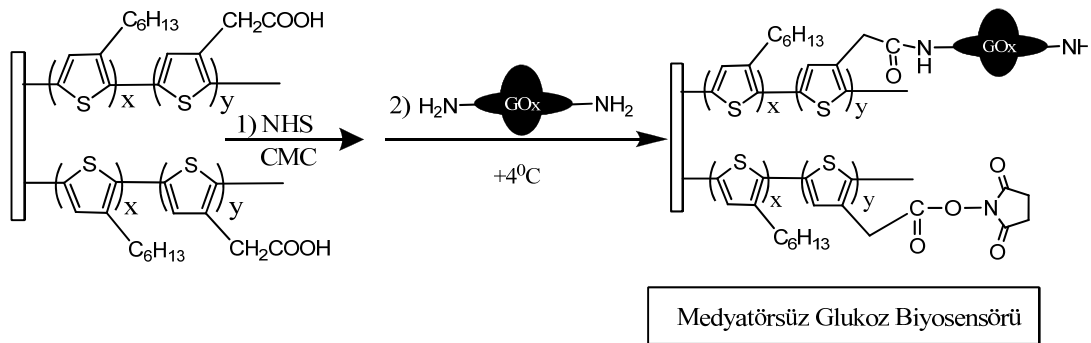
Şekil 4.34 a) 3-Hekziltiyofenin, b) 3-Tiyofenasetik asitle 1:0,3 oranda birlikte olduğu ortamın dönüşümlü voltametri grafikleri (Tarama hızı: 400mV/sn, karşıt elektrot pt tel elektrot, çalışma elektrodu olarak Camsı karbon çalışma (3mm Çaplı) elektrodu ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılmıştır.).

3-Hekziltiyofen ve 3-Tiyofenasetik Asitin 1:0,3 Oranda beraber olduğu ortamda 0,84 V' da yükseltgenme ve 0,27 V' da indirgenme potansiyelleri bulundu. Aynı koşullarda 0,1 M 3-Hekziltiyofenin 0,91 V'da yükseltgenme ve 0,25 V'da indirgenme potansiyelleri gözlenmektedir. Redoks pikleri arasındaki bu fark kopolimer oluşumuna atfedilebilir (Şekil 4.34).

4.5.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanışı

4.5.2.1. Medyatörsüz Glukoz Biyosensörünün Hazırlanışı

Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer filme öncelikle 0,0 V'ta 250 saniye “dedoping” işlemi yapıldı. Tuz aşırısını uzaklaştırmak içinse ACN ile birkaç kez yıkandı ve 250 saniye deiyonize suda bekletildi. Daha sonraki işlemler literatürde yapılanlardan farklı olarak, +4 °C' de ilk önce 0,5 M NaCl, CMC (5 mg/mL)+NHS (7,5 mg/ml) içeren mops tamponu (pH: 7.4) çözeltisinde 45 dakika ve sonra 0,5M NaCl, Glukoz Oksidaz (1 mg/mL) enziminin içeren mops tamponu (pH: 7,40) çözeltisinde sulu çözeltisinde 24 saat bekletildi [70].



Şema 4.4 Medyatörsüz glukoz biyosensörü için çalışma elektrodu yapılışının şematik gösterimi

Her bir daldırmadan sonra elektrot üzerindeki eser miktardaki kalıntılar uzaklaştırmak için saf suyla yıkama yapıldı (**Şema 4.4**). Elektrot kullanılmadığı zamanlarda fosfat tamponu (pH: 7,00) içinde +4 °C’de muhafaza edilmiştir.

4.5.2.2. Medyatörlü Glukoz Biyosensörünün Hazırlanışı

Elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimer filme öncelikle 0,0 V’ta 250 saniye “dedoping” işlemi yapıldı. Tuz aşırısını uzaklaştırmak içinse ACN ile birkaç kez yıkandı ve 250 saniye deiyonize suda bekletildi. Bu işlemlerden sonra, +4 °C’ de ilk önce 0,5 M NaCl, CMC (5 mg/mL) + NHS (7,5 mg/ml) içeren mops tamponu (pH:7.4) çözeltisinde 45 dakika ve sonra 0,5M NaCl, Glukoz Oksidaz (1 mg/mL) enziminin içeren mops tamponu (pH: 7.4) çözeltisinde sulu çözeltisinde 24 saat bekletildi. Hazırlanan enzim elektrodu sırasıyla %0,5 Gluteraldehit (GA) sulu çözeltisinde 30 dakika, 50 mM Etilendiamin (EA) sulu çözeltisinde 2 saat ve son olarak 50 mM Dihidroksibenzaldehit (DHBA) sulu çözeltisinde 2 saat bekletildi. Her bir daldırmadan sonra elektrot üzerindeki eser miktardaki kalıntılar uzaklaştırmak için saf suyla yıkama yapıldı (**Şema 4.5**). Elektrot kullanılmadığı zamanlarda fosfat tamponu (pH: 7,00) içinde +4 °C’ de muhafaza edilmiştir.

Literatürde yapıldığı şekilde enzim elektroduna medyatör grup bağladığımız zaman enzim aktivitesinde düşüş yakalandı [71]. Bunun içinde en ideal koşulu yakalamak için aynı koşullarda hazırlanmış 5 ayrı enzim elektroduyla optimizasyon çalışmaları yapıldı. Gluteraldehitte 30 dk, etilendiaminde 2 saat ve dihidroksibenzaldehitte 2 saat bekletme süresi Bizim için en ideal yöntem olarak bulundu. Bu çalışmalar onaylamak amacıyla “**4.5.3.2. Spektrofotometrik Glukoz Algılama Ölçümleri**” bölümünde bahsedilen spektrofotometrik ölçümlerden yararlandık. Yüzey modifikasyonu enzim elektrodunun aktivitesinde düşüş yaparken bizim için lineer aralığında değişimine sebebiyet verdi ancak daha düşük akımlarda amperometrik tepki görmemizi sağladı. Ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. (**Tablo 4.5**).

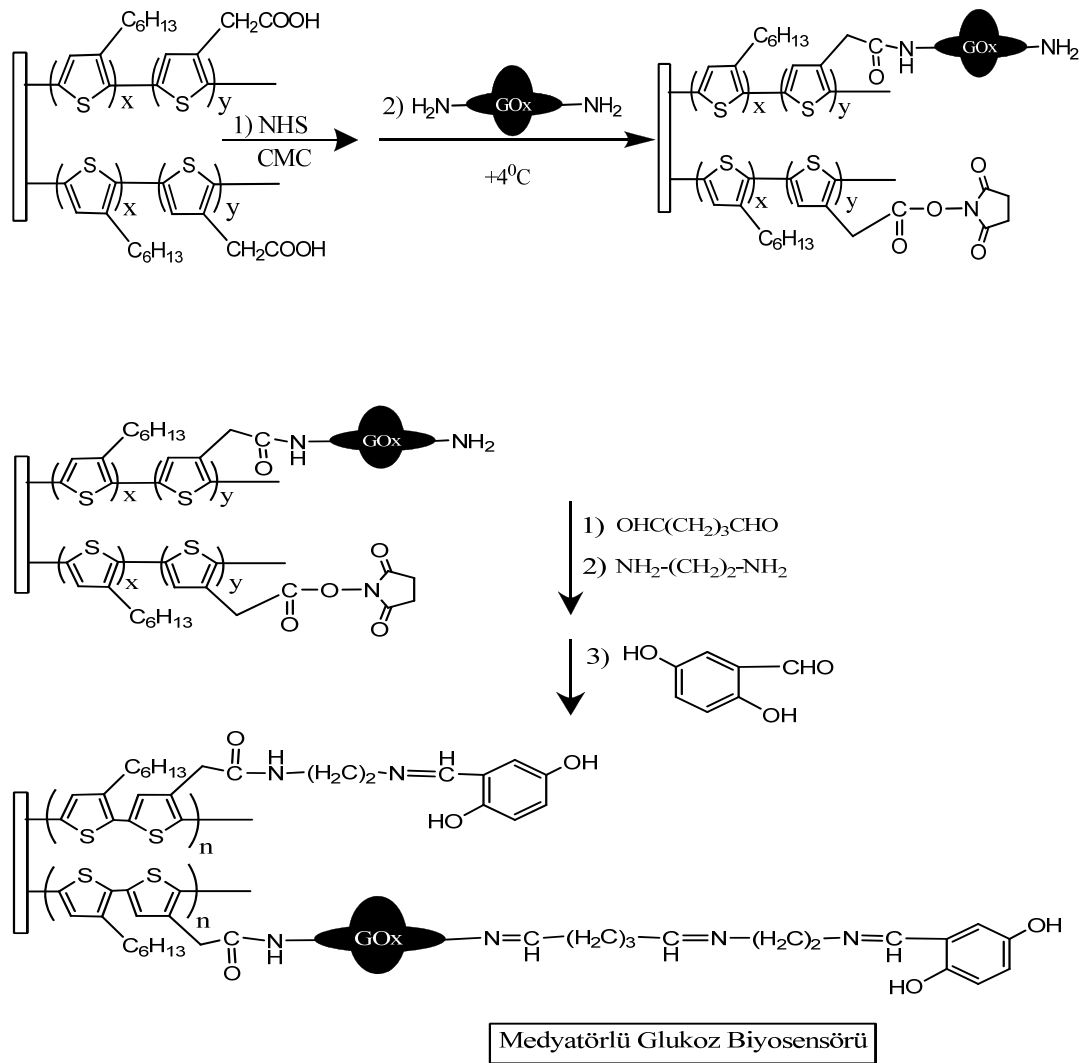
Tablo 4.2 Enzim elektroduna medyatör bağlamak için gerekli optimizasyon

Sensör No	CMC+NHS	GA	EA	DHBA	Spek. Tepki	Amp. Tepki
1	45 dk	30 dk	30 dk	30 dk	0,432 Abs	Yok
2	45 dk	30 dk	60 dk	60 dk	0,262 Abs	Yok
3	45 dk	30 dk	120 dk	120 dk	0,208 Abs	$7,50 \cdot 10^{-12}$ A
4	45 dk	30 dk	120 dk	120 dk	0,474 Abs	$1,14 \cdot 10^{-10}$ A
5	45 dk	30 dk	120 dk	240 dk	0,125 Abs	Yok

1, 2 ve 5 nolu elektrotlar fosfat tamponu içinde amperometrik tepki vermezken, ortama elektron medyatörü olarak p-benzoyikinon koyduğumuzda amperometrik bir tepki alabiliyoruz. 3 ve 4 nolu elektrotların hazırlandığı ortam bizim için en ideal ortam olarak belirlendi. 3 ve 4 nolu elektrotlarda amperometrik tepki aldık ve bu elektrotlardan 3 nolu elektrotla analitik parametrelerin çalışırken 4 nolu elektrotla raf ömrünü grafiği için spektrofotometrik ölçümler almada kullanıldı.

4.5.3. Glukoz Algılanması Üzerine Ölçümler

Medyatörün bağlı olduğu enzim elektrodunun çalışıldığı reaksiyon hücresi içerisinde pH'ı 7,00 olan 0,1 M potasyum fosfat tampon çözeltisinden 10 ml olan bir ortamda, 0,5 V'luk çalışma potansiyelinde 720 rpm'de sürekli bir karıştırma ile ortama konsantrasyonu bilinen D-glukoz substratı eklenerek reaksiyon sonucu oluşacak olan akım değerleri ölçülmüştür. Bu akım değişimlerinden yararlanılarak, eklenen D-glukoz konsantrasyonuna karşı akım değişimleri grafiğe geçirilmiş, böylelikle ölçüm için gerekli kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Her iki enzim elektrodun için elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot üzerine hazırlanan enzim elektrotu, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır.



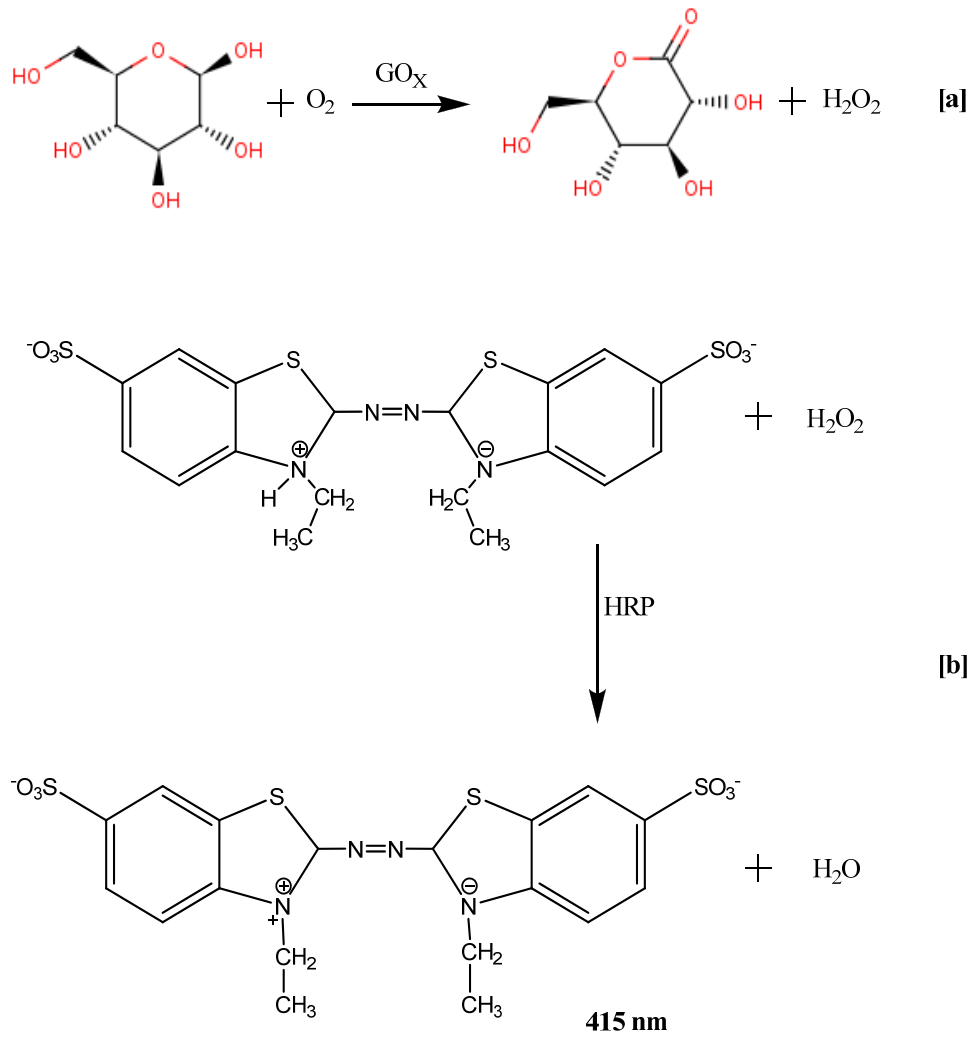
Şema 4.5 Medyatörlü glukoz biyosensörü için çalışma elektrodu yapılışının şematik gösterimi

4.5.3.1. Elektrokimyasal Glukoz Algılama Ölçümleri

Literatürde elektron medyatör grubun 0,4 V'da yükseltgenmesi verilirken bizim için medyatörün bağlı olduğu elektrotta minimum 0,5 V'da ölçümler yapılmıştır. En ideal ortam pH'ı 7,00 olarak bulunmuştur. Medyatörün bağlı olmadığı elektrotta ölçümler 0,5 V'da fosfat tamponu için de pH:7,00'de yapıldı. Bu elektrotun bulunduğu ortamda elektron-medyatör grup olarak p-benzoyikinon (1 µM) kullanıldı [72].

4.5.3.2. Spektrofotometrik Glukoz Algılama Ölçümleri

Hazırlanan enzim elektrodu 1M D-Glukozdan 20 μL , ABTS (20 mg/ml) çözeltisinden 17,5 μL ve Horseradish peroksidaz enzim (1 mg/ml) çözeltisinden 7,5 μL içeren 0,1 M potasyum fosfat tamponu içine daldırıldı. Enzim elektrodları D-glukoza, glukolaktona ve H_2O_2 'ya dönüştürür (**Şema 4.6a**). Horseradish peroksidaz enzimi açığa çıkan H_2O_2 'yu O_2 ve H_2O 'ya indirger ve bu esnada ortamda ABTS radikalleri oluşur. Ortamda oluşan ABTS radikallerinin 415 nm'deki absorbans değişimleri izlenmiştir (**Şema 4.6b**).



Şema 4.6 D-Glukozun Spektrofotometrik olarak tayininin mekanizması.

4.5.4. I_m - K_m Parametrelerinin Hesaplanması

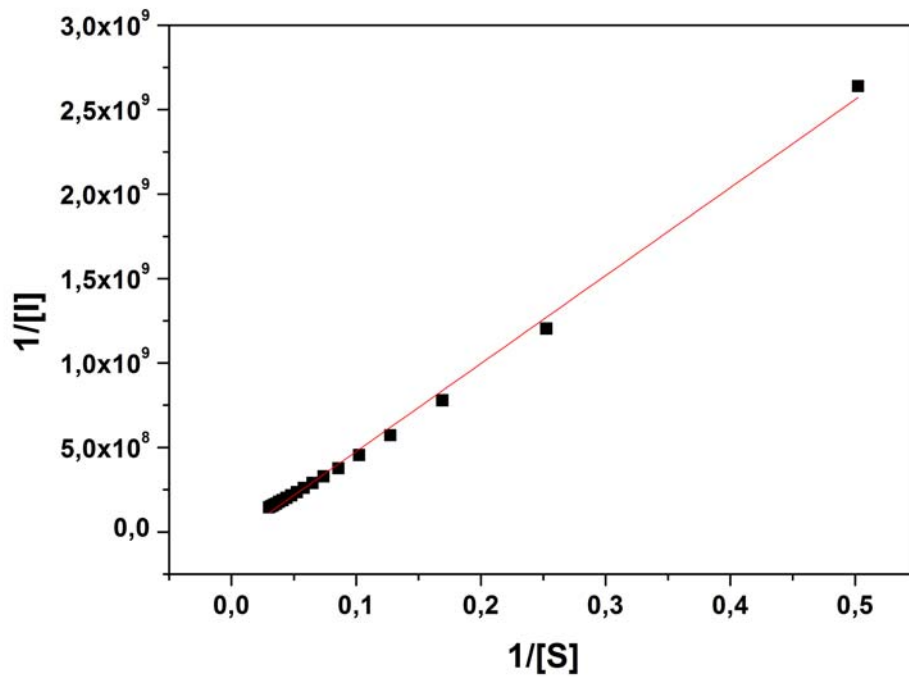
I_m ve K_m^{app} değerleri ;

Bölüm 3.3.5.' de verilen 3.14 denklemine göre;

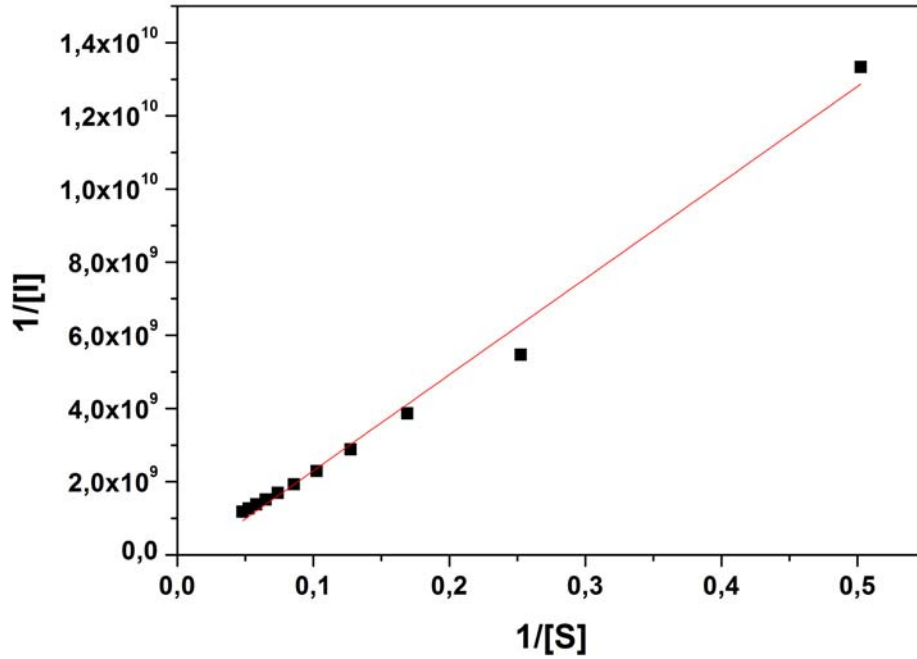
P(3HT-ko-T3A) kopolimeri ile hazırlanan medyatör grup içeren veya içermeyen

çalışma elektrotları için D-glukozun elektrokimyasal olarak algılamasında ; $\frac{1}{I}$

değerlerine karşılık $\frac{1}{[S]}$ değerleri grafiğe aktarılarak elde edilmiş ve Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.35 Medyatör grup içermeyen çalışma elektrotunun Lineweaver-Burk Eğrisi



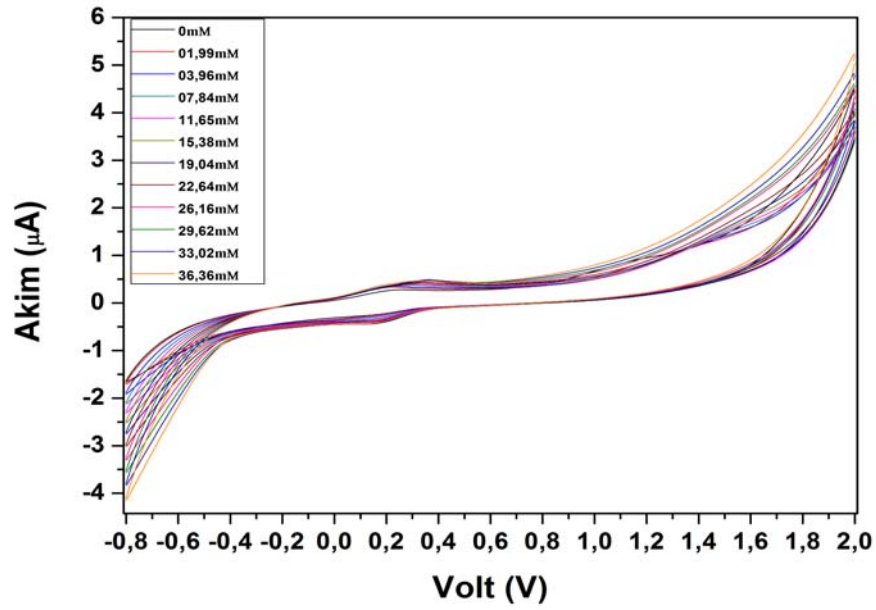
Şekil 4.36 Medyatör grup içeren çalışma elektrotunun Lineweaver-Burk Eğrisi

Tablo 4.3 Hazırlanan enzim elektrotlarının I_m ve K_m Değerleri

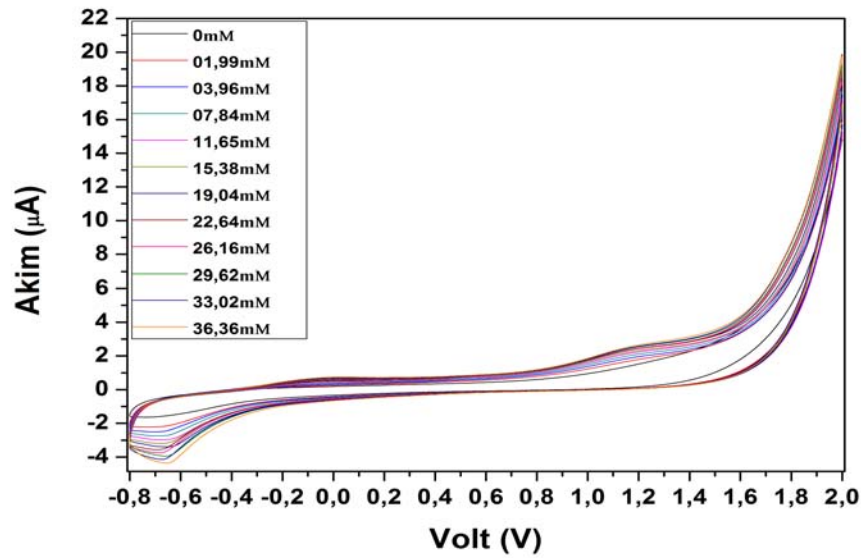
Elektrod türü	I_m (nA)	K_m^{app} (mM)
Medyatör grup içeren çalışma elektrotuna ait	1,07	20,81
Medyatör grup içermeyen çalışma elektrotuna ait	8,81	40,58

4.5.5. Medyatörsüz ve Medyatörlü Enzim Elektrotlarının Bulguları

Bölüm 4.5.2.' de hazırlanışı anlatılan çalışma elektrotları kesikli sistemde D-glukozun algılanması için kullanılmıştır. Medyatör grup içeren ve Medyatör grup içermeyen çalışma elektrotlarına ait dönüşümlü voltametri grafikleri Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir. (Tarama hızı: 100 mV/s)



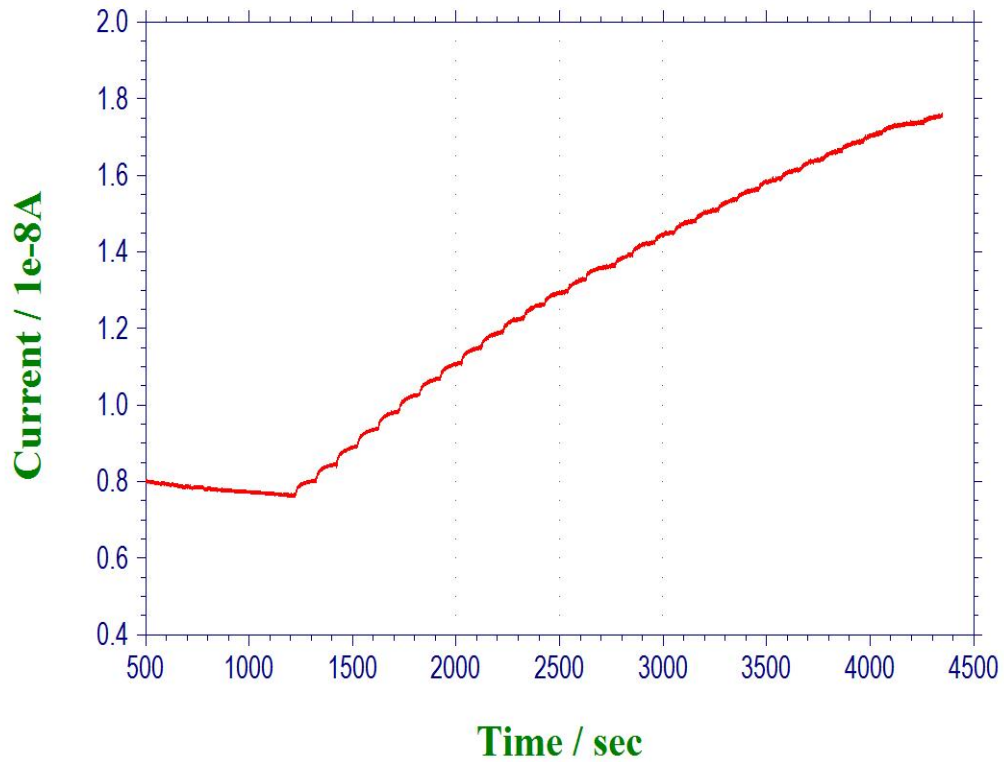
Şekil 4.37 Çözelti ortamına 0 mM ile 36,36 mM konsantrasyon aralığında D-glukoz eklenmesiyle alınan Medyatör grup içermeyen çalışma elektrotuna ait dönüşümlü voltametri grafiği. (Referans elektrot; Ag/AgCl referans elektrotudur).



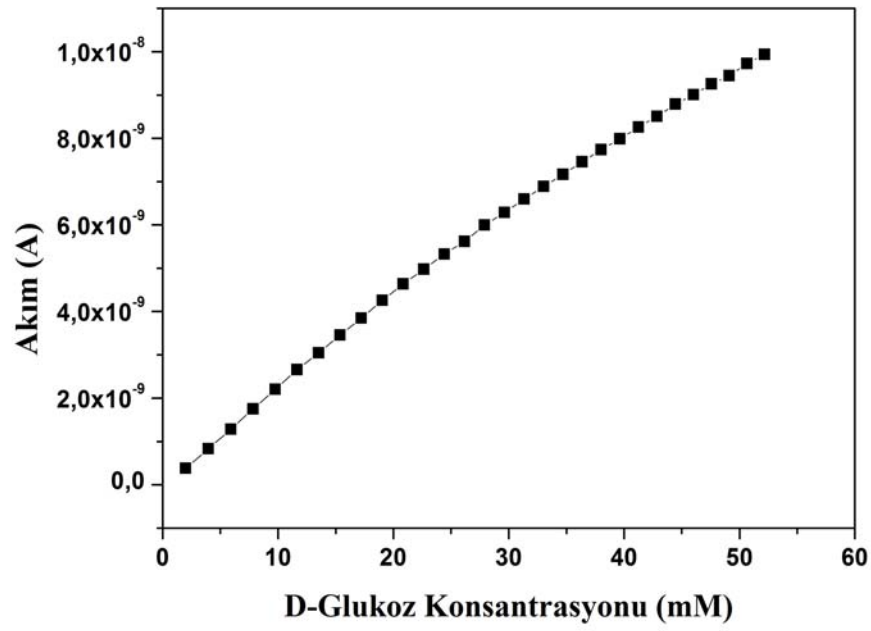
Şekil 4.38 Çözelti ortamına 0 mM ile 36,36 mM konsantrasyon aralığında D-glukoz eklenmesiyle alınan medyatör grup içeren çalışma elektrotuna ait dönüşümlü voltametri grafiği. (Referans elektrot; Ag/AgCl referans elektrotudur).

Çözelti ortamına 0 mM ile 36,36 mM konsantrasyon aralığında D-glukoz eklenmesiyle alınan voltamogramlarda görüleceği gibi ortamda D-glukoz konsantrasyonu arttıkça akım artışı söz konusudur.

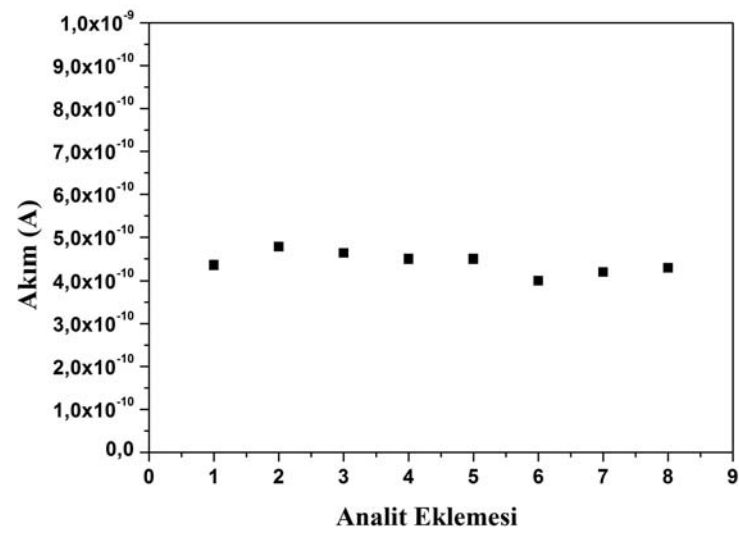
720 rpm'lik karıştırma altında pH 7,00'de 0,5 V'luk bir çalışma potansiyeli uygulanan çözelti sisteminde düzenli olarak D-glukoz'dan artan konsantrasyonlarda reaksiyon ortamına eklemeler yapılmış ve akım değişimleri gözlenmiştir. Çalışmalara ait akım zaman değişimler, kalibrasyon eğrileri ve tekrarlanabilirlik grafikleri (Şekil 4.39), (Şekil 4.40), (Şekil 4.41), (Şekil 4.42), (Şekil 4.43), (Şekil 4.44) verilmiştir.



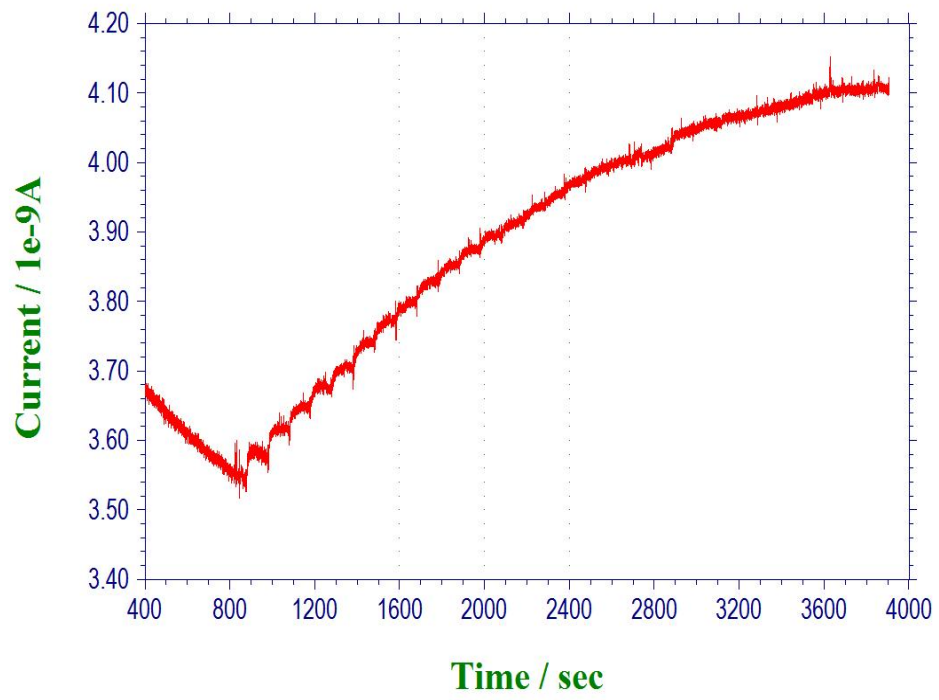
Şekil 4.39 Medyatörsüz enzim elektrodunun Akım-Zaman grafiği



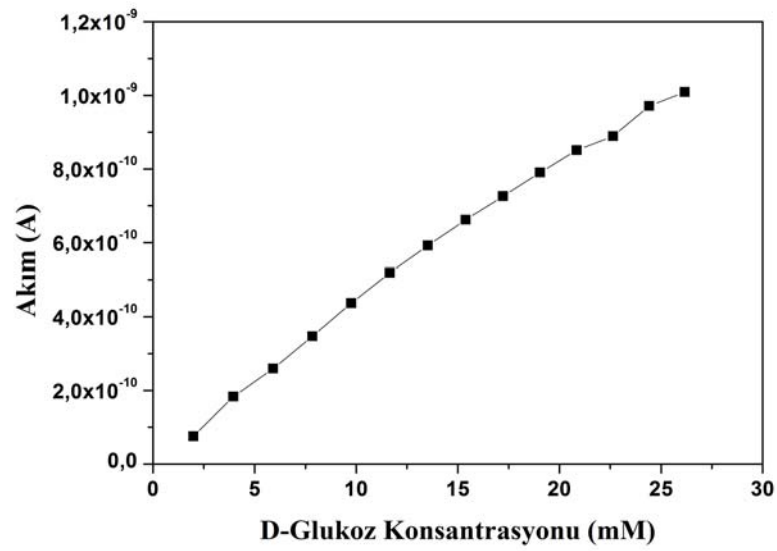
Şekil 4.40 Medyatsız enzim elektrodunun kalibrasyon grafiği



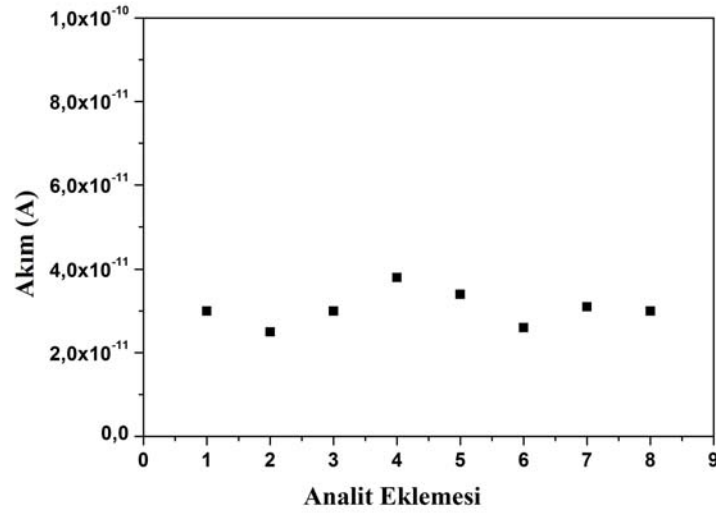
Şekil 4.41 Medyatsız enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği



Şekil 4.42 Medyatörlü enzim elektrodunun enzim elektrodunun Akım-Zaman grafiği



Şekil 4.43 Medyatörlü enzim elektrodunun kalibrasyon grafiği



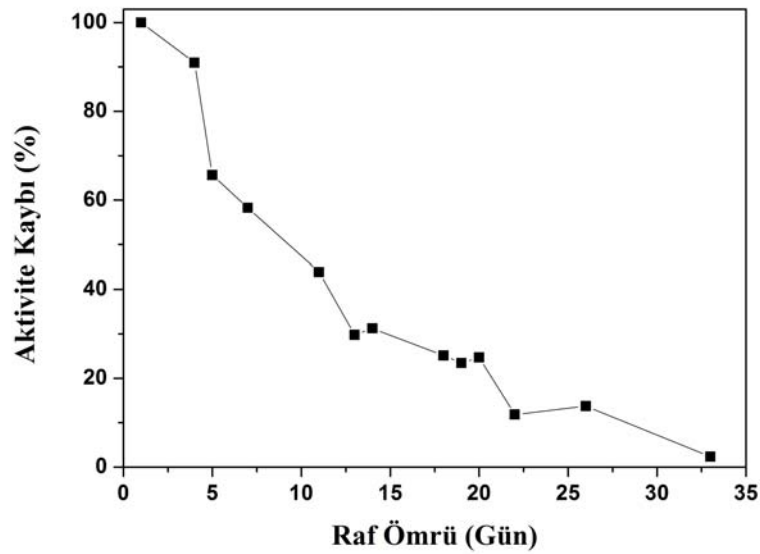
Şekil 4.44 Medyatörlü enzim elektrodunun tekrarlanabilirlik grafiği

Elde edilen kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak hesaplanan analitik parametreler Tablo 4.7’de verilmiştir. Medyatörlü (Reagentless) ve medyatörsüz enzim elektrotları için belirleme limitleri sırasıyla 0,48 ve 0,585 mM olarak bulunmuştur. Belirleme limiti olarak en düşük değer medyatörün bağlı olduğu enzim elektroduna aittir.

Tablo 4.4 Medyatörlü (Reagentless) ve medyatörsüz enzim elektrotları için analitik parametreler.

<i>Elektrod türü</i>	<i>r²</i>	<i>Hassasiyet (nA/mM)</i>	<i>Lineer aralık (mM)</i>	<i>LOD (mM)</i>	<i>Standart sapma (nA)</i>
Medyatör bağlı olan enzim elektrodu	0,9956	0,04	1,99-20,85	0,48	⁺ 0,0064 ⁻
Medyatör bağlı olmayan enzim elektrodu	0,9973	0,21	1,99-33,02	0,585	⁺ 0,041 ⁻

Tablo 4.7'den anlaşılabacağı gibi medyatör içeren enzim elektrodunun, medyatör içermeyen enzim elektroduna göre daha düşük bir hassasiyet değerine sahip olduğu görülmektedir. Standart sapma değerleri ise $\pm 0,0064$ ile $\pm 0,041$ arasında değişmektedir. Bununla birlikte, enzim elektroduna medyatörün kovalent olarak bağlanması sahip olduğu lineer aralığı küçülttüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.45 Medyatörlü enzim elektrodunun kullanım ömrü grafiği

Spektrofotometrik ölçümlerle enzim elektrodunun modifikasyonunun optimizasyon çalışmaları sırasında iki tane elektrot hazırlanmış ve bu elektrotlardan 3 nolu elektrot elektrokimyasal ölçümlerde kullanılırken, 4 nolu elektrot Raf ömrü grafiği almak için kullanılmıştır. Medyatör bağlı (Reagentless) enzim elektrodunun Raf ömrü grafiği **Şekil 4.45'**de verilmiştir. Enzim elektroduna elektron-medyatör grup bağlandıktan itibaren elektrodun aktivitesi 33 gün sonra %97 oranında azaldığı görülmektedir.

5.SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, Tiyofen halkasının 3 pozisyonunda $-H$, $-CH_3$, $-(CH_2)_3CH_3$, $-(CH_2)_5CH_3$ ve karboksil grupları bulunan monomerler kullanarak, iletkenlik özellikleri olan polimerler sentezlenmiştir.

Elektropolimerizasyon yöntemi ile hazırlanan iletken poli(3-Alkiltiyofen) (P3A_{Th}) polimer filmlerinin karakterizasyonları ATR-FTIR, TGA, DSC, SEM, AFM, CV, Temas açısı ve Dört Noktalı İletkenlik Ölçüm teknikleri ile yapılmıştır.

TGA ve DSC analizleri, tiyofen halkasının 3 pozisyonunda bulunan alkil grubunun büyümesiyle polimerlerin ısısal kararlılıklarının azaldığını göstermiştir.

Sentezlenen polimerlerdeki T3A miktarının artması ile polimerlerin su severliliğinin artışı temas açısı ölçümleri ile bulunmuştur.

Sentezlenen polimer filmlerinin SEM resimleri, polimerlerin farklı yüzey morfolojilerine sahip olduğunu göstermiştir.

Hazırlanan polimer filmlerinde T3A miktarının artmasıyla film yüzeylerinin pürüzlülüğünün arttığı AFM fotoğrafları ile belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları ile filmlerin sentezlendiği çözelti sistemindeki redoks davranışlar incelenmiştir.

Yukarıda belirtilen karakterizasyon tekniklerinden elde edilen bulgular, elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan polimerlerin kopolimer yapısında olduğunu ispat etmiştir.

Ayrıca, bu tez çalışmasında P(3HeTH-ko-T3A) kopolimerinden biyosensör uygulamalarında matriks olarak yararlanılmıştır. Medyatörlü ve medyatörsüz olmak üzere iki enzim elektrodu hazırlanmıştır.

Medyatörlü ve medyatörsüz enzim elektrotları için belirleme limitleri sırasıyla 0,48 ve 0,585 mM olarak bulunmuştur. Belirleme limiti olarak en düşük değer medyatörün bağlı olduğu enzim elektroduna aittir.

Medyatör içeren enzim elektrodunun, medyatör içermeyen enzim elektroduna göre daha düşük bir hassasiyet değerine sahip olduğu saptanmıştır.

Medyatörlü ve medyatörsüz enzim elektrotları için standart sapma değerleri ise $\pm 0,0064$ ile $\pm 0,041$ arasında değiştiği bulunmuştur. Bununla birlikte, enzim elektroduna medyatörün kovalent olarak bağlanması sahip olduğu lineer aralığı küçülttüğü gözlemlenmiştir.

Enzim elektroduna elektron-medyatör grup bağlandıktan sonra, elektrodun aktivitesi 33 gün sonra %97 oranında azalmıştır.

Medyatör bağlı enzim elektrodunun tepki süresi 8,91 sn, medyatör bağlı olmayan enzim elektrodunun tepki süresi ise 8,3 sn olarak tespit edilmiştir.

Medyatör grup taşıyan amperometrik biyosensörün hassasiyeti 0,04 (nA/mM) ve lineer aralığı 1,99-20,85 (mM) olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar, medyatörlü enzim elektrodunun reaktifsiz ortamda glukoz tayinlerinin yapılabilmesinde başarı ile kullanılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Mermillod, M.; Tonguy, J.; Petiot, F. Journal of Electrochemical Soc., 1986,133, 1073.
2. Martin, R.; Liang, W.; Menon, V.; Parthasarathy, R.; Parthasarathy, A. Synthetic Metals, 1993, 55, 3766.
3. Gustafsson, J.; Inganas, O.; Anderson, A. Synthetic Metals, 1994, 62, 17.
4. DePaoli, M.; Panero, S.; Passerini, S.; Scrosatti, B. Adv. Mater., 1990, 2, 480.
5. Schwendeman, I.; Hickman, R. Sonmez, G.; Schottland, P.; Zong, K.; Welsh, D.M.; Reynolds, J.R. Chem. Mater., **2002**, 14, 3118.
6. Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; Marcel Dekker, New York, 1998.
7. Kraft, A.; Grimsdale A.C.; Holmes, A. B. Angew.Chem., Int.Ed., 1998, 37, 402.
8. Killian, J. G.; Coffey B. M.; Gao, F.; Pochler, T. O.; Searson, P. C. J.Electrochem.Soc. 1996, 143, 936.
9. Leventis N. ; Polym.News 1995, 20, 5.
10. Olmeda L.; Hourquebie P.; Jousse, F. Adv. Mater. 1993, 3, 373.
11. Yilmaz F.; Cianga I.; Ito, K.; Senyo, T.; Yagci, Y. Macromol. Rapid Commun. 2003, 24, 316.
12. Bulut U.; Alkan S.; Yilmaz F.; Yagci Y.; Toppare L. J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem. A41 2004, 8, 1.
13. Bulut U.; Yilmaz F.; Yagci Y.; Toppare L. React. Funct. Poylm. 2004, 61, 63.
14. Yilmaz F.; Cianga L.; Guner Y.; Toppare L.; Yagci. Y. Polymer, 2004, 45, 5765-5774.

15. Bulut, U.; Toppare, L.; Yilmaz, F.; Yagci. Y. *Eur. Polym. J.*, 2004, 40, 2421–2426.
16. Dinesh D. B.; Kapadi U. R.; Mahulikar P. P. and Hundiware D. G. *Designed Monomers and polymers*, 2006, 9, 1-11.
17. Bartlett P. N.; Cooper J. M.; *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 362,1.
18. Sung W. J.; Bae Y. H.; *Anal. Chem.*, 2000, 72, 2177
19. Zhao L. W.; Wallace G. G.; *Anal. Chim. Acta.*, 1995, 315, 27.
20. Situmorang M.; Hibbert D. B.; Gooding J. J.; *Electroanalysis*, 2000, 12, 111.
21. Unwin P. R.; Bard A. J.; *Anal. Chem.*, 1992, 64, 113.
22. Shirakawa, H.; Louis E.J.; MacDiarmid A.G.; Chiang C.K.; Heeger A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene (CH)X, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 16, 578-580.
23. Ak M.; Çırpan A.; Yılmaz F.; Yağcı Y.; Toppare L.; *European Polymer Journal* 2005, 41, 967-973.
24. Sönmez G.; Sönmez H.B.; Clifton K.F. Shen, Jost R. W.; Rubin Y.; Wudl F.; *Macromolecules* 2005, 38, 669-675.
25. Killian J.G.; Coffey B.M.; Gao F.; Pochler T.O.; Searson P.C.; *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 936.
26. K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, Alan G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 71, 1995, 2211-2212.
27. G. Tayhas R. Palmore, H. Bertschy, S. H. Bergens, G. M. Whitesides, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443, 1998, 155-161.
28. D. M. Rawson, A. J. Willmer, Anthony P.P. Turner, *Biosensors*, 1989, 4, 299-311.
29. H. Bai, G. Shi, *Sensors*, 2007, 7, 267-307
30. N. Yamazoe, Y. Shimizu, *Sensors and Actuators*, 1986, 10, 379-398

31. M. Kaempgen, S. Roth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586, 2006, 72-76.
32. E. Bakker, E. Pretsch, P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, 2000, 72, 1127-1133.
33. H. Gülce, A. Gülce, M. Kavanoz, H. Coşkun, A. Yıldız, *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, 17, 517-521.
34. Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G., *Electrical-conductivity in doped polyacetylene*, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098-1101.
35. MacDiarmid, A.G. and Heeger, A.J., *Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives*, *Synth. Met.*, 1979, 1, 101-118,
36. Wegner, G., *Polymers with metal-like conductivity - a review of their synthesis, structure and properties*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1981, 20, 361-381,
37. Wynne, K.J. and Street, G.B., *Conducting polymers. A short Review*, *I&EC Product Research and Development*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1982, 21, 23-28.
38. Baughman, R.H., In: Vanderberg EJ (ed) *Contemporary Topics in Polymer Science*, 5, (1984).
39. Greene R.L.; Street, G.B., *Conducting organic materials*, *Science*, 1984, 226, 651-656,.
40. Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P., *Electrochemical polymerization of pyrrole*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 14, 635-636,
41. Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Geiss, R.H., Gill, W.D., Kowak, J.F., Logan, J.A., Rabolt, J.F. and Street, G.B., *Organic metals - polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 19, 854-855,

42. Wynne, K.J. and Street, G.B., Poly(pyrrol-2-ylum tosylate), electrochemical synthesis and physical and mechanical properties, *Macromolecules*, 1985, 18, 2361-2368,
43. Diaz, A.F. and Bargon, J., *Handbook of Conducting Polymers*. Skotheim TA (ed) Marcel Dekker Inc, New York, 81, (1986).
44. Street, G.B., *Handbook of Conducting Polymers*. Skotheim TA (ed) Marcel Dekker Inc, New York, 265, 1986.
45. Malhotra, B.D., Kumar, N. and Chandra, S., Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers, *Progr. Polym. Sci.*, 1986, 12, 179-218.
46. Saunders, B.R., Fleming, R.J. and Murray, K.S., Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1082-1094.
47. Novak, P., Limitations of polypyrrole synthesis in water and their causes, *Electrochim. Acta.*, 1992, 37, 1227-1230.
48. Dall'Olio A., Dascola, G., Varacca V.; Bocchi V.; R. Acad. Sci. C., 1968, 267, 433.
49. Bartlett, P.N. and Birkin, P.R. The application of conducting polymers in biosensors, *Synth. Met.* 1993, 61, 15-21.
50. Letheby, H., XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 161-163,
51. Mohilner, D.M., Adams, R.N. and Argersinger, Jr, W.J., Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3618-3622,

52. Jozefewicz, M., Yu, L.T., Belorgey, G. and Buvet, R., Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. I. Effects of reaction conditions on the polymerization rate and polymer molecular weight, *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 16, 2931-2944
53. Honzl, J. and Tlustakova, M., Interaction between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid)s: Influence of hydrogen and cupric ions on the adduct formation, *J. Polym. Sci., Part C*, 1968, 22, 437-451
54. Jozefewicz, M., Yu, L.T., Perichon, J. and Buvet, R., Photopolymerization of methyl methacrylate and styrene by a oxosulfonium ylide, *J. Polym. Sci., Part C*, 1969, 22, 1187-1190,
55. MacDiarmid A.G.; Epstein A.J.; Polyanilines - a novel class of conducting polymers, *Faraday Discuss Chem. Soc.* 1989, 88, 317-332,
56. Epstein A.J.; Macdiarmid A.G.; Novel concepts in electronic polymers – polyaniline and its derivatives, *Makromol Chem, Macromol. Symp.*, 1991, 51, 217-234,
57. MacDiarmid, A.G., Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?, *Synth.Met.*, 1997, 84, 27-34,
58. Reddinger, J.L. and Reynolds, J.R., *Adv. Polym. Sci.*, 1999, 145, 57-122.
59. Okada, T., Ogata, T., Ueda, M., , *Macromolecules*, 1996, 29, 7645-7650.
60. Yoshino, K., Hayashi, R., Sugimoto, R., , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, 23, 899-900,
61. Toshima, N., Hara, S., Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20, 155-183.
62. Yilmaz, F., *Electroactive Intermediates For the Synthesis of Conducting Block and Graft Copolymers*, (Ph.D), İstanbul Teknik Üniversitesi, 2004.
63. Heinze, J., In *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 152, 2. Electronically conducting polymers, 1990, 152, 1-47.

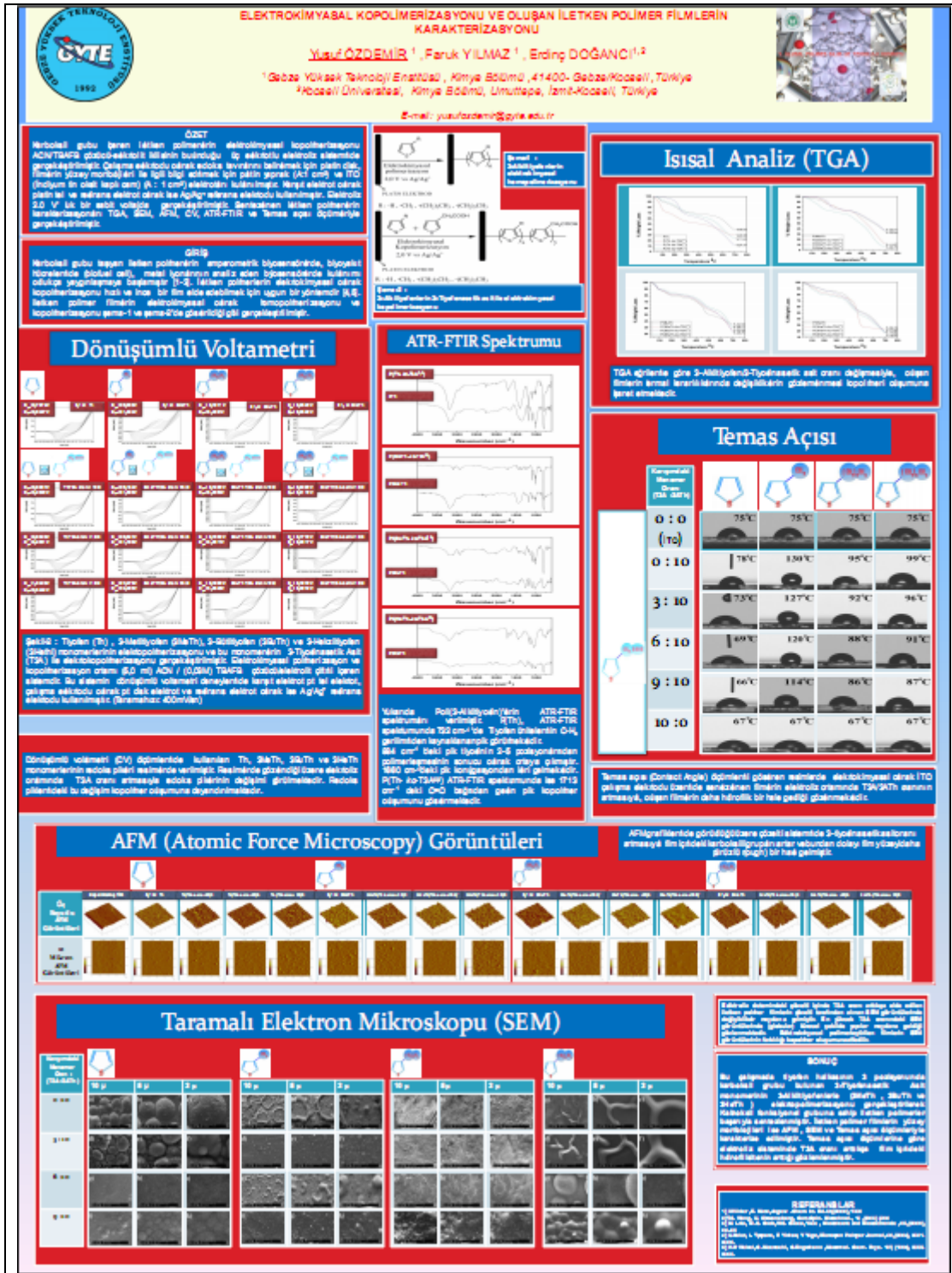
64. Lyons, M.E.G., In Advances in Chemical Physics, Polymric Systems, Eds. I. Prigogine, S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1997, 94, 297.
65. Genies, E., Bidan, G. and Diaz, A.F., Spectro electrochemical study of polypyrrole films, J. Electroanal. Chem., 1983, 149, 101-113.
66. Ambrose, J.F. and Nelesn, R. F., Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles, J. Electrochem. Soc., 1968, 155, 1159-1164.
67. Adams, R.N., Anodic oxidation pathways of aromatic hydrocarbons and amines, Acc, Chem. Res., 1969, 2, 175-180.
68. Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A. and Pagani, G., Thiophene oligomers as polythiophene models. 1. Anodic coupling of thiophene oligomers to dimers: a kinetic investigation, Chem. Mater., 1993, 5, 430-436.
69. Camurlu P.; Toppare L.; Yılmaz F.; Yağcı Y.; Galli G.; Journal of Macromolecular Science , Part A: Pure and Applied Chemistry, 2007, 44, 265–270.
70. Kuwahara T.; Oshima K.; Shimomura M., Miyauchi S.; Synthetic Metals 2005, 152, 29–32
71. Kuwahara T.; Oshima K.; Shimomura M., Miyauchi S.; Polymer 2005, 46, 8091–8097
72. Umana M.; Waller J.; Anal. Chem., 1986, 58, 2979-2983
73. Telefoncu A., Enzimoloji (Lisansüstü Yaz Okulu), Ege Üniv., Fen Fakültesi, Kuşadası, Aydın,Türkiye, 1997.
74. Korkut, Ş., (2005). Sürekli Akışlı Kesikli Yüklemeli Fenol Sensörlerinin Geliştirilmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi
75. Korkut, Ş., Keskinler, B., Erhan,E., An Amperometric Biosensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube-Poly(Pyrrole)-Horseradish Peroxidase Nanobiocomposite Film for Determination of Phenol Derivatives.Talanta 2008, 76,1147-1152

ÖZGEÇMİŞ

Yusuf Özdemir; 1984 yılında Giresun’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Giresun’da tamamladı. 2003 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu.

2007 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Doç. Dr. Faruk YILMAZ danışmanlığında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

EKLER



EK-1. III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresinde Sunulan Poster

(12-14 Mayıs Kocaeli Üniversitesi)

